

MASARYKOVA UNIVERZITA BRNO

Přírodovědecká fakulta



Dynamika výměny oxidu uhličitého mezi atmosférou a vodou v závislosti na pH vody

Rešerše k bakalářské práci

Vypracovala: Markéta Solanská

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.

Brno 2013

Obsah

1	Úvod	3
2	Uhlík.....	3
3	Globální cyklus uhlíku.....	4
3.1	Rezervoáry uhlíku	7
4	Parametry vod	7
4.1	Teplota.....	7
4.2	pH	7
4.3	Oxidačně-redukční potenciál	9
4.4	Neutralizační kapacita	10
4.5	Konduktivita	12
4.6	Rozpuštěný oxid uhličitý.....	13
4.7	Rovnice karbonátového systému	14
5	Vliv CO ₂ na globální oteplování	16
6	Použitá literatura a zdroje	18

1 Úvod

Rozlišujeme dva hlavní cykly uhlíku – biologický a geochemický. Biologický cyklus je dán fotosyntézou rostlin a dýcháním živočichů. Průměrná doba, za kterou proběhne molekula tímto cyklem, je zhruba dvacet let. Geochemický cyklus je pomalejší a může fungovat díky biologickému cyklu. Biologický cyklus není v rovnováze a existuje z něj výstup. Část vyprodukované biomasy je odnímána do sedimentů a přibližně stejné množství se vrací ve formě CO₂ do atmosféry při procesech diagenese a metamorfózy. Část atmosférického CO₂ se dostane do vody a přemění na karbonáty přecházející do sedimentů, které jsou posléze recyklovány.

Karbonáty vznikly obvykle ze zbytků živých organismů z moří, jsou to převážně vápence a dolomity.

Hydrolýzu karbonátů lze popsat následující rovnicí podle Moldana (1983).



2 Uhlík

Uhlík je čtvrtým nejhojnějším prvkem ve vesmíru. Na zemském povrchu je jeho velká část uložena v karbonátech. Ve vodě se vyskytuje ve formě uhličitanových a hydrogenuhličitanových iontů, které jsou rozpustné. V atmosféře se vyskytuje ve sloučenině CO₂ a je pátým nejhojnějším prvkem. CO₂ je důležitou složkou srážkové vody a je příčinou její kyselosti.

Na Zemi existují tři cykly uhlíku. Nejrychlejší je biologický, který je spjat s fotosyntézou a dýcháním živočichů. Druhý, cyklus organických zbytků, je podstatně pomalejší. Funguje na základě toho, že biologický cyklus není uzavřen. Tento cyklus trvá zhruba dvacet tisíc let. Posledním cyklem je cyklus karbonátový trvající asi 2×10^8 let.

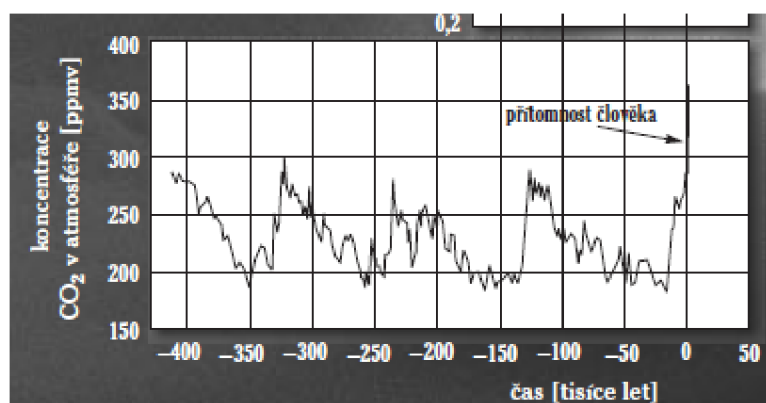
Na růstu obsahu CO₂ v atmosféře se podílí také člověk – spalováním fosilních paliv (organický uhlík je přeměňován na CO₂), odlesňováním, ztrátou živin v zemědělských půdách apod.

Část emitovaného CO_2 je absorbována do světového oceánu. Podle oceánologických modelů je oceán schopen pojmout ročně maximálně 60 % CO_2 vyprodukovaného spalováním.

Důležitou součástí karbonátového cyklu je i vápník. Vápník se vyskytuje v karbonátových sloučeninách – minerálech – kalcitu, aragonitu a dolomitu. Chemický systém, s rovnováhou CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , je nejdůležitějším systémem mořské vody a dalších vod. Vápník se při zvětrávání karbonátových hornin často uvolňuje a vstupuje do vodných roztoků a jeho část přechází následně do sedimentů (Moldan 1983).

3 Globální cyklus uhlíku

Koncentrace uhlíku v atmosféře se za posledních dvě stě let velmi zvýšila.



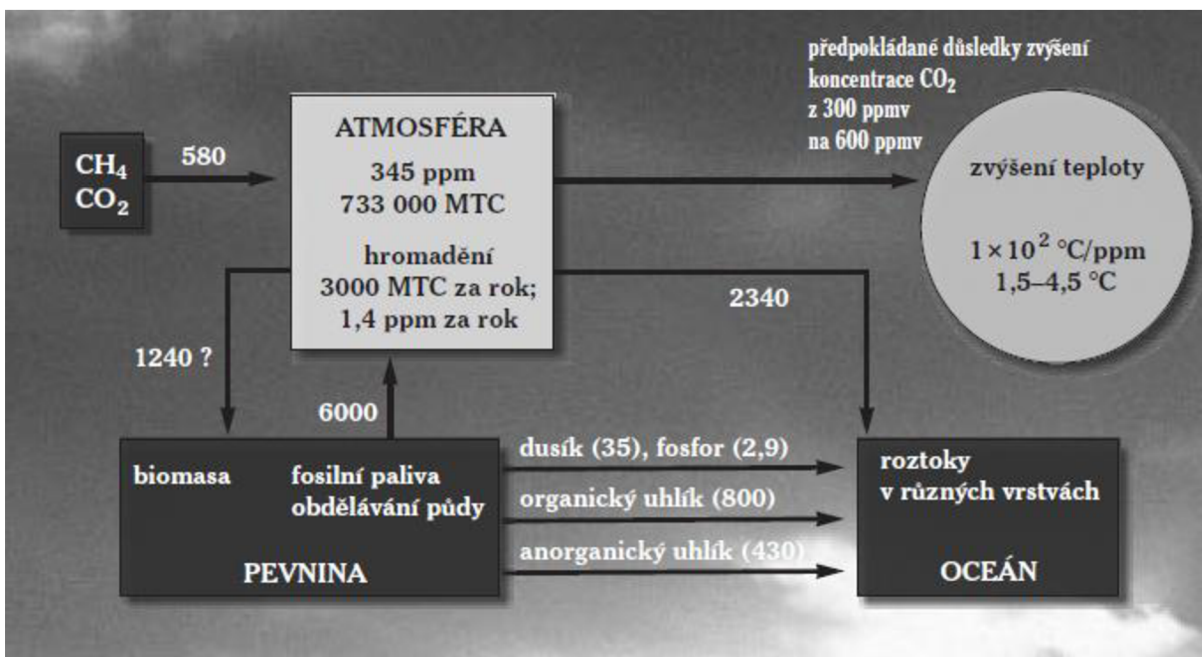
Obr. 1 Změny koncentrace CO_2 v atmosféře za posledních 400 tisíc let (Boháček 2011).

Na světě existují tři rezervoáry uhlíku – atmosféra, světový oceán a pevnina.

Globální cyklus uhlíku je velmi složitý. Je také ovlivněn klimatem a geochemickými pochody. Za nemalý nárůst CO_2 mohou také lidé. Kvůli spalování fosilních paliv nebo také zemědělskému obdělávání půdy – odlesňování – se CO_2 dostává do atmosféry. Místo přirozené spotřeby CO_2 zelenými rostlinami se CO_2 produkuje do vzduchu. Přibližně polovina celkových emisí zůstane v atmosféře, zatímco druhá polovina se dostane do oceánu. Obsah uhlíku v oceánech a v půdách je poměrně nejistý na rozdíl od atmosféry, kde jsou jeho koncentrace celkem přesné.

Mezi atmosférou a oceány se oběma směry vymění asi 90 Gt uhlíku ročně.

Uhlík se rozpouští ve vodě, což vede k vzniku slabé kyseliny, reakce s karbonáty vede k tvorbě bikarbonátů. Schopnost oceánu snižovat koncentraci CO₂ v atmosféře závisí na přísunu kationtů z relativně pomalého zvětvávání hornin. V oceánech výrazně roste koncentrace rozpuštěného CO₂ ve větších hloubkách (nad 300 m). To souvisí s něčím, čemu se říká termo-halinní výměník: CO₂ je rozpustnější v chladných a slaných vodách polárních oblastí. Ty klesají a jsou transportovány „laterálně“ (Boháček 2011).



Obr. 2 Předpokládané důsledky zvýšení koncentrace CO₂ (Boháček 2011).

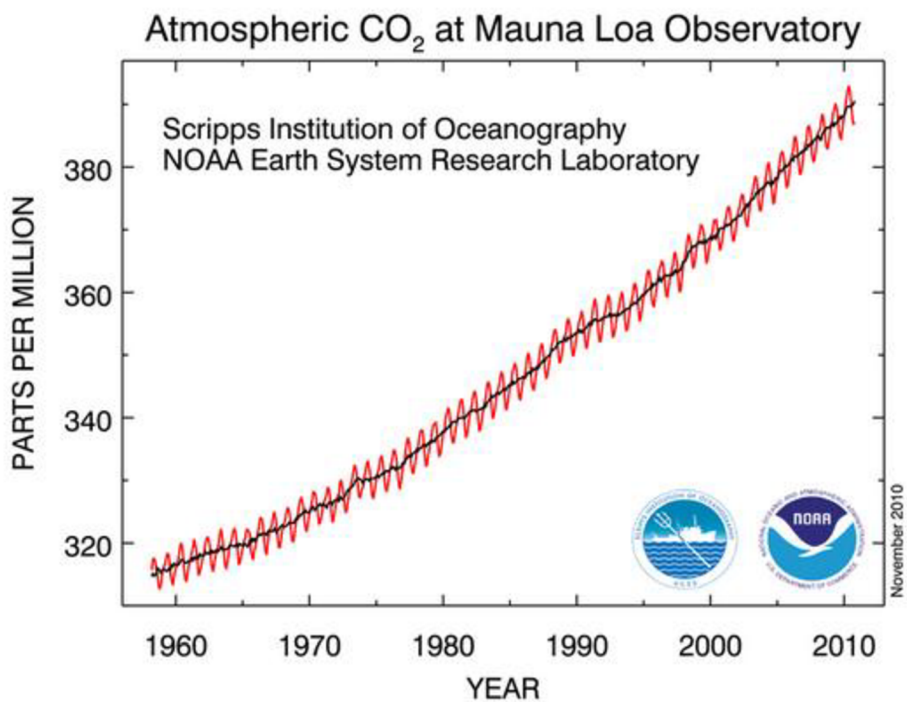
Globální cyklus uhlíku



Legenda
 Jednotky: Petagramy (Pg) = 10^{15} gC
 • Zásobníky: Pg
 • Toky : Pg/rok

© 2007 GLOBE Carbon Cycle

Obr. 3 Globální cyklus uhlíku (Meteocentrum.cz 2013).



Obr. 4 Růst atmosférického CO₂ v závislosti na čase na Mauna Loa (Meteocentrum.cz 2013).

3.1 Rezervoáry uhlíku

- Atmosféra – CO₂, CH₄...
- Hydrosféra – CO₂(aq) a karbonátové látky
- Biosféra – základní stavební částice živých organismů
- Litosféra – uhlí, ropa, zemní plyn, vápencové horniny

Nejvíce uhlíku je uloženo v pevninských a oceánských sedimentech.

4 Parametry vod

V následující kapitole jsou probrány hlavní parametry přírodních vod, které určují rozpouštění oxidu uhličitého ve vodě a které jsou naopak rozpouštěním oxidu uhličitého ve vodě významně ovlivňovány.

4.1 Teplota

Teplota výrazně ovlivňuje vlastnosti vody především u povrchových vod. Její hodnota je důležitá při výpočtech chemických rovnováh ve vodách. S rostoucí teplotou se snižuje obsah plynů ve vodě (Pitter 1999).

4.2 pH

Hodnota pH ve vodách je velmi důležitá veličina. Společně s oxidačně-redukčním potenciálem ovlivňují reakce ve vodách. Umožňuje rozlišit jednotlivé formy výskytu některých prvků ve vodách, je jedním z hledisek pro posuzování agresivity vody a ovlivňuje účinnost většiny chemických, fyzikálně chemických a biologických procesů používaných při úpravě a čištění

vod (koagulaci, sorpci, srážení, oxidaci, redukci, hydrolýzu, nitrifikaci, denitrifikaci, aerobní a anaerobní biologický rozklad aj.).

Pokud bereme v potaz uzavřený karbonátový systém vůči atmosféře, pH destilované vody je 7. Tato hodnota platí při teplotě 25 °C. Roste-li teplota, pH klesá, zatímco při poklesu teploty pH roste (např. při 100 °C bude hodnota pH důsledkem změny iontového součinu vody 6,1). V přírodních vodách se hodnota pH pohybuje mezi 4,5 až 9,5 a bývá dána karbonátovou rovnováhou. Pokud je pH vyšší nebo nižší než zmíněné rozmezí, je to způsobeno např. huminovými látkami, volnými organickými a anorganickými kyselinami, kationty Fe aj.

Tab. 1 Příklady hodnot pH některých druhů vod. Upraveno podle Pittera (1999).

Druh vody	Rozmezí hodnot pH
Pitné vody ČR 1994	4,0 – 9,0
Vltava (Pěkná) 1994/95	6,7 – 8,3
Labe (Hřensko) 1994	7,0 – 8,1
Černé jezero 1980-1989	4,5 – 4,63
Vodárenská nádrž Želivka	6,8 – 8,3
Mořská voda	7,5 – 8,5
Splaškové vody	7,0 – 8,0
Důlní vody (těžba hnědého uhlí)	2,5 – 6,0
Důlní vody (těžba sulfidických rud)	2,5 – 3,5

Neznečištěná voda pocházející ze srážek má hodnotu pH mezi 5 a 6. pH neznečištěných povrchových vod bývá zpravidla od 6 do 8,5. Pokud je ovšem voda acidifikovaná, je tato hodnota nižší. Vlivem fotosyntézy může být pH naopak vyšší. Rozmezí pro prosté vody nebo pro minerální vody je 5,5 až 7,5.

Jak už bylo zmíněno výše, hodnota pH není vždy konstantní a ovlivňují ji různé pochody ve vodách.

Hodnotu pH zvyšuje:

- redukce železa a manganu
- redukce síranu
- zvětrávání hlinitokřemičitanů
- denitrifikace
- fotosyntéza
- adsorpce aniontů na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech

Hodnotu pH snižuje:

- hydrolýza iontů kovů
- oxidace železa a manganu
- oxidace sulfidů a sulfidických rud
- nitrifikace
- vylučování uhličitánů
- chlorace vody
- respirace (disimilace, aerobní biologický rozklad)
- melanogeneze (anaerobní biologický rozklad)
- adsorpce kationtů na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech (Pitter 1999).

4.3 Oxidačně-redukční potenciál

Oxidačně-redukční potenciál nebo-li redox potenciál přírodních vod je obvykle dán koncentrací rozpuštěného kyslíku. Pokud je kyslíku v systému málo, zastupují jej jiné oxidačně-redukční systémy např. CH_4 nebo CO_2 . Redox potenciál v přírodních a užitkových vodách bývá od -500 mV do 500 mV.

Oxidačně-redukční potenciál slouží k výpočtu poměrného zastoupení jednotlivých oxidačních stupňů daného prvku ve vodě nebo naopak k jeho odhadu z chemického složení vod. Hodnotu

redox potenciálu ovlivňuje několik faktorů např. hodnota pH nebo rychlost reakcí (Pitter 1999).

4.4 Neutralizační kapacita

Neutralizační kapacita je schopnost vody vázat vodíkové nebo hydroxidové ionty.

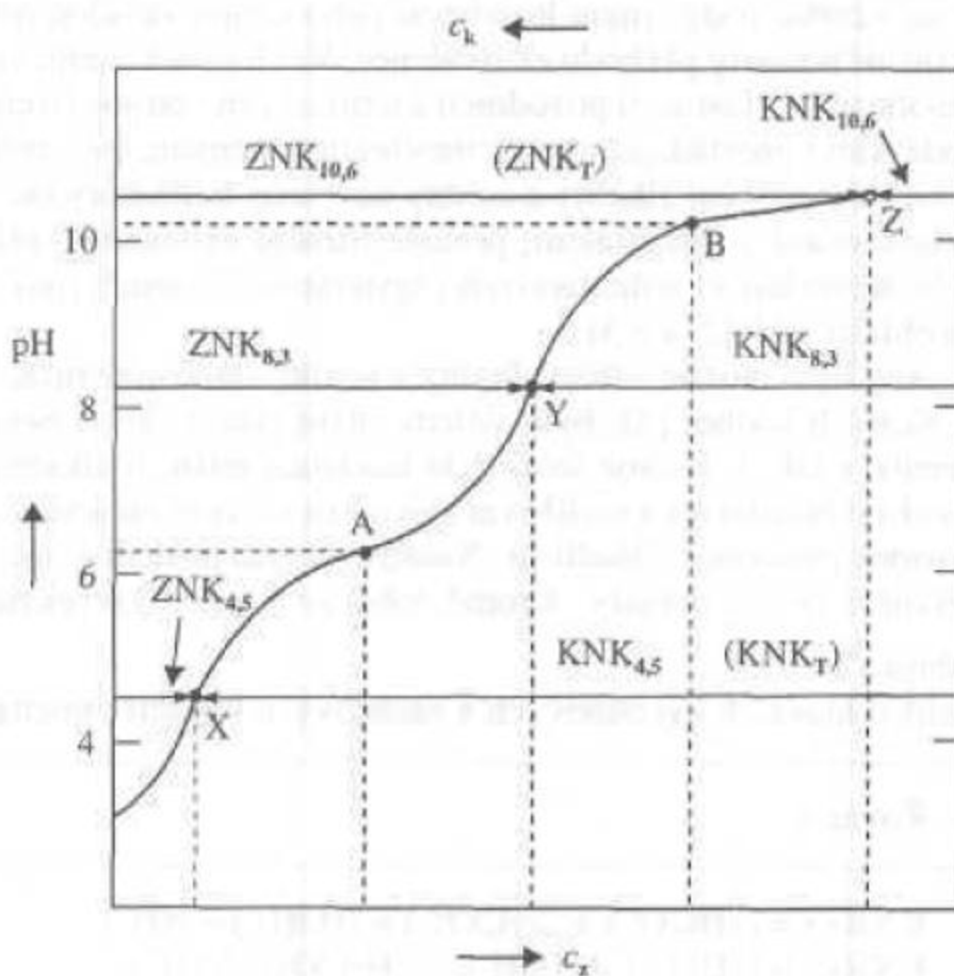
NK se zjišťuje titrací buďto kyselinou nebo zásadou do bodu ekvivalence. Nejčastěji se udávají hodnoty bodů ekvivalence 4,5 a 8,3. Tyto hodnoty nejsou vždy stejné, záleží na obsahu oxidu uhličitého v systému.

Neutralizační kapacita je integrálem tlumivé kapacity v daném rozmezí hodnot pH. U přírodních a užitkových vod lze KNK resp. ZNK definovat na základě protonových bilancí

obsahující složky uhličitanového systému (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^-) a případně další akceptory resp. donory protonů, např. jiné slabé kyseliny nebo zásady (ionty kovů a jejich hydroxokomplexy, huminové látky, amoniakální dusík, fosforečnany, křemičitany).

Indexy u zkratk, např. $\text{KNK}_{4,5}$, znamenají hodnotu pH, do které provádí titrace. Tato hodnotu může mít buď analytické, nebo technologické hledisko. Analytický význam je pH bodu ekvivalence a technologický je spotřeba reakčního činidla.

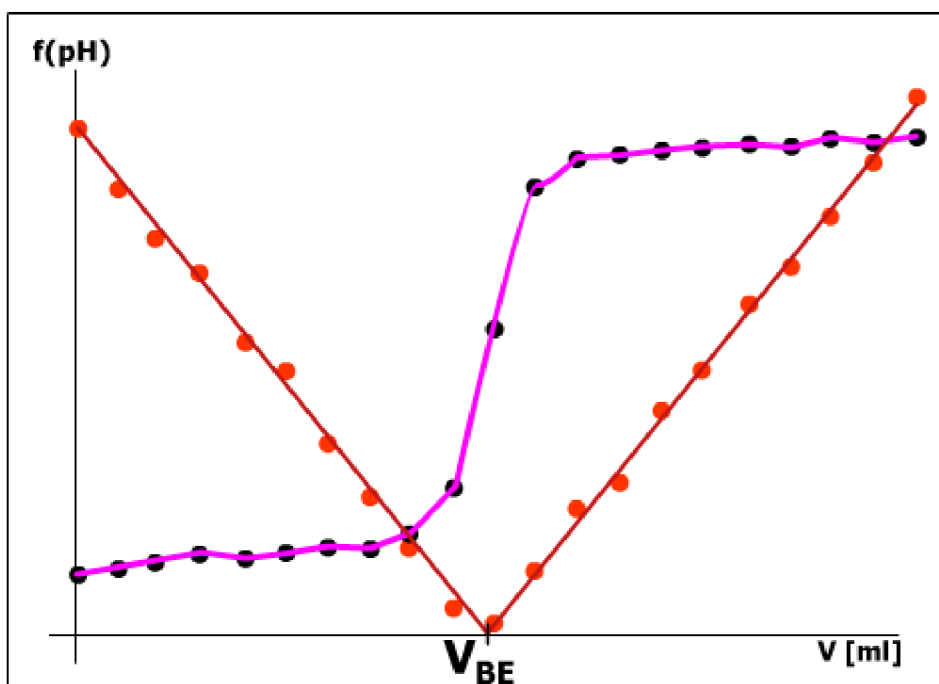
U uhličitanového systému se KNK stanovuje zejména do bodů ekvivalence, tedy do hodnot 4,5 a 8,3 (Pitter 1999).



Obr. 5 Křivka uhličitánového systému (Pitter 1999).

Při pohledu na křivku uhličitánového systému je vidět, že $KNK_{4,5}$ je celková kyselinová kapacita uhličitánového systému a $KNK_{10,6}$ je celková zásadová kapacita. Tyto hodnoty však závisí na obsahu celkového oxidu uhličitého ve vodě. U vod s nízkým obsahem CO_2 je potřeba stanovit bod ekvivalence pomocí Granovy metody. Exponenty jsou pak vyšší než 4,5.

Tato metoda je výhodná, protože není potřeba provádět mnoho měření s hodnotami okolo bodu ekvivalence. Proveďte se matematická transformace pro body před bodem ekvivalence a vynese se do grafu. To stejné se provede pro body za bodem ekvivalence a opět se vynese do grafu v závislosti na objemu titračního činidla. Výsledkem jsou dvě přímky, na jejichž průsečíku se nachází bod ekvivalence (Pitter 1999).



Obr. 6 Granova metoda (Jančář 2007).

4.5 Konduktivita

Značka konduktivity je κ a jednotkou je S m^{-1} .

Elektrolytická konduktivita, která se v rozbořech vody označuje obvykle jen jako konduktivita, je míra koncentrace ionizovatelných anorganických a organických součástí vody.

Jedná se o lineární koncentraci iontů ve zředěných roztocích. Konduktivita je převrácenou hodnotou odporu roztoku v ohmech, obsaženého mezi dvěma elektrodami o ploše 1 m^2 , které jsou od sebe vzdáleny 1 m . Konduktivita závisí na koncentraci iontů, jejich nábojovém čísle, pohyblivosti a teplotě. Teplota je v tomto případě důležitá, protože její $1 \text{ }^\circ\text{C}$ ovlivňuje pokles nebo vrůst konduktivity o cca 2% .

Průměrná konduktivita řeky Vltavy v Hluboké je $16,8 \text{ mS m}^{-1}$.

Při pH menším než 6 a větším než 9 naměříme výrazné odchylky, protože při tomto pH dochází k velkému pohybu H^+ a OH^- (Pitter 1999).

4.6 Rozpuštěný oxid uhličitý

Nejdůležitějším protolytickým systémem v přírodních a užitkových vodách je uhličitanový systém ($\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$), který významně ovlivňuje složení a vlastnosti vod (hodnotu pH, neutralizační a tlumivou kapacitu, agresivitu, inkrustační účinky) a také všechny procesy jejich chemické nebo fyzikálně-chemické úpravy (koagulaci, adsorpci, odkyselování, odmanganování, odželezování, stabilizaci aj.) (Pitter 1999).

Existují dva typy karbonátových systémů – otevřený a uzavřený. Otevřený systém je přístupný atmosféře. Koncentrace CO_2 závisí na jeho parciálním tlaku v atmosféře a jeho množství se mění. V uzavřeném karbonátovém systému koncentrace CO_2 zůstává stejná.

Původ oxidu uhličitého ve vodě může být atmosférický, hlubinný nebo biogenní.

Za zvýšenou koncentraci CO_2 ve vodách může z menší části znečištěné ovzduší okolo větších měst a továren. Daleko větší koncentrace oxidu uhličitého, který se dostává do vody, se vyskytuje v půdní atmosféře ($> 100\times$ větší množství). Takovýto CO_2 je hlubinného nebo biogenního původu. Hlubinný CO_2 pochází např. z magmatu a biogenní vzniká rozkladem organických látek za i bez přístupu molekul O_2 (Pitter 1999).

Oxid uhličitý se může vyskytovat v několika formách:

- **Hydrogenuhličitanové iony** (HCO_3^-) – vznikají důsledkem chemických reakcí, jako je např. reakce karbonátových minerálů s CO_2 , dále vznikají odkyselováním H_2O nebo zvětráváním hlinitokřemičitanů
- **Uhličitanové iony** (CO_3^{2-}) – v přírodních vodách se ve větším množství vyskytují v kyselých vodách při pH vyšším jak 8,3 (např. v eutrofizovaných vodách – vody s vysokým obsahem živin, dusíku a fosforu, to způsobuje nadměrný růst rostlin a narušení přirozené rovnováhy ve vodách, CO_2 v takovéto formě je prakticky nedostupný pro vodní živočichy

Hydrogenuhličitanové a uhličitanové iony jsou označovány jako vázaný oxid uhličitý.

Oxid uhličitý rozpuštěný ve vodě se v hydrochemii nazývá volný oxid uhličitý a často se pro něj používá symbol H_2CO_3^* . CO_2 je rozpuštěn ve vodě převážně v molekulární formě jako volně hydratované molekuly, označované obvykle jako $\text{CO}_2(\text{aq})$.

Volný oxid uhličitý lze charakterizovat touto rovnicí podle Pittera (1999).



4.7 Rovnice karbonátového systému

- Reakce s vodou



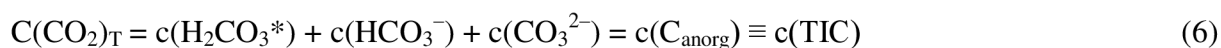
- Disociace kyseliny



- Druhá disociace



Součet hydrogenuhlíčanů, uhličitanů a volného CO_2 se označuje jako veškerý oxid uhličitý a je charakterizován rovnicí:



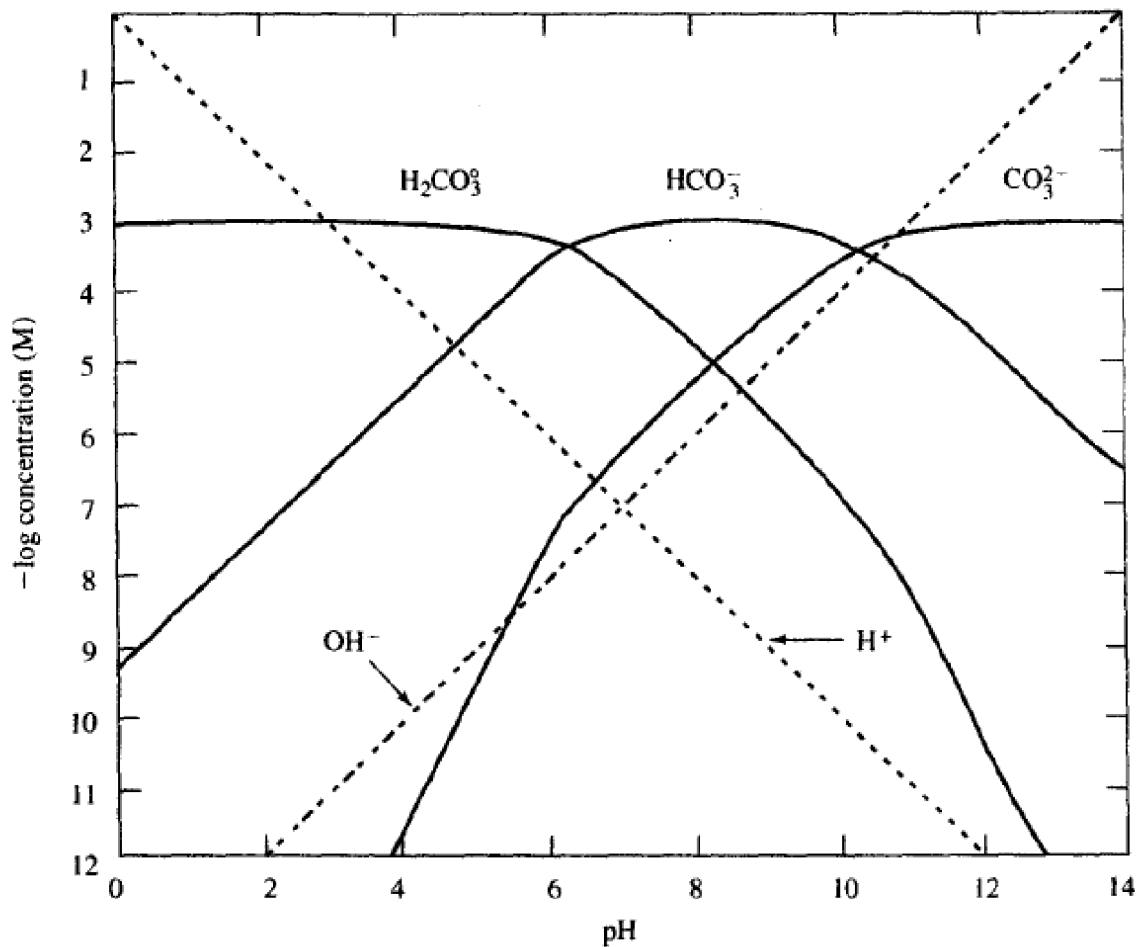
TIC = Total Inorganic Carbon

Množství veškerého CO_2 lze zjistit z KNK (kyselinová neutralizační kapacita) a ZNK (zásadová neutralizační kapacita). Koncentraci CO_3^{2-} lze podle těchto kapacit zjistit pouze při pH vyšším než 8,3. Při nižším pH je tato koncentrace stanovitelná jen pomocí výpočtů.

Rovnováha mezi H_2CO_3^* a HCO_3^- nastává při pH 6,35. Při pH 10,33 je dosaženo rovnováhy mezi HCO_3^- a CO_3^{2-} .

Volný oxid uhličitý se vyskytuje ve vodách s hodnotu pH pod 8,3. V povrchových vodách je jeho koncentrace desítky až jednotky mg l^{-1} .

Hydrogenuhlíčitany jsou běžnou součástí vod. Uhlíčitany se ve vodách vyskytují zřídka. Hydrogenuhlíčitany i uhlíčitany mohou existovat i ve formě iontových asociátů (např. $[\text{CaHCO}_3]^+$ nebo $[\text{CaCO}_3(\text{aq})]^\circ$) (Pitter 1999).



Obr. 6 Distribuční diagram karbonátů, závislost na pH (Langmuir 1997).

Oxid uhličitý je velmi dobře rozpustný ve vodě, snadno podléhá disociaci. Snižování koncentrace CO_2 ve vodě může probíhat několika způsoby – důsledkem fotosyntézy, srážením minerálů nebo přesunem CO_2 do atmosféry.

Důležitá hodnota pro zjištění obsahu oxidu uhličitého ve vodách je parciální tlak CO_2 . Hodnotu parciálního tlaku CO_2 získáme vypočítáním rovnice:

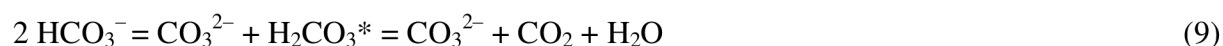
$$p(\text{CO}_2) = p_r(\text{CO}_2)p^0 \quad (7)$$

p^0 je tlak 101325 Pa

Dále můžeme koncentraci oxidu uhličitého vypočítat, pokud známe hodnotu pH a obsah hydrogenuhličitanů, podle následující rovnice:

$$\log c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \log c(\text{HCO}_3^-) + \log \gamma(\text{HCO}_3^-) - \text{pH} - \log K_1 \quad (8)$$

Hydrogenuhličitanů se při zvyšování teploty vody postupně začínají rozkládat:



Z vody uniká oxid uhličitý a vznikající uhličitanů reagují s kovy, především s vápníkem, za vzniku CaCO_3 (Pitter 1999).

5 Vliv CO_2 na globální oteplování

Během posledních sto let vzrostla teplota na Zemi o $0,74^\circ \text{C}$. Obsah oxidu uhličitého v atmosféře za posledních 150 let vzrostl z 290 ppm na 380 ppm. Skleníkový efekt je způsoben oxidem uhličitým. Vlivem těchto faktů vznikla hypotéza, že za globální oteplování je zodpovědný člověk. Existují ale i další faktory, které se na globálním oteplování více či méně podílejí. Např. Milankovičovy cykly, sluneční aktivita, termohalinová cirkulace, kontinentální drift, vegetační kryt aj. (Kutílek 2012).

Podle Zemánka (2009) bychom měli zapomenout na globální oteplování a spíše se připravit na další dobu ledovou, protože Země se bude rychle ochlazovat. Vliv oxidu uhličitého na glo-

bální oteplování je zanedbatelný a je dobře, že se jeho koncentrace v atmosféře zvyšuje – CO₂ je totiž důležitý pro zvýšení produkce v zemědělství.

Sluneční aktivita klesá. Na Slunci se objevuje stále méně slunečních skvrn, které jsou znakem sluneční aktivity. Čím více slunečních skvrn, tím více je Slunce aktivní.

V letech 1638 – 1715 nastalo období zvané Maunderovo minimum. V tomto období se snížila sluneční aktivita a nedošlo k pravidelnému cyklu skvrn. Následkem toho se globální klima ochladilo.

Sluneční aktivita ovlivňuje změny klimatu, ale není hlavní příčinou (Meteocentrum.cz 2013).

V současné době obsah oxidu uhličitého nenarušuje lidské zdraví ani přírodní prostředí. Čím vyšší koncentrace CO₂, tím více se snižuje jeho schopnost oteplovat planetu. Takových koncentrací zatím ale nedosahuje a jak už bylo zmíněno, na globálním oteplování se podílí více faktorů. (Meteocentrum.cz 2013).

6 Použitá literatura a zdroje

Boháček, I. (2001): Globální cyklus uhlíku. – On-line:

http://www.vesmir.cz/files/file/name/2001_003:pdf, dne 16. 2. 2013

GLOBE Carbon Cycle (2007): Globální cyklus uhlíku. – On-line:

<http://www.meteocentrum.cz/zmeny-klimatu/sklenikovy-efekt-kolobeh-uhliku.php>, dne 16. 2. 2013

Holoubek, I. (2013): Biogeochemické cykly. - On-line:

http://is.muni.cz/el/1431/podzim2011/C4300/CHZP_I_06_Biogeochemicke_cykly.pdf, dne 16. 2. 2013

Jančář, L. (2007): Granova metoda. - On-line:

<http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/pedf/js10/chemie/web/pages/gran.html>, dne 16. 2. 2013

Kutílek, M. (2012): Klima v holocénu proti skleníkové hypotéze. – On-line:

<http://www.vesmir.cz/clanek/klima-v-holocenu-proti-sklenikove-hypoteze>, dne 24. 8. 2013

Langmuir, D. (1997): Aqueous Environmental Geochemistry. – Prentice Hall Inc. Upper Saddle River, N.J. 600 s.

Meteocentrum (2013): Oxid uhličitý – sloučenina 21.století? - On-line:

<http://www.meteocentrum.cz/zmeny-klimatu/sklenikovy-efekt-co2.php>, dne 24. 8. 2013

Meteocentrum (2013): Sluneční aktivita – podceňovaný faktor v klimatické změně? –

On-line: <http://www.meteocentrum.cz/zmeny-klimatu/slunecni-aktivita.php>, dne 24. 8. 2013

Moldan, B. (1983): Koloběh hmoty v přírodě. – Academia. Praha. 172 s.

Pitter, P. (1999): Hydrochemie. – VŠCHT. Praha. 568 s.

Zemánek, J. (2009): Zapomeňte na globální oteplování, možná přichází další malá doba ledová. – On-line: <http://www.euroekonom.cz/analyzy-clanky.php?type=jz-globalni-oteplovani-ochlazovani>, dne 24. 8. 2013