

## PYRIETRIJKE GRONDEN BUITEN DE KUSTGEBIEDEN<sup>1</sup>

*Soil material rich in pyrite in non-coastal areas*

**J. N. B. Poelman<sup>2</sup>**

Bij de term katteklei<sup>3</sup>) denkt men in eerste instantie aan delta- en kustgebieden, die onder invloed van zeewater staan of recent gestaan hebben. Pons (1970) zegt in zijn samenvatting: 'Kattekleigronden worden gevormd gedurende de rijping van pyrietrijke mariene afzettingen wanneer neutraliserende bestanddelen in onvoldoende mate aanwezig zijn om een gevaarlijke daling van de pH te voorkomen'. Van Beers (1962) die een samenvatting geeft van de kennis op dit gebied, formuleert de voornaamste processen. Zijn eerste stelling luidt: 'In mariene en brakke sedimenten kan zwavel verbindingen aangaan en zich onder bepaalde omstandigheden in de vorm van ijzersulfiden en elementair zwavel ophopen als gevolg van reductie van sulfaten. Deze zijn hoofdzakelijk afkomstig van *zeewater*'.

In dit artikel zal in het bijzonder aandacht worden besteed aan door oxydatie van sulfiden verzuurde gronden die ver van de kust buiten recente invloed van het zeewater liggen.

### VOORBEELDEN VAN PYRIETRIJKE GRONDEN BUITEN DE KUSTGEBIEDEN

#### A. BUITEN NEDERLAND

Chenery (1954) vond in de literatuur slechts twee voorbeelden van zure sulfaatgronden die geen verwantschap hebben met mariene of estuariene afzettingen. Het ene geval betrof de Solfatara modders van Java (Von Faber, 1925), het andere had betrekking op een meerbodem in het taigagebied van Rusland (Verigina, 1950). Hij noemt zelf het voorbeeld van 'papyrusveen verrijkt met natriumsulfaat afkomstig van Precambrische schisten en phyllieten in het Kigezi-district van Oeganda op 6000 voet hoogte'.

Petersen et al. (1967) beschrijven de aanwezigheid van pyriet in de ligniet-

<sup>1</sup>) Dit is een aan Boor en Spade aangepaste Nederlandse versie van een bijdrage aan het International Symposium on Acid Sulphate Soils dat van 13 tot 20 augustus 1972 in Wageningen werd gehouden. De Engelse versie is opgenomen in: *Dost, H. (editor), 1973: Acid Sulphate Soils. Proceedings of the International Symposium 13-20 August 1972 Wageningen. ILRI publ. 18, vol. II.*

<sup>2</sup>) Stichting voor Bodemkartering, Rayon Zuid.

<sup>3</sup>) 'Acid sulphate soils' is in dit artikel vertaald door 'katteklei', en waar dat van toepassing is, door 'kattezand'.

districten van midden en westelijk Jutland waar de bruinkool op een diepte van 15 tot 25 meter in dagbouw wordt gewonnen. De boven de bruinkool liggende grond wordt in depot gezet, waardoor zeer steile heuvels ('tippings') ontstaan die uit een heterogeen mengsel van zand, grind en klei bestaan. Deze zgn. lignietklei die in het Tertiair als een modder is afgezet, wordt afgewisseld door veenlagen (bruinkool) en bevat veel pyriet. Het laatste geeft bij oxydatie een sterke verzuring, waardoor pogingen om de tippings te bebossen mislukken. Wind en water eroderen de kale heuvels, waardoor weer minder-geoxydeerd materiaal aan het oppervlak komt en het verzuringsproces zich herhaalt. Een ongeveer zelfde situatie als in Jutland doet zich voor bij de storthopen van de goudmijnen in Zuid-Afrika (James, 1966). 'De Witwatersrand-ertsen bevatten pyriet in verschillende hoeveelheden; oxydatie van het pyriet, vaak versneld door bacteriën, veroorzaakt een geleidelijke ophoping van zuren aan of dicht aan het oppervlak van de storthopen'.

Tijdens een excursie van het congres van Noordwest Duitse Geologen (mei 1970) naar de bruinkoolgroeve in Frechen (Duitsland) kon schrijver dezes duidelijke katekleiverschijnselen waarnemen in de onderste bruinkoollagen op de overgang naar de kleiondergrond.

Love (1962) vond bij de paleontologische studie van monsters van de koperhoudende leisteen uit het Perm in Mansfeld (West-Duitsland) en van het gelijkwaardige 'Marl Slate' in het noordwesten van Engeland onnoemelijk veel kleine sulfidebolletjes vaak tot 20  $\mu\text{m}$  diameter. Deze pyrietbolletjes zitten in resten van microfossielen en zijn volkomen identiek aan die Love (1957) in veel donkere leisteenrotsen en in sommige recente afzettingen vond en die hij 'Pyritosphaera barbaria' noemde. De kristallisatie van het primaire sulfide in deze organismen is dus de oorzaak van de aanwezigheid van deze stof in het sediment van de vroege Zechsteinzee in Europa.

Ook in de kolenlagen van het Carboon is pyriet geen onbekend verschijnsel. Reeds lang bestaat de theorie dat pyriet een werkzaam aandeel heeft in de zelfontbranding van steenkool. Deze zelfontbranding kan een groot probleem zijn; in het Limburgse mijngebied komt het verschijnsel in vergelijking met andere landen echter weinig voor (Kuyl, 1960).

#### B. IN NEDERLAND

In Twente en het oosten van Gelderland liggen tertiaire mariene afzettingen aan of vlak onder de oppervlakte, bijvoorbeeld in de Heze- en Kuiperberg (70 m + NAP) die de hoogste delen vormen van de stuwwal bij Ootmarsum. Tengevolge van het sterke reliëf zijn er door erosie grote dalen uitgelepen die in het laagste deel weer opgevuld werden met colluvium. Later raakte alles overdekt door een dunne mantel van dekzand. In de dalen komt plaatselijk veen voor. Onvoldoende ontwatering geeft in deze situatie

aanleiding tot vertrapping van de zode van het grasland en tot een slechte cultuurtoestand. In Ootmarsum werd getracht een dergelijk graslandperceel te verbeteren door het 80 à 100 cm dikke veen los te spitten en te bezanden met een laag van 20 cm zand uit de ondergrond. De pH van de nieuwe bovengrond daalde plaatselijk echter tot 1,9, zodat het ingezaaide gras niet opkwam. Het bleek dat het zand afkomstig uit de ondergrond veel pyriet bevatte dat aan de lucht blootgesteld, de grond sterk deed verzuren. Wind en Steeghs (1964) die deze verschijnselen signaleerden, gaven aan dit materiaal de naam *kattezand* naar analogie van de term ketteklei.

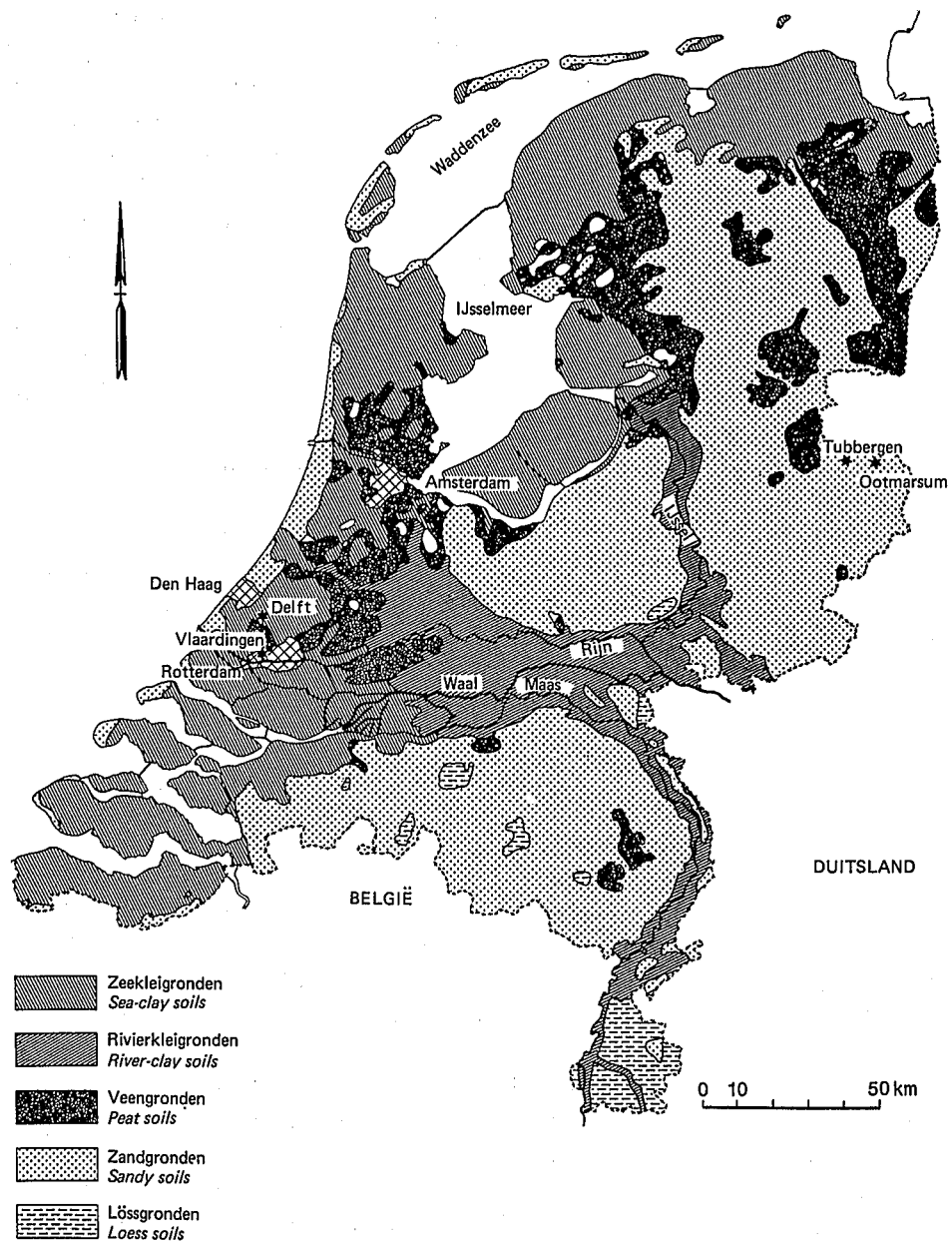
Ongeveer honderd jaar eerder beschreef Van Bemmelen reeds dezelfde verschijnselen in de buurtschap Reutum (dicht bij Ootmarsum) (Mulder, 1863; Poelman, 1968). In 1968 werden verschillende verschijnselen van kattezand waargenomen bij Tubbergen in dezelfde omgeving (Makken en Van den Hurk, 1968). Later vond schrijver dezes eveneens kattezand in de Gelderse Vallei.

Elders in Nederland, onder andere in zuidoost Drenthe, in Vriezenveen en in de Peel blijkt zwavel in de ondergrond van veengronden voor te komen (diverse mondelinge mededelingen). In deze gebieden raakten nieuwe, pas aangelegde drains verstopt door een slijmige zwavelafzetting.

#### DE HERKENNING VAN SULFIDENRIJKE GRONDEN

In tegenstelling tot de ketteklegonden in het westen van Nederland, die gemakkelijk te herkennen zijn aan de typische kleuren van het basisch ferri-sulfaat (die na oxydatie ontstaan), was het kattezand eerst moeilijk te onderkennen; het kon vrijwel alleen worden vastgesteld door laboratoriumonderzoek. Daarom werd een methode ontwikkeld waarmee in het veld snel sulfaten kunnen worden aangetoond. Deze methode<sup>4)</sup> (Poelman, 1968) heeft goede diensten bewezen bij de bestudering van profielen met kattezand. Uit deze studie bleek dat een sterke opeenhoping van sulfiden in zandgrond te onderkennen is aan een inktblauwe tot zwarte kleur van de grond. Vaak komen deze kleuren voor in de onmiddellijke omgeving van organisch materiaal, zoals wortelresten maar ook wel als een spikkeling verdeeld over bepaalde lagen. In de onderzochte gebieden in N.O. Overijssel werd het kattezand slechts zelden aangetroffen in lage podzolen, doch meer in veengronden en lage natte gronden met venige lagen, vooral wanneer deze venige lagen in of dicht onder de bovengrond te vinden zijn. Bij veengronden treft men de sulfidenconcentraties vaak aan op de overgang van veen naar zand en direct daaronder. De sulfiden bleken onregelmatig over het profiel en de horizonten te zijn verdeeld.

<sup>4)</sup> Een beschrijving van de methode is als bijlage bij dit artikel opgenomen.



\* Plaats van de detailkarteringen besproken in dit artikel en in het artikel van Westerveld en Van Holst  
 Location of the detailed soil surveys discussed in this article and in the article of Westerveld and Van Holst

Fig. 1. Globale bodemkaart van Nederland.  
 Fig. 1. Generalized soil map of the Netherlands.

## DE VORMING VAN PYRIETRIJK MATERIAAL

Algemeen wordt aangenomen dat de vorming van sulfiden in de grond plaatsvindt onder anaërobe omstandigheden, bij aanwezigheid van sulfaat, ijzer en organische stof dat een geschikte voedingsbodem is voor sulfaatreducerende micro-organismen. Recente literatuur over dit onderwerp (Van Beers, 1962; Pons, 1970) legt een verband tussen sulfidenvorming en langzame afzetting van kleilig materiaal in ondiep brak water tegelijk met vegetatieve groei van bijvoorbeeld riet, russen, mangrove. Dit verband geldt inderdaad voor de meest voorkomende en bekendste zure sulfaatgronden.

De oudere literatuur (Van Bemmelen, 1886; Hissink, 1920; Von Wolzogen Kühr en Van der Vlucht, 1934; Von Wolzogen Kühr, 1938) die zich minder op onderzoek in het veld baseert, maar vaak alleen op laboratoriumexperimenten, houdt ook rekening met toevoer van sulfaten van andere dan mariene oorsprong en met sulfidenvorming onafhankelijk van sedimentatieprocessen. Van Bemmelen (1886) noemt in zijn studie over 'zure gronden' secundaire verzilting door brak kwelwater als een mogelijke factor in de vorming van sulfiden in enkele polders.

In zijn beschrijving van de zure zandgronden bij Reutum, in het eerdergenoemde kattezandgebied bij Ootmarsum, wees hij op de aanwezigheid van ijzersulfaat in het plaatselijke kwelwater (Mulder, 1863; Poelman, 1968). Recente onderzoekingen in het veld hebben de aanwezigheid bevestigd van sulfaten in het grondwater in andere kattezandgebieden (art. Westerveld en Van Holst in deze Boor en Spade; Wind en Steeghs, 1964). Het is nu bekend dat in de heuvels die de kattezanddalen flankeren, tertiaire mariene kleilagen dagzomen. De sulfaten in het kwelwater zijn hoogstwaarschijnlijk afkomstig uit deze lagen. Bijzonder gunstige omstandigheden voor de vorming van sulfiden zal men kunnen verwachten in de dalen waar dit kwelwater zich verzamelt en moerassige plekken met moerige bovengronden doet ontstaan. Dit geldt in het bijzonder voor de overgangszones van veen naar vochthoudend zand. Inderdaad komen op die plaatsen pyrietconcentraties in het zand voor. De herkomst van de sulfiden in de andere genoemde kattezandgebieden is nog niet onderzocht, maar de geografische ligging van deze gebieden lijkt er ook hier op te wijzen dat de vorming van secundair pyriet een gevolg is van een laterale stroming van sulfaathoudend grondwater.

## SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Zowel uit de aangehaalde literatuur als uit eigen waarnemingen blijkt dat er pyrietrijk materiaal voorkomt in oudere geologische formaties. De accumulatie kan in het verleden reeds tijdens de sedimentatie hebben plaats gevonden; dit zal bij de meeste genoemde formaties wel het geval zijn. Maar ook door oplossing in het grondwater en laterale verplaatsing kunnen op bepaalde plaatsen onder gunstige omstandigheden hoge concentraties van

sulfiden ontstaan, ook nu nog. Daarom mag verwacht worden dat er een grotere verscheidenheid aan sulfidenhoudende gronden bestaat dan we nu kennen. Het is daarom belangrijk dat we naast de niet altijd duidelijke profielkenmerken zoals de inktblauwe kleur, ook kunnen beschikken over een snelle sulfidebepaling in het veld. De in de bijlage beschreven methode kan ons helpen bij de verkenning en daardoor van belang zijn voor de vergroting van ons inzicht in dit facet van de bodemkunde.

#### SUMMARY

The very mention of the term 'acid sulphate soils' leads one's thoughts almost automatically to delta and coastal areas. The fact that the phenomenon of acidification of the soil due to oxidation of sulphides into sulphates can also extend far inland is put in evidence by means of some examples. Special attention is given to cat sand in the east of The Netherlands, where the phenomenon can be studied by means of a rapid field method, whereby the sulphides are oxidized to sulphates and precipitated with barium chloride. Maximum accumulations of sulphides in sandy soils can be distinguished by the ink-blue to black colour of the soil.

The English version of this article has been published in: *Dost, H. (editor)*, 1973: Acid Sulphate Soils. Proceedings of the International Symposium, 13-20 August 1972 Wageningen. ILRI publ. 18, vol. II. Wageningen, the Netherlands.

#### BIJLAGE

##### METHODE VOOR HET AANTONEN VAN SULFATEN EN SULFIDEN

##### *Reagentia*

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- 30%
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	- 10% (w/w)
HCl	- 1:1-verdunning van geconc. HCl
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	- (0,908 normaal) (146 g per liter)

##### *Apparatuur*

1 rekje met reageerbuisjes of een aantal kolfjes van 100 cc  
2 pipetten van ieder 10 cc, een aantal trechters, filtreerpapier  
1 paar rubber handschoenen, pH-meter.

##### *Procedure*

Breng ongeveer 1 cm<sup>3</sup> grond in een reageerbuisje en voeg 10 cc H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toe. Enkele malen schudden om de reactie te versnellen (gebruik rubber handschoenen!) en ongeveer een half uur laten inwerken. Daarna affiltreren en

aanzuren met enkele druppels zoutzuur. Voeg aan het filtraat 5 cc BaCl<sub>2</sub> toe. Bij aanwezigheid van sulfaten en tot sulfaten geoxydeerde sulfiden ontstaat een melkwitte troebeling van BaSO<sub>4</sub>.

#### *Standaardreeks*

De intensiteit van de troebeling kan vergeleken worden met die van een standaardreeks, die als volgt samengesteld wordt:

Doe resp. 1/10 cc, 1/2 cc, 1 cc en 5 cc Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in reageerbuisjes. Vul aan met gedestilleerd water tot 5 cc. Zuur aan met enkele druppels HCl en voeg daarna aan elke reageerbuis 5 cc BaCl<sub>2</sub>-oplossing toe. Vóór dat wordt overgegaan tot meten, eerst schudden. De hoeveelheid SO<sub>4</sub> in de vier reageerbuisjes is dan resp. 4,4–22–44–220 mg.

#### *Toelichting*

Dit is een voorschrift voor een eenvoudige veldmethode ter bepaling van de aanwezigheid van sulfaten en sulfiden. Wanneer reeds sulfaten aanwezig zijn, kunnen die rechtstreeks aangetoond worden zonder gebruik te maken van het sterke oxydatiemiddel. In het geval van de aanwezigheid van zout (sulfaathoudend) water is dat te controleren met de pH-meter. Een hoge pH ( $\geq 8$ ) zal in die richting wijzen. Men moet ook rekening houden met de mogelijkheid dat de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sporen van sulfaat bevat.

Tijdens de uitvoering kan een gasontwikkeling ontstaan, die zo sterk kan worden dat de inhoud van het reageerbuisje 'overkookt'. Men kan dit voorkomen door te koelen of door een kolfje te gebruiken. Het verschil in troebeling voor en na de oxydatie geeft een indruk van de hoeveelheid sulfaten die in beide gevallen aanwezig zijn. De mate van troebeling kan vergeleken worden met de standaardreeks, waarna men een semikwantitatieve conclusie kan trekken.

Hoe meer sulfiden aanwezig zijn hoe sterker de pH na de oxydatie daalt. Dit kan men met de pH-meter nagaan. Ook bepaalde humusstoffen kunnen door de oxydatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> een verzurende werking hebben (Poelman, 1968). Zijn er echter carbonaten aanwezig (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) dan zullen deze de pH-daling geheel of gedeeltelijk compenseren. De aanwezigheid van carbonaten is op de bekende wijze met zoutzuur aan te tonen.

#### LITERATUUR

- Beers, W. F. J. van*, 1962: Acid sulphate soils. Int. Inst. Land Reclamation and Improvement, Wageningen. Bull. 3.
- Bemmelen, J. M. van*, 1886: Bijdragen tot de kennis van den alluvialen bodem in Nederland. Natuurkundige Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, deel XXXV. Amsterdam.
- Chenery, E. M.*, 1954: Acid sulphate soils in Central Africa. Transactions Fifth Intern. Congr. of Soil Science. Vol. IV. Léopoldville.
- Faber, F. C. von*, 1925: Geciteerd door Chenery, 1954.

- Hissink, D. J.*, 1920: Onderzoek van Grond- en Baggermonsters uit polders en plassen ten oosten van de Utrechtse Vecht. Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations. No. XXIV.
- James, A. L.*, 1966: Stabilizing mine dumps with vegetation. *Endeavour XXV*: 154-157.
- Kuyf, O. S.*, 1960: Zelfontbranding van kolen, de rol van pyriet en ijzercarbonaat. Jaarverslag van de Geologische Stichting, Haarlem. pp. 46-50.
- Love, L. G.*, 1957: Geciteerd door Love, 1962.
- Love, L. G.*, 1962: Biogenic primary sulfide of the Permian Kupferschiefer and Marl Slate. *Economic Geology 57*: 350-366.
- Makken, H.*, en *J. A. van den Hurk*, 1968: De bodemgesteldheid van het ruilverkavelingsgebied Tubbergen. Rapport 661, Stichting voor Bodemkartering, Wageningen.
- Mulder, G. J.*, 1863: Scheikundige verhandelingen en onderzoekingen. 2e druk. Vol. III. pp. 152-154.
- Petersen, L.*, *Kjeld Rasmussen* and *A. Tovborg Janssen*, 1967: Soil Problems and Tree Growth after Lignite Strip Mining. Yearbook 1968. Royal Vet. and Agr. Coll. Copenhagen.
- Poelman, J. N. B.*, 1968: Verder onderzoek naar het onderkennen en voorkomen van kattezand. *Landbouwk. Tijdschr. 80*: 95-97.
- Pons, L. J.*, 1970: Acid Sulphate Soils (Soils with cat clay phenomena) and the prediction of their origin from pyrites muds. *Fys. Geogr. Bodemk. Lab. Amsterdam. Publ. 16*. pp. 93-107.
- Verigina, K. V.*, 1950: Geciteerd door Chenery, 1954.
- Wind, G. P.*, en *B. H. Steeghs*, 1964: Kattezand. *Landbouwk. Tijdsch. 76*: 150-157.
- Wolzogen Kühn, C. A. H. von*, en *L. S. van der Vlugt*, 1934: De grafiteering van gietijzer als electrobiochemisch proces in anaerobe gronden. *Water 18*: 147-165.
- Wolzogen Kühn, C. A. H. von*, 1938: De eenheid van het anaerobe en aerobe ijzerroesproces in den grond. *Water 22*: 33-38 en 45-47.