



ALTErrA

WAGENINGEN UR



Interne eutrofiering en veenafbraak; literatuuronderzoek

Effect van toepassing van onderwaterdrains: literatuuronderzoek

Alterra-rapport 1980
ISSN 1566-7197

R.H. Kemmers, G.F. Koopmans

Het effect van toepassing van onderwaterdrains op interne eutrofiering en veenafbraak; literatuuronderzoek

In opdracht van Ministerie van Landbouw, Directie Kennis, in het kader van het Programma Vitaal Landelijk gebied, thema Water

Projectcode [5235996.]

Het effect van toepassing van onderwaterdrains op interne eutrofiering en veenafbraak

Literatuuronderzoek

R.H. Kemmers
G.F. Koopmans

Alterra-Rapport 1980

Alterra, Wageningen, 2009

REFERAAT

Kemmers R.H. en G.F. Koopmans, 2009. *Het effect van toepassing van onderwaterdrains op interne eutrofiering en veenafbraak; literatuuronderzoek*. Wageningen, Alterra, Alterra-Rapport 1980. 76 blz.; .17 fig.; 6 tab.; 61 ref.

Onderwaterdrains vormen een alternatief voor het verhogen van slootpeilen om maaiveld dalingen te beperken, waarbij toch goede omstandigheden voor het boerenbedrijf worden gehandhaafd. Daarbij wordt via drains oppervlaktewater aangevoerd onder het maaiveld. Als bezwaar tegen onderwaterdrains wordt vanuit natuurbeschermingsorganisaties gewezen op het gevaar van interne eutrofiering en veenafbraak. Via een literatuurstudie is onderzocht welke effecten inlaat van 'Gebiedsvreemd' sulfaathoudend water heeft op de mobilisatie van met name fosfaat door afbraak van veentypen onder anaerobe condities zoals in het Hollandse Veenweidegebied kunnen voorkomen. Voor het onderzoek zijn zowel peer reviewed wetenschappelijke artikelen als interne rapporten met resultaten van toegepast onderzoek geraadpleegd. Zowel empirische als experimentele studies zijn in beschouwing genomen. Naast veel overeenkomsten in effecten worden ook verschillen in resultaten gevonden. De effecten van anaërobie wijzen in alle publicaties op afname van de bindingssterkte van ijzeroxiden voor fosfaat en mobilisatie van fosfaat. De conclusies over het effect van anaërobie op de fosfaatadsorptiecapaciteit zijn echter niet eenduidig. Er wordt melding gemaakt van zowel toename als afname van de fosfaatadsorptiecapaciteit. Deze verschillen zijn waarschijnlijk toe te schrijven aan het toepassen van doorstroomsystemen dan wel stagnante systemen tijdens experimenten waardoor het instellen van chemische evenwichten tussen vaste en opgeloste fase van de bodem worden beïnvloed. Factoren die bij interne eutrofiering een sleutelrol spelen zijn organische stof, ijzeroxiden, sulfaat, temperatuur, de duur van anaërobie en de aanwezigheid van grensvlakken tussen aerobe en anaerobe fasen.

Trefwoorden: Onderwaterdrainage, interne eutrofiering, fosfaatadsorptiecapaciteit, fosfaatmobilisatie, oxidatie, veenafbraak.

ISSN 1566-7197

Dit rapport is gratis te downloaden van www.alterra.wur.nl (ga naar 'Alterra-rapporten'). Alterra verstrekt geen gedrukte exemplaren van rapporten. Gedrukte exemplaren zijn verkrijgbaar via een externe leverancier. Kijk hiervoor op www.boomblad.nl/rapportenservice.

© 2009 Alterra
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland
Tel.: (0317) 480700; fax: (0317) 419000; e-mail: info.alterra@wur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Inhoud

| | |
|---|----|
| Samenvatting | 9 |
| 1 Toelichting literatuuronderzoek | 15 |
| 2 De problematiek van interne eutrofiering | 17 |
| 2.1 Inleiding | 17 |
| 2.2 Interne eutrofiering | 17 |
| 2.3 Sulfaatreductie en pyrietvorming | 20 |
| 2.4 Sleutelfactoren sulfaatreductie | 22 |
| 2.4.1 Empirische data | 22 |
| 2.4.2 Organische stof | 22 |
| 2.4.3 Zwavelbronnen | 24 |
| 2.5 Pyrietoxidatie | 24 |
| 2.6 Schaal waarop interne eutrofiering een rol speelt. | 25 |
| 2.7 Conclusies | 26 |
| 3 Empirisch onderzoek naar fosfaatgedrag, pyriet en vernatting | 27 |
| 3.1 Empirisch afgeleide Langmuir-isothermen | 27 |
| 3.2 Verlies fosfaatadsorptiecapaciteit door pyrietvorming | 28 |
| 3.3 Fosfaatgedrag, vernatting en pyriet | 29 |
| 3.4 Conclusies | 30 |
| 4 Experimenteel onderzoek naar fosfaatgedrag, pyriet en vernatting | 31 |
| 4.1 Sulphate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands | 31 |
| 4.2 Differential responses of freshwater wetland sediments to sulphate pollution. | 33 |
| 4.3 How soil characteristics and water quality influence the biogeochemical response to flooding in riverine wetlands | 34 |
| 4.4 Effects of winter versus summer flooding and subsequent desiccation on soil chemistry in a riverine hay meadow | 35 |
| 4.5 Prediction of phosphorus mobilization in inundated floodplain soils | 37 |
| 4.6 Effects of restored salinity and tidal regime on biogeochemical processes and vegetation in the Rhine-Meuse estuary; a mesocosm experiment | 37 |
| 4.7 Effect van redoxcondities en waterkwaliteit op de fosfaatadsorptiecapaciteit en de chemische beschikbaarheid van fosfaat in zand-, veen- en kleigronden | 38 |
| 4.7.1 Algemeen | 38 |
| 4.7.2 Opzet en metingen | 39 |
| 4.7.3 Resultaten | 39 |
| 4.7.4 Conclusies | 46 |
| 4.8 Phosphorus immobilization upon irrigation of pyrite contaminated fen meadows | 47 |
| 4.9 Doorstroom- vs. stagnante systemen | 51 |
| 5 Korte samenvattingen van overige belangrijke artikelen | 52 |
| 5.1 Marnette (Dissertatie Wageningen, 1993) | 52 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.2 | Phosphorus transformations under reduction in long-term manured soils | 52 |
| 5.3 | Overestimation of phosphorus adsorption capacity in reduced soils: An artefact of typical batch adsorption experiments. | 54 |
| 5.4 | Transformations of inorganic phosphorus during the flooding and draining cycles of soil. | 55 |
| 5.5 | Phosphorus behavior in flooded-drained soils. I. Effects on phosphorus sorption. | 56 |
| 5.6 | Phosphorus behaviour in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption. | 58 |
| 5.7 | Phosphorus behaviour in flooded-drained soils. III. Phosphorus desorption and availability. | 58 |
| 5.8 | The effect of reducing conditions on the solubility of phosphorus in a diverse range of European agricultural soils. | 59 |
| 5.9 | Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland. | 61 |
| 5.10 | Phosphate release from seasonally flooded soils: A laboratory microcosm study. | 62 |
| 5.11 | The effect of soil flooding on the transformation of Fe oxides and the adsorption/desorption behaviour of phosphate. | 63 |
| 6 | Evaluatie | 66 |
| | Volledige lijst met artikelen en rapporten | 71 |

Samenvatting

Indirecte eutrofiering is een proces dat onder anaerobe omstandigheden verloopt en waarbij ijzeroxiden en sulfaat gereduceerd worden, pyriet wordt gevormd, de zuurgraad daalt en fosfaat en stikstof beschikbaar komen. Omdat pyrietvorming een belangrijk aspect van indirecte eutrofiering is, kan het oppervlakkig voorkomen van pyriet daarom een aanwijzing zijn voor interne eutrofiering. Pyriet wordt in veel natte kwelafhankelijk natuurgebieden zeer oppervlakkig aangetroffen, wat suggereert dat daar ook interne eutrofiering optreedt. Belangrijke sleutelfactoren voor pyrietvorming en dus ook voor interne eutrofiering zijn:

- Aanwezigheid van organische stof
- actief ijzer (amorfe ijzeroxiden)
- zuurgraad (ijzeroxiden zijn beter oplosbaar naarmate condities zuurder zijn)
- aanwezigheid van sulfaat

Met een empirische dataset konden Van Delft et al. (2005) geen verband vinden tussen het voorkomen van pyriet en deze sleutelfactoren. De enige conclusie die getrokken kon worden is dat meer pyriet zal voorkomen naarmate meer organische stof aanwezig is en de pH hoger is. Daarom kan worden verondersteld dat de beschikbaarheid van sulfaat, waarvan geen gegevens beschikbaar waren, waarschijnlijk de belangrijkste variabele is waaruit de aanwezigheid van pyriet kan worden verklaard.

Omdat pyrietvorming een langzaam proces is en pyriet onder anaërobe omstandigheden niet meer verdwijnt moet de voorraad pyriet in de bodem beschouwd worden als een functie (de integraal) van de aanvoer van sulfaat over een langere periode. Door de sulfaataanvoer via atmosfeer of waterstromen te kwantificeren over een periode van 50 tot 125 jaar en te vergelijken met de pyrietvoorraad in bodemprofielen kon worden geconcludeerd dat:

- De in het profiel (0-30cm) geaccumuleerde pyrietvoorraad in natte natuurgebieden varieert van minder dan 0,1 tot ruim 14 gFeS₂.dm⁻². De pyrietvoorraad die uit atmosferische zwaveldepositie over de afgelopen 125 jaar verklaard kan worden bedraagt minimaal 4,5 en maximaal 9 g FeS₂.dm⁻²;
- De aanvoer van sulfaat uit de atmosfeer over de afgelopen 125 jaar is ruim toereikend om de oppervlakkig geaccumuleerde pyrietvoorraad in de bodem van Nederlandse natuurgebieden te kunnen verklaren, zelfs als slechts 75% van het aangevoerde sulfaat door reductie zou worden omgezet in pyriet;
- Aanvoer van sulfaat via regionale kwelssystemen over de afgelopen 50 jaar lijkt niet toereikend om de pyrietvoorraad te kunnen verklaren in de meeste natuurterreinen;
- Indirecte eutrofiering een proces is dat niet alleen verklaard kan worden uit aanvoer van sulfaat via oppervlakte water of kwelstromen maar ook uit aanvoer naar stagnante hydrologische systemen via atmosferische depositie over de afgelopen 125 jaar van atmosferisch zwavel

Uit een ruimtelijke analyse van de bodemkaart (Van Delft et al. 2005) met pedotransferfuncties die gebaseerd zijn op sleutelfactoren voor pyrietvorming blijkt dat de sulfaatgerelateerde fosfaatproblematiek vooral verwacht kan worden in het Holocene deel van Nederland. In het Pleistocene deel beperkt de problematiek zich tot gebieden met ondiepe tertiaire of mariene afzettingen met pyriet.

Empirisch onderzoek

Uit empirische onderzoek (van Delft et al. 2005) kon worden afgeleid dat adsorptie en desorptie van fosfaat zich goed laat beschrijven met een theoretisch model waarbij adsorptie en desorptie van fosfaat worden beschreven via een Langmuir-isotherm. Dit model veronderstelt dat fosfaatadsorptiecapaciteit van een grond wordt bepaald door de voorraad amorfe ijzer- en aluminiumoxiden. Het model is voor reducerende omstandigheden minder betrouwbaar dan voor oxiderende omstandigheden. Empirische gegevens tonen aan dat bij gelijke fosfaatverzadiging de fosfaatconcentratie onder reducerende omstandigheden hoger is dan onder oxiderende omstandigheden. De belangrijkste conclusies uit het empirische onderzoek zijn:

- Als adsorptiemaximum voor aërobe omstandigheden geven de empirische data ongeacht grondsoort een waarde van $0,38(\text{Al}+\text{Fe})_{\text{ox}}$. Als adsorptiemaximum voor anaërobe omstandigheden werd een waarde $0,19(\text{Al}+\text{Fe})_{\text{ox}}$ gevonden;
- Onder anaërobe omstandigheden leidt de aanwezigheid van sulfaat tot aantasting van de fosfaatadsorptiecapaciteit door reductie van ijzeroxiden ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). IJzerarme gronden zijn hiervoor het meest gevoelig;
- Bij gronden met een $\text{Fe}(\text{OH})_3 < 25 \text{ mmol/kg}$ kan het verlies aan adsorptiecapaciteit oplopen tot 30% en incidenteel tot 60%. Bij gronden met een $\text{Fe}(\text{OH})_3 > 100 \text{ mmol/kg}$ tot 300 mmol/kg kan dit verlies oplopen tot 3%. Boven een $\text{Fe}(\text{OH})_3 > 300 \text{ mmol/kg}$ bedraagt het verlies minder dan 1%.

Uit vergelijking van de resultaten van het empirisch onderzoek met literatuurbronnen kan worden geconcludeerd dat de effecten van anaërobie op de bindingssterkte in alle publicaties in dezelfde richting wijzen: de mobilisatie van fosfaat neemt toe. De conclusies over het effect van anaërobie op de adsorptiecapaciteit zijn echter niet eenduidig. Er wordt melding gemaakt van zowel toename als afname van de fosfaatadsorptiecapaciteit.

Uit onderzoek van Marnette (1993) in vennen op de Veluwe blijkt dat in principe alle sulfaat dat een systeem binnenkomt kan worden gereduceerd tot pyriet, maar dat de verblijftijd van groot belang is. Bij korte verblijftijd wordt minder pyriet gevormd dan bij lange verblijftijd. Bij fluxen $< 0,5 \text{ m/jr}$ is de sulfate removal coefficient (door reductie) het hoogst. Boven een flux $> 4 \text{ m/jr}$ vindt nauwelijks removal plaats.

Experimenteel onderzoek

Bij experimenteel onderzoek blijken twee verschillende methoden in omloop te zijn waarbij enerzijds gronden worden geïnundeerd via een hydrologisch doorstroomprincipe en anderzijds via een stagnante waterlaag. Dit leidt tot een belangrijk verschil in resultaten. In doorstroomsystemen vindt continue P-mobilisatie plaats, terwijl in

de stangante systemen een aanvankelijke P-mobilisatie overgaat in P-immobilisatie. Dit verschil lijkt te kunnen worden toegeschreven aan het al dan niet kunnen optreden van een evenwichtssituatie tussen vaste fase en de bodemvochtfase.

Doorstroomsystemen

Door Lamers et al. (1998, 2001) werden diverse langdurige mesocosm experimenten uitgevoerd waarbij wetland bodems langdurig werden blootgesteld aan anaeroob omstandigheden via doorstroomsysteem met al dan niet sulfaathoudend water. Hypothese was dat de afbraak van organische stof in wetlands, waar anaerobe omstandigheden heersen, vaak wordt geremd doordat elektronenacceptoren, zoals sulfaat, in onvoldoende mate aanwezig zijn. Indien sulfaat wordt aangeboden door de inlaat van gebiedsvreemd water met een verhoogde sulfaatconcentratie, dan neemt de mineralisatie van organische stof toe als gevolg van de verhoogde activiteit van sulfaatreducerende bacteriën. Bij gronden met een hoge decompositiegraad zou sulfaatreductie stagneren.

De ortho-fosfaatconcentratie en alkaliniteit namen toe met de concentratie van sulfaat in het aangevoerde water evenals de pH. De redoxpotentiaal nam af met een toenemende sulfaatconcentratie, namelijk tot een waarde van 0 mV voor de controle tot <-100 mV voor de behandelingen met 2 en 4 mM sulfaat. Na een aanvankelijke toename van de Fe concentratie nam deze sterk af; de mate van afname nam toe met een toename van de sulfaatconcentratie in het bovenstaande water. Deze afname werd verklaard door precipitatie van FeS. Conclusie was dat de aanwezigheid van sulfaat kan leiden tot extra eutrofiëring.

In gronden met verschillende decompositiegraad van de organische stof trad trad geen verschil in mobilisatie van fosfaat of sulfide vorming op. De mate van fosfaatmobilisatie correleerde sterk met de C/P verhouding van de bodem. De sulfideconcentratie in het bodemvocht leek sterk gereguleerd te worden door de aanwezigheid van Fe in het bodemvocht, waaruit zij concludeerden dat FeS-vorming optrad. Conclusies waren dat interne eutrofiëring kan optreden na het aanbieden van sulfaat aan anaerobe wetland bodems en dat de mate van interne eutrofiëring in dergelijke systemen niet kan worden voorspeld op basis van de kwaliteit van organische stof.

Door Loeb et al. (2007, 2008) werden experimenten gedaan om o.a. het effect van sulfaat, temperatuur en bodemeigenschappen te kwantificeren op de mate van fosfaatmobilisatie tijdens vernatten en drogen van gronden afkomstig uit uiterwaarden of stroomdalen. Er bleek een significant effect van temperatuur op te treden. Het toevoegen van sulfaat had geen additioneel effect op de mobilisatie van ortho-fosfaat, in tegenstelling tot in het werk van Lamers et al.(1998, 2001). Dit werd door Loeb et al. (2008a) verklaard doordat de hoeveelheid Fe in gronden uit de uiterwaarden erg hoog is en de fosfaatbezetting blijkbaar relatief laag. Er vindt wel sulfaatreductie plaats, en er wordt dus sulfide geproduceerd in dit systeem. Het gemobiliseerde ortho-fosfaat zou dus afkomstig zijn van de reductie van Fe³⁺ als gevolg van microbiële activiteit waarbij Fe²⁺ ontstaat: de affiniteit van fosfaat om aan Fe²⁺ te binden zou veel lager zijn dan voor Fe³⁺ waardoor fosfaat wordt gemobiliseerd naar de waterfase. De P-concentratie in bodemvocht bleek in sterke mate lineair gecorreleerd aan $P_{ox}/(Fe+Al)_{ox}$. Er wordt een relatie gelegd met

Langmuir-isotherm. De ratio $P(ox)/Fe(ox)$ is een belangrijke voorspeller voor de mobilisatie van P.

Inundatie leidde in de meeste gevallen tot P-mobilisatie. In Fe-arme systemen wordt dit effect versterkt omdat S en P in competitie zijn om bindingsplaatsen op Fe-oxiden. In organisch stof arme grond treedt geen Fe en S reductie door een redoxblokkade en geen P-mobilisatie of sulfidetoxiciteit. Sulfaat additie heeft nauwelijks effect op de decompositie in systemen die van nature al een hoge alkaliniteit hebben.

Uit onderzoek van Loeb et al (subm.) in een gebied dat onder invloed van getijdewerking staat bleek dat Fe concentraties in bodemvocht bij getijdewerking lager zijn dan onder permanent natte condities. Dit werd verklaard uit het doordringen van O_2 in poriën onder invloed van eb-vloed verschillen (i.e. aeroob anaeroob wisseling), waardoor reductieprocessen worden geremd en geen ijzerreductie meer optreedt en uiteindelijk P-immobilisatie het gevolg is.

Stagnante systemen

Voor de simulatie van de fosfaatbeschikbaarheid in vernatte bodems voerden Kemmers & Nelemans (2007) experimenten uit om het adsorptie- en desorptie gedrag van fosfaat vast te stellen onder uiteenlopende omstandigheden van grondsoort, vochtcondities en bodemchemische eigenschappen. Zij onderzochten het effect van een toenemende inundatieduur tot een periode van maximaal een maand op de desorptie van fosfaat in een stagnant systeem. Vervolgens werden de gedesorbeerde monsters weer aan P adsorptie experiment onderworpen.

Verwacht werd dat onder anaërobe omstandigheden door reductief oplossen van ijzeroxiden de fosfaatadsorptiecapaciteit reversibel afneemt en fosfaat desorbeert. Bij hernieuwde aërobie zou de oorspronkelijke fosfaatadsorptiecapaciteit weer terugkeren en P weer worden geresorbeerd. Anaërobie in aanwezigheid van sulfaat zou leiden tot pyrietvorming en irreversibel verlies van P-adsorptiecapaciteit en blijvende P-mobilisatie. Een belangrijke nevensdoelstelling was zicht te krijgen op de vraag in hoeverre vermoede tegenstrijdigheden in het fosfaatgedrag realistisch zijn of op artefacten berusten.

In alle grondsoorten (zand, klei en veen) bleek een opvallende overeenkomst in processen op te treden. Na inundatie treedt een (tijdelijke) stijging op van de ortho-P concentratie in het bodemvocht. In deze vroege fase lossen amorfe ijzeroxiden reductief op, waardoor de P-adsorptiecapaciteit tijdelijk daalt. Vervolgens treedt een fase in waarbij tegelijkertijd met de reductieve oplossing van amorfe Fe-oxiden kristallijne ijzeroxiden worden omgevormd in amorfe ijzeroxiden. Het netto effect is dat het gehalte amorfe ijzeroxiden en de P-adsorptiecapaciteit toenemen naarmate inundatie langer duurt. Door de vergrote adsorptiecapaciteit daalt de ortho-P concentratie weer in deze tweede fase. Volgens Brand-Kliblanski et al. (2007) wordt dit veroorzaakt door het blootstellen van vernatte grondmonsters aan de lucht, waardoor Fe^{2+} afkomstig van gereduceerde Fe oxiden kan precipiteren als amorf materiaal. Hierdoor zijn er na vernatten meer amorfe Fe oxiden aanwezig zijn dan voor het vernatten waardoor de mate van fosfaatbinding aan de grond toeneemt.

Uit een vergelijking van de grondsoorten blijkt dat de bindingsterkten voor zand-, klei- en veengrond dicht bij elkaar liggen ($15 \text{ l.mmol}^{-1} \pm 10$) bij korte voorafgaande inundatieduur ($t=1$). De bindingssterkte neemt toe naarmate de inundatieduur langer is geweest. De bindingsterkte wordt echter vooral beïnvloed door het organische stof gehalte van een grond en daalt als het organisch stof gehalte stijgt.

De hoogste adsorptiemaxima komen voor bij de veengrond, terwijl daar de laagste bindingsterkten werden berekend. De lage bindingsterkte in veengrond houdt mogelijk verband met de aanwezigheid van opgeloste organische stof (DOC), dat met P in competitie is om binding aan Fe-oxiden. Omgekeerd komen de laagste adsorptiemaxima voor bij de zandgrond, waar juist de hoogste bindingssterkten werden berekend. Het blijkt dat het adsorptiemaximum goed kan worden verklaard uit het Fe_{ox} gehalte van de grond. Het verschil in grondsoort blijkt dus vooral samen te hangen met het verschil in Fe_{ox} -gehalte.

Kemmers et al. (in prep) selecteerden drie gronden met verschillende gehalten Fe(III)hydroxiden en verschillen in redoxtoestand (pyriet). Alle gronden werden blootgesteld aan oplopende perioden van inundatie met sulfaathoudend en sulfaatvrij water in een stagnant systeem. Inundatie leidde tot stijging van pH gevolgd door een onverwachte daling na ca. een week inundatie. Een aanvankelijke mobilisatie van fosfaat bereikte een maximum na ca. twee weken inundatie gevolgd door een daling. De waarnemingen konden slechts worden begrepen door te veronderstellen dat er vier fasen optreden bij inundatie van gronden waarin zich al eerder pyriet had gevormd: i) denitrificatie en zuurconsumptie ii) pyrietoxidatie en zuurproductie iii) reductie van ijzeroxiden en P mobilisatie iv) vorming van Fe(II)hydroxiden en P-immobilisatie.

In inundatie experimenten van Ajmone-Marsan et al. 2006 werd eveneens een afname van de fosfaatconcentratie gevonden na een aanvankelijk P-toename. De afname van de fosfaatconcentratie werd verklaard door binding van fosfaat aan nieuwe bindingsplaatsen in de vaste fase van de bodem die vrijkomen door het oplossen van Fe^{3+} oxiden, immobilisatie van fosfaat door anaerobe micro-organismen en fosfaatbinding aan organische moleculen.

Sah & Mikkelsen (div. jaren) constateerden dat in paddy soils (rijstteelt) vaak wordt waargenomen dat gewassen die worden verbouwd na het telen van flooded-rice in hinder ondervinden van een gebrek aan fosfaat. Tijdens het telen van flooded-rice wordt gebruik gemaakt van een cyclus van vernatten en drainage. Tijdens een dergelijke cyclus is er dus sprake van wisselende gereduceerde en aerobe omstandigheden. Het doel van onderzoek van Sah & Mikkelsen was om mogelijke veranderingen vast te stellen in de speciatie van anorganisch fosfaat in paddy soils tijdens vernatten en na drogen. In 5 van de 10 onderzochte gronden nam de mate van fosfaatbinding duidelijk toe, met 10 tot 70%. De toediening van organische stof en een hogere temperatuur veroorzaakten een verdere toename van de mate van fosfaatbinding. De amorfe Fe_{ox} fractie nam toe naarmate de lengte van de vernattingperiode toenam, met het toedienen van organisch materiaal, en bij een hogere temperatuur. In gronden waar geen toename van fosfaatbinding werd

gevonden was het organische stofgehalte laag, was er een laag reduceerbaar Fe-gehalte aanwezig of juist veel calciumcarbonaat.

In het laatste hoofdstuk 'Evaluatie' wordt een resumé gegeven van de antwoorden op de onderzoeksvragen

1 Toelichting literatuuronderzoek

Maatschappelijk probleem

De boeren in de Westelijke Veenweide willen hun huidige functie en vorm van grondgebruik graag economisch rendabel blijven voortzetten in het gebied.

Door landbouwkundige ontwatering oxideert de veenbodem in de Westelijke Veenweiden echter. Dit proces wordt nog versneld door klimaatverandering. Hierdoor wordt het watersysteem steeds minder robuust, met risico's voor wateroverlast, watertekort, en hoge beheerskosten. Dit biedt op de lange termijn geen duurzaam perspectief voor de landbouw functie in het gebied.

Onderwaterdrains als alternatief

Onderwaterdrains vormen een alternatief voor het verhogen van slootpeilen om maaiveld dalingen te beperken (Hardeveld et al 2006). Tot nu toe worden in beleidsstukken, zoals de Nota Ruimte, slootpeilverhogingen gezien als het enige middel om maaiveld dalingen in het veenweidegebied te beperken. Om de maaiveld dalingen te halveren zijn echter slootpeilen van minstens 30 cm –mv en waarschijnlijk nog hoger nodig. Voor de boer levert dit slechte werkomstandigheden en een grote inkomstenderving op.

Onderwaterdrains vormen een alternatief waarbij toch goede omstandigheden voor het boerenbedrijf worden gehandhaafd. In vergelijking met het huidige peilbeheer zijn bovendien iets hogere slootpeilen mogelijk omdat door de drainerende werking van de onderwaterdrains de draagkracht van de bodem met name in de winter sterk toeneemt. Door de goede infiltratie via de onderwaterdrains blijven de grondwaterstanden ook tegen het einde van de zomer hoog en kunnen niet diep onder het slootpeil uitzakken. Dit levert een duidelijke beperking van de maaiveld daling op (Van den Akker et al., 2007). Een eventuele daarop volgende geringe slootpeilverhoging met bijvoorbeeld 10 cm, is vervolgens zeer effectief om de maaiveld daling verder te beperken. De drains liggen ca 10 – 15 cm onder het slootpeil en op onderlinge afstanden van 4 tot 6 meter.

Als bezwaar tegen onderwaterdrains wordt vanuit natuurbeschermingsorganisaties gewezen op het gevaar van interne eutrofiering. In de laatste decennia van de 20ste eeuw werd steeds vaker sulfaat verrijkt oppervlaktewater ingezet voor verdrogingsbestrijding van natuur. Uit onderzoek was gebleken dat sulfaat aanleiding kon zijn tot afbraak van veen en een proces van interne eutrofiering en alkalinisatie van aquatische en semi-terrestrische ecosystemen. Bij dit proces wordt onder anaerobe omstandigheden pyriet gevormd maar stikstof en fosfaat gemobiliseerd wat tot eutrofiering van de vegetatie kan leiden.

Doel

De kennisvraag waarop het Ministerie van LNV graag een antwoord zou krijgen, is hoe en waar onderwaterdrains verantwoord en effectief kunnen worden ingezet om de bodemdaling te remmen zonder ongewenste neveneffecten voor de

waterkwaliteit, de waterbergingscapaciteit en natuurwaarden. Verantwoord betekent in deze context met een zo gering mogelijke kans op interne eutrofiering.

Vragen die daarbij aan de orde komen zijn:

- Wat is de essentie van het verschil tussen gebiedsvreemd en gebiedseigen (autonoom) water
- Welke bronnen van gebiedsvreemd water (watertypen) spelen in de regio een rol
- Hoe wordt decompositie van organische stof in veen onder zuurstofloze omstandigheden beïnvloed door stoffen (zoals sulfaat, bicarbonaat, nitraat, chloride) die gebiedsvreemd water onderscheiden van gebiedseigen water:
 - Wat is het effect op de C-decompositie
 - Wat is het effect op het bij mineralisatie vrijkomen van eutrofiërende stoffen zoals stikstof en fosfor.
 - Wat is het effect op het vrijkomen van broeikasgassen
 - Wat is het effect van zoutwater (Chloride) op decompositie
 - Wat is de invloed van de aard van het veen (riet- zegge vs. veenmosveen) op hiervoor genoemde processen
- Wat is de invloed van gebiedsvreemd water op de mobilisatie van P dat niet door mineralisatie van veen maar door reductie van Fe-oxiden vrijkomt o.i.v. andere oxidatoren dan zuurstof zoals sulfaat, nitraat, mangaan (interne eutrofiering en pyrietvorming):
 - Wat is de invloed van zout (chloride) water op bovengenoemd proces ?
 - Wijst de aanwezigheid van pyriet in de ondergrond van het veenweide gebied op een actueel proces van interne eutrofiering of op een fossiel proces tijdens de veenontwikkeling in brakke kwelmilieus ?
 - Heeft de 'natuurlijke' hoge fosfaatbelasting van het oppervlaktewater met het vorige aandachtspunt te maken ?

Eventuele hiaten in kennis of wetenschappelijke verschillen in inzicht zullen worden benoemd.

Aanpak

Er is een literatuurstudie uitgevoerd om de invloed te kunnen vaststellen van inlaat van 'Gebiedsvreemd' water op de mobilisatie van met name fosfaat door afbraak van veentypen onder anaerobe condities zoals in het Hollandse Veenweidegebied kunnen voorkomen. Voor het onderzoek zijn zowel peer reviewed wetenschappelijke artikelen (e.g. Univ. Nijmegen, Utrecht) als interne rapporten met resultaten van toegepast onderzoek geraadpleegd (e.g. Alterra). Zowel empirische als experimentele studies zijn in beschouwing genomen.

2 De problematiek van interne eutrofiering

2.1 Inleiding

Achtergrond

In de laatste decennia van de 20ste eeuw werd steeds vaker sulfaat verrijkt oppervlaktewater ingezet voor verdrogingsbestrijding van natuur. Uit onderzoek van met name de Universiteit van Nijmegen (Roelofs 1991, Smolders and Roelofs 1995, Lamers et al. 1998, Loeb et al. 2008b) was gebleken dat sulfaat aanleiding kon zijn tot een proces van interne eutrofiering en alkalinisatie van aquatische en semi-terrestrische ecosystemen. Daarnaast wordt in steeds meer kwelafhankelijke natuurgebieden, waar geen sprake is van wateraanvoer, zeer oppervlakkig pyriet aangetroffen in de bodem (Van Delft et al. 2005). De sulfaatbronnen voor dit pyriet kunnen kwantitatief echter eveneens verklaard worden uit atmosferische depositie.

Doel

Om de problematiek van interne eutrofiering nader te verkennen werd door van Delft et al. (2005) literatuuronderzoek gedaan en empirisch verzamelde gegevens geanalyseerd met als doel:

1. De omstandigheden te identificeren waaronder pyrietvorming kan plaatsvinden;
2. De sulfaatbronnen voor pyrietvorming te achterhalen;
3. De gevolgen van pyrietvorming voor fosfaatmobilisatie vast te stellen
4. De schaal te verkennen waarop interne eutrofiering in het Nederlandse landschap kan optreden.

Aanpak

Uit elf natuurterreinen werden empirische gegevens over pyrietvoorkomen verzameld en via correlatief onderzoek geanalyseerd. De verschijningsvorm van pyriet in een aantal van deze gebieden werd vastgesteld via micro-morfologisch onderzoek. Via literatuuronderzoek werd gepoogd de aanvoer van sulfaat via atmosferische depositie en grondwaterstroming naar kwelnatuur te kwantificeren. Sleutelfactoren voor pyrietvorming werden geïdentificeerd en als pedotransferfunctie gebruikt om bodemkundige informatie (bodemkaart) te vertalen naar de ruimtelijke omvang van de risico's voor interne eutrofiering.

2.2 Interne eutrofiering

Het principe

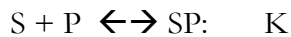
Interne eutrofiering is een proces waarbij onder anaerobe omstandigheden organische stof wordt afgebroken met sulfaat als oxidator. Sulfaat wordt hierbij gereduceerd. Sulfaatreductie vindt plaats als andere bronnen van elektronen niet of in onvoldoende mate aanwezig zijn (zuurstof, nitraat en ijzer(III)oxiden). In combinatie met reductie van ijzeroxiden kan zwavelreductie tot pyrietvorming leiden.

Reducerende processen zijn zuur consumerend, zodat het bij oxidatie vrijkomende CO₂ beschikbaar komt in de vorm van alkaliniteit. Deze alkaliniteit kan op haar beurt weer een versterkte activiteit van micro-organismen tot gevolg hebben, waardoor versterkte N- en P-mineralisatie van de organische stof kan ontstaan. Door reductie van ijzeroxiden gaat fosfaatadsorptiecapaciteit verloren en wordt fosfaat gemobiliseerd. Reductieprocessen zijn zuurconsumerend, waardoor de pH en alkaliniteit stijgen, wat op zich weer tot versterkte mineralisatie en N mobilisatie kan leiden.

Theorie adsorptie en desorptie van fosfaat

Algemeen wordt verondersteld dat fosfaat door ijzer- en aluminiumoxiden wordt geadsorbeerd, waardoor de fosfaatconcentratie in het bodemvocht relatief laag blijft (Van der Zee & van Riemsdijk 1986).

Anorganische fosfaat in een bodemvocht oplossing (P) wordt verondersteld te worden geadsorbeerd aan ijzer- en aluminiumoxiden (S), waarna zich een evenwichtsreactie met een evenwichtsconstante K instelt volgens :



waarbij als reactievergelijking geldt:

$$[SP]/([S] \cdot [P]) = K$$

De totale adsorptiecapaciteit (St), gevormd door ijzer- en aluminiumoxiden, kan worden geschreven als:

$$St = [SP] + [S]$$

Eliminatie van S levert:

$$\begin{aligned} [SP]/[St-SP] \cdot [P] &= K \\ [SP] &= K \cdot \{ [St-SP] \cdot [P] \} \\ [SP] &= K \cdot [St] \cdot [P] - K \cdot [SP] \cdot [P] \\ [SP] + K \cdot [SP] \cdot [P] &= K \cdot [St] \cdot [P] \\ [SP](1+K \cdot [P]) &= K \cdot [St] \cdot [P] \\ [SP] &= [St] \cdot K \cdot [P] / (1+K \cdot [P]) \\ [SP]/[St] &= K \cdot [P] / (1+K \cdot [P]) \end{aligned} \quad (1)$$

Vergelijking (1) is een Langmuir-isotherm, die het evenwicht beschrijft tussen de fractie geadsorbeerd (linker term) en opgelost fosfaat (rechter term). De linkerterm van de vergelijking kan worden herschreven als $P_{ox}/(Al+Fe)_{ox}$ en wordt ook wel de fosfaatverzadigingsindex (PSI) genoemd (Koopmans 2004). Het suffix *ox* heeft betrekking op de extractie van fosfaat, aluminium- en ijzeroxiden met ammoniumoxalaat (Schwertmann 1964). Deze extractiemethode ontsluit de reactieve ijzer- en aluminiumoxiden waaraan fosfaat kan worden geadsorbeerd.

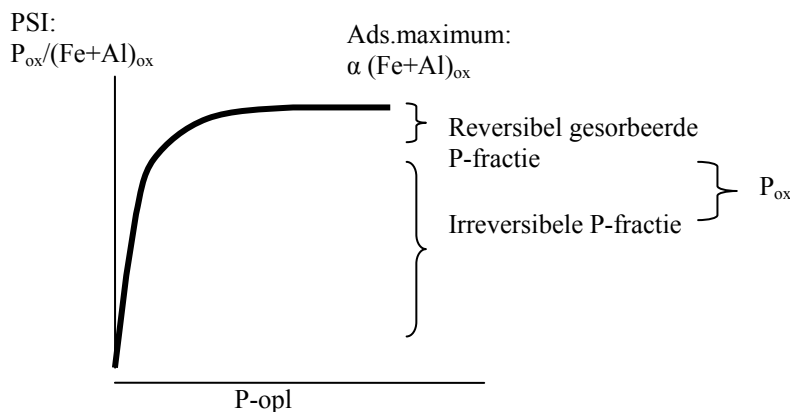
De PSI kan een maximale waarde van 0,4 à 0,45 (α) bereiken. Er is dan sprake van een adsorptiemaximum (Q_{max}) volgens:

$$Q_{max} = \alpha (Al+Fe)_{ox}$$

De Langmuir-isotherm geeft het verband weer tussen de geadsorbeerde fosfaatfractie (PSI) en opgelost fosfaat (P_{opl}). Dit verband verloopt niet lineair (zie figuur 1). Het horizontale deel van de isotherm wijst op fosfaatverzadigde omstandigheden, waarbij fosfaat vooral vanuit de gesorbeerde (i.e. reversibel gebonden) fase in oplossing komt en makkelijk beschikbaar is. In het verticale deel van de curve is de

fosfaatconcentratie veel sterker gebufferd en verandert de concentratie nog maar langzaam. In dit deel van de curve is een langzame diffusiereactie verantwoordelijk voor het slechts moeizaam in oplossing komen van de gefixeerde (quasi-irreversibele) fosfaatfractie (Koopmans et al. 2004). In dit deel van de curve is de fosfaatbeschikbaarheid gering. De helling van het verticale deel van de isotherm geeft informatie over de bindingssterkte (K) van het evenwicht tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat.

Uit het gepresenteerde concept blijkt dat een Langmuir-isotherm de evenwichtsrelatie tussen opgelost en geadsorbeerd fosfaat beschrijft. Het adsorptiemaximum (Q_{max}) en de bindingssterkte (K) zijn de belangrijkste parameters die de aard van de isotherm beschrijven. Het gehalte ijzer- en aluminiumoxiden is bepalend voor de fosfaatadsorptiecapaciteit. De isotherm wordt dus deels bepaald door het gehalte aan amorfe ijzer- en aluminiumoxiden. Het is onbekend of, en in welke mate de adsorptieparameters beïnvloed worden door andere bodemeigenschappen (gehalte klei, organische stof) of vochtcondities (aërobe vs. anaërobe omstandigheden). Hiertoe zijn adsorptie- en desorptie-experimenten nodig die in het laboratorium met verschillende bodemtypen onder verschillende bodemchemische en hydrochemische omstandigheden worden uitgevoerd.

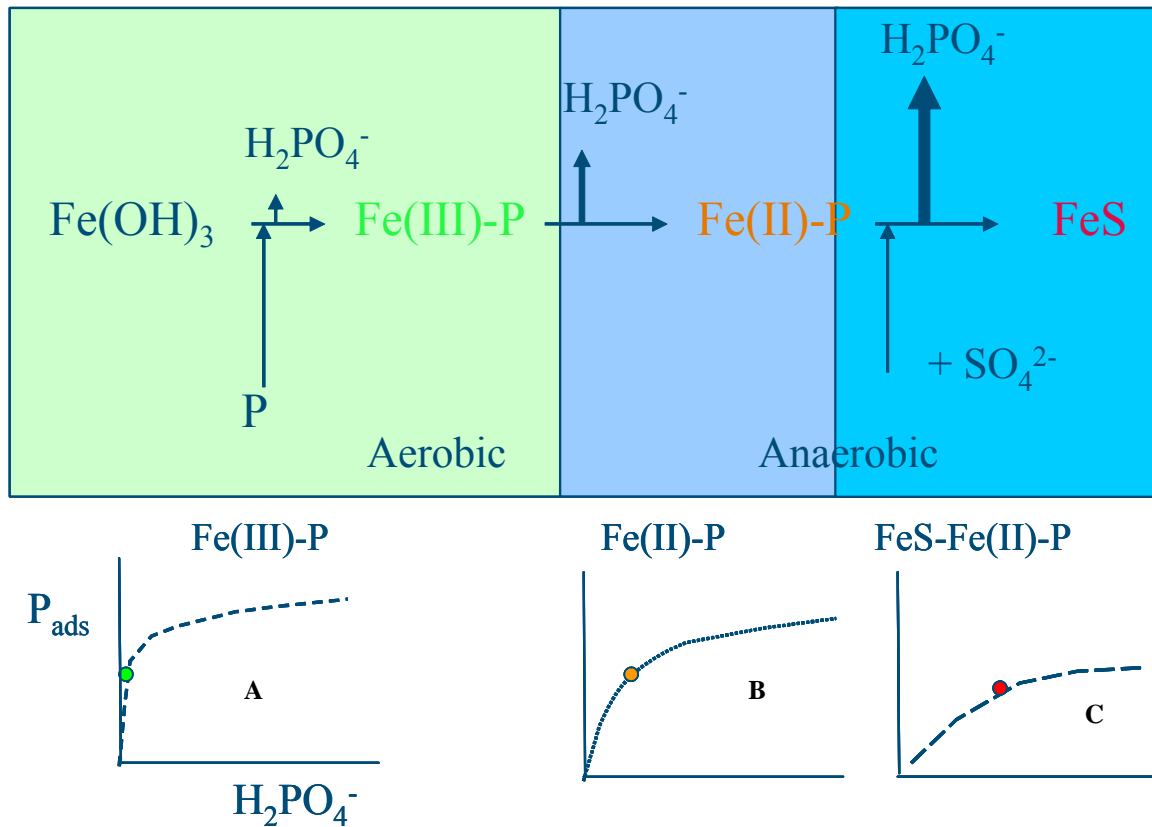


Figuur 1 Langmuir-isotherm voor de beschrijving van het adsorptiegedrag van fosfaat in aanwezigheid van ijzer- en aluminiumoxiden.

P-desorptie en sulfaat

Figuur 2 geeft schematisch de te verwachten fosfaatdesorptieprocessen weer bij overgang van aërobe naar anaërobe omstandigheden. Onder de figuur zijn de te verwachten adsorptie-isothermen voor de verschillende fasen weergegeven. Onder anaërobe omstandigheden kunnen ijzeroxiden reduceren en oplossen, waardoor adsorptiecapaciteit verloren gaat en fosfaat in oplossing komt (isotherm B). Onder aërobe omstandigheden (Isotherm A) zal de adsorptiecapaciteit weer toenemen omdat ijzeroxiden weer worden teruggevormd (Young & Ross, 2001). Indien bovendien sulfaat aanwezig is kan het gereduceerde ijzer in combinatie met sulfiden

pyriet vormen. Door de relatief slechte oplosbaarheid van pyriet is deze reactie minder goed omkeerbaar, waardoor fosfaat ‘permanent’ (Isotherm C) gemobiliseerd blijft (Golterman 1995, Lamers et al. 1998).



Figuur 2 Interacties tussen fosfaat en ijzeroxiden onder aerobe en anaerobe omstandigheden met en zonder sulfaat. In het bovenste deel van de figuur neemt van links naar rechts de fosfaatadsorptie (P) af en de fosfaatmobilisatie ($H_2PO_4^-$) toe. Voor elk van de fasen is een theoretische adsorptie-isotherm weergegeven.

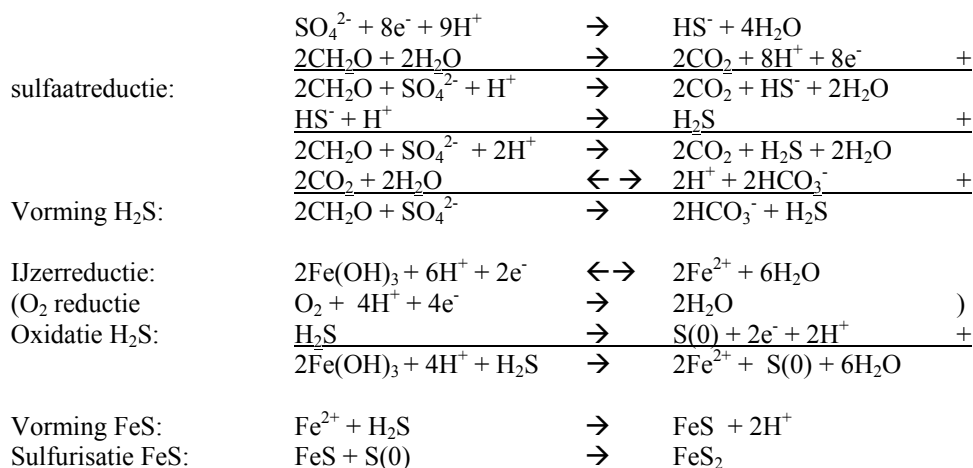
2.3 Sulfaatreductie en pyrietvorming

Voor pyrietvorming zijn de volgende voorwaarden nodig (Rabenhorst en Haering 1989; Dellwig, et al. 2001):

1. aanwezigheid makkelijk afbreekbaar organisch materiaal
2. een sulfaat bron
3. een reducerend milieu
4. sulfaatreducerende bacteriën
5. actief ijzer (Fe-oxyhydroxides)
6. periodiek oxische en anoxische condities.

Volgens Marnette (1993) worden framboïdvormige pyrietkristallen gevormd in microsites binnen organisch materiaal. Dit is een zeer langzaam proces (jaren) waarbij eerst H_2S en FeS worden gevormd en waarna FeS_2 (pyriet) ontstaat door sulfurisatie van FeS . Pyrietvorming als enkelvoudig kristal is snel (uren) en vindt

zonder tussenproducten plaats. Afwisselend oxiderende en reducerende omstandigheden genereren Fe^{2+} en $\text{S}(0)$ als componenten voor pyrietvorming. Periodiek oxische condities stimuleren pyrietvorming over ijzermonosulfiden (FeS). Ijzermonosulfiden vormen een precursor bij pyrietvorming via een reactie met nulwaardig zwavel $\text{S}(0)$:



De bron van $\text{S}(0)$: is waarschijnlijk de oxidatie van H_2S , waarbij O_2 of Fe^{3+} als electronenacceptor fungeren. Wisselend reductieve en oxidatieve omstandigheden zijn dus gunstig voor pyrietvorming. Binnen organische enclosures ontstaan tijdens anaërobe perioden hoge sulfide concentraties (door reductie) waardoor een verzadigde FeS micro-omgeving ontstaat. In de bulkporiën heerst onderverzadiging. Bij hernieuwde aërobie daalt de Fe^{2+} in de bulkporiën door oxidatie, terwijl de micro-enclosures afgeschermd blijven. De sulfiden binnen de micro-enclosures worden tot $\text{S}(0)$ geoxideerd, waarna bovenstaande reactie kan plaatsvinden. Onder permanent anaërobe omstandigheden blijft FeS dominant.

De grootste fractie pyriet wordt daarom aangetroffen op plaatsen die zijn afgeschermd voor O_2 -diffusie, zoals binnen aggregaten van organische stof. Dit stemt goed overeen met de empirische ervaring bij micromorfologisch onderzoek (slijpplaten) dat pyriet vaak in wortelresten wordt aangetroffen. In wortelresten wordt zowel voldaan aan de voorwaarde van afscherming voor O_2 -diffusie als aan die van de aanwezigheid van makkelijk afbreekbaar organisch materiaal.

Het lijkt er dus op dat in een profiel de hoogste pyrietgehalten verwacht kunnen worden nabij het aërobe/anaërobe grensvlak. In dit grensvlak meldt Marnette (1993) een $\text{S-FeS}_2/\text{S-FeS}$ verhouding >30 . In de permanent verzadigde zone met permanent lage redoxpotentialen worden voornamelijk ijzermonosulfiden (FeS) gevormd met een $\text{S-FeS}_2/\text{S-FeS}$ verhouding < 1 . Dit impliceert dat pyriet dat in de permanent verzadigde zone (beneden GLG) wordt aangetroffen, in het verleden is gevormd en geen gevolg kan zijn van actuele vorming.

2.4 Sleutelfactoren sulfaatreductie

2.4.1 Empirische data

Met een empirische dataset is via regressieanalyse onderzocht of er correlaties bestaan tussen sulfaatreductie (i.e. pyrietvorming) en een of meer van de onderstaande sleutelfactoren:

- organische stof
- actief ijzer (amorfe ijzeroxiden)
- zuurgraad (ijzeroxiden zijn beter oplosbaar naarmate condities zuurder zijn)

Van de andere sleutelfactoren, sulfaat en afwisselend aërobe en anaërobe omstandigheden, waren geen empirische data beschikbaar. Omdat op alle onderzochte standplaatsen sprake is van periodieke fluctuaties van de grondwaterstand, is verondersteld dat overal waar pyriet nabij maaiveld voorkomt, afwisselend aërobe en anaërobe omstandigheden optreden.

Via regressieanalyse (Payne et al. 2000) met de gegevens uit een empirische dataset (n=67) uit natte natuurgebieden worden geen correlatieve verbanden gevonden tussen FeS₂ gehalte en pH, Fe_{ox}, of organische stof. Ook multiple regressie modellen geven slechts een lage verklaarde variantie (tabel 1), zowel met niet getransformeerde als lognormaal getransformeerde gegevens.

Tabel 1 Resultaten multiple regressieanalyse ter verklaring van pyriet (responsvariabele) uit sleutelfactoren. *) significant, **) sterke significant ***) zeer sterke significant.

| Responsvariabele | Verklarende variabelen | | | | R ² |
|---------------------|------------------------|----------------|----------|-------------|----------------|
| FeS ₂ | Fe _{ox} | Org. stof** | pH-KCl** | Constante** | 0,12 |
| Ln-FeS ₂ | Ln-Fe _{ox} | Ln-Org.stof*** | pH-KCl | Constante* | 0,33 |

Conclusies

In geen enkel geval levert het gehalte ijzeroxiden (Fe_{ox}) een significante bijdrage aan de verklaring van het pyrietgehalte. Wel lijkt het organische stofgehalte en de pH enige verklaring te leveren. Uit de dataset kan dus niet geconcludeerd worden dat sulfaatreductie (i.e. het voorkomen van pyriet) kan worden verklaard of voorspeld met de sleutelfactoren. De enige conclusie die hieruit getrokken kan worden is dat over een brede range van Fe_{ox} en pH meer pyriet zal voorkomen naarmate meer organische stof aanwezig is en de pH hoger is.

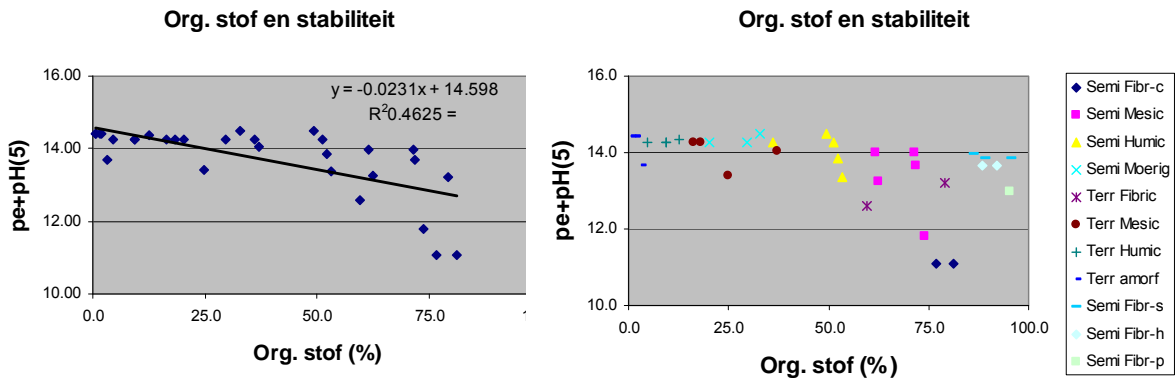
2.4.2 Organische stof

Naast sulfaat is organische stof een belangrijke variabele die bij interne eutrofiering een rol speelt. Afhankelijk van de decompositiegraad kan organische stof meer of minder resistent zijn tegen afbraak.

Bij fotosynthese worden organische stoffen gesynthetiseerd die thermodynamisch instabiel zijn. Deze stoffen zijn sterk gereduceerd. Hun redoxtoestand (pe + pH) is laag. Bij afbraak is er een tendens naar een thermodynamisch stabielere toestand waarbij de redoxtoestand van organische stof geleidelijk toeneemt: afbraakproducten zijn stabielere dan de oorspronkelijke stoffen. Naarmate de organische stof meer is gehumificeerd zal een steeds resistenter residu

overblijven. Bij de afbraak komen elektronen vrij, die weer door een oxidator worden opgenomen. Organische stof wordt hierdoor geoxideerd en oxidatoren gereduceerd. Een belangrijk gevolg van reductie is dat er H^+ -consumptie plaatsvindt. Sterk gehumificeerde organische stof heeft een hoge redoxstoestand en is daarom stabiel. Bij een hoge redoxstoestand stagneert de overdracht van elektronen, waardoor een redoxblokkade optreedt. De redoxstoestand van een systeem wordt bepaald door de verhouding tussen H_2 en O_2 (Lindsay, 1979). Bij een zuurstofspanning van 1 atm wordt deze verhouding vastgelegd volgens de relatie: $pe + pH = 20,78$. Deze waarde vertegenwoordigt de meest geoxideerde toestand in natuurlijke systemen. Deze waarde bedraagt 0 voor de meest gereduceerde toestand.

Door Kemmers (1996) werd verondersteld dat makkelijk afbreekbare organische stof gevoeliger was voor interne eutrofiering dan slecht afbreekbare organische stof. In een aerobisch schudexperiment werden door Kemmers et al. (2000) een groot aantal bodemhorizonten met verschillende humificatiegraad onderzocht op afbreekbaarheid door de redoxstoestand van deze horizonten te bepalen (Fig. 3). De door hen gevonden relaties worden aan de bovenzijde begrensd door de waarde $pe + pH = 14,5$ en aan de onderzijde door de waarde 11,1.



Figuur 3 a) Verband tussen de redoxstoestand ($pe+pH$) en het organisch stofgehalte. b) uitgesplitst naar verteringsgraad en plantaardige herkomst van de organische stof. -s sphagnum; -b slaapmos; -p haarmos; -c zegge.

Daarbij bleek een goede correlatie aanwezig te zijn met het organische stofgehalte en de aard/herkomst van de organische stof. Uit figuur 3 komt naar voren dat van humic horizonten (met lagere gehalten organische stof) de redoxstoestand over het algemeen hoger is dan van mesic en fibric horizonten (met hogere gehalten organische stof). Een uitzondering hierop vormen de semiterrestrische fibric horizonten die zijn samengesteld uit Polytrichum, Sphagnum of Hypnum. Hieruit kan worden afgeleid dat veen dat sterk is gehumificeerd en niet gehumificeerd veen dat uit haarmossen, veenmossen en slaapmossen is opgebouwd, relatief moeilijk afbreekbaar zijn. Dit wordt bevestigd door onderzoek van De Mars (1996), die vaststelde dat in irreversibel verdroogd veen geen daling van redoxpotential optrad bij inundatie. Hij veronderstelde dat deze redoxblokkade het gevolg was van de afwezigheid van een bron met makkelijk afbreekbare labiele organische stof. Uit onderzoek van Lamers et al. (2001) bleek dat in makkelijk afbreekbare moderhumus sulfaatreductie niet maar in goed verteerde mullhumus wel werd geremd door gebrek

aan elektronenbeschikbaarheid. De decompositiesnelheid van mullhumus was te laag voor voldoende overdracht van elektronen naar sulfaat.

Conclusies

Naast de decompositiegraad blijkt dat de veensoort een belangrijke rol te spelen bij het verlopen van reductieprocessen. Het risico van interne eutrofiering is afhankelijk van decompositiegraad van de organische stof en de veensoort:

- Het risico van interne eutrofiering is kleiner naarmate de organische stof sterker is gehumificeerd
- Het risico van interne eutrofiering is bij veentypen die zijn opgebouwd uit veenmossen, haarmossen en slaapmossen kleiner dan bij andere veentypen.

2.4.3 Zwavelbronnen

Volgens van Delft et al. (2005) kan sulfaatreductie (i.e. het pyrietgehalte) in Pleistocene en Holocene bodems van natuurlijke schraalgraslanden maar in beperkte mate verklaard worden uit de sleutelfactoren voor pyrietvorming: ijzeroxiden, pH en organische stof. Verondersteld werd dat de beschikbaarheid van sulfaat, waarvan geen gegevens beschikbaar waren, mogelijk de belangrijkste variabele zou zijn om de aanwezigheid van pyriet te verklaren.

Omdat pyrietvorming een langzaam proces is en pyriet onder anaërobe omstandigheden nauwelijks meer verdwijnt moet de voorraad pyriet in de bodem beschouwd worden als een functie (de integraal) van de aanvoer van sulfaat over een langere periode. Geprobeerd is de sulfaatbronnen te kwantificeren en de in de tijd geaccumuleerde sulfaataanvoer via atmosfeer of waterstromen te vergelijken met de pyrietvoorraad in bodemprofielen. De belangrijkste conclusies luiden:

Conclusies

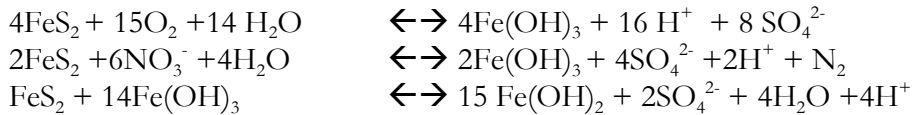
- De in het profiel (0-30cm) geaccumuleerde pyrietvoorraad in natte natuurgebieden varieert van minder dan 0,1 tot ruim 14 gFeS₂.dm⁻². De pyrietvoorraad die uit atmosferische zwaveldepositie over de afgelopen 125 jaar verklaard kan worden bedraagt minimaal 4,5 en maximaal 9 g FeS₂.dm⁻².
- De aanvoer van sulfaat uit de atmosfeer over de afgelopen 125 jaar is ruim toereikend om de oppervlakkig geaccumuleerde pyrietvoorraad in de bodem van Nederlandse natuurgebieden te kunnen verklaren, zelfs als slechts 75% van het aangevoerde sulfaat door reductie zou worden omgezet in pyriet.
- Aanvoer van sulfaat via regionale kwelsystemen over de afgelopen 50 jaar lijkt niet toereikend om de pyrietvoorraad te kunnen verklaren in de meeste natuurterreinen.

2.5 Pyrietoxidatie

In tweede instantie kan pyriet na gevormd te zijn weer oxideren en daarmee een secundaire bron van sulfaat zijn. Door zowel chemische als bacteriologische oxidatie kan pyriet verdwijnen (Marnette 1993), waarbij zuurionen, ijzeroxiden en sulfaat of elementair zwavel gevormd worden. Soms kunnen hierbij pseudomorfe

goethietkristallen met de vorm van pyrietkristallen ontstaan (Rabenhorst en Haering 1989).

Pyriet kan worden geoxideerd door zuurstof, nitraat of ijzeroxiden (Lindsay 1979) :



Lucassen et al. (2004) wijzen op pyrietoxidatie in de ondergrond onder invloed van nitraat dat is uitgespoeld onder intensief bemeste landbouwgronden en noemen dit als belangrijke bron van sulfaat dat via kwel naar wetlands stroomt.

In door Marnette (1993) onderzochte vennen op de Veluwe werd een modelmatige evaluatie van de zwavelbalans uitgevoerd, waarbij parameters voor sulfaatreductie en zwaveloxidatie werden gecalibreerd. De sulfaatreductiesnelheid ($0,4 - 3 \text{ d}^{-1}$) blijkt een veelvoud groter dan de oxidatiesnelheid ($10^{-3} - 10^{-5} \text{ d}^{-1}$). Ludwig et al. (1999) stelden het verloop van de pyrietoxidatie vast onder vochtige aërobe omstandigheden: na 3 dagen was 10% geoxideerd, na 18 d: 15%, 90 d: 60%, 180 d: 90%.

Volgens Bush and Sullivan (1999) wordt de oxidatiesnelheid van pyriet niet alleen bepaald door de morfologie maar ook door de aanwezigheid van coatings. Pyrietoxidatie verloopt via oppervlaktereactiviteit, zodat coatings de oxidatie remmen. Zhang and Evangelou (1996) constateerden bij een oxidatie-experiment met H_2O_2 de vorming van een coating van ijzeroxiden. Jongmans (ongepubliceerde data) vond ijzercoatings rond pyrietframboïden in de Ap-horizont van kalkrijke, recent ontwaterde mariene afzettingen. Bij pyrietoxidatie komt Fe^{3+} vrij, dit kan opnieuw pyriet oxideren, of neerslaan als ferric hydroxide: $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Neerslag van ijzerhydroxide als aparte fase beperkt de beschikbaarheid van Fe^{3+} voor pyrietoxidatie. Neerslag als coating schermt het pyrietoppervlak af voor H_2O_2 . Pyrietoxidatie verloopt daardoor aanvankelijk snel, maar later steeds langzamer. De oxidatiesnelheid kan onder invloed van ijzercoatings met een factor 10 afnemen.

Bush and Sullivan (1999) constateerden dat in wortelresten pyriet ook omgeven kan zijn door een coating van organisch materiaal, waarschijnlijk afkomstig van schimmels. Daarnaast werden ook coatings van aluminiumsilicaten vastgesteld.

2.6 Schaal waarop interne eutrofiering een rol speelt.

Uit een ruimtelijke analyse van de bodemkaart (Van Delft et al. 2005) via pedotransferfuncties blijkt dat de sulfaatgerelateerde fosfaatproblematiek vooral verwacht kan worden in het Holocene deel van Nederland. In het pleistocene deel beperkt de problematiek zich tot gebieden met ondiepe tertiaire of mariene afzettingen met pyriet. Hier lijkt de problematiek vooral gekoppeld aan de aanwezigheid van lokale kwelssystemen met sterke kwelfluxen en korte verblijftijden, gevoed uit aangrenzende landbouwgronden.

2.7 Conclusies

- Sulfaatreductie en interne eutrofiering gaan gepaard met pyrietvorming.
- De aanwezigheid van makkelijk afbreekbare (labiele) organische stof, ijzer en sulfaat zijn de belangrijkste sleutelfactoren voor interne eutrofiering.
- Met een landelijke dataset konden geen relaties worden aangetoond tussen sulfaatreductie en de sleutelfactoren voor pyrietvorming: Fe, organische stof en pH.
- Aanwezigheid van sulfaat is de belangrijkste randvoorwaarde voor interne eutrofiering en pyrietvorming.
- Uit empirisch onderzoek blijkt pyrietvorming van 'bovenaf' in het profiel plaats te vinden; sulfaatreductie neemt met de diepte in het profiel af.
- De aanvoer van sulfaat uit de atmosfeer over de afgelopen 125 jaar is ruim toereikend om de oppervlakkig geaccumuleerde pyrietvoorraad in de bodem van Nederlandse natuurgebieden te kunnen verklaren, zelfs als slechts 75% van het aangevoerde sulfaat door reductie zou worden omgezet in pyriet.
- Aanvoer van sulfaat via regionale kwelsystemen over de afgelopen 50 jaar lijkt niet toereikend om de pyrietvoorraad te kunnen verklaren in de meeste natuurterreinen.
- Pyrietvorming vindt plaats op het grensvlak van de aërobe en anaërobe zone, waar zuurstof wel in macroporiën, maar niet in organische enclosures (wortelresten) kan doordringen.
- Het risico van interne eutrofiering is kleiner naarmate de organische stof sterker is gehumificeerd
- Het risico van interne eutrofiering is bij veentypen die zijn opgebouwd uit veenmossen, haarmossen en slaapmossen kleiner dan bij andere veentypen.
- Pyrietoxidatiesnelheden zijn een veelvoud lager dan sulfaatreductiesnelheden. Pyrietoxidatie kan door coatings van organische stof of ijzeroxiden verder worden geremd.
- De sulfaatgerelateerde fosfaatproblematiek kan vooral verwacht worden in het Holocene deel van Nederland. In het pleistocene deel beperkt de problematiek zich tot gebieden met ondiepe tertiaire of mariene afzettingen met pyriet en de aanwezigheid van lokale kwelsystemen met sterke kwelfluxen en korte verblijftijden.

3 Empirisch onderzoek naar fosfaatgedrag, pyriet en vernatting

3.1 Empirisch afgeleide Langmuir-isothermen

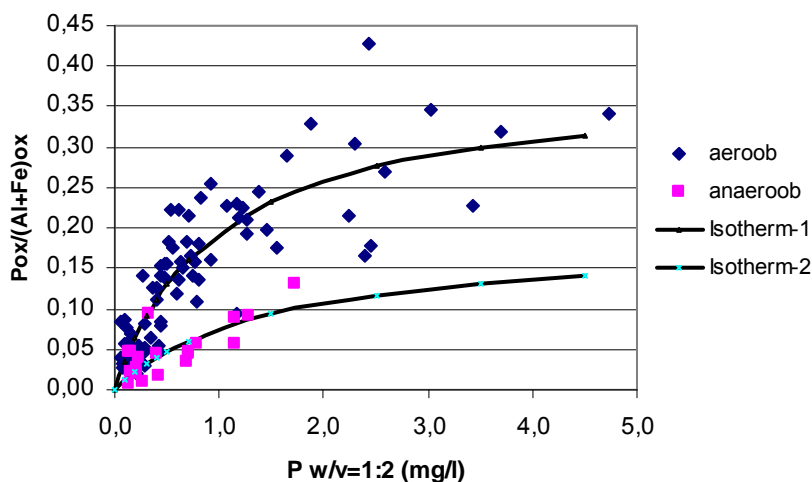
Door een empirische dataset te fitten aan het verloop van een Langmuir-isotherm konden door van Delft et al. (2005) parameters worden afgeleid die het adsorptiegedrag van fosfaat bepalen. Aansluitend bij de resultaten van het regressieonderzoek werd daarbij onderscheid gemaakt naar de redoxstoestand van de monsters.

De fitcurve procedure leidde tot de resultaten die in tabel 2 zijn gepresenteerd.

De gevonden Langmuir-isotherm voor aërobe omstandigheden kan voor 75% worden verklaard uit de empirische data. Voor α is een waarde 0,383 (sd=0,032) en als evenwichtsconstante (bindingssterkte) een waarde $K=1,028 \text{ l.mg}^{-1}$ (sd= 0,184) gevonden. Voor anaërobe condities werd een lage verklaarde variantie te worden gevonden, terwijl het gevonden model wel sterk significant is. De gefitte Langmuir-isothermen zijn weergegeven in figuur 3.

Tabel 2 Adsorptieparameters van een model voor de Langmuir-isotherm die het best aansluit bij de empirische data voor fosfaatgedrag onder aërobe en anaërobe omstandigheden.

| | n | Maximum PSI (α) | Standaardfout | K (l.mg^{-1}) | Standaard fout | R ² | F _{prob} |
|-----------|-----|--------------------------|---------------|--------------------------|----------------|----------------|-------------------|
| Alle data | 101 | 0,404 | | 0,754 | | 65,3 | |
| Aëroob | 81 | 0,383 | 0,032 | 1,028 | 0,184 | 75,2 | <0,001 |
| Anaëroob | 20 | 0,185 | 0,097 | 0,695 | 0,586 | 42,5 | <0,001 |



Figuur 3 Verband tussen opgelost fosfaat en geadsorbeerd fosfaat gebaseerd op het evenwichtsverloop zoals beschreven met een Langmuir-isotherm voor aërobe en anaërobe omstandigheden. De monsters zijn afkomstig van landbouwkundig gebruikte gronden.

Zowel de bindingssterkte (K) als het adsorptiemaximum (α) zijn onder anaërobe omstandigheden kleiner dan onder aërobe omstandigheden.

Koopmans (2004) vond in een laboratoriumexperiment met kalkloos zand dat arm was aan organische stof en verzadigd met fosfaat voor α een waarde van 0,42-0,46 en een bindingssterkte $K = 16,4 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$. De waarde van α (0,38) voor aërobe omstandigheden komt in orde van grootte goed overeen met de experimentele data van Koopmans. De waarde van α voor anaërobe omstandigheden is aanzienlijk lager gelegen. De empirische resultaten laten aanzienlijk lagere waarden voor K zien dan Koopmans, die in een oplossing w/v=1:10 met 0,01 CaCl_2 extraheerde om het opgeloste fosfaat te bepalen. Een verklaring hiervoor kan zijn dat extractie met CaCl_2 milder is dan met water en de evenwichtsconcentratie het best benadert (Koopmans 2004). Door te schudden met water worden hogere concentraties gevonden dan bij schudden met CaCl_2 . Dit zou betekenen dat in de empirische dataset geen evenwichtsconcentratie van fosfaat is gemeten, maar een 'desorbeerbare' concentratie, die ontstaat door een 'agressieve' P_w (w/v=1:2) ontsluiting. Dit leidt altijd tot een hogere P-concentratie dan in de evenwichtssituatie. Deze hogere P-concentratie zou beschouwd kunnen worden als het voor de vegetatie potentieel beschikbare fosfaat, dat door desorptie of actieve ontsluiting door de plant beschikbaar kan komen.

Onder anaërobe omstandigheden mag verwacht worden dat ijzeroxiden aan reductieprocessen onderhevig zijn, waardoor tweewaardige ijzeroxiden worden gevormd. Blijkbaar hebben gereduceerde ijzeroxiden een geringere adsorptiecapaciteit en bindingssterkte.

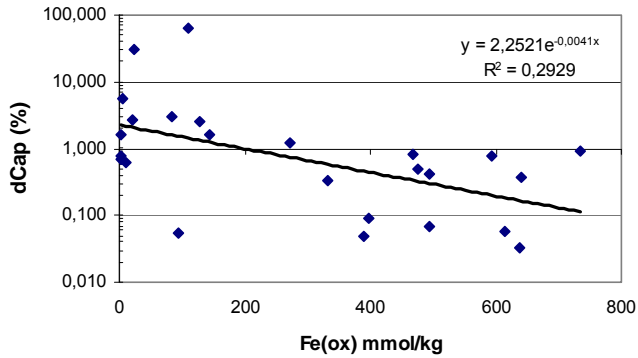
Roden and Edmonds (1997) vonden in gereduceerde, niet zwavelhoudende Fe(II)-rijke sedimenten een aanzienlijke fosfaatsorptie, die kon worden toegeschreven aan de vorming van Fe(II)hydroxide- PO_4 complexen of Fe(II)- PO_4 mineralen zoals vivianiet ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$). Onder anaërobe omstandigheden vonden zij lagere waarden voor bindingssterkte en adsorptiemaximum dan onder aërobe condities. Patrick & Khalid (1974) constateerden in kolomexperimenten dat Fe(III)oxyhydroxiden fosfaat sterker binden, maar een kleiner specifiek oppervlak zouden bezitten dan de Fe(II)oxyhydroxiden. Zij concludeerden echter dat het adsorptiemaximum onder reducerende omstandigheden groter is dan onder oxiderende omstandigheden.

Uit deze korte vergelijking van onze resultaten met enkele andere literatuurbronnen kan worden geconcludeerd dat de effecten van anaërobie op de bindingssterkte in dezelfde richting wijzen: de mobilisatie van fosfaat neemt toe. De conclusies over het effect van anaërobie op de adsorptiecapaciteit zijn echter niet eenduidig.

3.2 Verlies fosfaatadsorptiecapaciteit door pyrietvorming

Met een empirische dataset uit natte natuurgebieden werd door van Delft et al. (2005) berekend hoeveel fosfaatadsorptiecapaciteit verloren is gegaan door omzetting van ijzeroxiden in pyriet door reductie (Figuur 4).

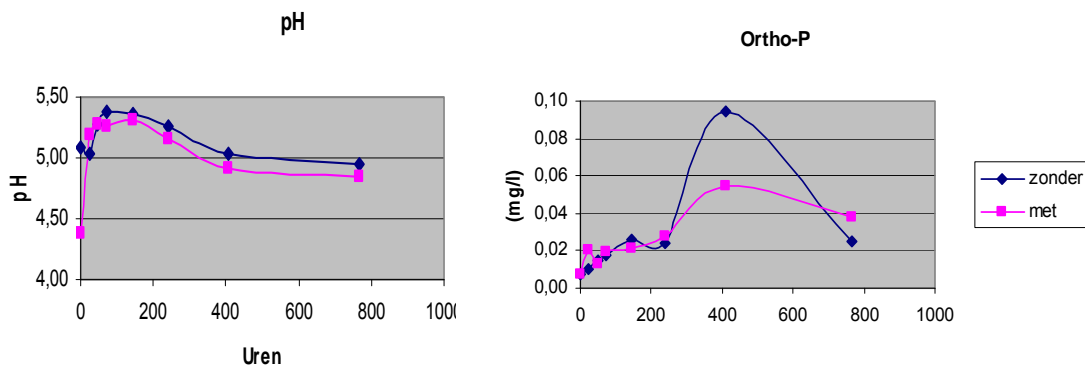
Naarmate de bodem armer aan ijzer is, wordt de gevoeligheid voor verlies aan adsorptiecapaciteit groter. Plaatselijk kan de capaciteit met 30 tot 60% zijn teruggelopen door pyrietvorming. In ijzerrijke systemen ($>200\text{mmolFe.kg}^{-1}$) is door pyrietvorming slechts tienden tot maximaal 1 procent van de adsorptiecapaciteit verdwenen.



Figuur 4 Verlies aan fosfaatadsorptiecapaciteit (molaire basis) in relatie tot het ijzeroxalaatgehalte door opgetreden pyrietvorming in de bodem van OBN natuurgebieden

3.3 Fosfaatgedrag, vernatting en pyriet

Uit experimenteel onderzoek van Kemmers et al. (in prep.) bleek dat bevoëiing van pyriethoudende grond met sulfaathoudend water geen ander effect had dan bevoëiing met sulfaatvrij water. Beide behandelingen leidden op korte termijn (dagen) tot fosfaatmobilisatie en pH-stijging maar op lange termijn (weken) tot fosfaatimmobilisatie en pH-daling. Dit werd verklaard uit oxidatie en omzetting van het reeds aanwezige pyriet tot ijzeroxiden onder invloed van ingesloten zuurstof, nitraat en ijzer(III)oxiden. Dit proces leidde tot een pH-daling als gevolg van pyrietoxidatie en toename van de fosfaatadsorptiecapaciteit (Figuur 5) door de vorming van ijzeroxiden. De fosfaatconcentratie in het bodemvocht daalde hierdoor. Bij aanwezigheid van pyriet lijkt er bij inundatie dus sprake van inverse processen als die welke optreden bij inundatie met sulfaat.



Figuur 5 Effecten op de pH en fosfaatconcentratie na oplopende duur van bevoëiing van pyriethoudende grond met en zonder sulfaathoudend water (bron Kemmers et al. 2003)

3.4 Conclusies

Er zijn duidelijke empirische aanwijzingen gevonden dat fosfaat onder anaërobe omstandigheden een adsorptiegedrag vertoont dat anders is dan onder aërobe omstandigheden.

- Het verband tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat laat zich goed beschrijven met het model van een Langmuir-isotherm. Dit model is voor reducerende omstandigheden minder betrouwbaar dan voor oxiderende omstandigheden.
- Empirische gegevens geven aan dat bij gelijke fosfaatverzadiging de fosfaatconcentratie onder reducerende omstandigheden hoger is dan onder oxiderende omstandigheden.
- Als adsorptiemaximum voor aërobe omstandigheden geven de empirische data ongeacht grondsoort een waarde van $0,38(\text{Al}+\text{Fe})_{\text{ox}}$. Als adsorptiemaximum voor anaërobe omstandigheden werd een waarde $0,19(\text{Al}+\text{Fe})_{\text{ox}}$ gevonden.
- Onder anaërobe omstandigheden leidt de aanwezigheid van sulfaat tot aantasting van de fosfaatadsorptiecapaciteit. IJzerarme gronden zijn hiervoor het meest gevoelig.
- Bij gronden met een $\text{Fe}(\text{OH})_3 < 25\text{mmol/kg}$ kan het verlies aan adsorptiecapaciteit oplopen tot 30% en incidenteel tot 60%. Bij gronden met een $\text{Fe}(\text{OH})_3 > 100\text{ mmol/kg}$ tot 300 mmol/kg kan dit verlies oplopen tot 3%. Boven een $\text{Fe}(\text{OH})_3 > 300\text{ mmol/kg}$ bedraagt het verlies minder dan 1%.

4 Experimenteel onderzoek naar fosfaatgedrag, pyriet en vernatting

4.1 Sulphate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands

Bron

Lamers et al. 1998. Environmental Science & Technology 32:199-205

Doel

Voor het vernatten van wetland natuurgebieden wordt vaak gebiedsvreemd water gebruikt, bijvoorbeeld uit rivieren. Dit water is vaak verontreinigd met sulfaat. Hypothese is dat de afbraak van organische stof in wetlands, waar anaerobe omstandigheden heersen, vaak wordt geremd doordat elektronenacceptoren zoals sulfaat in onvoldoende mate aanwezig zijn. Indien sulfaat wordt aangeboden door de inlaat van gebiedsvreemd water met een verhoogde sulfaatconcentratie, dan neemt de mineralisatie van organische stof toe als gevolg van de verhoogde activiteit van sulfaatreducerende bacteriën. Hierdoor ontstaat sulfide; het sulfide kan zowel reageren met Fe^{3+} in Fe oxiden in de vaste fase van de bodem als met Fe^{2+} in het bodemvocht. Theoretisch gezien wordt sulfaat pas gereduceerd als alle Fe^{3+} is gereduceerd; dit proces verloopt echter vaak traag waardoor in werkelijkheid Fe^{3+} reductie en sulfaatreductie gelijktijdig plaatsvinden. Sulfide kan zowel reageren met Fe^{3+} als met Fe^{2+} ; sulfide kan (i) Fe^{3+} reduceren tot Fe^{2+} (i.e., chemische reductie) en (ii) sulfide kan neerslaan met Fe^{2+} als FeS. Als gevolg van de eerste reactie kan het fosfaat wat gebonden is door Fe^{3+} worden gemobiliseerd naar het bodemvocht. Sulfaat kan ook competitie voeren met ortho-fosfaat voor binding aan de vaste fase van de bodem. Als gevolg van de toename in de mineralisatie van organische stof kan eveneens fosfaat vrijkomen. Al deze processen waarbij fosfaat wordt gemobiliseerd onder invloed van de aanwezigheid van sulfaat wordt sulphate-induced eutrophication genoemd. In deze studie van Lamers et al. (1998) worden de effecten van een verhoogde sulfaatconcentratie op de biogeochemie van anaerobe wetland veengronden vastgesteld.

Opzet

In deze studie werden kolommen tot een diepte van 12 cm gestoken in een wetland natuurgebied. Deze kolommen werden gebruikt in een mesocosm experiment wat is uitgevoerd in het laboratorium. De kolommen werden in een pot geplaatst; de pot stond in een container. Via de container werd het waterniveau in de pot gereguleerd via een doorstroomsysteem. Er werd een laag water met een dikte van 1 cm op de pot geplaatst. Er waren drie behandelingen: 0, 2 en 4 mM SO_4 . In de pot waren drie soil moisture samplers aanwezig.

Metingen

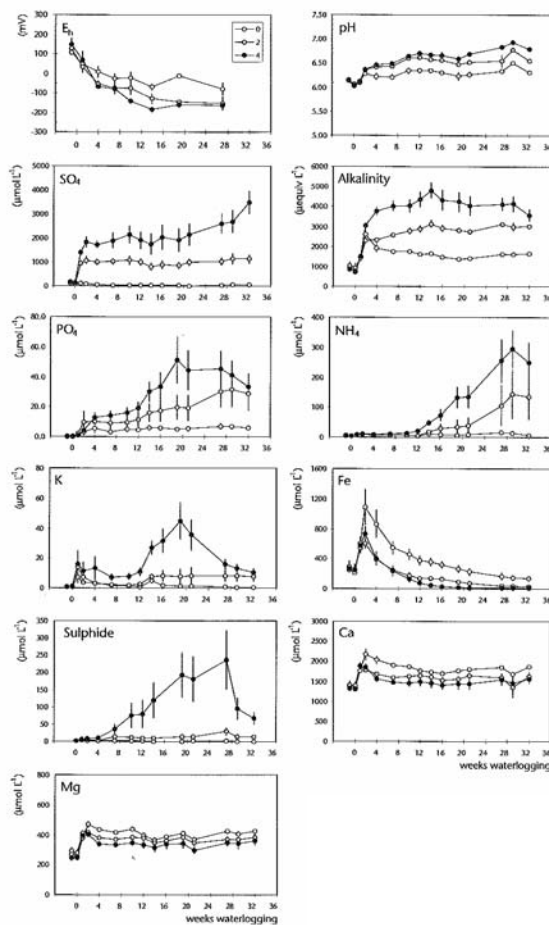
De redoxpotential werd gemeten op 5 cm diepte in de pot. De pH van het bodemvocht werd gemeten, evenals de alkaliniteit door middel van een titratie met HCl tot een pH van 4.2. Aan ieder bodemvochtmonster werd citroenzuur toegevoegd om anaerobe omstandigheden te handhaven. De sulfideconcentratie in het bodemvocht werd bepaald met een sulfidespecifieke-electrode. Anionen zoals ortho-fosfaat, nitraat en nitriet en chloride werden gemeten. Daarnaast werden ammonium en de totale concentraties aan Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn en S gemeten.

Resultaten/conclusies

De ortho-fosfaatconcentratie en alkaliniteit namen toe met de concentratie aan sulfaat in het bovenstaande water evenals de pH. De redoxpotential nam af met een

toenemende sulfaatconcentratie, namelijk tot een waarde van 0 mV voor de controle tot <-100 mV voor de behandelingen met 2 en 4 mM sulfaat. Na een aanvankelijke toename van de Fe concentratie nam deze sterk af; de mate van afname nam toe met een toename van de sulfaatconcentratie in het bovenstaande water. Deze afname werd verklaard door precipitatie van FeS. Conclusie was dat de aanwezigheid van sulfaat kan leiden tot extra eutrofiëring.

Sulphate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands



Opmerkingen

Een zeer goede en complete studie waarin alle relevante analyses worden uitgevoerd.

Figuur 6 Verloop van een aantal chemische parameters in bodemvocht tijdens een inundatie experiment met verschillende concentraties sulfaat

4.2 Differential responses of freshwater wetland sediments to sulphate pollution.

Bron

Lamers et al. 2001. Biogeochemistry 55:87-102.)

Doel

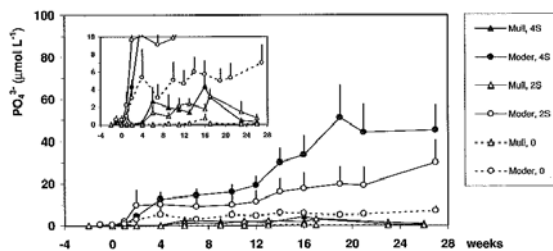
Hypothese is dat de respons van anaerobe wetland veengronden als reactie op het aanbieden van sulfaat afhankelijk is van de hoeveelheid en de kwaliteit van de organische stof die aanwezig is. Het doel is het kwantificeren van de effecten van sulfaat en de kwaliteit van organische stof op de mate van fosfaatmobilisatie tijdens vernatten.

Opzet

In deze studie werd een mesocosm studie uitgevoerd in het laboratorium waarbij twee wetland gronden met een verschillend humusprofiel werden gebruikt: een grond met een grotere hoeveelheid gemakkelijk afbreekbaar organische stof en een grond met een lagere hoeveelheid gemakkelijk afbreekbaar organische stof. De experimentele opzet was hetzelfde als die gebruikt werd door Lamers et al. (1998), met dezelfde sulfaatconcentraties in het bovenstaande water, namelijk 0, 2 en 4 mM SO_4 .

Metingen

Ortho-fosfaat, nitraat en ammonium zijn gemeten evenals de totale concentraties aan S, fosfaat en Fe. Organisch materiaal in beide gronden is gefractioneerd in verschillende fracties.



Figuur 7 Verloop van de fosfaatconcentratie in het bodemvocht van gronden met verschillende organische stof-eigenschappen na inundatie met sulfaathoudende watertypen

Resultaten/conclusies

In de grond waarvan werd verwacht dat er relatief veel gemakkelijk afbreekbaar organische stof aanwezig zou zijn (moder) was de hoeveelheid aangeboden sulfaat beperkend voor sulfaatreductie. In de andere grond was de hoeveelheid aangeboden sulfaat geen beperkende factor (Fig. 7). Deze verschillen in respons konden echter niet worden gerelateerd aan verschillen tussen de twee gronden met betrekking tot de

resultaten van de fractionering van organische stof. In beide gronden trad mobilisatie van fosfaat op, evenals vorming van sulfide. In de mull was de P-mobilisatie aanzienlijk lager dan in de moder. De mate van fosfaatmobilisatie correleerde sterk met de C/P verhouding van de bodem. Dit kan worden verklaard door middel van mineralisatie van organische stof waardoor ortho-fosfaat vrijkomt en door binding van ortho-fosfaat aan organische stof via Fe^{3+} bruggen, welke verbroken worden na reductie van Fe^{3+} naar Fe^{2+} , zodat ortho-fosfaat vrijkomt. De sulfideconcentratie in het bodemvocht leek sterk gereguleerd te worden door de aanwezigheid van Fe in het bodemvocht. Met andere woorden: er leek neerslagvorming op te treden van FeS. Conclusies waren dat:

- (i) sulphate-induced eutrophication, of ook wel interne eutrofiëring genoemd, kan optreden na het aanbieden van sulfaat aan anaerobe wetland soils en
- (ii) de mate van interne eutrofiëring in dergelijke systemen niet kan worden voorspeld op basis van de kwaliteit van organische stof.

Opmerking

Hoewel de auteurs geen verschillen konden vaststellen in de kwaliteit van de organische stof met behulp van de door hen gebruikte fractioneringsmethode, wordt een mull gekarakteriseerd door een hoge humificatiegraad t.o.v. moder. De conclusie (ii) is daarom ons inziens onjuist. Het verschil in humificatiegraad kon echter kennelijk niet worden vastgesteld met de gebruikte methoden, maar dat wil niet zeggen dat er geen verschil in kwaliteit van organische stof is.

4.3 How soil characteristics and water quality influence the biogeochemical response to flooding in riverine wetlands

Bron

Roos Loeb, Erika van Daalen, Leon. P.M. Lamers, Jan, G.M. Roelofs. 2007. Biogeochemistry 85: 289-302.)

Doel

Wat is de invloed van bodemeigenschappen (o.a. organische stof en Fe) op P-release in verschillende ecosysteemtypen na overstroming met sulfaathoudend oppervlakte water uit grote rivieren

Methode

Drie bodemtypen uit overstromingsvlakten van de Maas werden via een doorstroomexperiment onderzocht op effect van sulfaat (behandeling met en zonder S) op P-mobilisatie tijdens inundatie. Experimentele set up gebaseerd op doorstroomstelsel van 59 mm/etm.

Bodems geselecteerd op Fe-gehalten en organische stof:

- drijfzand (Fe-arm, org rijk)
- elzenbroek (Fe-rijk, org rijk)
- kleiput: (Fe-rijk, org arm).

Conclusie

Inundatie leidde tot P-mobilisatie, sulfaat versterkte dit effect alleen in het elzenbroek, waar S en P competeerden om binding door Fe: FeS vorming.

In drijftillen treedt vorming van vrije sulfiden op door Fe-armoede van het substraat, wel reductie. In ijzerrijke gronden geen sulfide toxiciteit, wel P-mobilisatie mogelijk.

In organisch stof arme grond geen Fe en S reductie (redoxblokkade) en geen P-mobilisatie en toxiciteit. Sulfaat remt bacteriële methaanproductie, waardoor geen drijftilvorming optreedt.

Gereduceerd Fe dat uit de poriën diffundeert naar de waterlaag slaat neer op het grensvlak door aerobie (hogere redox) van het water; daardoor geen uitspoeling van P en Fe naar opp. water.

Fe:PO₄ ratio (mol/mol) < 1 dan sterke P-mobilisatie. In drijftil Fe/P = 0.3 (+S) tot 5 (-S); elzenbroek Fe/P 82 tot 176. Hierdoor in drijftillen een sterker effect dan in elzenbroek en kleiput.

Opmerking

Dit komt overeen met een P/Fe (ca. PSI!!) van >1 dan sterk mobilisatie of 1/ 5 (PSI ca 0.2) of 1/176 (PSI << 0.01) Op hoofdlijnen is dat conform de Alterra visie.

Sulfaat additie heeft nauwelijks effect op de decompositie in systemen die van nature al een hoge alkaliniteit hebben.

4.4 Effects of winter versus summer flooding and subsequent desiccation on soil chemistry in a riverine hay meadow

Bron

Loeb et al. 2008a. Geoderma 145:84-90.

Doel

Het kwantificeren van het effect van sulfaat en temperatuur op de mate van fosfaatmobilisatie tijdens vernatten en drogen van een grond gemonsterd uit een natuurgebied in een uiterwaarde.

Opzet

Er werd een mesocosm studie uitgevoerd waarbij grondkolommen uit een natuurterrein langs de Vecht werden geplaatst in een doorstroomsysteem in het laboratorium waarbij zowel het waterniveau in de kolom als de samenstelling van het bovenstaande water nauwkeurig gecontroleerd werden. De doorstroomsnelheid bedroeg ca. 59 mm/etm. Er werden drie soil moisture samplers in de kolom aangebracht. Er waren drie behandelingen: (i) het water werd in een laag met een dikte van 5 cm maar met veel sulfaat op de kolom gezet, (ii) het water werd in een laag met een dikte van 5 cm maar met weinig fosfaat op de kolom gezet en (iii) het waterniveau werd op 10 cm diepte in de kolom gecontroleerd met weinig sulfaat (controle). Het dag/nacht-ritme was 8/16 h en de temperatuur was 5°C (winter). Na vier weken werd het dag/nacht-ritme 12/12 h en werd de temperatuur verhoogd tot 20°C overdag en 15°C gedurende de nacht. Als functie van de tijd werd het bodemvocht bemonsterd. Na zeven weken werden de grondkolommen gedraineerd.

Metingen

De grond werd uitgebreid gekarakteriseerd, door o.a. organische stof, Fe_{ox} , totaal Fe, fosfaat geëxtraheerd met Ca-EDTA, totaal fosfaat en CEC te meten. In het bodemvocht werden pH, alkaliniteit, sulfide, nitraat, ammonium, ortho-fosfaat en Cl, evenals de totale concentraties aan Ca, Mg, Fe, Mn, S en P. Voor alle analyses behalve die voor de ICP-AES werd citroenzuur toegevoegd om anaerobe omstandigheden te handhaven. Voor de ICP-AES analyses werd geconcentreerd zuur toegevoegd. De redoxpotentiaal in de grondkolommen werd regelmatig gemeten.

Resultaten/conclusies

Tijdens het vernatten bij 5°C nam de redoxpotentiaal af tot een waarde rond 0 mV waarbij de afname het grootst was voor de behandeling bestaande uit vernatten met veel sulfaat, gevolgd door vernatten met weinig sulfaat en de controle; de concentraties aan Mn, Fe, ortho-fosfaat, ammonium en de alkaliniteit namen toe. Deze processen verliepen veel sneller indien de incubatie werd uitgevoerd bij een temperatuur van 20°C. De afname van de redoxpotentiaal was ook veel groter, namelijk tot <0 mV (controle) en circa -100 mV (vernatten met weinig fosfaat) en -200 mV (vernatten met veel fosfaat). De concentraties aan Fe, ortho-fosfaat, ammonium en de alkaliniteit namen nog verder toe. Met andere woorden: er was een significant effect van temperatuur. Na het draineren van de grondkolommen steeg de redoxpotentiaal, en namen de concentraties van o.a. ortho-fosfaat af. Het toevoegen van sulfaat had geen additioneel effect op de mobilisatie van ortho-fosfaat, in tegenstelling tot in het werk van Lamers et al. (1998, 2001). Dit werd door Loeb et al. (2008a) uitgelegd doordat de hoeveelheid Fe in gronden uit de uiterwaarden erg hoog is en de fosfaatbezetting blijkbaar relatief laag: er vindt wel sulfaatreductie plaats, en er wordt dus sulfide geproduceerd in dit systeem. Hierdoor treedt waarschijnlijk ook wel reductie van Fe^{3+} op door sulfide, maar dit is dan niet perse Fe^{3+} waar ortho-fosfaat aan is gebonden. Het gemobiliseerde ortho-fosfaat is dus afkomstig van de reductie van Fe^{3+} als gevolg van microbiële activiteit waarbij Fe^{2+} ontstaat: de affiniteit van fosfaat om aan Fe^{2+} te binden is veel lager dan voor Fe^{3+} waardoor fosfaat wordt gemobiliseerd naar de waterfase. Aangezien de oplosbaarheid van Fe^{2+} hoger is dan die van Fe^{3+} neemt ook de Fe concentratie in het bodemvocht tijdens vernatten toe. Conclusie is dat het onder water zetten van uiterwaarden tijdens de zomer leidt tot een verhoogd risico op fosfaatmobilisatie. Dergelijke floods zouden kunnen optreden als gevolg van klimaatverandering waarbij in de zomer uiterwaarden vaker onder water komen te staan.

Opmerkingen

Experiment gebaseerd op doorstroomsysteem van 10 L/week door een opp. van een container met dsn. van 17,5 cm. Dat is een flux van 59 mm/etm.!!

Goede studie met alle relevante metingen. Dit verhaal vormt duidelijk de opmaat naar de studie van Loeb et al. (2008b). In Loeb et al. (2008a) staat nog een interessante discussie over het verschil tussen fosfaatmobilisatie naar het bodemvocht en mobilisatie naar het bovenstaande water: deze twee processen hoeven niet hetzelfde te zijn, aangezien op de scheidingslaag van bodem en het bovenstaande water er een scherpe interface met betrekking tot de redoxpotentiaal

kan bevinden. Hierbij wordt nadrukkelijk verwezen naar de studie van Young & Ross (2001).

4.5 Prediction of phosphorus mobilization in inundated floodplain soils

Bron

Roos Loeb, Leon. P.M. Lamers, Jan G.M. Roelofs. (2008b). Environmental Pollution).

Doel

Zoeken naar een voorspeller voor P-release uit substraat in aquatische systemen.

Methode

Seriële P-extractie methode.

Bodem cores verzameld in minerale gronden (fluvosoils) : 4 stroomvlaktes in NL: Overijsselse vecht, Oude Maas, Heinenoord, Maas, Steenwaard) en 1 in Polen (Narev). Kunstmatig water samengesteld voor inundatie (+ 3cm). Stagnant systeem. Bepaling van o.a. Org. stof (5- 20%) (P, Fe)ox, pH etc.

Verschillende gronden werden onder water gezet tot een periode van 200 dagen met regelmatige meting van bodemvochtparameters.

Conclusie

P-conc in bodemvocht bleek in sterke mate lineair gecorreleerd aan $P_{ox}/(Fe+Al)_{ox}$.

Opmerking

Tijdens overstroming zou geen evenwicht tussen geoxideerd en gereduceerd Fe mogelijk zijn. Pleidooi voor kinetische benadering.

Uit een gepresenteerde curve blijkt zelfs een niet-lineaire relatie conform het theoretisch adsorptiegedrag. Er wordt een relatie gelegd met Langmuir-isotherm ! De ratio $P(ox)/Fe(ox)$ is een belangrijke voorspeller voor de mobilisatie van P.

4.6 Effects of restored salinity and tidal regime on biogeochemical processes and vegetation in the Rhine-Meuse estuary; a mesocosm experiment

Bron

R.Loeb, A.M. Antheunisse, M. Miletto, L.P.M. Lamers, P.L.E. Bodelier, H.J. Laanbroek, J.T.A. Verhoeven, J.G.M. Roelofs. (subm.).

Doel

Onderzoeken van effecten van terugkeer van getijden (incl. zout) in afgesloten estuarium op biogeochemische processen en vegetatie. Wat is invloed van sulfaat in zout water op P gedrag.

Methode

Full factorial design met mesocosms. Analyse bodemvocht en open water.

Conclusie

Duidelijk effect van getijde op Fe in bodemvocht: lager bij getijde en hoger bij permanent nat. Door eb-vloed verschillen (i.e. aeroob anaeroob wisseling) dringt O₂ door in poriën, waardoor reductieprocessen worden geremd en geen ijzerreductie meer optreedt en uiteindelijk P-immobilisatie het gevolg is. Door getijde werking treedt een sterkere penetratie van O₂ op waardoor redox relatief hoog blijft en Fe-concentraties laag, en minder P-mobilisatie.

Beltman (2000): Cl⁻ als competitor voor P kan leiden tot P-mobilisatie.

4.7 Effect van redoxcondities en waterkwaliteit op de fosfaatadsorptiecapaciteit en de chemische beschikbaarheid van fosfaat in zand-, veen- en kleigronden

4.7.1 Algemeen

Bron

Kemmers & Nelemans (2007)

Achtergrond

Voor de simulatie van de fosfaatbeschikbaarheid in de bodem voerden Kemmers & Nelemans (2007) experimenten uit om het adsorptie- en desorptie gedrag van fosfaat vast te stellen onder uiteenlopende omstandigheden van grondsoort, vochtcondities en bodemchemische eigenschappen. Het is onduidelijk door welke processen het fosfaatgedrag bij vernatting wordt gestuurd en welke sleutelfactoren daarbij een rol spelen. Uit resultaten van verschillend onderzoek lijkt het desorptiegedrag van fosfaat niet altijd eenduidig te zijn, wat soms tot tegenstrijdige adviezen voor maatregelen leidt.

Doel

Doel van het project was via experimenteel laboratoriumonderzoek onder uiteenlopende bodemkundige, bodemchemische en hydrochemische omstandigheden adsorptie- en desorptiekenmerken van fosfaat af te leiden die als procesparameters kunnen worden ingebouwd in een simulatiemodel. Meer specifiek ging het om het kwantificeren van het effect van vernatting op de mobilisatie van fosfaat en op fosfaatdesorptie en -adsorptie na het drogen van de vernatte grond. Een belangrijke neven doelstelling was zicht te krijgen op de vraag in hoeverre vermoede tegenstrijdigheden in het fosfaatgedrag realistisch zijn of op schijn berusten.

Hypothese

Verwacht werd dat onder anaërobe omstandigheden door reductief oplossen van ijzeroxiden de fosfaatadsorptiecapaciteit reversibel afneemt en fosfaat desorbeert. Bij hernieuwde aërobie zou de oorspronkelijke fosfaatadsorptiecapaciteit weer

terugkeren en P weer worden geresorbeerd. Anaërobie in aanwezigheid van sulfaat leidt tot pyrietvorming en irreversibel verlies van P-adsorptiecapaciteit en blijvende P-mobilisatie.

4.7.2 Opzet en metingen

Gronden werden eerst gedurende maximaal een maand aan desorptie onderworpen en vervolgens werden de gedesorbeerde gronden weer aan adsorptie onderworpen. Er werden drie grondsoorten gebruikt: zand, klei en veen. Het huidige landgebruik van deze gronden is natuur. Er werd gewerkt met een batchtechniek; er waren drie behandelingen: (i) 100 g grond plus 300 mL 2.5 mM KCl oplossing waarbij de fles grondig werd geflushed met N₂, (ii) 100 g grond plus 300 mL 2 mM K₂SO₄ oplossing waarbij de fles grondig werd geflushed met N₂ en (iii) 100 g grond plus 300 mL KCl waarbij de fles open werd gelaten zodat uitwisseling met de atmosfeer mogelijk was. Als functie van de tijd werden batches geslacht, waarbij na centrifugeren ortho-fosfaat werd gemeten. De grond werd verzameld; na drogen werden de volgende parameters gemeten: fosfaatdesorptie in een 0.01 M CaCl₂ extract, Fe_{ox} en Al_{ox} en Fe_{DCB}. Bovendien werd er een fosfaatadsorptie-isotherm vastgesteld. Fe-oxiden werden bepaald als amorfe (Fe_{ox}) en kristallijne (Fe_{DCB}) oxiden.

4.7.3 Resultaten

Eigenschappen van de gronden

De zandgrond heeft de laagste gehalten Al- en Fe-oxiden en een fosfaatverzadigingsindex van ongeveer 14%. Meer dan 85% van het totaal-P komt voor in oxalaat extraheerbare vorm. Slechts ongeveer 60% van de ijzeroxiden in de onderzochte grond komt voor in amorfe vorm ($Fe_{ox}/Fe_{DCB} < 2$). De kleigrond is rijker aan amorfe Al- en Fe-oxiden, maar de fosfaatverzadigingsindex is lager dan in de zandgrond en bedraagt ruim 5%. In deze kleigrond komt ruim 80% van de ijzeroxiden voor in amorfe vorm ($Fe_{ox}/Fe_{DCB} > 4$). De veengrond heeft het hoogste gehalte aan Fe- en Al-oxiden, de laagste fosfaatverzadigingsindex (<2%) en het hoogste aandeel amorfe ijzeroxiden. In de volgorde zand, klei en veen neemt het organisch stofpercentage toe.

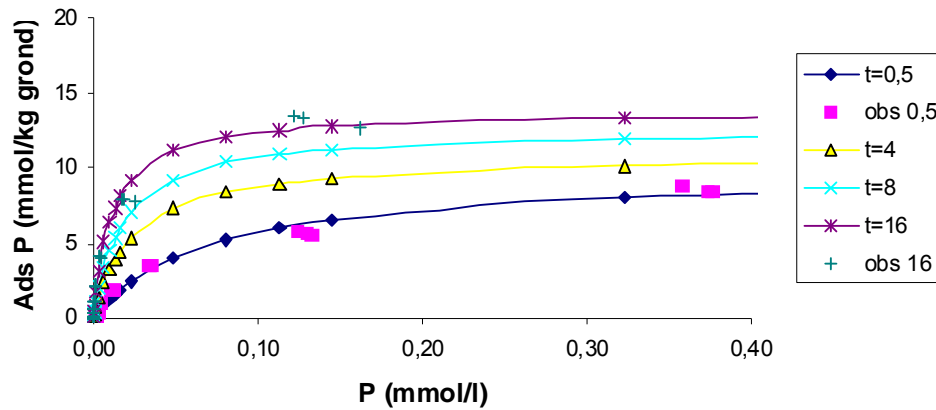
Zandgrond

De hypothese dat onder invloed van anaërobie desorptie plaatsvindt moet deels worden verworpen. Bij korte perioden van anaërobie vindt inderdaad desorptie plaats, bij langere perioden lijkt weer resorptie plaats te vinden van eerder gedesorbeerd P. De anaërobe sulfaatbehandeling leidde niet tot een ander effect dan de niet-sulfaatbehandeling betreffende de fosfaatadsorptiecapaciteit.

Indien grondmonsters gedurende een bepaalde periode aan anaërobe omstandigheden hebben bloot gestaan veranderen hun adsorptiekenmerken. Naarmate een voorafgaande inundatieperiode langer heeft geduurd nemen het adsorptiemaximum en de bindingsterkte toe bij resorptie (Figuur 8, Tabel 4). De maximale bindingssterkte en adsorptiecapaciteit worden bereikt na een voorafgaande inundatieduur van ca. 16 etmalen. Het vermoeden dat tijdens inundatie omvorming van kristallijne naar amorfe Fe-oxiden plaatsvindt, wordt door het adsorptie-

experiment ondersteund. Dit vormt een belangrijke aanwijzing dat het veranderde adsorptiegedrag moet worden toegeschreven aan een toegenomen gehalte amorfe Fe-oxiden.

Ads. isothermen



Figuur 8 Adsorptie-isothermen verkregen na een fitcurve procedure gebaseerd op de Langmuir-vergelijking, waarmee het evenwicht wordt beschreven tussen gereadsorbeerd en opgelost fosfaat. Voor $t=0,5$ en 16 etm zijn tevens de meetgegevens weergegeven.

Tabel 4 De bindingssterkte (K) en adsorptiemaximum die tijdens adsorptie optreden bij een zandgrond die aan oplopende inundatieduur heeft bloot gestaan, gebaseerd op een fitcurve procedure voor een Langmuir-isotherm.

| Incubatieduur (etm) | K (l.mmol ⁻¹) | Ads. maximum (mmol.kg ⁻¹) | r ² | F _{prob} |
|------------------------|------------------------------|--|----------------|-------------------|
| 0,5 | 14,6 | 9,7 | 98,3 | <0,001 |
| 4 | 43,5 | 10,8 | 98,4 | <0,001 |
| 8 | 57,0 | 12,6 | 98,2 | <0,001 |
| 16 | 88,8 | 13,8 | 98,0 | <0,001 |
| 32 | 109,6 | 14,8 | 98,3 | <0,001 |

Kleigrond

Verondersteld werd dat de kleigrond tijdens het desorptie-experiment zich op een vergelijkbare wijze zou gedragen als de zandgrond. Wel verwachtten wij waarden van adsorptieparameters die duidelijk zouden afwijken van die van zandgronden. De hypothese blijkt juist te zijn geweest. Op hoofdlijnen kunnen tijdens desorptie van kleigrond twee fasen worden onderscheiden. Uit het experiment kan worden geconcludeerd dat door vernatting fosfaat onder strikt anaërobe omstandigheden slechts tijdelijk desorbeert en dat uiteindelijk readsorptie van fosfaat plaatsvindt. Inundatie leidt tot een significante afname van de chemische beschikbaarheid van P in gronden.

De toename van ortho-P door mobilisatie is slechts tijdelijk. Uit de resultaten van het adsorptie-experiment kan worden geconcludeerd dat het adsorptiegedrag van fosfaat ook in venige kleigrond kan worden begrepen vanuit een evenwichtsreactie tussen P in de vochtfase en de vaste fase.

Het blijkt dat zowel de fosfaatverzadigingsindex als de geadsorbeerde hoeveelheid P sterk toenemen naarmate een langere incubatieperiode voor desorptie aan het adsorptie-experiment vooraf is gegaan. Bij toediening van gelijke initiële P-concentraties wordt de hoeveelheid geresorbeerd P groter en wordt de evenwichtsconcentratie kleiner naarmate de voorafgaande incubatieperiode langer heeft geduurd. De bindingssterkte van de grond voor P neemt sterk toe naarmate de grond aan een langere inundatieduur heeft blootgestaan voorafgaand aan de resorptie. Het adsorptiemaximum voor P van een grond neemt toe naarmate de grond langer heeft blootgestaan aan inundatie.

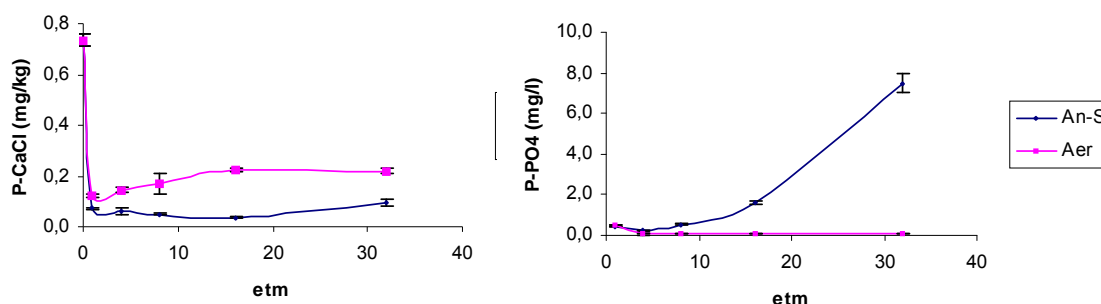
De gronden die tijdens de desorptie met sulfaathoudend water waren behandeld geven bij resorptie de hoogste adsorptiemaxima en bindingssterkten te zien.

De parameterwaarden van de adsorptie-isotherm wijken duidelijk af van die van zandgronden.

Veengrond

Omdat bij zand- en kleigronden geen wezenlijke verschillen tussen de behandelingen anaëroob met (An+S) en zonder sulfaat (An-S) werden waargenomen werd dit onderscheid in behandeling niet meer gemaakt. Bij de veengronden werden daarom slechts een aërobe en een anaërobe behandelingen (An-S) vergeleken. Bij de veengrond werden slechts een aërobe en een anaërobe (zonder sulfaat) behandeling (An-S) toegepast. Het desorptiegedrag van venige gronden blijkt niet fundamenteel af te wijken van zand- en kleigronden.

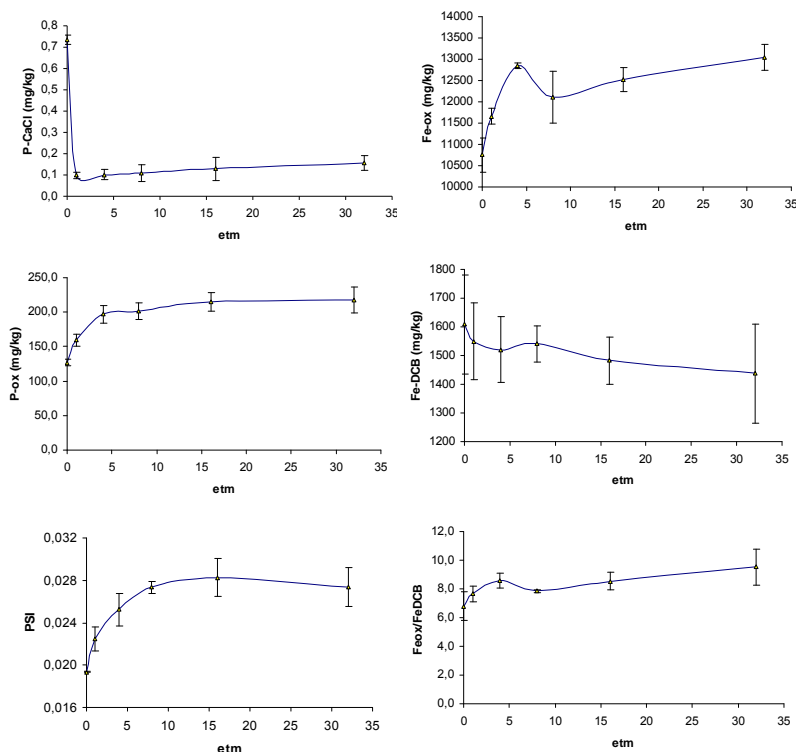
In tegenstelling tot wat werd gevonden bij zandige gronden en kleigronden wordt de stijging van ortho-P bij korte perioden van inundatie niet gevolgd door een daling bij langere perioden (Figuur 9). Tijdens inundatie worden amorfe Fe-oxiden gevormd door omvorming van kristallijne oxiden, waardoor de fosfaatadsorptiecapaciteit toeneemt. Uit de resultaten van het adsorptie-experiment kan worden geconcludeerd dat het adsorptiegedrag van fosfaat ook in veengrond kan worden begrepen vanuit een evenwichtsreactie tussen P in de vochtfase en de vaste fase. De bindingssterkte van de grond voor P neemt sterk toe naarmate de grond aan langere inundatie onder anaërobe omstandigheden heeft blootgestaan. Onder aërobe omstandigheden verandert de bindingssterkte niet. Ook het adsorptiemaximum voor P van de veengrond neemt toe naarmate de grond langer is geïnundeerd.



Figuur 9 Verloop van P-CaCl₂ en ortho-P met oplopende inundatieperiode onder aërobe en anaërobe omstandigheden in een veengrond

Opvallend is dat ortho-P continue blijft stijgen bij de anaerobe behandeling van de venige grond in tegenstelling tot bij de zand- en kleigrond, waar bij langere perioden van inundatie weer een daling optrad. Mogelijk is dit toe te schrijven aan de aanwezigheid van een hoge concentratie DOC (opgelost organisch stof) in het bodemvocht van de veengrond. DOC kan in competitie om bindingsplaatsen op de Fe-oxiden het fosfaat verdringen, waardoor hoge concentraties ortho-P in het bodemvocht ontstaan.

Het blijkt dat er geen verschil tussen de behandelingen is voor P_{ox} op de verschillende tijdstippen. Ongeacht de behandeling neemt P_{ox} gedurende de eerste 16 dagen inundatie continue significant toe en blijft na 16 dagen onveranderd. De toename van P_{ox} kan niet worden verklaard uit de verandering in het gehalte $P-CaCl_2$, omdat de grootte orden van beide parameters sterk verschillen. De toename van P_{ox} over de eerste 16 dagen gaat gepaard met een significante toename van Fe_{ox} over diezelfde periode. In het gehalte Fe_{DCB} treden geen significante veranderingen op tijdens inundatie, hoewel een dalende tendens is waar te nemen (Fig. 10). De verhouding tussen Fe_{ox} en Fe_{DCB} geeft een stijgende tendens te zien, maar deze stijging is ook voor geen enkel tijdstip significant. Er zijn dus slechts aanwijzingen dat de stijging van Fe_{ox} tijdens inundatie kan worden verklaard uit omvorming van kristallijne naar amorfe ijzeroxiden. Dit vormt dan tevens een aanwijzing dat de fosfaatadsorptiecapaciteit tijdens inundatie toeneemt. De fosfaatverzadigingsindex neemt significant toe gedurende de eerste 16 dagen. Omdat zowel P_{ox} als Fe_{ox} toenemen, kan hieruit worden afgeleid dat P_{ox} sterker toeneemt dan Fe_{ox} .

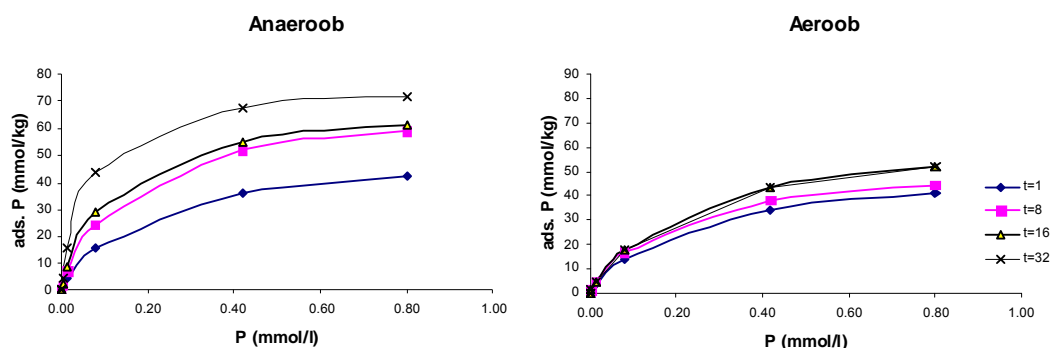


Figuur 10 Verloop in de tijd van een aantal bij het desorptieproces betrokken parameters ongeacht de behandeling in een veengrond

In tabel 5 zijn de adsorptieparameters van de veengrond gegeven die uit het experiment konden worden afgeleid. Figuur 11 geeft de bijbehorende adsorptie-isothermen grafisch weer.

Tabel 5 De adsorptieparameters bindingssterkte (K) en adsorptiemaximum van veengrond die aan oplopende lengte van inundatieduur heeft bloot gestaan, gebaseerd op een fitcurve procedure voor een Langmuir-isotherm voor aërobe en anaërobe behandeling en voor alle data ongeacht de behandeling

| Behandeling | t etm | K l.mmol ⁻¹ | Ads Max mmol.kg ⁻¹ | r ² |
|-------------|----------|---------------------------|----------------------------------|----------------|
| An | 1 | 5,44 | 51,99 | 98,9 |
| | 8 | 6,90 | 69,63 | 98,7 |
| | 16 | 9,01 | 70,00 | 97,5 |
| | 32 | 16,25 | 77,84 | 97,7 |
| Aer | 1 | 4,68 | 51,91 | 99,3 |
| | 8 | 5,84 | 53,62 | 98,5 |
| | 16 | 4,65 | 66,26 | 98,5 |
| | 32 | 4,73 | 65,83 | 98,8 |
| All data | 1 | 5,05 | 51,92 | 99 |
| | 8 | 6,76 | 60,01 | 94 |
| | 16 | 6,78 | 66,58 | 94,7 |
| | 32 | 9,92 | 67,10 | 85,8 |

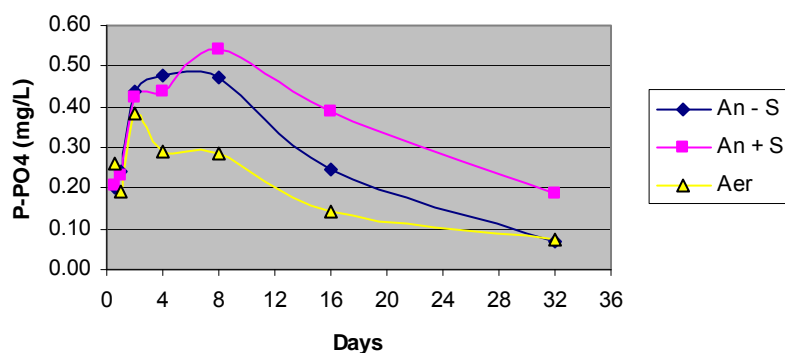


Figuur 11 Adsorptie-isothermen verkregen na een fitcurve procedure gebaseerd op de Langmuir-vergelijking, waarmee het evenwicht wordt beschreven tussen gereadsorbeerd en opgelost fosfaat bij incubatie onder anaërobe en aërobe omstandigheden..

Overeenkomsten en verschillen

In alle grondsoorten lijkt een opvallende overeenkomst in processen op te treden. Na inundatie treedt een (tijdelijke) stijging op van de ortho-P concentratie in het bodemvocht (Figuur 12). In deze vroege fase lossen amorfe ijzeroxiden reductief op, waardoor de P-adsorptiecapaciteit tijdelijk daalt. Vervolgens treedt een fase in waarbij tegelijkertijd met de reductieve oplossing van amorfe Fe-oxiden kristallijne

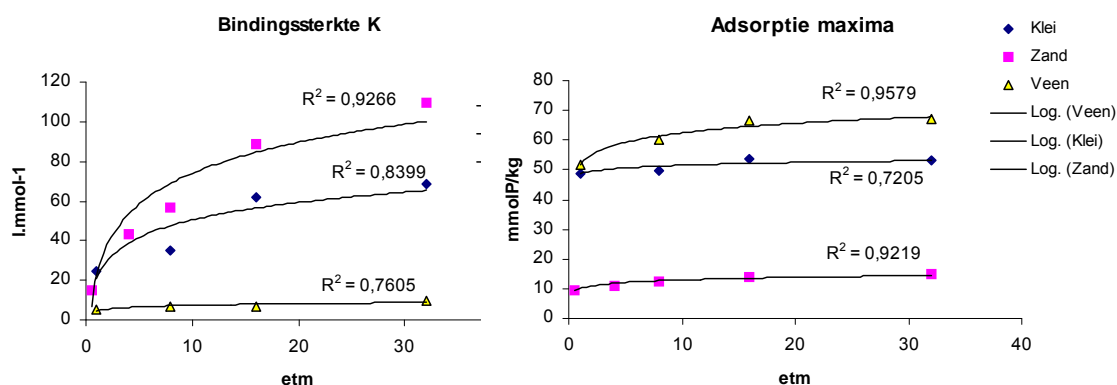
ijzeroxiden worden omgevormd in amorfe ijzeroxiden. Het netto effect is dat het gehalte amorfe ijzeroxiden en de P-adsorptiecapaciteit toenemen naarmate inundatie langer duurt. Door de vergrote adsorptiecapaciteit kan ortho-P door diffusie dieper de amorfe Fe-oxiden binnen dringen. De ortho-P concentratie daalt weer in deze fase.



Figuur 12 Verloop van ortho-P concentraties in een zand, klei en veengrond bij oplopende inundatie duur

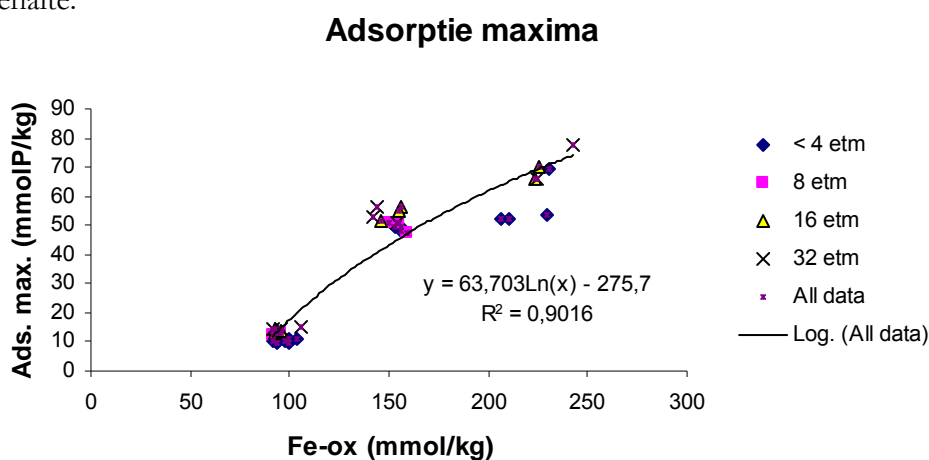
In figuur 13 zijn de adsorptiekaracteristieken van de drie onderzochte grondsoorten zonder onderscheid naar behandeling (all data) met elkaar vergeleken. Opvallend is dat de bindingsterkten voor zand-, klei- en veengrond dicht bij elkaar liggen ($15 \text{ l.mmol}^{-1} \pm 10$) bij korte voorafgaande inundatieduur ($t=1$). Naarmate de inundatieduur toeneemt worden de verschillen groter. De bindingsterkte in de zandgrond neemt sterker toe dan in de kleigrond; de bindingsterkte bij veengrond neemt nauwelijks toe.

Opvallend is dat de hoogste adsorptiemaxima voorkomen bij de veengrond, terwijl daar de laagste bindingsterkten werden berekend. De lage bindingsterkte in veengrond houdt mogelijk verband met de aanwezigheid van opgeloste organische stof, dat met P in competitie is om binding aan Fe-oxiden. Omgekeerd komen de laagste adsorptiemaxima voor bij de zandgrond, waar juist de hoogste bindingsterkten werden berekend.



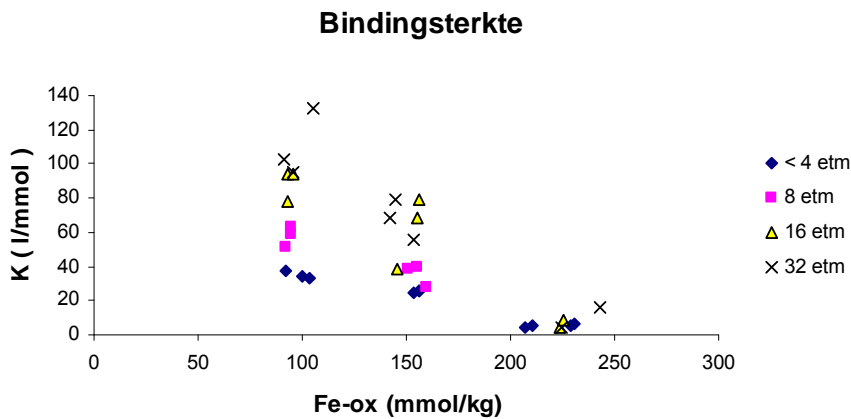
Figuur 13 Toename van de bindingssterkten (K) en de adsorptiemaxima met oplopende lengte van de inundatieduur voor zand-, klei- en veengrond ongeacht de behandeling

In figuur 14 zijn van alle grondsoorten de adsorptiemaxima weergegeven in relatie tot het gehalte amorf ijzeroxiden met onderscheid naar het adsorptiemaximum dat bij een bepaalde inundatieduur werd bereikt. Het blijkt dat het effect van de inundatieduur wegvalt tegen het effect van het Fe_{ox} gehalte van het grondmonster. In de figuur is een regressielijn gefit, die gebaseerd is op alle adsorptiemaxima van alle gronden ongeacht inundatieduur. Het blijkt dan dat het adsorptiemaximum goed kan worden verklaard uit het Fe_{ox} gehalte van de grond. Het verschil in grondsoort zoals in figuur 12 weergegeven blijkt dus vooral samen te hangen met het verschil in Fe_{ox} -gehalte.



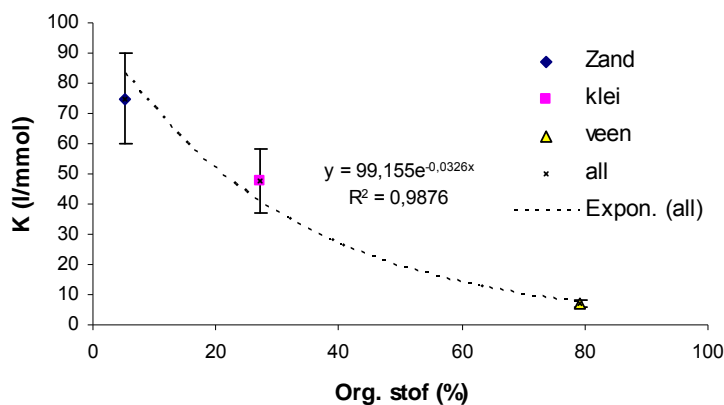
Figuur 14 Adsorptiemaxima die na een bepaalde inundatieduur in de verschillende grondsoorten werden bereikt gerelateerd aan het gehalte oxalaatextrabeerbaar Fe.

Uit figuur 15 (zie ook Fig 14) blijkt dat in tegenstelling tot bij de adsorptiemaxima de inundatieduur wel invloed heeft op de bindingsterkte. Naarmate bij een bepaald Fe_{ox} gehalte de inundatie langer heeft geduurd neemt de bindingssterkte toe. De invloed van inundatieduur neemt af naarmate de grond meer amorf Fe-oxiden bevat. In figuur 15 zijn de drie grondsoorten duidelijk gescheiden via hun Fe_{ox} -gehalte: zand < klei < veen.



Figuur 15 Relatie tussen bindingsterkte (K) en Fe_{ox} gehalte voor grondmonsters met verschillende lengte van voorafgaande inundatie

Het lijkt niet plausibel dat de bindingsterkte van een grond afneemt naarmate het ijzergehalte toeneemt, zoals figuur 15 suggereert. Niet alleen neemt in de volgorde zand, klei, veen het ijzergehalte toe maar ook het organisch stofgehalte van de grond. Waarschijnlijker hangt het verschil in bindingssterkte van de onderzochte gronden daarom samen met het organisch stofgehalte van de grond. Figuur 16 geeft de gemiddelde bindingsterkte voor alle inundatielengtes per grondsoort gerelateerd aan het organische stofgehalte van de grond. De bindingsterkte van een veengrond is significant lager dan van een kleigrond en een zandgrond. Het verschil tussen klei en zand bleek niet significant. De bindingsterkte wordt dus in hoge mate verklaard door het organische stof gehalte van een grond en wordt 'fine-getuned' door de inundatieduur. De spreiding van de gemiddelde waarden wordt veroorzaakt door de variatie in bindingsterkte die ontstaat door inundatie.



Figuur 16 Gemiddelde bindingsterkte voor alle inundatielengtes per grondsoort gerelateerd aan het organische stofgehalte van de grond.

4.7.4 Conclusies

Uit de vergelijking concluderen wij dat:

- de bindingssterkte van het adsorptie-evenwicht voor zand-, klei- en veengronden onder aërobe omstandigheden een vergelijkbare waarde heeft ongeacht het gehalte aan amorfe ijzeroxiden;
- de bindingsterkte bij inundatie afneemt, en des te sterker naarmate de grond rijker is aan organische stof
- de bindingssterkte afneemt bij een oplopend organisch stofgehalte van de grond
- het organische stofgehalte meer bepalend is voor de bindingssterkte dan de inundatieduur
- het adsorptiemaximum van gronden toeneemt naarmate het gehalte Fe-oxiden hoger is, waardoor adsorptiemaxima van de veengronden hoger zijn dan van kleigronden en van kleigronden weer hoger dan van zandgronden;
- het adsorptiemaximum niet wezenlijk verandert na oplopende inundatieduur.

4.8 Phosphorus immobilization upon irrigation of pyrite contaminated fen meadows

Bron

Rolf H. Kemmers¹* Franciska Sival & Ab P. Grootjans (in prep.)

Background

Surface waters became severely polluted with nutrients during last decades and much research was focused on reducing these external nutrient loads in surface water systems (Verhoeven et al. 1993, Meuleman 1999; Hefting et al. 2004). Although purification programs have improved the water quality in the Netherlands, its elementary ionic composition changed from a calcium bicarbonate into a calcium sulfate type (Roelofs 1991). Apart from eutrophication by import of external nutrient loads, Smolders and Roelofs (1993, 1995) warned for the even worse impacts of eutrophication of aquatic ecosystems by reduction of dissolved sulfates, generating a release of ammonium and phosphate from internal sources. Lamers et al. (1998) found comparable results after the rewetting of sods from alder carr and concluded that in semi-terrestrial ecosystems similar internal eutrophication processes as in aquatic ecosystems will evolve after treatment with sulfate contaminated surface water. Several other authors (Patrick and Khalid 1974, Golterman 1995, Roden and Edmonds 1997) reported that upon addition of sulfates in reducing environments Fe(II)-P-oxyhydroxides were converted into insoluble pyrites with a concomitant phosphate release. Iron depleted soils with surplus of sulfur over iron appeared to be most sensitive to internal eutrophication (Lucassen et al. 2002, Lamers et al. 2001).

Aim

The objective of our study was to examine whether short term irrigation would increase the base status of soils and keep nutrients at a low level, or that it would stimulate internal eutrophication by sulfate reduction and phosphate release from iron oxides. We expected that in iron-rich soils irrigation with moderately high loads of sulfate would not lead to release of phosphates, but that eutrophication would occur in soils poor in iron. We tested this hypothesis by a laboratory experiment.

General lay out

We selected three soils with different contents of Fe(III)hydroxides. Two soils were contaminated with pyrite. All soils were exposed to increasing inundation periods and treated with a sulfate amended or a sulfate free water type. Ionic species in the soil solution and redox potentials were measured and solid soil was analyzed.

Tabel 6 Bodemchemische karakteristieken van de onderzochte gronden

| Site | Texture | Org. Mat | pH _{KCl} | Ca _s | P _{ox} | Fe _{ox} | FeS ₂ | S/Fe | PSF |
|-----------|------------|----------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|---------|------|
| | % <2 μ | % | (-) | | mmol/kg | | | mol/mol | |
| Plateaux | 0 | 6,6 | 5,1 | 0,4 | 7,2 | 27,7 | 4,3 | 0,27 | 0,52 |
| Zijdebrug | 15 | 48,0 | 4,0 | 0,4 | 11,3 | 234,0 | 53,3 | 0,37 | 0,10 |
| Reest | 5 | 82,9 | 3,8 | 0,2 | 59,1 | 512,2 | 49,4 | 0,18 | 0,23 |

Results

We expected increasing alkalinity and higher concentrations of ammonium, phosphate and pH under the sulfate treatment, especially when inundation time proceeded, due to sulfate reduction, increased ammonification and phosphate release (Lamers et al. 1998). However, concentrations hardly differed between treatments. The absence of differences in inorganic carbon content suggested that treatment with sulfate-rich water did not result in an increased production of alkalinity. Also the absence of differences in redox potential between treatments and the persistence of high redox potentials (Eh) suggested that the sulfate treatment did not seriously affect reduction processes, suggesting that other electron acceptors than sulfates were active, like nitrates as found by Lucassen et al. (2004) in nitrate rich wetlands.

We expected sulfates to disappear from the soil solution as a result of sulfate reduction. Instead we observed an increase of sulfate concentrations in both treatments of Reest and Zijdebrug. We suppose that oxidation of pyrite probably was the source of these sulfates.

We attribute the observed increase of iron concentrations to the reduction and dissolution of Fe(III)hydroxides, that were amply present in the soils of Reest and Zijdebrug. In the soils of Plateaux, with low contents of Fe(III)hydroxides the iron concentrations remained more or less unchanged. Associated with the dissolution of Fe(III)hydroxides we expected an increasing release of phosphates. In all three soil solutions, however, we saw a peak concentration of phosphate halfway our experiment, followed by a fall at the end, which was most pronounced in soils of Zijdebrug. The observations on solid soil suggested a dissolution of Fe(III)hydroxides and a release of phosphates to the soil solution. There is some evidence that only in the Zijdebrug soil, with the highest molar S/Fe ratio, a mechanism existed by which phosphate was bound again after a temporal release upon continued inundation. We suppose that this mechanism did not exist in the Plateaux soil and might be operational in the Reest soil.

Evaluation of biogeochemical processes

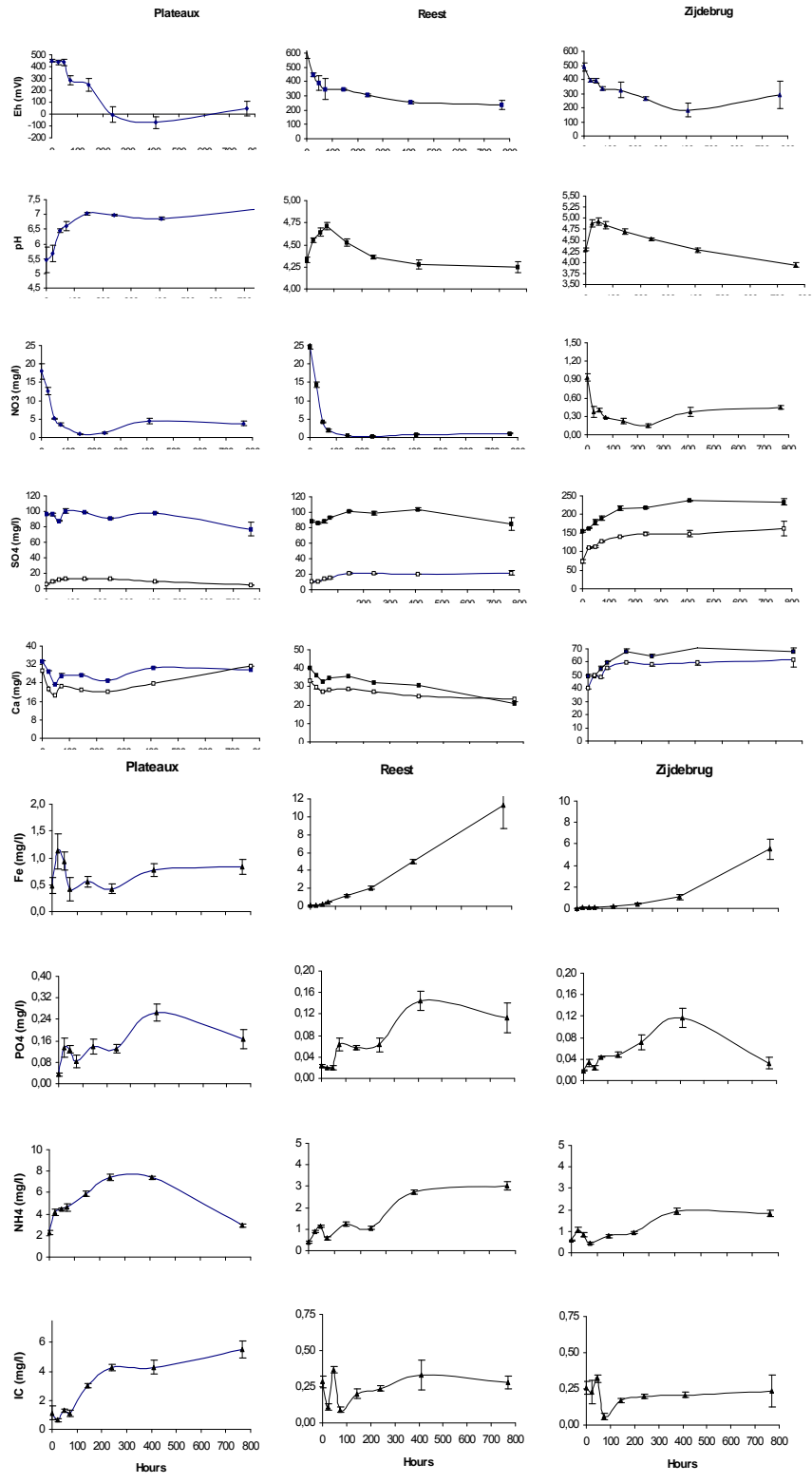
Our results can be understood supposing that four consecutive phases proceeded upon inundation of pyrite contaminated soils:

1. Denitrification and proton consumption
2. Pyrite conversion and proton production
3. Reduction of iron oxide and phosphate release

4. Formation of Fe(II)hydroxides and phosphate immobilization

Conclusions

Our results confirm the findings of Lamers et al. (1998) that iron depleted wetland soils with a high oxidation state are sensitive to sulfate induced internal eutrophication by increased alkalinity and P-mobilization. However, in pyrite contaminated poorly drained soils of acidified fen meadows we do not expect serious release of nutrients when floodwater with moderate sulfate concentrations (1 mmol.L⁻¹) will be used to combat acidification. Upon inundation pyrite in the soil will be oxidized until it has been fully converted into iron oxides by a sequence of redox reactions with nitrates, occluded oxygen and Fe(III)hydroxides as electron acceptors respectively. Alkalinity was produced by nitrate reduction during the first couple of days only, afterwards the production of acidity was dominating. During the successive redox reactions phosphates were released only temporarily when Fe(III)hydroxides became reduced by oxidation of organic matter but became immobilized again probably by complexation with Fe(II)hydroxides, which were formed by autocatalytic oxidation of pyrite upon prolonged inundation. We postulate that phosphate will be kept immobilized until all pyrite will be converted, or until all Fe(III)hydroxides will be reduced and as long as the system's redox behavior is controlled by the ferri-ferro couple. From that moment onwards the soil's oxidation state might fall to a next lower level where new formation of pyrite and release of Fe(OH)₂-bound phosphate might be expected.



Figuur 17 Verloop van een aantal bodemvochtparameters na inundatie van gronden met verschillende gebaltes pyriet, ijzer en organische stof.

4.9 Doorstroom- vs. stagnante systemen

Het adsorptiegedrag van zand-, klei- en veengrond na inundatie met sulfaathoudend water is juist tegengesteld aan de verwachting, waarop de oorspronkelijke hypothese berustte van Kemmers en Nelemans (2007). Deze verwachting was gebaseerd op Nijmeegs onderzoek van Lamers et al. (1998, 2001) en anderen. De resultaten van het Nijmeegs onderzoek lijken door ons onderzoek niet bevestigd te worden. Bij sulfaatbehandeling vonden Lamers et al. (1998) ook na langere inundatie steeds P-mobilisatie door verlies aan adsorptiecapaciteit, terwijl in ons onderzoek een aanvankelijke mobilisatie gevolgd wordt door immobilisatie en toename van adsorptiecapaciteit.

Deze tegenstrijdigheid kan mogelijk worden verklaard uit het verschil in opzet van de Nijmeegse en de Wageningse experimenten. Bij de Nijmeegse experimenten werd desorptie uitgevoerd in een doorstroomstelsel (zie Loeb: flux tot 59 mm/etm) en in het Wageningse experiment met een stagnant systeem. Bij een doorstroomstelsel worden gedesorbeerd P en door reductie opgelost Fe continu afgevoerd, waardoor geen evenwicht kan ontstaan tussen P in oplossing en P in de vaste fase (zie 2.2). In het eerste geval zal desorptie sterk wordt gestimuleerd doordat continu een concentratiegradiënt in stand wordt gehouden. Bij een stagnant systeem stelt zich wel een evenwicht in.

De experimenten van Lamers et al. (1998) zijn gebaseerd op een doorstroomflux van > 50 mm/etm. In de praktijk van het waterbeheer is een dergelijke flux (waterafvoer) groot, terwijl zuiver stagnante systemen, zoals in ons onderzoek werd toegepast ook niet vaak zal voorkomen. De gemiddelde afvoer in Nederland is gebaseerd op het gemiddelde neerslagoverschot dat in de buurt van 1 mm/etm is gelegen.

5 Korte samenvattingen van overige belangrijke artikelen

5.1 Marnette (Dissertatie Wageningen, 1993)

Conclusies sulfaatreductie en -oxidatie

- $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$; 1 mol sulfaat levert 2 mol bicarbonaat; resp 1 meq levert 1 meq.
- Sulfaatreductiesnelheden via diverse methoden bepaald ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) en vergeleken met literatuur: 0,27-11,2 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (lineaire interpolatie over 10 cm sediment); afname in reductiesnelheid met diepte in profiel en temp afhankelijkheid; verdwijnsnelheid uit waterkolom door assimilatieve opname een veelvoud lager: 0 (nov) tot 1,8 (zomer) $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.
- Dissimilatieve (ademhaling) sulfaatreductie domineert over assimilatieve (inbouw in lichaamseiwitten) sulfaatreductie en is de belangrijkste sink
- Van inkomend sulfaat wordt 12-25% tot anorganisch S (dissimilatie) en 75-88% tot organisch S gereduceerd. Dit geldt eveneens voor ijzerrijke sedimenten. Van gereduceerd org-S wordt > 90% teruggeoxideerd tot een onbekend species. De anorganisch gereduceerde S-pool is het meest gevoelig voor oxidatie.
- oxidatie van anorganisch S is dominant over oxidatie van organisch S en is de belangrijkste interne bron van sulfaat. Ca. $10,5 \text{ mmolS}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ wordt geoxideerd tot sulfaat, waarvan weer > 90% wordt teruggereduceerd
- Alle processen zijn temperatuur afhankelijk

Het blijkt dat de sulfaatreductiecapaciteit ($0,27\text{-}11,2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}/\text{etm}$) ruimschoots voldoende is om de sulfaatdepositie te kunnen bijhouden. In principe kan dus alle sulfaat worden gereduceerd tot pyriet. De verblijftijd nuanceert hierop. Bij korte verblijftijd (hoge infiltratiefluxen o.i.d.) wordt minder pyriet gevormd dan bij lange verblijftijd (stagnante systemen). Bij fluxen $< 0,5\text{m}/\text{jr}$ is de sulfate removal coefficient (door reductie) het hoogst. Boven een flux $> 4\text{m}/\text{jr}$ vindt nauwelijks removal plaats.

5.2 Phosphorus transformations under reduction in long-term manured soils

Bron

Ajmone-Marsan et al. 2006. Plant and Soil 282:239-250.

Doel

Het kwantificeren van het effect van reducerende omstandigheden op de desorptie en speciatie van fosfaat in grondmonsters behandeld met verschillende hoeveelheden varkensdrijfmest.

Opzet

In deze studie werd een batchtechniek gebruikt: afhankelijk van het doel van het experiment werd 50 g verse grond gesuspenderd in 100 mL 0.01 M CaCl₂ of demi-water in gasdichte flessen met een volume van 250 mL. Er werd een N₂ atmosfeer gebruikt. De suspensies werden op milde wijze geschud. Er werd gewerkt met zowel statische condities als dynamische condities. Onder de laatstgenoemde condities werd als functie van de tijd (i.e., iedere drie dagen en later iedere 21 dagen) 50 mL van de vloeistof gedraineerd en opgevangen. Na drainage werd het gedraineerde volume vervangen en werd opnieuw een N₂ atmosfeer aangebracht.

Metingen

De grondmonsters zijn uitgebreid gekarakteriseerd (i.e., pH, organische stof, verschillende fosfaatbeschikbaarheidsparameters, Fe_{DCB} en Mn_{DCB}, Fe_{ox} en Mn_{ox} en textuur). Tijdens het incubatie-experiment onder statische condities is de pH en redoxpotentiaal in 0.01 M CaCl₂ gemeten evenals de fosfaatconcentratie en de labiele fosfaatpool. Deze laatste twee parameters werden in de suspensies met demi-water gemeten. In het drainagewater is de fosfaat-, ijzer en mangaanconcentratie gemeten. Het achtergebleven fosfaat in de grondmonsters van deze behandeling is gekarakteriseerd met behulp van een chemische fractioneringsmethode.

Resultaten/conclusies

Er werd een duidelijk effect waargenomen van vernatten op de redoxpotentiaal: de redoxpotentiaal van de 0-20 cm grondmonsters nam binnen 10 dagen af tot een waarde kleiner dan -100 mV, welke overeenkomt met de threshold voor de reductie van Fe³⁺. In de 20-40 cm grondmonsters nam de redoxpotentiaal langzamer af. Dit verschil werd verklaard door verschil in de hoeveelheid en kwaliteit van organische stof tussen beide lagen. De pH nam binnen 10 dagen duidelijk toe. De fosfaatconcentratie nam binnen 10 tot 20 dagen drastisch toe, gevolgd door een snelle afname tot het niveau voor aanvang van het vernatten bijna werd bereikt. Het effect van vernatten op de fosfaatconcentratie nam toe met de hoeveelheid toegediende varkensdrijfmest. De toename van de fosfaatconcentratie werd verklaard door reductie van Fe³⁺ naar Fe²⁺; fosfaat heeft een lagere affiniteit om te binden aan Fe²⁺ en Fe²⁺ heeft bovendien een hogere oplosbaarheid dan Fe³⁺. Alternatieve verklaringen waren de mineralisatie van organisch fosfaat, competitie tussen DOC en ortho-fosfaat voor binding aan de vaste fase van de bodem, en een afname van de affiniteit van niet-gereduceerde Fe oxiden om fosfaat te binden als gevolg van de toename van de pH. De afname van de fosfaatconcentratie werd verklaard door binding van fosfaat aan nieuwe bindingsplaatsen in de vaste fase van de bodem die vrijkomen door het oplossen van Fe³⁺ oxiden, immobilisatie van fosfaat door anaerobe micro-organismen en fosfaatbinding aan organische moleculen.

Opmerkingen

De verklaringen voor de afname van de fosfaatconcentratie zijn wellicht van toepassing op de resultaten van Kemmers en Nelemans (2007).

5.3 Overestimation of phosphorus adsorption capacity in reduced soils: An artefact of typical batch adsorption experiments.

Bron

Brand-Kliblanski et al. 2007. Soil Science Society of America Journal 71:1128-1136.

Doel

In veel studies zijn de volgende, met elkaar conflicterende resultaten gevonden: onder reducerende omstandigheden neemt de fosfaatconcentratie in het bodemvocht of bovenstaande water toe, terwijl bij het vaststellen van een adsorptie-isotherm het fosfaatbindende vermogen van grond blijkt te zijn toegenomen. Volgens Brand-Kliblanski et al. (2007) wordt dit veroorzaakt door het ongewild blootstellen van vernatte grondmonsters aan de lucht, waardoor Fe^{2+} afkomstig van gereduceerde Fe oxiden kan precipiteren als amorf materiaal. Hierdoor zijn er na vernatten meer amorfe Fe oxiden aanwezig zijn dan voor het vernatten waardoor de mate van fosfaatbinding aan de grond toeneemt. Een andere hypothese is het gebruik van onrealistisch hoge fosfaatconcentraties tijdens het vaststellen van de adsorptie-isotherm waarbij een neerslag van fosfaat kan ontstaan waardoor het lijkt alsof de binding is toegenomen. Een hogere fosfaatbindingscapaciteit tijdens het vernatten is dus vaak een artefact volgens deze auteurs.

Opzet

In deze studie zijn vier gronden gebruikt. De gronden werden in een container geplaatst. De gronden werden gemengd met stro (i.e., 1 g kg^{-1} grond). De containers werden afgedekt met aluminiumfolie om groei van algen te voorkomen. Er werd een laagje water met een dikte van 1 cm bovenop de laag met grond gezet. In de containers werden soil moisture samplers geplaatst om bodemvocht te kunnen bemonsteren. De pH en de redoxpotentiaal werden iedere 10 minuten automatisch gemeten. De redoxpotentiaal nam af tot een waarde van circa -200 mV: dit werd beschouwd als de start van het incubatie-experiment. Het experiment had een duur van 8 tot 16 weken en werd uitgevoerd in tweevoud. Een van de twee herhalingen werd gedraineerd tot de redoxpotentiaal een hoge en stabiele waarde van circa 400 mV bereikte. Na het incubatie-experiment werden de gronden gevriesdroogd om redox en mineralogische condities te handhaven. Deze gronden werden gebruikt voor het vaststellen van fosfaatadsorptie-isothermen.

Metingen

De grondmonsters werden uitgebreid gekarakteriseerd (i.e., pH, organische stof, CaCO_3 , P_{ox} , P_{DCB} , Fe_{ox} , Fe_{DCB} en totaal P). De bodemvochtmonsters werden gefiltreerd over een 0.45 μm -filter. Na 1 minuut werd de Fe^{2+} concentratie gemeten door het toevoegen van ferrozine bij een golflengte van 562 nm en werd de ortho-fosfaatconcentratie gemeten. Na aanzuren werden de totale Fe, Ca, Mn en Al concentraties gemeten. Adsorptie-isothermen werden zowel onder aerobe als onder anaerobe (N_2 atmosfeer) omstandigheden gemeten. De maximale fosfaatbindingscapaciteit en de EPC_0 werden van deze isothermen afgeleid. Daarnaast werden de pH en redoxpotentiaal gemeten. Geochemische

speciatieberekeningen werden uitgevoerd om verzadigingsindexen van verschillende mineralen te berekenen.

Resultaten/conclusies

Onder reducerende omstandigheden namen de fosfaat- en Fe concentraties in het bodemvocht toe. Na drainage namen deze concentraties af. Vernatten en drogen veroorzaakte een toename van de maximale bindingscapaciteit ten aanzien van fosfaat. Bij het vaststellen van de adsorptie-isotherm onder anaerobe omstandigheden werd een hogere EPC_0 vastgesteld dan onder aerobe omstandigheden, terwijl er geen verschil werd gevonden in de maximale bindingscapaciteit. Verklaring voor de afwezigheid van een verschil in de maximale bindingscapaciteit tussen beide omstandigheden was de vorming van neerslagen van Ca-P mineralen bij hoge fosfaatconcentraties. Er worden een aantal aanbevelingen gedaan: (i) voor het kwantificeren van het effect van een lage redoxpotentiaal op de binding van fosfaat aan de grond dient de adsorptie-isotherm onder anaerobe omstandigheden te worden vastgesteld, (ii) het is beter om de EPC_0 af te leiden dan de maximale bindingscapaciteit, en (iii) bij het vaststellen van adsorptie-isothermen dienen lage fosfaatconcentraties gebruikt te worden om het risico op de vorming van fosfaatprecipitaten te reduceren.

Opmerkingen

Het onderwerp van deze studie verschilt dus van het onderwerp van het werk van Sah et al. (div.) en Kemmers en Nelemans (2007) waarbij grondmonsters na vernatten juist opzettelijk aan de lucht werden blootgesteld, omdat in deze laatstgenoemde studies het effect van wisselende omstandigheden ten aanzien van vernatten en draineren op de mate van fosfaatbinding werd gekwantificeerd. Laatste opmerking: het zou technisch mogelijk moeten zijn om de Fe^{2+} concentratie te meten bij het CBLB.

5.4 Transformations of inorganic phosphorus during the flooding and draining cycles of soil.

Bron

Sah & Mikkelsen. 1986. Soil Science Society of America Journal 50:62-67.

Doel

In paddy soils wordt het volgende fenomeen vaak waargenomen: reguliere gewassen die worden geteeld na het telen van flooded-rice in paddy fields ondervinden vaak hinder van een gebrek aan fosfaat. Tijdens het telen van flooded-rice wordt gebruik gemaakt van een cyclus van vernatten en drainage. Tijdens de gedraineerde periode rijpen de rijstkorrels en drainage vergemakkelijkt bovendien het oogsten. Tijdens een dergelijke cyclus is er dus sprake van wisselende gereduceerde en aerobe omstandigheden. Het doel van deze studie van Sah & Mikkelsen (1986) is om mogelijke veranderingen vast te stellen in de speciatie van anorganisch fosfaat in paddy soils tijdens vernatten en na drogen om het bovenstaande fenomeen te kunnen verklaren.

Opzet

Vier verschillende gronden werden gebruikt in deze studie. Er werd gebruik gemaakt van potproeftechniek: 2 kg van iedere grond werd in viervoud ingewogen in een plastic pot. Er werd demi-water gebruikt om de grond in de potten te vernatten waarbij een laag van 5 cm water bovenop de pot werd gezet. Gedurende een periode van 112 dagen werd iedere 28 dagen een grondmonster genomen van iedere pot. De potten werden gedraineerd na deze periode van 112 dagen. Vervolgens werd opnieuw als functie van de tijd grondmonsters genomen. De potproef vond plaats in een kas bij een temperatuur van 25 tot 30°C. De potten werden afgedekt met plastic om groei van algen en onkruid te voorkomen.

Metingen

De grondmonsters werden uitgebreid gekarakteriseerd (i.e., pH, organische stof, CEC, textuur, totaal fosfaat en organisch fosfaat). Het fosfaat in de grondmonsters die van de potproef werden bemonsterd werd gekarakteriseerd met behulp van een chemische fractioneringsmethode. De pH en redoxpotentiaal werden in deze studie niet gemeten.

Resultaten/conclusies

Vernatten en drainage veroorzaakten duidelijke veranderingen in de speciatie van fosfaat. Deze veranderingen werden door de auteurs echter niet duidelijk gerelateerd aan mogelijke veranderingen in pH en redoxpotentiaal tijdens het vernatten en na drainage van de potten, omdat deze parameters niet werden gemeten. Bovendien werd niet duidelijk uitgelegd hoe dergelijke veranderingen de beschikbaarheid van fosfaat zou moeten beïnvloeden.

5.5 Phosphorus behavior in flooded-drained soils. I. Effects on phosphorus sorption.

Bron

Sah & Mikkelsen. 1989. Soil Science Society of America Journal 53:1718-1722.

Doel

Het kwantificeren van het effect van de lengte van de vernattingperiode, de toediening van organische stof en temperatuur op de mate van fosfaatbinding aan 10 gronden blootgesteld aan een vernatting en drainage. Hypothese is als volgt: de mate van fosfaatbinding aan de grond neemt toe na een cyclus van vernatten en drogen, zoals is vastgesteld in eerder onderzoek van Sah en Mikkelsen uit 1986. Dit kan worden verklaard door een afname van de redoxpotentiaal waardoor er een transformatie van de vorm van Fe oxiden plaatsvindt: het Fe^{3+} in meer kristallijne Fe vormen wordt gereduceerd tijdens het vernatten. Onder aerobe omstandigheden oxideren deze Fe-vormen tot een meer amorf materiaal. Amorfe Fe oxiden kunnen meer fosfaat binden dan kristallijne Fe oxiden. De duurzaamheid van dit proces kan zeer lang zijn, i.e., een tijdschaal van jaren wordt genoemd. Een vernattingperiode van 2 tot 4 dagen zou voldoende kunnen zijn. Onbekend is echter het effect van het toedienen van organische stof en temperatuur op de toename van de mate van fosfaatbinding.

Opzet

In deze studie werden 10 gronden geselecteerd, die eerder werden gebruikt voor rice-based cropping systems. Van iedere grond werd 100 g geïncubeerd onder natte omstandigheden bij 23°C voor een periode van 0 (controle) tot 90 dagen. Na incubatie werden de gronden gedroogd bij 20°C om aerobe omstandigheden te creëren. Deze grondmonsters werden gebruikt om een adsorptie-isotherm vast te stellen. Vervolgens werden op basis van deze resultaten 4 gronden geselecteerd voor verder onderzoek om de effecten van vernattingperiode, organische stof en temperatuur vast te stellen: 2 gronden werden geselecteerd waar een duidelijke toename van de fosfaatbinding werd vastgesteld, een grond met een lichte toename en een grond waar geen toename werd gevonden. Deze laatste grond bezat een laag organisch stofgehalte, waardoor er onvoldoende substraat aanwezig was, en er waarschijnlijk geen verlaagde redoxpotentiaal gerealiseerd kon worden. Aan deze 4 gronden werd 10 g organische stof (85% cellulose en 15% zetmeel) kg^{-1} grond toegevoegd. Vervolgens werd 10 g grond vernat in 50-mL centrifugebuizen voor een periode van 0 (controle) tot 90 dagen bij 23 and 35°C. De buizen werden niet afgesloten waardoor er uitwisseling van zuurstof met de atmosfeer mogelijk was. Na het vernatten werden de grondmonsters gedroogd bij 20°C om aerobe omstandigheden te creëren. Het experiment werd in viervoud uitgevoerd. Voor het bepalen van de adsorptie-isotherm werden deze herhalingen samengevoegd.

Metingen

De gronden werden uitgebreid gekarakteriseerd (i.e., organische stof, pH, CaCO_3 , CEC, Fe_{ox} en Fe_{DCB}). De pool aan Fe_{ox} werd verder opgesplitst in $\text{Fe}_{\text{ox}}\text{A}$ en $\text{Fe}_{\text{ox}}\text{B}$ waarbij bij A Fe werd geëxtraheerd bij een pH van 6 terwijl bij B Fe werd geëxtraheerd bij een pH van 3; $\text{Fe}_{\text{ox}}\text{A}$ zou dus meer amorf zijn dan $\text{Fe}_{\text{ox}}\text{B}$. De gronden die werden bemonsterd van de incubatie-experimenten werden gebruikt voor het vaststellen van een fosfaatadsorptie-isotherm.

Resultaten/conclusies

In 5 van de 10 gronden nam de mate van fosfaatbinding duidelijk toe, met 10 tot 70%. De toediening van organische stof en een hogere temperatuur veroorzaakten een verdere toename van de mate van fosfaatbinding. In gronden waar geen toename van fosfaatbinding werd gevonden was het organische stofgehalte laag, was er een laag reduceerbaar Fe-gehalte aanwezig of juist veel calciumcarbonaat. In de grond waar geen toename van fosfaatbinding werd gevonden en die werd gebruikt voor verder onderzoek bleef de redoxpotentiaal boven nul tijdens 40 dagen van vernatten. Na toediening van organische stof nam de redoxpotentiaal binnen 15 dagen af tot een waarde van -200 mV. Dit had eveneens een duidelijk effect op de mate van fosfaatbinding. Een vernattingperiode van slechts twee dagen veroorzaakte reeds een significante toename van de mate van fosfaatbinding. De incubatieperiode waarbij een maximum in de mate van fosfaatbinding werd gevonden is afhankelijk van het organische stofgehalte, temperatuur, en de aanwezigheid van voldoende reduceerbaar Fe.

Opmerkingen

Door het toedienen van organische stof kan de impact van vernatten op fosfaatbinding worden gestuurd indien er van nature weinig organisch materiaal of organisch materiaal met een lage kwaliteit in de grond aanwezig is. Toediening van organische stof heeft in de zomer waarschijnlijk een groter effect dan in de winter. Een lage temperatuur is in deze studie echter niet getoetst.

5.6 Phosphorus behaviour in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption.

Bron

Sah et al. 1989a.. Soil Science Society of America Journal 53:1723-1729.

Doel

Het doel van deze studie was het kwantificeren van het effect van de lengte van de vernattingperiode, de toediening van organische stof en temperatuur op de transformatie van vormen en hoeveelheden van Fe oxiden.

Opzet

De data zijn afkomstig van hetzelfde experiment zoals hierboven beschreven (Sah & Mikkelsen, 1989). Deze studie richt zich op het beschrijven van de resultaten met betrekking tot de speciatie van Fe oxiden.

Metingen

Er wordt data gepresenteerd voor dezelfde vier gronden als die in de hierboven beschreven studie van Sah & Mikkelsen (1989) werden gebruikt voor verder onderzoek om de effecten van vernattingperiode, organische stof en temperatuur te kwantificeren. Het Fe in de grondmonsters werd gefractioneerd in 3 stappen, namelijk: (i) een extractie met zure ammonium oxalaat bij een pH van 6 ($Fe_{ox}A$), (ii) een extractie met zure ammonium oxalaat bij een pH van 3 ($Fe_{ox}B$) en (iii) een extractie met DCB (Fe_{DCB}). Met iedere opeenvolgende stap wordt steeds een meer kristallijne Fe oxide fractie geëxtraheerd.

Resultaten/conclusies

De amorfe $Fe_{ox}A$ fractie nam toe naarmate de lengte van de vernattingperiode toenam, met het toedienen van organisch materiaal, en bij een hogere temperatuur. De mate van veranderingen in de Fe vormen namen toe bij het toedienen van organisch materiaal en bij een hogere temperatuur. Deze laatste twee factoren droegen duidelijk bij aan de afname van de redoxpotentiaal. Onder alle mogelijke omstandigheden werd een duidelijke correlatie gevonden tussen de mate van fosfaatbinding en de amorfe $Fe_{ox}A$ fractie.

5.7 Phosphorus behaviour in flooded-drained soils. III. Phosphorus desorption and availability.

Bron

Sah et al. 1989b. Soil Science Society of America Journal 53:1729-1732.

Doel

Het doel van deze studie was het kwantificeren van het effect van de lengte van de vernattingperiode, de toediening van organische stof en temperatuur op de desorptie van fosfaat en de beschikbaarheid van fosfaat voor opname door corn (*Zea mays* L.).

Opzet

In deze studie werden dezelfde vier gronden gebruikt als in eerdere studies van Sah & Mikkelsen (1989) en Sah et al. (1989a). De gronden werden vernat met en zonder toevoeging van organisch materiaal bij verschillende temperaturen (23 of 35°C) als functie van de tijd. Na incubatie werden de gronden gedroogd bij 22°C. Vervolgens werden deze gronden opgeladen met fosfaat bij verschillende fosfaatconcentraties; deze met fosfaat opgeladen gronden en een controle werden gebruikt om het desorptiegedrag van fosfaat te kwantificeren. Desorptie van fosfaat werd gemeten door deze gronden te suspenderen in 0.1 M NaCl gedurende 2 h. Met 9 van de 10 gronden die door Sah & Mikkelsen (1989) werden gebruikt in experiment, waar deze gronden werden vernat en vervolgens gedroogd, werd door Sah et al. (1989b) een potproef uitgevoerd. Als gewas werd niet rijst, maar een regulier gewas (i.e., corn) gekozen (zie doel bij samenvatting van studie van Sah & Mikkelsen [1986]). Na de nat-droog cyclus werden nog verschillende fosfaatniveaus aangelegd om het effect van fosfaatbemesting op fosfaatbeschikbaarheid voor een regulier gewas te simuleren. In het geoogte gewas werd het fosfaatgehalte bepaald.

Resultaten/conclusies: Vernatten en drogen veroorzaakte een afname van de desorptie van fosfaat. Het toevoegen van organisch materiaal en een hogere temperatuur veroorzaakten een nog verdere afname van fosfaatdesorptie. Vernatten en drogen veroorzaakten eveneens een afname van de fosfaatconcentratie in het gewas. De afname van fosfaatdesorptie na vernatten en drogen was duidelijk gerelateerd aan de toename van de Fe_{oxA} fractie (i.e., het meest amorf Fe oxide materiaal geëxtraheerd met zure ammonium oxalaat).

5.8 The effect of reducing conditions on the solubility of phosphorus in a diverse range of European agricultural soils.

Bron

Scalenghe et al. 2002. European Journal of Soil Science 53:439-447.

Doel

Het kwantificeren van het effect van een veranderende redoxpotentiaal op de oplosbaarheid van fosfaat in 12 overbemeste landbouwgronden met verschillende eigenschappen. De gronden kunnen worden ingedeeld in kalkrijke gronden, licht-zure gronden, zure gronden met een hoog gehalte aan organische stof en zure gronden met een lichte textuur.

Opzet

In deze studie werd een batchtechniek gebruikt: 3 g gedroogde grond werd gesuspendeerd in 15 mL 0.01 M CaCl₂ in een buis met een volume van 20 mL. De extractievloeistof werd doorgeblazen met N₂. Er werd een atmosfeer aangebracht van N₂, CO₂ en H₂ (pN₂=0.88, pCO₂=0.08 en pH₂=0.04) in een anaerobe box; deze atmosfeer komt waarschijnlijk overeen met die onder anaerobe omstandigheden. Gedurende de eerste van 64 dagen van het experiment werden de buizen iedere dag 10 min geschud; daarna slechts iedere twee dagen. De totale tijdsduur van het incubatie-experiment bedroeg 600 dagen. Als functie van de tijd werden buizen geslacht; het extract werd van de vaste fase van de grond gescheiden door middel van centrifugeren. De vloeistof werd aangezuurd tot pH<3, en vervolgens werden de Fe, Mn en ortho-fosfaat concentraties gemeten. Daarnaast werden de pH en de redoxpotentiaal gemeten in een anaerobe box. Deze experimenten werden in viervoud uitgevoerd.

Metingen

De grondmonsters werden uitgebreid gekarakteriseerd (i.e., pH, organische stof, Al_{ox}, Fe_{ox}, Fe_{DCB}, CaCO₃ en textuur). De extracten van de incubatiestudie werden aangezuurd tot pH<3, en vervolgens werden de Fe, Mn en ortho-fosfaat concentraties gemeten. Daarnaast werden de pH en de redoxpotentiaal gemeten. Het fosfaat in de grondmonsters werd aan het einde van het incubatie-experiment gekarakteriseerd met behulp van een chemische fractioneringsmethode. Met behulp van een speciatieprogramma werden op basis van data met betrekking tot ortho-fosfaat, pH en redoxpotentiaal stabiliteitsdiagrammen van verschillende mineralen geconstrueerd.

Resultaten/conclusies

Binnen 32 dagen nam de redoxpotentiaal af van 305 tot 515 mV tot -157 tot -195 mV. De pH van de alkalische gronden nam af terwijl de pH van de zure gronden juist toenam. De uiteindelijke pH van alle gronden bevond zich in de range tussen 6.5 en 7.2. De ortho-fosfaatconcentraties namen duidelijk toe voor alle gronden evenals die van Fe en Mn. De concentraties van deze metalen namen echter in de laatste fase van het experiment af; dit werd toegeschreven aan precipitatie van mineralen. De combinatie van pe + pH bereikte voor alle gronden na ongeveer 3 tot 32 dagen een stabiel niveau van gereduceerde condities waarbij de waarde van deze gecombineerde parameters varieerden tussen 4.8 tot 3.4. Er vindt dus een relatief snelle overgang plaats van aerobe naar anaerobe omstandigheden. Dus ondanks het grote verschil in eigenschappen tussen de gronden nam de oplosbaarheid van ortho-fosfaat na een verlaging van de pe + pH voor alle gronden toe. Alleen de mate waarin de oplosbaarheid van ortho-fosfaat toenam verschilde; deze verschillen werden goed beschreven met behulp van een empirisch model.

Opmerkingen

In deze studie werd een empirisch lineair model ontwikkeld: in dit model kan de ortho-fosfaatconcentratie worden berekend op basis van het verschil tussen de initiële pe + pH en de pe + pH van het gewenste tijdstip, de initiële ortho-fosfaatconcentratie en een parameter b. Deze parameter b is gerelateerd aan grondeigenschappen zoals organische stof, de verhouding tussen Fe_{ox} en Fe_{DCB},

calciumcarbonaat en Al_{ox} , en de waarde van deze parameter is afgeleid voor de 12 grondmonsters. Deze grondeigenschappen worden beïnvloed door veranderingen in de $p_e + pH$, en deze grondeigenschappen beïnvloeden de oplosbaarheid van fosfaat op een verschillende wijze (e.g., mineralisatie van organisch fosfaat, binding sites, etc.).

5.9 Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland.

Bron

Schenker et al. 2005. European Journal of Soil Science 56:515-525.

Doel

Hypothese is als volgt: fosfaat in de bodem van het wetland is vastgelegd door middel van adsorptie aan het reactieve oppervlak van Fe, Mn en Al oxiden of door middel van occlusion in deze metaal oxiden. Onder aerobe omstandigheden is de oplosbaarheid van Fe, Mn en Al oxiden relatief laag. Onder anaerobe omstandigheden kan Fe^{3+} worden gereduceerd, en neemt de oplosbaarheid toe waardoor geadsorbeerd fosfaat en occluded fosfaat vrij kunnen komen in de bodemoplossing. In deze studie is deze hypothese getoetst in een wetland in Israël om op deze wijze zowel de mechanismen waarmee fosfaat vrijkomt in de bodemoplossing onder gereduceerde omstandigheden als de mechanismen waarmee fosfaat kan worden gebonden te kwantificeren.

Opzet

Er is een microcosm studie uitgevoerd met 4 gronden: (i) een veengrond die permanent onder de grondwaterspiegel heeft gelegen, (ii) een reeds gedegradeerde kalkrijke veengrond, (iii) een oppervlakkige intensief gecultiveerde veengrond en (iv) een braakliggende reeds gedegradeerde veengrond. De microcosm is in feite een gesloten kolom met een lengte van 128 cm en een diameter van 10.3 cm. Elektroden om de pH en de redoxpotential te meten zijn op verschillende diepten geïnstalleerd, namelijk 30, 70 en 100 cm beneden het oppervlak van de grondkolom. Deze elektroden werden iedere 10 minuten automatisch afgelezen. Daarnaast zijn soil moisture samplers op dezelfde diepten geïnstalleerd. De totale duur van het experiment was circa 120 dagen. Alle gronden zijn gemengd met stro (i.e., 1 g stro kg^{-1} grond), om op deze wijze de natuurlijke aanwezigheid van plantenresten te simuleren. Tijdens het pakken van de kolommen werd eenzelfde bulkdichtheid aangehouden als die in het veld is gemeten. Het waterniveau in de grondkolom werd op 65 cm beneden het grondoppervlak gecontroleerd. De bodemvochtmonsters werden onmiddellijk gefiltreerd over 0.45 μm filters, gevolgd door het meten van de EC en het aanzuren tot $pH < 2$.

Metingen

De gronden werden uitgebreid gekarakteriseerd (i.e., pH, organische stof, $CaCO_3$, Fe_{DCB} , Mn_{DCB} , P_{DCB} en totale fosfaatgehalte. In de bodemvochtmonsters werd gemeten: Fe^{2+} , ortho-fosfaat en totaal fosfaat, Fe, Ca, Mn en Al. De pH en

redoxpotentiaal werden in situ gemeten. Met behulp van speciatieberekeningen zijn stabiliteitsdiagrammen van verschillende mineralen geconstrueerd. Bovendien zijn verzadigingsindexen van verschillende mineralen berekend, i.e., de verhouding tussen het Ion Activity Product en de oplosbaarheidsconstante K_{sol} van een mineraal.

Resultaten/conclusies

De $p_e + pH$ in de verzadigde zone van de grondkolommen nam duidelijk in alle gronden af, en varieerde rond een waarde van 3. In de niet-verzadigde zone was er duidelijk sprake van aerobe omstandigheden. Gelijktijdig met de afname van de redoxpotentiaal nam de totale Fe concentratie in het bodemvocht op een diepte van 100 cm toe evenals de totale concentraties aan fosfaat en Mn. De totale concentraties aan Ca en Al bleven constant als functie van de tijd. In alle gronden was reductieve dissolution of Fe oxides waarbij geadsorbeerd fosfaat of occluded fosfaat vrijkomen het belangrijkste mechanisme. In de kalkrijke gronden werd de oplosbaarheid van fosfaat gecontroleerd door Ca-fosfaat mineralen; de pH in de gronden was tijdens het vernatten relatief constant en de totale Ca concentratie in het bodemvocht was eveneens relatief constant. Het vrijgekomen fosfaat als gevolg van reductieve dissolution of Fe oxides leek in de kalkrijke gronden te zijn neergeslagen als Ca-P mineralen.

5.10 Phosphate release from seasonally flooded soils: A laboratory microcosm study.

Bron

Young & Ross. 2001. Journal of Environmental Quality 30:91-101

Doel

Volgens Young & Ross (2001) hebben veel studies zich gericht op het kwantificeren van het effect van de redox potentiaal op de mobilisatie van fosfaat naar het bodemvocht terwijl tot nog toe weinig is gekeken naar het effect van de redoxpotentiaal op de fosfaatconcentratie in het bovenstaande water. Deze effecten zijn niet noodzakelijkerwijze hetzelfde voor bodemvocht en het bovenstaande water: als Fe oxiden in de gereduceerde bodem worden gereduceerd, dan nemen de concentraties aan Fe^{2+} en fosfaat in het bodemvocht toe, en diffunderen Fe^{2+} en fosfaat naar de interface van anaerobe en aerobe omstandigheden op de grenslaag van bodem en water waar Fe^{2+} kan precipiteren als Fe^{3+} en fosfaat opnieuw kan worden vastgelegd. Alleen als de fosfaatflux vanuit de anaerobe bodem de fosfaatbindingscapaciteit overschrijdt, neemt de fosfaatconcentratie in het bovenstaande water toe. Er vormt zich dus op de interface een ijzerbarrière. Pas als het zuurstof volledig uit het bovenstaande water is verdwenen, dan wordt verdwijnt de werking van deze ijzerbarrière. Dat betekent dus dat bij het ontwerpen van laboratoriumexperimenten en micro- of mesocosmexperimenten hiermee rekening dient te worden gehouden. Het doel van deze studie is om (i) het effect van vernatten op de fosfaatconcentratie in het bodemvocht en in het bovenstaande water te kwantificeren, (ii) de relaties kwantificeren tussen fosfaatmobilisatie en chemische bodemextracties zoals extraheerbaar fosfaat, Fe en Al en (iii) of de transformatie van Fe^{3+} naar Fe^{2+} een effect heeft op de fosfaatcyclus.

Opzet

In deze studie zijn 12 landbouwgronden en 2 wetland gronden gebruikt. Tussen de 500 en 550 mL veldvochtige grond is geplaatst in een plastic beker met een volume van 1 L. Het laagje grond was ruwweg 9 cm dik. De beker werd langzaam gevuld met demi-water. Aan de zijkant van de beker is een gaatje geboord, op ongeveer 5 cm boven de onderzijde van de beker. Op deze wijze was het mogelijk om het bodemvocht te bemonsteren doordat bodemvocht als gevolg van zwaartekracht door het gaatje werd afgevoerd. Iedere 3 tot 4 dagen werd fosfaat, Fe^{2+} en de pH gemeten. Op dezelfde tijdstippen werd het bovenstaande water bemonsterd. In het bovenstaande water werden dezelfde metingen uitgevoerd als in het bodemvocht. In het bovenstaande water werd als aanvullende parameter de redoxpotentiaal gemeten. De bekervaten waren niet afgesloten met een gasdicht deksel; uitwisseling van zuurstof tussen de atmosfeer en het bovenstaande water was dus mogelijk. Deze incubatieproef werd in het donker uitgevoerd.

Metingen

De gronden zijn uitgebreid gekarakteriseerd (i.e., pH, organische stof, textuur, verschillende fosfaatbeschikbaarheidsmethoden, pH, P_{ox} , Fe_{ox} en Al_{ox} , adsorptie-isotherm en fosfaatbuffercapaciteit).

Resultaten/conclusies

De redoxpotentiaal van het bovenstaande water bedroeg circa 350 mV. Op de grenslaag tussen de grond en het bovenstaande water trad roestvorming op. In het bovenstaande water was de Fe^{2+} concentratie voor iedere grond beneden de detectielimiet. Deze resultaten benadrukken het belang van de redox potentiaal interface; dit dient dus in dergelijke experimenten te worden meegenomen. De Fe^{2+} en fosfaatconcentratie namen significant toe in het bodemvocht. De fosfaatconcentraties in het bodemvocht namen toe met een factor van 2.2 tot 27.0. De fosfaatconcentratie in het bovenstaande water nam eveneens toe, maar de toename was veel minder groot dan in het bodemvocht: de concentratie nam slechts toe met maximaal een factor van 3.6. In gronden met een hogere fosfaattoestand trad meer mobilisatie van fosfaat op. Er werd een goede verhouding gevonden tussen DPS en ammonium-acetaat extraheerbaar fosfaat enerzijds en de fosfaatconcentratie in het bodemvocht en in het bovenstaande water anderzijds.

5.11 The effect of soil flooding on the transformation of Fe oxides and the adsorption/desorption behaviour of phosphate.

Bron

Zhang et al. 2003. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 166:68-75.

Doel

In paddy soils neemt de beschikbaarheid van fosfaat voor opname door rijst tijdens het vernatten vaak toe door: (i) desorptie van fosfaat gebonden aan Fe oxiden, na reductieve dissolutie of Fe oxiden in combinatie met vrijmaken van gebonden co-geprecipiteerde en occluded fosfaat, (ii) het verhogen van de pH in zure gronden

leidt tot een hogere desorptie van fosfaat gebonden aan metaaloxiden en het oplossen van fosfaathoudende calciumcarbonaatmineralen in alkalische gronden, en (iii) organische anionen, die vrijkomen tijdens de mineralisatie van organische stof kunnen competitie voeren met ortho-fosfaat voor bindingsplaatsen aan de vaste fase van de grond of organische anionen kunnen Fe en Al binden waardoor ortho-fosfaat eveneens in oplossing komt. Na drainage verdwijnen deze effecten, en neemt de mate van fosfaatbinding vaak toe volgens het werk van Sah en Mikkelsen waardoor er zelfs fosfaattekort kan ontstaan bij de volgende gewassen waarbij geen vernatting plaatsvindt. Een andere belangrijke reden waarom fosfaatbeschikbaarheid voor opname door rijst tijdens vernatting vaak hoger is, is een verminderde tortuositeit waardoor diffusie van fosfaat toeneemt. Het doel van deze studie was het kwantificeren van het effect van vernatting op de transformatie van Fe oxiden en fosfaatadsorptie en -desorptie in twee paddy soils. De nadruk werd gelegd op het kwantificeren van deze effecten tijdens het vernatting en dus niet na draineren van vernatte grondmonsters zoals in het werk van Sah en Mikkelsen.

Opzet

Er werd gebruik gemaakt van een batchexperimenten waarbij 1 g grond werd geïncubeerd met 2 mL 0.01 M CaCl₂ onder een N₂ atmosfeer in een centrifugebuis met een volume van 10 mL. De incubatie vond plaats gedurende 7, 14, 21 en 28 dagen bij een temperatuur van 30°C. Het experiment werd in drievoud uitgevoerd. De grondmonsters die werden bemonsterd na 14 dagen van incubatie werden gebruikt om een fosfaatadsorptie-isotherm vast te stellen.

Metingen

De twee paddy soils zijn uitgebreid gekarakteriseerd (i.e., klei, totaal koolstof, Olsen-P, P_{ox}, Fe_{ox} en Fe_{DCB}). De grondmonsters van het incubatie-experiment zijn gebruikt om de transformatie in de vorm en in de hoeveelheid van amorfe en kristallijne Fe oxiden te kwantificeren. Amorfe Fe oxiden werden geëxtraheerd met zure ammonium oxalaat, gevolgd door een extractie met DCB. In het zure ammonium oxalaatextract werd eveneens fosfaat gemeten. De extractie met zure ammonium oxalaat is uitgevoerd zowel onder aerobe omstandigheden als onder anaerobe omstandigheden; er is geen verschil gevonden tussen de resultaten van deze twee methoden. De fosfaatadsorptie-isotherm werd vastgesteld bij een zeer breed bereik in initiële fosfaatconcentraties, de fosfaatconcentratie varieerde namelijk van 0 tot 320 mg L⁻¹.

Resultaten/conclusies

Vernatting veroorzaakte een significante toename van Fe_{ox} terwijl Fe_{DCB} significant afnam. Er zijn drie mogelijke verklaringen hiervoor: tijdens het vernatting werden kristallijne Fe oxiden omgezet in meer amorfe Fe oxiden. De oxidatiestatus van Fe blijft in principe 3+; deze omzetting wordt gezien als een tussenstap voordat reductie van Fe³⁺ als gevolg van microbiële activiteit mogelijk is. Transformatie van kristallijne Fe oxiden naar meer amorfe vormen zonder een verandering in oxidatietoestand lijkt onwaarschijnlijk. Een dergelijke transformatie zou plaats moeten vinden via reductie van Fe³⁺ oxiden en het oplossen van Fe²⁺ gevolgd door het precipiteren van Fe²⁺ als Fe³⁺ na het introduceren van aerobe omstandigheden. Een tweede verklaring is dus

het optreden van aerobe omstandigheden voor de extractie met zure ammonium oxalaat waardoor Fe^{2+} is geprecipiteerd als een amorfe Fe oxide. Dit is echter niet goed te beoordelen, omdat onduidelijk is hoe deze extractie werd uitgevoerd, of er eerst een grondmonster uit de centrifugebuis werd genomen en al dan werd gedroogd of dat de extractievloeistof rechtstreeks aan de centrifugebuis werd genomen. Een derde verklaring is het extraheren van Fe^{2+} met de zure ammonium oxalaat; in dit geval is het resultaat dus een artefact, omdat dit leidt tot een overschatting van de hoeveelheid amorfe Fe oxiden. De hoeveelheid fosfaat die geëxtraheerd werd met zure ammonium oxalaat nam eveneens toe. Dit fosfaat kan afkomstig zijn uit organische stof tijdens mineralisatie of uit een occluded fraction in de vaste fase van de bodem. Er werd een groot positief effect van het vernatten op de mate van fosfaatbinding vastgesteld. Dit effect is waarschijnlijk echter toe te schrijven aan het (ongewild) optreden van aerobe omstandigheden voor of tijdens het vaststellen van de fosfaatadsorptie-isotherm. Het is niet helemaal duidelijk hoe de grondmonsters zijn behandeld voor en tijdens het vaststellen van de adsorptie-isotherm. Als gevolg van aerobe omstandigheden kunnen amorfe Fe vormen neerslaan, met een hogere capaciteit om fosfaat te binden. Indien Zhang et al. erin geslaagd zijn om continue anaerobe omstandigheden te handhaven, dan speelt een Fe mineraal, waarbij Fe een oxidatietoestand van 2+ bezit, een rol in de toename van de mate van fosfaatbinding.

Opmerkingen

Het is experimenteel gezien moeilijk om tijdens experimenten met grondmonsters, die zijn bemonsterd van een incubatie-experiment waarbij een grond werd vernat, reducerende omstandigheden te handhaven. Dit kan echter leiden tot een artefact, zoals het ongewild optreden van aerobe omstandigheden voor of tijdens het vaststellen van een adsorptie-isotherm. Bij het werk van Sah en Mikkelsen en Kemmers en Nelemans (2007) is het optreden van aerobe omstandigheden na vernatten juist de bedoeling, in tegenstelling tot in het werk van Zhang et al. Dit artefact, waardoor de adsorptie-capaciteit wordt overschat tijdens vernatten, wordt op een uitstekende wijze besproken door Brand-Kliblanski et al. (2007).

6 Evaluatie

Een belangrijk onderdeel van de kennisvraag waar dit rapport een antwoord op heeft proberen te vinden is hoe en waar onderwaterdrains verantwoord en effectief kunnen worden ingezet om bodemdaling te remmen en met een zo gering mogelijke kans op interne eutrofiering.

De antwoorden op de geformuleerde onderzoeksvragen zijn gedestilleerd uit de verschillende hoofdstukken van dit rapport en worden hieronder kort samengevat.

Wat is de essentie van het verschil tussen gebiedsvreemd en gebiedseigen (autonoom) water ?

Gebiedseigen water bestaat in het veenweidegebied uit water dat uit het neerslagoverschot is ontstaan of dat door ondergrondse toestroming is aangevoerd (Van Wirdum, 1991). Neerslagwater is arm aan calcium, bicarbonaat en sulfaat en heeft een zuur karakter. Ondergronds toestromend water kan een grondwaterkwaliteit hebben en wordt dan vooral gekarakteriseerd door equivalente hoeveelheden calcium en bicarbonaat ($2-4 \text{ meq.l}^{-1}$), maar lage concentraties chloride ($<25 \text{ mg.l}^{-1}$). Dergelijk water is te verwachten waar het veenweidegebied grenst aan pleistocene opduikingen. Daarnaast kan het toestromende water een brak karakter hebben en wordt dan gekenmerkt door hoge concentraties chloride ($>200 \text{ mg.l}^{-1}$) in combinatie met hoge concentraties sulfaat ($>100 \text{ mg.l}^{-1}$).

Gebiedsvreemd water is te beschouwen als water dat via oppervlaktewater is aangevoerd en de facto afkomstig is uit grote rivieren. Dit water heeft een intermediaire samenstelling met $25 < \text{Cl}^- < 100 \text{ mg.l}^{-1}$ en $10 < \text{SO}_4^{2-} < 100 \text{ mg.l}^{-1}$ en een onbalans in de equivalentconcentraties van calcium en bicarbonaat.

Welke bronnen van gebiedsvreemd water spelen in de regio een rol?

Naar verwachting zijn grote rivieren de belangrijkste bron van gebiedsvreemd water. Maar tot in welke gebiedsdelen van de regio deze bron doordringt kan alleen door aanvullend onderzoek worden vastgesteld.

Hoe wordt decompositie van organische stof in veen onder zuurstofloze omstandigheden beïnvloed door stoffen die gebiedsvreemd water onderscheiden van gebiedseigen water ?

Wat is het effect op de C-decompositie ?

De C-decompositie verloopt onder aerobe en zuurgraadneutrale omstandigheden optimaal. Bij aanvoer van gebiedsvreemd (sulfaathoudend) oppervlaktewater ontstaan zuurstofloze omstandigheden en wordt organische stof afgebroken onder invloed van sulfaat. Anaerobe afbraak van organisch stof is 25 to 30 % minder efficiënt dan aerobe afbraak. Naarmate de organische stof sterker is gehumificeerd wordt de afbraak moeilijker. Sulfaat kan dan zelfs een beperkende factor worden. Bij sulfaatconcentraties tot ca. 100 mg.l^{-1} worden geen afwijkende effecten gevonden op de C-decompositie en op de interne eutrofiering ten opzichte van gebiedseigen water.

Wat is het effect op het bij mineralisatie vrijkomen van eutrofiërende stoffen zoals stikstof en fosfor?
Onder invloed van anaerobe omstandigheden wordt de afbraak van organische stof geremd (zie hierboven). In gelijke mate komen daarbij minder minerale stoffen als N en P beschikbaar. De mineralisatie van N en P is een functie van de organische stofafbraak. Afbraak van organische stof onder anaerobe omstandigheden leidt tot productie van alkaliniteit door zuurconsumptie. Alkaliniteit stimuleert de activiteit van micro-organismen. In dat opzicht is er geen verschil tussen het effect van gebiedsvreemd sulfaathoudend water of gebiedseigen bicarbonaathoudend water. Bij beide typen water is uiteindelijk bicarbonaat het eindproduct van de afbraak. In beide gevallen leidt de alkaliniteit tot een beïnvloeding van de micro-organismen. Wel leidt vervanging van gebiedseigen regenwater door gebiedsvreemd sulfaathoudend oppervlaktewater tot verhoging van de alkaliniteit en van de interne eutrofiering.

Wat is het effect op het vrijkomen van broeikasgassen?

Onder anaerobe reducerende omstandigheden zal de afbraak van organische stof leiden tot CO₂ productie en zuurgraad neutrale omstandigheden. Onder zuurgraadneutrale omstandigheden wordt het gevormde CO₂ omgezet in bicarbonaat (alkaliniteit) en krijgt dit broeikasgas niet de kans naar de atmosfeer te ontwijken. Onder extreem reducerende omstandigheden (groot aanbod van labiele organische stof en een gering aanbod van oxiderende stoffen als zuurstof, nitraat, ijzer of sulfaat kan CO₂ als elektronenacceptor fungeren bij de afbraak van organische stof. CO₂ wordt daarbij omgezet in methaan (CH₄) dat wel als broeikasgas naar de atmosfeer kan ontwijken. In milieus met een groot aanbod van oxidatoren (nitraat, sulfaat, ijzeroxiden) zal dit proces beperkt van omvang zijn.

Wat is het effect van zoutwater (Chloride) op decompositie?

Zout werkt remmend op de biologische activiteit van micro-organismen. Loeb et al. (subm.) constateerden dat onder oligohaliene aerobe condities (< 3‰ Cl) de decompositie ongeveer 50% lager was dan bij een aerobe controle. Onder anaerobe condities werden geen zouteffecten gemeten op de afbraak.

Wat is de invloed van de aard van het veen (riet- zegge vs. veenmosveen)?

Veen dat is samengesteld uit haarmossen, veenmossen en slaapmossen is resistenter tegen decompositie dan andere veensoorten. Dit impliceert dat interne eutrofiering in aanwezigheid van deze resistente veentypen het risico van interne eutrofiering geringer is.

Wat is de invloed van gebiedsvreemd water op de mobilisatie van P dat niet door mineralisatie van veen maar door reductie van Fe-oxiden vrijkomt ?

Gebiedsvreemd (sulfaathoudend) water dat in contact komt met makkelijk afbreekbare organische stof kan leiden tot het vrijkomen van fosfaat door het in oplossing gaan van ijzeroxiden waaraan fosfaat geadsorbeerd is. Het effect van dit proces is afhankelijk van de verhouding van de elementen die bij dit proces zijn betrokken.

- Bij een Fe/S ratio $\gg 1$ is een overmaat aan Fe-oxiden ten opzichte van het aangevoerde sulfaat aanwezig en is het effect gering. Sulfaat is bij reductie

eerder 'opgebruikt' dan de aanwezige Fe-oxiden. De reductie van de ijzeroxiden en het vrijkomen van het aan de ijzeroxiden gebonden fosfaat gaan in principe gewoon door. In deze fase is er echter sprake van een reversibel proces, want zodra er weer sprake is van aerobe omstandigheden worden de Fe-oxiden weer teruggevormd en vindt weer re-adsorptie van fosfaat plaats. Bij een Fe/S ratio < 1 kunnen in principe alle ijzeroxiden oplossen door reductie en worden omgevormd in pyriet. Er is dan sprake van een irreversibel proces waarbij vrijgekomen fosfaat gemobiliseerd blijft. Eenmaal gevormd is pyriet over het algemeen goed afgeschermd tegen oxidatie door coatings.

- Bij een P/Fe ratio < 0.2 is het risico voor interne eutrofiering gering. Er is dan een overmaat aan adsorptiecapaciteit aanwezig waarbij fosfaat zeer sterk wordt geadsorbeerd en nauwelijks in oplossing komt. Bij een P/Fe ratio > 1 ontstaat een groot risico van interne eutrofiering.
- Voordat P-mobilisatie door interne eutrofiering kan ontstaan moeten er aerobe condities geheerst hebben waarbij Fe-oxiden gevormd konden worden. Fe-oxiden vormen immers de belangrijkste component in de bodem dat fosfaat kan adsorberen. Het is daarom niet waarschijnlijk dat in de permanent verzadigde zone ($> \text{GLG}$) Fe-oxiden in grote mate voorkomen. In de diepere ondergrond van veenlichamen is een proces van interne eutrofiering dus niet waarschijnlijk. Daartegenover staat dat het wel waarschijnlijk is dat in veen de verhouding Fe/S < 1 al snel zal voorkomen en dat venen dus in principe zeer gevoelig zijn voor interne eutrofiering.

Wat is de invloed van zout (chloride) water op bovengenoemd proces ?

In de literatuur worden hierover tegenstrijdige effecten gerapporteerd. (Beltman et al., 2000) stelden onder invloed van hoge (calcium)chloride concentraties in het water hogere fosfaatconcentraties vast in het bodemvocht van veengronden dan in een controle. Dit zou het gevolg zijn van verdringing van fosfaat door chloride via anionenwisseling. Koopmans et al. (2001) vonden in zandgronden dat fosfaatconcentraties juist lager worden naarmate wordt uitgeschud met een hogere calciumchloride concentratie. Zij schrijven de afnemende desorptie toe aan kationenwisseling tussen H^+ en Ca^{2+} , waardoor de positieve lading van het adsorptieoppervlak toeneemt en het negatieve fosfaat ion sterker wordt gebonden. Nader onderzoek moet verduidelijking brengen in het effect van verzilting.

Wijst de aanwezigheid van pyriet in de ondergrond van het veenweidegebied op een actueel proces van interne eutrofiering of op een fossiel proces tijdens de veenontwikkeling in brakke kwelmilieus ?

Bij interne eutrofiering vindt pyrietvorming plaats. Pyrietvorming is afhankelijk van periodiek aerobe en anaerobe condities en wijst in de ondergrond van veenweide gebieden alleen op een actueel proces van interne eutrofiering als het in het grensvlak van aerobe en anaerobe condities (tussen GLG en GHG) wordt aangetroffen. Indien pyriet voorkomt in de permanent gereduceerde zone (beneden GLG) is er sprake van een fossiel proces.

Heeft de 'natuurlijke' hoge fosfaatbelasting van het oppervlaktewater met het vorige aandachtspunt te maken ?

- Aanwezigheid van pyriet mag alleen gebruikt worden als indicator voor interne eutrofiering als er sprake is van actuele pyrietvorming. De aanwezigheid van pyriet in de ondergrond van het veenweidegebied wijst niet op een actueel proces en houdt niet direct verband met de van nature hoge fosfaatbelasting van het oppervlakte water. Aanwezigheid van pyriet in anaerobe milieus leidt bij aanvoer van sulfaat of nitraatrijk water waarschijnlijk zelfs tot (autokatalytische) pyrietoxidatie en vorming van Fe(II)oxiden die eveneens fosfaatbindende eigenschappen hebben. De fosfaatbinding van Fe(II)oxiden is minder sterk dan die van Fe(III)oxiden. P binding door Fe(II)oxiden wordt wel beschouwd als een voorfase van vivianietvorming. Vivianiet is een Fe(II)-P-zout dat zeer moeilijk oplosbaar is en zich vooral lijkt te vormen onder hydrologisch stagnante condities.

Volledige lijst met artikelen en rapporten

Deze lijst is niet volledig, maar bevat alleen een overzicht van alle artikelen die in het kader van het project Fosfaat en Water. Er is een enorme hoeveelheid literatuur beschikbaar over de relatie tussen vernatten en de oplosbaarheid van fosfaat. Het onderzoek over de relatie tussen vernatten en de oplosbaarheid van fosfaat werd vaak uitgevoerd vanuit bodemvruchtbaarheidsperspectief in bijvoorbeeld paddy soils en in latere instantie vanuit het perspectief om de risico's op het optreden van de mobilisatie van fosfaat na vernatten vast te stellen in relatie tot eutrofiëring. Dit laatste onderzoek vond plaats onder uiteenlopende omstandigheden die variëren van overbemeste landbouwgronden tot natuurgebieden en uiterwaarden van rivieren en zelfs het mariene milieu. Dit thema staat nog steeds erg sterk in de belangstelling. Literatuur waarbij vernatten bewust wordt ingezet als een management tool is niet gevonden.

Ajmone-Marsan, F., D. Côte & R.R. Simard. 2006. Phosphorus transformations under reduction in long-term manured soils. *Plant and Soil* 282:239-250.

Akker, J.J.H. van den, J. Beuving, R.F.A. Hendriks en R.J. Wolleswinkel, 2007. Maaiveldaling, afbraak en CO₂ emissie van Nederlandse veenweidegebieden. Leidraad Bodembescherming, Sdu, Den Haag, 32 p

Beltman, B., T.G. Rouwenhorst, M.B. van Kerkhoven, T. van der Krift & J.T.A. Verhoeven, 2000. Internal eutrophication in peat soils through competition between chloride and sulphate with phosphate for binding sites. *Biogeochemistry* 50: 183-194.

Brand-Kliblanski, S., M.I. Litaor & M. Shenker. 2007. Overestimation of phosphorus adsorption capacity in reduced soils: An artefact of typical batch adsorption experiments. *Soil Science Society of America Journal* 71:1128-1136.

Bush, R.T. and L.A. Sullivan. 1999. Pyrite micromorphology in three Australian Holocene sediments. *Aust. J. Soil Res.*37: 637-653.

Delft, S.P.J. van, R.H. Kemmers and A.G. Jongmans. 2005. Pyrite formation in relation to internal eutrophication and acidification (In Dutch). Wageningen University and Research Centre, Alterra-report 1161, Wageningen, The Netherlands.

Dellwig, O., et al., 2001. "Sulphur and iron geochemistry of Holocene coastal peats (NW Germany): a tool for palaeoenvironmental reconstruction", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology* 167, p. 359-379.

Golterman, H.L. 1995. The role of the ironhydroxide-phosphate-sulphide system in the phosphate exchange between sediments and overlying water. *Hydrobiologia* 297: 43-54.

Hardeveld, H. van, Rob Hendriks, Cees Kwakernaak en Jan van den Akker (2006) Toepassing van onderwaterdrainage in veenweidegebieden- een overzicht van kennis. Interne notitie Hoogheemraadschap van Rijnland.

Hefting M., J.C. Clément, P. Bieñkowski, D. Dowrick, C. Guenat, A. Butturini, S. Topa, G. Pinay and J. Verhoeven. 2004. The role of vegetation and litter in the nitrogen dynamics of riparian buffer zones in Europe. *Ecological Engineering*. Special Issue

Kemmers, R.H., 1996. Humusprofielen en bodemprocessen; beoordeling van mogelijkheden voor wateraanvoer. *Landschap* 13:157-167.

Kemmers, R.H., P.C. Jansen en S.P.J. van Delft, 2000. De regulatie van de basentoestand in kwelafhankelijke schraalgraslanden en laagvenen. Expertisecentrum LNV. OBN-rapport 8.

Kemmers, R.H. & J.A. Nelemans. 2007. Vergroting van de fosfaatadsorptiecapaciteit en afname van de chemische beschikbaarheid van fosfaat in gronden door wisselvochtigheid? Rapport 1546, Alterra, Wageningen.

Kemmers, R.H., F. Sival and A.P. Grootjans (in prep) Phosphorus immobilization upon irrigation of pyrite contaminated fen meadows.

Koopmans, G.F., M.E. van der Zeeuw, P.F.A.M. Römken, W.J. Chardon and O. Oenema, 2001. Identification and characterization of phosphorus-rich Sandy soils. *Neth. J. Agric. Sc.* 49: 369-384.

Koopmans, G.F., 2004. Characterization, desorption, and mining of phosphorus in noncalcareous sandy soils. Wageningen. Wageningen University. PhD-thesis

Lamers, L.P.M., E. ten Dolle, S.T.G. van den Berg, S.P.J. van Delft & J.G.M. Roelofs. 2001. Differential responses of freshwater wetland sediments to sulphate pollution. *Biogeochemistry* 55:87-102.

Lamers, L.P.M., H.B.M. Tomassen & J.G.M. Roelofs. 1998. Sulphate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Environmental Science & Technology* 32:199-205.

Lamers, L.P.M., A.J.P. Smolders and J.G.M. Roelofs. 2002. The restoration of fens in the Netherlands. *Hydrobiologia* 478: 107-130.

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.

Loeb, R., L.P.M. Lamers & J.G.M. Roelofs. 2008a. Effects of winter versus summer flooding and subsequent desiccation on soil chemistry in a riverine hay meadow. *Geoderma* 145:84-90.

- Loeb, R., L.P.M. Lamers & J.G.M. Roelofs. 2008b. Prediction of phosphorus mobilisation in inundated floodplain soils. *Environmental Pollution* 156:325-331.
- Loeb, R., E. van Daalen, L.P.M. Lamers & J.G.M. Roelofs. 2007. How soil characteristics and water quality influence the biogeochemical response to flooding in riverine wetlands. *Biogeochemistry* 85:289-302.
- Loeb, R., A.M. Antheunisse, M. Miletto, L.P.M. Lamers, P.L.E. Bodelier, H.J. Laanbroek, J.T.A. Verhoeven, J.G.M. Roelofs. (subm.). Effects of restored salinity and tidal regime on biogeochemical processes and vegetation in the Rhine-Meuse estuary; a mesocosm experiment.
- Lucassen, E.C.H.E.T., A.J.P. Smolders and J.G.M. Roelofs. 2002. Potential sensitivity of mires to drought, acidification and mobilization of heavy metals: the sediment S/(Ca+Mg) ratio as a diagnostic tool. *Environmental Pollution* 120: 635-646.
- Lucassen, E.C.H.E.T., A.J.P. Smolders, A.L. van der Salm & J.G.M. Roelof, 2004. High groundwater nitrate concentrations inhibit eutrophication of sulphate-rich freshwater wetlands. *Biogeochemistry* 67(2).
- Ludwig, B., et al., 1999. "Pyrite oxidation in a sediment sample of an open-cut brown coal mine: mineral formation, buffering of acidity and modeling of cat ions and sulfate", *Journal of Plant Nutrition Soil Science* 162, p. 499-509.
- Marnette, E.C.L. 1993. Sulfur cycling in two Dutch moorland pools. Proefschrift. Landbouwwuniversiteit Wageningen. Wageningen.
- Mars H. de, 1996. Chemical and physical dynamics of fen hydro-ecology. Thesis Universiteit Utrecht.
- Meuleman, A.F.M. 1999. Performance of treatment wetlands. PhD Thesis Utrecht University, The Netherlands
- Payne, R. W. and A.E. Ainsley, 2000. GenStat release 4.2 reference manual. Part1. VSN International Ltd. Oxford, UK.
- Patrick (Jr), W.H. and R.A. Khalid. 1974. Phosphate release and sorption by soils and sediments: effects of aerobic and anaerobic conditions. *Science* 186: 53-55.
- Rabenhorst, M. C. and K. C. Haering, 1989. "Soil micromorphology of a Chesapeake Bay tidal marsh: IMplications for sulfur accumulation", *Soil Science* 147, p. 339-347.
- Roden, E.E. and J.W. Edmonds. 1997. Phosphate mobilization in iron-rich sediments: microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Arch. Hydrobiol.* 139(3): 347-378.

- Roelofs, J.G.M. 1991. Inlet of alkaline river water into peaty lowlands: effects on water quality and *Stratiotes aloides* L. stands. *Aquat. Bot.* 39: 267-293.
- Smolders, A.J.P. and J.G.M. Roelofs. 1995. Internal eutrophication, iron limitation and sulphide accumulation due to the inlet of River Rhine water in peaty shallow waters in the Netherlands. *Arch. Hydrobiol.* 133: 349-365.
- Sah, R.N. & D.S. Mikkelsen. 1986. Transformations of inorganic phosphorus during the flooding and draining cycles of soil. *Soil Science Society of America Journal* 50:62-67.
- Sah, R.N. & D.S. Mikkelsen. 1989. Phosphorus behavior in flooded-drained soils. I. Effects on phosphorus sorption. *Soil Science Society of America Journal* 53:1718-1722.
- Sah, R.N., D.S. Mikkelsen & A.A. Hafez. 1989a. Phosphorus behaviour in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption. *Soil Science Society of America Journal* 53:1723-1729.
- Sah, R.N., D.S. Mikkelsen & A.A. Hafez. 1989b. Phosphorus behaviour in flooded-drained soils. III. Phosphorus desorption and availability. *Soil Science Society of America Journal* 53:1729-1732.
- Scalenghe, R., A.C. Edwards, F. Ajmone-Marsan & E. Barberis. 2002. The effect of reducing conditions on the solubility of phosphorus in a diverse range of European agricultural soils. *European Journal of Soil Science* 53:439-447.
- Schenker, M., S. Seitelbach, S. Brand, A. Haim & M.I. Litaor. 2005. Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland. *European Journal of Soil Science* 56:515-525.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide diese Bodens durch Extraction mit Ammoniumoxalaat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 105: 194-202
- Smolders, A.J.P. and J.G.M. Roelofs. 1993. Sulphate-mediated iron limitation and eutrophication in aquatic ecosystems. *Aquat. Bot.* 46: 247-253.
- Verhoeven, J.T.A., R.H. Kemmers and W. Koerselman. 1993. Nutrient enrichment of freshwater wetlands. In: Vos CC & Opdam P (ed). *Landscape ecology of a stressed environment*. p. 33-60. Chapman & Hall, London.
- Wirdum, G. van, 1991. Vegetation and hydrology of floating rich-fens. Thesis University of Amsterdam. Datawyse, Maastricht.
- Young, E.O. & D. Ross. 2001. Phosphate release from seasonally flooded soils: A laboratory microcosm study. *Journal of Environmental Quality* 30:91-101.

Zee, S.E.A.T.M van der & W.H. van Riemsdijk 1986. Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. *Geoderma* 38: 293-309.

Zhang, Y. L. en V. P. Evangelou, 1996. "Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation", *Soil Science* 161, p. 852-864.

Zhang, Y., X. Lin & W. Werner. 2003. The effect of soil flooding on the transformation of Fe oxides and the adsorption/desorption behaviour of phosphate. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166:68-75.

Enige verder te lezen relevante artikelen:

De Mello, J.W.V., V. Barrón & J. Torrent. 1998. Phosphorus and iron mobilization in flooded soils from Brazil. *Soil Science* 163:122-132.

Heijs, S.K., R. Azzoni, G. Giordani, H.M. Jonkers, D. Nizzoli, P. Viaroli & H. van Gemerden. 2000. Sulfide-induced release of phosphate from sediments of coastal lagoons and the possible relation to the disappearance of *Ruppia* sp. *Aquatic Microbial Ecology* 23:85-95.

Holford, I.C.R. and W.H. Patrick. 1979. Effects of reduction and pH changes on phosphate sorption and mobility in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 43:292-297.

Khalid, R.A., W.H. Patrick Jr. and R.D. DeLaune. 1977. Phosphorus sorption characteristics of flooded soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 305-310.

Lucassen, E.C.H.E.T., A.J.P. Smolders, A.L. Van der Salm and J.G.M. Roelofs. 2004. High groundwater nitrate concentrations inhibit eutrophication of sulphate-rich freshwater wetlands. *Biogeochemistry* 67 (2): 249-267.

Moore, Jr. P.A. and K.R. Reddy. 1994. Role of Eh and pH on phosphorus geochemistry in sediments of Lake Okeechobee, Florida. *J. Environ. Qual.* 23:955-964.

Schärer, M., E. de Grave, O. Semalulu, S. Sinaj, R.E. Vandenberghe & E. Frossard. Effect of redox conditions on phosphate exchangeability and iron forms in a soil amended with ferrous iron. *European Journal of Soil Science* 60:386-397.

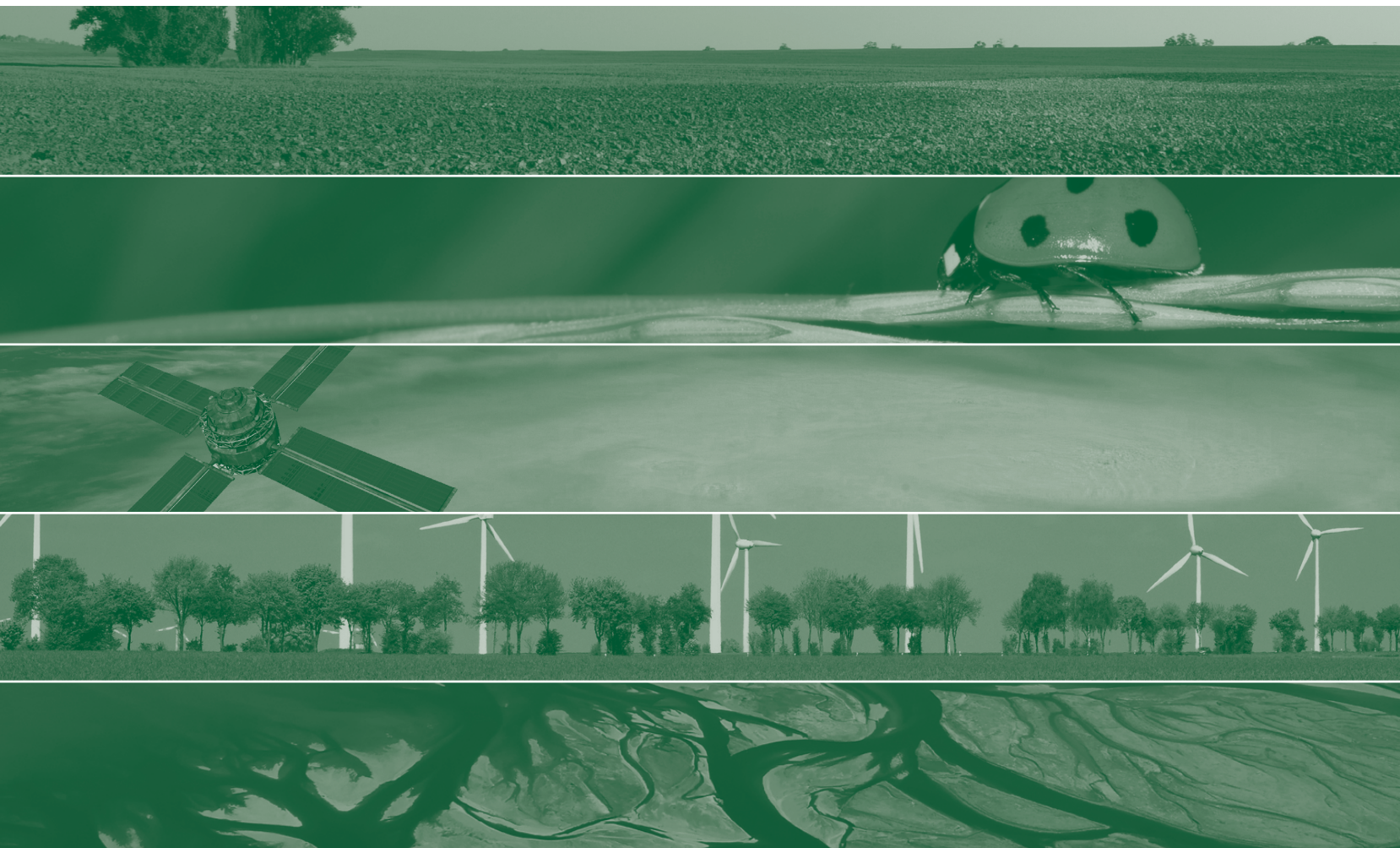
Smolders, A.J.P. and J.G.M. Roelofs. 1993. Sulphate-mediated iron limitation and eutrophication in aquatic ecosystems. *Aquat. Bot.* 46: 247-253.

Smolders, A.J.P. and J.G.M. Roelofs. 1995. Internal eutrophication, iron limitation and sulphide accumulation due to the inlet of River Rhine water in peaty shallow waters in the Netherlands. *Arch. Hydrobiol.* 133: 349-365.

Vadas, P.A. & J.T. Sims. 1999. Phosphorus sorption in manured atlantic coastal plain soils under flooded and drained conditions. *Journal of Environmental Quality* 28:1870-1877.

Zhang, Y.L. and V.P. Evangelou. 1998. Formation of ferric hydroxide-silica coatings on pyrite and its oxidation behavior. *Soil Science* 163 (1):53-62 .

Zhang, Y., X. Lin & W. Werner. 2004. Effects of aerobic conditions in the rhizosphere of rice on the dynamics and availability of phosphorus in a flooded soil – A model experiment. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 167:66-71.



Alterra is onderdeel van de internationale kennisorganisatie Wageningen UR (University & Research centre). De missie is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen negen gespecialiseerde en meer toegepaste onderzoeksinstituten, Wageningen University en hogeschool Van Hall Larenstein hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 40 vestigingen (in Nederland, Brazilië en China), 6.500 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de vooraanstaande kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen natuurwetenschappelijke, technologische en maatschappijwetenschappelijke disciplines vormen het hart van de Wageningen Aanpak.

Alterra Wageningen UR is het kennisinstituut voor de groene leefomgeving en bundelt een grote hoeveelheid expertise op het gebied van de groene ruimte en het duurzaam maatschappelijk gebruik ervan: kennis van water, natuur, bos, milieu, bodem, landschap, klimaat, landgebruik, recreatie etc.

Meer informatie: www.alterra.wur.nl