



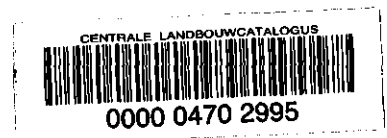
nota

instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen

BIBLIOTHEEK  
LANDBOUW

INVLOED VAN DE FACTOR TIJD  
OP DE INSTELLING VAN HET  $\text{CaCO}_3$ -EVENWICHT IN DE BODEM  
EN  
OP DE AFBRAAK VAN VELDSPATEN

Drs. C. J. Ritsema



Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties. Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten. Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking.

## INHOUDSOPGAVE

1	INLEIDING	3
2	KINETIEK VAN OPLOSSING/NEERSLAG REACTIES	3
2.1	theoretische benadering van het oplossingsproces	3
2.2	mate van oplossing onder natuurlijke omstandigheden	6
3	EXPERIMENTEEL BEPAALDE $\text{CaCO}_3$ OPLOSSING/NEERSLAG RELATIES	11
4	SNELHEIDSCONSTANTEN	15
4.1	bepaling van de $K_c$ - en $K_t$ -waarden	15
4.2	factoren die de waarde van $K$ beïnvloeden	16
4.3	empirisch bepaalde $K$ -waarden	17
4.4	$K$ -waarden van langzaam verlopende verweringsreacties	18
5	TOEPASSING IN $\text{Ca}^{++}$ MODELLERING?	22
6	SAMENVATTING	24
	LITERATUUR	26

## 1 INLEIDING

Het is recentelijk duidelijk geworden dat grondwater aquifers met betrekking tot de mineralen-huishouding zowel langdurig onder- als oververzadiging kunnen vertonen.

Dit betekent dat een thermodynamische beschouwingwijze van dergelijke geochemische systemen ontoereikend is om de optredende verschijnselen te beschrijven. In dit geval dient de kinetiek van de optredende reacties in de beschouwingwijze opgenomen te worden.

In deze tekst zal naast een algemeen theoretisch deel aandacht geschonken worden aan kinetiek van calciumcarbonaat reacties daar deze in de literatuur het uitvoerigst beschreven zijn.

Tevens wordt er ingegaan op de bepaling van snelheidsconstanten, de factoren die de waarde van snelheidsconstanten beïnvloeden en de waarde van snelheidsconstanten in het  $\text{CaCO}_3$ -oplossingsproces en het relatief veel langzamere veldspaat-verweringsproces.

## 2 KINETIEK VAN OPLOSSING/NEERSLAG REACTIES

De artikelen waarin aandacht wordt geschonken aan kinetiek van calciumcarbonaat reacties zijn onder te verdelen in artikelen die of het oplossingsgedrag of het neerslaggedrag van  $\text{CaCO}_3$  in de tijd beschrijven.

Artikelen die het oplossingsgedrag van  $\text{CaCO}_3$  in de tijd beschrijven zijn kwantitatief gezien sterk in de meerderheid. In deze tekst is in eerste instantie gekozen voor de behandeling van het  $\text{CaCO}_3$  gedrag vanuit de oplossingskant.

Alvorens specifiek op  $\text{CaCO}_3$  in te gaan volgt eerst een algemeen theoretisch deel over het oplossingsproces.

### 2.1 theoretische benadering van het oplossingsproces

Bij oplossing of neerslag van materiaal vindt er transport plaats van de vaste fase naar de vloeibare of andersom.

De algemene principes van massatransport zijn gebaseerd op hydrodynamische modellen die laminaire of turbulente stroming beschrijven. Vanuit deze principes kan er afgeleid worden dat er een diffuse grenslaag bestaat waarin de massa getransporteerd wordt (analoog aan Prandtl's hydrodynamische grenslaag die betrekking heeft op transport van moment). Grote concentratiegradienten zijn in deze grenslaag gesitueerd. De mate van massa transport in deze grenslaag is ongeveer proportioneel met het concentratie verschil tussen het buitenste en binnenste laagje van deze grenslaag.

Als eerste benadering geldt dat de massa flux  $j$  ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$ ) van specie C vanuit de diffuse grenslaag naar de bulkoplossing beschreven wordt door:

$$j = Kt(C_g - C_b) \quad (1)$$

waarbij

$$K_t = D/d_g \quad (2)$$

en

- $C_g$  = concentratie specie C in de diffuse grenslaag (mol/ml) nabij het vaste oppervlak  
 $C_b$  = concentratie specie C in de bulkoplossing (mol/ml)  
 $K_t$  = diffusiesnelheid voor specie C (cm/s)  
 (door Sjoberg en Rickard, 1984 "transport rate constant" genoemd)  
 $D$  = diffusiecoëfficiënt (cm<sup>2</sup>/s)  
 $d_g$  = dikte van de diffuse grenslaag (cm)

Naarmate de stroomsnelheid van het bodemvocht groter is wordt de dikte van de diffuse grenslaag kleiner en  $K_t$  evenredig groter. Er bestaat dus een positief verband tussen de stroomsnelheid van de bulkoplossing en de waarde van  $K_t$ .

Vergelijking 1 is alleen geldig voor relatief kleine fluxen (Plummer and Wigley, 1976). Voor grote massafluxen is  $j$  ongeveer evenredig met  $\ln(1+dC)$  (Spalding, 1963).

De flux die als gevolg van de chemische reacties aan het oppervlak optreedt kan beschreven worden met behulp van de empirische relatie:

$$j' = K_c(C_s - C_g)^n \quad (3)$$

waarbij

- $j'$  = massa flux die de diffuse grenslaag ingaat als gevolg van chemische reacties aan het vaste oppervlak (mol/cm<sup>2</sup>/s)  
 $K_c$  = chemische snelheidsconstante (bij  $n=1$  bezit  $K_c$  de dimensie cm/s; bij  $n=2$  de dimensie (cm.ml)/(s.mol))  
 (door Sjoberg en Rickard, 1984 "chemical rate constant" genoemd)  
 $C_s$  = concentratie van specie C aan het vaste oppervlak (mol/ml)  
 $C_g$  = concentratie van specie C in de diffuse grenslaag (mol/ml) nabij het vaste oppervlak  
 $n$  = empirische exponentwaarde  
 Volgens Sjoberg en Rickard (1983, 1984), Wiechers et al (1975) en Mozeto et al (1984) is  $n$  gelijk aan 1; volgens Nancollas en Reddy (1971), Plummer et al (1976, 1978) en Reddy (1978) 2.

Omdat de diffuse grenslaag erg dun is zal er in zeer korte tijd een steady-state situatie bereikt worden tussen de massa flux die vanaf het vaste oppervlak de diffuse grenslaag ingaat en de massa flux die vanuit de diffuse grenslaag de bulkoplossing ingaat. De benodigde periode om in een dergelijk geval een steady-state situatie te bereiken is erg klein en in het algemeen veel geringer dan 1 seconde (Plummer en Wigley, 1976).

Er geldt dan dat:

$$j = j' \quad (4)$$

ofwel

$$J = Kt(C_g - C_b) = Kc(C_s - C_g)^n \quad (5)$$

Deze vergelijking of equivalente vormen ervan worden onder andere besproken door Frank-Kamenetskii (1947), Bircumshaw en Riddiford (1952), Levich (1962) en Rickard en Sjoberg (1983).

Voor oplossing vanaf een oppervlak A in een bulkoplossing met volume V geldt dat de concentratie verandering, dC, van de bulkoplossing gelijk is aan:

$$dC/dt = (A/V) \cdot J \quad (6)$$

waarbij

$$\begin{aligned} t &= \text{tijd (s)} \\ A &= \text{oppervlakte (cm}^2\text{)} \\ V &= \text{volume (cm}^3\text{)} \\ J &= \text{massa flux (mol/cm}^2\text{/s)} \end{aligned}$$

en waarbij er aangenomen wordt dat specie C zowel in de diffuse grenslaag als in de bulkoplossing niet betrokken is bij andere reacties.

Bij dergelijke precipitatie-oplossingsreacties kan er onderscheiden worden:

- het door de diffusiesnelheid (en dus door de stroomsnelheid van de bulkoplossing) gecontroleerde oplossings/neerslag proces
- het door de chemische snelheidsconstante bepaalde oplossings/neerslag proces en
- het zowel door de diffusiesnelheid als door de chemische snelheidsconstante bepaalde oplossings/neerslag proces (naar Bircumshaw en Riddiford, 1952)

De zowel door de diffusiesnelheid als door de chemische snelheidsconstante bepaalde oplossings/neerslag reacties zijn in de natuur de meest voorkomende. Onder bepaalde gelimiteerde omstandigheden kunnen de andere twee vormen van oplossings/neerslag reacties voorkomen.

Wanneer de chemische snelheidsconstante  $K_c$  veel groter is dan de diffusiesnelheid  $K_t$  wordt het oplossings/neerslag proces bepaald, c.q. gelimiteerd, door laatstgenoemde. Vergelijking 5 gaat dan over in:

$$J = (V/A) \cdot (dC/dt) = Kt(C_s - C_b) \quad (7)$$

Wanneer  $Kt$  veel groter is dan  $Kc$  volgt uit vergelijking 5 dat:

$$J = (V/A) \cdot (dC/dt) = Kc(C_s - C_b)^n \quad (8)$$

Afhankelijk van de chemische processen die bestudeerd worden en de omstandigheden waarin die plaatsvinden zal de massa flux  $J$ , die als gevolg van die chemische processen optreedt, afhankelijk van de diffusiesnelheid en de chemische snelheidsconstante beschreven kunnen worden met vergelijking 5, 7 of 8.

## 2.2 de mate van oplossing onder natuurlijke omstandigheden

Bij beschrijving van  $(CaCO_3)$ -oplossing onder natuurlijke omstandigheden dient vergelijking 5 gebruikt te worden omdat zowel de diffusiesnelheid als de chemische snelheidsconstante invloed uitoefenen op dit proces.

Er wordt bij de volgende beschouwing aangenomen dat de concentratie op het minerale oppervlak,  $C_s$ , konstant is en gelijk aan de theoretische evenwichtsconcentratie,  $C_e$ , van de omringende vloeistof.

Ter verduidelijking is het handig vergelijking 5 om te schrijven in een dimensieloze vorm door gebruik te maken van variabele  $X$  en  $Y$ , waarbij:

$$X = C_b/C_e \text{ en } Y = C_g/C_s = C_g/C_e \quad (9)$$

$X$  en  $Y$  zijn dus dimensieloze analogen van de bulk-, respectievelijk grenslaag concentraties.

Verder wordt er een tijdschaal  $T_s$  geïntroduceerd, gedefinieerd door:

$$T_s = (V/A) \cdot (1/Kt) \quad (10)$$

waarbij

$$T_s = \text{tijdschaal (s)}$$

en een dimensieloze parameter  $P$ , gedefinieerd door:

$$P = (1/C_e) \cdot (Kt/Kc) \quad (11)$$

Hierbij is aangenomen dat de waarde van  $n$  in vergelijkingen 3 en 5 gelijk is aan 2. Dit naar de bevindingen van Plummer et al (1976).

Als  $P$  klein is betekent dit dat  $K_c$  groot is ten opzichte van  $K_t$  ( $C_e$  konstant verondersteld). Er is dan sprake van een oplossings/neerslag proces dat bepaald wordt door de diffusiesnelheid (en dus door de snelheid van het langsstromende bodemvocht). Omgekeerd als  $P$  groot is, dat wil zeggen in het geval  $K_t$  veel groter is dan  $K_c$ , betekent dit dat het oplossings/neerslag proces bepaald wordt door de chemische snelheidsconstante.

Vergelijking 5 gaat bij gebruik van de nieuwe variabelen over in:

$$(1-Y)^2 = P(Y-X) \quad (12)$$

De oplossing voor vergelijking 11 wordt gegeven door:

$$Y = 1 + [P - \sqrt{P^2 + 4P(1-X)}] / 2 \quad (13)$$

De oplossing met de positieve wortel erin voldoet niet omdat  $Y$  altijd tussen 0 en 1 moet liggen.

Uit vergelijking 13 blijkt dat  $Y$  voor zeer kleine  $P$  naar 1, en voor erg grote  $P$  naar  $X$  nadert.

In het eerste geval betekent dit dat als gevolg van de relatief zeer langzame transportsnelheid van de bulkoplossing de concentratie in de diffuse grenslaag nadert naar de evenwichtsconcentratie.

Voor het tweede geval geldt er dat de verhouding tussen de werkelijke concentratie en de evenwichtsconcentratie in de diffuse grenslaag nadert naar de verhouding tussen de werkelijke concentratie en de evenwichtsconcentratie in de bulkoplossing. Als gevolg van de relatief hoge transportsnelheden hoeft dit nu echter niet te betekenen dat de werkelijke concentratie in de diffuse grenslaag en in de bulkoplossing, respectievelijk  $C_g$  en  $C_b$ , naar de evenwichtsconcentratie naderen.

Om het effect van  $P$  op het oplossingsproces nader te bekijken, beschouwen we de algemene massa flux vergelijking (5) ten opzichte van de massa flux vergelijking in geval  $K_c$  veel groter is dan  $K_t$  (7).

In dimensieloze variabelen wordt vergelijking 5 ook wel geschreven als:

$$J = C_e \cdot K_t (Y-X) \quad (14)$$

Voor het transport bepaalde oplossings/neerslag proces geldt  $Y=1$ . In dimensieloze variabelen gaat vergelijking 7 over in:

$$J_o = C_e \cdot K_t (1-X) \quad (15)$$

De ratio,  $R$ , tussen deze twee fluxen is gelijk aan:

$$R = J/J_0 = (Y-X)/(1-X) \quad (16)$$

Plummer en Wigley (1976) hebben deze relatie grafisch weergegeven, waarbij  $J/J_0$  op de verticale en  $(C/C_e)$  op de horizontale as is uitgezet (zie figuur 1, naar Plummer and Wigley, 1976).  $P$  is gebruikt als variabele.  $Y$  is berekend met behulp van vergelijking 12.

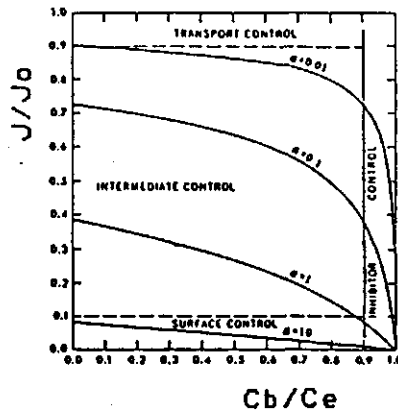


Fig. 1 Predicted rate of calcite dissolution as a ratio of the rate expected for transport controlled reactions given as a function of reaction progress,  $C_b/C_e$ , and  $P$  ( $= \alpha$  in figure). In the hydrologic environment reasonable values of  $P$  vary from 0.1 to 100, and even smaller values apply to large karst systems. Thus the rate of calcite dissolution in natural environments is affected by both reaction kinetics and hydrodynamic conditions. Near equilibrium,  $C_b/C_e$  greater than 0.9, dissolution rate is probably determined by inhibition effects in most natural environments.

In het geval  $J/J_0$  nadert naar 1 is  $J$  ongeveer gelijk aan  $J_0$ . Het oplossings/neerslag proces wordt dan zodoende bepaald door de diffusiesnelheid. In het geval  $J/J_0$  nadert naar 0 wordt het oplossings/neerslag proces bepaald door de chemische snelheidsconstante ( $K_t$  veel groter dan  $K_c$ ).

De verhouding  $C_b/C_e$  geeft de reactievoortgang weer. De waarde  $C_b/C_e=1$  komt overeen met de evenwichtstoestand.

Uit figuur 1 blijkt dat het oplossingsproces voor  $P$  kleiner of gelijk aan 0.01 voornamelijk bepaald wordt door de heersende hydrodynamische condities.

Voor  $P$  groter of gelijk 10 wordt het oplossingsproces voornamelijk bepaald door de chemische snelheidsconstante.

Voor waarden van  $P$  die tussen 0.01 en 10 liggen volgt dat het oplossingsproces zowel door de diffusiesnelheid als door de chemische snelheidsconstante beïnvloed wordt.

Uit figuur 1 blijkt tevens dat er zich nog een zone nabij de evenwichtstoestand bevindt waarin het oplossings/neerslag proces beïnvloed wordt door de aanwezigheid van inhibitors. Hier wordt naderhand nog op ingegaan.

Een koppeling tussen dit theoretisch concept en de in de natuur voorkomende hydrodynamische condities is mogelijk door de relatie tussen  $P$  en  $K_t$  nader te beschouwen. Dit gebeurt aan de hand van een



numeriek voorbeeld, waarbij de temperatuur als constant wordt verondersteld.

Plummer en Wigley (1976) hebben proeven naar de oplossingskinetiek van  $\text{CaCO}_3$  verricht. De door hun experimenteel bepaalde  $K_c$  waarde bedroeg, bij 25 graden Celcius, 0.03 cm.l/mol/s. Bij aanname dat  $K_c$  ongeveer onafhankelijk is van  $P_{\text{CO}_2}$  (Berner en Morse, 1974; Sonderegger et al, 1975) en stel  $C_e = 0.002$  mol/l (als ongeveer representatieve waarde in het natuurlijk milieu), dan volgt aan de hand van vergelijking 11 dat:

$$K_t = P \cdot C_e \cdot K_c = 6.0 \text{ E-5 } P \quad (17)$$

Uit figuur 1 bleek dat de zone waarin het oplossingsproces zowel door de diffusiesnelheid als door de chemische snelheidsconstante bepaald wordt, weergegeven wordt door  $P$ -waarden groter dan 0.01 en kleiner dan 10. Substitutie van deze waarden in vergelijking 16 geeft  $K_t$ -waarden tussen 0.052 en 52 cm/dag.

De snelheid van grondwaterstroming ligt ruwweg in het traject tussen 1 en 800 cm/dag. Hieruit blijkt dat oplossings/neerslag processen die zich in een dergelijk grondwatermilieu afspelen zowel beïnvloed kunnen worden door de diffusiesnelheid als door de chemische snelheidsconstante.

De tijd die nodig is om een bepaalde procentuele verzadiging te bereiken kan berekend worden, ervan uitgaande dat er geen inhibition optreedt.

Vergelijking 5 kan ook wel geschreven worden als:

$$dX/dt = (Y-X)/T_s \quad (18)$$

waarbij verondersteld wordt dat  $C_e$  konstant is en waarbij  $Y$  gegeven wordt als functie van  $X$ .

Integreren geeft:

$$\ln \left\{ \frac{f(P, X)}{f(P, 0)} \right\} - P \left\{ \frac{1}{f(P, X)} - \frac{1}{f(P, 0)} \right\} = \frac{t}{2T_s} \quad (19)$$

waarbij

$$f(P, X) = \sqrt{[P + 4P(1-X)]} - P \quad (20)$$

en waarbij  $f(P, 0)$  de waarde is van  $f(P, X)$  voor  $X = 0$ .

Voor zeer kleine waarden van  $P$  geldt dat:

$$1-X = e^{(-t/T_s)} \quad (21)$$

De tijd (s) om 99 procent verzadiging te berekenen ( $X = 0.99$ ) wordt zodoende gegeven door:

$$t(0.99) \cong 4.6 [V/(A \cdot Kt)] \quad (22)$$

Stel:

$$\begin{aligned} A &= 10 \text{ cm}^2 \\ V &= 0.3 \text{ cm}^3 \\ Kt &= E-5 \text{ cm/s} \end{aligned}$$

dan volgt er voor

$$t(0.99) = 4.6 [0.3/(10 \cdot (E-5))] = 13800 \text{ s.}$$

Bij handhaving van dezelfde A en V waardes, maar bij gebruik van een Kt waarde van E-2 volgt dat:

$$t(0.99) = 4.6 [0.3/(10 \cdot (E-2))] = 13.8 \text{ s.}$$

Grondwaterstroming door een kalkrijke laag met een relatief lage transportsnelheid (en dus een lage diffusiesnelheid, in dit geval E-5 cm/s) heeft 13800 s nodig om verzadiging te bereiken, terwijl grondwaterstroming met een relatief hoge snelheid (en dus een hoge diffusiesnelheid, in dit geval E-2 cm/s) dit een factor E+3 sneller doet.

Dit betekent dat zowel de langzame als de snelle stroming een zelfde afstand door de kalklaag moeten afleggen voordat verzadiging aan  $\text{Ca}^{++}$  is bereikt.

Dit is karakteristiek voor oplossings/neerslag processen die alleen door de diffusiesnelheid (en dus door de stroomsnelheid van de bulkoplossing) bepaald worden.

Voor zeer grote waarden van P (Kt veel groter dan Kc) wordt vergelijking 19 geïntegreerd tot:

$$X/(1-X) = t/(P \cdot T_s) = (1/V) \cdot A \cdot C_e \cdot K_c \cdot t \quad (23)$$

In dit geval is X dus onafhankelijk van Kt. Bij gebruik van  $C_e \cdot K_c = 6 E-5 \text{ cm/s}$  geeft dit:

$$t(0.99) \cong 1.6 E+6 (V/A)$$

Stel:

$$A = 10 \text{ cm}^2$$

$$V = 0.3 \text{ cm}^3$$

dan volgt voor alle waarden van  $Kt$ :

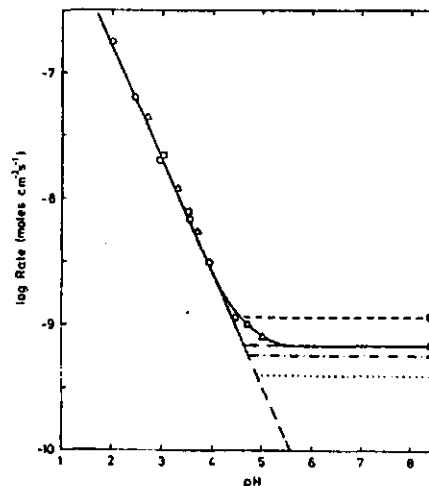
$$t(0.99) = 1.6 \text{ E}+6 (0.3/10) = 48000 \text{ s}$$

De verzadiging van het grondwater dat door de kalkrijke laag stroomt is nu onafhankelijk van de stromingssnelheid en alleen afhankelijk van de chemische snelheidsconstante  $K_c$ . Zowel langzaam als snel stromend water zijn pas na 48000 s verzadigd met  $\text{Ca}^{++}$ . Het grondwater moet in dit geval dus gewoon een bepaalde, vaste, tijd contact hebben met de kalklaag om verzadigd te raken. Dit impliceert echter wel dat verzadiging aan  $\text{Ca}^{++}$  bij relatief snelle stroming pas op grotere diepte in het (bodem)pakket plaatsvindt dan bij relatief langzame stroming.

### 3 EXPERIMENTEEL BEPAALDE $\text{CaCO}_3$ OPLOSSING/NEERSLAG RELATIES

Sjoberg en Rickard (1983, 1984) hebben aan de hand van hun laboratorium experimenten getracht te achterhalen hoe het  $\text{CaCO}_3$  oplossings/neerslag proces plaatsvindt onder verschillende pH trajecten.

Er volgde uit hun resultaten dat er drie pH-trajecten te onderscheiden zijn waarin de mate van  $\text{CaCO}_3$  oplossing/neerslag bepaald wordt door verschillende factoren (zie figuur 2, naar Sjoberg en Rickard, 1984).



Figuur 2 Log rate vs. bulk solution pH for runs performed at 25 C and 1000 r.p.m. in pure ionic media. The transport controlled,  $\text{H}^+$  dependent region is displayed by the linear plot at pH smaller than 4; the mixed kinetic,  $\text{H}^+$  independent reaction region occurs above pH 5.5; the transition zone occurs between pH 4 and 5.5

Voor elk der regimes kan het  $\text{CaCO}_3$  oplossings/neerslag proces door een eigen specifieke relatie worden weergegeven. De door hun beschreven relaties zijn geldig voor een temperatuur van 25 graden Celcius. Er kan onderscheiden worden:

- Het traject pH kleiner dan 4

Dit is het traject waarbij de oplossing van  $\text{CaCO}_3$  rechtstreeks afhankelijk is van de  $\text{H}^+$  concentratie in de bulkoplossing. De diffusie van  $\text{H}^+$  ionen naar het  $\text{CaCO}_3$  oppervlak is in dit geval bepalend voor de mate waarin  $\text{CaCO}_3$  kan oplossen. Naarmate de concentratie, c.q. de activiteit, van de  $\text{H}^+$  ionen in de bulkoplossing toeneemt, neemt ook de mate van  $\text{CaCO}_3$  oplossing toe. Het oplossen van  $\text{CaCO}_3$  is in dit geval geheel transport bepaald, en kan met behulp van een diffusiesnelheid  $K_t$  weergegeven worden door:

$$J = K_t \cdot (\text{H}^+)^{0.9} \quad (24)$$

waarbij

$(\text{H}^+)$  = de activiteit van de  $\text{H}^+$  ionen in de bulkoplossing (mol/ml)

en

$$K_t = D/d_g$$

$D$  = diffusie-coëfficiënt voor  $\text{H}^+$  ionen ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $d_g$  = dikte van de diffuse grenslaag (cm)

Verschillende auteurs hebben voor dit pH-traject gelijksoortige relaties gevonden. De exponentwaarde in deze formules kan echter nogal eens verschillen (Miadokova en Bednarova, 1968; Nierode en Williams, 1971; Lund et al, 1975; Plummer et al, 1978).

- het traject pH groter dan 5.5

Dit is het traject waarbij de oplossing/neerslag van  $\text{CaCO}_3$  onafhankelijk is van de  $\text{H}^+$  concentratie in de bulkoplossing. De totale hoeveelheid opgeloste/neergeslagen  $\text{CaCO}_3$  per tijseenheid is in dit traject te berekenen volgens:

$$J = K_o(C_e - C_b) \quad (25)$$

waarbij

$K_o$  = de algehele experimentele snelheidsconstante ( $(\text{cm} \cdot \text{ml})/(\text{mol} \cdot \text{s})$ )  
 $C_e$  = product van de verzadigingsconcentraties van  $\text{Ca}^{++}$  en  $\text{CO}_3^{--}$   
 $C_b$  = product van de concentraties van  $\text{Ca}^{++}$  en  $\text{CO}_3^{--}$  in de

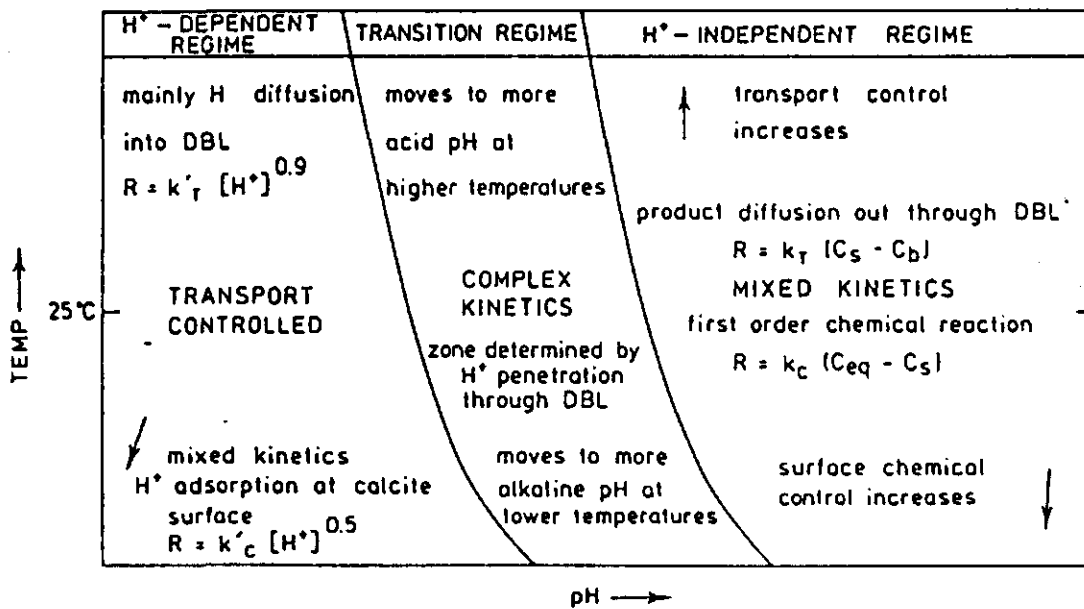
## bulkoplossing

Het oplossings/neerslag proces van  $\text{CaCO}_3$  in dit pH traject wordt zowel door de diffusiesnelheid als door de chemische snelheidsconstante bepaald. Dit pH-traject wordt met betrekking tot het  $\text{CaCO}_3$  gedrag dan ook wel het "mixed kinetics" traject genoemd (Sjoberg en Rickard, 1984).

Verscheidene auteurs maken gebruik van een dergelijke relatie (Precipitatie: Nancollas en Reddy, 1970 en 1971; Wiechers et al, 1974. Oplossing: Sjoberg, 1976; Sjoberg en Rickard, 1984).

- het pH traject groter dan 4 en kleiner dan 5.5  
In dit traject speelt zowel de diffusie van  $\text{H}^+$  ionen naar het  $\text{CaCO}_3$  oppervlak als de grootte van  $C_e - C_b$  een rol. Een relatie tussen deze twee en  $J$  wordt door Sjoberg en Rickard niet gegeven. Sjoberg en Rickard (1984) noemen dit traject dan ook het "complex kinetics" traject.

Figuur 3 (naar Sjoberg en Rickard, 1984) geeft een overzicht van de betreffende onderscheiden pH trajecten en de daarbij behorende relaties.



Figuur 3 Summation of calcite dissolution kinetics in terms of solution pH and temperature (Sjoberg and Rickard, 1984)

Plummer et al (1978) ontwikkelden een model dat zowel de  $\text{CaCO}_3$  oplossing als neerslag beschrijft en geldig is onder een groot pH bereik bij constante  $P_{\text{CO}_2}$ .

De mate waarin  $\text{CaCO}_3$  oplost/neerslaat per tijdseenheid wordt weergegeven door:

$$J = K'(H^+) + K''(H_2CO_3) + K'''(H_2O) - K''''(Ca^{++})(HCO_3^-) \quad (26)$$

waarbij

$J$  = hoeveelheid opgeloste/neergeslagen  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )  
 $K'$ ,  $K''$ ,  $K'''$  = snelheidsconstanten ( $\text{cm}/\text{s}$ )  
 $K''''$  = snelheidsconstante ( $(\text{cm} \cdot \text{ml})/(\text{mol} \cdot \text{s})$ )

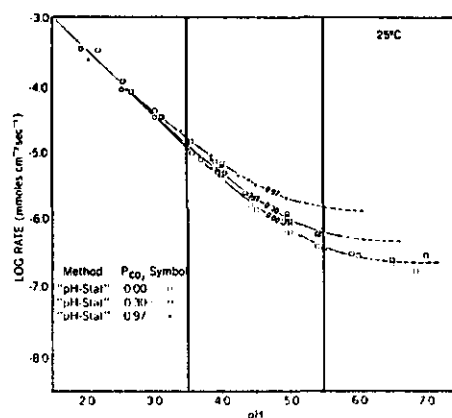
De species in vergelijking 25 dienen in activiteiten uitgedrukt te worden.

Dit mechanistisch model is opgebouwd uit de sommatie van de beschrijvingen van drie elementaire, simultaan plaatsvindende, reacties die het  $\text{CaCO}_3$  oplossingsproces bepalen. De vierde term geeft de terugwaartse reacties weer en beschrijft zodoende het neerslagproces.

De onderscheiden reacties zijn:



Dit model is eveneens gebaseerd op drie verschillende pH-trajecten (zie figuur 4, naar Plummer et al, 1979).



Figuur 4 Log rate of calcite dissolution as a function of bulk fluid pH and  $P_{\text{CO}_2}$  in the pH-stat experiments of Plummer et al (1979).

In elk der trajecten wordt het  $\text{CaCO}_3$  oplossingsproces beschreven door een of meerdere van de termen in vergelijking 26.

In het pH-traject tot 3.5 is de mate van  $\text{CaCO}_3$  oplossing alleen afhankelijk van de  $\text{H}^+$  activiteit (eerste term in vergelijking 26). In het pH-traject van 3.5 tot 5.5 wordt de mate van  $\text{CaCO}_3$  oplossing beschreven door de eerste drie termen van vergelijking 26, terwijl voor pH groter dan 5.5 alle termen van belang zijn.

Een nadeel van deze relatie is dat de constante  $K''''$  pas te berekenen valt als  $K'$ ,  $K''$  en  $K'''$  bekend zijn. Met andere woorden er moet eerst duidelijkheid zijn over hoe het betreffende oplossingsproces verloopt voordat het mogelijk wordt vergelijking 26 te gebruiken.

In een recente studie van Inskeep en Bloom (1985) blijkt dat de laatste term van vergelijking 26 niet geheel toereikend is om het neerslagproces goed te beschrijven. Berekeningen met behulp van deze vergelijking blijken te lage uitkomsten te geven. Volgens Inskeep en Bloom (1985) beschrijft het meer simpele model van Nancollas en Reddy (1971) het neerslagproces beter (bij pH-waarden groter dan 8 en  $\text{Pco}_2$  kleiner dan 0.01). Het neerslag model van Nancollas en Reddy komt min of meer overeen met vergelijking 25.

#### 4 SNELHEIDSCONSTANTEN

##### 4.1 bepaling van de $K_c$ - en $K_t$ -waarden

In het laboratorium zijn  $K_c$  en  $K_t$  (vergelijking 5 en verder) experimenteel te bepalen als gebruik gemaakt wordt van de rotating-disc techniek. Dit is een proefopzet waarbij de oplossing van  $\text{CaCO}_3$  plaats vindt onder bekende, te berekenen, hydrodynamische condities. De theoretische achtergrond van de rotating disc techniek en de voor- en nadelen ervan zijn beschreven door Levich (1962), Bircumshaw en Riddiford (1952), Riddiford (1966) en Pleskov en Filinovski (1976).

Bij gebruik van de pH-stat (Morse, 1974; Plummer et al, 1978; Sjoberg, 1978 ; Keir, 1980) en free-drift methoden (Sjoberg, 1976; Plummer et al, 1978) is de afzonderlijke berekening van de  $K_c$  en  $K_t$  waarden niet mogelijk.

Parameters die bij gebruik van de rotating disc techniek bekend moeten zijn, zijn onder andere de disc grootte (d.w.z. de grootte van de  $\text{CaCO}_3$  plaat), de rotatiesnelheid en het vloeistofvolume.

De totale hoeveelheid  $\text{CaCO}_3$  die oplost per tijdseenheid,  $J$ , is zowel een functie van de heersende hydrodynamische condities (stirring-rate) als van de chemische snelheidsconstante.

Voor het rotating disc apparaat bestaat een relatie tussen de hoeveelheid oplossing per tijdseenheid en de rotatiesnelheid  $w$  van de plaat (Rickard en Sjoberg, 1983):

$$(1/J) = (1.61 \cdot v^{(1/6)} \cdot D^{(2/3)} \cdot C_e \cdot w^{(1/2)}) + 1/(K_c \cdot C_e) \quad (27)$$

waarbij

J = hoeveelheid opgeloste CaCO<sub>3</sub> (mol/cm<sup>2</sup>.s)  
 D = diffusie-coëfficiënt (cm<sup>2</sup>/s)  
 v = kinematische viscositeit (cm<sup>2</sup>/s)  
 w = rotatiesnelheid (1/s)

Grafisch uitzetten van 1/J tegen 1/wexp{1/2} levert een reeks, temperatuur afhankelijke, rechte lijnen op. Door het bepalen van richtingscoëfficiënt en y-intercept waarden zijn zowel de diffusie-coëfficiënt D als de chemische snelheidsconstante K<sub>c</sub> met behulp van vergelijking 27 te bepalen. De diffusiesnelheid K<sub>t</sub> is gelijk aan:

$$K_t = D/dg \quad (28)$$

waarbij

dg = dikte van de diffuse grenslaag (cm)

Volgens Pleskov en Filinovski (1976) is dg te berekenen volgens:

$$dg = 1.61(D^{(1/3)} \cdot v^{(1/6)} \cdot w^{(-1/2)}) \quad (29)$$

Combinatie van vergelijking 28 en 29 geeft K<sub>t</sub>.

De afzonderlijke bepaling van K<sub>c</sub> en K<sub>t</sub> is onder deze geconditioneerde laboratorium omstandigheden goed uittevoeren. Het is echter nog maar de vraag of op deze wijze bepaalde K<sub>c</sub> en K<sub>t</sub> waarden bruikbaar zijn voor veldomstandigheden.

#### 4.2 factoren die de waarde van K beïnvloeden

Vergelijking 24 en 25 zijn dus empirisch opgestelde vergelijkingen die de mate van CaCO<sub>3</sub> oplossing beschrijven onder geconditioneerde omstandigheden. Eventuele toepassing van dergelijke relaties is alleen mogelijk onder vergelijkende omstandigheden. Hierbij zijn vooral de waarde van K<sub>t</sub> (vergelijking 24) en de waarde van K<sub>o</sub> (vergelijking 25) van belang. Deze blijken namelijk niet constant te zijn. Afhankelijk van het betreffende CaCO<sub>3</sub> materiaal, de gebruikte oplossingen (pH, aanwezigheid inhibitors) en de heersende omstandigheden (temperatuur, P<sub>co2</sub>, stirring rate) kunnen deze K-waarden variëren. Hierdoor verandert direct de totale hoeveelheid CaCO<sub>3</sub> oplossing/neerslag per tijdseenheid.

Uit onderzoek van Plummer et al (1978, 1979) blijkt dat K<sub>t</sub> alleen afhankelijk is van de temperatuur en de stirring rate en niet van de P<sub>co2</sub>.

- De temperatuur afhankelijkheid van K<sub>t</sub> wordt door de Arrhenius



relatie beschreven:

$$\ln(Kt) = E/RT + \ln(A) \quad (30)$$

waarbij

- E = de activeringsenergie voor dit proces (kJ/mol)
- R = universele gasconstante (kJ/(mol.Kelvin))
- T = absolute temperatuur (Kelvin)
- A = pre-exponentiele factor (cm/s)

Door  $\ln(Kt)$  grafisch uit te zetten tegen  $1/RT$  kan de voor het proces benodigde activeringsenergie, E, empirisch bepaald worden. Deze blijkt ongeveer tussen de 4 en 6 kcal/mol te liggen. Dit wijst op een door diffusie gecontroleerde reactie.

- Er bestaat een positief verband tussen de stirring rate en de waarde van  $Kt$  (Plummer et al, 1978; Sjoberg en Rickard, 1983). Ook Kemper, Olsen en deMooy (1975), Keren en O'Connor (1982) en Herman en White (1985) maken melding van dit verband.

De  $K_0$  waarde blijkt onafhankelijk van de stirring rate te zijn (Nancollas en Reddy, 1971; Wiechers et al, 1974).  $K_0$  is echter wel afhankelijk van:

- De temperatuur volgens de Arrhenius relatie (Wiechers et al, 1974)
- De initiele verzadigings pH (Wiechers et al, 1974), en wel volgens een positief verband
- Totale vaste stof oppervlakte dat betrokken is bij het oplossings/neerslag proces (Nancollas en Reddy, 1971)  
Deze term kan ook vervangen worden door de totale massa vaste stof die betrokken is bij het oplossings/neerslag proces (Wiechers et al, 1974).  
Swartzendruber en Barber (1965) en Von Tress, Loepfert en Matis (1985) hebben modellen ontwikkelt die de verandering van de reactieoppervlakte grootte weergeeft als functie van het oplossingproces.

#### 4.3 empirisch bepaalde K-waarden

Waarden voor  $Kt$  en  $K_0$  (vergelijking 24 en 25) zijn door verschillende auteurs onder wisselende omstandigheden bepaald.

De exponentwaarde van 0.9 in vergelijking 24 wordt niet door iedereen onderschreven. Plummer et al (1979) houden een exponentwaarde van 1.0 aan. Zij hebben een overzichtstabel geconstrueerd waarbij uit verschillende artikelen de empirische  $Kt$ -waardes berekend zijn volgens deze vergelijking (pp 550).

Uit deze tabel blijkt dat de meeste experimenten hebben plaatsgevonden bij een temperatuur van 25 graden Celcius. Een toename in de stirring rate blijkt een toename van de Kt waarde tot gevolg te hebben. De laagst aangetroffen Kt-waarde is 0.0073 cm/s optredend bij een langzaam roterende disc, dat wil zeggen bij de aanwezigheid van een laminaire grenslaag. De hoogste waarde ligt ongeveer een factor 10 hoger en is bepaald voor een experiment dat plaatsvond onder sterk turbulente omstandigheden. Een gemiddelde waarde voor Kt van 0.04 cm/s lijkt redelijk.

Een directe vergelijking van Ko-waarden uit de literatuur is niet mogelijk daar er door de betreffende auteurs gebruik is gemaakt van verschillende eenheden bij toepassing van formule 25.

#### 4.4 K-waarden van langzaam verlopende verweringsprocessen

In hydrologisch opzicht gezien verlopen de oplossings-, c.q. verweringsreacties, van bijvoorbeeld silicaten zeer langzaam ten opzichte van de oplossing van CaCO<sub>3</sub>.

Bij verwerking van anorthiet (een Ca-houdende veldspaat) kan evenals bij de oplossing van CaCO<sub>3</sub> Ca<sup>++</sup> vrijkomen. Het verweringsproces van een dergelijk mineraal is irreversibel en verloopt volgens Busenberg en Clemency (1976) in vier stadia. Allereerst onderscheiden zij een zeer korte fase (in de orde van minuten) waarin momentane uitwisseling van de aan de veldspaten geadsorbeerde kationen plaatsvindt. In de tweede fase (tientallen uren) vindt een relatief snelle afbraak van het mineraal plaats waarbij de concentratie van de kationen in de oplossing parabolisch met  $Vt$  toeneemt. In de derde fase (honderden uren) neemt de kationenconcentratie in de bulkoplossing lineair met  $Vt$  toe. Na enige honderden uren wordt een steady-state bereikt. In deze vierde fase neemt de kationenconcentratie in de bulkoplossing lineair met de tijd toe, volgens

$$C = K \cdot t + B \quad (31)$$

Volgens o.a. Holdren en Berner (1979), Berner en Holdren (1979), Berner et al (1980), Schott et al (1981) en Paces (1983) kan het volledige verweringsproces door een 0-de orde afbraakreactie beschreven worden:

$$-dC_s/dt = s \cdot K_a \quad (32)$$

waarbij

- Cs = de concentratie van een chemische component in een mineraal (mol/kg)
- t = tijd (s)
- s = specifiek oppervlak van het mineraal (m<sup>2</sup>/kg)

$K_a = 0$ -de orde afbraakconstante (mol/m<sup>2</sup>.s)

De verandering van de concentratie in de bulkoplossing,  $C_b$ , als gevolg van deze minerale verwerking wordt weergegeven door:

$$dC_b/dt = -p(dC_s/dt) \quad (33)$$

waarbij

$p$  = materiaal afhankelijke omrekeningsfactor (kg/m<sup>3</sup>)

In deze beschouwingwijze worden de eerste drie fasen van het verweringsproces, zoals gedefinieerd door Busenberg en Clemency (1976), dus niet onderscheiden. Volgens o.a. Berner (1981) is het niet lineair lopen van  $C$  tegen  $t$  gedurende de beginperiodes van de experimenten uitgevoerd door Busenberg en Clemency (1976) het gevolg van het oplossen van de relatief kleinere korrels die in hun bodemonsters aanwezig zouden zijn. Bij gebruik van homogene bodemonsters met uniforme korrelgrootte diameter wordt het verweringsproces volgens Berner en Holdren (1979) volledig door een lineair verband beschreven.

In het laboratorium zijn o.a. door Busenberg en Clemency (1976) en Helgeson, Murphy en Aagaard (1984) voor verschillende mineralen experimenteel  $K_a$ -waardes bepaald (zie respectievelijk tabel 1 en 2).

FELDSPAR	Na	Ca	K	Si
ALBITE	-14.595	*		-15.356
OLIGOCLASE	-15.777	-16.051		-15.585
ANDESINE	-16.066	**		-15.855
LABRADORITE	-16.145	-15.961		-15.900
BYTOWNITE	-16.269	-15.890		-15.972
ANORTHITE	-16.490	-15.662		-15.878
ORTHOCLASE	-16.178		-15.568	-15.776
MICROCLINE	-16.263		-15.896	-15.818

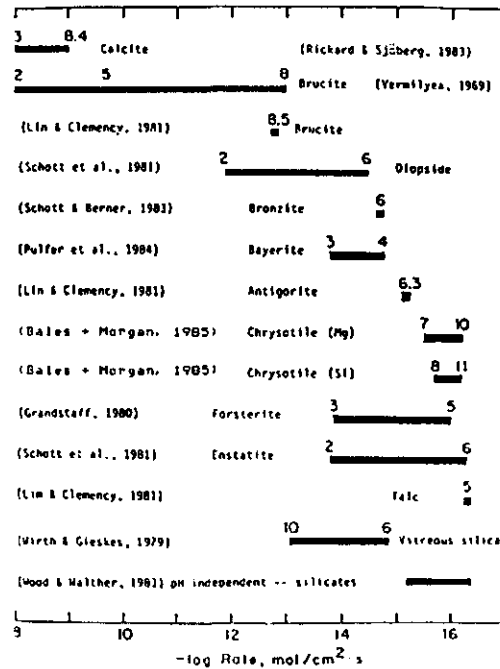
Tabel 1 Logarithms of the linear rate constants for the release of the major elements from various feldspars. Units are moles/cm<sup>2</sup>/s.

T, °C	Calculated values of log k <sup>a, b</sup> for albite	Experimental values of log k <sup>c, d</sup> for albite <sup>e</sup>	Calculated values of log k <sup>a, b</sup> for K-feldspar	Experimental values of log k <sup>c, d</sup> for K-feldspar	Calculated values of log k <sup>a, b</sup> for K-feldspar	Experimental values of log k <sup>c, d</sup>
22						-15.43 <sup>f</sup>
25	-12.73	-12.41 <sup>f</sup>	-12.65		-15.52	-15.70 <sup>f</sup>
25		-13.13 <sup>f</sup>				-15.50 <sup>g</sup>
25						-15.76 <sup>f</sup>
25						-15.09 <sup>f</sup>
25						-15.64 <sup>f</sup>
25						-15.40 <sup>f</sup>
25						-15.86 <sup>f</sup>
25						-15.34 <sup>f</sup>
25						-15.63 <sup>f</sup>
25						-15.83 <sup>f</sup>
25						-15.73 <sup>h</sup>
50	-11.52		-11.54		-15.01	
100	-9.59	-9.74 <sup>i</sup>	-9.76	-10.20 <sup>j, k</sup>	-14.18	
150	-8.11	-8.16 <sup>l</sup>	-8.39	-8.38 <sup>m, n</sup>	-13.54	
200	-6.94	-6.65 <sup>o</sup>	-7.30	-7.27 <sup>p, q</sup>	-13.03	
200		-6.97 <sup>r</sup>		-7.52 <sup>s, t</sup>		
200				-7.00 <sup>u</sup>		
250	-5.99		-6.42		-12.61	
300	-5.20		-5.69		-12.26	
350	-4.53		-5.07		-11.97	
400	-3.96		-4.54		-11.72	
450	-3.47		-4.08		-11.49	
500	-3.04		-3.68		-11.30	
550	-2.65		-3.33		-11.13	
593						-10.96 <sup>v</sup>
600	-2.32		-3.02		-10.97	
626						-11.00 <sup>w</sup>
642						-10.75 <sup>x</sup>
650	-2.01		-2.73		-10.84	

<sup>a</sup> Mole<sub>l</sub> cm<sup>-3</sup> sec<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Calculated from eq (84) using values of ΔH<sup>o</sup> and A<sub>j</sub> given in table 4. <sup>c</sup> Albite (Ab<sub>100</sub>). <sup>d</sup> Adularia (Ab<sub>100</sub>Or<sub>0</sub>). <sup>e</sup> pCO<sub>2</sub> = 5.8 bars. <sup>f</sup> pCO<sub>2</sub> = 6.7 bars. <sup>g</sup> pCO<sub>2</sub> = 7.63 bars and 7.15 bars. <sup>h</sup> pCO<sub>2</sub> = 26.1 bars. <sup>i</sup> Amelia albite. <sup>j</sup> Albite (Ab<sub>99</sub>Or<sub>1</sub>). <sup>k</sup> Orthoclase (Ab<sub>70</sub>Or<sub>30</sub>). <sup>l</sup> Microcline (Ab<sub>25</sub>Or<sub>75</sub>). <sup>m</sup> Adularia (Ab<sub>93</sub>Or<sub>7</sub>). <sup>n</sup> P = 2 kb. <sup>o</sup> Computed from experimental data reported by Lagache (1963, 1976). <sup>p</sup> Evans (1965), Busenberg and Clemency (1976). <sup>q</sup> Holdren and Berner (1979). <sup>r</sup> Siegel and Pfannkuch (1984). <sup>s</sup> Chou and Wallast (1984). <sup>t</sup> Microcline (Ab<sub>73</sub>Or<sub>27</sub>). <sup>u</sup> Sanidine (Ab<sub>45</sub>Or<sub>55</sub>). <sup>v</sup> pCO<sub>2</sub> = 7.15 bars.

Tabel 2 Experimental and calculated apparent rate constants for the hydrolysis of feldspar

Bales en Morgan (1985) geven een overzicht van door verschillende onderzoekers experimenteel bepaalde Ka-waarden (zie figuur 5).



Figuur 5 Dissolution rates for a variety of minerals at 25 C. Length of bar indicates range of rates observed; numbers above each bar indicate pH over which rate was measured.

De waarden van deze "afbraakconstanten" zijn per mineraal afhankelijk van de pH (zie figuur 5) en van de temperatuur (zie tabel 2).

Paces (1983) heeft aan de hand van een massabalans voor een natuurlijk hydrologisch systeem empirisch  $K_a$ -waardes bepaald voor de oplossing van Na uit verschillende veldspaten. Het blijkt dat deze  $K_a$ -waardes ongeveer een factor  $E-2$  kleiner zijn dan de in het laboratorium door Busenberg en Clemency (1976) experimenteel bepaalde overeenkomstige  $K_a$ -waardes. Paces (1983) suggereert dat dit het gevolg kan zijn van het gebruik van relatief "verse" mineralen in de laboratorium experimenten. Deze mineralen zouden, in tegen stelling tot de mineralen in het veld, minder afgerond zijn en niet omgeven worden door secundaire verweringsproducten waardoor zij eenvoudiger oplossen, c. q. verweren.

Lasaga (1984) gaat ervan uit dat het minerale verweringsproces bij sterke onderverzadiging van de bulkoplossing beschreven kan worden door de relatie:

$$dC/dt = (A/V) \cdot K_a \quad (34)$$

De afbraak van de mineralen is volgens Lasaga (1984) dan evenredig met de activiteit van de  $H^+$  ionen in de bulkoplossing (pH-traject lager dan 7).

Er geldt dan dat:

$$K_a \propto (H^+)^n \quad (35)$$

waarbij

$(H^+)$  = activiteit van de  $H^+$  ionen in de  
bulkoplossing  
 $n$  = exponent, afhankelijk van het mineraal

Tabel 3 geeft een overzicht van de door Lasaga (1984) in de literatuur gevonden  $K_a-(H^+)$  relaties voor verschillende mineralen.

Naarmate de concentratie in de bulkoplossing de evenwichtsconcentratie echter steeds meer nadert, dient het verweringsproces volgens Lasaga (1984) beschreven te worden door:

$$dC/dt = k(C_e - C_b) \quad (36)$$

Integreren van vergelijking 36 geeft:

$$C(t) = C_e - (C_e - C_0) \cdot e^{-kt} \quad (37)$$

waarbij

$C_0$  = initiele concentratie in de bulkoplossing

Na verloop van de tijdsduur  $t = 4.605/k$  zal de concentratie in de bulkoplossing  $C_e - 0.01(C_e - C_0) = 0.99C_e + 0.01C_0$  bedragen.

	Ka	pH Range	References
K-feldspar	$a_{H^+}^{1.0}$	pH < 7	<i>Helgeson et al.</i> [1983]
	$a_{H^+}^{1.0}$	pH < 5	P. M. Tole and A. C. Lasaga (unpublished manuscript, 1983)
Nepheline	$a_{H^+}^{-0.20}$	pH > 7	P. M. Tole and A. C. Lasaga (unpublished manuscript, 1983)
Diopside	$a_{H^+}^{0.7}$	2 < pH < 6	<i>Schott et al.</i> [1981]
Enstatite	$a_{H^+}^{0.8}$	2 < pH < 6	<i>Schott et al.</i> [1981]
Forsterite	$a_{H^+}^{1.0}$	3 ≤ pH ≤ 5	<i>Grandstaff</i> [1980]
Quartz	$a_{H^+}^{0.0}$	pH < 7	<i>Rimstidt and Barnes</i> [1980]
Anorthite	$a_{H^+}^{0.54}$	2 < pH < 5.6	<i>Fleer</i> [1982]
Sr-feldspar	$a_{H^+}^{1.0}$	pH < 4	<i>Fleer</i> [1982]
	$a_{H^+}^{-0.28}$	pH > 6	<i>Fleer</i> [1982]

Tabel 3 The pH dependence of mineral dissolution rates  
(naar Lasaga, 1984)

## 5 TOEPASSING IN Ca++ MODELLERING?

De besproken relaties in hoofdstuk 1 t/m 4.3 beschrijven al met al het fysisch-chemisch gedrag van calciumcarbonaat-systemen. Toepassing van dergelijke relaties voor natuurlijke omstandigheden is volgens o.a. Plummer et al (1976, 1979) mogelijk. Hierdoor zou het gedrag van Ca++ met betrekking tot eventuele precipitatie/oplossing reacties te beschrijven zijn als functie van H+, Cb en Ce.

Gebruik van dergelijke formules impliceert echter dat er ook gebruik gemaakt dient te worden van in het laboratorium bepaalde Kt en Ko waarden. Het is nog maar de vraag of toepassing van dergelijke waarden voor veldomstandigheden juist is. Het is bekend dat er onder natuurlijke omstandigheden in ieder geval processen kunnen optreden die de mate van CaCO<sub>3</sub> oplossing/neerslag positief dan wel negatief

beïnvloeden. Een van de meest onderzochte fenomenen in dit verband is de invloed van inhibitors op het  $\text{CaCO}_3$  oplossings/neerslag gedrag.

Inhibitors zijn componenten die bij aanwezigheid in het systeem invloed uitoefenen op de mate van  $\text{CaCO}_3$  oplossing of neerslag. Deze invloed is in het algemeen vertragend van aard.

Bij neerslag van  $\text{CaCO}_3$  is dit effect in de meeste gevallen het gevolg van het feit dat de inhibitors geadsorbeerd worden aan het zich ontwikkelende kristal. Hierdoor wordt de zuivere kristalgroei verstoord en direct hiermee samenhangend zal de absolute mate van  $\text{CaCO}_3$  neerslag in de tijd geringer zijn dan bij afwezigheid van dergelijke inhibitors.

Dit heeft tot gevolg dat er in extreme situaties, bijvoorbeeld bij aanwezigheid van hoge concentraties inhibitors, langdurig onder- en/of oververzadiging van het  $\text{CaCO}_3$ -systeem kan optreden. Dit verschijnsel wordt wel eens aangeduid als een "false equilibrium" van het calciumcarbonaat systeem (Terjesen et al, 1961. pp 279).

Er is geen sprake van een echt evenwicht. De oplossings/neerslag reacties gaan onder deze omstandigheden gewoon door, alleen de snelheid is sterk afgenomen. Dat wil zeggen de  $K_t$  en/of  $K_o$  waardes nemen bij aanwezigheid van inhibitors sterk in waarde af. Reddy (1978) constateert dat de  $K$ -waarde in ieder geval gereduceerd kan worden tot 1/10 van de oorspronkelijke waarde bij toevoeging van fosfaten en/of magnesium ionen als inhibitor bij  $\text{CaCO}_3$  neerslag experimenten.

Bekende inhibitors van het calciumcarbonaat systeem zijn fosfaat (zowel ortho- als polyfosfaten),  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ , opgeloste organische stof en metaalionen ( $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Sc}^{+++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{++}$ ).

Auteurs die onderzoek hebben gedaan naar het effect van een of meerdere inhibitors op het  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -systeem zijn o.a. King en Liu (1933), Erga en Terjesen (1956), Terjesen et al (1961), Nestaas en Terjesen (1969), Morse en Berner (1972), Berner en Morse (1974), Pesret (1972), Reddy en Nancollas (1973), Roques en Girou (1974), Reddy (1975) en Reddy (1978).

Een ander onbesproken, met inhibitors samenhangend, verschijnsel is de kristallografische zuiverheid van het precipitaat. Het is gebleken dat naarmate een kristal meer geordend is het moeilijker, c.q. langzamer, oplost. Geordende kristallen kunnen zodoende als relatief stabiel beschouwd worden dan minder geordende kristallen. (Busenberg en Plummer, 1982).

Vermeldingswaardig in dit geval is het onderzoek uitgevoerd door Venderbosch en Overman (1983), waaruit bleek dat er bij  $\text{CaCO}_3$  neerslag verschillende precipitaten kunnen ontstaan. In eerste instantie slaat gehydrateerd  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  neer. Deze stof heeft een oplosbaarheidsproduct van  $E-7.6$  bij 40 graden Celcius. Laat men dit precipitaat echter enkele weken staan dan verandert de neerslag van structuur waarbij de gehydrateerde groepen worden afgestaan. Het oplosbaarheidsproduct van dit materiaal bedraagt  $E-8.6$  bij 40 graden Celcius. Het gehydrateerde  $\text{CaCO}_3$ , dat wil zeggen het verse precipitaat, is dus beter oplosbaar dan de geanhylateerde, in de tijd gerijpte, vorm van  $\text{CaCO}_3$ .

Plummer en Busenberg (1982) hebben bij verschillende temperaturen experimenteel de oplosbaarheidsproducten van calciet, aragoniet en vateriet bepaald. Bij een temperatuur van 25 graden Celcius bedragen de oplosbaarheidsproducten voor calciet, aragoniet en vateriet respectievelijk  $E-8.48$ ,  $E-8.34$  en  $E-7.91$ .

Suarez (1977) heeft een hele reeks  $\text{CaCO}_3$  ion activiteits producten (IAP) van bodemvocht beneden de wortelzone bepaald. De gemiddelde IAP-waarde bedroeg  $E-7.95$  en bleek dus oververzadigd ten opzichte van calciëet en aragoniet. Ook in de tijd gezien bleek deze oververzadiging zich te handhaven, waaruit valt afte leiden dat de neerslag van  $\text{CaCO}_3$  onder deze natuurlijke omstandigheden (zeer) langzaam verloopt, c.q. het evenwicht zich (zeer) langzaam instelt. Suarez (1977) concludeert dat een IAP-waarde van  $E-7.95$  aan te bevelen is om te gebruiken bij berekeningen van processen waarbij  $\text{CaCO}_3$  neerslag plaatsvindt.

Langzame verweringsprocessen kunnen bij sterke onderverzadiging van de bulkoplossing beschreven worden met vergelijking 32 (of 34). Bij toepassing van dergelijke relaties dient er per beschouwd mineraal een empirisch verband tussen de afbraakconstanten en de pH geformuleerd te worden. Hiervoor kunnen eventueel de door Lasaga (1984) gevonden relaties gebruikt worden.

Bij nadering van het evenwicht dient de langzame verwerking van mineralen met vergelijking 36 beschreven te worden.

## 6 SAMENVATTING

Het oplossings/neerslag gedrag van  $\text{CaCO}_3$  is door verschillende onderzoekers in, deels via theoretische en deels via empirische wijze verkregen, concentratie-tijd relaties vastgelegd.

Deze relaties zijn door de betreffende onderzoekers aan de hand van laboratorium experimenten getoetst op hun geldigheid. De resultaten van deze studies rechtvaardigen de opvatting dergelijke relaties toe te passen in de door afdeling grondwaterkwaliteitsmodellen beoogde  $\text{Ca}^{++}$  modellering.

Voor het pH traject groter dan 5.5 geldt bijvoorbeeld:

$$J = K_0(C_e - C_b)$$

ofwel

$$dC/dt = (A/V)K_0(C_e - C_b)$$

ofwel

$$dC/dt = k(C_e - C_b) \quad (38)$$

waarbij

$$k = f(T, P_{\text{CO}_2}, A, \text{inhibitors, etc.}) \quad (39)$$



De algehele constante  $k$  is van zeer vele factoren afhankelijk. Er bestaat tot op heden geen relatie die het verband tussen  $k$  en deze factoren weergeeft. Mocht er al zo'n verband bestaan dan is het waarschijnlijk zeer complex.

Uit de door de verschillende onderzoekers uitgevoerde laboratorium experimenten blijkt dat  $k$  afhankelijk van de heersende condities sterk kan variëren. De waarde van de constante  $k$  bepaalt echter uiteindelijk of het gebruik van dergelijke concentratie-tijd relaties in modelstudies tot goede resultaten leidt of niet.

Het eenvoudig toepassen van uit laboratorium experimenten bepaalde  $k$ -waarden ter beschrijving van het oplossings/neerslag gedrag van  $\text{CaCO}_3$  onder veldomstandigheden kan tot grote onnauwkeurigheden in de berekeningen leiden (Mercado, 1975).

Het is wenselijker  $k$ -waarden te hanteren die min of meer gekoppeld zijn aan de betreffende veldomstandigheden.

Bepaling van dergelijke waarden is mogelijk als er voldoende velddata beschikbaar zijn. Hierbij is het wenselijk dat de bemonstering ruimtelijk gezien langs een stroombaan heeft plaatsgevonden en in de tijd gezien meerdere malen per jaar is uitgevoerd. Bij bekendheid van de verblijftijden van dit water en de initiële- en verzadigingsconcentraties is het mogelijk de  $k$ -waarde empirisch te bepalen. Hierbij dient dan een oplosbaarheidsproduct gehanteerd te worden overeenkomstig de heersende temperatuur.

Het voordeel van een dergelijke benadering is dat alle factoren die de  $k$ -waarde beïnvloeden (en dat zijn er nogal wat) direct verdisconteerd zijn in de gevonden waarde.

Langzame verwerking van bijvoorbeeld veldspaten waarbij  $\text{Ca}^{++}$  vrijkomt kan beschreven worden door een 0-de of 1-ste orde afbraakrelatie (respectievelijk verg. 32 of 34 en 36).

Hierbij dient echter voldoende kennis aanwezig te zijn over de minerale samenstelling van de betreffende gronden. Bij afwezigheid van dergelijke gegevens heeft modellering van deze processen vooralsnog weinig zin.

Zijn deze gegevens wel bekend dan is het nog afhankelijk van de gewenste totale simulatietijd in de modelberekening of deze langzame verwerkingsprocessen in de berekeningen opgenomen dienen te worden of niet. Hoe groter deze simulatietijd is des te meer reden om dergelijke langzame processen wel in de beschouwing optenemen.

## LITERATUUR

- Back W. (1963), Preliminary results of a study of calcium carbonate saturation of ground water in central Florida. in: *Int. Ass. Sci. Hydrol.* 8, 43-51
- Back W. and Hanshaw B.B. (1970), Comparison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. in: *J. of Hydr.* , 10, 330-368
- Bales R.C. and Morgan J.J. (1985), Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, 2281-2288
- Barnes I. and Back W. (1964), Dolomite solubility in groundwater. in: *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 475D*, D179-D180
- Berner R.A. (1981), Kinetics of weathering and diagenesis. in: *Kinetics of geochemical processes*, Chapter 3, Lasaga A.C. and Kirkpatrick R.J. (ed.).
- Berner R.A. and Morse J.W. (1974), Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater. IV: Theory of calcite dissolution. in: *Am. J. of Sci.*, vol. 274, 108-134
- Bircumshaw L.L. and Riddiford A.C. (1952), Transport control in heterogeneous reactions. in: *Quart. Rev. Chem. Soc. London* 6, 157-185
- Busenberg E. and Clemency C.V. (1976), The dissolution of feldspars at 25 C and 1 atm CO<sub>2</sub> partial pressure. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 40, 41-49
- Drake J.J. and Harmon R.S. (1973), Hydrochemical environments of carbonate terrains. in: *Water Resources Research* 9, 949-957
- Erga O. and Terjesen S.G. (1956), Kinetics of the heterogeneous reaction of calcium bicarbonate formation, with special reference to copper inhibition. in: *Acta Chem. Scand.*, vol. 10, 872-875
- Frank-Kamenetskii D.A. (1947), Diffusion and heat exchange in chemical kinetics. English translation Plenum Press
- Helgeson H.C., Murphy W.M. and Aagaard P. (1984), Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II: Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, 2405-2432
- Herman J.S. and White W.B. (1985), Dissolution kinetics of dolomite: effects of lithology and fluid velocity. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, 2017-2026
- Holdren G.R. and Speyer P.M. (1985), Reaction rate-surface area relationships during the early stages of weathering I: Initial observations. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, 675-681
- Inskeep W.P. and Bloom P.R. (1985), An evaluation of rate equations for calcite precipitation kinetics at P<sub>CO2</sub> less than 0.01 atm. and pH greater than 8. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, 2165-2180
- Jackson R.E. and Patterson R.J. (1982), Interpretation of pH and Eh trends in a fluvial-sand aquifer system. in: *Water Resources Research*, vol. 8, no. 4, 1255-1268
- Keir R.S. (1980), The dissolution kinetics of biogenic calcium carbonates in seawater. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 44, 241-252
- Kemper W.D., Olsen J. and deMooy C.J. (1975), Dissolution rate of

- gypsum in flowing water. in: Soil Sci. Soc. of Am. Proc., vol. 39, 458-463
- Keren R. and O'Conner G.A. (1982), Gypsum dissolution and sodic soil reclamation as affected by water flow. in: Soil Sci. Soc. of Am. J., vol. 46, 726-732
- King C.V. and Liu C.L. (1933), The rate of dissolution of marble in dilute acids. in: J. Am. Chem. Soc., vol. 55, 1928-1940
- Langmuir D. (1971), The geochemistry of some carbonate groundwaters in central Pennsylvania. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 35, 1023-1045
- Lasaga A.C. (1981), Rate laws of chemical reactions. in: Kinetics of geochemical processes, Chapter 1. Lasaga A.C. and Kirkpatrick R.J. (Ed.)
- Lasaga A.C. (1984), Chemical kinetics of water-rock interactions. in: *Journal of Geophysical Research*, vol. 89, 4009-4025
- Levich V.G. (1962), *Physicochemical hydrodynamics*. 700 pp, Prentice-Hall
- Lund K. et al (1975), Acidization - II: The dissolution of calcite hydrochloric acid. in: *Chem. Eng. Sci.*, vol. 30, 825-835
- Mercado A. and Billings G.K. (1975), The kinetics of mineral dissolution in carbonate aquifers as a tool for hydrological investigations I: concentration-time relationships. in: *J. of Hydr.*, vol. 24, 303-331
- Mercado A. (1977), The kinetics of mineral dissolution in carbonate aquifers as a tool for hydrological investigations II: hydrogeochemical models. in: *J. of Hydr.*, vol. 35, 365-384
- Miadokova M. and Bednarova B.B. (1968), Einfluss der Ionen und organischer Molekule auf die Kinetik der Kalcitauflösung in der Bromwasserstoffsäure. in: *Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comenianae-Chimica*, vol. 12, 35-44
- Morse J.W. (1974), Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater III: A new method for the study of carbonate reaction kinetics. in: *Am. J. of Science*, vol. 274, 97-107
- Morse J.W. and Berner R.A. (1972), Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater II: A kinetic origin for the lysocline. in: *Am. J. of Sci.*, vol. 272, 840-851
- Mozeto A.A., Fritz P. and Reardon E.J. (1984), Experimental observations on carbon isotope exchange in carbonate-water systems. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, 495-504
- Nancollas G.H. and Reddy M.M. (1971), The crystallization of calcium carbonate II: Calcite growth mechanism. in: *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 37, no. 4, 824-830
- Nestaas J.W. and Terjesen S.G. (1969), The inhibition effect of scandium ions upon the dissolution of calcium carbonate. in: *Acta Chem. Scand.* vol 23, 2419-2431
- Nierode D.E. and Williams B.B. (1971), Characteristics of acid reaction in limestone formations. in: *Soc. Petrol. Eng. J.*, 406-418
- Paces T. (1983), Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments. in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, 1855-1863
- Pesret F. (1972), Kinetics of carbonate-seawater reactions. Ms. Thesis Univ. of Hawaii, Inst. of Geophysics, 49 pp
- Pleskov Y.V. and Filinovski V.Y. (1976), The rotating disc electrode. Consultant Bureau, N.Y., 402 pp
- Plummer L.N. and Back W. (1976), The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub> saturated solutions at 25 C and 1 atmosphere total pressure. in:

- Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 40, 191-202
- Plummer L.N. et al (1978), The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5 to 60 C and 0.0 to 1.0 atm. CO<sub>2</sub>. in: Am. J. of Science, vol. 278, 179-216
- Plummer L.N. et al (1979), Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. in: Chemical modeling in aqueous systems. Ed. Everett J.A., 537-573
- Plummer L.N. and Back W. (1980), The mass balance approach: applications to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems. in: Am. J. of Sci., vol. 280, 130-142
- Plummer L.N. and Busenberg E. (1982), The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90 C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. in: Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 46, 1011-1040
- Reddy M.M. and Nancollas G.H. (1970), The crystallization of calcium carbonate I: Isotopic exchange and kinetics. in: J. of Colloid and Interface Science, vol. 36, no. 2, 166-172
- Reddy M.M. and Nancollas G.H. (1973), Calcite crystal growth inhibition by phosphonates. in: Desalination, vol. 12, 61-73
- Reddy M.M. (1975), Kinetics of calcium carbonate formation. in: Verh. Inter. Verein. Limnol., vol. 19, 429-438
- Reddy M.M. (1978), The kinetic inhibition of calcium carbonate formation by wastewater constituents. in: Chemistry of wastewater technology. Ed. Rubin A.J., 31-58
- Rickard D. Sjoberg E.L. (1983), Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. in: Am. J. of Sci., vol. 283, 815-830
- Riddiford A.C. (1966), The rotating disc system. in: Advances in electrochemistry and chemical engineering. Ed. Delahay P., 47-116
- Roques H. and Girou A. (1974), Kinetics of the formation conditions of carbonate tartars. in: Water Resources Research, vol. 8, 907-920
- Shuster E.T. and White W.B. (1972), Seasonal fluctuations in the chemistry of limestone springs: a possible means for characterizing limestone aquifers. in: J. of Hydr., vol. 14, 93-128
- Sjoberg E.L. (1976), A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. in: Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 40, 441-447
- Sjoberg E.L. (1978), Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures. in: Stockholm Contributions in Geology, vol. 32, 1-92
- Sjoberg E.L. and Rickard D.T. (1983), The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution. in: Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 47, 2281-2285
- Sjoberg E.L. and Rickard D.T. (1984), Temperature dependance of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. in: Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 48, 485-493
- Sjoberg E.L. and Rickard D.T. (1984), Calcite dissolution kinetics: surface speciation and the origin of the variable pH dependance. in: Chem. Geology, vol. 42, 119-136
- Sonderegger J.L. et al (1976), A preliminary investigation of strontianite dissolution kinetics. in: Am. J. of Sci., vol. 276, 997-1022
- Spalding D.B. (1963), Convective mass transfer. Pub. Mc.Graw-Hill, 443 pp
- Suarez D.L. (1977), Ion activity products of calcium carbonate in waters below the root zone. in: Soil Sci. Soc. of Am. J., vol.

- 41, 310-315
- Suarez D.L. and Rhoades J.D. (1982), The apparent solubility of calcium carbonate in soils. in: Soil Sci. Soc. of Am. J., vol. 46, 716-721
- Swartzendruber D. and Barber S.A. (1965), Dissolution of limestone particles in soil. in: Soil Science, vol. 100, no. 4, 287-291
- Terjesen S.G. et al (1961), Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids - The inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbondioxide. in: Chem. Eng. Sci., vol. 14, 277-289
- Thraillkill J. (1970), Solution geochemistry of the water of limestone terrains. in: Univ. Ky. Water Resources Inst., Res. Rep. 19, 125 pp
- Thraillkill (1972), Carbonate chemistry of aquifer and stream water in Kentucky. in: J. of Hydr., vol. 16, 93-104
- Tress M. von, Loeppert R.H. and Matis J.H. (1985), A calcite dissolution model for the estimation of particle size distribution. in: Soil Sci. Soc. of Am. J., vol. 49, 302-
- Wiechers H.N.S. et al (1974), Calcium carbonate crystallization kinetics. in: Water Research, vol. 9, 835-845

## NIET IN NOTA AANGEHAALDE LITERATUUR

- Busenberg M. and Plummer L.N. (1982), The kinetics of dissolution of dolomite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems at 1.5 to 60 C and 0 to 1 atm. Pco<sub>2</sub>. in: Am. J. of Sci., vol. 282, 45-78
- Fleer V.N. (1982), The dissolution kinetics of anorthite and synthetic strontium feldspar in aqueous solutions at temperatures below 100 C: With applications to the geological disposal of radioactive nuclear wastes. Ph.D. thesis, Pa. State Univ. University Park
- Glas T.K., Klute A. and McWorther D.B. (1979), Dissolution and transport of gypsum in soils I: Theory. in: Soil Sci. Soc. of Am. J., vol. 43, 265-268
- Glas T.K., Klute A. and McWorther D.B. (1979), Dissolution and transport of gypsum in soils II: Experimental. in: Soil Sci. Soc. of Am. J., vol. 43, 268-273
- Grandstaff D.E. (1980), The dissolution rate of forsterite olivine from Hawaiian beach sand. in: Third International Symposium on Water-Rock Interaction; Proceedings, Alberta Research Council, Edmonton, 72-74
- Hira G.S. et al (1981), Prediction of water requirement for gypsum dissolution in sodic soils. in: Soil Science, vol. 131, no. 6, 353-358
- Howard J.R., Nancollas G.H. and Purdie N. (1960), The precipitation of silver chloride from aqueous solutions VI: Kinetics of dissolution of seed crystals. in: Trans. of the Faraday Soc., vol. 56, I, 278-283
- Lin F. and Clemency C.V. (1981), The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc and phlogopite at room temperature and

