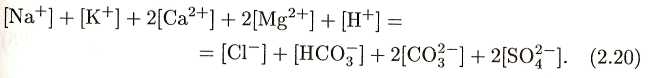
**Кислотно-основное равновесие в природных водоемах**

В соответствии с необходимостью соблюдения электронейтрально­сти растворов в природных поверхностных водах выполняется ра­венство:



При отсутствии процессов растворения и образования новых фаз ионы Na+, К+, Са2+, Cl-, SO42- не будут оказывать влияния на рН образующихся растворов. Кислотно-основное равновесие бу­дет определяться присутствием ионов НСО3- и СО32-. Поэтому для большинства природных вод концентрация ионов водорода опреде­ляется содержанием гидрокарбонат- и карбонат-ионов. В этих рас­творах при рН 7 будет соблюдаться равенство:



В этой связи изучению равновесий, возникающих в так называ­емой карбонатной системе, следует уделить особое внимание.

**2.4.1. Карбонатная система и рН атмосферных осадков**

Неорганические соединения углерода, находящиеся в природных водах в виде производных угольной кислоты, тесно взаимосвяза­ны друг с другом и образуют карбонатную систему.

В контакте с водой диоксид углерода растворяется до наступле­ния равновесия:



Угольная кислота диссоциирует по первой ступени с образова­нием ионов водорода и гидрокарбоната:



Константа равновесия этого процесса равна:



Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает значительно слабее и приводит к появлению карбонат-ионов:



Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени имеет вид:

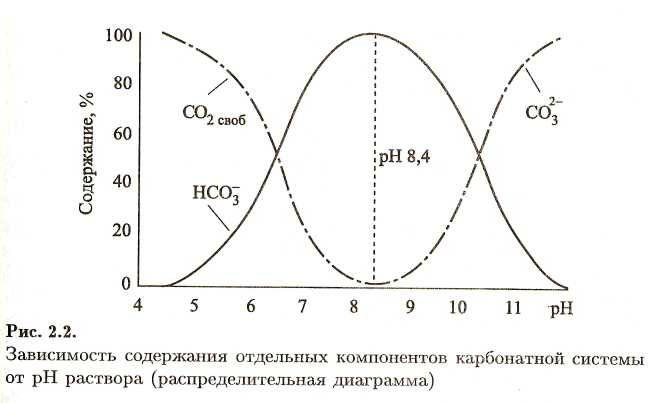


Если известна суммарная активность карбонатов и рН раство­ра, всегда можно вычислить активность каждого из компонентов карбонатной системы. Для ориентировочных расчетов удобно ис­пользовать распределительную диаграмму, которая представляет собой зависимость содержания в мольных долях компонентов кар­бонатной системы от величины рН раствора (рис. 2.2). Метод по­строения распределительной диаграммы, который является общим для подобных систем (например, для системы, образующейся при растворении SO2 в воде), рассмотрен в Примере 2.11.

Анализ уравнений (2.22)-(2.26), описывающих процесс раство­рения диоксида углерода в воде, позволяет вывести уравнение зави­симости концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления диоксида углерода в воздухе.

Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени примерно на четыре порядка меньше, чем константа диссоциации по первой ступени (см. табл. 7 Приложения), поэтому при оценке влияния угольной кислоты на значение рН атмосферных осадком процесс диссоциации по второй ступени можно не принимать во внимание.

При диссоциации угольной кислоты по первой ступени [см. урав­нение (2.23)] концентрации образующихся гидрокарбонат-ионов и ионов водорода равны между собой: [Н+] = [НСО3-]. Поскольку рас­сматриваемый раствор имеет низкую концентрацию ионов, можно



принять, что коэффициенты активности ионов Н+ и НСО3 рав­ны единице. Поэтому и активности этих ионов будут равны между собой, а выражение (2.24) можно представить в виде:

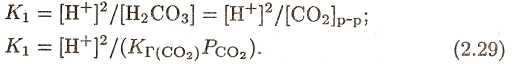


Учитывая малую долю недиссоциированной угольной кислоты в растворе (не более 1% суммы концентраций СО2 + H2CO3) и значи­тельные трудности разделения этих двух составляющих при экспе­риментальном определении их концентраций в растворе, под кон­центрацией H2CO3 обычно подразумевают концентрацию раство­ренного диоксида углерода, которая в соответствии с законом Ген­ри равна:



где СО2 p-p — концентрация растворенного диоксида углерода, моль/л; Кг(со2) - константа Генри для углекислого газа, моль/ (л · Па) или моль/(л · атм); *Рсо2* —парциальное давление диокси­да углерода в воздухе (Па или атм).

Учитывая это, уравнение (2.27) можно представить в виде:



Из уравнения (2.29) легко вывести зависимость концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления диоксида, углерода в атмосферном воздухе:



Отсюда легко найти рН раствор>а, находящегося в контакте с воздухом, содержащим диоксид углерода:



Необходимо отметить, что подходы к оценке значения рН при равновесии для процессов растворения таких газов, как, например, *СО-2,* SO-2, NH3, в воде, не содержащей других примесей, являют­ся общими. Поэтому уравнение (2.31) может быть использовано для оценки рН атмосферных осадков, когда в воздухе присутствуют ди­оксид углерода, диоксид серы, аммиак или другие газы и их смеси, поскольку в этом случае в растворе практически отсутствуют источ­ники примесей, способных повлиять на рассмотренные равновесия.

Оценки, проведенные для растворов, образующихся при контак­те с водой воздуха, содержащего 0,035%(об.) диоксида углерода и не содержащего других кислых газов, показывают, что рН обра­зующегося раствора будет равен 5,7. Поскольку такое содержание1 диоксида углерода отвечает средним значениям, характерным в по­следнее время для атмосферного воздуха, следует ожидать, что рН атмосферных осадков в случае отсутствия других кислых газов и аммиака будет около 5,7 (см. Пример 2.12). В реальных условиях рН атмосферных осадков зависит от степени загрязнения атмосферно­го воздуха и изменяется как в меньшую, так и в большую сторону (см. Пример 2.13).

В некоторых района Земли в настоящее время выпадают пре­имущественно осадки с рН < 5,7; такие осадки называют кислот­ными, часто употребляется термин «кислотные дожди». Основной вклад в кислотность таких осадков (до 80%) вносят соединения се­ры, около 15% приходится на соединения азота и до 5% кислотности атмосферных осадков связывают с соединениями хлора.

**2.4.2. Растворимость карбонатов и рН подземных и поверхностных природных вод**

Карбонаты широко распространены как в донных отложениях морей и океанов, так и на поверхности материков. Мощные толщи известняков, мергелей и других карбонатных пород встречаются практически повсеместно. Среди солей угольной кислоты (карбо­натов) наиболее распространенным в природе является карбонат кальция.

Карбонат кальция в природе встречается в виде двух кристал­лических форм — кальцита и арагонита. Кальцит **(кристаллы ром­боэдрической формы гексагональной сингонии)** распространен зна­чительно шире и наиболее характерен для осадков, образующихся в холодной среде. Арагонит **(орторомбоэдрическая форма)**, образу­ющийся в тропических морях, относится к метастабильной форме карбоната кальция и постепенно переходит в кальцит.

Процесс непосредственного растворения карбоната кальция по уравнению



практически не играет роли при переходе малорастворимых кар­бонатов в раствор. Соли угольной кислоты в природных водоемах могут переходить в раствор и существовать в нем в заметных ко­личествах только при наличии растворенного диоксида углерода:



Образующиеся при этом анионы включаются в общую систе­му карбонатных равновесий, существующую в природных водах, и оказывают существенное влияние на рН растворов.

Рассмотрим в качестве примера зависимость рН растворов кар­боната кальция в воде от парциального давления диоксида углерода над системой при условии отсутствия других ионов в растворе.

В рассматриваемой системе карбонатных равновесий имеем пять переменных: [НСО3-], [СО32- ], [Н+], [Са2+] и Рсо2. Для описа­ния системы взаимосвязанных равновесий необходимо пять уравне­ний. В их число входят: уравнения расчета констант диссоциации угольной кислоты по 1-й и 2-й ступеням —(2.24) и (2.26); уравне­ние константы равновесия процесса растворения карбоната кальция (2.32); уравнение, связывающее парциальное давление и содержа­ние СО2 в растворе, — (2.28). Необходимое для решения системы пятое уравнение может быть получено из условия электронейтраль­ности раствора, в данном случае:



Основываясь на экспериментальных данных о величине рН рас­творов СаСОз, в дальнейших расчетах будем рассматривать толь­ко область растворов с рН < 9. В этой области [Н+], [ОН~] и 2[СО3~] значительно меньше, чем концентрации ионов кальция и гидрокарбонат-ионов. Поэтому уравнение электронейтральности растворов можно записать в виде:

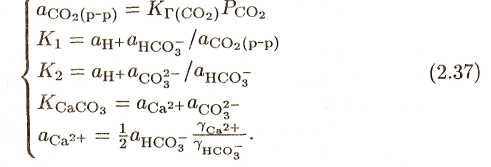


С учетом коэффициентов активности ионов Са2+ и **НСО3** урав­нение (2.35) можно представить в следующем виде:

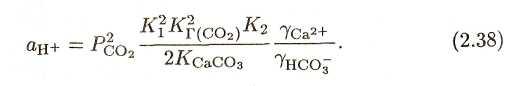


Где γса2+ и γнсо- коэффициенты активности ионов кальция и гидрокарбоната.

Таким образом, для определения зависимости концентрации ио­нов водорода в растворе карбоната кальция от парциального давле­ния углекислого газа над раствором необходимо решить систему уравнений:



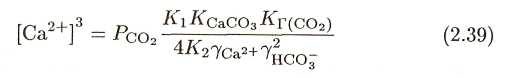
Решая эту систему методом подстановок, получим:



Далее расчет концентрации ионов водорода в растворе при опре­деленном парциальном давлении СО2 следует проверить методом последовательных приближений. На первой ступени коэффициенты активности ионов кальция и гидрокарбонат-ионов принимают рав­ными друг другу. При этом определяют концентрацию ионов водо­рода и всех других ионов в растворе и затем по уравнению Дебая— Хюккеля рассчитывают коэффициенты активности ионов Са2+ и НСО3 . На следующем этапе при определении концентрации ионов водорода используют полученные значения коэффициентов актив­ности ионов кальция и гидрокарбонат-ионов. Расчет повторяется до получения результатов необходимой точности.

Для большей части поверхностных вод на Земле парциальное давление диоксида углерода над растворами колеблется от 10-7 до 10-8,5 Па. При равновесии с карбонатными породами в этих условиях рН поверхностных вод должен составлять 7,3-8,4.

Из системы уравнений (2.37) можно определить зависимость ме­жду концентрацией ионов кальция в растворе и парциальным да­влением углекислого газа над ним. Сделав необходимые преобра­зования, получим:



Полученное уравнение свидетельствует о том, что соотношение между концентрацией ионов кальция в растворе и парциальным давлением диоксида углерода над этим раствором нелинейно. По­этому при смешении природных вод, равновесных с СаСОз, но име­ющих различное парциальное давление СО2 над раствором, следует ожидать получения неравновесной по карбонату кальция смеси. В этом случае процесс смешения может сопровождаться растворени­ем либо осаждением карбоната кальция.

Помимо кальцита и арагонита в литосфере достаточно широко распространены карбонатные породы, содержащие кальций и маг­ний, — это доломит CaMg(CO3)2 и высокомагнезиальные кальциты. Кристаллическая структура доломита подобна структуре кальцита, за исключением того, что атомы Са и Mg расположены в различных плоскостях. Порядок расположения этих атомов отличает доломит от высокомагнезиального кальцита того же состава. Магнезиальные кальциты, образующиеся в районах морского мелководья, обычно содержат от 11 до 19%(мол.) MgCO3 и относятся к высокомагнези­альным кальцитам. Кальцит, содержащий менее 5%(мол.) MgCO3, называют низкомагнезиальным.

Процесс растворения доломита можно представить следующим уравнением:



**Константа** равновесия этого процесса равна:



Значение константы равновесия процесса растворения доломи­та, найденное экспериментально при изучении равновесий, устано­вившихся в природных водах, длительное время находящихся в кон­такте с доломитовыми породами, составило *Кд =* 10-17.

В природе возможно взаимное преобразование кальцита и до­ломита:



Константа равновесия этого процесса равна отношению актив­ностей ионов магния и кальция:



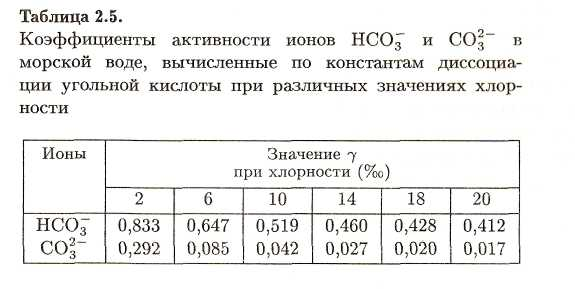
В случае, если отношение активностей ионов магния и кальция в растворе будет больше значения константы равновесия *Кд - к* ре­акции (2.42), кальцит будет переходить в доломит, и наоборот. Кон­станту равновесия этого процесса можно определить по значениям константы растворения доломита (2.41) и кальцита (оценивается ве­личиной 10-8,4):



Это значение дает возможность предположить, что для боль­шинства поверхностных вод кальцит — менее устойчивая форма карбонатных пород, чем доломит, при отношении концентраций [Mg2+]/[Ca2+] > 1. В реальных условиях кальцит редко преобра­зуется в доломит при низких температурах, если отношение кон­центраций [Mg2+]/[Ca2+] < 10.

**Карбонатное равновесие в океане**

Неорганические соединения углерода в морской воде представлены, как и в случае пресных поверхностных и глубинных вод, диокси­дом углерода и ионами НСО3- и СО32-. Химические превращения, связывающие между собой отдельные компоненты карбонатной си­стемы, едины для воды океана и пресноводных водоемов. Однако в отличие от пресных водных систем вода океанов представляет со­бой многокомпонентный раствор электролитов средней концентра­ции, который характеризуется высокими значениями ионной силы.

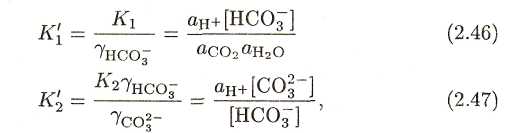


Для воды океана величина ионной силы может быть определена как функция хлорности:



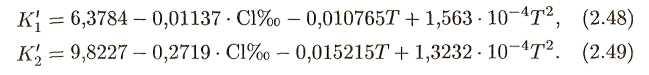
где I —ионная сила раствора; Сl o/oo —величина хлорности воды в промилле.

При расчетах карбонатных равновесий для морской воды следу­ет использовать данные об активности ионов. Коэффициенты ак­тивности ионов HCO3- и СО3- резко уменьшаются при росте хлорности воды (табл. 2.5). Их расчет по теории Дебая—Хюккеля по­зволяет получить удовлетворительные результаты лишь при малых значениях ионной силы раствора (для морской воды — до хлорности 2o/oo). Экспериментальное определение коэффициентов активности представляет определенные трудности. В связи с этим при расче­те равновесий в морской воде наиболее часто используют значения концентрационных кажущихся, или смешанных, констант. Так, для констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступе­ням смешанные константы диссоциации имеют вид:



где К’1 и К'2 —смешанные константы диссоциации; К1 и К2 —тер­модинамические константы диссоциации.

В отличие от термодинамических констант, смешанные констан­ты диссоциации угольной кислоты зависят от солености и хлорности морской воды. Их использование позволяет избежать необ­ходимости введения коэффициентов активности, так как они уже учтены при экспериментальном определении констант. При различ­ных хлорности и температуре воды значения констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням могут быть найде­ны, например, по уравнениям:



Протекание процессов растворения или осаждения СаСОз в рас­сматриваемой карбонатной системе океана зависит, помимо парци­ального давления СО2 и температуры, от солености воды и величи­ны гидростатического давления. В океанах создается весьма неод­нородное распределение насыщенности воды карбонатом кальция; по глубине обычно выделяют четыре зоны с различной степенью насыщения воды карбонатами.

Первая зона — поверхностный слой воды до глубины 300-800 м — значительно пересыщена. Этому способствуют сравнительно высо­кие температуры и низкие парциальные давления диоксида угле­рода.

Вторая зона охватывает слой глубиной до 1500-2000 м. В связи с интенсификацией процесса окисления органического вещества в этой зоне происходит увеличение Рсо2 и может возникнуть недо-насыщение карбонатом кальция.

Третья зона (до 3500-4500 м) отличается состоянием, близким к равновесному.

Четвертая зона (от 3500-4500 м до дна) характеризуется ярко выраженным недонасыщением воды карбонатом кальция, связан­ным с ростом гидростатического давления (более подробно см. работы О. А. Алекина и Ю. И. Ляхина).