BODEMKUNDIG INSTITUUT GRONINGEN.

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE ZURE GRONDEN IN HET NEDERLANDSCH ALLUVIUM

DOOR

Dr. JAC. VAN DER SPEK.

(Ingezonden 1 Augustus 1934).

A. ONDERZOEKINGEN VAN VAN BEMMELEN.

Reeds in 1863 heeft VAN BEMMELEN er de aandacht op gevestigd (1), dat hij in oude zeeklei, door hem ook wel woelklei of blauwe klei genoemd, door de geologen thans met I 3 K aangegeven, meermalen had waargenomen, dat zich hierin veel gips en zwavelijzerverbindingen hadden opgehoopt, terwijl de koolzure kalk er uit verdwenen was. Op sommige plaatsen o.a. in den Haarlemmermeerpolder (in 1855 drooggemalen) en in de omgeving van het Schildmeer (Provincie Groningen) bleken dergelijke gronden een zure reactie te bezitten.

De vorming van deze zure gronden werd door hem op de volgende wijze verklaard.

De klei was in zeewater afgezet en dus doordrenkt met de zouten van het zeewater, waaronder sulfaten en voornamelijk gips. Nadat de kleiafzetting het waterniveau vrijwel had bereikt, verscheen op de klei een vegetatie van biezen, riet en andere planten. Tusschen de waterplanten zetten zich eveneens kleideeltjes af, die bij het afsterven van deze planten met de overblijfselen daarvan werden vermengd. Op deze wijze vormde zich allengs een dargkleilaag (spierklei genaamd), die, wanneer zij hoog genoeg was, zoodat geen klei er zich meer op kon afzetten, door een veenlaag werd bedekt. Door de rotting van de plantenoverblijfselen werden de sulfaten en het ijzeroxyde uit de klei gereduceerd en ontstonden er zwavelijzer (FeS) en carbonaten. Bij toetreding van de lucht werd dit zwavelijzer geoxydeerd tot ferrosulfaat, maar dit ferrosulfaat zette zich met de koolzure kalk uit den grond weer om in ijzeroxyde en gips.

Door de groote hoeveelheid koolzuur, die bij de rotting van de plantenoverblijfselen ontstond, werd tegelijkertijd de koolzure kalk in de bovenste lagen van den grond als calciumbicarbonaat in oplossing gebracht en uitgespoeld. Trad nu in een dergelijken grond de lucht toe, in het bijzonder wanneer de bodem droog gemaakt of op afwatering werd gelegd, dan was er in de bovenste lagen geen koolzure kalk meer voorhanden om het door oxydatie

(1) B. 133.

uit het zwavelijzer ontstane ferrosulfaat om te zetten. De grond kreeg een zure reactie en werd geheel onvruchtbaar.

Bij latere onderzoekingen o.a. van de nieuw ingedijkte polders van het drooggemalen IJ (1870—1878), was VAN BEMMELEN in de gelegenheid de zure gronden nader te bestudeeren. De uitkomsten van deze onderzoekingen heeft hij medegedeeld in een verhandeling door de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam in 1886 uitgegeven, onder den titel van „Bijdragen tot de kennis van den alluvialen bodem in Nederland" (2). Daar deze verhandeling weinig bekend is, lijkt het mij alleszins gewenscht, dat een uitvoerig overzicht van deze belangrijke publicatie aan mijn eigen onderzoekingen betreffende de zure gronden voorafgaat.

Bovengenoemde publicatie bestaat eigenlijk uit drie verhandelingen, n.l.:

I. De bodem van het voormalige IJ.

II. De samenstelling van de nieuwe zeeklei in het IJ en in de Zuiderzee.

III. De samenstelling en vorming van de zure gronden in het Nederlandsch alluvium.

Alleen van de derde verhandeling, waarin in het bijzonder de zure gronden besproken worden, zal een overzicht worden gegeven.

In deze verhandeling bespreekt VAN BEMMELEN eerst:

I. HET PLAATSELIJK VOORKOMEN DER ZURE GRONDEN.

VAN BEMMELEN begint met er op te wijzen, dat de lage venen, die zich in zoet water uit waterplanten ter dikte van 2,5 m hebben gevormd, en welke een groot deel der oppervlakte van Zuid-Holland, Noord-Holland, ook een strook van Overijssel, Friesland en Groningen vormen, en welke vroeger ook de Zuiderzee gevuld hebben, allerminst zuur zijn. Langs de randen van het Diluvium rusten deze venen op diluviaal zand, verder (in de richting naar zee) op klei, de zoogenaamde blauwe klei of woelklei. Deze laag zeeklei rust weer op een dikke laag zeezand.

Behalve de venen, die zich in zoet water uit waterplanten gevormd hebben, vindt men echter in boezems, waarheen brak water en slib den weg vonden, o.a. aan de oevers der brakke plassen en op schorren, een grootendeels uit riet gevormde veenlaag.

Gansche gedeelten der veenvorming zijn in historischen tijd door wegspoeling en afslag (Zuiderzee tusschen 1170 en 1395, Dollard tusschen 1277 en 1545, Biesbosch, enz.) verdwenen en later door nieuw aangeslibte kleilagen vervangen. Waar deze nieuwe kleilaag op de overgebleven oude veenlaag

(2) B. 134.

rust, vond VAN BEMMELEN de klei bij de aanrakingsplaats wel meestal van koolzure kalk beroofd, maar zelden zuur.

In sommige gevallen nam hij waar, dat de nieuwe klei scherp op de oude veenlaag was afgezet, zonder dat er eenige vermenging had plaats gehad. Geen verandering van samenstelling was dan in de klei te bespeuren.

Waar het veen op de klei lag, dus tusschen het veen en de blauwe klei, vond VAN BEMMELEN altijd een dunnere of dikkere laag spierklei of dargklei, hetgeen bewees, dat daarin planten gegroeid hadden.

In die laag nu zijn volgens VAN BEMMELEN het zwavelijzer en de pyriet ontstaan, en het was van de samenstelling van het water (gehalte aan sulphaten), waarmede die laag in aanraking geweest was, afhankelijk, hoe sterk die zwavelijzervorming geweest was. Ofschoon in elke spierklei in den ondergrond eenig pyriet gevormd is (dus ook bij de veenvorming in zoet water), zoo leerde de waarneming, dat slechts op sommige plaatsen de reductie van de sulphaten zoo aanmerkelijk was geweest, dat zure lagen ontstaan waren.

Al de plaatsen in het Nederlandsch alluvium, waar ik zure lagen heb waargenomen, samenvattend, aldus VAN BEMMELEN, meen ik te mogen aannemen, dat zij zich daar gevormd hebben, waar een sterk rietgewas op een kleilaag bestaan heeft:

1°. op eilandjes en aan de kusten door brakwater bespoeld, in boezems, die met de zee in gemeenschap staan;

2°. aan de oevers van brakwater plassen, of van meertjes en plassen, welker zoutgehalte uit den ondergrond onderhouden wordt.

Tot staving van deze meening geeft VAN BEMMELEN een overzicht van zijn plaatselijke waarnemingen: in het IJ, den Haarlemmermeerpolder, het Naardermeer, het Lageland in de provincie Groningen, het Makkummermeer in Friesland, het Legmeer in Zuid-Holland.

Het IJ is een voorbeeld van het voorkomen van zure lagen aan de kusten, en aan de oevers van eilandjes in een boezem, welke met de zee gemeenschap heeft.

De IJboezem was ontstaan door afslag en wegspoeling der veenlagen, en was door het ontstaan der Zuiderzee in gemeenschap gekomen met de Noordzee, zoodat hij aan eb en vloed was blootgesteld en gedurende de laatste eeuwen voor de drooglegging eene afzetting van kleislib ondergaan had.

Hij werd door dijken omringd; buiten die dijken bleven eenige oeverstukken als uiterwaarden in het IJ over, evenzoo eenige eilandjes en schiereilandjes, welke de overblijfselen van den ouden IJbodem waren.

Alleen op deze eilandjes en buitendijkslanden heeft VAN BEMMELEN de zure lagen gevonden.

Uit al de waarnemingen van VAN BEMMELEN bleek het volgende.

Waar de kleilaag door een dijk afgesloten was van het brakke water, en met goed gras begroeid, kwam geen zuurheid in den bodem voor. Zoo was bijv. een eiland, de Hoorn genaamd, bedijkt en werd als grasland beweid. De bodem was niet zuur. Maar de smalle rand van het eiland, buiten den dijk gelegen, was met riet begroeid en door het brakke water bespoeld; deze bodem was vol zuren uitslag.

Overal waar het brakke water den bodem bespoelde en riet gegroeid had, werd zuurheid waargenomen.

Waar de bovenste kleilaag van de overgebleven eilandjes door afgraving en afslag tot op de zure laag was verdwenen, had zich in sommige gevallen op dezen zuren bodem zonder merkbaren overgang de vruchtbare (koolzure kalkrijke) nieuwe IJklei afgezet. De zure vorming moet volgens VAN BEMMELEN geschied zijn tijdens deze eilanden nog tot boven het water reikten en begroeid waren; zij kan zich na dien tijd in de van de lucht afgesloten en door het water bedekte ondergrondslaag voortgezet hebben.

Daarentegen was de veenrand aan de noordelijke grens van het ingedijkte gebied vrij van zuurheid. Deze veenrand, het overblijfsel der oude veenvorming in het IJ, was niet met een laag nieuwe klei bedekt geworden, omdat hij daarvoor te hoog lag. Maar hij was niet begroeid met riet.

Wat betreft voorbeelden van zure lagen, die VAN BEMMELEN in binnenmeeren heeft waargenomen, kunnen de zure lagen in het Naardermeer en het Haarlemmermeer dienen. Deze bevestigen de uit het IJ afgeleide beschouwing omtrent de vorming der zure lagen.

Toen het Naardermeer in 1883 werd drooggemaakt, was het voor een deel een met riet begroeid moeras. Daarin vonden de werkingen plaats, die zuurheid voortbrengen.

Aan den westelijken en zuidelijken rand was een strook, die vroeger geheel met riet begroeid was, welk riet regelmatig gesneden en verkocht werd. In den loop der jaren had zich een dikke laag rietzode van 0,8—1,0 m gevormd. Op die laag rietzode groeide nog riet, en zelfs aan de oevers struikgewas. Dit laatste bestond uit een wilden opslag van wilgen, elzen en berken, welke met hunne wortels in de rietzode doordrongen. Na de droogmaking werd deze laag plantenoverblijfselen aan de lucht blootgesteld en bleek spoedig sterk zuur te zijn; vooral in het onderste gedeelte. De bodem onder het riet bestond uit klei, welke natuurlijk met veel plantenoverblijfselen gemengd was. Zij was grootendeels van koolzure kalk beroofd en bevatte veel pyriet. Aan de lucht gebracht, bleek ook deze klei in sterke mate zuur te zijn, en dus geheel onvruchtbaar. De kleilaag was eenige decimeters dik en rustte op diluviaal zand. De rietgroei had hier het verschijnsel in hooge mate voortgebracht.

Het was echter de vraag van waar in dit binnenmeer, dat aan het uiteinde van de diluviaalvorming lag, de groote hoeveelheid sulfaten afkomstig was, welke tot pyriet waren omgezet.

Daar het water vóór de droogmaking zoet was (het werd gedronken), moesten de sulfaten grootendeels uit de diepte afkomstig zijn. Dat zulks het geval was, bewezen volgens VAN BEMMELEN de volgende feiten. De laag klei, welke het diluviale zand van 1,5 tot 9 dm bedekte, bevatte veel chloornatrium en sulphaat. Bij het boren van een wel door een Nortonpijp, werd tot 40 m diepte steeds brakwater opgepompt. Na de droogmaking werd een sterke kwel in den polder waargenomen; het water in de slooten werd brak. Toen het water in een gedeelte der polder werd afgedamd en dus een langeren tijd met de aarde in aanraking bleef, zonder weggepompt te worden, werd de brakheid veel sterker.

De ondergrond moest dus met andere zouthoudende lagen in het alluvium of met de zee in gemeenschap staan.

Vóór de droogmaking scheen de kleilaag, en ook de druk van het water in het meer, het kwellen van het brakke grondwater genoegzaam tegengehouden te hebben, zoodat het bovenwater, hetwelk door het zakwater uit de diluviale omgeving en door den regen gevoed werd, zoet kon blijven.

Na het droogmalen en het schieten der slooten kreeg het brakke water uit den ondergrond de overhand. De toetreding der lucht bracht het kwaad aan den dag, hetwelk zich in de onderste laag gevormd had, waar rietoverblijfselen met brakwater gedrenkt waren geweest.

Het Naardermeer was volgens VAN BEMMELEN daarom zulk een belangrijk voorbeeld, wijl daarin de geheele laag rietzode, die de oorzaak van het verschijnsel was, nog aanwezig was.

Betreffende den Haarlemmermeerpolder zegt VAN BEMMELEN:

In den Haarlemmermeerpolder, sinds 1854 drooggekomen, is mij het best bekend een deel der zure lagen aan den westelijken rand (tegenover Bennebroek in de sectiën N. kavels 1 tot 6 en I. kavels 18—20) (3). De zure laag van veen en klei of van klei alleen ligt aan de oppervlakte; zij is nog 1 m of minder dik en gaat in vruchtbare blauwe klei met koolzure kalk over. Het is duidelijk, dat ook deze zure laag op dezelfde wijze moet ontstaan zijn als die in het IJ. Immers op een oude gedrukte kaart van het waterschap Rhijnland vond ik, dat hier ter plaatse nog in 1531 het land boven water heeft gelegen en tusschen 1531—1591 allengs door afslag is verdwenen.

De zure bodem dus, die in 1855 werd drooggelegd, is daar ter plaatse de oude ondergrond van dat verdwenen land, hetwelk zonder twijfel lange jaren met riet begroeid en met het meer of minder brakke Haarlemmermeerwater in aanraking is geweest. Bovendien heeft brakwater, uit de diepere lagen

(5) B. 137.

opwellende, sulfaten aangevoerd, even zooals men dit moet aannemen voor het Naardermeer.

Het kleine stuk land, gemerkt sectie M aan den ouden oeverrand, is daarentegen niet zuur, maar dit is het hoogst gelegen en bestaat uit zuiver veen. Het is dus als een overgebleven stuk van den veengrond te beschouwen, die vroeger algemeen de bovenlaag van het verdwenen land vormde. Geen overblijfselen van een rietbegroeiing waren daar zichtbaar. Overal waar de bodem dieper weggeslagen is, en waar zich geen moerassige eilanden of oevers hebben bevonden, die met riet begroeid waren, is de bodem vrij van zuurheid bevonden.

De zure gronden, die VAN BEMMELEN in de provincie Groningen heeft waargenomen, komen voor in het zoogenaamde Lage land, het oude Duirswolde (4). Evenals overal in Nederland, aldus VAN BEMMELEN, is hier het diluvium begrensd door veengronden. Deze hebben zich naar mijn gevoelen in een boezem tusschen dit diluvium en de noordelijke kleilagen gevormd. De streek is dus het oudste alluviale gedeelte der provincie, haar oostelijk gedeelte is in historischen tijd allengs door inbraken weggeslagen, welke den Dollard deden ontstaan. In dien Dollard is sinds 1500 een nieuwe en dikke laag klei aangeslibt, maar daar onder wordt het overblijfsel der oude veenlaag nog altijd aangetroffen, op ½—3 m diepte.

Het zuidwestelijke gedeelte van dit lage land bestaat uit lage venen, waar goede baggerturf gewonnen wordt, hetgeen bewijst, dat deze lagen niet met zeewaterzouten doordrongen zijn. Doch noordoostelijker liggen kleilagen boven of tusschen het veen, zoodat het veen allengs meer darg wordt. Ten Oosten van het Schildmeer wordt de kleivorming overheerschend. Deze gansche streek bevatte vele plassen en poelen, de meeste daarvan zijn in lateren tijd drooggemaakt (het Schildmeer bestaat nog). De naam reeds duidt aan, dat het land laag gelegen is, niet alleen lager dan het boven de zee verheven diluvium ten zuiden, maar ook lager dan de noordelijk gelegen kleivorming, die nog altijd met den naam Hoogeland door de bewoners wordt aangeduid. Het verkeerde vroeger in moerassigen toestand, en riet groeide op vele plaatsen, vooral aan de oevers der plassen. Bovendien is in den ondergrond nog veel zout en gips aanwezig.

Meestal komt de zure laag onder de bovenlaag voor, die dan uit een minder vruchtbare klei, roodoorn of knik genaamd, bestaat. In deze streek zijn dus op vele plaatsen de voorwaarden aanwezig geweest tot de zuurvorming: 1°. eene moerassige gesteldheid; 2°. brakwaterzouten; 3°. groei van riet en russchen. Thans groeit het riet nog aan de randen van het Schildmeer.

Ik heb de zure gronden zelf waargenomen tusschen Schildwolde en 't

(6) B. 138.

Schildmeer; zij komen veelvuldig voor om het Schildmeer, bij Grauwdijk, Woltersum, Luddeweer, Meethuizen. Toen het Meethuizermeer was drooggelegd, bleek een deel geheel verzuurd te zijn door ijzersulfaat (zie blz. 493).

Te Korengarst ligt de zure laag onder een laag klei van lateren oorsprong. Dit laatste mag men aannemen, omdat de Dollardinbraak zich zoover heeft uitgestrekt, en dus een nieuwe laag klei daar opgeslibt is. Hoe oud de ijzersulfaatvorming in dit oudste gedeelte van het alluvium van Groningen is, durf ik niet bepalen. Dagteekent zij reeds van den tijd toen dit land nog geheel moeras was en nu en dan met zeewater overstroomd werd, of heeft de vorming op moerassige en met riet begroeide plekken onafgebroken plaats gehad, omdat uit den ondergrond een water opwelt, hetwelk met de zee in gemeenschap staat en dus brakwaterzouten aanvoert ?

Het laatste is zeker het waarschijnlijkste. Merkwaardig is het zeker, dat chloriden en sulfaten in dezen ondergrond nog altijd in zulk een ruime hoeveelheid, zelfs in de bovenste lagen (van 0,2 tot 1 m), voorkomen.

Ofschoon het vreemd moge schijnen, dat in dit oudste alluviale gedeelte der provincie, ver van de zee afgelegen, zure gronden voorkomen, zoo blijkt, dat juist daar op vele plekken de voorwaarden van de vorming van het ijzersulfaat aanwezig waren.

Omtrent het Makkummermeer in Friesland zegt VAN BEMMELEN het volgende:

Dit meer is in 1878 drooggemaakt. Een gedeelte, waar thans de ondergrond van eenen weggeslagen bodem blijkbaar boven ligt, is zeer zuur. Deze grond is vol gips en ijzersulfaat.

Aan de steile kanten nam ik overal op eene zekere diepte een rand waar van gelen uitslag onder de klei of het veen der (hier niet weggeslagen) bovenlaag. Dit stuk draagt den naam van Meerwal, en uit oude kaarten blijkt, dat het Makkummermeer met de Zuiderzee verbonden is geweest, zoodat de met riet begroeide oevers met brakwater bespoeld werden. Een deel daarvan is afgeslagen en zoo is de zure onderlaag bloot gekomen. Ook hier heeft dus de ijzersulfaatvorming op een zekere diepte onder de met riet begroeide oppervlakte plaats gehad.

Vervolgens zegt VAN BEMMELEN nog iets betreffende de Zuiderzee (bezuiden de lijn Enkhuizen, Urk, Kampen) en het Wieringermeer (tusschen Wieringen en de Noord-Hollandsche kust.)

In deze binnenzee, aldus VAN BEMMELEN, is in de laatste eeuwen een nieuwe kleilaag van 1—3 meters afgezet. Zure aarde is dan ook nergens door mij aangetroffen in de monsters der vijfhonderd boringen, dan alleen op een enkele ondiepe plaats, zooals bij de Abbert, een zandplaat.

Evenwel is het mogelijk, dat langs de kust van Noord-Holland hier of daar overblijfselen liggen van klei- en veenlagen, waarop vroeger riet heeft gegroeid, zoodat pyriet is gevormd, terwijl de koolzure kalk uitgespoeld is. Langs de Noord-Hollandsche kust bij Hoorn, in het Hoornsche hop, ligt de blauwe klei iets hooger onder het overblijfsel der oude veenlaag; enkele monsters van die blauwe klei uit het bovenste gedeelte der laag (dus grenzende aan het veen), met veendeelen gemengd en beroofd van koolzure kalk, waren zuur.

Dat ook de klei onder het laagveen in zoet water gevormd zuur kan zijn, heeft VAN BEMMELEN in de Legmeerplas kunnen waarnemen. Deze plas, aldus VAN BEMMELEN, levert een voorbeeld op hoe het in de groote veenformatie van Holland gesteld is, daar, waar in zoetwaterkommen van 4 tot 6 m diepte uit waterplanten veen gevormd is. Dit veen is echt laagveen, en bevat niet meer dan 5 tot 10 pct. aschbestanddeelen. Het meer is enkel door uitvening ontstaan. Alleen de onderste laag van het veen is nog overgebleven: daar boven ligt een laag losse, gedurende de vervening opgespoelde veenstof. Daaronder bevindt zich overal de blauwe klei. Op een groot aantal plaatsen nam ik den overgang waar van het veen tot de klei. Veelal is het bovenste deel van de klei ter dikte van 2—3 dm van koolzure kalk beroofd, en met rietstengels gemengd, maar toch niet overal. Had ik vroeger in dergelijke spierklei geen zuurheid bemerkt, hier nam ik (langs de Amsterdamsche tocht) verscheidene malen waar, dat ook in dit laagje, onmiddellijk onder het veen gelegen, zuurheid en geelachtige uitslag kunnen voorkomen.

Elders was de spierklei niet zuur.

In aansluiting aan de waarnemingen van VAN BEMMELEN betreffende het voorkomen van zure gronden moge hier verwezen worden naar enkele publicaties van HISSINK, waarin deze eveneens het voorkomen van zure gronden behandeld (5), (6), (7).

In een volgende hoofdstuk bespreekt VAN BEMMELEN de samenstelling der zure laag.

II. SAMENSTELLING VAN DE ZURE LAAG.

a. Uitwendig voorkomen.

Uitvoerig heeft VAN BEMMELEN enkele profielen van een uiterwaard in den Noordpolder van het voormalige IJ onderzocht. Deze uiterwaard, aldus VAN BEMMELEN, is vroeger met riet begroeid geweest, getuige de massa stengels, die in de onderste lagen aanwezig zijn. Vóór de drooglegging van het IJ diende

(8) B. 140.

1. Foto Ir. A. J. Zuur.
Grondprofiel met veenlaagje (V) langs de Kleine Tocht in de Wieringermeer.

2. Foto Dr. K. Zijlstra.
Plantenresten met zwarte bolletjes van FeS_2.

deze uiterwaard voor hooigewinning. Sinds hoevele jaren dat riet verdwenen en de cultuur door menschen heeft plaats gehad, laat zich niet terugvinden. Het land ontving elk jaar een zwakke bemesting met slik, omdat het alleen bij hooge vloeden overstroomd werd. Daardoor was het goed hooiland. De tegenwoordige eigenaar vermoedde niet, welke giftige laag onder zijn weiland verscholen lag. Hij verkocht de zes bovenste decimeters van eenige hectaren aan de spoorwegmaatschappij om afgegraven te worden en tot den bouw van den spoorwegdijk te dienen. Dit leidde juist tot de ontdekking der zure laag. Want op dezen afgegraven bodem wilde geen gewas meer groeien.

Eén der onderzochte profielen zag er aldus uit:

Profiel I.

Monster.

No. 1. Bovengrond — zware klei met veel wortels (zode) — zonder $CaCO_3$.
„ 2. Op 0,2 m — zware klei met veel ijzeroer en plantenwortels.
„ 3. Op 0,5 m — spierklei — zuur — met gelen uitslag — weinig pyriet.
„ 4. Op 0,75 m — spierklei — sterk zuur — met gelen uitslag — pyriet.
„ 5. Op 1,00 m — spierklei — zuur — geen gele uitslag — pyriet.
„ 6. Op 1,55 m — darg — zwak zuur — geen gele uitslag — pyriet.

Dit profiel beschrijft VAN BEMMELEN als volgt:

De bovenste klei is zeer rijk aan plantenoverblijfselen en levende wortels. Het gehalte aan chloriden en sulfaten in de bovenste laag is thans gering; deze zijn sinds de bedijking reeds door het regenwater naar beneden gespoeld, zooals overal plaats vindt. Ook de koolzure kalk (met wat koolzure magnesia), die deze klei oorspronkelijk moet bevat hebben, is geheel verdwenen.

Op 0,3 à 0,4 m onder de bovenlaag begint de zure klei, die op 0,75 m het zuurst is en zich tot ruim 1 m uitstrekt. Dan gaat hij over in darg (onder darg verstaat VAN BEMMELEN met klei vermengde veenaarde) en tenslotte in veen. Op 1,5 m is het ijzersulfaat nog aanwezig.

De zure klei bevat geen levende wortels, maar vele plantaardige overblijfselen, vooral stengels of beter gezegd stukken van wortelstokken van riet.

Die stukken zijn dikwijls omgeven door den gelen uitslag van ferrisulfaat. Gipskristalletjes ziet men in de droge aarde juist ter plaatse waar holten zijn, waarin stengeldeelen zich bevinden, terwijl de stengels en de holten met zuren uitslag bekleed zijn. Andere stengelstukken en plantaardige deelen zijn zwart en vertoonen den uitslag niet.

Een tweede profiel, op eenigen afstand van profiel I gelegen, dat eveneens onderzocht is, zag er als volgt uit:

Profiel Ia.

Monster.

No. 1. Bovengrond — zware klei — niet zuur.

„ 2. Op 0,2 m — zware klei — oerhoudend — niet zuur.

„ 3. Op 0,3 m — zware klei — zwak zuur — met gelen uitslag.

„ 4. Op 0,4—0,5 m — spierklei — sterk zuur — met gelen uitslag — weinig pyriet.

Verder heeft VAN BEMMELEN ook eenige monsters bovengrond (II en III) onderzocht van dat gedeelte van dezen uiterwaard, waarvan eenige jaren vóór de bemonstering de bovenste 6 dm, dus tot midden in de zure laag, waren afgegraven. Deze zure laag, thans bovengrond geworden, was geploegd en geëgd en aan de inwerking der lucht blootgesteld geworden.

II. Vroeger op 0,6—0,7 m, thans bovengrond — spierklei — sterk zuur.

III. 1. Vroeger op 0,6 m, thans bovengrond — veenrijke, zware klei — sterk zuur.

III. 2. Veen, onder III. 1, vroeger op 1,2 m, sterk zuur.

} Met gelen uitslag.

In de zure klei, welke aan de inwerking der lucht is blootgesteld geweest (dus II en III), was de gele uitslag zeer aanzienlijk, veel sterker dan in het bovenste gedeelte der nog in oorspronkelijken (d.w.z. niet afgegraven, maar wel door de lucht gedeeltelijk geoxydeerden) toestand verkeerende zure laag (I 3 en I*a* 3 en 4). Daarentegen was in het dieper liggende gedeelte weinig of geen uitslag te zien (I 5 en 6), en de aarde zelve had ook een zwartere kleur; niet alleen de organische overblijfselen, maar ook de klei.

Onder den mikroskoop nam ik, aldus VAN BEMMELEN, het volgende waar:

De zure klei vertoont zich als een mengsel van vormelooze kleideeltjes, scherpkantig gruis, zeer kleine kwartskorreltjes en plantaardige weefselstukjes. Diatomeën ontbreken geenszins. Kalkpantsers komen natuurlijk niet voor, zij zijn reeds voor langen tijd door het koolzuur of althans door het zwavelzuur opgelost geworden. Met pyrietkristallen gevulde diatomeën nam ik weinig waar; in het plantaardige weefsel zijn de pyrietkorreltjes hier en daar te zien.

De pyriet is nevens het ferrisulfaat, zegt VAN BEMMELEN, kenschetsend voor de zure lagen. Ook in de diepere lagen van uit zeewater bezonken klei, die de *normale* samenstelling bezit, komt de pyriet altijd voor als groenachtige zwarte lichaampjes, meestal rond, soms duidelijk kubisch. Zij hangen meest groepsgewijze te zamen. Zij liggen in de kiezelpantsers der diatomeën, in de hokjes der Foraminiferenschalen, in de holten der plantencellen en in bruinachtige moleculaire humusmassa's.

In de zure klei I 4 op 0,75 m komen de pyrietkorrels voor. In geen deeltje klei ontbreken zij. De ronde bolletjes zijn van zeer verschillende grootte.

Vooral in holten, wier wanden met organische stof bekleed zijn, en in welke een zwart rietstengeltje besloten is, kan ik de pyrietkorrels rijkelijk vinden; in het algemeen, waar een zwart vezeltje gelegen was, kwamen een menigte zwarte bolletjes voor den dag. Herhaaldelijk heb ik zulks waargenomen. Na behandeling met zoutzuur — op het voorwerpglas van den mikroskoop — was het aantal der zwarte korrels veel kleiner geworden, en na behandeling met salpeterzuur waren zij verdwenen. Slechts onregelmatig gevormde kantige zwarte stukjes bleven dan over. Zoutzuur lost de pyriet niet op. Ook de analysen toonen aan, dat evenveel zwavelzuur verkregen wordt door de opvolgende behandeling der aarde met water, zoutzuur, koningswater, als door een dadelijke behandeling met koningswater (of wel smelting met soda en salpeter).

Wanneer dus door zoutzuur de bolletjes verdwijnen of kleiner worden, dan moet een gedeelte daarvan reeds geoxydeerd zijn. Het scheen mij toe, dat vóór de behandeling met zoutzuur vele bolletjes bruinachtig van kleur waren, en daarna allen een zwarte kleur vertoonden. In I 5 en I 6 werden evenzoo vele bolletjes gezien.

In de klei van I 3 en van I*a* 4, dus van het bovenste gedeelte der zure laag, zijn de pyrietkorrels zeldzaam. De analyse wijst hierin slechts weinig zwavelijzer aan.

In de zure kleilaag, welke ontbloot en aan de lucht en aan bewerking is blootgesteld geworden, II en III. 1 (de laatste is het rijkst aan gelen uitslag van ferrisulfaat), zijn wel bruinzwarte, zelfs roodbruine korreltjes te zien, maar zij verdwijnen grootendeels door zoutzuur. In de klei zelve zijn zeer weinig bolletjes te zien, maar op plekken waar vezels liggen, met uitslag omgeven, en met gipskristallen, zag ik dikwijls vele bolletjes. De analyse wijst evenwel weinig pyriet aan. Ik moet dus aannemen, dat deze bolletjes uit reeds geheel of gedeeltelijk geoxydeerd pyriet bestaan, die den vorm nog behouden hebben.

Dat de vorming van pyriet op bepaalde plaatsen geschiedt, mag men daaruit afleiden, dat zij in hoopjes bijeen gevonden wordt. De diatomeën

hebben waarschijnlijk een niet onbelangrijk aandeel aan de vorming gehad. In de plantaardige weefsels vindt men ze niet altijd, slechts hier en daar.

De zure darghoudende klei, waar zij, zooals in den onderzochten uiterwaard, door de afgraving bovengrond is geworden, draagt geen levende planten. Zij is geheel onvruchtbaar. Geen plantaardige en waarschijnlijk ook geen dierlijk leven vindt daarin plaats. De vele stengels en andere overblijfselen veranderen niet in zwarten vruchtbaren humus, maar blijven schijnbaar onveranderd.

Ook heeft VAN BEMMELEN in zijn onderzoek betrokken eenige monsters zure klei en zure rietzode uit het Naardermeer.

Van de onderzochte monsters zijn o.a. analysen gemaakt van het waterig aftreksel, het zoutzure aftreksel, waarvoor veel sterk zoutzuur, of met 1 deel water verdund, of nog slapper, werd gebruikt, onder verwarming.

De bepaling van het zwavelgehalte in het residu van de uittrekking met water en zoutzuur, geschiedde, hetzij door behandeling met koningswater, hetzij door smelting met een ruime hoeveelheid soda en salpeter; bovendien werd in enkele gevallen de geheele hoeveelheid zwavel, als SO_3, FeS_2 en S aanwezig, bepaald.

In de sterk zure spierklei (I 4) met gelen uitslag en pyriet vond VAN BEMMELEN in procenten op bij 130° gedroogden grond o.a.:

	Achtereenvolgens opgelost door:				
	water.	slap zoutzuur.	half sterk zoutzuur.	koningswater.	Totaal.
SO_3	1,16	1,0	0,64	3,88	6,68
Fe_2O_3	0,12	3,16	1,72	1,29	6,23
Al_2O_3		1,3	5,31		6,67
CaO	0,28	0,28	0,12	0,11	0,79
MgO	0,24	0,60	0,73[5]	0,12	1,70

In een ander monster van deze zelfde laag maar rijk aan ferrisulfaat:

	Achtereenvolgens opgelost door:				
	water.	half sterk zoutzuur.	sterk zoutzuur.	koningswater.	Totaal.
SO_3	2,20	1,82	0,07	3,62	7,71
Fe_2O_3	0,25	6,04[5]	0,20	1,12	7,61
Al_2O_3	0,19	6,85	0,76	0,11	7,91
CaO	0,41	0,20	0,09	0,06	0,76
MgO	0,44	1,13	0,18	0,02	1,77

Het ijzer en sulfaat in het koningswater-extract is in de eerste analyse afkomstig van Fe = 0,90 % en S = 1,55 %, in de tweede analyse van Fe = 0,78 % en S = 1,45 %. Aangenomen dat dit ijzer als FeS_2 gebonden is, is er resp. een overschot aan S van 0,52 % en 0,56 %.

De voor de zure klei voornaamste analyse-cijfers, die VAN BEMMELEN bij zijn onderzoek van de verschillende grondmonsters verkregen heeft, zijn in de volgende tabellen vereenigd.

TABEL I.

	In procenten op bij 100 à 130° gedroogden grond achtereenvolgens opgelost door:								
	water.					zoutzuur.		koningswater.	
	CaO.	MgO.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	SO_3.	Fe_2O_3.	SO_3.	Fe_2O_3.	SO_3.
Bovengrond . . . . . (I 1)	—	—	—	0	0,08	6,1	0,36	—	—
Zure klei op 0,3 m (Ia 3)	0,11	0,07	spoor	spoor	0,68	4,7	1,08	—	—
Zure klei „ 0,5 „ (I 3)	0,04	0,05	spoor	spoor	0,20	5,76	1,71	0,18	0,37
Zure klei „ 0,75 „ (I 4)	0,41	0,44	0,19	0,25	2,20	6,24	1,89	1,12	3,62
Zure klei „ 1,0 „ (I 5)	0,36	0,45	spoor	spoor	1,61	4,8	2,37	3,3	8,26
Darg „ 1,55 „ (I 6)	0,28	0,45	spoor	spoor	2,36	1,72	0,86	1,34	6,64
Zure klei op 0,4—0,5 m (Ia 4)	0,18	0,12	0,29	0,23	1,61	5,1	1,5	0,27	0,58
Zure klei, vroeger op 0,6–0,7 m thans bovengrond . . (II)	0,45	0,12	0,04		0,94	7,87	2,37	0,04	0,32
Idem (dargrijker) . . (III 1)	0,09	0,07	0,12	0,07	0,75	8,9	4,20	0,04	0,65
Veen onder III 1 . . (III 2)	0,85	0,32	0,21	0,34	3,94	2,88	0,49	0,08	3,78

Aannemende dat al het ijzer en sulfaat opgelost door koningswater afkomstig is van ijzerbisulfide en eventueel vrije zwavel, dan kan voor de in het koningswater gevonden gehalten aan ijzer en sulfaat de volgende tabel opgemaakt worden:

TABEL 2.

	Opgelost door koningswater.					
	Fe_2O_3.	SO_3.	Fe = 0,7 Fe_2O_3.	S = 0,4 SO_3.	$FeS_2 = \frac{15}{7}$ Fe.	S.
I 3	0,18	0,37	0,126	0,148	0,27	weinig of niets
I 4	1,12	3,62	0,784	1,45	1,68	0,55
I 5	3,3	8,26	2,31	3,30	4,95	0,66
I 6	1,34	6,64	0,938	2,66	2,01	1,59
Ia 4	0,27	0,58	0,189	0,232	0,405	spoor
II	0,04	0,32	0,028	0,128	0,06	0,096
III 1	0,04	0,65	0,028	0,260	0,06	0,228
III 2	0,08	3,78	0,056	1,51	0,12	1,45

TABEL 3.

De onderzochte monsters uit den Naardermeerpolder gaven de volgende analyse-resultaten.

	Zure aarde, afkomstig uit een laag van ± 0,3 m dikte, onder een dikke laag rietzode van 0,8—1,0 m uitgegraven en gedurende eenige maanden op de akkers aan de lucht blootgesteld.			Monsters aarde, versch weggehaald onder de laag rietzode. Vóór de uitgraving.		
	Spierklei.	Zeer lichte klei met veel vezels.	Venige klei.	Zand en darg op 1,1 m.	Zand en darg op 1,4 m.	Darg op 0,5 m.
Reactie.	sterk zuur	sterk zuur	zwak zuur	versch niet zuur; na lang staan in vochtigen toestand zwak zuur		versch zwak zuur; na lang staan in vochtigen toestand sterk zuur
Door water opgelost SO_3	2,80	1,90	0,23	0,56	0,3	2,16
Door water opgelost Fe_2O_3	0,24	0,19	0	0	0	0,22
Door water opgelost Al_2O_3	0,32	0,46	0	0	0	0,08

		Zure aarde, afkomstig uit een laag van ± 0,3 m dikte, onder een dikke laag rietzode van 0,8—1,0 m uitgegraven en gedurende eenige maanden op de akkers aan de lucht blootgesteld.			Monsters aarde, versch weggehaald onder de laag rietzode. Vóór de uitgraving.		
		Spierklei.	Zeer lichte klei met veel vezels.	Venige klei.	Zand en darg op 1,1 m.	Zand en darg op 1,4 m.	Darg op 0,5 m.
Door zoutzuur opgelost	SO_3	0,68	0,39	0,18	0,2	0,2	1,50
	Fe_2O_3	2,97	2,21	3,1	—	—	—
Door konings-water opgelost	SO_3	0,55	0,40	1,03	2,07	4,27	4,25
	Fe_2O_3	0,27	0,23	0,30	0,53	1,13	1,07
	FeS_2	0,41	0,30	0,45	0,8	1,7	1,6
	S	0	0	0,17	0,4	0,8	0,85
	Fe_2O_3	0	0,3	0	0	0	0
Totaal opgelost	SO_3	4,03	2,69	1,44	2,83	4,77	7,91
	Fe_2O_3	3,48	2,63	3,40	—	—	—

Uit de cijfers van de kolommen 5, 6 en 7 en uit de reactie van de versch uitgegravene aarde, vergeleken met de later verkregene, blijkt, aldus VAN BEMMELEN: dat de aarde op die diepte wel veel pyriet en zwavel bevat, maar nog weinig ijzersulfaat. Na eenigen tijd vochtig aan de lucht gelegen te hebben is er allengs meer ferrisulfaat ontstaan. Zoo was de aarde uit kolom 7, die rijk was aan pyriet, zeer zuur geworden, maar de beide andere (kolom 5 en 6) slechts in geringe mate.

Achtereenvolgens worden besproken de analysen van de waterige aftreksels, den gelen uitslag en de pyriet.

b. Het waterig aftreksel.

Betreffende het waterig aftreksel merkt VAN BEMMELEN op, dat, naarmate met andere hoeveelheden water wordt geschud, en naarmate snel gespoeld

of lang geschud wordt, de oplossing een andere samenstelling verkrijgt, en het ferrisulfaat zelfs grootendeels door aluminiumsulfaat kan vervangen worden. Dat is niet vreemd, aldus VAN BEMMELEN. Er heeft terugwerking van de uit enkele deeltjes der aarde opgeloste bestanddeelen op de geheele hoeveelheid aarde plaats. Dit bewijst hoe weinig men kan afleiden uit de samenstelling van een aftreksel ten opzichte van de wijze, waarop de bestanddeelen in de aarde aanwezig waren. De hoeveelheid water en de tijd spelen daarbij een rol, zoodat hetgeen uit de verschillende deelen der aarde bij de eerste aanraking met water wordt opgelost, weder gewijzigd wordt door de aanraking met veel water, en met alle deelen der aarde.

Zoo kan oplosbaar ferrisulfaat terugwerken op onoplosbaar basisch aluminiumsulfaat en onoplosbaar basisch ferrisulfaat en oplosbaar aluminiumsulfaat vormen. De zure klei bevat ferrisulfaat, dat grootendeels basisch is. Als zij met water behandeld wordt, zal het oplosbare ferrisulfaat, waar het aanwezig is, zich oplossen, maar dit kan weder eenig Fe_2O_3 uit andere deelen der aarde opnemen; ook kan basisch zout door water ontleed worden, en, onder vorming van een meer basisch zout, eenig normaal ferrisulfaat, ja nog vrij zwavelzuur afgeven. Het laatste zal alleen in oplossing komen, als het geen tijd vindt op dat gedeelte van het kleisilicaat of van het humaat terug te werken, hetwelk ijzeroxyde en eenige kalk, natron, enz. gemakkelijk loslaat. Het is dus te verwachten, dat men, al naar gelang van de wijze van uittrekking, 1°. eenig of geen vrij zwavelzuur in oplossing verkrijgt, ofschoon altijd weinig, 2°. verschillende hoeveelheden kalk, magnesia, natron, ijzeroxydule en ijzeroxyde.

Of VAN BEMMELEN bovenstaande beschouwing in zijn geheel uit zijn analyse-materiaal mocht trekken, moet ik betwijfelen.

In één geval heeft hij de analyse-resultaten vergeleken van twee waterige aftreksels verkregen door verschillende hoeveelheden grond met verschillende hoeveelheden water te schudden. Voor die waterige extracten had hij evenwel twee verschillende monsters grond gebruikt, wel van dezelfde laag afkomstig maar van verschillende plekken. Van deze beide plekken was de een rijker aan ferrisulfaat dan de ander. Dat in een dergelijk geval in de waterige aftreksels, door schudden van verschillende hoeveelheden grond en water verkregen, verschillende gehalten aan de diverse bestanddeelen gevonden worden, spreekt van zelf. Bij dergelijke proeven moet van éénzelfde, zeer goed gemengde, hoeveelheid grond uitgegaan worden. Maar ook dan nog kan men in de waterige aftreksels, zelfs als men dezelfde hoeveelheden grond en water neemt, verschil in de gehalten van de diverse bestanddeelen vinden, niet alleen door grond en water verschillende tijden met elkaar in aanraking te laten, maar ook door de aftreksels op verschillende wijzen te bereiden. Het is niet uitgesloten, dat

tijdens het maken van het waterig aftreksel door telkens overgieten en uittrekken van den grond met water, er bisulfide of vrije zwavel oxydeert en dit oxydatieproduct vervolgens bestanddeelen aan den grond onttrekt. Men zal in dit geval in het waterig extract andere gehalten aan de diverse bestanddeelen vinden, dan wanneer men hetzelfde aftreksel maakt, zoodat oxydatie buitengesloten is.

Een dergelijke oxydatie heeft misschien plaats gehad, toen VAN BEMMELEN een zekere hoeveelheid nog vochtige aarde van III 1 eerst met 500 cc water behandelde en vervolgens herhaalde malen met 200 cc water. Bij deze proef bleek, dat kleine hoeveelheden vrij zwavelzuur in afnemende hoeveelheid opgelost werden, en volgens VAN BEMMELEN, dus aan het basische sulfaat in de aarde werden onttrokken. Daar dit grondmonster nog vrije zwavel bevatte, is een oxydatie van deze vrije zwavel bij de achtereenvolgende uittrekkingen met water niet uitgesloten, zoodat het gevonden vrije zwavelzuur aan deze oxydatie en niet aan onttrekking aan het basische sulfaat moet worden toegeschreven.

Bij de zuurste aarden vond VAN BEMMELEN vrij zwavelzuur in het waterig aftreksel, vooral wanneer de aarde snel was uitgespoeld en niet lang met water geschud. Als dit laatste wel het geval was geweest, overtroffen de basen de zuren met een klein bedrag.

Er wordt dus, aldus VAN BEMMELEN, door water uit de zure klei of het zure veen vrij zwavelzuur in oplossing gebracht. Men moet daarom: of vrij zwavelzuur in de aarde op enkele plekjes aannemen, of wel de aanwezigheid van het vrije zwavelzuur in het waterig aftreksel aan een ontleding van basisch ferrisulfaat door het water toeschrijven.

De hoeveelheid humusachtige stof in de waterige aftreksels van zure klei of zuur veen is klein. Zij deelen geenerlei kleur aan het water mede. Juist door kleurloosheid en ook door helderheid onderscheiden zich de waterige aftreksels der zure aarden van die van gewone aarden; zij laten zich snel affiltreeren.

Dit is daaraan toe te schrijven dat ferri- en aluminiumzouten een bijzonder sterk stollingsvermogen voor de colloidale bestanddeelen der aarde bezitten, zoodat deze het water beter doorlaten en het filtrum niet verstoppen.

c. *De gele uitslag.*

Voor het onderzoek van den gelen uitslag, die bij onderzoek een basisch ferrisulfaat bleek te zijn, heeft VAN BEMMELEN dezen uitslag in verschillende stukken uit de holten der rietpijpjes verzameld. Het was niet mogelijk dien uitslag geheel vrij van organische vezels en klei te verkrijgen.

De luchtdroge poeders, die hij onderzocht heeft, bevatte nog $^1/_3$ en $^1/_4$ aan klei ingemengd. Tevens analyseerde hij de van uitslag zooveel mogelijk bevrijde zure klei.

Tabel 4 bevat de verkregen analyse-resultaten op luchtdrogen grond berekend.

TABEL 4.

		Gele uitslag nog vermengd met ongeveer						Zure klei, zooveel mogelijk van den gelen uitslag bevrijd. 4.	
		$^1/_3$ klei. 1.		$^1/_4$ klei. 2.		$^1/_4$ klei. 3.			
		%	aeq.	%	aeq.	%	aeq.	%	aeq.
Door water opgelost.	SO_3	0,53	1,3	1,16	2,9	—	—	0,8	2,0
	CaO	weinig	—	0,72	2,6	—	—	0,08	0,28
	MgO	weinig	—	0,07	0,3	—	—	0,1	0,5
	Fe_2O_3	spoor	—	spoor	—	—	—	0,16	± 0,75
	Al_2O_3	—	—	—	—	—	—		
Door slap zoutzuur opgelost.	SO_3	15,4	38,5	—	—	—	—	0,64	1,6
	CaO	0,1	—	0,62	2,2	1,03	3,7	0,1	—
	MgO	0,3	—	0,22	—	0,18	0,3	0,28	—
	Fe_2O_3	23,0	28,8	—	—	—	—	2,68	3,35
	Al_2O_3	1,15	2,2	—	—	—	—	1,5	—
Door half sterk zoutzuur opgelost.	SO_3	—	—	20,58	51,4	21,10	52,8	0	—
	Fe_2O_3	1,6	—	29,13	36,4	29,25	36,5	2,56	—
	Al_2O_3	2,2	—	1,9	3,7	2,15	4,2	2,9	—
Onoplosbare bestanddeelen . . .		32,9	—	19,95	—	21,45	—	52,86	—
Gloeiverlies		17,0	—	16,1	—	17,9	—	21,5	—
Vochtigheid		4,6	—	4,8	—	4,7	—	8,3	—
Overige bestanddeelen		1,2	—	4,8	—	2,3	—	5,6	—
		100,0	—	100,0	—	100,0	—	100,0	—

Betreffende deze resultaten merkt VAN BEMMELEN op: water lost weinig zwavelzuur en slechts een spoor ijzerzout op. Het gele poeder was dus reeds zoover door water ontleed geworden, dat een behandeling met water slechts sporen daarvan in oplossing bracht. Daarentegen loste water nog een bemerkbare hoeveelheid ijzersulfaat uit de klei, zooveel mogelijk van uitslag bevrijd, zelve op. Dit is merkwaardig.

De gipskristalletjes vindt men in de luchtdroge aarde vooral nabij den uitslag afgezet. Overigens is het gipsgehalte der zure aarden zeer verschillend.

Uit de verkregen analysecijfers (zie tabel 4) heeft VAN BEMMELEN de samenstelling van het gele poeder bij benadering opgemaakt.

Hij neemt aan, dat van het basisch ferrisulfaat in water niets oplost. De kalk en de magnesia, die in het water oplossen, zouden daarin als sulfaat voorkomen. De kalk en de magnesia, die in zoutzuur oplossen, zouden volgens hem uit het klei-humus-complex afkomstig zijn. Verder meent hij, dat de aluinaarde, die in zoutzuur oplost, ten deele van het kleisilicaat afkomstig en ten deele als basisch aluminiumsulfaat bij het ferrisulfaat aanwezig is. Dit laatste meent hij met eenige zekerheid uit de analyses van tabel 4 te mogen afleiden. Uit de zure klei, die zooveel mogelijk van uitslag was bevrijd, loste slap zoutzuur 1,5 % Al_2O_3 op, doch evenveel of nog meer uit den uitslag, die slechts voor een klein deel uit klei bestaat. De in slap zoutzuur opgeloste hoeveelheid aluinaarde mag volgens VAN BEMMELEN dus bij het opmaken van de samenstelling van den gelen uitslag niet geheel buiten rekening blijven. Als maatstaf neemt hij aan, dat bij een klei met $\pm$ 66 % in water onoplosbare minerale deelen (behalve ijzersulfaat) door slap zoutzuur 1,5 % Al_2O_3 wordt opgelost (analyse 4). De gele uitslag van analyse 1 bevat $\pm$ 38 % van die minerale deelen, terwijl door slap zoutzuur 1,1 % Al_2O_3 of 2,2 aeq. pct. wordt opgelost. Hiervan zou dus $38/66 \times 1,5 = 0,9$ % of 1,8 aeq. pct. als uit het silicaat afkomstig aangenomen moeten worden en 0,4 aeq. pct. uit het basisch sulfaat. Voor den gelen uitslag van analyse 2 en 3 met $\pm$ 24 pct. in water onoplosbare minerale deelen, behalve ijzersulfaat, zou 0,6 % Al_2O_3 of 1,2 aeq. pct. als uit het silicaat afkomstig kunnen beschouwd worden en resp. 2,5 en 3,0 aeq. pct. uit het basisch sulfaat.

Het in zoutzuur opgeloste ijzeroxyde heeft VAN BEMMELEN geheel als sulfaat in rekening gebracht, ofschoon slap zoutzuur uit de zure klei meer dan 1 % ijzeroxyde in oplossing heeft gebracht, dat niet als sulfaat aanwezig was. Men mag, aldus VAN BEMMELEN toch wel aannemen, dat het gemakkelijk oplosbare ijzeroxyde uit de klei grootendeels, zoo niet geheel, tot sulfaat is geworden op die plaatsen, waar de gele uitslag zich heeft gevormd.

VAN BEMMELEN geeft nu de volgende berekeningen.

Analyse 1.

Na verwijdering van de in water oplosbare deelen lost er op:

in slap zoutzuur:	Aeq. SO_3 . . . . . 38.5	Verhouding aequivalenten SO_3 tot Fe_2O_3 1.32 tot 1.
	„ Fe_2O_3 . . . . . 28.8	
	„ Al_2O_3 2.2 — 1.8 = 0.4	
	29.2	

In half sterk zoutzuur lost nog 1,6 % Fe_2O_3 op. Dit neemt VAN BEMMELEN dus aan als geheel uit het klei-silicaat afkomstig. Of er ook nog SO_3 in het half sterke zoutzuur oplost, wordt niet opgegeven.

Analyse 2.

De aequiv. hoeveelheden zwavelzuur, kalk en magnesia in het waterig aftreksel sluiten op elkaar en kunnen dus buiten rekening blijven.

door half sterk zoutzuur opgelost:	Aeq. SO_3. . . . . 51.4—2.2 Aeq. CaO = 49.2	Verhouding aequivalenten SO_3 tot Fe_2O_3 1.27 tot 1.
	„ Fe_2O_3 . . . . . 36.4	
	„ Al_2O_3 3.7 — 1.2 = 2.5	
	38.9	

Neemt men aan, dat de kalk uit de humusstoffen afkomstig is, en dat het sterkere zoutzuur nog iets meer aluinaarde uit het silicaat heeft uitgetrokken dan in rekening is gebracht, dan wordt de verhouding ongeveer 1.36 tot 1, gemiddeld 1.32 tot 1.

Analyse 3.

Als de kalk geheel in rekening wordt gebracht, dus beschouwd wordt als aan sulfaat gebonden:

door half sterk zoutzuur opgelost:	Aeq. SO_3 . . . . . 52.8 — 4.0 Aeq. CaO + MgO = 48.8	Verhouding aequivalenten SO_3 tot Fe_2O_3 1.24 tot 1.
	„ Fe_2O_3 . . . . .36.5	
	„ Al_2O_3 4.2—1.2 = 3.0	
	39.5	

Als een klein deel van de kalk als uit de humusstoffen afkomstig wordt beschouwd, en nog iets meer aluinaarde dan in rekening is gebracht, uit het silicaat is opgelost door het sterkere zoutzuur, dan wordt de verhouding 1.32 tot 1, gemiddeld 1.28 tot 1.

Uit deze berekeningen volgt dan de samenstelling:

1,32 tot 1,28 aeq. SO_3 op 1 aeq. Fe_2O_3 (met eenig Al_2O_3).

De samenstelling ligt dus in tusschen de formulen:

$$3\ Fe_2O_3 \,.\, 4\ SO_3 \text{ en } 4\ Fe_2O_3 \,.\, 5\ SO_3$$

waarbij in het oog moet gehouden worden, dat daarbij eenig aluminiumsulfaat aanwezig is.

Aangezien het zout, aldus VAN BEMMELEN, uit $Fe_2O_3 \,.\, 4\ SO_3$ en $Fe_2O_3 \,.\, 2\ SO_3$ (door oxydatie van FeS_2 en $FeSO_4$) is ontstaan, zoo is het duidelijk, dat hier geen vaste samenstelling te wachten is, maar een overgang tot $Fe_2O_3 \,.\, SO_3$. Het zout houdt dit zwavelzuur sterk vast, want bij verhitting beneden roodgloeihitte wordt het nog niet uitgedreven en zelfs bij roodgloeihitte nog weinig. Eerst bij sterke roodgloeihitte ontwijkt al het zwavelzuur. Men kan de organische stof in de zure klei verkolen en in den moffel bij zachte gloeihitte geheel verbranden, zonder groot verlies van zwavelzuur uit het ferrisulfaat. Dit is mij meermalen gebleken.

De gele uitslag van ferrisulfaat is een amorf, waterhoudend zout. Beneden 100° wordt dit water niet uitgedreven, of althans slechts weinig.

Bij grove benadering meent VAN BEMMELEN te kunnen berekenen, dat op 1 mol. Fe_2O_3 2 mol. H_2O voorkomen, welk water eerst bij sterke verhitting wordt uitgedreven.

Vervolgens bespreekt VAN BEMMELEN de vraag, in hoeverre dit basisch ferrisulfaat overeenkomt met dergelijke afzettingen elders gevonden, en die als eigenaardige mineralen onder den naam van Fibroferriet, Carposideriet, Stypticiet, Raimondiet worden beschreven.

d. Pyriet en zwavel.

De onder het mikroskoop waargenomen zwarte, ronde korrels, die gedeeltelijk in zoutzuur oplosten, meent VAN BEMMELEN voor pyriet en ferrisulfaat te mogen houden. Het ferrisulfaat wordt door half verdund sterk zoutzuur onder verwarming opgelost. Ook het ijzeroxyde wordt grootendeels door zoutzuur opgelost, terwijl door zoutzuur geen pyriet wordt ontleed. Het zwavelzuur en het ijzeroxyde, dat nà uittrekking met zoutzuur door koningswater wordt verkregen, moet dus als FeS_2 en als zwavel aanwezig geweest zijn.

Om te bepalen hoeveel pyriet aanwezig was, werd de met sterk zoutzuur uitgetrokken aarde met koningswater geoxydeerd, en in dit aftreksel zwavelzuur en ijzer bepaald. De pyriet werd uit het ijzergehalte berekend, terwijl

het verschil tusschen de gevonden hoeveelheid zwavel, uit het zwavelzuur berekend, en de zwavel, als pyriet aanwezig, het gehalte aan vrije zwavel weergaf.

Uit tabel 2 blijkt, dat de pyriet in de zure kleilaag voorkomt en dat het gehalte aan pyriet naar gelang van de diepte toeneemt. Zelfs in de onderste darglaag (I 6) komt het nog voor.

Nevens de pyriet is nog meer zwavel in de dieper liggende en vooral dargrijker lagen aanwezig.

Is deze aarde aan de lucht en het hemelwater blootgesteld geweest en tevens aan bewerking, dan is de pyriet geheel of grootendeels verdwenen, en ook een groot deel der zwavel. Zij moeten oxydatie ondergaan hebben.

Daarentegen is in het veen, onder de 0,6 m dikke laag zure klei gelegen (III 2), nog veel zwavel aanwezig.

Deze zwavel wordt slechts voor een gering deel door zwavelkoolstof in oplossing gebracht. Er blijft na verdamping der zwavelkoolstof een gele organische stof terug, in welke geen kristallijne zwavel te ontdekken is, hoewel zij bleek zwavelhoudend te zijn.

VAN BEMMELEN veronderstelt, dat de gevonden zwavel als een zwavelhoudende organische stof aanwezig is. Deze zwavel vormt zich voornamelijk bij aanwezigheid van veel veenstof. De veenrijkste monsters bevatten de meeste zwavel. Zij lost in kali op.

III. OMZETTING EN BEWEGING DER BESTANDDEELEN.

In dit hoofdstuk bespreekt VAN BEMMELEN hetgeen hij uit de vergelijking van de analysen der opvolgende lagen met de analyse van versch slib uit IJ en Zuiderzee, meent te kunnen afleiden ten opzichte van de chemische beweging — omzetting, afzetting en verwijdering der bestanddeelen —, die in de zure klei hebben plaats gehad.

Hij begint met er op te wijzen, dat vooral in het oog gehouden moet worden, dat er pyriet gevormd is uit de sulfaten van het zeewater en het ijzer van de aarde, en dat, als de pyriet weder geoxydeerd is, daaruit ten slotte ferrisulphaat en zwavelzuur ontstaan zijn.

Achtereenvolgens worden besproken: De beweging der chloriden, van het zwavelzuur, der kalk, magnesia en alkaliën, het ijzer, het phosphorzuur en het silicaat.

Betreffende de chloriden zegt VAN BEMMELEN, dat de versche in de zee bezonken klei niet meer chloriden bevat dan aan het zeewater beantwoordt, dat er in opgezogen is. Er heeft dus geenerlei ophooping van chloriden plaats.

Is de klei eenmaal aan het zeewater onttrokken, dan worden de chloriden uitgespoeld. Men vindt dan in de bovenlagen slechts een geringe hoeveelheid, in de onderlagen meer.

Dat het zwavelzuur in de zure gronden sterk is opgehoopt, toont VAN BEMMELEN aan door vergelijking van de sulfaatgehalten dezer gronden met die van de oorspronkelijke klei, die versch in het zeewater of brakwater is afgezet.

Het SO_3-gehalte in Zuiderzeewater neemt hij aan op 0,07 %, $^1/_3$ van dat in het Noordzeewater. In nog met brakwater bedekte of gedrenkte aarde uit de bovenste laag van diverse zeekleimonsters vond hij van 0,2 tot 0,6 % SO_3, benevens in vele gevallen nog eenig SO_3 als pyriet.

De zware IJ-klei hield ongeveer zijn gewicht aan water opgeslurpt; zij zou dus, zoolang zij nog onder het brakke water bedolven lag en er zich geen sulfaat in had opgehoopt, nauwelijks 0,1 % SO_3 moeten bevatten.

Daar zij nu 0,2 tot 0,6 % bevat, benevens nog 1 tot 2 % als pyriet, is het duidelijk, dat de sulfaten zijn opgehoopt geworden.

Uit de bovenlagen zakt nà de drooglegging en als het regenwater naar de diepere lagen wordt afgevoerd, het gehalte aan sulfaten belangrijk. De bovenlaag van den uiterwaard van den IJ-polder bevat nog 0,08 % SO_3.

Ook in de gewone zeekleigronden wordt zooveel SO_3 gevonden. Maar in de diepere lagen van het zee-alluvium neemt het gehalte toe. De laag blauwe klei, die in het zee-alluvium van Nederland op een diepte van $\pm$ 4 m A.P. aanvangt, bevat 1 tot 1,3 % SO_3 benevens een zekere hoeveelheid pyriet.

In die diepere lagen komen nu niet alleen sulfaten, voornamelijk gips voor, maar ook pyriet, en — als er veel organische stof in de klei is — zwavel; de laatste waarschijnlijk met organische stoffen verbonden. Die vorming heeft plaats gehad in tegenwoordigheid van koolzure kalk.

In de zure gronden is de ophooping van sulfaat nog veel sterker. De geheele hoeveelheid SO_3, ook uit FeS_2 en S, stijgt bijv. bij monster I 5 tot 12 %.

Nu is er geen reden, aldus VAN BEMMELEN, waarom het gehalte aan zwavelzuur in de klei grooter zou zijn dan in het Noordzeewater of het brakke Zuiderzeewater, dan tenzij omzettingen en bindingen hebben plaats gehad. Immers, uit de zoogenaamde absorptieproeven is gebleken, dat klei geen zwavelzuur terug houdt, wanneer zij met de oplossing van een sulfaat wordt behandeld. De analysen bewijzen dus, dat de ophooping van zwavelzuur reeds in de gewone zeeklei plaats heeft, dat zij grooter is in de blauwe klei, het grootst in de zure klei, en dat die ophooping het gevolg is van een reductie: een vorming van pyriet en zwavel.

Een groote hoeveelheid zeewater of brakwater moet allengs aan den bodem al dat zwavelzuur geleverd hebben.

De laag rietzode uit het Naardermeer was eveneens rijk aan sulfaten, vooral het onderste gedeelte daarvan, dat totaal 3,4 % SO_3 bevatte.

Als nu zooveel sulfaat uit het zee- of brakwater zijn zwavelzuur aan de klei heeft afgestaan, dan rijst de vraag, waar de basen gebleven zijn, waaraan dit zwavelzuur gebonden was. Om die vraag op te lossen heeft VAN BEMMELEN nagegaan of er vermeerdering van kalk, magnesia en alkaliën in den zuren bodem heeft plaats gehad, door de analyse-resultaten van versche IJ-klei met die van de zure klei te vergelijken (zie tabel 5). Uit dit vergelijk, zou volgens VAN BEMMELEN volgen, dat de geheele hoeveelheid koolzure kalk, die in de versche klei voorhanden was, bij de zure klei uit de bovenlaag is opgelost en weggespoeld en dat deze uitspoeling zich in verloop van tijd in de diepere lagen heeft voortgezet. Verder, dat de geheele hoeveelheid nog in de zure klei aanwezige kalk slechts een klein deel van de oorspronkelijke hoeveelheid kalk in de versche klei bedraagt en dat deze hoeveelheid slechts voor een deel aan de aanwezige zwavel (als SO_3, FeS_2 en S aanwezig) aequivalent is, bij grootere ophooping van zwavel slechts aan een klein deel daarvan. Dat de aanwezige kalk slechts voor een deel als gips, voor een ander deel als humaat aanwezig is.

Bovendien zou volgens VAN BEMMELEN uit de analyse-resultaten blijken, dat de kalk van de gips, die door het zeewater wordt aangevoerd en aan het reductieproces deelneemt, zich naar beneden beweegt en dat de kalk in het humaat in de zure laag toeneemt, naarmate deze dieper ligt en ook naarmate zij rijker is aan veendeelen.

TABEL 5.

In procenten op bij 130° gedroogden grond, bevat:		$CaCO_3$.	$CaSO_4$ (oplosbaar in water).	Uit het humaat en silicaat in sterk zoutzuur oplosbaar.	
				CaO.	MgO.
Versche IJ-klei		7—10,5	0,3—0,7	0,2—0,3	1,4—1,6
Zure kleilagen in de Uiterwaard van den IJ-polder	I 3	0	0,1	0,35	1,3
	I 4	0	1,0	0,34	1,32
	I 5	0	0,88	0,74	1,20
	I 6 (darg)	0	0,68	1,56	0,82
	Ia 4	0	0,43	0,30	1,06
	II	0	1,1	0,6	1,5
	III 1	0	0,22	1,1	0,6
	III 2 (veen)	0	2,05	0,52	0,3

Wanneer men eens aannam, aldus VAN BEMMELEN, dat al het zwavelzuur, hetwelk in den loop destijds uit het zeewater in den bodem omgezet en vastgelegd wordt, aan kalk gebonden ware — zoodat daaruit dan aan het einde der omzettingen koolzure kalk zou geworden zijn — dan is de hoeveelheid verdwenen kalk zeer groot en van het overgeblevene is nog een deel aan humusstoffen gebonden.

Omtrent de beweging van de magnesia, de kali en van de natron leeren de analysen volgens VAN BEMMELEN het volgende:

Voor de magnesia: dat zij niet vermeerderd is, maar dat, als de koolzure magnesia verdwenen is, de geheele hoeveelheid, als sulfaat en aan het kleihumus-complex gebonden, ongeveer dezelfde blijft. In de zure klei is een betrekkelijk aanmerkelijke hoeveelheid zwavelzure magnesia aanwezig; daarentegen is minder magnesia in het door zoutzuur ontleedbare silicaat en humaat aanwezig dan gewoonlijk. Men mag dus aannemen, dat uit het zeewater geen magnesia in de aarde vastgelegd is bij gelegenheid van de reductie der sulfaten en van de vastlegging van zwavel, maar dat een gedeelte van de magnesia tijdelijk in den toestand van sulfaat in de zure aarde optreedt; voorts dat deze naar beneden kan gespoeld worden, zoodat het bovenste deel der zure laag iets armer aan magnesia is. In de darg en het veen alleen kan van een vermeerdering van magnesia als sulfaat sprake zijn.

Voor de kali blijkt het, dat de hoeveelheid nagenoeg dezelfde is gebleven. De hoeveelheid kaliumsulfaat is in de aarde altijd gering, maar iets grooter in de zure aarde; daardoor hebben de darg en de veenlaag onder de zure klei zwavelzure kali ontvangen. Wat de natron betreft, zoo blijkt, dat de geheele hoeveelheid afgenomen, en natriumsulfaat naar de onderste lagen gevoerd is.

Om na te gaan of het ijzer wordt opgehoopt, moet de normale hoeveelheid bekend zijn.

Op grond van zijn diverse onderzoekingen van alluviale klei van allerlei zwaarte en van verschillende afkomst, meent VAN BEMMELEN, dat men in versche zeeklei een bepaalde verhouding tusschen het ijzeroxyde en de aluinaarde en het kiezelzuur mag aannemen; en wel in verband met de hoeveelheid aluminium-silicaat (eigenlijke klei = verweerd silicaat) tegenover de hoeveelheid kwarts = onverweerd silicaat (dus in verband met de zwaarte van den grond). Een zeer klein gedeelte (ongeveer $^1/_{20}$) van het ijzeroxyde zou in het onverweerd silicaat aanwezig zijn.

Uit al zijn bepalingen was het VAN BEMMELEN gebleken, dat er een verhouding bestaat tusschen de hoeveelheid klei en de hoeveelheid ijzeroxyde. Hoe meer klei, des te meer ijzeroxyde. En evenzoo, dat de hoeveelheid in zout-

zuur oplosbare aluinaarde gelijken tred houdt met het door zoutzuur opgeloste ijzeroxyde. Er moet dus, aldus VAN BEMMELEN, werkelijk een eenigszins standvastige verhouding bestaan tusschen de hoeveelheden dier beide stoffen in het verweerd silicaat van de slib, waaruit de alluviale gronden zijn opgebouwd.

Die verhouding heeft VAN BEMMELEN gezocht in zware klei van allerlei afkomst en uit de analysen dezer aardsoorten meent hij te mogen afleiden: dat, als de hoeveelheid grof zand slechts eenige weinige procenten, het kiezelzuur in het geheel 60—65 % en de aluinaarde 20—15 % bedraagt, de normale hoeveelheid ijzeroxyde in het geheel op ± 7 % kan gesteld worden (alle cijfers berekend op minerale bestanddeelen). Dit gehalte daalt tot 2,5 % als de klei in zand overgaat.

Omdat die verhouding zoo algemeen blijkt te bestaan, schijnt het mij, zegt VAN BEMMELEN, geoorloofd daaruit af te leiden, in welke mate de hoeveelheid ijzeroxyde in een grondlaag van dezelfde kleisoort vermeerderd of wel verminderd is. De onderzochte zure klei bevat 62 tot 65 % SiO_2 op 22 tot 19 % Al_2O_3. Een gehalte van 7 % Fe_2O_3 mag dus voor deze klei als het oorspronkelijke gehalte beschouwd worden.

Vergelijkt men nu dit oorspronkelijke gehalte van 7 % Fe_2O_3 met de hoeveelheid, die thans in de opvolgende lagen van I 3, 4, 5, 6 en in II en III 1 (in welke het silicaat blijkens het SiO_2 en Al_2O_3 gehalte dezelfde samenstelling heeft) voorhanden is, dan volgt daaruit, dat ijzeroxyde in de zure lagen is opgehoopt geworden.

Hoeveelheid ijzeroxyde (op kwarts + silicaat berekend).

I 3	7,7 % Fe_2O_3	Ia 4	7,9 % Fe_2O_3
I 4	11,0 % „	II	10,0 % „
I 5	11,8 % „	III 1	13,9 % „
I 6	8,4 % „		

In het bovenste gedeelte der zure laag is de hoeveelheid ijzeroxyde weinig grooter dan de normale; maar dieper, waar de zuurheid toeneemt, klimt zij tot 1½ maal ja tot tweemaal de oorspronkelijke hoeveelheid. Het feit springt daarbij in het oog, aldus VAN BEMMELEN, dat de grootste hoeveelheid van het ijzer tot sulfide en sulfaat kan omgezet worden, hetgeen voor de losse binding van het ijzeroxyde (oxydule) in het verweerd silicaat een bewijs geeft.

Dit laatste meent VAN BEMMELEN hieruit te mogen afleiden, dat bij bovengenoemde monsters de hoeveelheid ijzer (Fe_2O_3 op droge aarde berekend), die nog in het kleisilicaat aanwezig is en daaruit door zoutzuur opgelost

kan worden, hoogstens de helft bedraagt van de geheele hoeveelheid ijzeroxyde, die in die monsters voorkomt.

De vraag besprekende, waaruit die abnormale hoeveelheid ijzer zijn oorsprong heeft genomen, schrijft VAN BEMMELEN: blijkens de analyse van de bovenliggende lagen van plek I en Ia, bedraagt de hoeveelheid ijzeroxyde in deze lagen weinig minder dan normaal, en is zelfs onder de zode opgehoopt.

Aangezien de verschillende lagen ongeveer evenveel silicaat bevatten (d.w.z. even zwaar zijn) zou bij een verrijking van het ijzergehalte in de diepere lagen op kosten van de bovenste laag, in deze laatste een aanzienlijke verlaging van het ijzergehalte hebben moeten voortbrengen en dit is niet het geval.

Tenzij men dus aanneme, aldus VAN BEMMELEN, dat het ijzer uit het water, dat den bodem bespoeld heeft, is opgenomen, blijft het onverklaard, waarom de analysen geen rekenschap daarvan geven, dat de bovenlaag ijzeroxyde heeft afgestaan aan de benedenlaag. Dat er beweging naar beneden heeft plaats gehad, bewijst het toenemend gehalte aan in water oplosbare zouten (zie tabel 1).

In de zure klei van het Naardermeer heeft geen vermeerdering van het ijzergehalte plaats gehad. De klei is over het algemeen vrij zandig en daaraan beantwoordt het ijzergehalte.

Het phosphorzuurgehalte is onveranderd gebleven. Het bedraagt in IJklei, Zuiderzeeklei, zooals in de alluviale klei in het algemeen, $\pm$ 0,16 %, in de lichtste klei iets minder. De zure aarde I 4 bevat ongeveer evenveel: 0,14 %.

Betreffende het silicaat (zand en klei) meent VAN BEMMELEN uit zijn analysen de gevolgtrekking te mogen maken, dat het silicaat in de zure klei geen groote verandering heeft ondergaan, dan in zooverre dat veel ijzeroxyde en een klein deel der aluinaarde uit het zeolithisch silicaat (dat door zoutzuur wordt ontleed) tot ijzer- en aluminiumsulfaat is geworden. Van een voortgezette verweering van het silicaat geven de analysen geen bewijs.

In een laatste hoofdstuk beschouwt VAN BEMMELEN:

IV. DE WERKINGEN IN DE ZURE KLEI, IN HAAR ONDERLING VERBAND BESCHOUWD.

VAN BEMMELEN begint dit hoofdstuk met er op te wijzen, dat in klei, die door brak water wordt gedrenkt of langs anderen weg gipshoudend geworden is, op een zekere diepte beneden de oppervlakte, dus waar de lucht niet kan toetreden, onder den invloed van rottende plantaardige of dierlijke

stoffen, een vorming van zwavelijzer plaats heeft, aan welke vorming moeten deelnemen oplosbare sulfaten en dat ijzeroxyde (oxydule), hetwelk het zwakst in de klei gebonden is.

Dit zwavelijzer is FeS, want het ontwikkelt met verdunde zuren zwavelwaterstof.

Dat versch opgedolven klei dikwijls naar zwavelwaterstof ruikt, moet waarschijnlijk hieraan worden toegeschreven, dat koolzuur en humuszuren dit zwavelwaterstofgas uit het FeS kunnen vrijmaken, tenzij bij de rotting reeds onmiddellijk eenig zwavelwaterstof ontstaat.

Aan de lucht oxydeert zich dat zwavelijzer zeer snel en wanneer koolzure kalk in de klei aanwezig is, vormt zich weder gips en hydratisch ijzeroxyde. De klei wordt dan niet zuur. De reductie van gips en van ijzeroxyde blijft niet beperkt tot de vorming van FeS; ook een in zuren onoplosbaar en kristallijn zwavelijzer (pyriet, FeS_2) wordt gevormd.

Op grond van onderzoekingen van anderen meent VAN BEMMELEN, dat het FeS_2 op de volgende wijze gevormd is.

Uit het gips en andere sulfaten zouden, in de rottende plantendeelen, alkalische sulfiden en zwavelwaterstof ontstaan. De zwavelwaterstof werkt op het ijzeroxyde (oxydule) in de klei in, zoodat zwavelijzer (FeS) en zwavel gevormd worden. De zwavel wordt door de alkalische sulfiden tot polysulfide gebonden. In het polysulfide lost het zwavelijzer op en uit deze oplossing zet zich allengs de pyriet kristallijn af.

Verder wijst VAN BEMMELEN er op, dat levende organismen door de sulfiden en zwavel, die zij voortbrengen, tot de pyrietvorming kunnen medewerken en vervolgt:

„Aangezien nu de rotting ook door mikrozoën wordt ingeleid, zoo zoude de zwavelijzervorming toch in elk geval onder den invloed van het leven plaats hebben (8). Dat de vorming langzaam gaat, bewijst de kristallijne vorm. Al neemt men meestal ronde bolletjes waar, somtijds kan men kuben of pentagoondodecaëders duidelijk onderscheiden. Dat de pyriet voorkomt in plaatselijke ophoopingen, zooals in diatomeën en ook in plantencellen, bewijst, dat de voorwaarden der vorming plaatselijk zeer gunstig kunnen zijn, maar niet overal. Aan organische stof is de vorming gebonden, maar niet alle plantendeelen zijn er even sterk mede voorzien. De organische stof der diatomeën schijnt bijzonder geschikt te zijn voor pyrietvorming. Kan een voorafgaande vorming van zwavel gedurende haar leven daarvan de oorzaak zijn?

Men vindt de pyriet in de diepere lagen, zoowel in zeeklei, die nog veel koolzure kalk bevat, als in klei, die ze verloren heeft. Zij ontstaat dus bij afwezigheid of althans bij zeer beperkte toetreding van zuurstof.

Neemt men aan, dat al het ijzersulfaat, dat nevens het pyriet in de zure

laag gevonden is, eenmaal pyriet is geweest, dan moet een zeer aanzienlijke hoeveelheid sulfaat uit het zeewater in een lang verloop van tijd aangevoerd en achtereenvolgens vastgeslegd zijn".

Uit de analysen blijkt, dat dit sulfaat slechts voor een klein gedeelte uit de bovenste laag afkomstig kan zijn. Het moet dus uit het brakke water, hetwelk den bodem vroeger bespoelde, zijn opgenomen, of (zooals in het Naardermeer) uit den dieperen ondergrond, die rijk is aan zeewaterzouten, of die met de zee in gemeenschap staat. Maar voor deze ophooping van sulfaat moet tevens op het terrein een welige rietgroei hebben plaats gehad, de bodem moet moerassig geweest zijn.

De groote hoeveelheid van wortelstokken en wortels en van de microorganismen in den ondergrond van zulk een bodem hebben tot de aanzienlijke pyrietvorming aanleiding gegeven. De zure lagen worden daar aangetroffen, waar een langdurige groei van riet, en van de het riet vergezellende planten, onder invloed van min of meer brakwater heeft plaats gehad.

Waar veendeelen met klei gemengd voorkomen, onder brakwater bedolven, zooals waargenomen wordt op de grenzen der veen- en kleivorming, — dat wil zeggen waar klei op veen of darg bezonken is, of waar veen op klei gevormd is —, daar heeft men volgens VAN BEMMELEN ook pyrietvorming te verwachten.

De pyrietvorming heeft niet alleen een ophooping van zwavel, maar ook van ijzer ten gevolge gehad. Er is dus tijdens dat proces ook ijzeroxyde aangevoerd en met zwavel uit de sulfaten vastgelegd. Het is VAN BEMMELEN niet gelukt voor de zure laag van den onderzochten uiterwaard de herkomst van dat aangevoerde ijzer op te sporen. Uit de bovenlagen van de zure laag kan het niet gekomen zijn. Evenmin van beneden, want de laag rust op veen. VAN BEMMELEN oppert de veronderstelling, dat het uit het brakke water, dat de bodem vroeger bespoelde, afkomstig zou zijn.

De oorspronkelijk aanwezige koolzure kalk is opgelost en uitgespoeld. Door de ontleding van de groote hoeveelheid plantaardige overblijfselen is veel koolzuur gevormd, die die oplossing ongetwijfeld bevorderd heeft.

Bovendien is uit de analysen gebleken, dat de basen, die aan het zwavelzuur, dat uit het zeewater is opgenomen en welks zwavel is vastgelegd, gebonden zijn geweest, grootendeels zijn verdwenen. Het is zeker, dat bij de reductie tot sulfiden de basen tot koolzure zouten zijn omgezet, die grootendeels zijn weggespoeld.

De tweede phase in het proces is de oxydatie van de pyriet en de zwavel, zoodra de lucht kan toetreden.

Ook in den tijd dat de bodem nog een moeras is, kan volgens VAN BEMMELEN plaatselijk oxydatie door de indringende luchtzuurstof plaats vinden, zoodat hier en daar ijzersulfaat uit het vroeger gevormde pyriet of FeS ont-

staat. Dit geldt vooral voor het bovenste gedeelte der laag. Men vindt nevens pyriet en zwavel ijzersulfaat, maar betrekkelijk minder ijzersulfaat, naarmate de laag dieper ligt.

Daar de koolzure kalk meestal geheel is opgelost en uitgespoeld, kan het door de oxydatie gevormde zwavelzuur niet geneutraliseerd worden. In dit geval, aldus VAN BEMMELEN, kan niet meer zwavelzuur en ijzersulfaat tot alkalisch sulfaat worden, dan er basen (CaO, MgO, Na_2O, K_2O, H_3N) uit het humaat en silicaat — ik zeg niet: aanwezig — maar *beschikbaar* zijn. Het blijkt, dat die hoeveelheid onvoldoende is, want de aarde wordt sterk zuur door het gevormde ijzersulfaat.

Wordt de pyriet in zijn geheel geoxydeerd, dan ontstaat nevens ferrisulfaat nog zwavelzuur:

$$2\ FeS_2 + 15\ O = Fe_2O_3.\ 3\ SO_3 + SO_3.$$

Of deze oxydatie van de pyriet in verschillende phasen plaats heeft, en welke deze zijn, is onbekend.

Men zou zich kunnen voorstellen, aldus VAN BEMMELEN, dat de pyriet zich eerst oxydeert tot $FeSO_4$ onder afscheiding van zwavel, en vervolgens het $FeSO_4$ tot normaal ferrisulfaat en tot basisch ferrisulfaat (den gelen uitslag). Scheidt zich bij de oxydatie zwavel in amorphen toestand af, dan zou daaraan, althans voor een deel, de aanwezigheid van in zwavelkoolstof onoplosbare zwavel kunnen toegeschreven worden.

Verder wijst VAN BEMMELEN er op, dat de bij de oxydatie van het pyriet ontstane ferrisulfaat en zwavelzuur op de bestanddeelen van de aarde moet ingewerkt hebben. Een deel van het basisch ferrisulfaat moet nieuw ontstaan zijn uit zwavelzuur, afkomstig van de pyriet en uit het ijzeroxyde der aarde, omdat bij de oxydatie geen alkalische basen aan het humaat en silicaat zijn onttrokken, dus geen zwavelzuur door basen is gebonden, en omdat daarentegen het ijzer van de aarde voor het grootste gedeelte tot basisch ferrisulfaat is geworden. Het zwavelzuur heeft buitendien eenige aluinaarde uit het zeolithisch silicaat aangetast.

De totale hoeveelheid alkalische basen (oplosbaar in zoutzuur nà uittrekking der aarde met water), in het humaat en vooral in het zeolithisch silicaat der aarde voorhanden, blijkt ruim voldoende te zijn om het zwavelzuur te kunnen verzadigen, dat als basisch ferrisulfaat aanwezig is.

Volgens de berekening zouden de alkalische basen in het humaat en het zeolithisch silicaat door de pyrietvorming niet belangrijk vermeerderd zijn; na de oxydatie zouden zij niet of weinig verminderd zijn. Dit laatste concludeert VAN BEMMELEN hieruit, dat de gehalten aan kalk en magnesia in sterk zoutzuur oplosbaar, dus uit het humaat en silicaat afkomstig, in de versche IJ-klei practisch niet verschillen met die in de zure lagen, waarin

bijna alle pyriet is geoxydeerd (zie tabel 5, blz. 432). Bovendien overtreft het basisch ijzersulfaat de overige sulfaten.

Uit al de waarnemingen en berekeningen trekt VAN BEMMELEN de conclusie, dat het ijzeroxyde in de aarde, waarvan in het algemeen slechts een klein deel in den grond vrij aanwezig is, een groot deel in het zeolithisch silicaat gebonden moet zijn en een klein deel in het humaat, de alkalische basen van humaat en silicaat tegen de inwerking van het zwavelzuur, tot aan een zekere grens, beschut.

Het ijzeroxyde moet volgens VAN BEMMELEN dus het ruimst beschikbaar zijn om het zwavelzuur te verzadigen en tevens in humaat en zeolithisch silicaat zwak gebonden zijn. Behalve ijzeroxyde wordt ook eenige aluinaarde uit het silicaat door het zwavelzuur aangegrepen.

De alkalische basen, die aan humaat en silicaat door het zwavelzuur zijn onttrokken, worden in de oplosbare sulfaten terug gevonden. Van kali heeft het zwavelzuur betrekkelijk het minst bemachtigd. De kali blijkt dus het sterkst aan het zeolithisch silicaat gebonden te zijn.

De kalk wordt als gipskristalletjes nevens den gelen uitslag, vooral op de plaatsen waar rietpijpen liggen, gevonden. Dit gips, evenals de zwavelzure magnesia en de zwavelzure alkaliën, acht VAN BEMMELEN dus grootendeels nieuw ontstaan uit het door oxydatie van pyriet gevormde zwavelzuur, en uit de basen, die door de humaten en het zeolithisch silicaat zijn afgestaan.

In het geheel moet, aldus VAN BEMMELEN, de werking van het zwavelzuur een zeer ingewikkelde zijn. Er moet zich een scheikundig evenwicht vormen tusschen: — de oplosbare sulfaten van Fe_2O_3, FeO, CaO, MgO, Na_2O, K_2O — het onoplosbare ijzersulfaat — eenig aluminiumsulfaat — de humaten, waarin vooral kalk blijkt gebonden te zijn — en het zeolithisch silicaat — welk evenwicht tevens nog afhankelijk is van de hoeveelheid water en de temperatuur.

Van de hoeveelheden der verschillende stoffen, en vooral van de sterkte der binding van de basen in humaat en silicaat, moeten het evenwicht en de voortdurende verandering van dat evenwicht voornamelijk afhankelijk zijn.

De onoplosbaarheid van het basische ijzersulfaat moet de oorzaak zijn, dat ten slotte het zwavelzuur grootendeels aan ijzer vastgelegd wordt. Toch vindt men altijd naast dit basisch ferrisulfaat nog een hoeveelheid oplosbaar ferrisulfaat, ofschoon nog ijzeroxyde en basen uit het klei-humus-complex beschikbaar zijn. Dit kan volgens VAN BEMMELEN toegeschreven worden:

1°. aan de ontledende werking van water op een basisch ferrisulfaat, dat nog meer dan 1 aeq. SO_3 op 1 aeq. Fe_2O_3 bevat, zoodanig dat een basischer sulfaat en eenig normaal sulfaat ontstaat;

2°. aan het sterker gebonden zijn van alkalische basen in humus en silicaat;

3°. aan de niet homogene samenstelling der aarde.

Ter verklaring van dit laatste punt houde men, aldus VAN BEMMELEN, in het oog, dat op bepaalde plekken, waar veel organische stof ligt, die aan het reductieproces heeft deel genomen, en waar dus veel pyriet gevormd is, later door de oxydatie veel zwavelzuur is gevormd. Dit zwavelzuur heeft wellicht in de omringende deeltjes niet genoeg ijzeroxyde (oxyduul) en basen beschikbaar gevonden, om basisch ferrisulfaat en oplosbare sulfaten van alkaliën en ijzer te vormen. Op zulk een plaats moet dan een grootere hoeveelheid normaal ferrisulfaat ontstaan zijn. Op deze wijze is het verklaarbaar, dat de eene plek in de aarde zooveel zuurder is dan de andere. De beweging der bestanddeelen in den bodem is niet snel genoeg, om te bewerken, dat alle bestanddeelen, oplosbare en onoplosbare, die op elkander kunnen inwerken, in korten tijd in elkanders nabijheid komen, en een eindevenwicht vormen. Plaatselijke verschillen in samenstelling moeten dus blijven bestaan. Zoo komt zelfs in de aan koolzure kalk rijke klei van IJ en Zuiderzee een geringe hoeveelheid onoplosbaar sulfaat, dus basisch ferrisulfaat, voor. Dit moet plaatselijk door de oxydatie van pyriet gevormd, en nog niet omgezet zijn door de kalk, welke als oplosbare dubbelkoolzure kalk in den bodem zich rondbeweegt.

De voortdurende inwerking van het regenwater op een tot oxydatie overgegane zure laag voltooit de vorming van het onoplosbare ijzersulfaat (den gelen uitslag); de oplosbare sulfaten worden allengs uitgespoeld; een zeer basisch ijzersulfaat blijft terug, dat door water ten slotte niet meer wordt ontleed.

Is de gele uitslag sterk, dan is er als het ware een stilstand van organisch leven. Geen enkele levende plantenwortel komt daarin voor; ook de gewone gistingen of rottingen, zooals de humificatie, staan stil. De vele rietvezels verteren niet.

Is de uitslag minder sterk, dan kunnen allengs enkele planten (zooals b.v. witbol, Holcus lanatus) daarop voortkomen; hare wortels zoeken als het ware de beste plekjes uit.

Voordat een zure aarde uit de lucht en het water genoeg ammonia en koolzure zouten ontvangen heeft om het ijzersulfaat geheel te ontleden, moet al een zeer groot aantal jaren verloopen.

Zoodra echter kalk, of klei die koolzure kalk bevat, of veel dierlijke mest met de zure aarde vermengd wordt, neemt de aarde een roode kleur aan, door de vorming van ijzeroxyde uit het basisch sulfaat. De rietvezels veranderen en worden tot zwarten humus omgezet. In elke kluit aarde, die de verbetering heeft ondergaan, treft men weder spoedig levende plantenwortels aan.

Vervolgens wijst VAN BEMMELEN er nog op, dat aardlagen, gelegen onder die lagen, waarin de zuurheid ontstaan is, onder invloed van de oxydatie der hoogere laag veranderingen kunnen ondergaan hebben.

Zij kunnen rijker geworden zijn aan die bestanddeelen, die uit de zure laag uitspoelen, b.v. ferri- en aluminiumsulfaat, waardoor deze lagen zelf ook zuur worden, of aan gips. Deze naar beneden gespoelde bestanddeelen kunnen in de diepere lagen ook omzettingen veroorzaakt hebben, als onttrekking van basen aan het klei-humus-complex, oplossen van ijzer en aluminium uit het silicaat of omzetting van koolzure kalk door zwavelzuur in ijzersulfaat en gips.

Uit al de medegedeelde waarnemingen en beschouwingen volgt, aldus ten slotte VAN BEMMELEN, dat men in de natuur de zure lagen in zeer verschillende tijdperken van haar wording kan aantreffen. Zij kunnen aldus onderscheiden worden:

1°. die, in welke het proces begint. De bodem is met riet en andere moerasplanten bedekt en met gipshoudend water gedrenkt;

2°. die, welke van de lucht afgesloten zijn. Zij bevatten veel pyriet en zwavel, weinig of geen ijzersulfaat. Zij vertoonen nog geen of slechts een zwakke zure reactie;

3°. die, tot welke de lucht gebrekkige toetreding heeft. Zij bevatten nevens pyriet en zwavel meer ijzersulfaat dan de vorige;

4°. die, welke weder aan de toetreding der lucht en aan uitspoeling blootgesteld zijn. Pyriet en zwavel verdwijnen. Zij bevatten veel ijzersulfaat als gelen uitslag;

5°. die, welke uit een zure bovenlaag sulfaten en zwavelzuur hebben ontvangen. Zij bevatten veel sulfaten, en ten deele is daaruit weder pyriet en zwavel gevormd.

Men kan deze laatste lagen nog in twee soorten verdeelen:

a. zij kunnen zuur worden of geworden zijn, als er geen koolzure kalk of geen genoegzame hoeveelheid beschikbare alkalische basen in carbonaat, humaat en silicaat aanwezig zijn;

b. of wel, zij bevatten genoeg koolzure kalk om al het aangevoerde zwavelzuur uit het ijzersulfaat te binden, en zijn dan bijzonder rijk geworden aan gips.

B. EIGEN ONDERZOEK.

Inleiding.

Uit de onderzoekingen van van Bemmelen blijkt ten duidelijkste, dat gronden, die zwavelverbindingen bevatten, eerst zuur worden, wanneer zij aan de oxydeerende werking van de luchtzuurstof zijn blootgesteld. Hiermede heeft van Bemmelen bij zijn onderzoekingen van grondmonsters van den bodem van de Wieringermeer in 1880, bij welk onderzoek hij geen zure lagen heeft aangetroffen, waarschijnlijk te weinig rekening gehouden. Zeer waarschijnlijk heeft hij de reactie van deze gronden in verschen toestand bepaald, daar hij opgeeft, in een lichte klei uit de Wieringermeer wel pyriet (1,53 % FeS_2 op droge stof) gevonden te hebben.

Door het Bodemkundig Instituut zijn bij het onderzoek van de grondmonsters van 51 boringen (290 monsters) in de Wieringermeer van het jaar 1927 wel zure tot zeer sterk zure lagen (pH-waarden van 2,8 tot 3,5) aangetroffen (9). Deze pH-waarden waren dan ook bepaald van de in een droogstoof aan de lucht gedroogde monsters (blz. 444).

Toen in 1930 de Wieringermeer drooggemalen was, is evenwel eerst recht de zuurheid van den grond op diverse plaatsen aan den dag getreden.

Bij de algemeene bemonstering van de gronden in de Wieringermeer nà de drooglegging werd in November 1930 in Afdeeling III West (thans sectie F) o. a. eenige monsters genomen, waarvan in tabel 6 enkele bijzonderheden zijn weergegeven.

Het zijn alle zware tot zeer zware kleigronden (van 42 % tot 80 % klei in de droge stof), zonder koolzure kalk en met meer of minder veenresten, gronden dus, waarin volgens de inzichten van van Bemmelen te eeniger tijd reductie van de sulfaten van het zeewater moet hebben plaats gehad.

Van deze gronden zijn de pH-waarden in den oorspronkelijken, natten toestand en, nadat zij in een droogstoof bij $\pm$ 70 à 80° C waren gedroogd, bepaald. Deze waarden zijn eveneens in tabel 6 opgenomen.

Alle 9 grondmonsters gaven een meer of minder sterke reactie op zwavelwaterstof, hetgeen er op wees, dat er in deze monsters door zuren gemakkelijk aantastbare sulfiden voorkwamen. De twee bovengronden Wm. N°. 1002 en N°. 1005 en de ondergrond Wm. N°. 1010 waren in oorspronkelijken, natten toestand reeds iets zuur. Na het drogen bleken alle monsters evenwel meer of minder zuur geworden te zijn. Er moesten dus tijdens het drogen omzettingen in deze grondmonsters hebben plaats gehad. Daar in alle grondmonsters door zuren gemakkelijk aantastbare sulfiden voorkwamen, werden de veranderingen in zuurgraad aan de oxydatie van deze sulfiden toegeschreven,

TABEL 6.

Plek N°.	Wm. N°.	Thans sectie F kavel.	Diepte in cm.	Beoordeeling van den oorspronkelijken, natten grond bij het uitpakken.	Reactie op zwavelwaterstof (H_2S).	pH-waarden van den oorspronkelijken, natten grond.	pH-waarden van den gedroogden grond.
595	1002	22	3–20	grijze, vette klei met wat veenresten, geen schelpen	pos.	5,1	4,5
	1003		20–50		sterk pos.	7,6	5,1
	1004		50–90		sterk pos.	7,0	4,5
600	1005	15	1–20	grijze, vette klei, meer veenresten	even pos.	5,9	3,9
	1006		20–50	grijze, vette klei, minder veen	sterk pos.	8,5	6,1
	1007		50–80	idem	sterk pos.	8,1	3,1
614	1008	16	0–20	grijze, vette klei met veenresten en enkele schelpjes	n.b.	n.b.	4,8
	1009		20–50	grijze, vette klei, iets veen	sterk pos.	8,0	5,4
	1010		50–90	idem, meer veen	sterk pos.	5,8	3,6

bij welke oxydatie zure sulfaten kunnen ontstaan. Meer aandacht werd er toentertijd aan deze veranderingen in zuurgraad niet besteed.

Toen later het onderzoek van de zure gronden werd ter hand genomen, zijn op vrijwel dezelfde plekken, waarvan bovengenoemde grondmonsters afkomstig waren, nogmaals grondmonsters van dezelfde bodemlagen genomen. Deze bemonstering had in December 1931 plaats, dus een jaar, nadat de eerste monsters op die plekken genomen waren. Van deze nieuwe monsters werden de pH-waarden bepaald van de oorspronkelijke, natte monsters, nadat zij eerst zeer goed gemengd waren, en van de monsters in een droogstoof bij $\pm$ 70 à 80° C en op een glasplaat aan de lucht gedroogd. De verkregen pH-waarden, benevens enkele andere gegevens van deze monsters, zijn in tabel 7 opgenomen.

Vergelijkt men de pH-waarden van de oorspronkelijke, natte monsters van tabel 6, genomen in 1930, met die van tabel 7, genomen in 1931, dan blijkt, dat de bovengronden van de eerste en de tweede plek, in het jaar tusschen de eerste en de tweede bemonstering verlopen, veel zuurder zijn

TABEL 7.

Wm. N°.	Diepte in cm.	Opmerkingen bij het uitpakken van de monsters.	Reactie op zwavelwaterstof (H_2S).	pH-waarden van den		
				oorspronkelijken, natten grond.	in een droogstoof gedroogden grond.	op een glasplaat gedroogden grond.
1002a	3–20	veel gele uitslag	afw.	2,8	3,0	2,9
1003a	20–50	iets gele uitslag	duidelijk	4,6	3,8	4,2
1004a	50–90	iets gele uitslag	flink	8,1	5,2	6,4
1005a	1–20	veel gele uitslag	gering	3,2	3,3	3,2
1006a	20–50	iets gele uitslag	sterk	5,7	4,5	5,1
1007a	50–80	iets gele uitslag	sterk	7,9	5,2	6,6
1008a	0–20	geen gele uitslag	sterk	5,7	4,4	5,0
1009a	20–50	geen gele uitslag	sterk	8,1	5,0	6,5
1010a	50–90	geen gele uitslag, veel resten van riet	duidelijk	5,1	3,9	4,5

geworden. Ook de tweede laag is op deze beide plekken veel zuurder geworden, maar de derde laag is nog sterk alkalisch gebleven. Op de derde plek is vermoedelijk alleen de bovengrond iets zuurder geworden. Bij het drogen, zoowel in een droogstoof als op een glasplaat, waarbij de gronden dus aan de inwerking van de lucht zijn blootgesteld, zijn bijna alle monsters, in 1931 genomen (tabel 7), naar den zuren kant verschoven. Alleen de bovengronden van de eerste en de tweede plek, die in oorspronkelijken, natten toestand reeds sterk zuur waren, zijn bij het drogen niet van zuurgraad veranderd. In deze beide bovengronden waren dus blijkbaar alle bestanddeelen, die bij oxydatie een zure substantie geven, reeds geoxydeerd. Deze beide gronden gaven ook geen reactie op zwavelwaterstof meer. Door zuren gemakkelijk aantastbare sulfiden waren er dus niet meer in aanwezig.

Bij het drogen in de droogstoof zijn de grondmonsters iets zuurder geworden dan bij het drogen op een glasplaat. De omzettingen, die de verzuring van den grond teweegbrengen, worden dus blijkbaar door verhooging van de temperatuur versneld.

Ten einde nog iets meer te weten te komen betreffende de verschillen in zuurgraad, die er tusschen de grondmonsters van de diverse lagen van iedere plek bestonden, zijn van de oorspronkelijke, natte grondmonsters ook water-extracten gemaakt en onderzocht. Voor deze extracten is van

de oorspronkelijke, natte monsters 100 g in schudkolven afgewogen. Vervolgens is gedestilleerd water aan den grond in de kolven toegevoegd, en wel zooveel, dat in alle kolven op 50 g droge stof 750 cc water aanwezig was. De kolven zijn een dag of vier blijven staan, gedurende welken tijd zij herhaaldelijk flink zijn geschud. Daarna is de inhoud van de kolven gefiltreerd. De filtraten zijn onderzocht op sulfaat, ijzer en aluminium, kalk, terwijl tevens de zuurgraad er van bepaald is.

De resultaten van dit onderzoek vindt men in tabel 8.

TABEL 8.

Wm. N°.	Diepte in cm.	In procenten op droge stof is in het water-extract aanwezig:			pH water-extract.
		SO_3	ijzer + aluminium.	CaO	
1002 a	3—20	1,19	0,106	0,194	3,0
1003 a	20—50	1,08	0,037	0,197	3,5
1004 a	50—90	0,44	0	0,080	6,2
1005 a	1—20	0,81	0,144	0,108	3,0
1006 a	20—50	0,55	0,007	0,070	4,1
1007 a	50—80	0,68	0	0,077	6,2
1008 a	0—20	0,78	0	0,155	5,0
1009 a	20—50	0,47	0	0,080	6,2
1010 a	50—90	1,17	0,064	0,300	3,6

Te oordeelen naar het neerslag op het filter bij de ijzerbepaling, dat bij 1002a wit-bruin geleiachtig, bij 1003a, 1005a en 1010a bruin geleiachtig en bij 1006a bruin vlokkig was, bevatte dit neerslag vermoedelijk bij 1002a het meeste aluminium en bij 1006a geen aluminium.

Volgens de cijfers van tabel 8 bevatten, wat de bodemprofielen van de eerste en de tweede plek betreft, de bovengronden van deze profielen (tot 20 cm onder maaiveld) het meeste in water oplosbare ijzer en aluminium en sulfaat. De sterk zure reactie van deze gronden (pH resp. 2,8 en 3,2) moet dan ook wel aan de aanwezigheid van de groote hoeveelheid ijzer-aluminium-sulfaat in deze gronden toegeschreven worden. De tweede laag van deze profielen (van 20 tot 50 cm) bevat veel minder in water oplosbaar ijzer en aluminium en ook minder in water oplosbaar sulfaat dan de over-

eenkomstige bovengronden. De gronden van deze tweede laag zijn dan ook veel minder zuur dan de overeenkomstige bovengronden (pH resp. 4,6 en 5,7). De waterige extracten van de ondergronden van deze profielen (van 50 tot 80 à 90 cm) bevatten geen ijzer en aluminium en deze ondergronden zijn ook niet zuur (pH resp. 8,1 en 7,9). Wel bevatten deze ondergronden sulfaat en zelfs aanzienlijk meer sulfaat dan in het zeewater, waarmede ze gedrenkt geweest zijn, voorkomt. Volgens VAN BEMMELEN bevat Zuiderzeewater ongeveer 0,07 % SO_3. Aangezien de ondergronden (Nos. 1004a en 1007a) in den oorspronkelijken toestand per 100 g droge stof iets meer dan 100 g vocht bevatten, kan van de totale hoeveelheid in water oplosbaar sulfaat in deze ondergronden hoogstens 0,1 % SO_3 van het zeewater afkomstig zijn. Er moet dus sulfaat in de ondergronden zijn opgehoopt. En aangezien deze geen in water oplosbare ijzer- en aluminiumzouten bevatten en ook niet zuur zijn, moet dit sulfaat aan Ca, Mg, Na en K gebonden voorkomen. De veel hoogere gehalten aan sulfaat, ijzer, aluminium en kalk in de bovengronden dan in de ondergronden van deze beide bodemprofielen kunnen moeilijk door opstijgen van deze substanties uit de ondergronden worden verklaard. De hooge gehalten aan sulfaat in de bovengronden moeten aan oxydatie door de luchtzuurstof van sulfiden in den bovengrond toegeschreven worden, bij welke oxydatie sulfaten ontstaan. Tevens moet men aannemen, dat bij deze oxydatie ijzer en aluminium en kalk in oplossing zijn gebracht. De oxydeerende werking van de luchtzuurstof moet hoofdzakelijk nog alleen in de bovengronden hebben plaats gehad. Een gedeelte van de in de bovengronden gevormde sulfaten moet naar diepere lagen gespoeld zijn, daar de ondergronden meer sulfaat bevatten dan in het zeewater voorkomt.

De cijfers van de water-extracten van de gronden van het derde bodemprofiel vertoonen een heel ander beeld dan die van de beide andere bodemprofielen.

Bevatten bij het eerste en tweede profiel de water-extracten van de bovengronden het meeste ijzer en aluminium, sulfaat en kalk en de waterextracten van de ondergronden geen ijzer en aluminium en veel minder sulfaat en kalk dan de water-extracten van de bovengronden, bij het derde profiel daarentegen komt in de water-extracten van de gronden zoowel van den bovengrond als van de daaronder liggende laag geen ijzer en aluminium voor. Evenwel bevat het water-extract van den ondergrond van dit profiel wel ijzer en aluminium en bovendien veel sulfaat en zeer veel kalk. Deze hoeveelheden sulfaat en kalk zijn veel grooter dan in de water-extracten van den bovengrond en van den grond van de tweede laag. In oorspronkelijken toestand is de bovengrond van het derde profiel iets zuur (pH = 5,7), de

tweede laag niet zuur (pH = 8,1), terwijl de derde laag het zuurst is (pH = 5,1). Bij het drogen aan de lucht wordt de grond van alle drie lagen zuurder. De tweede laag van het derde profiel vertoont veel overeenkomst met de ondergronden van het eerste en het tweede profiel en de bovengrond van het derde profiel veel overeenkomst met de tweede laag van het tweede profiel en dit niet alleen wat de zuurgraad van den oorspronkelijken grond betreft en de verandering, die deze zuurgraad bij het drogen aan de lucht ondergaat, maar ook wat betreft de bestanddeelen, die in de water-extracten voorkomen. Bij vergelijking van den zuurgraad van de gronden van dit profiel in den oorspronkelijken toestand, genomen in 1932 (tabel 7), met dien van de gronden, genomen in 1931 (tabel 6), valt het op, dat de zuurgraad van den bovengrond en van de tweede laag in den loop van dit jaar niet noemenswaard is veranderd. Misschien heeft er in den loop van dit jaar wel oxydatie van sulfiden in den bovengrond plaats gehad, maar hebben de bij deze oxydatie gevormde zure sulfaten van ijzer en aluminium op de enkele schelpen, die in dezen bovengrond voorkomen, ingewerkt onder vorming van calciumsulfaat. Dit zou dan het hooge gehalte aan kalk en sulfaat in den bovengrond kunnen verklaren. Verder maakt het den indruk, dat de ondergrond van dit profiel eens bovengrond is geweest en dat er toen een rijke vegetatie van riet op gegroeid heeft, vandaar dat er thans nog veel resten van riet in gevonden worden. In dien tijd moet er in dezen grond veel reductie van sulfaten en vorming van sulfiden hebben plaats gehad. Daarna moet deze bovengrond onder den waterspiegel zijn gedaald, waarna er zich een nieuwe laag zeeklei op afgezet heeft. Wanneer in de onderste laag oxydatie van sulfiden en de daarmede gepaard gaande omzettingen heeft plaats gehad, is niet te zeggen. Het is moeilijk aan te nemen, dat deze oxydatie nà het droogvallen van deze gronden heeft plaats gehad, aangezien bij de beide andere profielen in het tijdsverloop nà het droogvallen de lucht nog niet tot op die diepte is kunnen doordringen. Een verklaring van de omzettingen in dit derde profiel is voorloopig niet te geven.

Zooals reeds is opgemerkt, kwam na het droogvallen van de gronden in de Wieringermeer de zuurheid van deze gronden op verschillende plaatsen eerst goed aan het licht. Vooral toen de tochten en de greppels gegraven waren, vertoonde zich op de schuine kanten hiervan al vrij spoedig hier en daar een gelen uitslag van de bekende katteklei. Voornamelijk op die kanten van de tochten en greppels, die naar het Zuiden toe gekeerd lagen, bleek de vorming van den gelen uitslag het sterkst te zijn. Zou de zonnewarmte, waaraan juist deze kanten het meest waren blootgesteld, de omzettingen, die den gelen uitslag doen ontstaan, versneld hebben? Bij het

drogen in een droogstoof bleken de gronden ook sterker te verzuren dan bij het drogen op een glasplaat (zie blz. 444).

De gegraven tochten en slooten brachten ook aan het licht, dat op vele plaatsen op geringe diepte onder de oppervlakte een veenbandje voorkwam. Op foto 1 is dit veenbandje duidelijk te onderscheiden. De gele uitslag bleek zich nu juist voornamelijk in de klei onder dit veenbandje te vormen. In deze klei kwamen nog veel resten van riet voor en hier omheen was de vorming van den gelen uitslag het sterkst. De plaats, waar de gele uitslag voorkwam, bleek dus volkomen met de waarnemingen van VAN BEMMELEN omtrent het voorkomen van den gelen uitslag overeen te stemmen. Volgens de opvattingen van VAN BEMMELEN moet men zich dus voorstellen, dat de klei, waarin de gele uitslag aangetroffen wordt, eens met het waterniveau gelijk geweest is en dat op deze klei toen een rietvegetatie heeft gegroeid. Deze rietvegetatie heeft tot reductie van de sulfaten van het zeewater bijgedragen. Bij deze reductie zijn sulfiden in de klei gevormd, terwijl op sommige plaatsen tevens alle koolzure kalk uit de klei in oplossing is gebracht (10). Op de klei heeft zich later een veenlaag gevormd. Daarna is de bodem onder het waterniveau gedaald. De veenlaag is grootendeels weggespoeld, alleen een dun veenbandje is overgebleven. Op dit veen heeft zich in vele gevallen weer nieuwe klei, met schelpen vermengd, afgezet. Op sommige plaatsen is ook het veenbandje verdwenen en ligt de nieuwe klei direct op de oude, sulfidehoudende klei of ligt de oude, sulfide-houdende klei aan de oppervlakte, zooals op de plekken Nos. 595 en 600 van tabel 6.

VAN BEMMELEN is bij zijn onderzoekingen van zure gronden hoofdzakelijk van gronden, die reeds korter of langer tijd aan de inwerking van de lucht blootgesteld waren geweest en waarin zich reeds in meer of mindere mate een gele uitslag had gevormd, uitgegaan.

Ten einde echter een eenigszins goed inzicht te verkrijgen in de omzettingen, die in de sulfide-houdende klei plaats vinden, wanneer zij aan de inwerking van de lucht wordt blootgesteld (geaëreerd), is het gewenscht van een sulfidehoudende klei, die nog niet aan de lucht blootgesteld geweest is, uit te gaan. Deze klei moet dan in zijn oorspronkelijken toestand onderzocht worden en eveneens, nadat de lucht er eenigen tijd op ingewerkt heeft.

Voor dit doel is een blauwe, nog niet geaëreerde, sulfide-houdende klei uit de Wieringermeer en een zelfde klei uit de omgeving van het Stadspark te Groningen in onderzoek genomen. Het resultaat van deze onderzoekingen wordt in de volgende bladzijden medegedeeld. Vooraf zal echter iets gezegd worden omtrent den gang van het onderzoek en de methoden van onderzoek.

(40) B. 172.

HOOFDSTUK I.

DE GANG VAN HET ONDERZOEK EN DE METHODEN VAN ONDERZOEK.

Nadat een groote hoeveelheid van de blauwe, nog niet geaëreerde, sulfidehoudende klei in goed sluitende flesschen, zoodat de lucht er niet bij kon komen, was verzameld, is de geheele massa direct bij aankomst op het laboratorium op een groote glasplaat goed gekneed en gemengd. Vervolgens is deze massa tot een hoop vereenigd, om de aanraking met de lucht zoo gering mogelijk te maken, waarna met een wijde kurkenboor, waarin een rond, houten stokje goed paste, uit deze hoop monstertjes werden genomen. Deze monstertjes grond werden in vooraf gewogen Erlenmeyer- of kookkolven gedaan, gewogen en onmiddellijk onder uitgekookt gedestilleerd water gezet, om inwerking van de lucht op den grond zooveel mogelijk te voorkomen.

Op deze wijze werden hoeveelheden grond afgewogen voor de bepaling van de door zuren gemakkelijk aantastbare sulfiden, van de in water oplosbare bestanddeelen en voor de bepaling van den zuurgraad.

De sulfide-bepaling werd geheel uitgevoerd als beschreven in Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Band II, blz. 299/300 (1917). Volgens de hier beschreven methode ontwikkelt men uit de sulfiden door middel van zuren zwavelwaterstof en vangt deze in een ammoniakale oplossing van waterstofsuperoxyde op. De zwavelwaterstof wordt door de waterstofsuperoxyde geoxydeerd en de hierbij gevormde SO_4 bepaalt men als $BaSO_4$. Aangezien de waterstofsuperoxyde ook SO_4 bevat, moet men geregeld het SO_4-gehalte van de ammoniakale oplossing van waterstofsuperoxyde bepalen en deze hoeveelheid SO_4 van de gevonden totale hoeveelheid SO_4 aftrekken.

Bij de onderzochte gronden werd voor de sulfide-bepaling van de oorspronkelijke gronden ongeveer 22 g (d. i. ongeveer 12 g droge stof) afgewogen. Daarna werd er terstond 100 cc uitgekookt, gedestilleerd water aan toegevoegd en hieraan liet men bij de uitvoering van de sulfide-bepaling uit den scheitrechter 100 cc zuur toevloeien.

Bij de onderzochte blauwe klei uit de Wieringermeer werden voor de sulfidebepaling de volgende zuren gebruikt: 10 % azijnzuur, 20 % HCl, 38 % HCl, en koningswater. Na toevloeiing van al het zuur, was in de kolf dus een zuur van de halve concentratie aanwezig. Nadat de sulfide-bepaling afgeloopen was, werd de achtergebleven massa in de kolf gefiltreerd, de grond op het filter gebracht en met gedestilleerd water, waaraan een beetje van het betreffende zuur was toegevoegd, tot 1 liter uitgewasschen. Bij het sterke zoutzuur en het koningswater werd voor de filtratie de inhoud van de kolf nog eerst ongeveer 1 uur aan een terugvloeikoeler gekookt.

De sulfide-bepaling is voor elk zuur in drievoud uitgevoerd.

De inhoud van de literkolven is onderzocht op de gehalten aan ijzer en sulfaat. Voor deze bepalingen is van de vloeistof in de literkolven in een bepaalde hoeveelheid het kiezelzuur op de gebruikelijke methode afgescheiden (zie blz. 454). Na de kiezelzuurafscheiding is het residu, voor zoover dit in oplossing ging, in een maatkolf van 250 cc overgebracht. In deze vloeistof is het sulfaat als bariumsulfaat bepaald en het ijzer titremetrisch.

De titremetrische ijzerbepaling is als volgt uitgevoerd: Nadat het kiezelzuur afgescheiden was, werd in een gedeelte van de vloeistof uit de 250 cc-kolf het ijzer volgens de acetaat-methode neergeslagen en weer in verdund zoutzuur opgelost. Daarna werd het ijzer opnieuw neergeslagen met ammonia en, nadat het afgefiltreerd was, goed uitgewasschen met warm, gedestilleerd water. Vervolgens werd het weer in een kookkolf van 750 cc opgelost in warm, normaal zwavelzuur. Na verdunning met ongeveer 300 cc water werd 5 cc sterk zwavelzuur toegevoegd en 5 g zinkpoeder. De kolf werd met een Bunsen-ventiel gesloten. Nadat de waterstofontwikkeling was afgeloopen, werd nogmaals 5 cc sterk H_2SO_4 toegevoegd en de kolven op het waterbad verwarmd tot al het zink opgelost was. Na afkoeling van de vloeistof in de kolven werd deze in de koude met ongeveer $^1/_{20}$ N $KMnO_4$-oplossing getitreerd.

Volgens TREADWELL, blz. 519, komt 1000 cc 0,1 N $KMnO_4$-oplossing overeen met 7,984 g Fe_2O_3.

Aangezien het zinkpoeder ook altijd een beetje ijzer bevat, moet dit ijzergehalte ook geregeld bepaald worden.

Dat bovenstaande ijzerbepaling goede resultaten geeft, werd vooraf gecontroleerd aan een oplossing van ijzer-chloride. In deze oplossing werd het ijzergehalte zoowel gewichtsanalytisch als titremetrisch volgens bovenstaande methode bepaald. Precies dezelfde waarden werden bij beide bepalingen gevonden.

Bovenstaande methode van ijzer-bepalen heeft steeds goed voldaan.

Bij de blauwe klei uit de omgeving van het Stadspark te Groningen is het sulfide-gehalte alleen met 10 % azijnzuur, 20 % HCl en 38 % HCl bepaald en wel voor elk zuur in 6-voud. Na de sulfide-bepaling is de in de kolven achtergebleven grond met het zuur nog ruim 1½ uur aan een terugvloeikoeler gekookt. Vervolgens is de vloeistof van den grond afgefiltreerd, de grond op het filter gebracht en met water uitgewasschen tot 1 liter. Van deze liter-vloeistof is in 2 × 300 cc het kiezelzuur afgescheiden en hetgeen daarna in oplossing ging, in twee maatkolfjes van 250 cc overgebracht en tot 250 cc aangevuld.

Van deze 250 cc werd in 2 × 100 cc het ijzer, als boven aangegeven, neergeslagen, afgefiltreerd en titremetrisch bepaald. In de filtraten van de ijzer-

bepaling werd het SO_4 bepaald. Op deze wijze werden voor iedere uitgangs-vloeistof vier ijzer- en vier sulfaat-cijfers verkregen. Wanneer deze cijfers nog niet voldoende overeenstemden kon de bepaling nogmaals in 300 cc van de uitgangs-vloeistof worden herhaald. Op bovenstaande wijze zijn de meeste ijzer- en sulfaat-gehalten bepaald.

De na de sulfide-bepaling afgefiltreerde en uitgewasschen grond is met het filter in de kolf teruggebracht. Vervolgens is er, bij de sulfide-bepaling met azijnzuur en verdund zoutzuur, 250 cc zoutzuur van 25 % aan toegevoegd. Hiermede is de grond aan een terugvloeikoeler ongeveer 3 uur gekookt. Vervolgens is de vloeistof van den grond afgefiltreerd, de grond op het filter gebracht en met gedestilleerd water uitgewasschen tot 1 liter. In deze liter is, als boven beschreven, het ijzer- en sulfaatgehalte bepaald.

Hierna is de afgefiltreerde en uitgewasschen grond nogmaals met het filter in de kolf teruggebracht, waarna er 250 cc koningswater aan toegevoegd is. Nadat de inhoud van de kolf 3 uur aan een terugvloeikoeler was gekookt, is de vloeistof wederom van den grond afgefiltreerd, de grond op het filter gebracht en met gedestilleerd water uitgewasschen tot 1 liter. Ook in deze liter is het ijzer- en sulfaat-gehalte bepaald.

De grond is dus achtereenvolgens met verschillende zuren behandeld en in de verkregen filtraten zijn de gehalten aan ijzer en sulfaat bepaald. Deze methode van achtereenvolgende behandeling met verschillende zuren is verder steeds gevolgd.

Van de blauwe klei uit de Wieringermeer is van den oorspronkelijken grond direct nà de menging ongeveer 125 g (d.i. ongeveer 66 g droge stof) in duplo in kolven afgewogen, waarna er ongeveer 700 cc uitgekookt, gedestilleerd water aan toegevoegd is. Nadat de kolven gedurende enkele dagen met de hand af en toe flink geschud waren, is de inhoud van de kolven gefiltreerd. De grond is op het filter gebracht en met gedestilleerd water uitgewasschen tot 1 liter.

Van de vloeistof in deze liter is de zuurgraad bepaald en verder de gehalten aan droge stof, ijzer, aluminium, kalk, magnesium, chloor, sulfaat.

Van de blauwe klei uit de omgeving van het Stadspark te Groningen is van den oorspronkelijken grond direct nà de menging ongeveer 120 g (d.i. ongeveer 66 g droge stof) in 3-voud in kolven afgewogen, waarna er 600 cc uitgekookt, gedestilleerd water aan toegevoegd is. De kolven zijn onder herhaald flink schudden met de hand gedurende verschillend langen tijd blijven staan (zie blz. 471). De inhoud van de kolven is op een Büchner trechter afgezogen, de grond op het filter met gedestilleerd water goed uitgewasschen

en het filtraat overgebracht in een twee-liter maatkolf en tot twee liter aangevuld.

De vloeistof in deze twee-literkolven is als boven geanalyseerd.

De grond is met het filter uit de Büchner trechter in de kolf teruggebracht en met 400 cc zoutzuur van 25 % ongeveer 3 uur aan een terugvloeikoeler gekookt. Na affiltreeren van de vloeistof en uitwasschen van den grond met gedestilleerd water tot 1 liter, is de grond met het filter weer in de kolf teruggebracht en vervolgens met 400 cc koningswater ongeveer 3 uur aan een terugvloeikoeler gekookt. Daarna is de vloeistof van den grond afgefiltreerd, de grond op het filter gebracht en met gedestilleerd water tot 2 liter uitgetrokken.

In de aldus verkregen oplossingen is op de beschreven wijze het ijzer- en sulfaatgehalte bepaald. Omdat er echter zooveel grond in bewerking was, is van de verkregen oplossingen in plaats van 300 cc slechts 50 cc voor de analyse gebruikt.

Van de beide, oorspronkelijke, goed gemengde gronden is in z.g. Biilmannbuisjes 10 g in viervoud afgewogen voor de bepaling van den zuurgraad van den oorspronkelijken grond. Nadat 25 cc uitgekookt gedestilleerd water, aan den grond was toegevoegd, zijn de buisjes herhaaldelijk flink met de hand geschud. Den volgenden morgen is de pH-waarde van de verkregen grondsuspensies met chinhydron bepaald.

In een paar porseleinen schalen is tevens in elk ongeveer 400 g van de oorspronkelijke, goed gemengde gronden afgewogen voor een totaal vochtbepaling van den oorspronkelijken grond. Nadat de grond in de schalen op een waterbad goed gedroogd was, zijn de schalen teruggewogen en is de grond in een mortier fijn gestampt en vervolgens gezeefd door een zeef van 2 mm maaswijdte. Van den fijn gestampten en gezeefden grond is het vochtgehalte bepaald, maar tevens heeft deze grond gediend voor de bepaling van de mechanische samenstelling. Van dezen grond is ook bepaald het gloeiverlies en hieruit is het gehalte aan organische stof berekend. Het gehalte aan organische stof is tevens volgens de elementair-analyse en de kaliumpermanganaat methode bepaald (11). Ook is van dezen grond de zuurgraad gemeten, terwijl bij de blauwe klei uit de Wieringermeer tevens een waterextract van dezen grond in duplo is gemaakt voor de bepaling van de in water oplosbare bestanddeelen. Voor dit extract is ongeveer 50 g luchtdroge grond met 750 cc gedestilleerd water gedurende eenige dagen, onder herhaald flink schudden met de hand, in aanraking gelaten. Daarna is de vloeistof afgefiltreerd, de grond op het filter gebracht en met gedestilleerd water tot 1 liter uitgewasschen.

Nadat nog een goed sluitende flesch met den goed gemengden, oorspronkelijken grond voor een eventueele herhaling of uitbreiding van het onderzoek was gevuld, is de rest van den oorspronkelijken grond op een glazen plaat uitgespreid ten einde hem aan de inwerking van de lucht bloot te stellen, te aëreeren. De grond op de glazen plaat is voortdurend goed nat gehouden. De oorspronkelijke grond heeft in vochtigen toestand drie maanden aan de lucht gelegen. Daarna is de grond gedroogd, gestampt en gezeefd door een zeef van 2 mm maaswijdte.

Van dezen geaëreerden, gedroogden grond is het sulfide-gehalte bepaald met 5 % azijnzuur en 10 % zoutzuur. Voor deze bepaling is 15 g luchtdrogen grond in een kookkolf afgewogen, waarna er 100 cc uitgekookt gedestilleerd water aan toegevoegd is. Uit een scheidtrechter is vervolgens 100 cc van het betreffende zuur van dubbele sterkte toegevloeid.

Nà de sulfide-bepaling is de inhoud van de kolf gefiltreerd en met gedestilleerd water geextraheerd tot 1 liter. De grond is achtereenvolgens gekookt met 25 % zoutzuur en koningswater, zooals bij den oorspronkelijken grond is beschreven. In de verschillende liter-vloeistoffen is op de reeds beschreven wijze het ijzer- en sulfaatgehalte bepaald.

Van den geaëreerden, gedroogden grond zijn ook waterextracten gemaakt voor de bepaling van de in water oplosbare bestanddeelen.

Van de blauwe klei uit de Wieringermeer in voor deze extracten 50 g luchtdroge grond in duplo in kolven afgewogen, waarna er ongeveer 700 cc gedestilleerd water aan toegevoegd is. De twee kolven zijn onder herhaald flink schudden met de hand resp. 5 en 8 dagen blijven staan, waarna de vloeistof afgefiltreerd is en de grond op het filter gebracht en met gedestilleerd water tot 1 liter is uitgewasschen. Dit affiltreeren heeft over een gewoon rondfilter Sch. en Sch. No. 602 plaats gehad. Het affiltreeren en uitwasschen heeft anderhalve dag geduurd.

Van de blauwe klei uit de omgeving van het Stadspark te Groningen is 60 g luchtdroge grond in duplo met ongeveer 500 cc gedestilleerd water resp. 5 en 10 dagen onder herhaald flink schudden met de hand in aanraking gelaten. Daarna is de vloeistof door een Büchner trechter afgezogen en na uitwasschen met gedestilleerd water in een 2 l maatkolf tot 2 liter aangevuld. Het affiltreeren en uitwasschen was in een halve dag afgeloopen.

De met gedestilleerd water uitgewasschen gronden zijn achtereenvolgens met 25 % zoutzuur en koningswater behandeld. Alle verkregen vloeistoffen zijn, zooals bij den oorspronkelijken grond is beschreven, onderzocht.

Betreffende het analyse-werk dient nog het volgende te worden opgemerkt.

Bij het koken van den grond met zoutzuur gaat er organische stof in

oplossing. Zooals VAN BEMMELEN reeds heeft opgemerkt, kan deze organische stof bij de ijzerbepaling last veroorzaken. Vooral bij het neerslaan van het ijzer met ammonia belet de opgeloste organische stof de geheele afscheiding van het ijzeroxyde, aangezien een ammoniakaal ijzerhumaat in oplossing blijft. Het is daarom gewenscht, na het indampen van de vloeistof voor de kiezelzuur afscheiding, de organische stof met sterk salpeterzuur te destrueeren en vervolgens het kiezelzuur af te scheiden. Is er dan toch nog een weinig organische stof in het zoutzuurextract aanwezig, tengevolge waarvan het ijzer bij het ammoniakaalmaken van de vloeistof niet neerslaat, dan moet men de ammoniakale oplossing met een paar druppels perhydrol opkoken, waarbij het ijzer zich in vlokken afscheidt.

Bij de koningswater-extracten werd de volgende moeilijkheid ondervonden.

Bij de kiezelzuurafscheiding wordt de schaal met de droogrest, nadat deze eenige malen met sterk zoutzuur is behandeld, in een droogstoof bij een temperatuur varieerende tusschen 110° en 140°C geplaatst. Hierbij moet men er voor zorgen, dat de temperatuur van de stoof tegen de 100° heel langzaam oploopt, daar anders de droogrest gaat spatten en daardoor verlies van stof zou kunnen plaats hebben. De droogrest schijnt zijn vocht blijkbaar dusdanig vast te houden, dat dit op het waterbad niet geheel ontwijkt. De droogrest in de schalen bij de koningswater-extracten vertoonden nu, wanneer zij uit de droogstoof kwamen, een zwarte glanzende korst, waarvan, als de schalen in de droogstof geplaatst werden, nog geen spoor te bekennen was. Deze zwarte korst is zeer waarschijnlijk organische stof in hoofdzaak afkomstig van de filters, die na de filtratie met den grond in de kolven zijn gebracht, maar wanneer de grond zelf veel organische stof bevat, ook van den grond. Werd de inhoud van de schalen nu op de gewone manier verder behandeld, dus zonder verwijdering van de zwarte korst, dan was het ijzer in de oplossing niet neer te slaan. De zwarte korst moest dus eerst verwijderd worden. Dit geschiedde door de droogrest in de schalen, nadat deze nà de kiezelzuurafscheiding uit de droogstoof kwamen, met sterk salpeterzuur te behandelen. Het kiezelzuur moest na deze behandeling evenwel opnieuw afgescheiden worden. In de meeste gevallen was nu, wanneer de droogrest nà de kiezelzuurafscheiding weer uit de droogstoof kwam, de zwarte korst verdwenen. In enkele gevallen moest de behandeling met salpeterzuur nog eens herhaald worden. Na verwijdering van de zwarte korst werd bij het neerslaan van het ijzer geen moeilijkheden meer ondervonden.

In den loop van het onderzoek zijn we er toe overgegaan, de grond, nadat hij op het filter uitgewasschen was, alvorens hem verder te behandelen, op het filter te laten drogen. Daarna werd de grond zooveel mogelijk van het filter in de kolf teruggebracht, waarna het filter in een kwartsschaaltje werd

verascht. Het residu in het kwartsschaaltje werd bij den grond in de kolf gevoegd.

Bij deze werkwijze bleek het voldoende de droogrest, zooals steeds, vóór de eerste kiezelzuurafscheiding, eenmaal met sterk salpeterzuur te behandelen. Wanneer de schalen dan nà de kiezelzuurafscheiding uit de droogstoof kwamen, vertoonden zij meestal geen zwarte korst. Alleen wanneer de grond zelf veel organische stof bevatte, werd ook bij deze werkwijze nog een zwarte korst waargenomen.

HOOFDSTUK II.

DE BLAUWE KLEI UIT DE WIERINGERMEER.

De oorspronkelijke klei. Einde November 1932 is op kavel D 46 in de Wieringermeer, op 50—70 cm onder maaiveld, vlak onder het veenbandje, een groote hoeveelheid blauwe klei verzameld. Deze klei was nog niet geaëreerd, had een alkalische reactie en bevatte veel resten van riet. Bij het kneden en mengen waren deze resten tusschen de vingers nog goed te voelen. De grond boven deze klei gelegen was sterk zuur. Kwalitatief onderzocht bleek deze klei bij het koken met azijnzuur een matige reactie op zwavelwaterstof te geven. Onder den microscoop werden in deze klei zeer veel zwarte bolletjes van verschillende grootte waargenomen met een metaalachtigen glans. De zwarte bolletjes kwamen meestal opgehoopt in de plantenresten voor. Foto 2 geeft dit duidelijk weer. Ook in de schalen van diatomeën werden ze aangetroffen. Vrijwel hetzelfde beeld werd dus waargenomen, zooals VAN BEMMELEN dat beschreven heeft (zie blz. 418).

We mogen dus aannemen, dat in dezen grond te eeniger tijd sulfaatreductie heeft plaats gehad en dat zich in dezen grond door zoutzuur aantastbare en niet aantastbare sulfiden (o. a. FeS en FeS_2) hebben gevormd.

De oorspronkelijke, natte grond had een pH-waarde van gemiddeld 7,6. Het totaal vochtgehalte bedroeg gemiddeld 46,9 % op oorspronkelijken grond en gemiddeld 88,3 % op droge stof berekend (a-cijfer).

De op het waterbad gedroogde grond bleek een pH-waarde van gemiddeld 4,9 te bezitten. Het gemiddelde vochtgehalte van dezen luchtdrogen grond bedroeg 4,9 % op oorspronkelijken grond berekend.

Het gehalte aan organische stof in den, op het waterbad gedroogden, grond bedroeg in procenten op droge stof:

volgens het gloeiverlies	2,5 %
volgens de elementair-analyse	2,68 %
volgens de permanganaat-methode	2,89 %

Berekening van het gehalte aan organische stof uit het gloeiverlies gaf de laagste waarde. Zooals VAN BEMMELEN reeds opmerkte, moet men bij de bepaling van het gloeiverlies er rekening mede houden, dat bij het gloeien het FeS_2 in ijzeroxyde verandert en dat men dit gewichtsverschil in rekening brengt, evenals het verlies van zwavelzuur uit het ijzersulfaat.

Of al het FeS_2 bij het gloeien in Fe_2O_3 wordt omgezet of slechts een gedeelte is niet bekend. Maar in elk geval geeft deze omzetting een verlaging van het gloeiverlies, daar het gewicht van één gram-molecuul FeS_2 119.84 bedraagt tegen dat van één gram-molecuul Fe_2O_3 159.68. Bij het drogen van den oorspronkelijken grond op het waterbad zal het FeS_2 wel gedeeltelijk tot ijzersulfaat zijn geoxydeerd. Bij het gloeien verliest het ijzersulfaat SO_3, zoodat het gloeiverlies te hoog gevonden wordt. Welke van deze beide invloeden, verlaging van het gloeiverlies door omzetting van FeS_2 in Fe_2O_3 of verhooging van het gloeiverlies door verlies van SO_3 van het ijzersulfaat, in dit geval de overhand heeft gehad, is niet te zeggen, maar in elk geval zal voor het gloeiverlies wel niet de juiste waarde gevonden zijn, zoodat ook het gehalte aan organische stof uit het gloeiverlies berekend niet geheel juist is.

De permanganaat-methode geeft de hoogste waarde voor het gehalte aan organische stof. Bij deze methode moet men er rekening mede houden, dat de grond naast de organische stof nog andere bestanddeelen kan bevatten, die door het permanganaat worden geoxydeerd, bijv. ferrosulfaat. Hierdoor wordt een te hooge waarde voor de organische stof gevonden.

Het gehalte aan organische stof, volgens de elementair-analyse bepaald, lijkt mij in verband met het bovenstaande de juiste waarde hiervoor het meest te benaderen.

Volgens de bepaling van de mechanische samenstelling bestond de blauwe klei, uitgedrukt in procenten op droge stof, uit:

NaCl	1,5 %
organische stof (volgens elementair-analyse)	2,7 %
klei	68,3 %
zand	27,5 %
totaal	100,0 %

Koolzure kalk kwam in deze klei niet voor.

De geaëreerde klei. Op de oorspronkelijke, natte klei, die op een glasplaat uitgespreid gedurende drie maanden in vochtigen toestand aan de inwerking van de lucht was blootgesteld geworden, waren in dien tijd hier en daar gele plekjes ontstaan.

Nadat deze klei geheel ingedroogd, fijn gestampt en gezeefd was, bleek zij nog 4,09 % vocht te bezitten. De zuurgraad er van bedroeg gemiddeld 3,1. De klei was dus tijdens het liggen op de glasplaat veel zuurder geworden.

DE BLAUWE KLEI UIT DE OMGEVING VAN HET STADSPARK TE GRONINGEN.

Het was bekend, dat in het Stadspark te Groningen in den ondergrond ook zure klei voorkwam. Bij het graven van een vijver was destijds de uitgegraven grond over de perken met heesters en rozen verspreid. Na eenigen tijd bleken vele planten dood te zijn. De klei reageerde sterk zuur en vertoonde soms een gelen uitslag.

In 1932 werd bij het graven van een sleuf voor een diepriool in de omgeving van het Stadspark onze aandacht opnieuw op de hier ter plaatse voorkomende zure klei met gelen uitslag gevestigd. Bij een ingesteld onderzoek bleek, dat op zekere diepte onder het maaiveld een zelfde bodemprofiel voorkwam als in de Wieringermeer, n.l. een veenbandje, daaronder zure klei met veel onvergane plantenresten en hier en daar een gelen uitslag en daaronder blauwe klei, niet zuur, maar toch zonder koolzure kalk.

Het kwam ons wel gewenscht voor deze blauwe klei aan hetzelfde onderzoek te onderwerpen als die van de Wieringermeer.

In het voorjaar van 1933 is voor dit doel in genoemde omgeving in een weiland een bodemprofiel bemonsterd. Op de plaats, waar dit geschiedde, werd van 0—20 cm opgebrachte teelaarde, met zeer veel wortels, aangetroffen. Daaronder, van 20—33 cm, bevond zich een knikkig kleilaagje, erg brokkelig en op 36 cm begon een zure veenlaag.

De bovenste lagen zijn niet bemonsterd. De grond is eerst tot 36 cm onder maaiveld afgestoken, waarna de volgende monsters genomen zijn. De pH-waarden van de oorspronkelijke, natte monsters zijn tevens in dit staatje opgenomen.

N°. monster.	Diepte in cm.	Omschrijving.	pH-waarde van den oorspronkelijken grond.
I	36—53	veenachtige klei	4,1
II	53—66	veenachtige klei, met onvergaan veen	4,0
III	66—80,5	klei met wat gelen uitslag en veel onvergane plantenresten	3,2
IV	80,5—110	bruinachtige klei met zeer veel onvergane plantenresten	4,2
V	110—139	blauw-grijze klei met wat onvergane plantenresten	7,9

De oorspronkelijke klei. Van het laatste monster (V) is een groote hoeveelheid verzameld.

Bij het kneden en mengen van deze klei waren tusschen de vingers zeer scherpe, kantige stukjes gruis waar te nemen. Kwalitatief onderzocht gaf deze klei een sterke reactie op zwavelwaterstof. Onder den microscoop werden, evenals bij de blauwe klei uit de Wieringermeer, ook in deze klei zeer veel zwarte bolletjes waargenomen, meestal in plantenresten opgehoopt. Ook in deze klei moet te eeniger tijd sulfaatreductie hebben plaats gehad, bij welk proces zich door zuren aantastbare en niet aantastbare sulfiden hebben gevormd.

De oorspronkelijke, natte grond had een pH-waarde van gemiddeld 7,9. Het totaalvochtgehalte bedroeg gemiddeld 45,1 % op oorspronkelijken grond en gemiddeld 82,1 % op droge stof berekend (*a*-cijfer).

De op het waterbad gedroogde grond had een pH-waarde van gemiddeld 3,2 en een gemiddeld vochtgehalte van 5,26 %.

Het gehalte aan organische stof, bepaald in den op het waterbad gedroogden grond, bedroeg in procenten op droge stof:

volgens het gloeiverlies	4,9 %
volgens de elementair-analyse	2,79 %

Het gloeiverlies gaf dus een veel hooger gehalte voor de organische stof dan de elementair-analyse. Hoogstwaarschijnlijk hebben er bij het gloeien omzettingen van verbindingen plaats gehad, waardoor lichtere verbindingen ontstonden of zijn er verbindingen ontleed, waarbij verlies van stof plaats vond. (zie blz. 456). Daardoor werd een te hoog gloeiverlies gevonden en daaruit een te hoog gehalte aan organische stof berekend.

De bepaling van de mechanische samenstelling gaf het volgende resultaat, in procenten op droge stof:

NaCl	0,03 %
organische stof (volgens elementair-analyse)	2,79 %
klei	60,41 %
zand	36,77 %
totaal	100,00 %

Koolzure kalk kwam in deze klei niet voor.

De geaëreerde klei. Het gedeelte van de oorspronkelijke blauwe klei, dat gedurende drie maanden op een glasplaat uitgespreid aan de inwerking van

de lucht was blootgesteld geworden, had in dien tijd zichtbaar eenige verandering ondergaan. Boven op den grond was hier en daar een bruine, ijzeroxyde-achtige uitslag te zien, terwijl zich op enkele plaatsen om een stukje plantenrest een gele uitslag had gevormd. Deze gele zelfstandigheid scheen zich ook overal door den grond heen gevormd te hebben. Werd een stuk van den grond doorgebroken, dan werden binnenin overal gele puntjes en strepen waargenomen.

Nadat deze klei aan het eind van de drie maanden geheel ingedroogd was, is zij fijn gestampt en gezeefd. Zij had toen nog een vochtgehalte van 7.67 %. De zuurgraad er van bedroeg **2,8**. Ook deze klei was tijdens het liggen op de glasplaat veel zuurder geworden.

HOOFDSTUK III.

DE RESULTATEN VAN DE IJZER- EN SULFAAT-BEPALINGEN IN DE VERSCHILLENDE EXTRACTEN.

Bij de beoordeeling van alle verkregen analyse-resultaten moet men met het volgende terdege rekening houden.

Doordat de zwarte bolletjes meestal als conglomeraten, en dan nog wel in de plantenresten, voorkomen, is het onmogelijk deze homogeen door de oorspronkelijke, natte klei heen te mengen. Bovendien zijn die bolletjes ook nog van verschillende grootte. De resultaten van het onderzoek van diverse monsters van de oorspronkelijke, goed gemengde klei zullen hierdoor dus nogal uiteen kunnen loopen. Maar ook bij den gedroogden, fijn gestampten en gezeefden grond zullen om bovengenoemden reden verschillen in de analyseresultaten van verschillende hoeveelheden te verwachten zijn, ofschoon misschien in mindere mate dan bij den oorspronkelijken, natten grond.

Wanneer de oorspronkelijke, natte grond oxydeerbare bestanddeelen bevat (zooals zwavel, sulfiden), zal de mogelijkheid bestaan, dat tijdens de analyse een oxydatie van deze bestanddeelen door de lucht-zuurstof plaats vindt. Een dergelijke oxydatie zal bijv. kunnen plaats hebben tijdens het affiltreeren en uitwasschen van den grond op het filter, vooral wanneer deze handeling lang duurt. Ook bij de achtereenvolgende behandeling van den grond met zuren zal een eventueele oxydatie van bestanddeelen van invloed op de analyse-resultaten kunnen zijn.

Blauwe klei Wieringermeer. Tabel 9 bevat de resultaten van het onderzoek naar het sulfide-gehalte van de oorspronkelijke, blauwe klei en de geaëreerde, blauwe klei uit de Wieringermeer met verschillende zuren, zooals

dit op blz. 449 en 453 beschreven is, alsmede de resultaten van de ijzer- en sulfaat-bepalingen in de filtraten bij dit onderzoek verkregen. Deze tabel bevat ook het gemiddelde ijzer- en sulfaat-gehalte in het water-extract van de oorspronkelijke en de geaëreerde blauwe klei gevonden en voor de geaëreerde klei dat van de filtraten bij de daarop volgende behandeling van de uitgewasschen klei met sterk zoutzuur en koningswater verkregen.

Aangezien bij den aanvang van het onderzoek van de oorspronkelijke blauwe klei de methodiek van het onderzoek nog niet geheel vast stond en ook de uitvoering van enkele analyses nog moeilijkheden opleverden, waren niet alle resultaten, bij de bepalingen van het ijzer- en sulfaat-gehalte in de filtraten van de sulfide-bepaling verkregen, volkomen betrouwbaar. Daarom zijn precies een jaar later met de goed gemengde, oorspronkelijke klei, waarmede bij den aanvang van het onderzoek een goed sluitende flesch was gevuld (blz. 453), nog enkele aanvullingsbepalingen gedaan.

Met de kurkenboor zijn uit den grond in de flesch enkele monstertjes genomen, zoodat in twee Erlenmeyerkolven in elk ongeveer 20 g oorspronkelijke grond werd afgewogen. De grond in de kolven werd direct met 100 cc uitgekookt gedestilleerd water bedekt. De grond in de eene kolf is achtereenvolgens behandeld met azijnzuur (5 %), zoutzuur (25 %) en koningswater, de grond in de andere kolf met zoutzuur (25 %) en koningswater. De na deze behandelingen verkregen filtraten zijn op hun gehalten aan ijzer en sulfaat onderzocht. Alle onderzoekingen zijn uitgevoerd zooals in Hoofdstuk I beschreven is. De filters zijn vóór de opvolgende behandeling met zuur verascht (blz. 454). De resultaten van deze onderzoekingen zijn eveneens in tabel 9 opgenomen. Alle waarden in tabel 9 zijn in procenten op droge stof uitgedrukt.

Beschouwen we in de eerste plaats de resultaten van de sulfide-bepaling, dan blijkt uit de cijfers van tabel 9, dat de oorspronkelijke, blauwe klei weinig door zuren gemakkelijk aantastbare sulfide bevat. De hoeveelheid zwavel, uit de gevonden SO_4-gehalten van de sulfide-bepalingen berekend, bedraagt ongeveer 0,01 %. Aannemende, dat al deze zwavel aan ijzer als ijzersulfide gebonden is, komt er in de oorspronkelijke, blauwe klei ongeveer 0,03 % FeS op droge stof voor. Bij het kwalitatief onderzoek werd een zeer geringe zwartkleuring van het lood-acetaat-papiertje verkregen. In een monster slik uit den proefpolder nabij Andijk van de laag van 34—56 cm onder maaiveld, dat door FeS zwart gekleurd was, werd 0,61 % FeS op droge stof gevonden, terwijl in den nog niet geaëreerden grond van het ontwaterings-proefveld nabij Kolhorn in de Wieringermeer van de laag van 60—100 cm onder maaiveld op diverse plekken van 0,10 tot 0,26 % FeS op droge stof gevonden werd. Bovengenoemd gehalte van 0,03 % FeS is dus wel gering.

TABEL 9.

Gevonden bij de sulfide-bepaling of in de extracten van:												Totaal.	
Sulfide-bepaling.	Water.		Azijnzuur.		Verdund HCl.		Sterk HCl.		Konings-water.				
SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.		Fe_2O_3.	SO_4.
Oorspronkelijke, blauwe klei.													
—	0,01	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
0,03	—	—	0,25	0,34	—	—	—	—	—	—		—	—
0,04	—	—	—	—	2,80	0,36	—	—	—	—		—	—
0,03	—	—	—	—	—	—	3,59	0,36	—	—		—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,60	4,38		4,60	4,38
Oorspronkelijke klei nà een jaar bewaren in een goed sluitende flesch.													
—	—	—	0,25	0,71	—	—	3,64	0,19	1,40	3,67		5,29	4,57
—	—	—	—	—	3,51	0,75	0,33	0,01	1,39	3,95		5,23	4,71
—	—	—	—	—	—	—	3,66	0,62	1,58	4,18		5,24	4,80
Gemiddeld									1,46	3,93		5,25	4,69
Geaëreerde, blauwe klei.													
—	0,09	1,27	—	—	—	—	4,12	0,65	0,94	2,36		5,15	4,28
0,01	—	—	0,24	1,37	—	—	4,13	0,66	0,88	2,64		5,25	4,68
0,03	—	—	—	—	4,09	1,92	0,28	0,02	0,91	2,66		5,28	4,63
—	—	—	—	—	—	—	4,34	1,98	0,84	2,47		5,18	4,45
Gemiddeld									0,89	2,53		5,22	4,51

Ook de geaëreerde, blauwe klei bevat toch nog een weinig door zuren gemakkelijk aantastbare sulfide.

De oorspronkelijke, blauwe klei blijkt zoo goed als geen in water oplosbare ijzerzouten te bevatten. De 0,01 % Fe_2O_3, die in het water-extract gevonden wordt, is misschien nog afkomstig van FeS, dat tijdens de filtratie en het uitwasschen van den grond geoxydeerd is tot ferrosulfaat. In het azijnzuur-extract van de oorspronkelijke klei wordt iets meer ijzer, en in het verdund en sterk zoutzuur-extract veel meer ijzer dan in het water-extract gevonden. Dit ijzer moet door deze zuren aan het klei-humus-complex onttrokken zijn. In het koningswater-extract van de oorspronkelijke klei wordt meer ijzer gevonden, dan in het sterk zoutzuur-extract. Deze meerdere hoeveelheid moet door een in sterk zoutzuur onoplosbare ijzerverbinding geleverd zijn (13).

In het azijnzuur-, verdund en sterk zoutzuur-extract van de oorspron-

kelijke klei wordt nagenoeg dezelfde hoeveelheid SO_4 nl. gemiddeld 0,35 % op droge stof gevonden. Deze hoeveelheid SO_4 moet van de sulfaten, die in den oorspronkelijken grond aanwezig waren, afkomstig zijn.

Nu bedraagt volgens VAN BEMMELEN het zoutgehalte in het Zuiderzee-water $^1/_3$ van dat in het Noordzee-water.

Volgens ERDMANN (12) bevat het Noordzee-water 3,5 % vaste stof, waarvan o.a.:

Cl	1,935
SO_4	0,272
Ca	0,04
Mg	0,13

VAN BEMMELEN geeft voor het SO_3-gehalte van het Noordzee-water 0,22 % op of 0,26 % SO_4. Het SO_4-gehalte van het Zuiderzee-water mogen we dus wel op ongeveer 0,09 % aannemen, d.w.z. dat op 100 g Zuiderzee-water 0,09 g SO_4 bevat. Nu bevat de oorspronkelijke, blauwe klei op 100 g droge stof 88,3 g water. Per 100 g droge stof zouden we dus $88{,}3/100 \times 0{,}09 = 0{,}08$ g SO_4 als afkomstig van het nog in den grond aanwezige zeewater mogen aannemen.

Men kan ook aldus redeneeren: De oorspronkelijke, blauwe klei bevat 1,56 % NaCl op droge stof of 0,95 % Cl- Aannemende, dat er in het zeewater een standvastige verhouding tusschen het Cl- en het SO_4-gehalte bestaat, zouden we per 100 g droge stof $0{,}95/1{,}935 \times 0{,}272 = 0{,}13$ g SO_4 als van het zeewater afkomstig mogen aannemen. In de bovengenoemde extracten wordt gemiddeld 0,35 % SO_4 op droge stof gevonden. Er is dus sulfaat in de blauwe klei opgehoopt en dit moet nà de drooglegging, vermoedelijk door oxydatie van ijzersulfide, zijn geschied.

In het water-extract had hetzelfde SO_4-gehalte als in het extract van de zuren gevonden moeten worden. Dit gehalte is evenwel grooter en dit is zeer waarschijnlijk hieraan toe te schrijven, dat bij het affiltreeren en uitwasschen van den grond bij het water-extract, welke bewerkingen zeer lang hebben geduurd, oxydatie van zwavel of zwavelijzer heeft plaats gehad. Wanneer dit hoogere SO_4-gehalte in het water-extract door oxydatie van zwavelijzer was veroorzaakt, dan zou in de oorspronkelijke klei aanzienlijk meer FeS gevonden moeten zijn, dan thans het geval is. We moeten dus wel aannemen, dat de oorspronkelijke, blauwe klei een weinig niet gebonden zwavel heeft bevat.

In het koningswater-extract van de oorspronkelijke klei wordt veel meer SO_4 gevonden dan in dat van de andere zuren. Deze meerdere hoeveelheid moet van door het koningswater geoxydeerde zwavel of zwavelverbindingen afkomstig zijn (13).

Bij het onderzoek van de oorspronkelijke, goed gemengde klei, die gedurende een jaar in een goed sluitende flesch was bewaard, werd in het azijnzuur- en sterk zoutzuur-extract vrijwel dezelfde hoeveelheid ijzer gevonden als in dezelfde extracten van de oorspronkelijke, niet bewaarde klei. Het sulfaat-gehalte in deze extracten bleek evenwel in dat jaar vrij wat te zijn toegenomen en was ongeveer gelijk aan het sulfaat-gehalte in het water-extract van de oorspronkelijke, niet bewaarde klei. Vermoedelijk was in de klei aanwezige niet gebonden zwavel in den loop van dat jaar in de flesch geoxydeerd en in SO_4 omgezet. De oorspronkelijke klei, die in een goed sluitende flesch was bewaard, gaf bij de achtereenvolgende behandeling met verschillende zuren een gemiddeld totaal ijzer-gehalte (5,25 %), dat vrij wat hooger was, dan hetgeen bij de directe behandeling van de klei met koningswater werd verkregen (4,60 %). Hoogstwaarschijnlijk is dit laatste gehalte niet juist, aangezien, zooals reeds is opgemerkt, bij het begin van het onderzoek de uitvoering hiervan nog niet zoo vlot verliep. Bovendien werd bij de geaëreerde klei ook een gemiddeld totaal ijzer-gehalte gevonden (5,22 %), dat gelijk was aan het totaal ijzer-gehalte van de oorspronkelijke klei na een jaar bewaren in een goed sluitende flesch (zie tabel 9). Ook het gemiddelde totaal sulfaat-gehalte van de oorspronkelijke, bewaarde klei (4,69 %) was iets hooger dan het sulfaat-gehalte bij de directe behandeling van de klei met koningswater verkregen (4,38 %) en meer in overeenstemming met het gemiddelde totaal sulfaat-gehalte van de geaëreerde klei (4,51 %).

In de koningswater-extracten van de oorspronkelijke, bewaarde klei werd na achtereenvolgende behandeling met verschillende zuren, gemiddeld 1,46 % Fe_2O_3 en 3,93 % SO_4, op droge stof berekend, gevonden. Deze waarden komen overeen met 1,02 % Fe en 1,31 % S of 2,19 % FeS_2 en 0,14 % S. Nemen we aan, dat van de oorspronkelijke klei in het sterk zoutzuur-extract 0,36 % SO_4 oplost, zooals bij het directe onderzoek van de oorspronkelijke klei is gevonden, dan zou in het koningswater-extract van de oorspronkelijke, bewaarde klei, nà behandeling van de klei met sterk zoutzuur, 4,69 — 0,36 = 4,33 % SO_4 gevonden moeten zijn. In dit geval zou dan de in het koningswater-extract gevonden gehalten aan ijzer (1,46 % Fe_2O_3) en sulfaat (4,33 % SO_4) afkomstig zijn van 1,02 % Fe en 1,44 % S, overeenkomende met 2,19 % FeS_2 en 0,27 % S. In de oorspronkelijke klei zou dus iets meer zwavel aanwezig zijn, dan met de verbinding FeS_2 overeenkomt.

Het is mij niet mogen gelukken de niet gebonden zwavel in oplossing te brengen, om op die manier het voorkomen er van in de oorspronkelijke klei inderdaad aan te toonen. Die niet gebonden zwavel schijnt aan de lucht heel gauw te oxydeeren. De oorspronkelijke klei moest daarom in natten toestand met zwavelkoolstof geschud worden. De klei balde zich te zamen

en werd niet door de zwavelkoolstof bevochtigd, zoodat de zwavelkoolstof niet in de klei kon doordringen en de niet gebonden zwavel eventueel oplossen. Een gedeelte van de oorspronkelijke, natte klei is daarom in een vacuum-exsiccator gebracht en in een vrijwel luchtledige ruimte gedroogd, zoodat oxydatie van de zwavel door de luchtzuurstof niet kon plaats hebben. Toen de klei in de exsiccator geheel was ingedroogd, is zij fijn gewreven en met zwavelkoolstof geschud. Na afschenken en verdampen van de zwavelkoolstof bleef er een weinig zwavel achter, ongeveer 0,03 % S op droge stof berekend. Door zwavelkoolstof is de zwavel dus niet op te lossen.

Ook VAN BEMMELEN heeft er bij zijn onderzoekingen op gewezen, dat de zwavel in de zure gronden slechts voor een gering deel door zwavelkoolstof in oplossing wordt gebracht (blz. 430). Bovendien lost zwavelkoolstof alleen kristallijne zwavel op en geen amorfe zwavel (TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, I. Band, blz. 299 (1908)). In welke van deze beide vormen de zwavel in de onderzochte klei voorkomt, is niet bekend, maar het lijkt niet onwaarschijnlijk om aan te nemen, dat dit, althans voor een deel, in amorfen vorm is. Immers aan de lucht oxydeert deze zwavel zeer snel. En het is een bekend feit, dat de snelheid van oxydatie van de zwavel in hooge mate afhankelijk is van den vorm en fijnheidsgraad, waarin zij voorkomt. Fijn verdeelde zwavel (zwavelmelk) oxydeert het snelst.

Na behandeling van de geaëreerde, blauwe klei met water of met verschillende zuren en daarna met sterk zoutzuur werd in het koningswater-extract nog gemiddeld 0,89 % Fe_2O_3 en 2,53 % SO_4 op droge stof gevonden, overeenkomende met 0,62 % Fe en 0,84 % S of met 1,34 % FeS_2 en 0,12 % S. Nemen we aan, dat in de oorspronkelijke klei 2,19 % FeS_2 en 0,27 % S. voorkwam, dan is er bij de aëratie van de oorspronkelijke klei op de glasplaat 0,85 % FeS_2 omgezet. Bij deze omzetting zijn sulfaten gevormd, die gedeeltelijk in water oplosbaar zijn, nà de aëratie is het in water oplosbare sulfaat toegenomen, gedeeltelijk alleen in zuren en wel in hoofdzaak in verdund zoutzuur. Vóór de behandeling met koningswater lost er van de geaëreerde klei gemiddeld 1,97 % SO_4 in water en zuren op. In water lost er 1,27 % SO_4 op. Door de omzetting van ijzerbisulfide bij de aëratie is er dus 1,97 — 1,27 = 0,70 % SO_4 gevormd niet in water, maar vrijwel geheel in verdund zoutzuur oplosbaar. Nà de aëratie is evenwel ook het gehalte aan ijzer in het water- en in het zoutzuur-extract toegenomen. Nemen we aan, dat van de oorspronkelijke klei gemiddeld 5,25 — 1,46 = 3,79 % Fe_2O_3 in sterk zoutzuur oplost. In het water-extract van de oorspronkelijke klei kwam 0,01 % Fe_2O_3 voor. Door het sterke zoutzuur wordt dus gemiddeld 3,78 % Fe_2O_3 aan het klei-humuscomplex onttrokken. Nà de aëratie lost er gemiddeld

4,32 % Fe_2O_3 in sterk zoutzuur op. Aangezien het sterke zoutzuur 3,78 % Fe_2O_3 aan het klei-humus-complex onttrekt, is er bij de aëratie 4,32 — 3,78 = 0,54 % Fe_2O_3 uit het omgezette FeS_2 gevormd. In het water-extract van de geaëreerde klei wordt 0,09 % Fe_2O_3 gevonden. Van de 0,54 % Fe_2O_3 is dus 0,45 % niet in water, maar wel in zoutzuur oplosbaar. Bij de omzetting van een gedeelte van het ijzerbisulfide bij de aëratie van de oorspronkelijke klei is dus 0,45 % Fe_2O_3 en 0,70 % SO_4 gevormd niet in water maar wel in zoutzuur oplosbaar, d. i. 0,56 aequivalenten ijzer en 1,46 aequivalenten sulfaat. De verhouding van de aequivalenten ijzer (Fe_2O_3) tot sulfaat (SO_3) is dus als 1 : 2,67. Bij het bovenstaande is aangenomen, dat de bij de aëratie gevormde bestanddeelen geen ijzer aan het klei-complex hebben onttrokken. Of dit het geval geweest is, is uit de verkregen analyse-resultaten niet af te leiden. Is dit wel het geval geweest, dan wordt de verhouding van de aequivalenten ijzer tot sulfaat iets kleiner.

Blauwe klei Groningen. Tabel 10 bevat in procenten op droge stof de resultaten van de ijzer- en sulfaatbepalingen in de verschillende filtraten bij het onderzoek van de oorspronkelijke en de geaëreerde blauwe klei uit de omgeving van het Stadspark te Groningen verkregen, zooals tabel 9 die bevat voor de blauwe klei uit de Wieringermeer. Voor den gang van de onderzoekingen zij naar blz. 450 en 453 verwezen.

De oorspronkelijke blauwe klei uit de omgeving van het Stadspark te Groningen blijkt iets meer door zuren gemakkelijk aantastbare sulfide te bevatten dan de oorspronkelijke blauwe klei uit de Wieringermeer. Het bij de sulfidebepaling gevonden gemiddelde sulfaatgehalte komt overeen met ongeveer 0,08 % FeS. Bij het kwalitatief onderzoek werd een sterke zwartkleuring van het lood-acetaat-papiertje verkregen.

Evenals de geaëreerde blauwe klei uit de Wieringermeer bevat ook de geaëreerde blauwe klei Groningen nog een weinig door zuren gemakkelijk aantastbare sulfide. Kwalitatief kon in dit gedroogde grondmonster ook een weinig sulfide aangetoond worden.

In oorspronkelijken toestand bevat ook deze blauwe klei zoo goed als geen in water oplosbare ijzerzouten. De hoeveelheid ijzer, die in het sterk zoutzuur-extract gevonden wordt (gemiddeld 3,46 % Fe_2O_3 op droge stof), mag men wel aannemen, dat uit het klei-humus-complex afkomstig is. In het koningswater-extract wordt, na behandeling van de oorspronkelijke klei met water of diverse zuren en daarna met sterk zoutzuur, nog gemiddeld 2,63 % Fe_2O_3 op droge stof gevonden.

TABEL 10.

Gevonden bij de sulfide-bepaling of in de extracten van:											Totaal.	
Sulfide-bepaling.	Water.		Azijnzuur.		Verdund HCl.		Sterk HCl.		Konings-water.			
SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.
Oorspronkelijke, blauwe klei.												
—	0,01	0,24	—	—	—	—	3,37	0,19	2,62	6,66	6,00	7,09
0,11	—	—	0,23	0,26	—	—	3,25	0,14	2,66	6,56	6,14	7,07
0,08	—	—	—	—	3,17	0,19	0,41	0,06	2,58	6,26	6,16	6,59
0,08	—	—	—	—	—	—	3,41	0,23	2,66	6,71	6,07	7,02
Gemiddeld									2,63	6,55	6,09	6,94
Op het waterbad gedroogde, blauwe klei.												
Gemiddeld .							4,27	1,55	1,77	5,38	6,04	6,95
Geaëreerde, blauwe klei.												
—	0,56	2,05	—	—	—	—	4,29	1,12	1,01	3,38	5,86	6,55
0,07	—	—	—	—	4,65	3,14	0,38	0,01	0,92	3,18	5,93	6,40
—	—	—	—	—	—	—	4,94	3,56	0,96	3,30	5,90	6,86
Gemiddeld									0,96	3,29	5,90	6,60

In het water-, azijnzuur-, verdund- en sterk zoutzuur-extract van de oorspronkelijke klei wordt vrijwel dezelfde hoeveelheid sulfaat gevonden. Een daaropvolgende behandeling van den grond met sterk zoutzuur brengt nog een kleine hoeveelheid sulfaat in oplossing. De mogelijkheid bestaat, dat er vóór de tweede behandeling van den grond met een zuur in de klei omzettingen hebben plaats gehad, waardoor een weinig sulfaat gevormd is. Bij den grond van het water-extract is het althans zeer waarschijnlijk, dat gedurende of na het affiltreeren van het water het in den grond aanwezige ijzersulfide (FeS) tot ijzersulfaat is geoxydeerd. In het extract van het water en van de verschillende zuren wordt gemiddeld 0,23 % SO_4 op droge stof gevonden, dus iets minder dan bij de oorspronkelijke klei uit de Wieringermeer. De oorspronkelijke blauwe klei Groningen is niet meer met zeewater gedrenkt. Het in deze klei gevonden sulfaat moet in zijn geheel uit de bovenlagen afkomstig zijn.

In het koningswater-extract van de oorspronkelijke klei werd ten slotte nog gemiddeld 6,55 % SO_4 op droge stof gevonden. De in het koningswater-extract gevonden gemiddelde gehalten aan ijzer (2,63 % Fe_2O_3) en sulfaat (6,55 % SO_4) moeten afkomstig zijn van 1,84 % Fe en 2,18 % S, overeenkomende met 3,95 % FeS_2 en 0,07 % S. De oorspronkelijke blauwe klei Groningen bevat dus meer ijzerbisulfide dan de oorspronkelijke blauwe klei uit de Wieringermeer.

Na aëratie van de oorspronkelijke blauwe klei op een glasplaat wordt er in het koningswater-extract, nà behandeling van de klei met water en verschillende zuren, nog gemiddeld 0,96 % Fe_2O_3 en 3,29 % SO_4 gevonden, afkomstig van 0,67 % Fe en 1,10 % S, overeenkomende met 1,44 % FeS_2 en 0,33 % S. Bij de aëratie van de oorspronkelijke klei op de glasplaat is dus 3,95 — 1,44 = 2,51 % FeS_2 omgezet, het S-gehalte in de klei is toegenomen met 0,33 — 0,07 = 0,26 %.

In het water-extract is nà de aëratie zoowel het sulfaat- als het ijzergehalte gestegen, het sulfaatgehalte zelfs vrij sterk van 0,24 % tot 2,05 % SO_4.

Bij de geaëreerde blauwe klei werd in totaal minder sulfaat en iets minder ijzer gevonden dan bij de oorspronkelijke klei. De totaal ijzer- en sulfaatgehalten van de oorspronkelijke klei komen echter geheel overeen met de totaal ijzer- en sulfaat-gehalten bij de op het waterbad gedroogde, oorspronkelijke klei gevonden. Nemen we dus aan, dat in de oorspronkelijke klei totaal 6,94 % SO_4 aanwezig is en dat na de aëratie nog gemiddeld 3,29 % SO_4 in koningswater oplost, nà behandeling van de klei met water en zoutzuur, dan zou er nà de aëratie dus gemiddeld 6,94 — 3,29 = 3,65 % SO_4 in water en zuren hebben kunnen oplossen (gevonden werd gemiddeld 3,32 % SO_4). Na de aëratie lost er in water 2,05 % SO_4 op. Door de omzetting van ijzerbisulfide bij de aëratie had dus 3,65 — 2,05 = 1,60 % SO_4 gevormd kunnen worden, niet in water maar wel in zoutzuur oplosbaar (gevonden is gemiddeld 1,27 % SO_4). Nà de aëratie werd, nà behandeling van de klei met water en zoutzuur, in het koningswater-extract nog gemiddeld 0,96 % Fe_2O_3 gevonden. Aangenomen, dat in de oorspronkelijke klei totaal gemiddeld 6,09 % Fe_2O_3 voorkomt, dan had na de aëratie gemiddeld 6,09 — 0,96 = 5,13 % Fe_2O_3 oplosbaar in water en zoutzuur gevonden kunnen worden (gevonden is gemiddeld 4,94 % Fe_2O_3). Na de aëratie wordt in het water-extract 0,56 % Fe_2O_3 gevonden, terwijl door het sterke zoutzuur gemiddeld 3,46 % Fe_2O_3 aan het klei-complex onttrokken wordt. Door omzetting van ijzerbisulfide bij de aëratie zou dus 5,13 — (0,56 + 3,46) = 1,11 % Fe_2O_3 gevormd kunnen zijn, niet in water maar wel in zoutzuur oplosbaar (gevormd is gemiddeld 0,92 % Fe_2O_3). Na de aëratie van de oorspronkelijke klei had dus 1,60 % SO_4 en 1,11 % Fe_2O_3 gevonden kunnen worden, niet in water

maar wel in zoutzuur oplosbaar (gevonden is 1,27 % SO_4 en 0,92 % Fe_2O_3), d. i. resp. 1,39 aequivalenten ijzer en 3,33 aequivalenten sulfaat en 1,15 aequivalenten ijzer en 2,65 aequivalenten sulfaat. De verhouding van de aequivalenten ijzer (Fe_2O_3) tot sulfaat (SO_3) bedraagt dus resp. 1 : 2,40 en 1 : 2,30. Ook in dit geval kan het bij de aëratie gevormde sulfaat ijzer aan het kleicomplex onttrokken en er zich mede verbonden hebben; maar dit is uit de verkregen analyse-resultaten niet af te leiden.

DE WATER-EXTRACTEN.

Blauwe klei Wieringermeer. De gemiddelde analyse-resultaten van de water-extracten van de oorspronkelijke, van de op het waterbad gedroogde en van de geaëreerde blauwe klei zijn in tabel 11 in grammen en in milligram-aequivalenten per 100 g droge stof opgenomen. Voor de bereiding van deze extracten zij naar de blz. 451-452-453 verwezen. Bij de oorspronkelijke klei heeft het affiltreeren van den grond, dat over een gewoon rond filter Sch. en Sch. N°. 602 plaats vond, en het uitwasschen van den grond op het filter *met gedestilleerd water, zeer lang geduurd, wel bijna een maand.* De grond op het filter slibde volkomen dicht, zoodat hij zoo goed als geen water meer doorliet. Bij den grond, die op het waterbad gedroogd was, en bij den geaëreerden grond verliep het affiltreeren en uitwasschen van den grond in een paar dagen.

Uit de analyse-resultaten van tabel 11 blijkt, dat door het drogen van de oorspronkelijke klei op het waterbad de gehalten aan sulfaat, kalk, magnesium en vermoedelijk natrium in het water-extract zijn toegenomen (aangezien de onderzochte klei nog met zeewater doordrenkt was, bestonden de uitwisselbare basen wel in hoofdzaak uit natrium). Het gehalte aan ijzer is in het water-extract niet toegenomen. Door de aëratie van de oorspronkelijke klei op de glasplaat zijn in het water-extract niet alleen de gehalten aan sulfaat, kalk, magnesia, kalium en natrium toegenomen, maar ook het gehalte aan ijzer, terwijl tevens in dit extract aluminium werd gevonden. Het sulfaatgehalte is veel meer toegenomen dan het ijzergehalte, ook wat de aequivalenten betreft. Wanneer de toeneming van het sulfaat-gehalte aan het ontstaan van ijzersulfaat bij de aëratie moet worden toegeschreven, dan zijn de bovenstaande resultaten alleen te verklaren door aan te nemen, dat het, door zijn hydrolytische splitsing zuur reageerende, ijzersulfaat op het klei-humus-complex heeft ingewerkt en daaraan basen en, bij de op de glasplaat geaëreerde klei, ook aluminium heeft onttrokken onder vorming van sulfaten van deze bestanddeelen en afscheiding van in water onoplosbaar ijzeroxyde.

TABEL 11.

	Grammen.			Milligramaequivalenten.		
	Oorspronkelijke klei.	Op het waterbad gedroogde klei.	Geaëreerde klei.	Oorspronkelijke klei.	Op het waterbad gedroogde klei.	Geaëreerde klei.
pH (filtraat)	6,3	5,6	3,6	—	—	—
Cl	0,96	0,95	0,95	27,1	26,8	26,8
SO_3	0,55	0,63	1,06	13,6	15,8	26,4
Fe_2O_3	0,01	0,01	0,09	—	—	3,3[1]) } 4,5[2])
Al_2O_3	—	—	0,04	—	—	2,4[1]) }
CaO	0,04	0,07	0,13	1,4	2,5	4,6
MgO	0,11	0,14	0,24	5,5	7,0	12,0
Som	1,67	1,80	2,51	—	—	—
Droogrest [3])	2,63	2,83	3,62	—	—	—
Alkaliën	0,96	1,03	1,11	—	—	—
Na van Cl	0,62	0,62	0,62	27,1	26,8	26,8
K_2O en/of Na_2O . . .	0,34	0,41	0,49	7,2 à 11,0	8,7 à 13,2	10,4 à 15,8

[1]) Berekend als driewaardig zout.
[2]) Berekend uit de titratie.
[3]) De droogrest loste in warm water niet volkomen op.

Het kalium- en natriumgehalte in de water-extracten is niet bepaald. Aangenomen is, dat het verschil in gewicht tusschen de droogrest en de som van de bepaalde bestanddeelen hoofdzakelijk uit kalium en natrium bestaat. Door verder aan te nemen, dat het gevonden chloor in zijn geheel aan natrium gebonden is, kan berekend worden hoeveel kalium en natrium in het water-extract nog op andere wijze gebonden moet voorkomen. Uit de berekende milligramaequivalenten blijkt, dat de som van de aequivalenten zuur vrijwel gelijk is aan de som van de aequivalenten basen, in elk geval niet grooter is dan deze som, ook niet bij de geaëreerde klei. Vrij zwavelzuur komt in de geaëreerde klei dus niet voor. De zuurheid van het water-extract van de geaëreerde klei wordt door het ijzer- en aluminiumsulfaat, dat er in voorkomt, veroorzaakt.

Bij titratie van het water-extract van de geaëreerde klei met loog en phenolphtaleine als indicator was gemiddeld 21,7 cc 0.1 N loog voor neutralisatie van het heele extract noodig. Deze hoeveelheid loog komt overeen

met 2,17 milligramaequivalenten zuur. In procenten op droge stof wordt dit 2,17 : 48 = 4,52 milligramaequivalenten. De hoeveelheid zuur, berekend uit de gevonden hoeveelheden Fe_2O_3 en Al_2O_3, als driewaardig zout, bedraagt 5,7 milligramaequivalenten. Dit bedrag is evenwel iets te hoog, omdat een gedeelte van het ijzer niet als ferri-, maar als ferrosulfaat in het water-extract aanwezig is.

Nadat de gronden met water geëxtraheerd waren, zijn de pH-waarden er van in natten en in gedroogden toestand bepaald. Het volgende staatje geeft een overzicht van de bij deze bepalingen gevonden gemiddelde pH-waarden. In dit staatje zijn tevens de pH-waarden van de gronden vóór de behandeling met water opgenomen.

	Vóór de behandeling met water.	Nà extraheeren en uitwasschen met water.	
		Nat.	Gedroogd.
Oorspronkelijke blauwe klei	7,6	4,4	4,1
Op het waterbad gedroogde klei . .	4,8	5,1	4,4
Geaëreerde klei	3,1	3,9	3,9

De oorspronkelijke, iets ijzersulfide (FeS)-houdende, blauwe klei reageert alkalisch. Nà extraheeren en uitwasschen van den grond met water heeft de klei een zure reactie. Vermoedelijk zijn gedurende het uitwasschen van den grond op het filter, voornamelijk het in de oorspronkelijke klei aanwezige ijzersulfide en de niet gebonden zwavel, ten deele of geheel in zure sulfaten omgezet, welke omzetting een verzuring van de klei heeft veroorzaakt. Tijdens het drogen van de met water geëxtraheerde en uitgewasschen klei is deze omzetting nog iets verder gegaan, waardoor een nog iets verdere verzuring van de klei plaats vond. Aan uitspoeling van adsorptief gebonden natron bij het extraheeren en uitwasschen van de klei met water, waardoor de klei minder met basen verzadigd wordt, kan de verzuring moeilijk toegeschreven worden. Misschien is er wel een weinig adsorptief gebonden natron bij het extraheeren en uitwasschen van de klei met water uitgespoeld, maar groot kan deze hoeveelheid niet zijn. Was deze hoeveelheid wel groot geweest, dan zou dit in het water-extract van de oorspronkelijke klei merkbaar hebben moeten zijn. En dit is niet het geval. De zuur-aequivalenten dekken de basen-aequivalenten nagenoeg. Bij het aan de lucht drogen van de oorspronkelijke

klei op een waterbad of op een glasplaat hebben omzettingen van het in de oorspronkelijke klei aanwezige ijzersulfide, ijzerbisulfide en de niet gebonden zwavel plaats gehad, waarbij zure sulfaten ontstaan zijn, die de klei een zure reactie hebben gegeven. Bij het extraheeren en uitwasschen met water is een gedeelte van deze zure sulfaten uitgespoeld en de klei is daardoor minder zuur geworden.

Blauwe klei Groningen. De water-extracten van de oorspronkelijke, blauwe klei zijn op 3 Mei aangezet. Het eerste extract is afgezogen op 12 Mei, het tweede op 23 Mei en het derde op 22 Juni. Afzuigen en uitwasschen van den grond hebben resp. geduurd tot 22 Mei, 30 Mei en 28 Juni. In de eerste twee extracten werden precies dezelfde waarden voor de verschillende bestanddeelen gevonden. In het derde extract, waarbij de grond een maand langer met het water in aanraking was geweest dan bij de beide andere extracten, werd iets meer sulfaat en iets meer kalk en magnesium gevonden.

Tabel 12 bevat de gemiddelde analyse-resultaten van de extracten van de oorspronkelijke en de geaëreerde blauwe klei in grammen en in milligram-aequivalenten per 100 g droge stof.

TABEL 12.

	Grammen.		Milligram aequivalenten.	
	Oorspronkelijke klei.	Geaëreerde klei.	Oorspronkelijke klei.	Geaëreerde klei.
SO_3	0,20	1,71	5,0	42,75
Fe_2O_3	0,01	0,56	± 0,5	21,0 [1]) } 23,1 [2])
Al_2O_3		0,12		7,06 [1])
Mn_3O_4	0	0,03	—	—
CaO	0,04	0,20	1,43	7,1
MgO	0,05	0,27	2,48	13,4
Droogrest	0,51	3,48	—	—

[1]) Berekend als driewaardig zout.

[2]) Berekend uit de titratie. Voor neutralisatie van het heele filtraat zou 128,0 cc 0,1 N loog noodig zijn. In procenten op droge stof komt dit overeen met 23,1 milligram-aequivalenten.

In de water-extracten kwam slechts een spoor chloor, kalium en natrium voor. De pH-waarde van het 2 L-extract van de oorspronkelijke klei was ongeveer 6,2 en van de geaëreerde klei 3,4.

Het water-extract van de oorspronkelijke klei was zeer arm aan bestanddeelen. Het naar beneden zakkende regenwater had de oorspronkelijke klei blijkbaar al vrijwel uitgeloogd.

Evenals bij de blauwe klei uit de Wieringermeer wordt nà de aëratie in het water-extract niet alleen meer ijzer en sulfaat, maar ook meer aluminium, kalk en magnesium gevonden. Zelfs een beetje mangaan is in oplossing gebracht.

Zoowel in het water-extract van de oorspronkelijke als van de geaëreerde klei is de som van de aequivalenten zuur vrijwel gelijk aan die van de aequivalenten basen. Vrij zwavelzuur komt dus in de water-extracten niet voor.

HOOFDSTUK IV.

KLEI MET GELEN UITSLAG (ZGN. KATTEKLEI).

Bij de aëratie van ijzerbisulfide-houdende klei ontstaat in vele gevallen in meer of mindere mate een gelen uitslag.

Het voorafgaande onderzoek had niets naders omtrent dezen gelen uitslag aan het licht gebracht. Ten einde nu iets meer van den gelen uitslag te weten te komen en zoo mogelijk de samenstelling er van vast te stellen, zijn enkele grondmonsters met zeer veel gelen uitslag onderzocht.

In de nabijheid van de plek, waar in de omgeving van het Stadspark te Groningen het reeds beschreven profiel bemonsterd was, werd een kleilaag met zeer veel gelen uitslag aangetroffen. Op deze plaats kwam het veenbandje op 48 cm onder maaiveld voor en was 6 à 7 cm dik. Onder het veenbandje zat een overgangslaag van klei en veen met een weinig gelen uitslag. Op 73 cm onder maaiveld begon de echte katteklei, vette klei met zeer veel, gele, zeepachtige plekken. Van deze 10 à 12 cm dikke, kleiachtige katteklei-laag is een groote hoeveelheid verzameld. Onder deze laag werd de katteklei meer veenachtig.

Katteklei Groningen. Nadat de verzamelde hoeveelheid katteklei zeer goed gekneed en gemengd was, zoodat van den gelen uitslag niets meer was te zien, zijn er direct verschillende hoeveelheden van afgewogen voor de diverse bepalingen. De rest is in porseleinen schalen op het waterbad gedroogd.

De oorspronkelijke katteklei bevatte totaal 45,2 % vocht en had een pH-waarde van 3,7. Na drogen op het waterbad bleek de zuurgraad nog 3,7 te zijn.

In de eerste plaats is de oorspronkelijke katteklei met sterk zoutzuur gekookt en vervolgens met koningswater. In de verkregen extracten zijn de gehalten aan ijzer en sulfaat bepaald, geheel zooals in Hoofdstuk I beschreven is.

Tabel 13 bevat deze gehalten, in procenten op droge stof uitgedrukt.

TABEL 13.

Analyse-nummer.	Sterk HCl-extract.		Koningswater-extract.		Totaal.		Koningswater-extract. Atoomverhouding	
	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe.	S.
A	6,77	2,48	0,13	0,59	6,90	3,07	1	3,77
B	6,65	2,42	0,12	0,35	6,77	2,77	1	2,43
C	6,77	2,43	0,12	0,12	6,89	2,55	1	0,77
D	6,69	2,46	0,13	0,22	6,82	2,68	1	1,40
Gemiddeld. .	6,72	2,45	0,13	0,32	6,85	2,77	1	2,06

Na het uittrekken van de katteklei met sterk zoutzuur lost er in koningswater nog iets ijzer en sulfaat op. Dit ijzer-gehalte is bij alle vier bepalingen gelijk. Het is dus niet aan te nemen, dat de grond na de behandeling met sterk zoutzuur niet goed uitgewasschen zou zijn en daardoor ijzer in den grond was achtergebleven. Dit ijzer moet evenwel gebonden aan een andere stof voorkomen en in een verbinding, die niet in sterk zoutzuur oplosbaar is. Het sulfaat-gehalte, dat in het koningswater-extract gevonden wordt, varieert nog al, dus ook het gehalte van de zwavel, waarvan dit sulfaat afkomstig moet zijn. Bij de eerste twee analysen is er voldoende zwavel om aan te nemen, dat het ijzer als in sterk zoutzuur onoplosbaar ijzerbisulfide gebonden voorkomt. In deze gevallen is er zelfs nog een surplus van zwavel. Bij de laatste twee analysen is er te weinig zwavel om te kunnen aannemen, dat het ijzer in die gevallen als ijzerbisulfide voorkomt.

In de tweede plaats zijn van de oorspronkelijke katteklei de in water oplosbare bestanddeelen bepaald. De water-extracten zijn op dezelfde wijze gemaakt als bij de blauwe klei is beschreven (blz. 451). De grond is gedurende verschillend langen tijd met het water in aanraking geweest. Zooals VAN BEMMELEN ook heeft opgemerkt, waren de water-extracten volkomen helder en kleurloos. Nà uittrekken met water is de grond achtereenvolgens behandeld met sterk zoutzuur en koningswater.

De analyse-resultaten van de verschillende extracten, die bij de diverse behandelingen van den grond zijn verkregen, zijn in tabel 14 samengevoegd, in procenten op droge stof uitgedrukt.

TABEL 14.

Water-extract, aangezet 26 Juni, afgezogen:	Water-extract.			Sterk HCl-extract.		Koningswater-extract.		Totaal.	
	SO_4.	CaO.	MgO.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.
4 Juli— 7 Juli . .	0,068	0,007	0,013	6,73	2,24	0,13	0,16	6,86	2,47
10 „ —14 „ . . .	0,069	0,012	0,020	6,73	2,31	0,13	0,21	6,86	2,59
19 Sept.—22 Sept. .	0,092	0,025	0,018	6,77	2,37	0,12	0,17	6,89	2,63
Gemiddeld.	0,076	0,015	0,017	6,74	2,31	0,13	0,18	6,87	2,56

In het water-extract was een spoor chloor aanwezig, terwijl ijzer, aluminium en mangaan er niet in aan te toonen waren. Ook van de andere bestanddeelen, sulfaat, kalk en magnesium, kwam maar weinig in het water-extract voor. De katteklei-grond was door het zich naar beneden bewegende bodemwater nagenoeg geheel uitgeloogd. Bij langere aanraking van den grond met water loste er iets meer sulfaat en kalk in het water op (zie ook blz. 481), zooals bij de blauwe klei ook was waargenomen.

In de sterk zoutzuur- en koningswater-extracten werden vrijwel dezelfde waarden voor de ijzer- en sulfaatgehalten gevonden, als in tabel 13 zijn weergegeven.

Gemiddeld loste er in de water-extracten 1,58 milligramaequivalenten sulfaat en 0,536 milligramaequivalenten kalk (CaO) en 0,844 milligramaequivalenten magnesium (MgO) op. De zuuraequivalenten (1,58) overtreffen dus de som van de basenaequivalenten (1,38) een weinig. Het 2 L-waterextract reageerde ook zuur, pH ongeveer 4,6. In het water-extract kwam blijkbaar een weinig vrij zwavelzuur voor. Na uittrekken van den grond met water werd in het sterk zoutzuur-extract nog

CaO . . . . . 0,18 %
MgO . . . . . 1,07 %,

op droge stof berekend, gevonden. Het klei-humus-complex bevat dus nog wel iets kalk en magnesium, dat er door het vrije zwavelzuur aan onttrokken kan worden.

Tenslotte is van de oorspronkelijke katteklei met azijnzuur en verdund zoutzuur het gehalte aan door zuren gemakkelijk aantastbare sulfide bepaald. Nà de sulfide-bepaling is de grond achtereenvolgens met sterk zoutzuur en

koningswater behandeld. In alle verkregen extracten zijn de gehalten aan ijzer en sulfaat bepaald. Tabel 15 bevat de resultaten van deze bepalingen in procenten op droge stof, alsmede de gemiddelden van de tabellen 13 en 14.

TABEL 15.

Sulfide-bepaling.	Water-extract.		Azijnzuur-extract.		Verdund HCl-extract.		Sterk HCl-extract.		Konings-water-extract.		Totaal.	
SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.	Fe_2O_3.	SO_4.
—	0	0,07	—	—	—	—	6,74	2,31	0,13	0,18	6,87	2,56
0,03	—	—	0,23	0,27	—	—	6,54	2,21	0,10	0,31	6,87	2,82
0,03	—	—	—	—	6,56	2,51	0,42	0,01	0,07	0,18	7,05	2,73
—	—	—	—	—	—	—	6,72	2,45	0,13	0,32	6,85	2,77
Gemiddeld									0,11	0,25	6,91	2,72
Op het waterbad gedroogde grond							6,82	2,53	0,13	0,10	6,95	2,63

De katteklei-grond blijkt dus nog een weinig door zuren gemakkelijk aantastbare sulfide te bevatten. De overige verkregen resultaten komen geheel met de gemiddelde van de tabellen 13 en 14 overeen. Nà behandeling met verdund zoutzuur wordt er in het sterk zoutzuur-extract practisch geen sulfaat meer gevonden. We mogen dus wel aannemen, dat er in het verdunde zoutzuur gemiddeld 2,47 % sulfaat oplost, waarvan 0,07 % ook in water oplosbaar is. De 2,4 % sulfaat, die niet in water maar wel in verdund zoutzuur óploste, moet van den gelen uitslag afkomstig zijn. Nà behandeling met verdund zoutzuur lost er in het sterke zoutzuur nog iets ijzer op. Deze hoeveelheid ijzer is vrijwel gelijk aan de hoeveelheid ijzer, die bij de blauwe klei Groningen nà behandeling met verdund zoutzuur in het sterk zoutzuur-extract gevonden wordt (tabel 10; zie ook tabel 25). Opgemerkt zij, dat de blauwe klei Groningen en de katteklei Groningen ongeveer evenveel klei bevatten. De in het sterke zoutzuur-extract, nà behandeling met verdund zoutzuur, gevonden hoeveelheid ijzer is uit het klei-complex afkomstig. Bijna al het ijzer is in verdund zoutzuur oplosbaar. Gemiddeld kunnen we deze hoeveelheid op 6,38 % Fe_2O_3 stellen. Deze hoeveelheid ijzer moet ten deele van den gelen uitslag en ten deele van het klei-complex afkomstig zijn. Maar hoeveel van den gelen uitslag en hoeveel van het klei-complex afkomstig is, is niet precies vast te stellen. Bij benadering is er misschien iets van deze hoeveelheden te zeggen. Nemen we aan, dat bij

de omzetting van het ijzerbisulfide en de vorming van den gelen uitslag geen ijzer aan het klei-complex onttrokken wordt, voor welke praemisse wel eenige grond bestaat (zie blz. 499), dan is de hoeveelheid ijzer van het klei-complex afkomstig gelijk aan de hoeveelheid ijzer, die vóór de omzetting van het ijzerbisulfide in verdund zoutzuur oploste. Nu bevatte de oorspronkelijke blauwe klei Groningen, dus voordat er eenig ijzerbisulfide in omgezet was, gemiddeld 3,05 % Fe_2O_3 oplosbaar in verdund zoutzuur. En daar de blauwe klei Groningen en de katteklei Groningen ongeveer evenveel klei bevatten, mogen we bij benadering wel aannemen, dat de katteklei Groningen vóór de omzetting van het ijzerbisulfide ook ongeveer 3,05 % Fe_2O_3, oplosbaar in verdund zoutzuur, bevat heeft. Van den gelen uitslag zou dus 6,38 — 3,05 = 3,33 % Fe_2O_3 afkomstig zijn. De gele uitslag zou bij benadering dus bestaan uit 3,33 % of 4,16 aeq. Fe_2O_3 en 2,40 % of 5.0 aeq.SO_4. Op 1 aequivalent ijzer (Fe_2O_3) zou dus 1,2 aequivalenten sulfaat (SO_3) voorkomen, terwijl VAN BEMMELEN voor de samenstelling van den gelen uitslag bij benadering aannam 1 aequivalent ijzer tegen 1,28 à 1,32 aequivalenten sulfaat.

Katteklei Wieringermeer. Aangezien de katteklei-grond uit de omgeving van het Stadspark te Groningen reeds jaren geleden gevormd moet zijn en derhalve door het naar beneden sijpelende regenwater nagenoeg geheel was uitgeloogd, is ook een versch gevormde katteklei-grond uit de Wieringermeer onderzocht. Op kavel D 58 is met een schop van een greppelkant een groote hoeveelheid gele uitslag afgeschrapt. Nadat de verkregen massa goed gekneed en gemengd was, zijn er dadelijk verschillende hoeveelheden van afgewogen voor de diverse bepalingen. De rest is op een waterbad gedroogd. Bij het kneden werden enkele stukjes schelp aangetroffen, die reeds dusdanig vergaan waren, dat ze tusschen de vingers gemakkelijk fijn te wrijven waren. Ook werden hier en daar vermoedelijk NaCl-kristalletjes waargenomen. De oorspronkelijke massa had een totaal vochtgehalte van 35,34 %, terwijl de pH-waarde er van 2,8 bedroeg.

In de eerste plaats zijn de in water oplosbare bestanddeelen bepaald. Ongeveer 33 g van de oorspronkelijke massa zijn met 500 cc uitgekookt, gedestilleerd water gedurende verschillend langen tijd onder herhaald schudden in aanraking gelaten. Daarna is de vloeistof door een Büchner trechter afgezogen, de massa op het filter met gedestilleerd water goed uitgewasschen en het filtraat tot 2 liter aangevuld. In de glasheldere filtraten werden de volgende bestanddeelen, uitgedrukt in procenten op droge stof en in milligramaequivalenten, gevonden.

TABEL 16.

	Water-extract, aangezet 22 November 1933, afgezogen:			
	4 December 1933.		3 Januari 1934.	
	%	Milligram-aequivalenten.	%	Milligram-aequivalenten.
Cl	0,52	—	0,52	—
SO_3	7,63	190,8	8,42	210,5
Fe_2O_3	0	0	0	0
Al_2O_3	0,79	46,6 [1])	0,81	47,8 [1])
CaO	3,04	108,6	3,64	130,0
MgO	0,71	35,2	0,73	36,2
Droogrest . . .	15,06	—	16,40	—

[1]) Berekend als driewaardig zout. Berekend uit de titratie met 0,1 N loog vindt men resp. 40,7 en 43,5 milligramaequivalenten.

In de water-extracten werd geen ijzer gevonden, maar daarentegen wel aluminium. Dit is een merkwaardig feit, waarop in het volgende hoofdstuk teruggekomen wordt. Neemt men aan, dat al het chloor in de water-extracten aan natrium gebonden is, dan is de som van de aequivalenten basen vrijwel gelijk aan de aequivalenten zuur. Vrij zwavelzuur is dus blijkbaar niet in de water-extracten aanwezig. De zuurgraad (pH) van het eerste water-extract, afgezogen op 4 December, bedroeg 3,6. De zuurheid van dit extract moet dus aan het er in aanwezige zure aluminiumsulfaat worden toegeschreven. Bij langer in aanraking laten van het water met den grond wordt in het water-extract vrij wat meer sulfaat en kalk gevonden en iets meer aluminium en magnesium. Vermoedelijk heeft het in het water onoplosbare zure sulfaat op de in den grond voorkomende schelprestjes ingewerkt onder vorming van calciumsulfaat (zie ook blz. 481). Nà behandeling van den op het filter achtergebleven en uitgewasschen grond met verdund zoutzuur werd, in het zoutzuur-extract van den grond, die langer met water behandeld was, minder sulfaat en kalk gevonden dan in het zoutzuur-extract van den korter met water behandelden grond. De hoeveelheid kalk en sulfaat, die minder gevonden werd, werd in het water-extract van den eerstgenoemden grond meer gevonden dan in dat van den laatstgenoemden grond.

De met water geëxtraheerde en uitgewasschen gronden zijn achtereenvolgens met verdund zoutzuur, sterk zoutzuur en koningswater behandeld. De daarbij verkregen extracten zijn geanalyseerd, waarbij de volgende resultaten, uitgedrukt in procenten op droge stof, werden gevonden (tabel 17).

TABEL 17.

	Opgelost door achtereenvolgende behandeling met			
	Water.	Verdund zoutzuur.	Sterk zoutzuur.	Koningswater.
SO_4	9,15	13,12	0	0,24
Fe_2O_3	0	12,76	0,18	0,04
Al_2O_3	0,79	2,88	0,84	—
CaO	3,04	1,78	—	—
MgO	0,71	0,62	—	—

Bij de achtereenvolgende behandeling met verdund zoutzuur, sterk zoutzuur en koningswater van de op het waterbad gedroogde katteklei werden in de diverse extracten dezelfde analyse-resultaten gevonden.

Nà het koken met koningswater bleek er nog een residu achter te blijven ten bedrage van 45,65 % van de hoeveelheid stof, waarvan was uitgegaan. De afgeschrapte gele uitslag bevatte nog ongeveer 14 % zand en verder klei, maar deze bestanddeelen waren innig met den gelen uitslag vermengd.

De afgeschrapte massa bevatte zoo goed als geen FeS_2 meer. Alle oorspronkelijk aanwezig geweest zijnde FeS_2 was praktisch geoxydeerd. Dit wijst er op, dat bij goede toetreding van de lucht het ijzerbisulfide zeer spoedig wordt omgezet. Nog slechts een weinig ($\pm$ 0,05 %) niet gebonden zwavel was onaangetast gebleven. In het sterk zoutzuur-extract werd geen sulfaat gevonden en slechts een weinig ijzer. De gele uitslag, waarvan VAN BEMMELEN aannam, dat niets in water oploste, was dus blijkbaar geheel in verdund zoutzuur oplosbaar. De kalk en magnesia, die, nà extraheeren van den grond met water, in het verdund zoutzuur-extract werden gevonden, zijn zeer waarschijnlijk van de klei afkomstig (zie blz. 481), de kalk misschien ook nog voor een deel van schelpresten. Nemen we aan, dat al het ijzer, dat in het verdund zoutzuur-extract werd gevonden, van den gelen uitslag afkomstig is en in het geheel geen ijzer van de klei, die met den gelen uitslag innig was vermengd, dan zou in den gelen uitslag naast 13,12 % of 27,3 aeq.SO_4 12,76 % of 15,98 aeq. Fe_2O_3 voorkomen of op 1 aequivalent Fe_2O_3 1,71 aequivalenten sulfaat.

Is bovendien, zooals VAN BEMMELEN aanneemt, ook nog eenig aluminium als basisch aluminiumsulfaat bij den gelen uitslag aanwezig, dan wordt de verhouding van het ijzer tot het sulfaat iets kleiner. Moet daarentegen aangenomen worden, dat van het in verdund zoutzuur oplosbare ijzer nog een weinig uit het klei-complex afkomstig is, dan is de verhouding van het ijzer tot het sulfaat iets grooter.

Aangezien de onderzochte gele uitslag nog ongeveer de helft aan klei en zand bijgemengd had, is getracht de gele uitslag zuiverder te krijgen. Eén van de hoeveelheden van de oorspronkelijke katteklei, die, voor het verkrijgen van een water-extract, was aangezet, is in een scheidtrechter gebracht, teneinde de zwaardere, snel bezinkende bestanddeelen van de in het water zwevende katteklei-deeltjes te scheiden. De waterige suspensie werd in de scheidtrechter opgeschud en nà het bezinken van de zwaardere deeltjes werden deze verwijderd. Deze manipulatie is enkele malen herhaald. De achterblijvende suspensie is gefiltreerd, waarna het op het filter achterblijvende residu met koud gedestilleerd water eenige malen is uitgewasschen. Dit uitwasschen wilden we voortzetten, totdat in het waschwater geen sulfaat meer was aan te toonen. Het waschwater bleef echter steeds sulfaat bevatten en een afname van het sulfaat in het waschwater, bij voortgezet uitwasschen, was niet waar te nemen. Het uitwasschen is daarom maar stopgezet, waarna het residu op het filter bij 105° C is gedroogd. Van deze gedroogde substantie is 2 g met warm 10 % zoutzuur geëxtraheerd. Niet alles bleek in het verdunde zoutzuur op te lossen; er bleef nog 1,09 g of 54,5 % onopgelost achter. De gele uitslag was dus niet zuiverder geworden. In plaats van het zand was thans vermoedelijk meer klei bijgemengd. In het zoutzuur-extract, dus nà extraheeren van den gelen uitslag met water werd gevonden, op droge stof berekend:

Fe_2O_3	18,45 %	of	23,1 aeq.
Al_2O_3	2,17 %	„	4,25 aeq.
SO_4	15,69 %	„	32,7 aeq.

Op 1 aeq. ijzer (Fe_2O_3) komt dus 1,43 aeq. sulfaat voor. De verhouding ijzer tot sulfaat in den gelen uitslag is dus kleiner geworden. In hoever echter de grootere hoeveelheid bijgemengde klei meer ijzer aan het zoutzuur-extract heeft afgestaan, waardoor de verhouding ijzer tot sulfaat kleiner is geworden, is niet na te gaan.

Zooals reeds is gezegd, kon bij het uitwasschen van de katteklei met gedestilleerd water in het waschwater geen afname van het sulfaat waargenomen worden. Daarom is later nog eens 10 gram van de op het waterbad gedroogde katteklei met gedestilleerd water behandeld. Nadat genoemde hoeveelheid in een bekerglas gedurende een paar weken met gedestilleerd water in aanraking was gelaten, onder herhaald omschudden van het bekerglas, is de vloeistof door een hard filter Schl. & Sch. N°. 602 afgefiltreerd en de katteklei op het filter gebracht en verder met gedestilleerd water uitgewasschen. Het filtraat werd in literkolven opgevangen. Af en toe werd een beetje van het filtraat in een reageerbuisje opgevangen en werd hierin op sulfaat gereageerd. (Deze beetjes zijn apart bewaard). Het uitwasschen is voortgezet, totdat in het fil-

traat absoluut geen sulfaat meer aangetoond kon worden. Dit was het geval, nadat ruim 3½ liter filtraat was opgevangen. Het uitwasschen is toen nog voortgezet, totdat ook de 4de liter vol was. Het residu op het filter is daarna met 10 % zoutzuur gekookt en het zoutzuur-extract afgefiltreerd. In alle vier liters van het water-extract en in het zoutzuur-extract zijn de gehalten aan sulfaat, ijzer, aluminium, kalk en magnesia bepaald. Tabel 18 bevat de resultaten van deze bepalingen.

TABEL 18.

	Opgelost in procenten op droge stof in:										
	Water									Verdund zoutzuur.	Totaal kolom 10 + 11.
	1ste liter		2de liter		3de liter		4de liter		Totaal %.		
	%	aeq.	%	aeq.	%	aeq.	%	aeq.			
pH	4,2	—	6,0	—	5,5	—	6,2	—	—	—	—
SO_4	10,21	21,25	1,66	3,46	0,52	1,08	0,21	0,44	0,06*) +12,60	9,62	22,28
Fe_2O_3	spoor	—	spoor	—	spoor	—	spoor	—	±0,1	12,75	12,75
Al_2O_3	0,78	4,6	spoor	—	0	—	0	—	0,78	2,95	3,73
CaO	3,79	13,5	0,84	3,0	0,21	0,75	0	—	4,84	0	4,84
MgO	0,70	3,5	0	—	0	—	0,01	—	0,71	0,65	1,36

*) Deze hoeveelheid is afkomstig van de kleine hoeveelheden filtraat, die opgevangen zijn, om daarin op sulfaat te reageeren.

In alle vier liters van het water-extract werd een spoor ijzer gevonden. Alleen in de eerste liter van het water-extract kwam aluminium voor. De in deze liter gevonden hoeveelheid aluminium was gelijk aan de hoeveelheid aluminium, die in het water-extract van de oorspronkelijke katteklei was gevonden (zie tabel 17). Voortgezet uitwasschen van den katteklei-grond bracht dus geen aluminium meer in oplossing. Hetzelfde geldt voor het magnesium. In de eerste liter werd dezelfde hoeveelheid magnesium gevonden als in het water-extract van de oorspronkelijke katteklei, terwijl voortgezet uitwasschen van den katteklei-grond geen magnesium verder in oplossing bracht. Alleen in de vierde liter kon toch duidelijk een weinig magnesium aangetoond worden.

In alle vier liters van het water-extract werd sulfaat gevonden. In de eerste liter was verreweg de grootste hoeveelheid aanwezig, maar in de volgende liters kwam toch ook nog, hoewel in afnemende hoeveelheden, duidelijk sulfaat voor. De grootste hoeveelheid kalk werd in de eerste liter gevonden, maar de

tweede en derde liter bevatte toch ook nog een weinig kalk. In de vierde liter kon geen kalk meer aangetoond worden.

In het verdunde zoutzuur-extract van den uitgewasschen katteklei-grond kwam geen kalk meer voor, terwijl in dit extract vrijwel dezelfde hoeveelheden ijzer, aluminium en magnesium gevonden werden, als in het verdunde zoutzuur-extract van den oorspronkelijken katteklei-grond (zie tabel 17). De hoeveelheid sulfaat, die, in het verdunde zoutzuur-extract van den uitgewasschen katteklei-grond, minder werd gevonden dan in hetzelfde extract van den oorspronkelijken katteklei-grond, werd in het water-extract van den eerstgenoemden katteklei-grond meer gevonden dan in het water-extract van den laatstgenoemden. Door voortgezet uitwasschen van den katteklei-grond is dus sulfaat tot een zekere grens aan de katteklei onttrokken en bovendien alle kalk, die aan den katteklei-grond onttrokken kon worden. Dit verschijnsel moet óf gezocht worden in de moeilijke oplosbaarheid van gips ($CaSO_4$) in water — (in de eerste liter van het water-extract kwam echter 0,88 g $CaSO_4$ voor, terwijl in één liter water bij 18° C. ongeveer 2,0 g $CaSO_4$ kan oplossen. De oplosbaarheidsgrens van het gips was dus nog lang niet bereikt) —; óf men moet aannemen, dat het basische ferrisulfaat (de gele uitslag) nog tot een zekere grens zwavelzuur afsplitst, dat aan de nog met den gelen uitslag vermengde klei, indien mogelijk, basen onttrekt en zich daarmede verbindt. Voor deze aanname bestaat wel eenige grond, omdat in de water-extracten van de laatste drie liters het aequivalent zuur wel een ietsje grooter is dan de som van de aequivalenten basen. In bovengenoemd geval zou de aan de klei onttrokken basen dan alleen kalk zijn. Gemakkelijk aantastbare magnesium was blijkbaar in de klei niet meer aanwezig. Het is wel opmerkelijk, dat in den vierden liter van het water-extract, waarin geen kalk meer aanwezig was, duidelijk magnesium aangetoond kon worden, terwijl dit in de tweede en derde liter absoluut niet voorkwam. Het is dus mogelijk, dat het afgesplitste zwavelzuur, nadat het alle kalk aan de klei onttrokken had, een weinig van de moeilijker aantastbare magnesium uit de klei in oplossing heeft gebracht. Kalk schijnt het gemakkelijkst door het gevormde of afgesplitste zwavelzuur aan de klei onttrokken te worden. VAN BEMMELEN vond bij den gelen uitslag dan ook steeds gips-kristalletjes. Nemen we aan, dat de in het verdunde zoutzuur-extract gevonden gehalten aan ijzer en sulfaat van den gelen uitslag afkomstig zijn, dan bevat de gele uitslag, nà zoolang uitwasschen met gedestilleerd water, totdat hij aan het water geen sulfaat meer afgeeft, naast 12,75 % Fe_2O_3 nog 9,62 % SO_4 of op 1 aequivalent Fe_2O_3 1,25 aequivalenten sulfaat.

Tenslotte is nog getracht om een kleine hoeveelheid gele uitslag zoo zuiver mogelijk te krijgen door van een ingedroogden katteklei-grond uit de omgeving van het Stadspark te Groningen, die zeer rijk aan gelen uitslag was,

de gele uitslag uit de holten uit te peuteren, zooals VAN BEMMELEN dat ook gedaan had. De aldus verkregen gele massa is bij 105° C. gedroogd en gewogen. Daarna is zij met gedestilleerd water geëxtraheerd en vervolgens met warm verdund zoutzuur. Nà behandeling met verdund zoutzuur en uitwasschen met water bleek er nog 20,4 % van de hoeveelheid, waarvan uitgegaan was, achter te blijven. Dit residu bestond uit klei met een beetje organische stof en misschien een beetje fijn zand. Geheel zuiver was de gele uitslag op deze wijze dus ook niet te krijgen; nog 1/5 aan onzuiverheden waren bijgemengd. Bovendien is van dezen katteklei-grond, ook de grond, nadat hij zoo goed mogelijk van gelen uitslag was bevrijd, nader onderzocht en achtereenvolgens geëxtraheerd met water en verdund zoutzuur.

Tabel 19 bevat de analyse-resultaten, uitgedrukt in procenten op droge stof, van de water- en zoutzuur-extracten.

TABEL 19.

Achtereenvolgens opgelost in:		Gele uitslag met ongeveer $^1/_5$ klei nog vermengd.	Klei zoo goed mogelijk van den gelen uitslag bevrijd.
Water	SO_3	0,18	0,15
	CaO	0,05	0,03
	MgO	0,03	0,02
	Fe_2O_3	afw.	afw.
	Al_2O_3	afw.	afw.
10-proc. zoutzuur	SO_3	22,53	0,21
	CaO	0,34	0,14
	MgO	0,42	0,63
	Fe_2O_3	35,05	1,67
	Al_2O_3	1,86	4,01

In het water-extract, zoowel van den gelen uitslag als van de klei, die zoo goed mogelijk van den gelen uitslag was bevrijd, was geen spoor ijzer of aluminium aan te toonen. Zoowel de gele uitslag als de omringende klei waren door het regenwater geheel uitgeloogd. Slechts een zeer geringe hoeveelheid calcium- en magnesiumsulfaat werd in het water-extract gevonden.

Het zoutzuur-extract van de klei, die zoo goed mogelijk van den gelen uitslag was bevrijd, bevat 1,67 % Fe_2O_3 en 4,0 % Al_2O_3 op droge stof berekend. Vergelijken we deze bedragen met de in 10-proc. zoutzuur oplosbare ijzer- en aluminium-gehalten van de ongeveer even zware, blauwe, ijzerbisulfide-houdende klei Groningen, welke resp. 3,05 % en 4,85 % bedragen, dan

moet er bij de omzetting van het ijzerbisulfide en de vorming van den gelen uitslag wel wat aluminium aan het klei-complex onttrokken zijn. Ook zou men kunnen meenen, dat bij dit proces ijzer aan het klei-complex onttrokken is. Waarschijnlijk is het juister om aan te nemen, dat dit ijzer reeds bij de vorming van het ijzerbisulfide aan de klei onttrokken was. De, zoo goed mogelijk van gelen uitslag bevrijde klei, die verzameld is, was afkomstig uit de omgeving van die plaatsen, waar zich eertijds ijzerbisulfide had gevormd.

Het zoutzuur-extract van den gelen uitslag bevat 22,53 % SO_3 en 35,05 % Fe_2O_3. Was al dit sulfaat en al dit ijzer van den gelen uitslag afkomstig, dan zou in den gelen uitslag naast 56,3 aequivalenten SO_3 43,8 aequivalenten Fe_2O_3 voorkomen of 1 aequivalent Fe_2O_3 op 1,29 aequivalenten SO_3. Vermoedelijk is echter nog een gedeelte van de in het zoutzuur-extract gevonden gehalten aan kalk en magnesia aan sulfaat gebonden, terwijl ook nog een gedeelte van het in het zoutzuur-extract voorkomende aluminium, als basisch aluminium-sulfaat bij den gelen uitslag aanwezig is. In dit geval wordt de verhouding van de aequivalenten ijzer tot sulfaat in den gelen uitslag kleiner.

HOOFDSTUK V.

DE VERKREGEN RESULTATEN IN HUN ONDERLING VERBAND BESCHOUWD.

Zooals VAN BEMMELEN reeds uiteengezet heeft, heeft er in klei, die sulfaten bevat, op die plaatsen waar de lucht niet kan toetreden, dus op zekere diepte beneden het maaiveld, onder den invloed van rottende plantaardige of dierlijke stoffen, een reductie van de sulfaten plaats. Deze reductie wordt volgens BEYERINCK door bacteriën veroorzaakt. De bacteriën dragen de zuurstof van het sulfaat op de organische stoffen over, waardoor koolzuur gevormd wordt. Bovendien ontstaat zwavelwaterstof, dat met het in den grond voorkomende ijzer in eerste instantie zwavelijzer (FeS) vormt. Maar bovendien kan zich ook een in sterk zoutzuur onoplosbare zwavelijzerverbinding van de chemische samenstelling FeS_2 vormen. Deze verbinding komt in den grond als zwarte bolletjes, meestal in de plantencellen en ook wel in de schalen van diatomeën opgehoopt, voor. VAN BEMMELEN meent, dat, ofschoon meestal ronde bolletjes worden waargenomen, dit ijzerbisulfide in kristallijnen vorm aanwezig is en spreekt dan ook steeds van pyriet. Veel grond voor deze opvatting had VAN BEMMELEN niet, alleen dezen, dat hij meende naast de ronde bolletjes somtijds kuben of pentagoondodecaëders duidelijk te kunnen onderscheiden. In samenwerking met Dr. P. TERPSTRA is ons evenwel uit een röntgendiagram gebleken, dat de zwarte bolletjes inderdaad uit pyriet, dus kristallijn FeS_2, bestaan, maar hiervoor zal elders iets medegedeeld worden. De zwavel, voor de vorming van het ijzerbisulfide noodig, is dus afkomstig uit de sulfaten van het

zeewater. Maar waar komt nu het ijzer, voor de vorming van dit ijzerbisulfide noodig, vandaan? VAN BEMMELEN heeft de herkomst van dit ijzer niet geheel kunnen opgeven. Uit de analyse-resultaten van diverse kleigronden was hem gebleken, dat in kleigronden een verhouding bestaat tusschen de hoeveelheid klei en de hoeveelheid ijzeroxyde en dat, hoe meer klei de grond bevat, des te meer ijzeroxyde er in voorkomt. Die verhouding heeft VAN BEMMELEN voor zware kleigronden vastgesteld (blz. 434). Het ijzergehalte in de door hem onderzochte zure klei heeft VAN BEMMELEN nu vergeleken met het ijzergehalte in niet zure kleigronden, die even zwaar waren. Hierbij is hem gebleken, dat er ijzeroxyde in de zure lagen was opgehoopt geworden. In het bovenste gedeelte der zure laag was de hoeveelheid ijzeroxyde weinig grooter dan de normale; maar dieper, waar de zuurheid toenam, klom zij tot zelfs tweemaal de oorspronkelijke hoeveelheid. Er was dus ijzer in de diepere lagen opgehoopt, maar deze verrijking van het ijzergehalte had niet op kosten van de bovenste laag plaats gehad, aangezien in deze lagen weinig minder ijzeroxyde dan normaal voorkwam. VAN BEMMELEN meent, dat de meerdere hoeveelheid ijzeroxyde uit het brakke water, dat den bodem bespoeld heeft, moet zijn opgenomen.

Teneinde na te gaan of er inderdaad ijzer in de door mij onderzochte ijzerbisulfide-houdende kleigronden was opgehoopt, heb ik het ijzergehalte van de blauwe klei Wieringermeer en Groningen vergeleken met de ijzergehalten van enkele andere zeekleigronden, nl. versch zeeslik, en grond uit een zeer jongen en een zeer ouden zeekleipolder. Deze gronden bevatten geen ijzerbisulfide.

In de volgende tabel 20 is de mechanische samenstelling van deze gronden opgenomen.

TABEL 20.

N°. B.	Herkomst.	Diepte in cm.	De droge stof bevat in procenten:				
			$CaCO_3$.	Humus (elem. an.)	Klei.	Zand.	NaCl.
6248	Slik, kwelder vóór den Carel Coenraad-polder	0–5	10,6	5,6	54,4	26,1	3,3
3568	Carel Coenraad-polder	0–7	8,7	5,5	56,4	29,4	0
5593	Het Oud-land	65–73	3,6	2,6	65,6	28,2	0
5588	Idem	7–15	0	3,8	70,1	26,1	0
	Blauwe klei:						
	Wieringermeer	50–70	0	2,7	68,3	27,5	1,5
	Groningen	110–139	0	2,8	60,4	36,8	0

Het kleigehalte van de blauwe klei Wieringermeer en Groningen en dat van de vier andere zeekleigronden was dus ongeveer gelijk.

Bepaald is nu het ijzer- en aluminium-gehalte, dat bij koken van deze gronden gedurende ongeveer 3 uur met 10 proc. zoutzuur aan een terugvloeikoeler in oplossing ging.

Tabel 21 bevat deze gehalten uitgedrukt in procenten op droge stof.

TABEL 21.

N°. B.	Opgelost in 10 % HCl.				Fe_2O_3 van FeS_2.
	In procenten op droge stof.			In procenten op klei Fe_2O_3.	
	Fe_2O_3.	Al_2O_3.	P_2O_5.		
6248	4,31	4,09	n.b.	7,92	—
3568	4,71	4,02	0,23	8,35	—
5593	5,73	5,52	0,13	8,73	—
5588	5,89	5,52	0,15	8,40	—
Oorspronkelijke blauwe klei:					
Wieringermeer	3,51	5,66	0,08	—	1,39
Groningen	3,17	4,85	0,09	—	2,58

Uit de cijfers van deze tabel blijkt, dat bij de oorspronkelijke blauwe klei Wieringermeer en Groningen de som van de ijzer-gehalten oplosbaar in 10 proc. zoutzuur en afkomstig van het in deze gronden voorkomende ijzerbisulfide vrijwel gelijk is aan de ijzer-gehalten van ongeveer even zware, andere zeekleigronden, waarin geen vorming van ijzerbisulfide had plaats gehad. In de door mij onderzochte ijzerbisulfide-houdende kleigronden heeft geen ophooping van ijzer plaats gehad. Er is dus geen ijzer aangevoerd. Het ijzer, dat door de vorming van het ijzerbisulfide noodig is geweest, is aan het klei-complex onttrokken geworden.

Zoodra nu de ijzerbisulfide-houdende grond aan de lucht wordt blootgesteld, heeft er een ontleding en omzetting van het ijzerbisulfide plaats. Volgens onderzoekingen van de microbiologische afdeeling te Medemblik (leider Ir. G. W. HARMSEN), die elders gepubliceerd zullen worden, spelen de bacteriën bij deze ontleding een voorname rol. Het in den grond aanwezige FeS_2 valt uiteen in FeS en S of Fe en S, waarna oxydatie van deze bestanddeelen door de zuurstof uit de lucht plaats vindt. Vermoedelijk heeft er geen ontleding van het FeS_2 in Fe en S plaats. Was dit wel het geval, dan

zouden we in de geaëreerde blauwe klei toch zeker meer vrije zwavel hebben moeten vinden, ook al wordt de vrije zwavel snel geoxydeerd. Dat er bij de ontleding van het ijzerbisulfide wel vrije zwavel (S) gevormd wordt, blijkt duidelijk uit het onderzoek van de blauwe klei Groningen. Na aëratie van deze klei op de glasplaat was het gehalte aan vrije zwavel toegenomen met 0,26 % (blz. 467). Bij voldoende toetreding van de lucht verloopt in vochtigen toestand de omzetting van het ijzerbisulfide vrij snel, zooals uit het onderzoek van de versch gevormde katteklei Wieringermeer blijkt (blz. 478). Uit het onderzoek van de blauwe klei Wieringermeer en Groningen, blijkt bovendien, dat het ijzerbisulfide, dat in deze gronden voorkomt, niet even snel omgezet wordt. Bij de blauwe klei Groningen, die veel meer ijzerbisulfide bevatte dan de blauwe klei Wieringermeer, was, nà blootstelling gedurende drie maanden aan de lucht, ongeveer twee derde van het ijzerbisulfide omgezet en bij de blauwe klei Wieringermeer nog niet de helft.

De oorspronkelijke, blauwe klei Wieringermeer bevatte, nà uittrekken met water, nog 0,26 % CaO en 1,50 % MgO, berekend op droge stof, oplosbaar in 10 proc. zoutzuur. Deze kalk en magnesia mogen we aannemen, dat uit het klei-humus-complex afkomstig is. Het zijn dezelfde hoeveelheden kalk en magnesia, die VAN BEMMELEN in slib uit het IJ en uit de Zuiderzee afkomstig, uit het silicaat en humaat in sterk zoutzuur oplosbaar, gevonden heeft (blz. 432). Aangezien de blauwe klei steeds met zeewater gedrenkt is geweest, moet het klei-humus-complex behalve bovengenoemde hoeveelheden kalk en magnesia ook nog vrij wat natron en vermoedelijk iets kali bevatten. Nemen we eens aan, dat al de zwavel van het in den oorspronkelijken grond aanwezige ijzerbisulfide en de niet gebonden zwavel in sulfaat werd omgezet, dan zou er hoogstens 4,33 % SO_4 d. i. ongeveer 90 mg aequivalenten gevormd kunnen worden (blz. 463). In het klei-humus-complex zijn nog aanwezig 0,26 % of ongeveer 10 mg aequivalenten kalk en 1,50 % of ongeveer 75 mg aequivalenten magnesia benevens nog vrij wat natron en iets kali. Er zouden dus voldoende basen in den grond aanwezig zijn om al het bovenstaande sulfaat te binden, wanneer dit sulfaat homogeen in den grond verspreid voorkwam. Nu komt het ijzerbisulfide in den grond niet homogeen verdeeld, maar hier en daar opgehoopt, voor. Bij de omzetting van het ijzerbisulfide zullen de bij deze omzetting gevormde bestanddeelen, hetzij zuur ijzersulfaat of vrij zwavelzuur, op het omringende klei-humus-complex inwerken en misschien niet voldoende basen vinden om het gevormde zuur te binden. In dit geval zullen de genoemde verbindingen op andere bestanddeelen van het klei-complex o.a. het aluminium en, zooals bij de blauwe klei Groningen, het mangaan, inwerken.

Bij de oorspronkelijke blauwe klei Wieringermeer was bij de aëratie op de glasplaat zoóveel ijzerbisulfide omgezet, dat 0,54 % Fe_2O_3 in water en

zoutzuur oplosbaar was geworden (blz. 465). Van die 0,54 % Fe_2O_3 was evenwel slechts 0,09 % als ijzerzout in water oplosbaar. Verder was er bij de omzetting 1,31 % sulfaat gevormd, waarvan 0,61 % in water oplosbaar was en 0,70 % niet in water, maar wel in zoutzuur. Voor het in water oplosbare sulfaat was aan de in het klei-humus-complex nog aanwezige 0,26 % CaO en 1,50 % MgO resp. 0,09 % CaO en 0,13 % MgO onttrokken. Bovendien had dit sulfaat, zooals uit tabel 11 blijkt, een weinig natron en misschien iets kali uit het klei-humus-complex in oplossing gebracht, terwijl het tevens iets aluminium aan het klei-complex onttrokken en in water oplosbaar sulfaat had overgevoerd. In tegenstelling met de meening van VAN BEMMELEN wordt er bij de omzetting van het ijzerbisulfide wel degelijk basen aan het klei-humus-complex onttrokken.

De oorspronkelijke, blauwe klei Groningen bevatte, nà uittrekken met water, nog 0,27 % CaO en 0,33 % MgO oplosbaar in verdund zoutzuur, dus uit het klei-humus-complex afkomstig, d. i. resp. ongeveer 10 mg aeq. CaO en 16 à 17 mg aeq. MgO. Werd al de zwavel van het in den oorspronkelijken grond aanwezige ijzerbisulfide in sulfaat omgezet, dan zou er hoogsten 6,55 % SO_4 (blz. 467) of ongeveer 136 mg aeq. gevormd kunnen worden. De aanwezige basen zouden dus slechts een klein gedeelte, ongeveer $^1/_5$, van dit SO_4 kunnen binden. Nà de aëratie van de oorspronkelijke blauwe klei Groningen op de glasplaat wordt dan ook in het water-extract van die klei 0,55 % Fe_2O_3 meer gevonden dan in het water-extract van de oorspronkelijke klei. Bovendien bevat het water-extract van de geaëreerde klei 0,12 % Al_2O_3 en een weinig mangaan, terwijl deze bestanddeelen in het water-extract van de oorspronkelijke klei niet voorkomen. Aan de 0,27 % CaO en 0,33 % MgO, die in het klei-humus-complex van de oorspronkelijke klei aanwezig waren, worden bij de aëratie 0,16 % CaO en 0,22 % MgO onttrokken en in water oplosbare zouten omgezet. Het bij de aëratie omgezette ijzerbisulfide leverde 1,47 % Fe_2O_3, waarvan 0,55 % in het water-extract gevonden werd en 0,92 % alleen in zuur oplosbaar was. Tevens werd bij deze omzetting 3,08 % SO_4 gevormd, waarvan 1,81 % in water en 1,27 % niet in water, maar wel in zuur, oploste.

Tijdens de aëratie van de oorspronkelijke blauwe klei Groningen op de glasplaat ontstonden nà verloop van tijd boven op de klei strepen van bruin ijzeroxyde. Blijkbaar werkte het bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde zure ijzersulfaat op het klei-complex in onder afscheiding van ijzeroxyde. Dat een dergelijk proces kan plaats vinden werd toevallig waargenomen en wordt door het volgende geval duidelijk gedemonstreerd.

Toen in Mei 1933 van de oorspronkelijke blauwe klei Groningen, nà

menging en kneden van den grond, de hoeveelheden voor de verschillende proeven werden afgewogen, is ook een zekere hoeveelheid (± 30 g) in hooge Philips bekerglazen van 750 cc afgewogen, waarna ongeveer 300 cc uitgekookt, gedestilleerd water aan den grond werd toegevoegd, zoodat deze heelemaal flink onder water stond. Eén van deze bekerglazen is, met een horlogeglas bedekt, blijven staan, zonder dat de inhoud van het bekerglas ook maar eenigszins geschud was, tot einde Januari 1934. De grond in het bekerglas was onder water geheel uit elkaar gezakt, terwijl zich boven op de klei langzamerhand een laag van bruin ijzeroxyde had gevormd. Het water boven den grond was gedurende dien tijd volkomen helder gebleven. Einde Januari 1934, dus nà 9 maanden staan, is de vloeistof in het bekerglas over een Büchner trechter afgezogen, de grond op het filter gebracht en met gedestilleerd water goed uitgewasschen. Het verkregen filtraat is geanalyseerd, terwijl de achtergebleven grond achtereenvolgens met sterk zoutzuur en koningswater is gekookt op de reeds vroeger beschreven wijze. In het zoutzuur- en koningswater-extract zijn de gehalten aan ijzer en sulfaat bepaald.

Tabel 22 bevat de analyse-resultaten van de verschillende extracten.

TABEL 22.

	Per 100 g droge stof achtereenvolgens opgelost in:				Totaal.
	Water.		Sterk zoutzuur.	Koningswater.	
	g.	mg aeq.			
SO_4	2,57	53,5	0,21	4,11	6,89
Fe_2O_3	0,08	3,0	4,39	1,49	5,96
Al_2O_3	0,35	20,6	—	—	—
Mn_3O_4	0,01	—	—	—	—
CaO	0,31	11,1	—	—	—
MgO	0,43	21,3	—	—	—

In het koningswater-extract werd dus nog 1,49 % Fe_2O_3 en 4,11 % SO_4, op droge stof berekend, gevonden, overeenkomende met 1,04 % Fe en 1,37 S of 2,24 % FeS_2 en 0,17 % S. Aangezien in de oorspronkelijke blauwe klei 3,95 % FeS_2 en 0,07 % S voorkwam, blijkt er dus onder water in die 9 maanden toch vrij wat ijzerbisulfide te zijn omgezet, ofschoon niet zooveel als in de drie maanden op de glasplaat. Hoewel het bekerglas met een horlogeglas was afgedekt en het bekerglas met zijn inhoud volstrekt niet was omgeschud, was er blijkbaar in het water toch voldoende zuurstof aan-

wezig of kon er voldoende zuurstof in opgenomen worden, om bijna de helft van het ijzerbisulfide in, in water oplosbare, sulfaten te doen omzetten. De bij de ontleding van het ijzerbisulfide gevormde zwavel was eveneens nagenoeg geheel geoxydeerd.

In het volgende staatje zijn ter vergelijking de analyse-resultaten van de water-extracten van de klei op de glasplaat geaëreerd en van de klei in het bekerglas omgezet, opgenomen.

	In procenten op droge stof:					
	SO_3.	Fe_2O_3.	Al_2O_3.	Mn_3O_4.	CaO.	MgO.
Op glasplaat geaëreerde klei	1,71	0,56	0,12	0,03	0,20	0,27
In bekerglas omgezette klei	2,14	0,08	0,35	0,01	0,31	0,43

Ofschoon er van de klei in het bekerglas minder ijzerbisulfide is omgezet dan van de klei op de glasplaat geaëreerd, wordt er bij eerstgenoemde klei toch meer sulfaat in het water-extract gevonden dan bij laatstgenoemde klei. Bijna vrijwel al het bij de omzetting in het bekerglas gevormde sulfaat wordt in het water-extract teruggevonden. Slechts een heel klein gedeelte is niet in water, maar wel in zoutzuur oplosbaar. In het water-extract van de, in het bekerglas omgezette, klei wordt bijna geen ijzer gevonden, maar daarentegen wel veel aluminium. Vergeleken met het water-extract van de, op de glasplaat geaëreerde, klei is in het water-extract van de, in het bekerglas omgezette, klei het ijzergehalte aanzienlijk geringer, maar het aluminiumgehalte veel hooger. Bovendien blijkt bij de, in het bekerglas omgezette, klei al de in het klei-humus-complex nog aanwezige kalk en magnesia daaraan onttrokken te zijn en als sulfaat in het water-extract te zijn opgelost. Bij de omzetting van ijzerbisulfide uit de klei in het bekerglas heeft zich practisch geen of zoo goed als geen gelen uitslag gevormd. In het sterk zoutzuur-extract wordt slechts 0,21 % sulfaat gevonden. In het sterk zoutzuur-extract van de oorspronkelijke klei nà behandeling met water of met azijnzuur wordt ook nog resp. 0,19 % en 0,14 % SO_4 gevonden (zie tabel 10). Verder ontstond bij de, in het bekerglas omgezette, klei eerst na geruimen tijd op de klei een laagje bruin ijzeroxyde, dat langzamerhand toenam. Uit dit alles krijgt men den indruk, dat zich bij de omzetting van ijzerbisulfide, uit de klei in het bekerglas, onder meer ferrosulfaat heeft gevormd. Dit ferrosulfaat, dat door zijn hydrolytische splitsing zuur reageert, heeft op de kalk, het magnesium en het aluminium van het klei-complex ingewerkt en als

sulfaat in oplossing gebracht, terwijl het ijzeroxyde zich uit de oplossing afscheidde. Er was evenwel geen voldoende zuurstof aanwezig om het ferrosulfaat in ferrisulfaat en basisch ferrisulfaat om te zetten. Bij de aëratie van de oorspronkelijke blauwe klei op de glasplaat zullen wel dezelfde omzettingen hebben plaats gehad als boven beschreven zijn, alleen was de klei in dit geval niet zoodanig met water verzadigd, dat de gevormde oplosbare verbindingen de heele kleimassa konden doordringen, zooals dit bij de klei in het bekerglas, die zich geheel onder water bevond, wel het geval was. Daardoor konden de gevormde oplosbare verbindingen niet met alle deelen van den kleigrond in aanraking komen en er op inwerken. Bovendien kon bij de klei op de glasplaat de lucht het in eerste instantie gevormde ferrosulfaat gemakkelijk in ferrisulfaat omzetten en verder in, in water onoplosbaar, basisch ferrisulfaat. Dat de vorming van den gelen uitslag in de natuur onder invloed van de luchtzuurstof plaats vindt, blijkt wel hieruit, dat de gele uitslag juist daar gevonden wordt, waar de lucht gemakkelijk kan toetreden, zooals in gaten van oude stengels, aan wanden van scheuren en greppels.

In de natuur zal de omzetting van het ijzerbisulfide in de klei wel iets anders verloopen dan op een glasplaat. In de natuur toch zullen de bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde, in water oplosbare, verbindingen met het regenwater naar diepere lagen kunnen worden afgevoerd. Deze verbindingen, o. a. het ferrosulfaat, zullen dan op de plaats, waar zij ontstaan zijn, niet op het klei-complex kunnen inwerken, maar wel op het klei-complex van diepere lagen.

Het in de klei op sommige plaatsen opgehoopt voorkomende ijzerbisulfide (FeS_2) zal dus, wanneer het met de lucht in aanraking komt, onder medewerking van bacteriën omgezet en door de luchtzuurstof geoxydeerd worden. Bij deze omzetting vormt zich in meer of mindere mate zwavel, maar het totale verloop van deze oxydatie mogen we waarschijnlijk wel aldus voorstellen:

$$2\ FeS_2 + 2\ H_2O + 7\ O_2 \rightarrow 2\ FeSO_4 + 2\ H_2SO_4.$$

Bij oxydatie van vochtig ijzerbisulfide ontstaat ten slotte ferrosulfaat en vrij zwavelzuur. Dit vrije zwavelzuur, maar ook gedeeltelijk het zure ferrosulfaat, zullen op het omringende klei-humus-complex en voornamelijk op de basen van dit complex inwerken en deze in sulfaten overvoeren, waarna deze verbindingen met het regenwater naar diepere lagen zullen kunnen worden afgevoerd. Op die plaatsen, waar de lucht gemakkelijk kan toetreden, wordt het ferrosulfaat in ferrisulfaat omgezet. Dit ferrisulfaat zal eveneens op het omringende klei-complex inwerken. Wanneer niet voldoende basen

aanwezig zijn, zal aluminium en in sommige gevallen mangaan (zooals bij de blauwe klei Groningen) aan het klei-complex onttrokken en in water oplosbare sulfaten omgezet worden. Bij deze inwerking van het ijzersulfaat wordt ijzeroxyde afgescheiden en het ferrisulfaat zal zich met dit versch afgescheiden ijzeroxyde verbinden tot in water onoplosbaar basisch ferrisulfaat, den gelen uitslag. Dat het bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde ijzersulfaat ook in de natuur op het aluminium van het klei-complex kan inwerken en dit in oplossing brengen, blijkt uit het onderzoek van den versch gevormden katteklei-grond uit de Wieringermeer. In het water-extract van dezen katteklei-grond werd geen spoor ijzer gevonden, maar daarentegen wel vrijwat aluminium. Ook VAN BEMMELEN heeft in enkele gevallen in de door hem onderzochte water-extracten van zure gronden meer aluminium dan ijzer gevonden, o. a. bij de zeer zure kleigronden Ia 4, III 1 en die uit den Naardermeerpolder. Naar aanleiding van de resultaten van het onderzoek van de waterige aftreksels van de door hem onderzochte zure gronden zegt VAN BEMMELEN: „Snelle uitspoeling brengt het meeste ferrisulfaat, ja zelfs eenig vrij zwavelzuur in oplossing; lang schudden veroorzaakt een terugwerking der opgeloste bestanddeelen op de aarde, waarbij o. a. meer Al_2O_3 en minder Fe_2O_3 in oplossing komen".

In de klei, die hij geheel van gelen uitslag had bevrijd, vond VAN BEMMELEN ijzersulfaat. Dit vond hij merkwaardig. In verband met het vorenstaande, was dit te verwachten. Op verschillende plaatsen in de klei is bij de omzetting van het ijzerbisulfide ijzersulfaat (ferrosulfaat) ontstaan. Slechts op die plaatsen, waar de lucht voldoende kon toetreden, heeft zich de gele uitslag gevormd. Klei van gelen uitslag bevrijd, zal dus ijzersulfaat (ferrosulfaat) kunnen bevatten, tenzij dit ijzersulfaat door het regenwater uit de klei is uitgewasschen. De reeds jaren geleden gevormde katteklei-grond Groningen, die door het regenwater practisch geheel was uitgeloogd, bevatte in het water-extract geen ijzer en ook geen aluminium.

Of de bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde bestanddeelen ook nog op het ijzer van het omringende klei-complex inwerken, is uit de verkregen resultaten van dit onderzoek niet vast te stellen (zie ook blz. 499).

Aangezien evenwel voor de vorming van het ijzerbisulfide ijzer aan het klei-complex onttrokken wordt en het ijzerbisulfide meestal opgehoopt voorkomt, mogen we wel aannemen, dat op die plaatsen, waar het ijzerbisulfide gevormd is, de omringende klei het grootste gedeelte van zijn gemakkelijk aantastbare ijzer verloren heeft. De bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde bestanddeelen zullen dus in de omringende klei vermoedelijk niet veel ijzer meer vinden, dat zij aan de klei kunnen onttrekken.

In de natuur zal vermoedelijk wel een groot deel van het bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde ferrosulfaat met het regenwater naar diepere lagen spoelen, waar de lucht niet gemakkelijk kan toetreden, zoodat het ferrosulfaat niet of slechts ten deele in ferrisulfaat wordt omgezet. In deze diepere lagen zal het ijzersulfaat voor een deel, afhankelijk van de snelheid waarmede het wordt afgevoerd, op het klei-complex kunnen inwerken en hieruit kalk, magnesium, maar ook aluminium oplossen, ijzeroxyde in den grond achterlatende. Deze opgeloste sulfaten zullen naast ijzersulfaat met het grondwater in de slooten en greppels afgevoerd worden, waarin het ijzer en aluminium zich zal afzetten. Zoo werd in de greppels van het ontwateringsproefveld B 45 nabij Kolhorn in de Wieringermeer, waarvan de grond ijzerbisulfide bevatte, een vlokkig, bruinachtig bezinksel aangetroffen, waarvan in tabel 23 de analyse-resultaten zijn opgenomen. Het bezinksel is, met het zich in de greppels bevindende water, uit de greppels geschept. Het bezinksel was dientengevolge met zand en klei verontreinigd. Het water, dat mede opgeschept is, is eveneens geanalyseerd. Het bezinksel is afgefiltreerd en eenige malen met gedestilleerd water uitgewasschen. Na drogen is het bezinksel met 10 % zoutzuur gekookt. Van het gedroogde bezinksel uit greppel A, veldje O_2, loste 60,55 % in het zoutzuur op en van het bezinksel uit de grensgreppel tusschen de veldjes O_1 en Dr_1 75,46 %.

TABEL 23.

	Het water bevatte per liter in grammen:		Het bezinksel bevatte in procenten van het opgeloste gedeelte:	
	uit greppel A, veldje O_2.	uit de grensgreppel.	uit greppel A, veldje O_2.	uit de grensgreppel.
Cl	9,00	10,01	—	—
SO_3	5,735	4,28	9,24	8,92
CaO	1,19	1,38	0,69	0,88
MgO	2,26	1,83	1,97	1,02
Fe_2O_3	afw.	afw.	35,72	43,66
Al_2O_3	afw.	afw.	30,20	25,00
SiO_2	—	—	2,94	5,83

In het water uit de greppels kwam dus geen ijzer of aluminium meer opgelost voor. Deze bestanddeelen hadden zich in den vorm van een vlokkig bezinksel uit het water afgescheiden. Het water uit de greppels bevatte veel calcium- en magnesiumsulfaat. Vermoedelijk hebben de met het regen-

water in de greppels afgevoerde ijzer- en aluminiumsulfaten kalk en magnesium aan de klei, waarmede het water in de greppel in aanraking was, onttrokken onder vorming van calcium- en magnesiumsulfaat, terwijl het ijzer en aluminium zich als in water onoplosbare hydroxyden afscheidden (14). Het bezinksel bestaat voor het grootste gedeelte uit ijzer- en aluminiumoxyde of hydroxyde. Doordat het bezinksel nog met klei verontreinigd was en misschien ook nog niet voldoende met gedestilleerd water was uitgewasschen, werden ook nog andere bestanddeelen in het zoutzuur-extract van het bezinksel gevonden.

Een dergelijk bezinksel uit de kavelslooten van de kavels K 5, 6, 7 uit de Wieringermeer, die uit zuren, katteklei-houdenden grond bestaan, bevatte nà uitwasschen met gedestilleerd water:

SO_3	11,40 %
Fe_2O_3	6,44 %
Al_2O_3	38,01 %
CaO	0,31 %
MgO	0,11 %

In dit bezinksel komt dus veel meer aluminium dan ijzer voor. Blijkbaar heeft hier het bij de omzetting van het ijzerbisulfide in den grond gevormde ijzersulfaat bij zijn weg naar diepere lagen op het klei-complex ingewerkt en er aluminium aan onttrokken, dit als sulfaat in de slooten afvoerend, waarna het aluminium zich heeft afgescheiden. Voor den zuurgraad van het uit bovengenoemde kavelslooten genomen bezinksel, dus met het slootwater, vond ik een pH = 5,2, maar deze pH-waarde zal wel varieeren naar gelang er nog meer of minder aluminium- en ijzersulfaat in het slootwater voorkomt.

Wanneer nu in gronden, die ijzerbisulfide bevatten (en dat kan in alle zeekleigronden het geval zijn), drains worden gelegd, dan is de mogelijkheid zeer groot, dat het grondwater, dat door de drains wordt afgevoerd, ijzer- en aluminiumsulfaat bevat. Het ijzer en aluminium zal zich in de drains in den vorm van oxyde of hydroxyde als een volumineuze massa kunnen afzetten. (Misschien geschiedt dit o. a., doordat de zure sulfaten op den buiswand van de drains inwerken en er basen aan onttrekken). Dergelijke afzettingen kunnen tot verstopping van de drains aanleiding geven.

Zoo werd in drains in een perceel in het Meedhuizermeer (zie blz. 415) een afzetting aangetroffen, waarvan het in zoutzuur oplosbare gedeelte voornamelijk uit ijzer en aluminium bestond. De drains lagen ongeveer 1 m onder het maaiveld, terwijl zich van 20—50 cm onder het maaiveld een veenachtige katteklei bevond (pH = 4,1). Deze drains moesten elk jaar schoongemaakt worden.

Wanneer echter in bovengenoemde gronden boven de drains calciumcarbonaathoudende grond aanwezig is, zullen de zure sulfaten van ijzer

en aluminium, vóórdat deze met het grondwater in de drains belanden, op het calciumcarbonaat inwerken. Bij deze reactie wordt calciumsulfaat gevormd, terwijl het ijzer en het aluminium zich zullen afscheiden in den vorm van hydroxyden, het ijzer misschien ook als basisch ferricarbonaat. Onder deze omstandigheden zullen er in de drains geen afzettingen plaats vinden. Misschien ontstaat er ook wel uit ferrosulfaat in water onoplosbaar ferrocarbonaat, dat door het koolzuurhoudende grondwater als ferrobicarbonaat in oplossing kan worden gebracht. Dit ferrobicarbonaat zal met het grondwater wel in de drains terechtkomen, waarin het onder invloed van de luchtzuurstof ferrihydroxyde zal afscheiden. In dit geval komt er wel een weinig afzetsel in de drainbuis. Wanneer koolzure kalkhoudende grond boven de drains aanwezig is, zal er dus een veel geringere afzetting in de drains plaats vinden dan wanneer dit niet het geval is, zooals in de practijk ook wordt waargenomen.

Bij een snelle afvoering van het grondwater zal de afzetting hoofdzakelijk uit ijzer bestaan, terwijl bij een langzame afvoering van het grondwater, waarbij het ijzersulfaat gelegenheid heeft op het klei-complex in te werken en aluminium aan de klei te onttrekken, de afzetting meer of minder aluminium zal bevatten. Bezinksels in greppels zullen daarom in het algemeen meer ijzer bevatten, terwijl afzettingen in drains rijker aan aluminium zullen kunnen zijn. Deze waarnemingen zijn o. a. op het ontwateringsproefveld nabij Kolhorn (Wieringermeer) gemaakt.

Moeten de zure sulfaten op hun weg naar diepere grondlagen humusrijke lagen passeeren, dan bestaat de mogelijkheid, dat zij humus in oplossing brengen en mede naar beneden voeren. Deze humus zal dan ook in de drains terecht kunnen komen. Er zal zich dan in de drains een afzetting vormen, die meer of minder rijk aan organische stof is. Dergelijke drainafzettingen heb ik enkele malen onderzocht.

Betreffende de samenstelling van den gelen uitslag is uit het voorafgaande onderzoek wel komen vast te staan, dat deze niet constant is. Nemen we aan, dat de gele uitslag ontstaan is uit ferrisulfaat, $Fe_2O_3 . 3SO_3$, door opneming van Fe_2O_3, dan is dit ook niet te verwonderen. Bij de aëratie van de blauwe, ijzerbisulfide-houdende klei uit de Wieringermeer op een glasplaat is een product gevormd, dat niet in water, maar wel in zoutzuur oplosbaar was, van de samenstelling $Fe_2O_3 . 2,67\ SO_3$. Hierbij is aangenomen, dat het bij de aëratie gevormde sulfaat geen ijzer aan het klei-complex onttrokken en er zich mede verbonden heeft. Bij dezelfde aanname is de samenstelling van het, niet in water maar wel in zoutzuur oplosbare, product, dat bij de aëratie van de blauwe, ijzerbisulfide-houdende klei Groningen

op een glasplaat gevormd is, $Fe_2O_3.2,40$ à $2,30\ SO_3$. De samenstelling van den versch gevormden gelen uitslag Wieringermeer, onoplosbaar in water maar oplosbaar in verdund zoutzuur, is bij benadering te stellen op $Fe_2O_3.1,71\ SO_3$ en op $Fe_2O_3.1,25\ SO_3$, wanneer deze gele uitslag zoolang met gedestilleerd water wordt uitgewasschen, totdat geen sulfaat meer aan het water wordt afgegeven. Voor den gelen uitslag van den door het regenwater geheel uitgeloogden kattekleigrond Groningen is de samenstelling bij benadering aangenomen op $Fe_2O_3.1,2\ SO_3$, en voor den gelen uitslag, die uit den door het regenwater geheel uitgeloogden katteklei-grond Groningen uitgepeuterd was, op $Fe_2O_3.1,29\ SO_3$.

Nu hebben POSNJAK en MERWIN (15) bij hun onderzoek betreffende het systeem $Fe_2O_3 — SO_3 — H_2O$ gevonden, dat alle ferrisulfaatzouten in contact met water en de atmosfeer meer of minder langzaam ontleden en dat zij slechts stabiel zijn in contact met oplossingen van zekere concentratie, temperatuur en druk. Verder vonden zij, dat in bovengenoemd systeem de verbinding $3\ Fe_2O_3 — 4\ SO_3 — 9\ H_2O$ het meest basisch ferrisulfaat is en in dit systeem de grootste bestendigheid bezit. Het zou hexagonaal-rhomboedrisch, in op kubusjes gelijkenden vorm, kristalliseeren. Het in de natuur voorkomende mineraal karphosideriet zou volgens oudere analyses met de samenstelling van dit basisch ferrisulfaat overeenkomen (zie ook VAN BEMMELEN). Volgens nieuwere analyses zou dit mineraal evenwel ook nog kali bevatten, zooals in jarosiet voorkomt.

De gele uitslag, die in de ijzerbisulfide-houdende kleilagen gevormd kan worden, schijnt op den duur door afsplitsing van zwavelzuur een meer of minder bestendige samenstelling aan te nemen, die veel overeenkomst vertoont met het voornoemde basisch ferrisulfaat van POSNJAK en MERWIN. In denzelfden geest laat VAN BEMMELEN zich uit, als hij zegt: „In de zure kleilagen, zooals zij in het alluvium voorkomen, zijn voorwaarden aanwezig, waardoor het gele afzetsel, bestaande uit Fe_2O_3 met $1^1/_3$ of $1^1/_4\ SO_3$ verbonden, meer of minder bestendigheid vertoont". Uit het voorkomen van nog zeer veel gelen uitslag in den geheel uitgeloogden katteklei-grond Groningen mag wel afgeleid worden, dat de gele uitslag inderdaad een zeer bestendige samenstelling kan aannemen en dat hij in deze samenstelling door het koolzuurhoudende grondwater niet of slechts weinig wordt aangetast. Alleen door vermenging met kalk of met koolzure kalk houdenden grond is de gele uitslag te ontleden en in calciumsulfaat en ijzeroxyde om te zetten. Hiervoor is soms zeer veel kalk noodig. Meestal is een beetje klei innig met den gelen uitslag vermengd, zoodat het niet geheel zuiver te krijgen is, terwijl vermoedelijk, zooals VAN BEMMELEN ook reeds aannam, eenig basisch aluminiumsulfaat onder den gelen uitslag is bijgemengd.

HOOFDSTUK VI.

HET BODEMPROFIEL UIT DE OMGEVING VAN HET STADSPARK TE GRONINGEN.

In verband met de uiteenzettingen van het vorige hoofdstuk lijkt het mij wel gewenscht, het heele bodemprofiel, waarvan de onderzochte blauwe klei Groningen afkomstig is, nog eens nader te beschouwen (zie blz. 457). Boven de nog niet geaëreerde bisulfide-houdende klei ligt bij dit bodemprofiel bisulfide-houdende klei, die al meer of minder geaëreerd is.

Tabel 24 geeft een overzicht van de mechanische samenstelling van de opeenvolgende bemonsterde lagen van dit bodemprofiel. Tevens zijn in deze tabel nog eens de pH-waarden van den oorspronkelijken grond van de verschillende lagen opgenomen.

TABEL 24.

N°. van het monster.	Diepte in cm.	De droge stof bevat in procenten:				pH-waarde van den oorspronkelijken grond.
		Organische stof		Klei.	Zand.	
		berekend uit gloeiverlies.	volgens elem. analyse.			
I	36—53	19,1	18,2	67,1	14,7	4,1
II	53—66	11,2	10,9	63,5	25,6	4,0
III	66—80,5	9,6	8,6	61,3	30,1	3,2
IV	80,5—110	8,4	6,7	69,0	24,3	4,2
V	110—139	4,9	2,8	60,4	36,8	7,9

In geen van de lagen kwam koolzure kalk voor.

De organische stof uit het gloeiverlies van den gedroogden grond berekend, verschilt nogal met die, volgens de elementair-analyse bepaald. Dit verschil is het grootst bij de diepste lagen. In deze lagen kwam nogal wat ijzerbisulfide voor, dat bij het drogen voor een deel in sulfaten is omgezet, en deze sulfaten kunnen bij het gloeien SO_3 verliezen, waardoor een te hoog gloeiverlies gevonden wordt.

Voor de berekening van het kleigehalte is voor de organische stof de waarde volgens de elementair-analyse bepaald genomen.

Van alle bemonsterde lagen is de oorspronkelijke grond onderzocht. Nadat deze grond gekneed en gemengd was, is hij achtereenvolgens behandeld met water, verdund en sterk zoutzuur en koningswater volgens de vroeger beschreven methoden. De verschillende verkregen extracten zijn geanalyseerd

en de analyse-resultaten zijn in tabel 25 opgenomen, uitgedrukt in procenten op droge stof. Tevens is met 10 % zoutzuur in de verschillende lagen het gehalte aan door zuren gemakkelijk aantastbare sulfide bepaald. Ook deze gehalten zijn in tabel 25 opgenomen.

TABEL 25.

Bij achtereenvolgende behandeling opgelost door:		Opvolgende lagen ter diepte van:				
		36—53 cm.	53—66 cm.	66—80,5 cm iets katteklei.	80,5—110 cm.	110—139 cm blauwe klei.
Water	Cl	0,06	0,04	0,03	0,03	—
	SO_4	0,05	0,09	0,61	0,62	0,24
	CaO	0,026	0,025	0,070	0,126	0,04
	MgO	0,019	0,023	0,083	0,124	0,05
	Fe_2O_3	0	0	0	0,03	0,01
	Al_2O_3	0	0,023	0,110	0,035	
10 % zoutzuur	SO_4	0,65	0,38	0,39	0,11	0,10
	CaO	0,09	0,05	0,13	0,19	0,27
	MgO	0,89	0,76	0,80	0,96	0,33
	Fe_2O_3	4,50	3,56	3,15	3,24	3,05
	Al_2O_3	4,94	3,75	3,85	4,42	4,85
25 % zoutzuur	SO_4	0,01	0,02	0,04	0,04	0,06
	Fe_2O_3	0,48	0,54	0,46	0,54	0,43
Koningswater	SO_4	0,65	0,66	0,92	4,65	6,45
	Fe_2O_3	0,16	0,16	0,29	1,72	2,61
	FeS_2	0,24	0,24	0,44	2,59	3,92
	S	0,09	0,09	0,08	0,16	0,06
Sulfide-bepaling met 10 % HCl	SO_4	0,03	0,03	0,03	0,05	0,08

In alle lagen blijkt een weinig door zoutzuur aantastbare sulfide voor te komen. In de diepere lagen iets meer dan in de minder diepe. Bovendien bevatten alle lagen in meer of mindere mate ijzerbisulfide. In de diepste laag, de blauwe klei, komt de meeste ijzerbisulfide voor. Toch moeten de

andere lagen meer ijzerbisulfide bevat hebben, dan er nu nog in voorkomt. De som van het in 10 % zoutzuur oplosbare ijzer en het ijzer van het ijzerbisulfide afkomstig bedraagt voor de verschillende lagen:

Laag	I	4,50 + 0,16 = 4,66
„	II	3,56 + 0,16 = 3,72
„	III	3,15 + 0,29 = 3,44
„	IV	3,24 + 1,72 = 4,96
„	V	3,05 + 2,61 = 5,66

Aangezien alle lagen ongeveer even zwaar zijn, d. w. z. evenveel klei bevatten, mogen we wel aannemen, dat oorspronkelijk het klei-complex van alle lagen nagenoeg evenveel ijzer bevat heeft. Door de vorming van ijzerbisulfide is ijzer aan het klei-complex onttrokken. Was er geen ijzerbisulfide omgezet, dan zouden we voor bovengenoemde som ongeveer dezelfde waarde hebben moeten vinden. Dit is niet het geval. In de diepste laag V wordt de grootste som aan ijzer, oplosbaar in 10 % zoutzuur en afkomstig van het ijzerbisulfide, gevonden. Blijkbaar is nog niets van het in deze laag voorkomende ijzerbisulfide omgezet. De alkalische reactie (pH = 7,9) van den oorspronkelijken grond van deze laag wijst hier trouwens ook op. In de IVde laag is de som van de gehalten aan ijzer, oplosbaar in 10 % zoutzuur en afkomstig van het ijzerbisulfide, iets lager dan in de Vde laag. In deze laag moet een gedeelte van het ijzerbisulfide omgezet zijn, ten gevolge van welke omzetting de grond in deze laag een zure reactie (pH = 4,2) heeft gekregen. De IIIde laag bezit de kleinste hoeveelheid ijzer in den vorm als bovengenoemd. Verder komt in deze laag niet veel ijzerbisulfide meer voor. Vrijwel al het ijzerbisulfide, dat in deze laag oorspronkelijk aanwezig geweest moet zijn, is omgezet. In deze laag werd dan ook een weinig gelen uitslag gevonden, terwijl de grond van deze laag de zuurste reactie vertoonde, nl. pH = 3,2. De tweede laag bevat iets meer en de eerste laag veel meer ijzer oplosbaar in 10 % zoutzuur, dus afkomstig van het klei-complex, dan de drie diepere lagen. IJzerbisulfide komt in deze lagen nagenoeg niet meer voor. De tweede laag moet oorspronkelijk iets minder ijzerbisulfide en de veenachtige eerste laag oorspronkelijk veel minder ijzerbisulfide bevat hebben, dan de drie diepere lagen. Het ijzerbisulfide, dat in de bovenste twee lagen aanwezig geweest is, is echter vrijwel geheel omgezet.

In de derde laag is nagenoeg al het in deze laag oorspronkelijk aanwezig geweest zijnde ijzerbisulfide omgezet, terwijl in de vijfde laag al het oorspronkelijke ijzerbisulfide nog aanwezig is. Toch bevatten deze beide lagen, die evenveel klei bezitten, nog nagenoeg evenveel ijzer, in 10 % zoutzuur oplosbaar.

Hun klei-complex is dus nog even rijk aan ijzer. Uit dit feit zou men opmaken, dat bij de omzetting van het ijzerbisulfide geen of nagenoeg geen ijzer aan het klei-complex onttrokken wordt. Aangezien alle lagen vrijwel evenveel klei bevatten, mogen we wel aannemen, dat in alle lagen oorspronkelijk evenveel aluminium, oplosbaar in 10 % zoutzuur voorkwam. In de eerste laag, die de kleinste hoeveelheid ijzerbisulfide bevat heeft, is, gezien het hooge gehalte aan in 10 % zoutzuur oplosbaar aluminium, dat in deze laag voorkomt, waarschijnlijk geen aluminium aan het klei-complex onttrokken. Ditzelfde kan gezegd worden met betrekking tot het aluminium van het klei-complex van de vijfde laag, waarin geen ijzerbisulfide is omgezet. In de vierde laag, waarin een gedeelte van het oorspronkelijk in die laag aanwezige ijzerbisulfide is omgezet, heeft het klei-complex zeer waarschijnlijk iets aluminum verloren. In de tweede en derde laag, waarin nagenoeg al het oorspronkelijk aanwezig geweest zijnde ijzerbisulfide is omgezet, moet vrij wat aluminium aan het klei-complex onttrokken zijn. Het voorkomen van aluminium in de water-extracten van deze beide lagen wijst er wel op, dat er aluminium uit het klei-complex in oplossing is gebracht. De bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde ijzer- en aluminium-verbindingen zijn klaarblijkelijk met het grondwater weggevoerd. Althans een ophooping van deze bestanddeelen in diepere lagen wordt niet gevonden.

Nà de behandeling met water wordt in de 10 % zoutzuur-extracten nog sulfaat gevonden. Blijkbaar komt dus in de verschillende lagen nog een weinig in water onoplosbaar sulfaat voor, voornamelijk in de bovenste drie lagen. In de derde laag werd duidelijk een beetje gele uitslag waargenomen.

In de vierde laag, die nog ijzerbisulfide bevat, schijnt nog omzetting van dit ijzerbisulfide plaats te vinden. Althans in het water-extract van den grond van deze laag afkomstig wordt nog iets ijzer- en aluminiumsulfaat gevonden, terwijl dit water-extract de meeste calcium- en magnesiumsulfaat bevat. Vorming van gelen uitslag heeft in deze laag evenwel niet plaats, anders zou in het 10 % zoutzuur-extract een hooger gehalte aan sulfaat gevonden moeten zijn dan thans het geval is. Blijkbaar kon de lucht niet voldoende tot deze laag doordringen om de bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde ferrosulfaat verder te oxydeeren.

De derde laag bevat slechts een weinig gelen uitslag, hoewel toch nagenoeg al het ijzerbisulfide, dat oorspronkelijk in deze laag aanwezig geweest is, omgezet is. Waarschijnlijk was ook in deze laag de luchttoetreding niet voldoende om den gelen uitslag te vormen. Het is tenminste niet denkbaar, dat er wel vorming van gelen uitslag in deze laag zou hebben plaats gehad en dat deze gele uitslag in den loop der jaren door het naar beneden sijpelende, koolzuur-

houdende, regenwater zou zijn ontleed en op die manier zou zijn verdwenen. Immers de gele uitslag schijnt op den duur een meer of minder bestendige samenstelling aan te nemen, terwijl in de omgeving van dit bodemprofiel ongeveer op dezelfde diepte onder maaiveld, zelfs klei met zeer veel gelen uitslag werd aangetroffen. Het water-extract van den grond van deze laag bevat geen ijzer, maar van de water-extracten van de diverse lagen wordt in dit water-extract de meeste aluminium gevonden. Deze laag is dus nog niet volkomen door het regenwater uitgeloogd of er heeft nog eenige omzetting van het weinige nog in deze laag aanwezige ijzerbisulfide plaats gehad.

De tweede laag vertoont veel overeenkomst met de derde. Deze laag moet oorspronkelijk iets minder ijzerbisulfide bevat hebben dan de derde, terwijl in deze laag nagenoeg alle ijzerbisulfide is omgezet. In het water-extract van den grond van deze laag wordt nog slechts sporen calcium-, magnesium-, aluminium-sulfaat gevonden.

De eerste laag, die nogal rijk aan organische stof is, heeft vermoedelijk oorspronkelijk veel minder ijzerbisulfide bevat dan de andere lagen. De ijzerbisulfide, die er oorspronkelijk in voorkwam, is vrijwel geheel omgezet. In het water-extract lost nagenoeg niets meer op.

In de onderste laag, waarin nog geen ijzerbisulfide is omgezet, komt nog de meeste kalk, in 10 % zoutzuur oplosbaar, dus van het klei-complex afkomstig, voor (0,27 %). De andere lagen bevatten alle minder van deze kalk (resp. 0,05 %—0,13 % en 0,19 %) en wel des te meer minder, naarmate er meer ijzerbisulfide in de laag is omgezet. Hieruit blijkt ten duidelijkste, dat er bij de omzetting van het ijzerbisulfide wel degelijk kalk aan het klei-complex onttrokken wordt. Waarom de onderste laag, zooveel minder in 10 % zoutzuur oplosbaar magnesium bevat dan de overige lagen (0,33 %), is niet na te gaan. Wat de tweede, derde en vierde laag betreft, zien we, dat, evenals bij de kalk, er minder in 10 % zoutzuur oplosbaar magnesium in de laag voorkomt (resp. 0,75 %—0,80 % en 0,96 %), naarmate er meer ijzerbisulfide in de laag is omgezet.

Bij de omzetting van het ijzerbisulfide wordt er dus ook magnesium aan het klei-complex onttrokken. Dat het ijzeroxyde in den grond de alkalische basen van het klei-humus-complex tegen de inwerking van het, bij de omzetting van het ijzerbisulfide gevormde, zwavelzuur, tot aan een zekere grens, zou beschutten, zooals VAN BEMMELEN uit zijn onderzoekingen meent te mogen afleiden, is bij het voorafgaande onderzoek niets gebleken.

De resultaten van de onderzoekingen van de verschillende lagen van het onderzochte bodemprofiel bevestingen dus de opvattingen in het vorige hoofdstuk uiteengezet.

NOTEN.

(1) Bouwstoffen tot de kennis van de kleigronden der provincie Groningen. *Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen*, uitgegeven door G. J. Mulder, Deel III, Stuk 2, blz. 146—154 en 216—249. Een verkorte bewerking van dit stuk is opgenomen in *Landwirtschaftliche Versuchsstationen*, Band VIII, S. 271—276 en 302—306 (1866).

(2) *Natuurkundige Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen*, deel XXV (1886).

(3) Reeds vroeger uitvoerig door VAN BEMMELEN beschreven in *Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen*, III, 2, blz. 218—221.

(4) Uit den naam Wolde, zegt VAN BEMMELEN, mag men zekerlijk afleiden, dat het vroeger met woud bedekt is geweest, zooals op de veenmoerassen in Nederland algemeen het geval is geweest.

(5) D. J. HISSINK, Onderzoek van grond- en baggermonsters uit polders en plassen, gelegen ten Oosten van de Utrechtsche Vecht, in verband met de plannen tot droogmaking van deze plassen. Bijdrage tot de kennis van de scheikundige samenstelling van laagveengronden; *Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations*, XXIV, (1920).

Bij het onderzoek van de Vechtmonsters is geconstateerd, dat sommige van deze monsters in water oplosbaar gips bevatten, sommige in zoutzuur oplosbaar basisch ferrisulfaat, terwijl in nagenoeg alle monsters in zoutzuur onoplosbare zwavelijzerverbindingen voorkwamen.

(6) D. J. HISSINK, Bagger uit het Damsterdiep; *Groninger Landbouwblad* van 30 Juni 1923.

Deze bagger bevatte basisch ferrisulfaat. Het land, waarover deze bagger werd uitgespreid, was geheel onvruchtbaar geworden.

(7) D. J. HISSINK, Zure gronden in Zuid- en Noord-Holland (Katteklei). In dit vlugschriftje, uitgegeven ter gelegenheid van de Landbouwtentoonstelling te Gouda 1923, worden zure bodemprofielen te Haarlemmermeer, Ter Aar en Zevenhoven beschreven.

(8) In 1895 heeft M. W. BEYERINCK ontdekt, dat de sulfaatreductie, waarbij gips tot zwavelwaterstof (H_2S) wordt gereduceerd, wordt veroorzaakt door een reduceerende spiril, waaraan hij den naam van Microspira desulfuricans heeft gegeven. *Zentralbl. f. Bakt.*, 2de afd., 1ste Bd., blz. 1 (1895).

De sulfaatreductie verloopt uitsluitend bij afwezigheid van lucht (zuurstof) en in tegenwoordigheid van gemakkelijk oxydeerbare organische stoffen. De zuurstof uit het sulfaat wordt overgedragen op de organische verbindingen; bij deze oxydatie komt, als exotherm proces, energie vrij, welke de sulfaatspirillen voor het levensonderhoud ten nutte komt.

Het verloop van de sulfaatreductie kan zoo eenvoudig mogelijk door het volgende reactieschema voorgesteld worden,

$$2\ C\ \ldots + CaSO_4 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2S$$

waarin C ... de koolstofbron voorstelt.

(C. A. H. VON WOLZOGEN KÜHR, het Biochemische reductieproces in den bodem; *Archief voor de Suikerindustrie in Ned. Indië*, Jrg. 23 (1915) blz. 503; zie ook: *Water en Gas 14* (1930) blz. 261).

(9) Mededeelingen van de Commissie van Advies omtrent de landbouwtechnische aangelegenheden betreffende den proefpolder nabij Andijk, N°. I, blz. 262, (1929).

(10) De vorming van het ijzerbisulfide schijnt niet noodzakelijk met het verdwijnen van alle koolzure kalk uit den betreffenden grond gepaard te gaan. In de Wieringermeer komen zelfs grondlagen met een zeer uiteenloopend gehalte aan koolzure kalk voor, maar met eenzelfde gehalte aan ijzerbisulfide (zie de verhandeling van Ir. A. J. ZUUR over „De bodemkundige gesteldheid van de Wieringermeer", die binnenkort verschijnt).

Trouwens VAN BEMMELEN zelf heeft in versche IJ-klei, dus in koolzure kalk houdende klei, ongeveer 1,5—2,0 % SO_3 gevonden, van pyriet afkomstig.

In de gemeente Hoogkerk, ten Zuiden van het Hoendiep, heb ik bij een bodemprofiel in de holten van oude rietstengels gelen uitslag aangetroffen, terwijl de blauwgrijze klei op geringen afstand van den gelen uitslag met zoutzuur sterk opbruiste, dus koolzure kalk bevatte.

(11) C. SPITHOST, De methodiek van de humusbepalingen; *Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen*, N°. 38, blz. 65 (1932).

(12) F. J. FABER, *Geologie van Nederland*, blz. 35.

(13) Volgens HISSINK werden bij de Vechtgronden (zie sub 5, blz. 42) de in zoutzuur onoplosbare zwavelijzerverbindingen bij koken met koningswater zeer moeilijk geoxydeerd. HISSINK meent, dat de aanwezigheid van groote hoeveelheden organische stof de oxydatie van de zwavelijzerverbindingen tegenhoudt. Hij heeft daarom bij zijn FeS_2-bepalingen de monsters vooraf zeer voorzichtig bij zoo laag mogelijke temperatuur verascht en daarna met soda en salpeter gesmolten.

Vermoedelijk kan men in bovengenoemde gevallen ook volstaan met bij het koken met koningswater tevens een klein beetje kaliumchloraat toe te voegen.

(14) H. TH. STANLEY BRITTON (*Journ. Chem. Soc.*, London, *127*, 2110 (1925)) geeft op, dat bij het neutraliseeren van ijzer- en aluminiumzouten het ferrihydroxyde bij een pH-waarde van ongeveer 3,0 begint neer te slaan en het aluminiumhydroxyde bij een pH-waarde van 4,1. Het ijzer slaat dus eerder neer dan het aluminium.

(15) E. POSNJAK en H. E. MERWIN, *Journ. Amer. Chem. Soc. 44*, 1965 (1922).

INHOUDSOPGAVE.

Blz.

A. ONDERZOEKINGEN VAN VAN BEMMELEN 409

I. Het plaatselijk voorkomen der zure gronden 410

II. Samenstelling van de zure laag 416

a. Uitwendig voorkomen 416

b. Het waterig aftreksel 423

c. De gele uitslag 425

d. Pyriet en zwavel 429

III. Omzetting en beweging der bestanddeelen 430

IV. De werkingen in de zure klei, in haar onderling verband beschouwd 435

B. EIGEN ONDERZOEK 442

Inleiding 442

Hoofdstuk I. De gang van het onderzoek en de methoden van onderzoek 449

„ II. De blauwe klei uit de Wieringermeer 455

De blauwe klei uit de omgeving van het Stadspark te Groningen 457

„ III. De resultaten van de ijzer- en sulfaat-bepalingen in de verschillende extracten 459

De water-extracten 468

„ IV. Klei met gelen uitslag (z.g. katteklei) . . . . . 472.

„ V. De verkregen resultaten in hun onderling verband beschouwd 483

„ VI. Het bodemprofiel uit de omgeving van het Stadspark te Groningen 496

Noten 501