

Rechten voorbehouden

Van interne verslagen zijn nadruk of aanhalingen
slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming
van het NIOZ.

Evenwichtsmodel en Eh - pH - meting in recent estuarien sediment
een literatuuronderzoek

door

H.J.W. de Baar

Intern verslag

over

literatuuronderzoek verricht als doctoraal scriptie
in het tijdvak januari tot maart 1977

aan

het NIOZ te Texel

voor

Dr. Ir. H.L. Kies

Analytische Scheikunde, T.H. Delft

onder begeleiding van

Dr. J.C. Duinker



NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

VERSLAGEN

nummer 1977 -- 3

Errata:

Pagina	regel	moet zijn
10	3 vb	modderige
12	11 vo	onafhankelijke
17	6 vb	Eh
21	12 vb	men
23	11 vb	ΔG^0
24	14 vb	aluminium
24	(48)	$+\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \prod_i a_i^{D_i}$
30	8 vo	trofische
34	13 vb	(Eh)
34	11 vo	teits - p€
38	21 vb	Op een tijdstip Δt
38	23 vb	Op tijdstip $t + \Delta t$
39	6 vb	Navolgend
41	2 vb	Eh of p€
47	9 vo	temperatuur
48	8 vb	Methoden
51	10 vb	molen
53	14 vb	d€
55	(27)	$\Delta G_n < 0$
57	1 vb	<u>8.2 THERMODYNAMICA VAN HET BEGRIP p€</u>
57	(39)	$\sum_i M_i + ne = 0$
57	7 vo	<u>8.3 RELATIE TUSSEN p€ EN Eh</u>

Inhoudsopgave

1.1	VOORWOORD	4
1.2	SUMMARY	5
1.3	SAMENVATTING	6
1.4	VERGELIJKINGEN EN SYMBOLEN	7
1.5	VOORGAAND ONDERZOEK	10
2.	Het thermodynamische evenwichtsmodel	11
2.1	DE THERMODYNAMISCHE SYSTEMEN	11
2.2	HET MODEL	11
3.	Zuur/Base en Redox reacties in het evenwichtsmodel	14
3.1	HET pE -pH-MODEL	14
3.1.1	Inleiding	14
3.1.2	Het model	15
3.1.3	Het pE -pH-diagram	16
3.1.4	Het begrip $pE^0(w)$	16
3.2	HET Eh-pH-MODEL	17
3.2.1	De waterstofstandaardcel	17
3.2.2	De Eh-meting	18
3.2.3	De secundaire standaard	18
3.2.4	De pH-meting	19
3.2.5	Relatie tussen pE en Eh	20
3.2.6	Relatie tussen pH en Eh	20
3.2.7	Het model	20
3.2.8	Het Eh-pH-diagram	20
3.2.9	Begrenzings van het Eh-pH-diagram	21
3.3	PROBLEMEN EN BEPERKINGEN VAN MODEL EN DIAGRAM	23
3.3.1	Problemen	23
3.3.2	Beperkingen	25
3.4	CONCENTRATIE EN ACTIVITEIT	26
4.	Open thermodynamische systemen	28
4.1	THERMODYNAMISCHE INLEIDING	28
4.2	DE BIOSFEER: EEN OPEN SYSTEEM	30
4.3	RECENT SEDIMENT: EEN OPEN SYSTEEM	32

5.	Recent marien sediment, een natuurlijk waterig systeem	33
5.1	ALGEMENE BESCHRIJVING	33
5.2	MEETPROBLEMEN Eh DOOR SEDIMENTEIGENSCHAPPEN	34
5.3	pH IN SEDIMENT	36
6.	Toepassing van het evenwichtsmodel inclusief Eh en pH voor open (sediment) systemen	37
6.1	THEORIE	37
6.2	PRAKTISCHE TOEPASSINGEN	39
6.3	CONCLUSIES	40
7.	Praktijk van de metingen	42
7.1	INLEIDING	42
7.2	ANALYTISCHE METHODEN	43
7.2.1	Electrodenmetingen	43
7.2.2	Indicatoren	45
7.2.3	Gehaltenanalyse	46
7.3	METHODEN VAN MONSTEREN	47
7.3.1	In situ metingen	47
7.3.2	Metingen in gemonsterde sedimentkolom	48
7.3.3	Metingen in uitgeperste waterfractie van kolom	48
7.3.4	Metingen in direct gemonsterde waterfase	48
7.4	COMBINATIES	49
7.5	CONCLUSIES	50
8.	Bijlagen	51
8.1	THERMODYNAMISCHE GRONDSLAGEN EVENWICHTSMODEL	51
8.1.1	Hoofdwetten I & II, evenwichtsvoorwaarden	51
8.1.2	Fasenevenwichten	52
8.1.3	Chemische reacties en evenwicht	52
8.1.4	De activiteit	54
8.1.5	De evenwichtsconstante	54
8.2	THERMODYNAMICA VAN HET BEGRIIP $p\epsilon$	57
8.3	RELATIE TUSSEN $p\epsilon$ EN Eh	57
8.4	REFERENTIES	59
8.5	FIGUREN	63

Bij een onderzoek naar mobilisatie van metalen in recent estuarien sediment, waarbij redoxreacties een grote rol spelen (DE BAAR, 1977), werd onder andere een simulatiemodel opgesteld dat een aantal diagenetische processen tezamen beschrijft (BERNER, 1975). Wanneer wordt aangenomen dat het onderhavige systeem niet ver van evenwicht verwijderd is kan daarbij gebruik worden gemaakt van thermodynamische evenwichtsbeschrijvingen.

Dit is de feitelijke aanleiding van dit rapport, dat in de periode van 1 januari tot 1 maart 1977 werd geschreven als scriptie voor het doctoraal examen aan de afdeling chemische technologie van de Technische Hogeschool te Delft. Zeer veel dank ben ik verschuldigd aan allen die zich hebben ingezet voor de totstandkoming van dit rapport. Dr. J.C. Duinker, Dr. Ir. H.L. Kies en Ir. J.A. Roels hebben in diverse besprekingen en door kritisch doorlezen van het manuscript zeer veel aan dit rapport bijgedragen. Noeste arbeid werd verricht door Toosje van Dijk die het typewerk en de lay-out verzorgde met een kundigheid die me vervult met ontzag en dankbaarheid. Mevrouw D.E. Jourdan - Thomas ben ik ook zeer erkentelijk, want zij stond uiteindelijk garant voor het gehele feilloze stencilwerk en het binden.

1.2 SUMMARY

As far as possible a clear distinction has been made between theoretical equilibrium concepts, including Eh and pH, and the natural (open) systems. A short fundamental description of the equilibrium model for a closed water system having been made, this model is extended for proton reactions and redox reactions. By this extension we come to the definition of the activity pH, the redoxpotential Eh and the corresponding Eh-pH diagrams.

A rough description of the open thermodynamic system has been given and illustrated by two examples: the biosphere and a recent layer of marine sediment. Quite independently the characteristics of recent marine sediment most important for this essay are being treated. In measuring Eh and pH we are faced with two sources of problems, i.e. problems which are mainly the result of sediment characteristics which are being treated in this chapter, and problems which mainly deal with a certain method of measuring. The latter are being treated together with the methods of measuring.

According to thermodynamical rules the equilibrium concept is not permitted for description of open natural water systems. However it can be used for open systems which are not far from an equilibrium state. Unfortunately most natural water systems are not anywhere near an equilibrium state whatsoever. The more the system is removed from an equilibrium state, the less significant the Eh and pH become. Yet an equilibrium model, however far it may be from reality, may be helpful in understanding the studied water system.

The various methods of measuring, by using electrodes, indicators or by means of concentrations analysis, and the various methods of sampling for instance in situ, in a core-sample, in the squeezed liquid fraction of such a sample, or in a waterfraction sampled directly, are being treated separately.

Both electrode-measuring in situ and a concentrations analysis after direct sampling of the waterfraction seem to be very suitable combinations.

However measuring of the electrode potential Ehm by using an "inert" Pt-electrode runs up against difficulties that seem to be insurmountable.

Applying of the indicators both for pH and Eh in the water fraction is worth considering.

Concentrations analysis, by using an auto-analyzer or possible even by in situ measuring with ion-selective electrodes seems to be the most suitable way. When dealing with sediments rich of sulfide, the Eh-pH concept could be replaced by an pS^{2-} - pH concept with similar pS^{2-} - pH-measurements.

1.3 SAMENVATTING

Voor zover mogelijk is een duidelijke scheiding aangebracht tussen theoretische evenwichtsmodellen inclusief Eh en pH (Hoofdstukken 2 & 3) en de werkelijke open waterige systemen (Hoofdstukken 4 & 5).

Na een korte fundamentele afleiding en beschrijving van het evenwichtsmodel voor een gesloten waterig systeem (Hoofdstuk 2), wordt dit model uitgebreid voor zuur-base en redoxreacties. De begrippen zuurgraad pH, redoxpotentiaal Eh en bijbehorende Eh-pH diagrammen zijn daarmee ingevoerd (Hoofdstuk 3).

Het begrip open thermodynamisch systeem wordt in Hoofdstuk 4 ruwweg omschreven met als voorbeelden de biosfeer en een recent laagje marien sediment.

Geheel los daarvan worden de voor deze scriptie belangrijkste eigenschappen van recent marien sediment behandeld (Hoofdstuk 5). De problemen die optreden bij meting van Eh en pH en een gevolg zijn van sediment eigenschappen komen daarbij ter sprake. Problemen die meer specifiek zijn voor een bepaalde methode van meting worden in Hoofdstuk 7 behandeld.

Het evenwichtsmodel is voor de beschrijving van open natuurlijk waterige systemen in principe niet toegestaan. In de praktijk kan het voor open systemen die dichtbij evenwicht verkeren echter wel gebruikt worden. Helaas zijn de meeste natuurlijk waterige systemen ver van evenwicht verwijderd. De betekenis van begrippen Eh en pH is, naarmate het systeem verder van evenwicht is verwijderd, dan ook steeds onduidelijker. Toch kan een evenwichtsmodel, hoe ver ook bezijden de werkelijkheid, zeer verhelderend werken (Hoofdstuk 6).

De diverse methoden van meting, met elektroden, indicatoren of via gehaltenanalyse en de diverse methoden van monstereisen zoals in situ, in een gemonsterde sedimentkolom, in de daaruit geperste waterfractie of in een direct verkregen waterfractie, worden afzonderlijk behandeld (Hoofdstuk 7). In situ elektrode-meting of gehaltenanalyse na directe monsterneming van de waterfractie lijken zeer geschikte combinaties.

Meting van de elektrode potentiaal Ehm met een "inerte" Pt-elektrode stuit echter op onoverkomelijke problemen.

Toepassing van indicatoren zowel voor pH als Eh in de waterfractie is een nadere beschouwing waard.

Gehaltenanalyse, met een auto-analyzer of mogelijk zelfs via in situ meting met ion-selectieve elektroden lijkt de meest geschikte weg. Voor sulfiderijke sedimenten zou daarbij het Eh-pH concept door een pS^{2-} - pH concept met dito metingen vervangen kunnen worden.

1.4 VERGELYKINGEN EN SYMBOLEN

Lijst van vergelijkingen:

(1) -- (30)	zie bijlage 8.1
(31)	2.2 HET MODEL
(32) -- (36)	3. tot 3.1
(37) -- (44)	bijlage 8.2
(45) -- (47)	3.1.2 tot en met 3.1.4
(48) -- (55)	3.2 tot en met 3.2.3
(56) -- (60)	bijlage 8.3
(61) -- (62)	3.4 CONCENTRATIE EN ACTIVITEIT
(63) -- (66)	4. Open thermodynamische systemen
(67) -- (75)	5. Recent marien sediment, een natuurlijk waterig systeem.

Lijst van symbolen:

A, B	constanten in DEBIJE-HUCKEL vergelijking
A	affiniteit $A = -\Delta G$
a_i	activiteit van component i
$A, C, \dots$	chemische formule van reactant, bijvoorbeeld $H_2O, MnO_2, H^+, \text{etc.}$
$B, D, \dots$	idem van product
dX	verandering van grootte X , bijvoorbeeld $dU, dS, dV, \text{etc.}$
$\frac{d}{dt} f(t)$	eerste afgeleide naar de tijd van functie $f(t)$
$\frac{d^2}{dt^2} f(t)$	idem, nu echter tweede afgeleide
E	electrische potentiaal in volts
E_h	redoxpotentiaal, oxidatie/reproductiepotentiaal uitgedrukt in volts
E_{hm}	gemeten electrodepotentiaal in volts, in het ideale geval: waarde van E_h door meting vastgesteld
E^0	E_h -waarde voor een halfreactie onder standaardcondities: bepaalde constante temperatuur en druk en voor elke reactant activiteit $a_i = 1$
e	activiteit van de electronen
F	FARADAY'S constante, hoeveelheid lading van 1 mol eenwaardige ionen. $F = 9,648 \cdot 10^4 \cdot C \cdot eq^{-1}$

G	GIBBS vrije energie functie
$\bar{G}_i$	partiële molaire vrije GIBBS energie van component i bij constante p en T
ΔG°	GIBBS vrije energie verandering van een reactie onder standaardcondities: bepaalde constante waarden voor temperatuur en druk, activiteiten volgens algemene conventies.
ΔG	GIBBS vrije energie verandering van een reactie.
H	enthalpie
h	constante van PLANCK
i	nummer van component i
j	nummer van component j
K	evenwichtsconstante van de reactie
K_w	evenwichtsconstante waterevenwicht: $H_2O = H^+ + OH^-$
k	constante in Wet van BOLTZMANN voor straling van zwarte lichamen
$\log$	BRIGGSE logaritme ofwel $^{10}\log$
$\ln$	natuurlijke logaritme ofwel $^e\log$
M_i	moleculgewicht component i
m_i	molaliteit van ion i
n	totaal aantal aanwezige reacties in bepaald systeem
n	aantal electronen betrokken bij een halfreactie
n	aantal fotonen
n_i	aantal molen van component i
P	druk, meestal 1 atmosfeer
P_i	partiaaldruk van gasvormige component i
$p\epsilon$	negatieve logaritme electronenactiviteit
$p\epsilon^\circ$	idem onder standaardcondities als bij E°
$p\epsilon^\circ(w)$	als $p\epsilon^\circ$, nu echter voor H^+ en OH^- hun activiteiten bij $pH = 7$
pH	zuurgraad, negatieve logaritme protonenactiviteit
pH_m	waarden van pH door meting vastgesteld
pS^{---}	negatieve logaritme sulfide ionen activiteit
Q	product van de activiteiten in de reactie, ofwel:

$$Q = \prod_i a_i$$

R	molaire gasconstante $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
rH	uit gemeten Koppel Eh-pH berekende redoxpotentialaal bij pH = 7 Onjuist begrip, tenzij mogelijk voor zeer eenvoudige, niet-natuurlijke systemen.
S	entropie
T	temperatuur uitgedrukt in $^{\circ}\text{K}$. (absoluut)
t	temperatuur uitgedrukt in $^{\circ}\text{C}$
t	tijd
U	interne energie
V	volume
W	arbeid
x	diepte in sediment gemeten vanaf oppervlak
x_i	molaire concentratie van component i in waterfase
Z	lading
z_i	hoeveelheid ladingsequivalenten van ion i (positief of negatief)
α	(alfa) naam van een fase
β	(beta) idem, andere fase
γ_i	(gamma) activiteitscoëfficiënt van component i
$\frac{\partial f(x, \dots)}{\partial x}$	partiële afgeleide van $f(x, \dots)$ naar x, bijv. $\frac{\partial G}{\partial n_i}$
ΔX	(delta) differentie van grootheid X, bijv. $\Delta G, \Delta t$.
ϵ	(epsilon), zie $p \in$
μ_i	(mu) chemische potentiaal van component i
μ_i^0	(mu) idem, bij standaardcondities voor P en T, en $a_i = 1$
ν	foton
ν_A	(nu) aantal molen volgens stoechiometrie van reactant A
ν_i	(nu) stoechiometrische coëfficiënt van component i, positief voor producten, negatief voor reactanten
ξ	(ksi) vorderingsgraad van de reactie
$\prod_i$	(pi) product van alle navolgende termen i
$\sum_i$	(sigma) sommatie van alle navolgende termen i
I, II, ...	nummers van diverse reacties

1.5 VOORGAAND ONDERZOEK

Slechts enkele hoofdpunten in de ontwikkeling worden vermeld.

MORTIMER (1941) onderzocht uitwisselings- en redoxprocessen tussen de modderige bodem en het zoete water van meren. GORHAM (1958) en HAYES, REID & CAMERON (1958) zetten deze lijn voort.

ZOBELL (1946) werkte aan de redoxpotentiaal van mariene sedimenten.

BAAS-BECKING, KAPLAN & MOORE (1960) vatten deze en vele andere onderzoeken samen in één uitgebreid overzicht van E_H - pH karakteristieken in natuurlijke wateren.

Onafhankelijk daarvan ontwikkelde POURBAIX (1946, 1963) de theorie van EH - pH stabiliteitsdiagrammen. GARRELS zag de bruikbaarheid van deze diagrammen voor de geochemie. Dit resulteerde uiteindelijk in het standaardwerk "Solutions, Minerals and Equilibria" (1965).

Men realiseerde zich pas langzamerhand de betrekkelijke geldigheid van stabiliteitsdiagrammen, begrippen als Eh en pH en evenwichtsbeschouwingen in natuurlijke waterige systemen. Na enige congresverslagen verscheen in 1970 het samenvattend werk "Aquatic Chemistry" (STUMM & MORGAN).

WHITFIELD heeft diverse problemen rond de Eh-meting nog eens afzonderlijk bestudeerd. De electrodepotentiaal, een semi-kwantitatieve operationele parameter, blijkt in de praktijk nauwelijks meetbaar te zijn.

2. Het thermodynamisch evenwichtsmodel.

2.1 DE THERMODYNAMISCHE SYSTEMEN.

Thermodynamische systemen, gedeelten van de werkelijkheid die we ter bestudering afzonderen, kunnen in drie hoofdgroepen worden onderscheiden. (DENBIGH, 1968, p. 5).

- (i) Het geïsoleerde of adiabatische systeem dat geen warmte of massa kan uitwisselen met zijn omgeving.
- (ii) Gesloten (closed) systemen die geen massa kunnen uitwisselen met hun omgeving, maar wel energie met een isotherm reservoir. In de evenwichtstoestand vindt natuurlijk geen energieuitwisseling met het reservoir ; plaats.
- (iii) Open systemen die tenminste massa maar meestal ook energie uitwisselen met hun omgeving. Vrijwel alle natuurlijke waterige systemen behoren in feite hiertoe.

De systemen (i) en (ii) kunnen overigens opgebouwd zijn uit meerdere fasen die onderling wel energie en massa kunnen uitwisselen.

De klassieke thermodynamica, de naam "thermostatika" is allicht meer op zijn plaats (MOROWITZ, 1968, p. 3), kan de geïsoleerde en gesloten systemen in evenwicht goed beschrijven. Wanneer de systemen (i) en (ii) niet in evenwicht zijn kan met behulp van ongelijkheden bepaald worden naar welk evenwicht het systeem streeft. Van deze twee systemen (i) en (ii) is het gesloten systeem, onder isotherme en isobare condities het meest geschikt als evenwichtsmodel bij de beschrijving van natuurlijke en waterige systemen. (MORGAN, 1967, p. 2).

Geschikte literatuur is onder andere:

Klassieke thermodynamica	: DENBIGH (1968, p. 5 e.v.).
Irreversibele thermodynamica	: MOROWITZ (1968, pp. 1 - 10) KATCHALSKY & CURRAN (1974, pp. 1 - 5).
Waterige systemen	: MORGAN (1967, pp. 1 - 3) STUMM & MORGAN (1970, pp. 1 - 18).

2.2. HET MODEL.

Voor elke afzonderlijke reactie in een gesloten systeem geldt:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \ln \frac{a_B^{\nu_B} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_C^{\nu_C}}$$

(24)

Het quotient onder de logaritme wordt, overeenkomstig de evenwichtswaarde

$$\Delta G = 0 \quad (18)$$

gelijk gesteld aan de evenwichtsconstante K van de reactie. Hieruit volgt:

$$\Delta G^0 = - R \cdot T \ln K \quad (25)$$

De activiteiten a_i van alle reactanten en producten van de reactie moeten dus voldoen aan de evenwichtsconstante K. Elke activiteit a_i kan met behulp van de vergelijking

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (21)$$

omgezet worden tot een meer gangbare grootte, de concentratie x_i .

De activiteits coëfficiënt γ_i kan op verschillende wijzen bepaald worden. (zie 3.4 CONCENTRATIE EN ACTIVITEIT).

Voor de thermodynamische grondslagen wordt verwezen naar Bijlage 8.1.

Voor een gesloten systeem van n reacties dat bij constante temperatuur en druk in evenwicht verkeert geldt natuurlijk:

$$\Delta G_I = \Delta G_{II} = \dots = \Delta G_n = 0 \quad (30)$$

Elke afzonderlijke reactie moet in evenwicht zijn en dus voldoen aan zijn evenwichtsconstante K. Bij n evenwichtsconstanten hoort een vele malen groter aantal onafhankelijke variabelen, namelijk alle activiteiten. Dit zijn per reactie met i verschillende activiteiten a_i al ($i - 1$) onafhankelijke variabelen. Het totale aantal onafhankelijke variabelen zou dan zijn:

$$\sum_n (i_n - 1) \quad (31)$$

Gelukkig blijken zeer veel reactanten in meerdere reacties een rol te spelen, het totale aantal onafhankelijke variabelen is dan al veel kleiner.

Een zeer groot aantal activiteiten is gegeven, of per definitie vastgelegd zoals bij de gasfase reactanten ($a_i \equiv p_i$, de partiële druk) en de vaste fase reactanten ($a_i = 1$).

De activiteit van het oplosmiddel, in ons geval water, hangt af van de opgeloste componenten en kan gerelateerd worden aan de molaliteiten M_i van de opgeloste stoffen. (GARRELS & CHRIST, 1965, p. 65).

Met een aantal extra relaties, bijvoorbeeld omtrent de totaalgehalten van alle aanwezige elementen (de massabalansen $\sum O$, $\sum N$, $\sum S$, $\sum Fe$, etc.) en bij constante temperatuur en druk ligt op een bepaald moment het systeem vast. Alle activiteiten kunnen dan berekend worden.

In principe is hiermee het evenwichtsmodel beschreven. De evenwichtsconstanten K worden afgeleid uit de GIBBS vrije energie onder standaardcondities (25). De nauwkeurige vaststelling van deze ΔG° - waarden is één van de zwakke punten van het model. Dit wordt in 3.3.1 (Beperkingen) nader toegelicht.

3. Zuur/Base en Redox reacties in het evenwichtsmodel

Het invoeren en beschrijven van deze reacties in een evenwichtsmodel kan op twee wijzen geschieden; het verschil is gelegen in de aanpak van de redoxreacties.

- (i) Een zeer elegante moderne methode maakt gebruik van de parameters

$$p\epsilon = -\log(e) \quad (32)$$

$$pH = -\log(H^+) \quad (33)$$

waarbij: e = activiteit electronen

H^+ = activiteit protonen

Berekeningen in dit model zijn wat eenvoudiger dan bij (ii).

- (ii) De meer klassieke aanpak maakt gebruik van de pH en de redocpotentiaal E_h als parameters. De thermodynamische vergelijkingen zijn iets minder elegant maar het gehanteerde begrip E_h sluit wel beter aan bij de praktische metingen.

Het is overigens onjuist de E_h of thermodynamische redoxpotentiaal bij voorbaat gelijk te stellen aan meetbare electrode potentialen. (STUMM & MORGAN, 1970, p. 316), hoewel men daar op theoretische gronden wel toe geneigd is. Een goed inzicht in de thermodynamica rond het begrip E_h is echter wel vereist voor een verantwoorde interpretatie van gemeten electrode potentialen.

3.1 HET $p\epsilon$ - pH - MODEL

3.1.1 Inleiding

In het tevoren beschreven evenwichtsmodel werden de activiteiten van de aanwezige reactanten beschouwd. De eventueel aanwezige zuur-base of redox reacties kunnen worden gesplitst in zogenaamde halfreacties.

Een redoxreactie:



kan bijvoorbeeld worden gesplitst tot:



Op deze wijze kunnen de electronen en protonen opgevat worden als gesloten systemen. Daar de activiteiten van electronen en protonen voor dergelijke systemen veel belangrijker zijn dan de overige activiteiten, zijn ze een nadere beschouwing waard. Dit wordt uitstekend behandeld in STUMM & MORGAN (1970, p. 303 e.v.).

In waterige oplossingen komen in werkelijkheid geen vrije protonen of vrije electronen voor. Het proton is nog wel in de gehydrateerde vorm aanwezig, electronen komen zelfs in een dergelijke vorm niet voor. Het begrip electronenactiviteit is dus nog verder van de werkelijkheid verwijderd dan het begrip protonactiviteit. Voor een beschrijving van natuurlijke waterige systemen blijkt het toch zinvol de protonactiviteit en de electronenactiviteit, met hun overeenkomstige parameters pH (33) en $p\epsilon$ (32), in te voeren.

Wanneer een gesloten systeem slechts één redoxreactie (34) omvat kan deze al gesplitst worden in twee halfreacties (35) en (36) met bijbehorende $p\epsilon$ -waarden volgens de vergelijking

$$p\epsilon = p\epsilon^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (43)$$

Een afleiding van (43) is te vinden in bijlage 8.2. De $p\epsilon$ -waarden voor beide halfreacties moeten natuurlijk gelijk zijn, de activiteit van electronen is immers in het gehele systeem gelijk.

Voor een systeem waarin meerdere redoxreacties kunnen optreden geldt natuurlijk ook dat overal in het systeem bij evenwicht slechts één $p\epsilon$ -waarde heerst. Zelfs al is het evenwicht nog niet ingetreden, dan nog heerst overal in het systeem dezelfde $p\epsilon$ -waarde. Deze laatste $p\epsilon$ -waarde mag echter niet in evenwichtsrelaties zoals vergelijking (43) toegepast worden.

3.1.2 Het model

Een evenwichtsmodel kan worden verkregen door voor alle redoxhalfreacties een relatie

$$p\epsilon = p\epsilon^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (43)$$

op te stellen. Uit ΔG^0 -waarden kan via

$$p\epsilon^0 = \frac{1}{n} \cdot \log K = \frac{-\Delta G^0}{2,3 \cdot n \cdot R \cdot T} \quad (44) \quad (42)$$

in principe steeds de juiste $p\epsilon^0$ ingevuld worden.

Voor zuur-base reacties zoals bijvoorbeeld



kunnen soortgelijke vergelijkingen worden opgesteld (STUMM & MORGAN, 1970, p. 305)

$$pH = \frac{\Delta G^0}{2,3 \cdot n \cdot R \cdot T} + \frac{1}{n} \cdot \log((B^{-n}) / (H_n B)) \quad (46)$$

Voor de overige reacties geldt de normale evenwichts-constante K .

Tezamen met extra relaties, zoals massabalansen voor de elementen, en door het invoeren van voldoende gegevens is het stelsel vergelijkingen weer oplosbaar. In principe kan zo voor elk gegeven tweetal waarden van pE en pH de activiteit van overige reactanten berekend worden.

Door de pE en pH waarden voor dit model binnen bepaalde grenzen te stellen, kan het model sterk vereenvoudigd worden, doordat bepaalde reacties en dus ook de bijbehorende relaties (43), (46) etc., irrelevant zijn geworden. Een goede praktische uitwerking hiervan geeft THORSTENSON (1970).

Heel eenvoudige voorbeelden van rekenmodellen zijn gegeven bij STUMM & MORGAN (1970, pp. 306 - 313). Een uitgebreide praktische uitwerking is o.a. te vinden bij SILLEN (1965, I, II).

3.1.3 Het pE - pH - diagram.

pE - pH Diagrammen zijn de grafische weergave van een bepaald model. Hieruit kan worden afgelezen welke componenten bij bepaalde pE - pH - waarden het meest voorkomen. De grondslagen van de constructie van een dergelijk diagram zijn te vinden bij STUMM & MORGAN (1970, pp. 319 - 326). Bij de behandeling van het Eh - pH model zal nader op dit soort diagrammen worden ingegaan.

3.1.4 Het begrip $pE^0(w)$

MORRIS & STUMM (1967, p. 273) introduceren het begrip $pE^0(w)$ als volgt

$$pE^0(w) = pE^0 + (n_H/2) \cdot \log K_w \quad (47)$$

waarin: n_H = aantal problemen betrokken in redoxhalfreactie

K_w = evenwichtsconstante waterevenwicht

$pE^0(w)$ komt overeen met pE^0 , met dien verstande dat de activiteiten van H^+ en OH^- nu niet gelijk worden gesteld aan 1 maar aan activiteiten in neutrale waterige oplossing ($pH = 7$). Het komt me voor dat deze aanpak weer leidt tot het beschouwen en onderling vergelijken van redoxsystemen bij een standaard $pH = 7$. Dit is voor zeer eenvoudige systemen waarin slechts enkele bekende reacties optreden allicht mogelijk, voor gecompliceerde natuurlijke waterige systemen, met onbekende reacties, lijkt het me onjuist.

Dit is in feite hetzelfde als het $p\epsilon$ -pH model, hetgeen te verwachten is daar beiden eenzelfde systeem dienen te beschrijven. Populair gezegd is het verschil dat ze in een andere taal, een ander domein (vergelijk tijd- en laplacedomein in de dynamica) zijn geschreven, althans wat betreft de redoxreacties. Het begrip $p\epsilon$ in de vergelijking

$$p\epsilon = p\epsilon^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (43)$$

wordt vervangen door de redoxpotential E in de PETERS-NERNST vergelijking

$$E_h = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (48)$$

De E_h is een potentiaal E die is gedefinieerd ten opzichte van de standaard waterstofcel. Door ZOBELL (1946, pp. 481 - 483), GARRELS & CHRIST (1965, pp. 12-18) en BERNER (1971, pp. 222 - 223) wordt de theorie rond de E_h behandeld.

De meest elegante thermodynamische afleiding van het begrip E_h en vergelijking (48) is te vinden bij BARNES & CLARKE (1969, pp D11 - 13). Daarbij wordt onder andere geconcludeerd dat voor twee halfcellen I en II, ieder met hun eigen halfreactie, bijvoorbeeld de vergelijkingen (35) en (36), die door een geleider verbonden zijn, bij dezelfde p en T in evenwicht moet gelden:

$$E_{h_I} = E_{h_{II}} \quad (49)$$

Voor een waterig systeem waarin twee of meer halfreacties met elkaar in evenwicht zijn geldt natuurlijk hetzelfde, voor alle aanwezige halfreacties in elke fase van het systeem.

Voor de $p\epsilon$ was dit reeds geconstateerd. Voor de pH, die alleen van toepassing is in de waterfase, geldt ook dezelfde evenwichtsvoorwaarde.

3.2.1 De waterstofstandaardcel

De elektrische potentiaal E is in feite een relatieve grootte en heeft dus geen absolute waarde. Bij de waterstanden, ook een relatief begrip, is dit probleem opgelost door steeds te vergelijken met een, volstrekt arbitrair, gekozen standaard, het N.A.P.

Voor E wordt als standaard de potentiaal van de waterstof halfcel onder standaard condities gekozen. Hiervoor geldt:



$$E_h = E_{H_2/H^+}^0 + \frac{R \cdot T}{1 \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{H^+})}{(a_{H_2}(g))^{1/2}} \quad (50)$$

Met de standaardcondities

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$a_{\text{H}^+} = 1$$

$$a_{\text{H}_2(\text{g})} = 1, \text{ dus partiaaldruk } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm.}$$

wordt arbitrair voor deze halfcel gesteld

$$E_{\text{h}} = E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ}$$

3.2.2 De Eh-meting

Door nu een andere halfcel die in evenwicht verkeert met $E_{\text{h}} = E_{\text{h}_1}$ te verbinden met de waterstofcel onder standaard condities met $E_{\text{h}}=0$, ontstaat een potentiaal verschil E_{h_1} . Na samenvoegen van twee gesloten systemen, beiden afzonderlijk in evenwicht, ontstaat één nieuw systeem buiten evenwicht. Er gaat een stroom lopen, het potentiaalverschil neemt geleidelijk af totdat zich een nieuw totaal evenwicht heeft ingesteld met eenzelfde E_{h} -waarde in beide halfcellen. De stroom is nul geworden (GARRELS & CHRIST, 1965, p. 15).

Wanneer echter van halfcel I, die bijvoorbeeld een te onderzoeken waterig evenwichtssysteem voorstelt, de $E_{\text{h}} = E_{\text{h}_1}$ gevraagd wordt moet eigenlijk het potentiaal verschil ($E_{\text{h}_1} - \Delta E$) op een zeer kort tijdstip Δt na verbinding gemeten worden. Dit kan nu met behulp van de zo genaamde POGGENDORFF-schakeling (LINGANE, 1968, p. 20). De huidige potentiometrische apparatuur bestaat overigens uit meer geavanceerde elektronische schakelingen, enkel voor het begrip fungeert de POGGENDORFF-schakeling (Figuur 2) echter nog uitstekend. Over de verbinding tussen twee halfcellen wordt een tegenpotentiaal E_{t} gezet die gelijk doch tegengesteld is aan het potentiaalverschil $E_{\text{h}_1} - \Delta E$:

$$(E_{\text{h}_1} - \Delta E) = - E_{\text{t}}$$

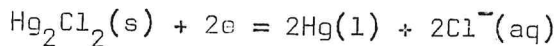
Op dat moment loopt er geen stroom meer, het complete systeem is weer in evenwicht en de gevraagde potentiaal E_{h_1} is door meting van E_{t} bekend. Bij een ideale meting wordt halfcel 1 niet verstoord, zodat $E = 0$.

Er mag dan geen stroom hebben gelopen. Dit wordt benaderd door Δt zeer klein te houden, evenals de stroom i die in dat tijdvakje verloopt. Dat kan weer door in de elektronische apparatuur hoge ingangsweerstand in te bouwen.

3.2.3 De secundaire standaard

In de praktijk wordt niet gemeten ten opzichte van de standaard waterstofhalfcel maar ten opzichte van de calomel halfcel onder standaard condities.

De halfreactie in deze, veel handzamer, electrode is:



(51)

de halfcelpotentialiaal is:

$$E_h = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (52)$$

Onder standaard condities (a_{Cl^-} wordt constant gehouden door evenwicht met vast KCl-zout) blijkt door ijking aan een standaard H_2 -electrode

$$E_h(\text{calomel}) = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{(a_{\text{Cl}^-})^2} \quad (53)$$

Voor temperaturen rond 25° mag gesteld worden (IVES & JANZ, 1961, p. 161):

$$E_h = 0,2444 - 0,00066(t-25) \quad (54)$$

waarbij t = temperatuur in $^\circ\text{C}$.

Voor meting van onbekende systemen met behulp van een referentie electrode geldt dus:

$$E_h = E_{\text{gemeten}} - E_{\text{referentie}} \quad (55)$$

Met de calomelelectrode bij 25°C :

$$E_h = E_{\text{gemeten}} + 0,244 \text{ V.}$$

Over de grondslagen van E_h -meting met electroden is onder andere geschreven door GARRELS & CHRIST (1965, Chapter 5), BARNES & CLARKE (1969, pp. D13 - 15) en STUMM & MORGAN (1970, pp. 350 - 362).

3.2.4 De pH-meting

De glas-pH electrode is een specifieke vorm van een membraan-electrode.

Deze berust op het principe dat tussen twee oplossingen met verschillende activiteit van eenzelfde ion (hier H^+), gescheiden door een membraan dat als kationenwisselaar fungeert, een potentiaal-verschil heerst. De onbekende oplossing is via dit membraan gekoppeld aan de interne oplossing (met standaard-activiteit van H^+) binnen het bolletje. In deze interne oplossing is weer een electrode (Ag/AgCl) gedompeld die via de potentiometerschakeling is verbonden met de calomelelectrode. Deze laatste staat weer via een zogenaamde zoutbrug in verbinding met de onbekende oplossing, de stroomkring is gesloten. Het potentiaalverschil tussen de twee electroden is een maat voor de activiteit H^+ , dus de pH, in de onbekende oplossing.

Een uitgebreide behandeling van membraanelectroden, en dus ook de pH-glaselectrode is onder andere te vinden bij GARRELS & CHRIST (1965, Chapters 5,8), STUMM & MORGAN (1970, pp. 368 - 377) en in de handboeken zoals LINGANE (1968) EISENMAN (1967) bespreekt glaselectroden voor waterstof en andere kationen zeer fundamenteel.

3.2.5 De relatie tussen $p\epsilon$ en Eh

De $p\epsilon$ en Eh zijn recht evenredig met elkaar volgens de vergelijkingen

$$p\epsilon = \frac{F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot Eh \quad (59)$$

$$p\epsilon = \frac{F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot E^0 \quad (60)$$

De diverse beschouwingen voor Eh en $p\epsilon$ zijn dus afgezien van een constante factor, volledig identiek. Bij de diagrammen is slechts de schaalverdeling langs de ordinaat verschillend. Zie ook bijlage 8.3.

3.2.6 De relatie tussen pH en Eh

Vorige onderzoekers hebben getracht één algemene relatie te formuleren voor het verband tussen Eh en pH in natuurlijke waterige systemen. Deze zou het mogelijk maken gemeten Eh, pH koppels terug te voeren naar één waarde, de rH, bij pH = 7. Onderlinge vergelijking van redoxeigenschappen der diverse waterige systemen zou dan eenvoudiger zijn. Afgezien van het feit dat natuurlijke systemen niet in evenwicht zijn, is voor elk systeem of model weer een andere relatie tussen pH en Eh aanwezig.

ZOBELL (1946, p. 509) wijst de rH daarom reeds af, maar gebruikt toch hier en daar pH-correctie.

BAAS-BECKING, KAPLAN & MOORE (1960, p. 244) verklaren nog eens duidelijk dat het begrip rH beter niet kan worden gebruikt. Niettemin besteedt CALLAME (1968) toch nog serieuze aandacht aan diverse rH beschouwingen (RIVIERE, 1960).

3.2.7 Het model

De opbouw en uitwerking hiervan is volledig analoog aan het $p\epsilon$ -pH model, met vergelijking(48) in plaats van (31). Een zeer uitgebreide praktische toepassing is het rekenprogramma SOLMNEQ, solution-mineral equilibrium computations ontwikkeld door KHARAKA ET.AL (1973). Ook BARNES & CLARKE (1969) toetsen een Eh-pH model aan de praktijk.

3.2.8 Het Eh-pH diagram

Doel hiervan is het tonen van de relatieve stabiliteit van mineralen en hun ionen in waterige oplossing. Het diagram is gebaseerd op NERNST-vergelijkingen en balansen die ook de grondslag vormen van het reeds genoemde Eh-pH model.

De grondlegger van dit soort diagrammen is POURBAIX(1946). Een groot gedeelte van zijn werk, voornamelijk op het terrein van de metallurgie is inclusief vele diagrammen en constanten verzameld in de "Atlas d'Equilibres Electrochimiques" POURBAIX (1963). GARRELS begreep de zin van Eh-pH diagrammen voor de geochemie. In "Solutions, Minerals and Equilibria" (GARRELS & CHRIST, 1965, Chapter 7) wordt uitmuntend het Eh-pH diagram beschreven. In slechts enkele bladzijden wordt al een goede indruk gegeven van de methoden ter constructie van een diagram (pp. 172 - 197).

Door de keuze van een aantal praktische conventies omtrent de begrenzingen van stabiliteitsgebieden (p.188) kan een groot aantal diagrammen worden samengevoegd tot één compositiediagram. Exacte aflezing van de activiteiten bij bepaalde Eh en pH is dan niet mogelijk, wel kan met zien welke minerale of ionogene vormen in een bepaald Eh-pH-gebied voorkomen. Uit niet-samengestelde diagrammen kunnen wel activiteitsverhoudingen worden afgelezen (STUMM & MORGAN, 1970, p. 238) terwijl het opstellen van zo'n diagram weinig werk kost.

Zeer veel uitgewerkte diagrammen zijn te vinden in het boek van HELGESON, BROWN & LEEPER (1970), waarin ook gerefereerd wordt naar recente literatuur op dit gebied. De inleiding van dit boek geeft een beeld van de mogelijkheden en beperkingen van diagrammen en evenwichtsmodellen.

3.2.9 Begrenzingen van het Eh-pH diagram

BAAS-BECKING, KAPLAN & MOORE (1960) hebben door inventarisatie van Eh-pH metingen door henzelf en anderen verricht in het veld, een beeld opgebouwd van de begrenzingen van de diverse hoofdgroepen die bij natuurlijke waterige systemen te onderscheiden zijn. Terwijl tevoren de meeste publicaties gericht waren op het eigen, vaak beperkte, onderzoeksgebied werd nu zeer duidelijk dat velen in feite bezig waren met hetzelfde probleem. Dit artikel is mogelijk de stimulans geweest voor de huidige algemene samenwerking op dit gebied. De gehanteerde indeling geeft een redelijk goed kwalitatief beeld van de begrenzingen. In mijn gebied van onderzoek, marginale mariene sedimenten wordt gegeven (p. 278):

$$5 < \text{pH} < 9,5$$

$$-350 < \text{Eh} < +550 \text{ mV}$$

THORSTENSON (1970, p. 750) geeft veel nauwere grenzen

$$6,9 < \text{pH} < 8,1$$

waarbij de ondergrens de laagst gemeten waarde is in poriewater bij Bermuda, de bovengrens is de pH van oppervlakte zeewater.

De exacte waarden van pH maar vooral ook Eh waren natuurlijk toch dubieus. De problemen rond Eh-pH metingen die in dit rapport besproken worden zijn daar de oorzaak van. Bovendien zijn alle metingen voor 1960 uitgevoerd. De toenmalige apparatuur (de electrode maar vooral ook de elektronische instrumenten) is vergeleken met de huidige vrij onbetrouwbaar.

GARRELS & CHRIST (1965, p. 174) gebruiken de stabiliteitsgrenzen van water als begrenzing van hun model. Dit lijkt een stuk logischer maar in een formele discussie (BORCHARDT, 1966, p. 304) voert WAGNER aan dat deze grenzen zeer goed overschreden kunnen worden. Water zou daarbij, mijns inziens, in een metastabiele toestand verkeren. De microbiële reductie van perchloraat, die volgens WAGNER zou zijn waargenomen, zou tevens impliceren dat in de natuur ook oxidatie van perchloraat plaats kan vinden. Dit kan echter alleen bij zeer hoge Eh-waarden. Anderzijds noemt WAGNER de oxidatie van glucose tot CO_2 , bij zeer lage Eh waargenomen, als argument voor overschrijding van de onderste stabiliteitsgrens van water.

In aanmerking genomen dat sommige metastabiele mineralen toch voorkomen waar op grond van stabiliteitsbegrenzing (diagram) een andere variëteit werd verwacht, mag worden gesteld dat de stabiliteitsgrenzen van water lang niet altijd de extremen zijn voor natuurlijke waterige systemen.

3.3 PROBLEMEN EN BEPERKINGEN VAN MODEL EN DIAGRAM

Het kardinale probleem, de eis dat een beschouwd systeem in evenwicht verkeert, komt hierna ter sprake.

3.3.1 Problemen

- (i) Thermodynamische gegevens. Activiteitsdiagrammen zijn beter naarmate de thermodynamische gegevens waar zij op berusten, ΔG^0 , K , etc., nauwkeuriger zijn bepaald. (HELGESON, BROWN, LEEPER, 1970, p. 7). Het vaststellen van de exacte chemische samenstelling van een mineraal, de juiste kristalstructuur van een chemische verbinding die verscheidene, polymorphe, structuren kan hebben, de diverse experimentele routes volgens welke de G^0 -waarden bepaald kunnen worden en de kwaliteitsverschillen tussen die wegen, deze factoren zijn volgens GARRELS & CHRIST (1965, p. 259) mede van belang voor de nauwkeurigheid. Op grond van weliswaar zo goed mogelijk bepaalde gegevens kan dan een diagram opgesteld worden voor de diverse mineralen in zeer zuivere toestand, immers laboratoria werken met analytisch zuivere chemicaliën. In hoeverre strookt dit diagram met dat van werkelijke mineralen die altijd min of meer "Onzuiver" zijn.
- De invloed van in de natuur vaak voorkomende onregelmatigheden in kristallen, dislocaties etc., op de energie (en dus de relatieve stabiliteit) is nog vrijwel onbekend. Toch is door O.P. BRICHER (1965) met behulp van zelfgemeten thermodynamische constanten een model opgesteld voor MnO_2-H_2O bij 25^0 en 1 atm dat redelijk correspondeert met natuurlijk voorkomende mangaanoxides. MORGAN (1967a) heeft ook ΔG^0 -waarden van mangaan bepaald.
- (ii) De thermodynamica levert steeds een stabiliteitsdiagram op waarin in principe geen metastabiele componenten voorkomen. Toch worden in werkelijkheid zeer vaak metastabiele mineralen aangetroffen. In principe hoeft dit geen problemen te geven wanneer men domweg de metastabiele mineraal als zijnde stabiel beschouwt. Dit is mogelijk wanneer het model dient ter bestudering van evenwichten die zich veel sneller instellen dan de overgang metastabiel - stabiel (GARRELS & CHRIST, 1965, p. 182). BARNES & CLARKE (1969) passen deze methode veelvuldig toe maar het resulterende metastabiele evenwichtskoncept is niet in overeenstemming met de praktische metingen.

- (iii) Passiviteit van een vaste stof is die toestand waarbij door veranderinge aan het oppervlak de complete aantasting (oxidatie), die op thermodynamische gronden zou moeten plaatsvinden, geen doorgang vindt. (POURBAIX, 1963, p. 15).

In analogie tot de gebieden van passiviteit die door POURBAIX in diagrammen van sommige metalen (p. 490) zijn aangegeven, zou dit verschijnsel, indien het bij mineralen optreedt, ook in diagrammen betrokken kunnen worden. Evenals de metastabiele fasen hoeft de passiviteit dan geen onoverkomelijke bezwaren op te leveren bij het opstellen van evenwichtsmodellen.

Een bekend voorbeeld van passivatie treedt op bij het aluminium pannetje. Dit metaal is thermodynamisch gezien aan de lucht instabiel en zou dus volledig moeten oxideren. Er vormt zich echter slechts een oxidelaagje dat het overige aluminium van de lucht afsluit, en zo totale oxidatie verhindert.

- (iv) De meeste waterige milieus zijn niet in evenwicht ten aanzien van reacties waarbij N_2 betrokken is. Het gasvormige N_2 dat in water enigszins is opgelost (net als O_2 , CO_2), wordt geheel niet omgezet in stabielere vormen zoals NO_2^- en NO_3^- ; stikstof is dus inert. (onder speciale omstandigheden kunnen bacteriën wel deze reacties doen plaatsvinden). Door deze reacties buiten beschouwing te laten kan een, zij het metastabiel, evenwichtsmodel opgesteld worden. (STUMM & MORGAN, 1970, p. 362).

De diverse thermodynamische evenwichtstoestanden, stabiel, metastabiel, indifferent en labiel worden verklaard door BIJVOET, PEERDEMAN & WIEBENGA (1970, pp. 130 - 133) en STUMM & MORGAN (1970, pp. 18 - 20).

- (v) Temperatuur en Druk. De invloed van de temperatuur op een model is onder andere uitgedrukt in

$$E_h = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \prod_i a_i^i \quad (48)$$

Uit berekening blijkt dat kleine temperatuurverschillen ($10^\circ C$) een verwaarloosbare invloed hebben (GARRELS & CHRIST, 1965, pp. 260 - 261).

De resultaten van een meetserie door ZOBELL (1946, p. 488) uitgevoerd bevestigen dit nog eens.

Voor stabiliteitsdiagrammen waarbij de partiaaldruk van deelnemende gassen kleiner is mag een toename van enkele tientallen atmosferen verwaarloosd worden. (GARRELS & CHRIST, 1965, p. 261). Bij de vergelijking van een evenwichtsmodel bij $25^\circ C$ en 1 atm met een in situ sediment-systeem kunnen temperatuur- en drukverschillen dus buiten beschouwing blijven.

De monstername (die voor de kennis van de in situ systemen noodzakelijk is) en de navolgende behandeling van het monster kan overigens wel, mede ten gevolge van indirecte temperatuur- en drukeffecten leiden tot aanzienlijke verschillen in eigenschappen van het monster en het originele (in-situ) sediment. Dit komt in het praktijkgedeelte ter sprake.

3.3.2 Beperkingen

Het model kan alleen een inzicht geven in die componenten en reacties die erin zijn verwerkt. Wat je er niet in hebt gestopt, komt er ook niet uit. Dit lijkt triviaal, toch worden, aan de hand van modellen vaak conclusies getrokken die gezien de beperkingen van een model niet gefundeerd zijn.

3.4 CONCENTRATIE EN ACTIVITEIT

De opgestelde diagrammen en modellen hebben slechts betrekking op de activiteit van de diverse aanwezige componenten. Ter vergelijking van het model met te meten concentraties moeten de activiteiten a_i omgezet worden in concentraties x_i . De methoden en theoriën hieromtrent worden uitgebreid beschreven in GARRELS AND CHRIST (1965, Chapter 2) en, in mindere mate door STUMM & MORGAN (1970, pp. 29 - 32).

Steeds wordt aangenomen dat de temperatuur en druk bij model en metingen, dezelfde constante waarden houden. In ons geval kunnen gasmengsels vaak als ideaal worden beschouwd, de activiteit van ieder gas is dan gelijk aan zijn partiaalspanning p_i . Voor vaste stoffen wordt vaak gesteld:

$$\mu_i = \mu_i^0$$

zodat met (19) geldt:

$$a_i = 1$$

Waterige oplossingen van elektroden, het hier beschouwde systeem, zijn verreweg het lastigste te behandelen. Het vinden van de juiste waarde voor de activiteitscoëfficiënt γ_i in de relatie

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (21)$$

is de bedoeling van alle navolgende methoden.

De elektrolyten in een oplossing worden gescheiden in twee hoofdgroepen.

- (i) niet geassocieerde elektrolyten, de opgeloste stoffen die geheel gesplitst zijn in anionen en kationen, al dan niet gehydrateerd.
- (ii) geassocieerde elektrolyten, zwakke niet volledig gedissocieerde elektrolyten zoals HCO_3^- , H_5 etc. of ionenparen, zwakke combinaties van tegengestelde ionen enkel ten gevolg van electrostatistische aantrekkingskracht.

Alle niet monomere elektrolyten, de geassocieerde ionen zoals $\text{Ca}(\text{OH})^+$, ZnCl_4^{2-} , HCO_3^- , maar ook bijvoorbeeld CO_3^{2-} , SO_4^{2-} kunnen als een groep, de (anorganische) "complexe ionen" beschouwd worden. Dit begrip niet te verwarren met complexen die gevormd worden door binding van ionen aan opgeloste organische stoffen, zoals de humuszuren. Deze organische complexen spelen in natuurlijke waterige systemen, vooral voor metaalionen een grote rol (DE BAAR, 1977). Ze zijn onder de gegeven omstandigheden in feite thermodynamisch instabiel (BLUMER 1967), horen daarom niet thuis in een evenwichtsmodel en worden dus buiten beschouwing gelaten.

De "mean salt" methode.

Onder aanname dat alle electrolyten niet geassocieerd zijn, kan voor verdunde oplossingen met bekende samenstelling de ionensterkte I berekend worden,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2 \quad (61)$$

waarbij m_i = molaliteit van ion i

z_i = lading, positief of negatief, van ion i .

Onder zekere conventies, LEWIS & RANDALL, MAC INNES, kan met behulp van een gemiddelden waarde voor de gemiddelde ionen-activiteits coëfficiënt de individuele ion-activiteits coëfficiënt γ_i berekend worden.

DEBYE-HÜCKEL methode.

Deze houdt rekening met zwakke electrostatistische aantrekkingskrachten maar is alleen geschikt voor meer verdunde oplossingen (tot $I = 0,05$). Hierbij wordt gebruik gemaakt van de relatie

$$-\log \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i^0 \cdot B \sqrt{I}} \quad (62)$$

waarbij A en B constanten zijn. KHARAKA ET. AL (1973, pp. 14 - 15) passen een verfijning van deze methode toe.

Meer geavanceerde methodes ter berekening van de samenstelling van zeewater, inclusief de lastig te beschrijven complex-ionen (GARRELS & CHRIST, 1975, Chapter 4) zijn beschreven door WHITFIELD (1975). Dit artikel geeft ook een goed beeld van de huidige stand van onderzoek op dit gebied.

Het in de biologie gangbare begrip ecosysteem duidt een, meestal werkelijk natuurlijk aangetroffen, systeem aan van gerelateerde factoren, zowel biotisch als abiotisch. Het ecosysteem kan allen doorgrond worden door het in zijn geheel te beschouwen (PHILLIPSON, 1975).

De beschrijvingen die gebaseerd zijn op de fysica, chemie, wiskunde en thermodynamica belichten toch nooit alle facetten van het onderhavige ecosysteem. Of daarbij nu als model een gesloten systeem in evenwicht, dan wel een open systeem (eventueel in steady state) wordt gehanteerd, vele factoren blijven buiten beschouwing. Het ecosysteem bestaat immers uit biotische en abiotische factoren. De biotische factoren zijn meestal groter in aantal, veel meer gecompliceerd maar mede daardoor ook belangrijker dan de abiotische factoren. Het thermodynamisch model is op zijn hoogst een sterk vereenvoudigde afbeelding van een gedeelte van die abiotische factoren. Het begrip ecosysteem wordt daarom verder niet meer gehanteerd en we beschouwen nu slechts het model dat de meest natuurgetrouwe omschrijving oplevert, namelijk het open systeem. Een indeling van de diverse systemen is te vinden in 2.1 DE THERMODYNAMISCHE SYSTEMEN.

4.1. THERMODYNAMISCHE INLEIDING

De door biologen duidelijk waargenomen neiging van levende organismen tot ordening en organisatie van zichzelf en hun omgeving leek nooit goed te rijmen met de bekende tweede hoofdwet van de thermodynamica die zegt dat de entropie S , de hoeveelheid wanorde, in het universum steeds toeneemt ($dS \geq 0$). De kneep zit hem in het feit dat de tweede hoofdwet enkel toegepast dient te worden op gesloten ofwel op adiabatische systemen die "onderweg" zijn naar evenwicht ($dS > 0$), of reeds in evenwicht verkeren ($dS = 0$). Het gehele universum is misschien zo'n systeem. In dit geval moeten we een klein open sub-systeem, de biosfeer van de aarde, aannemen als het enige werkterrein van de biologie.

De evenwichtssystemen zijn volledig geïsoleerd of hooguit verbonden met één isotherm energiereservoir. Open systemen zijn daarentegen verbonden met bronnen en putten van massa, en meestal ook energie. Een open systeem wordt per definitie continu doorgestroomd met massa, en vaak ook energie, van de bronnen via het systeem naar de putten. Zie hiervoor Figuur 3.

Wanneer nu de bronnen en de putten gestabiliseerd worden (hun intensiteitsparameters zoals P , E_h , T zijn constant) zullen na enige tijd de fluxen van bron tot put constant worden, en de locale intensiteitsparameters van het open systeem worden tijdsonafhankelijk. Anders gezegd: bij influx = outflux is het systeem in stationaire toestand (steady state).

Bij niet-evenwichtssystemen is de aard van de intensiteits-parameters niet geheel duidelijk. Denk daarbij bijvoorbeeld aan het navolgende begrip "electronische temperatuur" versus gemeten temperatuur, of E_h versus gemeten electrode potentiaal. Hoe het ook zij, onze microscopische metingen blijken constant in de tijd, dus er heerst een steady state.

ZOBELL (1946, p.484) maakt het begrip intensiteits-parameters duidelijk met de volgende tabel:

<u>Systeem</u>	<u>Intensiteitsparameter</u>	<u>Capaciteitsparameter</u>
Redox	E_h	Poise
Zuur-base	pH	Buffercapaciteit
Electriciteit	E.M.F.	Coulomb
Warmte	Temperatuur	Calorie

In het open systeem is een positieve productie van entropie, deze wordt echter grotendeels afgevoerd naar de omgeving. In het geval van steady state in het open systeem is de productie binnen het eigenlijke systeem zelfs gelijk aan de afvoer, de entropie van het systeem blijft dus toch constant. De wanorde neemt in het systeem niet toe, er verandert ogenschijnlijk dus niets, inderdaad een steady state. In het geheel, systeem + omgeving, neemt de entropie echter wel toe, het open systeem handhaaft dus een steady state ten "koste" van zijn omgeving. Bij deze steady state blijkt de entropieproductie constant in de tijd, dus

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{irr.} = \text{constant} \quad (63)$$

Zoals in de klassieke thermodynamica voor evenwicht geldt

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (64)$$

geldt voor irreversibele systemen in een steady state die niet ver van evenwicht verwijderd is:

$$\left(\frac{d^2S}{dt^2}\right)_{irr.} = 0$$

Het is wel in te zien dat het eerste criterium (64) veel strakker is dan het tweede (65), en dus minder ruimte laat (MOROWITZ, 1968, p. 3). Dat klopt met onze ervaring dat de klassieke thermodynamica veel eenvoudiger is, en dus verder ontwikkeld dan de thermodynamica van irreversibele systemen. De algemene geldigheid van (65) is overigens nog steeds onderwerp van discussie (MORGAN, 1967, p. 13). Daar voor G en ΔG soortgelijke overwegingen kunnen worden opgesteld, hebben de componenten van een open systeem in stationaire toestand dan ook niet hun evenwichtsconcentratie. Bij een steady state kan

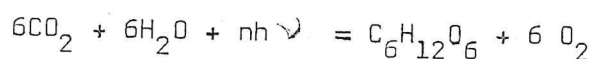
ΔG voor het totale systeem bijvoorbeeld even groot zijn als bij punt t in Figuur 1.

4.2 DE BIOSFEER: EEN OPEN SYSTEEM

De straling van de zon zorgt voor een continue ingaande energiestroom in de biosfeer. Electromagnetische straling wordt in de quantummechanica voorgesteld als een stroom deeltjes zonder massa maar wel met energie, de fotonen. De energie inhoud van zo'n foton hangt af van de golflengte van de straling.

(ALONSO & FINN, 1969, p. 18).

Plantaardige organismen zijn in staat het fotosynthetische proces uit te voeren: door absorptie van fotonen kunnen uit anorganische CO_2 en H_2O nieuwe organische verbindingen gevormd worden.



De groene kleurstof van de plant, chlorofyl, speelt in deze reactie een belangrijke rol. Het aantal fotonen kan variëren, hun energie inhoud komt meestal overeen met het zichtbare gedeelte van het spectrum.

Het eigenlijke proces is natuurlijk veel gecompliceerder dan hier beschreven. Toch kan men wel zeggen dat de energie van de fotonen gebruikt wordt voor de vorming van (covalente) bindingen met een hoge bindingsenergie. De electronen die bij deze bindingen zijn betrokken hebben dus een hoge potentiële energie.

Vergeløken met zijn equivalent, een anorganisch evenwichtssysteem met ofwel dezelfde energie inhoud ofwel dezelfde temperatuur, zijn de electronen in het open levende systeem in een verbazingwekkend hoge energietoestand. Met behulp van de fysica en thermodynamica zou men kunnen berekenen hoe hoog de temperatuur in zo'n systeem zou moeten zijn om lange fysische weg de electronen tot dezelfde hoge energietoestand te exciteren. Deze theoretische grootte, de electronische temperatuur, is voor een levend systeem veel hoger dan de normale thermodynamische of kinetische temperatuur die via macroscopische methoden is vastgesteld. Het verschil tussen deze gewone temperatuur en de electronische temperatuur is min of meer een maat voor de "biologische organisatie" van het systeem (Figuur 4).

Levende systemen hebben een hoog niveau van potentiële energie. Deze potentiële energie vervalgt gaandeweg langs de opeenvolgende tropische stadia tot warmte. De aarde heeft een hogere temperatuur dan de omringende ruimte, de warmte kan dus middels thermische straling weer afgevoerd worden, de uitgaande warmtestroom, volgens BOLTZMANN

$$\text{outflux} = k \cdot T^4 \quad (66)$$

waarbij k = constante

T = absolute temperatuur

is dus evengroot als de ingaande zonnestraling, er heerst steady state.

Literatuur: MOROWITZ, 1968, bovenstaande tekst is grotendeels ontleend aan hoofdstuk 1 van dit boek.

BIJVOET, PEERDEMAN & WIEBENGA (1970, pp. 156 - 161)

KATCHALSKY & CURRAN (1974).

Door gebruik te maken van de geologische definitie van tijd en diepte (BERNER 1971, pp. 86 - 88), waarbij in horizontale richting geen processen verlopen, kan een gedeelte van het sediment als systeem worden afgezonderd. Zie Figuur 5.

Het systeem blijkt ook doorstroomd te worden met een constante flux. Mangaan sedimentaert bijvoorbeeld als oxide, wordt gedeeltelijk in anaeroob milieu gereduceerd en diffundeert terug naar zee, de rest wordt begraven. De influx van inerte vaste stof door bezinking bij $X=0$ is even groot als de hoeveelheid die bij $X=X$ door begraving het systeem verlaat. De waterbalans heeft, ten gevolge van compactie, nog een kleine retourstroom extra en lijkt dus wat op de Mn-balans. Bij $X=0$ is een influx van organische detritus met een hoge potentiële energie. Deze wordt afgebroken tot eenvoudiger organische ofwel anorganische verbindingen, beiden met een lagere potentiële energie. Hier komt warmte vrij die het systeem door geleiding en stroming weer verlaat. Deze afbraak kan ook plaats vinden door micro-organismen die de vrijkomende energie goed kunnen gebruiken voor instandhouding en groei. Deze micro-organismen sterven op een bepaald moment ook weer af en vallen uiteen in verbindingen met lagere potentiële energie en warmte, die door geleiding verdwijnt. Microscopisch beschouwd spelen de bacteriën, bij een constante populatie (steady state) voor de energiebalans van het systeem geen rol. Er is slechts een influx van potentiële energie die omgezet in warmte met een even grote flux het systeem weer verlaat.

5.1 ALGEMENE BESCHRYVING

In de diepzee is een constante regen van mineralen en organisch afval de oorzaak van sedimentvorming, in een estuarium zorgt het verschil tussen brutobezinking en erosie voor een nettosedimentatie.

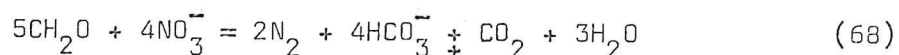
Organisch detritus is thermodynamisch instabiel (PRICE, 1976, p. 6) en kan dus worden afgebroken. Gebeurt dit onder aerobe omstandigheden (moeras) dan kan steenkool ontstaan, onder anaerobe omstandigheden (in kuststreken) aardolie (BAAS-BECKING, KAPLAN & MOORE, 1960). Dat verklaart weer de interesse van olie-maatschappijen voor marginaal marien sediment (Vietnam).

De kinetiek van fysisch-chemische reacties is in het algemeen zeer traag, zowel voor de afbraak als voor andere, zuiver anorganische reacties. De aanwezige bacteriën versnellen met hun enzym-systemen de kinetiek van de reacties. In het sediment, waar geen zonlicht binnendringt, functioneren alleen niet-synthetische organismen. Deze bacteriën kunnen natuurlijk wel reacties uitvoeren die thermodynamisch gezien onmogelijk zijn. In het onderhavige macroscopische systeem is het totaaleffect (overall) echter dat zij slechts die reacties die thermodynamisch mogelijk zijn, versnellen. (STUMM, 1966, p.287). Zonder deze "biokatalyse" zouden de meeste reacties overigens niet of nauwelijks verlopen. Deze snelle afbraak vindt plaats door oxidatie, eerst met het aanwezige O_2 , en als deze verbruikt is met andere electronenaccepters. (BERNER, 1976). Hieronder staan enkele van de belangrijkste "overall" biogene reacties afgebeeld, de vermelde organische verbindingen dienen slechts als illustratie. (H) stelt gereduceerde waterstof voor zoals door organische verbindingen geleverd kan worden.

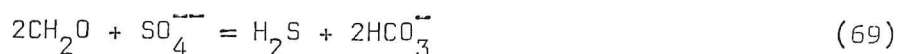
O_2 verbruik; CO_2 productie



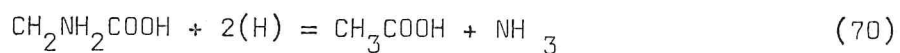
Nitraat reductie



Sulfaat reductie



Ammoniakvorming



Methaanvorming



In het sediment neemt de heersende Eh dus af met de diepte. Naarmate we dieper in het sediment indringen spelen zich andere reacties af. Vanaf het oppervlak naar de diepte verlopen achtereenvolgens de reacties (67) tot en met (71). Elke reactie treedt op wanneer de Eh-waarde de E^0 van de onderhavige reactie nadert. De geoxideerde en gereduceerde vorm van de reactanten hebben dan activiteiten van dezelfde orde van grootte (STUMM & MORGAN, 1970, p. 314 en p. 318).

Deze keurige laagvorming (stratificatie) is in grote lijn wel waar-genomen in sediment en ook in slecht gemengde (stagnerende) watermassa's. De Zwarte Zee wordt daarom als een ideaal domein beschouwd voor het bestuderen van deze processen die ook in, lastiger toegankelijk, sediment plaatsvinden (SPENCER & BREWER, 1971). WHITFIELD (1969, p. 549) vindt de meting van de electrode potentiaal (Eh) daarom een eenvoudige en snelle methode om de graad van stagnatie van een ecosysteem te onderzoeken.

Met een ideale, inerte electrode zou dan afhankelijk van de diepte in het sediment in feite steeds één redoxhalfreactie aan de electrode een rol spelen, namelijk die reactie I waarvoor geldt:

$$\frac{a_{\text{red I}}}{25} < a_{\text{ox I}} < 25 \cdot a_{\text{red I}} \quad (72)$$

Voor het redoxkoppel II met dichtsbijzijnde E_{II}^0 zou dan bijvoorbeeld kunnen gelden

$$a_{\text{ox II}} = 1000 \cdot a_{\text{red II}} \quad (73)$$

Dit koppel beïnvloedt de meting dan nauwelijks meer. Uit theoretische activiteits -pt diagrammen (THORSTENSON, 1970, fig. 1) blijkt dat voor de in zeewater verwachte systemen deze redenatie goed opgaat.

5.2 MEETPROBLEMEN EH DOOR SEDIMENTEIGENSCHAPPEN

Een vereiste is wel dat de onderhavige redoxevenwichten zich snel instellen aan de electrode. De diverse reactanten moeten electroactief zijn. Hoewel er geen netto stroom loopt bij de meting is er wel degelijk een continue uitwisseling van elektronen aan het electrodeoppervlak (MORRIS & STUMM, 1967, pp. 279 - 283). Bij een snelle halfreactie zullen in dit dynamisch evenwicht de ingaande stroom i_0 en de uitgaande stroom $-i_0$ een grote waarde hebben (Figuur 6). De stromen zijn gelijk doch tegengesteld, zij heffen elkaar op, er loopt geen netto stroom.

Een grote i_0 -waarde levert een steile helling van de polarisatiecurve op en verbetert de gevoeligheid en reproduceerbaarheid van de meting. Met de huidige apparatuur kan onder gunstige omstandigheden bij een minimum $i_0 = 10^{-7}$ A nog gemeten worden (STUMM & MORGAN, 1970, p. 360).

Helaas zijn SO_4^{2-} , N_2 , CH_4 en HCO_3^- langzaam reagerend aan het electrode oppervlak (BERNER, 1971, p. 120). Ook NO_3^- , NO_2^- en NH_4^+ zijn niet electroactief (STUMM, 1966, p. 295). WHITFIELD (1972) heeft door middel van polarisatiemetingen in natuurlijke milieu's de evenwichtswaarden voor i_0 berekend. De gevonden kleine i_0 -waarden corresponderen met een langzame instelling aan de elektroden.

Het gehele sedimentsysteem verkeert bij lange na niet in evenwicht. De trage kinetiek is voor de redoxreacties dan ook meer bepalend dan de thermodynamica. Een pijnlijk gevolg is dat diverse redoxreacties daarom toch tezelfder tijd op dezelfde diepte plaatsvinden. (PRICE, 1976, p. 19). Resultaat hiervan is dat de tevoren beschreven stapsgewijze reacties en concentratieveranderingen meer gradueel verlopen. Daardoor vindt aan het electrode oppervlak een onbekend aantal niet-evenwichtsreacties plaats.

Hoewel de in- en uitgaande stroom electronen bij een bepaalde meting ook weer gelijk zijn (STUMM, 1966, p. 295), zijn de electronen afkomstig van zeer verschillende niet-evenwichtsreacties. De gemeten potentiaal is een mengpotentiaal, die door verder verloop van de reacties ook nog drift vertoont (Fig. 7). Ook in het sediment aanwezige contaminaties leveren een bijdrage aan het optreden van mengpotentialen (SILLEN, 1965 I). STUMM (1966, p. 295) wijst hier ook op. Mengpotentialen zijn voor de Eh-bepaling waardeloos (STUMM & MORGAN, 1970, p. 361). Jammer genoeg zijn vele, zo niet alle, Eh metingen in natuurlijke wateren mengpotentialen en daarom niet geschikt voor kwantitatieve interpretatie (STUMM & MORGAN, 1970, p. 362).

Toch heeft BERNER (1963) gezien dat de gemeten Eh van sulfide rijke sedimenten overeenstemt met de halfreactie:



Op grond van laboratorium metingen (ALLEN & HICKLING, 1957) en metingen in natuurlijk sediment (DOYLE, 1967) besluit BERNER (1971, p. 129) dat deze halfreactie zich goed leent voor een betrouwbare Eh-meting.

Het onderzoek van WHITFIELD (1974) wijst er op dat in gereduceerde sedimenten, met lage Eh, een platina electrode geheel bedekt is met platina sulfide. In feite functioneert de als Eh-electrode bedoelde platina electrode dan als een pS^- electrode, net als de ook door BERNER (1963) gebruikte $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ electrode.

De door BERNER gevonden relatie tussen Eh en pS^{---} is dan ook niet verwonderlijk; een verband tussen de werkelijke Eh en de in deze relatie gebruikte Eh-waarde is daarmee echter niet aangetoond.

STUMM (1966, p. 295) noemt Fe en misschien Mn geschikte electroactieve componenten van sediment. In Fe-rijke poriewateren is mogelijk het systeem



een geschikt koppel voor Eh-meting (BERNER, 1971, p. 121).

5.3 pH IN SEDIMENT

Aanleiding van deze scriptie is de mobilisatie van metalen in recent sediment. Deze blijkt veroorzaakt te worden door redoxreacties. De wederzijdse beïnvloeding van redoxreacties in sediment en de pH blijkt in het algemeen vrij gering te zijn. De pH-variatiën in sediment zijn dan ook meestal klein (BOSTROM, 1967).

Welke processen wel van belang zijn als regelaars, buffers van de pH is onderwerp van discussie. Terwijl algemeen werd verondersteld dat de pH van zeewater voornamelijk gereguleerd werd door het carbonaatsysteem, zijn er op het ogenblik duidelijke suggesties (SILLEN, 1965, I, II) dat heterogene evenwichten van sillicaatmineralen met alkalische kationen in feite het belangrijkste pH-buffer systeem vormen.

6. Toepassing van het evenwichtsmodel inclusief Eh en pH voor open (sediment) systemen.

6.1 THEORIE

Open systemen kunnen zeer dicht bij evenwicht zijn, ver verwijderd of zich in een tussenliggende toestand bevinden. Onder aanname van een steady state kan als oorzaak en dus tevens als criterium hiervoor beschouwd worden de relatieve snelheid van doorstroming ten opzichte van de reactiekinetiek. Bij relatief kleine flows en een snelle kinetiek van alle aanwezige reacties, is het gehele systeem zeer dichtbij evenwicht.

Mochten slechts enkele reacties voldoen aan de eis van een snelle kinetiek dan kunnen deze, met hun reactanten als een apart systeem worden beschouwd. Zo heeft het onderzoek van THORSTENSON (1970) voor de beschouwde componenten een resultaat dat de evenwichtssituatie zeer nabij komt. (BERNER, 1971, p. 121). PRICE (1976, p. 17) concludeert daaruit echter ten onrechte dat het gehele onderhavige sedimentsysteem het gesloten (evenwichts)systeem dicht benadert. Van dit hele scala van mogelijke open systemen worden er slechts vier beschouwd, voldoende om te begrijpen wat nu in feite de resultaten van een, overigens ideale, meting betekenen.

- (i) Het gehele systeem is vrijwel in evenwicht, de in- en uitgaande fluxen zijn dermate klein dat de kinetiek van sedimentreacties toch voldoende is.

In dit geval wordt de werkelijk heersende Eh-waarde gemeten op grond waarvan ook thermodynamische evenwichtsberekeningen etc. mogen worden uitgevoerd. De halfreacties aan het electrodeoppervlak verlopen echter vrij traag, de kleine i_0 -waarde vereist dus apparatuur met hoge ingangs-impedantie.

- (ii) Het systeem is slechts zeer gedeeltelijk in evenwicht, één of meer reacties hebben een voldoende snelle kinetiek, de overige zijn meer of minder van evenwicht verwijderd.

In geval meer redoxreacties zich snel instellen zullen zij ten gevolge van stratificatie toch niet op dezelfde diepte verlopen. De meting is dus gebaseerd op één zich snel instellend koppel tegelijk.

Dit is de situatie waarop BERNER doelt:

38



of allicht ook het systeem:



Ook nu wordt de werkelijk heersende Eh-waarde gemeten; er mogen echter, afgezien van de bekende snelle evenwichtsreacties, geen verdere conclusies aan worden verbonden. Wat betekent nu deze waarde? Het hele systeem in steady state streeft naar het bereiken van een evenwicht bij deze Eh-waarde, dit streven wordt echter precies gecompenseerd door de fluxen van energie en/of massa.

Een voorbeeld, de reductie van MnO_2 in anaeroob sediment op diepte x brengt Mn^{++} in oplossing. Het hierdoor veroorzaakte concentratieverschil met bovenstaand aeroob dus Mn^{++} -arm zeewater veroorzaakt diffusie naar boven, terug in zee. Diffusie (flux) en reductie (evenwichtsstreven) heffen elkaar exact op.

Een gedachten experiment.

Wanneer nu op tijdstip t van de meting het systeem wordt geïsoleerd vervallen de fluxen en wordt het evenwichtsstreven niet meer gecompenseerd. De stationaire toestand is opgeheven, het is nu een gesloten systeem van evenwicht verwijderd waarin spontane reacties verlopen in de richting van de gemeten Eh en het bijbehorend evenwicht. Op een tijdstip t later zijn er diverse veranderingen opgetreden; het gevolg hiervan kan zijn en is zelfs vrij zeker dat de Eh veranderd is. Op tijdstip t + Δt streeft het systeem dus weer naar een andere Eh met ander evenwicht. Zo verder redenerend belandt het systeem uiteindelijk toch in de evenwichtssituatie. Hoe die eindtoestand is, is in principe misschien te voorspellen, in de praktijk lijkt me dat lastig. De weg naar het eindpunt valt helemaal niets over te zeggen.

(iii) Hetzelfde voorbeeld als (ii) nu echter minder hypothetisch: ten gevolge van mengpotentialen is meting van de, net als bij (ii) wel bestaande Eh hier niet mogelijk.

(iv) Het systeem is ver van evenwicht verwijderd, geen enkele halfreactie is snel genoeg om evenwichtsinstelling te bereiken.

In dit geval is het evenwichtsconcept inclusief Eh en pH geheel niet van toepassing. Afgezien van de haalbaarheid, zie (iii), en praktische

meetproblemen zou meting ook weinig zinnige gegevens opleveren. Voor meting van Eh met elektroden moet hoe dan ook tenminste één redoxhalfreactie zich in evenwichtstoestand bevinden, een dergelijk koppel is echter niet aanwezig.

6.2 PRAKTISCHE TOEPASSINGEN

Navolgens worden slechts enkele voorbeelden besproken. Een meer compleet, zij het iets verouderd, overzicht van praktische toepassing van "evenwichtsconcepten voor natuurlijke waterige systemen" is te vinden in het gelijknamige boek onder redactie van GOULD (1967).

- (i) BERNER (1963, Figuur 4) heeft gemeten Eh-waarden en sulfidegehalten met elkaar vergeleken. Zijn conclusie is dat de bijbehorende redoxhalfreactie (58) zich steeds snel instelt.
- (ii) BARNES & CLARKE (1969) hebben in hun overigens zeer gedegen onderzoek geen overeenstemming kunnen aantonen tussen hun waarnemingen in grondwater en een stabiel, of zelfs metastabiel, evenwichtsmodel.
- (iii) BRICKER (1965) heeft op grond van eigen laboratorium-experimenten een Eh-pH diagram opgesteld voor het systeem $\text{Mn-O}_2\text{-H}_2\text{O}$. Dit model correspondeert goed met enkele in de natuur voorkomende stabiliteitsrelaties van gesteenten.
- (iv) THORSTENSON (1969, 1970) heeft een eenvoudig model ontwikkeld van de interstitiele concentraties van kleine organische moleculen. Zijn meetresultaten voor respectievelijk C, N en S-verbindingen komen goed overeen met het model, en met elkander (BERNER, 1971, p. 121). Alleen CH_4 heeft een veel lagere concentratie dan verwacht. Dit is waarschijnlijk te verklaren uit het feit dat CH_4 in het algemeen niet erg reactief is. Methaan gedraagt zich dus enigszins inert, net als bijvoorbeeld N_2 ook doet.
- (v) SILLÉN (1965, I, II) heeft zeer uitgebreide evenwichtsberekeningen uitgevoerd voor de samenstelling van zeewater in evenwicht met sediment en lucht. De resultaten corresponderen goed met de werkelijke samenstelling van zeewater.

STUMM (1966, p. 283) noemt tenslotte nog enkele publicaties (references 11 - 18) waarin voor de beschrijving van natuurlijke waterige milieu's met wisselend succes gebruik wordt gemaakt van een evenwichtsmodel.

MORGAN (1967) heeft de chemische evenwichten van diverse mangaanverbindingen in natuurlijke wateren beschouwd en bijbehorende thermodynamische constanten gemeten. Daarenboven werd ook aandacht geschonken aan de kinetiek, voornamelijk van mangaanoxidatie. Zijn aanpak en resultaten komen goed overeen met die van GRAVELAND (1971).

6.3 CONCLUSIES

1. Natuurlijke waterige systemen zijn in de regel (ver) van evenwicht verwijderd. Ten gevolge van de overvloed aan organische detritus geldt dit zeker voor marginale mariene sedimenten.
2. Thermodynamische evenwichtsbegrippen zoals Eh zijn daarom in het algemeen niet of slechts enigszins van toepassing. Zo er wel sprake is van een heersende Eh-waarde, als een gedeelte of, de kans is klein, vrijwel alle reacties voldoen aan hun evenwichtsconstante, dan is deze moeilijk meetbaar doordat:
 - de aanwezige reactanten niet electroactief zijn, mocht er toch een electroactief koppel aanwezig zijn dan moet dit geverifieerd worden met behulp van een analyse.
 - mengpotentialen optreden.
3. Ondanks deze bezwaren, ennavolgende praktische problemen, is een meting toch zinvol omdat:
 - de gemeten electrodepotentiaal een empirische indicatie kan geven van de aard van het (sediment) systeem.
 - WHITFIELD (1974, p. 857) beschouwt daarom de gemeten Eh als een operationele parameter.
 - in het uitzonderingsgeval, de Eh-pH metingen kunnen overeenstemmen met de Eh-pH verwachting van een, zij het min of meer beperkt, evenwichtsmodel. Extra analyses zijn dan natuurlijk wel noodzakelijk.
4. Het opstellen van een evenwichtsmodel kan zeer veel houvast geven bij de bestudering van natuurlijke waterige systemen, zelfs al is zo'n systeem lang niet in evenwichtstoestand.

De voorgaande verhandeling en de conclusie zijn meer toegespitst op het begrip Eh of pt. Strikt redenerend zijn ze mijns inziens net zo goed van toepassing op de pH, hoewel dit uit de diverse literatuur niet zo duidelijk naar voren komt. De geringe variatie van de pH in sediment maakt haar natuurlijk tot een minder belangrijke grootte. Vaak wordt in een theoretisch model de pH dan ook constant gesteld (THORSTENSON, 1970, p. 750).

Het fundamentele verschil tussen de membraan-electrode enerzijds en de metaal-electrode anderzijds is de belangrijkste verklaring voor het feit dat pH-metingen minder slecht gaan dan Eh-metingen. De zogenaamd inerte platina-electrode wordt in sediment al sterk aangetast. Mogelijk zou een speciale legering zich beter gedragen. De trage redoxreacties in sediment corresponderen met een kleine i_o -stroom en benadelen dus ook de meting. Hoewel soms niet eens geheel begrepen, gedragen de diverse ion-selectieve membraan elektroden zich toch veel betrouwbaarder.

De in de landbouw toegepaste metingen van electrodepotentiaal (Eh) en pH in bodemonsters of zelfs suspensies daarvan mogen niet gebruikt worden voor thermodynamische conclusies. De werkelijk heersende Eh en pH in de bodem blijven onbekende grootheden. Door de metingen steeds onder dezelfde gecontroleerde omstandigheden uit te voeren ontstaat voor de diverse monsters natuurlijk wel een schaal van empirische meetwaarden die op zichzelf zinvol zijn.

(McLEOD, STACE, TUCKER & BAKKER, 1974). Wanneer een monster met bepaalde meetwaarden tevens vruchtbaar blijkt te zijn kan door aanzuren en kunstmesttoevoeging getracht worden andere grondmonsters dezelfde meetwaarden te doen krijgen, in de verwachting dat daarmee de vruchtbaarheid verbeterd wordt, een "try and error" methode. Zie ook GARRELS & CHRIST (1965, p. 130).

De door THORNBURGH ontwikkelde technieken vallen in feite ook onder deze methoden. Hij laat een portie gemalen mineraal (op een bepaalde diepte gemonsterd) tot een soort evenwicht komen in een afgesloten vaatje, en meet dan Ehm en pHm. De gemeten karakteristieken van Ehm (of pHm) tegen de diepte vertonen een grote spreiding (p. 131) waaruit met enige goede wil wel een bepaalde trend valt af te lezen. Dat doet THORNBURGH dan ook ten behoeve van een kwalitatieve interpretatie van de verwerking van het onderhavige sediment.

7. Praktijk van de Metingen

7.1 INLEIDING

Uit het voorgaande is gebleken dat in slechts een beperkt aantal van de natuurlijk waterige systemen sprake is van een heersende Eh-waarde, die dan bovendien in het algemeen niet valt te meten. Vandaar dat in het vervolg over gemeten potentialen wordt gesproken als:

- electrodepotentiaal (WHITFIELD 1969)
- Ehm, measured of gemeten Eh (BARNES & CLARKE 1969, p. D13)
- blijkbare electrode potentiaal (STUMM, 1966, p. 308).

Dit ter onderscheid van een eventueel aanwezige werkelijke Eh. Hier en daar is ook sprake van de gemeten pHm, dit ook ter onderscheid van de werkelijke waarde.

Alles wat de Eh aangaat is natuurlijk afgezien van een constante factor (59), ook van toepassing voor het begrip pE.

Als onderdeel van een uitgebreider programma kunnen Eh en pH metingen op diverse momenten plaatsvinden:

- 7.3.1 in situ, bijvoorbeeld vanaf een schip
- 7.3.2 in een gemonsterde sedimentkolom (core), bijvoorbeeld aan boord of later in het laboratorium.
- 7.3.3 in een uitgeperste waterfractie van die kolom.
- 7.3.4 in een direct uit in situ sediment verkregen waterfractie.

Er zijn ook verschillende analytische methoden denkbaar ter bepaling van Eh en pH:

- 7.2.1 elektrodenmeting, de meest gangbare methode
- 7.2.2 met behulp van toe te voegen kleuromslagindicatoren
- 7.2.3 middels uitvoeren van een gehalten analyse met daaropvolgende berekening.

De diverse methoden 7.2 kunnen uiteindelijk slechts met enkele van de mogelijkheden 7.3 gecombineerd worden. De geschikte combinaties worden onderling vergeleken in 7.4.

7.2.1 Electrodenmeting

Ehm.

In zijn nog steeds waardevolle overzicht noemt ZOBELL (1946, p. 496) speciale grafietelectroden goed inert tegen aantasting door redoxreacties. Zij zijn ten gevolge van adsorptie van vergiftigende substanties slechts geschikt voor eenmalig gebruik. De snellere evenwichtsinstelling en de iets betere reproduceerbaarheid wegen echter niet op tegen de hoge productiekosten van de elektroden.

WHITFIELD (1974) geeft een goed overzicht van relevant onderzoek omtrent zogenaamde inerte elektroden, gemaakt van Pt, Au en andere edele metalen. Op grond van een thermodynamisch stabiliteitsdiagram voor Pt in sediment noemt hij een beperkt Eh-gebied eventueel geschikt voor electrodenmeting. Onder bepaalde omstandigheden zou in dit gebied Ehm wellicht enigszins reageren op redoxreacties in systemen van Fe, Mn, N of S. (p. 864). De bovengrens van dit Eh-gebied ligt in een aeroob milieu waar oxidevorming op en in de Pt-electrode veroorzaakt dat in feite een pH gemeten wordt. De ondergrens in sterk anaeroob milieu wordt bepaald door sulfidevorming op de elektrode waardoor in feite pS^{2-} gemeten zou worden.

Vanwege deze aantasting van het elektrode oppervlak dient dit, indien men toch een meting zou willen uitvoeren, gereinigd te worden na elke meting. Dit kan met chemische- of met mechanische methoden. Bij het ijkken van elektroden in een standaard redoxbuffer (ZOBELL 1946, p. 495) treedt een secundaire reiniging op (WHITFIELD 1969, p. 550). Reiniging met een fijne lap, schuurpapier (GARRELS & CHRIST, 1965, p. 135) of schuurpoeder (BERNER, 1963) is effectiever en eenvoudiger dan chemische methoden (WHITFIELD, 1969, p. 552 - 553). CALLAME (1968, p. 309) gebruikt achtereenvolgens verdund salpeterzuur, aquadest en alcohol voor elektrode reiniging.

Elke Ehm-meting in sediment verloopt in de tijd. Meestal treedt op korte termijn echter wel stabilisatie op, (zie hiervoor bijvoorbeeld WHITFIELD (1969, Figuur 4)). Op lange termijn kunnen ook grote variaties optreden, onder andere ten gevolge van veranderingen in het sediment zelf, langzame aantasting van de elektroden (sulfidevorming) etc. Zie hiervoor bijvoorbeeld THORNBURGH (1975, Figuur 2) en SCHMIDT & MACHAN (1975, Figuur 2).

Met inachtneming van de nodige voorzorgsmaatregelen ligt de reproduceerbaarheid bij ± 30 mV. Duplometingen in sediment zijn daarom aan te bevelen. Calibratie van twee elektrodekoppels in ZOBELL's oplossing is voornamelijk een goede controle van zoutbrugeffecten bij de calomelelektrode. ZOBELL's oplossing als een betrouwbare Eh-standaard beschouwen zou iets te ver gaan.

SCHMIDT & MACHAN (1975, p. 106) vermelden in hun summary wat zij hebben waargenomen. Deze waarnemingen stemmen goed overeen met het voorgaande. Helaas wordt weinig gezegd over de oorzaken van deze waarnemingen. Over deze oorzaken, de problemen rond electrodemetingen en het eigenlijke begrip Eh werd onder andere door STUMM & MORGAN (1970) en WHITFIELD (1974) gepubliceerd. Door vrijwel steeds zonder enige reserve te spreken over de redoxpotentiaal in mariene sedimenten en door uitvoering van hierop betrekking hebbende metingen suggereren SCHMIDT & MACHAN een geflatteerd beeld van de werkelijkheid.

Praktische toepassingen van metingen met Pt-electroden zijn te vinden bij MORTIMER (1941, 1971), ZOBELL (1946), CALLAME (1968), BERNER (1963) en WHITFIELD (1969, 1971). De methode van MORTIMER (1971, p. 393) maakt meting van een gedetailleerd Ehm-profiel over een enkele cm's dik topplaatje van sediment mogelijk. CALLAME bereikt met één omgebogen Pt-draadje (horizontaal) hetzelfde resultaat. De meest doordachte constructie is te vinden bij WHITFIELD (1971).

pHm.

De gemeten pHm in zeewater kan verstoord worden door zouthrugeffecten aan de referentie electrode, CO_2 uitwisseling en temperatuurverschillen. Deze verstoringen komen elders ter sprake. De nauwkeurige pHm-meting wordt beschouwd als specialistenwerk (ZIRINO, 1975, p. 654). De glaselectrode zelf levert weinig problemen op. WHITFIELD (1971, p. 834) geeft voor sediment dan ook een reproduceerbaarheid van $\pm 0,02$ pH-eenheden, die mogelijk nog verbeterd kan worden door voorversterking van het signaal in de electrode zelf. POMMER (1967) beschrijft meer algemeen de toepassing van membraan elektroden voor meting in de bodem.

Praktische toepassingen zijn te vinden bij BERNER (1963), ZIRINO (1976) en MANHEIM (1961). Voor sedimentmetingen geeft WHITFIELD (1969, 1971) weer de handigste methode. De toegepaste electrodeconstructie maar ook de elektronische apparatuur, bedrading etc. zijn zeer goed doordacht.

Referentie.

Vrijwel altijd wordt hiervoor een calomelelectrode toegepast. Volgens BATES (POMMER, 1967, p. 374) werkt men recentelijk ook met nieuwere types. ZIRINO (1975) gebruikt bij zijn pH-metingen dan ook een Ag/AgCl-electrode.

Problemen kunnen optreden bij het vloeistofcontact, de zoutbrug, tussen de oplossing binnen de referentie halfcel en het watermonster zelf. Over deze vloeistofbrug staat een klein potentiaalverschil dat zich kan wijzigen ten gevolge van:

- Beïnvloeding door colloïdale deeltjes, suspensie etc. Dit hoeft geen onoverkomelijk bezwaar te zijn. (POMMER, 1967, pp. 375 - 376).
- Vorming van sulfiden door reacties tussen HS^- van het sediment en kationen van het slecht oplosbare zout dat toegepast is in de referentie electrode, meestal KCl (WHITFIELD 1969, p. 547).

Door geregelde calibratie in standaard pH- of Eh-buffers kunnen deze effecten gecontroleerd worden (WHITFIELD, 1969, p. 553).

pS

In gereduceerd sediment speelt sulfide een belangrijke rol. Gebruikmakend van de halfreactie (58) kan met een $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -electrode de pS bepaald worden. BERNER (1963) behandelt uitgebreid alle aspecten van deze meting, hoewel de aangegeven relatie met de Eh mijns inziens onjuist is.

Overige Ionenactiviteiten.

Met behulp van diverse elektroden kunnen in principe vele andere activiteiten gemeten worden in sediment. Het overzicht van STUMM & MORGAN (1970, p. 369) geeft een goed beeld van alle, mogelijk geschikte, ion-selectieve elektroden.

7.2.2 Indicatoren

ZOBELL (1946, p. 490) geeft een tabel van mogelijk geschikte redoxindicatoren. De E^0 -waarde van een indicator, in feite het omslagpunt is blijkens die tabel ook een functie van de pH, een complicatie die in principe meting niet in de weg hoeft te staan.

Van een goede Eh-indicator wordt geeist:

- juiste E^0 -pH karakteristiek, zo dicht mogelijk bij te meten Eh-pH waarden,
- reversibele reactie,
- scherpe kleuromslag,
- stabiel in waterige oplossing,
- zeer sterke kleur, zodat voor een goed waarneembare kleuromslag slechts weinig indicator hoeft te worden geoxideerd c.q. gereduceerd. Het te meten systeem wordt dan minimaal verstoord.
- tweekleurigheid.

Helaas hebben de meeste redoxindicatoren een zeer breed omslaggebied. Methyle blauw heeft een range van ongeveer 0,120V, de meeste indicatoren hebben zelfs een range van 0,4V tot 0,6V. Redoxindicatoren zijn daarom soms nog wel geschikt voor potentiometrische titraties, voor een exacte Eh-bepaling is hun omslaggebied te groot.

BISHOP (1972, p. 548) geeft in een meer theoretische aanpak voor een één-electron indicator een omslaggebied van 0,120V, voor een twee-electron indicator 0,60V, of meer algemeen:

$$\text{omslaggebied} = \frac{0,12}{n} \text{ Volt}$$

De breedte van het omslaggebied varieert enigszins per waarnemer. Een aparte bestudering van de diverse redoxindicatoren en hun karakteristieken levert allicht een aantal geschikte indicatoren op. Een nadeel is wel dat alleen in waterfracties gemeten kan worden, in sediment is niets te zien.

7.2.3 Gehalten analyse

De relatieve concentraties van de reactanten van één redoxkoppel in het natuurlijk waterige systeem kunnen met chemische analyse worden bepaald. Afgezien van de activiteit-concentratie relaties kan door invullen in vergelijking (31) of (36) de pE of Eh berekend worden. Door dit voor enkele redoxkoppels uit te voeren worden meerdere pE of Eh-waarden verkregen. Indien de beschouwde koppels in evenwicht zijn moeten deze waarden gelijk zijn, de werkelijk heersende Eh of pE is dan bepaald (STUMM & MORGAN, 1970, p. 362).

Met als grondslag het onderzoek van THORSTENSON (1969, 1970) kan deze methode allicht verder ontwikkeld worden tot standaardprocedure. De analyse van de diverse water fase concentraties kan mogelijk verricht worden met behulp van de auto-analyzer. Door toepassing van ion-selectieve elektroden is allicht ook een in situ meting te realiseren.

7.3 METHODEN VAN MONSTEREN

Een probleem dat hierbij steeds naar voren komt is het ontwijken van gasen zoals N_2 , CO_2 , CH_4 en de introductie van lucht. In een anaeroob sediment treden door oxidatie aan de lucht direct veranderingen op. De monsters dienen dan ook zoveel mogelijk onder uitsluiting van lucht behandeld te worden, de zogenaamde "glovebox", met stikstofgas gevuld lijkt een handig hulpmiddel (THORNER, 1975). Het in situ sediment van een estuarium vertoont in verticale richting lang niet het regelmatig verloop van de diverse parameters dat men theoretisch zou verwachten. Ook de aanname dat in horizontale richting geen veranderingen optreden (BERNER, 1971, p. 87) is bezijden de werkelijkheid.

Uit analyse van core monsters op dezelfde plaats genomen blijkt dan ook een zeer grillig verloop van bijvoorbeeld de gehalten (DE BAAR, 1977).

Er is sprake van een zeer groot aantal zogenaamde micromilieu's, kleine sediment volumina die door gebrek aan uitwisseling ieder voor zich eigen omstandigheden hebben. (WHITFIELD, 1969, p. 548). Dit probleem is enkel te overkomen door een voldoende groot aantal profielen te bepalen. Met statistische methoden kan dan een "gemiddeld" profiel berekend worden.

In het meer stabiele diepzee sediment spelen deze micromilieu's nauwelijks een rol, estuarien sediment gedraagt zich helaas veel grilliger. In de literatuur vermelde gemeten profielen van estuarien sediment met een continu verloop dient men te wantrouwen.

Wijzigingen van temperatuur en druk kunnen optreden bij monstername en verdere manipulatie zoals uitpersen etc. Drukvariaties spelen volgens MANHEIM (1974) vrijwel geen rol. De diverse methodes voor scheiding van interstitieel water van vaste sedimentfractie onder verhoogde druk leveren volgens MANHEIM geen problemen op. De temperatuur bij het uitpersen is wel van grote invloed op de samenstelling in het interstitieel water. (McMILLAN, 1970). Reden om bij eventueel monstername te blijven werken rond de in situ temperatuur en diverse bewerkingen zoveel mogelijk direct uit te voeren.

7.3.1 In situ metingen

Druk en temperatuur spelen geen rol. Introductie van lucht en ontwijken van gasen kan zoveel mogelijk vermeden worden door goede vormgeving van een zo klein mogelijk meetapparaat. De gecombineerde electrode van WHITFIELD (1969, 1971) is wat dat betreft vrij optimaal.

Metingen zijn onder andere uitgevoerd door BERNER (1963), MANHEIM (1961), WHITFIELD (1969) en CALLAME (1968).

7.3.2 Metingen in gemonsterde sedimentkolom

48

Met enige goede wil kan de temperatuur bij meting aan boord dezelfde zijn als in situ. Drukverschillen spelen bij recent estuarien sediment nauwelijks een rol, de in situ druk is ook vrijwel 1 atmosfeer. Voordeel van deze methode is dat de gevoelige elektroden met meer zorg kunnen worden behandeld, een belangrijk argument voor al diegenen die wel eens op zee gewerkt hebben. Ontwijken van gassen en introductie van lucht kunnen worden voorkomen door het monster niet te manipuleren. Methode waarbij de complete core-sample tijdens electrodemeting in de buis kan blijven verdienen de voorkeur.

MORTIMER (1941, 1971) gebruikt voor monstereen de JENKINS mud-sampler en meet direct in de perspex buis. DAVIS (1974) ontwikkelde een sedimentkolombox voor simulatie experimenten in het laboratorium waarbij ook electrodemetingen gedaan werden. Deze methode lijkt geschikt om aangepast te worden voor electrodemeting van reële sediment monsters. SCHMIDT & MACHAN (1975) ontwikkelde een soortgelijk systeem voor laboratorium experimenten op lange termijn. De zeer eenvoudige core-sampler die door SCHINDLER & HONINCK (1971, fig. 1) wordt gebruikt lijkt het meest geschikt. De door WHITFIELD (1969) ontwikkelde methode vereist wel een manipulatie van het monster en is hierdoor minder geschikt.

7.3.3 Metingen in uitgeperste waterfractie van kolom

Nadeel hierbij is dat vrijwel altijd de diverse interstitieel aanwezige gassen zullen ontwijken. Contaminatie met lucht kan door werken in een zuurstofvrije, N_2 -kast worden vermeden. Ook temperatuurverschillen zijn in principe niet noodzakelijk en dienen dan ook niet op te treden. Drukverschillen spelen volgens MANHEIM (1974) geen rol.

GORHAM (1960) heeft direct in situ gemeten pHm-waarden vergeleken met metingen na uitpersen in de waterfractie. Hij verklaart de aanzienlijke verschillen met suspensie-effecten aan de elektrode en CO_2 -effecten. MANHEIM (1974, table 2) geeft een overzicht van de diverse drukfiltratiemethoden. In dit rapport wordt hier verder niet op ingegaan.

7.3.4 Metingen in direct gemonsterde waterfase

SAYLES, MANGELSDORF, WILSON & HUME (1975) beschrijven de diverse andere tot dusver toegepaste methoden ter verkrijging van de interstitiele fractie, inclusief voor- en nadelen.

De vervolgens beschreven methode voor in situ sampling van de waterfractie lijkt veelbelovend. Hun testresultaten wijzen erop dat de verkregen monsters veel minder verstoord zijn. Een serie monsters tot 2 meter diepte kan worden verkregen. Daar op bepaalde dieptes gedurende enige tijd water wordt opgezogen uit sediment rondom de opening komt het monster niet exact van de diepte waar het poortje zit. Profielen met een steile gradint of zeer grillig verloop zijn dus minder geschikt om met deze methode te monstereen. Vooral om ontwijken van gassen te voorkomen was door BARNES (1973) al eerder een soortgelijke methode ontwikkeld.

7.4 COMBINATIES

	7.2.1	7.2.2	7.2.3
	electrode	indicators	gehalte analyse
7.3.1 in situ	zeer geschikt	niet	misschien (electroden)
7.3.2 na monstereen	zeer geschikt	niet	niet
7.3.3 na uitpersen	mogelijk	misschien	lijkt geschikt
7.3.4 na direct monstereen	mogelijk	misschien	lijkt zeer geschikt

1. Electrodemetingen voor Ehm zijn vrijwel onmogelijk. Voortzetting van het onderzoek van WHITFIELD (1974) levert hooguit voor zeer specifieke gevallen de conclusie op dat meting van Ehm zinvol is.

Als ruggesteun bij een uitgebreider veldonderzoek blijft deze methode mogelijk wel nuttig. Interpretatie laat staan publicatie van gemeten electrodepotentialen is echter zinloos.

2. Electrodemetingen van Ehm, pS^{---} en mogelijke andere gehalten zijn goed mogelijk. In situ metingen dan wel metingen in core direct na sampling verdienen de voorkeur. Met pHm en pS^{---} als parameters kunnen al pE^m of Ehm berekend worden.

3. Een nador literatuur onderzoek naar de bruikbaarheid van redoxindicatoren kan mogelijk goede resultaten opleveren. Met een reeks geschikte indicatoren kan op zeer eenvoudige wijze de Ehm van waterfracties bepaald worden.

4. Een methode met de beste vooruitzichten is de berekening van Ehm, pE^m en pHm uit gehaltenanalyse (THORSTENSON 1970). Combinatie van de directe monstermethoden van waterfracties (SAYLES 1975) met automatische analyses is allicht mogelijk. Electrodemetingen, zie punt 2, kunnen anderszijds ook worden toegepast.

Bij interpretatie van volgens 2, 3 of 4 verkregen resultaten dienen de andere conclusies 6.3 in acht te worden genomen.

8. Bijlagen

8.1 THERMODYNAMISCHE GRONDSLAGEN EVENWICHTSMODEL8.1.1 Hoofdwetten I en II, evenwichtsvoorwaarden

Zoals bekend levert combinatie van de eerste en tweede hoofdwet op:

$$dU = T \cdot dS - dW + \sum_i \mu_i dn_i + \dots \quad (1)$$

U = interne energie

S = entropie

T = absolute temperatuur

W = arbeid

μ_i = chemische potentiaal van component i

n_i = aantal moten van component i

De arbeid wordt meestal uitgedrukt als mechanische arbeid, $dW = PdV$, zodat:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2)$$

Voor elektrische arbeid geldt:

$$dW = E \cdot dZ \quad (3)$$

waarbij E = elektrische potentiaal

Z = lading (dus dZ ladingtransport)

Als een gesloten systeem niet in evenwicht is zullen spontane processen verlopen waarbij de entropie toeneemt:

$$dS > 0$$

De thermodynamica kan geen uitspraak doen over de snelheid (onder andere reactiekinetiek) waarmee deze processen verlopen. Is evenwicht bereikt dan is de entropie maximaal ($dS = 0$), bij constante U en V . Een gelijkwaardige algemene evenwichtsvoorwaarde (zie vergelijking 2) is ook:

U maximaal voor S en V constant.

Een praktisch hanteerbare evenwichtsvoorwaarde wordt verkregen door invoering van de enthalpie:

$$H = U + P \cdot V \quad (4)$$

en de GIBBS vrije energiefunctie:

$$G = H - T \cdot S$$

Aldus geldt door combinatie van (4) en (5):

$$dG = dU + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (6)$$

Substitutie van (2) en (6) levert:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

Bij evenwicht geldt dan $dG = 0$ en G minimaal voor p en T constant.

De al eerder ingevoerde term chemische potentiaal is dan ook gedefinieerd als:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n} \quad (8)$$

De chemische potentiaal is dus de partiële molaire vrije GIBBS energie $\bar{G}_i$ (bij constante p en T). De totale GIBBS vrije energie is dus voor een gesloten systeem bij constante T en p (MORGAN, 1967 p. 5):

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \bar{G}_i \quad (9)$$

Uit (7) blijkt bovendien:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

8.1.2 Fasenevenwichten

Bij een gesloten meerfasen systeem kan elke fase beschouwd worden als een open sub-systeem. Tussen de fasen kunnen dus chemische componenten worden uitgewisseld (STUMM & MORGAN 1970, p. 27 - 28). Bij overdracht van een component i van fase β naar fase α geldt:

$$dn_i^\alpha = - dn_i^\beta \quad (11)$$

Waarbij $dG \leq 0$

voor constante temperatuur en druk, zodat met (10) geldt:

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i \leq 0 \quad (12)$$

Als $\mu_i^\beta > \mu_i^\alpha$ zal spontaan overdracht van component i plaatsvinden van fase β naar fase α , want iedere component streeft naar een zo laag mogelijke chemische potentiaal. Wanneer $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i = 0$ heerst er evenwicht ($dG = 0$) waarbij geldt:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Een meerfasensysteem is dus in evenwicht (G minimaal) wanneer voor elke component die aanwezig is, in alle fasen μ_i dezelfde waarde heeft (en bovendien p en T natuurlijk in elke fase dezelfde waarden hebben).

8.1.3 Chemische reacties en evenwicht.

De algemene voorstelling van een chemische reactie is de vergelijking:



waarbij ν_A = aantal moten van A (stochiometrisch)

ν_B = aantal moten van B etc.

Voor een gesloten systeem (geen uitwisseling van massa met de omgeving) kan dus meer beknopt worden beschreven

$$\sum_i \nu_i M_i = 0 \quad (14)$$

waarbij: M_i = molecuulgewicht component i
 ν_i = stoechiometrische coëfficiënt

positief voor producten, rechts in (13)

negatief voor reactanten, links in (13)

Voor één isotherme isobare reversibele reactie is de verandering van GIBBS vrije energie

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

met behulp van de vergelijking:

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

wordt de vorderingsgraad ($0 < \xi < 1$) van de reactie gedefinieerd waarbij dus ξ en $d\xi$ voor alle componenten op tijdstip t dezelfde waarden hebben. Combinatie met (10) levert:

$$dG = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (15)$$

De grootheid $\sum_i \nu_i \mu_i (= \sum_i \nu_i \bar{G}_i)$ is de GIBBS vrije energie verandering ΔG van de reactie.

De grootheid $-\sum_i \nu_i \mu_i$ wordt de affiniteit A genoemd (MORGAN, 1967, p. 5).

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = -A \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta G = -A \quad (17)$$

Bij evenwicht moet G minimaal zijn, dus:

$$\Delta G = -A = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (18)$$

We zullen deze voorwaarden nu beschouwen voor een enkelvoudige reactie en voor een stelsel simultane reacties.

(i) enkelvoudige reacties.

De evenwichtsvoorwaarden en bijbehorende vergelijkingen zijn grafisch weergegeven in Figuur 1, waarbij het punt e de evenwichtstoestand aangeeft. Verkeert het gesloten systeem bijvoorbeeld in punt t dan zal de reactie spontaan verlopen tot punt e .

Voor een open systeem in stationaire toestand is de reactie meer of minder verwijderd van het evenwichtspunt e .

(ii) simultane reacties

Voor een gesloten systeem in evenwicht moet de G van alle reacties nul zijn geworden, dus geldt voor de affiniteiten van de reacties I, II etc:

$$A_I = A_{II} = \dots = A_n = 0.$$

Bovendien is G voor het gehele systeem minimaal. Figuur 1 (punt e) is dus ook voor een complex systeem van toepassing.

Als het gesloten systeem nog niet in evenwicht is moet de totale productie van GIBBS vrije energie negatief zijn, hetgeen echter niet wil zeggen dat de ΔG van elke afzonderlijke reactie ook negatief moet zijn. Wanneer Figuur 1 het gehele systeem voorstelt moet een spontaan verloop van t naar e optreden.

8.1.4 De activiteit

De activiteit a_i , die grof gezegd, als een soort geïdealiseerde concentratie kan worden beschouwd, werd door G.N. LEWIS gedefinieerd als (STUMM & MORGAN 1970, p. 28 - 29):

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (19)$$

De thermodynamische potentiaal van de component i in waterige oplossing, vaste of gasfase kan ook beschreven worden door:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \cdot X_i \quad (20)$$

waarbij γ_i = een activiteitscoëfficiënt

X_i = molaire concentratie van component i in waterfase, of bijvoorbeeld

$X_i = P_i$ (partiaaldruk gasfase component).

Een aantal van dergelijke relaties $\gamma_i X_i$ staan beschreven in STUMM & MORGAN (1970, pp. 29 - 32). De geschikte relatie

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad (21)$$

voor het door ons beschouwde natuurlijke waterige systeem komt later ter sprake.

De chemische potentiaal μ_i is gelijk aan μ_i^0 in de standaard toestand (p,T)

en bij de activiteit $a_i = 1$. Als standaard wordt vaak genomen:

P = 1 atmosfeer

T = 25°C = 298,15 °K

8.1.5 De evenwichtsconstante

Combinatie van (12) en (15) levert:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \sum_i \nu_i \cdot \ln a_i \quad (22)$$

ofwel:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_i a_i \quad (23)$$

waarbij ΔG^0 de vrije GIBBS energie van de reactie bij standaard condities is,

ofwel volgens GARRELS & CHRIST (1965, p. 8):

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0 (\text{producten}) - \sum \Delta G^0 (\text{reactanten})$$

Verwijzend naar (13) kan vergelijking (23) ook geschreven worden als:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln \frac{a_B^{\nu_B} \cdot a_D^{\nu_D} \dots}{a_A^{\nu_A} \cdot a_C^{\nu_C} \dots} \quad (24)$$

Het quotiënt onder de logaritme wordt voor evenwicht, $\Delta G = 0$, gelijkgesteld aan K , de evenwichtsconstante van de reactie. Voor $G \neq 0$ noemen we het quotiënt Q . Hieruit volgt:

$$\Delta G^0 = R.T.\ln K \quad (25)$$

$$\Delta G^0 = R.T.\ln \frac{Q}{K} \quad (26)$$

Dit wordt beschouwd voor een enkelvoudige reactie en een stelsel simultane reacties.

(i) Enkelvoudige reactie

In een gesloten systeem streeft deze reactie naar evenwicht, zodat onder andere $\Delta G \leq 0$. Als het evenwicht is bereikt geldt:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + R.T.\ln K \quad (25)$$

Uit de evenwichtsconstante kunnen dan de activiteiten van alle aanwezige componenten berekend worden, mits een aantal activiteiten (bijvoorbeeld van gasfase component) of extra relaties, bijvoorbeeld totaalgehalten van de betrokken elementen ($\sum O$ of $\sum N$ of $\sum Mn$) gegeven worden.

(ii) Simultane reacties

Als het systeem nog niet in evenwicht is geldt (STUMM & MORGAN, 1970, p. 43):

$$\therefore G_n < 0 \quad (27)$$

waarbij n het aantal reacties. Dit heeft voor twee verschillende gevallen uiteenlopende consequenties.

Gesteld dat geen van deze aanwezige reacties ook maar één reactant of product met een andere reactie gemeen heeft, dan kunnen alle reacties als onafhankelijk worden beschouwd. Dan geldt voor elke afzonderlijke reactie:

$$\Delta G_I < 0 \quad \Delta G_{II} < 0 \quad \dots \quad \Delta G_n < 0$$

Wanneer wel twee of meer reacties gekoppeld zijn dan geldt, bijvoorbeeld voor twee gekoppelde reacties:

$$(\Delta G_I + \Delta G_{II}) < 0 \quad (28)$$

Gesteld dat ΔG_I voldoende negatief is dan kan ΔG_{II} zelfs positief zijn. Wanneer Figuur 1 alleen reactie II voorstelt dan loopt reactie II van een punt dichtbij e bijvoorbeeld richting t:

$$\Delta G_{II} > 0 \quad (29)$$

G_{II} , de GIBBS vrije energie functie van reactie II neemt dus toe en verwijderd zich dus van zijn minimum.

Wanneer echter voor het hele sub-systeem (I + II) eenzelfde soort figuur wordt beschouwd gaat dit geheel (I + II) natuurlijk wel naar het evenwichtspunt toe, in overeenstemming met (27). De totale GIBBS vrije energie functie ($G_I + G_{II}$) neemt dus af en gaat dus in de richting van zijn minimale waarde.

In natuurlijk waterige systemen zijn vrijwel altijd alle reacties aan elkaar gekoppeld. Wanneer zo'n systeem gesloten zou zijn en nog niet in evenwicht dan geldt voor het totale systeem vergelijking (27), voor enkele afzonderlijk beschouwde (zij het gekoppelde) reacties kan echter zeer goed (29) gelden. Heeft het gesloten systeem een evenwicht bereikt dan geldt voor elke afzonderlijke reactie:

$$G_I = \Delta G_{II} = \dots\dots\dots = \Delta G_n = 0 \quad (30)$$

De totale GIBBS vrije energie functie van het systeem is minimaal. Voor een afzonderlijk beschouwde (gekoppelde) reactie hoeft deze vrije energie functie, bijvoorbeeld G_I of G_{II} , echter niet minimaal te zijn.

N.B. In de Amerikaanse literatuur wordt de GIBBS vrije energie functie vaak aangegeven met de letter F in plaats van G (BERNER, 1971, p. 220). Dit is zeer verwarrend, temeer daar in Europese handboeken een andere functie, de HELMHOLTZ vrije energie, met de letter F (= U-TS) wordt beschreven.

8.2 THERMODYNAMICA VAN HET BEGRIP p

De p is gedefinieerd als:

$$pE = -\log(e) \quad (32)$$

Eerst worden enkele arbitraire conventies vastgelegd. Voor de reductiereactie van H_2 (g) volgens



wordt gesteld:

$$\Delta G_{H_2/H^+}^0 = 0 \quad (37)$$

Volgens (25) moet dan gelden

$$K_3 = 1$$

Bovendien moeten alle redoxhalfreacties geschreven worden in de vorm van een reductie, het opnemen van electronen:



De algemene schrijfwijze voor een halfreactie wordt dan overeenkomstig (14):

$$\sum_i \nu_i M_i + ne = 0 \quad (39)$$

Door overgang op gewone logaritmen

$$\ln x = 2,3 \log x \quad (40)$$

en gebruik makend van vergelijkingen (23) en (25) kan worden afgeleid:

$$pE = - \frac{\Delta G}{2,3 \cdot n \cdot R \cdot T} \quad (41)$$

$$pE^0 = \frac{\Delta G^0}{2,3 \cdot n \cdot R \cdot T} \quad (42)$$

Met dezelfde vergelijkingen kan evengoed afgeleid worden:

$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (43)$$

$$pE^0 = \frac{1}{n} \log K \quad (44)$$

8.3 RELATIE TUSSEN p EN E_h

Bij de diverse reeds genoemde thermodynamische afleidingen voor E_h van een halfreactie volgens conventie (38) komen de volgende vergelijkingen voor:

$$E_h = - \frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (56)$$

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (57)$$

Met de vergelijking (BERNER, 1971, p. 222)

$$dZ = F \cdot dn \quad (58)$$

blijkt overigens de relatie met de arbeidsterm (3) waarbij voor ΔW nu ΔG gedacht wordt. Combinatie van (56) en (57) met respectievelijk (41) en (42) levert:

$$p \in = \frac{F}{2,3.R.T} \cdot E_h \quad (59)$$

$$p \in^0 = \frac{F}{2,3.R.T} \cdot E^0 \quad (60)$$

hetgeen overeenstemt met MORRIS & STUMM (1967 p. 272). Het blijkt dus dat $p \in$ evenredig is met E_h .

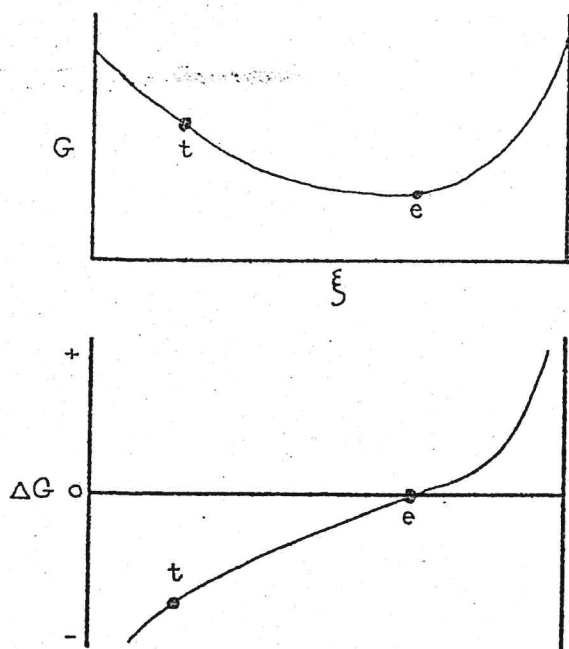
8.4 REFERENCES

- ALONSO, M, & E.J. FINN, 1969. Fundamental University Physics, vol. III, Quantum and Statistical physics. Addison-Wesley, Reading, Mass.: 18 ~ 30.
- BAAR, H.J.W. de, 1977. Het gedrag van (verontreinigende) metalen in recent estuarien sediment van de Waddenzee. NIOZ, intern verslag 1977 ~ 4.
- TH-DELFT, afstudeerverslag chemische technologie.
- BAAS-BECKING, L.G.M., I.R. KAPLAN & D. MOORE, 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. ~ J.Geol. 68: 243 ~ 284.
- BARNES, ROSS O., 1973. An in situ interstitial water sampler for use in unconsolidated sediments. ~ Deep Sea Res. 20: 1125 ~ 1128.
- BARNES, I & F.E. CLARKE, 1969. Chemical properties of ground water and their corrosion and encrustation effects on wells. ~ U.S. Geol. Survey Prof. Paper. 498 D: 58.
- BERNER, R.A., 1963. Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments. ~ Geochim. Cosmochim. Acta 27 : 563 ~ 575.
- BERNER, R.A., 1971. Principles of chemical sedimentology. ~ McGraw ~ Hill, New York : 220 ~ 223.
- BERNER, R.A., 1976. The benthic boundary layer from the viewpoint of a geochemist. In: McCave: The benthic boundary layer. ~ Pergamon Press, New York.
- BLUMER, M, 1967. Equilibria and non-equilibria in organic geochemistry. In: R.F. Gould. Equilibrium concepts in natural water systems. ~ Advances in chemistry series, 67: 312 ~ 318.
- BIJVOET, J.M., A.F. PEERDEMAN & E.H. WIEBENGA, 1970. Chemische thermodynamica. Wolters ~ Noordhoff, Groningen.
- BISHOP, E., 1972. Indicators. ~ Pergamon Press, New York.
- BORCHARDT, J.A., 1966. Formal Discussions by W. Stumm: Redox potential as an environmental parameter. ~ Adv. Water Poll. Res., Munich, 1: 298 ~ 308.
- BRICKER, D., 1965. Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at 25°C and one atmosphere total pressure ~ Am. Mineral. 50: 1296 ~ 1354.
- CALLAME, B., 1968. Contribution à l'étude des potentiels d'oxydo-reduction dans les sediments marins. ~ Cah. Oceanogr. 20: 305 ~ 319.
- DAVIS, R.B., 1974. Tubificids alter profiles of redox potential and pH in profundal lake sediment. ~ Limnol & Ocean, 19: 342 ~ 347).
- DAVIS, R.B. & R.W. DOYLE, 1969. A piston corer for upper sediment in lakes. ~ Limnol. Oceanogr. 14: 643 ~ 648.
- DENBIGH, K., 1968. The principles of chemical equilibrium. ~ University Press, Cambridge.

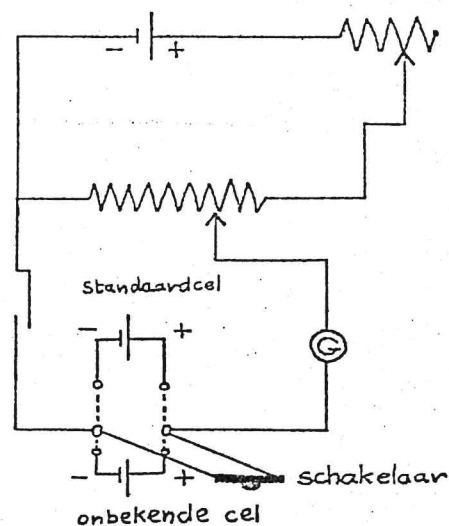
- EISENMANN, G., 1967. Glass electrodes for hydrogen and other cations.
~ M. Dekker, Inc., New York.
- GARRELS, R.M. & C.L. CHRIST, 1965. Solutions, minerals and equilibria.
~ Harper & Row, New York.
- GORHAM, E., 1958. Observations on the formation and breakdown of the oxidized microzone at the mud surface in lakes. ~ *Limnol & Ocean.* 3: 291 - 298.
- GORHAM, E., 1960. The pH of fresh soils and soil solution. ~ *Ecology* 41 (3):567
- GOULD, R.F., 1967. Equilibrium concepts in natural water systems.
~ Advances in chemistry series, 67.
- GRAVELAND, A., 1971. Verwijdering van mangaan uit grondwater, diss. TH-DELFT.
~ DUM n.v., Delft.
- HAYES, F.R., B.L. REID & M.L. CAMERON, 1958. II Oxidation-reduction relations at the mud water interface. ~ *Limnol & Ocean* 3: 308 - 317.
- HELGESON, H.C., Th.H. BROWN & R.H. LEEPER, 1969. Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibria in geologic systems involving an aqueous phase at one atm. and 0° to 300°C. ~ Freeman, Cooper & Company, San Francisco.
- IVES, D.J.G. & G.J. JANZ, 1961. Reference Electrodes. Ac. Press, New York: 161
- KATCHALSKY, A. & P.F. CURRAN, 1974. Non-equilibrium thermodynamics in biophysics. ~ Harvard University Press, Cambridge (Mass.).
- KHARAKA, Y.K. ET. AL, 1973. SOLMNEQ: solution-mineral-equilibrium computations.
~ California University.
- LINGANE, J.J., 1958. Electro analytical chemistry. ~Interscience publ. Inc. New York.
- MANHEIM, F., 1961. In situ measurements of pH and Eh in natural waters and sediments. ~ *Stockholm Contributions in Geol.* 8: 27.
- MANHEIM, F., 1974. Comparative studies on extraction of sediment interstitial waters: discussion and comment on the current state of interstitial water studies. ~ *Clays and Clay Minerals* 22: 337 - 343.
- MCLEOD, S., H.C.T. STACE, B.M. TUCKER & P. BAKKER, 1974. The simultaneous measurement of pH, chloride and electrolytic conductivity in soil suspensions. ~ *The Analyst* 99: 193 - 202.
- McMILLAN, R.B., 1970. Composition of interstitial waters of marine sediments: temperature of squeezing effect. ~ *Science* 167: 1245.
- MORGAN, J.J., 1967(A). Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In: S.D. FAUST & J.V. HUNTER. Principles and applications of water chemistry. ~Wiley, New York
- MORGAN, J.J., 1967(B). Applications and limitations of chemical thermodynamics in natural water systems. In: R.F. GOULD. Equilibrium concepts in natural water systems. ~ Adv. in chemistry series 67 : 1 - 29.

- MOROWITZ, H.J., 1968. Energy flow in biology. - Academic Press, New York.
- MORRIS, J.C. & W. STUMM, 1967. Redox equilibria and measurements of potentials in the aquatic environment. In: R.F. GOULD. Equilibrium concepts in natural water systems. -Advances in chemistry series 67: 270 - 285.
- MORTIMER, C.H., 1941. The exchange of dissolved substances between mud and water in the lakes. - Journ. Ecol. 29: 280 - 329; 30: 147 - 201.
- MORTIMER, C.H., 1971. Chemical exchanges between sediments and water in the great lakes - speculations on probable regulatory mechanisms. - Limnol & Ocean. 16: 387 -404.
- PHILLIPSON, J. 1975. Introduction to ecological energetics. In: W. GRODZINSKI, R.Z. KLEKOWSKI, A. DUNCAN. Methods for ecological bioenergetics. - I.B.P. Handbook no. 24. Blackwell Sci. Publ., Oxford.
- POMMER, A.M., 1967. Glass electrodes for soil waters and soil suspensions. In: G. EISENMAN. Glass electrodes for hydrogen and other cations. - M. Dekker, Inc., New York: 362 - 407.
- POURBAIX, M.J.N., 1945. Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Répresentation graphique du rôle du pH et du potentiel. - Diss. Delft 1945.
- POURBAIX, M.J.N., 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques. - Gauthier - Villars & Cie., Paris: 1 - 644.
- PRICE, N.B., 1976. Chemical diagenesis in sediments. In: J.P. RILEY & R. CHESTER. Chemical oceanography, vol. 6, Ac. Press New York, 6: 1 - 59.
- RIVIERE, A, 1960. Détermination deirecte du rH à partir d'une difference de potentiel. Technique du pH et du rH dans les sediments lagunaires actuels. - Internat. Geol. Cong. Rept. 21st Session. - Norden, Copenhagen: 248 - 249.
- SAYLES, F.L., P.C. MANGELSDORF, Jr., T.R.S. WILSON & D.N. HUME, 1975. A sampler for the in situ collection of marine sedimentary pore waters. -Deep Sea Res.: 259 - 264.
- SCHINDLER J.E. & K.R. HONINCK, 1971. Oxidation-Reduction determinations at the mud-water interface. -Limnol and Ocean 16,5: 837 - 840.
- SCHMIDT H.E. & R. MACHAN, 1975. Continuous Eh-recordings in sediment columns. - Helgoländer wiss. Meeresunters. 27: 101 - 107.
- SPENCER D.W. & P.G. BREWER, 1971. Vertical advection diffusion and Redox Potentials as Controls on the Distribution of Manganese and Other Trace Metals Dissolved in Waters of the Black Sea. - Jour. Geophys. Res. 76, 24 : 5877 - 5892.
- SILLEN, L.G., 1965. Oxidation state of Earth's ocean and atmosphere I, II. - Arkiv Kemi 24: 431; 25: 159.
- STUMM, W., 1966. Redox potential as an anvironmental parameter; conceptual significance and operational limitation. - Adv. Water Poll. Res., Munich 1: 283 - 308.

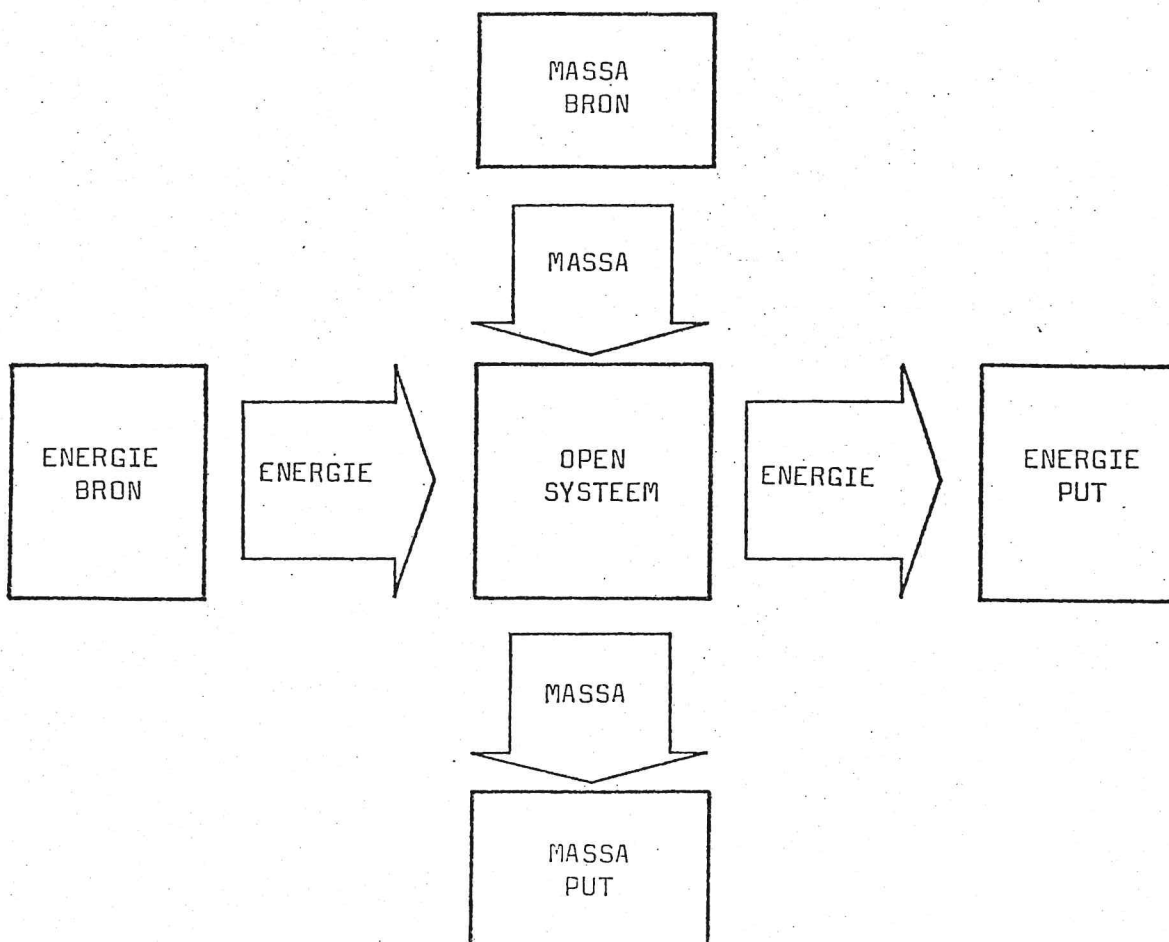
- STUMM, W. & J.J. MORGAN, 1970. Aquatic Chemistry, Wiley - Interscience, New York.
- THORNER M.R., 1975. Supergene alteration of sulphides, II. A chemical study of the Kambalda nickel deposits. - Chem. Geol. 15: 117 - 144.
- THORSTENSON, D.C., 1970. Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 34: 745 - 770.
- WHITFIELD, M., 1969. Eh as an operational parameter in estuarine studies. - Limnol. and Ocean 14 (4): 547 - 558.
- , 1971. A compact potentiometric sensor of novel design. In situ determination of pH, pS^2 and Eh. - Limnol and Ocean. 16,5: 829 - 837.
- , 1972. The electrochemical characteristics of natural redox cells. - Limnol and Ocean. 17,3: 383 - 393.
- , 1974. Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in Eh measurements. - Limnol and Ocean. 19,5: 857 - 865.
- , 1975 (A). An improved specific interaction model for seawater at 25°C and 1 atmosphere total pressure. - Mar. Chem. 3,3 : 197 - 213.
- , 1975 (B). The electroanalytical chemistry of seawater. In: J.P. RILEY & R. CHESTER. Chemical Oceanography, vol. 4. - Ac. Press, London: 1 - 154.
- ZIRINO, A., 1975. Measurement of the apparent pH of seawater with a combination micro-electrode. - Limnol. and Ocean., 20.4: 654 - 657.
- ZOBELL, C.E., 1946. Studies on redox potential of marine sediments. Bull. Amer. Ass. Petrol Geol. 30: 477 - 513.



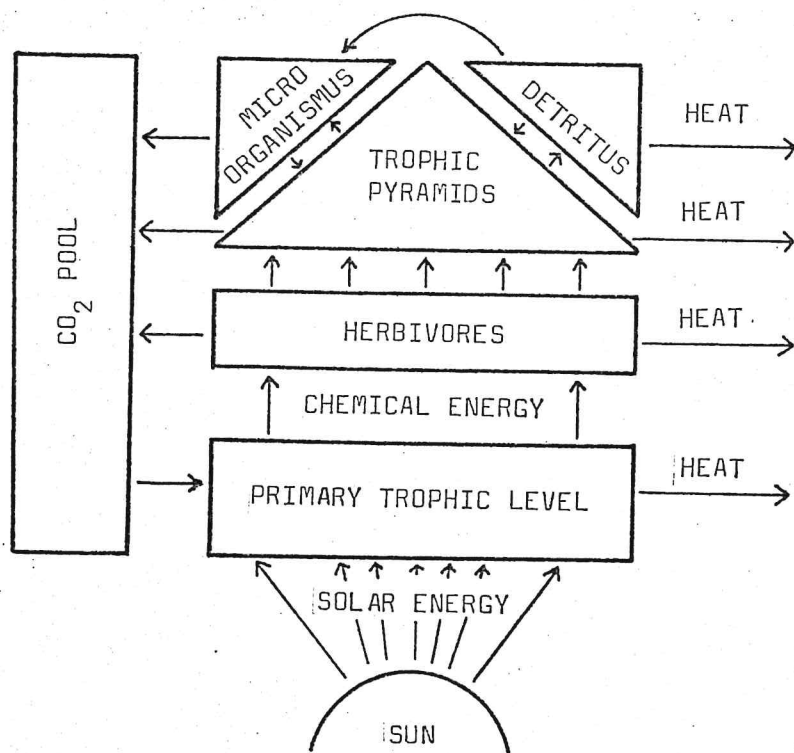
Figuur 1. Algemene relaties tussen GIBBS vrije energie variabelen van een chemische reactie en de vorderingsgraad. (MORGAN, 1967(B), p.6).



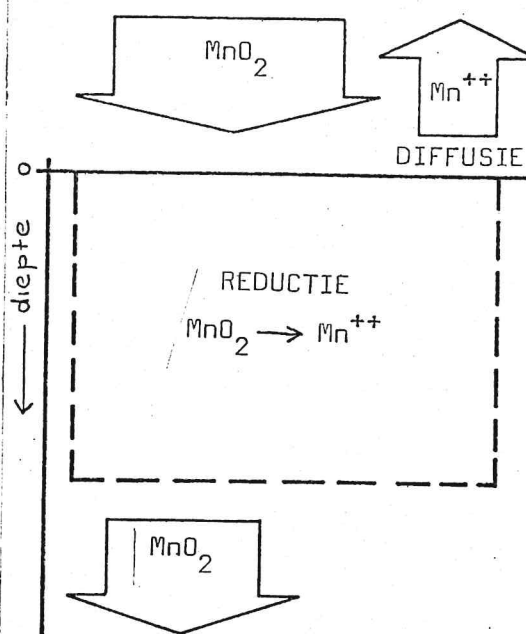
Figuur 2. Schakeling volgens POGGENDORFF (potentiometer).



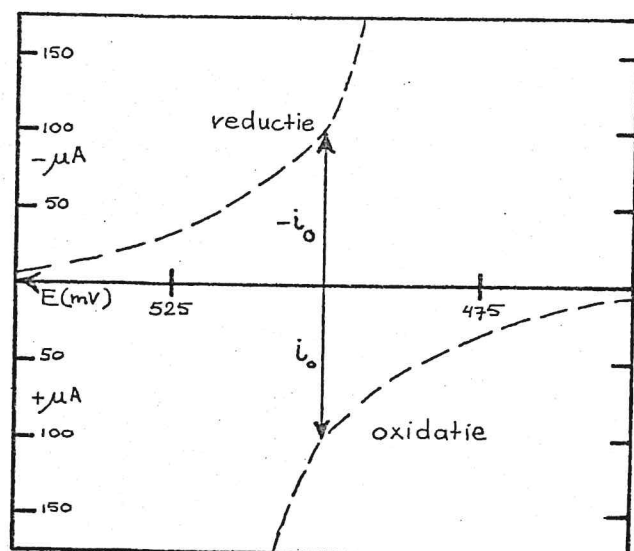
Figuur 3. Algemene voorstelling van een open systeem.



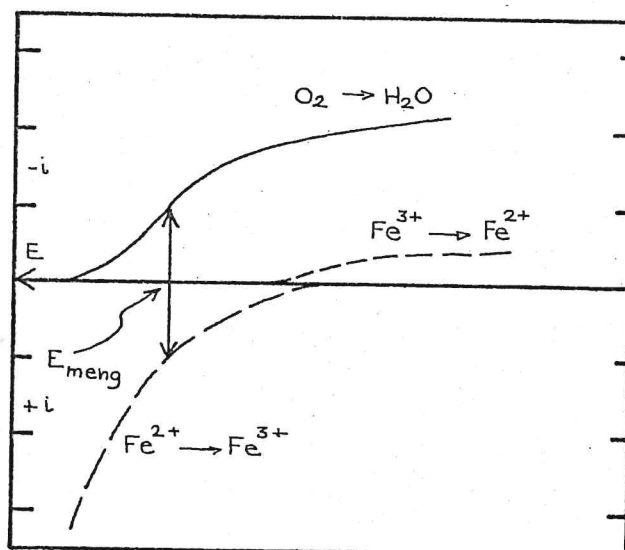
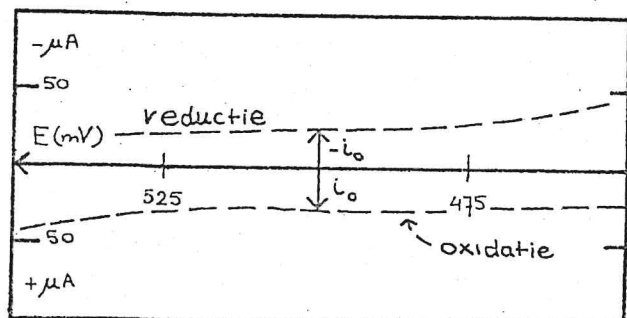
Figuur 4. Voorstelling van de biosfeer in termen van energie fluxen die aangeven dat ecologische processen mogelijk zijn door de stroom energie van de zon naar thermische putten. (MOROWITZ, 1968, p. 80).



Figuur 5. Het sediment systeem in steady state: constante doorstroming met mangaan (een massastroom).



Figuur 6. Electrodepolarisatiecurven voor een systeem met een snelle reactie en grote i_0 (boven) en voor een trage reactie met kleine i_0 (onder). (MORRIS & STUMM, 1967, p. 280 - 281).



Figuur 7. Electrodepolarisatiecurve voor zuurstof-bevattende oplossingen, met een mengpotentiala ten gevolge van zuurstof reductie tezamen met Fe^{++} -oxidatie. Een systeem waarin mengpotentialen optreden is niet in evenwicht. (MORRIS & STUMM, 1967, p. 283).