

А. КОВАЛЕВСКИЙ»

69-й РЕЙС НИС «АКАДЕМИК

«НАУКОВА ДУМКА»
КИЕВ-1975

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ
МОРЕЙ им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

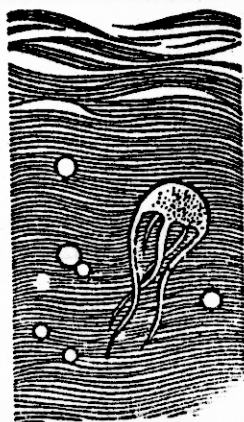
ПРОВ 98

ЭКСПЕДИЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СРЕДИЗЕМНОМ И ЧЕРНОМ МОРЯХ

В НОЯБРЕ - ДЕКАБРЕ 1971г.

Институт
Биологии южных морей
ВНЕДРОИНСТИТУТА

№ 25821



К расчету компонентов карбонатной системы для морской воды с высокой хлорностью

Методика расчета компонентов карбонатной системы в морской воде, подробно изложенная в работе [2], несмотря на вспомогательные таблицы, отличается трудоемкостью и сложностью. Кроме того, в последние годы все чаще используются позднее полученные термодинамические и кажущиеся константы диссоциации.

В данной работе рассматривается расчет компонентов карбонатной системы с применением современной кажущейся константы диссоциации K'_1 для океанской хлорности и выделяются факторы в отдельные таблицы для упрощения расчетов с учетом измененной константы. Известно, что расчет парциального давления углекислоты производится по формуле, приведенной в работе [7].

$$pCO_2 = A/K_{карб} \frac{aH^+}{K'_1 \alpha_0 (1 + \frac{2K'_2}{aH^+}) aH_2O} \text{ атм}, \quad (1)$$

где pCO_2 - парциальное давление CO_2 в атмосферах; aH^+ - активность водородных ионов; K'_1 - первая кажущаяся константа диссоциации угольной кислоты; K'_2 - вторая кажущаяся константа угольной кислоты; α_0 - растворимость CO_2 в дистиллированной воде при давлении в одну атмосферу и данной температуре, выраженная в молях на литр; aH_2O - активность воды. Карбонатную щелочность, представляющую собой сумму

HCO' и CO'' , находят по разности между общей и боратной щелочностью. Значения активности водородных ионов ($a\text{H}^+$) вычисляют из величин pH по таблице, приведенной в работе [1]; растворимость углекислоты в дистиллированной воде (α_0) — по таблице из работы [3], активность морской воды ($a\text{H}_2\text{O}$) — из таблицы, приведенной в работе [7].

В уравнении расчета парциального давления углекислоты выражение $\frac{a\text{H}^+}{K'_1 \alpha_0 (1 + \frac{2K'_2}{a\text{H}^+}) a\text{H}_2\text{O}}$

носит название фактора (Ф), отсюда уравнение (1) можно написать более сокращенно

$$p\text{CO}_2 = A K_{\text{карб}} \cdot \Phi. \quad (2)$$

В фактор входят кажущиеся константы диссоциации K'_1 и K'_2 ; термодинамическая константа pK_2 принята нами, как и Бухом, по Харнеду и Шойлесу [9], а кажущаяся константа диссоциации K'_2 — по Буху [5]. Термодинамическая константа pK_1 пересчитана нами по Харнеду и Дэвису [8] вместо рассчитанных Бухом по Шедловскому и Макинесу [10]. Пересчет константы K'_1 для высоких соленостей обусловлен прежде всего более поздними данными Харнеда и Дэвиса. Кроме того, пересчет кажущихся констант диссоциации с использованием более поздних термодинамических констант для высокой солености и составление таблиц факторов вызваны необходимостью произвести расчеты компонентов карбонатной системы по Средиземному морю.

Б.А.Скопинцев и М.П.Максимова рассчитали константы и факторы применительно к солености Черного моря; сопряженность Черного и Средиземного морей диктует необходимость применения одинаковых методов расчета. Хорн [4] также использует более поздние термодинамические константы.

Для расчета кажущихся констант K'_1 и K'_2 мы использовали приведенные в работе [3] температурные градиенты термодинамических констант и вычислили

Факторы для вычисления парциального
 $Cl = 16\%$ и $Cl = 17\%$

pH	O°	2	4	6	8	10	12	14
7,4	0,90	0,90	0,92	0,93	0,95	0,98	0,99	1,01
7,5	0,71	0,71	0,73	0,74	0,75	0,77	0,78	0,80
7,6	0,56	0,56	0,57	0,58	0,59	0,61	0,61	0,63
7,7	0,44	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,49
7,8	0,35	0,35	0,35	0,36	0,36	0,37	0,37	0,38
7,9	0,27	0,27	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,30
8,0	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,23	0,23	0,23
8,1	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18
8,2	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14
8,3	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
8,4	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
8,5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
8,6	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
8,7	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
7,4	0,88	0,89	0,91	0,92	0,94	0,95	0,97	1,00
7,5	0,70	0,70	0,72	0,72	0,74	0,75	0,77	0,79
7,6	0,55	0,55	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,62
7,7	0,43	0,43	0,45	0,45	0,46	0,46	0,47	0,49
7,8	0,34	0,34	0,35	0,35	0,36	0,36	0,37	0,38
7,9	0,27	0,27	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,29
8,0	0,21	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23
8,1	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17
8,2	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
8,3	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
8,4	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08
8,5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
8,6	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
8,7	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

давления углекислоты

16	18	20	22	24	26	28	30
1,04	1,07	1,11	1,13	1,15	1,19	1,22	1,26
0,82	0,84	0,87	0,89	0,91	0,93	0,96	0,99
0,64	0,66	0,68	0,69	0,71	0,73	0,75	0,77
0,51	0,52	0,54	0,54	0,56	0,57	0,59	0,60
0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,47
0,31	0,31	0,32	0,33	0,33	0,34	0,35	0,36
0,24	0,24	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	0,28
0,18	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21
0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16
0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12
0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09
0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
1,00	1,02	1,04	1,11	1,14	1,16	1,19	1,23
0,80	0,82	0,85	0,87	0,89	0,91	0,94	0,97
0,63	0,64	0,67	0,68	0,70	0,71	0,73	0,75
0,49	0,51	0,52	0,54	0,55	0,56	0,57	0,59
0,38	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45
0,30	0,30	0,31	0,32	0,33	0,33	0,34	0,35
0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27
0,18	0,18	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20
0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15
0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12
0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

pH	0°	2	4	6	8	10	12	14
7,4	0,87	0,87	0,90	0,90	0,93	0,94	0,96	0,97
7,5	0,69	0,69	0,71	0,71	0,73	0,74	0,76	0,77
7,6	0,54	0,54	0,56	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60
7,7	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45	0,46	0,47	0,47
7,8	0,33	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,36	0,37
7,9	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29
8,0	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22
8,1	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17
8,2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13
8,3	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10
8,4	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
8,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
8,6	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
8,7	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
7,4	0,85	0,86	0,88	0,89	0,91	0,92	0,95	0,96
7,5	0,67	0,68	0,69	0,70	0,72	0,73	0,75	0,76
7,6	0,53	0,53	0,55	0,55	0,56	0,57	0,58	0,59
7,7	0,42	0,42	0,43	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47
7,8	0,33	0,33	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,36
7,9	0,26	0,26	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28	0,28
8,0	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22
8,1	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17
8,2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13
8,3	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10
8,4	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
8,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
8,6	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
8,7	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

Продолжение таблицы

16	18	20	22	24	26	28	30
= 18‰							
1,00	1,03	1,07	1,09	1,11	1,15	1,17	1,26
0,79	0,81	0,84	0,85	0,87	0,90	0,92	0,99
0,62	0,64	0,66	0,67	0,68	0,70	0,72	0,77
0,48	0,50	0,51	0,52	0,53	0,55	0,56	0,60
0,38	0,39	0,40	0,40	0,41	0,42	0,43	0,46
0,29	0,30	0,31	0,31	0,32	0,33	0,33	0,36
0,23	0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,27
0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19	0,21
0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,16
0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12
0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09
0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
= 19‰							
0,99	1,01	1,04	1,08	1,10	1,12	1,16	1,19
0,78	0,79	0,82	0,84	0,86	0,88	0,91	0,93
0,61	0,62	0,64	0,66	0,67	0,69	0,71	0,73
0,48	0,49	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,57
0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,41	0,42	0,44
0,29	0,29	0,30	0,31	0,31	0,32	0,33	0,34
0,22	0,22	0,23	0,24	0,24	0,24	0,25	0,26
0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19
0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11
0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

pH	O°	2	4	6	8	10	12	14
= 20‰								
7,4	0,84	0,84	0,87	0,88	0,89	0,92	0,92	0,95
7,5	0,68	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,73	0,75
7,6	0,52	0,52	0,54	0,54	0,55	0,56	0,57	0,58
7,7	0,41	0,41	0,42	0,43	0,43	0,44	0,45	0,46
7,8	0,32	0,32	0,33	0,33	0,33	0,34	0,35	0,35
7,9	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28
8,0	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21
8,1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
8,2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
8,3	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
8,4	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
8,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
8,6	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
8,7	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
= 21‰								
7,4	0,83	0,83	0,85	0,87	0,88	0,90	0,91	0,93
7,5	0,75	0,65	0,67	0,68	0,69	0,71	0,72	0,73
7,6	0,51	0,51	0,53	0,53	0,54	0,56	0,56	0,57
7,7	0,40	0,40	0,42	0,42	0,42	0,44	0,44	0,45
7,8	0,31	0,31	0,32	0,33	0,33	0,34	0,34	0,34
7,9	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26	0,27
8,0	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21
8,1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16
8,2	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
8,3	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
8,4	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
8,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
8,6	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
8,7	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

	16	18	20	22	24	26	28	30
0,97	1,00	1,03	1,05	1,08	1,11	1,13	1,17	
0,76	0,78	0,81	0,82	0,84	0,87	0,89	0,91	
0,59	0,61	0,63	0,64	0,66	0,68	0,69	0,71	
0,47	0,48	0,49	0,50	0,51	0,53	0,53	0,55	
0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,41	0,43	
0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,33	
0,21	0,22	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,25	
0,16	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	
0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	
0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	
0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	
0,95	0,98	1,01	1,04	1,06	1,09	1,12	1,14	
0,75	0,77	0,79	0,81	0,83	0,85	0,88	0,89	
0,59	0,60	0,62	0,64	0,65	0,66	0,68	0,70	
0,46	0,47	0,48	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	
0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42	
0,27	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	
0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	
0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	
0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	
0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	
0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	

pH	0°	2	4	6	8	10	12	14
7,4	0,81	0,83	0,84	0,85	0,86	0,89	0,90	0,92
7,5	0,64	0,65	0,66	0,67	0,68	0,70	0,71	0,72
7,6	0,50	0,51	0,52	0,53	0,53	0,55	0,55	0,56
7,7	0,40	0,40	0,41	0,41	0,42	0,43	0,43	0,44
7,8	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,33	0,34	0,34
7,9	0,24	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26
8,0	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20
8,1	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
8,2	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12
8,3	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09
8,4	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
8,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
8,6	0,034	0,034	0,034	0,035	0,034	0,035	0,034	0,034
8,7	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025

pK_1 и pK_2 для хлорности 15–22‰ и температур от 0 до 30° с интервалом в 2°. Полученные данные использованы нами для расчета факторов (табл. 1). Расчет CO_2 , выраженный в молях, производился по формуле

$$CO_2 = pCO_2 \alpha_s, \quad (3)$$

где α_s – растворимость CO_2 в молях при парциальном давлении в 1 атм. Таблицу значений α_s в зависимости от хлорности и температуры можно найти в работе [4]. Уравнения (1) и (2) ступеней диссоциации угольной кислоты с применением концентрационной константы имеют вид

$$\frac{\alpha H^+ [HCO_3']}{\alpha H_2CO_3} = K_1'; \quad \frac{\alpha H^+ [CO_3'']}{[HCO_3']} = K_2'.$$

Если, кроме двух приведенных уравнений, использовать уравнение $AlK_{карб} = HCO_3 + 2CO_3$, то можно, решая их относительно $[HCO_3]$ и $[CO_3']$, получить выражение концентраций этих ионов. Они рассчитываются

Продолжение таблицы

16	18	20	22	24	26	28	30
= 22‰							
0,94	0,96	1,00	1,02	1,04	1,08	1,10	1,13
0,74	0,75	0,78	0,80	0,82	0,84	0,86	0,88
0,58	0,59	0,61	0,62	0,64	0,66	0,67	0,69
0,45	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53
0,35	0,35	0,37	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41
0,27	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30	0,31	0,31
0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24
0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18
0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10
0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,04	0,04	0,04
0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,026

через легко аналитически определяемые величины щелочности, ионы водорода и уже известные величины кажущихся констант диссоциации K_1' и K_2' [1].

$$[HCO_3'] = \frac{AlK_{карб}}{1 + \frac{2K_2'}{\alpha H^+}} \text{ мг-ион/л};$$

$$[CO_3''] = \frac{AlK_{карб}}{2 + \frac{\alpha H^+}{K_2'}}.$$

В ы в о д ы

Более современные динамические константы позволили вычислить кажущиеся константы диссоциации угольной кислоты K_1' применительно к высоким соленостям. По полученным константам составлены таблицы факторов в пределах хлорности 15–22‰ и температур от 0 до 30° с интервалом 2°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О.А. Химия океана. Л., Гидрометеиздат, 1966.
2. Бруевич С.В. Методика химической океанографии. М., Гидрометеиздат, 1933.
3. Скопинцев Б.А., Максимова М.П. Расчет содержания свободной углекислоты и отдельных форм сернистых соединений в воде Черного моря. - В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., "Наука", 1970.
4. Хорн Р. Морская химия. М., "Мир", 1972.
5. Buch K. *Das Kohlensaure gleichgewichtssystem im Meerwasser.* - *Havsforsningsinstitutets Skrift.*, Helsingf., 1951, № 151.
6. Buch K. *Kolsyreämvikten i Baltiska havet.* - *Fennia* 68, 1945, nio 5.
7. Harvey H. W. *The chemistry and fertility of sea waters.* Cambridge at the university press, 1955.
8. Harned H. S., Davis R. *The ionisation constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°.* - *J. Amer. Soc.*, v. 65, № 10.
9. Harned H. S., Scholes S. *The ionization constant of HCO_2 from 0 to 50°.* - *S. Amer. Chem. Soc.*, 1941, v. 63, № 6.
10. Shedlowsky Th., McInnes D. A. *The first ionization constant of carbonic acid 0 to 38° from conductance measurements.* - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, v. 57, № 9.