

# 2장

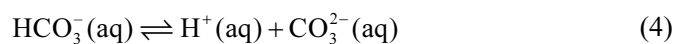
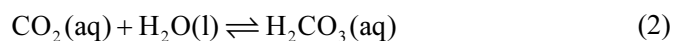
## 해양 이산화탄소의 수용액 화학

### 1. 머리말

이 장에서는 이 지침서 전체에 일관성 있는 과학적 토대를 제공하려는 목적으로 해양 이산화탄소 화학의 전반을 다루었다. 이어지는 절들에서는 수용액 화학을 이해하는데 요구되는 열역학적 틀에 대해 상세히 다루었다. 한편 현장이나 실험실에서 얻은 결과를 해석하는데 필요한 열역학적 자료들은 5장에서 제시하였다.

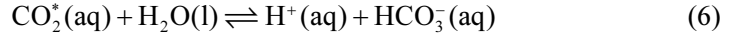
### 2. 수용액 안에서 일어나는 화학반응들

이산화탄소가 물에 용해될 때 일어나는 화학반응은 아래와 같은 일련의 평형식으로 제시된다.



(g), (l), (aq)는 화학종의 상을 표시하는 것으로서 각기 기체, 액체, 수용액 상태임을 나타낸다. 화학분석으로는  $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 를 구분하기 어렵다. 통상  $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 를 합쳐서 가상적인 화학종  $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ 로 나타낸다 (교과서에 따라  $\text{CO}_2^*(\text{aq})$  대신  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ 로 쓰기도 함역자주).

새 화학종을 써서 식 (1), (2)와 (3)을 다시 쓰면 다음과 같다.



여러 화학종 사이의 평형 관계를 식으로 표현하자면 아래와 같다.

$$K_0 = [\text{CO}_2^*] / f(\text{CO}_2) \quad (7)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2^*] \quad (8)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (9)$$

위 식들에서  $f(\text{CO}_2)$ 는 기체상 이산화탄소의 fugacity 이고, 꺾음 괄호는 그 안에 쓰인 특정 화학종의 총 정량적 농도<sup>1</sup>를 나타낸다. 이들 평형상수는 용액 (즉, 해수)의 온도, 압력, 염분의 함수이며 여러 연구들에서 측정되었다 (5 장 참조).

### 3. Fugacity

이산화탄소의 fugacity는 몰 분율(mole fraction)에 총압력을 곱한 분압-  $x(\text{CO}_2) \cdot p$  과 같은 것이 아니라 기체상일 때의 비이상적 거동을 고려한 것이다. 이산화탄소와 같은 기체의 fugacity 는 알려진 상태방정식으로 결정할 수 있다.

$$f(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot p \cdot \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^p (V(\text{CO}_2) - RT / p') dp'\right) \quad (10)$$

이산화탄소와 같은 실제 기체의 상태방정식은 단독으로 있던 혼합물로 있던 비리알(virial) 방정식으로 표현 가능하다.

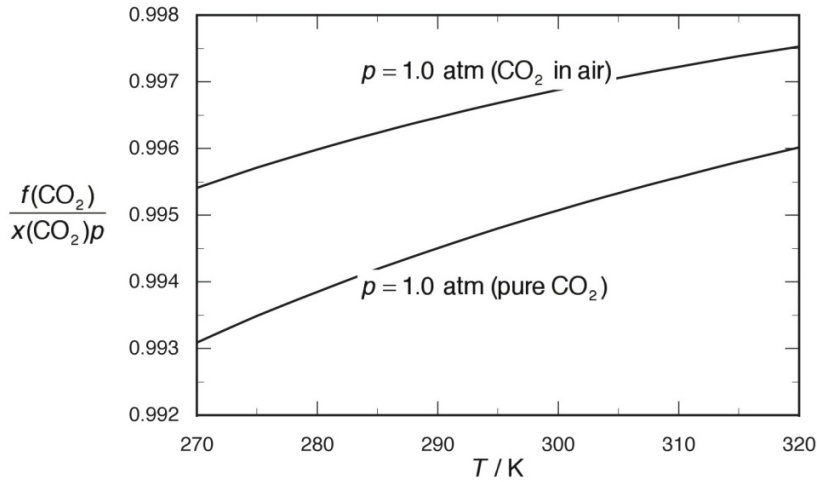
$$\frac{p V(\text{CO}_2)}{RT} = 1 + \frac{B(x, T)}{V(\text{CO}_2)} + \frac{C(x, T)}{V(\text{CO}_2)^2} + \dots \quad (11)$$

2 차항부터 삭제시킨 위 식은 몇 기압에 이르기까지 압력-부피-온도 특성을 나타내는데 대체로 적절하다 (Dymond and Smith, 1980).

통계역학은 비리알 계수  $B(x, T)$ ,  $C(x, T)$  등등이 기체상에서 짝들간의 상호작용을 연계시키는 것으로 알려졌다 (Guggenheim, 1967). 이런 성질은 특정 혼합기체, 이를테면 대기 중의 이산화탄소에 대한  $B(x, T)$ 를 두 기체 혼합물의 측정이나 고려 대상 기체의 분자간 위치에너지 함수 모델로 구하는 데 쓰일 수 있다. fugacity 계수

<sup>1</sup> 엄격하게는 식 (7)과 (9)에는 농도가 아니라 활동도가 쓰여야 한다. 하지만 바탕 매질에 소량으로 들어 있는 반응물의 활동도 계수는 대체로 일정하기 때문에 이런 표현도 유효하며 이 경우 활동도 계수는 해수를 매질로 하는 “이온상 매질”에 대응하는 평형상수가 된다.

(분압에 대한 fugacity 의 비율)의 크기는 온도와 기체상 조성 이 두 가지 모두의 함수이다 (그림 1).



**그림2-1** 온도에 따른 fugacity의 변동성: 1기압인 순수한 이산화탄소와  $x(\text{CO}_2) = 350 \times 10^{-6}$  인 대기(이 지침서의 SOP 24에 기술된 절차에 따라 계산된 것임)에 대한 것임.

## 4. 이산화탄소계의 분석 인자들

운이 나쁘게도 용액 내의 이산화탄소계를 이루는 각 화학종을 직접 잴 수 없다. 하지만 측정이 가능한 네 가지 매개인자가 있다. 이들과 부차적인 정보를 함께 써서 해수 안에서 이산화탄소계를 완벽하게 기술할 수 있다. 이들 매개인자를 각각 구하는 방법은 4장에 상세하게 기재되어 있다.

### 4.1 총용존무기탄소

해수 시료에 들어 있는 총용존무기탄소:

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

는 시료에 산을 첨가해서 발생시킨  $\text{CO}_2$  기체를 추출시켜 양을 잴으로써 직접 측정할 수 있다.

## 4.2 총알칼리도

해수 시료의 총알칼리도는 수소 이온의 질량보존 상태로 표현된다. 이것은 Dickson (1981)에 의해 "... 시료 1 kg 안에 들어있는 양성자 수용체(25°C에서 이온세기 0 인 용액에서 산의 해리상수  $K \leq 10^{-4.5}$  인 약산의 짝염기들)보다 더 들어 있는 양성자 수용체의 양을 이에 상응하는 수소이온의 몰 수로 표현한 것"으로 확정되어 있다. 따라서,

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (13)$$

식에서 ...은 미확인 또는 아주 적은 양이어서 무시해도 될만한 별로 중요하지 않은 부차적인 산이나 염기를 나타낸다.  $[\text{H}^+]$ 는 수소 이온의 자유이온농도이다 - 식 (15)참조.

## 4.3 해수 시료와 평형을 이루었을 때 CO<sub>2</sub>의 fugacity

이 측정에는 특정 온도와 압력에서 해수와 평형을 이루고 있는 기체상이 요구된다. 이 때 CO<sub>2</sub>의 농도는 기체상에서 측정하고 이에 해당하는 그 온도에서의  $f(\text{CO}_2)$ 는 식 (10)으로 추정한다.

## 4.4 총수소이온 농도

해수의 수소이온농도는 통상 pH 로 보고한다.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (14)$$

비록 총수소이온농도의 개념이 다소 혼란스럽기는 하지만<sup>2</sup> 해수에서 정확한 해리상수를 필요로 한다 (Dickson, 1990). 총수소이온 농도는 정의되기를

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_F \cdot (1 + S_T / K_S) \quad (15)$$

$[\text{H}^+]_F$  는 수소 이온의 자유이온농도,  $S_T$  는 총황산염이온 농도( $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$ ) 그리고  $K_S$  는  $\text{HSO}_4^-$ 의 해리상수이다. pH 의 값이 4 이상일 때 식 (15)는 다음과 같이 간략화 된다.

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] \quad (16)$$

<sup>2</sup> 해수에 쓰이는 여러 종류의 pH 척도에 대해 심도 있게 토론한 것으로 Dickson (1984, 1993)참조.

해수의 산-염기 화학을 기술하는데 필요한 여러 가지 평형상수들은 실험실에서 측정되었다 (5 장의 권장 상수들 참조). 탄소 인자들을 알아내는 것 말고도 해수의 이산화탄소를 온전히 기술하려면 이산화탄소 이외의 여러 가지 산과 염기의 총농도가 필요하다. 보존적인 성분들, 예컨대 borate, sulfate, fluoride 의 총농도는 염분에서 추정된다. phosphate, silicate, ammonia 와 hydrogen sulfide 와 같은 비보존성 성분들은 직접 재야 하지만 대부분의 경우에는 “기준값(reference)” 농도면 충분하다. 해수의 화학조성이 비교적 일정하기 때문에 네 가지 측정되는 탄소 매개인자 가운데 단지 두 가지와 평형상수들, 온도와 압력과 염분만 가지면 전체 체계를 완전하게 살펴 볼 수 있다 (Park (1969), Skirrow (1975), 그리고 이 장의 별첨 참조).

이러한 시도는 현재 해수에 들어 있을 법한 모든 산, 염기 화학종의 성질과 총량, 그리고 열역학적 특성을 완벽하게 파악하고 있다는 가정을 전제로 한다. 현재로서는 이산화탄소계를 가능할 때마다 과도하게 측정하는 것이 즉, 시료에 대해 둘 이상 매개변수를 재보도록 하고 중복된 것을 가지고 해수의 산-염기 열역학 특성에 대해 이해한 것과 합치하는지를 확인해 보는 것이 좋다고 판단된다.

## 5. 참고문헌

- Dickson, A.G. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.* **28A**: 609–623.
- Dickson, A.G. 1984. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**: 2299–2308.
- Dickson, A.G. 1990. Standard potential of the reaction:  $\text{AgCl(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$ , and the standard acidity constant of the ion  $\text{HSO}_4^-$  in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **22**: 113–127.
- Dickson, A.G. 1993. The measurement of sea water pH. *Mar. Chem.* **44**: 131–142.
- Dymond, J.H. and Smith, E.B. 1980. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures: A Critical Compilation. Clarendon Press, 518 pp.
- Guggenheim, E.A. 1967. Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, 5th edition, North-Holland, 390 pp.
- Park, K. 1969. Oceanic  $\text{CO}_2$  system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnol. Oceanogr.* **14**: 179–186.
- Skirrow, G. 1975. The dissolved gases—carbon dioxide. *In: Chemical Oceanography, Vol. 2. Edited by J.P. Riley and G. Skirrow, Academic Press, London, pp. 1–192.*

## 별첨

### 해수의 CO<sub>2</sub> 체계를 기술하는 방정식들

이론상 특정 온도와 압력의 해수 시료의 이산화탄소계는 다음 정보를 알고 있는 경우에는 완벽하게 기술이 가능하다<sup>3</sup>.

- 이산화탄소의 해수에 대한 용해도 상수  $K_0$
- 용액에 들어 있는 각 산-염기 쌍의 평형상수
- 비 탄산 산-염기 쌍들의 총 농도
- 네 가지 CO<sub>2</sub> 매개 인자:  $C_T, A_T, f(\text{CO}_2), [\text{H}^+]$

실험에 어떤 변수를 선택하는 것이 적절한가는 연구 대상 문제의 본질과 연구자의 재량에 달려있다. 비록 CO<sub>2</sub> 인자들끼리 상호 선형 관계를 가지기는 하지만 orthogonal 하지는 않다. 일부 짝의 경우에는 측정된 자료를 가지고 나머지 매개인자를 도출하는데 정확도가 제한된다. 이들 오류는 여기에 제시한 식을 따라 전파되며 점차 커진다. 이러한 오류들은 여러 평형상수를 포함한 모든 실험으로 구한 정보에서 비롯된다. 결과적으로 다른 측정값에서 계산해 내기 보다는 4 장에 기술한 방법들 가운데 한 가지로 직접 측정하는 편이 좋다고 하겠다.

동일한 해수 시료에 대해 CO<sub>2</sub> 관련 인자를 셋 이상 측정하였을 경우에는 가능한 짝들로부터 나머지 인자를 중복해서 산출 할 수 있으며, 따라서 이를 통해 이산화탄소계에 대한 우리의 이해가 내부적으로 일치하는지를 점검할 수 있다. 다시 한번 이 경우에 온갖 종류의 오류를 고려하는 것이 필요하다. 다른 한편으로는 탄산의 해리상수 가운데 한 두 개를 쓰지 않고 이산화탄소계를 기술할 수도 있다. 그런 가능성을 구현시키는 방정식들을 여기에서 유도하였다.

<sup>3</sup> 해수의 산-염기 화학을 표현하는 평형식의 차수(rank)는, 즉 선형독립변수의 개수, 독립적인 질량 보존식의 수와 고려 대상인 산-염기 쌍의 수 (해리상수의 개수)의 합과 같다.

표 2-1 해수의 산-염기계에 대한 방정식들

질량 보존식<sup>4</sup>

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (17)$$

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \end{aligned} \quad (18)$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad (19)$$

$$S_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (20)$$

$$F_T = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad (21)$$

$$P_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (22)$$

$$Si_T = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \quad (23)$$

$$NH_{3T} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (24)$$

$$H_2S_T = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] \quad (25)$$

## 평형 상수

$$K_0 = [\text{CO}_2^*]/f(\text{CO}_2) \quad (26)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*] \quad (27)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \quad (28)$$

$$K_B = [\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{B}(\text{OH})_3] \quad (29)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (30)$$

$$K_S = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad (31)$$

$$K_F = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] \quad (32)$$

$$K_{1P} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (33)$$

$$K_{2P} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (34)$$

$$K_{3P} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] \quad (35)$$

$$K_{Si} = [\text{H}^+][\text{SiO}(\text{OH})_3^-]/[\text{Si}(\text{OH})_4] \quad (36)$$

$$K_{\text{NH}_3} = [\text{H}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \quad (37)$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] \quad (38)$$

<sup>4</sup> 규산염의 수용액 화학은 제법 복잡해서 표에서 고려한 것보다 화학종이 더 많다. 규산염이 알칼리도에 기여하는 정도를 계산하는 목적으로는 축약 시켜도 무방하다.

표 2-2 식 (18)의 여러 화학종의 농도를 표현하는 식들

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (39)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (40)$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] = B_T / (1 + [\text{H}^+] / K_B) \quad (41)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad (42)$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{P_T [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (43)$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{P_T K_{1P} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (44)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (45)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} K_{3P}}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (46)$$

$$[\text{SiO}(\text{OH})_3^-] = S_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{Si}) \quad (47)$$

$$[\text{NH}_3] = NH_{3T} / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{NH}_3}) \quad (48)$$

$$[\text{HS}^-] = H_2 S_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (49)$$

$$[\text{H}^+]_F = [\text{H}^+] / (1 + S_T / K_S) \quad (50)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = S_T / (1 + K_S / [\text{H}^+]_F) \quad (51)$$

$$[\text{HF}] = F_T / (1 + K_F / [\text{H}^+]) \quad (52)$$

## $[\text{H}^+]$ 와 $A_T$

탄산염 알칼리도 (즉, 총알칼리도에 대한 탄산염 화학종의 기여)는 다음과 같이 정의된다.

$$A_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (53)$$

$A_T$ 에 기여하는 비-탄산염 화학종의 농도는 표 2에 열거한 식들로부터 계산하는데, 따라서

$$\begin{aligned} A_c = A_T - & ([\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \\ & + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots) \end{aligned} \quad (54)$$



그런데 식 (27)로부터,

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_2^*]K_1}{[\text{H}^+]} \quad (55)$$

그리고 식 (28)로부터,

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \left( \frac{[\text{CO}_2^*]K_1}{[\text{H}^+]} \right) \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \quad (56)$$

식(53)에 치환시켜 재정렬하면,

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{A_c[\text{H}^+]^2}{K_1([\text{H}^+] + 2K_2)} \quad (57)$$

또한 다음을 이용해서

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A_c[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + 2K_2} \quad (58)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A_c K_2}{[\text{H}^+] + 2K_2} \quad (59)$$

$C_T$ 는 식(17),  $f(\text{CO}_2)$ 는 식(26)으로 계산한다.

$$f(\text{CO}_2) = \frac{[\text{CO}_2^*]}{K_0} \quad (60)$$

## $[\text{H}^+]$ 와 $f(\text{CO}_2)$

$[\text{CO}_2^*]$ 는 식 (26)에 따라

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2) \quad (61)$$

따라서, 식 (27)과 (28)로부터,

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]} \quad (62)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_0 K_1 K_2 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]^2} \quad (63)$$

$C_T$ 는 식 (17),  $A_T$ 는 식(18)로 계산되고;  $[\text{HCO}_3^-]$ 와  $[\text{CO}_3^{2-}]$ 은 식 (62)와 (63)으로 구해지며, 나머지 항들은 표2에 나와있는 식들로부터 계산해낸다.

## $[\text{H}^+]$ 와 $C_T$

식 (27)과 (28)을 재정돈해서 식 (17)에 치환시켜 주면 다음과 같이 된다.

$$C_T = [\text{CO}_2^*] \left( 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (64)$$

따라서,

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{C_T [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (65)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (66)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (67)$$

$f(\text{CO}_2)$  는 식 (60),  $A_T$  는 식 (18)으로 계산한다; 필요한 다른 항들은 표2에 나와있는 식들로부터 계산한다.

### $A_T$ 와 $C_T$

위 식들을 표2의 다른 항들과 함께 식 (18)에 치환시킨다. 이렇게 만들어진 식을 Newton-Raphson 기법이나 단순 반복연산으로  $[\text{H}^+]$ 에 대해 푸는 것이다: 해수와 관련된 경우엔  $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 을 초기값으로 주고 계산하는 것이 적절하다.

일단  $[\text{H}^+]$ 이 계산되고 나면,

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (68)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (69)$$

$[\text{CO}_2^*]$ 는 아래처럼,

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (70)$$

그리고  $f(\text{CO}_2)$  는 식 (60)으로 계산해 낸다.

### $A_T$ 와 $f(\text{CO}_2)$

식 (26)에 따르면  $[\text{CO}_2^*]$ 는 다음과 같이 주어지며

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2) \quad (71)$$

식 (27)과 (28)은 다음과 같이 다시 써진다.

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]} \quad (72)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_0 K_1 K_2 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]^2} \quad (73)$$

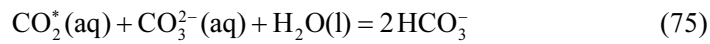
위 식들을 표2의 다른 항들과 함께 식 (18)에 치환시킨다. 이렇게 만들어진 식을 Newton-Raphson 기법이나 단순 반복연산으로  $[H^+]$ 에 대해 푸는 것이다: 해수와 관련된 경우엔  $[H^+]=10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 을 초기값으로 주고 계산하는 것이 적절하다. 일단  $[H^+]$ 이 계산되고 나면  $[HCO_3^-]$ 와  $[CO_3^{2-}]$ 의 최종값을 써서  $C_T$ 는 식 (17)로 계산된다.

### $C_T$ 와 $f(\text{CO}_2)$

이번 계산을 위해서는 새로운 상수를 정의하는 것이 편리하다.

$$K = K_1/K_2 = \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_2^*][CO_3^{2-}]} \quad (74)$$

아래의 평형 반응에 대해,



$[CO_2^*]$ 는 식 (26)에 다음과 같이 주어져 있으며

$$[CO_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2) \quad (76)$$

식 (17)과 (74)를 결합시키면 다음처럼 된다.

$$C_T = K_0 f(\text{CO}_2) + [HCO_3^-] + \frac{[HCO_3^-]^2}{KK_0 f(\text{CO}_2)} \quad (77)$$

이를 다시 정리하면 다음 식이 되고,

$$\begin{aligned} [HCO_3^-]^2 + KK_0 f(\text{CO}_2)[HCO_3^-] \\ + KK_0 f(\text{CO}_2)(K_0 f(\text{CO}_2) - C_T) = 0 \end{aligned} \quad (78)$$

방정식의 해는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} [HCO_3^-] = \frac{1}{2} \left[ -KK_0 f(\text{CO}_2) + \left( (KK_0 f(\text{CO}_2))^2 \right. \right. \\ \left. \left. - 4(KK_0 f(\text{CO}_2))(K_0 f(\text{CO}_2) - C_T) \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (79)$$

그리고,

$$[CO_3^{2-}] = C_T - [CO_2^*] - [HCO_3^-] \quad (80)$$

$[H^+]$ 은 식 (27)로 계산되고

$$[H^+] = \frac{K_1 [CO_2^*]}{[HCO_3^-]} \quad (81)$$

$A_T$ 는 식 (18)로 계산하는데, 이 때 필요한 여러 항들은 표2에 나와 있는 식으로 계산한다.

**[H<sup>+</sup>], A<sub>T</sub>와 C<sub>T</sub>**

A<sub>T</sub>에 기여하는 비-CO<sub>2</sub> 화학종들의 농도는 표2에 주어진 식으로 계산한다. 그리고 나서 탄산염 알칼리도 A<sub>C</sub>는 식 (54)로 계산한다. 식 (17), (27)과 (53)을 한데 묶으면 다음과 같은 식이 된다.

$$2C_T - A_C = [\text{CO}_2^*] \left( 2 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right) \quad (82)$$

이로부터

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+](2C_T - A_C)}{2[\text{H}^+] + K_1} \quad (83)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1(2C_T - A_C)}{2[\text{H}^+] + K_1} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= A_C - C_T + [\text{CO}_2^*] \\ &= \frac{[\text{H}^+]A_C + K_1(A_C - C_T)}{2[\text{H}^+] + K_1} \end{aligned} \quad (85)$$

한편 [CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>]를 K<sub>2</sub>로 나타내는 식이 유도될 수 있다.

$$[\text{CO}_2^*] = C_T - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}] \quad (86)$$

[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]와 [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]는 식 (58)과 (59)에 주어져 있으므로 다음과 같이 되고,

$$[\text{CO}_2^*] = C_T - \frac{A_C([\text{H}^+] + K_2)}{[\text{H}^+] + 2K_2} \quad (87)$$

f(CO<sub>2</sub>)는 식 (60)으로 계산된다.

**[H<sup>+</sup>], A<sub>T</sub>와 f(CO<sub>2</sub>)**

A<sub>T</sub>에 기여하는 비-CO<sub>2</sub> 화학종들의 농도는 표2에 주어진 식으로 계산한다. 그리고 나서 A<sub>C</sub>는 식 (54)로 계산한다. 그러면 식 (26)에서,

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2) \quad (88)$$

또한 식 (27)에서,

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]} \quad (89)$$

이제 식 (28)과 (53)에서,

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A_C[\text{H}^+] - K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{2[\text{H}^+]} \quad (90)$$

이들 값을 구함에 있어  $K_1$ 에 대해 독립적인 식은 만들 수 없다.  $C_T$ 는 식 (17)로 계산한다.

### $[H^+]$ , $C_T$ 와 $f(CO_2)$

식 (26)에서,

$$[CO_2^*] = K_0 f(CO_2) \quad (91)$$

$[HCO_3^-]$ 는 다음과 같이 주어지거나,

$$[HCO_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(CO_2)}{[H^+]} \quad (92)$$

아니면 식 (17)과 (28)에서 구할 수도 있다.

$$\begin{aligned} [HCO_3^-] &= C_T - [CO_2^*] - \frac{[HCO_3^-]K_2}{[H^+]} \\ &= \frac{[H^+](C_T - K_0 f(CO_2))}{[H^+] + K_2} \end{aligned} \quad (93)$$

$[CO_3^{2-}]$ 는  $[H^+]$ 와  $f(CO_2)$ 로부터 구하거나

$$\begin{aligned} [CO_3^{2-}] &= C_T - [CO_2^*] - [HCO_3^-] \\ &= C_T - K_0 f(CO_2) (1 + K_1/[H^+]) \end{aligned} \quad (94)$$

또는  $[HCO_3^-]$ 에 대한 식 (93)에서 구한다.

$$[CO_3^{2-}] = \frac{(C_T - K_0 f(CO_2))K_2}{[H^+] + K_2} \quad (95)$$

이제  $A_T$ 는 식 (18)로 구하고  $[HCO_3^-]$ 와  $[CO_3^{2-}]$ 를 구하는데 필요한 항들은  $K_1$ 에 대해 쓰인 것은 식 (92)와 (94)에,  $K_2$ 로 된 것은 식 (93)과 (95)에 나와 있다.

### $[H^+]$ , $A_T$ , $C_T$ 와 $f(CO_2)$

아래의 일련의 방정식들은 해리상수  $K_1$  이나  $K_2$ 를 직접 포함하지 않는 특성을 지니고 있다. 먼저 탄산염 알칼리도  $A_C$ 를 식 (54)와 표2의 식을 이용해서  $A_T$ 와  $[H^+]$ 로부터 구한다.

$[CO_3^{2-}]$ 는 식 (26)으로 계산한다.

$$[CO_3^{2-}] = K_0 f(CO_2) \quad (96)$$

그러면

$$[\text{HCO}_3^-] = 2C_T - A_C - 2K_0f(\text{CO}_2) \quad (97)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = A_C - C_T + K_0f(\text{CO}_2) \quad (98)$$

이제 탄산의 해리상수들은 식 (27)과 (28)로 계산할 수 있다.