

3. Ravnoteža karbonata u vodi

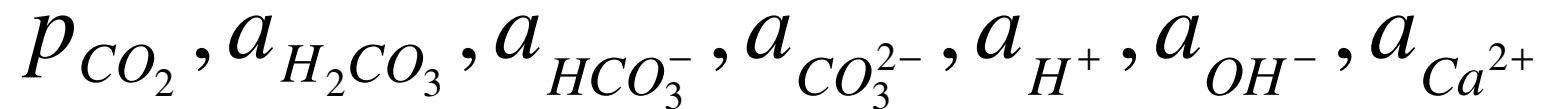
Sadržaj:

- 3.0. Uvod
- 3.1. sustav CO_2 – čista voda
- 3.2. sustav CaCO_3 – H_2O (rijetko u prirodi)
- 3.3. otvoreni sustav CaCO_3 – H_2O – CO_2
- 3.4. zatvoreni sustav CaCO_3 – H_2O – CO_2
(kiša prolazi kroz neaktivno tlo i u dodiru je s CaCO_3 ali ne s CO_2)
- 3.5. Uvjeti u prirodi za otapanje kalcita i dolomita

3.0. Uvod

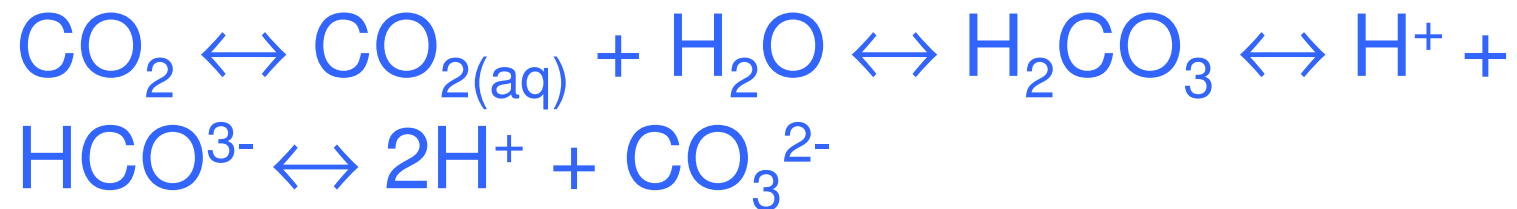
- Voda sa otopljenim CO_2 - (H_2CO_3) otapa karbonatne stijene – karbonatna ravnoteža:
- 1. sustav CO_2 – čista voda (kišnica)
- 2. sustav CaCO_3 – H_2O (rijetko u prirodi)
- 3. otvoreni sustav CaCO_3 – H_2O – CO_2
(jezera, vodotoci i ostale vode u kontaktu s atmosferom))
- 4. zatvoreni sustav CaCO_3 – H_2O – CO_2
(kiša prolazi kroz neaktivno tlo i u dodiru je s CaCO_3 ali ne s CO_2)

- Kada su tlak i temperatura konstantni na gornje ravnoteže utječu:



- Moguće reakcije u tim sustavima su:

1. Otapanje CO₂ u vodi:



2. Otapanje kalcijeva karbonata u vodi:



3. Disocijacija ugljične kiseline:



4. Disocijacija vode:



- Za postizanje ravnoteže između CaCO_3 (s) i svih otopljenih ionskih vrsta moraju se zadovoljiti konstante:
 - 1.konst. rav. topljivosti CO_2 u vodi
 - 2.produkt topljivosti CaCO_3
 - 3.konst. disocijacije ugljične kiseline
 - 4.ionski produkt vode

- Takav sustav se definira jednađbama:

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[H_2CO_3]}{p_{CO_2}} = 10^{-1,5}$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = k_{CaCO_3} = 10^{-8,3}_{25^{\circ}C, 1bar}$$

- Za ugljičnu kiselinu.

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = k_{H_2CO_3} = 10^{-6,4}_{25^{\circ}C, 1bar}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = k_{HCO_3^-} = 10^{-10,3}_{25^{\circ}C, 1bar}$$

- Za ionski produkt vode:

$$[H^+][OH^-] = k_{H_2O} = 10^{-14}_{25\text{ }^{\circ}C, 1bar}$$

- Uzete su vrijednosti konstanti pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bar.

3.1. Sustav CO₂ – H₂O

- CO₂ je vrlo topljiv u vodi i kod otapanja reagira s vodom, ima ga gotovo u svim vodama
- S vodom reagira samo 1% CO₂
- U vodi je ravnoteža:
- $$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$$

- Takva otopina reagira kiselo i ima $\text{pH} \approx 6,5$
- Iz konstanti ravnoteže ugljične kiseline:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6,4}$$

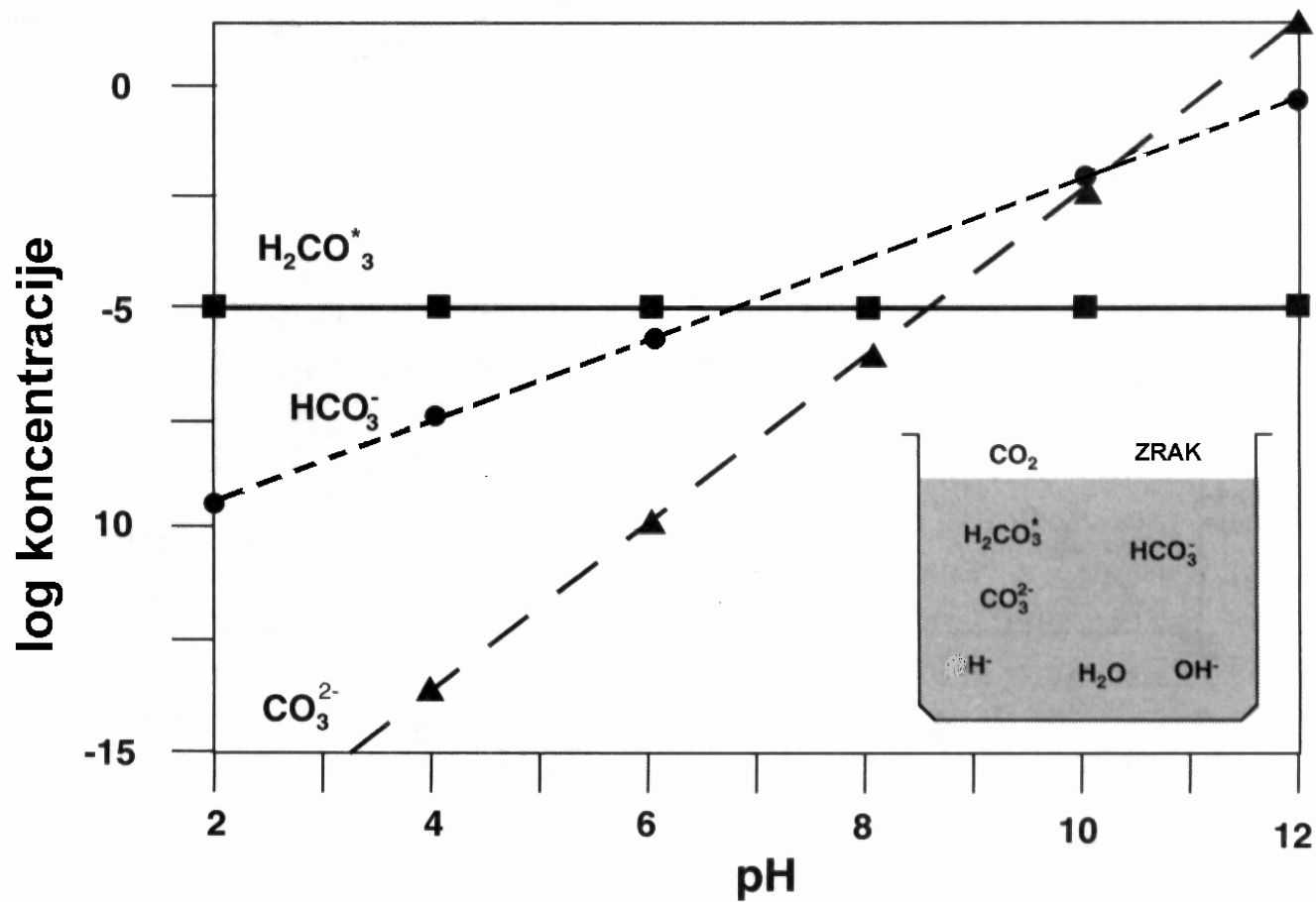
$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10,3}$$

- Možemo izračunati koncentraciju H⁺ iona

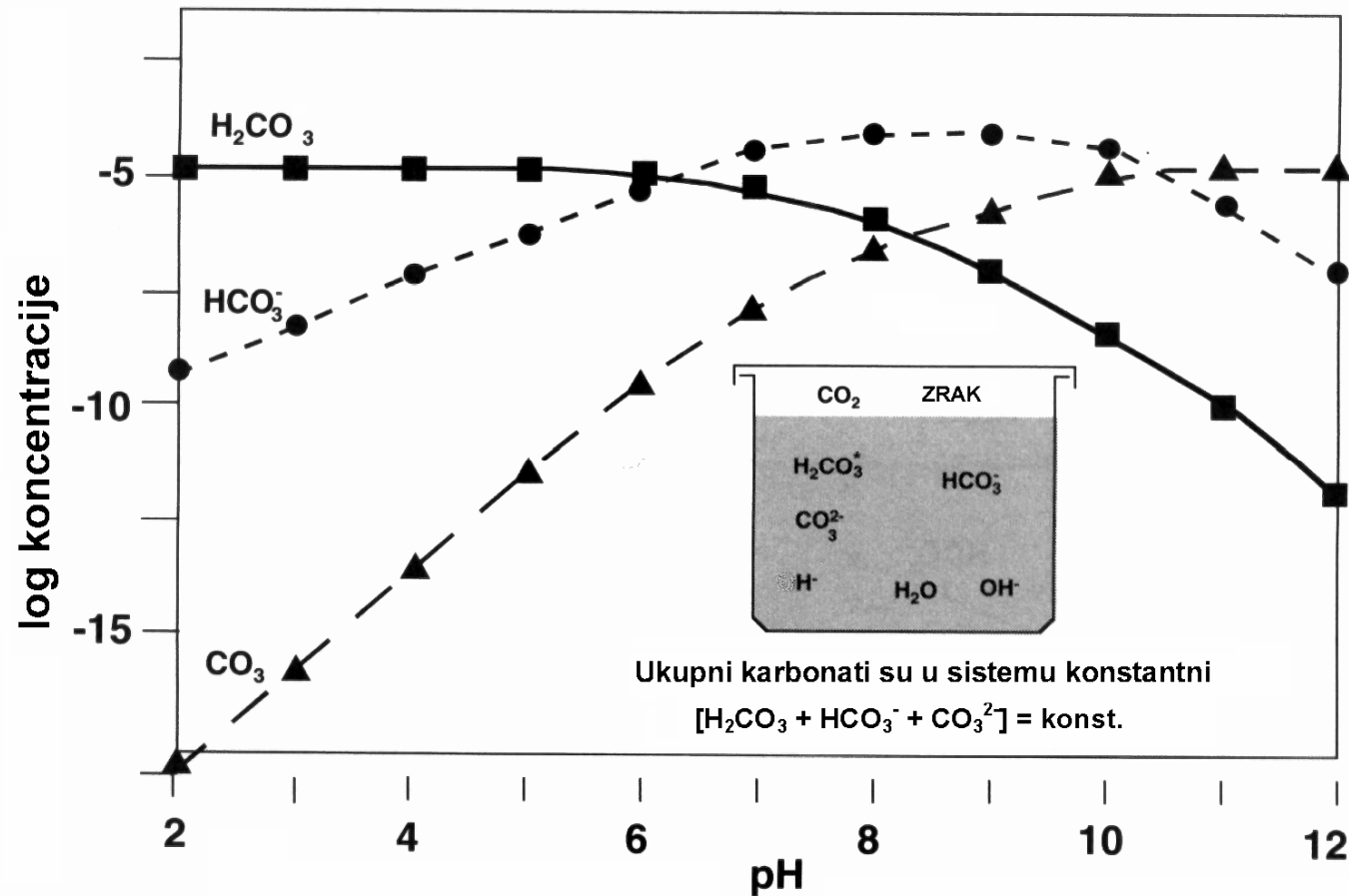
$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot [H_2CO_3]} = \sqrt{K_1 \cdot K_{H_2CO_3} \cdot P_{CO_2}} = \sqrt{10^{-6,3} \cdot 10^{-1,5} \cdot 10^{-3,5}} =$$

- $= \sqrt{10^{-11,3}} = 10^{-5,65} \text{ mol/dm}^3 \rightarrow \text{pH} = 5,65$
- teorijska vrijednost koja uzima u obzir samo otopljeni CO₂.
kišnica otapa i druge plinove koji se nalaze u atmosferi
stvarna vrijednost pH nešto je viša i iznosi oko 6,5.

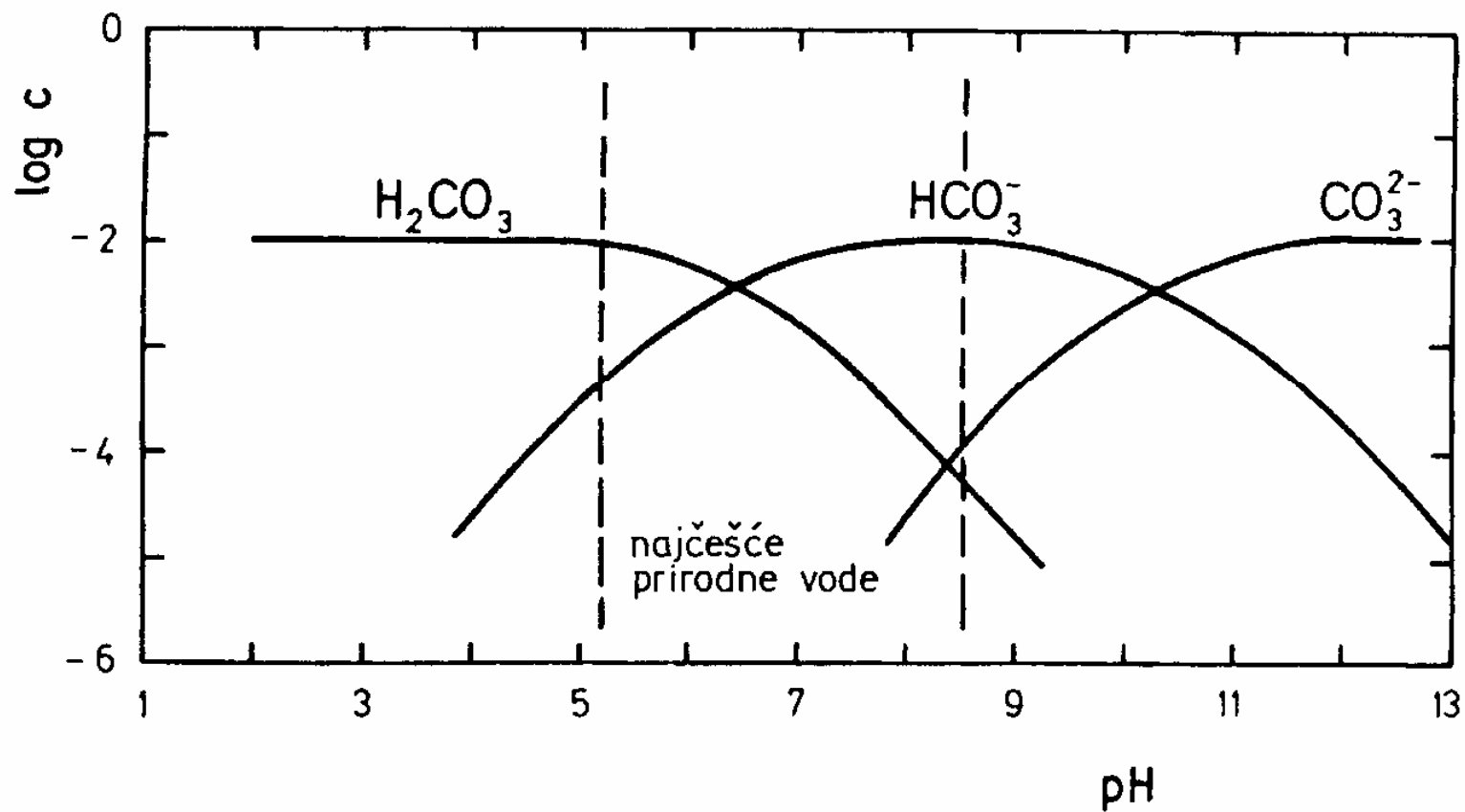
Dijagram ravnoteže karbonatnih vrsta u otvorenom sustavu (= 10^{-3,5} bar) (Deutsch, 1997)



Grafički prikaz karbonatne ravnoteže za kišnicu koja je ušla u karbonatno podzemlje (Deutsch, 1997)

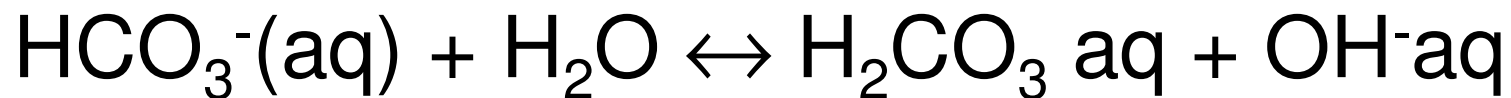
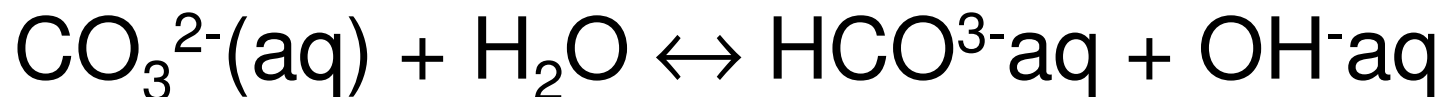


Grafički prikaz karbonatne ravnoteže prema Bjerumu. (Levačić, 1997)



3.2. Sustav CaCO_3 - H_2O (Otapanje kalcijeva karbonata u čistoj vodi)

- CaCO_3 čistoju vodi
- disocirati će na kalcijev i karbonatni ion prema jednađbi:



- Nastali su karbonatni ioni jake konjugirane baze slabe kiseline H_2CO_3 .
- Otopina postaje alkalna zbog oslobađanja OH^- iona,
- jer se H^+ ioni troše se na stvaranje HCO_3^- iona i nedisocirane H_2CO_3 .
- smanjenje H^+ iona reakcijom s karbonatnim ionima uzrokuje daljnju disocijaciju vode da bi se održala konstantna vrijednost ionskoga produkta vode

- u tom sustavu postoje slijedeće kemijske vrste:
- Ca^{2+}aq , $\text{CO}_3^{2-}\text{aq}$, HCO_3^-aq , $\text{H}_2\text{CO}_3\text{aq}$, OH^-aq , H^+aq , CaCO_3c i H_2O .
- Aktiviteti CaCO_3c i H_2O smatraju se jediničnima.
- Tako ostaje šest varijabli.

- kemijska vrsta u otopini koja sadrži ugljikov atom mora biti sparena s kalcijevim ionom



- otopina mora ostati električno neutralna



- rješavanje problema međusobnih ravnotežnih koncentracijskih odnosa: postoji 6 jednažbi i 6 nepoznanica,
- pod jednim uvjetom;
- da je $[i] \cong a_i$, odnosno da je $\gamma \cong 1$
- γ_i ne može izračunati prije nego što se odredi ionska jakost,
- ionska se jakost ne može odrediti prije nego što se odredi aktivitet

- Najlakša metoda rješenja jest iterativna metoda.
- Ona daje rezultat: $[H^+] = 10^{-9,95}$ mol/L.
- Povratnom supstitucijom u jednadžbe

- $[Ca^{2+}] = 10^{16} [H^+]^2$, $[HCO_3^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$

- $[CO_3^{2-}] = \frac{10^{-24,3}}{[H^+]^2}$ i $[HCO_3^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$

- $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3,90} \text{ mol/L} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 5,05 \text{ mg/L}$
- $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4,40} \text{ mol/L} = 0,40 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 2,39 \text{ mg/L}$
- $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4,05} \text{ mol/L} = 0,89 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 5,44 \text{ mg/L}$
- $[\text{OH}^-] = 10^{-4,5} \text{ mol/L} = 0,89 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 1,51 \text{ mg/L},$

- Kada je $\gamma_i \cong 1$. Ionska jakost otopine jest:

$$I = \frac{1}{2} ([Ca^{2+}] \cdot 2^2 + [H^+] \cdot 1^2 + [CO_3^{2-}] \cdot 2^2 + [HCO_3^-] \cdot 1^2 + [OH^-] \cdot 1^2)$$

- $$= \frac{1}{2} 8,44 \cdot 10^{-4} = 4,21 \cdot 10^{-4}$$

- Prema Debye-Hückelovoj jednađba

- Prema Debye-Hückelovoj jednadžbi:

$$-\log \gamma_{Ca^{2+}} = \frac{0,5085 \cdot 4\sqrt{I}}{1 + 0,3281 \cdot 6\sqrt{I}} = 0,040$$

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0,91$$

- Računanjem prema Daviesu :

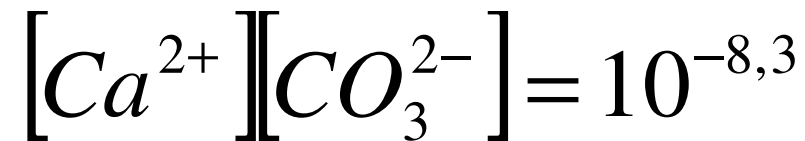
$$-\log \gamma_{Ca^{2+}} = 0,5085 \cdot 4 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3\sqrt{I} \right) = 0,028$$

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0,94$$

- u slučaju ravnoteže čiste vode i kalcijeva karbonata ravnotežni $\text{pH} = 9,9 - 10$
- koncentracije ostalih otopljenih iona u zasićenoj otopini jesu:
 - $[\text{Ca}^{2+}] \cong 10^{-3,9} \text{ mol L}^{-1}$;
 - $[\text{CO}_3^{2-}] \cong 10^{-4,4} \text{ mol L}^{-1}$;
 - $[\text{HCO}_3^-] \cong 10^{-4,05} \text{ mol L}^{-1}$; i
 - $[\text{H}_2\text{CO}_3] \cong 10^{-7,6} \text{ mol L}^{-1}$.
- Te teorijske vrijednosti dobro se poklapaju s eksperimentalnima.

3.3. Sustav CaCO_3 - H_2O - CO_2

- U prirodi je to slučaj prirodnih otvorenih vodotokova i podzemne vode,
- Izrazi za ravnotežno stanje pojedinih komponenata ovoga sustava su:



$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6,4}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10,3}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

- Karbonatne vrste nastale su i otapanjem CO_2 došlog iz okoline, a ne potječu samo od kalcita
- Uz pretpostavku:
- $\gamma_i \cong 1$ i $a_i \cong [i]$

Daljnijim računanjem dobiti će se:

- Rješenje:
- $[H^+] = 10^{-8,4}$ mol/L
- Tada je:
- $[Ca^{2+}] = 10^{-3,4}$ mol/L = 15,9 mg/L
- $[CO_3^{2-}] = 10^{-4,9}$ mol/L = 0,75 mg/L
- $[HCO_3^-] = 10^{-3,0}$ mol/L = 61 mg/L
- $[HCO_3^-] = 10^{-3,0}$ mol/L = 0,04 mg/L
- $[H_2CO_3] = 10^{-5,0}$ mol/L = 0,62 mg/L
- a količina otopljenoga $CaCO_3$ iznosi 39,84 mg/L
- pH sustava u vodi otopljenoga $CaCO_3$ u ravnoteži s atmosferom iznosi 8,4.

3.4. Sustav $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

- Voda izložena atmosferi dolazi u karbonatno podzemlje, pri čemu se prekida dodir s CO_2
 - treba odrediti koliko se karbonata može izlužiti otopinom koja prokapljuje.
 - Da bi definirali stanje u kišnici potrebne su:
 - jednačbe ravnoteže za nastale karbonatne vrste,
 - zatim poznavanje parcijalnoga tlaka ugljikova dioksida u atmosferi
 - i jednačba električne neutralnosti:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6,4}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10,3}$$

$$[H_2CO_3] = 10^{-1,5} \cdot p_{CO_2}$$

$$p_{CO_2} = 10^{-3,5} \quad \text{bara}$$

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

$$[H_2CO_3] = 10^{-5} \quad \text{mol/L}$$

- Nakon niza riješenih jednažbi dobije se:

- $[Ca^{2+}] = 10^{-3,85} \text{ mol dm}^{-3} = 5,66 \text{ mg/L}$

- $[H^+] = 10^{-9,9} \text{ mol/L}$

- $[H_2CO_3] = 10^{-7,5} \text{ mol/L}$

- $[HCO_3^-] = 10^{-4,0} \text{ mol dm}^{-3} = 6,1 \text{ mg/L}$

- $[CO_3^{2-}] = 10^{-4,4} \text{ mol dm}^{-3} = 2,4 \text{ mg/L}$

- Količina otopljenoga $CaCO_3$ iznosi 14,14 mg/L

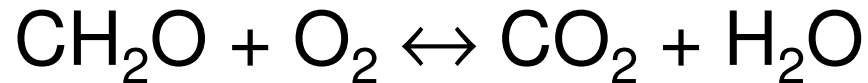
- Te vrijednosti vrlo malo odstupaju od onih koje su izračunane za sustav $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$
- topljivost se povećala samo oko 10 % iznad one u čistoj vodi
- Tako promatrana ovisnost pH talne vode o količini otopljenoga CO_2 (i relativno visok pH u slučaju prekida dodira talne vode s izvorima ugljikova dioksida) upućuje na oprez u promatranju i tumačenju reakcija zone trošenja (*weathering zone*).

Konstante karbonatne ravnoteže (Garells, 1960)

Temperatura /°C	pK ₁	pK ₂
0	6,577	10,625
5	6,517	10,577
15	6,420	10,430
25	6,351	10,329
40	6,296	10,220

3.5. Uvjeti u prirodi za otapanje kalcita i dolomita

- parcijalni tlak CO_2 u nezasićenoj zoni tla može se povisiti do 100 i više puta od parcijalnoga tlaka u atmosferi
- uzrok je oksidacija organske tvari, a ta se reakcija može najjednostavnije prikazati jednačbom:



- gdje CH_2O znači racionalnu formulu organske tvari

Koncentracija karbonata u podzemnoj vodi ovisi o:

- kiselosti otopine (pH)
- parcijalnom tlaku ugljikova dioksida,

pa se određivanjem dvaju parametara može izračunati treći

Tako se iz poznatih i relativno lako mjerljivih parametara pH i sadržaja karbonata u podzemnoj vodi može izračunati parcijalni tlak CO_2 .

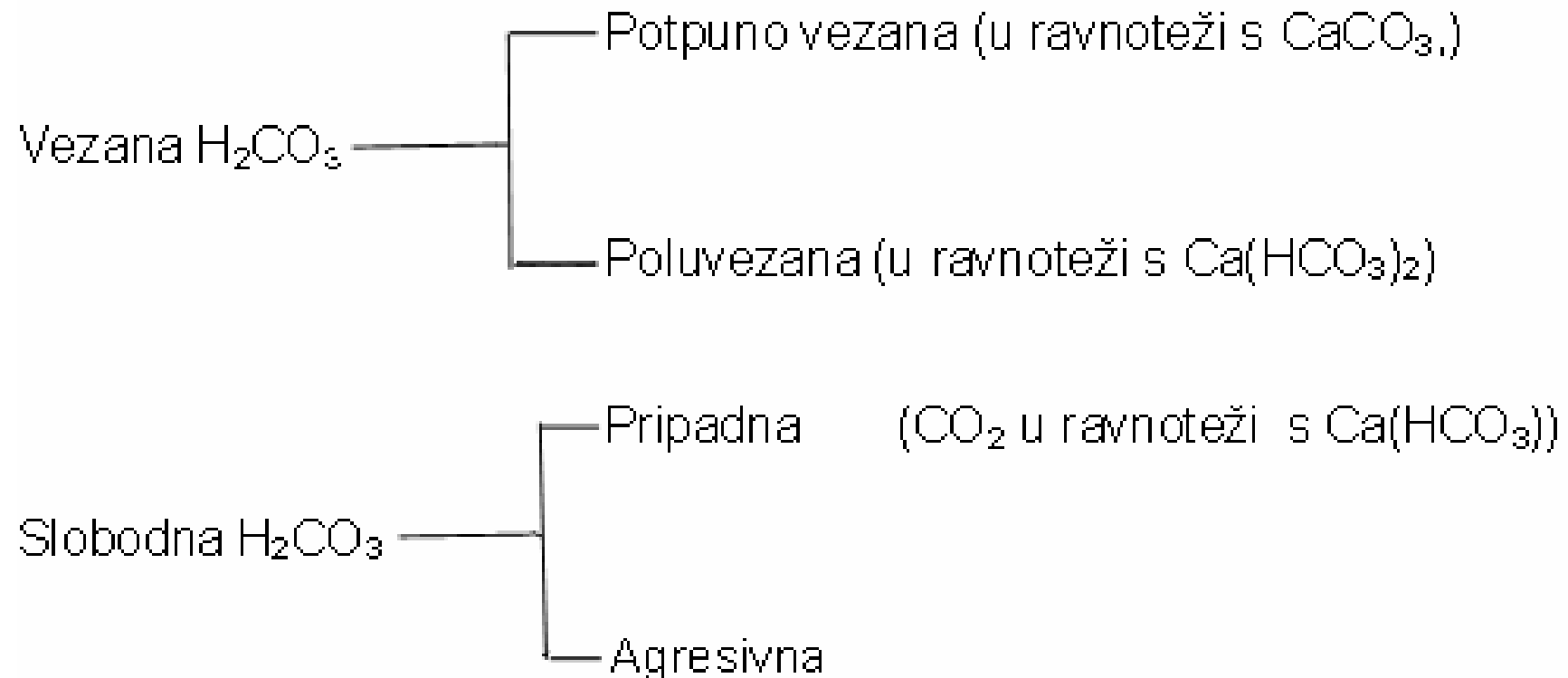
Time se može procijeniti hoće li se pri atmosferskim uvjetima ugljični dioksid oslobađati iz podzemne vode ili će ga ona otapati

Jednadžba za izračunavanje parcijalnoga tlaka CO₂ ima oblik:

$$p_{CO_2} (bar) = \frac{\left(\gamma_{CO_3^{2-}}\right) \cdot \left(10^{-pH}\right)^2 \cdot alkalitet (mgCaCO_3 / L)}{10^{-18,2} \cdot \left(2 + \frac{10^{-pH}}{10^{-10,3}}\right) \cdot \left(5 \cdot 10^4\right)}$$

- gdje je γ_{CO_2} koeficijent aktiviteta CO_3^{2-} iona
- Koeficijent aktiviteta računa se Daviesovom ili Debye-Hückelovom jednažbom.
- Koeficijent aktiviteta je između **0,6 i 1** za podzemne vode koje imaju otopljenih krutih tvari manje od 10 g/L.
- treba razlikovati slučajeve otapanja u otvorenom i zatvorenom sustavu!

Zasićenie kalciievim karbonatom



- ugljična kiselina može u vodi biti u nedisociranom obliku ili disocirana na hidrogenkarbonat i karbonat ion i može otapati kalcijev karbonat
- ravnoteža između u vodi otopljenoga ugljikova dioksida i kalcijeva karbonata ovisi o količini raspoloživoga kalcijeva karbonata i vremenu mogućega kontakta između vode i kalcijeva karbonata

- Postoje dvije kategorije indeksa zasićenja s CaCO_3 .
- Jedan kvalitativni, koji pokazuje ima li voda tendenciju izlučivanja CaCO_3 (kada je voda prezasićena kalcijevim karbonatom) ili ima tendenciju otapanja CaCO_3 (kada je voda nezasićena kalcijevim karbonatom),
- i drugi kvantitativni, koji procjenjuje količinu CaCO_3 koji se može istaložiti iz vode ili u njoj otopiti. Indeks ove druge kategorije daje mnogo više podataka, ali ga je mnogo teže odrediti.

- voda koja je prezasićena s CaCO_3 ne mora ga taložiti ako u njoj ima inhibitora koji sprečavaju taloženje CaCO_3
 - takvi inhibitori taloženja CaCO_3 jesu fosfati, posebno polifosfati, a i neke organske tvari
 - u cjevovodima zbog lokalne korozije metala može doći do lokalnoga povišenja pH, koji uzrokuje taloženje CaCO_3 u vodi inače nezasićenoj s CaCO_3

- Postoji nekoliko indeksa koji upućuju na zasićenje vode s CaCO_3

To su:

- Indeks zasićenja – **IZ** (engl saturation index - SI) - najčešće korišteni indeks
- Relativno zasićenje – RZ (engl. relative saturation - RS, poznat i kao driving force index - DFI)
- Ryznarov indeks (engl. Ryznar index - RI)

Literatura

- 1. Deutsch W.J., (1997): Groundwater Geochemistry, Fundamentals and applications to Contamination, Lewis Publishers, Boca Raton
- 2. Levačić, E., (1977): Osnove geokemije vode, Geotehnički fakultet u Varaždinu, Varaždin.
- 3. Garel, R.M., (1960): Mineral Equilibria at Low Temperature and Pressure, Harper and Brothers Publishers, New York.