

G.P.Wind

Kattezand

BIBLIOTHEEK DE HAFF
 Droevendaalsesteeg 3a
 Postbus 241
 6700 AE Wageningen

Inleiding

Nabij Ootmarsum werd in de zomer van 1962 een perceel van \pm 3 ha broekveen grasland gediëpspit met een dragline. Het veen, 80 à 100 cm dik, werd geheel los gespit en bedekt met een laag van \pm 20 cm zand uit de ondergrond. Het zand is vrij grof van samenstelling en bevat grind. Aanwezigheid van leem of klei in het zand is te velde niet waarneembaar.

Het ingezaaide gras is niet opgekomen, behalve aan de randen van het perceel. In het midden groeide niets, zelfs geen onkruid. De pH(KCl) bleek 1,9 te zijn, zodat de veronderstelling gewettigd lijkt dat de grond te zuur is voor plantengroei.

Een zo lage pH wordt slechts bereikt in aanwezigheid van sterke zuren, HCl, H₂SO₄ of HNO₃. Het bleek zwavelzuur te zijn in een concentratie van 0,14 N. Dat wil zeggen 5000 kg H₂SO₄ per ha in de laag 0-20 cm.

De oorzaak van dit massale voorkomen van zwavelzuur leek aanvankelijk vrij duister. De meest voor de hand liggende verklaring, namelijk kateklei verschijnselen leek onaanvaardbaar wegens de grote afstand tot de zee. Kateklei-vorming is gebonden aan een situatie waar sulfaten worden aangevoerd in een anaeroob milieu. In het algemeen is dat rustig brak water.

Veel andere verklaringen konden ook niet worden gevonden. De gedachte aan lekkende aardgasbronnen of -leidingen werd door de bedrijfsleiding van een naburig aardgasstation als onmogelijk van de hand gewezen.

De enig mogelijke verklaring moest dus toch gezocht worden in de buurt van oxydatie van pyriet.

VAN BEERS (1962) vermeldt namelijk ook voorkomens van kateklei in Afrika, ver van de kust, ontstaan door sulfaat-aanvoer uit oudere mariene formaties. Nabij Ootmarsum ligt het tertiair aan de oppervlakte. Enige kilometers zuidelijk van het perceel in kwestie ligt het oligoceen op 12 m onder maaiveld. Het tertiair is in Twente van mariene herkomst (zie bijl. 1).

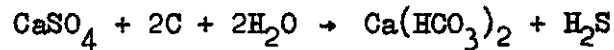
84/0563/20



1786040

Vorming van pyriet en zwavelzuur

Komt sulfaat voor in een permanent gereduceerde omgeving dan kan het door microben worden aangetast.



De microben, bijvoorbeeld *Desulfovibrio desulfuricans*, onttrekken zuurstof aan het sulfaat. Het vrijkomende zwavelwaterstof verbindt zich met FeO tot FeS. Bij een tijdelijke aanvoer van zuurstof gaat dit over in oplosbaar FeSO₄. Bij voortgaande reductie ontstaat echter FeS₂.

De voorwaarden voor de vorming van FeS₂, pyriet, genaamd waren ter plaatse gunstig. Er is namelijk sterke kwel, in de sloten te constateren; dus op zekere diepte een permanent gereduceerde toestand. Er is voldoende koolstof, omdat er een veenpakket ligt. De kwel voert sulfaathoudend water aan, blijkens de volgende analyses:

Tabel 1

Sulfaatgehalte van het grond- en putwater in mgr/liter

Plaats	SO ₄	diepte
Gediepspit perceel A	146	1,72 m - m.v.
" " B	161	1,64 "
Naburig weiland.	218	1,28 "
Put zuid	282	2,00 "
Put noord	92	1,30 "

In het zand onder het veen heeft zich pyriet gevormd. Dit blijkt uit tabel 2 en 3. Door VAN BEERS (1962) is een zeer handige methode ontwikkeld om de aanwezigheid van pyriet vast te stellen. Een grondmonster wordt geoxydeerd met waterstofperoxyde 30%. Daalt daardoor de pH beneden 3,0 dan is pyriet aanwezig. Tabel 2 geeft de pH's na oxydatie van monsters uit het belendende onbehandelde weiland.

Tabel 2

pH van de grond na oxydatie met 30% H₂O₂

Diepte cm	grondsoort	pH(H ₂ O ₂)
45	veen	3,74
65	veen	3,40
75	veen	1,86
100	humeus grofzand	1,50
130	matig fijn zand	1,58
165	matig fijn zand	1,62
195	grof zand met grind	2,00
220	groen grijze leem	2,62
240	groen grijs zand	3,20

De belangrijkste pyrietreserves komen dus juist onder het veen voor. De pyriethoudende laag is meer dan 1 m dik.

Door het bedrijfslaboratorium in Oosterbeek werden na oxydatie van de grond met koningswater de gehalten aan Calcium en Sulfaat bepaald.

Tabel 3

Pyrietgehalte

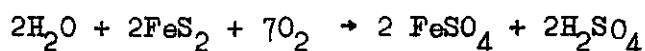
Plek	diepte	CaO m.aeq./100	SO ₄ gram ⁴	pyriet g/100 gram
Gediepspit A	90-180	4	19	0,76
"	A 210-230	5	5	0,20
"	B 90-180	2	33	1,32
"	B 180-200	7	8	0,32
"	B 220-250	6	2	0,08
Weiland	80-180	2	22	0,88
	230-250	5	4	0,16

In de reeds in tabel 2 gesignaleerde laag van 80-180 cm bedraagt het pyrietgehalte dus om en nabij één procent.

Door de afdeling Geologie van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding werd in een mengmonster uit de laag 80-180 cm het gehalte aan zware mineralen bepaald. Onder het binoculair werd daarin de hoeveelheid pyriet geschat. Dat was ongeveer de helft van het totaal aan zware mineralen. Het pyrietgehalte werd met deze methode geschat op 0,45%, dus ongeveer de helft van het chemisch bepaalde gehalte.

Het voorkomen van pyriet is met deze methoden dus duidelijk vastgesteld. De hoeveelheid bedraagt ongeveer 1% in een laag van 1 m dikte onder het veen.

Komt deze grond aan de lucht, dan oxydeert het pyriet tot zwavelzuur en ferrosulfaat.



Dit gebeurt meestal door bacteriën bijvoorbeeld Thiobacillus thioparus. Deze blijft in zijn eigen afvalprodukten in leven tot een pH 1,0. Het ferrosulfaat wordt uiteraard verder geoxydeerd tot de drie waardige vorm. Meestal ontstaat basisch ferrisulfaat $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. Het heet basisch omdat er een OH groep in voorkomt; het reageert echter zeer zuur. Deze verbinding geeft de gele kleur aan kattenklei.

Door het opspitten van sterk pyriethoudend zand is de bovengrond van het perceel dus zeer zuur geworden. Per 100 gram grond kwam 1 gram pyriet voor. Deze gram oxydeert tot 25 m.aeq SO_4 ofwel tot 1,28 g FeSO_4 en 0,82 g H_2SO_4 .

Aannemende, dat de gehele opgebrachte laag van \pm 20 cm dikte met een volume gewicht van 1,6 geheel wordt geoxydeerd dan is per ha aan zwavelzuur aanwezig:

$$20 \times 100.000.000 \times 1,6 \times \frac{0,82}{100} \text{ g} = 26,000 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Om die hoeveelheid te neutraliseren is een even grote hoeveelheid, dus ook 26 ton CaCO_3 nodig of 15 ton CaO .

Een gedeelte van het zwavelzuur zal echter uitspoelen. Vandaar dat geadviseerd is in 1962 nog geen kalk te geven. Door de geringe regenval in de winter 1962/63 en de bestaande sterke kwel is er echter weinig sprake geweest van een neerwaartse vochtstroming.

Verbeteringsmogelijkheden

Een smalle strook is in september 1962 bekalkt met 11 ton CaCO_3 ; daarna is gras ingezaaid. Volgens de belendende boer heeft het de winter goed overleefd, doch gaat het nu zienderogen achteruit. Op het onbekalkte gedeelte is dit voorjaar geen plantengroei opgetreden, behalve op de plekken waar vorige herfst ook al wat groeide.

Door de kalk is blijkbaar een iets gunstiger toestand geschapen, waardoor plantengroei mogelijk werd. Zodra het gewas echter vocht gaat gebruiken uit de grond komt er weer zwavelzuur omhoog. Dat wordt bevorderd door twee oorzaken. De uitdroging van de bovenste laag wekt een capillaire opstijging op, waardoor uitgespoeld zwavelzuur naar de oppervlakte komt. Door de uitdroging wordt de luchtvoorziening beter; daardoor wordt de oxydatie van pyriet bevorderd. In een droge periode zal zodoende al het ingezaaide gras kunnen verdwijnen.

Er zal zoveel kalk gegeven moeten worden dat al het opgebrachte zand kan worden geneutraliseerd. Daarbij moet ook rekening worden gehouden met het nog niet geoxydeerde pyriet. De hoeveelheden op te brengen kalk zijn voor verschillende delen van het perceel gespecificeerd in tabel 4.

Tabel 4

pH en zwavelzuurgehalte na oxydatie en op te brengen hoeveelheid kalk volgens monsters 22 mei 1963

Plek	diepte	pH voor oxydatie	pH na	m.aeq.zuur per 100 gram	CaCO_3 ton per ha
Onbegroeid gedeelte	0-10	2,7	1,52	14,4	11,5
	10-20	2,7	1,55	27,0	21,6
Begroeid gedeelte	0-10	5,9	2,58	1,8	1,7
	10-20	5,3	2,22	3,8	3,5
Bekalkte strook	0-10	5,2	2,08	13,0	10,4
	10-20	4,2	1,80	13,4	10,8

Blijkens deze tabel, dient het onbegroeide gedeelte te worden bekalkt met 33 ton/ha CaCO_3 of een overeenkomstige hoeveelheid CaO . Deze geadviseerde hoeveelheid is nog groter dan de op een vorige bladzijde geschatte. Daar was geen rekening gehouden met de neutralisering

van de grote hoeveelheden zuur reagerend ferrisulfaat. De bekalkte strook, die in 1962 reeds 12 ton gehad heeft, moet nog 21 ton krijgen.

Behalve voor neutralisering van het zuur zal men moeten zorgen voor een goede neerwaartse vochtbeweging in de komende herfst en winter. Door de kwel en de onvoldoende ontwatering is daarvan momenteel geen sprake. Dit kan gebeuren door een intensieve drainage van het perceel. De draineerbuizen moeten bestand zijn tegen 0,5 N zwavelzuur. Wellicht is het bovendien mogelijk de kwel wat te verminderen door het verbeteren van de N-Z lopende sloot en de aanleg van een vangdrain of sloot langs de noordgrens.

Conclusies

Door kwel via tertiaire mariene afzettingen naar een veengebied is plaatselijk pyriet ontstaan.

Het pyriethoudende zand is nabij Ootmarsum door een dragline aan de oppervlakte gebracht. Door oxydatie zijn grote hoeveelheden zwavelzuur en ferrisulfaat gevormd. Daardoor daalde de pH tot onwaarschijnlijk lage waarden, waarbij groei van hogere planten onmogelijk is. Verbetering is mogelijk door oxydatie van alle pyriet door een perfecte ontwatering en neutralisering van de reactieprodukten. Daartoe zijn drainage en bekalking met grote hoeveelheden kalk nodig.

Het verdient aanbeveling in gebieden met kwel, veen en mariene sedimenten onderzoek naar pyriet te verrichten voor de uitvoering van grondverbeteringen.

Literatuur

BEERS, W.F.J.van, Acid sulphate soils. Int. Inst. Land Recl. and Improvement Bull 3, 1962.

Bijlage 2

Gebruikte bepalingmethode voor de hoeveelheid te neutraliseren zuur (tabel 4).

Omdat een snel advies nodig was voor de bekalking kon een onderzoek door het bedrijfslaboratorium niet worden afgewacht. Ter vermindering van chemische bepalingen waarop ons laboratorium niet is gericht is de volgende methodiek gekozen.

10 Gram vochtige grond, met bekend vochtgehalte werd geoxydeerd met 20 ml H_2O_2 30%. Later werd nog 10 ml water toegevoegd en gefiltreerd. Het filtraat werd getitreerd met 0,02 N KOH. De keuze van een indicator leverde moeilijkheden op, doordat veel rood $Fe(OH)_3$ neerslaat gedurende de titratie. Daarom werd gewerkt met een pH-meter. KOH werd toegevoegd tot een pH 5,0 was bereikt. Om pH 5,5 te bereiken was 10% meer KOH nodig.

Het verschil tussen de berekende hoeveelheden benodigde kalk voor het onbegroeide stuk en de reeds eerder bekalkte strook was even groot als de hoeveelheid kalk die was toegediend.