

HET GLEYVERSCIJNSEL EN DE VERPLAATSING VAN IJZER IN DE BODEM

JAC. VAN DER SPEK

Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O., Groningen

Process of gleying and migration of iron in the soil

Summary see p. 190

1 HET GLEYVERSCIJNSEL

In het boek van K. GLINKA, „Die Typen der Bodenbildung” (1914), vindt men op blz. 74 over „gley” het volgende :

„Dieses Wort ist ein Volksausdruck und wird zur Bezeichnung einer schlammigen, zähen Masse gebraucht. WYSSORZKI (1905) führte es in die Wissenschaft zur Bezeichnung derjenigen Bodenprofilhorizonte ein, die sich hauptsächlich unter dem Einflusse der zur Oberfläche steigenden Grundgewässer und nur teilweise unter dem Einflusse der von der Oberfläche durchsickernden Feuchtigkeit bilden”.

Het gleyverschijnsel zal men voornamelijk in die laag van het bodemprofiel kunnen waarnemen, die onder invloed van het zich op en neer bewegende grondwater staat. Bij een bepaalde grondwaterstand is de bodem daar beneden en de gesloten capillaire zone er boven met water verzadigd. Daardoor heerst hierin een anaerobe toestand, die gunstig is voor het optreden van reductieprocessen. Ten gevolge hiervan wordt o.a. het in de bodem voorkomende opgeloste toestand aanwezige ferri-oxyde in de ferro-vorm overgevoerd.

Deze reductie van het ferri-oxyde is voornamelijk toe te schrijven aan een microbiologische werking. Van de microben, die bij deze reductie een rol spelen, zijn volgens ROBERTS (1947) stammen van *Bacillus pasteurii* buiten-

gewoon werkzaam. Voor deze reductie zijn aantastbare organische stoffen nodig en een niet te zuur milieu. Voor anaerobische bacteriewerking zou volgens ALBRECHT (1941) de klei voor minstens 50% met kalk verzadigd moeten zijn.

Aangezien in de diepere bodemlagen in vele gevallen weinig organische stof, minder dan 1%, voorkomt, zal voor een reductie in deze lagen aanvoer van humus nodig zijn. Dit kan plaats vinden door het opstijgende grondwater, vooral wanneer de ondergrond veenhoudend is, of door infiltratie van boven.

Het gehydrateerde ferri-oxyde wordt in de eerste plaats door de microben gereduceerd en daarna, zij het in een langzamer tempo, ook het gedehydrateerde ferri-oxyde. Het gereduceerde ferri-oxyde kan met het koolzuur, dat bij de ontleding van de organische stof ontstaat, in het in water oplosbare ferrobicarbonaat overgaan. Het grondwater wordt daardoor rijker aan opgelost ijzer.

Naarmate de duur, tijdens welke reductie kan plaats vinden, langer is, zal meer organische stof ontleed en meer oplosbaar ijzer gevormd kunnen worden.

In de bodemlaag, waarin dit grondwater met de lucht in aanraking komt, dat is in de bovenste laag van de gley-horizont, zal het ferro-ijzer worden geoxydeerd en zich als okergeel ferri-ijzer afzetten. Deze laag zal dus rijker aan ijzer worden.

Bij het dalen van de grondwaterstand zal in de holten, scheuren en wortelkanalen iets van het ijzerhoudende water achterblijven, waaruit zich op deze plaatsen ten gevolge van de oxydatie ijzer zal afzetten. Aldus ontstaat een okergeel tot roodbruin geaderde, gevlekte of gespikkelde laag, waarvan de kleur van de aanwezigheid van meer of minder humus afhangt. Zo zal, wanneer de wortelkanalen nog resten van ten dele vergane organische stof bevatten, het afgezette ijzer een donkerder kleur bezitten dan wanneer er geen organische stof meer in voorkomt en deze kanalen alleen maar een gang zijn, waardoor lucht stroomt.

In de anaerobe zone zal ten gevolge van de reductie van het rood-bruine, gehydrateerde ferri-oxyde en zijn overgang in kleurloos ferrobicarbonaat een opleken van de kleur van de grond plaats vinden. De mate van opleking zal afhangen van de mate van reductie en van de hoeveelheid gedehydrateerd ferri-oxyde in deze zone. In kleigronden kan dit opleken aanleiding geven tot het ontstaan van een meer of minder grijze kleur; in zandgronden van een meer of minder witte. Ontstaat tijdens het reductieproces door ontleding van dierlijke of plantaardige stoffen zwavel of bevat het grondwater sulfaat, dat in anaeroob milieu eveneens gereduceerd wordt, dan zal in de anaerobe zone zwavelijzer (FeS) ontstaan, dat aan de grond in deze zone een blauwachtige tot zwarte kleur zal geven. Deze blauwzwarte kleur kan de bruine kleur van het ferri-oxyde bedekken. Is fosforzuur aanwezig, dan zal het ferro-ijzer daarmee een verbinding met een geel-groene kleur kunnen geven.

De gleyhorizont is dus de zone gelegen tussen de grenzen van de fluctuatie van de grondwaterstand. De gesloten capillaire zone is hieronder begrepen, hetgeen vooral bij de zandgronden van betekenis is. Het is de zone, waarin anaerobe en aerobe toestanden elkaar afwisselen, dus de zetel van reductie- en oxydatieprocessen (JOFFE, 1935). Het gehalte aan totaal-ijzer in de gley-horizont kan toenemen van beneden af door aanvoer van ijzer met het opstijgende grondwater of van boven af met het de grond uitlogende zakwater.

Komt er beneden het maaiveld maar boven het phreatisch vlak op een zodanige diepte, dat een profielontwikkeling mogelijk is, een voor water moeilijk doorlatende laag voor, waarop het zakwater dus blijft staan onder vorming van

een schijnspiegel, dan zal ook hier het gleyverschijnsel kunnen optreden, aangezien door verdampen en wateropname door de begroeiing enerzijds en regenval anderzijds een fluctuatie in de waterstand plaats vindt.

Zal in de anaerobe toestand reductie van het ijzer plaats vinden dan moet dit in vrije toestand als ferrihydroxyde of ferri-oxyde aanwezig zijn. Oorspronkelijk is dit niet het geval en is het ijzer gebonden in de ijzerhoudende mineralen in de grond aanwezig. Het zal dus eerst uit deze mineralen vrijgemaakt moeten worden. Dit is mogelijk, wanneer het bodenwater zuur is ten gevolge van vrij koolzuur of wanneer zure humusstoffen er in zijn opgelost (VAN DER SPEK, 1948). In alkalisch milieu is dit alleen mogelijk door kiezelzuur. Het door hydrolyse uit de mineralen ontstane kolloidale kiezelzuur is volgens REIFENBERG (1927) in staat het tegelijkertijd ontstane kolloidale ijzerhydroxyde, dat bij alkalische reactie op de plaats, waar het gevormd wordt, uitvlokt, te peptiseren.

Is het ijzer uit de ijzerhoudende mineralen in de grond vrij gemaakt, dan is het mobiel, d.w.z. verplaatsbaar. Verplaatsen van het ijzer is dan mogelijk. Hierbij kan het als ferrihydroxyde in de gleyhorizont geraken.

2 OP WELKE WIJZEN IS DE VERPLAATSING VAN HET VRIJE IJZER IN DE BODEM MOGELIJK ?

In oplossingen, waarin het als ferro-ion voorkomt, kan het ijzer alleen verplaatst worden, wanneer deze oplossingen niet met lucht in aanraking komen ; in de bodem dus daar, waar deze met water verzadigd is. Bij de interpretatie van de proeven van WINTERS (1940) mag dit niet uit het oog worden verloren.

Als ferri-ion komt het ijzer slechts in zeer zure oplossingen met een pH beneden 3,5 voor en is dan in die vorm te verplaatsen. Dergelijke zeer zure oplossingen treft men in de bodem weinig aan.

Bij pH-waarden boven 3,5 is het ijzer in oplossing in de sol-toestand als ferrihydroxyde aanwezig. Bij een pH van ongeveer 6,5 vindt uitvlokking van het ijzersol plaats en bij een pH van ongeveer 7,0 verkeert het ijzer vrijwel geheel in de gel-toestand.

Dit ijzersol, waarvan de deeltjes een positieve lading hebben, is in de bodem weinig stabiel. Door kalkzouten, ook door het carbonaat, wordt het gemakkelijk uitgevlokt. Een bicarbonaatoplossing leidt steeds direct tot uitvlokking (UDLUF, 1924). Bovendien wordt het ijzersol door de kolloide kleideeltjes, die een tegengestelde (negatieve) lading bezitten, sterk gefixeerd. Deze fixatie neemt bij een zuur (waterstof) kleisol toe, naarmate de kleideeltjes door basen meer geneutraliseerd zijn (BARBIER, 1938). Er vindt een wederzijds uitvlokken plaats. Na totale uitvlokking van de kolloide kleideeltjes gaan deze, wanneer nog meer ijzersol aanwezig is, door met dit ijzer te binden tot een zekere hoeveelheid, waarna de klei in zuur milieu weer hergedispergeerd kan worden en dan met het gefixeerde ijzer een complex vormt met een positieve lading.

In het algemeen is het vrije ijzer in de bodem in de ferri-vorm op zich zelf zo goed als niet te verplaatsen. Als ferrihydroxydesol wordt dit eerst mogelijk door de aanwezigheid van een kolloid met tegengestelde lading, die het tegen uitvlokken beschermt.

Bij bepaalde mengverhoudingen zullen beide kolloïden, daar zij een tegengestelde lading bezitten, elkaar wederzijds uitvlokken, maar binnen zekere mengverhoudingen zullen zij een complex-kolloïd, een pseudo-oplosbare combinatie (DEMOLON en BASTISSE, 1938), vormen met een negatieve lading, waar-

door het ijzersol tegen uitvlokken door kalkzouten enz. tot een zekere grens wordt beschermd en met het beschermend kolloid kan worden verplaatst.

Als beschermend kolloid treedt in de bodem voornamelijk het negatief geladen humussol op. Door calciuncarbonaat en bicarbonaatoplossingen wordt dit sol niet beïnvloed.

Bij proeven van UDLUFT (1924) werd een humussol door een ijzersol uitgevlokt bij een ongeveer 5-maal grotere gewichtshoeveelheid ijzer dan humus. Is een kleinere gewichtshoeveelheid ijzer aanwezig, zodat het humussol niet geheel uitgevlokt wordt, dan vindt geen uitvloking door Ca-carbonaat plaats. Het humussol beschermt het ijzersol tegen uitvlokken door carbonaat. Een bicarbonaatoplossing veroorzaakt dan evenwel uitvloking, ook van het humussol, hoewel dit alleen niet door deze oplossing wordt uitgevlokt. Waarschijnlijk wordt het humussol door het bezinkende ijzerhydroxyde-gel meegesleept. Naarmate meer gewichtsdelen humus dan ijzer aanwezig zijn, is een grotere hoeveelheid bicarbonaat voor uitvloking nodig. Bij een ongeveer even grote gewichtshoeveelheid humus als ijzer is deze hoeveelheid zo groot, dat practisch van geen uitvlokken sprake kan zijn. Naarmate de humus ten opzichte van het ijzer, wat gewichtsdelen betreft, in grotere overmaat in soltoestand aanwezig is, is de beschermende werking van de humus tegen uitvlokken van het ijzer groter.

DEB (1949) heeft de wederzijdse uitvloking en peptisatie van een ijzerhydroxydesol en humussolen, speciaal wat betreft concentratie en pH-waarden, bestudeerd. Hij vond o.a. dat de hoeveelheid humus nodig voor de volledige peptisatie van een uitgevlokt ijzerhydroxydesol bevattende 100 p.p.m. ijzeroxyde en een pH-waarde van ongeveer 4,0 niet meer bedraagt dan 30 à 40% van het bedrag aan ijzeroxyde. Een bedrag veel geringer dan door vele vroegere onderzoekers werd verondersteld.

Ook het negatief geladen MnO_2 -sol kan als beschermend kolloid van het ferrihydroxydesol in de bodem optreden. Het MnO_2 -sol wordt evenals het humussol door carbonaten en bicarbonaatoplossingen niet veranderd. Volgens UDLUFT (1924) is voor wederzijds uitvlokken van beide solen een 12–15 maal grotere hoeveelheid ijzer dan mangaan nodig. Vandaar dat een kleine hoeveelheid MnO_2 -sol een beschermende werking ten opzichte van een naar gewicht veel grotere hoeveelheid $Fe(OH)_3$ -sol tegen uitvloking door carbonaat en bicarbonaat kan uitoefenen.

Het mangaan wordt uit de mangaanhoudende mineralen in de bodem door vrij koolzuur opgelost en gaat als bicarbonaat in oplossing. In de mangano-vorm gaat het eerder in oplossing dan het ferro-ijzer en is in oplossing ook bestendiger dan dit laatste (SCHRECKENTHAL, 1931). Door oxydatie van het manganozout kan het hydrosol van MnO_2 ontstaan, maar dit wordt gemakkelijk uitgevlokt, vooral door zouten van tweewaardige metalen in het bijzonder van calcium (DEISZ, 1910). Meestal ontstaat evenwel in de bodem tegelijkertijd ijzerhydroxydesol en dit kan ten opzichte van geringe hoeveelheden MnO_2 -sol beschermend werken door de vorming van een complex-kolloid met een negatieve lading. In deze vorm wordt het ijzer met het mangaan dus verplaatst. Bij uitvloking van dit complex-kolloid ontstaat een neerslag van veel ijzer met weinig mangaan. Zijn in het grondwater ijzer- en mangaanbicarbonaat opgelost, dan zal bij aanraking met de lucht ten gevolge van oxydatie eerst het ijzer zich uit de oplossing afscheiden en vervolgens het mangaan. Hierbij zal het mangaan zich dus boven het ijzer afzetten.

Tenslotte kan ook het negatief geladen kiezelzuursol als beschermend kolloïd optreden. In alkalisch milieu is het kiezelzuursol vrij stabiel en beweeglijk; vlokt het ijzerhydroxydesol daarentegen uit. Wanneer het kiezelzuursol in overmaat aanwezig is, kan dit het ijzersol evenwel tegen uitvlokken beschermen door hiermede een complex-kolloïd te vormen met een negatieve lading. In deze vorm kan het ferrihydroxydesol in de bodem verplaatst worden zelfs in tegenwoordigheid van CaCO_3 , maar bij aanwezigheid van vrij koolzuur vindt uitvlokking plaats (REIFENBERG, 1927; DEMOLON en BASTISSE, 1944). Bij uitvlokken van dit ijzeroxyde-kiezelzuursol slaan volgens REIFENBERG het ijzeroxyde en het kiezelzuur meestal gescheiden neer, aangezien de gevoeligheid tegen uitvlokken van beide solen zeer verschillend is.

Dat ook in ons land een vrij maken van het ijzer uit de ijzerhoudende mineralen en het daarna verplaatsen van dit ijzer door een kiezelzuursol kan plaats vinden, heb ik aan een iets bruin gekleurd rood zand afkomstig uit de omgeving van IJstenrade ten Z. van Heerlen kunnen waarnemen. Een monster van dit zand was in 1913 door HISSINK met W. C. KLEIN genomen. Dit zand kwam als lenzen in roodachtig gekleurd grint, dat kalksteen bevatte, voor. Het rood gekleurde laagje, dat de zandkorrels omhult, werd door schudden met water hiervan verwijderd. De verkregen substantie bevat oplosbaar in 10-proc. zoutzuur en een nabehandeling met loog 5,7% SiO_2 , 2,4% Fe_2O_3 en 3,2% Al_2O_3 . In het omhullende laagje komt dus vrij wat kiezelzuur voor. Bij het „rood zand” van de Veluwe gaat van het omhullende laagje van de zandkorrels bij dezelfde behandeling in oplossing 0,79% SiO_2 , 1,9% Fe_2O_3 en 0,83% Al_2O_3 , dus maar weinig kiezelzuur. Bij deze zandgronden moet het ijzer dus in *zuur milieu* uit de ijzerhoudende mineralen zijn vrijgemaakt en in oplossing gebracht. Het ijzer toch moet, vóór dat het de zandkorrels omhulde, zich in oplossing hebben bevonden.

In mijn mededeling „Rood zand” en praehistorische bewoning (VAN DER SPEK, 1949) heb ik er slechts op willen wijzen, dat bij het „rood zand” van de Veluwe het ijzer niet door oplosbare asbestanddelen afkomstig van een praehistorische bewoning uit de mineralen vrijgemaakt en in oplossing gebracht kan zijn.

Met de negatief geladen kolloïde kleideeltjes is het ferrihydroxydesol in de bodem alleen te verplaatsen als een negatief ijzerkleisol. Het verplaatsen van ijzer in deze vorm wordt sterk belemmerd door het verhogen van de concentratie van de Ca-zouten in de bodemvloeistof, maar niet door de alkaliteit van de grond (BARBIER, 1938).

Bij mijn onderzoekingen met het ijzersol (VAN DER SPEK, 1918; KRUYT en VAN DER SPEK, 1919) is gebleken, dat een fosfaat dit sol bij geringe concentraties direct uitvlokt. Toeneming van de fosfaatconcentratie heeft een peptisatie van het uitgevlokte sol ten gevolge, waarbij een negatief geladen fosfaat-ijzersol ontstaat. Deze omlading van het ijzersol vindt vooral plaats als het uitvlokkende driewaardige fosfaat-ion verbonden is met een éénwaardig kation. Een fosfaat is dus ook in staat om te maken, dat het vrije ijzer in de bodem verplaatst kan worden.

Volgens DEMOLON en BASTISSE (1938) is het niet mogelijk beneden een pH-waarde van 6,5 een pseudo-oplosbaar ijzerfosforzuurcomplex met een negatieve lading te maken, wanneer in bepaalde verhoudingen aan een met zoutzuur aangezuurde oplossing van een ferri-zout fosforzuur wordt toegevoegd en vervolgens ammoniak. Een dergelijk complex wordt door CaCl_2 zelfs bij zwakke concentraties direct uitgevlokt; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ veroorzaakt een neerslaan van ijzerhydroxyde en Ca-fosfaat, terwijl CaCO_3 er geen invloed op heeft.

Aangezien voor het optreden van het gleyverschijnsel de aanwezigheid van ferrihydroxyde of ferri-oxyde in vrije toestand in de gleyhorizont noodzakelijk is, is een goed begrip van de wijzen, waarop het vrije ijzer in de bodem verplaatst kan worden, van veel belang.

SUMMARY : PROCESS OF GLEYING AND MIGRATION OF IRON IN THE SOIL

A review is given of data and literature dealing with the process of gleying and the migration of iron in the soil.

LITERATUUR

- ALBRECHT, WM. A. : Calcium saturation and anaerobic bacteria as possible factors in gleization, *Soil Sc.* 51 (1941) 213-215.
- BARBIER, G. : Conditions et modalités de la fixation de l'hydrate ferrique colloïdal par l'argile des sols, *Ann. Agron. N.S.* 8 (1938) 34-43.
- DEB, B. C. : The movement and precipitation of iron oxides in Podzol soils, *Journ. of Soil Science* (London) 1 (1949) 112-122.
- DEISZ, E. : Ueber Bildung und Eigenschaften des kolloïden Mangandioxyds, *Kolloïd-Zeitschr.* 6 (1910) 69-77.
- DEMOLON, A. en E. M. BASTISSE : Sur quelques complexes colloïdaux du fer et de l'aluminium, *Ann. Agron. N.S.* 8 (1938) 6-33.
- — : Rôle vecteur de la silice dans les phénomènes géochimiques et physiologiques, *Ann. Agron. N.S.* 14 (1944) 265-296.
- JOFFE, J. S. : Soil profile studies : VII. The glei process, *Soil Sc.* 39 (1935) 391-401.
- REIFENBERG, A. : Ueber die Rolle der Kieselsäure als Schutzkolloïd bei der Entstehung mediterraner Roterden, *Zeitschr. Pflanzenernähr., Düngung und Bodenk.* A 10 (1927/1928) 159-186.
- ROBERTS, J. L. : Reduction of ferric hydroxide by strains of *Bacillus polymyxa*, *Soil Sc.* 63 (1947) 135-140.
- SCHRECKENTHAL, G. : Mangan- und Eisenanreicherungen in den diluvialen Schottern des Marchfeldes, *Chemie der Erde* 6 (1931) 51-59.
- SPEK, JAC. VAN DER : Diss. Utrecht 1918. KRUYT, H. R. en JAC. VAN DER SPEK : Zur Kenntnis des Flockungsvorganges, *Kolloïd-Zeitschr.* 25 (1919) 1-20.
- — : Het ijzer in grond en bodem, *Chem. Weekbl.* 44 (1948) 493-505.
- — : „Rood zand” en praehistorische bewoning (Een rectificatie), *Tijdschr. Kon. Ned. Aardr. Gen.* 66 (1949) 397-404.
- UDLUFT, H. : Geologisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol, MnO_2 -Sol und Humussol gegen Karbonat, Bikarbonat und Ton, *Kolloïd-Zeitschr.* 34 (1924) 233-237.
- WINTERS, ERIC : The migration of iron and manganese in colloïdal systems, *Illinois Agric. Expt. Sta. Bull.* 472 (1940) 102.
- WYSSOTZKI, G. N. : *Pochvovedenie (Pedology)* 7 (1905) 291-327.

