

用化学平衡常数判断台湾岛东北部龟山岛附近海域海底热液活动形成自然硫的化学反应

刘长华^{1,2}, 王晓媛^{1,2}, 张春晖³

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 沈阳地质矿产研究所, 辽宁 沈阳 110032)

摘要: 由龟山岛热液气体推断几个可能化学反应方程式的存在, 根据相关的假设条件, 尽量接近于真实的龟山岛热液环境情况, 通过计算、比较这些可能存在的化学反应在标况和龟山岛热液条件下的平衡常数, 得出龟山岛热液活动区自然硫的形成可能反应式 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 起到了较大的作用。这与龟山岛热液活动所具有的水深浅, 周围氧气含量高的事实以及采集的热液气体中含有大量 CO_2 气体等情况十分一致。

关键词: 海底热液活动; 自然硫; 平衡常数

中图分类号: P59 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2007)02-0061-04

在台湾岛的东北部龟山岛附近海域发现了正在活动的海底热液^[1], 该热液区有两个明显的特点: 一是水深浅, 仅距离海表面 10~20 m; 二是产物几乎都是单质硫(图 1), 所形成的烟囱体 99% 以上的成分都是元素硫^[2]。龟山岛是一个较年轻的火山岛, 通过热释光法测得岛上的岩石年龄是 $7\,000 \pm 800 \text{ a}$, 是全新世的火山岛^[3], 对于该条件下形成大量纯度很高的自然硫矿物, 其形成过程是十分复杂的, 往往因为地质条件的复杂性而很难确定是何种反应在起主导作用。

由于生成了大量的自然硫元素, 我们可以通过生成硫元素的化学反应来反推热液条件, 热液喷口中的气体成分和元素含量是可以测定的, 这也同时限制了生成硫元素化学反应式的种类, 所以本文结合龟山岛附近热液活动区特定的物理化学条件, 计算可能生成硫元素的化学方程式的平衡常数, 因为不同的化学平衡体系, 其平衡常数不一样, 意义也存在一定的差别。但是可以相互比较, 平衡常数大, 说明生成物的平衡浓度较大, 反应物的平衡浓度相对较小, 即表明反应进行得较完全^[4]。因此, 平衡常数的大小可以表示反应进行的程度。从而判断形成自然硫的多个化学反应方程式哪一个更容易发生, 最终可能对龟山岛附近海域热液活动形成的自然硫起到很大作用。

通过计算、比较化学反应的平衡常数, 判断地质条件下何种反应起到重要作用, 可能为解决复杂地质体系中单质和矿物的出现提供了一个思路。

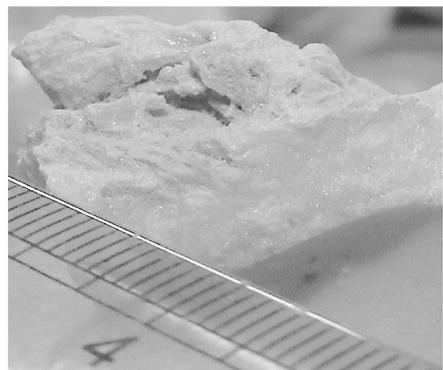


图 1 龟山岛自然硫样品

Fig. 1 The native sulfur sample of Kueishantao

收稿日期: 2006-07-31; 修回日期: 2006-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40376020); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-223)

作者简介: 刘长华(1977), 男, 山东临邑人, 博士, 主要从事海洋地球化学研究, 电话: 0532-82898541, E-mail: zhh@yahoo.com.cn

1 平衡常数的计算

1.1 化学反应的限制条件及种类

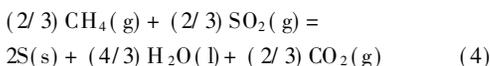
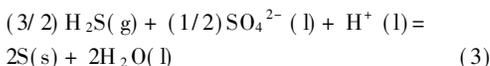
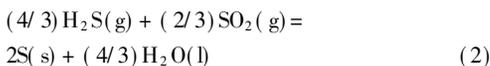
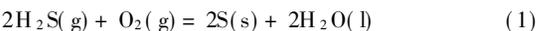
龟山岛热液活动区的环境条件较深海热液系统^[5,6]而言是十分简单的,水深浅表明海水中的氧气含量较高,热液活动处于氧化条件下。10~20 m 的水深只是 1~2 个大气压,与标准状态的平衡常数在条件以及理论计算上差别不是太大,因此具有一定的参比性。在热液活动的喷口内检测到存在有大量的气体,主要种类所占的体积如表 1。

表 1 龟山岛热液中的气体组成

Tab.1 The gas composition of Kueishantao hydrothermal fluid

位置	气体摩尔比($\times 10^{-3}$)				
	CH ₄	O ₂	H ₂ S	CO ₂	SO ₂
喷口 A	0.335	0.195	20.400	978.000	0.271
喷口 B	0.035	0.032	21.000	976.000	0.226
喷口 C	0.007	0.011	8.460	992.000	0.073
喷口 D	0.030	0.007	12.600	987.000	0.009
喷口 E	未检出	0.002	84.000	916.000	0.051
平均值	0.102	0.049	29.292	969.800	0.126

从表 1 中可以知道在这些气体存在的情况下,可以生成单质硫的化学方程式是有限的,主要有:



方程式配比都生成 2 个 S(s) 是为了计算出的平衡常数便于比较。

另外热液活动区一个水深 10 m 的喷口内检测到的温度数据如表 2。在计算平衡常数时压力采用 2 个标准大气压,即 $2 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

1.2 平衡常数的计算方法

以方程式(1)为例。

方程式反应生成硫时均假设为没有物质输出输入的一瞬间,即仅在内部平衡且只有体积功。

设 T_{HF} 为热液流体平均温度 40.47 °C(表 2),即 313.62 K, P_{HF} 为热液流体压力 2 个标准大气压,即 $2 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

用下面方案(图 2)求解非标准状况下的 $\Delta_r G_m$,将化学反应设定为几个步骤到达终态。

表 2 龟山岛某一热液喷口的背景水温 and 热液温度统计^[7]

Tab.2 The statistic of background water temperature and hydrothermal temperature in one vent of Kueishantao

时间 (年月)	平均热液温度 (°C)	测量次数
2000 04	42.2	496
2000 05	48.8	1 488
2000 06	54.5	516
2000 08	48.7	491
2000 11	37.3	811
2000 12	35.5	4 464
2001 01	36.1	4 464
2001 02	33.9	4 031
2001 03	35.1	3 556
2001 04	32.6	1 273
总平均热液温度	40.47	

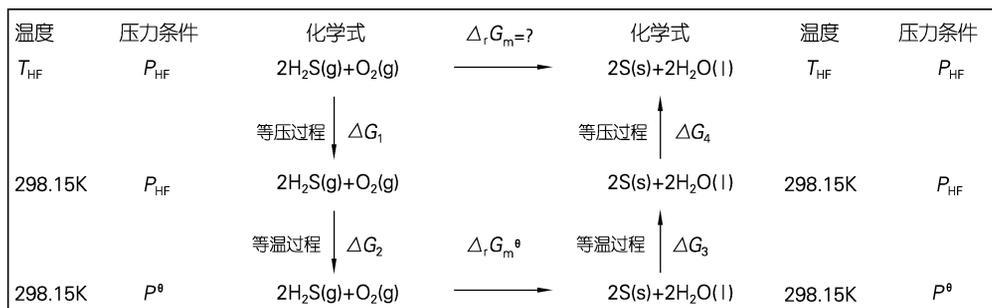


图 2 非标准状况下的 $\Delta_r G_m$ 的求解方案

Fig.2 The settled scheme of $\Delta_r G_m$ under non standard status

根据热力学第一定律,对于封闭体系当只有体积功而无其它功时,可以推得

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5)$$

式中 G 是吉布斯自由能, S 是熵, T, V, p 分别是温度、体积和压力。

假设在反应的过程中熵是不变的且为标况下的值,所以在等压过程中积分(5)式为

$$\Delta G_1 = -S_m^0 \times (298.15 \text{ K} - T_{HF}),$$

已知 $S_m^0(\text{H}_2\text{S}) = 205.64 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$,

$S_m^0(\text{O}_2) = 205.03 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 求得,

$$\Delta G_1 = -(2 \times 205.64 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) + 205.03 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})) \times (298.15 \text{ K} - 313.62 \text{ K}) = 9534.3145 \text{ J/mol},$$

ΔG_2 是等温过程,压力发生变化,由吉布斯自由能和压力的关系推导的:

$$\Delta G_2 = V(P^0 - P_{HF})$$

在热液喷口收集的气体中, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 各占的摩尔比分别是 29.292×10^{-3} , 0.0494×10^{-3} (表1), 标况下 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的密度分别是 $1.539 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 和 $1.429 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, 代入上式得:

$$\Delta G_2 = (2 \times 647.128 \text{ cm}^3/\text{mol} + 1.1062 \text{ cm}^3/\text{mol}) \times (-1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}) = -1312.5257 \text{ J/mol}$$

ΔG_3 是等温过程,压力发生变化,但是 S 和 H_2O 分别是固态和液态,所以体积变化为 0, 因此 $\Delta G_3 = 0$ 。

ΔG_4 的计算过程同 ΔG_1 类似, 求得

$$\Delta G_4 = -3171.0406 \text{ J/mol}$$

$\Delta_r G_m^0$ 是标况下的吉布斯自由能变化, 所以可得:

$$\Delta_r G_m^0 = 2\Delta_f G_m^0(\text{S}) + 2\Delta_f G_m^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f G_m^0(\text{H}_2\text{S}) - \Delta_f G_m^0(\text{O}_2)$$

标况下各个单质和化合物的吉布斯自由能变化可以在有关手册中查到,

$$\text{得 } \Delta_r G_m^0 = -408.34 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

所以 $\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 +$

$$\Delta_r G_m^0 = (9534.3145 - 1312.5257 + 0 - 3171.0406 -$$

$$408 \times 10^3) \text{ J/mol} = -402.949 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\text{而 } \Delta_r G_m = -RT \ln K_f$$

$$\Rightarrow K_f = \exp(-\Delta_r G_m/RT)$$

故 $\Delta_r G_m = -402.949 \times 10^3 \text{ J/mol}$, T 取 313.62 K , R 为摩尔气体常数 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

代入上式得出: 热液活动区条件下的平衡常数

$$K_f = \exp(-\Delta_r G_m/RT) = 1.30 \times 10^{67}$$

$$\text{由 } \Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_f^0$$

\Rightarrow 标准条件下的平衡常数

$$K_f^0 = \exp(-\Delta_r G_m^0/RT) = 3.48 \times 10^{71}$$

2 结果与讨论

用同样的方法和思路,可以计算出其它化学方程式(2)、(3)、(4)分别在龟山岛热液活动区条件下和标准条件下的平衡常数,结果列于表3。

在实际的化学反应条件中,整个系统的环境不是孤立的,而是与外界发生着能量和物质的交换,如热量的散失、海水中物质的加入等,所以我们假定的熵不变严格意义上是不成立的,但是假如考虑这些因素,现有的技术条件是无法取得相关参数的,因此我们截取了物质发生反应生成自然硫的一瞬间,然后把这瞬间存在的物理化学条件放大,求取的化学平衡常数,因此该平衡常数在有限的范围内可以用于化学反应程度的比较。

从表3中可以看出,同一化学反应标况下的平衡常数较龟山岛热液条件下的平衡常数大,一般大1~4个数量级,这说明标况下自然硫更容易生成,随着水深和温度的增加,自然硫的生成难度加大。

在标准状况下,4个反应中,化学方程式(1)的平衡常数最大,生成自然硫的可能性最大,在龟山岛热液条件下,其平衡常数较其他3个也是最大的,因此化学方程式(1)在龟山岛热液活动区自然硫的形成中贡献可能是最大的,这与该热液活动区水深浅,热液环境中氧含量高是一致的。

表3 可能发生的化学反应在热液条件和标况下的平衡常数

Tab. 3 The equilibrium constant of probably relative chemical equations under hydrothermal and standard conditions

化学反应方程式	K_f	K_f^0
$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.30×10^{67}	3.48×10^{71}
$(4/3)\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + (2/3)\text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{S}(\text{s}) + (4/3)\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.88×10^{11}	4.08×10^{12}
$(3/2)\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + (1/2)\text{SO}_4^{2-}(\text{l}) + \text{H}^+(\text{l}) = 2\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	4.99×10^8	2.78×10^9
$(2/3)\text{CH}_4(\text{g}) + (2/3)\text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{S}(\text{s}) + (4/3)\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + (2/3)\text{CO}_2(\text{g})$	1.37×10^{35}	1.15×10^{38}

化学方程式(4)在龟山岛热液条件中平衡常数大小位居第二,生成气体中除了含有自然硫外,还有

CO₂ 气体,这与收集到的气体中含有大量的 CO₂ 是相符合的,因而该化学反应在龟山岛热液中所占的比重可能也是较大的。

化学方程式(2)、(3)在龟山岛热液条件下的平衡常数较小,可能其对自然硫的形成贡献相对较小。

3 结论

通过 4 个化学反应方程式在标准状况和龟山岛热液条件下的平衡常数的计算、比较,可以推断化学方程式(1)、(4)在自然硫的形成中所起的作用较大,这与龟山岛热液活动所具有的水深浅、周围氧气含量高的事实以及采集的热液气体中含有大量 CO₂ 气体等特点十分吻合。

参考文献:

[1] Jeng M S, Ng N K, Ng P K L. Feeding behaviour: Hydrothermal vent crabs feast on sea snow[J]. *Nature*, 2004, 432: 969.

[2] Chen C T A, Zeng Z G, Kuo F W, *et al.* Tide influenced acidic hydrothermal system offshore NE Taiwan [J]. *Chemical Geology*, 2005, 224: 69-81.

[3] Chen Y G, Wu W S, Chen C H, *et al.* A date for volcanic eruption inferred from a siltstone xenolith [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2001, 20: 869-873.

[4] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 385-390.

[5] Jupp T, Schultz A. A thermodynamic explanation for black smoker temperatures [J]. *Nature*, 2000, 403: 880-883.

[6] Tivey M K, Olson L O, Miller V W, *et al.* Temperature measurements during initiation and growth of a black smoker chimney [J]. *Nature*, 1990, 346: 51-54.

[7] 郭富雯. 龟山岛海底热液活动初步调查[D]. 高雄: 台湾中山大学, 2001.

Judging chemical reactions formed native sulfur with equilibrium constant in seafloor hydrothermal activity off Kueishantao at northeast of Taiwan island

LIU Chang-hua^{1, 2}, WANG Xiao-yuan^{1, 2}, ZHANG Chur-hui³

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Shenyang Institute of geological Mineral, Shenyang 110032, China)

Received: Jul., 31, 2006

Key words: seafloor hydrothermal activity; native sulfur; equilibrium constant

Abstract: It was suggested that several chemical equations should exist according to hydrothermal gas of Kueishantao. Setting a hypothesis on which the real Kueishantao hydrothermal environment is approached most likely, the equilibrium constant of probably relative chemical equations can be calculated and compared. It was drawn that based on two chemical equations, $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ and $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$, it is certain that native sulfur can be formed in Kueishantao hydrothermal area. At the same time, the fact is consistent with the high oxygen content because of shallow depth and high carbon dioxide content collected from hydrothermal gas.

(本文编辑: 刘珊珊)