

OVER HET VERDWIJNEN VAN KOOLZURE KALK UIT ZEEKLEIAFZETTINGEN TENGEVOLGE VAN DE OXY- DATIE VAN HIERIN AANWEZIGE SULFIDEN ¹⁾

JAC. VAN DER SPEK

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

*The loss of calcium carbonate from sea clay deposits by oxidation of sulphides
in these deposits*

Summary see p. 477

Het uit *zeewater* afgezette slib bevat vrijwat zwart gekleurd, gehydrateerd FeS (zwavelijzer) en wat FeS₂ (pyriet). Wanneer de lucht tot deze verbindingen kan toetreden, gaat het gehydrateerde FeS snel in ferrihydroxyde en elementaire zwavel over. De hulp van microben is hierbij niet nodig ²⁾. De gevormde zwavel wordt aan de lucht vrijwel uitsluitend door bepaalde microben (voornamelijk *Thiobacillus thiooxidans*) verder geoxydeerd en omgezet in H₂SO₄. Deze omzetting verloopt trager dan die van FeS. Het FeS₂ gaat over in FeSO₄ en H₂SO₄. Het H₂SO₄ en het FeSO₄ zullen, wanneer koolzure kalk aanwezig is, hierop inwerken, waardoor het CaCO₃-gehalte afneemt. Vóór het in cultuur brengen zal er dus tengevolge van bovenstaande omzettingen CaCO₃ uit de bodem verdwijnen.

In het uit *zeewater* afgezette slib, wanneer dit nog onbegroeid slik is, zal de oxydatie van sulfiden slechts gering zijn en beperkt blijven tot het bovenste laagje bij lage waterstanden. Bovendien is de hoeveelheid koolzure kalk in dit slib zo groot, dat de afname hiervan tengevolge van vorenstaande omzettingen

¹⁾ Deze beschouwingen berusten op gegevens en analysesresultaten, die binnenkort elders uitvoerig zullen worden gepubliceerd. Ter publicatie ontvangen 26 April 1952.

²⁾ G. W. HARMSSEN, Biologische ijzeromzettingen in den bodem, *Chem. Weekbl.* 55 (1938) 495; J. A. D. VERHOOP, Chemische en microbiologische omzettingen, van ~~van bodem tot bodem~~ in den bodem, Diss. Leiden 1940.

niet van veel betekenis is. Bovendien ontstaat bij inwerking van H_2SO_4 op CaCO_3 gips (CaSO_4) en dit geeft bij de sulfaatreductie, naast zwavelwaterstof (H_2S), CaCO_3 .

Het onbegroeide slik bevat toch vrijwat organische stof van in het zeewater en op het slik levende plantaardige en dierlijke organismen. Deze organische stof zal ook geen noemenswaardige vermindering van de koolzure kalk veroorzaken, aangezien bij haar omzetting de koolzuurvorming gering is.

Naarmate de slibafzetting hoger boven de hoogwatergrens komt, zal tengevolge van bovenstaande omzettingen van de sulfiden meer CaCO_3 verdwijnen, aangezien de lucht dan steeds beter en dieper in de bodem zal kunnen binnendringen. Ook tengevolge van de natuurlijke begroeiing zal dan door de grotere koolzuurvorming het CaCO_3 -gehalte meer afnemen.

Heeft de afzetting van slib een zodanige hoogte bereikt, dat dit alleen bij zeer hoge vloed door het zeewater wordt overstroomd, dus wanneer zich een kwelder heeft gevormd, dan zullen de sulfiden in het bovenste laagje spoedig geheel geoxydeerd zijn ³⁾. Afname van de koolzure kalk in dit laagje tengevolge van de oxydatie van sulfiden zal daarna praktisch niet verder plaats vinden ⁴⁾. Verdwijnen van koolzure kalk uit dit laagje zal dan alleen door de natuurlijke begroeiing van de kwelder en door uitloging door het regenwater veroorzaakt worden. De koolzure kalk, die volgens bovenstaande oorzaken uit de bodem verdwijnt, vindt dus vóór het in cultuur brengen van de grond plaats.

Anders is het gesteld bij slib afgezet uit *ondiep brak water*. Dergelijke afzettingen hebben vermoedelijk in de tijd toen er geen dijken waren en het zeewater het land geregeld overstroomde ook plaats gehad op plaatsen ver van de open zee, waar het zeewater tegen hogere zandruggen uitwigde. In het Dollardgebied aan de randen tot waar het zeewater is doorgedrongen. Hier kwamen de fijnste slibdeeltjes tot afzetting. Naarmate de opslibbing hier toenam, nam het gehalte aan afslibbare delen enigszins af en dat aan zand toe.

In het ondiepe, brakke water kan een natuurlijke weelderige plantengroei plaats vinden, waaronder riet. Bij de sulfaatreductie ontstaat hier vrijwat FeS_2 , meer dan in de slibafzettingen uit zeewater, maar wat minder FeS . Het bij het vergaan van de plantenmassa gevormde koolzuur zal heel wat koolzure kalk als bicarbonaat wegvoeren. Bij de oxydatie van het FeS_2 tijdens een lagere waterstand zal vrijwat H_2SO_4 en FeSO_4 worden gevormd.

Het zal nu kunnen gebeuren, dat de hoeveelheid koolzure kalk ⁵⁾, die aanwezig is, maar juist voldoende is voor de hoeveelheid CaCO_3 , die tengevolge van de plantengroei wordt weggevoerd en die nodig is om de zure verbindingen, die bij de oxydatie van de sulfiden ontstaan (H_2SO_4 en FeSO_4) te neutraliseren. *Tijdens de bodemvorming* verdwijnt hier dus de koolzure kalk

³⁾ Over de dikte van dit geoxydeerde grondlaagje zie: J. G. MASCHHAUPT, Bodemkundige onderzoekingen in het Dollardgebied, *Versl. Landb. Onderz.* 54.4 (1948) 34. Reeds op korte afstand van de kwelderrand zou dit geoxydeerde laagje 50 cm bedragen.

⁴⁾ Bij zeer hoge vloed zal iets CaSO_4 uit het zeewater in de bodem binnendringen en tot sulfaatreductie aanleiding kunnen geven onder vorming van sulfiden.

⁵⁾ Zie noot 3, blz. 146 e.v. Hier bespreekt MASCHHAUPT de „Herkomst van de koolzure kalk”. De koolzure kalk in de afzetting wordt aangevoerd of met de afgezette deeltjes of met het water, waarin het is opgelost, en waaruit het tengevolge van microbiologische of (en) fysisch-chemische processen tijdens de slibafzetting wordt neergeslagen of op beide wijzen tegelijk. Zie ook: H. W. VAN DER MAREL, *Landbouwk. Tijdschr.* 62 (1950) 300.

geheel of vrijwel geheel. Op deze plaatsen zijn de knik- of knipgronden gevormd.

Er zullen plaatsen zijn, waar de aanwezige koolzure kalk *niet voldoende* is om ook de zure verbindingen geheel te neutraliseren en waar tengevolge hiervan de uitwisselbare kalk misschien enigermate is afgenomen. De uitwisselbare magnesia en natron, vooral de magnesia, zullen hier tengevolge van het brakke water en misschien door aantasting van dolomiet (CaMgCO_3), dat in alle carbonaathoudende verse zeekleiafzettingen voorkomt, hoog zijn. Dit zullen zij na de vorming van de bodem, omdat de koolzure kalk geheel verdwenen is, blijven.

J. S. VEENENBOS en J. VAN SCHUYLENBORGH (*Boor en Spade IV* (1951) 24) zijn de eersten geweest, die aangetoond hebben, dat de Friese knipgronden een hoog gehalte aan uitwisselbare magnesia en een relatief hoog gehalte aan uitwisselbare natron bezitten, doordat zij in brak water zijn afgezet. Tengevolge van de wijze, waarop zij met uitwisselbare basen zijn bezet, zouden deze gronden, mede door een laag CaCO_3 -gehalte, in hevige mate onderhevig zijn aan peptisatie (verslibbing) met als gevolg een slechte structuur.

Hierbij dient opgemerkt te worden, dat de fijne, in hoofdzaak met tweewaardige kationen (Ca en Mg) bezette, slibdeeltjes in het ondiepe, brakke water voornamelijk door het CaSO_4 , dat bij de inwerking van H_2SO_4 en FeSO_4 op CaCO_3 ontstaat, zijn uitgevlokt.

Peptisatie van deze deeltjes tengevolge van de basenbezetting kan eerst plaats vinden, nadat het CaSO_4 is weggevoerd en dit heeft eerst plaats, nadat de opslibbing geheel is voltooid, de bodem gevormd. En juist de onderste laag van deze opslibbing bevat de meeste uitwisselbare magnesia en de minste uitwisselbare kalk. Zou dus het meest voor peptisatie van zijn deeltjes in aanmerking komen. En dit is niet aannemelijk bij de reeds compacte ligging.

In brak water ontstaat een veel minder volumineus coagulaat dan in zeewater, waarin de in hoofdzaak met éénwaardige kationen (Na) bezette slibdeeltjes door NaCl worden uitgevlokt. Nog minder volumineus zal in brak water het coagulaat zijn bij uitvlokking door CaSO_4 van in hoofdzaak met tweewaardige kationen (Ca en Mg) bezette slibdeeltjes. Van daar de dichte structuur van de uitgesproken knik- of kniplagen.

Ook in jonge slibafzettingen uit zeewater bevatten de slibdeeltjes eveneens een hoog gehalte aan uitwisselbare magnesia en aan natron. (zie o.a. tabel VIII van de publicatie van HISSINK in *Versl. Landb. Onderz.* 41 (1935) 148). In deze afzettingen vindt tijdens het opslibben echter geen noemenswaardig verlies aan CaCO_3 door omzetting van organische stof en oxydatie van sulfiden plaats. Alleen in de kwelderperiode gaat hierdoor iets CaCO_3 verloren. Dit behoud van de koolzure kalk tijdens de bodemvorming maakt, dat na de inpoldering van deze zeekleiafzettingen door het in oplossing komen van de CaCO_3 de gehalten aan uitwisselbare magnesia en natron afnemen en het gehalte aan uitwisselbare kalk toeneemt. De losse ligging der deeltjes blijft behouden.

Knik- of knipprofielen zijn mij bekend uit Leegkerk (prov. Groningen) en uit Oosterend (prov. Friesland)⁶⁾. Bij deze profielen, die dus geen koolzure kalk bevatten, neemt het gehalte aan uitwisselbare kalk van beneden naar boven toe; de gehalten aan uitwisselbare magnesia, natron en kali van beneden naar boven af. Het gehalte aan afslibbare delen neemt naar boven toe ook af. Bij deze profielen blijkt het gehalte aan ijzer, oplosbaar in 10-proc. HCl, berekend op afslibbaar, aanmerkelijk lager te zijn dan gewoonlijk bij zeekleigronden gevonden wordt (ongeveer 5,5 tegen ongeveer 8,0 à 9,0). Door de verschillende omzettingen is hier dus ijzer weggevoerd, hetzij als ferrosulfaat

⁶⁾ Gezien de verhouding van de uitwisselbare basen in de benedenste lagen (52–60 cm en 65–73 cm) van het door HISSINK onderzochte profiel uit de Nonnegaatsterpolder, in 1545 bedijkt (*Versl. Landb. Onderz.* 41 (1935) 47), lijkt het zeer waarschijnlijk, dat men hier ook met knikgrond te maken heeft. Dat EDELMAN en DE SMET (*Boor en Spade IV* (1951) 104) onder de dijk van 1545 nagenoeg geen koolzure kalk vinden, spreekt vanzelf. Deze dijk is opgeworpen op knikgrond, die zijn koolzure kalk tijdens de vorming had verloren.

of als ferrobicarbonaat door het aanwezige koolzuur gevormd uit het ferro-carbonaat, dat bij de inwerking van CaCO_3 op FeSO_4 naast gips ontstaat.

Op plaatsen, waar de koolzure kalk voldoende is om naast het verlies door omzetting van de organische stof ook de zure verbindingen te neutraliseren, kan nog juist zoveel koolzure kalk aanwezig zijn om te maken, dat de uitwisselbare kalk iets toeneemt en de uitwisselbare magnesia en ook de natron afneemt. IJzer blijkt hier in geringe mate te worden weggevoerd.

Knik- of knipgronden worden dus niet als zodanig afgezet, maar ontstaan door omzettingen tijdens de afzetting van het slib, dus tijdens de bodemvorming. Volgens MASCHIAUPT vormen deze gronden zich slechts, indien het zich op en neer bewegend grondwater zich dicht aan de oppervlakte bevindt, daar waar de lucht ruimschoots kan toetreden; zij zijn een product van een wisselend spel van reductie en oxydatie met medewerking van water ⁷⁾. Deze opvatting komt tot op zekere hoogte met de mijne overeen. We hebben hier zeker te doen met periodieke schommelingen in de waterstand, maar bij ondiep brak water, waar tengevolge van de natuurlijke weelderige plantengroei en door reductie van sulfaten en oxydatie van sulfiden de aanwezige koolzure kalk *tijdens de opslibbing* geheel of bijna geheel verdwijnt.

Tengevolge van veranderingen, die bij het verouderen van de grond plaats vinden, ontstaan de knik- of knipgronden niet.

De plantengroei kan aanvankelijk zo weelderig zijn, dat zich op het *oude*, overstroomde bodemoppervlak een veenlaagje vormt of de slibafzetting heeft plaats op een reeds op dit oppervlak gevormd veenlaagje. De *direct onder* dit veenlaagje uit *zeewater* afgezette kleilaag zal tengevolge van de omzetting van de organische stof van dit veenlaagje zijn koolzure kalk geheel verliezen of reeds verloren hebben. Bij de oxydatie van het in deze zeekleiafzetting eventueel aanwezige FeS_2 (pyriet) zal, daar er geen koolzure kalk in aanwezig is, zich ferrisulfaat en door hydrolyse hiervan basisch ferrisulfaat (katteklei) vormen of zich reeds gevormd hebben. Katteklei ontstaat alleen, wanneer bij oxydatie van het FeS_2 (ijzerbisulfide) *geen* koolzure kalk in de grond aanwezig is.

In de knik- of knipgronden zal dus geen katteklei voorkomen, wel in de zeeklei onder het veenlaagje onder deze gronden. Dit veenlaagje kan door afslag soms niet meer aanwezig zijn.

Bij de roodoorngronden, die langs de rand van de oude Dollardboezem worden aangetroffen, daar waar het slibhoudende zeewater tot aan de rand van de hogere zand- en veengronden is doorgedrongen geweest, zal men eveneens met afzettingen uit ondiep brak water te maken hebben. Ook hier zal, evenals bij de knikgronden, tijdens de bodemvorming de aanwezige koolzure kalk verdwenen zijn door omzetting van de organische stof en de oxydatie van sulfiden. Bij de roodoorngronden heeft vermoedelijk een meer weelderige plantengroei en een meer doorgroeien van de planten tijdens de opslibbing (omdat deze in een langzamer tempo verliep?) plaats gehad dan bij de knikgronden, want eerstgenoemde gronden bezitten een iets hoger gehalte aan organische stof dan laatst genoemde gronden. Maar vooral het ijzer is bij de roodoorngronden mobieler gemaakt dan bij de knikgronden, terwijl er geen afvoer van ijzer plaats vond, zodat het ijzergehalte bij de roodoorngronden groter is.

⁷⁾ Zie noot 3, blz. 41.

Op sommige plaatsen, o.a. in de omgeving van Meeden en ten Zuid-Oosten van Winschoten heeft zuur, ijzerhoudend veenwater tot verhoging van de gehalten aan organische stof en vooral aan ijzer bijgedragen, maar ook tot het verdwijnen van koolzure kalk tijdens de opslibbing.

Uit het voorafgaande volgt, dat het aanleiding tot verwarring geeft om, zoals EDELMAN en zijn medewerkers doen, te spreken van zeeklei, die *oorspronkelijk* kalkarm (bedoeld is vermoedelijk koolzure kalk arm) is *afgezet*⁸⁾. Dergelijke afzettingen kunnen er niet bestaan. Zowel het slib uit zeewater als uit ondiep brak water wordt *met koolzure kalk afgezet*, maar bij het slib afgezet uit ondiep brak water gaat door omzetting van de organische stof van de natuurlijke begroeiing en tengevolge van de door oxydatie van de sulfiden ontstane zure verbindingen de koolzure kalk *tijdens de opslibbing* geheel of vrijwel geheel verloren, zodat de gevormde bodem bij het in cultuur nemen geen of bijna geen koolzure kalk bevat.

Vonden er afzettingen van zeeslib met geen of weinig koolzure kalk plaats, dan zouden er veel meer sterk zure gronden moeten voorkomen. En zelfs de knik- of knipgronden en de roodoorgronden bezitten geen lagere pH dan ongeveer 6.

Het zal goed zijn onderscheid te maken tussen het verlies van koolzure kalk vóór en na het in cultuur nemen van zeekleigronden.

Voor het nagaan van de snelheid, waarmee de koolzure kalk uit zeekleigronden verdwijnt, zal men moeten uitgaan van het moment, waarop deze gronden in cultuur worden genomen. Omtrent de grootte van het koolzure kalkverlies vóór het in cultuur nemen is niets met zekerheid te zeggen en zijn ook geen schattingen te maken.

SUMMARY: THE LOSS OF CALCIUM CARBONATE FROM SEA CLAY DEPOSITS BY OXIDATION OF SULPHIDES IN THESE DEPOSITS

FeS and FeS₂ have been formed in sea clay deposits by reduction of sulphates present in the sea water. There is a difference between deposits of silt and clay from sea water and from shallow, saltish water. With the former the loss of calcium carbonate by this oxidation before diking-in is negligible in comparison with the calcium carbonate present in the silt. This holds good also for the loss of calcium carbonate caused by decomposition of organic matter.

With deposits from shallow, saltish water it is quite another problem. On the latter a natural, abundant vegetation of reed and other plants is possible, the formation of FeS₂ being stronger than with sea water deposits. Owing to this the causes mentioned (decomposition of organic matter and oxidation of sulphides) bring about the total or nearly total loss of calcium carbonate present in these deposits *during the process of accretion*. In case

⁸⁾ Het is mij gebleken, dat de medewerkers van de Stichting voor Bodemkartering reeds enige tijd het verschijnsel van de primaire ontkalking (verlies van koolzure kalk tijdens of vlak na de slibafzetting, dus vóór de indijking of inpoldering) hebben aanvaard, waardoor de vroegere conceptie der kalkloze afzetting op de achtergrond is geraakt.

Deze primaire ontkalking wordt grotendeels aan de natuurlijke begroeiing toegeschreven en wordt beschouwd als een ontkalking niet in landbouwkundige zin.

Opgemerkt zij hierbij, dat in met zeewater gedrenkt slik de plantengroei gering is en het koolzure-kalkverlies uit dien hoofde ook gering, terwijl geen rekening wordt gehouden met het koolzure-kalkverlies tengevolge van oxydatie vooral van FeS₂, dat, vooral in ondiep brak water, zeer aanzienlijk kan zijn.

Naast primaire ontkalking nemen zij aan een secundaire, het kalkverlies dat tijdens het in cultuur zijn plaats vindt.

these deposits take place far from the open sea, so that the finest silt particles are deposited, this loss of calcium carbonate during accretion causes formation of compact, water-impermeable soil layers ("knik" soils). These soil layers have especially a high content of exchangeable magnesium. This content remains high, because the calcium carbonate has disappeared. Moreover the silt particles of these soil layers have been flocculated by calcium sulphate. So in the saltish water the deposits have become still more compact. This calcium sulphate has been formed by the attack of the calcium carbonate by the acid compounds (sulphuric acid and ferrous sulphate) originated from FeS_2 .

Only in case the calcium carbonate has disappeared before oxidation of FeS_2 , formation of „katteklei” (cat's clay, a basic ferric sulphate) is possible by oxidation of this FeS_2 . Disappearance of the calcium carbonate will have taken place here especially by decomposition of the organic constituents of the natural abundant vegetation.

So the above-mentioned losses of calcium carbonate prove to take place during soil formation, i.e. before the cultivation of the soil.