

1963

RIKSWATERSTAAT DELTADIENST

dd.

EXPEDITIE

WATERLOOPKUNDIGE AFDELING
BUREAU HELLEVOETSLUIS

PARAAF GEZIEN

Aantal		Nr 832	dd. 29-3-1963
Brief	Bijlage		
4	4	Geadresseerde Minuut	Aan de Heer
1	1		
1	1		
1	1		
1	1		
1	1		
10	10	Afschrift ter kennisneming v. d. Hoofdingr.-Dir., De Adm. Hoofdambr.,	

HELLEVOETSLUIS

Kanaalweg 10 O.Z.

Tel. 0 1883-407 en 507

Aantekeningen:

ir. J.J. Elzerman
dr. A.J. de Groot
ir. W.J. v.d. Ree
ir. Blumental Baflo

832

-

1

29 maart 1963

Nota H-86-H
Slibtransport
Literatuur-onderzoek
maart 1963.
Toezending exemplaren
definitieve nota.

Hierbij doe ik U toekomen een exemplaar van
nota H-86-H van deze dienst:

"Slibtransport

Literatuur-onderzoek

maart 1963"

(Rapport nr. 97 Waterloopkundige Afdeling
Bureau Hellevoetsluis)

De ingenieur 1e klasse,

w.g. J. J. Pilon

ir. J.J. Pilon.

Getyp.

Gecoll.: B

d29-3-1963

d29-3-1963.

SLIBTRANSPORT

Literatuuronderzoek

nota nr. H.36.H

Bureau Hellevoetsluis rapport nr. 97

maart 1963

Rijkswaterstaat
Deltadienst
Waterloopkundige Afdeling
Bureau Hellevoetsluis.

Nota nr. II-86-II.

- Titel : Slibtransport
Literatuuronderzoek
- Korte inhoud : Literatuurstudie is verricht naar de stand van zaken ten aanzien van het onderzoek omtrent het slibtransport.
Hierbij is dieper ingegaan op de uitkomsten van het onderzoek van dr. A.J. de Groot.
(Dr. A.J. de Groot
Mangaantoeestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten in verband met slibtransport en bodemgenese
Dissertatie Groningen 1962)
Tevens is een resumée gegeven van de belangrijkste fysisch-chemische eigenschappen van slib.
- Conclusies : Het onderzoek van dr. A.J. de Groot, waarin gebruik wordt gemaakt van het geleide-element mangaan, moet worden beschouwd als een goed uitgangspunt voor een meer diepgaand onderzoek naar het slibtransport in het Deltagebied.
- Redactie : Drs. H. Poort.
- Algemeen gebruik :
Intern

INHOUD

hoofdstuk		blz.
I	Inleiding	1
II	Samenstelling en herkomst van slib	3
III	Enige fysisch-chemische aspecten van slib.	6
IV	Onderzoek naar slibtransport met behulp van het geleide-element mangaan.	15
V	Conclusies.	20
VI	Geraadpleegde literatuur.	21

I. Inleiding.

In de Nederlandse havens, het Deltagebied en in het Waddengebied zetten zich jaarlijks enorme hoeveelheden slib af, die een grote belemmering vormen voor de scheepvaart. Elk jaar worden daarom grote bedragen uitgegeven voor baggerwerkzaamheden. Het is dan ook niet verwonderlijk, dat in de loop der jaren vele onderzoekers zich intensief hebben beziggehouden met het slibonderzoek. Vragen over de samenstelling, de herkomst, specifieke eigenschappen van slib in verband met opruimingswerkzaamheden, methoden van onderzoek komen hierbij aan de orde.

Voor de waterbouwkunde is praktisch gesproken van veel belang welke hoeveelheden slib zich per tijds eenheid (dag, week, maand, jaar) in havenbekkens afzetten en op welke wijze dit aanslibbingsproces op economisch verantwoorde wijze is tegen te gaan.

Met de specifieke eigenschappen van slib wordt in het bijzonder bedoeld het fysisch-chemische gedrag in verband met coagulatie en sedimentatie van slibdeeltjes, benevens de korrelgrootteverdeling en de chemische samenstelling. In verschillende richtingen heeft het onderzoek zich uitgestrekt. Crommelin (litt. 1) heeft getracht de herkomst vast te stellen aan de hand van de korrelgrootteverdeling. Hij stelde vast, dat mariene sedimenten en wadklei een opvallend constante verhouding vertonen bij beschouwing van de fracties $< 25 \mu$ ($\frac{< 0.5 \mu}{< 2 \mu}$, $\frac{< 0.5 \mu}{< 5 \mu}$, etc. van dezelfde grootteorde in de verschillende sedimenten). In het slib van de Westerschelde vond hij deze verhouding terug. Monsters van de Schelde en zijn zijrivieren gaven echter een totaal ander beeld, waaruit moest worden geconcludeerd, dat de invloed van de Schelde zich niet ver uitstrekt.

Op grond van het voorkomen in sedimenten van biogene bestanddelen, zoals kalk in de vorm van schelpresten en skeletten van foraminiferen, kiezelresten van diatomeeën of ook humusbestanddelen en organische afvalstoffen kan men in het beste geval komen tot een inzicht van kwalitatieve aard.

De mineralogische samenstelling van een sediment behoeft evenmin een eenduidige aanwijzing te geven over de herkomst. Een onderzoek hierover is uitgevoerd door het Keramisch Instituut T.N.O. in Gouda (litt. 2).

Voorts is er nog ¹³speurwerk verricht, waarbij gebruik werd gemaakt van een in zeer kleine hoeveelheden voorkomend geleide element, nl. mangaan (litt. 3). De uitkomsten van dit onderzoek, uitgevoerd door dr. A.J. de Groot van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid in Groningen, bieden een wijder perspectief. Er kon worden vastgesteld, dat het slib, aangevoerd met het Maas- en Rijnwater, in Noordelijke richting langs de kust wordt meegevoerd, en in het Friese Waddengebied wordt afgezet. Van daaruit vindt in een later stadium gedoeltelijk transport plaats naar het Groningse Waddengebied. Ook in het Haringvliet zet zich Maas- en Rijnslib af. In de Grevelingen daarentegen is het sediment afkomstig uit andere gebieden, nl. de Schelde of het Noaw van Calais. evenals dit het geval is met de slibafzetting in de Ooster- en Westerschelde. De onderzoekingen van dr. de Groot hebben zich tevens uitgestrekt tot het Maas-Dollard gebied en de waddenkust van Sleeswijk-Holstein.

II. Samenstelling en herkomst van slib.

De bestanddelen van gesedimenteerd slib kunnen volgens Correns (litt. 4) in 5 hoofdgroepen worden onderscheiden:

1. Mineralen, die zijn ontstaan als gevolg van verwerking.
Zij vormen het hoofdbestanddeel van de eigenlijke kleimineralen. De voornaamste vertegenwoordigers van deze belangrijke groep zijn: kaoliniet: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; halloysiet: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en montmorilloniet: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. De verschillen, die tussen deze mineralen onderling bestaan, worden voor een groot gedeelte bepaald door de structurele opbouw. Kaoliniet bijv. is in staat om water op te nemen ten gevolge van capillaire werking. Montmorilloniet kan eveneens worden gehydrateerd, maar bij dit mineraal worden bij hydratatie de watermoleculen ingevoegd in het atoomrooster van het montmorilloniet. Men neemt aan, dat deze mineralen in de loop van de verwerking van het oorspronkelijke gesteente en niet eerst in het afgezette sediment zijn gevormd.
2. Verweringsresten. Dit zijn voornamelijk kwarts (hoofdzakelijk SiO_2), veldspaat (verzamelnaam voor een groep van Na-, K- en Ca-Al silicaten), benevens glimmer (verschillende modificaties van diverse metaaloxiden). Deze mineralen hebben de verwerking overleefd en worden min of meer onveranderd in het sediment afgezet.
3. Materialen, die eerst in het sediment worden gevormd. Hiertoe behoren bijv. pyriet (FeS_2), dolomiet (Ca, MgCO_3), brenneriet (Mg, FeCO_3) en glaukoniet.
4. Biogene bijmengsels in de vorm van CaCO_3 , afkomstig van bijv. foraminiferen, kiezolmateriaal ten gevolge van de aanwezigheid van diatomeeën, of organisch materiaal, de afbraakprodukten van humusachtige substanties.

5. Amorfe bestanddelen. Vroeger verkeerde men in de veronderstelling, dat de fijnste deeltjes, welke in een sediment voorkomen, geen kristalstructuur vertonen. Deze deeltjes werden dan amorf genoemd, terwijl hieraan een colloïdaal gedrag werd toegeschreven. De moderne inzichten, die men heeft verkregen in deze materie, tonen aan, dat deze groep van zeer kleine partikeltes, zich inderdaad geheel en al als colloïdale deeltjes gedraagt. Wat betreft het kristallijne karakter van deze deeltjes echter heeft men de oorspronkelijke theorieën, mede dank zij de uitkomsten van de moderne röntgenanalyse, moeten herzien. Het is gebleken, dat de deeltjes, die in sommige colloïdale oplossingen voorkomen en voordien amorf werden genoemd, wel degelijk een kristallijn karakter hebben. De deeltjes in een colloïdale oplossing (ook sol genaamd) kunnen zo klein zijn, dat de colloïdale oplossing de toestand van een ware oplossing benadert. Het is gebruikelijk in de colloïdchemie om de ondergrens van de deeltjesgrootte te laten afhangen van het osmotische gedrag. Eigenschappen, die ware oplossingen gemeen hebben, zoals kookpuntverhoging, vriespuntsdaling en osmotische druk, ontbreken nl. bij de colloïdale oplossingen.

Door het onderzoek van dr. de Groot kon de herkomst van slib worden vastgesteld, dat zich afzet in het Delta-gebied, de Nederlanase havens, het Nederlandse Waddengebied en de kust van Sleeswijk-Holstein. Potentiële slibbronnen blijken te zijn: het Kanaal, de Theems, de Vlaamse banen, de Schelde, de Maas, de Rijn, de IJssel, de Doggersbank, de Bems, de Wezer en de Elbe. Hierbij moeten de volgende aantekeningen worden gemaakt:

- a. het slib van de Theems sedimenteert in Essex en komt niet op onze kust;
- b. het Scheldeslib wordt niet meer angetroffen voorbij het land van Slaftinge;
- c. in het Delta-gebied wordt geen slib meer gevonden van Maas en Rijn. Dit materiaal wordt noordwaarts langs onze kust getransporteerd in de richting van het Waddengebied. Het grensgebied vormt het Haringvliet.

- d. sedimenten in Zeeland hebben hun oorsprong op de Vlaamse Banken of in het Kanaal;
 - e. de ooste ijke helft van de N.O.P. bestaat uit slib van de IJssel. Het centrale deel wordt ook nog door de IJssel beïnvloed. Oostelijk Flevoland en de Wieringermeer bestaan echter uit slib, dat afkomstig is uit het Waddengebied;
 - f. de sedimenten in de Dollard en de aangrenzende polders zijn voor een groot gedeelte gevormd uit slib, dat is aangevoerd door de Zems; de rest is afkomstig van de Wadden. De Wezer is door dr. de Groot niet in het onderzoek betrokken.
 - g. het slib voor de kust van Sleeswijk-Holstein wordt geleverd door de Elbe.
-

III. Enige fysisch-chemische aspecten van alib.

Allereerst enige woorden over de kristalstructuur van de silicaten.

Tot voor enkele tientallen jaren terug was men niet in staat om de chaotische toestand, die er bestond t.a.v. de indeling van de verschillende silicaten, ook maar iets te ordenen. De toen bestaande indelingen hadden betrekking bijv. op de splitbaarheid van de mineralen. Voorts diende ook de kristallografische symmetrie als richtlijn of het soortelijke gewicht van de mineralen. Wat de chemische indeling betreft kwam men niet verder dan het invoeren van een groot aantal gedeeltelijk hypothetische kiezelzuren. Zo verkreeg men een indeling in ortho silicaten - afgeleid van het hypothetische ortho kiezelzuur H_4SiO_4 - metasilicaten, di-, tri-, enz. silicaten. Enig verband tussen deze chemische indeling enerzijds en de natuurlijke indeling in:

1. zware mineralen
2. vezelsplijters
3. bladsplijters
4. lichte mineralen

anderzijds was niet aantoonbaar. Dank zij de uitkomsten van de moderne röntgenanalyse is het mogelijk geweest om enige ordening te brengen in deze chaos. Het blijkt nu, dat het element silicium in een tetraëdrische- of octaëdrische omringing van zuurstofatomen een centrale plaats inneemt bij de beschouwing van de kristalopbouw. De tetraëder- of octaëderlagen worden aaneengesloten met kationen, als bijv. Ca^{++} , K^+ , Na^+ , of ook Mg^{++} . Verder is geconstateerd, dat in sommige gevallen het aluminium in staat is om het silicium isomorf te vervangen. Naast de mogelijkheid van afzonderlijke tetraëders bestaan er strengen van SiO_3 , platen van Si_2O_5 en netten van SiO_2 . Combinatie van een tetraëder- en een octaëderlaag levert de tweelaagmineralen op, de zgn. kaoliongroep, waartoe mineralen behoren als nacriet, dickiet en kaoliniet. Afwisselend één octaëderlaag

en twee tetraëderlagen vindt men bij de drielaagmineralen, o.a. montmorilloniet, een bestanddeel van klei. Een ononderbroken opbouw tot driedimensionale roosters van SiO_4 -tetraëders wordt, behalve bij kwarts in zijn diverse modificaties, ook gevonden bij de veldspaten. Men vindt geen silicaten, die bijv. uit losse SiO_4 -groepen en platen van Si_2O_5 zijn opgebouwd. Op de omstandigheid, dat deze typen zich niet laten combineren, berust de mogelijkheid van een eenvoudige hoofdindeling.

Bij de bespreking van de eigenschappen van slib komt ook de kwestie van de stabiliteit aan de orde. De stabiliteit is een gevolg van bepaalde colloïd-chemische eigenschappen, waarop in het onderstaande nader zal worden ingegaan. Aan de hand van deze theorie zal het mogelijk zijn iets meer inzicht te verkrijgen over wat er gebeurt als bijv. het door de rivieren aangevoerde slib in contact komt met zeewater. De stabiliteit enerzijds en de uitvloeking van slibdeeltjes anderzijds moeten worden gezien als het resultaat van de wisselwerking van twee soorten krachten; attractie en repulsie. Om met de laatste categorie te beginnen: de afstotende krachten worden veroorzaakt, doordat de deeltjes elektrisch zijn geladen. Dit blijkt uit de beweging in een elektrisch veld (electroforese). Het teken van de lading is te bepalen uit de bewegingsrichting. Naarmate de lading groter is, is de snelheid groter. Ter illustratie moge tabel 1 dienen, waarvan de gegevens betrekking hebben op een goudsol, waarin de concentratie aan aluminiumchloride (AlCl_3) successievelijk wordt verhoogd:

tabel 1.

mol/L AlCl_3	snelheid in /sec/V/cm	stabiliteit
0	- 3,30	onbeperkt stabiel
7	- 1,71	vlokt na 4 uur uit
zekere concentratie*	0	spontane uitvloeking
15	+ 0,17	vlokt na 4 uur uit
25	+ 1,35	na 4 dagen nog niet uitgevlokt

- Tevens -

* De juiste concentratie, waarbij de loopsnelheid der deeltjes nul wordt, is door de spontane uitvloeking niet na te gaan.

Tevens blijkt de aanwezigheid van een elektrische lading uit het feit, dat een sol uitvlokt door toevoeging van een electrolytoplossing. Opmerkelijk daarbij is, dat elke willekeurige electrolyt een uitvlokking kan bewerkstelligen en dat daarbij alleen de valentie van één der ionen van belang is. Dit moge blijken uit tabel 2, die de vlokkingswaarden (d.i. de electrolytconcentratie, welke het sol na een bepaalde tijd doet uitvlokken) voor het As_2S_3 - sol geeft:

tabel 2.

1-waardig electrolyt m.mol./l.		2-waardig electrolyt m.mol./l.		3-waardig electrolyt m.mol./l.	
LiCl	58	MgCl ₂	0,72	AlCl ₃	0,093
NaCl	51	MgSO ₄	0,81	Al(NO ₃) ₃	0,094
KCl	50	CaCl ₂	0,65	$\frac{1}{3}Al_2(SO_4)_3$	0,096
KNO ₃	50	SrCl ₂	0,64		
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	66	BaCl ₂	0,69		
		Ba(NO ₃) ₂	0,69		
		ZnCl ₂	0,68		
		UO ₂ (NO ₃) ₂	0,64		

Hier is dus een duidelijke valentieinvloed te bespeuren van de kationen; de valentie van de anionen speelt geen rol, vanwege het feit, dat het As_2S_3 - sol negatief is geladen. Voor een positief geladen sol is het omgekeerde het geval, zoals bijv. voor het Fe_2O_3 - sol (tabel 3):

tabel 3.

1-waardig electrolyt m.mol./l.		2-waardig electrolyt m.mol./l.	
KJ	16	K ₂ SO ₄	0,20
KNO ₃	12	MgSO ₄	0,22
KCl	9	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,19
NaCl	9,2		
$\frac{1}{2}BaCl_2$	9,6		

Samenvattend kan dus worden gezegd, dat de uitvlokking niet stoichiometrisch is. Het tegengesteld geladen ion veroorzaakt de vlokking, en wel in des te kleinere concentratie, naarmate de valentie van het ion hoger is (Regel van Schulze-Hardy).

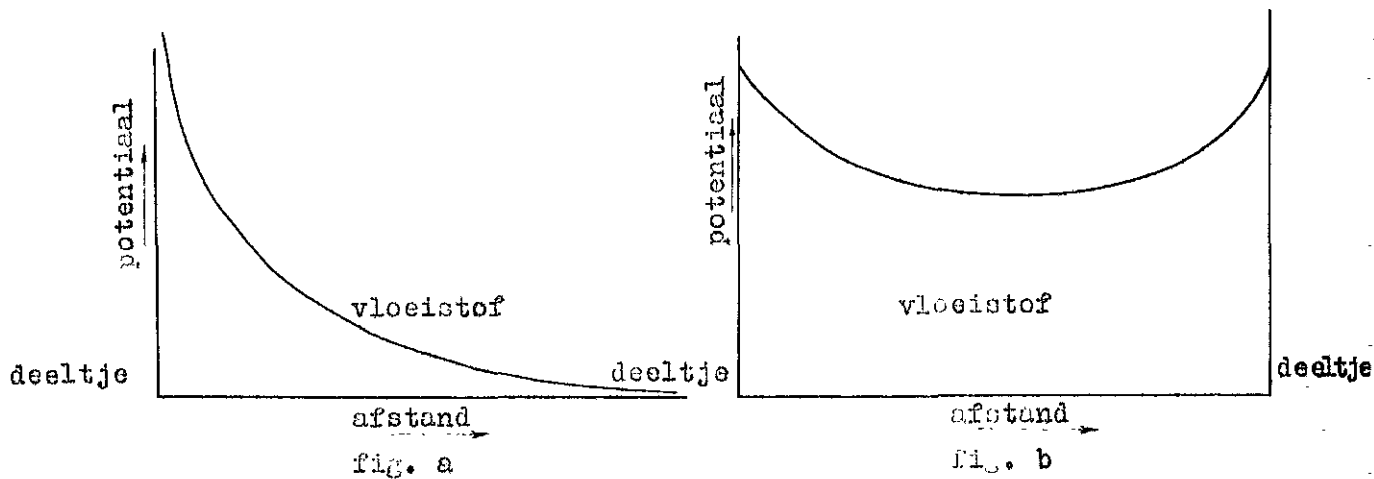
In zeer bijzondere gevallen blijkt de Schulze-Hardy regel niet te worden gevolgd. Dit is bijv. het geval, wanneer men Ag^+ -ionen toevoegt aan een AgJ -sol, waarvan de negatieve lading voortvloeit uit de adsorptie van J^- -ionen aan het soldeeltje. Deze potentiaal bepalende ionen worden door een chemisch reactie, nl. AgJ -vorming, weggenomen. De invloed is in dit geval aanzienlijk groter dan van een éénwaardig ion mag worden verwacht.

De opmerking, dat een soldeeltje electrisch is geladen, is feitelijk niet geheel juist. Dit zou immers betekenen, dat het sol als geheel electrisch moet zijn geladen, terwijl men constateert, dat het sol eletroneutraal is. Er is nog een tegenlading in het spel in de vorm van een ionenatmosfeer rond het deeltje, die dan samen met de lading op het deeltje de electrisch dubbellaag vormt, analoog aan de Debye-Hückel-sferen bij de electrolyten. Het is zelfs zo, dat de lading minder essentiëel is dan de met de lading gepaard gaande potentiaalsprong. Deze potentiaalsprong is het verschil in potentiaal aan het hydrodynamische afschuifvlak van een soldeeltje (de zgn. ζ -potentiaal) en het potentiaalniveau van het oplosmiddel.

De eerste beschouwingen over de electrische dubbellaag zijn afkomstig van Helmholtz (1879), die echter nog geen duidelijk structuurbeeld opleverden. Perrin (1900) vergeleek de dubbellaag met een starre condensator van moleculaire afmetingen. Het beeld van de diffuse dubbellaag is afkomstig van Gouy en Chapman (1910-1912), waarin later nog door Stern enige verfijningen zijn aangebracht. Deze theorie zegt, dat als een deeltje - door adsorptie - is geladen, ionen van tegengestelde lading naar de fasegrens toe worden getrokken, hetgeen aanleiding is voor een concentratie van de tegengesteld geladen ionen, dichtbij de grens deeltje - oplossing, die hoger is dan het gemiddelde. Omgekeerd echter zal deze hogere concentratie een diffusie in tegengestelde richting tewege brengen. In een evenwichtssituatie zullen dus de electrische krachten van het soldeeltje zijn gecompenseerd door de diffusiedrang. De groepering van

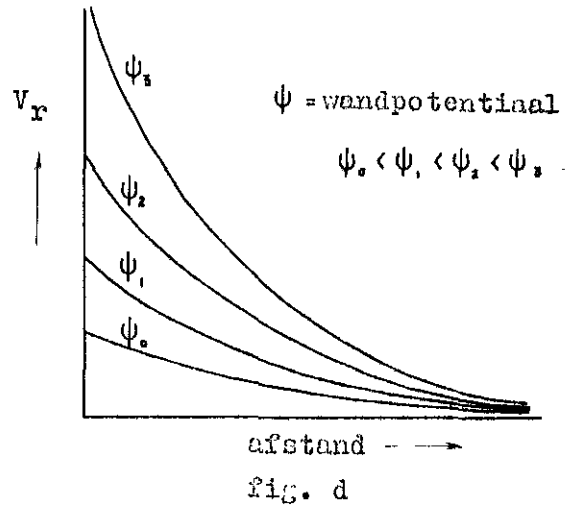
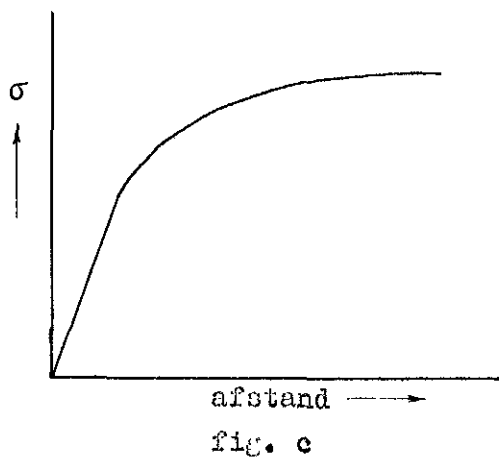
de ionen rond het soldeeltje wordt gegeven door de Boltzmann-statistiek (exponentiële afval van de concentratie).

Van de wisselwerking tussen twee dubbellen hangt de stabiliteit van een colloïdale oplossing af. Wanneer twee dubbellen zich ver van elkaar verwijderd in de vloeistof bevinden, zullen deze geen invloed op elkaar uitoefenen. De potentiaal zal ongehinderd haar nulwaarde op grote afstand van de wand kunnen bereiken. (fig. a).



Bij nadering van de twee dubbellen zullen op een gegeven ogenblik de dubbellen elkaar gaan doorringen. De potentiaal zal tussen de twee elkaar naderende deeltjes niet meer nul kunnen worden. De helling van de potentiaalkromme zal steeds minder steil worden (fig. b); dit betekent, dat de wandlading kleiner moet worden. Hiervoor is arbeid nodig. Dit strookt te niet met de algemene voorwaarde voor een evenwichtstoestand, die zegt, dat wanneer een systeem in evenwicht verkeert, de energie zo laag mogelijk moet zijn.

Samenvattend kan worden gesteld, dat er dus arbeid moet worden verricht om twee dubbellen elkaar te laten naderen, u.a.w. twee dubbellen stoten elkaar af. Uitvloeking kan alleen dan optreden, als de kinetische energie van de deeltjes groot genoeg is om de afstotingsenergie te overwinnen. De twee volgende grafieken c en d geven nog een indruk van het verband tussen afstand en wandlading (σ), resp. afstand en afstotingsenergie (V_r):



De repulsie-energie is van vele factoren afhankelijk, zoals de volgende formule laat zien:

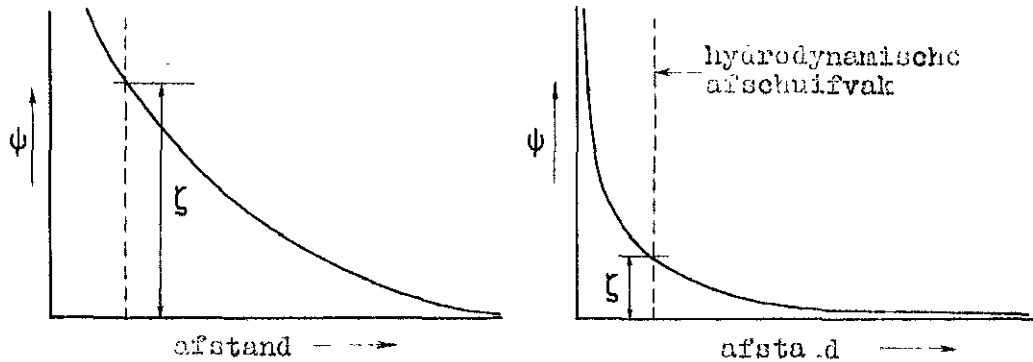
$$V_r / \text{cm}^2_{\text{opp.}} = \frac{8 \epsilon k^2 T^2 \kappa}{\pi z^2 e^2} \gamma^2 e^{-\kappa H}$$

Hierin is : $\gamma = \frac{e \frac{z e \psi}{2 k T} - 1}{e \frac{z e \psi}{2 k T} + 1}$ en $\kappa = 2 z e \sqrt{\frac{2 \pi n_0}{\epsilon k T}}$

- Verder stelt voor:
- V_r = repulsie-energie,
 - k = contante van Boltzmann,
 - z = valentie van de tegenionen,
 - H = afstand vanaf het deeltje,
 - n_0 = de gemiddelde concentratie van de tegenionen
 - ϵ = diëlectrische constante,
 - T = temperatuur (abs.),
 - e = elementaar lading,
 - ψ = wandpotentialiaal.

Uit deze formule laat zich beredeneren, dat bij verhoging van de electrolytconcentratie de repulsie-energie zal afnemen. Weliswaar is de afstotingsenergie recht evenredig met $\sqrt{n_0}$ (factor κ), maar omgekeerd evenredig met $e^{-\kappa H}$, hetgeen uiteindelijk toch resulteert in een vermindering van de repulsie-energie. Bij de afleiding van de formule voor V_r is de omstandigheid verwerkt, dat bij electrolyt-toevoeging de dubbellaag wordt ingedrukt. Dit leidt tot verlaging van de ζ -potentialiaal en dus vermindering van de repulsie (fig. e).

De afleiding van deze formule zou ons in dit verband te ver voeren.



ζ potentiaal vóór en na electrolyt toevoeging
fig. 9

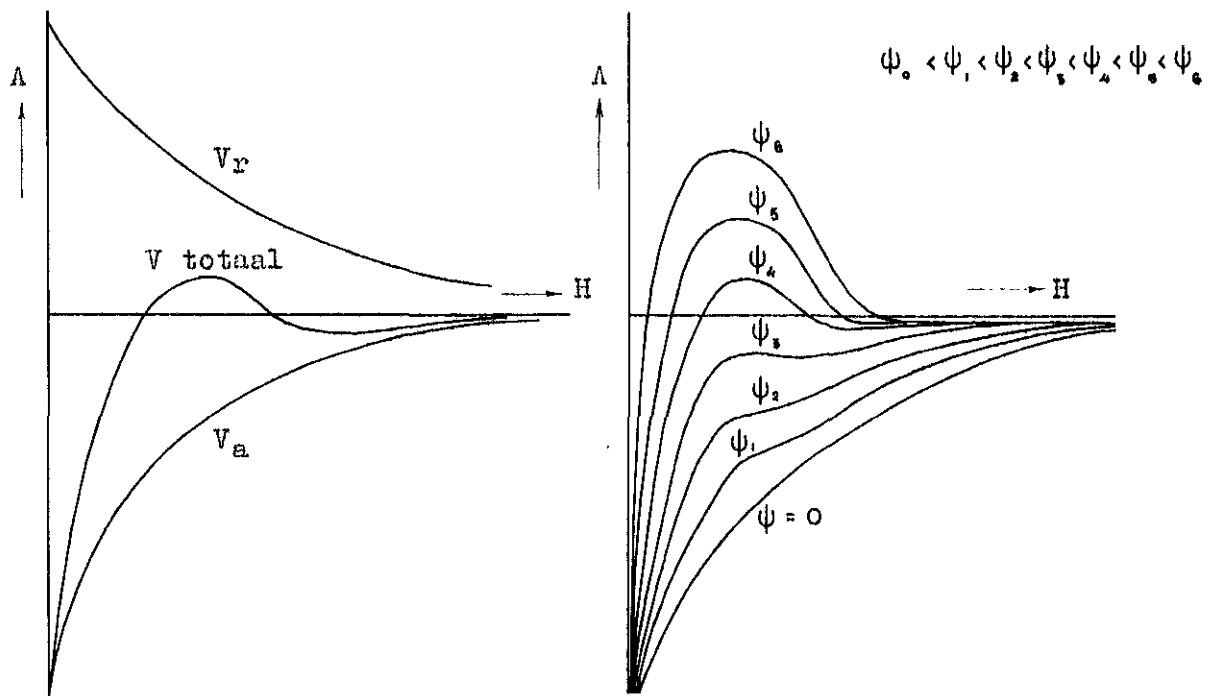
Den en ander is volledig in overeenstemming met de waarnemingen, want toevoeging van electrolyt aan een stabiel sol veroorzaakt uitvloeking. In de factor $e^{-\kappa H}$ herkent men dadelijk de exponentiële afval van een potentiaalkromme.

Naast afstotende krachten moeten er tussen soldeeltjes ook aantrekkende krachten bestaan. Deze komen tot uiting bij de uitvloeking. Kallman en Wilstätter (litt. 5) beschouwen deze krachten van hetzelfde type als de wisselwerkingskrachten tussen bijv. de ongeladen atomen van de edelgassen. Dit soort attractie staat in de literatuur bekend als de London-Van der Waals attractie. Dit zijn krachten, waarvan de reikwijdte de moleculaire afmetingen niet te boven gaat. Hamaker, Verwey en Overbeek (litt. 6) toonden aan, dat deze intermoleculaire krachten additief zijn, d.w.z. dat tussen colloïdale deeltjes de London-Van der Waals-krachten merkbaar zijn op de afstand van de grootte van de diameter van de deeltjes. De attractie-energie wordt voornamelijk bepaald door één variabele grootte, nl. de afstand. Uit theoretische beschouwingen blijkt, dat de attractie-energie

$$V_a = - \frac{\text{constante}}{H^n}$$

(H = afstand; $1 < n < 6$, afhankelijk van de vorm van de deeltjes en de afstand ertussen).

Met de beschikbare kennis van de attractie en de repulsie ieder afzonderlijk is het mogelijk om een resulterende potentiaal-kromme samen te stellen. De repulsie was evenredig met $e^{-\kappa H}$. Voor een grote H zal de e^{-} macht sneller tot nul naderen dan de $\frac{1}{H^n}$ uit de attractieformule. Dit houdt in, dat op grote afstand de attractie over de repulsie zal overheersen. Een zeer kleine H doet de factor $e^{-\kappa H}$ tot een constante waarde naderen, terwijl $\frac{1}{H^n} \rightarrow \infty$. Dus ook op zeer korte afstand overheerst de attractie. Voor het tussengelegen gebied is het mogelijk, dat - afhankelijk van de wandlading van de colloïdale deeltjes, die op haar beurt weer afhangt van de electrolytconcentratie - de repulsie de boventoon gaat voeren.



Resulterende potentiaalkromme
samengesteld uit V_a en V_r
fig. f

Verloop van de potentiaalkromme bij
opklimmende wandpotentiaal.
fig. g

De stabiliteit van een sol hangt nu af van de hoogte van de in de grafiek (fig. f) te voorschijn komende potentiaalberg. De deeltjes zijn immers in een voortdurende beweging, waardoor de partikeltjes regelmatig met elkaar in botsing komen. De potentiaalberg moet dus hoog genoeg zijn om weerstand te kunnen bieden aan de kinetische energie, die deze in beweging zijnde deeltjes nu eenmaal bezitten.

In grensgevallen zal er een langzame uitvlokking optreden. De snelheid van uitvlokken wordt bepaald door de zgn. "kleeftkans", de kans, dat een botsing tussen twee deeltjes leidt tot een blijvende binding. Dit hangt weer af van het percentage "uitschieters" tussen de deeltjes, wat betreft de snelheid. Alleen die deeltjes, waarvan de snelheid en dus ook de kinetische energie groter is dan het gemiddelde, maken een kans om de potentialberg te overwinnen. Voegt men aan een stabiele colloïdale oplossing voldoende electrolyt toe, namelijk zodanig, dat de dubbellaag nagenoeg is verdwenen, dan zal practisch elke botsing tussen twee deeltjes tot verkleving leiden. Het uitvlokkingsproces is dan meer als een diffusieproces te beschouwen. De coagulatiesnelheid is nog slechts afhankelijk van de diffusiesnelheid, de concentratie en de deeltjesgrootte, zoals uit de theorieën van Von Smoluchowsky over de kinetiek van de uitvlokking nader blijkt:

$$-\frac{dn}{dt} = 8\pi D a n^2$$

n = aantal deeltjes per volume-eenheid,

D = diffusieconstante,

a = straal van de soldeeltjes,

t = tijd.

De evenredigheid van de vloksnelheid met n^2 vertoont een treffende gelijkenis met een soortgelijke relatie tussen reactiesnelheid en concentratie voor het bimoleculaire systeem.

Samenvattend kan dus worden gesteld, dat het gedrag van een colloïdale oplossing in hoge mate afhankelijk is van de eigenschappen van de elektrische dubbellaag, terwijl de optredende verschijnselen voor een belangrijk gedeelte kunnen worden verklaard door nadere bestudering van de ionensfeer rondom een deeltje. Uitvlokking door electrolyttoevoeging en verschijnselen van adsorptie en ionenuitwisseling hangen volledig samen met de elektrische eigenschappen van de deeltjes.

IV. Onderzoek naar slibtransport met behulp van een geleide-element.

In het onderstaande volgt een bespreking van de methode voor het onderzoek naar slibtransport, zoals dat is uitgevoerd door Dr. A.J. de Groot en medewerkers van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Groningen.

Dit onderzoek is eigenlijk opgezet ter bepaling van de afhankelijkheid van de bodemvruchtbaarheid van het voorkomen van het element mangaan. Mangaangebrek in de bodem is in verschillende Nederlandse landbouwgebieden de oorzaak van slecht groeiende gewassen. Opheffing van dit gebrek verkrijgt men door de pH van de cultuurgrond zover te veranderen, dat het mangaan een vorm gaat aannemen, die door de planten gemakkelijk kan worden opgenomen. Menvoudige bespuiting met bijv. mangaansulfaat leidt doorgaans tot onvoldoende resultaten, omdat het Mn^{++} - ion, indien de zuurtegraad van de bodem niet met de vereiste overeenstemt, toch een tamelijk inerte vorm als oxyde aanneemt.

Bestudering van de processen, die plaats vinden in de bodem van een cultuurgrond, deed ook de vraag naar de herkomst van het mangaan aan de orde komen. Het bleek toen, dat het mangaan als "tracer" een waardevol hulpmiddel kan zijn bij het onderzoek naar het slibtransport. Immers het slib, afkomstig uit de in het vorige hoofdstuk genoemde potentiële slibgebieden, heeft een verschillend mangaangehalte. De Theems voert slib aan met het laagste gehalte aan mangaan. Kent men aan dit gehalte het verhoudingsgetal 1 toe, dan zijn de waarden voor de andere slibleveranciers (bij benadering):

Nauw van Calais - Vlaamse Banken	2½
de Schelde	6
Maas en Rijn	6
de IJssel	7
de Rems	8
de Elbe	10.

De Wezer is niet in het onderzoek betrokken, maar zal waarschijnlijk kunnen worden gekarakteriseerd door een getal tussen 8 en 10.

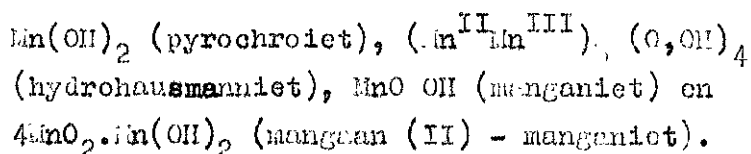
Deze gegevens gecombineerd met de globaal bekende hoeveelheden slib, die jaarlijks door de grote rivieren worden aangevoerd,

bieden de mogelijkheid om een inzicht te krijgen over de herkomst van een bepaald sediment.

De mangaanverbindingen van een sediment kunnen in 4 groepen worden ingedeeld:

1. Uitwisselbaar mangaan, dat deels aan de bodemcolloïden is geadsorbeerd, deels als vrije Mn^{++} - ionen in de bodemoplossing voorkomt.
2. Mangaanoxyden, waarbij mangaan in de 2- en 4- waardige vorm kan voorkomen. Deze oxyden kunnen nog in mindere of meerdere mate waterhoudend zijn en in diverse modificaties aanwezig zijn, afhankelijk van de mate van veroudering.

De volgende intermediaire stadia kunnen daarbij voorkomen:



3. Slecht oplosbare mangaanzouten. Hiertoe behoren mangaanhoudende carbonaten, fosfaten en silicaten. Over het voorkomen van andere, eveneens weinig oplosbare mangaanzouten, is nog weinig bekend.
4. Mangaan, dat met in de bodem voorkomend organisch materiaal bijv. humuszuren, chelaten vormt; dit zijn complexe verbindingen van het mangaan-ion met organische verbindingen.

Schematisch kan men de in een sediment optredende chemische reacties aldus aangeven (fig. h).

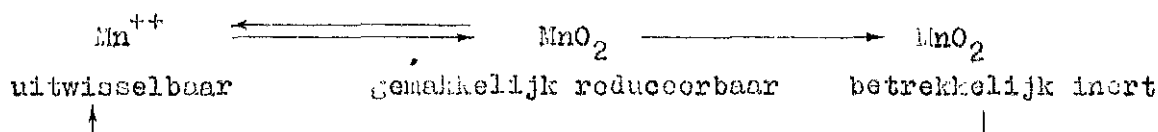


fig. h

Het door de rivieren aangevoerde slib bevat het mangaan uitsluitend in de geoxydeerde vorm, al dan niet gehydrateerd. Het rivier- en het zeewater zijn zo zuurstofhoudend, dat het bovenstaande evenwicht zeer sterk naar rechts is verschoven. Tijdens het transport verandert daarom het mangangehalte niet merkbaar. Zodra het slib echter is gesedimenteerd, wordt het milieu door allerlei bacteriologische processen in steeds meerdere mate anaëroob. Dit heeft tot gevolg, dat de ligging van het oxydatie-reductie-evenwicht wordt verschoven ten gunste van de vrije Mn^{++} - ionen, die dan vervolgens aan de bodemcolloïden worden geadsorbeerd. De Mn^{++} - ionen

worden opgenomen in de elektrische dubbellaag. Wanneer de bodemoplossing nog andere ionen bevat, zoals het geval is met zeewater, bestaat de mogelijkheid van ionenuitwisseling. De Mn^{++} - ionen uit de elektrische dubbellaag worden dan successievelijk uitgewisseld tegen de Na^+ - of K^+ - ionen uit het milieu. Het is duidelijk, dat een aldus veranderend sediment op den duur in mangaangehalte terugloopt. De snelheid, waarmee dit mangaanverlies optreedt, is behalve van de tijd, ook nog, en wel in zeer sterke mate, afhankelijk van het zoutgehalte van de omringende bodemoplossing. Onderstaande tabel (tabel 4), ontleend aan de dissertatie van Dr. de Groot (litt. 3), geeft hiervan een indruk:

tabel 4.

	Uitw. Mn in p.p.m.	in $\frac{0}{100}$ Cl
Gehalten aan uitwisselbaar Mn, berekend per 100% van de fractie < 16 μ , van gereduceerde sedimenten in afhankelijkheid van het zoutgehalte van het water.		
Zwarte polder (Zeeuws Vlaanderen)	140	17
Landaanwinning Uithuizerwaarpolder	106	16
Onderwaterslib buitenhaven IJmuiden	304	15
Verdronken land van Saafdinge	407	8
Landaanwinning Warin_vliet	528	2
Onderwaterslib Oostelijk Flevoland	312	0
Onderlagen oost Biesbosch	618	0
Toplagen oost Biesbosch	748	0

De afhankelijkheid van het gehalte aan uitwisselbaar mangaan van de zoutconcentratie is evident. Het verband tussen deze twee grootheden verloopt wel niet geheel vloeiend, maar dit is een gevolg van het feit, dat ook nog andere factoren in het spel zijn. Dit betreft niet alleen de tijd, gedurende welke een gereduceerd sediment met het daarbij behorende waterige milieu in contact is geweest, maar ook bijv. de snelheid, waarmee de aanslibbing plaats vindt. Bovendien speelt de pH van de bodem een rol. In de buitenhaven van IJmuiden is de grote sedimenttoe van slib de oorzaak,

dat het gesedimenteerde materiaal nooit volledig tot een evenwichtstoestand kan geraken ten opzichte van het milieu. Men vindt dan ook in het IJmuidense havenslib een hoger mangaangehalte dan men zou verwachten op grond van de zoutconcentratie (zie tabel 4). In Oostelijk Flevoland constateert men ondanks de afwezigheid van zout in het bodewater een relatief laag mangaangehalte. Het slib daar ter plaatse is echter reeds een oude afzetting, waardoor de tijdsfactor in belangrijke mate mee gaat spelen.

Wil men de verschillende monsters uit een onderzoek met elkaar kunnen vergelijken, dan is het noodzakelijk om monsters te nemen van vers-gesedimenteerd materiaal, dat dus nog niet aan veroudering onderhevig is geweest. Aan de hand van de grootte van de redoxpotentiaal is vast te stellen de mate van anaërobie dus of het sediment al dan niet vers is. In het onderzoek van Dr. de Groot wordt ook de redoxpotentiaal als criterium aangehouden. De praktische bepaling van deze redoxpotentialen levert nog wel wat moeilijkheden op door de zeer langzame evenwichtsinstelling, hetgeen het geheel zeer tijdrovend maakt. Bovendien moet de meting van de redoxpotentiaal zo snel mogelijk na de monsterneming worden uitgevoerd.

Aangezien het mangaan voor het overgrote deel voorkomt in de fractie $< 16 \mu$, moeten de monsters, waaraan men metingen wil doen, een redelijk gehalte aan de fijne fractie $< 16 \mu$ bevatten. De herkomst van sedimenten met uitsluitend materiaal van grotere korrel diameters is met de "mangaan-methode" niet vast te stellen. De onderstaande grafiek (fig. 1) geeft een indruk van de distributie van het mangaan over de verschillende korrelgrootten:

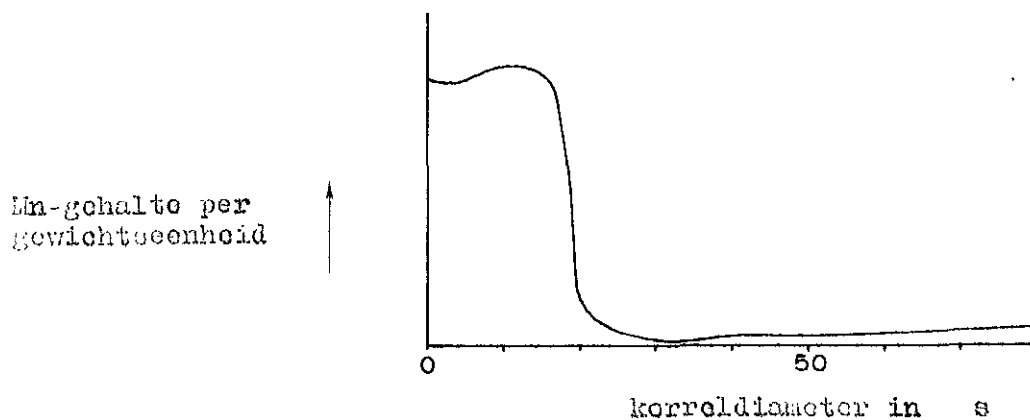


fig. 1

Boven de 150 μ komt weer meer mangaan voor, maar dit percentage is zo gering, dat geen storende invloed bij de bepalingen is te vrezen. Het slibgehalte (fractie $< 16 \mu$) van de sedimenten, die in Nederland worden gevonden, loopt, naar is gebleken, zeer sterk uiteen. Om de monsters van verschillende plaatsen met elkaar te kunnen vergelijken, dient men dan ook het mangaangehalte van alle monsters naar 100% slibgehalte (fractie $< 16 \mu$) te extrapoleren. Een extra moeilijkheid bij de monsternamen vormt de mogelijke aanwezigheid van diatomeeën. De diatomeeën kunnen nl. de mangaantoeestand van een sediment zeer sterk beïnvloeden. Deze diatomeeën consumeren op een of andere manier mangaanhoudend materiaal. Worden de diatomeeën met een vers laagje slib overdekt, dan werken ze zich hierdoor naar boven (naar het licht toe) en verrijken aldus de toplaag aan mangaan. Het schijnt zo te zijn, dat de diatomeeën in staat zijn om het in de vorm van een of ander oxyde aanwezige mangaan te reduceren tot een meer mobiele vorm, waarna het mangaan als een organisch complex door de diatomeeën wordt vastgehouden. Derhalve verarmt een sediment aan mangaan met uitzondering van de toplagen, waar de diatomeeën zich steeds naar toe bewegen.

Voor de bepaling van het totale gehalte aan mangaan wordt de methode van Kurmies (litt. 7) toegepast. Een slibmonster wordt daarbij met ammoniumnitraat (NH_4NO_3) uitgegloeid. Na het oplossen van de overblijvende as in salpeterzuur (HNO_3) en oxydatie van het mangaan tot een permanganaat, kan men de concentratie meten met behulp van een spectrofotometer (bij 525 $\text{m}\mu$). Het uitwisselbare mangaan kan met een oplossing van ammoniumacetaat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) bij $\text{pH} = 7$ uit een grondmonster worden geëxtraheerd, waarna het weer spectrofotometrisch kwantitatief kan worden onderzocht. Het gehalte aan gemakkelijk reduceerbaar mangaan verkrijgt men wederom spectrofotometrisch na extractie met een oplossing van ammoniumacetaat van $\text{pH} = 7$ en reductie met behulp van een hydrochinonoplossing. De gehalten aan inert mangaan tenslotte worden door berekening vastgesteld: het totale gehalte aan mangaan verminderen met de som van uitwisselbaar- en gemakkelijk reduceerbaar mangaan.

V. Conclusies.

De resultaten van het onderzoek van Dr. de Groot bieden een dusdanig perspectief, dat het opzetten van een onderzoek op kleinere schaal ten behoeve van het onderzoek naar het slibtransport in het Deltagebied is gerechtvaardigd. Te dien einde is een studie begonnen naar het slibtransport in het Haringvliet. Allereerst werd daartoe nagegaan, of de bij het laboratorium van het Bureau Hellevoetsluis van de Waterloopkundige Afdeling / Deltadienst aanwezige apparatuur geschikt is om voldoende nauwkeurige meetresultaten te bereiken. Dit geschiedde inmiddels in samenwerking met het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Groningen.

Voor het testen van de aanwezige apparatuur zond voornoemd Instituut een aantal monsters met bekend mangaangehalte.

Uit de verrichte proefnemingen is gebleken, dat - behoudens kleine aanvullingen - de beschikbare laboratoriumapparatuur zich goed voor het bedoelde onderzoek leent.

Hellevoetsluis, maart 1963

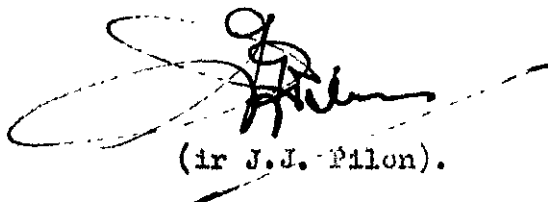
De gewetensbezwaarde,



(drs. H. Poort).

Gezien en accoord:

De ingenieur 1e klasse,



(ir J.J. Pilon).

VI. Geraadpleegde literatuur.

1. R.D. Crommelin
Een onderzoek naar de aard en de herkomst van het slib
in de Westerschelde en enige aanverwante gebieden.
's-Gravenhage, rapport Rijkswaterstaat, Directie Beneden-
rivieren (1949).
2. P.H. Dal
Onderscheid rivier- en zeeklei,
Keramisch Instituut TNO Gouda (1953).
3. A.J. de Groot
Langaantoeestand van Nederlandse en Duitse holocene sedimenten
in verband met slibtransport en bodemgenese,
Groningen (1962). Dissertatie.
4. C.W. Correns
Die Sedimentgesteine
Berlin (1939).
5. H. Kallman, M. Willstätter
Naturwissenschaften 20, 952 (1932)
6. Hamaker, E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeck
Rec. trav. chim. 55, 1015 (1936).
7. D. Kurnies
Kolorimetrische Manganbestimmung in Pflanzensubstanzen
Die Phosphorsäure 13, 315-320.
8. H.R. Kruyt
Colloid Science (1952).
9. W.H. v.d. Molen
The exchangeable cations in soils flooded with sea water
Vegeningen (1958) Dissertatie.
10. P.F.R. Koenigs
The mechanical stability of clay soils as influenced by the
moisture conditions and some other factors.
11. Escher
Allgemeine Kristallografie en mineralogie.
12. K. Jaomund
Die silicatischen Tonminerale
Weinheim (1951).

13. E.A. Hauser, C.D. Reed,
Journal of physical Chemistry 40, 1169 (1936).
14. R.G. Grim
Proc. of 1st Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals (1952).
15. R.B. Deshpande, C.D. Marshall
J. Phys. Chem. 63, 1659 (1959)
16. J.W. Gruner,
Z. Kristallogr, 83, 75 (1932).
85, 394(1932).
85, 345(1933).
17. C.W. Correns, W. Schott
Kolloid Z. 61, 68 (1932)
18. H. Hofmann, K. Wendell, B. Wilm
Z. Kristallogr 86, 340 (1933).
19. P. Santema
Coagulatie van slibdeeltjes, 's-Gravenhage (1952).
20. J. Scheele,
Onderzoek slibmonsters, die in februari 1939 in on-
bij de buitenhaven van IJmuiden werden verzameld.
21. J. Scheele
Resultaten van een onderzoek van 25 slibmonsters
uit de haven van Schiedam.
22. J. Scheele
Samenstelling van het bodemslib van Jatorweg en Nieuwe Maas.
23. J.Ch.G. Favejee
The origin of the "Wadden" mud.
24. T.S. Allen
Density Currents and Siltation in Docks and Tidal Basins,
The Dock and Harbour Authority Vol. X, July 1959.
25. L. Körner
Die Sinkstoffe der Küstengewässer, die Karte 4, 5 (1955).
26. H.F. Kamps,
Slibhuishouding en landaanwinning in het Oostelijk
Waddengebied.