

MANGAANTOESTAND VAN NEDERLANDSE
EN DUITSE HOLOCENE SEDIMENTEN
IN VERBAND MET SLIBTRANSPORT EN BODEMGENESE

MANGANESE STATUS OF DUTCH AND GERMAN
HOLOCENE DEPOSITS IN RELATION TO MUD TRANSPORT
AND SOIL GENESIS

(WITH A SUMMARY)

MANGANZUSTAND VON NIEDERLÄNDISCHEN UND DEUTSCHEN
HOLOZÄNEN SEDIMENTEN IM ZUSAMMENHANG MIT
SCHLICKTRANSPORT UND BODENGENESE

(MIT ZUSAMMENFASSUNG)

DOOR

A. J. DE GROOT

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Groningen



CENTRUM VOOR LANDBOUWPUBLIKATIES EN LANDBOUWDOCUMENTATIE

De auteur promoveerde op 18 juni 1962 aan de Rijksuniversiteit te Utrecht op een
gelijkluidend proefschrift tot Doctor in de Wiskunde en Natuurwetenschappen

INHOUD

	INLEIDING. DOEL VAN HET ONDERZOEK	1
I.	VOORKOMEN EN EIGENSCHAPPEN VAN MANGAAN IN DE GROND EN VAN DE ONDERZOCHE SEDIMENTEN	3
I.1	Mangaanverbindingen van de grond en de beschikbaarheid voor de gewassen	3
I.1.1	Mangaanverbindingen in de grond	3
I.1.1.1	Uitwisselbaar mangaan	3
I.1.1.2	Hogere mangaanoxyden	3
I.1.1.3	Moeilijk oplosbare mangaanzouten	4
I.1.1.4	Organische mangaanverbindingen.	4
I.1.2	Reacties tussen de verbindingen	6
I.1.2.1	Chemische oxydatie en reductie.	7
I.1.2.2	Microbiologische oxydatie.	10
I.1.2.3	Veroudering en mobilisatie	11
I.1.2.4	Hydratatie – dehydratatie	11
I.1.3	Beschikbaarheid van de mangaanverbindingen.	11
I.1.3.1	Uitwisselbaar mangaan	12
I.1.3.2	Gemakkelijk reduceerbaar mangaan.	13
I.1.3.3	Complexe (chelate) organische mangaanverbindingen	16
I.2	Aard en ligging van de buitendijkse sedimenten	17
I.2.1	Definitie van slib.	17
I.2.2	Milieus van afzetting van slib	18
II.	METHODEN VAN ONDERZOEK.	25
II.1	Wijze van verzameling der sedimenten	26
II.2	Chemische en fysische methoden	27
II.3	Bewerking der waarnemingsuitkomsten	34
III	MANGAANTOESTAND VAN CULTUURGRONDEN	42
III.1	Holocene sedimenten	42
III.1.1	Zeekleigronden	42
III.1.1.1	Waddenkust en Eemsestuarium.	46
III.1.1.2	Zeeland	48
III.1.2	Estuariumgronden	49
III.1.3	IJsselmeerpolders	52
III.1.4	Perspectief voor verder onderzoek	55
III.2	Diluviale zandgronden.	55

IV	OORZAKEN VAN HET VERSCHIL IN MANGAANTOESTAND VAN DE HOLO- CENE GRONDSOORTEN	57
IV.1	Verschillen in herkomst van de sedimenten	57
IV.2	Verschillen in bodemgenese	59
IV.2.1	Buitendijkse verschillen in bodemgenese.	60
IV.2.1.1	Sedimentatie op onbegroeide milieus en beneden de laagwaterlijn	60
IV.2.1.2	Rijping van gereduceerde sedimenten naar hoge redoxpotentiaal	66
IV.2.1.3	Sedimentatie bij constante hoge redoxpotentiaal.	67
IV.2.1.4	Erosie en hersedimentatie	70
IV.2.1.5	Invloed van diatomeeën op de mangaantoestand van sedimenten	76
IV.2.2	Binnendijkse verschillen in bodemgenese	82
V	HERKOMST EN TRANSPORT VAN SLIB	85
V.1	Transport van de Maas en de Rijn naar het waddengebied en de IJsselmeerpolders.	85
V.1.1	Transport van de grote rivieren naar het Nederlandse wad. . . .	85
V.1.2	Transport over het Fries-Groningse wad	95
V.1.3	Transport van de grote rivieren naar het IJsselmeer	97
V.2	Transport van het Nauw van Calais en de Schelde naar de Zeeuwse stromen	102
V.3	Transport van de Eems naar de Dollard	107
V.4	Transport van de Elbe naar de westkust van Sleeswijk-Holstein .	111
V.5	Transport van de Theems naar de kust van Essex.	118
	CONCLUSIES	123
	SAMENVATTING	126
	SUMMARY	137
	ZUSAMMENFASSUNG	148
	LITERATUUR	160

INLEIDING. DOEL VAN HET ONDERZOEK

De eerste doelstelling van het onderzoek is het beschrijven van de bodemvruchtbaarheidstoestand ten aanzien van het element mangaan van een aantal holocene afzettingen in Nederland en Duitsland.

Mangaangebrek is in verschillende Nederlandse landbouwgebieden een veel voorkomend verschijnsel. In dit verband kunnen o.a. genoemd worden Zeeuws-Vlaanderen, de Zeeuwse en Zuidhollandse eilanden, de Biesbosch, de kop van Noord-Holland, de IJsselmeerpolders en het noorden van Friesland en Groningen. Daarentegen treedt de gebreksziekte in de Dollardpolders, langs de rivier de Eems en in het westen van Sleeswijk-Holstein zelden op.

De gebruikelijke methoden ter bestrijding van het gebrek zijn verlaging van de pH van de grond tot het traject waarin het mangaan van de grond voldoende mobiel is om door de gewassen te worden opgenomen en bespuiting van de gewassen met een oplossing van mangaansulfaat. De eerste bestrijdingsmethode is voor de doorgaans min of meer koolzure kalkhoudende holocene afzettingen uit andere overwegingen ongewenst en tevens niet uitvoerbaar, terwijl bespuiting met mangaansulfaat veelal tot onvoldoende resultaten leidt wegens de geringe verplaatsbaarheid van het toegediende mangaan binnen de plant. Een andere mogelijkheid tot bestrijding van mangaangebrek werd gezien in het in optimale conditie brengen van de mangaantoestand van de grond. Langs deze weg zou tevens het optreden van latent mangaangebrek kunnen worden voorkomen.

Dit perspectief maakte onderzoek naar de mangaanhuishouding van de verschillende grondsoorten in verband met de beschikbaarheid van dit element voor de gewassen noodzakelijk. Het eerste deel van deze publikatie is aan dit onderzoek gewijd. In hoofdstuk I worden het voorkomen en de eigenschappen van mangaan in de grond en van de onderzochte sedimenten behandeld. De methoden van onderzoek worden in hoofdstuk II uiteengezet. In hoofdstuk III worden de resultaten van een vergelijkend onderzoek naar de mangaantoestand van diverse Nederlandse en Duitse afzettingen besproken. Het blijkt, dat naast de kennis van de samenstelling van de minerale mangaanvormen in de grond in bepaalde gevallen inzicht in de wisselwerking tussen anorganische en organische mangaanverbindingen van belang is. Het onderzoek werd echter grotendeels beperkt tot de minerale vormen waarin mangaan voorkomt en de betekenis hiervan voor de plantengroei.

Het in hoofdstuk III beschreven vergelijkende onderzoek bracht opvallende gebiedsgewijze optredende verschillen in de mangaantoestand van de afzettingen aan het licht. Een onderzoek naar de oorzaak daarvan was van betekenis voor een beter begrip van de mangaantoestand van de diverse grondsoorten.

Een sluitende verklaring voor de verscheidenheid in mangaantoestanden van de holocene cultuurgronden kon echter alleen verkregen worden door de herkomst van de afzettingen na te gaan en de bodemvormende processen hierin zowel in de buitendijkse stadia als na de bedijkingen te bestuderen. Dit houdt de tweede doelstelling van het onderzoek in.

Dit tweede doel betreft een samengesteld probleem in verband met de vele herkomstmogelijkheden van slib en de gevarieerdheid in wijzen van afzettingen van dit materiaal. Uitsluitend ten behoeve van een beter inzicht in de mangaanhuishouding van de holocene afzettingen zou het vele aan dit onderzoek bestede werk dan ook niet verantwoord zijn geweest. Het vraagstuk betreffende de verschillende herkomstmogelijkheden en het transport van slib langs de kust van Nederland en Duitsland ondervindt echter in geologische, waterstaatkundige en landaanwinningskringen veel belangstelling. De huidige kennis over dit onderwerp is daarentegen nog fragmentarisch. Het bleek nu mogelijk te zijn om aan de hand van de mangaangehalten van de soorten slib van verschillende herkomst deze materialen naar de tijdelijke en blijvende milieus van afzetting na te gaan. Op deze wijze kon naast het inzicht in de tot standkoming van de mangaantoestand van de cultuurgronden meer kennis over het herkomst- en transportvraagstuk van slib worden verkregen.

In hoofdstuk IV worden nu de invloeden van de herkomst van het slib en de bodemgenese onder de verschillende omstandigheden, die zich voor en na de bedijking van de afzettingen kunnen voordoen, op de uiteindelijke mangaantoestand van de cultuurgronden geanalyseerd. De in hoofdstuk IV verworven inzichten vormen tevens de grondslagen voor hoofdstuk V, waarin de herkomst en het transport van de verschillende soorten slib vanaf de Wester Schelde tot aan de Deense grens worden behandeld.

I VOORKOMEN EN EIGENSCHAPPEN VAN MANGAAN IN DE GROND EN VAN DE ONDERZOChte SEDIMENTEN

I.1 MANGAANVERBINDINGEN VAN DE GROND EN DE BESCHIKBAARHEID VOOR DE GEWASSEN

Gegevens omtrent het totale gehalte van de grond aan Mn zijn slechts van beperkte betekenis als maat voor de beschikbaarheid van dit element voor de plantengroei. Het onderscheiden van de verschillende Mn-verbindingen, de omzettingen die hier-tussen plaats kunnen vinden, alsmede een analyse van de beschikbaarheid van de verschillende vormen is voor een dieper inzicht in de Mn-voeding van de gewassen noodzakelijk. In dit hoofdstuk worden de literatuur en enige resultaten van eigen onderzoek over dit onderwerp behandeld.

I.1.1 Mangaanverbindingen in de grond

De Mn-verbindingen in de grond worden onderstaand naar 4 groepen ingedeeld.

I.1.1.1 *Uitwisselbaar mangaan*

Het aan de bodemcolloïden adsorptief gebonden Mn wordt aangeduid als uitwisselbaar Mn. Dit is afgezien van de Mn^{2+} -ionen in de bodemoplossing de meest mobiele vorm van het Mn in de grond. Het gehalte aan uitwisselbaar Mn kan bepaald worden door extractie met aardalkali- of alkalizoutoplossingen, waarbij de aardalkalizouten het sterkst uitwisselend werken.

I.1.1.2 *Hogere mangaanoxyden*

De zuurstofverbindingen van Mn (2- tot 4-waardig Mn) onderscheiden zich in de eerste plaats door hun kristalbouw. De waardigheid en de mate van oxydatie werden o.a. door FEITKNECHT en MARTI (1945a en b) onderzocht door $Mn(OH)_2$ in modelproeven te laten oxyderen. De volgende chemische vormen en waardigheden werden gedurende dit oxydatieproces onderscheiden:

		Waardigheid van Mn
$Mn(OH)_2$	pyrochroiet	2,0
$\downarrow$		
$(Mn^{II}Mn^{III})_3(O,OH)_4$	hydrohausmanniet	2,3-2,8
$\downarrow$		
$MnO \cdot OH$	manganiet	3,0
$\downarrow$		
$4MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$	mangaan (II)-manganiet	3,6

Een hogere valentie bereikt het Mn nog in MnO_2 (pyrolusiet), dat in een α -, β - en γ -vorm wordt onderscheiden. Onder natuurlijke omstandigheden werd waargenomen, dat dit mineraal door langzame oxydatie van mangaaniet kan ontstaan (ERIKSSON, 1952). Het hangt overigens sterk van de omstandigheden van de oxydatie af welke Mn-vormen ontstaan. Ook is het niet noodzakelijk dat van de 2-waardige vorm het $\text{Mn}(\text{OH})_2$ uitgangspunt van de oxydatie is, waarop we later in dit hoofdstuk terugkomen (I.1.2.1).

De Mn-vormen in de grond bestaan in het algemeen overwegend uit hogere min of meer waterhoudende Mn-oxyden. Deze oxyden zullen in deze verhandeling uitvoerig ter sprake komen. De identificatie van deze verbindingen binnen het substraat grond is echter uitermate moeilijk.

De oxyden kunnen het beste worden gekarakteriseerd door deze al naar gelang hun reduceerbaarheid in fracties te verdelen, hetgeen het eerst geschiedde door LEEPER (1935). De activiteit van de oxyden (oxyderend vermogen ten opzichte van het reducerend reagens) kan worden onderscheiden door gebruik te maken van verschillende reductiemiddelen bij verschillende pH. Zo onderscheidde LEEPER (1935) gemakkelijk reduceerbaar Mn door reductie met hydrochinon in neutraal milieu en verkreeg hij een iets verder gaande reductie met hydroxylamine. De het moeilijkst reduceerbare hogere oxyden worden ontleed met een neutrale oplossing van dithioniet ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (HEINTZE, 1957), NaHSO_3 in zwavelzuur (SCHACHTSCHABEL, 1956) of H_2O_2 in zwak zuur milieu (FINCK, 1956a). We moeten in dit verband bedenken, dat geen enkel reductiemiddel specifiek is voor een bepaald Mn-oxyde, doch dat door het gebruik van een reeks reductiemiddelen de Mn-oxyden in de grond zuiver methodisch worden gescheiden.

I.1.1.3 *Moeilijk oplosbare mangaanzouten*

In dit verband kunnen Mn-houdende carbonaten, fosfaten en silicaten genoemd worden. FINCK (1956a) bepaalde Mn-carbonaat in een aantal grondsoorten door eerst de hogere Mn-oxyden te verwijderen met dithioniet in N. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Teneinde de Mn-carbonaten hierbij niet aan te tasten werd gebufferd met triaethanolamine. Na wassen met zwak alkalisch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ werd het Mn-carbonaat door een korte inwerking van N. HNO_3 geëxtraheerd. Belangrijke hoeveelheden aan Mn-carbonaat werden alleen in kalkhoudende gronden aangetroffen. Volgens onze ervaringen is de bepaling van Mn-carbonaat zeer onzeker door de met hogere Mn-oxyden vergelijkbare oplosbaarheid.

Over het voorkomen van de overige onoplosbare zouten is weinig bekend. Volgens MIOLATI (1913) bestaat er een hele reeks van Mn-fosfaten en komt Mn in silicaten als gevolg van isomorfe vervanging voor.

I.1.1.4 *Organische mangaanverbindingen*

Onder organisch gebonden Mn verstaat men niet alleen het uit de plantenresten af-

komstige Mn, doch in het bijzonder het Mn, dat vanuit de bodemoplossing aan de organische stof wordt gebonden.

HEINTZE en MANN (1949) toonden de mogelijkheid van complexbinding van Mn aan de organische stof van de grond aan met behulp van de dismutatiereactie:



Een oplossing van pyrofosfaat kan met het Mn^{3+} -ion een stabiel complex vormen in het pH-traject 1-8, boven pH 8 treedt dismutatie in tot Mn^{2+} en MnO_2 . Bij de extractie van bodemmangaan door een pyrofosfaatbuffer bij pH 7 kan nu de oplosbaarheid van het in de grond aanwezige MnO_2 worden verhoogd, door toevoeging van Mn^{2+} -ionen, waarbij de omgekeerde dismutatiereactie verloopt en de ontstane Mn^{3+} -ionen door pyrofosfaat worden gebonden. Theoretisch moet hierdoor de toename aan Mn in het pyrofosfaatextract $2 \times$ de toegevoegde hoeveelheid Mn bedragen, hetgeen bij minerale gronden inderdaad het geval was. Bij organische gronden was deze factor daarentegen < 1 , hetgeen wijst op een complexe binding van de Mn^{2+} -ionen aan de organische stof van de grond. Het opgenomen Mn was nl. niet uitwisselbaar of reduceerbaar, daarentegen wel oplosbaar in pyrofosfaat van pH 9,4 (bij welke pH Mn^{2+} beter oplost in pyrofosfaat dan bij pH 7).

Het bovenstaande werd door de auteurs ondersteund door het extraherend vermogen van Cu^{2+} -ionen ten aanzien van de Mn^{2+} -ionen, alsmede door een extractie met water van de Mn-organische complexen in hun geheel, waarin de Mn^{2+} -ionen niet dialyseerbaar waren tegen NaCl, doch wel tegen pyrofosfaat.

Verdere aanwijzingen over een sterke binding van Mn^{2+} -ionen aan de organische stof werden door HEINTZE en MANN (1951) verkregen in hun studie over de reduceerbaarheid van hogere Mn-oxyden in gronden met hoge humusgehalten. Het met hydrochinon gereduceerd Mn bleek slechts dan in voldoende mate met NH_4 -acetaat te worden uitgewisseld, indien de binding van de Mn^{2+} -ionen aan de organische stof werd tegengegaan door toevoeging van Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} - of Zn^{2+} -ionen. Opmerkelijk was, dat bij gebruik van het sterkere reductiemiddel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Nadithioniet) een dergelijke toevoeging niet nodig was, daar hierdoor de binding van Mn^{2+} -ionen aan de organische stof werd tegengegaan door de in oplossing gebrachte Fe^{2+} -ionen.

HEINTZE (1957) bevestigde de opvatting betreffende de complexe binding van Mn door middel van elektroforese- en dialyseproeven.

HEMSTOCK en Low (1953) legden bij de binding van Mn aan de organische stof de nadruk op het bestaan van chelatiecomplexen. Het feit dat ze met NH_4 -acetaat niet uitwisselbare Mn^{2+} -ionen konden uitwisselen met CuSO_4 of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ brachten ze in verband met de reeks van IRVING en WILLIAMS voor de volgorde van de stabiliteit van chelaten van de overgangsmetalen met verschillende liganden ($\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$).

BECKWITH (1955) toonde het complexerend (chelaterend) vermogen van de organische stof aan door grondsuspensies, waarvan de sterk zure groepen waren weggenomen

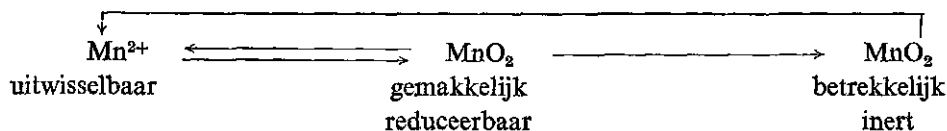
door NaOH (pH van de suspensies 4,0-5,0), in overmaat KCl-oplossing te behandelen met zouten van Mn, Co, Ni en Cu, waardoor een pH-daling in de grootteorde van een eenheid optrad. De zeer zwak zure groepen van de organische stof exposeerden zich als sterk zuur als gevolg van de complexe binding van het metaalion. De mate van pH-daling was in overeenstemming met de reeks van IRVING en WILLIAMS ($\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$), hetgeen eveneens het geval was met de benodigde hoeveelheden NaOH bij de elektrometrische titraties van de aldus verkregen suspensies.

Indien een metaalion complex aan een organische stof wordt gebonden heeft deze verbinding doorgaans een andere extinctie bij bepaling van het absorptiespectrum dan de som der extincties van de componenten afzonderlijk. BROADBENT en OTT (1957) toonden op deze wijze de complexbinding van Cu^{2+} -ionen aan een fulvozuurfractie aan (oplosbaar complex). Door toepassing van de methode van de continue variatie van JOB (1928, 1936), waarmee de verhouding kan worden vastgesteld waarin het metaal in het complex voorkomt, werden door gebruikmaking van 2 verschillende golflengten aanwijzingen verkregen over het bestaan van meer dan één type complexe verbinding.

MARTELL en CALVIN (1953) aanvaarden als bewijs voor het optreden van een chelatiecomplex het optreden van een aantal verschijnselen, die ieder voor zich niet overtuigend zijn, doch door hun gezamenlijk optreden duidelijk in de richting van een chelatiecomplex wijzen. Van deze verschijnselen gelden in de eerste plaats die, welke hiervoor werden behandeld (verandering in de chemische eigenschappen van het metaalion, in de pH en in het adsorptiespectrum). Door ons werd het complexbindend vermogen van een uit een podzolgrond geëxtraheerd huminezuur (fabrikaat Merck), nadat dit gezuiverd was van minerale bestanddelen, met verschillende metaalionen onderzocht (niet gepubliceerd). De hierboven genoemde verschijnselen konden met dit preparaat worden bevestigd; de verandering in chemische eigenschappen kon worden aangetoond door het niet precipiteerbaar zijn van Fe^{2+} - en Mn^{2+} -ionen door Na_2S in aanwezigheid van huminezuur. Verder werden nog twee andere verschijnselen aan het huminezuur onderzocht, die het aannemen van gevormde chelatiecomplexen rechtvaardigen. Het uitvlokkend vermogen van een reeks 2-waardige metaalionen op het huminezuur vertoonde nl. grote overeenkomst met de reeks van IRVING en WILLIAMS, terwijl het elektrisch geleidingsvermogen van zoutoplossingen van Mn^{2+} , Fe^{2+} en Cu^{2+} bij toevoeging aan neutrale humaatoplossingen verminderde.

I.1.2 Reacties tussen de verbindingen

Voor zover het de anorganische Mn-verbindingen in de grond betreft, zijn o.a. de in het volgende schema weergegeven overgangen mogelijk.



Onder MnO_2 worden hier verbindingen in alle verhoudingen van MnO tot MnO_2 verstaan.

Het zgn. dynamisch oxydatie-reductie-evenwicht tussen uitwisselbaar en gemakkelijk reduceerbaar Mn is onder culturomstandigheden van de grond het belangrijkste proces. De ligging van dit evenwicht wordt in chemisch opzicht bepaald door de pH en de zuurstofspanning binnen het sediment. Naast een zuiver chemische oxydatie van 2-waardig Mn tot hogere oxyden is een omzetting langs microbiologische weg mogelijk. Extreme bodemomstandigheden kunnen eveneens reductie van inerte Mn-oxyden tot uitwisselbaar Mn veroorzaken. De overgang van gemakkelijk reduceerbaar Mn in meer inerte verbindingen hangt samen met een veroudering van de kristallen.

Over bovenstaand reactieschema is nog een evenwicht gesuperponeerd, dat samenhangt met de hydratatie en dehydratatie van de oxyden.

I.1.2.1 Chemische oxydatie en reductie

Als eindprodukten van de oxydatie van 2-waardig Mn zijn $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en MnO_2 te onderscheiden. In dit verband zij opgemerkt, dat voor de oxydatie van Mn^{2+} de vorming van $\text{Mn}(\text{OH})_2$ niet een noodzakelijke voorwaarde is. HEMSTOCK en LOW (1953) berekenden nl. uit thermodynamische gegevens, dat voor de precipitatie van $\text{Mn}(\text{OH})_2$ bij een concentratie van $5 \times 10^{-4} \text{N}$. aan Mn^{2+} -ionen een pH van 9,25 noodzakelijk is, terwijl de oxydatie van Mn^{2+} tot MnO_2 reeds vanaf een pH van 2,7 kan verlopen. Door het uitvoeren van conductometrische titraties van MnCl_2 met NaOH in een O_2 -vrij en in een O_2 -houdend milieu werd experimenteel resp. voor de precipitatie van $\text{Mn}(\text{OH})_2$ een pH van 8,8 en voor de aanvang van de oxydatie van Mn^{2+} -ionen een pH van 4,9 gevonden.

Van de mogelijke oxydatieprodukten van Mn^{2+} is MnO_2 wel de meest waarschijnlijke. Zo wordt MnOOH (manganiet) als gedeeltelijk gehydrateerd $\text{Mn}(\text{OH})_2$ langzaam omgezet in MnO_2 (pyrolusiet). In overeenstemming hiermee is het feit, dat 4-waardige Mn-verbindingen in de natuur veel talrijker zijn dan 3-waardige, hoewel DION en MANN (1946) aanwijzingen menen te hebben gevonden dat althans bij $\text{pH} < 8$ 3-waardig Mn het eerste oxydatieprodukt van Mn^{2+} is.

Het verband tussen de concentratie van Mn^{2+} -ionen en pH en zuurstofspanning bij MnO_2 als eindprodukt van de oxydatie werd door ERIKSSON (1952) elektrochemisch als volgt afgeleid.

Voor het koppel $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2\text{e}$ geldt:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (1)$$

Voor bovenstaande reactie geldt bij 25°C $E_0 = -1,23 \text{ V}$. De E_0 -waarden van de hier te behandelen reacties zijn ontleend aan LATIMER (1952). De negatieve waarde van E_0 betekent in dit verband, dat de gereduceerde vorm van het koppel een slechter

reductiemiddel is dan H_2 . Door de vervanging van activiteiten door concentraties en bij de overgang van 2 elektronen ($n = 2$) wordt vgl. (1) bij $25^\circ C$:

$$E = -1,23 + 2 \times 0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{2} p \text{ Mn}^{2+} \quad (2)$$

Daar de O_2 van de lucht in praktisch onbeperkte hoeveelheden toegang heeft tot de grond, wordt de potentiaal van de grond geheel gereguleerd door het H_2O-O_2 -koppel (mits de diffusiesnelheid niet de beperkende factor is):



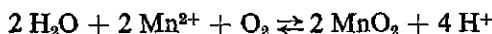
Voor de potentiaal hiervan geldt:

$$E = -1,23 + \frac{0,059}{4} pO_2(g) + 0,059 \text{ pH} \quad (3)$$

De tendens van alle overige oxydatie-reductiesystemen in de grond is het bereiken van deze potentiaal (de E_0 -waarde in vgl. (3) is toevallig gelijk aan die in vgl. (2)). In de evenwichtstoestand kunnen dan ook de potentialen van de vgl. (2) en (3) gelijk gesteld worden, waardoor $p \text{ Mn}^{2+}$ wordt uitgedrukt als functie van pH en pO_2 :

$$p \text{ Mn}^{2+} - 2 \text{ pH} = 0,0 - 0,5 p O_2 \quad (4)$$

De betrekking (4) wordt eveneens verkregen door voor de reactie



de evenwichtsformulering

$$\Delta F = 0 = -RT \ln k + RT \ln \frac{a_{H^+}^4}{a_{\text{Mn}^{2+}}^2 \cdot a_{O_2}} \quad (5)$$

te gebruiken.

Evenals voor Mn kan in de evenwichtstoestand het verband tussen de concentratie van Fe^{2+} -ionen in de bodemoplossing en pH en zuurstofspanning worden afgeleid.

De potentiaal van een oplossing bevattende Fe^{2+} - en Fe^{3+} -ionen bedraagt

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (6)$$

Voor het koppel $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ geldt bij $25^\circ C$ $E_0 = -0,771 \text{ V}$. Bij deze temperatuur kan dan voor vgl. (6) worden geschreven

$$E = -0,771 + 0,059 pFe^{3+} - 0,059 pFe^{2+} \quad (7)$$

Na precipitatie van $Fe(OH)_3$ kan uit het oplosbaarheidsproduct $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-37,4}$ worden berekend

$$pFe^{3+} = 3 \text{ pH} - 4,6 \quad (8)$$

Substitutie van (8) in (7) en gelijkstelling aan de potentiaal van het $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ -koppel (3) geeft:

$$p \text{ Fe}^{2+} - 2 \text{ pH} = 3,16 - 0,25 p \text{ O}_2 \quad (9)$$

Uit de vgl. (4) en (9) volgt, dat bij vergelijkbare pH en zuurstofspanning de concentratie aan Mn^{2+} -ionen in een oplossing groter zal zijn dan de concentratie aan Fe^{2+} -ionen, d.w.z. het Mn gaat gemakkelijker in de gereduceerde toestand over dan Fe. Uit de lagere waarde van E_0 voor het $\text{Mn}^{2+} - \text{MnO}_2$ -koppel in vergelijking met het $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ -koppel volgt overigens ook de gemakkelijker reduceerbaarheid van Mn.

Bovenstaande beschouwingen zijn gebaseerd op de aanwezigheid van een vaste reduceerbare fase in contact met de bodemoplossing. Het bestaan van een uitwisselings-complex, dat de gereduceerde ionen kan binden is hierbij buiten beschouwing gelaten. Voor de relatie tussen de in de bodemoplossing aanwezige ionen en die welke aan het adsorptiecomplex gebonden zijn (uitwisselbare ionen) kunnen we gebruik maken van de formule van KERR, zoals deze nader wordt toegelicht door KRISHNAMOORTHY en OVERSTREET (1949, 1950). Hierin wordt de verdeling van een enkel paar 2-waardige ionen over de opgeloste en de geadsorbeerde (uitwisselbare) fase weergegeven door:

$$\frac{A(\text{ad})}{B(\text{ad})} \cdot k = \frac{(A^{2+})}{(B^{2+})} \quad (10)$$

Het achtervoegsel ad heeft betrekking op de geadsorbeerde fase, de termen tussen haakjes stellen activiteiten voor en de overige termen worden als concentraties uitgedrukt. De constante k is een functie van het verschil in interactieënergie tussen de beide ionen en het colloïdoppervlak; het is dus een maat voor de relatieve preferentie van het oppervlak voor de beide ionen (vgl. BOLT, 1960). Aangezien de elektrostatische bijdrage tot deze interactieënergie voor gelijkwaardige ionen gelijk moet zijn, is k in feite voornamelijk afhankelijk van sterische factoren (grootte van het gehydrateerde ion en van de daarmee verband houdende minimumafstand van nadering tussen ion en colloïdoppervlak). Blijkens mondelinge mededelingen van BOLT kan als veilige begrenzing van k voor niet te extreme ionenparen waarschijnlijk gelden $\frac{1}{5} < k < 5$. In dit verband kan opgemerkt worden, dat KRISHNAMOORTHY en OVERSTREET (1950) bij verschillende adsorbentia bij aanwezigheid van Ca^{2+} -ionen met een zeer uiteenlopende reeks van andere 2-waardige ionen constateerden, dat genoemde grenzen niet overschreden werden.

Bij een O_2 -spanning van 0,2 atm. en $\text{pH} = 7$ berekenen we voor de concentraties aan Mn^{2+} - en Fe^{2+} -ionen in de bodemoplossing uit de vgl. (4) en (9) resp. $2,5 \times 10^{-14}$ en 10^{-17} gramion/l. Substitutie van deze waarden in vgl. (10) voor $\frac{1}{5} < k < 5$ beduidt een tenminste 500-voudige overmaat van Mn^{2+} -ionen aan het adsorptiecomplex (uitwisselbaar Mn) ten opzichte van Fe^{2+} -ionen. Deze verhouding verandert in principe weinig onder gereduceerde omstandigheden.

Met betrekking tot de berekende hoeveelheden Mn^{2+} - en Fe^{2+} -ionen in de bodem-

oplossing moet evenwel bedacht worden dat mede in verband met de ontleding van organische stof voortdurend oxydatie-reductieprocessen plaatsvinden, zodat de evenwichtstoestand niet altijd bereikt zal zijn. Fe en Mn zijn bij deze processen betrokken, zodat de werkelijke hoeveelheden van de gereduceerde ionen aanmerkelijk hoger kunnen zijn.

1.1.2.2 *Microbiologische oxydatie*

Dat microorganismen een rol kunnen spelen bij de omzetting van Mn^{2+} -ionen in hogere mangaanoxiden, is voor het eerst aangetoond door BEYERINCK (1913), die waarnam, dat manganocarbonaat in agar tot een hoger oxyde wordt geoxydeerd indien de agar wordt geïnoculeerd met een grondsuspensie. SÖHNGEN (1914) stelde vast dat oplosbare manganoverbindingen door een groot aantal microorganismen tot onoplosbare oxiden konden worden omgezet bij aanwezigheid van hydroxyzuren (gluconzuur, appelzuur, wijnsteen zuur enz.). Vermoedelijk werken de hydroxyzuren hierbij katalytisch, waardoor de reactie bij lagere pH kan verlopen dan bij afwezigheid van deze zuren. In het bijzonder zijn in dit verband die bacteriën van belang, die hydroxyzuren vormen.

GERRETSEN (1936, 1937) demonstreerde de betekenis van microorganismen bij de omzetting van Mn^{2+} -ionen in hogere oxiden door een grond te suspenderen in agar en het mengsel te gieten in een Petrischaal. Nadat de agar was gestold, werd in een uitholling in het centrum van de agarplaat 1 % $MnSO_4$ gegoten. Na incubatie bij $25^\circ C$ gedurende een aantal dagen had zich om deze centrale ring een bruine ring van MnO_2 gevormd; talrijke bruinzwarte bacteriekoloniën en schimmeldraden waren hierin waarneembaar. Deze bruine ring was niet gevormd bij overeenkomstige platen, die in een atmosfeer van chloroform waren geplaatst. De geconstateerde activiteit van de microorganismen verliep van pH 6,3 – 7,8, het pH-traject waarin tevens te velde de Mn-gebreksverschijnselen het meest intensief optreden.

LEEPER en SWABY (1940) constateerden in een modificatie van de proeven van GERRETSEN, dat microbiologische oxydatie van Mn in een wijder pH-traject mogelijk is en wel van pH 4,8 – 8,9, zij het ook dat de bruine ringen van MnO_2 het snelst gevormd werden van pH 6,0 – 7,5.

Dat ook onder praktijkomstandigheden naast de microbiologische oxydatie de chemische oxydatie kan worden vastgesteld, werd aangetoond in bemestingsproeven door TROCMÉ en BARBIER (1950). Op verschillende grondsoorten werden 49 d.p.m. Mn als $MnSO_4$ toegediend met wel en niet een toevoeging van natriumazide als remstof voor biologische zuurstofoverdragers. In afwezigheid van azide was het Mn na 8 dagen nagenoeg geheel uit de uitwisselbare toestand verdwenen. In een bepaalde grondsoort oxydeerde het Mn echter ook bij aanwezigheid van azide.

Hoewel naast de chemische oxydatie van Mn^{2+} -ionen dus een microbiologische omzetting mogelijk is, is dit laatste stellig niet het enige aspect van het optreden van Mn-gebrek. In dit verband kan ook opgemerkt worden, dat die grondsuspensies, die in de

proeven van LEEPER en SWABY (1940) de meest intensieve MnO_2 -vorming gaven, niet behoefden te corresponderen met Mn-gebrek te velde. Op de betekenis van biologisch geprecipiteerde Mn-oxyden voor de plantevoeding komen we later nog terug.

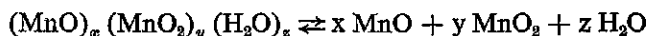
I.1.2.3 Veroudering en mobilisatie

De hogere Mn-oxyden, onderscheiden in een gemakkelijk reduceerbare en een betrekkelijk inerte fractie, ondergaan voor zover deze verbindingen niet weer worden gereduceerd een verouderingsproces, bestaande uit het intreden van een grotere mate van ordening van de atomen binnen de kristallen. Dit proces zal het snelst verlopen binnen de gemakkelijk reduceerbare fractie. Een zodanige veroudering, dat de gemakkelijk reduceerbare fractie overgaat in betrekkelijk inerte oxyden, duurt tientallen jaren.

Bij het onderzoek van buitendijkse sedimenten werd door ons waargenomen, dat de betrekkelijk inerte fractie ten dele gereduceerd kan worden tot uitwisselbaar Mn, in het bijzonder onder omstandigheden van snelle oxydatie van de organische stof. Het uitwisselbare Mn kan naderhand door heroxydatie weer overgaan in de gemakkelijk reduceerbare vorm. Daar door deze combinatie van processen de oxyden gemakkelijker toegankelijk worden, spreken we van mobilisatie van inert Mn.

I.1.2.4 Hydratatie – dehydratatie

FUJIMOTO en SHERMAN (1945) namen bij onderzoek van gronden van Hawaï waar, dat droging aan de lucht en in het bijzonder droging bij hogere temperatuur een stijging van het gehalte aan uitwisselbaar Mn tengevolge had. Door bevochtiging kon deze stijging weer teniet worden gedaan. De auteurs waren van mening, dat deze processen samenhangen met resp. hydratatie en dehydratatie van de Mn-oxyden. FUJIMOTO en SHERMAN (1948) formuleerden naderhand de reversibele dehydratatie van het Mn-complex als volgt:



Het ontstaan van uitwisselbaar Mn volgens deze reactie door droging bij hogere temperatuur kon worden versterkt door voorafgaande gedeeltelijke reductie van de hogere oxyden in de grond.

De auteurs komen nu tot de conclusie, dat er in wezen twee processen zijn, die de beschikbaarheid van Mn beheersen en wel als eerste het oxydatie-reductieproces, als tweede het hydratatie-dehydratatieproces.

De beïnvloeding van het gehalte aan uitwisselbaar Mn door droging en verhitting van de grond werd ook waargenomen door BOKEN (1952).

I.1.3 Beschikbaarheid van de mangaanverbindingen

Beschikbare vormen van Mn voor de plant zijn in het bijzonder uitwisselbaar en

gemakkelijk reduceerbaar Mn. De som hiervan noemt men wel 'actief Mn'. De mate van beschikbaarheid van uitwisselbaar en gemakkelijk reduceerbaar Mn is echter niet dezelfde, zodat de term actief Mn in dit verband weinig betekenis heeft.

Het uitwisselbaar Mn wordt als volledig beschikbaar beschouwd. De gemakkelijk reduceerbare vorm is wegens de geringe snelheid van omzetting tot het Mn^{3+} -ion minder beschikbaar. Op neutrale tot alkalische gronden zijn de planten hierop echter aangewezen, wegens het nagenoeg ontbreken van uitwisselbaar Mn.

Met behulp van empirisch gevonden grenswaarden komt FINCK (1956b) tot de uitspraak:

Beschikbaar Mn = uitw. Mn + 1/20 gem. red. Mn (bij gebruik van $Mg(NO_3)_2$ of $Ca(NO_3)_2$ voor uitw. en 0,2% hydrochinon in overmaat voor gem. red. Mn).

I.1.3.1 *Uitwisselbaar mangaan*

PIPER (1931) vestigde het eerst de aandacht op de betekenis van uitwisselbaar Mn voor de plant. Deze auteur nam waar, dat het gehalte hiervan in de grond (geëxtraheerd met 0,05 N. H_2SO_4) wordt bepaald door de pH en het oxydatie-reductieevenwicht (vergelijk in dit verband vgl. (4) op pag. 8). Hij concludeerde dat het uitwisselbare Mn de beschikbare vorm voor de plant was, daar zieke gronden waren te genezen door verlaging van de pH of door het veroorzaken van reducerende omstandigheden. Hogere Mn-oxyden zouden pas beschikbaar komen nadat ze zijn gereduceerd.

STEENBERG (1935) bestudeerde de gehalten aan uitwisselbaar Mn in afhankelijkheid van de pH van de grond en stelde hiervoor empirisch de volgende vergelijking op:

$$Mn = Mn_0 e^{-kx}$$

Hierin stelt Mn_0 het gehalte aan uitwisselbaar Mn voor, bepaald door percolatie met een 1 M. oplossing van Mg-nitraat, op een onbekalkt perceel en Mn het gehalte na toediening van kalk, waardoor de pH met een bedrag x is gestegen. STEENBERG gebruikte deze vergelijking om na te gaan in hoeverre de grond bekalking verdraagt alvorens het gehalte aan uitwisselbaar Mn tot beneden een bepaalde grenswaarde daalt. Deze empirische vergelijking is ook theoretisch af te leiden uit vgl. (4) van pag. 8 door aftrekking van 2 vergelijkingen na substitutie van 2 verschillende pH-waarden. De vergelijking heeft dan de gedaante $Mn = Mn_0 \cdot 10^{-2x}$, waarin de Mn-gehalten betrekking hebben op de bodemoplossing.

In navolging van STEENBERG bepaalde BOKEN (1958) de gehalten aan uitwisselbaar Mn op 50 minerale gronden in Denemarken. Bij gebruik van Mg-nitraat als extractiemiddel (1:10) met een schudtijd van 1 uur werd als minimale waarde voor het verkrijgen van een gezond gewas 4 d.p.m. uitwisselbaar Mn vastgesteld. Dit grenscijfer bleek doeltreffend te zijn in 95% van de gevallen bij zieke gronden en in 83% bij gezonde gronden (granen en knolgewassen). BOKEN is hierbij van oordeel, dat bij zomergranen de bemonstering zodanig moet geschieden, dat een indruk van de grond wordt

verkregen 6-7 weken na het zaaien, daar dit de kritische periode voor de Mn-voorziening van het gewas zou zijn.

SCHACHTSCHABEL (1956) bepaalde de gehalten aan uitwisselbaar Mn op een aantal diluviale zandgronden in noord Duitsland met MgSO_4 (1:10) en kwam hierbij tot hetzelfde grenscijfer als BOKEN, waarbij 88 % van de zieke en 80 % van de gezonde gronden goed ingedeeld werden.

Door de snelle wijzigingen die de oxydatie-reductietoestand van de grond kan ondergaan en daarmee het gehalte aan uitwisselbaar Mn, is de bepaling van deze Mn-vorm als karakterisering van de beschikbaarheid niet aantrekkelijk.

I.1.3.2 *Gemakkelijk reduceerbaar mangaan*

LEEPER (1935) was van mening, dat de hypothese van PIPER betreffende de beschikbaarheid van uitwisselbaar Mn voor de plant onvoldoende was om alle verschijnselen te verklaren. Zieke tarweplanten konden door LEEPER niet slechts genezen worden door verlaging van de pH van de grond of door het bewerkstelligen van reducerende omstandigheden, doch eveneens door toediening van een zware gift MnSO_4 , ondanks het feit dat als gevolg van oxydatie hierdoor het gehalte aan uitwisselbaar Mn niet werd verhoogd. Bovendien werd waargenomen dat er min of meer een verband bestond tussen het optreden van een drift bij de pH-bepaling van de grond met een chinhydron-elektrode en het uitblijven van Mn-gebrek. Deze drift in de richting van een meer alkalische reactie, die enkele tienden van een pH-eenheid kan bedragen, wordt veroorzaakt door een 'actieve' vorm van MnO_2 , dat het hydrochinon oxydeert. Het ontstane $\text{Mn}(\text{OH})_2$ veroorzaakt de pH-verhoging.

LEEPER gaf in dit verband een uitbreiding aan de onderscheiding van uitwisselbaar Mn en hogere oxyden door deze laatste te onderscheiden naar hun reactiviteit (vermogen om oxyderend te werken). De grenzen tussen meer of minder reactief kunnen hierbij willekeurig gekozen worden, daar als gevolg van een verouderingsproces van de hogere oxyden een continue overgang bestaat tussen sterk en weinig reactief. LEEPER gebruikte o.a. als reductiemiddel hydrochinon en veronderstelde, dat bij pH 7,0 door hydrochinon reduceerbare Mn-oxyden (zgn. gemakkelijk reduceerbaar Mn) beschikbaar voor de plant zijn. Deze oxyden zouden in colloïdale vorm door de plantenwortel kunnen worden opgenomen of eerst gereduceerd worden in de nabijheid van de wortel. Voor de formulering van deze evenwichten zij verwezen naar pag. 6.

In een latere publikatie (1947) duidt LEEPER nauwkeuriger de met hydrochinon verkregen resultaten. De extractie geschiedt in een verhouding 1:10 met een 1 N. opl. van NH_4 -acetaat van pH 7,0, waaraan 0,2 % hydrochinon is toegevoegd. Het NH_4 -acetaat dient om de door de reductie ontstane Mn^{2+} -ionen door uitwisseling in oplossing te brengen. De op deze wijze in oplossing gebrachte hoeveelheid gemakkelijk reduceerbaar Mn kan weliswaar niet in alle gevallen het gezond of ziek zijn van de grond verklaren, doch het aantal uitzonderingsgevallen is veel kleiner dan bij gebruik

van een neutraal zout alleen (uitwisselbaar Mn). Doorgaans kon LEEPER bij neutrale en alkalische reactie van de grond van een voldoende Mn-voorziening van het gewas spreken bij gehalten aan meer dan 100 d.p.m. gemakkelijk reduceerbaar Mn; gehalten < 25 d.p.m. veroorzaken bij de daarvoor gevoelige gewassen altijd Mn-gebrek. Een goede reserve aan actieve oxyden in zure gronden betekent in dit verband geen gevaar voor Mn-gebrek bij overbekalking.

SHERMAN en HARMER (1942) toetsten de hypothese van LEEPER voor een aantal grondsoorten in Michigan. Deze auteurs kwamen eveneens tot de conclusie, dat onder neutrale en alkalische omstandigheden een gehalte van tenminste 100 d.p.m. gemakkelijk reduceerbaar Mn noodzakelijk is voor een goede groei. Zij legden hierbij evenwel mede het accent op het uitwisselbare Mn en stellen het genoemde gehalte aan reduceerbaar Mn als noodzakelijk om tenminste een niveau van ± 3 d.p.m. uitwisselbaar Mn te handhaven.

COPPENET en CALVEZ (1952a en b) pasten de methode van LEEPER toe in Bretagne en vonden evenals LEEPER dat gehalten < 25 d.p.m. reduceerbaar Mn gebrek veroorzaakten bij haver. Een zodanige behandeling met MnSO_4 , dat de reduceerbare Mn-fractie > 25 d.p.m. werd gaf aanleiding tot een gezond gewas.

DION, MANN en HEINTZE (1947) onderzochten nader de omstandigheden, die van invloed zijn op de extractie van reduceerbaar Mn. Bij toename van de pH van het extractiemiddel daalde de hoeveelheid gereduceerd Mn en wel bij sommige gronden zodanig, dat in de buurt van het neutrale punt de pH-afhankelijkheid zeer sterk was. De extractie onder neutrale omstandigheden moet dan ook in een goed gebufferd systeem worden uitgevoerd, aan welke voorwaarden NH_4 -acetaat voldoet. De invloed van de deeltjes-grootte bleek bij gebruik van een in zeeffracties verdeeld pyrolusiet-monster niet van invloed te zijn op de hoeveelheid geëxtraheerd Mn.

JONES en LEEPER (1950, 1951a en b) zetten het onderzoek van LEEPER inzake de beschikbaarheid van gemakkelijk reduceerbaar Mn voort. Bij vergelijking van verschillende typen natuurlijke en synthetische Mn-oxyden betreffende hun vermogen om Mn-gebrek bij haver te genezen, bleken in het bijzonder die oxyden werkzaam te zijn, die zoals elektronenmicroscopisch onderzoek aantoonde over een groot specifiek oppervlak beschikken. Dit houdt eveneens een groot aanrakingsoppervlak met de wortels in. Een hogere graad van kristallisatie betekent in dit verband onbeschikbaarheid. Het is echter mogelijk, dat bepaalde kristallijne oxyden toch beschikbaar zijn door een geringe mate van kristallijne ordening aan het oppervlak, waardoor de reduceerbaarheid wordt vergroot.

Naast het elektronenmicroscopisch onderzoek en het onderzoek op de Mn-werking met haver werden de Mn-oxyden op hun reduceerbaarheid onderzocht. Ten aanzien van de methode van onderzoek bleek een grotere overeenstemming met het al of niet optreden van Mn-gebrek verkregen te worden, indien het reducerend reagens en het elektrolyt niet gelijktijdig op de Mn-oxyden inwerkten. Een gelijktijdige inwerking heeft nl. het bezwaar, dat de Mn^{2+} -ionen voortdurend van het oppervlak van het oxyde

worden verwijderd, waardoor een vers oppervlak aan de inwerking van hydrochinon wordt blootgesteld. Dit kon nu worden voorkomen door het hydrochinon na de inwerking weg te wassen met alcohol en vervolgens met een Ca-nitraatoplossing de Mn^{2+} -ionen van het oxydeoppervlak te verwijderen, waarbij men er van verzekerd is, dat slechts de buitenste laagjes van de oxyden worden aangetast (bepaling van de grootte van het oppervlak en de mate van kristallijne ordening hiervan). Bij uitvoering van deze bepaling lag de grens tussen zieke en gezonde gronden tussen 15 en 20 d.p.m. gemakkelijk reduceerbaar Mn.

BOKEN (1955, 1956a en b) propageert een toediening van $FeSO_4$ aan de grond ter verhoging van de beschikbaarheid van reduceerbaar Mn, in het bijzonder na een bemesting met $MnSO_4$ of hogere Mn-oxyden. De werking van de Fe^{2+} -ionen berust op het op pag. 9 behandelde verschijnsel, dat deze ionen in staat zijn mangaan vanuit een hogere valentie te reduceren. BOKEN verkreeg op deze wijze bij haver hogere opbrengsten dan bij gebruik van Mn-meststoffen alleen. Op de lange termijn kan het echter nadelig zijn door een te intensieve reductie van de voorraden aan reduceerbaar Mn.

In navolging van ons onderzoek (vgl. III.1.1 en III.2) betreffende de toepasbaarheid van de bepaling van het gehalte aan gemakkelijk reduceerbaar Mn ter karakterisering van de beschikbaarheid van dit element deed SCHACHTSCHABEL (1956) dit voor een aantal diluviale zandgronden in noord Duitsland met gebruik van een mengsel van Na_2SO_3 en $NaHSO_3$ als reductiemiddel. De reducerende werking hiervan komt ongeveer overeen met die van hydrochinon. In het algemeen bleek een gehalte van 75 d.p.m. reduceerbaar Mn voldoende te zijn voor een gezonde groei van haver.

In Engeland werd de betekenis van reduceerbare Mn-oxyden voor de gewassen onderzocht door HEINTZE (1956). Aan een Mn-arme grond toegevoegd pyrolusiet (MnO_2) verhoogde de opbrengst van haver, waarbij 45% van het toegevoegde oxyde door extractie met NH_4 -acetaat + 0,2% hydrochinon terug gevonden kon worden. Uit onderzoek met timotheegras bleek dat het Mn-opnemend vermogen uit γ - MnO_2 , synthetisch hausmanniet, synthetisch manganiet en pyrolusiet in de hier weergegeven volgorde afnam, evenals de reduceerbaarheid van deze oxyden. In overeenstemming met de opvattingen van JONES en LEEPER (1950, 1951) kon verder aan de hand van elektronenfoto's vastgesteld worden, dat ook het specifiek oppervlak van de oxyden in deze richting afnam.

Belangrijk onderzoek omtrent de betekenis van gemakkelijk reduceerbare Mn-oxyden voor de plant en de wijze waarop deze ter beschikking komen, werd in de laatste jaren verricht door BROMFIELD. BROMFIELD (1957) kwam betreffende de reduceerbaarheid van biologisch geoxydeerd Mn-oxyde (uit $MnSO_4$ met *Corynebacterium*) en γ - MnO_2 (een voor gewassen beschikbaar oxyde) tot de conclusie, dat verdunde organische zuren (citroenzuur en wijnsteen zuur) deze oxyden kunnen oplossen en vroeg zich af in hoeverre soortgelijke processen plaats vinden bij het oplossen van Mn in de rhizosfeer van planten. Biologisch geoxydeerd door hydrochinon reduceerbaar Mn-oxyde werd daartoe aangewend in steriele agar- en zandcultures met haver

(BROMFIELD, 1958a), waarbij bleek dat het gewas het benodigde Mn aan het oxyde kon onttrekken. Het zijn dan ook de wortels, die het in oplossing gaan van Mn bewerkstelligen en niet bepaalde microorganismen. De aanwezigheid van hele plantenwortels of wortelenzymen was hierbij niet nodig, daar Mn eveneens oploste bij gebruik van wel of niet verhitte monsters van voedingsoplossingen, waarop steriele haverplanten hadden gegroeid. Het bleek verder, dat de Mn-oplossende stoffen behoorlijk resistent waren tegen microbiologische ontleding en regelmatig in niet onbelangrijke hoeveelheden door de haverwortels werden afgescheiden. Het Mn-oplossende vermogen van de stoffen nam toe met afnemende pH. Indien het Mn-oxyde aan verhitting werd blootgesteld, nam de aantastbaarheid door bovenvermelde stoffen af.

BROMFIELD (1958b) onderzocht nader de aard van en het mechanisme volgens hetwelk de wortelstoffen hogere Mn-oxyden tot oplossing brengen.

Uit het waswater van de wortels van op cultuuroplossingen gekweekte haver en wikke werden bestanddelen geëxtraheerd, die na opbrenging op een chromatogram KMnO_4 en $\gamma\text{-MnO}_2$ ontkleurden. De R_f -waarden van de reducerende vlekken waren voor haver en wikke niet gelijk, hetgeen beduidt dat deze stoffen voor de verschillende planten niet dezelfde zijn. Gezien de reactie met gediazoteerd sulfanilzuur zijn het mogelijk fenolen.

Chromatogrammen van wortelwaswater, gemengd met $\gamma\text{-MnO}_2$, in vergelijking met die van Mn^{2+} -ionen geven verschillende R_f -waarden, hetgeen duidt op een complexe binding van het gereduceerde Mn. Het blijft nog de vraag in hoeverre het verschillende vermogen van planten om Mn uit $\gamma\text{-MnO}_2$ op te nemen berust op een verschillend oplossend vermogen van de wortels of op een verschil in beschikbaarheid van de gevormde Mn-verbindingen voor de verschillende gewassen.

I.1.3.3 *Complexe (chelate) organische mangaanverbindingen*

De beschikbaarheid van Mn-complexen voor de gewassen is slechts onderzocht aan de hand van synthetische chelaten bij de bestrijding van Mn-gebrek. Over de betekenis van de van nature in de bodem aanwezige Mn-complexen voor de plantevoeding is niets met zekerheid bekend. Bij het onderzoek hierover zou men onderscheid moeten maken tussen onoplosbare en oplosbare Mn-complexen. Het zich aan het onoplosbare complex bevindende Mn zou ter beschikking kunnen komen door de aanwezigheid van chelaterende groepen aan het worteloppervlak of door de aanwezigheid van stoffen in de rhizosfeer, die Mn aan de onoplosbare verbinding kunnen onttrekken en hiermee een oplosbaar en voor de plantenwortel beschikbaar complex vormen. Oplosbare Mn-complexen zouden in hun geheel beschikbaar kunnen zijn of het Mn^{2+} -ion aan het worteloppervlak kunnen overdragen.

Het is waarschijnlijk, dat althans in bepaalde grondsoorten organische stoffen aanwezig zijn, die met het worteloppervlak wedijveren om de door reductie vrijgemaakte Mn^{2+} -ionen en deze binden tot onbeschikbare Mn-complexen. Wij komen hierop later uitvoeriger terug (III.1.4).

1.2 AARD EN LIGGING VAN DE BUITENDIJKSE SEDIMENTEN

Bij de bestudering van het transport van slib uit verschillende bronnen naar de diverse afzettingsgebieden, alsmede bij het vervolgen van de rijping van dit materiaal tot cultuursediment moet in de eerste plaats een nauwkeurige omschrijving van de term 'slib' worden gegeven. In de tweede plaats moeten de verschillende milieus van afzetting (landaanwinningsvakken, schorren, kwelders enz.) met het oog op hun wisselwerking met het hierop afgezette slib bodem- en vegetatiekundig worden beschreven.

1.2.1 Definitie van slib

POSTMA (1957) gaf een uiteenzetting over de samengesteldheid van het slib. Het is ten eerste een verzamelnaam voor een mengsel met een groot aantal componenten van verschillende mineralogische en chemische samenstelling, ten tweede gebruikt men de term slib ter onderscheiding van zand en ander soortelijk zwaar materiaal, hoewel de grens tussen beide niet scherp is te trekken.

Wat het eerste betreft lijkt het dan strikt genomen ook niet juist het vraagstuk van de herkomst en het transport van slib aan de orde te stellen, zonder hierbij een bepaalde component van het slib in ogenschouw te nemen. Zo zou b.v. de fijn verdeelde kalk in het slib van een geheel andere herkomst kunnen zijn dan het ijzeroxyde. Het probleem zou dan ook uiteenvallen in een aantal afzonderlijke vragen, die elk op zichzelf moeten worden beantwoord. De keuze van Mn als component van het slib voor ons onderzoek is tot op zekere hoogte een werkwijze, waarbij een detail van het vraagstuk wordt opgelost. Hierbij is echter uitgegaan van de gedachte, dat het Mn gedurende het transport van het slib in zuurstofhoudend rivier- of zeewater onverbrekkelijk aan het minerale deel van het slib is verbonden, zoals in hoofdstuk II nader zal worden toegelicht. Het minerale deel van het slib en het daaraan verbonden Mn worden dan ook op dezelfde manier en langs dezelfde weg vervoerd, waarna dit als zodanig op bepaalde plaatsen wordt afgezet. Dat na de afzetting, als gevolg van reductie van het slib, het Mn aan het minerale deel van het slib kan worden onttrokken, kan juist ons inzicht in het transportprobleem verdiepen in verband met erosie en hersedimentatie.

Het tweede punt betreft de afmetingen van de slibdeeltjes, die op hun weg naar het sedimentatiegebied vervolgd worden. Het is uiteraard duidelijk, dat de wijze van voortbeweging en de afgelegde afstanden van grove deeltjes anders zullen zijn dan die van de fijnere fracties. De grens tot welke men een sediment nog slib wil noemen hangt van de doelstelling van het onderzoek af. POSTMA (1957) is van mening, dat ten aanzien van het slibtransportvraagstuk een grens in de korreldiameter van 40 à 60 micron, zoals deze in de granulometrische analyse wordt bepaald, een goede keuze is, daar materiaal met kleinere diameters dan deze grens ook bij zwakke stromen nog ge-

makkelijk wordt getransporteerd en in het algemeen een vrij geringe concentratie-toename naar de bodem vertoont. Bij het aannemen van deze grens bestaat het zwevende materiaal in de rivieren en het sediment in de havens vrijwel geheel uit slib. Bij rustig weer heeft in de Noordzee aan het oppervlak het overgrote deel van het materiaal een korreldiameter < 40 à 60 micron; dicht bij de bodem zal tijdens harde stroom een vrij grote hoeveelheid materiaal met grotere diameter aanwezig zijn. In de Waddenzee kan een zeer groot deel van het zwevende materiaal groter zijn dan 40 à 60 micron.

In ons onderzoek is een korreldiameter van 16 micron aangenomen als grens voor de deeltjesgrootte. Het onderzoek naar de herkomst en het transport van slib is dan ook aan de hand van deze fractie uitgevoerd. Om verwarring te voorkomen wordt voor de totale in het water zwevende materie, zonder hiervoor een grens aan te geven, de term slib aangehouden naast het gebruik van de uitdrukking fractie < 16 micron (gehalte aan afslibbare delen of slibfractie).

Een grens van 40 à 60 micron is in verband met het Mn-onderzoek niet gewenst, aangezien in een sediment de Mn-gehalten in de fracties < 35 micron zeer hoog zijn in vergelijking met grovere fracties. In dit opzicht bestaat een scherpe overgang tussen 35 en 50 micron, zoals in II.2 wordt uiteengezet. Er werd dan ook een zodanige grens gekozen, dat de Mn-gehalten van de subfracties binnen deze grens voldoende hoog waren. De keuze viel hierbij op de fractie < 16 micron, daar dit thans nog de in de granulometrische analyse gebruikelijke fractie is.

I.2.2 Milieus van afzetting van slib

Het door de rivieren meegevoerde slib kan zowel langs de rivieroeveren en in de estuaria als bij de afvoer naar zee langs de kust op verschillende hoogten tot afzetting komen. Beneden de laagwaterlijn is hiervan sprake in de havens (Rotterdam, IJmuiden) en op de bodem van de voormalige Zuiderzee (Noordoostpolder, Oostelijk Flevoland). Afzetting boven de laagwaterlijn geschiedt afhankelijk van de hoogteligging op onbegroeide en begroeide plaatsen.

Het wel of niet aanwezig zijn van een vegetatie op de buitendijkse gebieden hangt samen met de rijping van het sediment. In jonge gronden kunnen afhankelijk van de hoogteligging tal van veranderingen optreden: afnemende van het watergehalte, veranderingen in het humusgehalte, oxydatie van de zwavelverbindingen enz. Het geheel van deze processen, waarbij het zwarte anaerobe structuurloze slib overgaat in een min of meer doorluchte grond, duidt men aan met rijping.

Tot de onbegroeide milieus van afzetting behoren de rivieroeveren, de randen van geulen en kreken, de platen en tot op zekere hoogte de landaanwinningsvakken. De stadia met begroeiing zijn langs de rivieren de uiterwaarden, in het zoetwatergetijdengebied (Biesbosch) de gorzen en grienden en onder mariene omstandigheden de schorren, kwelders en zomerpolders.

De onbegroeide milieus zijn moeilijk te karakteriseren, voor zover deze niet tot de landaanwinningsvakken behoren. In vele gevallen waren wij echter op het hier bij geringe stroomsnelheden en weinig golfslag bezinkende slib aangewezen voor het verkrijgen van een goed geografisch overzicht van de verschillende soorten slib. Van de stadia met begroeiing vormen de uiterwaarden en de zomerpolders gebieden, waar slibafzetting alleen plaats vindt bij zeer hoge waterstanden van resp. de rivieren en het wad. De hier uitgevoerde bemonsteringen hadden in het algemeen slechts betrekking op het verzamelen van recent afgezet materiaal, zodat een verdere karakterisering van deze stadia achterwege kan blijven.

De landaanwinningsvakken, kwelders, schorren, gorzen en grienden worden in het volgende nader beschreven.

Landaanwinningsvakken

Landaanwinningsvakken, ook wel bezinkvelden genoemd, zijn gelegen in het Zuid Sloe, het Haringvliet, voor de Friese noordkust vanaf Zwarte Haan tot even ten oosten van Holwerd, in de Lauwerszee, langs de Groninger noordkust tot de Eems, in de Dollard en langs de westkust van Sleeswijk-Holstein.

Deze bezinkingsvelden worden gevormd door dammen van rijshout, die vakken van 400 bij 400 m begrenzen. Iedere 400 m vindt men loodrecht op de kust een dergelijke dam. Op een afstand van 400 m uit de zeedijk of de kwelderrand treft men een dwarsdam aan. Meestal zijn twee of drie, in enkele gevallen meer bezinkvelden achter elkaar gelegen. Binnen deze velden is een zodanig stelsel van gronddammen en waterleidingen aangebracht, dat gunstige omstandigheden voor de sedimentatie worden geschapen (DE GLOPPER, 1960).

Zodra de opslibbing een hoogte van 60 cm + N.A.P. heeft bereikt verschijnt als eerste hogere vegetatie de zeekraal (*Salicornia europaea* L.). Op ongeveer hetzelfde niveau als de zeekraal kan het vanuit Engeland geïmporteerde Engels slijkgras (*Spartina Townsendii* H. et J. Groves) tot ontwikkeling komen, in Zeeland plaatselijk ook nog het inlandse slijkgras (*Spartina maritima* (Curt.) Fernald).

Wanneer het in het begin van dit hoofdstuk beschreven slib op de landaanwinning tot afzetting is gekomen, spreekt men van slik. Slik kan het best worden omschreven als een jong en waterhoudend sediment van het in het water zwevende slib met een groter of kleiner gehalte aan de fractie < 16 micron.

Kwelders

Wanneer langs onze noordkust, in de Dollard en langs de westkust van Sleeswijk-Holstein de landaanwinning een opslibbingshoogte van 80 cm + N.A.P. heeft bereikt, maakt de zeekraal plaats voor het kweldergras (*Puccinellia maritima* (Huds.) Parl.). Hiermee is het kwelderstadium ingetreden, dat gekenmerkt is door een ligging boven gemiddeld hoog water waardoor reeds min of meer van een doorluchte (ge-

rijpte) grond sprake is. Plaatselijk kan de kwelder nog begroeid zijn met *Spartina*, dat in tegenstelling met *Salicornia*, niet behoeft te verdwijnen wanneer het kweldergras verschijnt.

De hogere kwelders zijn begroeid met rood zwenkgras (*Festuca rubra* L.). Deze plant verdraagt in tegenstelling met kweldergras geen vrij regelmatige overstroming met zout water.

Schorren

De schorren zijn kenmerkend voor de buitendijkse gebieden in Zeeland. Zij zijn als rijpingsstadium van de grond te vergelijken met de kwelders, doch onderscheiden zich hiervan door een doorsnijding met krekens (vgl. fig. 1). Het verschil in hoogteligging bij een schor komt tot uiting door de oeverwallen langs de krekens en de tussen de oeverwallen gelegen lage gedeelten (kommen).

Dwarsdoorsnede en vegetatie van een schor in Zeeland. (naar Beeftink 1959)
Cross section and vegetation of a "schor" in Zeeland (according to Beeftink 1959)

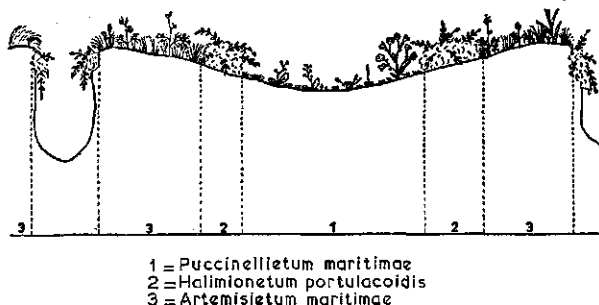


FIG. 1

De schorren, ongemoeid gelaten door de mens, zijn rijker aan plantensoorten dan de kwelders. Voor ons onderzoek zijn slechts de zoute schorren van belang, zoals we die b.v. aantreffen langs de Wester Schelde van de monding stroomopwaarts tot aan BATH (fig. 30). De halophytische begroeiing wordt hier door BEEFTINK (1958) als volgt gekarakteriseerd. In de kommen treffen we de gemeenschap *Puccinellietum maritimae* aan, voornamelijk bestaande uit kweldergras (*Puccinellia maritima* (Huds.) Parl.), limoenkruid (*Limonium vulgare* Mill.), lamsoor (*Aster tripolium* L.), strandzoutgras (*Triglochin maritimum* L.), zeekraal (*Salicornia europaea* L.), klein schorrekruid (*Suaeda maritima* (L.) Dum.) en gerande schijnsparrie (*Spergularia marginata* (DC.) Kittel). Op de hellingen van de oeverwallen vinden we de *Obione*-gemeenschap (*Halimionetum portulacoidis*) en op de oeverwallen zelf de zeealsem-gemeenschap (*Artemisietum maritimae*) met het dominante rood zwenkgras (*Festuca rubra* L.) wanneer de grond licht is en een gemeenschap van strandkweek (*Agropyron littorale* Dum.) wanneer deze zwaarder is.

Gorzen en grienden

Gorzen en grienden zijn milieus van afzetting, die wij aantreffen in de Brabantse en de Dordtse Biesbosch. Alvorens deze stadia te bespreken, geven wij aan de hand van ZONNEVELD (1960) een meer algemene karakteristiek van de Biesbosch en zijn afzettingen, die in de opzet van ons buitendijks Mn-onderzoek zo'n grote rol hebben gespeeld.

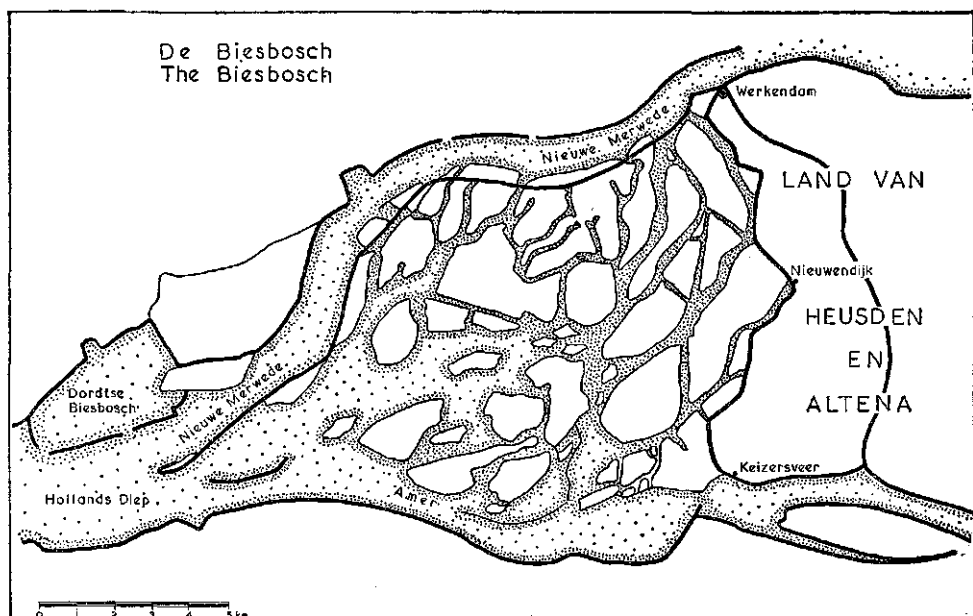


FIG. 2

De Brabantse Biesbosch wordt in het oosten begrensd door de grotendeels in de 17de eeuw aangelegde westelijke dijk van het Land van Heusden en Altena (van Keizersveer over Nieuwendijk naar Werkendam). In het noorden en westen is de grens de Nieuwe Merwede en in het zuiden de Amer. Waar de Nieuwe Merwede overgaat in het Hollands Diep ligt ten noorden hiervan de Dordtse Biesbosch. Omsloten door brede rivieren wordt de Biesbosch doorsneden door een groot aantal getijdengeulen, die in afmetingen variëren van een grote rivier tot het allerkleinste afwateringsgeultje (fig. 2).

Deze waterlopen omspoelen kleinere en grotere eilanden, die voor het merendeel bedijkt en als bouwland in gebruik zijn. Vele van deze polders zijn tot grotere complexen aaneengegroeid, vooral in het noorden en oosten. In het zuiden en westen neemt het water nog een veel belangrijker plaats in.

De specifieke eigenschappen van bodem en vegetatie worden in het land van het levende water, zoals de Biesbosch door ZONNEVELD wordt gekarakteriseerd, over-

wegend bepaald door hydrologische factoren. Het gebied is een zoetwatergetijden-delta met een dagelijkse schommeling in de waterstand met een amplitude van ca 2 m. Deze schommeling is een gevolg van de nabijheid van de aan getijdenbeweging onderhevige Noordzee, waarmee de Biesbosch in open verbinding staat. Het eb- en vloedverschijnsel in de Biesbosch wordt nu niet veroorzaakt door een landwaarts gerichte vloedstroom van de zee, doch door een periodieke opstuwing van het overvloedig aangevoerde zoete rivierwater. De grote slibhoudendheid van dit rivierwater is de oorzaak van de deltavormige opbouw van het gebied.

De Biesbosch vormt een overgang tussen het rivierklei- en het zeekleilandschap. Het overgangsgebied tussen deze beide landschappen wordt als estuariumlandschap onderscheiden. Het omvat dat deel der gronden van het estuarium van onze rivieren, dat in brak of zoet water is afgezet. Een opmerkelijk verschil tussen de vegetatie in een zout en een zoet gebied is de plaats en de omvang van het plantendek. Onder zoute omstandigheden vangt de begroeiing pas direct onder de M.H.W.-lijn (gemiddeld hoog water) aan en zet zich daarboven voort. In het zoete water daarentegen kan de vegetatie reeds even boven de M.L.W.-lijn (gemiddeld laag water) aanvangen en is deze vanaf het halvertijniveau steeds rijkelijk en fors ontwikkeld. Deze krachtige ontwikkeling van de begroeiing in het zoete milieu brengt een grotere productie van organische stof mee, waarvan een hoog organische stofgehalte van de verse sedimenten het gevolg is. Het is mede hierdoor, dat de buitendijkse estuariumafzettingen zich van die in het zoute water onderscheiden.

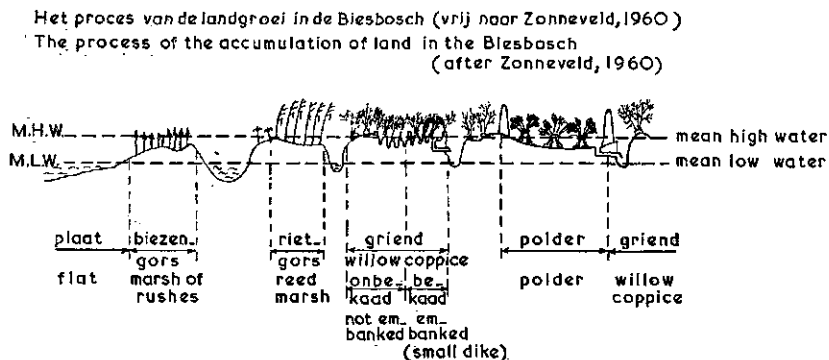


FIG. 3

Het proces van de landgroei in de Biesbosch is schematisch samengevat in fig. 3. Wanneer de opslibbing van een plaat een voldoende hoogte heeft bereikt, verschijnt hier de eerste vegetatie in de vorm van een biezen-gors. Na het biezenstadium komt het rietgors tot ontwikkeling, dat bij verdere opslibbing weer wordt vervangen door griend, die wel of niet door een kade omgeven kan zijn. Na het griendstadium vindt bedijking plaats, waardoor cultuurland wordt verkregen. De bedijking veroorzaakt

Vegetatiegemeenschappen van rietgorzen en grienden in de Biesbosch. (Vereenvoudigd naar Zonneveld, 1960)
Communities of vegetation of reed marshes and willow coppices in the Biesbosch (Zonneveld's abbreviations, 1960)

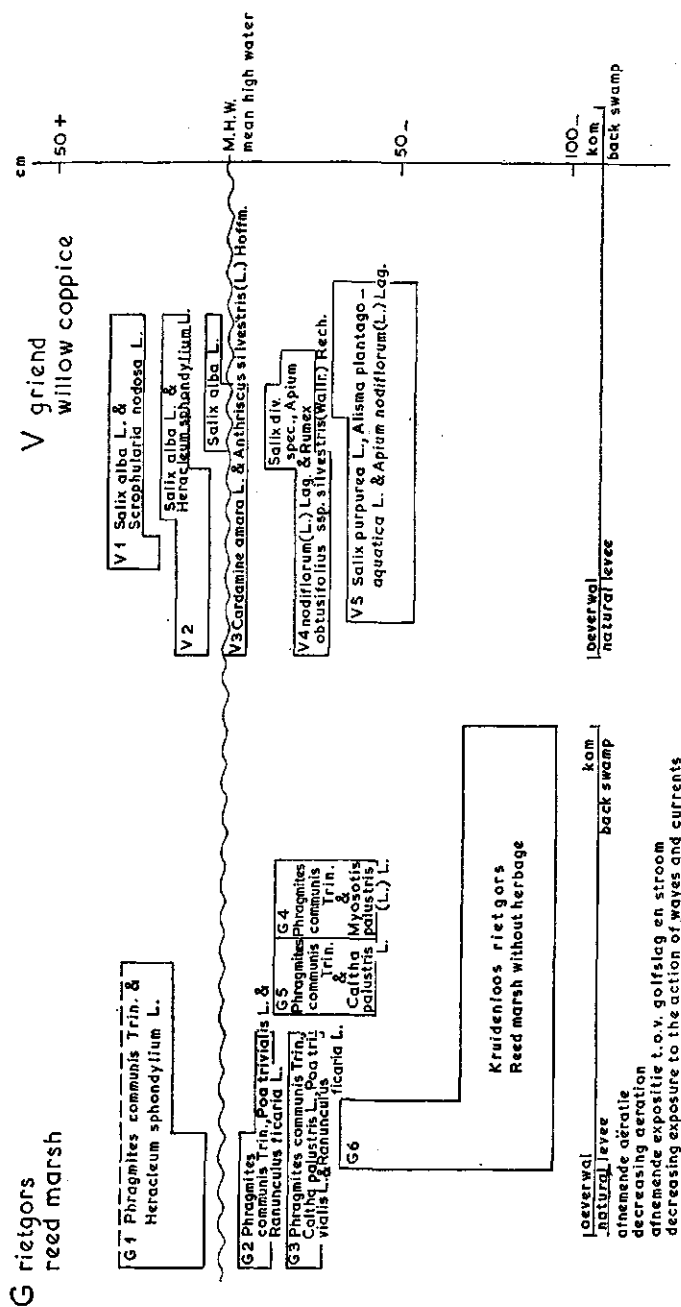


FIG. 4

een sterke mate van inklinking van de grond, waarmee bij het tekenen van fig. 3 rekening is gehouden.

Het doorlopen van de op verschillende hoogte liggende vegetatiestadia gaat evenals onder zoute omstandigheden met een rijpingsproces van de grond gepaard (waterverlies, oxydatie). In het onderzoek van ZONNEVELD (1960) is het nu mogelijk gebleken de rijping vegetatiekundig meer in detail weer te geven dan door uitsluitend de onderscheiding van biezengorzen, rietgorzen en grienden. Deze gedetailleerde onderscheiding was voor ons onderzoek naar de Mn-huishouding in het Biesboschgebied van groot belang voor zover het de rietgorzen en grienden betrof. Bij de verzameling van sedimenten van verschillende oxydatie-(rijpings-)graad konden wij ons op de vegetatiekartering baseren.

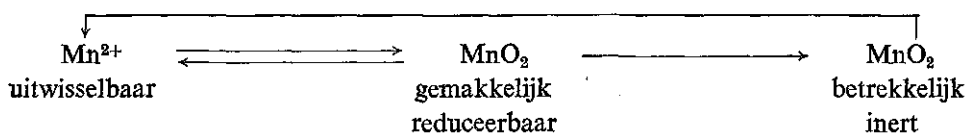
In fig. 4 zijn de vegetaties van de rietgorzen en grienden weergegeven. De gorzen en grienden zijn hierbij naar een aantal plantengemeenschappen ingedeeld. Voor iedere gemeenschap zijn de dominante plantensoort (voor de G-gemeenschappen riet, voor de V-gemeenschappen wilg), alsmede één of meer kenmerkende soorten ingetekend.

De mate van rijping van de gemeenschappen wordt niet alleen bepaald door hun ligging t.o.v. de M.H.W.-lijn (verticale indeling), doch eveneens door de afstand tot de geulen (horizontale indeling). Van de oeverwal in de richting van de kom is in het algemeen van een geringere mate van rijping sprake. Er blijkt geen discreet verschil in rijpingsgraad tussen de rietgorzen en de grienden te bestaan, hetgeen verband houdt met de anthropogene beïnvloeding van deze stadia.

Tenslotte vermelden wij nog iets over de gehalten aan organische stof in samenhang met de rijping. Reeds werd vermeld, dat de sedimenten van het zoetwatergetijdengebied in het beginstadium een veel hoger gehalte aan organische stof hebben dan die van het mariene milieu. Gedurende de rijping nemen deze gehalten door oxydatie af, hetgeen vooral merkbaar is in de diepere lagen van gorzen en grienden, waar geen aanvoer van vers organisch materiaal plaats vindt. Na de bedijking dalen de gehalten tot de niveaus, zoals die gevonden zijn in de Groninger zeeklei (*Finsterwolder- en Reiderwolderpolder*). Hieruit volgt dus, dat het verschijnsel van de afbraak van de organische stof in de zoete gebieden veel belangrijker is dan in de zoute.

II METHODEN VAN ONDERZOEK

Het onderzoek naar de Mn-toestand van gerijpte sedimenten in verband met slibtransport en bodemgenese werd uitgevoerd aan de hand van het schema betreffende de overgangen tussen de anorganische Mn-verbindingen, zoals deze ter sprake kwamen in I.1.2:



Van de drie vormen van het Mn, zoals deze zijn weergegeven in het schema, worden het uitwisselbare en het gemakkelijk reduceerbare Mn afzonderlijk bepaald. Het gehalte aan inerte oxyden wordt gevonden, door het totale Mn-gehalte met de som van het uitwisselbare en het gemakkelijk reduceerbare Mn te verminderen. Hoewel de totale hoeveelheid Mn in een sediment eveneens de moeilijk oplosbare Mn-zouten en de organische Mn-verbindingen omvat, wordt hiermee bij de berekening van het gehalte aan inerte oxyden geen rekening gehouden.

De verschillende binnen- en buitendijkse afzettingen onderscheiden zich nu door hun gehalten aan totaal Mn, alsmede door de verdeling van het Mn over de drie vormen.

De uitwisselbare vorm is nagenoeg afwezig bij transport van het slib in zwevende toestand met het zuurstofhoudende water van een rivier of van de zee. Na afzetting kan het slib, al naar gelang de redoxpotential van het sedimentatiemilieu, in meerdere of mindere mate gereduceerd worden en via de uitwisselbare vorm Mn verliezen. De mate van reductie kan vastgesteld worden door meting van de redoxpotential, doch is eveneens kenbaar aan de ligging van het oxydatie-reductieëvenwicht tussen de gemakkelijk reduceerbare en de uitwisselbare vorm van het Mn.

Het slib van de rivieren en de overige bronnen (zee- en wadbodem) kan nu worden vervolgd door bestudering van de Mn-hoeveelheden hiervan in vergelijking met die van de in verschillende gebieden en onder verschillende omstandigheden afgezette sedimenten. Voor zover deze sedimenten behoren tot onderwaterafzettingen van het IJsselmeer, landaanwinningsvakken, kwelders, grienden en schorren fungeren ze tevens als uitgangspunt voor de studie van de Mn-genese van de uit deze buitendijkse gebieden bedijkte cultuurgronden.

II.1 WIJZE VAN VERZAMELING DER SEDIMENTEN

Bij de wijze van bemonstering wordt onderscheid gemaakt tussen zeer recente afzettingen, zoals we die vooral aantreffen op de onbegroeide milieus van afzetting en sedimenten van oudere datum. De recente afzettingen zijn in het bijzonder van belang voor het verkrijgen van aanknopingspunten bij het slibtransportvraagstuk. Deze afzettingen moeten dan ook op zodanige wijze worden verzameld, dat men zoveel mogelijk de garantie heeft, dat in de samenstelling hiervan sinds het moment van afzetting nog geen verandering is ingetreden. Bij de afzettingen van oudere datum, in het algemeen de meer gerijpte sedimenten, behoeven deze bijzondere voorzorgen niet te worden genomen.

Recente afzettingen

Voor zover de recente afzetting boven de laagwaterlijn plaats vond, werden monsters hiervan verzameld door met een plamuurmes de toplaag van het sediment ter dikte van ± 1 mm over een oppervlakte van ± 10 m² af te schrapen. Deze oppervlakten vormden niet een aaneengesloten geheel, doch behoorden doorgaans tot een totaal areaal van ± 100 m². Op deze wijze werd telkens 1 l nat sediment verzameld, dat in een glazen pot met een deksel van bakeliet werd vervoerd. Het deksel was voorzien van een inleg van geparaffineerd papier. Het totale aantal verzamelde monsters van een qua sedimentatieomstandigheden vergelijkbaar gebied bedroeg doorgaans tenminste 20. Door omstandigheden moest in bepaalde gevallen echter met een geringer aantal worden volstaan. De keuze van de monsters werd zodanig gemaakt, dat deze een zo groot mogelijke spreiding in de gehalten aan de fractie < 16 micron vertoonden in verband met de hierna te behandelen betrekkingen tussen de gehalten aan Mn en de gehalten aan deze fractie. Voor het verkrijgen van een voldoende spreiding moesten soms belangrijk meer dan 20 monsters worden onderzocht.

In bepaalde gevallen werd de samenstelling van de toplagen vergeleken met het dieper gelegen volledig gereduceerde sediment. Dit sediment werd dan met een grondmonsterboor over een laagdikte van 20 cm op een zodanige diepte verzameld, dat het als gevolg van de reductie geheel zwart was gekleurd.

Subaquatische sedimenten

Onderwaterafzettingen werden verzameld in Oostelijk Flevoland voor het droogvallen van deze polder, in de buitenhaven van IJmuiden, alsmede van de Noordzeebodem ter hoogte van de Vlaamse Banken en de Doggersbank. Afgezien van de buitenhaven van IJmuiden is het discutabel in hoeverre hier tevens van recente afzettingen sprake is. In IJmuiden werd van de havenbodem een toplaagje ter dikte van 1 à 2 mm bemonsterd, ter hoogte van de Vlaamse Banken en de Doggersbank een laag van 5 cm. De periodieke bemonstering in Oostelijk Flevoland betrof gedurende

de eerste 3 bemonsteringen (waarvan de 1ste bemonstering voor het droogvallen van de polder) na verwijdering van het recent afgezette IJsselmeerslik de laag van 0 tot 25 cm, bij de 4de bemonstering na ingetreden klink van het sediment de laag van 0 tot 20 cm.

Gerijpte afzettingen

De bemonstering van min of meer gerijpte sedimenten (gorzen, grienden, kwelders, schorren en bedijkte gronden) vond plaats volgens de normen zoals deze door het Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek voor bouwland zijn gegeven, nl. het nemen van 40 steken met een boor van 1,7 cm diameter naar een diepte van 20 cm over een homogeen oppervlak. Het aantal van doorgaans tenminste 20 monsters werd over het desbetreffende areaal zodanig verdeeld, dat een zo groot mogelijk verloop in de gehalten aan de fractie < 16 micron werd verkregen. Bij de bedijkte gronden werden de graslanden zoveel mogelijk vermeden. Indien deze in enkele gevallen wel in het onderzoek werden betrokken, werd hiervoor de bemonsteringsdiepte van bouwland aangehouden.

II.2 CHEMISCHE EN FYSISCHE METHODEN

Voorbehandeling van de monsters

De veldvochtige grond wordt voor de uitvoering van de analyses gehomogeniseerd. Vervolgens wordt het vochtgehalte bepaald ten behoeve van die analyses, die in veldvochtige grond worden uitgevoerd. Voor de overige analyses wordt de grond in een droogkast bij 35°C gedroogd en daarna ter verkleining van grove brokken zodanig gemalen dat de elementaire gronddeeltjes niet stuk geslagen worden. Tenslotte wordt de grond gezeefd door een zeef met 2 mm maaswijdte.

Vocht. Het vochtgehalte van veldvochtige grond wordt al naar gelang de grootte van dit gehalte bepaald door de grond 4 of 6 uur te verhitten in een droogstoof bij 105°C en het gewichtsverlies vast te stellen.

Het vochtgehalte van bij 35°C gedroogde grond wordt verkregen door de grond 4 uur bij 105°C te verhitten.

Afgezien van de pH en de redoxpotentiaal worden alle analyseuitkomsten op bij 105°C gedroogde grond omgerekend. De gehalten aan de fractie < 16 micron worden verder omgerekend in % van de koolzure kalkvrije minerale bestanddelen van de grond.

Totaal Mn. De totale gehalten aan Mn worden volgens KURMIES (1953) bepaald door behandeling van de grond bij 550° met NH_4NO_3 , oplossing van de as in HNO_3 , oxydatie van het Mn tot HMnO_4 en meting van de kleur bij 525 nm in een spectrofotometer.

Uitwisselbaar Mn. De omstandigheden van pH van extractie en schudduur van de grondsuspensie zijn aangepast aan de hierna te behandelen methode voor de bepaling van gemakkelijk reduceerbaar Mn.

De gehalten aan uitwisselbaar Mn worden bepaald door extractie van 5 g veldvochtige grond met 100 ml 1 N.NH₄-acetaat-opl. van pH = 7,0 gedurende 1 uur op de schudmachine in een Erlenmeijer van 300 ml. Van het filtraat worden 25 ml gedestilleerd met 5 ml Fleischmannzuur (gec. H₂SO₄ en gec. HNO₃ 1:1) tot witte dampen ontwijken. De destructie wordt voltooid door een driemaalige toevoeging van enkele druppels gec. HNO₃. Na afkoeling worden 10 ml aq. dest. toegevoegd en door koken de ontstane nitrosylverbindingen ontleed.

In het destruaat wordt het Mn omgezet in een complex van Mn³⁺ met formaldoxime, zoals dit is beschreven door KNIPHORST (1946). De bruinrode kleur van het complex wordt gemeten bij 450 mmicron in een spectrofotometer.

De buitendijkse afzettingen hebben veelal een hoog watergehalte. Teneinde bij de analyse hiervan toch een zo constant mogelijke extractieverhouding (1:20) te benaderen, wordt bij deze afzettingen zoveel sediment ingewogen, dat dit overeenkomt met 5 g bij 105° gedroogd materiaal. De toevoeging van 100 ml extractiemiddel blijft hierbij gehandhaafd. Bij de berekening van het Mn-gehalte wordt nu met de in het ingewogen monster aanwezige hoeveelheid water rekening gehouden.

Gemakkelijk reduceerbaar Mn. In de inleiding van dit hoofdstuk werd vermeld, dat de gehalten aan uitwisselbaar en gemakkelijk reduceerbaar Mn afzonderlijk worden bepaald. Dit is slechts in zoverre juist, dat bij de bepaling van het gemakkelijk reduceerbare Mn in wezen de som van uitwisselbaar en reduceerbaar Mn wordt vastgesteld. Het eigenlijke gemakkelijk reduceerbare Mn wordt dan verkregen door deze som met het gehalte aan uitwisselbaar Mn te verminderen. Met het oog op de bepaling van het uitwisselbare Mn worden de analyses in veldvochtige grond uitgevoerd.

Wanneer echter een sediment meer gerijpt is (grienden, kwelders, schorren, cultuurgronden) zijn de gehalten aan uitwisselbaar Mn dermate klein, dat de hierboven aangegeven som nagenoeg geheel uit gemakkelijk reduceerbaar Mn bestaat. Voor zover de bepaling van uitwisselbaar Mn in deze gevallen dan ook niet om bijzondere redenen wordt uitgevoerd, wordt de gehele som als gemakkelijk reduceerbaar Mn aangemerkt. Met het oog op een zo efficiënt mogelijke werkwijze (inweging van het monster) wordt dan de bepaling in bij 35°C gedroogde grond verricht.

Uitvoering der bepaling:

De gehalten aan gemakkelijk reduceerbaar Mn worden bepaald door extractie van 5 g veldvochtige of bij 35°C gedroogde grond met 100 ml 1 N.NH₄-acetaat van pH = 7,0, waaraan 0,2% hydrochinon is toegevoegd, gedurende 1 uur op de schudmachine in een Erlenmeijer van 300 ml. De bepaling van het Mn in het filtraat wordt uitgevoerd zoals dit bij uitwisselbaar Mn is beschreven. Op deze plaats zij vermeld,

dat uit een oogpunt van verkorting door ons het gemakkelijk reduceerbare Mn ook wel reduceerbaar Mn wordt genoemd.

Het verband tussen het gehalte aan reduceerbaar Mn en de pH van extractie voor een aantal grondmonsters uit de Emmapolder.
The relation between the contents of reducible Mn and the pH of extraction for a number of soil samples from the Emma Polder.

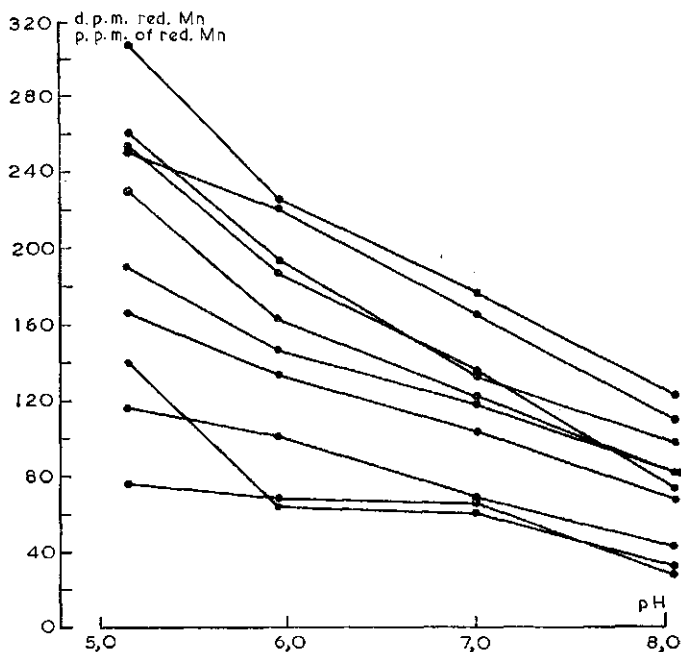


FIG. 5

De invloed van de pH van extractie op de hoeveelheid met hydrochinon gereduceerd Mn werd voor een aantal gronden uit de Emmapolder nagegaan volgens bovengenoemd voorschrift. De resultaten hiervan zijn weergegeven in fig. 5.

Reeds in I.1.2.1 (vgl. (4)) kwam ter sprake, dat de reduceerbaarheid van Mn-oxyden toeneemt met afnemende pH. Experimenteel werd dit waargenomen door DION c.s. (I.1.3.2.). In de door ons onderzochte monsters neemt de reduceerbaarheid met afnemende pH nagenoeg lineair toe. Van een sterkere pH-afhankelijkheid in de buurt van het neutrale punt, zoals door DION c.s. bij sommige gronden werd waargenomen, is hier geen sprake. Uit ons onderzoek blijkt overigens wel het belang van een zo constant mogelijke pH van extractie. Het bufferend vermogen van NH_4 -acetaat blijkt echter voldoende te zijn om in het door ons onderzochte materiaal, waarvan de pH in het algemeen varieert van 6,4 tot 7,9, de pH van extractie niet meer dan 0,2 van 7,0 te doen afwijken.

De invloed van de tijdsduur van extractie bleek niet van grote invloed te zijn op de

hoeveelheid gereduceerd Mn, zoals voor een aantal Noordoostpoldergronden is weergegeven in fig. 6. Een extractieduur van 1 uur kan dan ook veilig worden aangehouden, zonder het gevaar van afwijkende resultaten bij een eventueel te lang contact van de grond met de reducerende oplossing.

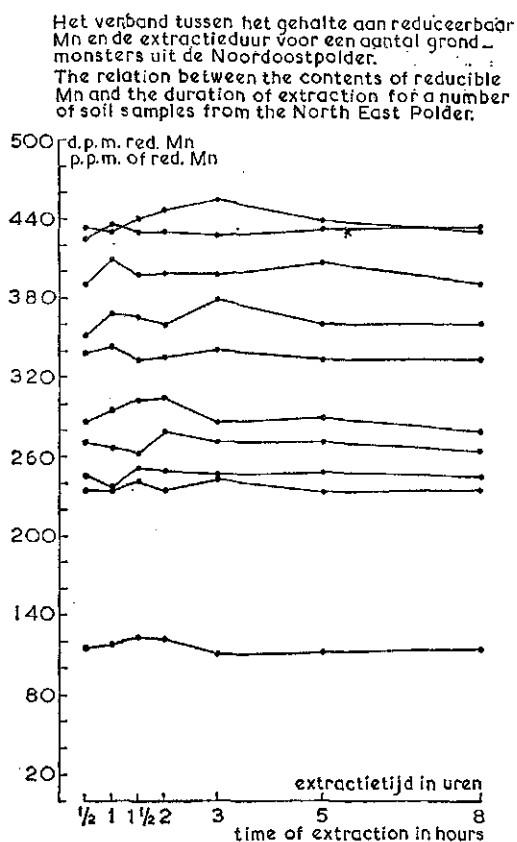


FIG. 6

Inert Mn. De gehalten aan inert Mn worden door berekening vastgesteld en wel door het totale gehalte aan Mn te verminderen met de som van uitwisselbaar en reduceerbaar Mn.

Hydratatiecomplex van Mn-oxyden. De mate van het bestaan van een complex van lagere en hogere gehydrateerde Mn-oxyden, zoals dit werd beschreven in I.1.2.4, kan worden nagegaan door de luchtdroge grond gedurende kortere of langere tijd bloot te stellen aan een temperatuur van 105° C, waarna de toeneming van het gehalte aan uitwisselbaar Mn wordt bepaald.

Uitwisselbaar Fe. De gehalten aan uitwisselbaar Fe worden analoog aan het gehalte aan uitwisselbaar Mn bepaald door extractie van veldvochtige grond met NH_4 -acetaat. De bepaling van het Fe in het filtraat wordt uitgevoerd met behulp van o-phenanthroline volgens SAYWELL en CUNNINGHAM (1937). De bepaling berust op de vorming van een oranje-rood gekleurd complex van o-phenanthroline met Fe^{2+} -ionen.

CaCO_3 . De gehalten aan CaCO_3 worden bepaald volgens de methode van SCHEIBLER, zoals deze gewijzigd is door BRUIN (1937). Hierbij wordt de gedroogde grond geschud met verdund zoutzuur ($\pm 8\%$), waarbij het volume van het ontwijkende CO_2 wordt vergeleken met de uit een reeks bekende hoeveelheden zuiver CaCO_3 vrijgemaakte volumina CO_2 . Bij deze methode wordt uiteraard eveneens het in de grond aanwezige MgCO_3 ontleed. De gemeten hoeveelheid CO_2 wordt evenwel geheel tot CaCO_3 omgerekend.

Organische stof. De gehalten aan organische stof worden bepaald volgens KURMIES (1949) en daarna berekend volgens MEBIUS c.s. (1957). Bij deze methode wordt door middel van chroomzuur de organische stof geoxydeerd; het niet verbruikte chroomzuur wordt opgenomen door een overmaat ferrosulfaat-oplossing en deze overmaat wordt teruggetitreerd met KMnO_4 .

Stikstof. De N-gehalten van de gedroogde grond worden bepaald volgens KJELDAHL-LAURO (LAURO, 1931), waarbij 5 g grond onder toevoeging van 8 g van een seleniummengsel (bestaande uit 2,0 g poedervormige Se + 1,5 g poedervormig $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{aq}$ + 95,0 g poedervormig Na_2SO_4) met 20 ml H_2SO_4 96% wordt gedeutriceerd. De NH_3 wordt op de bekende wijze uit het destructiemengsel gedestilleerd en in overmaat zuur opgevangen.

pH. Aan 5 g gedroogde grond wordt 25 ml uitgekookt water toegevoegd en geschud. Na enkele uren wordt weer geschud, waarna men een nacht over laat staan. Vervolgens wordt na schudden in de suspensie de pH met een glaselektrode t.o.v. een kalomelelektrode gemeten met een Electrofact pH-meter type 6 C 50.

Redoxpotential. Onder de redoxpotential van een reversibel oxydatie-reductiesysteem verstaat men het potentiaalverschil tussen een zich hierin bevindende inerte elektrode (b.v. Pt-elektrode) ten opzichte van een normaalwaterstofelektrode. De berekening van de redoxpotential E_h geschiedt volgens de formule:

$$E_h = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{ox}}{\text{red}},$$

waarin ox de concentratie van de oxyderende stof en red de concentratie van de reducerende stof voorstelt (vgl. ook I.1.2.1).

Daar het substraat grond een oxydatie-reductiesysteem voorstelt, is het mogelijk hierin redoxpotentiaalbepalingen uit te voeren. De redoxpotentialen zijn in dit onderzoek een belangrijk hulpmiddel bij de vaststelling van de mate van anaërobie van gesedimenteerde slib en van afzettingssmilieus.

FLAIG en medewerkers (1955) ontwikkelden een methode voor de redoxpotentiaal-bepaling in grondsuspensies, die door ons in iets gewijzigde vorm volgens onderstaand voorschrift werd uitgevoerd.

Vorbereiding van de monsters voor de redoxpotentiaalmetingen

Van het sediment wordt zo spoedig mogelijk na de bemonstering in een 14 cm lange aan één zijde gesloten glazen buis met 3 cm doorsnede (schudbuis) een hoeveelheid afgewogen overeenkomende met 25 g bij 105°C gedroogde grond, zijnde $\frac{2500}{100 - \% \text{ vocht}}$ g vochthoudend sediment. Hieraan wordt zoveel uitgekookt H₂O toegevoegd, dat een verhouding droge grond : H₂O = 1 : 4 wordt verkregen. Hiervoor is benodigd $\frac{125 \times (80 - \% \text{ vocht})}{100 - \% \text{ vocht}}$ ml uitgekookt water. Ter verkrijging van een homogene suspensie wordt het mengsel in de buis onder afsluiting met een kurk gedurende 5 min. krachtig geschud. De suspensie wordt vervolgens overgebracht in een 17 cm lange glazen buis met een doorsnede van 3 cm, waarvan de bodem bestaat uit een G2 glasfilterkroes. Via de poreuze bodem wordt nu gedurende 15 min. een krachtige stroom van zuurstofvrije stikstof (gezuiverd door een alkalische pyrogalloloplossing) in de suspensie geleid. Van de aldus behandelde suspensie wordt uit het bovenste $\frac{1}{3}$ gedeelte 25 ml in het vat voor de redoxmeting gepipetteerd.

Uitvoering der redoxpotentiaalmetingen

De redoxmeting wordt uitgevoerd in een vat van ca 65 ml inhoud (meetvat type 6C413 Electrofact N.V.). In het deksel van het meetvat zijn geslepen openingen aangebracht voor het invoeren van 1 glaselektrode (type LG19Z), 1 kalomelektrode (type LR19Z), 2 Pt-elektroden (type LM29Z) en een gasinleidbuisje (type 6C419).

Na het inbrengen van de suspensie wordt hiervan eerst de pH gemeten, door de glas- en kalomelektrode te verbinden met de Electrofact pH-meter type 6C50. Vervolgens wordt de glaselektrode vervangen door een 3de Pt-elektrode en via het gasinleidbuisje een matige stroom zuivere stikstof in de suspensie geleid. Om de 15 min. worden nu de potentialen van de 3 Pt-elektroden t.o.v. de kalomelektrode bepaald door genoemde pH-meter als millivoltmeter te gebruiken. De metingen worden herhaald totdat deze een constante waarde hebben bereikt, hetgeen doorgaans na 3-4 uur het geval is. De voor de 3 Pt-elektroden ten opzichte van de kalomelektrode bepaalde potentialen, die onderling meestal niet meer dan 25 mV verschillen, worden gemiddeld. Deze gemiddelde waarde wordt met + 250 mV vermeerderd om de redoxpotentiaal ten op-

zichte van de normaalwaterstofelektrode om te rekenen. De einduitkomst wordt tot op 10 mV afgerond.

Na beëindiging der potentiaalmetingen wordt de stikstofstroom afgesloten en de pH van de suspensie opnieuw bepaald.

Opmerkingen over de redoxpotentiaalmetingen

De bepaling van de redoxpotentiaal in de grond zelf is door slechte contacten van de elektroden met het sediment en door O_2 -toetreding uit de lucht onvoldoende reproduceerbaar uit te voeren. De bepaling in een grondsuspensie betekent evenwel, dat we aan de gemeten potentialen geen absolute waarde moeten toekennen. Ze zijn evenwel onderling vergelijkbaar, daar steeds onder dezelfde omstandigheden wordt gewerkt.

Het is van groot belang, in het bijzonder bij slikmonsters, dat de redoxbepaling zo snel mogelijk na de bemonstering geschiedt, daar anders geen constante potentiaalinstelling wordt verkregen. Door intredende reductie daalt bovendien de potentiaal gedurende de bewaartijd. De bepaling is goed uitvoerbaar, indien deze binnen een week na de bemonstering wordt uitgevoerd. De monsters worden in het laboratorium in een koelkast bij een temperatuur van $2-3^\circ \text{C}$ bewaard.

De doorleiding van zuivere stikstof is in het bijzonder van belang voor gereduceerde sedimenten, daar iedere toetreding van lucht oxydatie van gereduceerde stoffen ten gevolge kan hebben. Bij weglating van de stikstofdoorleiding worden hierbij dan ook geen constante potentialen verkregen.

Bij de metingen worden geen correcties voor de temperatuur aangebracht. FLAIG (1955) vermeldt in dit verband, dat bij een stijging van de temp. van 15 tot 25° een potentiaaltoename van 6,7 mV optreedt, hetgeen niet van betekenis is in vergelijking met de fout in de methode.

Om een zo snel mogelijke instelling van de potentiaal aan de Pt-elektrode te krijgen, is een goede reiniging van de elektrode van belang. Voor iedere bepaling worden de elektroden gedurende 5 min. in een bichroomzuurmengsel geplaatst, vervolgens intensief met gedest. H_2O gespoeld en daarna in een alcoholvlam goed gegloeid.

Redoxcoëfficiënt. De redoxpotentiaal is een relatieve waarde, zolang de pH van de suspensie niet in aanmerking wordt genomen. Slechts wanneer de redoxpotentiaal en de pH in één grootheid worden verenigd, krijgt men onderling vergelijkbare waarden, die een maat zijn voor de reductiekracht van een redoxsysteem. Hieraan voldoet de zgn. redoxcoëfficiënt, waarbij de reducerende werking van een redoxstelsel vergeleken wordt met de reducerende werking van waterstof van variabele druk.

De redoxcoëfficiënt van een redoxstelsel in oplossing (suspensie), voorgesteld door het teken rH , wordt nu gedefinieerd als de negatieve logaritme van de waterstofdruk in atm., waarbij de reducerende werking van deze waterstof, in de grootst moge-

lijke actieve toestand, overeenkomt met de reducerende werking van het beschouwde redoxstelsel. De redoxschaal bestrijkt het bereik van de potentiaal van de verzadigde waterstofelektrode ($rH = 0$) tot aan de potentiaal van de zuurstofelektrode ($rH = 41$). Als neutraal punt voor de redoxcoëfficiënt wordt aangenomen $rH = 27,3$, waarbij de waterstofdruk gelijk is aan de zuurstofdruk.

Het verband tussen redoxcoëfficiënt, redoxpotentiaal en pH wordt bij 18°C gegeven door de formule:

$$rH = \frac{E}{28,9} + 2 \text{ pH}$$

In ons onderzoek verschillen echter de pH's van de objecten, waarvan de redoxpotentialen worden vergeleken, zo weinig, dat men zonder bezwaar de redoxpotentiaal als maat voor de oxydatie-reductietoestand kan aanhouden. Wij komen hierop in IV.2.1.1 nog nader terug.

Fractie < 16 micron. De gehalten aan gronddeeltjes met een doorsnede < 16 micron worden bepaald volgens HOOGHOUT (1945) met behulp van de pipetmethode.

II.3 BEWERKING DER WAARNEMINGSUITKOMSTEN

Verband tussen Mn-gehalte en gehalte aan de fractie < 16 micron

In dit onderzoek worden de Mn-gehalten vergeleken van gebieden, waarbinnen de herkomst van de sedimenten en het milieu van afzetting overal dezelfde zijn. De afzettingen variëren dan alleen in zwaarte en in de gehalten aan die bestanddelen, die van de zwaarte afhankelijk zijn. De Mn-gehalten binnen dergelijke gebieden blijken nu lineair met de gehalten aan de fractie < 16 micron toe te nemen. Voor twee verschillende soorten sedimenten is dit verband weergegeven in fig. 7 en wel voor slikafzettingen langs de Eems tussen Leerort en Ditzum-Petkum en voor de subaquatische afzettingen ter hoogte van de Vlaamse Banken en de Wielingen (Noordzee). Deze rechtlijnige betrekkingen gelden evenzeer voor alle overige homogene sedimentatiemilieus, waarvan in deze studie sprake is, ongeacht het rijpings- of cultuurstadium waarin de afzettingen verkeren. Ook blijven dergelijke betrekkingen van kracht indien per gebied in plaats van de gehalten aan totaal Mn de gehalten aan reduceerbaar Mn worden beschouwd.

Door de afhankelijkheid van het Mn-gehalte van het gehalte aan fijne delen is het niet zonder meer mogelijk gebiedsgewijze de Mn-toestand van de afzettingen te vergelijken. Een grafische werkwijze, waarbij de hoogteligging in de grafiek van de lijnen, die het verband tussen Mn-gehalte en de fractie < 16 micron weergeven, wordt vergeleken is niet uitvoerbaar, daar deze lijnen elkaar in een aantal gevallen snijden. Bovendien is een gebiedsgewijze vergelijking aan de hand van grafieken voor een zo uitvoerig

materiaal als in dit onderzoek niet meer op overzichtelijke en leesbare wijze te publiceren. Onderstaand wordt dan ook een methode ontworpen, die aan de eisen van betrouwbaarheid en eenvoud voldoet.

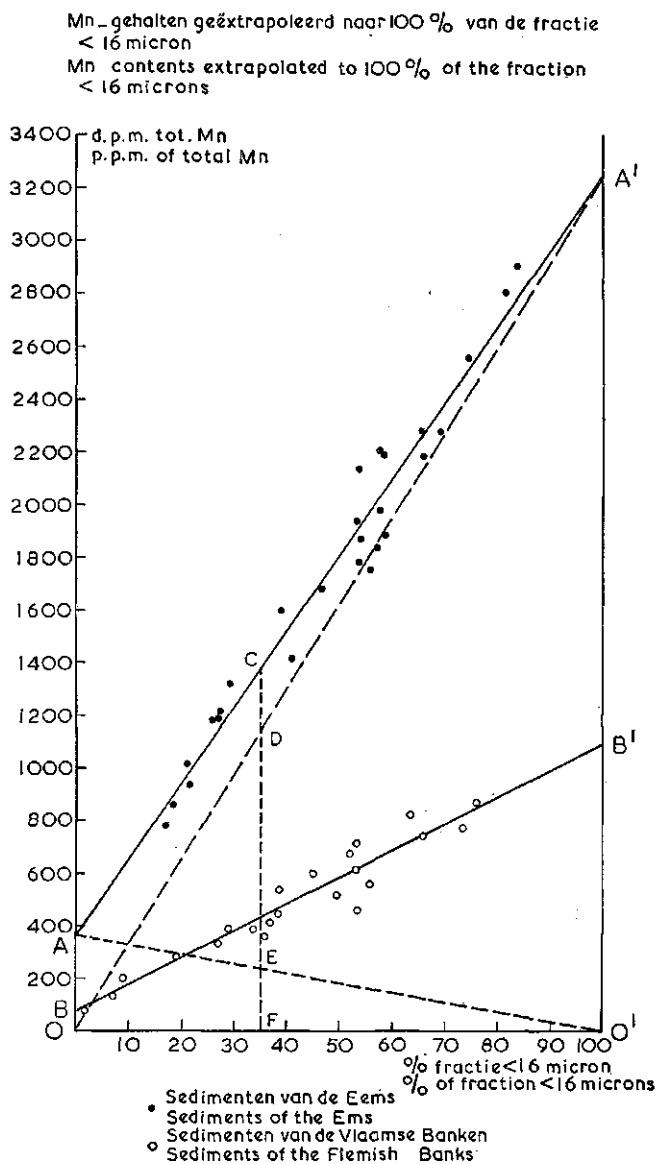


FIG. 7

Extrapolatie van de Mn-gehalten naar 100% van de fractie < 16 micron

In fig. 7 zijn de lijnen, aangevende het verband tussen Mn en fijne delen voor de Eemsaftzettingen en die van de Vlaamse Banken en de Wielingen, geëxtrapoleerd naar 0% en naar 100% van de fractie < 16 micron. De extrapolatie naar 100% van de fractie < 16 micron is mogelijk, omdat deze fractie in % van de koolzure kalkvrije minerale bestanddelen is uitgedrukt. Door de lineaire toename van de Mn-gehalten met de fijne fractie over een groot traject van percentages van deze fracties mogen deze extrapolaties als gerechtvaardigd worden beschouwd.

Het Mn-gehalte van het sediment bij 0% van de fractie < 16 micron stelt het Mn-gehalte van de zandfractie (fractie > 16 micron) voor, het Mn-gehalte bij 100% van de fractie < 16 micron het Mn-gehalte van de afslibbare delen. Het Mn-gehalte van een sediment met een willekeurig gehalte aan de fractie < 16 micron wordt nu samengesteld uit een gedeelte Mn dat in de zandfractie aanwezig is en uit een deel in de slibfractie. De kwantitatieve onderscheiding naar de hoeveelheden Mn in de beide fracties van de afzetting is mogelijk indien we aannemen, dat bij een gegeven gewichtshoeveelheid van de afzetting de hoeveelheid Mn in de zandfractie evenredig stijgt of daalt met resp. de toe- of afname van deze fractie. Zo komt dan van een Eemsaftzetting met 35% aan de fractie < 16 micron volgens fig. 7 de hoeveelheid CE aan Mn in de fijne fractie en de hoeveelheid EF in de zandfractie voor.

In I.2.1 werd reeds uiteengezet, dat wij in het bijzonder de Mn-toestand van de fractie < 16 micron in het sediment vervolgen.

Voor het gegeven voorbeeld wordt de hoeveelheid Mn in deze fractie ook gegeven door de afstand DF, daar in het trapezium OAA'O' geldt CD = EF. De Mn-gehalten in de slibfracties van de Eemsaftzettingen met verschillende gehalten aan de fractie < 16 micron worden nu gegeven door de lijn OA'. Voor de vergelijking van de Mn-gehalten van verschillende gebieden maken we gebruik van de naar 100% van de fractie < 16 micron geëxtrapoleerde hoeveelheden, gegeven resp. door O'A' voor de Eemsaftzettingen en O'B' voor de sedimenten van de Vlaamse Banken en de Wielingen.

Berekening van de geëxtrapoleerde Mn-gehalten

Wanneer we in een bepaald gebied n monsters nemen, leveren de afzettingen $i = 1 \dots n$ ons n paren waarnemingen x_i, y_i op, waarbij x_i betrekking heeft op het gehalte aan de fractie < 16 micron en y_i op het Mn-gehalte. Het verband tussen x en y wordt beschreven door een regressievergelijking van de vorm $y = ax + b$. De regressielijn wordt bij de punten x_i, y_i aangepast volgens de methode der kleinste kwadraten, waarbij de kwadraten van de afstanden tussen y_i en y_{11} worden geminimaliseerd (BETH, 1948). Onder y_{11} wordt hier de ordinat van het punt op de lijn, behorende bij de abscis x_1 , verstaan. De coëfficiënten van de regressielijn $y_1 = \bar{a}x + \bar{b}$ worden bij deze methode als volgt berekend:

$$\bar{a} = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$\bar{b} = \frac{1}{n} (\Sigma y - \bar{a} \Sigma x)$$

De waarde $y_{1\ 100}$, het naar 100% van de fractie < 16 micron geëxtrapoleerde Mn-gehalte, wordt nu uit de regressievergelijking berekend door substitutie van de waarde $x = 100$.

De standaardafwijking van het naar 100% van de fractie < 16 micron geëxtrapoleerde Mn-gehalte wordt volgens SNEDECOR (1948) berekend. Hierbij wordt aangenomen, dat y_1 aan een normaal verdeelde toevalsspreiding onderworpen is, die gelijk is over het gehele traject van x en waarbij slechts variaties in de richting van y voorkomen. De standaardafwijking of middelbare fout van $y_{1\ 100}$ wordt dan gegeven door

$$s_{y_{1\ 100}} = \left[\frac{\Sigma y^2 - \frac{1}{n} (\Sigma y)^2 - \frac{(n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y)^2}{n \{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2\}}}{n - 2} \cdot \left\{ \frac{(100 n - \Sigma x)^2}{n^2 x^2 - n (\Sigma x)^2} + \frac{1}{n} \right\} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Voor de vergelijking van de Mn-toestand van de verschillende gebieden worden in deze publikatie de geëxtrapoleerde Mn-gehalten $y_{1\ 100}$, $y_{1\ 100} \pm s_{y_{1\ 100}}$, alsmede de aantallen per gebied onderzochte monsters in tabellen verenigd.

Met behulp van bovengenoemde cijfers kunnen zgn. betrouwbaarheidsgebieden vastgesteld worden. Een betrouwbaarheidsgebied wordt begrensd door $y_{1\ 100} - t s_{y_{1\ 100}}$ en $y_{1\ 100} + t s_{y_{1\ 100}}$. De in te vullen waarde van t hangt af van de verlangde betrouwbaarheid en van het aantal onderzochte monsters.

Wanneer men het betreffende Mn-gehalte met een kans van 95% in het genoemde gebied wil aantreffen, moet bij een aantal van 20 onderzochte monsters voor t de waarde 2,10 worden ingevuld. Naarmate het aantal monsters groter is, wordt de t -waarde kleiner. Voor de in de tabellen weergegeven gebieden met de begrenzingen $y_{1\ 100} - s_{y_{1\ 100}}$ en $y_{1\ 100} + s_{y_{1\ 100}}$ ($t = 1$) geldt, dat het Mn-gehalte met een kans van 68% binnen het aangegeven gebied is gelegen, indien een oneindig aantal monsters is onderzocht. Voor de in feite eindige aantallen monsters wordt uiteraard de procentuele kans iets kleiner.

Verdeling van Mn over de granulometrische subfracties

De toename van het Mn-gehalte van de grond met het gehalte aan de fractie < 16 micron was aanleiding om een nader onderzoek in te stellen naar de verdeling van Mn over de verschillende granulometrische subfracties bij een aantal afzettingen. De sedimenten moesten hiertoe eerst in subfracties van zodanige hoeveelheden worden opgesplitst, dat hierin analyses uitgevoerd konden worden.

Hiertoe wordt de grond (220 g per monster) gepeptiseerd met NH_4OH 0,16 N (20 ml per g grond) door gedurende 15 min. te koken. NH_4OH van deze concentratie is een goed peptisatiemiddel, waarbij de grond niet noemenswaard wordt aangetast en geen Mn in oplossing gaat. Na afkoeling worden de suspensies overgespoeld in af-

slibbingscilinders volgens ATTERBERG (1912), waarna men deze gedurende zodanige bezinktijden laat staan, dat boven de hoogte van afhevelen subfracties groter dan een bepaalde afmeting niet meer aanwezig zijn. Zo is na 24 uur alleen nog een deel van de fractie < 2 micron in de suspensie aanwezig. De suspensie wordt afgeheveld, ingedampt en gedroogd. Het residu in de cilinder wordt daarna opnieuw met NH_4OH in suspensie gebracht en na 24 uur weer afgeheveld enz.

Deze bewerking wordt herhaald tot alle deeltjes < 2 micron uit het sediment zijn verwijderd en verzameld. Vervolgens wordt de subfractie van 2–4 micron afgescheiden met bezinktijden van 6 uur enz. De subfracties > 25 micron worden van elkaar gescheiden door het gebruik van zeven van verschillende maaswijdte.

In de verschillende subfracties werden de hoeveelheden totaal en reduceerbaar Mn per gewichtseenheid subfractie bepaald. De resultaten hiervan zijn voor 5 cultuurgronden uit de Dordtse Biesbosch en voor 4 cultuurgronden uit de Noordoostpolder van opklimmende zwaarten resp. weergegeven in fig. 8a en b. Van een aantal van de grovere subfracties was niet voldoende materiaal aanwezig om hierin tevens het reduceerbare Mn te bepalen.

De Mn-gehalten in afhankelijkheid van de subfractiegrootte hebben voor de verschillende monsters een opvallend en analoog verloop. Vanaf de fijnste subfracties nemen eerst de gehalten iets toe, waarna in het bijzonder voor de Biesboschmonsters een uitgesproken minimum begint in te treden bij de subfractie van 35–50 micron. In de daarop volgende subfracties blijven de lage Mn-gehalten gehandhaafd. In de subfracties van grotere afmetingen nemen de gehalten tenslotte weer toe tot vrij hoge waarden.

Het verloop van de Mn-gehalten in de subfracties van de Noordoostpoldermonsters lijkt op die van de Biesboschsedimenten, echter met dien verstande, dat de Mn-gehalten in de fijnste subfracties reeds bij kleinere fractiegrenzen het maximum bereiken en de overgang naar het minimum minder abrupt is. De daarop volgende toename van de Mn-gehalten in de fracties van grotere afmetingen is hier in 3 van de 4 gevallen minder uitgesproken. Tevens is de variatie in de Mn-gehalten van de fijnste subfracties in de Noordoostpoldermonsters groter dan in de Biesboschsedimenten.

Voor beide typen afzettingen geldt een overeenkomstig verloop voor de gehalten aan reduceerbaar Mn, waarbij ook weer voor de Noordoostpolder de overgang naar het minimum vloeiender is. Bij vergelijking van de lijnen voor totaal en reduceerbaar Mn valt verder op, dat vooral in het bereik van de fijnste subfracties de reduceerbaarheid van de Mn-oxyden in de richting van de grovere fracties toeneemt.

Het is zonder nader onderzoek niet eenvoudig om een aannemelijke verklaring voor het aangegeven verloop van de Mn-gehalten in de subfracties te geven. Men kan zich voorstellen dat in sedimenten, die nog niet aan een intensief rijpings- en chemisch verweringsproces onderworpen zijn geweest, het Mn als omhulling van de deeltjes voorkomt. Daar per gewichtseenheid subfractie in de richting van de grotere deeltjes de totale oppervlakte van deze deeltjes sterk afneemt, zou dan ook een regelmatige

Verdeling van de gehalten aan totaal Mn over de granulometrische subfracties van cultuurgronden indien het gezamenlijk gewicht der subfracties 100 g is.
 Distribution of the contents of total Mn over the granulometric subfractions of cultivated soils per 100 g of the combined weights of the subfractions.

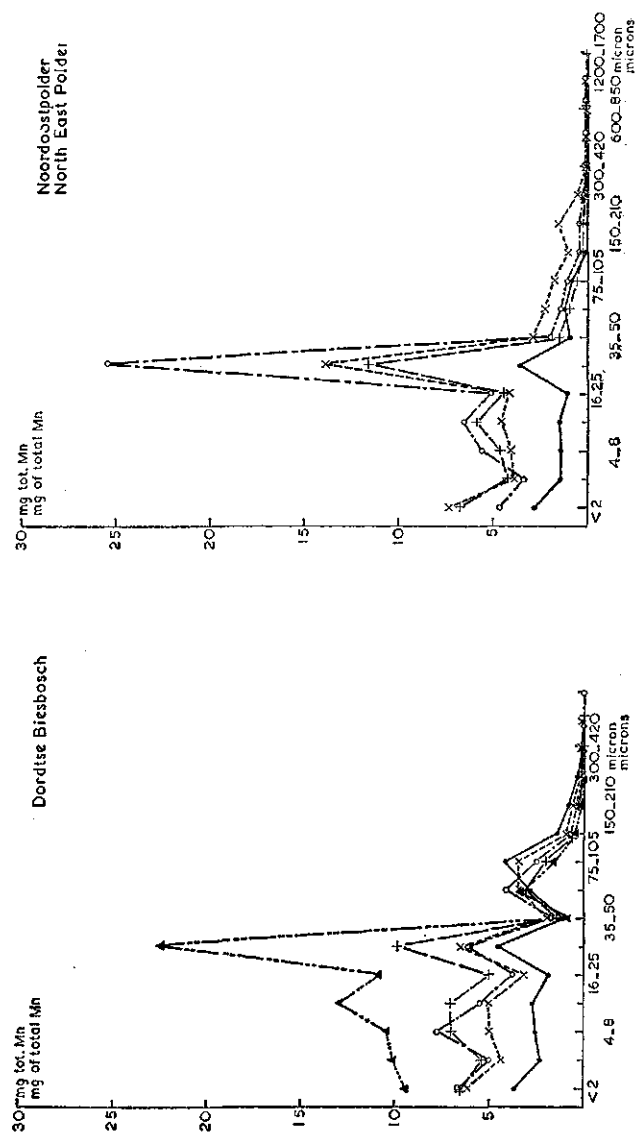


Fig. 8c

Fig. 8d

afname van het Mn-gehalte met de deeltjesgrootte verwacht kunnen worden. De aanvankelijke toename van het Mn-gehalte met de deeltjesgrootte in de door ons onderzochte gerijpte afzettingen zou dan verklaard moeten worden uit het oplossen van Mn uit de zeer fijne subfracties als gevolg van de grote oppervlakte. Dit opgeloste Mn zou ten dele gerekristalliseerd kunnen zijn in de vorm van grovere concreties. Door dit laatste proces zouden dan de hogere Mn-gehalten in de grofste subfracties verklaard kunnen worden.

Het bestaan van Mn-concreties, veelal min of meer vermengd met Fe-oxyden, is algemeen bekend en wordt door verschillende auteurs genoemd. MULDER en GERRETSSEN (1952) vermelden betreffende de bacteriologische oxydatie van Mn in filterbedden bij de zuivering van duinwater de eigenschap van geprecipiteerde Mn-oxyden om Mn^{2+} -ionen aan hun oppervlak te adsorberen, welke daarna worden geoxydeerd. Op deze wijze worden concreties van toenemende grootte gevormd. Soortgelijke processen zouden in de grond kunnen plaats vinden. FINCK (1956a) deed een vergelijkend onderzoek naar de mate van voorkomen van Mn-concreties in podzolen, bruine bosgronden en jonge zeekleigronden in Sleeswijk-Holstein. Het meest werden de concreties aangetroffen in podzolen, het minst in de kleigronden. FINCK brengt dit in verband met het veelal hoge gehalte aan uitwisselbaar Mn in de podzolen, hetwelk in droge tijden in de vorm van concreties wordt geoxydeerd. Indien in onze kleigronden het Mn in de grovere subfracties overwegend uit concreties zou bestaan, dan vormen ook hier de concreties slechts een gering deel van het totale gehalte aan Mn, daar de grovere subfracties slechts in geringe mate tot dit gehalte bijdragen. Dit komt in het hierna volgende nog nader ter sprake.

In fig. 8c en d zijn van de hiervoor behandelde afzettingen de gehalten aan totaal Mn weergegeven, zoals deze verdeeld zijn over de granulometrische subfracties. Deze figuren zijn afgeleid uit fig. 8a en b door de hoeveelheden Mn per gewichtseenheid subfractie te vermenigvuldigen met de hoeveelheden van de betreffende subfracties in 100 g afzetting.

Op deze wijze was het in de eerste plaats mogelijk de in fig. 8a en b weergegeven Mn-analyses te controleren door vergelijking van de som aan Mn over de subfracties met het direct in de oorspronkelijke afzetting bepaalde gehalte aan totaal Mn. De resultaten hiervan zijn in de bij fig. 8a en b behorende tabellen vermeld.

Verder blijkt, dat het Mn in de sedimenten overwegend is geconcentreerd in de subfracties < 35 micron. We moeten in dit verband wel bedenken, dat het hoogste gehalte aan de fractie < 16 micron van de op deze wijze onderzochte afzettingen 36,8% bedraagt.

Naarmate de sedimenten zwaarder worden zal het aandeel van de subfracties > 35 micron in het Mn-gehalte afnemen en het Mn in het traject 0-35 micron in de richting van de fijnere subfracties verschuiven. In het theoretische geval van 100% van de fractie < 16 micron is tenslotte al het Mn binnen deze fractie geconcentreerd.

III MANGAANTOESTAND VAN CULTUURGRONDEN

Bij de beschrijving van de Mn-toestand van cultuurgronden wordt een indeling gevolgd, die enerzijds samenhangt met een gebiedsgewijze verschillende interpretatie van de beschikbaarheid van de bodemreserves aan Mn voor de gewassen, anderzijds met verschillen in de Mn-toestand van de grond als zodanig als gevolg van de wording van het sediment.

De hoofdindeling naar holocene en diluviale afzettingen valt nauw samen met het optreden van Mn-gebrek in afhankelijkheid van de pH van de grond: van nature koolzure kalkhoudende zavel- en kleigronden, waar de pH van de grond binnen het traject valt waarin Mn-gebrek kan optreden en diluviale zandgronden, die van nature een lage pH hebben en waar Mn-gebrek slechts plaatselijk optreedt door overbeking.

De zeekleigronden onderscheiden zich in zoverre van de overige onderzochte holocene sedimenten, dat hier het gehalte aan reduceerbaar Mn tot op zekere hoogte een maatstaf is voor de beschikbaarheid van Mn voor het gewas. De praktische ervaring is, dat het gebrek bij mariene afzettingen overwegend op de lichte gronden optreedt. Dit is begrijpelijk indien we bedenken, dat gebiedsgewijze het gehalte aan reduceerbaar Mn, evenals het totale gehalte aan Mn, nauw samenhangt met het gehalte aan de fractie < 16 micron. De intensiteit van het optreden van het gebrek in een bepaald gebied wordt verder bepaald door het algemene niveau van het Mn in de grond.

In de estuariumgronden zijn de gehalten aan reduceerbaar Mn hoog. De aard van de organische stof is hier beslissend voor het wel of niet optreden van het gebrek.

De IJsselmeerpolders zijn als een aparte groep in het schema opgenomen, enerzijds omdat in de Noordoostpolder de beschikbaarheid van Mn nog niet geïnterpreteerd kon worden, anderzijds omdat deze sedimenten zich in de wordingsgeschiedenis ten aanzien van Mn onderscheiden.

III.1 HOLOCENE SEDIMENTEN

III.1.1 Zeekleigronden

Aan een meer algemeen onderzoek naar het verband tussen Mn-gehalten in zeekleigronden en het optreden van Mn-gebrek ging een voorlopige studie over de bruikbaarheid van de bepaling van uitwisselbaar en reduceerbaar Mn vooraf (DE GROOT, 1956).

Dit onderzoek werd in 1952 uitgevoerd op 10 veldjes met bieten, elk ter grootte van 50 m², verspreid over het zand- en zavelgebied van de Wieringermeer (de Wieringermeer kan in dit verband als zeekleigrond worden opgevat). De gehalten aan de fractie < 16 micron varieerden van 3 tot 17%, terwijl de gehalten aan organische stof in alle gevallen kleiner waren dan 2%. De pH was ca 8. Op grond van ervaringen van voorgaande jaren was op een aantal van deze veldjes Mn-gebrek te verwachten.

Periodieke schommelingen in het gehalte aan
uitwisselbaar Mn in enige Wieringermeergronden
Periodical fluctuations in the contents of
exchangeable Mn in some soils of the Wieringermeer
(1952)

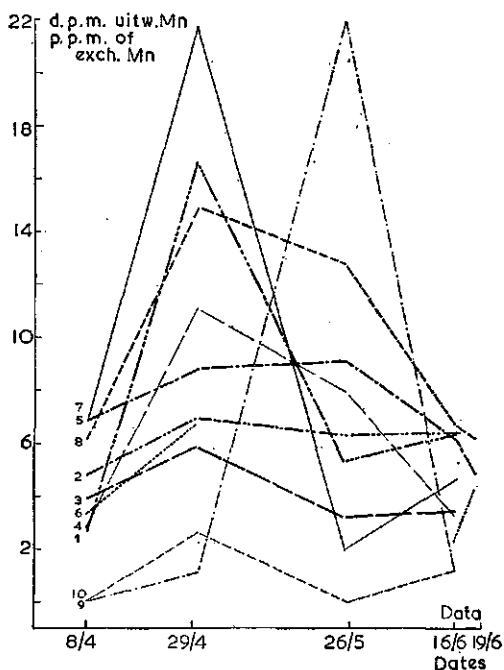


FIG. 9

De veldjes werden in het groeiseizoen van 1952 periodiek op het Mn-gehalte onderzocht, terwijl de bemonsteringen in 1953 en 1954 werden herhaald voor het onderzoek op reduceerbaar Mn.

De gehalten aan uitwisselbaar Mn in de loop van het seizoen zijn per veldje weer gegeven in fig. 9. De schommelingen per veldje in de loop van het seizoen zijn groot. Deze schommelingen, die voor de verschillende veldjes min of meer parallel lopen, houden vermoedelijk verband met een neerslagrijke periode gevolgd door droogte, waardoor verschuivingen in de oxydatie-reductietoestand van de grond optreden (dit bezwaar van de bepaling van het gehalte aan uitwisselbaar Mn kwam reeds in

I.1.3.1 ter sprake). Een verband tussen gehalten aan uitwisselbaar Mn en optredende gebreksverschijnselen werd niet vastgesteld.

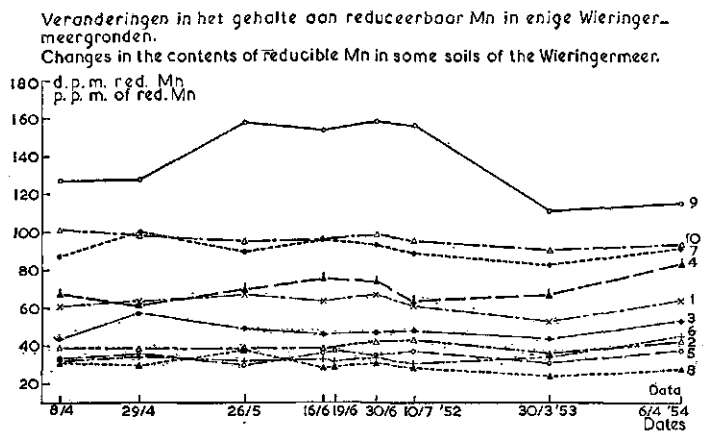


FIG. 10

De gehalten en veranderingen van reduceerbaar Mn zijn weergegeven in fig. 10. Het valt op, dat hier in tegenstelling met de grafiek van het uitwisselbare Mn de gehalten in de loop van het seizoen vrij constant zijn, hetgeen zich ook uitstrekt tot de jaren 1953 en 1954. De gehalten aan reduceerbaar Mn geven hier een goed beeld van de Mn-toestand van de grond, hetgeen blijkt uit de volgende waarnemingen aan bieten.

Op 19 juni werd Mn-gebrek geconstateerd, dat tot ernstige symptomen leidde op de veldjes 5, 6 en 8, dus op de veldjes die op dat ogenblik de laagste Mn-gehalten hadden. De veldjes 2 en 3 vertoonden op 30 juni Mn-gebrek met minder ernstige verschijnselen, terwijl op veldje 1 een lichte aantasting werd waargenomen. De overige veldjes bleven gezond. Er bestond een duidelijk verband tussen de Mn-gehalten van de grond en van de bladeren der bieten, waarin de Mn-gehalten varieerden van 18 tot 56 d.p.m. in de droge stof. Op grond van deze grafiek zou dus bij bieten Mn-gebrek verwacht kunnen worden, indien het gehalte aan reduceerbaar Mn < 70 d.p.m. is. In dit verband mogen hier de in I.1.3.2 aangehaalde grenswaarden van andere auteurs worden gememoreerd: LEEPER 25-100 d.p.m., SHERMAN en HARMER 100 d.p.m., COPPENET en CALVEZ 25 d.p.m.

Wegens de constantheid der analyseresultaten zou het optreden van het gebrek zijn te voorspellen. De beoordeling van de in 1953 op de veldjes verbouwde gewassen, voor zover het granen betrof, was hiermede in overeenstemming.

Het onderzoek naar de bruikbaarheid van het gehalte aan reduceerbaar Mn als landbouwkundige maatstaf voor de beschikbaarheid van dit element werd in 1953 en 1954 voortgezet met een bemonstering in noord Groningen, Wieringermeer, Anna-Paulownapolder, Legmeer, noordelijk Zuid-Holland, Hoekse Waard en Zeeuws-

Vlaanderen (DE GROOT, 1956, 1957). In tegenstelling met de Dollardpolders, de polders langs de Eems en de polders langs de westkust van Sleeswijk-Holstein is Mn-gebrek in deze gebieden een veel voorkomend verschijnsel.

Er werden praktijkgrondmonsters genomen van percelen of gedeelten van percelen bieten en granen (gerst, haver, rogge en tarwe), die op grond van visuele waarnemingen als ziek of gezond werden gekarakteriseerd.

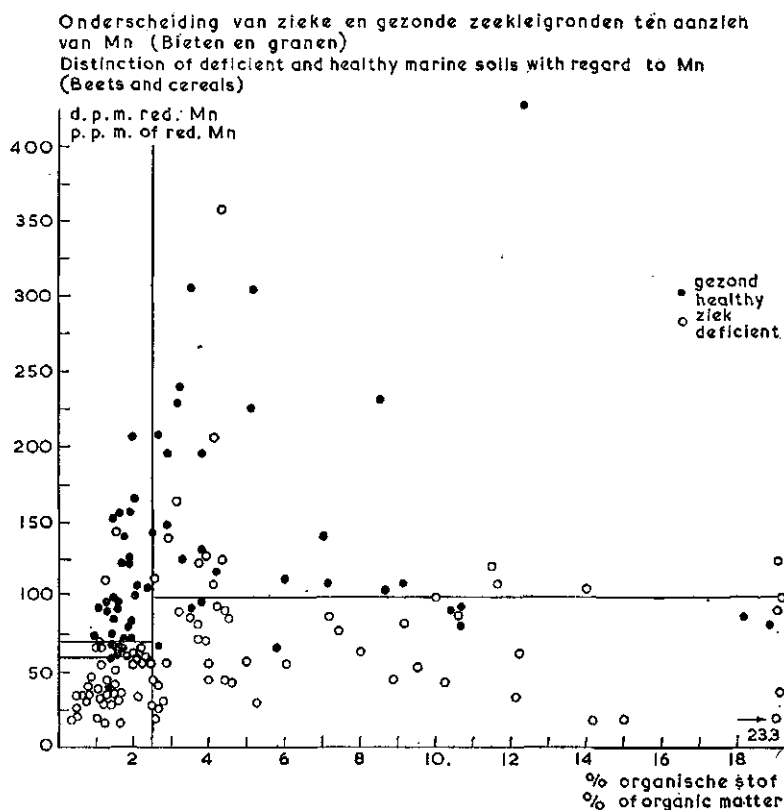


FIG. 11

De gehalten aan reduceerbaar Mn in vergelijking met de gehalten aan organische stof zijn voor deze gronden weergegeven in fig. 11. Bij organische stofgehalten $< 2\frac{1}{2}\%$ waren de gewassen ziek bij aanwezigheid van minder dan 60 d.p.m. reduceerbaar Mn en uiterlijk gezond bij Mn-gehalten > 70 d.p.m. Bij hogere gehalten aan organische stof zijn tenminste 100 d.p.m. Mn nodig voor een gewas zonder gebreksymptomen, hoewel de verschijnselen ook boven deze grens nog kunnen optreden. Bij de gegeven indeling naar zieke en gezonde gewassen kon geen verschil in reactie tussen bieten en granen worden geconstateerd.

Bij de beoordeling van de Mn-toestand van de grond speelt het organische stofgehalte dus een belangrijke rol.

Verder bleek bij de bestudering van 93 koolzure kalkhoudende monsters met hoge pH en organische stofgehalten $< 2\frac{1}{2}\%$ uit de ruilverkaveling Godlinze het gehalte aan reduceerbaar Mn in alle gevallen groter dan 85 d.p.m. te zijn. In overeenstemming met de conclusie uit fig. 11 komt Mn-gebrek op deze gronden niet voor.

Naast de door ons beschreven methode ter bepaling van het gehalte aan reduceerbaar Mn, werd in bovengenoemd materiaal ook de door JONES en LEEPER (1950, 1951a en b) aanbevolen methode van een gescheiden inwerking van reducerend reagens (hydrochinon) en elektrolyt (NH_4 -acetaat) toegepast (vgl. I.1.3.2). Hiermee werden echter geen betere resultaten verkregen.

DE GROOT en FINCK (1963) voerden verder in 1957 een vergelijkend onderzoek uit naar de beschikbaarheid van Mn in noord Groningen, de Dollard en Sleeswijk-Holstein. De aanleiding tot dit onderzoek was het sporadisch optreden van Mn-gebrek in het zeekeleigebied van Sleeswijk-Holstein in tegenstelling tot een veelvuldig gebrek in noord Groningen.

Theoretisch konden als belangrijke oorzaken in beschouwing worden genomen:

- a De gebrekssymptomen in de gewassen treden in noord Groningen om klimatologische of andere redenen over een groter traject van Mn-gehalten in de plant op dan in Sleeswijk-Holstein.
- b De gehalten van beschikbaar Mn zijn in noord Groningen lager dan in Sleeswijk-Holstein.

Uit het onderzoek aan de hand van bieten bleek, dat de symptomen van Mn-gebrek in beide gebieden bij gelijke concentraties aan Mn in de droge stof van het bietenblad optraden, nl. indien deze kleiner waren dan 30 d.p.m.. De gehalten van de grond aan reduceerbaar Mn waren daarentegen in Sleeswijk-Holstein groter dan in noord Groningen, hetgeen later aanleiding gaf tot een nadere bestudering van de mariene sedimenten in Sleeswijk-Holstein.

Het onderzoek van de mariene sedimenten werd na 1954 uitgebreid met de karakterisering en onderlinge vergelijking van de Mn-toestand van een aantal kwelders en polders langs de waddenkust en in Zeeland.

III.1.1.1 *Waddenkust en Eemsestuarium*

De Mn-toestand van kwelders en relatief jonge polders van Friesland tot aan de Deense grens is vermeld in tabel 1. Voor de geografische ligging van de polders van Friesland, Groningen en de Leybocht zij verwezen naar fig. 28, voor de Dollard- en Eemspolders naar fig. 31 en voor de polders van Sleeswijk-Holstein naar fig. 32. De kwelders werden in het onderzoek betrokken, omdat polders langs de waddenkust en het Eemsestuarium uitsluitend van het kwelderstadium uit zijn bedijkt. Alleen voor de Leybochtpolder en de Friedrich Lübkekoog was dit voor slechts ruim de helft het

geval. De monsters uit deze polders werden genomen in de gedeelten, die oorspronkelijk kwelder waren. Bij de keuze van de polders is gestreefd naar een reeks sedimenten, die qua ouderdom gebiedsgewijze vergelijkbaar zijn. Daar in Friesland gedurende de laatste eeuw geen bedijkingen zijn uitgevoerd, werden de beide zomerpolders van het

TABEL 1 Mn-gehalten, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van kwelders en cultuurgronden van verschillende ouderdom langs de waddenkust en het Eemsestuarium

TABLE 1 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of 'kwelders' and cultivated soils of different age along the Wadden coast and the Emsestuary

	Bedijkings- jaar	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{100} \pm s_{y100}$	Red. Mn in d.p.m.	$y_{100} \pm s_{y100}$
	Year of embankment	Number of samples	Total Mn in p.p.m.		Red. Mn in p.p.m.	
FRIESLAND						
Kwelder Noorderleeg (Festuca stadium)		22	1250	1181-1319	461	374- 548
Buitenste zomerpolder	1909	23	984	932-1036	421	390- 452
Binnenste zomerpolder	1889	8	775	710- 840	313	287- 339
NOORD GRONINGEN						
Kwelder Noordpolder (Festuca stadium)		40	819	777- 861	305	289- 321
Linthorst Homanpolder	1941	9	803	742- 864	251	221- 281
Emmapolder	1942	19	810	757- 863	293	265- 321
Eemspolder	1876	23	763	717- 809	325	303- 347
DOLLARD						
Kwelder Carel Coenraadpolder (Puccinellia stadium)		32	1681	1565-1797		
Carel Coenraadpolder	1924	25	1162	1107-1217	531	493- 569
Reiderwolderpolder 2e Afd.	1874	21	1324	1281-1367	661	630- 692
Joh. Kerkhovenpolder	1878	30	883	850- 916	399	379- 419
EEMS						
Kwelder (Festuca stadium)		19	2212	2086-2338	917	834-1000
Petkumer Muntepolder	±1850	30	1432	1377-1469	754	715- 793
LEYBOCHT						
Kwelder (Festuca stadium)		16	1199	1130-1268	380	332- 428
Leybochtpolder	1950	39	1121	1082-1160	438	417- 459
SLEESWIJK-HOLSTEIN						
Neufelderkoog	1925	17	1326	1225-1427	680	630- 730
Sönke Nissenkoog	1925	6	1207	1016-1398	597	469- 725
Friedrich Lübkekoog	1954	26	1688	1635-1741	832	793- 871

Noorderleeg gekozen als equivalenten van de polders in de andere gebieden. Hoewel deze zomerpolders bij stormvloed plaatselijk met een weinig slik overdekt kunnen worden, speelt dit geen rol van betekenis bij de opbouw van het sediment (vgl. IV.2.1.4).

De gehalten aan totaal Mn nemen in Friesland belangrijk af met de ouderdom van het sediment. In de polders van noord Groningen is dit nauwelijks het geval.

Reeds in de sliktoestand bevatten de sedimenten op de landaanwinning in Friesland meer Mn dan in noord Groningen, waarop in V.1.2 nader wordt ingegaan. Dit geldt eveneens voor de kwelders en de jonge polders; hoewel de buitenste zomerpolder van het Noorderleeg ouder is dan de Linthorst Homanpolder en de Emmapolder, heeft de zomerpolder een hoger Mn-gehalte. Het verschil is niet meer aanwezig bij vergelijking van de binnenste zomerpolder met de ongeveer even oude Eemspolder. In V.1.2 worden de verschillen in Mn-gehalten tussen de Friese en de Groninger kust nader beschouwd.

De totale gehalten aan Mn van de Carel Coenraadopolder en de kwelder hiervan, alsmede van de Reiderwolderpolder 2de Afd., zijn belangrijk hoger dan de overeenkomstige stadia in Friesland en noord Groningen. De Dollardafzettingen houden in dit verband het midden tussen die van de Friese kust en de hoge Mn-gehalten van de Eemskwelder en de aanliggende Petkumer Muntepolder.

De Leybocht polder en de hierbij behorende kwelder hebben Mn-gehalten, die de gehalten van de overeenkomstige stadia langs de Friese kust nabij komen.

Van Sleeswijk-Holstein zijn geen kwelders in het onderzoek betrokken, wegens de beperkte mogelijkheid tot onderzoek van dit gebied. De geografische ligging van de polders is zodanig gekozen, dat een oriëntering werd verkregen over de Mn-toestand van het gehele holocene gebied van Sleeswijk-Holstein. De wording van deze Mn-toestand werd bestudeerd door middel van een slibtransportonderzoek in de bijbehorende buitendijkse gebieden (V.4). Uit tabel 1 blijkt dat de Mn-gehalten van de drie onderzochte polders belangrijk hoger zijn dan die van vergelijkbare ouderdom in Friesland en noord Groningen.

De onderlinge verschillen in de gehalten aan reduceerbaar Mn van de verschillende gebieden zijn in het algemeen een afspiegeling van de gehalten aan totaal Mn. De hierboven voor totaal Mn getrokken conclusies gelden derhalve eveneens voor reduceerbaar Mn.

III.1.1.2 *Zeeland*

De Mn-gehalten van 3 jonge polders in Zeeland en een op Belgisch gebied liggende jonge polder bij de Scheldemond (Nieuwe polder van Zandvliet) zijn vermeld in tabel 2 (vgl. voor de geografische ligging van de polders fig. 30).

Het valt op dat deze polders, ondanks vergelijkbare ouderdom, onderling zeer sterk in Mn-gehalte verschillen. De verschillen zijn groter dan elders binnen een beperkt gebied werden waargenomen. Uitzonderlijk laag zijn de gehalten aan reduceerbaar Mn in de Hogerwaardpolder.

TABEL 2 Mn-gehalten, geëxtrapoléerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van jonge cultuurgronden in Zeeland

TABLE 2 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of young cultivated soils in Zeeland

	Bedijkings- jaar	Aantal monsters	Totaal Mn in d.p.m.	$y_{1\ 100}$ $\pm s_{y_{1\ 100}}$	Red. Mn in d.p.m.	$y_{1\ 100}$ $\pm s_{y_{1\ 100}}$
	Year of embankment	Number of samples	Total Mn in p.p.m.		Red Mn. in p.p.m.	
Nieuwe polder van Zandvliet	1942	21	2030	1980-2080	913	881-945
Kreekrakpolder	1923	16	1402	1316-1488	746	650-842
Quarlespolder	1949	30	1126	1100-1152	494	480-508
Hogerwaardpolder	1914	12	513	445- 581	154	117-191

III.1.2 Estuariumgronden

De gehalten aan reduceerbaar Mn en organische stof van de in het zoetwatergetijdengebied van de Biesbosch en omgeving afgezette sedimenten zijn in tegenstelling met de zeekleigronden geen maatstaf voor het optreden van Mn-gebrek. Bij een gegeven gehalte aan de fractie < 16 micron zijn de gehalten aan reduceerbaar Mn veel hoger dan in de mariene sedimenten. Ondanks deze hoge gehalten treedt het Mn-gebrek veelvuldig op; zo zijn ons ziektegevallen in bieten bekend bij 600-700 d.p.m. reduceerbaar Mn in de grond.

Het overgrote deel van de polders in de Biesbosch werd uit grienden bedijkt. De

TABEL 3 Het optreden van Mn-gebrek bij bieten in de Biesbosch in afhankelijkheid van de C/N-verhouding van de organische stof (gemiddelde waarden voor de vermelde aantallen monsters)

TABLE 3 The occurrence of Mn deficiency in beets in the Biesbosch dependent on the C/N ratio of the organic matter (average values for the numbers of samples mentioned)

	Aantal monsters	Red. Mn in d.p.m.	C/N-verhouding van de org. stof
	Number of samples	Red. Mn in p.p.m.	C/N ratio of the organic matter
grienden willow coppices	127	710	21,3
zieke cultuurgronden deficient cultivated soils	33	397	16,3-11,0
gezonde cultuurgronden healthy cultivated soils	41	433	11,0- 6,8

Mn-toestand, zoals deze hier onder culturomstandigheden bestaat, heeft sinds de afzetting van het sediment een ontwikkeling doorgemaakt, die in IV.2.1.3 nader wordt beschreven. Gedurende het rijpingsproces in het griendstadium neemt het gehalte aan reduceerbaar Mn sterk toe (en daalt de C/N-verhouding van de organische stof). Na de bedijking van de grienden daalt het gehalte aan reduceerbaar Mn en daalt de C/N-verhouding nog gedurende zeer lange tijd. Op grond van een van 1954-1956 uitgevoerd onderzoek (vgl. DE GROOT, 1957) was het nu in de Dordtse en Brabantse Biesbosch voor bieten mogelijk op basis van de C/N-verhouding zieke en gezonde gronden volkomen te onderscheiden, en wel zodanig dat de jongere gronden Mn-gebrek vertonen totdat de C/N-verhouding beneden 11,0 is gedaald (tabel 3).

Het onderzoek van de estuariumgronden werd na 1954 uitgebreid met de karakterisering en onderlinge vergelijking van de Mn-toestand van de in de loop der eeuwen in de Biesbosch bedijkte polders.

Het gebied van de Biesbosch behoorde voor de St. Elizabethsvloed (1421) tot de Groote of Zuidhollandse Waard, het centrum van het toenmalige graafschap Holland, waarin ook Dordrecht en Geertruidenberg waren gelegen. De stormvloed van 1421 brak ter hoogte van de huidige Moerdijkbrug in het gebied in. Het destijds sterk bureaucratische bestuur, mede een gevolg van de twisten tussen het Hoekse Dordrecht en het Kabeljauwse Geertruidenberg, was niet in staat de schade te herstellen, waardoor de Groote Waard in enkele tientallen jaren ten onder ging.

TABEL 4 Mn-gehalten, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron van grienden en cultuurgronden van verschillende ouderdom in de Biesbosch

TABLE 4 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of willow coppices and cultivated soils of different age in the Biesbosch

Bedijkings- jaar	Aantal polders	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm s_{y1100}$	Red. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm s_{y1100}$	C/N-verh. van de org. stof
Year of embankment	Number of polders	Number of samples	Total Mn in p.p.m.		Red. Mn in p.p.m.		C/N ratio of the organic matter
Brabantse grienden		103	2468	2402-2534			19,8
Biesbosch <i>willow coppices</i> na 1918	15	19	1980	1810-2150	1046	948-1144	12,2
after 1918							
1874(84)-1918	6	9	1659	1458-1860	842	667-1017	11,6
1857(58)-1874(84)	14	24	1541	1470-1612	834	786- 882	10,5
1838(39)-1857(58)	12	23	1526	1406-1646	797	737- 857	9,3
1730-1838(39)	15	41	1392	1319-1465	640	594- 686	8,8
1552-1730	13	18	1463	1370-1556	667	605- 729	9,2
Dordtse grienden		24	1994	1901-2087			19,6
Biesbosch <i>willow coppices</i> 1927	1	36	1786	1696-1876	901	829- 973	12,2

Hierdoor ontwikkelde zich een zeeboezem, waarin het water aanvankelijk zout was. Het hoog liggende oostelijke deel van de Waard kon echter reeds in 1461 weer bedijkt worden (Land van Heusden en Altena). Daarna trad door slibaanvoer uit de rivieren

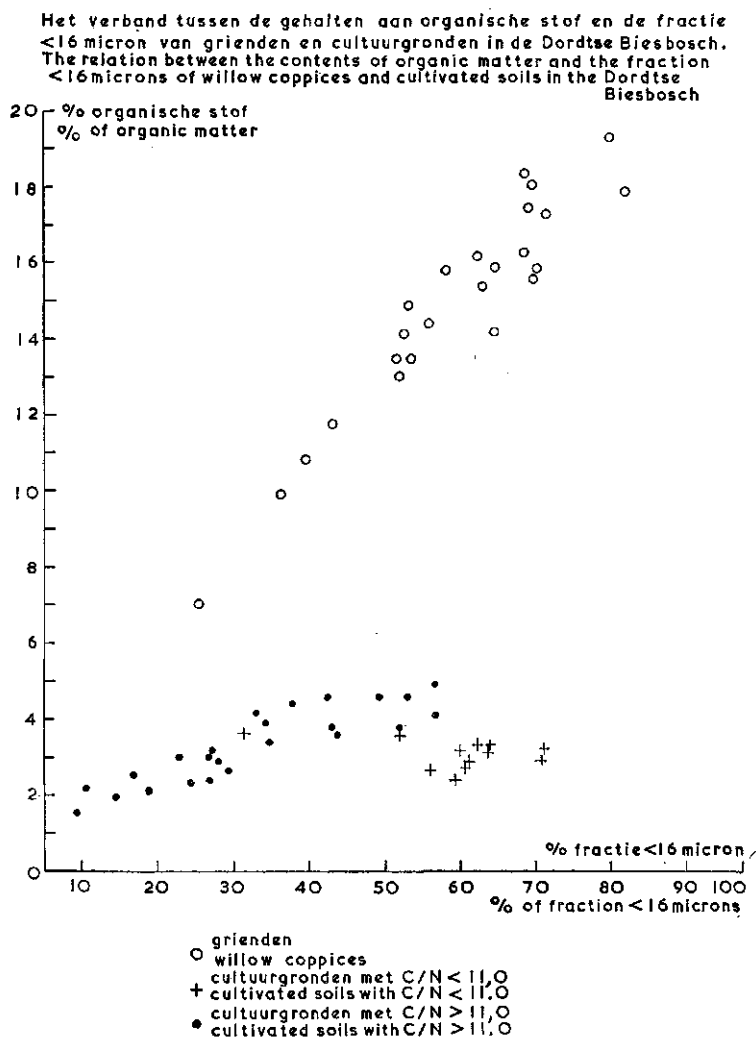


FIG. 12

vanuit talrijke aanslibbingshaarden zowel uit het oosten als uit het westen weer land-groei op, gevolgd door herbedijking, hetgeen in onze tijd nog voortduurt. Het op het water herwonnen gebied bestaat uit een systeem van polders, die in het zuidwesten nog in eilanden gegroepeerd zijn.

Het sinds 1421 in de Biesbosch aangevoerde slib was zowel afkomstig van de Maas

als van de Rijn, die bij Loevestein samenvloeiden en hun water gemeenschappelijk in de loop van de eeuwen in meer of mindere mate via dit gebied loosden. Een gescheiden slibtoevoer van deze rivieren naar de Biesbosch vond eerst plaats sinds het tot stand komen van de Bergsche Maas in 1904, waardoor het Maaswater geheel via de Amer wordt afgevoerd (vgl. in dit verband I.2.2, fig. 2 en V.1.1, fig. 25).

Tabel 4 geeft een overzicht van de Mn-toestand van de Biesboschpolders van verschillende ouderdom. De bedijkingsdata van de Brabantse Biesbosch zijn ontleend aan een kaart van SCHÖNHAGE (1943), waarop het tijdstip van bedijking der polders volgens de desbetreffende kaarten is vermeld. Als tijdstip van bedijking werd aangenomen het moment, dat ten gevolge van vloed-, maar niet stormvloedvrije bekading, het weipolderstadium zijn intrede deed. In het bijzonder rond 1900 werden vele polders in bouwland omgezet. Onze bemonsteringen werden praktisch alle op bouwland uitgevoerd.

De Mn-gehalten in de jonge polders zijn reeds belangrijk lager dan in het griendstadium. Na de overgang van griend in cultuurland vindt een zeer snelle afname van het gehalte aan organische stof plaats. Voor de in 1927 bedijkte polder van de Dordtse Biesbosch in vergelijking met de grienden is dit weergegeven in fig. 12.

De resultaten van het onderzoek in de Brabantse Biesbosch zijn hiermee vergelijkbaar. Met de daling van het organische stof-gehalte gaat de daling van de C/N-verhouding gepaard als gevolg van een sneller verlies van de koolstof dan van de stikstof uit het sediment. Uit tabel 4 valt af te leiden dat de C/N-verhouding na 50-100 jaar beneden 11,0 is gedaald, waardoor het gevaar voor het optreden van Mn-gebrek is geweken. Hoewel door de eeuwen de Mn-gehalten afnemen, zijn de reserves aan Mn ook in de zeer oude polders nog hoog.

De grienden en de jonge cultuurgronden in de Brabantse Biesbosch hebben hogere Mn-gehalten dan in de Dordtse Biesbosch, hetgeen in IV.2.1.4 nader wordt verklaard.

III.1.3 IJsselmeerpolders

De Mn-toestand van de IJsselmeerpolders loopt sterk uiteen, zoals blijkt uit tabel 5. Voor de geografische ligging van deze polders zij verwezen naar fig. 29. De Mn-gehalten van de Wieringermeer komen in grootte-orde overeen met die van de zeekleigronden langs de Nederlandse waddenkust, terwijl de gehalten in de andere polders belangrijk hoger zijn. In V.1.3 wordt de bodemgenese ten aanzien van Mn van de IJsselmeerpolders uitvoerig besproken.

De Wieringermeer komt niet alleen in Mn-toestand met de overige zeekleigronden overeen, doch ook uit een oogpunt van beschikbaarheid van dit element, zoals in III.1.1 werd uiteengezet.

Het is in de Noordoostpolder, in tegenstelling met de andere holocene sedimenten, niet gelukt om de grond ten aanzien van Mn als ziek of gezond te onderscheiden (DE GROOT, 1957). Zo bleek dit o.a. niet mogelijk op basis van de gehalten aan redu-

ceerbaar Mn en organische stof. In 1954 en 1955 werden praktijkmonsters genomen van percelen of gedeelten van percelen bieten, die op grond van visuele waarnemingen als ziek of gezond werden gekarakteriseerd. De gehalten aan reduceerbaar Mn in vergelijking met de humusgehalten zijn voor deze gronden weergegeven in fig. 13.

Het Mn-gebrek blijkt hier op gronden met gehalten aan organische stof $< 2\frac{1}{2}\%$ in tegenstelling met de mariene sedimenten, bij gehalten aan reduceerbaar Mn groter en kleiner dan 70 d.p.m. in nagenoeg even sterke mate op te treden.

TABEL 5. Mn-gehalten, geëxtrapoleerd naar 100 % van de fractie < 16 micron, van de IJsselmeerpolders in vergelijking met enkele mariene sedimenten

TABLE 5. Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of the IJsselmeerpolders in comparison with some marine sediments

	Bedijkings- jaar	Aantal monsters	Totaal Mn in d.p.m.	$y_{100} \pm s_{y_{100}}$	Red. Mn in d.p.m.	$y_{100} \pm s_{y_{100}}$	C/N-verhouding van de org. stof
	<i>Year of embankment</i>	<i>Number of samples</i>	<i>Total Mn in p.p.m.</i>		<i>Red. Mn in p.p.m.</i>		<i>C/N ratio of the organic matter</i>
Buitenste zomerpolder							
Noorderleeg	1909	23	984	932-1036	421	390- 452	11,0(9,7-12,5)
Linthorst Homanpolder	1941	9	803	742- 864	251	221- 281	10,1(9,7-10,5)
Wieringermeer	1930	69	860	707-1013	421	326- 516	11,7(9,5-12,9)
Noordoostpolder oost	1940	22	2106	1995-2217	975	905-1045	14,2(9,6-24,0)
Noordoostpolder centraal en west	1940	65	1512	1479-1545	773	754- 792	12,7(9,9-18,8)
Oostelijk Flevoland	1956	66	1252	1223-1281	470	390- 550	12,7(10,0-15,1)

In de estuariumgronden (Dordtse en Brabantse Biesbosch) was het voor bieten mogelijk op basis van de C/N-verhouding van de organische stof zieke en gezonde gronden volkomen te onderscheiden, zoals in III.1.2 werd beschreven. Hoewel uit tabel 5 blijkt, dat ook in de Noordoostpolder de C/N-verhoudingen hoog zijn in vergelijking met de mariene afzettingen, geeft deze verhouding hier geen enkel uitsluitel over het wel of niet optreden van Mn-gebrek.

Dat overigens de organische stof in de Noordoostpolder van andere aard is dan in de estuariumsedimenten, moge uit het volgende blijken. Doorgaans hebben jonge gronden, b.v. kweldergronden en grienden, bij het droogvallen een hoger gehalte aan organische stof dan in de later intredende evenwichtstoestand. De overmaat aan organische stof is dan gemakkelijk aantastbaar door de aanwezigheid van betrekkelijk veel vers materiaal, dat nog niet in zijn uiteindelijke, meest resistente vorm is overgegaan. De afbraak van de organische stof is dan ook groter dan de nieuwvorming en het gehalte aan organische stof neemt na het droogvallen af. In de Wieringermeer en de Noordoostpolder daarentegen zouden volgens ZUUR (1955) door de lange tijd, die verstreken is sinds de afzetting, de tussenprodukten tussen verse organische stof en humus en ook de gemakkelijkst aantastbare componenten van de humus zelf reeds

grotendeels zijn verteerd. Op het in 1938 met behulp van bagger uit de Noordoostpolder aangelegde proefveld Kraggenburg namen de gehalten aan organische stof in de periode tot 1954 zelfs met 0,2 à 0,3 % toe als gevolg van het feit, dat de nieuwvorming groter was dan de afbraak. Een hoge C/N-verhouding in de Noordoostpolder is dan ook niet min of meer een aanduiding voor een snelle ontleding van de organische stof, zoals dit in de Biesbosch het geval is.

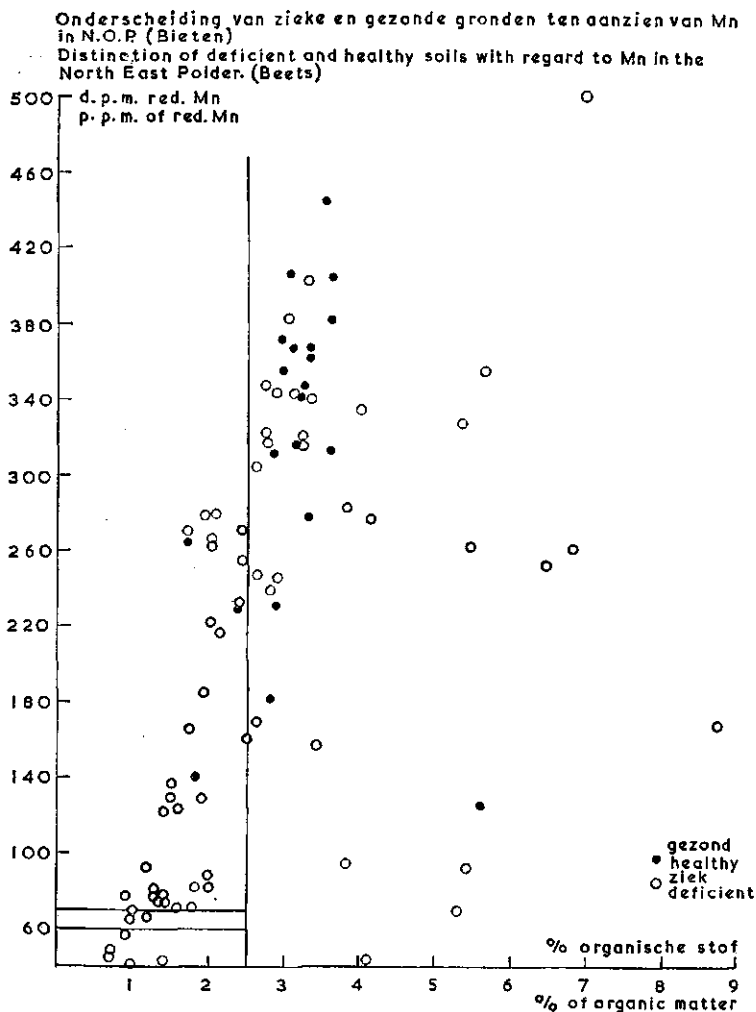


FIG. 13

Het is zonder nader begrip van de beschikbaarheid van Mn in de Noordoostpolder niet mogelijk een voorspelling te doen over het optreden van het gebrek bij het in cultuur brengen van Oostelijk Flevoland.

III.1.4 Perspectief voor verder onderzoek

Het is slechts in beperkte mate mogelijk om aan de hand van de samenstelling van de minerale Mn-vormen in de grond de Mn-toestand ten aanzien van het gewas te karakteriseren. De gehalten aan reduceerbaar Mn zijn een maat voor de reserves aan beschikbaar Mn, nog afgezien van de invloed van de organische stof op de beschikbaarheid.

De invloed van de organische stof werd in de voorgaande paragrafen duidelijk geconstateerd en wel correlatief kwantitatief bij de zeekleigronden (afname van de beschikbaarheid van reduceerbaar Mn bij gehalten aan organische stof $> 2\frac{1}{2}\%$) en van meer kwalitatieve aard bij de estuariumgronden (Mn-gebrek bij een C/N-verhouding > 11). De relatie tussen Mn en organische stof kon bij de Noordoostpolderafzettingen niet nader worden aangeduid. Verder onderzoek van de wisselwerking tussen de minerale en de organische Mn-verbindingen in de grond is gewenst, doch werd in het verband van deze verhandeling niet uitgevoerd.

De daling van de C/N-verhouding in de Biesboschpolders is een gevolg van de daling van de gehalten aan organische stof. Het is mogelijk, dat de ontledingsprodukten van de organische stof complexe (chelaat) verbindingen aangaan met de door reductie van hogere Mn-oxyden ontstane Mn^{2+} -ionen en aldus wedijveren met het worteloppervlak om het beschikbare Mn. In I.1.1.4 kwam het bestaan van organische Mn-verbindingen in de grond overtuigend naar voren. Nader onderzoek van de mate en de aard van deze complexen zal ons inzicht in het wel of niet optreden van Mn-gebrek belangrijk kunnen verdiepen (vgl. ook I.1.3.3).

III.2 DILUVIALE ZANDGRONDEN

Hoewel in deze verhandeling slechts de Mn-toestand van de holocene afzettingen in beschouwing genomen wordt, moge onderstaand ter vergelijking enige aandacht aan de diluviale zandgronden worden besteed.

Het optreden van Mn-gebrek op diluviale gronden is slechts van incidentele betekenis, daar doorgaans de pH van deze gronden lager is dan het traject, waarin het gebrek optreedt. Door een plaatselijk te zware bekalking kan echter het gebrek ontstaan. In de jaren 1949, 1952 en 1954 werd in het noorden en zuiden van ons land een aantal monsters verzameld van zieke plekken in vergelijking met gezonde delen van percelen waar bieten of granen werden verbouwd (DE GROOT, 1956, 1957). De gehalten aan reduceerbaar Mn in vergelijking met de pH van deze monsters is weergegeven in fig. 14. In deze figuur zijn tevens de zieke en gezonde holocene afzettingen uit fig. 11 (zeekleigronden) ingetekend.

Er blijkt geen verschil te bestaan tussen de gehalten aan reduceerbaar Mn van zieke en gezonde diluviale zandgronden. In tegenstelling met de holocene afzettingen wordt

hier het optreden van het gebrek uitsluitend door de pH bepaald; beneden een pH van 6,0 treedt het gebrek niet op, boven een pH van 6,8 zijn daarentegen alle gronden ziek. Uit fig. 14 blijkt verder, dat het overgrote deel van de onderzochte diluviale gronden minder dan 60 d.p.m. reduceerbaar Mn bevat, dus gehalten waarbij op holocene gronden het gebrek altijd optreedt.

Onderscheiding van zieke en gezonde diluviale zand- en zeekleigronden ten aanzien van Mn
Distinction of deficient and healthy diluvial sandy and marine clay soils with regard to Mn

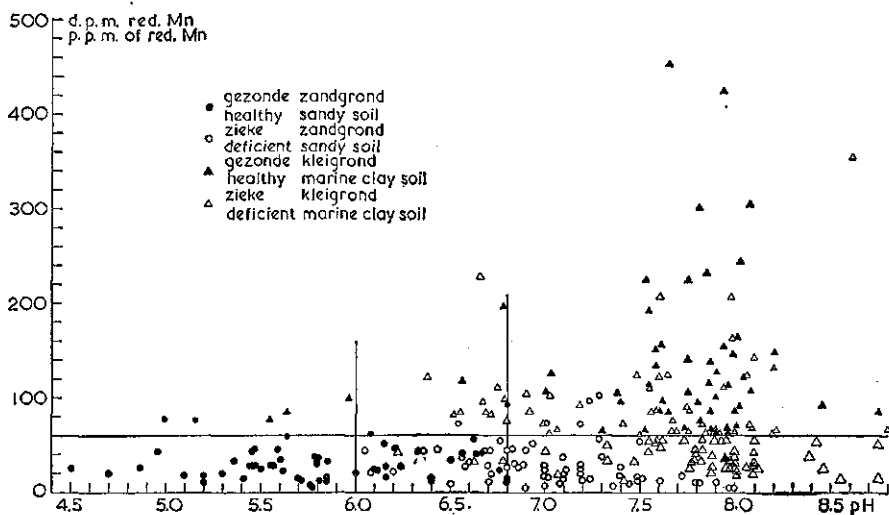


FIG. 14

IV OORZAKEN VAN HET VERSCHIL IN MANGAANTOESTAND VAN DE HOLOCENE GRONDSOORTEN

De Mn-toestand van de cultuurgronden wordt in de eerste plaats bepaald door de herkomst van het sediment, in de tweede plaats door de veranderingen die de sedimenten na afzetting buitendijks en binnendijks ondergaan. In dit hoofdstuk worden deze invloeden van herkomst en genese op de Mn-toestand aan een nadere beschouwing onderworpen.

IV.1 VERSCHILLEN IN HERKOMST VAN DE SEDIMENTEN

De Mn-gehalten van slib van uiteenlopende herkomst, de beschikbare hoeveelheden van deze verschillende slibsoorten en de verspreiding hiervan langs de oevers der estuaria en met de zeestromingen bepalen de Mn-toestand van de verse afzettingen.

Bronnen van herkomst van het slib

Bij de bespreking van de bronnen van aanvoer van het slib moet naar 2 soorten van herkomst worden onderscheiden, nl. de rivieren en de zeebodem.

POSTMA (1957) gaf aan de hand van literatuurgegevens een overzicht van de via het Nauw van Calais en de rivieren Schelde, Maas en Boven Rijn naar de Noordzee afgevoerde hoeveelheden slib (tabel 6). Aan dit overzicht ontbreken de door de Theems, de Eems, de Wezer en de Elbe aangevoerde hoeveelheden, waarvan ons geen exacte gegevens bekend zijn.

TABEL 6 Slibaanvoer naar de Noordzee volgens POSTMA (1957)

TABLE 6 *Mud supply to the North Sea according to POSTMA (1957)*

	Droog slib in tonnen per jaar <i>Dry mud in tons per year</i>
Nauw van Calais <i>Straits of Dover</i>	340.000
Boven Rijn <i>Upper Rhine</i>	2300.000
Maas <i>Meuse</i>	300.000
Schelde <i>Scheldt</i>	120.000

De Noordzeebodem zal volgens REINHOLD (1949), afgezien van de randen van de Doggersbank, naar alle waarschijnlijkheid geheel uit een recente zandafzetting bestaan, die de tertiaire, pleistocene en oud-holocene afzettingen bedekt. Op de visserijkaarten van Imray (North Sea Fishing Chart No. 70 B, 1957) en van het Duitse Hydrografische Instituut (Fischereikarte Südliche Nordsee No. 194 FC, 1958) staan ten z.o. van de Doggersbank gebieden met min of meer slibhoudend zand aangegeven (Western Mud Hole en Oyster Grounds). Voor de Belgische en de Zeeuwse kust bevinden zich op de zeebodem een aantal kleihoudende banken (Rijkswaterstaat, rapport 1943). Van zeer geringe omvang zijn verder enige oude kleilagen in het Verdrongen land van Zuid-Beveland (Oosterschelde) en in het Fries-Groningse waddengebied (WIGGERS, voordracht voor de Ned. Ver. voor Landaanwinning, 1958). Van meer betekenis zijn tenslotte de tijdens het Oud Alluvium afgezette kleilagen in het waddengebied voor de kust van Sleeswijk-Holstein.

Zeestromingen.

De waterbewegingen in de Noordzee zijn gecompliceerd en kunnen ons niet in ieder

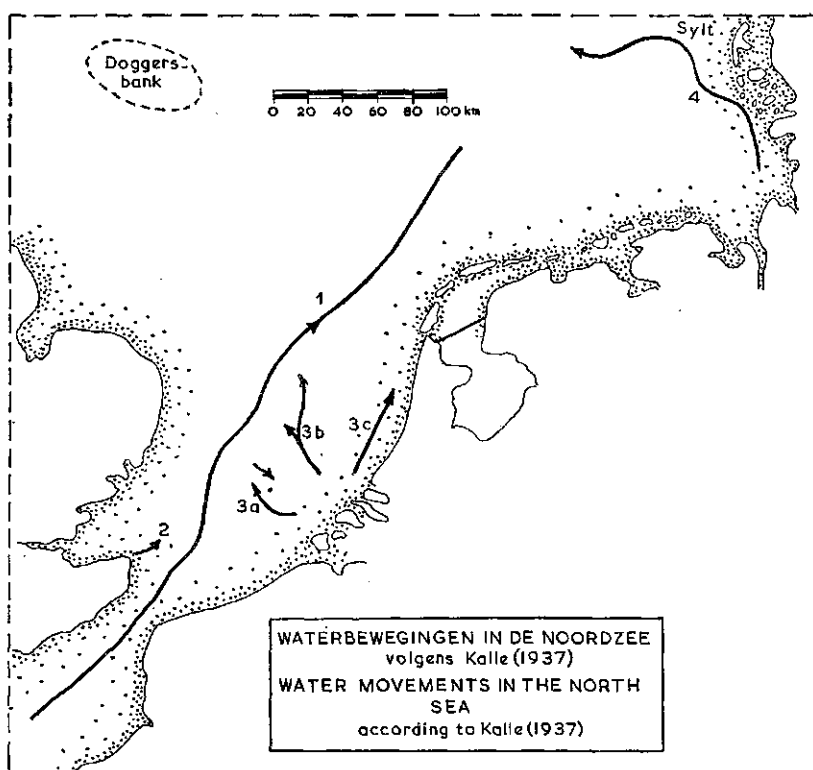


FIG. 15

opzicht suggesties verschaffen over de verspreidingsmogelijkheden van het slib van diverse herkomst.

In fig. 15 zijn een aantal gegevens ingetekend voor zover deze voor ons van belang zijn, ontleend aan de in het Noordzeegebied in de jaren 1935 en 1936 ondernomen expedities door KALLE (1937), waarbij op uitgebreide schaal bepalingen van zout, silicaat, fosfaat en nitriet, alsmede troebelingsmetingen werden uitgevoerd.

De belangrijkste waterbeweging is die van het via het Nauw van Calais binnendringende Oceaanwater (1), aanleiding gevend tot een maximale zoutconcentratie. Met dit water wordt aansluiting gezocht door het in n.o.-richting voortdringende Theemswater (2). Voor de Nederlandse kust ligt het zgn. Rijn-Maasgebied (3), dat door KALLE in 3 onderdelen wordt onderscheiden: een naar het n.w. gerichte tong met een tegengesteld gerichte tong (3a), een naar het n. gerichte middentong (3b) en een in n.n.o.-richting gaande kusttong (3c). Deze laatste tong is de bij ons in Waterstaatskringen welbekende noordwaarts gerichte resulterende stroom langs de kust en speelt naar onze mening een belangrijke rol bij het transport van Maas- en Rijn-sediment in noordelijke richting. Tenslotte is van belang de grote stroom uit de Duitse Bocht (4), die gekenmerkt is door de grote boog waarmee het kustwater zich aanvankelijk langs de kust van Sleeswijk-Holstein in noordelijke richting beweegt om daarna ter hoogte van het eiland Sylt naar het westen af te buigen. Deze waterbeweging is later door KALLE (1956) in verband met de verplaatsing van het Elbewater uitvoeriger onderzocht. Wij komen hierop bij de bespreking van het transport van het Elbesediment naar het Sleeswijk-Holsteinse kustgebied nog nader terug (V.4).

Mn-gehalten van slib van diverse herkomst

De Mn-gehalten van het slib van de verschillende rivieren, benevens die van de kleilagen op de zee- en wadbodem, vertonen grote verschillen. De betekenis van deze verschillen in samenhang met de overige hierna te behandelen buitendijkse factoren, die de Mn-toestand van een sediment bepalen, voor de Mn-toestand van de cultuurgronden wordt in hoofdstuk V uitvoerig behandeld.

IV.2 VERSCHILLEN IN BODEMGENESE

De bodemvormende omzettingen die de sedimenten na afzetting ten aanzien van Mn ondergaan worden in het hierna volgende vóór en na de bedijking behandeld.

Nadat een sediment buitendijks tot afzetting is gekomen, is het milieu bepalend voor het wel of niet intreden van veranderingen in de Mn-toestand. Afhankelijk van een hogere of lagere ligging van het sediment t.o.v. gemiddeld hoog water zal in mindere of meerdere mate reductie van de afzetting intreden. De mate van reductie bepaalt nu in hoeverre hogere Mn-oxyden in uitwisselbaar Mn worden omgezet. De reductie van Fe-oxyden in vergelijking met die van Mn is zeer gering. Het gehalte van het om-

ringende water aan zouten (overwegend chloriden) is dan verder bepalend voor de snelheid waarmee de zich hierin bevindende ionen de aan het sorptiecomplex gebonden Mn^{2+} -ionen uitwisselen. Indien een reeds gereduceerde onderwaterafzetting wordt drooggelegd en geoxydeerd, treden geen verdere Mn-verliezen in.

Eenmaal afgezette sedimenten kunnen door hoge waterstanden en daarmee gepaard gaande grote stroomsnelheden weer in suspensie gebracht worden en op andere plaatsen worden afgezet. De Mn-toestand van de uiteindelijke bezinkingsplaatsen wordt dan mede bepaalde door het milieu waar het slib tijdelijk een rustplaats vond.

Tenslotte kan de Mn-toestand van een afzetting buitendijks beïnvloed worden door de Mn-oplossende activiteit van de op de afzetting in kolonies levende diatomeeën.

Na de bedijking zijn de Mn-verliezen van de grond afhankelijk van de mate van ontleding van de organische stof.

IV.2.1 Buitendijkse verschillen in bodemgenese

IV.2.1.1 *Sedimentatie op onbegroeide milieus en beneden de laagwaterlijn*

Sedimentatie in een zoutwatergetijdengebied

De verandering van de Mn-toestand van een sediment na afzetting op een onbegroeid milieu werd nagegaan in het gebied van de landaanwinning ten noorden van het Noorderleeg in Friesland (zoutwatergetijdengebied).

Het onderzoek in het Noorderleeg werd uitgevoerd door een raai te bemonsteren in noord-zuidrichting op de dijk. Hierbij werden toplagen ter dikte van 1 mm vergeleken met de onderliggende gereduceerde lagen. Op deze wijze konden de eigenschappen van de min of meer vers gesedimenteerde afzettingen worden vergeleken met afzettingen van oudere datum. De analyseresultaten hiervan zijn weergegeven in fig. 16.

Van de in deze figuur ingetekende redoxpotentialen zijn tevens de redoxcoëfficiënten aangegeven. Door de geringe pH-verschillen (7,7 – 8,5) zijn de beide grootheden nauw gecorreleerd, zodat zonder bezwaar de redoxpotentiaal als maat voor de oxydatie-reductietoestand van het slib kan worden gebruikt.

Op grond van de verschillen in de gehalten aan de fractie < 16 micron en de hiermee variërende Mn-gehalten kunnen top- en onderlaag niet zonder meer met elkaar worden vergeleken. Een directe vergelijking van de toplagen onderling is evenmin uit te voeren, wegens de toename van de fractie < 16 micron in de richting van de kust. De onderlaag vertoont over de gehele raai een meer constante Mn-samenstelling dan de toplaag.

De samenstelling van de toplaag werd derhalve op de volgende wijze tot de ge-

Vergelijking van de Mn-toestand van top- en onderlagen in samenhang met de oxydatie-reductietoestand in een zoutwatergetijdengebied (landaanwinning Noorderleeg)
 Comparison of the Mn status of top and sub-layers in connection with the oxidation-reduction status in a salt water tidal area (artificial settling beds Noorderleeg)

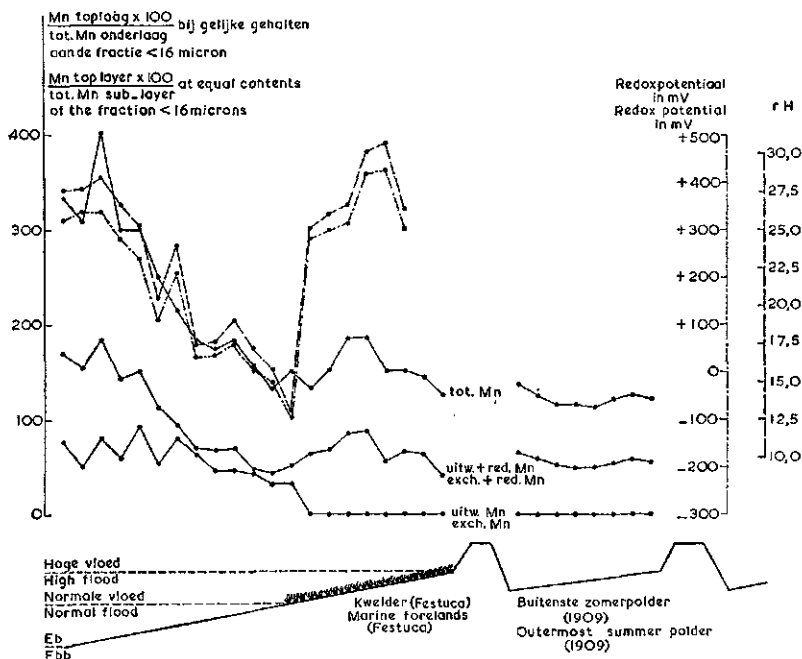


FIG. 16

Verband tussen de gehalten aan totaal Mn en de fractie < 16 micron in onderlagen van de landaanwinning bij het Noorderleeg.
 Relation between the contents of total Mn and the fraction < 16 microns in sub-layers of the artificial settling beds at the Noorderleeg

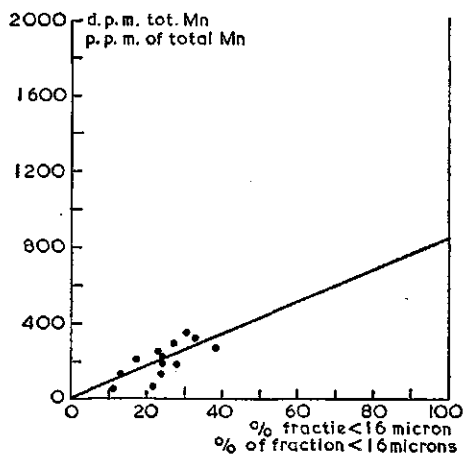


FIG. 17

middelste samenstelling van de onderlaag herleid. Voor de onderlagen zijn de Mn-gehalten, in afhankelijkheid van de fractie < 16 micron, uitgezet in fig. 17. De gehalten aan de verschillende vormen van Mn in het slib van de toplaag zijn nu in fig. 16 uitgedrukt in % van de gehalten aan totaal Mn van het slib van de onderlagen met vergelijkbaar gehalte aan de fractie < 16 micron.

De redoxpotentiaal van de toplaag daalt van noord naar zuid, dus van het buitenste vak naar de meer binnenwaarts gelegen vakken, hetgeen wijst op de aanwezigheid van het meest vers gesedimenteerde materiaal aan de noordzijde van het landaanwinningsgebied, terwijl het materiaal in de richting van de kust van oudere sedimentatiedatum is. Het sediment wordt in niet gereduceerde toestand afgezet (de rH-waarden komen overeen met die van het neutrale punt voor de redox-coëfficiënt $rH = 27,3$), waarna door de aantasting door microorganismen een toestand van anaërobie kan ontstaan.

De onderlagen hebben door het grotere tijdsverloop sinds de sedimentatie over de gehele raai een vrij constante lage redoxpotentiaal ($+ 20 - + 100\text{mV}$).

De gehalten aan totaal Mn van de toplaag dalen parallel aan de redoxpotentiaal van noord naar zuid. Uit fig. 16 blijkt, dat de daling van de redoxpotentiaal resulteert in een algemene omzetting van reduceerbaar Mn in uitwisselbaar Mn en daarop volgende uitwisseling van Mn^{2+} -ionen tegen die van het zeewater. Het uiteindelijke gehalte aan uitwisselbaar Mn daalt hierbij slechts weinig. Het inerte Mn wordt door de daling van de redoxpotentiaal ten dele aangetast.

Het vrij willekeurig gekozen hydrochinon als reductiemiddel voor een deel van de hogere Mn-oxyden blijkt qua reductiekracht overeen te komen met het reducerende milieu van slib onder omstandigheden van lage redoxpotentiaal.

Uit fig. 16 valt verder af te leiden, dat de reducerende krachten in het slib, zolang dit als toplaag op de landaanwinning aanwezig is, reeds een Mn-verlies van circa $2/3$ gedeelte van de oorspronkelijke hoeveelheid kunnen veroorzaken.

De bemonstering van de raai op de landaanwinning werd voortgezet met een bemonstering tot 20 cm diepte over de kwelder, alsmede over de buitenste en binnenste zomerpolder (resp. bedijkt in 1909 en 1889). Uit fig. 16 blijkt, dat op de kwelder de redoxpotentiaal tot hogere waarden stijgt. Hiermee in overeenstemming is een hoger Mn-gehalte op de kwelder, dan in de meest gereduceerde toplagen en in de onderlagen van de landaanwinning. Voor de Mn-toestand van de zomerpolders zij verwezen naar III.1.1.1.

De wijze van verandering van de Mn-toestand van een onderwaterafzetting is in zoverre te vergelijken met de hiervoor behandelde verandering van een afzetting in een zoutwatergetijdengebied, dat ook hier na de sedimentatie een daling optreedt van de redoxpotentiaal. In hoeverre hierbij het gereduceerde Mn wordt uitgewisseld tegen ionen van het water hangt af van de zoutconcentratie hiervan, zoals hierna wordt uiteengezet.

Invloed van het zoutgehalte.

Bij de afzetting van slib op onbegroeide milieus en beneden de laagwaterlijn, waarbij

reductie van het slib intreedt, is het zoutgehalte van het water bepalend voor de mate en voor de snelheid waarmee de aan het sorptiecomplex gebonden Mn^{2+} -ionen tegen de ionen van het water worden uitgewisseld. In tabel 7 zijn de gehalten aan uitwisselbaar Mn van een aantal gereduceerde afzettingen weergegeven met de Cl-gehalten van het water waaruit dit slib is gesedimenteerd. Per gebied werden een behoorlijk aantal monsters voor de bepaling van de gehalten aan uitwisselbaar Mn gebruikt. Daar deze gehalten onder overigens gelijke omstandigheden afhankelijk zijn van de hoeveelheid sorptiecomplex, zijn deze omgerekend op 100% van de fractie < 16 micron. Hiertoe werd voor ieder monster uit het desbetreffende gebied de verhouding uitw. Mn tot. Mn bepaald en werd de over alle monsters gemiddelde verhouding vermenig-

vuldigd met het totale gehalte aan Mn bij 100% van de fractie < 16 micron.

Hoewel de toename van de gehalten aan uitwisselbaar Mn met de afname van de zoutgehalten duidelijk is, wordt dit verband door de tabel niet geheel vloeiend weergegeven. Het gehalte aan uitwisselbaar Mn zal echter op een gegeven ogenblik niet alleen bepaald worden door het zoutgehalte van het water, doch ook door de tijd gedurende welke het gereduceerde sediment met het daarbij behorende water in con-

TABEL 7 Gehalten aan uitwisselbaar Mn, berekend per 100% van de fractie < 16 micron, van gereduceerde sedimenten in afhankelijkheid van het zoutgehalte van het water

TABLE 7 Contents of exchangeable Mn, calculated per 100% of the fraction < 16 microns, of reduced sediments dependent on the salt content of the water

	Uitw. Mn in d.p.m.	‰ Cl
	Exch. Mn in p.p.m.	
Zwarte polder (Zeeuws Vlaanderen)	140	17
Landaanwinning Uithuizerwadpolder <i>Settling beds Uithuizerwadpolder</i>	106	16
Onderwaterslib buitenhaven IJmuiden <i>Submerged mud outer harbour IJmuiden</i>	304	15
Verdronken land van Saaftinge <i>Submerged Land of Saaftinge</i>	407	8
Landaanwinning Haringvliet <i>Settling beds Haringvliet</i>	528	2
Onderwaterslib Oostelijk Flevoland <i>Submerged mud Eastern Flevoland</i>	312	0
Onderlagen oost Biesbosch <i>Sub layers eastern Biesbosch</i>	618	0
Toplagen oost Biesbosch <i>Top layers eastern Biesbosch</i>	748	0

tact geweest is. Zo zal de snelle stijging van het Mn-gehalte van het havenslib in IJmuiden gepaard gaande met slechts een geringe daling in het zoutgehalte samenhangen met de snelle aanslibbing ter plaatse, waardoor de samenstelling van het slib nog niet in evenwicht is gekomen met het gehalte van het water aan zouten. Het onderwaterslib van Oostelijk Flevoland is reeds een oude afzetting, waardoor ondanks de afwezigheid van Cl-ionen het gehalte aan uitwisselbaar Mn relatief ver kon dalen. De sedimenten uit de oost Biesbosch zijn daarentegen weer van recente datum, hetgeen begrijpelijk het sterkst bij de toplagen tot uiting komt.

Gedrag van Fe in vergelijking met Mn

In I.1.2.1 werd berekend, dat zowel onder gereduceerde als onder geoxydeerde omstandigheden de hoeveelheid Mn^{2+} -ionen die van de Fe^{2+} -ionen aan het sorptie-complex van de grond sterk overtreft in verband met de gemakkelijker reduceerbaarheid van Mn. Dit wordt bevestigd door de bepaling van de gehalten aan uitwisselbaar Mn en uitwisselbaar Fe in buitendijkse afzettingen met uiteenlopende redox-potentialen. In tabel 8 zijn de desbetreffende analyseresultaten vermeld van de mon-

TABEL 8 Gehalten aan uitwisselbaar Mn en uitwisselbaar Fe in afhankelijkheid van de redoxpotential in buitendijkse afzettingen

TABLE 8 Contents of exchangeable Mn and exchangeable Fe dependent on the redox potential in deposits outside the dikes

	% fractie < 16 micron	Tot. Mn in d.p.m.	Redox- potentiaal in mV	Uitw. Mn in d.p.m.	Uitw. Fe in d.p.m.
	% of fraction < 16 microns	Total Mn in p.p.m.	Redox potential in mV	Exchangeable Mn in p.p.m.	Exchangeable Fe in p.p.m.
toplaag top layer	54	1255	+390	8	<1
onderlaag sub-layer	41	788	+60	184	<1
t	57	1385	+240	17	<1
t					
o	51	1115	+60	191	<1
s					
t	40	1335	+300	72	<1
t					
o	42	813	0	140	<1
s					
t	37	1294	+240	245	<1
t					
o	44	1025	+130	190	<1
s					

sters uit een raai door de landaanwinningsvakken bij Zwarte Haan in noord-zuid-richting tot halverwege de dijk. Op 4 plaatsen werden een toplaag en de bijbehorende onderlaag verzameld.

Zowel de geoxydeerde als de gereduceerde afzettingen blijken zeer lage gehalten aan uitwisselbaar Fe te bevatten. Het onderzoek van een aantal onbegroeide slikmonsters uit het zoete milieu van de Brabantse Biesbosch leverde onder gereduceerde omstandigheden weliswaar over het algemeen hogere gehalten aan uitwisselbaar Fe (max. 16 d.p.m.) op, doch ook hier overheerste het uitwisselbare Mn in hoge mate.

Het geldt overigens niet onder alle omstandigheden, dat Mn sneller aan het sediment onttrokken wordt dan Fe. OHLE (1934, 1938) onderzocht de verliezen aan Fe en Mn van onderwatersedimenten van eutrofe meren in Holstein. Het zuurstofgehalte van het water beneden de zgn. thermische spronglaag (d.i. het water dat niet meer deelneemt aan de circulatie van de er boven liggende waterlagen, het zgn. hypolimnion) is hier nagenoeg nul. In de richting van de bodem namen nu de gehalten aan Fe en Mn ($\text{Fe} > \text{Mn}$) sterk toe. Parallel aan deze toename daalde het O_2 -gehalte verderensteege het CO_2 -gehalte. In laboratoriumproeven bleek verder, dat bij aanwezigheid van CaCO_3 in het sediment meer Fe en Mn in oplossing gingen. YOSHIMURA (1931) onderzocht de Fe- en Mn-gehalten in het hypolimnion van een eutroof Japans zoetwatermeer en kwam tot dezelfde resultaten als OHLE.

De stromingen in onze ondiepe kustwateren zijn van een zodanige omvang, dat van een stratificatie van O_2 in het water nauwelijks sprake kan zijn. In dit opzicht zijn de omstandigheden dan ook beter vergelijkbaar met de oligotrofe meren, waarin het O_2 -gehalte tot aan de bodem nagenoeg constant is. Doch ook hier vond YOSHIMURA (1932) in het water hogere gehalten aan Fe dan aan Mn.

Mogelijk wordt het voorgaande verduidelijkt door het onderzoek van MANDAL (1961) over de omzetting van Fe en Mn in geïnundeerde gronden van rijstvelden. Deze auteur nam in potproeven waar, dat in het begin van de inundatieperiode het Mn sneller werd gereduceerd dan het Fe, hetgeen bleek uit hogere gehalten aan uitwisselbaar Mn in de grond en opgelost Mn in het inundatiewater in vergelijking met de resp. Fe-gehalten. Na langere tijd werden aanvankelijk in de uitwisselbare, doch daarna ook in de in het water opgeloste vorm echter hogere Fe- dan Mn-gehalten gevonden. Dit was in het bijzonder het geval bij toevoeging van goed ontleedbare organische stof aan de grond. Fe en Mn gingen in oplossing als bicarbonaat. De hogere Fe-gehalten in vergelijking met Mn ontstonden wanneer de CO_2 -concentraties in het O_2 -vrije water hoog werden. Kennelijk heeft het CO_2 onder deze omstandigheden een sterker oplossende werking op Fe dan op Mn. In dit verband moge ook gewezen worden op de veelal hogere gehalten aan $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ in vgl. met $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ in ten behoeve van waterwinningsbedrijven opgepompt ondergrondwater.

IV.2.1.2 Rijping van gereduceerde sedimenten naar hoge redoxpotentiaal

De rijping van volledig gereduceerd sediment tot geaëreerde grond werd onderzocht in Oostelijk Flevoland.

De voor de bedijking in dit gebied aanwezige afzettingen worden aangeduid als marien sediment. De rijping hiervan werd nagegaan op 5 plekken in de secties F en G (tussen Lelystad en Zeewolde) met verschillende gehalten aan de fractie < 16 micron. Achtereenvolgende bemonsteringen werden uitgevoerd op 29/30-11-1956 (onderwatermonsters genomen kort na de sluiting van de ringdijk), 24-7-1957 (enkele weken na het droogvallen van de bemonsterde plekken), 18-11-1958 (sedimenten merkbaar geaëreerd) en 2/3-3-1960 (gerijpte sedimenten). Teneinde tevens een indruk te krijgen van een ander deel van de polder werden bij de laatste bemonstering ook sedimenten verzameld uit de secties Y en Z (tussen Biddinghuizen en Elburg). Voor de ligging van de plaatsen zij verwezen naar fig. 29.

TABEL 9 Mn-gehalten, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van mariene sedimenten van diverse rijpingsstadia in Oostelijk Flevoland en de Noordoostpolder

TABLE 9 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of marine sediments of various ripening stages in Eastern Flevoland and the North East Polder

Bemonsteringsdata	Aantal monsters	Gem. redox-potentiaal in mV	Gem. pH	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm s_{y_{1100}}$	Inert Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm s_{y_{1100}}$
Dates of sampling	Number of samples	Average redox potential in mV	Average pH	Total Mn in p.p.m.		Inert Mn in p.p.m.	
OOSTELIJK FLEVOLAND							
EASTERN FLEVOLAND							
29/30-11-1956	25	+20	8,3	1251	1180-1322	939	887- 991
24- 7-1957	5	+70	8,1	1246	1164-1328	827	794- 860
18-11-1958	15	+190	8,3	1319	1276-1362	826	799- 853
2/3- 3-1960	21	+340	8,1	1196	1149-1243	633	608- 658
NOORDOOSTPOLDER							
NORTH EAST POLDER							
Zomer 1933	10			1513	1383-1643	1186	1088-1284
Summer 1933							
1954, 1955 en 1958	65			1512	1479-1545	775	755- 795

Uit tabel 9 blijkt, dat de gehalten aan totaal Mn gedurende het rijpingsproces bij stijgende redoxpotentiaal vrijwel constant blijven. In het bijzonder in de laatste fase van de rijping, waarbij de redoxpotentiaal tot + 340 mV stijgt, vindt een mobilisatie van inerte oxyden plaats (omzetting van inert Mn in reduceerbaar Mn). De gehalten aan organische stof bleven gedurende het gehele rijpingsproces constant.

Het behoud van het gehalte aan totaal Mn gedurende het rijpingsproces van de afzetting, zoals dit geconstateerd werd in Oostelijk Flevoland, geldt eveneens voor de

Noordoostpolder. Door Prof. dr. A. J. WIGGERS werden ons monsters ter beschikking gesteld, die genomen werden voor de bedijking van de Noordoostpolder. De monsters werden genomen in een raai west-oost tot een diepte van 40 cm over Emmeloord en Marknesse van het westelijke en centrale gedeelte van de polder. Uit tabel 9 blijkt dat de Mn-gehalten van het onderwatersediment in vergelijking met de na het in cultuur brengen genomen bouwvoormonsters onveranderd zijn gebleven. Evenals in Oostelijk Flevoland vond een mobilisatie van inerte oxyden plaats.

IV.2.1.3 *Sedimentatie bij constante hoge redoxpotential*

Het gelukte niet om in de Biesbosch vers gesedimenteerd slib met hoge redoxpotential te verzamelen, zoals in het Noorderleeg. Gezien de zuurstofrijksdom van het water is niet te verwachten, dat het in het water gesuspendeerde slib in gereduceerde toestand verkeert. De lage redoxpotential van de tot een dikte van 1 mm bemonsterde toplagen van het onbegroeide slik moet dan ook ter plaatse zijn ontstaan. Uit tabel 10a blijkt, dat in overeenstemming met de lage redoxpotential de reduceerbare Mn-fractie nagenoeg afwezig is. Verliezen aan Mn zijn echter niet ingetreden, daar het bij hoge redoxpotential op rietgorzen en grienden gestabiliseerde slik een gehalte aan totaal Mn bevat dat ongeveer overeenkomt met dat van de onbegroeide toplagen. Bij de afzetting van sedimenten op goed gerijpte gorzen en grienden verkeren de Mn-verbindingen in geoxydeerde toestand, hetgeen blijkt uit de afwezigheid van uitwisselbaar Mn. Gorzen en grienden onderscheiden zich niet alleen van de onbegroeide sedimenten in het gehalte aan uitwisselbaar en reduceerbaar Mn, doch ook in een lager gehalte aan de inerte fractie.

De verdeling van Mn over de verschillende fracties in de verschillende gemeenschappen van rietgorzen en grienden, gerangschikt naar opklimmende redoxpotential, is weergegeven in tabel 10b. Het rijpingsstadium (G 5, V 3 enz.) van de bij het onderzoek betrokken rietgorzen en grienden werd hierbij volgens ZONNEVELD (vgl. I.2.2) vastgesteld door het opnemen van de vegetaties.

In de sterkst gereduceerde rietgorsgemeenschap (G 4) is de redoxpotential vergelijkbaar met die van het onbegroeide sediment. Doordat echter het sediment van deze rietgorzen gedurende langere tijd aan sterkere reductie blootstond dan de toplagen van onbegroeid slik, kon het uitwisselbare Mn voor een groot gedeelte aan het water worden afgestaan. De afname van het totale Mn tot 30% van dat van het onbegroeide sediment blijkt voor het grootste gedeelte een gevolg te zijn van de afname van de inerte fractie van 74 tot 24%.

De oorzaak van dit verlies was de in grote hoeveelheden aanwezige ontleedbare organische stof, die onder de omstandigheden van lage zuurstofspanning de zuurstof van het inerte MnO_2 voor omzetting gebruikte, waarbij het aldus gereduceerde Mn uitwisselbaar werd. Voor de overgang van inert in uitwisselbaar Mn zullen wij in het vervolg de term mobilisatie gebruiken.

Bij een geringe stijging van de redoxpotential van de gorsgemeenschap (G 6 en

G 5) is de organische stof voor zijn ontleding reeds in mindere mate aangewezen op mobilisatie van inert Mn. Door de hogere ligging van deze gorzen is verlies aan uitwisselbaar Mn door uitspoeling geringer, terwijl tevens een klein gedeelte van het Mn in de reduceerbare vorm aanwezig is.

TABEL 10 Mn-gehalten van verschillende vegetatiestadia in de oost Biesbosch uitgedrukt in % van de totale gehalten van onbegroeid slik bij vergelijkbare gehalten aan de fractie < 16 micron (gehalte aan totaal Mn van onbegroeid slik, geëxtrapoléerd naar 100% van de fractie < 16 micron, 2601 d.p.m.)

TABLE 10 Mn contents of different vegetation stages in the eastern Biesbosch in % of the total contents of mud without vegetation at comparable contents of the fraction < 16 microns (content of total Mn of mud without vegetation, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, 2601 p.p.m.)

	Aantal monsters	Gem. redox- potentiaal in mV	Gem. pH	Uitw. Mn	Red. Mn	Inert Mn	Tot. Mn
	Number of samples	Average redox potential in mV	Average pH	Exch. Mn	Red. Mn	Inert Mn	Total Mn
Onbegroeid slik <i>Mud without vegetation</i>	19	—30	7,9	25	1	74	100
a Rietgorzen met redoxpoten- tiaal > 200 mV <i>Reed marshes with redox potentials > 200 mV</i>	11	+420	7,8	0	51	45	96
Grienden met redoxpoten- tiaal > 200 mV <i>Willow coppices with redox potentials > 200 mV</i>	17	+420	7,8	0	53	43	96
G4	2	—20	7,5	6	0	24	30
G6	8	+20	7,5	15	5	37	57
G5	6	+40	7,6	16	3	46	65
b1 G3	6	+130	7,6	9	27	40	76
G2	5	+480	7,8	0	52	44	96
G1	4	+440	7,8	0	50	48	98
V5	5	+130	7,6	12	33	54	99
V4	6	+170	7,6	4	47	47	98
b2 V3	6	+330	7,8	0	54	44	98
V2	5	+450	7,8	0	54	44	98
V1	6	+470	7,9	0	51	41	92

Naarmate de redoxpotentiaal van het gors hoger is neemt de mobilisatie verder af. De verliezen aan totaal Mn zijn bij hoge redoxpotentiaal echter te verwaarlozen; het door mobilisatie ontstane uitwisselbaar Mn wordt onder deze omstandigheden door de luchtzuurstof geheroxydeerd.

De conclusies van het onderzoek over de Mn-gehalten in de verschillende griendgemeenschappen stemmen overeen met die van de rietgorzen, met dien verstande dat hier slechts de omzettingen bij hogere redoxpotentiaal-waarden nagegaan konden

worden door het ontbreken van grienden onder sterk gereduceerde omstandigheden.

De landaanwinning in het estuariumgebied geschiedt reeds eeuwenlang vrijwel uitsluitend door het bedijken van grienden, nadat deze zo hoog zijn opgeslibd, dat hierdoor de griendcultuur door onvoldoende overspoeling niet meer rendabel is. Op deze wijze werd een binnendijks cultuursediment verkregen, waarin de Mn-rijkdom van het oorspronkelijke sediment direct na de indijking nog nagenoeg volledig aanwezig is.

De in het voorgaande vermelde mobilisatie van inerte Mn-oxyden zij nu nog in verband gebracht met het in I.1.2.4 behandelde verschijnsel der hydratatie-dehydratatie van Mn-oxyden. Hoewel dit verschijnsel in ons onderzoek niet uitvoerig in

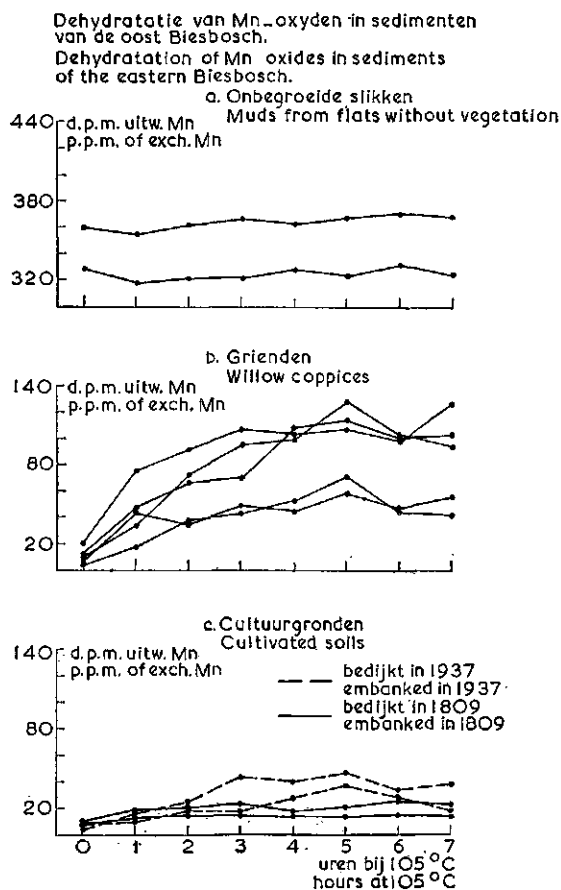


FIG. 18

studie is genomen, is hieraan in het kader van de Biesboschafzettingen oriënterend aandacht besteed. Mobilisatie van inerte oxyden en onder bepaalde omstandigheden

heroxydatie van het ontstane uitwisselbare Mn door de luchtzuurstof zou aanleiding kunnen geven tot de vorming van bovenbedoeld hydratatiecomplex. De aanwezigheid van deze complexen werd in een aantal onbegroeide slikmonsters (toplagen), grienden en cultuurgronden van de oost Biesbosch nagegaan door de luchtdroge grond gedurende 0-7 uren aan een temperatuur van 105° C bloot te stellen en de gehalten aan uitwisselbaar Mn te bepalen. De resultaten hiervan zijn weergegeven in fig. 18. Bij de onbegroeide slikken is de ontleding van een hydratatiecomplex resulterend in een toename aan uitwisselbaar Mn niet of nauwelijks aantoonbaar; de grienden vertonen dit verschijnsel daarentegen in sterke mate. Het lijkt dan ook aannemelijk de oorsprong van deze complexen te zoeken in de bij de rijping van de grienden ingetreden mobilisatie van de inerte Mn-oxyden.

De uit het griendstadium ingepolderde cultuurgronden vertonen het verschijnsel alleen nog duidelijk voor zover de bedijking van vrij recente datum is, zoals uit de vergelijking van bedijkingen van 1937 en 1809 moge blijken.

IV.2.1.4 *Erosie en hersedimentatie*

De normale sedimentatieprocessen op de landaanwinningen kunnen worden verstoord door grote vloedhoogten, die in het estuariumgebied door sterke wassen en hoge waterstanden van de rivieren. Enerzijds wordt hierdoor het resultaat van de normale sedimentatie teniet gedaan, anderzijds worden gebieden in de sedimentatie betrokken, die bij normaal hoog water niet worden overspoeld. Het mechanisme en de consequenties van deze sedimentatie bij hoge waterstanden worden voor de te onderscheiden gebieden nader geanalyseerd.

Landaanwinning en zomerpolders langs de Friese waddenkust

De door lage dijken omgeven zomerpolders langs de Friese kust worden met een frequentie van 1 maal per 2 à 3 jaar door stormvloeden overstroomd (DE GLOPPER, 1960). Hoewel de bij deze overstromingen plaatselijk afgezette sedimenten door de geringe hoeveelheden geen bijdrage van betekenis leveren voor de opbouw van het zomerpoldersediment, zijn deze van belang voor ons inzicht in het slibtransport-probleem.

In dit verband werd in 10 zomerpolders tussen Barradeel en Oostdongeradeel na stormvloeden in januari en februari 1958 het plaatselijk afgezette slik bemonsterd (toplagen ter dikte van 1 mm). De Mn-gehalten van dit slik zijn weergegeven in fig. 19 (de betekenis van de aangebrachte gebroken lijn wordt uiteengezet in V.1.1). Binnen een beperkt slibtraject treedt een zodanige mate van spreiding in de Mn-gehalten op als onder normale omstandigheden van sedimentatie nooit werd aangetroffen. Deze divergentie in de Mn-samenstelling moge worden verklaard aan de hand van het sedimentatieschema in fig. 20a. Bij normale vloeden wordt vers slik afgezet als toplaag op de landaanwinningsvakken. De sedimentatie van vers slik

wordt bij hoge vloten tot de kwelder uitgebreid. Tijdens een stormvloed wordt niet alleen vers sediment aangevoerd, doch wordt door de intensieve waterbeweging tevens slik van de landaanwinning opnieuw in suspensie gebracht. Het water bevat aldus sliksoorten met een verschillende voorgeschiedenis, die tot op zekere hoogte gescheiden in de zomerpolders worden afgezet. De Mn-gehalten zijn echter in alle gevallen belangrijk hoger dan die van de onderlagen van de landaanwinning, zodat nergens in de zomerpolders van zuiver onderlaagsediment gesproken kan worden.

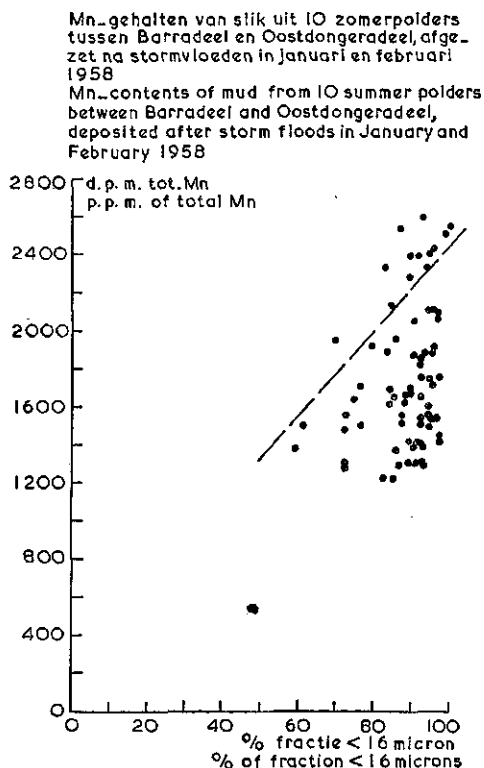


FIG. 19

Maas, Waal, uiterwaarden en Biesbosch

Het onderzoek naar de Mn-samenstelling van de sedimenten in het stroomgebied van Maas en Waal resulteerde in een sedimentatieschema, dat is weergegeven in fig. 20b. Dit schema werd ontwikkeld als een model, waarmee de resultaten van het hierna te beschrijven onderzoek verklaard kunnen worden. Voor een situatiekaart van het Biesboschgebied zij verwezen naar fig. 25.

Met het rivierwater wordt slib van twee verschillende hoedanigheden afgevoerd. In de eerste plaats fijn verdeeld materiaal, dat over grote afstanden in gesuspendeerde

Fig. 20a

SEDIMENTATIESCHEMA VOOR LANDAANWINNING EN ZOMERPOLDERS LANGS DE FRIESE WADDENKUST
SEDIMENTATION DIAGRAM FOR THE LAND RECLAMATION AND SUMMER POLDERS ALONG THE FRIESIAN WADDEN COAST

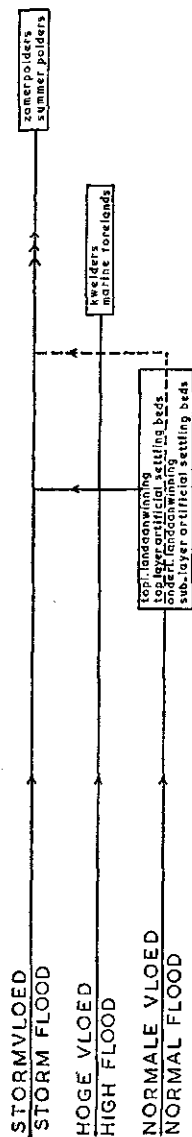
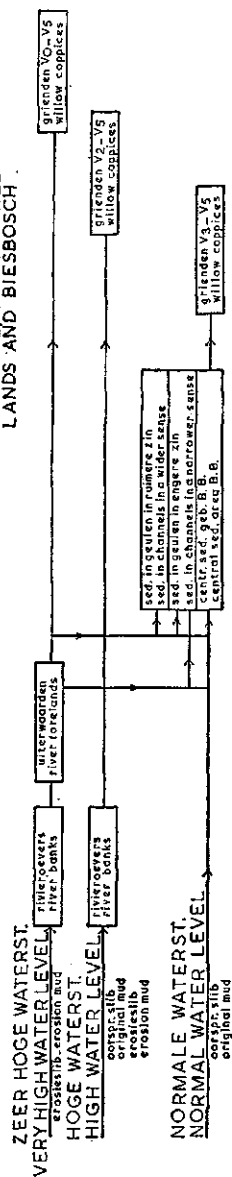


Fig. 20b

SEDIMENTATIESCHEMA VOOR MAAS, WAAL, UTERWAARDEN EN BIESBOSCH
SEDIMENTATION DIAGRAM FOR THE 'RIVERS MEUSE AND WAAL, RIVER FORE-
LANDS AND BIESBOSCH



toestand wordt verplaatst (oorspronkelijk slib), in de tweede plaats slib, dat een grotere neiging tot afzetting vertoont en mogelijk zijn oorsprong vindt in de erosie van de rivieroever (erosieslib). Het oorspronkelijke slib overheerst bij normale waterstanden en sedimenteert op het overgrote deel van de grienden over het gehele gebied van de Brabantse Biesbosch. In het slikstadium werd het alleen in de oost Biesbosch en naaste omgeving (centrale sedimentatiegebied) aangetroffen. Bij een grotere afvoer van oppervlaktewater (grotere stroomsnelheden in de rivieren) neemt de concentratie aan erosieslib toe. Dit slib bezinkt langs de rivieren, alsmede in de meer open gedeelten (geulen in engere zin) van de Biesbosch. In gevallen van zeer hoge waterstanden van de rivieren overweegt in het gesuspendeerde materiaal het erosieslib. Het sedimentatiegebied van dit slib wordt dan uitgebreid tot de uiterwaarden en de oost Biesbosch.

De opvatting van het bestaan van twee soorten slib in de rivieren wordt gesteund door gegevens uit een publikatie van SANTEMA (1953) over het slibtransport van de Rijn. SANTEMA concludeert op grond van verschillende literatuurgegevens, dat het slibgehalte van de Rijn in de zomermaanden groter is dan in de wintermaanden onder overigens gelijke omstandigheden. In de zomermaanden is volgens SANTEMA het verschil in de waterafvoer tussen Lobith en Bazel het kleinst, m.a.w. is relatief het grootste deel van het afvoerwater bij Lobith uit Zwitserland afkomstig. Het smeltwater van de gletsjers en de hoog gelegen sneeuwvelden zou dan ook veel bijdragen tot de geconstateerde seizoenvariatie van het slibgehalte. Daarnaast neemt verder bij grotere waterafvoeren, in het bijzonder bij sterke wassen, het slibgehalte sterk toe. De hoogste waterstanden in de rivieren kwamen in onze onderzoeksperiode, zoals in het volgende nader wordt beschreven, juist gedurende de winter voor. Het is dan ook waarschijnlijk dat het bij zeer hoge waterstanden door de Rijn verplaatste slib ten dele van een andere oorsprong is dan dat bij normale afvoeren.

De uitkomsten van het onderzoek van griend- en slikmonsters uit de betreffende gebieden zijn weergegeven in tabel 11.

De bemonsteringen werden uitgevoerd in juni '56, mei en september '57, maart, mei, oktober en november '58 en oktober '59. In de jaren '56 tot '59 kwamen vier maal zeer hoge waterstanden (afvoeren $> 5 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{sec}$ door Maas, Waal en Neder Rijn) van de rivieren voor, nl. in maart '56, februari '57, februari '58 en januari '59 (mededeling Rijkswaterstaat, Studiedienst IJmuiden). In alle gebieden werden op tenminste twee tijdstippen slikmonsters bij normale waterstanden genomen, uitgezonderd in de midden Biesbosch waar de in mei '57 uitgevoerde bemonstering nog beïnvloed kan zijn door de hoge waterstanden van februari '57. De bemonsteringen na zeer hoge waterstanden werden voor de uiterwaarden van Maas en Waal uitgevoerd in maart '58 en voor de gebieden in de Biesbosch in mei '58.

Het slib van Maas en Waal sedimenteert tot op zekere hoogte gescheiden in het Biesboschgebied, hetgeen nader wordt uiteengezet in V.1.1 (Waal in het westen en midden, Maas in de oost Biesbosch). Er bestaat echter geen belangrijk verschil in Mn-gehalten van het oorspronkelijke slib van Maas en Waal, hetgeen blijkt uit de

vergelijkbare gehalten aan totaal Mn in de grienden van de gehele Brabantse Biesbosch. In IV.2.1.3 werd uiteengezet, dat slib bij afzetting op de griend door de hoge redoxpotentiaal van het milieu geen Mn verliest. De Mn-gehalten van deze

TABEL 11 Mn-gehalten van sedimenten uit het stroomgebied van Maas en Waal, uitgedrukt in % van de gehalten aan totaal Mn van vers slik uit de oost Biesbosch bij vergelijkbare gehalten aan de fractie < 16 micron (gehalte aan totaal Mn van vers slik uit de oost Biesbosch, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, 2601 d.p.m.)

TABLE 11 Mn contents of sediments from the river area of the Meuse and the Waal, in % of the contents of total Mn of fresh mud from the eastern Biesbosch at comparable contents of the fraction < 16 microns (content of total Mn of fresh mud from the eastern Biesbosch, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, 2601 p.p.m.)

	Normale waterstand			Zeer hoge waterstand		
	Normal water level			Very high water level		
	Aantal monsters	Tot. Mn	Inert Mn	Aantal monsters	Tot. Mn	Inert Mn
	Number of samples	Total Mn	Inert Mn	Number of samples	Total Mn	Inert Mn
GRIENDEN						
<i>WILLOW COPPICES</i>						
Waal	12	±92				
Dordtse Biesbosch	24	77	44			
West Biesbosch	28	92	46			
<i>Western Biesbosch</i>						
Midden Biesbosch	29	108	51			
<i>Central part of the Biesbosch</i>						
Oost Biesbosch	46	93	46			
<i>Eastern Biesbosch</i>						
RECENT SLIK						
<i>RECENTLY DEPOSITED MUD</i>						
Waal	24	47	42			
Waal-uiteerwaarden				18	47	36
<i>River forelands of the Waal</i>						
Maas						
<i>Meuse</i>						
Maas-uiteerwaarden				22	62	45
<i>River forelands of the Meuse</i>						
Dordtse Biesbosch	27	44	38	28	38	37
West Biesbosch	53	55	45	15	59	52
<i>Western Biesbosch</i>						
Midden Biesbosch	18	62	51	22	60	48
<i>Central part of the Biesbosch</i>						
Oost Biesbosch	19	100	71	23	66	49
<i>Eastern Biesbosch</i>						

grienden gelden dan ook mede als maatstaf voor de Mn-gehalten van het oorspronkelijke slib van Maas en Waal.

Onder omstandigheden van normale waterafvoer van de rivieren wordt materiaal met lagere Mn-gehalten (erosieslib) aangetroffen in het slikstadium over het gehele Biesboschgebied, met uitzondering van de oost Biesbosch (centrale sedimentatiegebied). Hierbij moet echter nogmaals worden opgemerkt, dat de bemonstering in de midden Biesbosch alleen werd uitgevoerd in mei '57. Het is niet bekend, of tijdens normale waterstanden erosieslib tot aan dit gedeelte van de Biesbosch doordringt.

Bij zeer hoge waterstanden breiden de lagere Mn-gehalten zich tevens tot het slik van de oost Biesbosch uit.

Het erosieslib met de laagste Mn-gehalten komt voor in de Dordtse Biesbosch. Dit is waarschijnlijk een gevolg van de nabijheid van het brakwatergebied, waardoor een snellere uitwisseling van de Mn-ionen kan plaats vinden dan in de overige delen van de Biesbosch. Er vindt in de Dordtse Biesbosch zelfs een gedeeltelijke afzetting van erosieslib op de grienden plaats, hetgeen blijkt uit de lagere Mn-gehalten van deze grienden.

Een nader inzicht in de verplaatsing van erosieslib uit enerzijds de Maas en anderzijds de Waal is slechts tot op zekere hoogte te ontleen aan de gehalten aan inert Mn. Deze gehalten stemmen voor het erosieslib van de Waal (uiterwaarden) goed overeen met die van de Dordtse Biesbosch; eenzelfde parallel geldt voor de Maas en de oost Biesbosch. Op grond van het onderzoek van de kalkgehalten van Maas, Waal en Biesbosch (V.1.1), dat leidt tot de opvatting van gescheiden sedimentatiegebieden van de grote rivieren in de Biesbosch, zijn genoemde relaties tussen het erosieslib inderdaad te verwachten. De hogere gehalten aan inert Mn in de west Biesbosch en in de midden Biesbosch doen een grotere bijmenging van oorspronkelijk slib veronderstellen.

Het bestaan van erosieslib naast oorspronkelijk slib is slechts in beperkte mate van invloed op de Mn-gehalten van de cultuursedimenten in het Biesboschgebied. Verreweg de meeste polders zijn uit grienden bedijkt (ZONNEVELD, 1960). Voor de Brabantse Biesbosch betekent dit, dat ze uit oorspronkelijk slib zijn samengesteld. Zoals in het voorgaande is besproken vindt in de Dordtse Biesbosch ten dele afzetting van erosieslib op de grienden plaats. Het in 1924 bedijkte gedeelte van de Dordtse Biesbosch bestond oorspronkelijk uit 80% griend en 14% rietgors (TEIXEIRA DE MATTOS, 1936). Het is niet onmogelijk, dat deze grienden en rietgorzen op dezelfde wijze door de beide slibsoorten gevormd werden als de huidige grienden in dit gebied. Tijdens de vorming van de Nieuwe Merwede van 1850 tot 1897 werd in 1865 en de volgende jaren een kade van $\pm 2,50 + \text{N.A.P.}$ aangelegd, die het oorspronkelijke buitendijkse gebied van de Dordtse Biesbosch van de Nieuwe Merwede afsloot (TEIXEIRA DE MATTOS, 1936). Dit betekent dat de slibtoevoer tot het thans bedijkte gedeelte langs dezelfde weg plaats vond als thans in het onbedijkte gedeelte nog het geval is. Met deze visie in overeenstemming zijn de in III.1.2 vermelde lagere Mn-gehalten van de

jonge cultuurgronden in de Dordtse Biesbosch in vergelijking met die van de Brabantse Biesbosch.

IV.2.1.5 *Invloed van diatomeeën op de mangaantoeestand van sedimenten*

Naast de mosselen (*Mytilus edulis* L.), die het planktonhoudende water voor hun voeding filtreren, waardoor de slibdeeltjes gemengd met faeces tot propjes worden en hierdoor gemakkelijker bezinken, spelen op het wad de diatomeeën een rol bij de accumulatie van slib. Doordat slijmachtige stoffen, afgescheiden door de in kolonies levende diatomeeën, het afgezette slib met een huidje bedekken, wordt nl. meer weerstand geboden aan de eroderende werking van het water (BROCKMANN, 1935, KAMPS, 1956).

Opmerkelijk is nu, dat de diatomeeën ook de Mn-toestand van het sediment kunnen beïnvloeden. Op het Groninger wad werd nl. waargenomen, dat toplagen van het slik met een intensieve diatomeeënvegetatie hogere Mn-gehalten hadden dan toplagen zonder diatomeeën.

Slikbemonstering met en zonder diatomeeën

Voor het verkrijgen van een meer kwantitatieve informatie over de beïnvloeding van de Mn-toestand van een sediment door diatomeeën, werden op de Moeplaat in de zuidelijke Dollard de gehalten aan Mn van 1 mm dikke toplagen met en zonder diatomeeënbegroeiing vergeleken. Uit fig. 21 valt de verhoging van het Mn-gehalte door de diatomeeën duidelijk af te leiden. Dat de toplagen zonder diatomeeën over het algemeen een lager slibgehalte hebben dan de met deze eencellige plantjes begroeide plaatsen hangt samen met de voorkeur van diatomeeën voor hogere slib-gehalten (meer organische stof).

Het klinkt in eerste instantie paradoxaal, dat het met diatomeeën begroeide slik (hogere Mn-gehalten) gemiddeld juist een lagere redoxpotentiaal (-130 mV) heeft dan bij afwezigheid van deze flora (gem. -70 mV).

Laboratoriumproeven met diatomeeën

Teneinde meer inzicht te krijgen in de wijze waarop diatomeeën de Mn-toestand van het slik beïnvloeden, werden in het laboratorium de hierna te behandelen proeven met levende diatomeeënpreparaten uitgevoerd. Hiervoor werden van het wad flinke hoeveelheden van uiterst dunne toplagen met en zonder diatomeeën verzameld. De toplaag met diatomeeën werd op een glasplaat uitgespreid en onder een lamp geplaatst. De lichtminnende diatomeeën bewogen zich dan door het slik naar boven, waardoor een zeer met diatomeeën geconcentreerd slikpreparaat kan worden verkregen.

Met een 5-tal buizen (lengte 50 cm, diameter 3 cm) werden nu percolatieproeven uitgevoerd. De buizen bevatten onderin een prop glaswol en zijn gevuld met 180 g

kwartszand. In de buizen 1 en 2 is het kwartszand gemengd met zoveel vers slik zonder diatomeeën, dat dit overeenkomt met 5 g bij 105° C gedroogd materiaal. Hierbij is onder en boven in de kolom een weinig kwartszand ongemengd gelaten, zoals is weergegeven in fig. 22. Het zand in de buizen 3 en 4 is gemengd met 5 g sterk diatomeeënhoudend slik (overigens vergelijkbaar met 1 en 2). Buis 5 is met zuiver kwartszand gevuld. De pH's van de inhoud der buizen 1, 2, 3, 4 en 5 bedroegen resp. 7,3; 7,3; 7,4; 7,4 en 6,8.

Verband tussen de gehalten aan totaal Mn en de fractie <16 micron van toplagen van wel en niet met diatomeeën begroeide slikken in de Dollard (Moeplaat)
Relation between the contents of total Mn and the fraction <16 microns of top layers of muds, covered and not covered with diatoms, in the Dollard (Moeplaat)

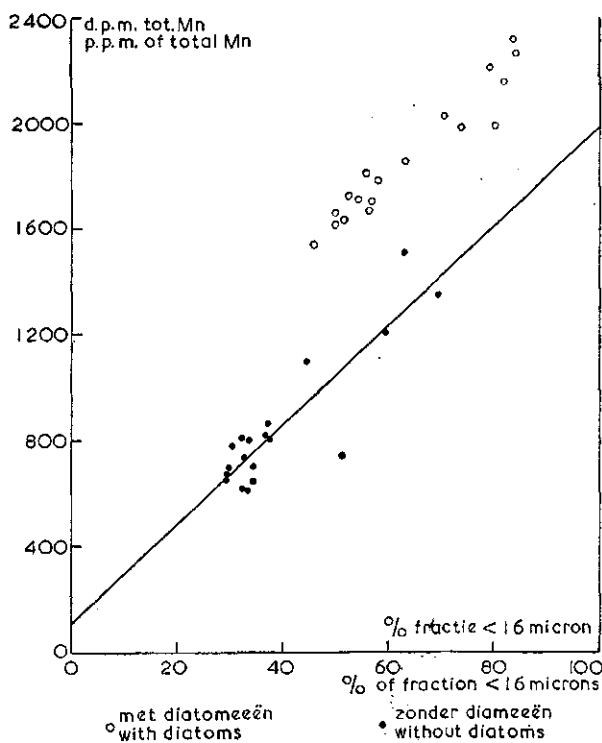


Fig. 21

De buizen 1 en 3 werden vervolgens verzadigd met 100 ml H₂O en de buizen 2, 4 en 5 met 100 ml van een neutrale MnSO₄-oplossing, die 1250 γ Mn bevatte.

Na enkele uren werden alle buizen nu achtereenvolgens gepercoleerd met 8 × 500 ml H₂O, 5 × 500 ml N. NH₄-acetaat en 4 × 500 ml N. NH₄-acetaat + 0,2% hydrochinon. De percolaties werden tot stand gebracht door toepassing van een geringe onderdruk; de totale percolatieduur bedroeg voor ieder der buizen 10 dagen. De percolaten

werden telkens opgevangen in maatkolven van 500 ml en hierin de Mn-gehalten bepaald. De totalen aan gepercoleerd Mn zijn als sommatiecurven weergegeven in fig. 23.

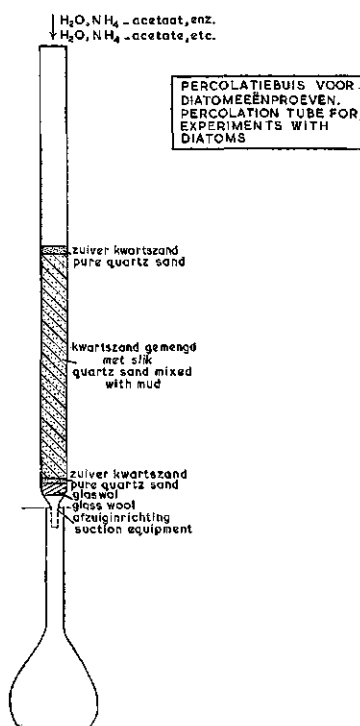


FIG. 22

Het verschil in gepercoleerd Mn tussen buis 1 (slik + 0γ Mn) en buis 2 (slik + 1250γ Mn) bedroeg na 8 × percoleren met H₂O 179γ, na percoleren met H₂O gevolgd door 5 × percoleren met NH₄-acetaat 181γ en na percoleren met H₂O, NH₄-acetaat en 4 × met NH₄-acetaat + 0,2% hydrochinon 1291γ. In een buis met slik zonder diatomeeën worden derhalve de toegevoegde Mn²⁺-ionen snel geoxydeerd. Het overgrote deel van het Mn kan pas geëxtraheerd worden na behandeling met een reductiemiddel.

De verschillen in gepercoleerd Mn tussen buis 3 (diat. + 0γ Mn) en buis 4 (diat. + 1250γ Mn) bedroegen resp. 791γ, 1181γ en 1271γ. Bij aanwezigheid van veel diatomeeën komt dus een groot gedeelte van de toegevoegde Mn²⁺-ionen reeds vrij na percoleren met H₂O en het overgrote deel na uitwisseling met NH₄-acetaat. Bij aanwezigheid van diatomeeën wordt dus de oxydatie van Mn²⁺-ionen verhinderd.

Bij percolatie van buis 5 (kwartzand + 1250γ Mn) waren de gehalten aan gepercoleerd Mn resp. 247, 1177 en 1277γ. Het toegevoegde Mn wordt hier dus overwegend teruggevonden na percolatie met NH₄-acetaat.

Uit de sommatiecurven blijkt verder duidelijk, dat de in het slik (met en zonder diatomeeën) aanwezige hoeveelheden Mn ($> 4000\gamma$) die van het toegevoegde Mn

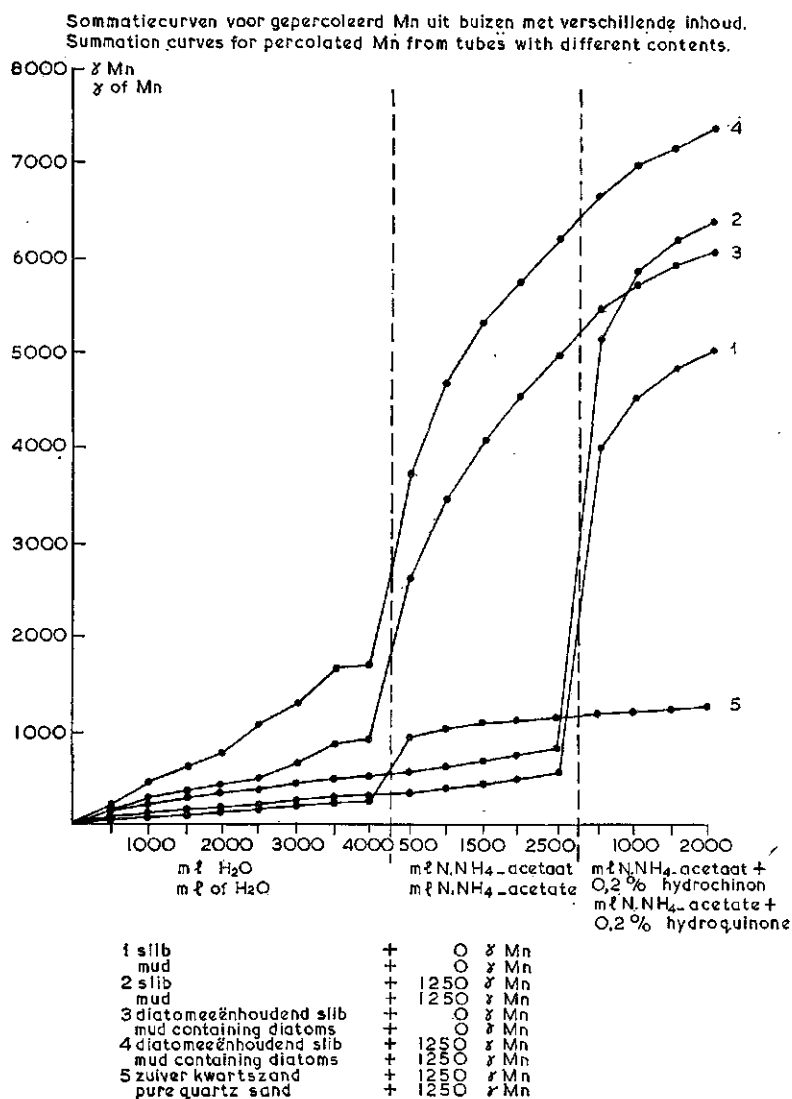


FIG. 23

(1250 γ) belangrijk overtreffen. Bij aanwezigheid van diatomeeën is het aan het slik eigen Mn overwegend uitwisselbaar (curve 3), bij afwezigheid van diatomeeën is het daarentegen in hoofdzaak in de reduceerbare vorm aanwezig (curve 1). Hieruit blijkt reeds, dat de diatomeeën het Mn in een mobiele vorm handhaven, waarvan

zelfs een niet onbelangrijk deel in H_2O oplosbaar is. Voor het toegevoegde Mn geldt, zoals hierboven werd beschreven, hetzelfde.

Uit de proeven blijkt dan ook, dat de diatomeeën het aan het sediment eigen Mn reduceren en de oxydatie van toegevoegd Mn verhinderen. Hierbij zal de reducerende invloed van deze organismen op het milieu een belangrijke rol spelen. In de percolatieproeven was deze reductie te constateren aan het feit, dat de hydrochinonpercolaten van de buizen met diatomeeën niet gekleurd waren, hetgeen met de buizen zonder diatomeeën wel het geval was (oxydatie van hydrochinon tot gekleurde produkten).

Dat bij aanwezigheid van diatomeeën het eigen Mn van het sediment en in het bijzonder het toegevoegde Mn in een in H_2O oplosbare vorm aanwezig is, wijst op het bestaan van in H_2O oplosbare organische Mn-complexen. Het aan kwartszand toegevoegde Mn is nl. pas door extractie met NH_4 -acetaat te verwijderen. Verder valt bij vergelijking van de curven 2 en 5 op, dat oxydatie van de toegevoegde Mn^{2+} -ionen binnen het tijdsbestek van de proeven alleen plaats vindt bij aanwezigheid van slik en niet met kwartszand. Het is dan ook niet uitgesloten, dat de oxydatie in buis 2 aan in het slik aanwezige microorganismen moet worden toegeschreven.

Uit het hier behandelde is duidelijk geworden, dat diatomeeën een mobiliserende invloed op Mn hebben. Niettemin hebben de in toplagen op de landaanwinning geconcentreerde diatomeeënkolonies een surplus aan Mn in het sediment gebracht (vgl. fig. 21). De veronderstelling ligt dan ook voor de hand, dat deze organismen het sediment aan Mn verarmen, doch het hieruit opgeloste Mn althans ten dele aan zich zelf binden. Wanneer de diatomeeën nu onder hun natuurlijke omstandigheden bij vloed door een nieuw laagje slik overdekt worden, bewegen zij zich met het uit de onderlaag verzamelde Mn naar boven en verrijken aldus de toplaag met dit element. De toetsing van deze hypothese wordt in de hieronder vermelde proeven behandeld.

Vergelijkende sedimentatie met en zonder diatomeeën

Op de Moeplaat in de Dollard werden naast elkaar 2 open houten bakken geplaatst op een plek waar veel diatomeeën aanwezig waren. Van de bakken, waarvan de afmetingen $75 \times 75 \times 10$ cm bedroegen, was de ene voorzien van een zinken bodem en de andere van een bodem van fijn nylongaas. De bakken, die door middel van 8 lange ijzeren pennen verankerd waren, kwamen bij elke normale vloed onder water en kwamen bij eb weer droog. Het in de bakken achterblijvende water kon door gaten, die zich op enkele mm boven de bodem in de 10 cm hoge wand bevonden, langzaam aflopen. Het langzaam aflopen werd bereikt door voor de gaten fijn nylonweefsel te spannen. Overeenkomstig onze verwachtingen sedimenteerde gedurende een maand telkens een laagje slib, dat voldoende was voor analyses in het laboratorium.

De nylonbodem had tot doel om de diatomeeën, die zich bij de plaatsing van de bakken op het slik bevonden, de gelegenheid te geven zich via het weefsel in het vers in de bak gesedimenteerde slib te verplaatsen. Bij de bak met zinken bodem was dit uiteraard niet mogelijk. Bij iedere bemonstering bleek nu inderdaad, dat op het slik in

de bak met nylonbodem diatomeeën aanwezig waren in tegenstelling met het slib in de bak met zinken bodem.

De resultaten van de analyses in het periodiek verzamelde slik zijn weergegeven in tabel 12.

TABEL 12 Vergelijkend onderzoek van wel en niet in aanwezigheid van diatomeeën afgezet slib in de Dollard (Moeplaat)

TABLE 12 Comparable investigation of mud deposited in the presence and absence of diatoms in the Dollard (Moeplaat)

Diatomeeën aanwezig								
<i>Diatoms present</i>								
Bemonsterings- data	Totaal Mn in d.p.m.	% van totaal Mn aanwezig als % of total Mn present as			Redox- potentiaal in mV	pH	% CaCO ₃	% fractie < 16 micron
<i>Dates of sampling</i>	<i>Total Mn in p.p.m.</i>	Uitw. <i>Exch.</i>	Red. <i>Red.</i>	Inert <i>Inert</i>	<i>Redox- potential in mV</i>	<i>pH</i>	<i>% of CaCO₃</i>	<i>% of fraction < 16 microns</i>
11-10-1956	1028	27	0	73	—	—	—	57
8-11-1956	1419	29	0	71	—30	8,1	12,6	57
11-12-1956	534	14	0	86	—30	7,9	14,7	36

Diatomeeën afwezig								
<i>Diatoms absent</i>								
11-10-1956	1304	8	25	67	—	—	—	59
8-11-1956	1577	18	13	69	+128	8,1	10,0	56
11-12-1956	990	14	9	77	+117	7,8	11,6	51

Bij de 1ste en 2de bemonstering zijn de gehalten aan de fractie < 16 micron in de bak met nylonbodem en in de bak met zinken bodem nagenoeg gelijk. Ondanks dezelfde gehalten aan de fracties < 16 micron zijn de gehalten aan totaal Mn in beide bemonsteringen bij aanwezigheid van diatomeeën belangrijk lager. Bij de 3de bemonstering is het gehalte aan de fractie < 16 micron in de bak met nylon bodem belangrijk lager dan in die met een zinken bodem. Hoewel hierdoor de gehalten aan totaal Mn moeilijker te vergelijken zijn, is toch wel in te zien dat het Mn-gehalte in de bak met nylon bodem ook relatief het laagste is (gerekend per gewichtseenheid aan de fractie < 16 micron). Met de bakkenproef is overtuigend aangetoond, dat diatomeeën op het totaal van het slik bezien dit materiaal aan Mn verarmen. Dat hierbij reductie een rol speelt en het verlies via een meer beweeglijke vorm van het Mn plaats grijpt blijkt resp. uit de redoxpotentialen en de percentages van de Mn-fracties uitgedrukt in totaal Mn in de beide bakken (tabel 12). De bij de percolatieproeven gesuggereerde aanwezigheid van organische Mn-complexen zou in dit verband

betekenen, dat de diatomeeën afgezien van de reductie ook actief bij de onttrekking van het Mn betrokken zijn. In deze richting wijst ook de accumulatie van Mn in de toplaag van het slik bij aanwezigheid van diatomeeën.

In tegenstelling met Mn schijnen onder invloed van de diatomeeën de gehalten aan CaCO_3 in het sediment te worden verhoogd, zoals blijkt uit de 2de en 3de bemonstering in tabel 12. Mogelijk hangt dit samen met de onttrekking van CO_2 aan $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ van het zeewater ten behoeve van de assimilatie van de diatomeeën, waardoor CaCO_3 in zeer fijne vorm in het sediment wordt neergeslagen.

Drs. A. VAN DER WERFF van de Geologische Stichting determineerde voor ons enkele diatomeeënmonsters, die in de onmiddellijke nabijheid van de geplaatste bakken werden verzameld. Deze waren vooral gekenmerkt door het voorkomen van een groot aantal moeilijk te determineren Navicula-soorten (Navicula crucicula (W. Smith) Donkin, rostellata Kützing, plathii Brockmann, rhynchocephala Kützing, cryptocephala Kützing e.a.). Er bestond een uitgesproken verschil met een gelijktijdig verzamelde reeks monsters van waddiatomeeën, die voornamelijk bestonden uit de soorten Navicula digitoradiata (Gregory) A. Schmidt en Scolioleptura tumida (De Brébisson) Rabenhorst. In beide reeksen kwamen daarnaast soorten als Nitzschia sigma (Kützing) W. Smith, Surirella gemma Ehrenberg, Surirella ovata Kützing en soorten van het geslacht Gyrosigma (vooral Gyrosigma spencerii (W. Smith) Cleve) voor.

Mn-behoefte van diatomeeën

In de literatuur worden enkele gevallen besproken van de betekenis van Mn voor de diatomeeën. HARVEY (1939) constateerde een stimulering van de groei van diatomeeën door toevoeging van 1 d.p.m. Mn aan zeewater. Deze auteur nam eveneens waar, dat zeewater door bewaring tengevolge van Mn-verlies onvruchtbaar kan worden. Dit milieu kan als goede voedingsoplossing voor diatomeeën worden hersteld door toevoeging van 1-2 mg Mn per m^3 zeewater.

THOMPSON en WILSON (1935) vonden bij hun onderzoek naar de Mn-gehalten van zeewater dat deze gehalten kleiner waren bij een overvloedige aanwezigheid van phytoplankton. Daarbij werd geconstateerd, dat de as van gemengde plankton-organismen (grotendeels diatomeeën), rijk was aan Mn (700 d.p.m.).

Conclusie. Er kan dus tenslotte worden geconcludeerd, dat diatomeeënvegetaties tot de verarming van de sedimenten aan Mn kunnen bijdragen.

De bemonstering van vers afgezet materiaal (toplagen) in het onderzoek over de buitendijkse gebieden moet zodanig uitgevoerd worden, dat hierin geen intensieve diatomeeënvegetaties worden betrokken.

IV.2.2 Binnendijkse verschillen in bodemgenese

In III.1.2 (tabel 4) kwam ter sprake, dat de Mn-gehalten van sedimenten na de

bedijking afnemen. De snelheid van afname kan vooral in de eerste jaren na de bedijking belangrijk zijn, in het bijzonder als een intensieve ontleding van de or-

Verband tussen de gehalten aan organische stof en de fractie <16 micron van grienden en cultuurgronden in de Biesbosch, alsmede van een kwelder en een polder in noord Groningen.

Relation between the contents of organic matter and the fraction <16 microns of willow coppices and cultivated soils in the Biesbosch, as well as of marine forelands (kwelder) and a polder in northern Groningen.

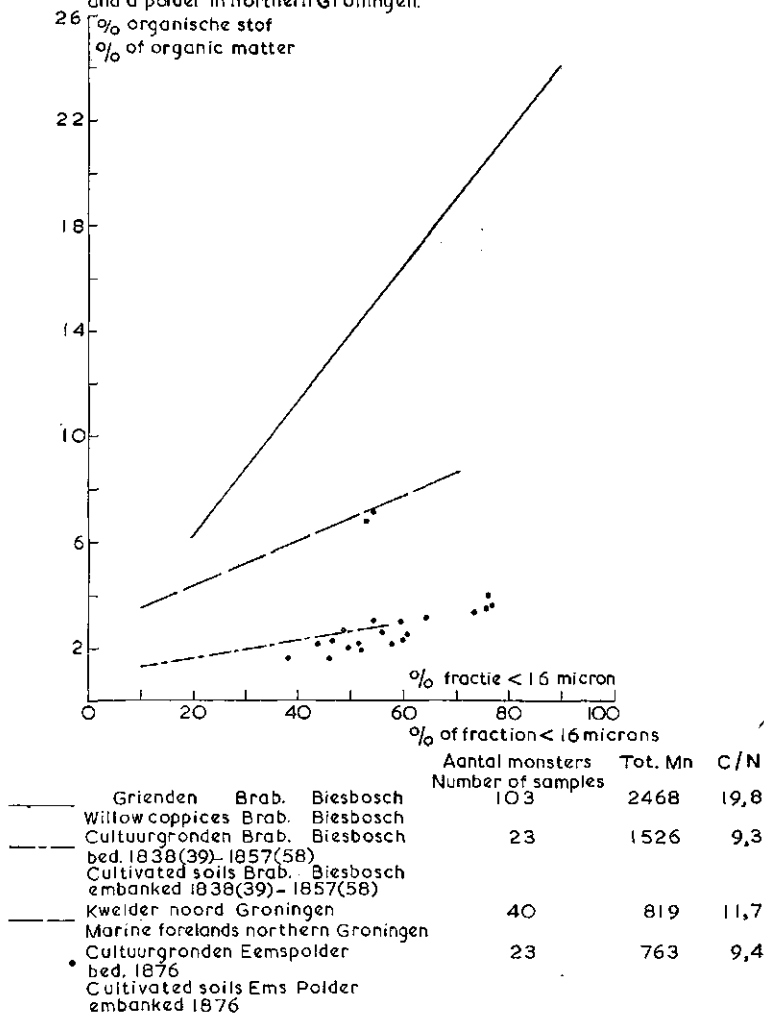


FIG. 24

ganische stof optreedt, zoals bij bedijking uit het griendstadium in de Biesbosch-polders het geval is. Uit fig. 24 zijn de verliezen aan organische stof af te leiden voor

een reeks Biesboschpolders in vergelijking met een noord-Groninger polder van ongeveer dezelfde ouderdom. De verliezen aan Mn zijn te herleiden uit de onder de figuur vermelde Mn-gehalten (geëxtrapoleerd naar 100 % van de fractie < 16 micron). De cultuurgronden in de Brabantse Biesbosch zijn in deze figuur als afzonderlijke punten ingetekend, daar een 4-tal monsters van deze polders afwijkende (hogere) gehalten aan organische stof bevatten.

Het blijkt, dat de zeer hoge organische stofgehalten van de grienden in vergelijking met de kwelders na de bedijking tenslotte een organische stofniveau bereiken, dat met het niveau van een kwelderbedijking (Eemspolder) overeenkomt. De hoge C/N-verhoudingen in de grienden mogen hier als een maatstaf worden gezien voor de ontleedbaarheid van het organische materiaal. Een snelle daling van de gehalten aan organische stof gaat hier gepaard met een vrij snelle daling van de Mn-gehalten; beide dalingen verlopen het snelst in de eerste jaren na de bedijking. De Mn-gehalten van de Eemspolder hebben daarentegen nog een met de kwelder vergelijkbaar niveau.

In III.1.3 werd uiteengezet, dat de IJsselmeerpolders na drooglegging geen organische stofverliezen ondergaan, in tegenstelling met uit grienden en kwelders bedijkte sedimenten. We beschikken over slechts weinig gegevens in hoeverre dit ook een geringer verlies aan Mn betekent. Door vergelijking der Mn-gehalten van een voor de droogmaking in 1933 in de Noordoostpolder verrichte bemonstering met in de jaren 1954-1958 genomen monsters (vgl. IV.2.1.2) zou hier inderdaad tot een in die tijd constant gebleven Mn-gehalte geconcludeerd moeten worden (resp. 1513 en 1512 d.p.m. Mn).

V HERKOMST EN TRANSPORT VAN SLIB

Het bleek aan de hand van het Mn-onderzoek mogelijk te zijn om het transport van het slib van de rivieren en tot op zekere hoogte van de zee- en wadbodem naar die buitendijkse gebieden na te gaan, die veelal het karakter van landaanwinningen hebben. De Mn-toestand van reeds uit landaanwinningen verkregen cultuurgronden vormen een logisch en doelbewust nagestreefd sluitstuk van deze onderzoeken.

Het kernpunt van dit deel van het onderzoek is het gebruik van Mn als geleidelement bij het nagaan van de door het slib af te leggen weg. De factoren, die naast het Mn-gehalte van het oorspronkelijke slib van invloed zijn op de Mn-toestand van de afzettingen (vgl. IV.2.1), moesten voor een juiste interpretatie van de verkregen gegevens mede in beschouwing worden genomen. Hoewel deze factoren in vele opzichten het onderzoek bemoeilijkten, verdiepten ze in bepaalde gevallen ons inzicht in de wijze van het slibtransport.

De resultaten van het slibtransportonderzoek leiden tot de onderscheiding van vijf onderdelen. Binnen ieder onderdeel wordt de toevoer van één of twee soorten slib naar een begremsd gebied beschreven. In die gevallen waar sprake is van de afzetting van slib uit twee verschillende bronnen wordt de verdeling van de beide slibsoorten over het desbetreffende gebied in discussie gebracht.

Van de zgn. kleihoudende sedimenten van de zeebodem werden ook die ten z.o. van de Doggersbank in het onderzoek betrokken. Met de hulp van het onderzoekingsvaartuig Willem Beukelszoon van de Visserijinspectie werd tussen de Western Mud Hole en de Oystergrounds op een diepte van 48–50 m onder de zeespiegel een raai van 18 monsters genomen (van 3° 52' 30" o.l.; 53° 41' 0" n.b. tot 4° 15' 0" o.l.; 53° 53' 0" n.b.). De gehalten aan de fractie < 16 micron waren echter in alle gevallen kleiner dan 10 %, zodat geen bevredigende indruk kon worden verkregen van de Mn-toestand van deze sedimenten. Een vijftal over een groter gebied ten z.o. van de Doggersbank verspreide bemonsteringen leverde hetzelfde resultaat op. De Mn-analyses wijzen in alle gevallen echter in de richting van zeer lage gehalten, zodat niet is te verwachten dat deze afzettingen in enig verband staan met de kustsedimenten.

V.1 TRANSPORT VAN DE MAAS EN DE RIJN NAAR HET WADDENGEBIED EN DE IJSELMEERPOLDERS

V.1.1 Transport van de grote rivieren naar het Nederlandse wad

Het water met het daarin gesuspenderde slib van de Boven Rijn verdeelt zich in ons

land over een ingewikkeld systeem van waterwegen. In normale omstandigheden voert de Waal 70%, de Neder Rijn 19% en de IJssel 11% van het water naar zee. Van het Waalwater passeert $\frac{3}{5}$ deel langs de Nieuwe Merwede het gebied van de Biesbosch, d.i. bijna de helft van het Boven Rijnwater. Het water van de Maas, dat qua hoeveelheid $\frac{1}{4}$ deel bedraagt van het langs de Biesbosch stromende Waalwater, volgt volledig via de Amer zijn weg langs het Biesboschgebied (SCHLINGEMANN, 1940).

De sedimentatie van oorspronkelijk slib van de Maas en de Waal vindt blijkens het onderzoek van de erosie en hersedimentatie (IV.2.1.4) pas plaats op het overgrote deel van de grienden in de Brabantse Biesbosch, alsmede in het slikstadium van de oost Biesbosch en naaste omgeving. Voor het onderzoek naar de samenstelling van het rivierslib zijn we dan ook op de sedimenten van het zoetwatergetijdengebied in de Biesbosch aangewezen. Het deel van het oorspronkelijke slib van de Maas en de Waal, dat niet in de Biesbosch tot bezinking komt, kon door middel van de Mn-samenstelling via het Haringvliet langs de kust in noordelijke richting worden nagegaan.

Maas, Rijn en Biesbosch

In IV.2.1.4 werd uiteengezet, dat de Mn-gehalten van de grienden in de verschillende delen van de Brabantse Biesbosch zich niet onderscheiden, ondanks een tot op zekere hoogte gescheiden water- en derhalve slibaanvoer door de Nieuwe Merwede (Rijn) en de Amer (Maas) binnen dit gebied. De hoofdtoevoerwegen van het water tot de Brabantse Biesbosch zijn het Gat van de Visschen en het Spijkerboor (fig. 25). Het bij vloed via het Gat van de Visschen vanuit het westen de Biesbosch binnenstromende water is ongeveer samengesteld uit 3 delen Rijn- en 1 deel Maaswater. Het bij vloed via het Spijkerboor in de oost Biesbosch binnenstromende water is hoofdzakelijk afkomstig uit de Maas. De genoemde watermassa's blijven door een wantij tussen de Moordplaat en het Middelland tot op zekere hoogte gescheiden (Rijkswaterstaat - Directie Benedenrivieren, 1935).

Een onderscheiding tussen Rijn- en Maassedimenten was door de gelijke Mn-gehalten van alle grienden op basis van dit element in de Brabantse Biesbosch niet uitvoerbaar. Op grond van het thans te beschrijven onderzoek naar de gehalten aan CaCO_3 was een onderscheiding naar Rijn- en Maasafzettingen wel mogelijk.

In tegenstelling tot Mn mag het onderzoek naar de gehalten aan CaCO_3 niet in het griendstadium worden uitgevoerd, doch moet plaats vinden in vers gesedimenteerd slib. Reeds ZONNEVELD (1960) wees op een ontkalking, die in het griendstadium plaats vindt en wel des te sterker, naarmate het gehalte aan de fractie < 16 micron groter is. In fig. 26f is dit in ons materiaal weergegeven voor de grienden in de midden Biesbosch, het geldt evenwel ook voor de overige grienden. In tegenstelling met de grienden zijn in vers gesedimenteerd slib de gehalten aan koolzure kalk, beschouwd in samenhang met de gehalten aan de fractie < 16 micron, nog niet gedaald. Dit

betekent niet, dat de ontkalking in de griend sneller verloopt dan in het slikstadium, doch is een consequentie van de wijze van monsterneming. De bemonstering in de griend geschiedt in principe in de laag van 0–20 cm, terwijl van het slik de vers gesedimenteerde 1 mm dikke toplaag wordt verzameld.

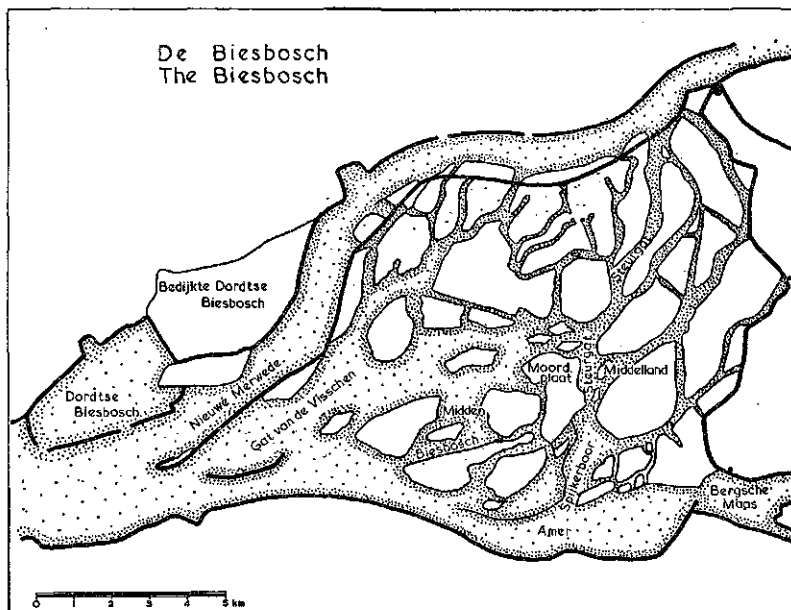
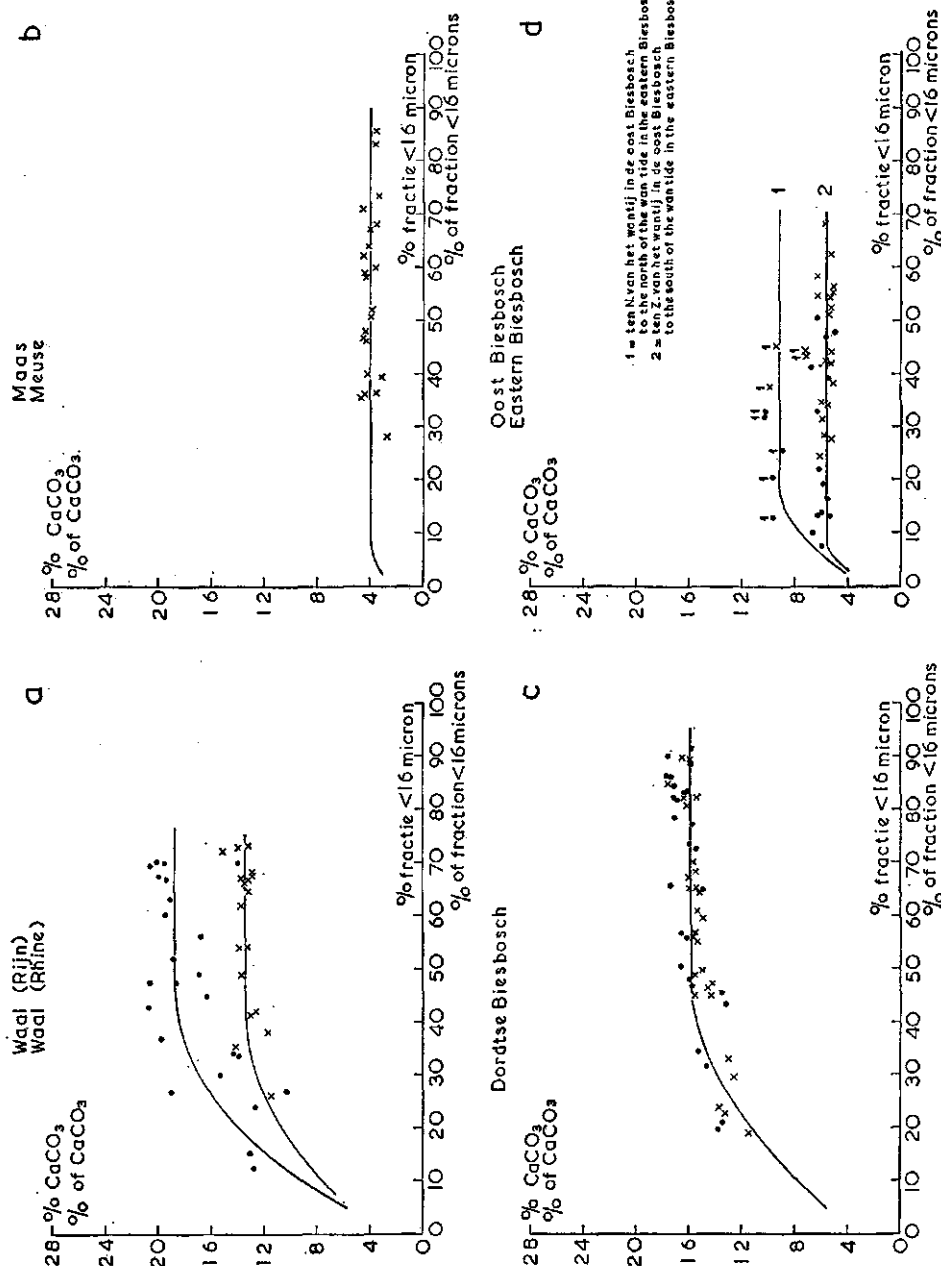


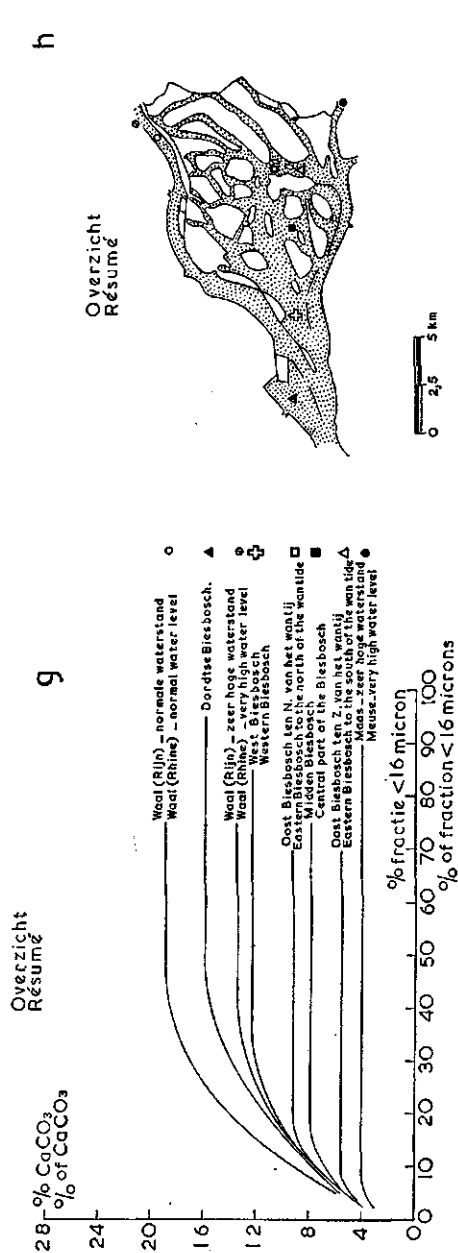
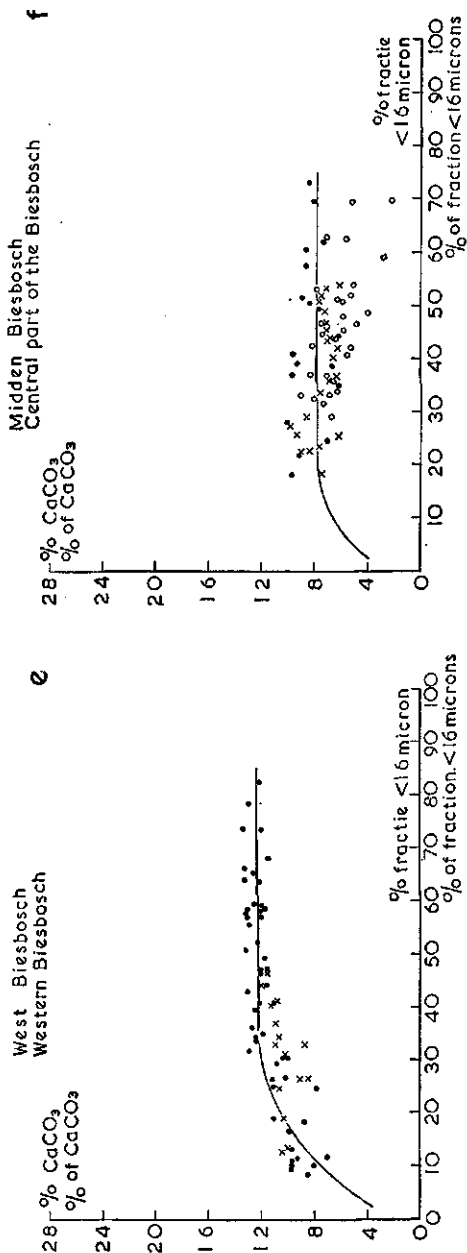
FIG. 25

De resultaten van het koolzure kalkonderzoek zijn weergegeven in fig. 26a/h. De analyses werden uitgevoerd in de voor het Mn-onderzoek in het stroomgebied van Maas en Waal gebruikte monsters.

Uit de fig. blijkt, dat de koolzure kalkgehalten van het Waal (Rijn)-slib 3 à 4 maal zo hoog zijn als die van het Maasslib. Opmerkelijk is dat in het Waalslib bij zeer hoge waterstanden (bemonstering in de uiterwaarden) lagere koolzure kalkgehalten werden gevonden dan bij normale waterstanden. Een afdoende verklaring kunnen wij voor dit verschijnsel niet geven. Het verschil hangt niet samen met de onderscheiding erosieslib en oorspronkelijk slib, daar op grond van het Mn-onderzoek beide slibsoorten van de Waal zich niet wezenlijk onderscheiden en als erosiemateriaal moeten worden beschouwd (IV.2.1.4). Bovendien blijkt uit de figuren c-f dat in de andere gebieden geen belangrijke verschillen in koolzure kalkgehalten bestaan bij bemonstering bij verschillende waterstanden. Het gevonden verschil hangt mogelijk samen met het door ZONNEVELD (1960) vermelde verschijnsel, dat vers rivierslib gedurende de wintermaanden lagere koolzure kalkgehalten heeft dan in de overige jaargetijden. Hiermee in overeenstemming is het feit, dat van de in fig. 26a/h weer-

Het verband tussen het percentage CaCO_3 en het percentage van de fractie <16 micron in recente sedimenten en grienen van het stroomgebied van Maas en Waal.
 Relation between the percentage of CaCO_3 and the percentage of the fraction <16 microns in recent sediments and willow coppices of the river area of the Meuse and the Waal.





• Bij normale waterstanden afgezet recent sediment. Recent sediments, deposited at normal water levels.

x Bij zeer hoge waterstanden afgezet recent sediment. Recent sediments, deposited at very high water levels.

◦ Sedimenten van grijsen. Sediments of willow coppices.

FIG. 26 a/h

gegeven monsters alleen die van de uiterwaarden van Maas en Waal in de winter zijn genomen (12 en 13 maart 1958).

De hoge koolzure kalkgehalten van de Waal bij normale waterstanden en de lage gehalten van de Maas weerspiegelen zich fraai in de gehalten van de verschillende delen van de Biesbosch. Het koolzure kalkgehalte van het slik in de Dordtse Biesbosch correspondeert met dat van de Waal. In de west Biesbosch is de Maasinvloed reeds enigszins merkbaar, terwijl de midden- en oost Biesbosch met hun veel lagere koolzure kalkgehalten overwegend onder invloed van de Maas staan. De ligging van het wantij tussen de Moordplaat en het Middelland komt met de hogere koolzure kalkgehalten aan de noordkant hiervan duidelijk tot uitdrukking.

De grienden van de gehele Brabantse Biesbosch hadden vergelijkbare Mn-gehalten. Op grond van de koolzure kalkverdeling in het slikstadium zijn echter de Waal en de Maas gebiedsgewijze binnen de Biesbosch te onderkennen. De conclusie luidt dan ook, dat de sedimenten van de Waal (Rijn) en de Maas gelijke hoeveelheden Mn bevatten.

Het oorspronkelijke slib van de Waal (Rijn) en de Maas sedimenteert zonder Mn te verliezen op de grienden van de Brabantse Biesbosch (IV.2.1.3 en IV.2.1.4). In het slikstadium wordt dit slib met behoud van het Mn-gehalte in de oost Biesbosch aangetroffen (IV.2.1.4). De Mn-gehalten van de grienden in de Brabantse Biesbosch in het algemeen en van het vers afgezette slib in de oost Biesbosch worden nu als representatief voor het door de grote rivieren afgevoerde slib beschouwd. De door dit slib te volgen weg naar zee en langs de kust wordt nu aan de hand van de Mn-samenstelling nagegaan.

In tabel 13 zijn de Mn-gehalten van de voor Maas en Rijn representatieve Biesbosch-sedimenten vermeld in vergelijking met afzettingen uit het Haringvliet, de Grevelingen, het Brielse Gat, de buitenhaven van IJmuiden en de Friese waddenkust.

Haringvliet en Grevelingen

In het Haringvliet werden verse sedimenten verzameld op de landaanwinning bij de Plaat van Scheelhoek; in de Grevelingen geschiedde dit op de Slikken van Flakkee (vgl. fig. 27). Uit tabel 13 blijkt, dat de sedimenten van het Haringvliet dezelfde Mn-gehalten hebben als die van Maas en Rijn (Biesbosch). De afzettingen van de Grevelingen hebben daarentegen een lager gehalte.

In V.2 wordt de Mn-samenstelling en de herkomst van de sedimenten van de Ooster- en Wester Schelde behandeld, waaruit zal blijken dat het merendeel hiervan belangrijk minder Mn bevatten dan de afzettingen van Maas en Rijn. Het is nu waarschijnlijk, dat de sedimenten van de Grevelingen enigermate beïnvloed worden door de bronnen, die de Ooster- en Wester Schelde van slib voorzien.

Hydrografisch onderscheiden het Haringvliet en de Grevelingen zich ook duidelijk. Om Goeree-Overflakkee bestaat een rondgaande stroom, die zich volgens SCHLINGEMANN (1940) als volgt laat omschrijven. Het Volkerak, als voortzetting in oostelijke richting

van Grevelingen en Krammer, voert onder normale omstandigheden geen rivierwater naar zee.

TABEL 13 Gehalten aan totaal Mn, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van tot Maas en Rijn te herleiden sedimenten

TABLE 13 Contents of total Mn, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of sediments derived from the rivers Meuse and Rhine

	Aantal monsters	Totaal Mn in d.p.m.	$\bar{y}_{1100} \pm s_{\bar{y}_{1100}}$
	Number of samples	Total Mn in p.p.m.	
Slikken oost Biesbosch <i>Mud flats eastern Biesbosch</i>	19	2601	2468-2734
Grienden Brabantse Biesbosch <i>Willow coppices Brabantse Biesbosch</i>	103	2468	2402-2534
Slikken Haringvliet <i>Mud flats Haringvliet</i>	33	2572	2487-2657
Slikken Grevelingen <i>Mud flats Grevelingen</i>	19	1972	1856-2088
Slikken Brielse Gat <i>Mud flats Brielse Gat</i>	24	2583	2514-2652
Onderwatersedimenten IJmuiden, februari 1958 <i>Submerged sediments IJmuiden, February 1958</i>	16	1476	1394-1558
Onderwatersedimenten IJmuiden, december 1958 <i>Submerged sediments IJmuiden, December 1958</i>	11	2094	1986-2202
Slikken Zwarte Haan en Noorderleeg en erosieslib Friese zomerpolders <i>Mud flats Zwarte Haan and Noorder- leeg and erosion mud Friesian summer polders</i>	25	2632	2605-2659

De vloedaanvoer is 13 miljoen m³ per getij groter dan de ebafvoer en het overtollige vloedwater wordt door het Haringvliet naar zee gevoerd. De Grevelingen kan dus niet als een Rijnmond worden beschouwd. Van de 81 miljoen m³ water, die het Haringvliet per getij afvoert, zijn 53, 15 en 13 miljoen m³ afkomstig van resp. de Rijn, de Maas en het Volkerak.

Brielse Gat

In het Brielse Gat tussen Voorne en Rozenburg vindt aan de zeezijde van de in 1951

tot stand gekomen afsluitdam van de Brielse Maas (vgl. fig. 27) een snelle aanslibbing plaats. Het strand van Oostvoorne is door deze aanslibbing grotendeels bedorven. Uit tabel 13 blijkt nu dat de Mn-gehalten van deze afzettingen geheel overeenkomen met die van Maas, Rijn en Haringvliet.

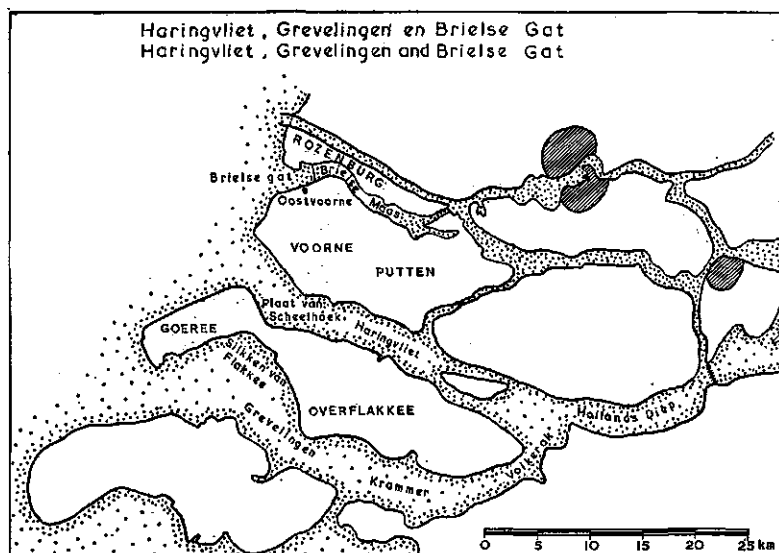


FIG. 27

Buithaven van IJmuiden

De bodemsamenstelling van de buithaven te IJmuiden wordt bepaald door aanslibbing en aanzanding (volgens VOLBEDA en STELLING (1961) $1,8 \times 10^6 \text{ m}^3$ aan de fractie < 20 micron en $0,3 \times 10^6 \text{ m}^3$ aan de fractie > 20 micron in natte toestand per jaar). Om in het raam van het slibtransportvraagstuk een indruk te krijgen van de Mn-samenstelling van het de haven binnendringende slib, werden in samenwerking met de Studiedienst van de Rijkswaterstaat te IJmuiden met een grijper volgens VAN VEEN (1936) afzettingen van de havenbodem verzameld volgens een zodanig patroon, dat een zo gunstig mogelijke variatie in gehalten aan de fractie < 16 micron werd verkregen. Van de naar boven gebrachte sedimenten werden toplagen ter dikte van 1 à 2 mm verzameld.

De bemonsteringen werden op 2 verschillende tijdstippen uitgevoerd: in februari 1958 tijdens een periode van baggerwerkzaamheden in de haven en na een periode van zeer rustig weer in december 1958, nadat de baggerwerken een maand te voren waren beëindigd.

Uit tabel 13 blijkt dat de Mn-gehalten van de in februari genomen monsters belangrijk lager zijn dan de voor Maas en Rijn representatieve sedimenten. De gehalten van de in december genomen monsters benaderen daarentegen het desbetreffende niveau.

Het verschil in Mn-gehalten is te verklaren door het verschil in tijdsduur verlopen sinds de sedimentatie, hetgeen we nader toelichten aan de hand van tabel 14.

TABEL 14 Mn-gehalten, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van het havenslib van IJmuiden

TABLE 14 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of the harbour mud of IJmuiden

	Aantal monsters	Gem. redox-potentiaal in mV	Gem. pH	Uitw. Mn in d.p.m.	Red. Mn in d.p.m.	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm s_{y1100}$	Spreiding in % fractie < 16 micron
	Number of samples	Average redox potential in mV	Average pH	Exch. Mn in p.p.m.	Red. Mn in p.p.m.	Total Mn in p.p.m.		Dispersion in % of fraction < 16 microns
Febr. 1958 toplagen <i>top layers</i>	16	+10	8,1	304	34	1476	1394-1558	45-80
Dec. 1958 toplagen <i>top layers</i>	11	+140	8,3	544	76	2094	1986-2202	75-85
Dec. 1958 onderlagen <i>sub-layers</i>	2	-30	8,6	± 150	± 5	<1476		

Uit de redoxpotentiaalmetingen blijkt, dat de in december genomen toplagen belangrijk minder gereduceerd zijn dan de februari-monsters, hetgeen wijst op een verder terugliggend tijdstip van afzetting van het februarisediment. Dit weerspiegelt zich tevens in een lager gehalte aan reduceerbaar Mn bij lagere redoxpotentiaal. Ondanks de daling van het gehalte aan reduceerbaar Mn nam het gehalte aan uitwisselbaar Mn echter af. Dit wijst eveneens op een langere tijdsduur sinds de sedimentatie (uitwisseling van Mn^{2+} -ionen tegen de ionen van het zeewater, vgl. IV.2.1.1). Bij overgang van een toplaag in een onderlaag neemt bij voortgaande reductie blijkens tabel 14 het gehalte aan Mn verder af.

De grotere versheid van het decemberslib zal zowel een gevolg zijn van het staken van de baggerwerkzaamheden, waardoor minder vermenging met de onderlagen is opgetreden, als van de rustige weersomstandigheden gedurende het najaar van 1958, waardoor de voorwaarden voor sedimentatie gunstig waren. Het verschil in omstandigheden gedurende de sedimentatie komt ook tot uiting in het grote verschil in spreiding van de gehalten aan de fractie < 16 micron van de twee bemonsteringen.

De Mn-gehalten van het decemberslib kunnen als overeenstemmend met die van Rijn, Maas, Haringvliet en Brielse Gat worden beschouwd, ondanks de aan verliezen te wijten iets lagere gehalten van het havenslib.

Noorderleeg, Zwarte Haan en Friese zomerpolders

De ligging van het sediment gedurende langere tijd op de landaanwinningsvakken (IV.2.1.1), alsmede erosie en hersedimentatie (IV.2.1.4) beperken het verkrijgen van zodanig vers sediment, dat dit als representatief kan worden beschouwd voor het naar de wadden gevoerde slib. Verse sedimenten konden alleen langs de Friese kust worden verzameld en wel plaatselijk op de landaanwinningen ten noorden van het Noorderleeg en bij Zwarte Haan, alsmede plaatselijk na stormvloed in de zomerpolders tussen Barradeel en Oostdongeradeel (vgl. fig. 28).

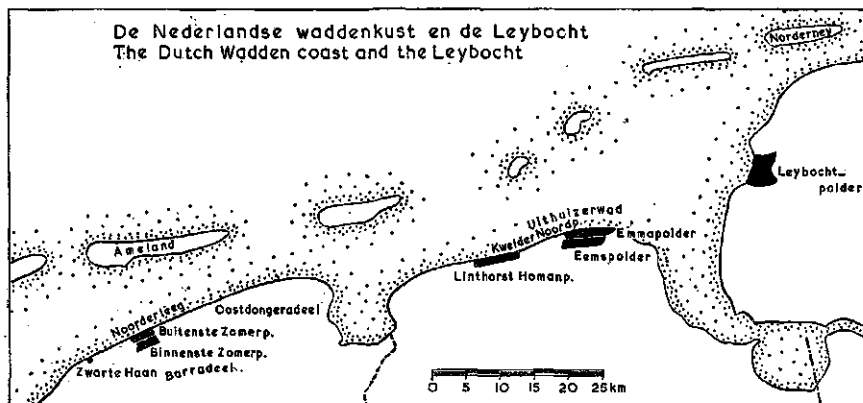


FIG. 28

In IV.2.1.1 werd vastgesteld, dat op de landaanwinning van het Noorderleeg de redoxpotentiaal van de toplaag van noord naar zuid daalt, hetgeen een in de richting van de kust toenemend verlies aan Mn tot gevolg heeft. De Mn-gehalten van de sedimenten met hoge redoxpotentialen (+ 290 — + 340 mV) uit een van de meest noordelijke vakken van deze landaanwinning zijn mede gebruikt voor de berekening van het Mn-gehalte van het onveranderde waddensediment in tabel 13. Een nadeel van deze sedimenten zijn de lage gehalten aan de fractie < 16 micron, als gevolg van de sedimentatie op grotere afstand van de kust.

Voor het verkrijgen van vers materiaal met hogere gehalten aan de fractie < 16 micron kon in de eerste plaats gebruik worden gemaakt van sedimenten met hoge redoxpotentiaal (+270 — +460 mV) van de landaanwinning bij Zwarte Haan. Verder waren we aangewezen op de na stormvloed in de Friese zomerpolders afgezette sedimenten. In IV.2.1.4 werd de divergerende Mn-samenstelling van deze 'zomerpoldersedimenten' beschreven. De variatie in samenstelling is een gevolg van een tot op zekere hoogte gescheiden sedimentatie van vers aangevoerd slib en van geërodeerd sediment van de landaanwinning. De gebroken lijn in fig. 19 geeft volgens onze opvattingen de scheiding tussen vers en erosieslib weer. De hier als vers slib aangemerkte monsters zijn nu tevens gebruikt voor de karakterisering van het verse waddenslib in tabel 13.

De door de punten van het Noorderleeg, Zwarte Haan en de zomerpolders berekende lijn kan nu als maatstaf voor de Mn-toestand van het naar de Nederlandse waddenkust getransporteerde slib worden beschouwd. Deze Mn-gehalten komen overeen met die van Rijn, Maas en Haringvliet.

De vergelijking van de Mn-gehalten van de voor Maas en Rijn representatieve Biesboschsedimenten met die van het Haringvliet, het Brielse Gat, de buitenhaven van IJmuiden, het Noorderleeg, Zwarte Haan en de Friese zomerpolders leiden tot de conclusie van een direct slibtransport van onze grote rivieren naar de Nederlandse waddenkust. Het is overigens waarschijnlijk, dat een belangrijk deel van dit transport langs de kust van Zuid- en Noord-Holland plaats vindt in een betrekkelijk smalle zone. Uit gegevens, die ons verstrekt werden door de Studiedienst van de Rijkswaterstaat in IJmuiden, blijkt nl., dat bij Zandvoort, IJmuiden en Wijk aan Zee de slibgehalten binnen een raai van 2000 m loodrecht op de kust in de richting van de kust van laag naar hoog oplopen (vgl. in dit verband ook fig. 36).

Het herkomstvraagstuk van het waddenslib werd reeds eerder ter hand genomen door CROMMELIN (1943a) en FAVEJEE (1951). CROMMELIN vond bij mineralogisch onderzoek van de fractie > 10 micron in wadmonsters geen verband met het materiaal van de rivieren Eems, Wezer en Elbe. Daarentegen bestond wel overeenkomst met materiaal afkomstig uit de Noordzee. FAVEJEE kwam bij röntgenografisch onderzoek van de fractie < 10 micron tot dezelfde conclusie als CROMMELIN.

V.1.2 Transport over het Fries-Groningse wad

In III.1.1.1 werd uiteengezet, dat de jonge cultuurgronden en kwelders in Friesland hogere Mn-gehalten hebben dan die in noord Groningen. Deze gegevens zijn nogmaals weergegeven in tabel 15, waarin tevens de Mn-gehalten van de onbegroeide slikstadia zijn opgenomen. Voor de Mn-gehalten van de toplagen van het onbegroeide slik in Friesland is de in V.1.1 berekende waarde uit een combinatie van monsters uit de landaanwinningen van het Noorderleeg en Zwarte Haan en de Friese zomerpolders genomen.

Uit tabel 15 op blz. 96 blijkt nu, dat de hogere Mn-gehalten van de jonge cultuurgronden en kwelders van Friesland in vergelijking met noord Groningen zich ook tot de top- en onderlagen van de onbegroeide milieus van de landaanwinningen uitstrekken. De Mn-gehalten van de Leybocht polder en de hierbij behorende kwelder benaderen meer de vergelijkbare stadia van Friesland dan die van noord Groningen.

Het verschil in Mn-gehalten langs de Friese en de Groningse kust is te verklaren door het aannemen van een transport van het slib in oostelijke richting over de Waddenzee. Hierbij zou dan in de westelijke Waddenzee binnengedrongen en langs de Friese kust afgezet slib, dat reeds meer of minder Mn verloren heeft, opnieuw in suspensie gebracht en in oostelijke richting verplaatst worden. De recente afzettingen langs de

noord Groninger kust zouden dan ook geheel of ten dele uit verder westwaarts geërodeerd materiaal moeten bestaan. Hetzelfde geldt dan vanzelfsprekend voor de kwelderafzettingen. Het is waarschijnlijk, dat de sinds het einde van 1935 langs de noordkust in uitvoering zijnde kunstmatige landaanwinning de verschillen in de recente afzettingen nog heeft verscherpt en wel door de grotere mogelijkheid van erosie van langs de Friese kust afgezet slib.

TABEL 15 Gehalten aan totaal Mn, geëxtrapoléerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van jonge cultuurgronden, kwelders en onbegroeid slik langs de waddenkust

TABLE 15 Contents of total Mn, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of young cultivated soils, marine forelands ('kwelders') and settling beds without vegetation along the Wadden coast

	Aantal monsters	Totaal Mn in d.p.m.	$\bar{y}_{1100} \pm s_{y1100}$
	Number of samples	Total Mn in p.p.m.	
FRIESLAND			
Buitenste zomerpolder Noorderleeg (1909) <i>Outermost summer polder</i>	23	984	932-1036
Kwelder Noorderleeg (<i>Festuca stadium</i>) <i>Marine foreland (Festuca stage)</i>	22	1250	1181-1319
Toplagen onbegroeid slik Zwarte Haan, Noorderleeg en Friese zomerpolders <i>Top layers of mud without vegetation Zwarte Haan, Noorderleeg and Friesian summer polders.</i>	25	2632	2605-2659
Onderlagen onbegroeid slik Zwarte Haan en Noorderleeg <i>Sub-layers of mud without vegetation</i>	49	983	924-1042
NOORD GRONINGEN			
NORTHERN GRONINGEN			
Linthorst Homanpolder (1941)	9	803	742- 864
Emmapolder (1942)	19	810	757- 863
Kwelder Noordpolder (<i>Festuca stadium</i>) <i>Marine foreland (Festuca stage)</i>	40	819	777- 861
Toplagen onbegroeid slik toekomstige Uithuizer wadpolder <i>Top layers of mud without vegetation from future Uithuizerwadpolder</i>	18	1762	1700-1824
Onderlagen onbegroeid slik toekomstige Uithuizerwadpolder <i>Sub-layers of mud without vegetation from future Uithuizerwadpolder</i>	18	716	538- 894
LEYBOCHT			
Leybochtpolder (1950)	39	1121	1082-1160
Kwelder Leybocht (<i>Festuca stadium</i>) <i>Marine foreland Leybocht (Festuca stage)</i>	16	1199	1130-1268

Het is uit het beperkte Mn-onderzoek, dat wij langs de noordkust uitvoerden, niet mogelijk om na te gaan in hoeverre op een west-oostverplaatsing van het slib over het

wad een aanvoer van geheel vers slib via de meer oostwaarts gelegen zeegaten tussen de waddeneilanden gesuperponeerd is. Nadere informatie hierover zouden verkregen kunnen worden door een systematisch onderzoek van landaanwinningen en kwelders langs de gehele noordkust. Indien bovengenoemde toevoer van vers slib via de zeegaten plaats vindt, dan zal dit het sterkst tot uiting komen in die gebieden, die tussen de wantijen liggen. Ter plaatse van de wantijen zal daarentegen het zich langs de kust bewegende slib in zijn afzettingen duidelijker kenbaar zijn (lagere Mn-gehalten). Enige aanwijzingen in deze richting werden wel verkregen, doch een systematisch onderzoek werd niet uitgevoerd.

De sedimentatie in het gebied van de Leybocht staat blijkens tabel 15 niet onder de invloed van een west-oostverplaatsing van het slib over de Nederlandse waddenzee. Gezien het feit dat het Nederlandse en het Duitse waddengebied door de Eems gescheiden zijn, is dit ook niet te verwachten. Hier is waarschijnlijk weer sprake van een verse aanvoer van slib vanuit de Noordzee (vgl. voor de geografische ligging van de Leybocht fig. 28).

De opvatting van een west-oosttransport van slib over het wad wordt gesteund door waarnemingen van KAMPS (1956). Tijdens ruw weer, bij windrichtingen uit zuidwest tot noord, is de waterstand in het waddengebied verhoogd en is de golfontwikkeling krachtig. Hierbij wordt veel slib opgewoeld en worden grote hoeveelheden slibhoudend water in oostelijke richting over de wantijen verplaatst. Bij oostelijke winden zijn daarentegen de waterstanden laag en blijven de platen veelal droog. Verplaatsing van slibhoudend water in omgekeerde richting zal dan ook niet van veel betekenis zijn.

V.1.3 Transport van de grote rivieren naar het IJsselmeer

Alvorens de sedimenten van de IJsselmeerpolders in verband te brengen met die van de Maas en de Rijn, wordt eerst de geologische geschiedenis van deze afzettingen behandeld. Het gebied van de IJsselmeerpolders is weergegeven in fig. 29 op blz. 98.

De bovengrond (0-20 cm) van het grootste gedeelte van de Wieringermeer bestaat volgens ZUUR (1936) uit 2 verschillende afzettingen. Van 4500-3500 jaar voor Chr. zette zich na het tot stand komen van een schoorwal ter plaatse van de huidige duinenrij langs onze kust in de Wieringermeer een kleihoudend sediment af, dat thans als oude zeeklei wordt aangeduid. Deze afzetting is daarna tijdelijk door veen overdekt geweest. Door plaatselijke doorbraken in de schoorwal werd het veen nagenoeg geheel opgeruimd, waarna in de 14de eeuw de sedimentatie van zgn. jonge afzettingen op de oude zeeklei een aanvang nam. De dikte van de jonge afzettingen varieert in het grootste deel van de Wieringermeer van 0-10 cm, slechts in een beperkt gedeelte van de polder is de gehele bovengrond van 0-20 cm hieruit samengesteld. De door ons in de Wieringermeer genomen monsters ter karakterisering van de Mn-toestand zijn dan

ook mengsels van jong sediment en oude zeeklei, waarin in het algemeen de oude zeeklei overheerst.

De gegevens betreffende de bovengrond (0-20 cm) van de Noordoostpolder zijn ontleend aan WIGGERS (1955).

De voorlaatste fase in de subatlantische ontwikkeling van de Zuiderzee van Flevo-meer tot IJsselmeer is de Zuiderzee-fase ($\pm$ 1350-1932 n. Chr.). De aanvang van deze Zuiderzee-fase in het gebied van de Noordoostpolder wordt gesteld bij de vrij snel ingetreden verzilting van het water tegen het einde van de 16de en in het begin van de 17de eeuw, in hoofdzaak als gevolg van de zeer geringe afvoer van de IJssel in deze periode. De in de Zuiderzee-fase afgezette sedimenten worden bij de kartering in 5 lagen onderscheiden, waarvan alleen de jongste laag voor ons van belang is, aangezien de bovengrond in de Noordoostpolder vrijwel geheel hieruit bestaat.

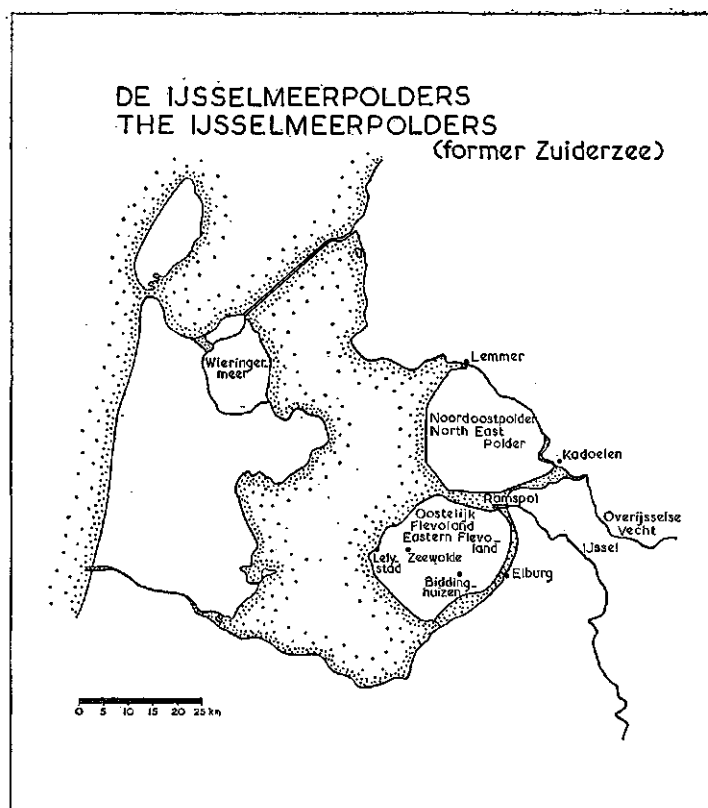


FIG. 29

Deze zgn. Zu I-laag dateert ten dele reeds uit de 19de eeuw. Blijkens een scheeps-opgraving werd echter na 1921 ook nog een gedeelte van deze laag afgezet. De dikte

bedraagt over het algemeen 20–30 cm, doch in het oosten van de polder neemt deze in de richting van de kust toe tot ongeveer 2,5 meter.

Hoewel nauwkeurige gegevens van de bovengrond van Oostelijk Flevoland op het tijdstip van het samenstellen van deze publikatie nog niet bekend zijn, draagt volgens WIGGERS (1953) de gehele polder een dek van sedimenten, die afgezet zijn tijdens de zoute fase van de Zuiderzee (mariene sedimenten). De aanvang van deze sedimentatie was evenals in de Noordoostpolder tegen het einde van de 16de en in het begin van de 17de eeuw. De dikte van de afgezette laag varieert in natte toestand van enkele cm tot bijna 1 m. In het door ons tussen Lelystad en Zeewolde bemonsterde gebied (vgl. IV.2.1.2) is de laagdikte 15–25 cm, terwijl de tevens tussen Biddinghuizen en Elburg bemonsterde sedimenten een laag vormen van 75–90 cm. Door inklinking bestond in het bijzonder tussen Lelystad en Zeewolde het gevaar, dat bij de bemonstering van de bovengrond een deel van de onder de mariene laag liggende sloef (afgezet van het begin van de jaartelling tot de 16de à 17de eeuw) werd meegenomen. Volgens WIGGERS (1955) zijn de mariene sedimenten echter duidelijk van de sloef te onderscheiden door de verhouding van de fracties < 2 en < 16 micron $\left(\frac{< 2 \text{ micron}}{< 16 \text{ micron}} \times 100 \right)$.

Voor de sloefafzettingen in Oostelijk Flevoland is deze verhouding gemiddeld 46, terwijl deze voor volmariene afzettingen doorgaans 65–70 bedraagt. Voor het door ons tussen Lelystad en Zeewolde verzamelde materiaal bedroeg deze verhouding gemiddeld 69 (60–78), voor de monsters tussen Biddinghuizen en Elburg was dit 64 (60–69). We kunnen dan ook aannemen, dat bij het verzamelen van de sedimenten in Oostelijk Flevoland de sloeflaag niet werd aangeboord.

Na de afsluiting van de Zuiderzee kwam in het IJsselmeer plaatselijk een nieuwe afzetting van zeer slap en waterrijk slik tot stand, het zgn. IJsselmeerslik. De sedimentatie hiervan zette zich na het tot stand komen van de dijken van de beide jongste IJsselmeerpolders, doch voor het droogvallen hiervan nog voort. Het slik zette zich dan vooral af in de luwte van de dijken als gevolg van het optreden van een onderstroom van water, beladen met slib van oost naar west bij langdurige westenwind. Het IJsselmeerslik onderscheidt zich van het mariene sediment door een hoger humusgehalte en het volledig ontbreken van mariene schelpen. Bij de bemonstering van het mariene sediment in Oostelijk Flevoland werd het IJsselmeerslik, waar aanwezig, apart verzameld.

De Mn-gehalten van de IJsselmeerpolders in vergelijking met de jonge sedimenten van Friesland en Groningen, alsmede met de grienden van de Brabantse Biesbosch en recent slik uit de oost Biesbosch, zijn weergegeven in tabel 16.

Onder Noordoostpolder oost wordt in deze tabel verstaan een enkele km brede strook lopende langs het randgebied van de polder van Ramspol langs Kadoelen naar Lemmer.

In V.1.1 werd uiteengezet, dat de Mn-gehalten van de grienden van de Brabantse Biesbosch in het algemeen en van het vers afgezette slib in de oost Biesbosch als

representatief voor het door onze grote rivieren afgevoerde slib beschouwd kunnen worden. De Mn-gehalten van deze sedimenten mogen tevens gelden als overeenkomend met die van het door de IJssel afgevoerde slib.

TABLE 16 Mn-gehalten, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van de IJsselmeerpolders in vergelijking met de waddensedimenten en het voor Maas en Rijn representatieve slib.

TABLE 16 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of the IJsselmeer polders in comparison of the rivers Meuse and Rhine

	Bedijkings- jaar	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm s_{y_{1100}}$
	Year of embankment	Number of samples	Total Mn in p.p.m.	
Buitenste zomerpolder Noorderleeg <i>Outermost summerpolder Noorderleeg</i>	1909	23	984	932-1036
Linthorst Homanpolder	1941	9	803	742- 864
Onderlagen onbegroeid slik Noorderleeg en Zwarte Haan <i>Sub-layers of mud without vegetation from Noorderleeg and Zwarte Haan</i>		49	983	924-1042
Wieringermeer	1930	69	860	707-1013
Noordoostpolder oost <i>North East Polder east</i>	1940	22	2106	1995-2217
Noordoostpolder centraal en west <i>North East Polder central and western parts</i>	1940	65	1512	1479-1545
Oostelijk Flevoland <i>Eastern Flevoland</i>	1956	66	1252	1223-1281
IJsselmeerslik Oostelijk Flevoland <i>IJsselmeer mud Eastern Flevoland</i>	1956	31	1324	1302-1346
Grienden Brabantse Biesbosch <i>Willow coppices Brabantse Biesbosch</i>		103	2468	2402-2534
Recent slik oost Biesbosch <i>Recent mud eastern Biesbosch</i>		19	2601	2468-2734
Toplagen onbegroeid slik Zwarte Haan, Noorderleeg en Friese zomerpolders <i>Top layers of mud without vegetation Zwarte Haan, Noorderleeg and Friesian summer polders</i>		25	2632	2605-2659

Een discussie omtrent de verklaring van de Mn-toestand van de Wieringermeer-sedimenten valt buiten het bestek van deze studie, daar de bovenlaag (0-20 cm) voor het grootste gedeelte niet in recente tijden sedimenterde. Dat de Mn-gehalten van deze polder overeenkomen met die van polders van vergelijkbare bedijkingsjaren langs de waddenkust is wegens de verschillende genese van deze gronden geen reden tot het veronderstellen van een vergelijkbare herkomst.

De Mn-gehalten van de meer recente Noordoostpolder- en Oostelijk Flevoland-

afzettingen overtreffen die van de onderlagen op de landaanwinning aan de noordkust in meer of minder sterke mate. Onder vergelijkbare omstandigheden van sedimentatie zou het mechanisme van de Mn-verliezen van beide typen sedimenten hetzelfde zijn geweest, nl. daling van de redoxpotentiaal na afzetting van het sediment en uitwisseling van de ontstane Mn^{2+} -ionen tegen die van het zoute water. De Mn-gehalten van de fractie < 16 micron van de desbetreffende Zuiderzeefzettingen zouden in dat geval dan ook ten hoogste gelijk moeten zijn aan die van de onderlagen van de landaanwinning in het Noorderleeg, doch waarschijnlijk lager als gevolg van een vroegere sedimentatiedatum en langduriger contact met het zeewater.

De hogere Mn-gehalten in de jongste IJsselmeerpolders in vergelijking met de wadafzettingen kunnen nu in verband worden gebracht met een geringere zoutconcentratie in de zuidoosthoek van de voormalige Zuiderzee als gevolg van de toevoer van zoet water uit de IJssel en de Overijsselse Vecht. VOLKER (1942) publiceerde een kaart met isohalinen, aangevende het gemiddelde chloorgehalte van het water van de Zuiderzee over de periode 1894–1930. Uit de loop der isohalinen valt af te leiden, dat het zoutgehalte daalde van het huidige Oostelijk Flevoland via het westelijke en centrale deel van de Noordoostpolder om tenslotte de laagste waarden te bereiken in het randgebied van de Noordoostpolder als gevolg van het langs de Overijsselse kust noordwaarts stromende rivierwater. Een meer gedetailleerde kaart van de zoutverdeling in de Zuiderzee ter plaatse van de huidige Noordoostpolder werd door VAN DER MOLEN (1951) ontworpen aan de hand van metingen van het chloorgehalte in de bovenste meter van de zeebodem in 1931. De gehalten van het water in het randgebied bedroegen volgens deze kaart 2–3 ‰ Cl.

In de paragraaf over de invloed van het zoutgehalte van het water op de Mn-toestand van de daarin afgezette sedimenten (IV.2.1.1) werd gewezen op de zeer hoge gehalten aan uitwisselbaar Mn in de afzettingen van het Haringvliet bij een Cl-gehalte van 2 ‰, hetgeen wees op een sterk vertraagd uitwisselingsproces. Het ligt voor de hand dat het via het wad en de hals van de Zuiderzee met de getijstroom aangevoerde slib in samenstelling overeenkwam met het via het wad naar de Friese kust getransporteerde slib. In V.1.1 werd aangetoond, dat laatstgenoemd sediment correspondeerde met dat van de grienden in de Brabantse Biesbosch en het recente slik uit de oost Biesbosch (vgl. ook tabel 16). Wanneer de Mn-verliezen van de afzetting afhankelijk zijn van de zoutgehalten van het water, worden de grootten van de in tabel 16 ten opzichte van gereduceerd waddenslik en het voor Maas en Rijn representatieve Biesboschsediment weergegeven mariene sedimenten uit de Zuiderzee begrijpelijk. De Mn-gehalten van de cultuurgronden zijn een afspiegeling van de zoutgehalten ter plaatse in de voormalige Zuiderzee.

In het bovenstaande is verondersteld, dat de afzettingen van de bovenlaag in de Noordoostpolder en in Oostelijk Flevoland via de hals van de Zuiderzee zijn aangevoerd en niet via de IJssel uit de Rijn afkomstig zijn. CROMMELIN (1943b) stelde in dit verband een beperkt onderzoek in naar de mineralogische samenstelling van de

zware fractie in een aantal monsters van de Zuiderzeeafzettingen uit de Noordoostpolder. Bij vergelijking met het uit de IJssel afkomstige Ramspolzand bleek hiermee geen verwantschap te bestaan. We moeten dan evenwel bedenken, dat het mineralogisch onderzoek werd uitgevoerd in de fractie > 50 micron terwijl bij het Mn-onderzoek slechts sprake is van de fractie < 16 micron.

WIGGERS (1955) pleit eveneens voor een herkomst van het sediment uit noordelijke richting. Deze onderzoeker concludeert dit uit het patroon van de lijnen met gelijke lutumgehalten in het gehele Zuiderzeegebied. Deze gehalten nemen in alle richtingen vanuit de hals van de Zuiderzee toe, dus vanuit het gebied waar de getijbewegingen het sterkst waren.

Dat overigens de IJssel tot de sedimentatie van de bovenste 20 cm zou hebben bijgedragen, is uit het Mn-onderzoek niet af te leiden. De Mn-gehalten van het via de hals van de Zuiderzee binnendringende slib en dat van de IJssel zullen op grond van beider herkomst uit de Rijn gelijk zijn. Bepalend voor de Mn-gehalten van de bovengrond in de desbetreffende IJsselmeerpolders was de mate van uitwisseling van het Mn na de reductie van het sediment.

In verband met de invloed van het zoutgehalte op de hoeveelheid Mn in het sediment, ligt de veronderstelling voor de hand, dat dit in het bijzonder te constateren zou zijn na de ingetreden verzoeting door de afsluiting van de Zuiderzee. We moeten in dit verband echter bedenken, dat de aanvoer van slib uit de IJssel te gering is om in enkele decennia in belangrijke mate tot de sedimentatie bij te dragen. SANTEMA (1953) vermeldt, dat de Boven Rijn in de periode 1940-1950 per jaar gemiddeld 2284×10^3 ton droog slib afvoerde. Bij een IJsselaanvoer van 11% van het Boven Rijnwater betekent dit een toevoer van ongeveer 250×10^6 kg slib per jaar naar het IJsselmeer. Wanneer we het gehalte aan de fractie < 16 micron in zwevend slib op 50% stellen en het gemiddelde gehalte aan slibfractie in de IJsselmeerpolders op 25% dan zou op de gezamenlijke oppervlakte van 100.000 ha van de Noordoostpolder en Oostelijk Flevoland in de loop van 20 jaar, ongeveer de periode die voor de IJssel-sedimentatie in de IJsselmeersfase ter beschikking stond, hoogstens $\frac{1}{2}$ cm in de bovengrond kunnen zijn afgezet. De min of meer hoge Mn-gehalten van de beide jongste IJsselmeerpolders zijn dan ook niet uit de IJsselinval gedurende het IJsselmeers stadium te verklaren.

De Mn-gehalten van het in Oostelijk Flevoland afgezette IJsselmeerslik zijn volgens tabel 16 van dezelfde grootte-orde als die van het mariene sediment ter plaatse. De opvatting van WIGGERS (1955), dat dit sediment zou zijn ontstaan door opwoeling elders van mariene lagen, is dus in overeenstemming met de Mn-gehalten hiervan.

V.2 TRANSPORT VAN HET NAUW VAN CALAIS EN DE SCHELDE NAAR DE ZEEUWSE STROMEN

In III.1.1.2 kwam reeds naar voren, dat de Mn-gehalten van een 4-tal polders langs

de Wester- en Ooster Schelde sterk verschilden. Naar aanleiding hiervan werd het slibtransportprobleem in Zeeland ter hand genomen. Het onderzoek werd tot de Wester- en Ooster Schelde beperkt (vgl. fig. 30).

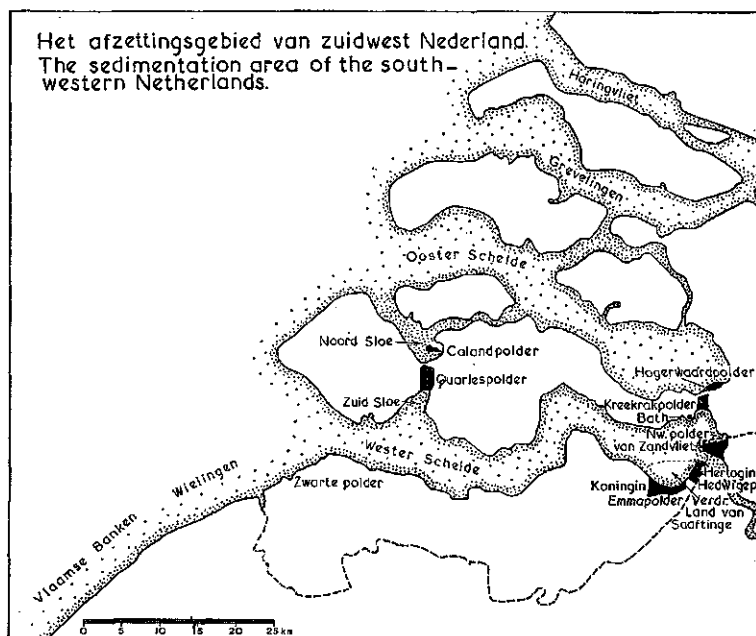


FIG. 30

De Mn-toestand van slikken, schorren en polders in Zeeland in vergelijking met door de Maas en de Rijn aangevoerde afzettingen is weergegeven in tabel 17.

Langs de Wester Schelde nemen de Mn-gehalten in de verschillende stadia gaande van de mond van de rivier de Schelde (Verdronken Land van Saafdinge en Nieuwe polder van Zandvliet) westwaarts naar de Noordzee (Zwarte polder) regelmatig af. Hoewel het zoutgehalte van het water van de Wester Schelde in de richting van de Scheldemond afneemt, zijn hieruit de hogere Mn-gehalten in deze richting niet te verklaren. Langs de gehele Wester Schelde werd nl. het slik in verse toestand verzameld. De extremen in de Mn-toestand hiervan zouden dan ook minder uitgesproken zijn geweest, indien het zoutgehalte van het water hier de bepalende factor was. De verschillen in Mn-gehalten zullen dan ook een gevolg zijn van een hoog Mn-gehalte van het door de rivier de Schelde aangevoerde slib. De afzetting van het Scheldeslib zou dan in hoofdzaak tot het oosten van de Wester Schelde beperkt blijven, waarbij de Scheldeinvloed westwaarts gaandeweg vermindert.

Hoewel van de Ooster Schelde door de over het algemeen sterk zandige afzettingen slechts van een beperkt aantal plaatsen monsters konden worden onderzocht, blijkt uit tabel 17 duidelijk, dat de Mn-gehalten hier lager zijn dan langs de Wester Schelde.

TABEL 17 Mn-gehalten, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van afzettingen in Zeeland in vergelijking met door de Maas en de Rijn aangevoerde afzettingen

TABLE 17 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of deposits in Zeeland in comparison with deposits carried on by the rivers Meuse and Rhine

	Slikken			Schorren (Festuca en Puccinellia) Kwelders (Festuca)			Cultuurgronden				
	Mud flats			Marine forelands (Festuca and Puccinellia) Marine forelands (Festuca)			Cultivated soils				
	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm$ s_{y1100}	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm$ s_{y1100}	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm$ s_{y1100}	Red. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm$ s_{y1100}
	Number of samples	Total Mn in p.p.m.		Number of samples	Total Mn in p.p.m.		Number of samples	Total Mn in p.p.m.		Red. Mn in p.p.m.	
WESTER SCHELDE											
WESTERN SCHELDT											
Saaftinge	20	2384	2283-2485	40	2010	1956-2064					
Nieuwe polder van Zandvliet (1942)							21	2030	1980-2080	913	881- 945
Kreekrakpolder (1923)							16	1402	1316-1488	746	650- 842
Hertogin Hedwigepol- der (1907)							20	1130	997-1263	499	419- 579
Koningin Emmapolder (1897)							20	969	886-1052	407	361- 453
Zuid Sloe	33	1334	1260-1408	37	1086	1045-1127					
Quarlespolder (1949)							30	1126	1100-1152	494	480- 508
Zwarte polder	15	1256	1205-1307								
Vlaamse Banken en Wielingen	22	1092	1049-1135								
<i>Flemish Banks and Wie- lingen</i>											
OOSTER SCHELDE											
EASTERN SCHELDT											
Noord Sloe	30	942	898- 986								
Calandpolder (Bedijking 1857, door- braak 1901, herbedij- king 1956) (Embankment 1857, dike burst 1901, re- embankment 1956)							8	620	432- 808	184	90- 274
Hogerwaardpolder (1914)							12	513	445- 581	154	117- 191
GREVELINGEN	19	1972	1856-2088								
HARINGVLIET	33	2572	2487-2657								

Vervolg op pagina 108

To be continued on page 108

Vervolg
Continued

BRABANTSE BIES- BOSCH	19	2601	2468-2734						
Bedijking na 1918				19	1980	1810-2150	1046	948-1144	
Embankment after 1918									
FRIESLAND									
Zwarte Haan, Noorder- leeg en Friese zomer- polders	25	2632	2605-2659						
Zwarte Haan, Noorder- leeg and Friesian sum- mer polders									
Noorderleeg				22	1250	1181-1319			
Buitenste zomerpolder (1909)									
Outermost summer pol- der (1909)				23	984	932-1036	421	390- 452	

Dit valt op bij vergelijking van de slikmonsters van Noord- en Zuid Sloe en in het bijzonder bij vergelijking van de Hogerwaardpolder en de Kreekrakpolder. Na het tot stand komen van de Kreekrakdam (1867) kon de Schelde geen invloed meer uitoefenen op de in die tijd nog buitendijks liggende Hogerwaardpolder. Opvallend is overigens het geringe deel van het Mn dat in de Hogerwaardpolder en de Calandpolder reduceerbaar is. Mogelijk houdt dit voor de Hogerwaardpolder verband met een erosie van oude kleilagen, die in dit deel van de Ooster Schelde nog aanwezig zijn, met relatief een groot gedeelte van het Mn in de inerte vorm.

De afgezien van de lokale invloed van de Schelde lage Mn-gehalten van de Zeeuwse sedimenten in vergelijking met de tot Maas en Rijn te herleiden afzettingen doet de vraag rijzen in hoeverre in Zeeland van een andere slibherkomst sprake is. In dit verband zijn de zich in het mondingsgebied van de Wester Schelde bevindende Vlaamse Banken en de Wielingen, alsmede slibaanvoer via het Nauw van Calais van belang.

Door de Rijkswaterstaat (rapport 1943) werd in het mondingsgebied van de Wester Schelde een globale kartering op kleihoudendheid uitgevoerd. Hoewel de Vlaamse Banken zich tot in het kustgebied voor Frankrijk uitstrekken en zich voor de Belgische en de Zeeuwse kust ook verder zeewaarts nog banken bevinden, zijn die welke een voor ons onderzoek voldoende kleigehalte hebben nagenoeg beperkt tot het hieronder omschreven gebied. Aan de hand van genoemde kartering werden door ons bemonsteringsplaatsen gekozen op de Vlaamse Banken en in de Wielingen. In samenwerking met de Centrale Studiedienst van de Rijkswaterstaat, Afd. Vlissingen, werden hier met een grijper volgens VAN VEEN (1936) op 22 plaatsen tussen 3° 30' o.l., 51° 25' n.b. en 3° 0' o.l., 51° 20' n.b. monsters genomen, waarvan met zorg de bovenste 5 cm dikke laag werd verzameld. De Mn-gehalten van deze afzettingen (zie tabel 17) ver-

tonen veel overeenkomst met die van de van zee uit in de Wester- en Ooster Schelde aangevoerde sedimenten, met dien verstande, dat de invloed van de rivier de Schelde tot aan de Zwarte polder reikt. Het is dan ook waarschijnlijk, dat het hier eenzelfde herkomst betreft.

Het probleem is nu verder in hoeverre de Zeeuwse afzettingen afkomstig zijn van de Vlaamse Banken en uit de Wielingen, of dat de zich hier in de Scheldemond bevindende kleilagen recent sedimenteerden en met het in Zeeland afgezette slib vanuit eenzelfde bron werden aangevoerd.

VAN VEEN (1936) nam ter hoogte van de Vlaamse Banken en in de Wielingen bij stromen en vooral bij stormen opborrelende slibmassa's, zgn. slikkoeien, waar. De slibhoeveelheden, die hier gewoonlijk in het water zweven, zijn zeer aanzienlijk (gemiddeld ± 330 mg/l). VAN VEEN denkt in dit verband met een autochtone oude kleilaag te doen te hebben en ziet de slikkoeien dan ook als een uitschurings- en niet als een aanslibbingsverschijnsel. De auteur werpt ook reeds de vraag op in hoeverre het losgewoelde materiaal ter plaatse weer bezinkt of dat het naar het noorden wordt vervoerd.

In voornoemd rapport van de Rijkswaterstaat (1943) wordt de mening uitgesproken, dat de kleilaag in het gebied van de Vlaamse Banken en in de Wielingen in de jongste tijd door bezinking is ontstaan. Hiervoor zouden getuigen de zachte samenstelling en de omstandigheid dat de laag door banken onderbroken wordt.

Aan het Mn-onderzoek kan geen beslissende uitspraak ontleend worden omtrent de hiervoor weergegeven tegenstelling in opvattingen. De Mn-gehalten doen evenwel vermoeden, dat de sedimenten niet lang geleden zijn afgezet, daar bij een eeuwenlange blootstelling aan zeewater door reductie en uitwisseling het Mn verregaand uit het sediment zou zijn verwijderd. In dit verband kan verwezen worden naar de zeer lage gehalten in het oud alluvium bij de Nordstranddamm in Sleeswijk-Holstein (V.4).

Voor meer inzicht in dit probleem zou de bestudering van het door het Nauw van Calais aangevoerde slib nodig zijn, hetgeen buiten de mogelijkheden van ons onderzoek valt. Wel werd nog getracht om langs de Belgische kust slib te verzamelen. Op de weinige plaatsen waar dit mogelijk was (mond van de IJzer en spuikom van de haven van Blankenberge), was het sediment echter dermate verouderd, dat een betrouwbaar onderzoek niet kon worden uitgevoerd.

Uitgaande van een toevoer van slib via het Nauw van Calais naar Zeeland volgt onderstaand nog een vergelijking van de desbetreffende hoeveelheden met de aanvoeren van Rijn, Maas en Schelde.

POSTMA (1957, zie ook IV.1) schat de aanvoer van slib via het Nauw van Calais op 340.000 ton droog slib per jaar. In vergelijking met het door de Boven Rijn (2.300.000 ton per jaar) en de Maas (300.000 ton per jaar) aangevoerde materiaal is deze hoeveelheid weliswaar niet groot, doch het sedimentatiegebied van het Calaislib zou ook in hoofdzaak tot de Wester- en Ooster Schelde beperkt zijn. In V.1.1 werd reeds de vrij scherpe overgang tussen het Haringvliet en de Grevelingen beschreven, hetgeen in

tabel 17 nogmaals is vermeld. Hoewel de Mn-gehalten in de Grevelingen die van het Haringvliet (Maas- en Rijnsediment) benaderen, is hier nog de nabijheid van het Zeeuwse afzettingsgebied bemerkbaar.

TISON (1951) bepaalde gedurende 2 jaar dagelijks het vaste stoftransport van de Schelde bij Gent aan de hand van stroom- en slibmetingen en berekende het transport op 185.000 m³ nat slib per jaar. POSTMA (1957) stelde aan de hand van gegevens van KALLE (1945) de slibbijdrage van de Schelde op 120.000 ton droog slib per jaar. In vergelijking met het via het Nauw van Calais aangevoerde slib (340.000 ton droog slib per jaar) maken de hiervoor vermelde hoeveelheden voor de Schelde een lokale beïnvloeding van de sedimentatie in de Wester Schelde wel zeer aannemelijk.

Tenslotte noemen we hier nog het onderzoek van CROMMELIN (1949) over de herkomst van het slib in de Wester Schelde. De resultaten hiervan zijn in grote lijnen in overeenstemming met onze ervaringen.

CROMMELIN ging uit van de waarneming, dat mariene sedimenten en wadklei een opvallend constante verhouding vertonen bij beschouwing van de fracties < 25 micron ($\frac{<0,5}{<2}$, $\frac{<0,5}{<5}$ enz. van dezelfde grootte-orde in de verschillende sedimenten), samenhangend met het feit dat slib in zeewater coaguleert, waarbij de klei als kluitjes in plaats van als losse deeltjes voorkomt. Bij onderzoek van een aantal schorren van de Westerschelde werden nu de constante 'mariene' verhoudingen teruggevonden. De monsters van de Schelde en zijrivieren gaven echter zeer grote afwijkingen te zien. De auteur is dan ook van mening, dat het Scheldeslib in de grote massa van het zeeslib verloren gaat. Röntgenanalyses wezen uit, dat een gedeelte van het fijne slib in de Wester Schelde van fluviatiele oorsprong is.

V.3. TRANSPORT VAN DE EEMS NAAR DE DOLLARD

In III.1.1.1 kwam reeds naar voren, dat de Mn-gehalten van de kwelders en de polders van de Dollard en de Eems belangrijk hoger zijn dan de vergelijkbare stadia in Friesland en noord Groningen. Mn-gebrek komt dan langs de Dollard (uitgezonderd de Joh. Kerkhovenspolder) en de Eems ook niet voor. Een onderzoek naar de herkomst en het transport van het Dollardslib werd naar aanleiding hiervan ingesteld. In dit verband komen een noordelijke aanvoer van het slib (via de Wester Eems van de Noordzee en via de Oude Wester Eems van het Groninger wad) en een aanvoer door de rivier de Eems in aanmerking (vgl. fig. 31 op blz. 108).

De Mn-toestand van slikken, kwelders en polders in het Eems-Dollardgebied in vergelijking met die van de Nederlandse waddenkust en de Leybocht is weergegeven in tabel 18. De monsters van de beide Nederlandse Dollardkwelders zijn van het *Puccinellia* stadium genomen, alle overige kwelders waren overwegend met *Festuca* begroeid.

Het Mn-gehalte van het verse Eemssediment is opvallend hoog. Het is belangrijk hoger dan van het in de meest verse toestand op de landaanwinningen bij Zwarte Haan en van het Noorderleeg en in de Friese zomerpolders (erosieslib) afgezette materiaal. Hiermee is aangetoond, dat de langs de benedenloop van de Eems tussen Leerort en Ditzum-Petkum afgezette sedimenten althans voor een belangrijk deel door de Eems zijn aangevoerd (bemonsteringsdata: 2-10-'57, 30-9-'58, 8-3-'60 en 15-11-'60). Met het hoge Mn-gehalte van het Eemsslib zijn in overeenstemming de hoge Mn-gehalten van de Eemskwelders en die van de Petkumer Muntepolder.

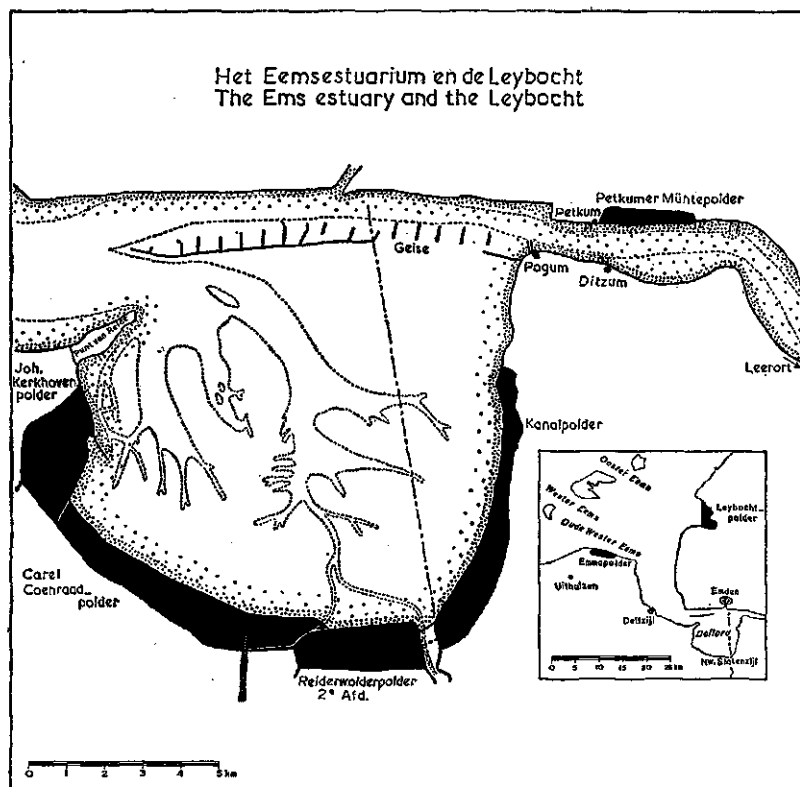


FIG. 31

Gaande van de Eemsmond (Pogum) langs de kustlijn via Nw.-Statenzijl naar de punt van Reide nemen de Mn-gehalten van de Dollardafzettingen in alle stadia (polders, kwelders en slikken) regelmatig af. Met uitzondering van de Joh. Kerkhoven-polder, als laatste van de hier onderzochte reeks polders, blijven echter de Mn-gehalten steeds hoger dan van de vergelijkbare stadia in Friesland en noord Groningen.

Het is de hoge Mn-concentratie in de door de rivier de Eems aangevoerde sedimenten, die de hoge gehalten langs de Dollard kunnen verklaren, waarbij deze rivier in de hierboven aangegeven richting in afnemende mate zijn invloed manifesteert.

TABEL 18 Mn-gehalten, geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van afzettingen in het Eems-Dollardgebied in vergelijking met het Waddengebied en de Leybocht

TABLE 18 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of deposits in the Ems-Dollard area in comparison with the Wadden area and the Leybocht

	Slikken			Kwelders			Cultuurgronden			
	<i>Mud flats</i>			<i>Marine forelands</i>			<i>Cultivated soils</i>			
	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{100} \pm s_{y100}$	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{100} \pm s_{y100}$	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{100} \pm s_{y100}$	Red. Mn in d.p.m. $y_{100} \pm s_{y100}$
	<i>Number of samples</i>	<i>Total Mn in p.p.m.</i>		<i>Number of samples</i>	<i>Total Mn in p.p.m.</i>		<i>Number of samples</i>	<i>Total Mn in p.p.m.</i>		<i>Red. Mn in p.p.m.</i>
EEMS										
EMS										
Leerort-Ditzum, Petkum	27	3262	3196-3328	19	2212	2086-2338				
Petkumer Müntepolder (±1850)							30	1423	1377-1469	754 715-793
DOLLARD										
Kanalpolder	15	3143	2936-3350	20	2200	1968-2432				
Reiderwolderpolder 2de Afd. (1874)							21	1324	1281-1367	661 630-692
Carel Coenraadpolder (1924)	17	2081	1933-2229	32	1681	1565-1797	25	1162	1107-1217	531 493-569
Joh. Kerkhovenpolder (1878)				6	1377	1218-1536	30	883	850- 916	399 379-419
FRIESLAND										
Zwarte Haan, Noorderleeg en Friese zomerpolders	25	2632	2605-2659							
Buitenste zomerpolder Noorderleeg (1909)				22	1250	1181-1319	23	984	932-1036	421 390-452
<i>Outermost summer polder Noorderleeg (1909)</i>										
GRONINGEN										
Linthorst Homanpolder (1941)							9	803	742- 864	251 221-281
Toekomstige Uithuizerwadpolder	18	1762	1700-1824	40	819	777- 861				
<i>Future Uithuizerwadpolder</i>										
Emmapolder (1942)							19	810	757- 863	293 265-321
LEYBOCHT										
Leybocht polder (1950)				16	1199	1130-1268	39	1121	1082-1160	438 417-459

In V.1.2 werd het oostwaartse transport van slib langs de Fries-Groninger kust behandeld, waarbij de Mn-gehalten in oostelijke richting daalden. In verband met de hoge Mn-gehalten langs de Dollard is een overwegende toevoer van slib van het wad

via de Oude Wester Eems naar de Dollard niet waarschijnlijk. Een rechtstreekse toevoer van vers Noordzeeslib, dat niet door erosie en hersedimentatie op het wad aan Mn is verarmd, via de Wester Eems zou weliswaar hogere Mn-gehalten langs de Dollard kunnen veroorzaken dan een toevoer via het wad, doch de sterk toenemende Mn-gehalten in de richting van de Eemsmond niet kunnen verklaren.

Opvallend in het kader van het onderzoek in het Eemsestuarium is de situatie in de Leybocht. De Mn-gehalten van de recent ingedijkte Leybochtpolder en van de bijbehorende kwelder komen overeen met de hiermee vergelijkbare stadia van het Noorderleeg in Friesland. Dit wijst op een met de Friese kust vergelijkbare wijze van slibtoevoer. Hydrologisch gezien is het waarschijnlijk, dat de Ooster Eems hier vers slib van de Noordzee aanvoert.

De aan de hand van Mn-analyses geconstateerde invloed van de Eems op de sedimentatie in het Dollardgebied wordt slechts ten dele ondersteund door de onlangs uitgegeven verhandelingen over het Eemsestuarium (redactie en algemene leiding resp. J. H. VAN VOORTHUYSEN en P. H. KUENEN, 1960).

DORRESTEIN (1960) vermeldt hierin, dat bij vloed 6×10^6 m³ water uit de Eems via het open gedeelte van de Eemsstrekdam over de Geise, d.w.z. in de richting van de Kanalpolder stroomt. Deze waarneming stemt goed overeen met de door ons geconstateerde grootste invloed van de Eems op de afzettingen in dit deel van de Dollard.

POSTMA (1960) onderzocht het zwevende slib van de Dollard. Op grond van de hoge gehalten aan P en organische stof en de lage chlorophyl/P-verhoudingen van dit slib karakteriseert hij dit als zoetwaterslib. De auteur is dan ook van mening, dat het zoetwaterslib in dit gebied overheerst. Dat desondanks andere auteurs van mening zijn, dat de afzetting van marien materiaal sterk overheeft, zou dan door een selectieve sedimentatie moeten worden verklaard (groter s.g. van het mariene sediment).

DE SMET en WIGGERS (1960) voerden berekeningen uit omtrent de slibafvoer door de Eems in vergelijking met de snelheid van afzetting in het Dollardgebied. Zij concluderen op grond van door POSTMA gemeten slibhoeveelheden in het Eemswater (gem. 40 mg/l) en de door KALLE bepaalde gemiddelde waterafvoer, dat gedurende de afgelopen 450 jaar (de Dollardboezem had omstreeks het jaar 1500 zijn grootste uitbreiding) de afzetting van de fractie < 16 micron het 15 à 20-voudige van de slibafvoer van de Eems heeft bedragen.

VAN STRAATEN (1960) houdt rekening met de mogelijkheid, dat in bovenstaande berekening het gehalte aan zwevend slib in de Eems gezien het geringe aantal metingen belangrijk is onderschat. Anderzijds kan echter het Eemsslib voor een deel naar de wadden en de Noordzee zijn afgevoerd. In verband met ons onderzoek kan worden opgemerkt, dat de berekeningen van DE SMET en WIGGERS geen uitspraak doen over de sedimentatieomstandigheden gedurende de laatste 100 jaar, waarop de door ons onderzochte afzettingen betrekking hebben. Een relatief grotere invloed van de Eems gedurende deze periode is niet uitgesloten.

FAVEJEE (1960) vergeleek de granulaire en de mineralogische samenstelling (fractie $< 0,5$ micron) van enkele monsters uit het westen van de Dollard met slikmonsters van Rottumeroog, de Eemsmond (Geise) en de Eems (tussen Pogum en Leerort). Tussen deze 4 soorten slikmonsters bleek onderling weinig verschil te bestaan, met dien verstande dat de afzettingen langs de Eems een enigszins afwijkende granulaire samenstelling en een lager kaolinetgehalte hadden. Hierdoor komt dit laatste sediment iets meer overeen met het bij Papenburg en Meppen verzamelde zwevende slib uit de Eems (bevat geen kaolinet). De afzettingen langs de Eems zouden volgens FAVEJEE dan ook voor 25-30% uit Eemsslib kunnen bestaan.

Het tenslotte door CROMMELIN (1960) in de verhandelingen over het Eems-estuarium vermelde onderzoek over de zware mineralen in de fracties > 50 micron valt weliswaar buiten de doelstelling van ons onderzoek, doch hier zij vermeld dat zijn conclusies met die van FAVEJEE overeenkomen.

Hoewel wij ons onthouden van een kwantitatieve berekening, zijn wij op grond van het Mn-onderzoek in een groot aantal monsters van oordeel, dat voornoemde auteurs de betekenis van de Eems voor de sedimentatie in het Dollardgebied onderschatten.

V.4 TRANSPORT VAN DE ELBE NAAR DE WESTKUST VAN SLEESWIJK-HOLSTEIN

In III.1.1.1 werd uiteengezet dat de Mn-gehalten van de polders langs de westkust van Sleeswijk-Holstein belangrijk hoger zijn dan die van polders van vergelijkbare ouderdom in Friesland en noord Groningen. Dit verschil was aanleiding tot een onderzoek naar de herkomst en het transport van slib in dit gebied. Niettegenstaande de welwillende en zeer gewaardeerde medewerking van Dr. E. WOHLBERG en Dr. E. DITTMER van het Marschenbauamt in Husum was het onderzoek door de grote afstand aan beperkingen onderhevig. De uitkomsten van het onderzoek geven dan ook slechts een globaal inzicht in de slibverplaatsingen in dit gebied.

De hogere Mn-gehalten van de jongere polders rechtvaardigen het vermoeden van een andere herkomst van het landaanwinningslib dan langs de Nederlandse waddenkust. Als bronnen van het slib komen in dit verband in aanmerking de geologische formaties van de wadbodem in dit gebied, alsmede het slib van de rivieren Wezer, Elbe en Eider.

Aan het vraagstuk van de herkomst van de sedimenten op de landaanwinningwerken van de Duitse Bocht is reeds eerder aandacht besteed. Duitse onderzoekers vroegen zich af in hoeverre het gevaar bestond, dat het sediment ten behoeve van de landaanwinning uitgeput zou kunnen raken als gevolg van de uitzonderlijk snelle aanslibbing aan weerszijden van de Hindenburgdamm (vgl. voor de aardrijkskundige benamingen fig. 32). Hoewel dit vraagstuk door stagnatie in het onderzoek gedurende de jongste oorlog en de jaren daarna nog niet kon worden opgelost, was PETERSEN

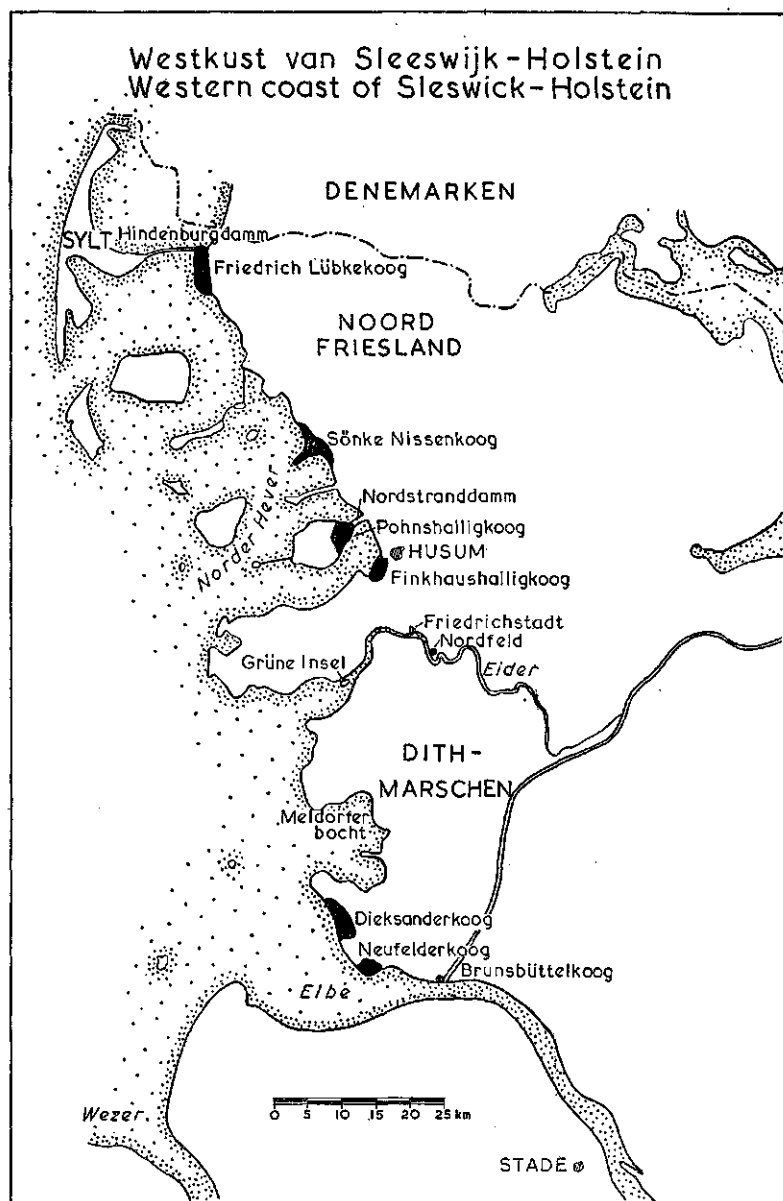


FIG. 32

(1937) op grond van metingen van slibgehalten in het water van de Norderhever, de belangrijkste geul in het Noordfriesse waddengebied, van mening, dat de naar de landaanwinning gevoerde sedimenten niet uit de open Noordzee binnenkomen, doch uit de waddenzee zelf afkomstig zijn. DITTMER (1952) stelt dan ook de erosiekrachten

van de getijstromingen in de meer of minder diepe waddengeulen, alsmede op het eigenlijke wad verantwoordelijk voor het losmaken van het sediment en het transport naar de landaanwinning.

De geologische formaties, die volgens PETERSEN en DITTMER bepalend zouden zijn voor de herkomst van het slib in dit gebied zijn alle in het Alluvium afgezet. Gedurende het Oud Alluvium werd in het zeegebied van Dithmarschen als gevolg van de Vlaamse transgressie een dik pakket slibhoudend sediment afgezet, voor het grootste deel afkomstig van smeltwaterafzettingen. Voor de kust van Noordfriesland ontwikkelde zich in dezelfde tijd een waddenzee. Gedurende het Midden Alluvium, waarin de Vlaamse transgressie haar invloed minder liet gelden, trad op grote schaal landvorming op. In Noordfriesland en in de mondingen van de Eider en de Elbe zette zich op de kleilaag, afkomstig van de Vlaamse transgressie (steenbronstijdperk), een veenpakket af. In Dithmarschen ging inmiddels de mariene landvorming nog geruime tijd door.

Gedurende de Duinkerker transgressie (Jong Alluvium) zetten zich na vele natuurlijke doorbraken op vele plaatsen weer mariene sedimenten af op het veen en de oude kleigrond (geologische gegevens naar DITTMER, 1952).

Van vorenstaande afzettingen zijn voor onze beschouwingen ten aanzien van het slibtransportvraagstuk de gedurende het Oud Alluvium in Noordfriesland en Dithmarschen afgezette kleilagen van belang. Voor ons onderzoek beschikten wij slechts over zeer weinig monsters van deze sedimenten.

De veenlaag op het oud alluvium in Noordfriesland werd in de vroege middeleeuwen afgegraven, waarna het oud alluvium als cultuurgrond werd gebruikt. Mede als gevolg van de veenontginning leidden de middeleeuwse stormvloeden hier tot grote landverliezen (Marcellesvloed 1362, sinds welke ± 100.000 ha cultuurland verloren ging). Bij laagwater zijn thans op het wad de laatste resten van de middeleeuwse cultuur nog in de vorm van kavelindeling, ploegvoren, terpen, kerkhoven, bronnen enz. te herkennen. In de nabijheid van de Nordstranddamm werden op goed herkenbare kavels 2 slikmonsters genomen voor het Mn-onderzoek.

Van het oud alluvium in Dithmarschen werd ons een monster ter beschikking gesteld door Dr. DITTMER.

Van de rivieren werd het slib van de Wezer uit een oogpunt van beperking niet in het onderzoek betrokken.

De Mn-toestand van slikken en jonge polders in Sleeswijk-Holstein is weergegeven in tabel 19. Het onderzoek vond plaats door middel van een 5-tal excursies naar dit gebied in de jaren 1957-1960.

De Mn-gehalten van de mogelijke bronnen van slib zijn sterk verschillend. Het gehalte van het Elbeslib is hoger dan waar ook door ons werd aangetroffen. Het gehalte van het oud alluvium bij de Nordstranddamm is daarentegen extreem laag. De gehalten van het Eiderslib en het oud alluvium bij Dithmarschen houden het midden tussen Elbe en Nordstranddamm.

Het lage Mn-gehalte van het oud alluvium bij de Nordstranddamm zal een gevolg zijn van de eeuwenlange blootstelling onder min of meer gereduceerde omstandigheden aan de uitwisselende werking van het zeewater (vgl. IV.2.1.1). Het sediment onderscheidt zich verder door de afwezigheid van koolzure kalk en een zeer laag humusgehalte (vgl. fig. 35).

TABEL 19 Mn-gehalten, geëxtrapoléerd naar 100% van de fractie <16 micron, van slikmonsters en polders langs de westkust van Sleeswijk-Holstein

TABLE 19 Mn contents, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of mud samples and polders along the western coast of Sleswick-Holstein

Slikmonsters	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm s_{y_{1100}}$	Cultuurgronden	Bedijkingsjaar	Aantal monsters	Tot. Mn in d.p.m.	$y_{1100} \pm s_{y_{1100}}$
<i>Mud samples</i>	<i>Number of samples</i>	<i>Total Mn in p.p.m.</i>		<i>Cultivated soils</i>	<i>Year of embankment</i>	<i>Number of samples</i>	<i>Total Mn in p.p.m.</i>	
Elbe van Stade tot Brunsbüttelkoog	9	4284	3902-4662					
<i>Elbe from Stade to Brunsbüttelkoog</i>								
Elbmond bij Neufeld	2	± 2500		Neufelderkoog	1925	17	1326	1225-1427
<i>Elbe mouth at Neufeld</i>				Dieksanderkoog	1935	13	± 1326	
Landaanwinning Meldorferbocht	4	1987	1034-2940					
<i>Settling beds Meldorfer Bay</i>								
Oud alluvium Dithmarschen (Kristianskoog)	1	± 1900						
<i>Old alluvium Dithmarschen (Kristianskoog)</i>								
Eider	8	2060	2008-2112					
Landaanwinning Eidermond (Grüne Insel)	6	1483	1407-1559					
<i>Settling beds Eidermouth (Grüne Insel)</i>								
Oud alluvium Nordstranddamm	2	± 200		Finkhaushalligkoog	1936	3	<1207	
<i>Old alluvium Nordstranddamm</i>				Pohnshalligkoog	1924	6	<1207	
				Sönke Nissenkoog	1925	6	1207	1016-1398
Landaanwinning Hindenburgdamm	13	3298	3081-3515	Friedrich Lübkekoog	1954	26	1688	1635-1741
<i>Landreclamation Hindenburgdamm</i>								

Op het moment van de monsternamen waren de redoxpotentialen niet zeer laag (+150 en +300 mV), hetgeen een gevolg kan zijn van een onvoldoende gehalte aan gemakkelijk ontleedbare organische stof.

De Eider voert volgens WOHLBERG (persoonlijke mededeling) uitsluitend zandig materiaal af naar zee en zou als bron van slib niet in aanmerking komen. Het slib langs de Eider werd verzameld 13 en 20 km stroomopwaarts bij resp. Friedrichstadt en Nordfeld. De Mn-gehalten hiervan onderscheiden zich wezenlijk van de landaanwinning in de Eidermond, hetgeen een verschillende herkomst van het sediment zou betekenen. Het blijft overigens mogelijk, dat de slibaanvoer van de Eider klein is, zodat de kwantitatieve betekenis van deze rivier voor het slibregime te verwaarlozen is.

Het oud alluviale sediment uit Dithmarschen is op 18 m diepte genomen in de Kristianskoog in Zuid Dithmarschen. Het werd 4 à 5000 jaar voor Chr. zeer snel afgezet en daarna door verdere sedimentatie afgesloten. Het organische stofgehalte is lager dan dat van de huidige mariene sedimenten voor de kust van Dithmarschen (vgl. fig. 35), het gehalte aan koolzure kalk is normaal (7,9%). Door de snelle afzetting en afsluiting is het contact met het zeewater kennelijk te kort geweest om veel Mn te verliezen. Wanneer thans voor de kust van Dithmarschen oude sedimenten worden geërodeerd en getransporteerd zullen deze, voor zover ze historisch vergelijkbaar zijn met het sediment uit de Kristianskoog, een veel lager Mn-gehalte hebben.

De wijze van slibtransport langs de westkust van Sleeswijk-Holstein zij nu op grond van de Mn-gehalten uit tabel 19 als volgt gesteld.

Een deel van het Mn-rijke slib van de Elbe vermenkt zich voor de kust van Dithmarschen met Mn-arm oud alluviaal sediment, hetgeen reeds in de Elbemonde tot uitdrukking komt. Gaande van de Elbemonde via de Meldorferbocht naar de Eidermond wordt de Elbe-component in het slik steeds kleiner. Langs de kust van Noordfriesland neemt de invloed van de Elbe op de samenstelling van het sedimenterende slib in noordelijke richting weer toe, hetgeen blijkt uit de hoge Mn-gehalten bij de Hindenburgdamm.

Bovenstaande opvatting over de bewegingen van het uit de Elbe afkomstige slib wordt ondersteund door waarnemingen van een in 1954 ondernomen expeditie door KALLE (1956). De opzet van deze expeditie, als uitbreiding van reeds eerder door KALLE verricht onderzoek (vgl. IV.1), was o.a. een hydrografisch-chemisch onderzoek over het menggebied tussen het zoutrijke Noordzeewater en het uit de Elbe stromende zoete water in de Duitse bocht. Het resultaat van de gedurende dit onderzoek vastgestelde waterverplaatsingen aan de hand van zoutmetingen is weergegeven in fig. 33.

Hieruit blijkt, dat het zoete water van de Elbe zich eerst in noordwestelijke richting beweegt, waarna het zich opsplijt in 3 takken en wel naar het westen (vgl. ook IV.1), naar het noordwesten en naar het noordoosten. De noordoostelijke tak is gericht op de zuidelijke punt van het eiland Sylt en is naar onze mening verantwoordelijk voor een belangrijke invloed van de Elbe op het ten zuiden van de Hindenburgdamm sedimenterende slib.

De Mn-toestand van de jonge polders langs de westkust van Sleeswijk-Holstein is een

duidelijke afspiegeling van hetgeen hiervoor over de buitendijkse sedimenten werd vermeld. De Mn-rijkdom van de Elbe komt in de voor de Elbemonde liggende Neufelderkoog reeds niet meer volledig tot uitdrukking. Het slechte verband tussen de Mn-gehalten en de gehalten aan de fractie < 16 micron van de Dieksanderkoog, die in geografische ligging met de Neufelderkoog te vergelijken is, laat geen betrouwbare karakterisering van de Mn-toestand toe. Intekening van de Mn-gehalten van deze polder in fig. 34 maakt het echter plausibel dat deze met de Neufelderkoog te vergelijken is. In overeenstemming met de aanwezigheid van het oud alluvium bij Nordstrand zijn de lagere Mn-gehalten van de Finkhaushalligkoog en de Pohnshalligkoog (fig. 34). De in noordelijke richting culminerende invloed van de Elbe komt reeds in de hogere Mn-gehalten van de Sönke Nissenkoog tot uitdrukking. De hoogste Mn-toestand existeert tenslotte in de Friedrich Lübkekoog.

Waternverplaatsingen in de Duitse bocht volgens Kalle(1956)
Water movements in the Bight of Helligoland according to Kalle(1956)

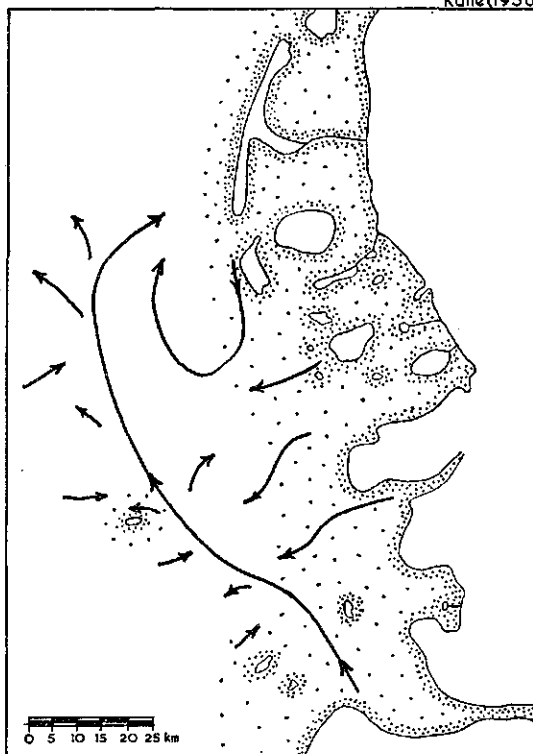


FIG. 33

De conclusies betreffende de slibbewegingen worden nog ondersteund door een beschouwing van de organische stofgehalten aan de hand van fig. 35. De hoogste

gehalten hebben de sedimenten uit de Elbe, met dien verstande dat de 2 sedimenten met de grootste gehalten aan de fractie < 16 micron het niveau verlagen. De organische stofgehalten op de landaanwinningen in de Meldorferbocht en de Eidermond zijn veel lager, terwijl de sedimenten bij de Hindenburgdamm weer een belangrijke stijging vertonen. In vergelijking met de Elbe is ook het gehalte in de Elbemonnd verlaagd.

Mn-gehalten van cultuursedimenten langs de westkust van Sleeswijk-Holstein.
Mn contents of cultivated sediments along the western coast of Sleswick-Holstein.*

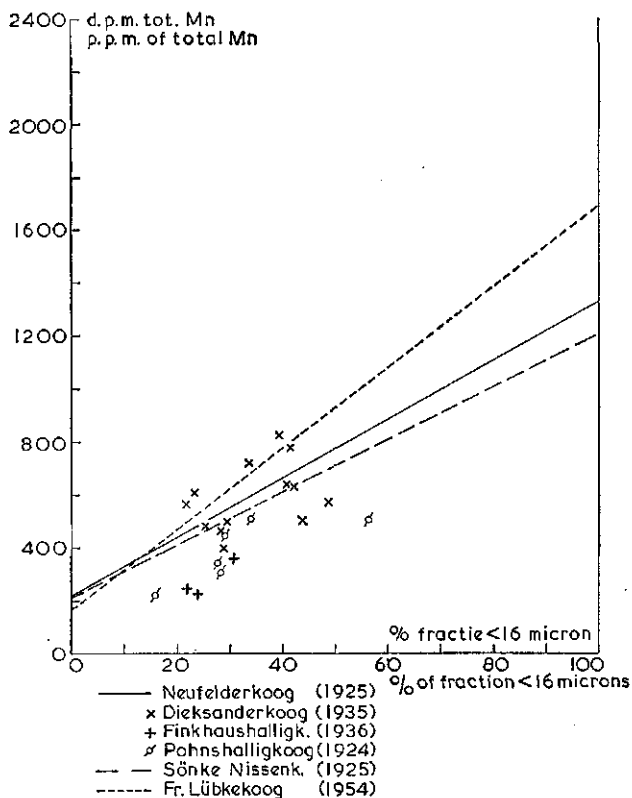


FIG. 34

De reden voor de lagere organische stofgehalten voor de kust van Dithmarschen hangt waarschijnlijk samen met de lage gehalten aan organische stof in het oud alluviale sediment. Een direct bewijs voor weinig organische stof in het oud alluvium hebben we slechts voor de sedimenten bij de Nordstranddamm. Hoewel het gehalte in het oud alluvium in Dithmarschen ook laag is, weten we niet in welke mate dit het geval zou zijn bij blootstelling aan mariene invloed tot de huidige tijd.

De organische stofgehalten van de jonge polders zijn nauwelijks een afspiegeling van de corresponderende buitendijkse sedimenten. Alle polders benaderen het organische stofniveau van de landaanwinningen in de Meldorferbocht en de Eidermond.

Gehalten aan organische stof van slikmonsters langs de Elbe en de westkust van Sleeswijk-Holstein.
Contents of organic matter of mud samples along the river Elbe and the western coast of Sleswick-Holstein.

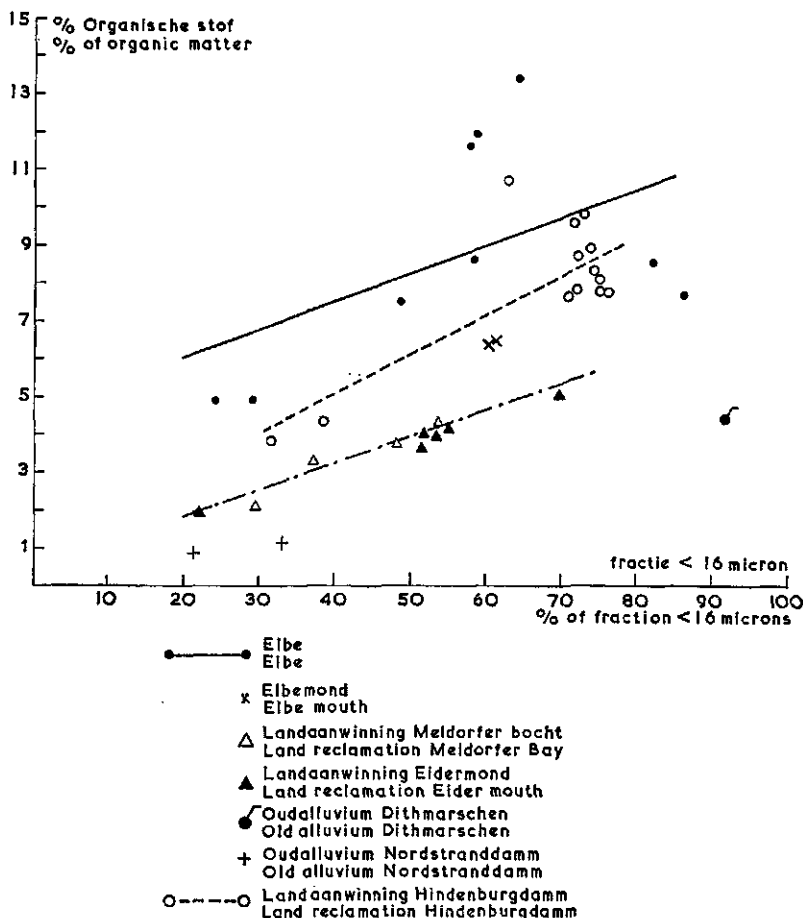


FIG. 35

V.5 TRANSPORT VAN DE THEEMS NAAR DE KUST VAN ESSEX

De waterbewegingen in de Noordzee, zoals deze zijn uiteengezet in IV.1 (fig. 15)

suggereren geen transport van door de rivier de Theems afgevoerd slib naar de milieus van afzetting van de continentale kust. Het Theemswater blijft door het via het Nauw van Calais binnendringende Oceaanwater van het water langs de kust van het vaste land gescheiden.

Troebelingsverdeling in de zuidwestelijke Noordzee volgens Joseph 1953.
Turbidity distribution in the south-western part of the North Sea according to Joseph 1953

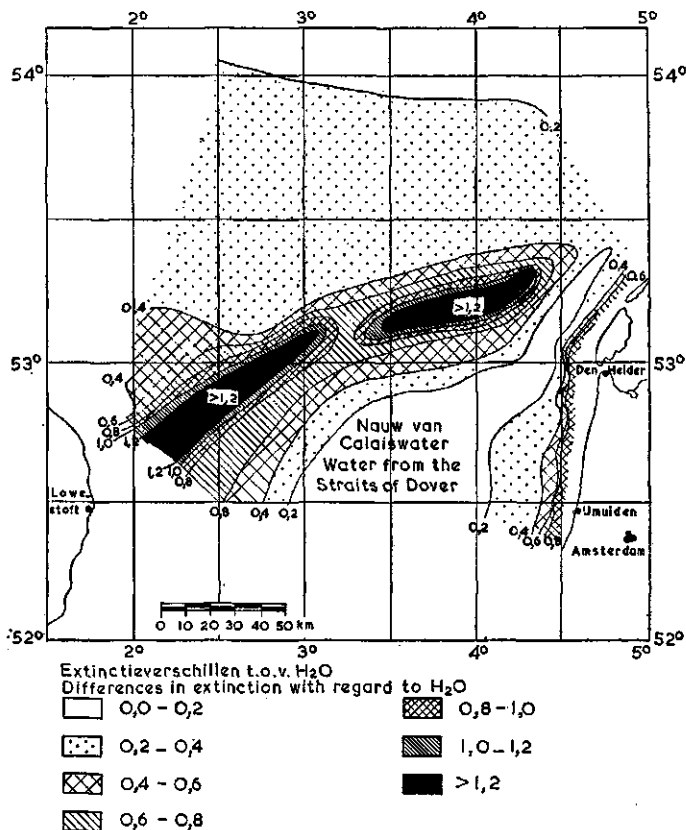


FIG. 36

In fig. 36 worden de bewegingen van het Theemswater in de zuidwestelijke Noordzee nader aangegeven aan de hand van troebelingsmetingen van het water tijdens een expeditie door JOSEPH (1953). De troebelingen werden bepaald door meting van de extinctieverschillen t.o.v. zuiver water bij lichtabsorptie; een extinctieverschil van 1,0 komt overeen met 5,5 mg/l gesuspendeerd materiaal. Deze metingen werden uitgevoerd tijdens rustig weer. Een later bij stormweer opgenomen kaartje

vertoonde echter in principe hetzelfde beeld, met dien verstande dat de watermassa's zich in noordoostelijke richting hadden verplaatst.

Op het kaartje valt de uitgesproken tong van troebel water op, die zich vanaf de Engelse kust in oost-noordoostelijke richting uitstrekt. Opvallend treedt hier ook het via het Nauw van Calais binnendringende water aan de dag als een in een smalle tong tot ten noordwesten van Texel doordringende watermassa met laag slibgehalte. In de richting van het vasteland nemen de slibhoeveelheden weer toe door de aanwezigheid van het Rijn-Maaswater. DIETRICH (1953) bepaalde gedurende dezelfde expeditie de zoutgehaltes van het water. Het bleek nu dat gebieden met sterke troebeling geringe zoutgehaltes hadden en omgekeerd, hetgeen wijst op de herkomst van het slib uit de rivieren.

Bemonsteringsplaatsen van Theemsafzettingen langs de kust van Essex

Places of sampling of Thames deposits along the coast of Essex

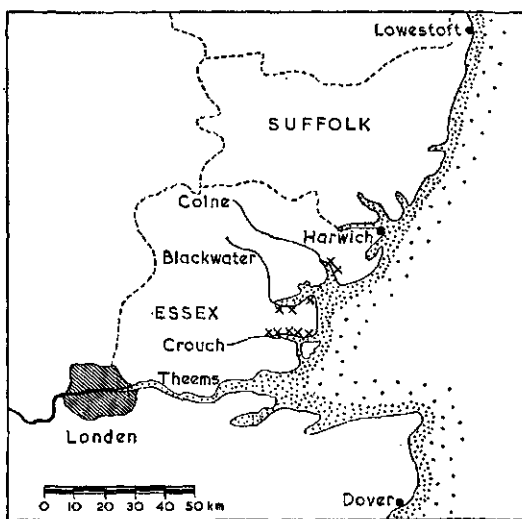


FIG. 37

Opmerkelijk is in dit verband verder een publikatie van KALLE (1953), die berekende dat de per tijdseenheid door de Theems, door de rivieren Maas, Rijn en Schelde en de door het Nauw van Calais naar de Noordzee afgevoerde waterhoeveelheden zich resp. verhouden als 1 : 36 : 865. De waterafvoer van de Theems is dus relatief zeer gering, doch blijkens fig. 36 (vgl. ook fig. 15) wordt toch een groot gedeelte van de zuidwestelijke Noordzee door dit water ingenomen. Het Theemswater is dus zeer stationnair in de Noordzee in vergelijking met de andere watermassa's.

Het slib van de Theems werd nu in ons onderzoek betrokken door bemonsteringen

langs de kust van Essex bij de mondingen van de riviertjes Crouch, Blackwater en Colne, zoals is weergegeven in fig. 37. De sedimenten werden voor ons in december

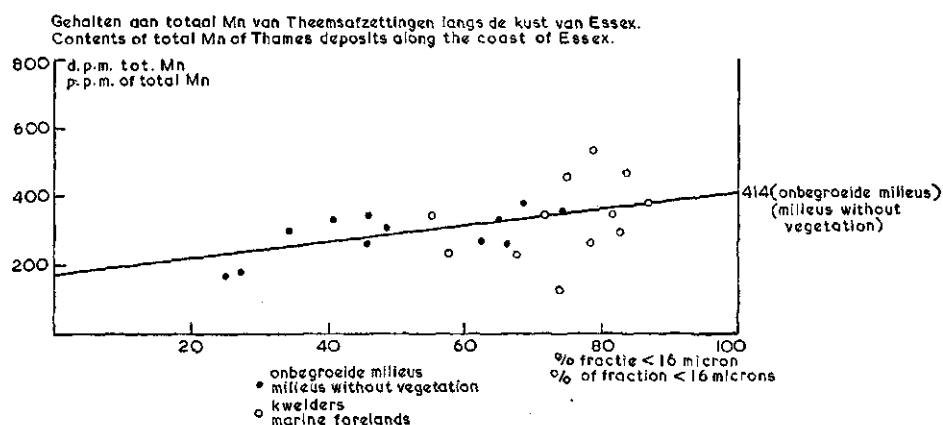


FIG. 38

1959 welwillend en op zeer accurate wijze verzameld door Dr. N. H. PIZER, Senior soil chemist en zijn medewerkers Dr. P. R. CARY en Dr. T. BATEY van de National agricultural advisory service in Cambridge.

TABEL 20 Gehalten aan totaal Mn, geëxtrapolleerd naar 100% van de fractie < 16 micron, van de Theems in vergelijking met afzettingen van andere herkomst

TABLE 20 Contents of total Mn, extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns, of the river Thames in comparison with deposits of different origin

	Aantal monsters	Totaal Mn in d.p.m.	$\bar{y}_{1100} \pm s_{y1100}$
	Number of samples	Total Mn in p.p.m.	
Theems	12	414	364-464
Thames			
Nauw van Calais	22	1092	1049-1135
Straits of Dover			
{ Vlaamse Banken	15	1256	1205-1307
{ Flemish Banks			
{ Zwarte polder	20	2384	2283-2485
Schelde (Saafdinge)			
Scheldt (Saafdinge)	19	2601	2468-2734
Maas, Rijn (Brabantse Biesbosch)			
Meuse, Rhine (Brabantse Biesbosch)	27	3262	3196-3328
Eems			
Ems	9	4284	3902-4662
Elbe			

Op 12 plaatsen werd vers slik verzameld van onbegroeide milieus en werden grondmonsters genomen van de met *Festuca rubra* begroeide gedeelten van de kwelders in de nabijheid daarvan. De resultaten van het Mn-onderzoek in dit materiaal zijn weergegeven in fig. 38.

De spreiding in de gehalten aan de fractie < 16 micron van de verse slikmonsters is zodanig, dat van de Mn-gehalten van deze sedimenten op betrouwbare wijze het naar 100% van de fractie < 16 micron geëxtrapoleerde Mn-gehalte kon worden berekend. Het slibtraject van de monsters van de kwelders is daarentegen kort en de spreiding in de Mn-gehalten vrij groot. Aan de kwelders alleen is dan ook geen exacte maatstaf voor de Mn-toestand aan de kust van Essex te ontleen. Uit fig. 38 blijkt echter, dat het algemene Mn-niveau van de kwelders met dat van de verse slikmonsters overeenkomt.

De Mn-gehalten van het slib van de Theems moeten nu als laag worden gekwalificeerd. Dit blijkt duidelijk uit tabel 20, waarin de Mn-gehalten van de Theemsafzettingen met die van de sedimenten van andere herkomst worden vergeleken. Uit de lage Mn-gehalten van de Theemsafzettingen kan dan ook in overeenstemming met de gevolgtrekkingen uit de zeestromingen worden geconcludeerd, dat deze rivier geen betekenis heeft voor de sedimentatie langs de continentale kust.

CONCLUSIES

Mangaan kan als geleidelement worden gebruikt bij de bestudering van herkomst en transport van het slib van de verschillende rivieren en plaatselijk van de zee- en wadbodem naar de buitendijkse gebieden. De mangaangehalten van de uit de buitendijkse gebieden gewonnen cultuurgronden worden behalve door de mangaangehalten van het oorspronkelijke slib bepaald door verschillende milieufactoren vóór en na de bedijking. De kennis omtrent herkomst en genese van de afzettingen verschaft inzicht in de mangaanhuishouding van de grond met betrekking tot de groei van de cultuurgewassen.

HERKOMST EN TRANSPORT VAN SLIB

De fijne minerale fracties van de jonge holocene cultuurgronden van de Wester Schelde tot aan de Deense grens zijn aangevoerd door verschillende rivieren en deels afkomstig van de zee- en wadbodem. Bij het onderzoek kunnen de volgende onderdelen worden onderscheiden, waarbij binnen elk onderdeel de toevoer van één of twee soorten slib naar een begrensd gebied wordt beschreven.

- 1 Transport van Maas en Rijn naar het waddengebied en de IJsselmeerpolders.
Het slib van Maas en Rijn wordt, voor zover het niet in het estuarium van deze rivieren bezinkt, langs de Nederlandse kust noordwaarts naar het westelijke waddengebied vervoerd; dit geschiedde voorheen eveneens naar de Zuiderzee. Over de wadden verplaatst het slib zich ten dele in oostelijke richting.
- 2 Transport van Nauw van Calais en Schelde naar de Zeeuwse stromen.
De Schelde voert in beperkte mate slib aan, dat overwegend in het oosten van de Wester Schelde sedimenteert. Voor het overige heeft de aanvoer van slib naar de Zeeuwse stromen plaats via het Nauw van Calais en door opwoeling van de Vlaamse Banken en de Wielingen.
- 3 Transport van de Eems naar de Dollard.
Het slib van de Eems heeft een belangrijk aandeel in de sedimentatie in de Dollard, waarbij deze invloed van de monding van de Eems af langs de kust van de Dollard gaandeweg afneemt.
De sedimentatie in de Leybocht wordt veroorzaakt door aanvoer van slib uit de Noordzee.
- 4 Transport van de Elbe naar de westkust van Sleeswijk-Holstein.

Het slib van de Elbe vermengd met grotere of kleinere hoeveelheden geërodeerd materiaal van de wadbodem, sedimenteert op de landaanwinningen langs de kust van Sleeswijk-Holstein. Van de Elbemonde in noordelijke richting neemt het aandeel van deze rivier in de sedimentatie aanvankelijk af; voor de kust van Noordfriesland neemt de Elbecomponent in het slib weer belangrijk toe.

5 Transport van de Theems naar de kust van Essex.

De Theems heeft uitsluitend betekenis voor de sedimentatie aan de Engelse kust.

MANGAANGEHALTEN VAN DE AFZETTINGEN

De mangaangehalten van de cultuurgronden worden bepaald door combinaties van de volgende factoren.

1 Mangaangehalten van vers afgezet slib.

De mangaangehalten van het slib uit de rivieren en van de zeebodem vertonen grote verschillen (Elbe > Eems > Maas, Rijn, Schelde > Vlaamse Banken en Wielingen > Theems > wadbodem Sleeswijk-Holstein).

2 Genese van het slib na afzetting in de buitendijkse gebieden.

Bij afzetting onder omstandigheden van hoge redoxpotentiaal (grienden, schorren, kwelders) blijft de mangaanrijkdom van het slib volledig behouden. Onder reducerende omstandigheden gaat een deel van het mangaan in een mobielere vorm over, waarbij afhankelijk van een hoger of lager zoutgehalte van het water meer of minder mangaan aan het sediment wordt onttrokken. De onttrekking van mangaan wordt bevorderd door de aanwezigheid van diatomeeën. Bij erosie van gereduceerde afzettingen en hersedimentatie op geoxydeerde milieus zijn de gehalten aan mangaan lager dan bij rechtstreekse afzetting op de desbetreffende milieus (kwelders in Groningen).

3 Genese van de afzettingen na bedijking.

De verliezen aan mangaan na bedijking zijn afhankelijk van de ontleedbaarheid van de organische stof (vrij snelle daling bij bedijking van grienden, geen daling bij bedijking van de IJsselmeerafzettingen).

Zeekleigronden met hoge mangaangehalten worden aangetroffen in Sleeswijk-Holstein, in het bijzonder bij aanwezigheid van veel materiaal uit de Elbe. De bedijkingen langs de Dollard, voor zover deze zijn beïnvloed door de Eems, hebben vrij hoge mangaangehalten. Lagere gehalten worden aangetroffen langs de Nederlandse waddenkust, waarbij vooral de Groninger polders door erosie en hersedimentatie van gereduceerd landaanwinningsslib relatief arm aan mangaan zijn. De zeekleigronden in Zeeland vertonen onderling grote verschillen door de afzetting van

materiaal uit de Schelde, dat nogal rijk aan mangaan is, naast het uit de richting van het Nauw van Calais aangevoerde mangaanarmere slib.

De estuariumgronden hebben, ondanks verliezen na de bedijking onder invloed van de ontledende organische stof, hoge mangaangehalten als gevolg van de bedijking uit het griendstadium (sedimentatie van Maas- en Rijnslib bij hoge redoxpotentiaal).

De IJsselmeerpolders hebben sterk uiteenlopende mangaangehalten (Noordoostpolder > Oostelijk Flevoland > Wieringermeer). De hoge gehalten van de Noordoostpolder en tot op zekere hoogte ook de vrij hoge van Oostelijk Flevoland zijn een gevolg van de vertraagde uitwisseling van mangaan bij een laag zoutgehalte in dit deel van de voormalige Zuiderzee.

BESCHIKBAARHEID VAN MANGAAN VOOR DE GEWASSEN

Het gehalte aan reduceerbaar mangaan als fractie van het totale gehalte aan mangaan is een maat voor de beschikbaarheid van dit element voor bieten en granen, gesteld dat geen wisselwerking tussen anorganische en organische mangaanverbindingen plaatsvindt. Dit criterium is in het algemeen bruikbaar bij zeekleigronden met lage gehalten aan organische stof. Hoge gehalten aan reduceerbaar mangaan, zoals die algemeen worden aangetroffen langs Eems en Dollard en in Sleeswijk-Holstein, vrijwaren de gewassen tegen mangaangebrek.

Mangaangebrek treedt op de estuariumgronden ondanks hoge mangaangehalten veelvuldig op. De onderscheiding van zieke en gezonde gronden is hier mogelijk op basis van de $\frac{C}{N}$ -verhouding van de organische stof. Deze verhouding daalt naarmate de 'rijping' van de grond voortschrijdt. Mangaangebrek treedt op bij een $\frac{C}{N}$ -verhouding > 11 en wordt niet aangetroffen bij een lagere verhouding.

In de Noordoostpolder was het niet mogelijk de mangaantoestand van de grond ten aanzien van de gewassen te karakteriseren. In tegenstelling met de zeekleigronden treedt mangaangebrek hier ook op bij hoge gehalten aan reduceerbaar mangaan en lage aan organische stof. De $\frac{C}{N}$ -verhouding van de organische stof geeft hier geen uitsluitsel.

De bij de zeekleigronden vastgestelde, min of meer kwantitatieve invloed van de organische stof op de beschikbaarheid van reduceerbaar mangaan, de bij de estuariumgronden vastgestelde kwalitatieve invloed en de nog niet te verklaren betekenis van de organische stof in de afzettingen van de Noordoostpolder maken nader onderzoek over de wisselwerking tussen minerale en organische mangaanverbindingen gewenst.

In tegenstelling met de holocene afzettingen wordt het optreden van mangaangebrek op de diluviale zandgronden uitsluitend door de pH van de grond bepaald. Beneden een pH van 6,0 treedt het gebrek niet op, boven 6,8 zijn alle gronden ziek.

SAMENVATTING

INLEIDING. DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het doel van het onderzoek was in de eerste plaats het beschrijven van de betekenis van Mn voor de bodemvruchtbaarheidstoestand van een aantal Nederlandse en Duitse holocene afzettingen. Dit onderzoek was van belang om de voorwaarden te leren kennen, waaronder een goede Mn-voorziening van de gewassen is gewaarborgd. Het onderzoek werd grotendeels beperkt tot de minerale Mn-huishouding van de grond.

De tweede doelstelling was de verklaring van de in het eerste deel geconstateerde gebiedsgewijze verschillen in de Mn-toestand van de afzettingen. Hierbij moest het probleem van de herkomst van de afzettingen en van de bodemgenese voor en na de bedijking worden onderzocht. Naast een beter inzicht in de Mn-toestand van de cultuurgronden werd op deze wijze informatie verkregen over de herkomst en het transport van de verschillende soorten slib vanaf de Wester Schelde tot aan de Deense grens.

HOOFDSTUK I

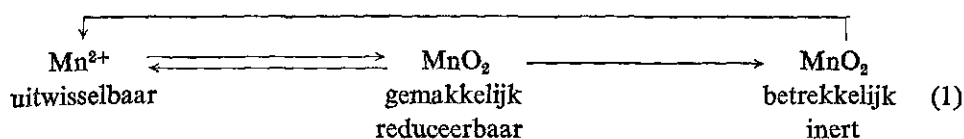
VOORKOMEN EN EIGENSCHAPPEN VAN MANGAAN IN DE GROND EN VAN DE ONDERZOCHE SEDIMENTEN

I.1 MANGAANVERBINDINGEN VAN DE GROND EN DE BESCHIKBAARHEID VOOR DE GEWASSEN

De Mn-verbindingen van de grond kunnen onderscheiden worden in uitwisselbaar Mn, hogere Mn-oxyden, moeilijk oplosbare Mn-zouten en organische Mn-verbindingen. Het uitwisselbare Mn is als Mn^{2+} -ionen aan de bodemcolloïden gebonden en is de meest mobiele vorm. De hogere oxyden vormen een reeks van verbindingen met uiteenlopende reactiviteit, die kunnen worden onderscheiden door hun oxyderend vermogen ten opzichte van verschillende reductiemiddelen. Door de organische stof van de grond kunnen Mn^{2+} -ionen in complexe vorm of als chelaat worden gebonden.

Bij de omzettingen tussen de verschillende Mn-vormen in de grond kunnen chemische en microbiologische processen worden onderscheiden.

De belangrijkste anorganische chemische reacties worden weergegeven in het volgende schema:



De ligging van het oxydatie-reductieëvenwicht tussen uitwisselbaar en gemakkelijk reducerbaar Mn wordt bepaald door de pH en de zuurstofspanning binnen het sediment. Het verband tussen de concentratie aan Mn^{2+} -ionen in het bodemvocht en pH en zuurstofspanning wordt gegeven door de vergelijking:

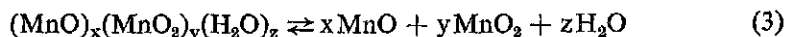
$$\text{pMn}^{2+} - 2\text{pH} = 0,0 - 0,5 \text{ pO}_2 \quad (2)$$

Het verband tussen de door vgl. (2) gegeven concentratie aan Mn^{2+} -ionen in het bodemvocht en het gehalte aan uitwisselbaar Mn in schema (1) wordt bepaald door het adsorptieëvenwicht tussen de in het bodemvocht opgeloste en de aan het adsorptiecomplex gebonden ionen.

De oxydatie van 2-waardig Mn, zoals deze is weergegeven in schema (2), kan langs chemische weg plaats vinden vanaf pH 4,9 naar hogere pH. Daarnaast is microbiologische oxydatie mogelijk van pH 4,8 — 8,9.

De in schema (1) weergegeven overgang van gemakkelijk reducerbare in betrekkelijk inerte oxyden is een verouderingsproces en vindt slechts zeer langzaam plaats. Daarentegen kan onder buitendijkse omstandigheden een deel van de inerte oxyden via uitwisselbaar Mn worden omgezet tot gemakkelijk reducerbaar Mn. Door deze mobilisatie van inert Mn worden de oxyden gemakkelijker toegankelijk.

Naast het in schema (2) weergegeven oxydatie-reductieëvenwicht kan in de grond een reversibele hydratatie-dehydratatie van Mn-oxyden worden onderscheiden volgens:



De beschikbaarheid van het bodem-Mn voor de gewassen hangt nauw samen met de vormen waarin dit element aanwezig is.

Hoewel het uitwisselbare Mn als de gemakkelijkst beschikbare fractie beschouwd moet worden, is de bepaling van deze vorm door de snelle wijzigingen in de oxydatie-reductietoestand van de grond niet aantrekkelijk. Bovendien is het gehalte van de grond hieraan onder omstandigheden van hoge pH en zuurstofspanning zo gering, dat de Mn-opname door de plant hieruit slechts ten dele kan worden verklaard.

Talrijke auteurs vonden daarentegen een redelijk verband tussen de gehalten aan gemakkelijk reducerbaar Mn en de Mn-toestand van de gewassen. Onderzoekingen aan natuurlijke en synthetische Mn-oxyden met behulp van de elektronenmicroscopie toonden aan, dat de reducerbaarheid en daarmee de beschikbaarheid toenam, naarmate deze oxyden een groter specifiek oppervlak vertoonden. Een hoge mate van kristallisatie betekent daarentegen een geringere beschikbaarheid. Onderzoek naar de

wijze waarop de plantenwortels over de reduceerbare oxyden kunnen beschikken toonde aan, dat door het worteloppervlak stoffen worden afgescheiden, die het Mn in oplossing kunnen brengen. Deze stoffen zijn specifiek voor de onderzochte plantensoorten en het opgeloste Mn wordt waarschijnlijk als een organisch complex aan de planten ter beschikking gesteld.

Over de betekenis van de in de grond aanwezige organische Mn-complexen voor de gewassen is niets met zekerheid bekend.

I.2 AARD EN LIGGING VAN DE BUTTENDIJKSE SEDIMENTEN

In het tweede deel van dit hoofdstuk worden met het oog op de bestudering van het slibtransport de term slib en de milieus van afzetting beschreven.

Onder slib wordt in het algemeen de totale in het water zwevende materie verstaan. De bij het granulometrisch onderzoek onderscheiden fractie < 16 micron wordt met de naam slibfractie of afslibbare delen aangeduid; deze fractie is belangrijk bij de bestudering van het vraagstuk van herkomst en transport van het slib.

De milieus van afzetting zijn te onderscheiden naar hoogteligging en begroeiing. Naarmate de afzettingen zich verder boven de laagwaterlijn bevinden kunnen veranderingen (waterverlies, oxydatie) intreden, die samengevat worden onder de naam rijping. In een bepaald stadium van de rijping begint, mede afhankelijk van de zoutconcentratie, de vegetatie.

Tot de onbegroeide milieus behoren de rivieroeveren, de platen en de lager gelegen gedeelten van de landaanwinningsvakken. De begroeide stadia zijn te onderscheiden in de hoger gelegen gedeelten van de landaanwinningsvakken, de uiterwaarden (langs de rivieren), de gorzen en grienden (Biesbosch) en de schorren, kwelders en zomerpolders (mariene gebied).

De landaanwinningsvakken bestaan uit een zodanig kunstmatig stelsel van dammen en geulen, dat de sedimentatie wordt bevorderd. Nadat de opslibbing een hoogte van 60 cm + N.A.P. heeft bereikt, begint de vegetatie (*Salicornia*). Na 80 cm + N.A.P. treedt het kwelderstadium in (*Puccinellia* en *Festuca*). De schorren zijn als rijpingsstadium te vergelijken met kwelders, doch zijn minder antropogeen beïnvloed.

De gorzen (riet) en grienden (wilg) worden aangetroffen in de Biesbosch (fig. 2). De Biesbosch is een zoetwatergetijdendelta, waarin de vegetatie in tegenstelling met mariene omstandigheden reeds vlak boven de laagwaterlijn aanvangt. De produktie aan organische stof is hierbij zeer hoog en de jonge afzettingen (estuariumsedimenten) zijn hier dan ook door hoge organische stofgehalten gekenmerkt. De rijping van de estuariumsedimenten, gepaard gaande met een intensieve ontleding van de organische stof, kan vegetatiekundig worden gekarakteriseerd aan de hand van de begroeiingen van de rietgorzen en de grienden. Dit was voor ons onderzoek van groot belang. De rietgorzen worden hierbij naar toenemende rijping onderscheiden volgens de typen G6 — G1, de gemiddeld hoger dan de gorzen gelegen grienden volgens de typen V5 — V1. De typen G1, V1 en V2 zijn boven gemiddeld hoogwater gelegen (vgl. fig. 4).

HOOFDSTUK II

METHODEN VAN ONDERZOEK

Het onderzoek naar de Mn-toestand van cultuurgronden in verband met slibtransport en bodemgenese werd uitgevoerd aan de hand van het in de samenvatting van hoofdstuk I besproken schema (1).

De gehalten aan uitwisselbaar Mn worden bepaald door extractie van de grond met een oplossing van NH_4 -acetaat, de gehalten aan gemakkelijk reduceerbaar Mn (gewoonlijk reduceerbaar Mn genoemd) door extractie met een oplossing van NH_4 -acetaat waaraan hydrochinon als reductiemiddel is toegevoegd. De gehalten aan inert Mn worden verkregen door het totale gehalte aan Mn te verminderen met de som van uitwisselbaar en reduceerbaar Mn.

Het slib van de rivieren en andere bronnen (zee- en wadbodem) kan gedurende het transport in zuurstofhoudend water geen Mn verliezen, daar het Mn nagenoeg geheel als onoplosbare hogere oxyden aanwezig is. Na afzetting kan al naar gelang de redoxpotentiaal van het milieu in meerdere of mindere mate reductie en daarop volgend Mn-verlies via de uitwisselbare vorm optreden. De mate van reductie kan hierbij vastgesteld worden door meting van de redoxpotentiaal, alsmede door de ligging van het oxydatie-reductie-evenwicht tussen reduceerbaar en uitwisselbaar Mn.

Het Mn-onderzoek van de langs de kust onder verschillende omstandigheden afgezette sedimenten kan nu enerzijds dienen voor de bestudering van het herkomst- en transportprobleem van het slib door vergelijking met de Mn-toestand van de afzettingen langs de rivieren en op de zeebodem. Anderzijds fungeren de omstandigheden in de buitendijkse afzettingen als uitgangspunt voor de verklaring van de Mn-toestand van de hieruit bedijkte cultuurgronden.

In een gebied waarbinnen de herkomst van de sedimenten en het milieu van afzetting dezelfde zijn, bestaat ongeacht het rijpings- of cultuurstadium een rechtlijnige betrekking tussen de gehalten aan Mn (zowel totaal als reduceerbaar Mn) en de gehalten aan de fractie < 16 micron. Hiertoe wordt per gebied het verband tussen het Mn-gehalte en de fractie < 16 micron (uitdrukking van het gehalte aan de fractie < 16 micron in % van de koolzure kalkvrije minerale bestanddelen) geëxtrapoleerd naar 100% van de fractie < 16 micron. In fig. 7 is dit weergegeven voor de Eems-afzettingen. Voor een afzetting met 35% aan de fractie < 16 micron wordt de hoeveelheid CE (= DF) aan Mn in de fractie < 16 micron en de hoeveelheid EF in de zandfractie aangetroffen. In het algemeen wordt de Mn-samenstelling van de slibfracties weergegeven door de lijn OA'. Het geëxtrapoleerde Mn-gehalte wordt voorgesteld door O'A'. Voor de diverse afzettingen zijn nu de gehalten O'A' ter onderlinge vergelijking getabelleerd.

De coëfficiënten van de regressievergelijking $y_1 = \bar{a}x + \bar{b}$, voorstellende het verband tussen het Mn-gehalte en de fractie < 16 micron, worden als volgt berekend:

$$\bar{a} = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$\bar{b} = \frac{1}{n} (\sum y - \bar{a} \sum x)$$

Hierin stelt n het aantal onderzochte monsters voor; x en y zijn resp. de gehalten aan de fractie < 16 micron en de Mn-gehalten van de desbetreffende monsters. Het geëxtrapoleerde Mn-gehalte $O'A'$ (y_{100}) wordt nu uit de regressievergelijking berekend door substitutie van de waarde $x = 100$.

Naast de geëxtrapoleerde Mn-gehalten y_{100} worden hiervan de standaardafwijkingen $s_{y_{100}}$ getabelleerd.

De toename van het Mn-gehalte van de grond met het gehalte aan de fractie < 16 micron was aanleiding tot een onderzoek in een aantal afzettingen naar de verdeling van Mn over de verschillende granulometrische subfracties. Zoals is weergegeven in fig. 8a en b nemen vanaf de fijnste fracties de Mn-gehalten per gewichtseenheid subfractie iets toe, waarna een scherpe daling begint in te treden bij de subfractie 35-50 micron. In de daarop volgende subfracties blijven de lage Mn-gehalten gehandhaafd, waarna in de subfracties van grotere afmetingen de gehalten weer belangrijk toenemen.

Het geschetste verloop van de Mn-gehalten hangt waarschijnlijk samen met het oplossen van Mn uit de fijnste subfracties, waarin het van nature geconcentreerd is, gevolgd door rekristallisatie in de vorm van grovere concreties.

Wanneer de Mn-gehalten per gewichtseenheid subfractie worden vermenigvuldigd met de hoeveelheden van deze fracties in de desbetreffende afzetting blijkt, dat het Mn in de sedimenten overwegend is geconcentreerd in de subfracties < 35 micron (fig. 8c en d).

HOOFDSTUK III

MANGAANTOESTAND VAN CULTUURGRONDEN

De holocene en diluviale bodemtypen verschillen onderling sterk in de mate waarin Mn-gebrek optreedt. Bij de holocene koolzure kalkhoudende zavel- en kleigronden valt doorgaans de pH binnen het traject waarin de ziekte kan optreden. Diluviale zandgronden hebben daarentegen van nature een lage pH. Mn-gebrek treedt hier dan ook slechts incidenteel op door overbekalking.

De holocene afzettingen worden in dit hoofdstuk onderscheiden naar zeekleigronden, estuariumgronden en afzettingen van de IJsselmeerpolders. De Mn-toestand van deze gronden wordt gekarakteriseerd door de gehalten aan totaal en reduceerbaar Mn, waarbij tevens de hoeveelheid of de aard van de organische stof in be-

schouwing kan worden genomen. De gehalten aan uitwisselbaar Mn gaven geen aanwijzing over het wel of niet optreden van Mn-gebrek.

De Mn-voorziening is in de zeekleigronden voor granen en bieten onvoldoende, indien bij organische stofgehalten $< 2\frac{1}{2}\%$ de gehalten aan reduceerbaar Mn < 60 d.p.m. zijn. Bij hogere humusgehalten treedt gebrek op tot 100 d.p.m. reduceerbaar Mn, terwijl ook daarboven gebreksverschijnselen niet zijn uitgesloten (fig. 11). Het Mn-gebrek treedt uiteraard het meest op de lichte gronden op, daar per gebied de gehalten aan reduceerbaar Mn toenemen met de gehalten aan de fractie < 16 micron.

De Mn-toestand van de zeekleigronden is voor de waddenkust en het Eemsestuarium weergegeven in tabel 1. De Mn-gehalten van de cultuurgronden in Sleeswijk-Holstein, langs de Eems en ten dele ook in het Dollardgebied zijn belangrijk hoger dan die van de polders van vergelijkbare ouderdom in Friesland en noord Groningen. De Mn-gehalten van een aantal polders van vergelijkbare ouderdom in Zeeland vertonen onderling grote verschillen (tabel 2).

De Mn-gehalten van de estuariumgronden (Biesbosch) zijn zowel in de jonge polders als in de oudere afzettingen hoog (tabel 4). Ondanks hoge Mn-gehalten treedt Mn-gebrek hier echter veelvuldig op. De onderscheiding naar zieke en gezonde gronden is hier mogelijk op basis van de $\frac{C}{N}$ -verhoudingen van de organische stof in de

grond; Mn-gebrek treedt op bij een $\frac{C}{N}$ -verhouding > 11 . De $\frac{C}{N}$ -verhoudingen dalen naarmate de organische stof ontleedt, zodat op de desbetreffende gronden 50-100 jaar na de bedijking de ziekte niet meer wordt aangetroffen.

De Mn-gehalten van de IJsselmeerpolders lopen sterk uiteen (tabel 5). De Wieringermeerafzettingen komen zowel wat de Mn-toestand als de beschikbaarheid van reduceerbaar Mn betreft overeen met de zeekleigronden langs de Nederlandse waddenkust. De Mn-gehalten van de andere polders zijn belangrijk hoger. Het was in de Noordoostpolder niet mogelijk de grond ten aanzien van Mn als ziek of gezond te onderscheiden. In tegenstelling met de zeekleigronden treedt Mn-gebrek hier ook op bij gehalten aan reduceerbaar Mn > 70 d.p.m. en organische stofgehalten $< 2\frac{1}{2}\%$ (fig. 13). De $\frac{C}{N}$ -verhoudingen kunnen hier niet voor de onderscheiding van het wel of niet optreden van het gebrek worden gebruikt. De organische stof is hier ondanks hoge $\frac{C}{N}$ -verhoudingen zeer resistent tegen afbraak.

De bij de zeekleigronden vastgestelde min of meer kwantitatieve invloed van de organische stof op de beschikbaarheid van reduceerbaar Mn, de bij de estuariumgronden vastgestelde kwalitatieve invloed en de nog niet te duiden betekenis van de organische stof in de Noordoostpolderafzettingen maken nader onderzoek over de wisselwerking tussen minerale en organische Mn-verbindingen gewenst.

Zieke en gezonde diluviale zandgronden in Nederland vertonen geen verschillen in de gehalten aan reduceerbaar Mn. Het optreden van Mn-gebrek wordt hier uitsluitend door de pH van de grond bepaald; beneden een pH van 6,0 treedt het gebrek niet op, boven een pH van 6,8 zijn alle gronden ziek (fig. 14). Het overgrote deel van de diluviale gronden bevat minder dan 60 d.p.m. reduceerbaar Mn.

HOOFDSTUK IV

OORZAKEN VAN HET VERSCHIL IN MANGAANTOESTAND VAN DE HOLOCENE GRONDSOORTEN

De Mn-toestand van de cultuurgronden wordt bepaald door de herkomst van de afzettingen en door de genese die de sedimenten na afzetting buitendijks en binnendijks ondergaan.

In het door ons onderzochte kustgebied zijn als bronnen van herkomst van het slib het Nauw van Calais, de rivieren Theems, Schelde, Maas, Rijn, Eems en Elbe, alsmede plaatselijk de zeebodem in beschouwing genomen. De verspreiding van deze slibsoorten met sterk uiteenlopende Mn-gehalten wordt in belangrijke mate bepaald door het via het Nauw van Calais binnendringende Oceaanwater, het langs de Nederlandse kust noordwaarts stromende Maas- en Rijnwater en de via de Duitse Bocht noordwaarts gerichte stroom langs de kust van Sleeswijk-Holstein (fig. 15).

Na afzetting van het slib op de buitendijkse milieus is de mate van reductie bepalend voor de omzetting van hogere Mn-oxyden in uitwisselbaar Mn. De daaropvolgende verliezen aan Mn via de uitwisselbare vorm zijn afhankelijk van het gehalte van het omringende water aan zouten.

De verandering van de Mn-toestand na afzetting op een milieu met lage redoxpotentiaal en hoog zoutgehalte werd nagegaan in het landaanwinningsgebied van het Noorderleeg in Friesland (zoutwatergetijdengebied). Na de sedimentatie daalt de redoxpotentiaal van hoge naar lage waarden, waarbij een groot deel van het Mn aan de afzetting wordt onttrokken (fig. 16). De invloed van het zoutgehalte van het water op de mate en de snelheid van de uitwisseling van Mn^{2+} -ionen tegen ionen van het water werd aangetoond door het onderzoek van gereduceerde afzettingen in milieus van verschillend zoutgehalte (tabel 7). Onder zoete omstandigheden daalt het Mn-gehalte slechts zeer langzaam. In tegenstelling tot Mn worden de gehalten aan uitwisselbaar Fe door verlaging van de redoxpotentiaal niet verhoogd (tabel 8).

De rijping van volledig gereduceerd sediment tot geaëreerde grond werd nagegaan gedurende de drooglegging van Oostelijk Flevoland. De gehalten aan totaal Mn bleven hierbij gedurende het gehele rijpingsproces van de grond constant (tabel 9). Ontleding van de organische stof trad in dit gebied gedurende de rijping van de grond niet op.

Bij afzetting van slib op een milieu met hoge redoxpotential, zoals dit het geval is op goed gerijpte gorzen en grienden in de Biesbosch, treden geen Mn-verliezen op (tabel 10). De hoge Mn-gehalten van de estuariumgronden zijn een gevolg van de bedijking van deze gronden uit het griendstadium. Gedurende de rijping van de afzettingen op gorzen en grienden worden de inerte Mn-oxyden ten dele gemobiliseerd door de aanwezigheid van gemakkelijk ontleedbare organische stof. Deze mobilisatie verklaart de aanwezigheid van hydratatiecomplexen van Mn-oxyden in grienden en jonge estuariumgronden (fig. 18).

De normale sedimentatieprocessen op de landaanwinningen kunnen worden verstoord door grote vloedhoogten, die in het estuariumgebied door sterke wassen en hoge waterstanden van de rivieren. Op de landaanwinningen langs de Friese kust worden hierbij afzettingen van verschillende reductiegraad (min of meer geoxydeerde toplagen en gereduceerde diepere lagen) en daardoor van uiteenlopende Mn-gehalten weer in suspensie gebracht en afgezet in de zomerpolders (fig. 19 en 20a). Bij sterke wassen en hoge waterstanden van de rivieren gaat een bepaalde component van het meegevoerde slib, het zgn. erosieslib, overheersen. Dit erosieslib, dat zich van het oorspronkelijke slib van de rivieren onderscheidt door een lager Mn-gehalte, sedimenteert bij normale waterstanden langs de oevers van de Maas en de Waal en langs de geulen in het westen en het midden van de Biesbosch. Bij hoge waterstanden breidt de sedimentatie van erosieslib zich uit tot de uiterwaarden en de oost Biesbosch. Op de grienden komt het erosieslib nagenoeg niet tot afzetting (fig. 20b en tabel 11).

De Mn-toestand van afzettingen kan verder worden beïnvloed door diatomeeën. Bij aanwezigheid van deze organismen in het bovenste dunne laagje van de afzettingen zijn de Mn-gehalten hoger dan wanneer de diatomeeënbegroeiingen ontbreken (fig. 21). Met behulp van percolatieproeven kon worden aangetoond, dat diatomeeën het aan het sediment eigen Mn reduceren en de oxydatie van aan het sediment toegevoegd Mn verhinderen (fig. 23). De hogere Mn-gehalten in de diatomeeënhoudende laag van de afzetting en de mobiliserende invloed van deze organismen op Mn-verbindingen doen veronderstellen, dat de diatomeeën bij hun naar boven gerichte bewegingen tijdens het sedimentatieproces Mn aan de afzettingen onttrekken en met een deel van het gemobiliseerde Mn de toplaag verrijken. Dit kon worden bevestigd door proeven met bakken, waarin een vergelijkende sedimentatie met en zonder diatomeeën werd nagegaan.

Na de bedijking van de afzettingen zijn de Mn-verliezen sterk afhankelijk van de ontleedbaarheid van de organische stof. Dit blijkt duidelijk uit de vergelijking van grienden en kwelders met de resp. hieruit bedijkte polders (fig. 24). De snelle daling van het organische stofgehalte van de griendbedijkingen gaat gepaard met een vrij snelle daling van de Mn-gehalten. De veel geringere ontleedbaarheid van de organische stof van de kwelders heeft bij de bedijking geen Mn-verliezen van betekenis tot gevolg. In dit verband zij ook nog gewezen op de resistentie tegen ontleding van de organische stof bij de drooglegging van de IJsselmeerpolders, waardoor de Mn-gehalten na het in cultuur brengen gelijk blijven.

HOOFDSTUK V

HERKOMST EN TRANSPORT VAN SLIB

Het transport van het slib van de rivieren en plaatselijk van de zee- en wadbodem naar de buitendijkse gebieden werd nagegaan door het gebruik van Mn als geleid-element. De in hoofdstuk IV behandelde factoren, die naast het Mn-gehalte van het oorspronkelijke slib van invloed zijn op de Mn-toestand van de afzettingen, moesten hierbij mede in beschouwing worden genomen. Het onderzoek leidde tot de onderscheiding van vijf onderdelen, waarbij binnen ieder onderdeel de toevoer van één of twee soorten slib naar een begrensd gebied wordt beschreven. De verklaring van de Mn-toestand van reeds bedijkte afzettingen uit deze gebieden vormen het sluitstuk van deze onderzoeken.

De Maas en de Rijn onderscheiden zich niet in de Mn-gehalten van het door deze rivieren afgevoerde slib, hetgeen blijkt uit dezelfde Mn-samenstelling van de grienden in de verschillende delen van de Brabantse Biesbosch. Een gescheiden slibtoevoer van de Maas en de Rijn naar dit gebied kon evenwel op grond van een verschil in de gehalten aan CaCO_3 (Rijn > Maas) vastgesteld worden. De karakterisering van de Mn-toestand van het Maas- en Rijnslib geschiedt op grond van de Mn-gehalten van de grienden van de Brabantse Biesbosch in het algemeen en van het vers afgezette slib in de oost Biesbosch (geen erosieslib).

Het deel van het oorspronkelijke slib van de Maas en de Rijn (Waal), dat niet in de Biesbosch tot bezinking komt, kon nu via het Haringvliet, het Brielse Gat en de buitenhaven van IJmuiden naar de Friese waddenkust worden nagegaan (fig. 27 en 28). Uit tabel 13 volgt, dat de Mn-gehalten van het op deze plaatsen bemonsterde slib vergelijkbaar zijn, hetgeen leidt tot de conclusie van een direct slibtransport van onze grote rivieren naar de Nederlandse waddenkust. Direct ten zuiden van het Haringvliet (Grevelingen) wordt de Mn-samenstelling door slibaanvoer uit het zuiden beïnvloed.

Het in de westelijke waddenzee binnendringende en langs de Friese kust sedimenterende slib wordt ten dele geërodeerd en in oostelijke richting over het wad verplaatst. Hiermee hangen de lagere Mn-gehalten samen van de wel en niet bedijkte gronden langs de Groninger kust in vergelijking met de overeenkomstige stadia in Friesland (fig. 28 en tabel 15). Deze west-oostverplaatsing breidt zich niet uit tot het landaanwinningengebied van de Leybocht.

De Mn-gehalten van de IJsselmeerafzettingen zijn wat de Noordoostpolder en Oostelijk Flevoland betreft belangrijk hoger dan die van polders van vergelijkbare ouderdom langs de Nederlandse waddenkust. De gehalten van de Wieringermeerafzettingen zijn daarentegen met die van de zeekleigronden langs de waddenkust vergelijkbaar (fig. 29 en tabel 16).

De overwegend uit oude zeeklei (afgezet van 4500-3500 jaar voor Chr.) bestaande bovenlaag van de Wieringermeer maakt het onmogelijk om een uitspraak te doen over

de herkomst van dit materiaal. De bovenlaag van de Noordoostpolder is afgezet in de 19de en 20ste eeuw, die van Oostelijk Flevoland sinds de 16de eeuw. De relatief hoge Mn-gehalten van deze gedurende de zoute fase van de Zuiderzee afgezette lagen houden verband met een toevoer van zoet water uit de IJssel en de Overijsselse Vecht. Hierdoor onderging het via het wad en de hals van de Zuiderzee met de getijstroom aangevoerde Maas- en Rijnslib in de zuidoosthoek van de Zuiderzee een sterk vertraagd uitwisselingsproces. De Mn-gehalten van de cultuurgronden zijn hier dan ook een afspiegeling van de voormalige zoutgehalten ter plaatse.

De Mn-gehalten van het in Oostelijk Flevoland afgezette IJsselmeerslib (een na de afsluiting van de Zuiderzee ontstane slappe afzetting) zijn van dezelfde grootte-orde als het mariene sediment ter plaatse. Dit ondersteunt de opvatting van het ontstaan van dit slik door de opwoeling van mariene lagen.

De Schelde en een zuidelijke aanvoer van slib uit de Noordzee zijn verantwoordelijk voor het tot stand komen van de Zeeuwse afzettingen, zoals deze onderzocht werden langs de Wester- en Ooster Schelde (fig. 30 en tabel 17).

Het Scheldeslib heeft van de beide slibsoorten het hoogste Mn-gehalte. De afzetting hiervan is in hoofdzaak beperkt tot het oosten van de Wester Schelde, westwaarts vermindert de invloed van de Schelde gaandeweg. De beperkte invloed van de Schelde komt goed tot uiting door vergelijking van de Mn-gehalten van de Wester- en Ooster Schelde (Zuid Sloe > Noord Sloe; Kreekrakpolder > Hogerwaardpolder).

De herkomst van het uit de Noordzee naar de Zeeuwse stromen gevoerde slib staat nog niet geheel vast. Als mogelijke bronnen zijn hier het via het Nauw van Calais binnendringende Oceaanwater en de kleilagen in het mondingsgebied van de Wester Schelde (Vlaamse Banken en Wielingen) te onderscheiden. De Mn-gehalten van de afzettingen in de monding van de Wester Schelde vertonen veel overeenkomst met die van zee uit naar de Wester- en Ooster Schelde aangevoerde sedimenten. Deze nog vrij hoge Mn-gehalten onder omstandigheden van hoge zoutconcentratie doen evenwel vermoeden, dat de desbetreffende sedimenten niet lang geleden zijn afgezet. Mogelijk is het materiaal van de Vlaamse Banken en de Wielingen dan ook een tussenfase bij het slibtransport via het Nauw van Calais naar Zeeland.

De Eems voert slib af, waarvan de Mn-gehalten belangrijk hoger zijn dan van de uit de Maas en Rijn afkomstige sedimenten.

De hoge Mn-gehalten van het Eemsslib komen in afnemende mate tot uiting in de Mn-toestand van de slikken, kwelders en polders gaande langs de Eems van Leerort naar Ditzum en vervolgens langs de Dollard vanaf de Eemsmond (Pogum) via Nw.-Statenzijl naar de Punt van Reide (fig. 31 en tabel 18). Met uitzondering van de Joh. Kerkhovenspolder zijn de Mn-gehalten in het Eems-Dollardgebied steeds hoger dan van de vergelijkbare stadia in Friesland en noord Groningen. De betekenis van de Eems voor de sedimentatie in de Dollard komt hierdoor duidelijk tot uitdrukking.

De Mn-gehalten van de Leybocht polder en van de hierbij behorende kwelder

komen overeen met de vergelijkbare stadia langs de Friese waddenkust, hetgeen wijst op een met de Friese kust vergelijkbare wijze van slibtoevoer. Waarschijnlijk geschiedt dit uit de Noordzee via de Ooster Eems.

Het slib van de Elbe, vermengd met grotere of kleinere hoeveelheden geërodeerd materiaal van de wadbodem voor Dithmarschen en Noordfriesland, sedimenteert op de landaanwinningen van de westkust van Sleeswijk-Holstein.

Het Elbeslib bevat meer Mn dan waar ook door ons werd aangetroffen. De oude kleilagen van de wadbodem, afgezet tijdens het Oud Alluvium, zijn daarentegen zeer Mn-arm (oud alluvium Nordstranddamm). De Mn-gehalten van het slik op de landaanwinningen zijn nu afhankelijk van de mengverhoudingen der samenstellende componenten (fig. 32 en tabel 19).

In dit verband zij gesteld, dat een deel van het Mn-rijke slib van de Elbe zich voor de kust van Dithmarschen vermengt met Mn-arm oud alluviaal sediment, hetgeen reeds in de Elbemonde tot uitdrukking komt. De Elbecomponent, noordwaarts gevoerd met de zeestroom uit de Duitse Bocht, wordt via de Meldorferbocht naar de Eidermond steeds kleiner. Langs de kust van Noordfriesland neemt de invloed van de Elbe noordwaarts weer toe, hetgeen blijkt uit de hoge Mn-gehalten van het slik bij de Hindenburgdamm.

De Mn-toestand van de jonge polders langs de westkust van Sleeswijk-Holstein is een duidelijke afspiegeling van de Mn-gehalten van de buitendijkse afzettingen.

Bovengenoemde opvatting over de herkomst van de afzettingen langs de kust van Sleeswijk-Holstein wordt in de eerste plaats ondersteund door beschouwing van de organische stofgehalten der buitendijkse sedimenten (fig. 35). De hoogste gehalten hebben de afzettingen langs de Elbe. Op de landaanwinningen in de Meldorferbocht en de Eidermond zijn deze gehalten veel lager (bijmenging van oud-marien materiaal met weinig organische stof). De sedimenten bij de Hindenburgdamm vertonen weer een belangrijke stijging. Verder blijkt uit hydrografisch onderzoek, dat het zoete water van de Elbe zich eerst in noordwestelijke richting beweegt, doch verder noordwaarts een op de zuidelijke punt van het eiland Sylt gerichte noordoostelijke vertakking heeft (fig. 33). De belangrijke invloed van de Elbe op de sedimentatie ten zuiden van de Hindenburgdamm wordt hierdoor verklaard.

Het slib van de Theems heeft geen betekenis voor de sedimentatie langs de continentale kust. Dit blijkt uit de lage Mn-gehalten van de langs de kust van Essex verzamelde Theemsaafzettingen in vergelijking met sedimenten van andere herkomst (fig. 37 en tabel 20).

De verbreiding van het Theemswater over de Noordzee, zoals dit bekend is uit troebelings- en zoutmetingen, maakt een transport van dit slib naar het vaste land ook niet waarschijnlijk (fig. 36). Het Theemswater blijft door het via het Nauw van Calais binnendringende Oceaanwater van het water langs de kust van het continent gescheiden.

SUMMARY

MANGANESE STATUS OF DUTCH AND GERMAN HOLOCENE DEPOSITS IN RELATION TO MUD TRANSPORT AND SOIL GENESIS

INTRODUCTION. AIM OF THE INVESTIGATION

The object of this study is primarily to describe the significance of manganese for the soil fertility status of a number of Dutch and German holocene deposits. The conditions which ensure an adequate Mn supply of the plants have been studied. For the greater part the investigation was confined to the mineral Mn economy of the soil.

The second object is to explain the regional differences, described in the first part of this study, in the Mn status of the deposits. Therefore, it was necessary to investigate both the origin of the deposits and the soil processes before and after embanking. In addition to a better understanding of the Mn status of the arable lands, details were obtained about the origin and transport of the different kinds of clay+silt separate (fraction < 16 microns) in the area reaching from the Western Scheldt to the Danish frontier.

CHAPTER I

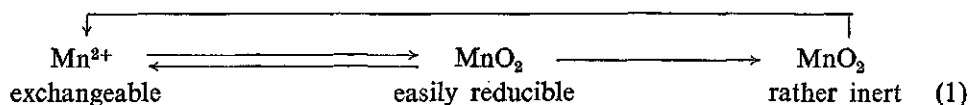
OCCURRENCE AND BEHAVIOUR OF MANGANESE IN THE SOIL AND THE DEPOSITS EXAMINED

I.1 MANGANESE COMPOUNDS IN THE SOIL AND THEIR AVAILABILITY TO CROPS

The Mn compounds in the soil can be separated into exchangeable Mn, higher Mn oxides, heavily soluble Mn salts and organic Mn compounds. The exchangeable Mn is bound as manganous ions to the soil colloids and is the most mobile form. The higher oxides form a sequence of compounds with divergent reactivity, which can be distinguished by their oxidizing power with respect to reducing agents. In the presence of the organic matter of the soil the formation of complexes or chelates with divalent manganese may occur.

In the conversions between the different Mn forms in the soil chemical and microbiological processes are distinguished.

The most important inorganic chemical reactions may be represented by the following scheme:



The redox equilibrium between the exchangeable and easily reducible Mn is determined by the pH and the pressure of oxygen in the sediment. The relation between the concentration of Mn^{2+} -ions in the soil solution, the pH and the pressure of oxygen is given by the equation:

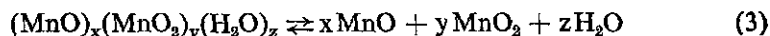
$$\text{pMn}^{2+} - 2\text{pH} = 0.0 - 0.5 \text{pO}_2 \quad (2)$$

The relation between the concentration of the Mn^{2+} -ions in the soil solution according to equation (2) and the content of the exchangeable Mn from scheme (1) is determined by the adsorption equilibrium between the ions, which are dissolved in the soil moisture and those bound to the adsorption complex.

The oxidation of bivalent Mn, as given in equation (2), can take place chemically at pH values above 4.9, whereas microbiological oxidation may be possible at a pH ranging from 4.8 to 8.9.

The transition of easily reducible into rather inert oxides, shown in scheme (1), is an ageing process, and is very slow. Under conditions outside the dikes, however, part of the inert oxides can be converted into easily reducible Mn by way of exchangeable Mn. As a result of this mobilisation of inert Mn the oxides become more easily accessible.

Besides the redox equilibrium shown in scheme (2), a reversible hydration-dehydration of Mn oxides can be distinguished in the soil according to:



The availability of the soil Mn is closely related to the forms in which this element is present.

Although the exchangeable Mn must be considered the most easily available fraction, the determination of this form is not attractive on account of the rapid modifications in the oxidation-reduction-status of the soil. Moreover, its content in the soil is so small under conditions of high pH and oxygen pressure, that it only partly explains the Mn uptake by the plant.

Many authors, however, found a tolerable relationship between the contents of easily reducible Mn and the Mn status of the plants. Investigations of natural and synthetic Mn oxides proved, that the reducibility and with it the availability increased, according as these oxides showed a larger specific surface in the electron microscope. On the other hand, a high degree of crystallization means a lower availability. Investigations into the mechanism by which reducible oxides become available to the plant roots demonstrated that the roots release substances which can

dissolve manganese oxides. These substances are different for each plant and the dissolved Mn appears to be utilized by the plant as an organic complex.

The role which the organic Mn complexes in the soil play for the plants, is still obscure.

1.2 NATURE AND POSITION OF THE SEDIMENTS OUTSIDE THE DIKES

With a view to studying the mud transport the term 'mud' and the areas of deposition are described in the second part of this chapter.

Generally, we understand by mud the total material suspended in the water. The fraction < 16 microns as distinguished in the granulometric analysis is designated as clay+silt separate; this fraction is important in studying the problem of origin and transport of mud.

The environments of deposition vary according to altitude and vegetation. Transformations like loss of water and oxidation, summarized under the term 'ripening', may occur, being more intense as the deposits are further above the low tide level. At a certain stage of the ripening, which is also dependent on the salt concentration, the vegetation starts.

The river banks, the flats and the lower parts of the artificial settling beds do not carry any vegetation. The stages with vegetation can be distinguished into the more elevated parts of the settling beds, the river forelands, the reed marshes and willow coppices (Biesbosch) and marine forelands (schorren and kwelders) and summer polders (marine area). As a ripening stage the 'schorren' are comparable with the 'kwelders', but they are man-made to a lesser degree.

The settling beds constitute an artificial system of banks (largely of brushwood) and channels, thus ensuring sedimentation. After sedimentation has reached a height of 60 cm above N.A.P. (New Amsterdam water mark), vegetation (*Salicornia*) appears, whereas the stage of the marine forelands begins after 80 cm above N.A.P.

The reed marshes and the willow coppices are found in the Biesbosch (fig. 2). The Biesbosch is a fresh water tidal delta, in which the vegetation, in contrast to marine conditions, begins just above the low water level. These conditions contribute to a high production of organic matter, resulting in high contents of organic matter in the young deposits (estuary sediments). The ripening of the estuary sediments, together with an intensive decomposition of the organic matter, is characterized by the vegetation of the reed marshes and the willow coppices. This is of great importance for our investigation. Based on the vegetation stages, the reed marshes are classified into the types G6 — G1; the willow coppices, on an average more elevated than the reed marshes, are distinguished into the types V5 — V1. The types G1, V1 and V2 are found above mean high water (fig. 4).

CHAPTER II

EXPERIMENTAL METHODS

An investigation of the Mn status of arable lands in relation to the mud transport and the soil genesis was carried out in accordance with the scheme (1), discussed in the summary of chapter I.

The contents of exchangeable Mn are determined extracting the soil with a solution of neutral ammonium acetate and the contents of easily reducible Mn (commonly named reducible Mn) by extracting with a solution of neutral ammonium acetate, containing hydroquinone as a reducing agent. From the differences between the contents of total Mn and the sum of exchangeable and reducible Mn the contents of inert Mn are calculated.

During the transport in oxygen-containing water the mud of the rivers and other sources (bottom of the sea and the shallows) cannot lose Mn, because nearly all the Mn is present as unsoluble higher oxides. After deposition reduction can take place to a greater or lesser extent, depending on the redox potential of the milieu, followed by loss of Mn by way of the exchangeable form. In this case the degree of reduction is determined by measuring the redox potential, and also by the location of the redox equilibrium between reducible and exchangeable Mn.

The Mn investigation of the sediments deposited along the coast under different conditions is suited to the study of the origin and transport problem of the mud by comparing Mn contents with the Mn status of the deposits along the rivers and on the sea bottom. Secondly, the conditions in the deposits outside the dikes serve as a starting point for explaining the Mn status of the embanked cultivated soils.

Regardless the ripening or cultivation stage, a linear relationship exists between the contents of Mn (both total and reducible Mn) and the fraction < 16 microns, if the origin of the sediments and the environments of deposition in one area are the same. To this end for each region the relationship between the Mn content and the fraction < 16 microns (i.e. the content of the fraction < 16 microns in % of the CaCO_3 -free mineral constituents) is extrapolated to 100% of the fraction < 16 microns. This is shown in fig. 7 for the deposits of the river Ems. A deposit containing 35 % of the fraction < 16 microns, corresponds to the amount CE (= DF) of Mn in the fraction < 16 microns and the amount EF in the sand fraction. Commonly the Mn composition of the fine fraction is represented by the line OA'. The extrapolated Mn content is represented by O'A'. For mutual comparison the contents O'A' of the different deposits are now tabulated.

The coefficients of the regression equation $y_1 = \bar{a}x + \bar{b}$, representing the relationship between the Mn content and the fraction < 16 microns, are computed as follows:

$$\bar{a} = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$\bar{b} = \frac{1}{n} (\sum y - \bar{a} \sum x)$$

where n represents the number of analysed samples; x and y are, respectively, the contents of the fraction < 16 microns and the Mn contents of the samples concerned. Now the extrapolated Mn content $O'A'$ (y_{100}) is derived from the regression equation by substitution of the value $x = 100$.

Besides the extrapolated Mn contents y_{100} , the standard deviations $s_{y_{100}}$ are given.

The increase of the Mn content of the soil with the content of the fraction < 16 microns led to an investigation into the distribution of Mn over the different granulometric subfractions in a number of deposits. As shown in fig. 8a and b the Mn contents per unit of subfraction weight increase somewhat from the finest subfractions, after which a sharp fall starts at the subfraction 35–50 microns. In the following subfractions the low Mn contents are maintained, after which the contents show an important increase in the subfractions of larger dimensions.

The behaviour of the Mn contents shown is probably connected with the solubilisation of Mn from the finest subfractions, in which the Mn is naturally concentrated, followed by recrystallisation into the form of coarser concretions.

When the Mn contents per unit of weight subfraction are multiplied with the amounts of these subfractions in the deposit concerned, it is evident that the Mn in the sediments is predominantly concentrated in the subfractions < 35 microns (fig. 8c and d).

CHAPTER III

MANGANESE STATUS OF CULTIVATED SOILS

The holocene and diluvial soils show mutually pronounced differences in the extent to which Mn deficiency occurs. The pH of the holocene calcareous sandy clay and, clay soils is generally in the range in which the deficiency may be found. Diluvial sandy soils, however, show a naturally low pH value. On these soils in fact Mn deficiency only occurs incidentally as a result of overliming.

In this chapter the holocene deposits are differentiated into marine soils, estuary soils and deposits of the Zuiderzee Polders. Of these soils the Mn status is characterized by the contents of total and reducible Mn, while at the same time the amount or the nature of the organic matter can also be considered. No correlation was found between the contents of exchangeable Mn and the occurrence of Mn deficiency.

In marine soils containing reducible Mn less than 60 p.p.m. and with organic matter contents $< 2\frac{1}{2}\%$ the Mn supply is insufficient for cereals and beets. At higher contents

of organic matter at least 100 p.p.m. reducible Mn are needed for the plants to be healthy, although deficiency may occur (fig. 11). Of course, Mn deficiency is mostly found on the sandy soils as per area the contents of reducible Mn increase with the contents of the fraction < 16 microns.

In table 1 the Mn status of the marine soils is shown for the Wadden coast and the estuary of the river Ems. In Sleswick-Holstein, along the river Ems and partly also in the Dollard area the Mn contents of the cultivated soils are considerably higher than those of the polders of comparable age in Friesland and northern Groningen. The Mn contents of a number of polders of comparable age in Zeeland mutually differ widely (table 2).

Both in the young polders as in the older deposits the Mn contents of the estuary soils (Biesbosch) are high (table 4). In spite of high Mn contents Mn deficiency is often found here. On the basis of the $\frac{C}{N}$ ratio of the organic matter in the soil the distinction between deficient and healthy soils is possible here; at a $\frac{C}{N}$ ratio > 11 Mn deficiency occurs. According as the organic matter decomposes, there is a decrease in the $\frac{C}{N}$ ratios; in consequence of this the deficiency is no longer found on these soils after the area has been embanked for 50–100 years.

The Mn contents of the IJsselmeer polders vary widely (table 5). Both with respect to the Mn status as to the availability of reducible Mn, the deposits of the Wieringermeer are comparable to the marine soils of the Dutch Wadden coast. The Mn contents of the other polders are considerably higher. In the North East Polder it was not possible to make a distinction between deficient and healthy soils based on the Mn content. In contrast to the marine soils here Mn deficiency also occurs at contents of reducible Mn > 70 p.p.m. and organic matter contents $< 2\frac{1}{2}\%$ (fig. 13). Here the $\frac{C}{N}$ ratio cannot be used to predict whether the deficiency will occur or not. Despite the high $\frac{C}{N}$ ratio the organic matter shows a great resistance to decomposition.

The more or less quantitative influence of the organic matter on the availability of reducible Mn in the marine soils, the qualitative influence found in the estuary soils and the still unknown role of the organic matter in the deposits of the North East Polder require further investigation into the interaction between mineral and organic Mn compounds.

Deficient and healthy diluvial sand soils do not differ in their contents of reducible Mn. Here the occurrence of Mn deficiency is only determined by the pH of the soil; at pH values lower than 6.0 the deficiency does not occur, at pH values above 6.8 all the soils are deficient (fig. 14). The greater part of the diluvial soils contain < 60 p.p.m. reducible Mn.

CHAPTER IV

CAUSES OF THE DIFFERENCE IN THE MANGANESE STATUS OF THE HOLOCENE SOIL TYPES

The Mn status of the cultivated soils is determined by the origin of the deposits and by the overall processes, named genesis, which attack the sediments after deposition outside and inside the dikes.

In the coastal area investigated the Straits of Dover, the rivers Thames, Scheldt, Meuse, Rhine, Ems and Elbe, as well as the sea bottom (locally) are regarded as original places of the mud. The distribution of these mud types with widely divergent Mn contents is largely determined by the ocean water penetrating via the Straits of Dover, the Meuse and Rhine water, flowing northwards along the Dutch coast, and the northward current via the Bight of Heligoland along the coast of Sleswick-Holstein (fig. 15).

After deposition of the mud on the milieus outside the dikes the degree of reduction determines the conversion of higher Mn oxides into exchangeable Mn. The following losses in Mn by way of the exchangeable form are dependent on the salt content of the surrounding water.

The change of the Mn status after deposition in an environment with low redox potential and high salt content was investigated in the reclamation area of the Noorderleeg in Friesland (salt water tidal area). After the sedimentation the redox potential declines from high to low values, at which a great part of the Mn is withdrawn from the deposit (fig. 16). The influence of the salt content in the water on the degree and the velocity of the exchange of Mn^{2+} -ions for ions in the water was demonstrated by the investigation of reduced deposits in milieus with different salt contents (table 7). Under fresh water conditions the Mn content decreases very slowly. In contrast to Mn the contents of exchangeable Fe are not increased by the decline of the redox potential (tabel 8).

During the reclamation of Oostelijk Flevoland the ripening from completely reduced sediment into aerated firm ground was investigated. During this whole process of initial alluvial soil formation the contents of total Mn remained constant (table 9). In this area decomposition of the organic matter did not occur during the ripening of the soil.

When mud is deposited on a milieu with high redox potential, as is found on well-matured marshes and willow coppices in the Biesbosch, no Mn losses are found (table 10). The high Mn contents of the estuary soils are the result of the enclosure of these soils from the willow coppice stage. During the ripening of the deposits on reed marshes and willow coppices the inert Mn oxides are mobilized partly by the presence of easily decomposable organic matter. This mobilization explains the presence of hydratation complexes of Mn oxides in willow coppices and estuary soils (fig. 18).

The normal sedimentation processes on the settling beds may be disturbed by high floods, those in the estuaries as a result of the strong rise and high water levels of the rivers. On the settling beds along the Friesian coast deposits of different reduction degrees (more or less oxidized top layers and reduced deeper layers) and therefore with divergent Mn contents are re-suspended and deposited in the summer polders (fig. 19 and 20a). At strongly rising and high water levels of the rivers a special component of the transported mud, the so-called erosion mud, will predominate. This erosion mud, which differs from the original mud by a lower Mn content, is deposited along the banks of the Meuse and the Waal and along the channels in the western and central parts of the Biesbosch at normal water levels. At high water levels the sedimentation of erosion mud extends to the river forelands and the eastern part of the Biesbosch. On the willow coppices hardly any sedimentation of the erosion mud takes place (fig. 20b and table 11).

The Mn status of the deposits may further be influenced by diatoms. When these organisms are present in the upper thin layer of the deposits, the Mn contents are higher than in places where the vegetations of diatoms are lacking (fig. 21). Percolation experiments showed that diatoms reduce the Mn present in the sediment, and prevent the oxidation of the Mn added to the sediment (fig. 23). The higher Mn contents in the diatom-containing layer of the deposit and the mobilizing effect of these organisms on Mn compounds suggest that when moving upward during the sedimentation process, the diatoms withdraw Mn from the deposits and enrich the top layer with part of the mobilized Mn. This assumption was confirmed by experiments with receptacles, in which the sedimentation in comparison with and without diatoms was studied.

After the embankment of the deposits the Mn losses are highly dependent on the decomposability of the organic matter. This is evident from the comparison of willow coppices and marine forelands with the embanked polders (fig. 24). The rapid decrease of the organic matter content of the willow coppice embankments is accompanied by a fairly rapid decrease of the Mn contents. The much smaller decomposability of the organic matter of the marine forelands does not result in any significant Mn loss. In this connection it is interesting to note the resistance to the decomposition of the organic matter in reclaiming the IJsselmeer Polders, as a result of which the Mn contents remain the same after cultivation.

CHAPTER V

ORIGIN AND TRANSPORT OF MUD

The transport of the mud from the rivers and locally from the sea and shallow floor to the areas outside the dikes was investigated by the use of Mn as an accompanying

element. The factors discussed in chapter IV, which influence both the Mn content of the original mud and the Mn status of the deposits, must be considered in this case. The development of the investigation needed a division into five parts. Within each part the supply of one or two kinds of mud in a limited area is described. As a final stage of these investigations an explanation of the Mn status of the already embanked deposits from these areas is given.

There are no differences in Mn contents of the mud carried off by the rivers Meuse and Rhine, as the willow coppices in the different parts of the Brabantse Biesbosch show the same Mn compositions. On account of a difference in the contents of CaCO_3 (Rhine > Meuse), however, a separated mud supply of the Meuse and the Rhine could be found. The Mn status of the Meuse and Rhine mud is generally characterized with the aid of the Mn contents of the willow coppices of the Brabantse Biesbosch, and of the recently deposited mud in the eastern part of the Biesbosch (no erosion mud).

In this way the part of the original mud from the Meuse and the Rhine (Waal), which is not deposited within the Biesbosch, could now be followed via the Haringvliet, the Brielse Gat and the outer harbour of IJmuiden to the Friesian Wadden coast (fig. 27 and 28). From table 13 it appears that the Mn contents of the mud sampled on these plots are comparable. From this result may be concluded that the mud transport from our large rivers to the Dutch Wadden coast is a direct one. Just to the south of the Haringvliet (Grevelingen) the Mn composition is affected by the mud supply from the south.

The mud penetrating into the western Wadden sea and sedimenting along the Friesian coast, is partially eroded and displaced in an easterly direction over the shallows. The lower Mn contents of the embanked and not-embanked soils along the Groningen coast in comparison with the corresponding stages in Friesland are connected with this phenomenon (fig. 28 and table 15). This west-east displacement does not extend as far as the reclamation area of the Leybocht.

With regard to the North East Polder and Eastern Flevoland the Mn contents of the IJsselmeer deposits are considerable higher than those of polders of comparable age along the Dutch Wadden coast. The contents of the Wieringermeer deposits can be compared, however, with those of the marine soils along the Wadden coast (fig. 29 and table 16).

As the top soil of the Wieringermeer consists predominantly of old marine clay (deposition from 4500 to 3500 years B.C.), it is impossible to draw a conclusion with regard to the origin of this material. The top soil of the North East Polder has been deposited in the 19th and 20th centuries, and that of Eastern Flevoland has been deposited since the 16th century. The relatively high Mn contents of these layers, deposited during the salt phase of the Zuiderzee, are connected with a supply of fresh water from the rivers IJssel and Overijsselse Vecht. As a result of this the Meuse and

Rhine mud in the south-eastern corner of the Zuiderzee, carried by the tidal currents via the shallows and the bottleneck of the Zuiderzee, were undergoing a strongly delayed exchange process. Consequently, the Mn contents of the cultivated soils are the effects of the former salt contents distributed over the area.

The Mn contents of the IJsselmeer mud, deposited in Eastern Flevoland (a soft sediment formed after the enclosure of the Zuiderzee) are of the same order as those of marine sediments in the area. This result supports the conception about the genesis of this mud by the effect of turbulence on the marine layers.

The formation of the deposits in Zeeland, investigated along the Western and Eastern Scheldt, must be attributed to the Scheldt and to a southern supply of mud from the North Sea (fig. 30 and table 17). Of the two types the Scheldt mud has the higher Mn content. The sedimentation of this is mainly confined to the eastern part of the Western Scheldt; in a westerly direction the influence of the Scheldt gradually decreases. Especially the limited influence of the Scheldt is shown by comparing the Mn contents of the Western with those of the Eastern Scheldt (Zuid Sloe > Noord Sloe; Kreekrakpolder > Hogerwaardpolder).

The origin of the mud transported from the North Sea to the sea arms in Zeeland is not quite certain. As possible sources a distinction must be made between the water of the Ocean, penetrating via the Straits of Dover, and the clay layers in the mouth area of the Western Scheldt (Flemish Banks and Wielingen). The Mn contents of the deposits in the mouth of the Western Scheldt show much similarity with those of the sediments brought down from the sea to the Western and Eastern Scheldt. Under conditions of high salt concentrations these still rather high Mn contents may indicate, however, that the sediments concerned were deposited not long ago. Consequently, it is possible that the material of the Flemish Banks and the Wielingen should be regarded as an intermediate stage during the mud transport via the Straits of Dover to Zeeland.

The Mn contents of the mud carried off by the river Ems, are considerably higher than those of the Meuse and Rhine sediments.

Passing along the Ems from Leerort to Ditzum and further along the Dollard from the Ems mouth (Pogum) via Nw.-Statenzijl to the Punt van Reide, we found that the high Mn contents of the Ems muds become evident to an ever diminishing degree in the Mn status of the muds, marine forelands and polders (fig. 31 and table 18). Except for the Joh. Kerkhovenpolder, the Mn contents in the Ems-Dollard area are always higher than those of the comparable stages in Friesland and northern Groningen, thus clearly showing the significance of the Ems for the sedimentation in the Dollard.

The Mn contents of the Leybocht Polder and of the marine foreland belonging to it, agree with the comparable stages along the Friesian Wadden coast, which points to a direction of mud supply comparable with the Friesian coast. This probably originates from the North Sea and is carried further via the Easter Ems.

The mud of the river Elbe, mixed with larger or smaller amounts of eroded material of the shallow floor in front of Dithmarschen and North Friesland, is deposited on the settling beds of the western coast of Sleswick-Holstein.

The Elbe mud contains more Mn than any other mud investigated. The old clay layers of the shallow floor, deposited during the Old Alluvium, however, have very low Mn contents (old alluvium Nordstrandddamm). The Mn contents of the mud on the settling beds are now dependent on the ratios of mixture of the component parts (fig. 32 and table 19).

It may be assumed that part of the Mn-rich mud of the river Elbe and the Mn-poor old alluvial sediment mix together off the coast of Dithmarschen, which first becomes evident in the Elbe mouth. The contribution of the Elbe component carried northwards with the ocean current from the Bight of Heligoland becomes smaller and smaller from the Meldorfer Bay to the Eider mouth. Along the coast of North Friesland the influence of the Elbe again increases northwards, which appears from the high Mn contents of the mud at the Hindenburgdamm. The Mn status of the young polders along the western coast of Sleswick-Holstein agrees with the Mn contents of the deposits outside the dikes.

The above mentioned conception of the origin of the sediments along the coast of Sleswick-Holstein is supported by a consideration of the organic matter contents of the sediments outside the dikes (fig. 35). The deposits along the Elbe have the highest contents. On the settling beds in the Meldorfer Bay and the Eider mouth these contents are much lower (admixture of old marine material low in organic matter content). The sediments at the Hindenburgdamm show a considerable rise. Moreover, it appears from hydrographic investigations that the fresh water of the Elbe first moves in a north-westerly direction, but further to the north it branches off towards the southern point of the island of Sylt in a north easterly direction (fig. 33). The important influence of the river Elbe on the sedimentation south of the Hindenburgdamm is explained from this water movement.

The sedimentation along the continental coast is not affected by the mud of the river Thames. This appears from the low Mn contents of the Thames deposits, collected along the coast of Essex, in comparison with sediments of different origins (fig. 37 and table 20).

From the distribution of the Thames water over the North Sea, which is known from turbidity and salt measurements, it may be concluded that a transport of this mud to the continent is unlikely (fig. 36). The Thames water is separated by the ocean water, penetrating via the Straits of Dover, from the water along the coast of the continent.

ZUSAMMENFASSUNG

MANGANZUSTAND VON NIEDERLÄNDISCHEN UND DEUTSCHEN HOLOZÄNEN SEDIMENTEN IM ZUSAMMENHANG MIT SCHLICKTRANSPORT UND BODENGENESE

EINFÜHRUNG. ZWECK DER UNTERSUCHUNG

Der Zweck der Untersuchung war in erster Linie die Beschreibung des Zustandes der Bodenfruchtbarkeit infolge Mn in verschiedenen niederländischen und deutschen holozänen Ablagerungen. Diese Untersuchung war wichtig um die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen eine gute Mn-Versorgung der Gewächse gewährleistet ist. Die Untersuchung wurde vorwiegend auf den mineralischen Mn-Haushalt des Bodens beschränkt.

Darüber hinaus war es wünschenswert, die im ersten Teil festgestellten territorialen Unterschiede bezüglich des Mn-Zustandes der Ablagerungen zu erklären. Hierzu musste das Problem der Herkunft der Ablagerungen und der Bodengenese vor und nach der Bedeichung untersucht werden. Neben einer besseren Einsicht in den Mn-Zustand von Kulturböden wurden Erkenntnisse über Herkunft und Transport verschiedener Zustand Schlickarten von der Wester Schelde bis zur dänischen Grenze gewonnen.

I. ABSCHNITT

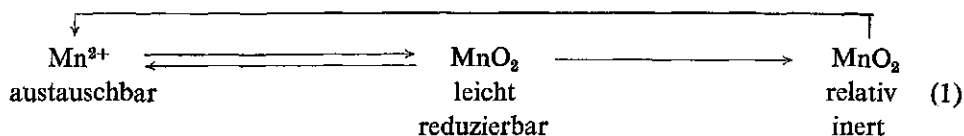
VORKOMMEN UND EIGENSCHAFTEN VON MANGAN IM BODEN UND VON DEN UNTERSUCHTEN ABLAGERUNGEN

I.1 MANGANVERBINDUNGEN DES BODENS UND DEREN VERFÜGBARKEIT FÜR DIE GEWÄCHSE

Die Mn-Verbindungen des Bodens können unterschieden werden in austauschbares Mn, höhere Mn-Oxyde, schwer lösliche Mn-Salze und organische Mn-Verbindungen. Das austauschbare Mn ist als Mn^{2+} -Ion an die Bodenkolloide gebunden und stellt die beweglichste Form dar. Die höheren Oxyde bilden eine Reihe von Verbindungen verschiedenartiger Reaktivität, die durch ihre Oxydationskraft in Beziehung zu verschiedenen Reduktionsmitteln unterschieden werden können. Von der organischen Substanz des Bodens können Mn^{2+} -Ione in komplexer Form oder als Chelat gebunden werden.

Bei den Umwandlungen der verschiedenen Mn-Formen im Boden kann zwischen chemischen und mikrobiologischen Prozessen unterschieden werden.

Die wichtigsten anorganischen chemischen Reaktionen werden in nachstehendem Schema wiedergegeben:



Die Lage des Oxydations-Reduktionsgleichgewichtes zwischen austauschbarem und leicht reduzierbarem Mn wird von dem pH und der Sauerstoffspannung innerhalb der Sedimente bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration an Mn^{2+} -Ionen in der Bodenlösung mit dem pH und der Sauerstoffspannung wird bestimmt durch die Gleichung:

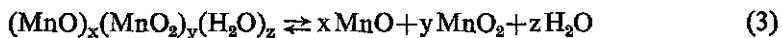
$$\text{pMn}^{2+} - 2\text{pH} = 0,0 - 0,5 \text{ pO}_2 \quad (2)$$

Der Zusammenhang zwischen der durch Gl. (2) gegebenen Konzentration an Mn^{2+} -Ionen in der Bodenlösung und dem Gehalt an austauschbarem Mn in Schema (1) wird vom Adsorptionsgleichgewicht zwischen den in der Bodenlösung gelösten und den am Adsorptionskomplex gebundenen Ionen bestimmt.

Die Oxydation des 2-wertigen Mn, wie diese im Schema (2) wiedergegeben ist, kann ab pH 4,9 nach höherem pH in chemischer Weise stattfinden. Daneben ist mikrobiologische Oxydation im pH-Bereich 4,8 bis 8,9 möglich.

Der im Schema (1) wiedergegebene Übergang von leicht reduzierbaren Oxyden in relativ inerte Oxyde ist ein nur sehr langsam stattfindender Altungsprozess. Unter Aussendeichsumständen kann dagegen ein Teil der inerten Oxyde über austauschbares Mn in leicht reduzierbaren Mn umgesetzt werden. Durch diese Mobilmachung des inerten Mn werden die Oxyde leichter zugänglich.

Neben dem im Schema (2) dargestellten Oxydations-Reduktionsgleichgewicht kann im Boden eine reversibele Hydratation-Dehydratation von Mn-Oxyden festgestellt werden nach:



Für die Gewächse ist die Verfügbarkeit des Mn im Boden davon abhängig, in welchen Formen dieses Element vorhanden ist.

Obwohl das austauschbare Mn als die am leichtesten verfügbare Fraktion betrachtet werden kann, ist die Verwendung dieser Form infolge schneller Schwankungen des Oxydations-Reduktionszustandes im Boden nicht zu empfehlen. Ausserdem ist der Gehalt des Bodens an austauschbarem Mn bei hohem pH und hoher Sauerstoffspannung derart gering, dass hieraus die Mn-Aufnahme durch die Pflanze nur zum Teil erklärt werden kann.

Zahlreiche Autoren fanden dagegen eine recht gute Übereinstimmung zwischen dem Vorkommen an leicht reduzierbarem Mn im Boden und dem Mn-Gehalt in den Gewächsen. Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Mn-Oxyden mit Hilfe der Elektronenmikroskopie zeigten, dass die Reduzierbarkeit und damit die Verfügbarkeit mit wachsender spezifischer Oberfläche der Oxyde zunahm. Eine starke Kristallisation hat dagegen eine geringere Verfügbarkeit zur Folge. Untersuchungen darüber, ob Pflanzenwurzeln reduzierbare Oxyde verwerten können haben gezeigt, dass durch die Wurzeloberfläche Stoffe abgeschieden werden, die das Mn lösen können. Diese Stoffe sind spezifisch für die untersuchten Pflanzensorten. Das gelöste Mn wird den Pflanzen wahrscheinlich in der Form organischer Komplexe zur Verfügung gestellt.

Über die Bedeutung der im Boden enthaltenen organischen Mn-Komplexe für die Gewächse ist nichts mit Sicherheit bekannt.

I.2 DIE ART UND DIE LAGE DER AUSSENDEICHSSSEDIMENTE

Im zweiten Teil dieses Abschnittes werden im Hinblick auf das Studium des Schlicktransportes der Ausdruck Schlick und die Ablagerungsmilieus beschrieben.

Unter Schlick wird im allgemeinen das totale im Wasser schwebende Material verstanden. Die bei der granulometrischen Untersuchung unterschiedene Fraktion < 16 Mikron wird mit dem Namen Schlickfraktion oder abschlämmbare Teile bezeichnet; diese Fraktion ist wichtig beim Studium bezüglich Herkunft und Transport von Schlick.

Die Ablagerungsmilieus sind nach Höhenlage und Bewachsung zu unterscheiden. Je nachdem wie weit die Ablagerungen sich über dem mittleren Tide-Niedrigwasser befinden, können Änderungen (Wasserverlust, Oxydation) eintreten, die unter dem Namen Reifung zusammengefasst werden. In einem gewissen Stadium der Reifung tritt – von der Salzkonzentration abhängig – die Vegetation auf.

Zu den unbewachsenen Milieus gehören die Ufer der Flüsse, die Platen und die niedriger gelegenen Teile der Landgewinnungsfelder. Die bewachsenen Stadien zerfallen in die höher gelegenen Teile der Landgewinnungsfelder, das Aussendeichsland entlang den Flüssen, die Röhrichte und Weidenbrüche (Biesbosch) und im marinen Gebiet das marine Vorland, das entsprechend der anthropogenen Beeinflussung aus 'Kwelders' und 'Schorren' besteht.

Die Landgewinnungsfelder bestehen aus einem künstlichen System von Lahnungen und Rinnen, wodurch die Ablagerung von Sinkstoffen (Schlick) gefördert wird. Nachdem die Aufschlickung eine Höhe von 60 cm über N.A.P. (Neuer Amsterdamer Pegel) erreicht hat, fängt die Bewachsung (*Salicornia*) an. Nach 80 cm über N.A.P. tritt das Kwelderstadium ein (*Puccinellia* und *Festuca*). Wie schon erwähnt wurde sind die weniger anthropogen beeinflussten Schorren dem Kwelderstadium gleich zu stellen.

Die Röhrichte (Rohr) und Weidenbrüche (Weide) werden im Biesbosch angetroffen (Fig. 2). Der Biesbosch ist ein Süßwassergezeitendelta, in welchem die Bewachung im Gegensatz zu marinen Verhältnissen schon gleich über der Niedrigwasserlinie anfängt. Die jungen Ablagerungen (Estuarius sedimente) sind daher hier auch durch einen entsprechend hohen organischen Substanzgehalt gekennzeichnet. Die Reifung der Estuarius sedimente, begleitet von einer intensiven Zersetzung der organischen Substanz, kann an der Vegetation der Röhrichte und Weidenbrüche erkannt werden. Diese Möglichkeit war für unsere Untersuchungen sehr wichtig. Die Röhrichte wurden daher entsprechend zunehmender Reifung in die Typen G6 bis G1 und die durchschnittlich höher als die Röhrichte gelegenen Weidenbrüche in die Typen V5 bis V1 unterteilt. Die Typen G1, V1 und V2 befinden sich über dem mittleren Tide-Hochwasser (vgl. Fig. 4).

II. ABSCHNITT

UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die Untersuchung des Mn-Zustandes von Kulturböden in Zusammenhang mit Schlicktransport und Bodengenese wurde an Hand des in der Zusammenfassung von Abschnitt I besprochenen Schemas (1) durchgeführt.

Der Gehalt des Bodens an austauschbarem Mn wurde durch Extraktion mit einer Lösung von NH_4 -Azetat bestimmt, der Gehalt an leicht reduzierbarem Mn (gewöhnlich als reduzierbares Mn bezeichnet) durch Extraktion mit einer Lösung von NH_4 -Azetat, welcher Hydrochinon als Reduktionsmittel hinzugefügt wurde. Der Gehalt an inertem Mn wurde dadurch ermittelt, dass vom totalen Gehalt an Mn das austauschbare und das reduzierbare Mn subtrahiert wurden.

Der Schlick aus Flüssen und anderer Herkunft (Meeres- und Wattenboden) kann während des Transportes durch sauerstoffhaltiges Wasser kein Mn verlieren, weil das Mn als nahezu völlig unlösliches höheres Oxyd auftritt. Nach Ablagerung des Schlicks kann entsprechend dem Redoxpotential des Milieus eine mehr oder weniger starke Reduktion erfolgen und anschliessend können über die austauschbare Form Mn-Verluste eintreten. Das Mass der Reduktion kann hierbei durch Messung des Redoxpotentials festgestellt werden, sowie durch die Lage des Oxydations-Reduktions-Gleichgewichtes zwischen reduzierbarem und austauschbarem Mn.

Die Mn-Untersuchung der entlang der Küste abgelagerten Sedimente einerseits und der Ablagerungen entlang den Flüssen und auf dem Meeresboden andererseits, können dem Studium bezüglich Herkunft und Transport des Schlicks dienen. Die Verhältnisse in den Aussendeichsablagerungen sind Ausgangspunkt für die Erklärung des Mn-Zustandes der hieraus bedeckten Kulturböden.

In Gebieten mit gleicher Herkunft der Sedimente und gleichem Milieu der Ab-

lagerungen besteht ungeachtet des Reifungs- oder Kulturstadiums ein linearer Zusammenhang zwischen den Mn-Gehalten (sowohl totales als reduzierbares Mn) und den Gehalten an Fraktion < 16 Mikron. Für jedes einzelne Gebiet wird die Relation zwischen Mn-Gehalt und Fraktion < 16 Mikron (Gehalt an Fraktion < 16 Mikron gemessen in % der kalziumkarbonatfreien mineralen Bestandteile) bis auf 100% der Fraktion < 16 Mikron extrapoliert. In Fig. 7 ist dieser Sachverhalt für die Emsablagerungen wiedergegeben. Für eine Ablagerung mit einem Bestandteil von 35% an Fraktion < 16 Mikron ergibt sich die Mn-Menge CE (= DF) in der Fraktion < 16 Mikron und die Menge EF in der Sandfraktion. Im allgemeinen wird die Mn-Zusammensetzung durch die Gerade OA' wiedergegeben. Der extrapolierte Mn-Gehalt wird durch O'A' dargestellt. Zum Vergleich sind die Gehalte O'A' der verschiedenen Ablagerungen tabelliert.

Die Koeffizienten der Regressionsgleichung $y_1 = \bar{a}x + \bar{b}$, die die Beziehung zwischen dem Mn-gehalt und der Fraktion < 16 Mikron darstellt, werden in nachfolgender Weise berechnet:

$$\bar{a} = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$\bar{b} = \frac{1}{n} (\sum y - \bar{a} \sum x)$$

Hierin stellt n die Zahl der untersuchten Proben dar; x und y sind die Gehalte an Fraktion < 16 Mikron und die Mn-Gehalte der diesbezüglichen Proben. Der extrapolierte Mn-Gehalt O'A' (y_{100}) wird für $x = 100$ aus der Regressionsgleichung berechnet.

Neben den extrapolierten Mn-Gehalten y_{100} werden die Standardabweichungen $s_{y_{100}}$ tabelliert.

Die Zunahme an Mn-Gehalt des Bodens mit wachsendem Gehalt an Fraktion < 16 Mikron veranlasste bei einer Anzahl von Sedimenten die Untersuchung hinsichtlich der Verteilung des Mn auf die verschiedene granulometrische Subfraktionen. Wie aus Fig. 8a und b ersichtlich ist nehmen von der feinsten Subfraktion ab die Mn-Gehalte pro Gewichtseinheit der Subfraktion langsam zu, sinken aber bei Subfraktionen von 35 bis 50 Mikron stark ab, um dann zunächst konstant zu bleiben. Erst bei Subfraktionen grösserer Abmessungen nehmen die Mn-Gehalte wieder erheblich zu.

Der geschilderte Verlauf der Mn-Gehalte hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass das Mn aus den feinsten Subfraktionen, worin es von Natur konzentriert ist, gelöst wird und anschliessend in der Form grösserer Konkretionen rekristallisiert.

Wenn die Mn-Gehalte pro Gewichtseinheit Subfraktion mit den Mengen dieser Subfraktionen in dem betreffenden Sediment multipliziert werden, so ergibt sich, dass das Mn überwiegend in den Subfraktionen < 35 Mikron konzentriert ist (Fig. 8c und d).

III. ABSCHNITT

MANGANZUSTAND VON KULTURBÖDEN

Die holozänen und diluvialen Böden unterscheiden sich bezüglich des Mn-Mangels sehr. Die holozänen kalziumkarbonathaltigen tonsandigen und Tonböden liegen gewöhnlich im pH-Bereich wo die Defizienzkrankheit auftreten kann. Diluviale Sandböden haben dagegen von Natur ein niedriges pH. Mn-Mangel tritt in diesem Zusammenhang nur gelegentlich durch Überkalkung auf.

Die holozänen Ablagerungen werden hier unterteilt in Seemarschböden, Estuariumböden und Ablagerungen der IJsselmeerkögen. Der Mn-Zustand dieser Böden wird durch den Gehalt an totalem und reduzierbarem Mn charakterisiert, wobei zugleich Menge oder Art der organischen Substanz betrachtet werden können. Die Gehalte an austauschbarem Mn gaben keinen klaren Hinweis auf vorhandenen Mn-Mangel.

Falls bei organischen Substanzgehalten $< 2\frac{1}{2}\%$ die Gehalte an reduzierbarem Mn < 60 T.p.M. (Teile pro Million) sind, reicht die Mn-Versorgung in den Seemarschböden für Getreide und Rüben nicht aus. Bei höheren Humusgehalten zeigt sich noch ein Mangel an Mn bis 100 T.p.M. reduzierbares Mn, indem sogar für grössere Werte auch Mangelercheinungen nicht ausgeschlossen sind (Fig. 11). Der Mn-Mangel tritt für leichte Böden selbstverständlich am häufigsten auf, da pro Gebiet die Gehalte an reduzierbarem Mn mit den Gehalten an der Fraktion < 16 Mikron zunehmen.

Der Mn-Zustand der Seemarschböden ist für die Wattenküste und das Emsestuarium in Tab. 1 dargestellt. Die Mn-Gehalte der Kulturböden in Schleswig-Holstein, entlang der Ems und zum Teil auch im Dollartgebiet sind erheblich höher als die der Kögen entsprechenden Alters in Friesland und Nord-Groningen. Die Mn-Gehalte einiger Kögen vergleichbaren Alters in Seeland zeigen grosse Unterschiede (Tab. 2).

Die Mn-Gehalte der Estuariumböden (Biesbosch) sind sowohl in den jungen Kögen als in den älteren Ablagerungen hoch (Tab. 4). Trotz hoher Mn-Gehalte tritt hier jedoch häufig Mn-Mangel auf. Die Unterscheidung von kranken und gesunden

Böden ist mit Hilfe von $\frac{C}{N}$ -Verhältnissen der organischen Substanz des Bodens möglich; Mn-Mangel tritt auf bei einem $\frac{C}{N}$ -Verhältnis > 11 . Das $\frac{C}{N}$ -Verhältnis wird um so kleiner je stärker die organische Substanz zersetzt ist, sodass Krankheiten auf diesen Böden 50 bis 100 Jahre nach der Bedeichung nicht mehr auftreten.

Die Mn-Gehalte der IJsselmeerkögen sind sehr unterschiedlich (Tab. 5). Bezüglich des Mn-Zustandes und der Verfügbarkeit des reduzierbaren Mn stimmen die Wieringermeerablagerungen mit den Seemarschböden entlang der niederländischen Wattenküste überein. Die Mn-gehalte der andern Kögen sind erheblich höher. Im Noord-oostpolder war es nicht möglich hinsichtlich des Mn kranke und gesunde Böden zu unterscheiden. Im Gegensatz zu den Seemarschböden tritt Mn-Mangel hier noch

bei Gehalten an reduzierbarem Mn > 70 T.p.M. und organischen Substanzgehalten < 2½% auf (Fig. 13). Die $\frac{C}{N}$ -Verhältnisse können hier nicht zur Unterscheidung bezüglich des Auftretens von Mangelercheinungen benutzt werden. Die organische Substanz ist trotz hoher $\frac{C}{N}$ -Verhältnisse sehr resistent gegen Zersetzung.

Der bei den Seemarschböden teilweise festgestellte quantitative Einfluss der organischen Substanz auf die Verfügbarkeit des reduzierbaren Mn, sowie der bei den Estuariumböden festgestellte qualitative Einfluss und die noch nicht geklärte Bedeutung der organischen Substanz in den Noordoostpolderablagerungen lassen nähere Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen mineralen und organischen Mn-Verbindungen als erwünscht erscheinen.

Kranke und gesunde diluviale Sandböden zeigen in den Niederlanden keine Unterschiede in den Gehalten an reduzierbarem Mn. Das Auftreten des Mn-Mangels wird hier ausschliesslich vom pH des Bodens bestimmt; unter einem pH von 6,0 tritt der Mangel nicht auf, über einem pH von 6,8 sind sämtliche Böden krank (Fig. 14). Der grösste Teil der diluvialen Böden enthält weniger als 60 T.p.M. reduzierbares Mn.

IV. ABSCHNITT

URSACHEN FÜR DIE UNTERSCHIEDLICHEN MANGANZUSTÄNDE HOLOZÄNER BODENARTEN

Der Mn-Zustand von Kulturböden wird einmal durch die Herkunft der Ablagerungen bestimmt und zum anderen durch die Einflüsse die die Sedimente nach der Ablagerung aussendeichs und binnendeichs erfahren.

In dem von uns untersuchten Küstengebiet sind als Herkunftsquellen des Schlicks: die Strasse von Calais, die Flüsse Themse, Schelde, Maas, Rhein und Elbe, sowie an einigen Stellen der Meeresboden in Betracht gezogen worden. Die Verteilung der Schlickarten mit stark unterschiedlichen Mn-Gehalten wird in erheblichem Masse von dem in die Strasse von Calais hereindringenden Ozeanwasser, dem entlang der niederländischen Küste nordwärts strömenden Maas- und Rheinwasser und dem in der Deutschen Bucht nordwärts gerichtete Strom entlang der Küste von Schleswig-Holstein bestimmt (Fig. 15).

Nach erfolgter Ablagerung des Schlicks auf den Aussendeichsmilieus ist für die Umsetzung von höheren Mn-Oxyden in austauschbares Mn das Mass der Reduktion bestimmend. Die nunmehr eintretenden Verluste an Mn der austauschbaren Form sind vom Gehalt des umgebenden Wassers an Salzen abhängig.

Die Änderung des Mn-Zustandes nach der Ablagerung auf einem Milieu mit niedrigem Redoxpotential und hohem Salzgehalt wurde im Landgewinnungsgebiet

des Noorderleegs in Friesland geprüft (Salzwassergezeitengebiet). Nach der Sedimentation sinkt das Redoxpotential von hohen auf niedrige Werte ab, wobei der Ablagerung ein grosser Teil des Mn entzogen wird (Fig. 16). Der Einfluss des Salzgehaltes von Wasser auf das Mass und die Geschwindigkeit des Austausches von Mn^{2+} -Ionen gegen Ione des Wassers wurde an reduzierten Ablagerungen in Milieus von verschiedenem Salzgehalt (Tab. 7) untersucht. Unter Süsswasserverhältnissen sinkt der Mn-Gehalt nur sehr langsam. Im Gegensatz zu Mn werden die Gehalte an austauschbarem Fe durch Erniedrigung des Redoxpotentials nicht erhöht (Tab. 8).

Die Reifung von völlig reduziertem Sediment bis zu aeriertem Boden wurde während der Trockenlegung des Oostelijk Flevoland beobachtet. Die Gehalte an totalem Mn blieben während des ganzen Reifungsprozesses des Bodens konstant (Tab. 9). Zersetzung der organischen Substanz trat in diesem Gebiet während der Reifung des Bodens nicht auf.

Bei der Ablagerung von Schlick auf ein Milieu mit hohem Redoxpotential, wie z.B. auf den gut gereiften Röhrichten und Weidenbrüchen im Biesbosch, treten keine Mn-Verluste ein (Tab. 10). Die hohen Mn-Gehalte der Estuariumböden sind eine Folge der Bedeckung dieser Böden im Weidenbruchstadium. Während der Reifung der Ablagerungen auf Röhrichten und Weidenbrüchen werden die inerten Mn-Oxyde teilweise durch leicht zersetzbare organische Substanzen mobilisiert. Diese Mobilisation erklärt die Anwesenheit von Hydratationskomplexen in Mn-Oxyden auf Weidenbrüchen und jungen Estuariumböden (Fig. 18).

Die normalen Sedimentationsprozesse bei den Landgewinnungen können durch grosse Fluthöhen, im Estuariumgebiet durch schnelle Wassersteigungen und hohe Wasserstände der Flüsse, gestört werden. Auf den Landgewinnungsfeldern der friesischen Küste werden Ablagerungen verschiedenen Reduktionsgrades (mehr oder weniger oxydierte obere Schichten und reduzierte tiefere Schichten) und daher von unterschiedlichen Mn-Gehalten wieder in Suspension gebracht und in den Sommerkögen abgelagert (Fig. 19 und 20a). Bei schnellen Wassersteigungen und hohen Wasserständen der Flüsse überwiegt eine bestimmte Art des mitgeführten Schlicks, die wir als Erosionsschlick bezeichnen. Dieser Erosionsschlick, der sich vom ursprünglichen Schlick der Flüsse durch einen niedrigen Mn-Gehalt unterscheidet, sedimentiert bei normalen Wasserständen entlang den Ufern von Maas und Waal sowie entlang den Rinnen im Westen und in der Mitte vom Biesbosch. Bei hohen Wasserständen breitet sich die Sedimentation von Erosionsschlick zum Aussendeichsland entlang den Flüssen und zum Ost-Biesbosch aus. Auf den Weidenbrüchen kommt der Erosionsschlick fast nicht zur Ablagerung (Fig. 20b und Tab. 11).

Der Mn-Zustand der Ablagerungen kann weiterhin durch Diatomeen beeinflusst werden. Bei Anwesenheit dieser Organismen in der obersten dünnen Schicht der Ablagerungen sind die Mn-Gehalte höher als bei Abwesenheit von Diatomeen (Fig. 21). Mit Hilfe von Perkulationsversuchen konnte gezeigt werden, dass Diatomeen das dem Sediment eigne Mn reduzieren und die Oxydation des dem Sediment

hinzugefügten Mn verhindern (Fig. 23). Die höheren Mn-Gehalte in der Diatomeenenthaltenden Schicht der Ablagerung sowie der mobilisierende Einfluss dieser Organismen auf Mn-Verbindungen lassen vermuten, dass die Diatomeen bei ihren nach oben gerichteten Bewegungen während des Sedimentationsprozesses den Ablagerungen Mn entziehen und die obere Schicht mit einem Teil des mobilisierten Mn anreichern. Diese Vermutung konnte durch Versuche in Behältern bei entsprechender Sedimentation mit und ohne Diatomeen bestätigt werden.

Nach Bedeichung der Ablagerungen sind die Mn-Verluste stark von der Zersetzbarkeit der organischen Substanz abhängig. Dies zeigt sich deutlich bei vergleichender Betrachtung von Weidenbrüchen und 'Kwelders' (marines Vorland) mit den bedeichten Kögen (Fig. 24). Der schnelle Rückgang der organischen Substanzgehalten der Weidenbruchbedeichungen ist mit einem ziemlich schnellen Rückgang der Mn-Gehalte verbunden. Durch die viel geringere Zersetzung der organischen Substanz im marinen Vorland treten keine bedeutenden Mn-Verluste auf. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Resistenz gegenüber der Zersetzung organischer Substanz anlässlich der Trockenlegung der IJsselmeerkögen hingewiesen, wobei die Mn-Gehalte nach der Kultivierung erhalten blieben.

V. ABSCHNITT

HERKUNFT UND TRANSPORT VON SCHLICK

Der Transport des Schlicks der Flüsse sowie auch vom Meeres- und Wattenboden zu den Aussendeichsgebieten wurde mit Hilfe von Mn als Begleitelement verfolgt. Neben dem Mn-Gehalt des ursprünglichen Schlicks mussten dabei die im IV. Abschnitt behandelten Faktoren, die den Mn-Zustand der Ablagerungen mit beeinflussen, ebenfalls berücksichtigt werden. Die Untersuchung führte zur Unterteilung in fünf Sonderfälle, die sich dadurch unterscheiden, dass jeweils nur die Zufuhr von ein oder zwei Schlickarten in ein begrenztes Gebiet betrachtet wird. Die Erklärung des Mn-Zustandes bereits bedeichter Ablagerungen dieser Gebiete ist der Zweck der folgenden Untersuchungen.

Maas und Rhein unterscheiden sich nicht in den Mn-Gehalten des von diesen Flüssen transportierten Schlicks. Dies ergibt sich aus den gleichen Mn-Zusammensetzungen in den Weidenbrüchen der verschiedenen Teile des Brabantse Biesbosch. Die Schlickzufuhr von Maas und Rhein in diese Gebiete unterscheidet sich jedoch bezüglich der Gehalte an CaCO_3 (Rhein > Maas). Die Charakterisierung des Mn-Zustandes von Maas- und Rheinschlick geschieht mittels der Mn-Gehalte in den Weidenbrüchen und des im Ost-Biesbosch frisch abgelagerten Schlicks (kein Erosionsschlick).

Der Teil des ursprünglichen Schlicks von Maas und Rhein (Waal), der nicht im Biesbosch zur Ablagerung gelangt, konnte nun in Richtung von Haringvliet, Brielse Gat und dem Aussenhafen von IJmuiden bis zur friesischen Wattenküste verfolgt werden (Fig. 27 und 28). Tab. 13 verdeutlicht, dass die Mn-Gehalte des an diesen Stellen untersuchten Schlicks übereinstimmen, was den Rückschluss zulässt, dass ein direkter Schlicktransport von unseren grossen Flüssen zur niederländischen Wattenküste führt. Gleich südlich vom Haringvliet (Grevelingen) wird die Mn-Zusammensetzung durch Schlickzufuhr aus dem Süden beeinflusst.

Der in das westliche Wattenmeer hineindringende und entlang der friesischen Küste sedimentierende Schlick wird zum Teil erodiert und in östliche Richtung über das Watt bewegt. Hiermit hängen die niedrigeren Mn-Gehalte der teilweise bedeckten Böden entlang der groninger Küste im Vergleich zu den sonst übereinstimmenden Verhältnissen in Friesland zusammen (Fig. 28 und Tab. 15). Diese west-östliche Bewegung breitet sich nicht bis zum Landgewinnungsgebiet in der Leybucht aus.

Die Mn-Gehalte der IJsselmeerablagerungen sind im Noordoostpolder und Oostelijk Flevoland erheblich höher als die der Kögen vergleichbaren Alters entlang der niederländischen Wattenküste. Hingegen sind die Mn-Gehalte der Wieringermeerablagerungen mit denen der Seemarschböden entlang der Wattenküste vergleichbar (Fig. 29 und Tab. 16).

Die überwiegend aus altem Seeton (abgelagert von 4500 bis 3500 Jahre vor Christo) bestehende obere Schicht des Wieringermeers macht es nicht möglich die Herkunft dieses Materials festzustellen. Die obere Schicht des Noordoostpolders wurde im 19. und 20. Jahrhundert abgelagert, die von Oostelijk Flevoland seit dem 16. Jahrhundert. Die relativ hohen Mn-Gehalte dieser während der salzigen Phase der Zuiderzee abgelagerten Schichten stehen in Zusammenhang mit einer Zufuhr von süsssem Wasser aus der IJssel und der Overijsselse Vecht. Hierdurch unterging der via das Watt und den Hals von der Zuiderzee mit den Gezeiten zugeführte Maas- und Rheinschlick einen stark verzögerten Austauschprozess. Die Mn-Gehalte der Kulturböden widerspiegeln daher hier auch die ehemaligen Salzgehalte.

Die Mn-Gehalte des im Oostelijk Flevoland abgelagerten IJsselmeerschlicks (eine nach der Abschlüssung der Zuiderzee entstandene schlappe Ablagerung) sind von derselben Grösseordnung wie das marine Sediment in diesem Gebiet. Diese Tatsache lässt die Auffassung zu, dass dieser Schlick durch die Aufwühlung mariner Schichten entstanden ist.

Der Scheldescklick und eine Zufuhr von Schlick aus der Nordsee aus südlicher Richtung geben Anlass zu den Ablagerungen in Seeland, wie sie entlang der Wester- und Ooster Schelde angetroffen und untersucht wurden (Fig. 30 und Tab. 17).

Der Scheldescklick hat von den beiden Schlickarten den höchsten Mn-Gehalt. Die Ablagerungen dieses Schlicks sind hauptsächlich auf den Osten der Wester Schelde beschränkt, westwärts verringert sich der Scheldeinfluss allmählich. Der beschränkte

Einfluss der Schelde kommt durch einen Vergleich der Mn-Gehalte der Wester- und Ooster Schelde gut zum Ausdruck. (Zuid Sloe > Noord Sloe, Kreekrakpolder > Hogerwaardpolder).

Die Herkunft des aus der Nordsee zu den seeländischen Strömen geführten Schlicks steht noch nicht ganz fest. Der Schlick kann sowohl von dem durch die Strasse von Calais hineindringenden Ozeanwasser als auch von den Tonschichten im Mündungsgebiet der Wester Schelde (Vlaamse Banken und Wielingen) stammen. Die Mn-Gehalte der Ablagerungen in der Mündung der Wester Schelde stimmen weitgehend überein mit den vom Meer aus der Wester- und Ooster Schelde zugeführten Sedimenten. Die noch ziemlich hohen Mn-Gehalte bei hohen Salzkonzentrationen des Wassers lassen erkennen, dass die diesbezüglichen Sedimente vor noch nicht langer Zeit abgesetzt worden sind. Es ist denn auch möglich dass das Material auf den Vlaamse Banken und den Wielingen eine Zwischenphase beim Schlicktransport von der Strasse von Calais bis nach Seeland ist.

Die Ems führt Schlick ab, dessen Mn-Gehalte erheblich höher sind als die der von Maas und Rhein stammenden Sedimente.

Die hohen Mn-Gehalte des Emsschlicks wirken sich aus auf den Mn-Zustand der Schlicke, des marinen Vorlandes (kwelders) und der Kögen entlang der Ems von Leerort nach Ditzum und anschliessend entlang dem Dollart von der Emsmündung (Pogum) über Nieuw-Statenzijl bis zum Punt van Reide (Fig. 31 und Tab. 18). Die Mn-Gehalte sind im Ems-Dollartgebiet mit Ausnahme des Joh. Kerkhovenspolders immer höher als die der vergleichbaren Stadien in Friesland und Nord-Groningen. Die Bedeutung der Ems für die Sedimentation im Dollart kommt hierdurch deutlich zum Ausdruck.

Die Mn-Gehalte des Leybuchtpolders und des hierzu gehörenden marinen Vorlandes (kwelder) stimmen mit den vergleichbaren Stadien entlang der friesischen Wattenküste überein, was auf eine vergleichbare Schlickzufuhr hinweist. Wahrscheinlich findet diese aus der Nordsee in Richtung der Oster Ems statt.

Der Schlick der Elbe, vermischt mit grösseren oder kleineren Mengen erodierten Materials aus dem Wattenboden vor Dithmarschen und Nord Friesland, sedimentiert auf den Landgewinnungen an der Westküste Schleswig-Holsteins.

Der Elbeschlick enthält mehr Mn als von uns an irgendwelcher Stelle gefunden wurde. Die alten Tonschichten des Wattenbodens, abgesetzt während des Altalluviums, sind hingegen sehr Mn-arm (Altalluvium Nordstranddamm). Die Mn-Gehalte des Schlicks auf den Landgewinnungen sind von den jeweiligen Mischungsverhältnissen abhängig (Fig. 32 und Tab. 19).

Bereits an der Elbemündung ist zu beobachten, dass sich anscheinend ein Teil des Mn-reichen Schlicks der Elbe vor der Küste von Dithmarschen mit Mn-armem altalluvialen Sediment vermischt. Der Anteil des Elbeschlicks, in nördliche Richtung

geführt mit der Meeresströmung in der Deutschen Bucht, wird in der Sedimentation in Richtung der Meldorferbucht bis zur Eidermündung immer kleiner. Der Küste von Nord Friesland entlang nimmt der Einfluss der Elbe entsprechend den hohen Mn-Gehalten des Schlicks am Hindenburgdamm in nördliche Richtung wieder zu.

Der Mn-Zustand der jungen Kögen entlang der Westküste von Schleswig-Holstein stellt eine deutliche Widerspiegelung der Mn-Gehalte der Aussendeichsablagerungen dar.

Die obengenannte Auffassung über die Herkunft der Ablagerungen der Küste von Schleswig-Holstein entlang wird in erster Stelle unterstützt durch die Betrachtung der organischen Substanzgehalte der Aussendeichssedimente (Fig. 35). Die höchsten Gehalte haben die Ablagerungen entlang der Elbe. Auf den Landgewinnungen in der Meldorferbucht und der Eidermündung sind diese Gehalte viel geringer (Beimischung von altmarinem Material mit wenig organischer Substanz). Die Sedimente am Hindenburgdamm zeigen wieder eine erhebliche Steigerung. Weiterhin ergibt sich aus hydrographischen Untersuchungen, dass sich das süsse Wasser der Elbe zuerst in nordwestliche Richtung bewegt, jedoch weiter nordwärts eine auf die südliche Spitze der Insel Sylt gerichtete nordöstliche Verzweigung hat (Fig. 33). Hierdurch wird der wichtige Einfluss der Elbe auf die Sedimentation südlich des Hindenburgdamms erklärt.

Der Schlick der Themse hat keine Bedeutung für die Sedimentation der kontinentalen Küste entlang. Das ergibt sich aus den niedrigen Mn-Gehalten der entlang der Küste von Essex gesammelten Themseablagerungen im Vergleich mit Sedimenten anderer Herkunft (Fig. 37 und Tab. 20).

Auch haben Trübungs- und Salzmessungen, die Verbreitung des Themsewassers über die Nordsee betreffend, einen Transport dieses Schlicks zum Festland nicht wahrscheinlich gemacht (Fig. 36). Das Themsewasser bleibt, wegen des durch die Strasse von Calais eindringenden Ozeanwassers, von dem Wasser der Küste des Kontinents entlang deutlich geschieden.

LITERATUUR

- ATTERBERG, A. 1912 Die mechanische Bodenanalyse und die Klassifikation der Mineralböden Schwedens. *Int. Mitt. für Bodenk.* 2, 312-342.
- BECKWITH, R. S. 1955 Metal complexis in soils. *Austral. J. Agric. Res.* 6, 685-698.
- BEEFTINK, W. G. 1958 De betekenins van de natuurterreinen in het Deltagebied voor de botanie. *Natura* 55, 102-106.
- 1959 Some notes on Skallingens salt marsh vegetation and its habitat. *Acta Botanica Neerlandica* 8, 449-472.
- BETH, H. J. E. 1948 Inleiding tot de differentiaal- en integraalrekening; 4e dr. Groningen.
- BEYERINCK, M. W. 1913 Oxydation des Mangankarbonates durch Bakterien und Schimmelpilze. *Folia Microbiol.* 2, 123-135.
- BOKEN, E. 1952 On the effect of storage and temperature on the exchangeable manganese in soil samples. *Plant and Soil* 4, 154-163.
- 1955 On the effect of ferrous sulphate on the available manganese in the soil and the uptake of manganese by the plant. *Plant and Soil*, 6, 97-112.
- 1956a On the effect of ferrous sulphate on the available manganese in the soil and the uptake of manganese by the plant II. *Plant and Soil* 7, 237-252.
- 1956b The effect of ferrous sulphate on the yield and manganese uptake of oats on sandy soil fertilized with pyrolusite. *Plant and Soil* 8, 160-169.
- 1958 Investigations on the determination of the available manganese content of soils. *Plant and Soil* 9, 269-285.
- BOLT, G. H. 1960 Cations in relation to clay surfaces. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., Madison 2, 321-352.
- BROADBENT, F. E., and J. B. OTT 1957 Factors affecting retention of various cations. *Soil Sci.* 83, 419-427.
- BROCKMANN, C. 1935 Diatomeen und Schlick im Jade-Gebiet. *Abhandl. Senckenb. Naturf. Ges.* 430, 1-64.
- BROMFIELD, S. M. 1957 The solution of manganese oxide by iron sources used in nutrient solutions. *Plant and Soil* 8, 339-394.
- 1958a The properties of a biologically formed manganese oxide, its availability to oats and its solution by root washings. *Plant and Soil* 9, 325-337.
- 1958b The solution of γ - MnO_2 by substances released from soil and from the roots of oats and vetch in relation to manganese availability. *Plant and Soil* 10, 147-160.
- BRUIN, P. 1937 Enige ervaringen bij de bepaling van het gehalte van grond aan koolzure kalk volgens de methode Scheibler. *Chem. Weekbl.* 34, 755-759.
- COPPENET, M., et J. CALVEZ 1952a 'Manganèse actif' du sol et teneur en manganèse des végétaux. *C. R. de l'Acad. des Sci.* 234, 879-881.
- 1952b Dosage du manganèse actif dans les terres de Bretagne. *Ann. Agron.* 3, 351-358.
- CROMMELIN, R. D. 1943a De herkomst van het Waddenslib met korrelgrootte boven 10 micron. *Verh. Geol. Mijnb. Gen. Ned. en Kolon., Geol. Ser.* 13, 299-333.

- CROMMELIN, R. D. 1943b Rapport over een mineralogisch onderzoek van een serie grondmonsters van de Noord-oostpolder. Kampen, Directie van de Wieringermeer, intern rapp.
- 1949 Een onderzoek naar de aard en de herkomst van het slib in de Wester Schelde en enige aanverwante gebieden. 's-Gravenhage, Rapp. Rijkswaterstaat, Directie Benedenrivieren.
- 1960 A contribution to the sedimentary petrology of the Dollart as compared with adjoining areas. *Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen., Geol. Ser. 19*, 135-146.
- DIETRICH, G. 1953 Verteilung, Ausbreitung und Vermischung der Wasserkörper in der südwestlichen Nordsee auf Grund der Ergebnisse der 'Gauss'-Fahrt im Februar/März 1952. *Ber. Deutsch. Wiss. Komm. Meeresforsch. 13*, 104-129.
- DION, H. G., and P. J. G. MANN 1946 Three-valent manganese in soils. *J. of Agric. Sci. 36*, 239-245.
- DION, H. G., and S. G. HEINTZE 1947 The easily reducible manganese of soils. *J. of Agric. Sci. 37*, 17-22.
- DITTMER, E. 1952 Die nacheiszeitliche Entwicklung der Schleswig-Holsteinischen Westküste. *Meyniana 1*, 138-168.
- DORRESTEIN, R. 1960 On the distribution of salinity and of some other properties of the water in the Ems-estuary. *Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen., Geol. Ser. 19*, 43-74.
- ERIKSSON, E. 1952 Physico-chemical behaviour of nutrients in soils. *J. of Soil Sci. 3*, 238-250.
- FAVEJEE, J. C. L. 1951 The origin of the 'Wadden' mud. *Meded. Landbouwhogeschool Wageningen. 51*, 113-141.
- 1960 On the origin of the mud in the Ems-estuary. *Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen., Geol. Ser. 19*, 147-152.
- FEITKNECHT, W., und W. Marti 1945a Über die Oxydation von Mn(II)-hydroxyd mit molekularem Sauerstoff. *Helv. Chim. Acta 28*, 129-148.
- und — 1945b Über Manganite und künstlichen Braunerstein. *Helv. Chim. Acta 28*, 149-156.
- FINCK, A. 1956a Die Bindungsformen des Mangans im Boden. *Z. für Pflanzen-ernähr. 73*, 59-73.
- 1956b Aktives und verfügbares Mangan in Podsolon und Brauner- den. *Landw. Forsch. 9*, 147-154.
- FLAIG, W., K. SCHARER und G. K. JUDEL 1955 Zur Methodik der Bestimmung des Redoxpotentials im Boden. *Z. für Pflanzen-ernähr. 68*, 97-122.
- FUJIMOTO, C. K., and G. D. SHERMAN 1945 The effect of drying, heating and wetting on the level of ex- changeable manganese in Hawaiian soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am. 10*, 107-112.
- and — 1948 Behaviour of manganese in the soil and the manganese cycle. *Soil Sci. 66*, 131-145.
- GERRETSEN, F. C. 1936 Een onderzoek naar de oorzaken der veenkoloniale haver- ziekte. *Versl. Landbk. Onderz. 42. 1*, 67 blz.
- 1937 Manganese deficiency of oats and its relation to soil bacteria. *Ann. of Bot. 1*, 207-230.
- GLOPPER, R. J. DE 1960 Landaanwinning in Noord-Nederland. *Land en Water 4*, 72-78.
- GROOT, A. J. DE 1956 Grondonderzoek over de beschikbaarheid van mangaan. Het chemisch bodemvruchtbaarheids-onderzoek, blz. 117-126. 's-Gravenhage.
- 1957 Mangaangebrek in Nederland. *Landbk. T. 69*, 564-573.
- GROOT, A. J. DE, and A. FINCK 1963 Availability of manganese in marsh soil of the Netherlands and of Schleswig-Holstein (ter perse)

- HARVEY, H. W. 1939 Substances controlling the growth of diatoms. *Marine Biol. Ass. United Kingdom* 23, 499-520.
- HEINTZE, S. G. 1956 The effects of various soil treatments on the occurrence of marsh spot in peas and on manganese uptake and yield of oats and timothy. *Plant and Soil* 7, 218-236.
- 1957 Studies on soil manganese. *J. of Soil Sci.* 8, 287-300.
- HEINTZE, S. G., and P. J. G. MANN 1949 Studies on soil manganese. *J. of Agric. Sci.* 39, 80-95.
- and — 1951 A study of various fractions of the manganese of neutral and alkaline organic soils. *J. of Soil Sci.* 2, 234-242.
- HEMSTOCK, G. A., and P. F. LOW 1953 Mechanisms responsible for retention of manganese in the colloidal fraction of soil. *Soil Sci.* 76, 331-343.
- HOOGHOUDT, S. B. 1945 Een gecombineerde zeef- en pipetmethode voor de bepaling van de granulaire samenstelling van gronden. *Versl. Landbk. Onderz.* 50, 671-993.
- JOB, P. 1928 Formation and stability of inorganic complexes in solution. *Ann. Chim.* 9, 113-203.
- 1936 Concerning hydrochloric acid and hydrobromic acid solutions of salts of cobalt, copper and bivalent nickel. *Ann. Chim.* 6, 97-144.
- JONES, L. H. P., and G. W. LEEPER 1950 The availability of various manganese oxides to plants. *Sci.* 111, 463-464.
- and — 1951a The availability of various manganese oxides to plants. *Plant and Soil* 3, 141-153.
- and — 1951b Available manganese oxides in neutral and alkaline soils. *Plant and Soil* 3, 154-159.
- JOSEPH, J. 1953 Die Trübungsverhältnisse in der südwestlichen Nordsee während der 'Gauss'-Fahrt im Februar/März 1952. *Ber. Deutsch. Wiss. Komm. Meeresforsch.* 13, 93-103.
- KALLE, K. 1937 Nährstoffuntersuchungen als hydrographisches Hilfsmittel zur Untersuchung von Wasserkörpern. *Ann. der Hydrographie und maritimen Meteorologie* 65, 1-18.
- 1945 Der Stoffhaushalt des Meeres. Leipzig.
- 1953 Der Einfluss des englischen Küstenwassers auf den Chemismus der Wasserkörper in der südlichen Nordsee. *Ber. Deutsch. Wiss. Komm. Meeresforsch.* 13, 130-135.
- 1956 Chemisch-hydrographische Untersuchungen in der inneren Deutschen Bucht. *Deutsch. Hydrographische Z.* 9, 55-65.
- KAMPS, L. F. 1956 Slibhuishouding en landaanwinning in het oostelijk waddengebied. Baflo, Rapp. Rijkswaterstaat, Landaanwinningswerken in Friesland en Groningen.
- KNIPHORST, L. C. E. 1946 Gecombineerde bepaling van het gehalte aan ijzer en mangaan in voedingsmiddelen met behulp van sulfosalicylzuur en formaldoxime. *Chem. Weekbl.* 42, 311-316, 328-334.
- KRISHNAMOORTHY, C., and R. OVERSTREET 1949 Theory of ion-exchange relationships. *Soil. Sci.* 68, 307-315.
- and — 1950 An experimental evaluation of ion exchange relationships. *Soil Sci.* 69, 41-53.
- KURMIES, B. 1949 Humusbestimmung nach dem Bichromatverfahren ohne Kaliumjodid. *Z. für Pflanzenernähr.* 44, 121-125.
- 1953 Kolorimetrische Manganbestimmung in Pflanzensubstanzen. *Die Phosphorsäure* 13, 315-320.
- LATIMER, W. M. 1952 The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. New York.

- LAURO, M. F. 1931 Use of selenium as catalyst in determination of nitrogen by Kjeldahl method. *J. Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed.* 3, 401-402.
- LEEPER, G. W. 1935 Manganese deficiency of cereals: Plot experiments and a new hypothesis. *Proc. Roy. Soc. Victoria (N.S.)* 47, 225-261.
- 1947 The forms and reactions of manganese in the soil. *Soil Sci.* 63, 79-94.
- LEEPER G. W., and 1940 The oxidation of manganous compounds by microorganisms
R. J. SWABY in the soil. *Soil Sci.* 49, 163-169.
- MANDAL, L. N. 1961 Transformation of iron and manganese in water-logged rice
soils. *Soil Sci.* 91, 121-126.
- MARTELL, A. E., and 1953 Chemistry of the metal chelate compounds. New York.
M. CALVIN
- MEBIUS, L. J., A. DEKKER, en 1957 De methode 'Kurmies', een snelle en betrouwbare titratie-
J. TEN HAVE methode voor de bepaling van het humusgehalte van de
grond. *Chem. Weekbl.* 53, 291-295.
- MOLEN, W. H. VAN DER 1951 Het zout in de bodem van de Noordoostpolder. Kampen,
Directie van de Wieringermeer, intern rapp.
- MIOLATI, A. 1913 Mangan. In: ABEGG, R., und FR. AUERBACH Handbuch der
anorganischen Chemie. Leipzig, Bd. 4, Abt. 2. Blz. 772.
- MULDER, E. G., and 1952 Soil manganese in relation to plant growth. *Adv. in Agron.* 4,
F. C. GERRETSEN 221-277.
- OHLE, W. 1934 Chemische und physikalische Untersuchungen norddeutscher
Seen. *Arch. für Hydrobiologie* 26, 584-658.
- 1938 Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm
und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer. *Vom
Wasser; ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungs-
technik* 13, 87-97.
- PETERSEN, M. 1937 Sinkstoffgruppenmessung in der Norder-Hever. Husum,
Amtl. Ber. Marschenbauamt.
- PIPER, C. S. 1931 The availability of manganese in the soil. *J. of Agric. Sci.* 21,
762-779.
- POSTMA, H. 1957 Balans van het slibtransport in de Nederlandse rivieren en
langs de kust. Den Helder, Zoölogisch Station, Rapp. werk-
groep slibtransport.
- 1960 Einige Bemerkungen über den Sinkstofftransport im Ems-
Dollart Gebiet. *Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen., Geol. Ser.*
19, 103-110.
- REINHOLD, T. 1949 Over het mechanisme der sedimentatie op de wadden.
Meded. van de Geol. Stichting, Nieuwe Ser. 3, 75-81.
- RIJKSWATERSTAAT 1943 Verslag over de waarnemingen met de 'Oceaan' in het mondings-
gebied van de Westerschelde. 's-Gravenhage, Rapp. Directie
Rijkswaterstaat.
- RIJKSWATERSTAAT, DIRECTIE 1935 Afvoermetingen in de benedenrivieren 1930-1934. 's-Gra-
BENEDEN-RIVIEREN venhage.
- SANTEMA, P. 1953 Enkele beschouwingen over het slibtransport van de Rijn.
De Ingenieur 65, 37-41.
- SAYWELL, L. G., and 1937 Determination of iron. Colorimetric o-phenanthroline
B. B. CUNNINGHAM method. *J. Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed.* 9, 67-69.
- SCHACHTSCHABEL, P. 1956 Die Bestimmung des Manganversorgungsgrades der Böden.
Rapp. du 6e Congr. Int. Sci. Sol.; Paris. Vol. D, blz. 113-118.
- SCHLINGEMANN, F. L. 1940 De afstroming van het water door de Nederlandse beneden-
rivieren. *T. Kon. Ned. Aardr. Gen.* 57, 789-803.
- SCHÖNHAGE, H. A. 1943 De Brabantse Biesbosch en zijn bewoners. Diss. Amsterdam.
- SHERMAN, G. D., and 1942 The manganous-manganic equilibrium of soils. *Proc. Soil
P. M. HARMER Sci. Soc. Am.* 7, 398-405.

- SMET, L. A. H. DE, und
A. J. WIGGERS 1960 Einige Bemerkungen über die Herkunft und die Sedimentationsgeschwindigkeit der Dollartablagerungen. *Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen., Geol. Ser. 19*, 129-134.
- SNEDECOR, G. W. 1948 Statistical methods; applied to experiments in agriculture and biology; fourth ed. Ames.
- SÖHNGEN, N. L. 1914 Umwandlungen von Manganverbindungen unter dem Einfluss mikrobiologischer Prozesse. *Zentralbl. Bakteriol., 2e Abt. 40*, 545-554.
- STEENBERG, F. 1935 The exchangeable manganese in Danish soils and its relation to plant growth. *Trans. 3rd Int. Congr. Soil Sci.; London. Vol. 1*, blz. 198-201.
- STRAATEN, L. M. J. U. VAN 1960 Transport and composition of sediments. *Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen., Geol. Ser. 19*, 279-292.
- TEIXEIRA DE MATTOS, L. F. 1936 De waterkeringen, waterschappen en polders van Zuid-Holland; deel IX, afd. VI, het eiland van Dordrecht en de in Zuid-Holland gelegen Landen van den Biesbosch. 's-Gravenhage.
- THOMPSON, T. G., and
T. WILSON 1935 The occurrence and determination of manganese in sea water. *J. Am. Chem. Soc. 57*, 233-236.
- TISON, L. J. 1951 Transport des matières solides et sédimentation dans la vallée de l'Escaut. *Publications de l'association intern. d'hydrologie 2*, 121-123.
- TROCMÉ, S., et G. BARBIER 1950 Sur l'inactivation dans le sol des sels manganeux employés comme engrais. *C. R. de l'Acad. des Sci. 230*, 572-574.
- VEEN, J. VAN 1936 Onderzoekingen in de Hoofden, in verband met de gesteldheid der Nederlandsche kust. Diss. Delft.
- VOLBEDA, J. H., and
J. G. STELLING 1962 Nautical and maintenance aspects of the proposed extension of the seaharbour at IJmuiden (ter perse).
- VOLKER, A. 1942 Het chloorgehalte van de Zuiderzee voor de afsluiting. 's-Gravenhage, Intern Rapp. Dienst der Zuiderzeewerken.
- VOORTHUYSEN, J. H. VAN, und
P. H. KUENEN 1960 Das Emsestuarius (Nordsee). *Verh. Kon. Ned. Geol. Mijnb. Gen., Geol. Ser. 19*, 1-300.
- WIGGERS, A. J. 1953 Over de bodemgesteldheid van Oostelijk Flevoland. Kampen, Directie van de Wieringermeer, intern rapp.
- 1955 De wording van het Noordoostpoldergebied; een onderzoek naar de fysisch-geografische ontwikkeling van een sedimentair gebied. Diss. Amsterdam.
- YOSHIMURA, S. 1931 Seasonal variation of iron and manganese in the water of Takasukanuma, Saitama. *Jap. J. of Geol. and Geogr. 8*, 269-279.
- 1932 Contributions to the knowledge of the stratification of iron and manganese in lake water of Japan. *Jap. J. of Geol. and Geogr. 9*, 61-69.
- ZONNEVELD, I. S. 1960 De Brabantse Biesbosch; een studie van bodem en vegetatie van een zoetwatergetijdendelta. Diss. Wageningen.
- ZUUR, A. J. 1936 Over de bodemkundige gesteldheid van de Wieringermeer. 's-Gravenhage.
- 1955 De veranderingen in het gehalte aan koolzure kalk en humus op het proefveld Kraggenburg. Kampen, Directie van de Wieringermeer, intern rapp.