ALTERRA
WAGENINGEN UR

Vergroting van de fosfaatadsorptiecapaciteit en afname van de chemische beschikbaarheid van fosfaat in gronden door wisselvochtigheid?

Resultaten van desorptie en adsorptie-experimenten met zand-, klei- en veengrond

R.H. Kemmers
J.A. Nelemans



Alterra-rapport 1546, ISSN 1566-7197

Vergroting van de fosfaatadsorptiecapaciteit en afname van de chemische beschikbaarheid van fosfaat in gronden door wisselvochtigheid?

In opdracht van het Ministerie LNV, uitgevoerd binnen het thema abiotische randvoorwaarden van het Beleidsondersteunend Onderzoeksprogramma Ecologische Hoofdstructuur.

Vergroting van de fosfaatadsorptiecapaciteit en afname van de chemische beschikbaarheid van fosfaat in gronden door wisselvochtigheid

Resultaten van desorptie en adsorptie-experimenten met zand-, klei- en veengrond

Rolf Kemmers & Jaap Nelemans

Alterra-rapport 1546

Alterra, Wageningen, 2007

REFERAAT

Kemmers, R.H. & J. Nelemans, 2007. *Vergroting van de fosfaatadsorptiecapaciteit en afname van de chemische beschikbaarheid van fosfaat in gronden door wisselvochtigheid; Resultaten van desorptie- en adsorptie-experimenten met zand-, klei- en veengrond.* Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1546. 60 blz.; 25 fig.; 11 tab.; 18 ref.

Een zand-, klei- en veengrond werden in het laboratorium onderzocht op het desorptiegedrag van fosfaat na vernatting gevolgd door het adsorptiegedrag in een daarop volgende droge periode. Wij concluderen dat fosfaat tijdelijk vrijkomt, maar op iets langere termijn weer wordt vastgelegd, omdat vernatting leidt tot vergroting van de fosfaatadsorptiecapaciteit door nieuwvorming van amorfe ijzeroxiden uit kristallijne ijzeroxiden. Beide vormen van ijzeroxide komen voor in de bodem. In alle grondsoorten lijkt een opvallende overeenkomst in processen op te treden. De belangrijkste verschillen tussen de grondsoorten hebben betrekking op het verschil in waarden van adsorptieparameters. De bindingsterkte neemt bij inundatie af naarmate de grond rijker is aan organische stof. Het verschil tussen adsorptiemaxima van de verschillende grondsoorten is terug te voeren op het verschil in Fe-gehalte. Het gedrag van de bindingsterkte en het adsorptiemaximum kan worden begrepen uit de (veranderingen in) de verhouding tussen amorfe en kristallijne Fe-oxiden bij oplopende inundatieduur. De resultaten bieden uitzicht op nieuwe vormen van waterbeheer waarmee fosfaatbeschikbaarheid op duurzame manier kan worden teruggedrongen.

Trefwoorden: Vernatting, fosfaatadsorptie, fosfaatmobilisatie, eutrofiering, adsorptie-isotherm, adsorptieparameters, bindingssterkte, adsorptiemaximum.

ISSN 1566-7197

Dit rapport is digitaal beschikbaar via www.alterra.wur.nl. Een gedrukte versie van dit rapport, evenals van alle andere Alterra-rapporten, kunt u verkrijgen bij Uitgeverij Cereales te Wageningen (0317 46 66 66). Voor informatie over voorwaarden, prijzen en snelste bestelwijze zie www.boomblad.nl/rapportenservice

© 2007 Alterra
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info.alterra@wur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd 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.

[Alterra-rapport 1546/oktober/2007]

Inhoud

Woord vooraf 7

Samenvatting 9

1 Inleiding 15

2 Materiaal en methoden 17
2.1 Concept 17
2.1.1 Inleiding 17
2.1.2 Adsorptie en desorptie van fosfaat 17
2.1.3 P-desorptie en sulfaat 19
2.2 Materiaal 20
2.3 Methoden 21

3 Resultaten 25
3.1 Zandgrond 25
3.1.1 Desorptie 25
3.1.2 Adsorptie 28
3.1.3 Conclusies 32
3.2 Kleigrond 33
3.2.1 Desorptie 33
3.2.2 Adsorptie 37
3.2.3 Conclusies 41
3.3 Veengrond 42
3.3.1 Desorptie 42
3.3.2 Adsorptie 46
3.3.3 Conclusies 49

4 Vergelijking van het gedrag van de gronden 51
4.1 Doorstroom- vs. stagnante systemen 51
4.2 Overeenkomsten in processen 51
4.3 Verschillen in parameterwaarden 52
4.4 Conclusies 55

5 Beleidsrelevantie 57

Literatuur 59

Woord vooraf

Uit resultaten van verschillend onderzoek zoals in de literatuur gepresenteerd, blijkt dat het desorptiegedrag van fosfaat niet eenduidig is. Dit kan soms aanleiding geven tot tegenstrijdige adviezen voor inrichtingsmaatregelen bij natuurontwikkeling op voormalige landbouwgronden. Moet er nu wel of niet worden afgegraven, wat gebeurt er als er vernat wordt, welke fosfaatgehalten of -voorraden zijn acceptabel of wenselijk. Reageert een veengrond anders dan een zand- of kleigrond? Een veelheid aan vragen is aanwezig bij inrichters en beheerders en de soms tegenstrijdige adviezen leiden tot verwarring. Het is gangbare praktijk geworden om maar het zekere voor het onzekere te nemen en dan maar de bouwvoor af te graven en terughoudend te zijn met vernatting, zeker met sulfaathoudend water. Interne eutrofiëring hangt als een donkere dreiging boven toekomstig natuurgebied waar serene nieuwe natuur het doel is, maar zompmoeras met draadhippel tussen het ruigt en verpippeling (vrij naar M. Toonder) liggen op de loer. De fosfaatproblematiek is daardoor emotioneel beladen geworden. Emoties zijn een slechte raadgever.

Het voor u liggende rapport vormt een bijdrage aan het rationaliseren van de fosfaatproblematiek, door op zoek te gaan naar mechanismen waardoor het fosfaatgedrag wordt gestuurd. Hiertoe hebben we het fosfaatgedrag vanuit bestaande concepten bestudeerd via laboratoriumexperimenten. Het uiteindelijke doel is parameters te verzamelen waarmee het fosfaatgedrag kan worden gesimuleerd in modellen om op rationele wijze inrichtingsscenario's te kunnen evalueren.

De experimenten werden uitgevoerd door medewerkers van het Chemisch Biologisch Laboratorium van het Centrum Bodem. De bijdragen van Jaap Nelemans en Willeke van Tintelen bij de vormgeving en de uitvoering van de experimenten waren van essentieel belang. Zonder hun kritisch meedenken, ook tijdens de experimenten, zouden de resultaten soms niet bruikbaar zijn geweest.

Samenvatting

Probleem en doel

De afgelopen jaren is veel empirische kennis verzameld over effecten van inrichtingsmaatregelen zoals afgraven en vernatten op natuurontwikkeling in relatie tot de fosfaattoestand van voormalige landbouwgronden. Om deze empirische kennis te kunnen benutten voor de evaluatie van scenario's voor voorgenomen inrichting- of beheersmaatregelen worden vaak modellen ingezet, die gebaseerd zijn op simulatie van (bio)geochemische processen. Voor de simulatie van de fosfaatbeschikbaarheid in de bodem is echter kennis nodig van het adsorptie- en desorptie gedrag van fosfaat onder uiteenlopende omstandigheden van grondsoort, vochtcondities en bodemchemische eigenschappen. Deze kennis is echter nog ontoereikend. 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 van het project was via experimenteel laboratoriumonderzoek onder uiteenlopende bodemkundige, bodemchemische en hydrochemische omstandigheden adsorptie- en desorptiekarakteristieken van fosfaat af te leiden die als procesparameters kunnen worden ingebouwd in een simulatiemodel. Een belangrijke nevendoelstelling was zicht te krijgen op de vraag in hoeverre vermoede tegenstrijdigheden in het fosfaatgedrag realistisch zijn of op schijn berusten.

Concept

Het experiment is gebaseerd op een concept waarbij een evenwichtsrelatie aanwezig is tussen opgelost en geadsorbeerd fosfaat. Dit evenwicht kan worden weergegeven in een evenwichtsvergelijking, waarvan een adsorptie-isotherm de visuele weergave is. Het adsorptiemaximum en de bindingssterkte zijn de belangrijkste parameters die de aard van de isotherm beschrijven. Het gehalte ijzer- en aluminiumoxiden is bepalend voor de fosfaatadsorptiecapaciteit. Onder anaërobe omstandigheden kunnen ijzeroxiden reduceren en oplossen, waardoor adsorptiecapaciteit verloren gaat en fosfaat in oplossing komt. Onder aërobe omstandigheden zal de adsorptiecapaciteit weer toenemen omdat ijzeroxiden weer worden teruggevormd. Indien echter tevens 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' gemobiliseerd blijft.

Aanpak en hypothesen

Het experiment werd successievelijk met drie verschillende grondsoorten uitgevoerd: zand, klei en veen. De monsters waren afkomstig van niet-afgegraven voormalige landbouwgronden die werden ingericht voor natuurontwikkeling onder natte omstandigheden. Voorafgaand aan het experiment werden de monsters bodemchemisch en -fysisch geanalyseerd. In duplo werden incubatiereeksen ingezet waarbij 100 g grond werd geïncubeerd met 300 ml water gedurende 1, 2, 4, 8, 16 en

32 etmalen. Er werden drie behandelingen toegepast: aërobe incubatie, anaërobe incubatie met sulfaathoudend water en anaërobe incubatie met sulfaatvrij water. Na incubatie werd de vloeibare fase geanalyseerd op ortho-P en sulfaat en de vaste fase op het gehalte ijzeroxiden en verschillende fosfaatparameters. Uit de analysegegevens werd berekend hoeveel fosfaat was gedesorbeerd en in oplossing gekomen en in welke mate de adsorptiecapaciteit was beïnvloed door de behandelingen. Het restant van het na incubatie gedroogde monster werd gewogen en verdeeld in 10 gelijke porties van exact 4 gram droge grond en aangevuld met 80 ml oplossing met tien verschillende oplopende initiële P concentraties. Na 24 uur schudden in het donker werd in de oplossing het ortho-P gemeten. Uit het verschil tussen de initiële P-concentratie en de eindconcentratie werd de na 24 uur geadsorbeerde hoeveelheid P berekend. Het geadsorbeerde P werd uitgezet tegen de eindconcentratie P, waardoor een adsorptie-isotherm werd verkregen.

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.

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. Voor P_{ox} en Fe_{ox} konden slechts tendensen van een toename onder invloed van anaërobie worden vastgesteld. De verhouding tussen fosfaat en ijzer (de fosfaatverzadigingsindex) stijgt echter significant wat erop wijst dat P_{ox} sterker toeneemt dan Fe_{ox}. De stijging van P_{ox} kan niet worden verklaard uit een afname van P-$CaCl_2$ of re-adsorptie van ortho-P. De stijging van Fe_{ox} zou kunnen zijn veroorzaakt door omvorming van de ruim aanwezige kristallijne Fe-oxiden.

Op basis van de resultaten van het desorptie-experiment moest de hypothese voor het adsorptie-experiment worden aangepast. Uit de resultaten van het adsorptie-experiment blijkt dat de aangepaste hypothese over het adsorptiegedrag van grond na voorafgaande inundatie niet hoeft te worden verworpen. Indien grondmonsters gedurende een bepaalde periode aan anaërobe omstandigheden hebben bloot gestaan veranderen hun adsorptiekarakteristieken. Naarmate een voorafgaande inundatie-periode langer heeft geduurd nemen het adsorptiemaximum en de bindingsterkte toe bij resorptie. 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.

Kleigrond

Voor de kleigrond werd de hypothese aangepast en gebaseerd op de resultaten van de zandgrond. Verondersteld werd daarom 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 voorafgaat 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
Bij de veengrond werden slechts een aërobe en een anaërobe (zonder sulfaat) behandeling (An-S) toegepast. Voor de veengrond werd dezelfde hypothese gesteld als voor de kleigrond. 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. Tijdens inundatie worden amorfe Fe-oxiden gevormd door omvorming van kristallijne oxiden, waardoor de fosfaatadsorptiecaciteit toeneemt. De hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat (P_{ox}) neemt tijdens inundatie toe en makkelijk desorbeerbaar P-$CaCl_2$ neemt af. De toename van oxalaatextraheerbaar P (P_{ox}) is mogelijk toe te schrijven aan een betere ontsluiting van andere vormen van anorganisch P door de overgang van kristallijne naar amorfe Fe-oxiden.

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.

Overeenkomsten en verschillen
In alle grondsoorten lijkt een opvallende overeenkomst in processen op te treden. Na inundatie treedt een snelle afname op in makkelijk desorbeerbaar P-$CaCl_2$, gevolgd door een (tijdelijke) stijging 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 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 komt er een diffusie flux op gang, waardoor ortho-P en P-$CaCl_2$ dieper de amorfe Fe-oxiden binnen dringen. De ortho-P concentratie daalt weer in deze fase. Tevens vindt in deze fase een toename plaats van de oxalaat-extraheerbaar P, wat mogelijk ook een gevolg is van het vrijkomen van andere vormen van anorganisch P (P-an) die in de kristallijne Fe-oxiden opgesloten hebben gezeten. De bindingssterkte van het adsorptie-evenwicht voor zand-, klei- en veengronden onder aërobe omstandigheden heeft een vergelijkbare waarde die niet afhankelijk is van het gehalte aan amorfe ijzeroxiden. Deze waarde van de bindingssterkte (K) bedraagt 15 $l.mmol^{-1}$ (+/- 10).

De belangrijkste verschillen tussen de grondsoorten hebben betrekking op het verschil in waarden van adsorptieparameters bij inundatie. De bindingsterkte neemt bij inundatie af naarmate de grond rijker is aan organische stof. De bindingsterkte neemt bij oplopende inundatieduur in de zandgrond sterker toe dan in de kleigrond; bij veengrond neemt deze nauwelijks toe. Opvallend is dat de hoogste adsorptie-

maxima voorkomen bij de veengrond, terwijl daar de kleinste bindingsterkten werden berekend. Omgekeerd komen de laagste adsorptiemaxima voor bij de zandgrond, waar juist de grootste bindingssterkten werden berekend. Het blijkt dat de hoogte van het adsorptiemaximum goed kan worden verklaard uit het Fe_{ox} gehalte van de grond. Het verschil tussen adsorptiemaxima van de verschillende grondsoorten is dus terug te voeren op het verschil in Fe-gehalte. De adsorptiemaxima nemen in tegenstelling tot de bindingsterkten niet wezenlijk toe na oplopende inundatieduur. Het gedrag van de bindingsterkte en het adsorptiemaximum kan worden begrepen uit de (veranderingen in) de verhouding tussen amorfe en kristallijne Fe-oxiden bij oplopende inundatieduur. Omdat tijdens het experiment de gronden na vernatting steeds werden gedroogd voor analysedoeleinden zijn de resultaten beïnvloed door wisselvochtige omstandigheden. Dit zou kunnen betekenen dat wisselvochtigheid, zoals in veengronden in de praktijk voorkomt, leidt tot toename van amorfe ijzeroxiden ten koste van kristallijne oxiden. Wisselvochtigheid zou dus leiden tot vergroting van de fosfaatadsorptiecapaciteit en uiteindelijk tot een afname van de chemische beschikbaarheid van P in gronden.

Win-win

Indien onze conclusies juist zijn lijkt er perspectief op een win-win situatie te ontstaan voor natuur- en waterbeheerders. De vraag daarbij is of via waterbeheer gestuurd kan worden in de richting van lagere beschikbaarheden van fosfaat in de bodem. Ons onderzoek geeft aanwijzingen dat langdurige inundatie onder stagnerende omstandigheden, gevolgd door een droge periode leidt tot fosfaatvastlegging. Een waterbeheer dat aanstuurt op eb-vloed regimes waardoor wisselvochtige omstandigheden ontstaan zou gunstig kunnen uitwerken voor natuurontwikkelingsdoelen die gebaat zijn bij lage fosfaatniveaus met duurzaam behoud van de overige kwaliteiten van grond. Voortgezet onderzoek in de praktijk is echter nodig om de nieuwe inzichten te toetsen aan empirisch onderzoek op praktijkschaal.

1 Inleiding

Achtergrond

In de komende jaren zal binnen de contouren van de Ecologische Hoofdstructuur op grote schaal natuurontwikkeling op voormalige landbouwgronden plaatsvinden. De abiotische randvoorwaarden zijn doorslaggevend voor de kansrijkdom van gealloceerde natuurdoeltypen. De historisch gegroeide fosfaatvoorraad van landbouwgronden wordt veelal als een belemmering gezien voor de realisatie van gewenste voedselarme natuurdoeltypen. Een complicerende factor bij natuurontwikkeling in relatie tot fosfaatvoorraden treedt op bij vernatting. Door reductie van ijzeroxiden kan dan fosfaat worden gemobiliseerd. Dit zou vooral het geval zijn bij interactie tussen ijzeroxiden in de bodem en sulfaat afkomstig uit (oppervlakte)water of atmosfeer, waardoor ernstige eutrofiering kan ontstaan.

Aanleiding en probleem

De afgelopen jaren is veel empirische kennis verzameld over effecten van inrichting (wel/niet afgraven) en beheer (beweiden, maaien) op natuurontwikkeling in relatie tot de fosfaattoestand en de uitputting van de fosfaatvoorraad in voormalige landbouwgronden (Sival et al. 2004; Kemmers et al. 2005). In het kader van OBN is veel kennis verzameld over effecten van vernatting op de fosfaathuishouding in relatie tot ijzer en zwavel in bestaande natuurterreinen (Kemmers et al. 2002, Kemmers en Sival, subm., Lamers, 2001). Om empirische kennis te kunnen benutten voor de evaluatie van scenario's voor voorgenomen inrichting- of beheersmaatregelen worden vaak modellen ingezet. Deze modellen zijn gebaseerd op simulatie van (bio)geochemische processen. Recent is een eerste aanzet gegeven om fosfaat te integreren in het model SMART-SUMO, waarmee de vegetatieontwikkeling kan worden geëvalueerd op gronden waar omvorming landbouw-natuur heeft plaatsgevonden (Wamelink et al. 2003). Voor de simulatie van de fosfaatbeschikbaarheid in de bodem is echter kennis nodig van het adsorptie- en desorptie gedrag van fosfaat onder uiteenlopende omstandigheden van grondsoort, vochtcondities en bodemchemische eigenschappen. Deze kennis is echter nog ontoereikend om het fosfaatgedrag in simulatiemodellen te kunnen integreren.

Doel

Over het desorptiegedrag van fosfaat onder natte omstandigheden is de laatste jaren veel kennis verzameld (Lamers et al. 1998, Lucassen et al. 2000). Met name de reductie van ijzeroxiden zou leiden tot desorptie en het beschikbaar komen van fosfaat. Door reductie gaan ijzeroxiden, met name in aanwezigheid van sulfaten, in oplossing waardoor de fosfaatadsorptiecapaciteit afneemt. Onder ijzerrijke omstandigheden of bij afwezigheid van sulfaten wordt desorptie echter sterk geremd of blijft desorptie achterwege (Kemmers et al. subm.). Het desorptiegedrag van fosfaat lijkt daardoor niet eenduidig te zijn. Veel minder kennis is beschikbaar over re-adsorptie van fosfaat wanneer de bodem weer droger wordt en oxiderende omstandigheden gaan overheersen. In zijn algemeenheid wordt verondersteld dat in kalkloze droge zandgronden ijzer- en aluminiumoxiden een belangrijke rol spelen bij fosfaat-

adsorptie (Van der Zee & van Riemsdijk 1986). Ook uit andere literatuurbronnen blijkt dat het fosfaatgedrag ogenschijnlijk niet eenduidig is. Zo melden Roden & Edmonds (1997), dat bodems waarin $Fe(OH)_3$ in aanwezigheid van sulfaat is omgezet in FeS_2 nog nauwelijks P-adsorptiecapaciteit bezitten, terwijl gereduceerde bodems zonder zwavelcomponenten juist een grote P-adsorptiecapaciteit bezitten, wat suggereert dat ook $Fe(OH)_2$ in staat is tot P-adsorptie. Patrick & Khalid (1974) concludeerden dat de P-adsorptiecapaciteit van $Fe(OH)_2$ veel groter is dan van $Fe(OH)_3$, maar dat de oplosbaarheid van Fe(III)P verbindingen kleiner is dan van Fe(III)P verbindingen. Dit lijkt in strijd met het empirische vermoeden in het natuurbeheer dat vernatting doorgaands leidt tot fosfaatmobilisatie.

Doel van het project was om via experimenteel laboratoriumonderzoek onder uiteenlopende bodemkundige, bodemchemische en hydrochemische omstandigheden adsorptie- en desorptiekarakteristieken van fosfaat af te leiden die als procesparameters kunnen worden ingebouwd in een simulatiemodel. Een belangrijke nevendoelstelling was zicht te krijgen op de vraag in hoeverre vermoede tegenstrijdigheden in het fosfaatgedrag realistisch zijn of op schijn berusten.

Leeswijzer

Na deze inleiding volgt een hoofdstuk over materiaal en methoden. Daarin worden de concepten besproken waar wij bij onze adsorptie en desorptie experimenten vanuit gegaan zijn. Vervolgens worden de verschillende grondsoorten besproken die voor de experimenten zijn gebruikt en de experimentele opzet en uitvoering. In hoofdstuk 3 worden de resultaten besproken, uitgesplitst per grondsoort. Daarbij worden steeds eerst de resultaten van het desorptie en daarna die van het adsorptie experiment besproken gevolgd door een discussie en conclusies. In hoofdstuk 4 wordt het desorptie- en adsorptiegedrag van de verschillende gronden vergeleken. Tenslotte wordt in hoofdstuk 5 ingegaan op de beleidsrelevantie van de resultaten.

2 Materiaal en methoden

2.1 Concept

2.1.1 Inleiding

Algemeen wordt verondersteld dat fosfaat aan ijzer- en aluminiumoxiden wordt geadsorbeerd, waardoor de fosfaatconcentratie in het bodemvocht relatief laag blijft (Van der Zee & van Riemsdijk 1986). Onder anaërobe omstandigheden kunnen ijzeroxiden reduceren en oplossen, waardoor adsorptiecapaciteit verloren gaat en fosfaat in oplossing komt. Onder aërobe omstandigheden zal de adsorptiecapaciteit weer toenemen omdat ijzeroxiden weer worden teruggevormd (Young & Ross 2001). Indien echter tevens 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' gemobiliseerd blijft (Golterman 1995, Lamers et al. 1998).

2.1.2 Adsorptie en desorptie van fosfaat

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

$$S + P \leftrightarrow SP: \ K \qquad (1)$$

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:

$$[SP]/[St-SP] \cdot [P] = K$$

$$[SP]/[St]. = K. [P]/(1+K. [P]) \qquad (2)$$

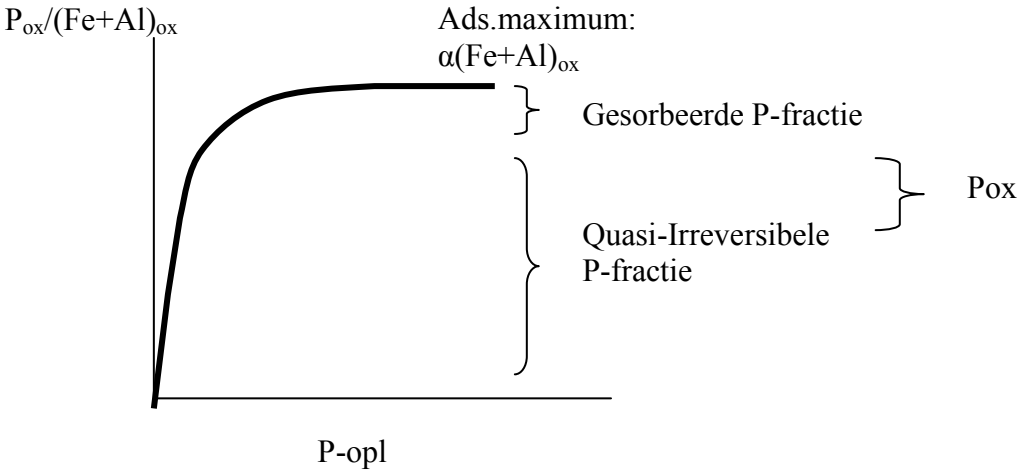
Vergelijking (2) is een Langmuir-isotherm, die het evenwicht beschrijft tussen de fractie geadsorbeerd (linker term) en opgelost fosfaat (rechter term). De linkerterm van de vergelijking kan worden herschreven als $P_{ox}/(Al+Fe)_{ox}$ en wordt ook wel de fosfaatverzadigingsindex (PSI) genoemd (Koopmans, 2004). Het suffix *ox* heeft

betrekking op de extractie van fosfaat, aluminium- en ijzeroxiden met ammoniumoxalaat (Schwertmann 1964). Deze extractiemethode ontsluit de reactieve, ook wel amorfe genoemd, 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 (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 de isotherm geeft informatie over de bindingssterkte (K) van het evenwicht tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat.



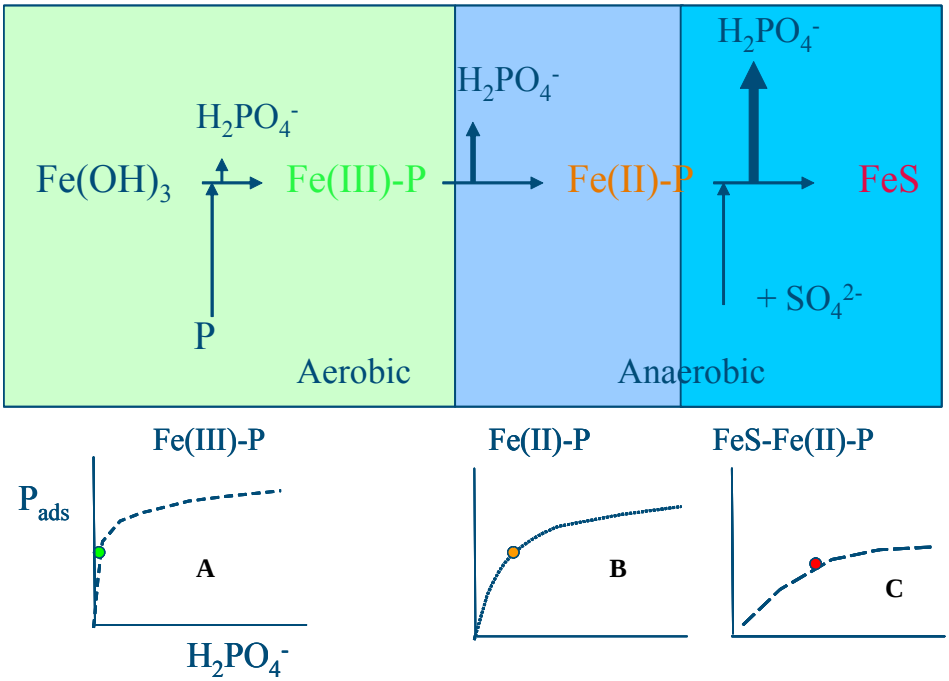
Figuur 1. Langmuir-isotherm voor de beschrijving van het adsorptiegedrag van fosfaat in aanwezigheid van ijzer- en aluminiumoxiden.

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.

2.1.3 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.

2.2 Materiaal

Voor het laboratoriumexperiment werden 3 grondsoorten gebruikt afkomstig uit verschillende terreinen waar natuurontwikkeling gaande is of op korte termijn van start gaat. De grond werd verzameld in de volgende gebieden:

1. Mepper hooilanden in het stroomgebied van de Geeserstroom (*x: 241718, y: 531502*). Hier wordt een grootschalig gebied (600 ha.) ingericht voor natuurontwikkeling op voormalige landbouwgronden. Gronden worden vernat en deels afgegraven en als hooiland, weidegrond of moeras beheerd. In dit gebied werd de bovengrond (0-10 cm-mv) verzameld van een bodem die als beekeerdgrond getypeerd kan worden.
2. Veenkampen nabij Wageningen (*x: 171150, y:443550*). Dit is een gebied van ca. 11 ha, dat tot 1978 als weidegrond is gebruikt en daarna als experimenteel natuurontwikkelingsgebied is ingericht door vernatting. Het beheer bestaat uit verschillende hooilandregimes. In dit gebied werd venige kleigrond van een bodem verzameld (0-10 cm-mv) die als kalkloze poldervaaggrond kan worden getypeerd. Het betreffende perceel is 's winters geïnundeerd en 's zomers wordt een grondwaterstand van 30 cm-mv aangehouden (perceel E).
3. Benedenloop van het Hunzedal ten zuiden van het Zuidlaardermeer nabij het waterwingebied van de Groeve *(x:244678, y: 569238)*. Het betreft voormalige weideegronden die na vernatting met Hunzewater als moeras zullen worden ingericht. In dit gebied is venig materiaal verzameld van een bodem die als madeveengrond kan worden getypeerd.

In alle gevallen werden binnen een vlak van 25x25m deelmonsters (ca. 10) tot een mengmonster van ca. 15 kg samengevoegd. De deelmonsters waren afkomstig van 0-10 cm beneden maaiveld.

In het laboratorium werd de grond gedroogd bij 40^0C en na drogen gezeefd over een 2 mm zeef. Een kleiige grond werd evt. voor het zeven gebroken. De grond werd vervolgens zeer goed gehomogeniseerd, waarna een submonster werd genomen (uitgangsmateriaal t=0) voor bodemchemische analyse: pH in KCl extract, P bepaling in $CaCl_2$ extract, Al, Fe en P bepaling in ammoniumoxalaat/oxaalzuur extract, Fe in dithioniet-citraat-bicarbonaat extract (Fe-DCB; Chen & He, 1988) en organische stof d.m.v. gloeiverlies.
P totaal werd geanalyseerd na destructie metH_2SO_4/H_2O_2/Se. Tabel 1 geeft een indicatie van de samenstelling van de verschillende gronden. Met de ammoniumoxalaat extractie worden amorfe ijzeroxiden bepaald en met de dithioniet extractie de kristallijne ijzeroxiden (Zhang et al. 2003).

De kleigrond is rijk aan amorfe Al- en Fe-oxiden en de fosfaatverzadigingsindex (PSI: $P_{ox}/(Al+Fe)_{ox}$ is laag en bedraagt ruim 5%. Ongeveer 45% van het totaal P-gehalte (Pt) is met oxalaat extraheerbaar. Ruim 80% van de ijzeroxiden komt in amorfe vorm voor (Fe_{ox}/Fe_{DCB}>4). De zandgrond heeft lagere gehalten Al- en Fe-oxiden, maar een hogere PSI van ongeveer 14%. Meer dan 85% van het Pt komt voor in oxalaat extraheerbare vorm. Slechts ongeveer 60% van de ijzeroxiden komt

voor in amorfe vorm (Fe_{ox}/Fe_{DCB}<2). De veengrond heeft het hoogste gehalte aan Fe- en Al-oxiden en de laagste fosfaatverzadigingsindex (<2%).

Tabel 1. Bodemchemische eigenschappen (gebaseerd op duplo bepalingen) van de gronden waarmee adsorptie- en desorptie experimenten zijn uitgevoerd.

Herkomst-gebied	grond-soort	P-$CaCl_2$	Al-ox	Fe-ox	Fe-DCB	P-ox	Pt
		(mg/kg)					
Veenkampen	Klei-1	0.4	4218	8879	1990	535	1177
	klei-2	0.2	4194	9072	2093	541	1144
Geeserstroom	zand-1	0.8	578	5467	3638	524	588
	zand-2	0.8	575	5629	2769	544	629
Hunzedal	veen-1	0.76	526	11151	1434	132	?
	veen-2	0.71	504	10351	1782	122	?

Herkomst-gebied	grond-soort	Pox/Fe-ox	PSI	Fe_{ox}/Fe_{DCB}	Pox/Pt	Org. Stof	pH-KCl
		mol/mol		mg/mg		%	
Veenkampen	Klei-1	0.109	0.055	4.46	0.45	26.1	4.50
	klei-2	0.108	0.055	4.33	0.47	28.5	4.57
Geeserstroom	zand-1	0.173	0.142	1.50	0.89	5.33	5.04
	zand-2	0.174	0.144	2.03	0.86	5.33	5.06
Hunzedal	veen-1	0.021	0.019	7.77	?	80.2	5.03
	veen-2	0.021	0.019	5.81	?	78.4	5.03

2.3 Methoden

De experimentele opzet is gebaseerd op een proef van Zhang, Lin & Werner (2003). Zij onderzochten het ad- en desorptiegedrag van fosfaat in 'paddy soils' om het effect van inundatie op fosfaatbeschikbaarheid voor de rijstteelt.

Desorptie

Om fosfaatdesorptie te bepalen werd in duplo een incubatiereeks ingezet voor de volgende tijdstippen: t=12 uur, 1, 2, 4, 8, 16 en 32 dagen.
De incubatiereeks bestond uit 3 behandelingen:

- Anaëroob met een oplossing bestaande uit 2,5 mmol KCl/l.
- Anaëroob met een oplossing bestaande uit 2 mmol K_2SO_4/l (348.5 mg K_2SO_4/l).
- Aëroob met een oplossing bestaande uit 2,5 mmol KCl/l.

Per grond werden aldus 42 eenheden ingezet (duplo, 3 behandelingen en 7 tijdstippen) voor incubatie in infuusflessen. Na inwegen van 100 gram droge grond werden aan de infuusflessen de volgende oplossingen toegevoegd:

- Aan 14 flessen werd 300 ml 2,5 mmol KCl/l. toegevoegd, waarna deze gedurende 15 min. grondig werden geflushed met N_2 gas en vervolgens luchtdicht afgesloten met een septum en een dop (An-S).
- Aan 14 flessen werd 300 ml K_2SO_4 oplossing (2 mmol/l) toegevoegd, waarna deze gedurende 15 min. grondig werden geflushed met N_2 gas en vervolgens luchtdicht afgesloten met een septum en een dop (An+S).
- Aan 14 flessen werd 300 ml 2,5 mmol KCl/l toegevoegd (Aër). Deze flessen werden gewogen en open weggezet, dagelijks omgezwenkt en regelmatig d.m.v.

weging gecorrigeerd voor de verdampte hoeveelheid vloeistof om te kunnen corrigeren voor evt. verdamping.

Alle flessen werden in het donker weggezet bij een constante temperatuur van 20°C.

Ter bepaling van de desorptie werd per incubatietijdstip en behandeling de inhoud van de duplo flessen (i.e. zes flessen per tijdstip per grond) overgebracht in centrifugebuizen en afgecentrifugeerd (aeroob). In het supernatant werd vervolgens het ortho-P gehalte gemeten op de SFA. De grond, het pallet, werd verzameld en gehomogeniseerd. Van deze grond werd een klein submonster genomen en gedroogd bij 105°C voor een vochtbepaling, zodat later terug gerekend kon worden hoeveel vocht met welke P concentratie was achtergebleven. De rest van het monster werd gedroogd bij 40°C. Na het drogen werd het monster gezeefd en gehomogeniseerd. Uit het gehomogeniseerde materiaal werd een submonster genomen waarin Al, Fe en P in ammoniumoxalaat/oxaalzuur extract werd bepaald en P in een $CaCl_2$ extract. In de monsters afkomstig van de Veenkampen en het Hunzedal werd ook het gehalte kristallijne Fe-oxiden (Fe_{DCB}) bepaald met een sequentiële extractie methode van resp. dithioniet, citroenzuur en bicarbonaat (Chen & He, 1988). De rest van het grondmonster werd gebruikt voor een P adsorptie proef.

Adsorptie

Het restant van het na incubatie gedroogde monster werd gewogen en verdeeld in 10 gelijke porties van exact 4 gram droge grond. Elk van de 10 monsters werd met 80 ml 0,01 M $CaCl_2$ oplossing met een oplopende initiële P concentratie aangevuld, waarna met de schudverhouding van 1:20 gedurende 24 uur in het donker werd geschud. Dit gaf per tijdstip voor 3 behandelingen (in duplo) per grond 60 monsters. Vervolgens werden de monsters gecentrifugeerd en in het supernatant werd ortho-P gemeten op de SFA (eindconcentratie). De initiële P-concentratie werd berekend uit de som van het toegevoegde P en het in het monster achtergebleven P. De na 24 uur geadsorbeerde hoeveelheid P werd berekend uit het verschil tussen initiële en eindconcentratie P. Het geadsorbeerde P (mg/g grond) werd uitgezet tegen de eindconcentratie P, waardoor een adsorptie-isotherm werd verkregen.

P reeks

De initiële P-concentraties werden gemaakt door aan een oplossing van 0,01 M $CaCl_2$ (1,47 g CaCl2 .2H_2O/l) resp. 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2, 6.4, 12.8. en 25 mg P/l toe te voegen als KH_2PO_4 (MW 136,09). Daartoe werden drie stockoplossingen gemaakt:

- Stock oplossing 1: 100 mg P/l. 100/31=3,2258 mmol P. Oplossen per liter 3.2258 x 136.09 is 439 mg KH_2PO_4 of 0,439 g/l.
- Stock oplossing 2: 1000 mg P/l. 1000/31=32.258 mmol P. Oplossen per liter 32.258 x 136.09 is 4390 mg KH_2PO_4 of 4.390 g/l.
- Stock oplossing 3: 4000 mg P/l. 4000/31= 129.03 mmol P. Oplossen per liter 129.03 x 136.09 is 17559 mg KH_2PO_4 of 17.559 g/l.

Vervolgens werden met de stockoplossingen de P-reeksen samengesteld:
De concentraties werden voor toevoeging gecontroleerd d.m.v. fosfaatmeting op SFA.

Statistiek
Verschillen werden op significantie getest met een student-T-toets.

3 Resultaten

3.1 Zandgrond

3.1.1 Desorptie

Hypothese

Verwacht werd dat onder anaërobe omstandigheden door reductie van ijzeroxiden de fosfaatadsorptiecapaciteit reversibel afneemt en fosfaat desorbeert. Bij hernieuwde aërobie keert de oorspronkelijke toestand weer terug. Anaërobie in aanwezigheid van sulfaat leidt tot pyrietvorming en irreversibel verlies van P-adsorptiecapaciteit en blijvende P-mobilisatie.

Resultaten

Uit Tabel 2 blijkt dat er vrijwel geen significante verschillen optreden (Tprob<0,05) tussen de verschillende behandelingen op de verschillende tijdstippen. Wel blijkt dat er voor ortho-P een tendens is dat in de anaërobe behandeling met sulfaat hogere concentraties aanwezig zijn dan in beide andere behandelingen(zie ook Figuur 3b). Aan de verschillen voor Fe_{ox} en P_{ox} op t=32 werd verder weinig waarde gehecht. Met uitzondering van de ortho-P waarnemingen zijn daarom de overige waarnemingen per tijdstip voor alle behandelingen gemiddeld en werd vervolgens nagegaan of er significante verschillen tussen tijdstippen aanwezig waren.

Tabel 2. Significantie van verschillen (T_{prob}<0,05) tussen behandelingen voor parameters die bij het desorptieproces zijn betrokken. S: anaeroob met sulfaat; no S: anaeroob zonder sulfaat.

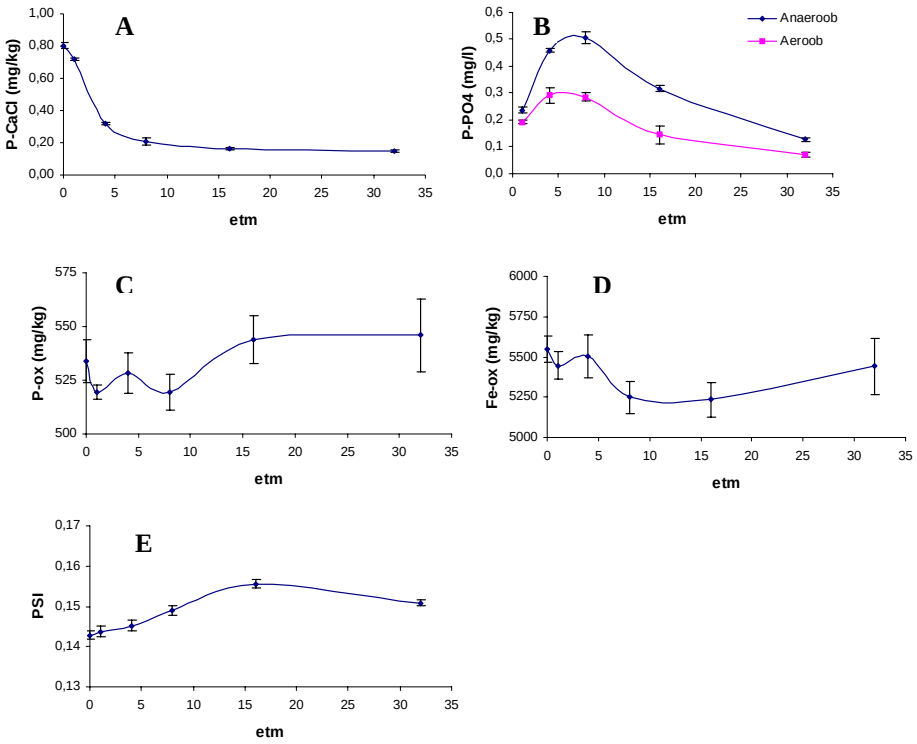
Para-meter	Behandeling	t=8	t=16	t=32
		T-prob		
Pox	S vs. Aer	0.350	0.769	0.665
Pox	no S vs. Aer	0.261	0.368	0.013
Pox	S vs no S	0.547	0.712	0.452
Fe-ox	S vs. Aer	0.714	0.993	0.532
Fe-ox	no S vs. Aer	0.598	0.634	0.013
Fe-ox	S vs no S	0.913	0.732	0.311
ortho-P	no S vs. Aer	0.140	0.344	0.856
ortho-P	S vs. Aer	0.091	0.065	0.143
ortho-P	S vs no S	0.047	0.151	0.070
P-CaCl	S vs. Aer	0.092	0.087	0.616
	no S vs. Aer	0.180	0.156	0.068
	S vs no S	0.780	0.571	0.576
P/Fe	S vs. Aer		0.130	

Uit Tabel 3 blijkt dat er zeer significante verschillen voorkomen tussen de tijdstippen met P-$CaCl_2$ en ortho-P metingen. De Fe_{ox} en P_{ox} metingen verschillen nauwelijks tussen de verschillende tijdstippen, maar het quotiënt van deze parameters, de fosfaatverzadigingsindex (PSI) toont wel significante verschillen.

In Figuur 3 is het verloop van de verschillende parameters met oplopende inundatie-periode weergegeven.

Tabel 3. Significantie van verschillen (T_{prob}<0,05) tussen parameterwaarden na verschillende inundatieduur ongeacht de behandeling.

Tijdstippen	P-CaCl	Fe-ox	P-ox	PSI	P-PO4
			Tprob		
t0-1	0,006	0,790	0,717	0,233	
t0-8	0,000	0,164	0,390	0,028	
t0-16	0,000	0,166	0,653	0,001	
t0-32	0,000	0,753	0,712	0,002	
t1-4	0,000	0,745	0,345	0,581	0,001
t1-8	0,000	0,169	0,973	0,040	0,004
t1-16	0,000	0,205	0,079	0,002	0,400
t1-32	0,000	0,971	0,151	0,002	0,005
t4-8	0,005	0,206	0,533	0,003	0,278
t4-32	0,000	0,799	0,385	0,015	0,001
t8-16	0,025	0,923	0,105	0,002	0,001
t8-32	0,063	0,436	0,226	0,138	0,000
t16-32	0,373	0,332	0,914	0,028	0,003



Figuur 3. Verloop van de verschillende parameters die bij het desorptieproces zijn betrokken met toenemende inundatieperiode van de zandgrond.

Bij geen van de behandelingen vinden wij een significante verandering in Fe_{ox} na inundatie (Figuur 3D) i.t.t. Zhang et al. (2003) die een stijging vonden, maar eerder een daling gevolgd door een stijging. Geen van de veranderingen zijn echter significant als de behandelingen bij elkaar worden genomen. Tussen t=1 en 16 vinden wij evenals Zhang et al. (2003) een significante stijging van P_{ox}. In tegenstelling tot Zhang et al. (20043) die een daling van P_{ox}/Fe_{ox} vonden, vinden wij een significante stijging van P_{ox}/Fe_{ox} en de PSI, die na ca. 16 dagen stabiliseert of tot dalen neigt. Wij vinden een significante daling van makkelijk beschikbaar P-$CaCl_2$ die na 16 etmalen stabiliseert op een laag niveau.

Wij vinden tussen t=0,5 en 8 etmalen in zowel de aërobe als de anaërobe behandeling in het bodemvocht een significante stijging van ortho-P. De daling tussen t=8 en t=32 is voor beide behandelingen significant.

Discussie

Opgemerkt moet worden dat de P-$CaCl_2$ en P_{ox} bepaling aerobe procedures zijn. Tijdens deze procedure kunnen de gereduceerde componenten (o.a. Fe-componenten) weer oxideren. De ortho-P analyse is een strikt anaerobe procedure.

De aanvankelijke daling van makkelijk beschikbaar P-$CaCl_2$ tussen t=1 en 16 (Figuur 3A) gaat gepaard met een stijging van P_{ox}. Over die periode vindt een stijging van ortho-P plaats gevolgd door een daling. Een verklaring hiervoor kan zijn dat 'makkelijk beschikbaar' P-$CaCl_2$ desorbeert en in oplossing komt. Hiervoor pleit de toename van ortho-P in het bodemvocht over dezelfde periode. Ook kan het zijn dat P adsorbtie aan de amorfe Fe-oxiden toeneemt en overgaat in de oxalaat-extraheerbare fractie. Ook dat is aannemelijk gegeven de stijging van P_{ox} tussen t=1 en 16. In tweede instantie stabiliseert P-$CaCl_2$, maar daalt de ortho-P concentratie in het bodemvocht verder (t=8 tot 32), mogelijk door resorptie aan nieuw gevormde Fe-oxiden in de periode t=8-32 (zie Figuur 3D). Deze waarnemingen wijzen op twee synchrone processen waarbij zowel i) enige desorptie plaatsvindt door reductief oplossen van ijzeroxiden wat zich uit in een stijging van ortho-P (Figuur 3B), als ii) een omvorming van kristallijne Fe-oxiden in amorfe oxiden, waardoor Fe_{ox} weer toeneemt en het ortho-P wordt geresorbeerd aan het nieuw gevormde amorfe Fe-oxide. In dit beeld past de aanvankelijke daling en latere stijging (hoewel niet significant) van de Fe-oxiden (Figuur 3D). De omvorming van kristallijne naar amorfe Fe-oxiden zou een voorwaarde zijn voor de reductie van Fe(III)oxiden (Wahid & Kamalan (1993). In het experiment met de zandgrond werd echter alleen een analyse voor bepaling van kristallijn Fe-oxide uitgevoerd aan het begin van het experiment.

Het verloop van ortho-P en PSI van t=0,5 tot 32 laat voor de anaërobe behandelingen aanvankelijk een stijging van ortho-P en PSI zien, gevolgd door een daling van de ortho-P en een stabilisatie van de PSI. Dit bevestigt de veronderstelling van P-desorptie gevolgd door resorptie aan nieuw gevormde amorfe Fe-oxiden. Na afloop van het experiment bleek dat het gehalte kristallijne Fe-oxiden nog aanzienlijk was (zie Tabel 1). Het is onbekend of daadwerkelijk omvorming van kristallijne naar

amorfe oxiden heeft plaatsgevonden tijdens het experiment (Wahid & Kamalan, 1993).

De significante stijging van P_{ox} tussen t=1 en 16 kan niet worden verklaard uit resorptie van P uit het bodemvocht, omdat de stijging in P_{ox} vele malen groter is dan de daling in ortho-P of P-$CaCl_2$. Dit impliceert dat P_{ox} afkomstig moet zijn van een andere bron van anorganisch P. Mogelijk is de fractie anorganisch P die via oxalaatextractie kan worden ontsloten toegenomen onder invloed van de reducerende omstandigheden.

In de sulfaatbehandeling daalt vanaf t=8 de concentratie S van ca. 60 naar 20 mg $S.l^{-1}$, wat bij benadering neerkomt op een verlies van 1,3 mmol S. Een verklaring hiervoor is sulfaatreductie door anaërobe omstandigheden, waarbij H_2S, FeS of FeS_2 gevormd kan worden. Er werd een 'smerige lucht' geroken bij de behandeling wat op H_2S vorming kan wijzen. Er zou maximaal 0,65 tot 1,3 mmol Fe kunnen zijn gebonden indien pyriet of ijzermonosulfide zou zijn gevormd. Dit zou gepaard kunnen zijn gegaan met een verlies aan P-adsorptiecapaciteit van maximaal 1,3 mmol Fe_{ox}. Dit is slechts ca. 1% van het oorspronkelijke Fe_{ox} gehalte (ca. 5500 mg/kg) en lijkt verwaarloosbaar en in ieder geval binnen de meetfout te liggen.

3.1.2 Adsorptie

Hypothese

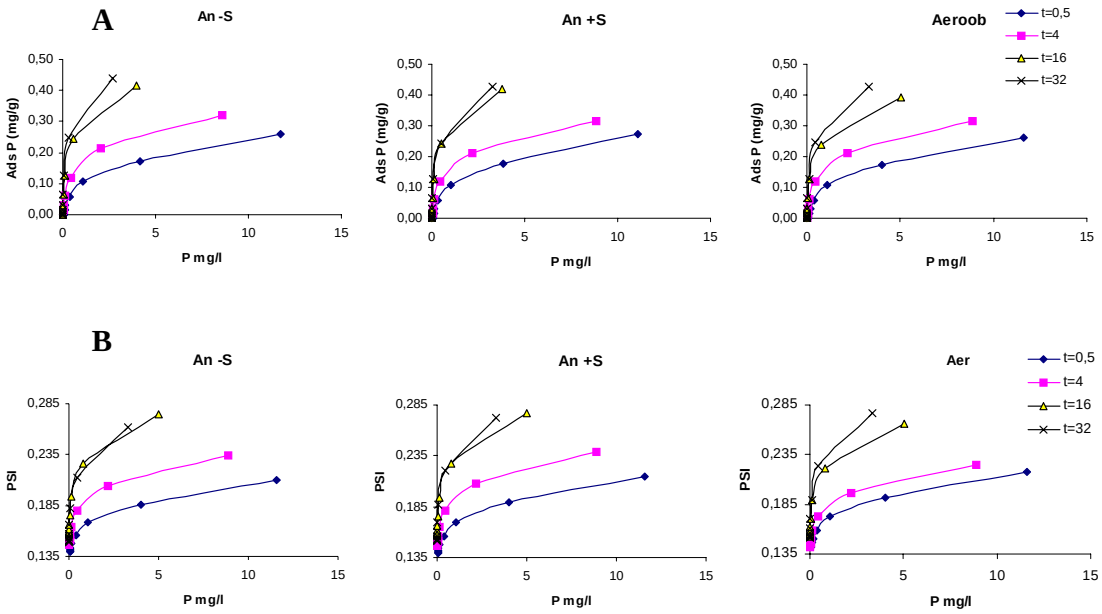
Op basis van het desorptie experiment kunnen we verwachten dat:

- Naarmate de incubatieperiode langer geduurd heeft, er steeds meer amorfe Fe-oxiden gevormd zijn, waardoor de adsorptiecapaciteit is toegenomen. Deze nieuwvorming zou mogelijk te verklaren zijn uit een overgang van kristallijne naar amorfe Fe-oxiden onder invloed van reducerende omstandigheden.

Adsorptie-isothermen

Een adsorptie-isotherm geeft de relatie aan tussen de hoeveelheid geadsorbeerd P resp. de fosfaatverzadigingsindex en de evenwichtsconcentratie van fosfaat in de bodemvochtoplossing. Onderzocht werd of de incubatieperiode van de monsters effect heeft gehad op het adsorptiegedrag c.q. de adsorptie-isotherm. Daarnaast werd onderzocht of de verschillende behandelingen bij een vergelijkbare incubatieperiode tot een verschillende adsorptiegedrag hebben geleid.

In Figuur 4 zijn de resultaten van het adsorptie-experiment weergegeven. De grafieken geven per behandeling en voorafgaande inundatieperiode van een grondmonster de gemeten adsorptie-isotherm weer.



Figuur 4. Adsorptie-isothermen met de relatie tussen de evenwichtsconcentraties van ortho-P in de bodemoplossing en de daarbij geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat (A) resp. (B) de fosfaatverzadigingsindex (PSI) voor zandgrond.

- Bij alle behandelingen wordt na 32 etmalen inundatie in een grondmonster significant meer P geadsorbeerd, is dus de ortho-P conc in de evenwichtsoplossing significant lager en de maximale PSI significant hoger dan na 0,5 etmalen inundatie. Naarmate inundatie langer heeft geduurd komt de PSI op een steeds hoger niveau te liggen
- Er zijn geen of slechts geringe verschillen in adsorptiegedrag tussen de verschillende behandelingen.
- De hoeveelheid geadsorbeerd P neemt niet-lineair toe naarmate de concentratie van P in het bodemvocht toeneemt.

Adsorptieparameters

Om adsorptieparameters te bepalen zijn Langmuir isothermen berekend met de resultaten van het adsorptie experiment. Met Genstat (Payne, R.W. & A.E. Ainsley, 2000.) werd daartoe via een niet-lineaire fitcurve procedure onderzocht of de relatie tussen geadsorbeerd P (Ads-P) en opgelost P (ortho-P) voldoet aan een Langmuir-isotherm (zie 2.1.2 vgl. 2):

$$\text{Ads-P} = (\text{Ads}_{max} * K*\text{ortho-P})/(1+K*\text{ortho-P})$$

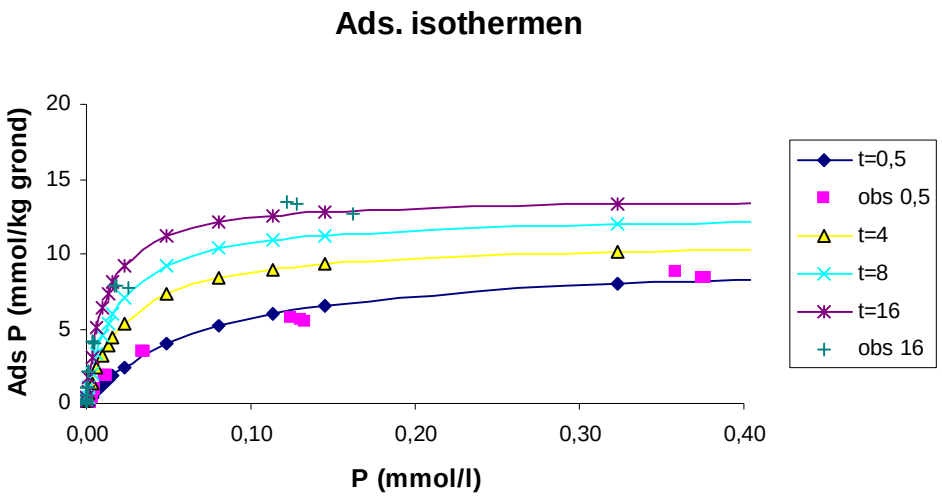
Bij deze fitcurve procedure worden de adsorptieparameters berekend, te weten de bindingsterkte K en het adsorptiemaximum Ads_{max}.

Omdat er weinig verschil tussen de behandelingen werd gevonden, werden alle behandelingen met een gelijke inundatieduur bij elkaar gevoegd en werden per inundatieduur de adsorptieparameters (Tabel 4) bepaald. De waarnemingen blijken

uitstekend te fitten bij de theoretische Langmuir-isotherm. Er is een zeer hoge verklaarde variantie. De op basis van de afgeleide adsorptieparameters vastgestelde Langmuir-isothermen zijn weergegeven in Figuur 5 Voor t=16 zijn tevens de meetgegevens opgenomen in de figuur.

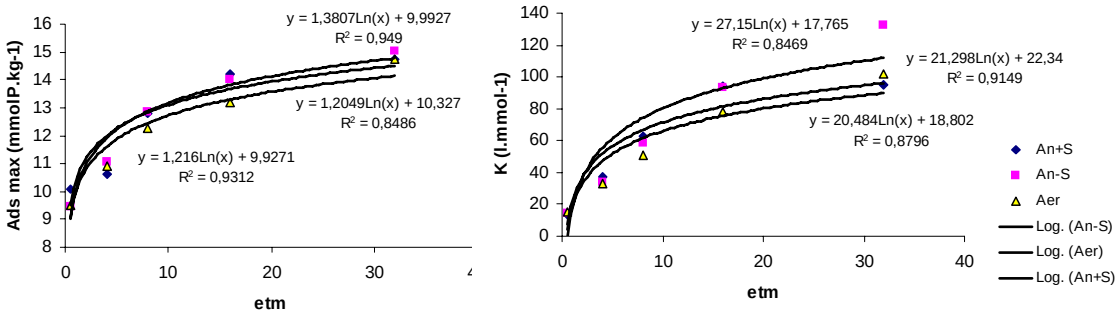
Tabel 4. De bindingssterkte (K) en adsorptiemaximum die tijdens adsorptie optreden bij een zandgrond die aan oplopende inundatieduur heeft bloot gestaan, gebaseerd op een fitcurve procedure voor een Langmuir-isotherm.

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



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

Naarmate de voorafgaande inundatieperiode langer heeft geduurd (langduriger anaërobe omstandigheden hebben geheerst) neemt het adsorptiemaximum en de bindingsterkte toe (Tabel 4). De adsorptie wordt met oplopende duur van voorafgaande inundatie groter. Het lijkt erop dat de maximale bindingssterkte en adsorptiecapaciteit worden bereikt na een inundatieduur van 16 etmalen.



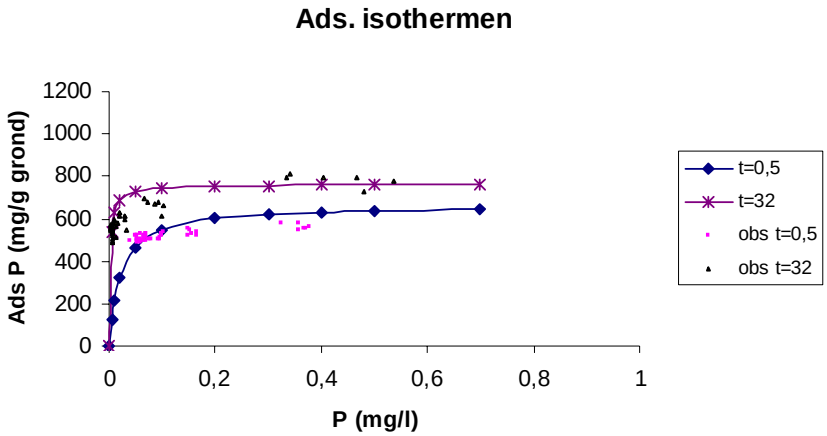
Figuur 6. Verband tussen het adsorptiemaximum resp. de bindingsterkte (K) en de lengte van de inundatieperiode voorafgaand aan het adsorptie-experiment.

Discussie

Naarmate de voorafgaande inundatieperiode langer heeft geduurd, wordt tijdens het adsorptie-experiment bij gelijke initiële P-concentraties de uiteindelijke evenwichts-concentratie steeds lager. Dit wijst op een verschuiving van het adsorptie-evenwicht naar de vaste fase. De geadsorbeerde hoeveelheid P en de PSI nemen toe naarmate de inundatieperiode langer heeft geduurd. De PSI bereikt na inundatie een aanzienlijk hoger niveau dan in de uitgangssituatie voor inundatie. Het lijkt erop dat met oplopende inundatieduur de bindingssterkte van het adsorptie-evenwicht groter wordt waardoor dit evenwicht verschuift naar de vaste fase. Dit zou kunnen wijzen op een versterkte diffusie van P naar het inwendige van de Fe-oxiden, door een groter specifiek oppervlak als gevolg van omvorming van kristallijne naar amorfe ijzeroxiden. Dit effect lijkt iets sterker in aanwezigheid van sulfaten in het bodemvocht tijdens het desorptie-experiment (zie discussie 3.1.1.), waarbij de sulfaat concentratie daalde, hetgeen wijst op reductie en vorming van H_2S (sterke reuk-ontwikkeling). Er is alleen een Fe-DCB bepaling gedaan met het uitgangsmateriaal. Het is onbekend of daadwerkelijk kristallijn Fe is omgezet naar amorfe Fe-oxiden. Wel geeft de verhouding tussen amorfe en kristallijne Fe-oxiden (< 2, zie Tabel 1) aan dat ongeveer 40 % van de Fe-oxiden in kristallijne vorm aanwezig was in het uitgangsmateriaal. Ook is onduidelijk of vorming van FeS dan wel pyriet heeft plaatsgevonden, waarbij ijzeroxiden verdwijnen, de adsorptiecapaciteit afneemt en een verminderde adsorptie mag worden verwacht.

De hoeveelheid P die werd geadsorbeerd is berekend op basis van verschillen tussen initiële en evenwichtsconcentratie van ortho-P. De Langmuir-isothermen zijn berekend op basis van deze geadsorbeerde hoeveelheden P met als beginwaarde P-ads=0. Verondersteld is dat het geadsorbeerde P voorkomt in de vorm van oxalaat extraheerbaar P. Na desorptie blijkt echter nog flink veel P_{ox} geadsorbeerd te blijven; zowel na een desorptieduur van 0,5 etm als van 32 etmalen. Deze hoeveelheid P kan eveneens als beginwaarde voor het adsorptie-experiment worden gekozen (zie Figuur 7). Vervolgens kan worden berekend hoeveel P in totaal in het monster in de vorm van P-oxalaat zou zijn vastgelegd na toevoeging van resp. 0, 0,1 0,2 0,4 0,8, 1,6, etc. $mgP.l^{-1}$. Ook voor deze absolute hoeveelheden geadsorbeerd P werd een Langmuir-fit uitgevoerd. De berekende adsorptie isothermen via deze methode geven echter een lage verklaarde variantie (50-60%). Dit is mogelijk te verklaren

doordat bij het adsorptie-experiment (1 etm schudden) de reactiekinetiek wordt overschat. De diffusie-precipitatie-reactie vindt met zo'n lage snelheid plaats dat er nog geen evenwicht verwacht mag worden na een dag: kennelijk vindt er wel (oppervlakkige) adsorptie plaats, maar er is nog geen diffusie opgetreden naar de inwendige structuur van de Fe-oxiden, die via oxalaat extractie kan worden bepaald.



Figuur 7. Gefitte adsorptie-isothermen volgens de Lnagmuir-vergelijking gebaseerd op totale hoeveelheden geadsorbeerd fosfaat voor en na inundatie.

3.1.3 Conclusies

Desorptie

De hypothese dat onder invloed van anaërobie blijvende desorptie plaatsvindt moet worden verworpen. Bij korte perioden van anaërobie vindt inderdaad desorptie plaats, bij langere perioden lijkt weer re-adsorptie plaats te vinden van eerder gedesorbeerd P. Voor P_{ox} en Fe_{ox} konden slechts tendensen voor een toename onder invloed van anaërobie worden vastgesteld. De significante stijging van de PSI wijst erop dat P_{ox} sterker toeneemt dan Fe_{ox}. De tendens tot stijging van P_{ox} kan niet worden verklaard uit een afname van P-$CaCl_2$ of re-adsorptie van ortho-P. De tendens tot stijging van Fe_{ox} zou kunnen zijn veroorzaakt door omvorming van de ruim aanwezige kristallijne Fe-oxiden in amorfe oxiden.

Adsorptie

Uit de resultaten kan de conclusie worden getrokken dat de hypothese over het adsorptiegedrag van grond na voorafgaande inundatie niet hoeft te worden verworpen. Indien grondmonsters gedurende een bepaalde periode aan anaërobe omstandigheden hebben bloot gestaan veranderen hun adsorptiekarakteristieken. Naarmate een voorafgaande inundatieperiode, langer heeft geduurd neemt het adsorptiemaximum en de bindingsterkte toe bij adsorptie.

De maximale bindingssterkte en adsorptiecapaciteit worden bereikt na een voorafgaande inundatieduur van ca. 30 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.

3.2 Kleigrond

3.2.1 Desorptie

Hypothese

De experimenten met de verschillende grondsoorten werden opeenvolgend in de tijd uitgevoerd. Voor de kleigrond werd daarom een andere hypothese gesteld dan voor de zandgrond omdat rekening gehouden kon worden met de onverwachte resultaten van het experiment met de zandgrond. Verondersteld werd daarom dat de kleigrond zich tijdens het desorptie-experiment op een vergelijkbare wijze zou gedragen als de zandgrond. Wij verwachtten:

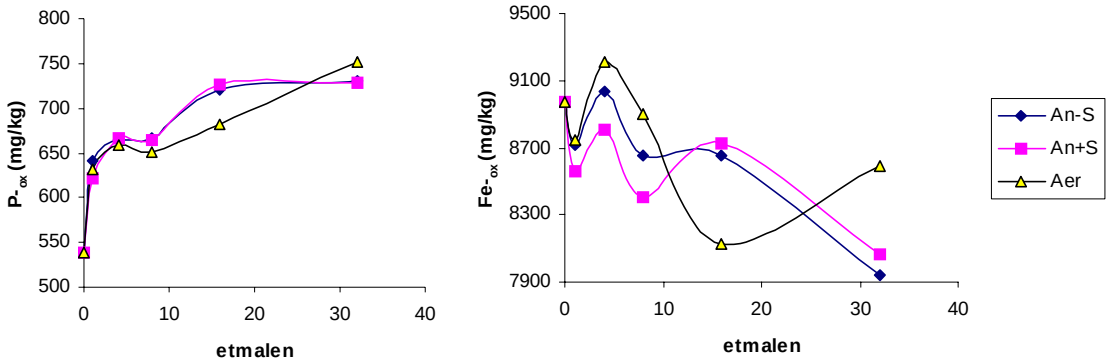
- Een tijdelijke toename van de ortho-P concentratie, gevolgd door een afname als gevolg van de nieuwvorming van amorfe Fe-oxiden uit kristallijne oxiden en een daaruit voortvloeiende toename van de P-adsorptiecapaciteit met oplopende inundatieduur.
- Een toename van de bindingsterkte (K) van het adsorptie-evenwicht bij oplopende inundatieduur.
- Waarden van adsorptieparameters die duidelijk afwijken van die van zandgronden

Resultaten

Van de resultaten van het experiment met de kleigrond zijn eerst de duplo's per behandeling vergeleken. Het bleek dat er alleen significante effecten van behandeling optraden bij het verloop van de ortho-P concentratie van het bodemvocht (Tabel 5). Bij beide anaërobe behandelingen is de concentratie ortho-P op t=4, 8 en 16 significant hoger dan bij de aërobe behandeling. Aan de significante verschillen in P_{ox} en Fe_{ox} (Figuur 8) tussen de aërobe en anaërobe behandelingen is weinig waarde gehecht.

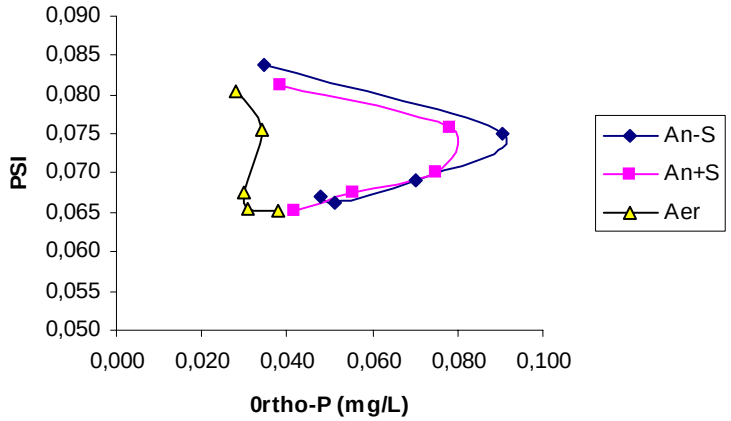
Tabel 5. Significantie van verschillen (T_{prob}<0,05) tussen parameterwaarden bij verschillende behandeling na verschillende inundatieduur.

Variabele	Behandeling	T-prob				
		t=1	t=4	t=8	t=16	t=32
P-PO4	Aer vs.An+S	0.50	0.03	0.07	0.07	0.14
	Aer vs. An-S	0.24	0.03	0.008	0.07	0.14
	An+S vs. An-S	0.05	0.32	0.50	0.03	0.50
P-ox	Aer vs.An+S	0.24	0.45	0.66	0.02	0.00
Fe-ox	Aer vs.An+S	0.05	0.37	0.11	0.21	0.21



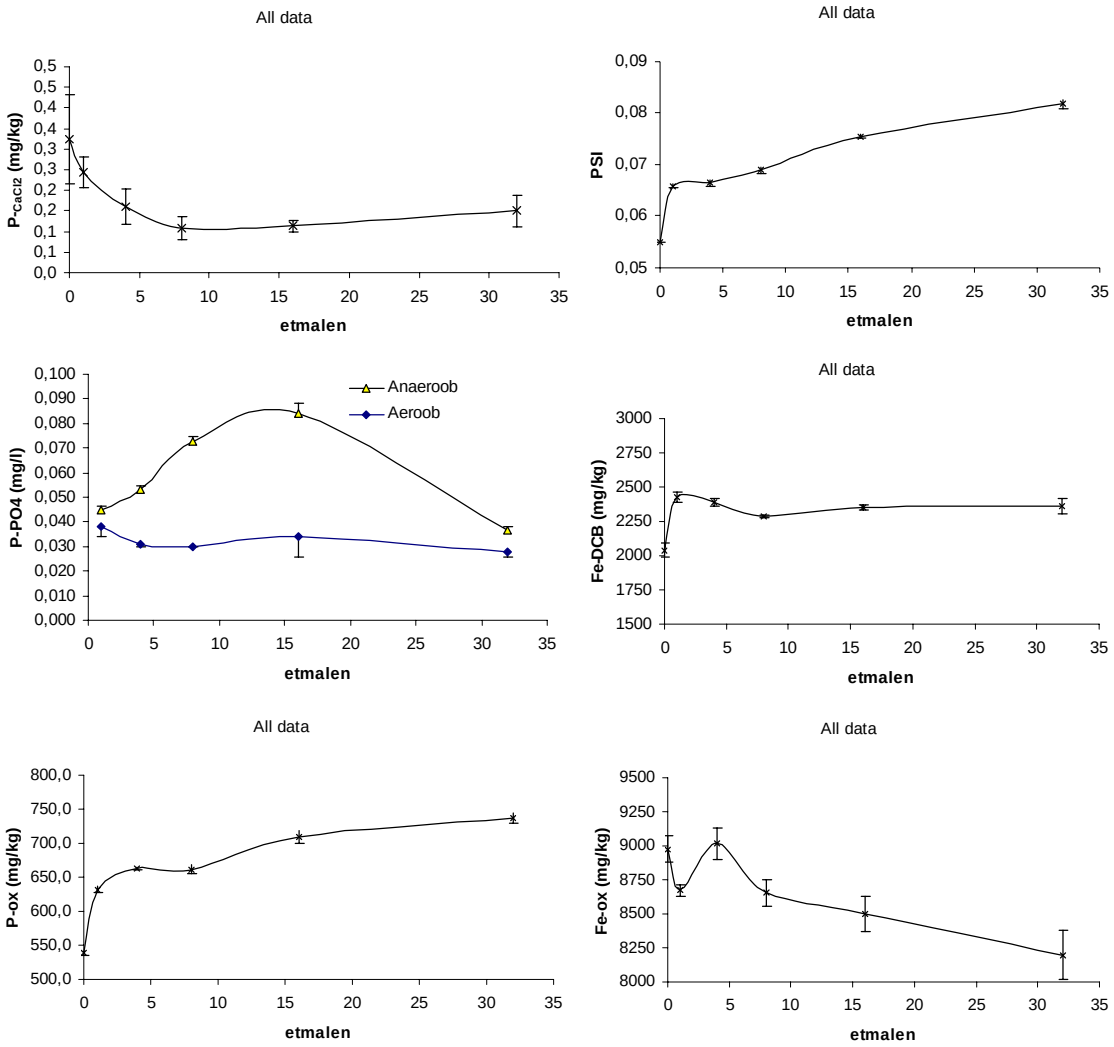
Figuur 8. Verloop van de met oxalaat extraheerbare gehalten fosfaat (P_{ox}) en ijzer (Fe_{ox}) na oplopende inundatieperioden bij verschillende behandelingen

Figuur 9 geeft het verloop van de PSI en de concentratie ortho-P voor alle behandelingen. Hieruit kan worden afgeleid dat tijdens de incubatie aanvankelijk desorptie plaatsvindt en vervolgens (re)adsorptie optreedt waardoor de fosfaatverzadigingsindex toeneemt. Desorptie onder anaërobe omstandigheden was dus tijdelijk.



Figuur 9. Verband tussen fosfaatverzadigingsindex (PSI) en de fosfaatconcentratie met oplopende lengte van inundatieduur (Curven van onder naar boven).

Vervolgens zijn voor alle parameters de gemiddelde waarden en standaardfouten per tijdstip van alle behandelingen tezamen genomen. Figuur 10 geeft het verloop in de tijd weer van de verschillende parameters ongeacht de behandeling. Daarna is beoordeeld of er met oplopende incubatieduur significante veranderingen in parameterwaarden optraden. Van deze tijdsreeksen is vervolgens nagegaan of er significante verschillen tussen verschillende tijdstippen optraden (Tabel 6). Van het tijdstip t=0 (uitgangsmateriaal) is slechts een meting in duplo aanwezig. Voor sommige parameters was de spreiding voor dat tijdstip groot, zodat significante verschillen tussen t=0 en volgende tijdstippen soms niet zijn vast te stellen ook al ogen de verschillen tussen opeenvolgende waarnemingen groot.



Figuur 10. Verloop in de tijd van een aantal bij het desorptieproces betrokken parameters, gemiddelden en standaardafwijkingen van alle behandelingen.

- Aanvankelijk (t1-8) treedt een significante daling op in P-$CaCl_2$ waarna de gehalten gedurende de rest van de periode niet meer veranderen. Deze daling van 'gemakkelijk desorbeerbaar of gesorbeerd P' gaat gepaard met een stijging van ortho-P concentratie in het bodemvocht van de anaërobe behandelingen. Dit wijst erop dat onder anaërobe omstandigheden desorptie plaatsvindt door een verschuiving in het evenwicht tussen gesorbeerd en opgelost P. Onder aërobe omstandigheden vindt dit kennelijk niet plaats en moet de daling van P-$CaCl_2$ worden toegeschreven aan een ander proces. Opvallend is dat onder 'aerobe' omstandigheden de daling van P-$CaCl_2$ gepaard gaat met een stijging van P_{ox}. Mogelijk is de afname van P-$CaCl_2$ dus ook te verklaren uit een toegenomen P-adsorptie, wat zich uit in toename van P_{ox}.
- Oxalaat extraheerbaar P (P_{ox}) stijgt tijdens incubatie tussen t=0 en 32 vrijwel continu significant. Deze stijging lijkt uit twee fasen te bestaan: een vroege fase van t=0 tot 4 en een latere fase tussen t=8 en 32. Tussen t=4 en 8 vindt geen

stijging plaats. De stijging van P_{ox} tussen t=0 en 32 gaat gepaard met een daling van Fe_{ox} en een stijging van de fosfaatverzadigingsindex (PSI) over dezelfde periode.

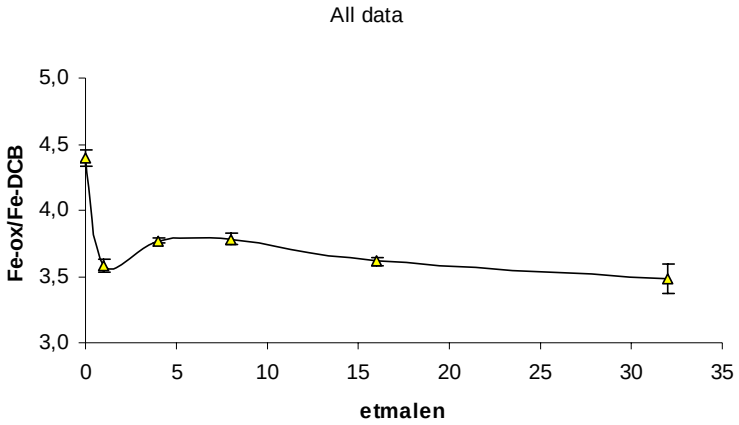
Tabel 6. Significantie van verschillen (T_{prob}<0,05) tussen parameterwaarden na verschillende inundatieduur ongeacht de behandeling.

Tijdstippen	T-prob					
	P-CaCl	Fe-ox	Fe-DCB	P-ox	PSI	Fe-ox/Fe-DCB
t0-1	0.59	0.15	0.02	0.00	0.00	0.00
t0-8	0.28	0.09	0.12	0.00	0.00	0.01
t0-16	0.30	0.04	0.07	0.00	0.00	0.01
t0-32	0.33	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
t0-4		0.81	0.04			
t1-4	0.18	0.02	0.45	0.00	0.48	0.01
t1-8	0.02	0.86	0.00	0.00	0.00	0.01
t1-32		0.03	0.37		0.00	0.41
t4-8	0.35	0.04	0.01	0.81		0.84
t4-16		0.02	0.29			
t4-32	0.86	0.00	0.67	0.00		0.03
t8-16	0.90	0.38	0.02	0.00		0.01
t8-32	0.42	0.05	0.24	0.00		0.03
t16-32	0.40	0.20	0.86	0.05		0.25

- Gedurende de eerste 4 dagen is het gedrag van Feox dynamisch. De daling tussen t=0 en 1 is niet significant, terwijl de stijging tussen t=1 en 4 dit wel is. De stijging van FeDCB tussen t=0 en 1 is mogelijk toe te schrijven aan een analytisch probleem. Tussen t=1 en 8 treedt er een significante daling van FeDCB op. Tussen t=4 en 16 neemt Feox af. Tussen t=8 en 16 neemt FeDCB juist weer toe. Na t=16 zijn de veranderingen in zowel Feox als FeDCB niet meer significant. Het gedrag van amorfe Fe-oxiden met betrekking tot de kristallijne Fe-oxiden kan inzichtelijker worden gemaakt door de verhouding tussen Feox en FeDCB weer te geven (Figuur 11). Tussen t=0 en 1 neemt deze verhouding significant af, wat moeilijk is te interpreteren. Tussen t=1 en 8 neemt de verhouding continu toe en na t=8 continu af.

Discussie

Het lijkt er op dat er tijdens de eerste dag van de inundatie een sterke afname van amorfe Fe-oxiden optreedt. Daarna vindt een toename plaats ten koste van kristallijne Fe-oxiden. Dit gepaard gaat met een daling van P-$CaCl_2$ en een stijging van ortho-P in de anaërobe behandeling. Tijdens de aërobe behandeling werd deze stijging van ortho-P niet waargenomen. De daling van P-$CaCl_2$ in de aërobe behandeling zou daarom verklaard kunnen worden uit een verschuiving van de gesorbeerde fase naar de geadsorbeerde fase door toename van amorfe Fe-oxiden. Vermoed wordt dat tijdens vroege fasen van anaërobie kristallijne Fe-oxiden worden omgezet in amorfe Fe-oxiden, waardoor de P-adsorptiecapaciteit toeneemt (Zhang et al. 2002).



Figuur 11. De verhouding tussen amorfe en kristallijne Fe-oxiden met toenemende lengte van de inundatieperiode.

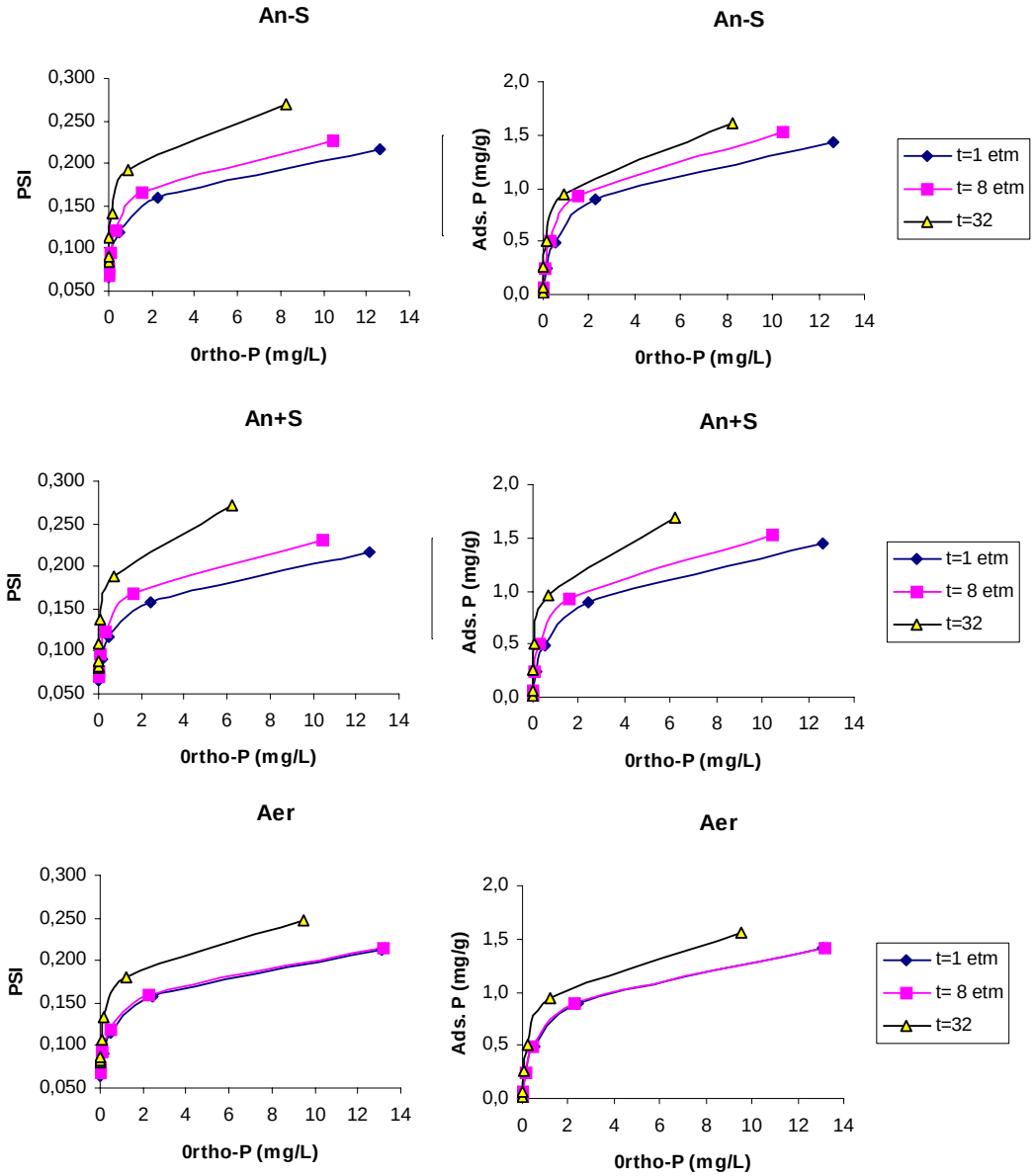
Na de eerste week nemen de amorfe Fe-oxiden weer af ten gunste van de kristallijne Fe-oxiden (Figuur 10). Dit gaat gepaard met een daling van de ortho-P concentratie en een voortgezette stijging van de P_{ox} gehalten. Dit zou kunnen wijzen op resorptie van ortho-P uit de bodemvochtfase door diffusie van P in de kristalstructuur van de Fe-oxiden.

Het afnemen van Fe_{ox} tijdens deze fase van de incubatie kan niet worden toegeschreven aan de vorming van pyriet, waarbij ijzeroxiden reduceren en Fe(III) wordt omgezet in FeS. Weliswaar vindt in de An+S behandeling een significante daling van SO_4^{2-} en Fe_{ox}, plaats maar er is ook een daling van Fe_{ox} in de An-S behandeling (zie Figuur 8). De gehalten Fe_{ox} op de verschillende tijdstippen bij de An+S en An-S behandeling zijn niet significant verschillend. Dit betekent dat de afname van het gehalte ijzeroxiden moet worden toegeschreven aan een overgang van ijzeroxiden in andere niet oxalaat-extraheerbare vormen.

3.2.2 Adsorptie

Resultaten

Figuur 12 geeft de resultaten van het adsorptie-experiment, waarbij monsters met een verschillende inundatieduur na drogen werden behandeld met oplopende concentraties P. In de figuren wordt de relatie tussen de evenwichtsconcentratie P in de oplossing en de PSI resp. de geadsorbeerde hoeveelheid P weergegeven voor de verschillende behandelingen. Deze relaties geven de experimenteel bepaalde adsorptie-isothermen weer.



Figuur 12. Adsorptie-isothermen met de relatie tussen de evenwichtsconcentraties van ortho-P in de bodemoplossing en de daarbij geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat (links) resp. (rechts) de fosfaatverzadigingsindex (PSI).

Uit het adsorptie-experiment blijkt dat zowel de PSI als de geadsorbeerde hoeveelheid P sterk toeneemt naarmate een langere incubatieperiode voor desorptie aan het adsorptie-experiment vooraf is gegaan. Bij toediening van gelijke initiële P-concentraties wordt de hoeveelheid geadsorbeerd P groter en wordt de evenwichtsconcentratie kleiner naarmate de voorafgaande incubatieperiode langer heeft geduurd.

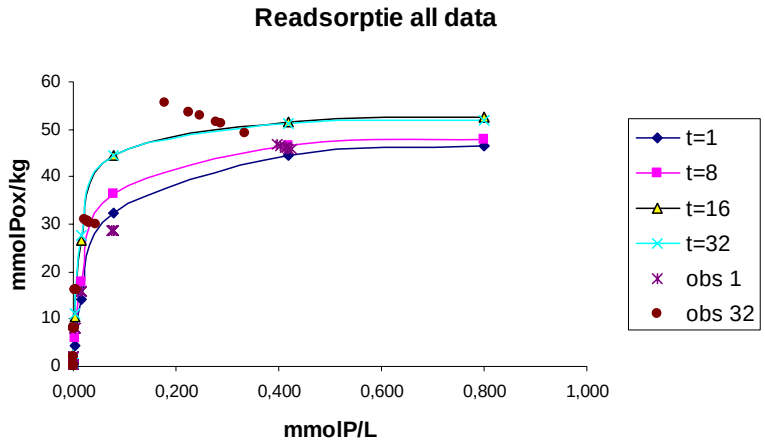
Om te toetsen of de P-adsorptie zich gedraagt volgens een Langmuir-isotherm werden de meetwaarden gebruikt om een Langmuir-isotherm te fitten, waarbij calibratie plaatsvond met de adsorptieparameters: bindingssterkte (K) en het adsorptiemaximum. Het blijkt dat de waarnemingen slecht zijn te fitten aan een Langmuir-

adsorptie-isotherm indien wordt uitgegaan van absolute hoeveelheden geadsorbeerd P (i.e. de som van P_{ox} dat na desorptie in het monster was achtergebleven en gereadsorbeerd P tijdens het experiment, waarbij impliciet wordt verondersteld dat geadsorbeerd P aanwezig is als oxalaat-extraheerbaar P). Er worden dan zeer lage verklaarde varianties gevonden. Indien alleen wordt uitgegaan van de hoeveelheid P die tijdens het experiment werd gereadsorbeerd blijkt er een uitstekende fit aan een Langmuir-isotherm mogelijk (Tabel 7) De geadsorbeerde hoeveelheid P kan voor meer dan 95% worden verklaard uit de evenwichtsconcentratie van P in het bodemvocht.

Tabel 7. De adsorptieparameters bindingssterkte (K) en adsorptiemaximum van venige kleigrond die aan oplopende inundatieduur heeft bloot gestaan, gebaseerd op een fitcurve procedure voor een Langmuir-isotherm.

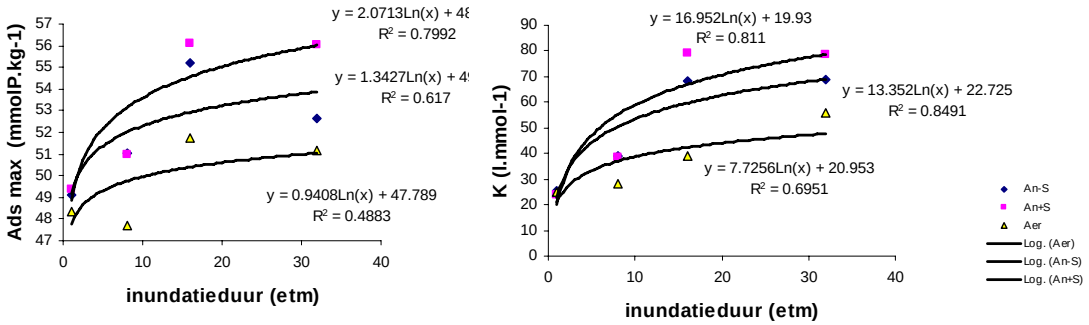
Behandeling	t	K	Ads Max	r^2
	etm	l.mmol-1	mmol.kg-1	
An-S	1	25,51	49,14	98,1
	8	39,15	51,05	97,7
	16	68,5	55,19	97,4
	32	68,8	52,63	96,9
An+S	1	24,1	49,38	98,0
	8	38,52	50,99	97,8
	16	79,4	56,10	97,1
	32	78,7	56,07	96,5
Aer	1	25,21	48,32	98,0
	8	28,16	47,73	98,1
	16	38,8	51,77	97,1
	32	55,9	51,16	97,0
All data	1	24,95	48,93	98,1
	8	35,21	49,68	97,2
	16	62	53,49	95,5
	32	68,22	52,96	96,2

Bij alle behandelingen blijkt bij adsorptie na voorafgaande inundatie de bindingssterkte (K) sterk toe te nemen naarmate de desorptieduur langer is geweest; ook neemt het adsorptiemaximum toe. Na een inundatie van 16 dagen neemt het adsorptiemaximum niet verder toe. Figuur 13 geeft de afgeleide adsorptie-isothermen voor de verschillende inundatieperioden na samenvoeging van de meetresultaten van de verschillende behandelingen (zie all data in Tabel 7). In de figuur zijn tevens de meetgegevens weergegeven voor de inundatieperiode van 1 resp. 32 dagen.



Figuur 13. Adsorptie-isothermen verkregen na een fitcurve procedure gebaseerd op de Langmuir-vergelijking, waarmee het evenwicht wordt beschreven tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat. Voor t=1 en 32 etm zijn tevens de meetgegevens weergegeven.

In Figuur 14 is het adsorptiemaximum en de bindingssterkte gerelateerd aan de inundatieperiode die voorafging aan het adsorptie-experiment. Het blijkt dat zowel het adsorptiemaximum als de bindingssterkte naar een maximum neigen, dat na ca. 20 dagen wordt bereikt. Tevens blijkt dat bij de anaërobe behandeling met sulfaat (An+S) het hoogste adsorptiemaximum en de grootste bindingssterkte worden bereikt en bij de aërobe behandeling de laagste.



Figuur 14. Toename van het adsorptiemaximum en de bindingssterkte (K) bij oplopende inundatieduur per behandeling.

Discussie

Volgens Ponnamperuma et al. (1967) worden na langdurige inundaties een mengvorm van ferro- en ferri-hydroxiden (de zgn. ferrosic hydroxiden ($Fe_3(OH)_8$) of ook wel 'green rusts' (Cornell & Schwertman, 1996) gevormd, die een grote specifieke oppervlakte hebben. Het zou kunnen dat dit voorstadia zijn van vivianiet-vorming, waarbij P wordt vastgelegd in de vorm van 'kristallen' die met oxalaat extractie worden ontsloten. De ontwikkeling van ferrosic hydroxiden na inundatie zou dan kunnen verklaren dat er bij readsorptie een hoger adsorptiemaximum wordt bereikt dan in het uitgangsmateriaal.

3.2.3 Conclusies

Desorptie

De hypothese blijkt juist te zijn geweest.
Op hoofdlijnen kunnen tijdens desorptie twee fasen worden onderscheiden.
Gedurende de eerste week :

- treedt er een sterke afname van makkelijk desorbeerbaar P (P-$CaCl_2$) op tot een stabiel niveau;
- worden kristallijne Fe-oxiden deels omgezet in amorfe Fe-oxiden, waardoor de P-adsorptiecapaciteit toeneemt;
- vindt er onder aërobe omstandigheden een sterke resorptie van ortho-P plaats waardoor oxalaat extraheerbaar P toeneemt;
- vindt er onder anaërobe omstandigheden tevens desorptie plaats waardoor de concentratie ortho-P in het bodemvocht toeneemt;
- neemt de fosfaatverzadigingsindex toe.

Gedurende de tweede fase (t>8 etmalen):

- daalt de concentratie ortho-P onder anaërobe omstandigheden;
- neemt het gehalte amorfe ijzeroxiden weer af ten gunste van kristallijne oxiden;
- neemt het gehalte oxalaatextraheerbaar P toe, mogelijk door een diffusie-precipitatie reactie, waarbij P diep de kristalstructuur binnendringt en een precipitatie van Fe en P verbindingen optreedt (Green rusts, vivianiet);
- stijgt de fosfaatverzadigingsindex verder.

Uit het experiment kan worden geconcludeerd dat door vernatting fosfaat onder strikt anaërobe omstandigheden slechts tijdelijk desorbeert en dat uiteindelijk resorptie van fosfaat plaatsvindt. Inundatie leidt tot een significante afname van de chemische beschikbaarheid van P (P-$CaCl_2$) in gronden. De toename van ortho-P door mobilisatie is slechts tijdelijk.

Adsorptie

- Uit de resultaten kan worden geconcludeerd dat het adsorptiegedrag van fosfaat ook in venige kleigrond kan worden begrepen vanuit een evenwichtsreactie tussen P in de vloeistoffase en de vaste fase.
- De bindingssterkte van de grond voor P neemt sterk toe naarmate de grond aan een langere inundatieduur heeft blootgestaan voorafgaand aan de adsorptie.
- Het adsorptiemaximum voor P van een grond neemt toe naarmate de grond heeft blootgestaan aan een langere inundatieduur.
- Het adsorptiegedrag is nauwelijks afhankelijk van de samenstelling van het water waarmee de grond werd geïnundeerd voorafgaand aan de adsorptie. Verschillen die optreden tussen sulfaathoudend en sulfaatvrij water zijn gradueel.

3.3 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.

3.3.1 Desorptie

Hypothese

De experimenten met de verschillende grondsoorten werden opeenvolgend in de tijd uitgevoerd. Voor de veengrond werd dezelfde hypothese gesteld als voor de kleigrond; verondersteld werd dat de veengrond zich tijdens het desorptie-experiment op een vergelijkbare wijze zou gedragen als de kleigrond. Wij verwachtten:

- Een tijdelijke toename van de ortho-P concentratie, gevolgd door een afname als gevolg van de nieuwvorming van amorfe Fe-oxiden uit kristallijne oxiden en een daaruit voortvloeiende toename van de P-adsorptiecapaciteit met oplopende inundatieduur.
- Een toename van de bindingsterkte (K) van het adsorptie-evenwicht bij oplopende inundatieduur.
- Waarden van adsorptieparameters die afwijken van zand- en kleigronden.

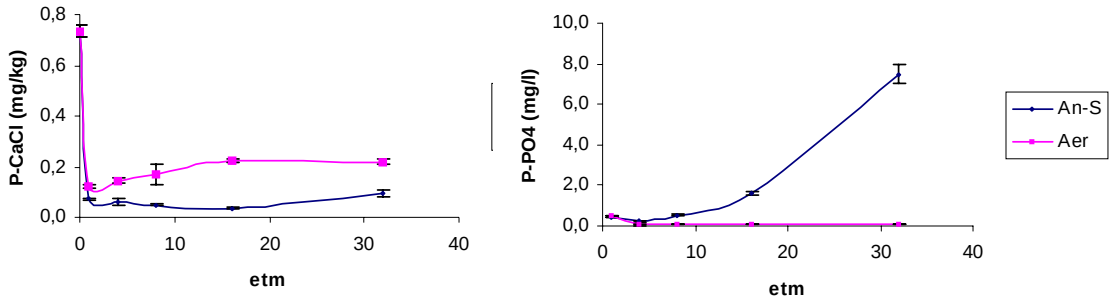
Resultaten

Van de resultaten van het experiment met de veengrond zijn eerst de duplo's per behandeling vergeleken. Het bleek dat er alleen systematisch significante effecten van behandeling optraden bij het verloop van de ortho-P concentratie en het P-$CaCl_2$ gehalte (Tabel 8; Figuur 15). Bij de aërobe behandeling is P-$CaCl_2$ op t=4, 16 en 32 significant hoger dan bij de anaërobe behandeling. Bij de anaërobe behandeling is ortho-P op t=4, 8, 16 en 32 significant hoger dan bij de aërobe behandeling. Aan de significante verschillen in Fe-DCB en Fe_{ox} (Figuur 16) tussen de aërobe en anaërobe behandelingen is weinig waarde gehecht, omdat die slechts incidenteel voorkomen.

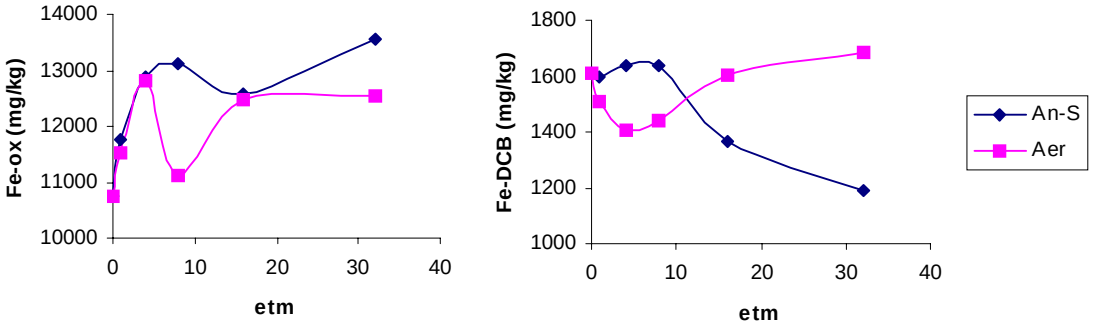
Vervolgens zijn voor alle parameters m.u.v. ortho-P en P-$CaCl_2$ de gemiddelde waarden en standaardfouten per tijdstip van alle behandelingen tezamen genomen. Figuur 17 geeft het verloop in de tijd weer van de verschillende parameters ongeacht de behandeling. Daarna is beoordeeld of er met oplopende inundatieduur significante veranderingen in parameterwaarden optraden (Tabel 9). Van het tijdstip t=0 (uitgangsmateriaal) is slechts een meting in duplo aanwezig. Voor sommige parameters was de spreiding voor dat tijdstip groot, zodat significante verschillen tussen t=0 en volgende tijdstippen soms niet zijn vast te stellen ook al ogen de verschillen tussen opeenvolgende waarnemingen groot.

Tabel 8. Significantie van verschillen (T_{prob}<0,05) tussen behandelingen op verschillende tijdstippen na inundatie-duur voor de verschillende parameters.

Variabele	Behandeling	T-prob				
		t=1	t=4	t=8	t=16	t=32
P-Cacl	Aer vs An-S	0,078	0,012	0,176	0,019	0,025
P-PO4		0,059	0,026	0,047	0,036	0,038
P-ox		0,177	0,306	0,220	0,100	0,073
Fe-ox		0,770	0,647	0,008	0,929	0,137
Fe-DCB		0,869	0,491	0,134	0,042	0,343
PSI		0,041	0,291	0,955	0,104	0,130
Feo/FeDCB		0,971	0,478	0,385	0,327	0,288



Figuur 15. Verloop van P-CaCl$_2$ en ortho-P met oplopende inundatieperiode onder aërobe en anaërobe omstandigheden.



Figuur 16. Verloop van amorfe (Fe-ox) en kristallijne (Fe-DCB) ijzeroxiden met oplopende periode van inundatie onder aërobe en anaërobe omstandigheden.

Tabel 9. Significantie van verschillen (T_{prob}<0,05) tussen de diverse parameterwaarden na verschillende inundatieduur ongeacht de behandeling.

Tijdstap	Fe-ox	Fe(DCB)	P-ox	P-CaCl	Pox/Feox	PSI	Feox/FeDCB	P-PO4
	T-prob							
t0-t1	0,071	0,810	0,077	0,000	0,156	0,143	0,437	
t0-t4	0,001	0,686	0,023	0,000	0,068	0,062	0,148	
t0-t8	0,224	0,660	0,017	0,000	0,001	0,001	0,162	
t1-t4	0,001	0,874	0,055	0,909	0,215	0,192	0,275	0,002
t4-t8	0,284	0,881	0,804	0,869	0,249	0,252	0,233	0,350
t1-t8	0,498	0,955	0,034	0,794	0,011	0,009	0,734	0,229
t1-t16	0,042	0,690	0,015	0,592	0,036	0,034	0,326	0,467
t16-t32	0,265	0,816	0,912	0,698	0,732	0,733	0,509	0,227

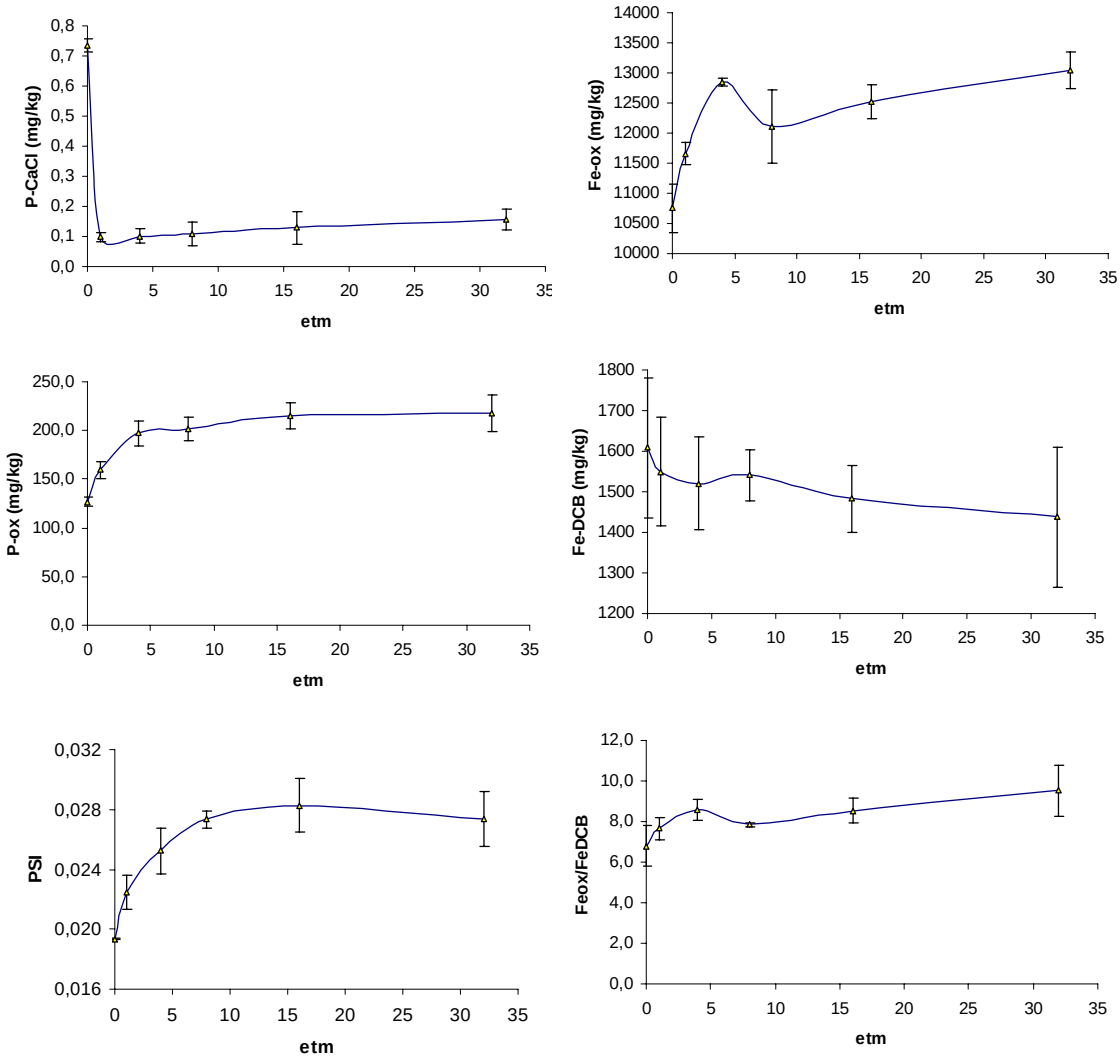
Tabel 10 geeft voor ortho-P en P-$CaCl_2$ de significantie van de verschillen tussen twee tijdstippen voor de aërobe en anaërobe behandeling afzonderlijk.

Tabel 10. Significantie van verschillen (T_{prob}<0,05) tussen parameterwaarden na verschillende inundatieduur bij aërobe en anaërobe behandeling.

Variabele	Tijdstap	An-S	Aer
		T-prob	
P-CaCl	t0-t1	0,019	0,014
	t1-t8	0,041	0,359
	t1-t16	0,023	0,005
	t16-t32	0,190	0,848
P-PO4	t1-t8	0,294	0,001
	t1-t16	0,051	
	t16-t32	0,056	0,728
	t8-t32	0,043	0,632

Het blijkt (Figuur 15, Tabel 8) dat anaërobe omstandigheden vanaf 4 dagen inundatie tot lagere gehalten P-$CaCl_2$ maar hogere gehalten ortho-P leiden dan aërobe omstandigheden. Tussen t=0 en 1 treedt in beide behandelingen een significante daling op in P-$CaCl_2$ (Tabel 10). Tussen t=1 en 16 neemt bij de anaërobe behandeling P-$CaCl_2$ significant af en bij de aërobe behandeling significant toe. Tussen t=1 en 8 neemt bij de aërobe behandeling ortho-P significant af en blijft daarna onveranderd. Bij de anaërobe behandeling neemt ortho-P tussen t=8 en 32 significant toe. Hieruit kan worden geconcludeerd dat onder anaërobe omstandigheden P-$CaCl_2$ lijkt te desorberen naar de vloeibare fase, waardoor ortho-P toeneemt. Onder aërobe omstandigheden kan de afname van P-$CaCl_2$ niet worden toegeschreven aan desorptie naar de vloeibare fase. Mogelijk dat P-$CaCl_2$ onder aërobe omstandigheden resorbeert door diffusie in de ijzeroxiden.

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.



Figuur 17. Verloop in de tijd van een aantal bij het desorptieproces betrokken parameters; gemiddelden met standaardafwijking van alle behandelingen.

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 (Tabel 9) 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 (Figuur 16). 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}.

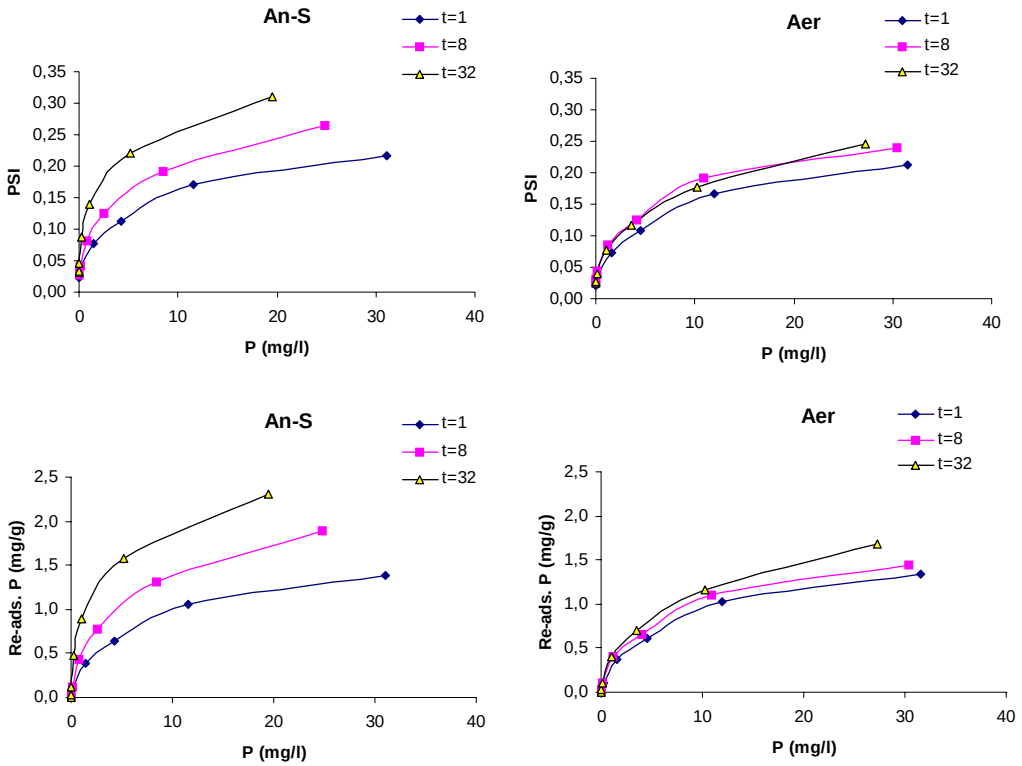
3.3.2 Adsorptie

Resultaten

Figuur 18 geeft de resultaten van het adsorptie-experiment, waarbij monsters met een verschillende inundatieduur na drogen werden behandeld met oplopende concentraties P. In de figuren wordt de relatie tussen de evenwichtsconcentratie P in de oplossing en de PSI resp. de geadsorbeerde hoeveelheid P weergegeven voor de verschillende behandelingen. Deze relaties geven de experimenteel bepaalde adsorptie-isothermen weer.

Uit het adsorptie-experiment blijkt dat bij toediening van gelijke initiële P-concentraties de hoeveelheid geadsorbeerd P groter wordt en dat de evenwichtsconcentratie kleiner wordt naarmate de voorafgaande incubatieperiode langer heeft geduurd.

Om te toetsen of de P-adsorptie zich gedraagt volgens een Langmuir-isotherm werden de meetwaarden gebruikt om een Langmuir-isotherm te fitten, waarbij calibratie plaatsvond met de adsorptieparameters: bindingssterkte (K) en het adsorptiemaximum. Het blijkt dat de waarnemingen slecht zijn te fitten aan een Langmuir-adsorptie-isotherm indien wordt uitgegaan van absolute hoeveelheden geadsorbeerd P (i.e. de som van P_{ox} dat na desorptie in het monster was achtergebleven en gereadsorbeerd P tijdens het experiment, waarbij impliciet wordt verondersteld dat geadsorbeerd P aanwezig is als oxalaat-extraheerbaar P). Er worden dan zeer lage verklaarde varianties gevonden. Indien alleen wordt uitgegaan van de hoeveelheid P die tijdens het experiment werd geadsorbeerd blijkt er een uitstekende fit aan een Langmuir-isotherm mogelijk (Tabel 11) De geadsorbeerde hoeveelheid P kan voor meer dan 95% worden verklaard uit de evenwichtsconcentratie van P in het bodemvocht.

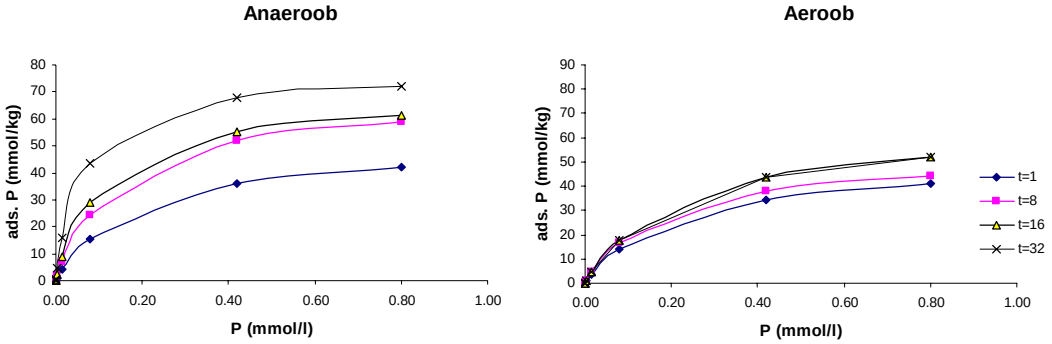


Figuur 18. Adsorptie-isothermen met de relatie tussen de evenwichtsconcentraties van ortho-P in de bodemoplossing en de fosfaatverzadigingsindex (PSI) en de ge(re)adsorbeerde hoeveelheid fosfaat (onder) bij anaërobe (An-S) en aërobe (Aer) behandeling.

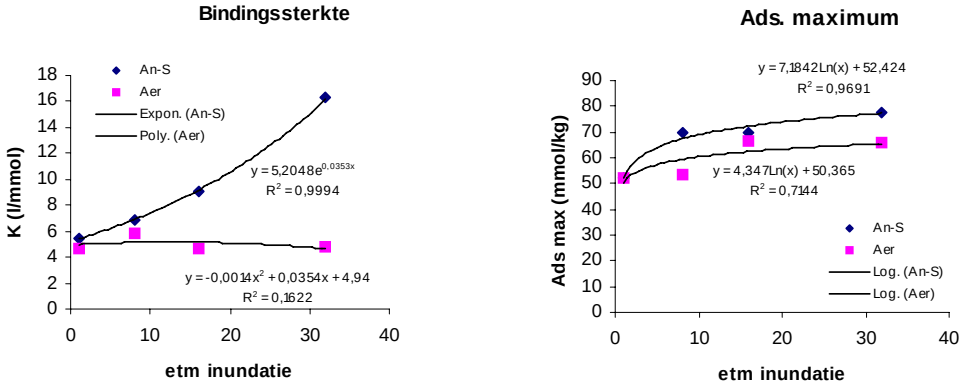
Tabel 11. De adsorptieparameters bindingssterkte (K) en adsorptiemaximum van veengrond die aan oplopende inundatieduur heeft blootgestaan, gebaseerd op een fitcurve procedure voor een Langmuir-isotherm voor aërobe en anaërobe behandeling en voor alle data ongeacht de behandeling.

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

Bij de anaërobe behandeling blijkt de bindingssterkte (K) sterk toe te nemen naarmate de incubatieduur langer is geweest; ook neemt het adsorptiemaximum toe. Onder aërobe omstandigheden verandert de bindingssterkte nauwelijks, het adsorptiemaximum neemt licht toe. Figuur 19 geeft de afgeleide adsorptie-isothermen met oplopende voorafgaande desorptieperioden weer voor de verschillende behandelingen.



Figuur 19. Adsorptie-isothermen verkregen na een fitcurve procedure gebaseerd op de Langmuir-vergelijking, waarmee het evenwicht wordt beschreven tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat bij incubatie onder anaërobe en aërobe omstandigheden.



Figuur 20. Veranderingen van de bindingssterkte (K) en het adsorptiemaximum bij oplopende inundatieduur per behandeling.

In Figuur 20 zijn de bindingssterkte en het adsorptiemaximum gerelateerd aan de inundatieperiode die voorafging aan het adsorptie-experiment. Het blijkt dat zowel het adsorptiemaximum als de bindingssterkte naar een maximum neigen, dat na ca. 20 dagen wordt bereikt. Tevens blijkt dat bij de anaërobe behandeling zonder sulfaat (An-S) een hoger adsorptiemaximum en een grotere bindingssterkte worden bereikt dan bij de aërobe behandeling.

3.3.3 Conclusies

Desorptie

- Tijdens inundatie worden amorfe Fe-oxiden gevormd, waarschijnlijk door omvorming van kristallijne naar amorfe Fe-oxiden. Hierdoor neemt de fosfaatadsorptiecapaciteit toe.
- De hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat (P_{ox}) neemt tijdens inundatie toe ten koste van makkelijk desorbeerbaar P-$CaCl_2$. Deels is de toename van oxalaatextraheerbaar P (P_{ox}) toe te schrijven aan een versterkte adsorptie van P door een diffusieprecipitatie reactie of aan een betere ontsluiting van andere vormen van anorganisch P door de overgang van kristallijne naar amorfe Fe-oxiden.
- Alleen onder strikt anaërobe omstandigheden vindt ook desorptie van fosfaat plaats, waardoor de concentratie ortho-P in het bodemvocht toeneemt.
- Het desorptiegedrag van venige gronden wijkt niet fundamenteel af van zand- en kleigronden.
- In tegenstelling tot bij zandige gronden en kleigronden neemt ortho-P bij inundatie die langer dan een tot twee weken duurde niet af. Dit is waarschijnlijk het gevolg van een verlies aan P-bindingsplaatsen door aanwezigheid van opgelost organische stof. Opgelost organische stof hecht zich net als P aan de Fe-oxiden.

Adsorptie

- Uit de resultaten kan worden geconcludeerd dat het adsorptiegedrag van fosfaat ook in veengrond kan worden begrepen vanuit een evenwichtsreactie tussen P in de vloeistoffase en de vaste fase.
- De bindingssterkte van de grond voor P neemt sterk toe naarmate de grond aan een langere inundatieduur onder anaërobe omstandigheden heeft blootgestaan voorafgaand aan de adsorptie. Onder aërobe omstandigheden verandert de bindingssterkte niet.
- Het adsorptiemaximum voor P van de veengrond neemt toe naarmate de grond heeft blootgestaan aan een langere inundatieduur.

4 Vergelijking van het gedrag van de gronden

4.1 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 (paragraaf 2.1.3). Deze verwachting was gebaseerd op Nijmeegs onderzoek van Lamers (2001). 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 (zie ook Kemmers & Sival, subm.). 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 doorstroomsysteem en in het Wageningse experiment met een stagnant systeem. Bij een doorstroomsysteem 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 2.1.2). 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.

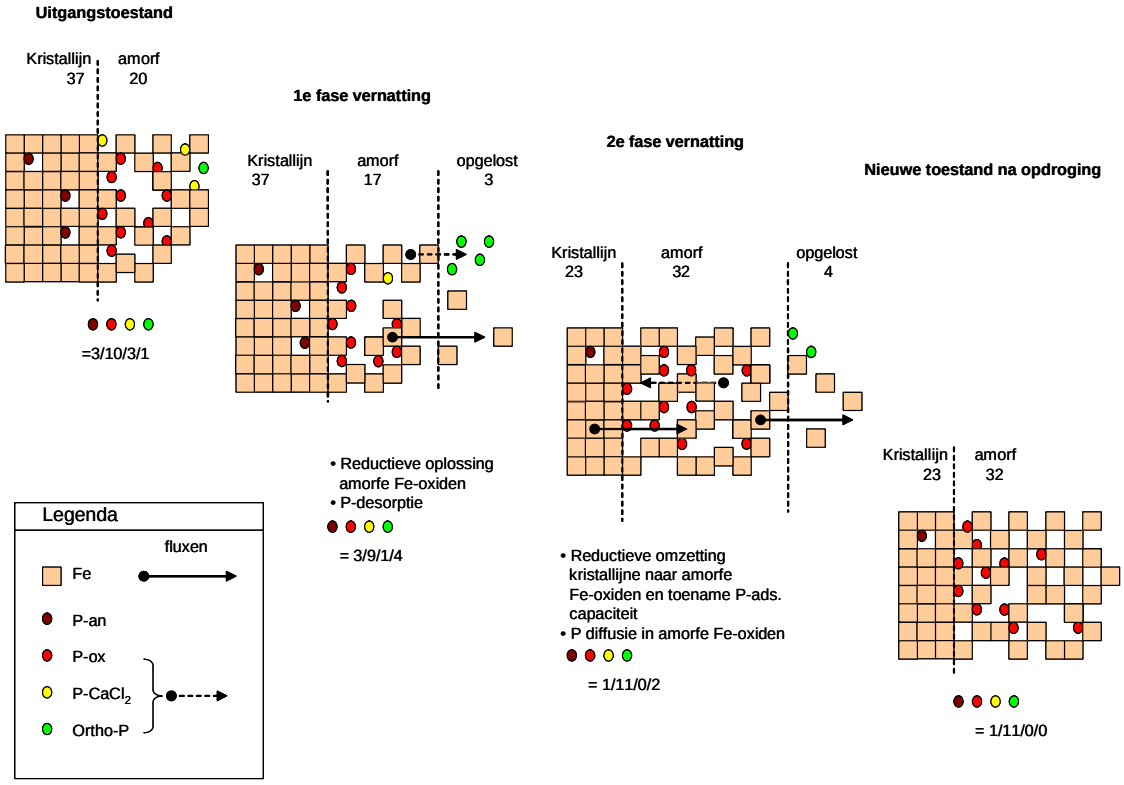
De experimenten van Lamers et al. (1998) zijn gebaseerd op een doorstroomflux van 5,6 mm/etm. In de praktijk van het waterbeheer is een dergelijke flux (waterafvoer) groot, terwijl zuiver stagnante systemen, zoals in ons onderzoek werd toegepast ook niet vaak zal voorkomen. De gemiddelde afvoer in Nederland is gebaseerd op het gemiddelde neerslagoverschot dat in de buurt van 1 mm/etm is gelegen.

4.2 Overeenkomsten in processen

In Figuur 21 zijn met verhoudingsgetallen en symbolen de verschillende stadia aangegeven van de processen die optreden bij inundatie. De vierkante blokjes symboliseren kristallijne ijzeroxiden als ze in een aaneengesloten vierkant zijn geordend en amorfe ijzeroxiden als ze in een losse, poreuze structuur voorkomen. De verschillende fosfaatfracties zijn met verschillend gekleurde ronde symbolen weergegeven. Voor de verschillende stadia zijn fictieve verhoudingsgetallen tussen de ijzeroxiden en de fosfaatspecies weergegeven.

De essentie van de overeenkomst in procesverloop is dat in alle onderzochte gronden na inundatie een snelle afname optreedt in makkelijk desorbeerbaar P-$CaCl_2$, gevolgd door een (tijdelijke) stijging van de ortho-P concentratie in het bodemvocht. In deze vroege fase treedt een reductieve oplossing op van amorfe ijzeroxiden, waardoor de P-adsorptiecapaciteit tijdelijk daalt. Vervolgens treedt een fase in waarbij synchroon aan de reductieve oplossing van amorfe oxiden, kristallijne ijzeroxiden onder reducerende omstandigheden worden omgevormd in amorfe ijzeroxiden. Het

netto effect is dat het gehalte amorfe ijzeroxiden toeneemt. Het gehalte kristallijne oxiden daalt en het gehalte amorfe oxiden stijgt met als gevolg dat de P-adsorptiecapaciteit weer toeneemt. Door de vergrote adsorptiecapaciteit komt er een diffusie flux op gang van ortho-P en P-$CaCl_2$ naar de amorfe oxiden. De ortho-P concentratie daalt weer in deze fase. Tevens vindt in deze fase een toename plaats van oxalaat-extraheerbaar P, wat mogelijk een gevolg is van het vrijkomen van andere vormen van anorganisch P (P-an) die in de kristallijne Fe-oxiden opgesloten hebben gezeten.

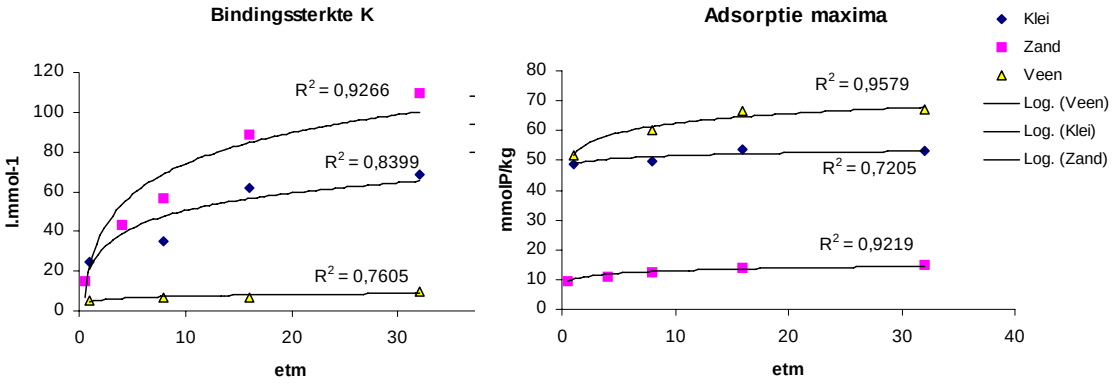


Figuur 21. Schematische weergave van processen die in verschillende fasen optreden bij inundatie van gronden.

4.3 Verschillen in parameterwaarden

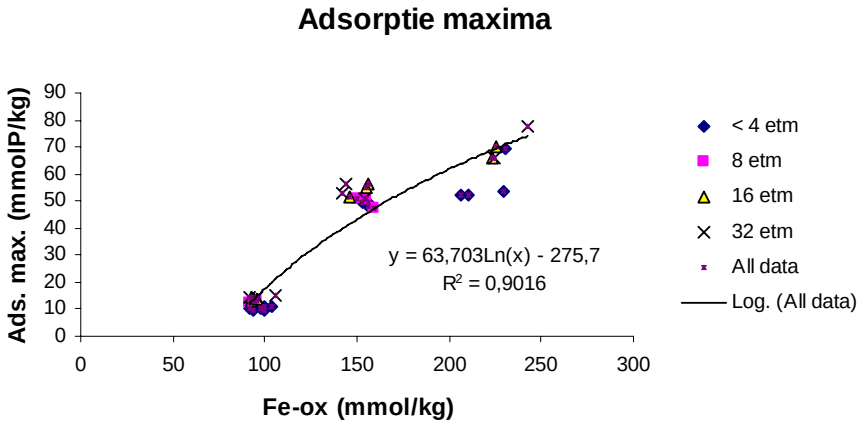
In Figuur 22 zijn de adsorptiekarakteristieken van de drie onderzochte grondsoorten zonder onderscheid naar behandeling (all data) met elkaar vergeleken. Opvallend is dat de bindingsterkten voor zand-, klei- en veengrond dicht bij elkaar liggen (15 $l.mmol^{-1}$ +/- 10) bij korte voorafgaande inundatieduur (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 bindingssterkten werden berekend.



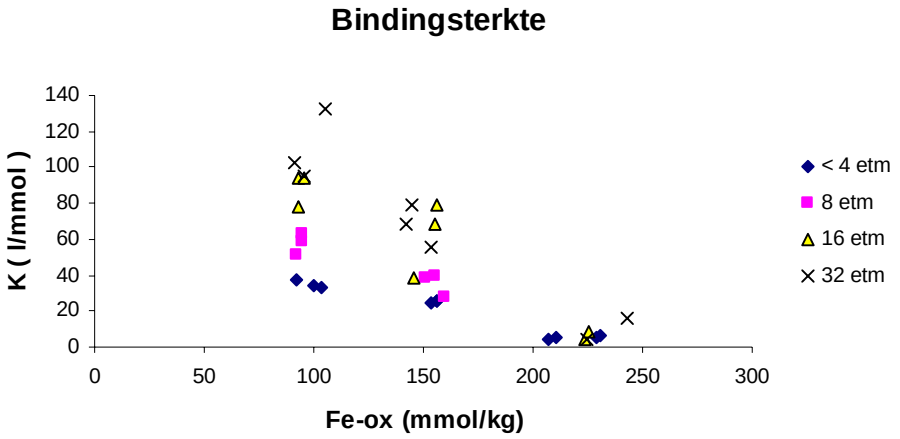
Figuur 22. Toename van de bindingssterkten (K) en de adsorptiemaxima met oplopende lengte van de inundatieduur voor zand- klei- en veengrond ongeacht de behandeling.

In Figuur 23 zijn van alle grondsoorten de adsorptiemaxima weergegeven in relatie tot het gehalte amorfe 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 22 weergegeven blijkt dus vooral samen te hangen met het verschil in Fe_{ox}-gehalte.



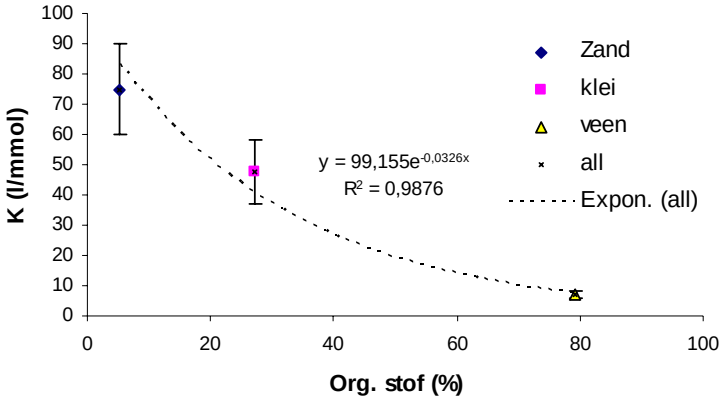
Figuur 23. Adsorptiemaxima die na een bepaalde inundatieduur in de verschillende grondsoorten werden bereikt gerelateerd aan het gehalte oxalaatextraheerbaar Fe.

Uit Figuur 24 (zie ook Figuur 22) 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 amorfe Fe-oxiden bevat. In Figuur 24 zijn de drie grondsoorten duidelijk gescheiden via hun Fe_{ox}-gehalte: zand<klei<veen.



Figuur 24. 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 24 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 samen met het organisch stofgehalte van de grond. Figuur 25 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.



Figuur 25. Gemiddelde bindingsterkte voor alle inundatielengtes per grondsoort gerelateerd aan het organische stofgehalte van de grond.

De spreiding van de gemiddelde waarden wordt veroorzaakt door de variatie in bindingsterkte die ontstaat door inundatie.

4.4 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 sterker naarmate de grond rijker is aan organische stof;
- 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;
- de veranderingen van de bindingsterkte en het adsorptiemaximum begrepen kunnen worden uit de (veranderingen in) verhouding tussen amorfe en kristallijne Fe-oxiden bij oplopende inundatieduur.

5 Beleidsrelevantie

De gepresenteerde resultaten zijn tot stand gekomen met financiële middelen die afkomstig zijn van het Beleidsondersteunend Onderzoekprogramma Ecologische Hoofdstructuur, thema abiotische randvoorwaarden. In ons onderzoek komen wij tot de conclusie dat vernatting van fosfaatverrijkte gronden niet onder alle omstandigheden tot fosfaatmobilisatie en eutrofiering hoeft te leiden. Wij concluderen dat fosfaat hooguit tijdelijk vrijkomt maar op termijn van een maand weer wordt vastgelegd, omdat vernatting ook leidt tot vergroting van de fosfaatadsorptiecapaciteit door nieuwvorming van amorfe ijzeroxiden uit kristallijne ijzeroxiden. Beide vormen van ijzeroxide komen voor in de bodem.

Conflicterende belangen

Wat is de beleidsrelevantie van een adsorptie-isotherm en waarom zou het beleid gebaat zijn met kennis over fosfaatdesorptie ? Geven de resultaten nieuwe impulsen voor het natuurbeleid? Het natuurbeleid draagt verantwoordelijkheid voor realisatie van natuurdoelstellingen. Deze doelstellingen zijn in hoge mate afhankelijk van abiotische randvoorwaarden of de maakbaarheid daarvan via inrichtingsmaatregelen. Terreinbeheerders moeten via inrichtingsmaatregelen de beleidsdoelstellingen vorm geven. Een van de beleidsdoelstellingen is om de komende jaren natuur te realiseren op voormalige landbouwgronden. In het algemeen wordt verondersteld dat de bouwvoor te rijk is aan voedingsstoffen om natuurdoelen te realiseren. Beschikbare maatregelen om deze overmaat af te voeren zijn dan verschraling door maaien en afvoeren of door afgraven van de bouwvoor. Zeker in combinatie met de veelal aanwezige noodzaak van natte omstandigheden voor natuurontwikkeling heerst in de praktijk de vrees voor interne eutrofiering door mobilisatie van in de bouwvoor aanwezig fosfaat. Waterbeheerders zijn in toenemende mate bezig te zoeken naar nieuwe vormen van waterbeheer dat is toegerust voor problemen van de 21ste eeuw: vasthouden, bergen en vernatten om piekafvoeren te voorkomen worden steeds belangrijkere maatregelen. In de praktijk van natuurontwikkeling wordt daarom vaak gekozen voor afgraven. Deze praktijk van afgraven is niet onomstreden. Uit het oogpunt van aardkundige of archeologisch waarden bestaat hier soms bezwaar tegen

Uit analyse van langjarige reeksen is gebleken dat ook zonder afgraven natuurdoelen te realiseren zijn, omdat beperking van stikstof of kalium bepalend zijn voor ontwikkeling van schrale vegetaties en niet fosfaat (Kemmers et al. 2006). Ook wordt als bezwaar gezien dat bij afgraven de zaadbank en het bodemleven wordt vernietigd. Het bodemleven is nu juist de motor van natuurlijke nutriëntenkringlopen. Ook vanuit bodembeleid wordt steeds meer aandacht gevraagd voor duurzaam bodembeheer. Deze tegenstrijdigheden maken de landinrichtingsopgave gecompliceerd en vaak kostbaar.

Lonkend win-win-perspectief

Uit ons onderzoek komen aanwijzingen naar voren dat de vrees voor interne eutrofiering lang niet altijd gegrond is en dat nuancering van de fosfaatproblematiek mogelijk is. In tegenstelling tot de veronderstelling blijkt dat vernatting vaak slechts tijdelijk tot vrijkomen van fosfaat uit de grond leidt. Ons onderzoek geeft aan dat bij langduriger vernatting juist immobilisatie van fosfaat optreedt omdat de fosfaat-adsorptiecapaciteit van de grond toeneemt. Dit lijkt ermee maken te hebben dat in de grond naast amorfe ijzeroxiden die fosfaat binden, ook kristallijne oxiden voorkomen die deze eigenschap in mindere mate bezitten. Door vernatting blijken deze kristallijne oxiden te worden omgezet in amorfe oxiden waardoor de fosfaatbindingscapaciteit toeneemt. Indien onze conclusies juist zijn lijkt er perspectief op een win-win situatie te ontstaan voor natuur- en waterbeheerders. De vraag daarbij is of via waterbeheer gestuurd kan worden in de richting van lagere beschikbaarheden van fosfaat in de bodem. Uit ons onderzoek komen aanwijzingen naar voren dat langdurige inundatie onder stagnerende omstandigheden, gevolgd door een droge periode leidt tot fosfaatvastlegging. Een waterbeheer dat aanstuurt op eb-vloed regimes waardoor wisselvochtige omstandigheden ontstaan zou dus gunstig kunnen uitwerken voor natuurontwikkelingsdoelen die gebaat zijn bij lage fosfaatniveaus met duurzaam behoud van de overige kwaliteiten van grond. Voortgezet empirisch onderzoek op praktijkschaal is echter nodig om de nieuwe inzichten te toetsen.

Literatuur

Chen, J.F. & Q. He, 1988. Ferric oxides in soils. In Yu, T.R. & Z.Q. Wang (eds.): Soil Analytic Chemistry. Sci. Press, Bejing, p. 337-363.

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.

Kemmers, R.H., S.P.J. van Delft & P.C. Jansen. 2003. Iron and sulfate as possible key factors in the restoration ecology of rich fens in discharge areas. Wetlands ecology and management 11 (6): 367-381.

Kemmers, R.H., F.P. Sival & P.C. Jansen, 2003. Effecten van bevloeiing op de basentoestand en nutriëntenbeschikbaarheid van natte schraalgraslanden op klei,- zand-, en veengronden: Veldwaarnemingen en laboratoriumexperimenten, Wageningen, Alterra. Alterra-rapport 534.

Kemmers, R.H., F. Sival & A.P. Grootjans (subm.) Phosphorus immobilization upon irrigation of highly reduced fen meadows Biogeochemistry.

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

Lamers, L.P.M., H.B.M. Thomassen & J.G.M. Roelofs. 1998. Sulphate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. Envir. Sci. Techn. 32: 199-205.

Lucassen, E., A. Smolders & J. Roelofs, 2000. "De effecten van verhoogde sulfaatgehalten op grondwater gevoede ecosystemen", H2O 25/26, p. 28-31.

Payne, R.W. & A.E. Ainsley, 2000. GenStat release 4.2 reference manual. Part 1. VSN International Ltd. Oxford, UK.

Patrick (Jr), W.H. & R.A. Khalid, 1974. Phosphate release and sorption by soils and sediments: effects of aerobic and anaerobic conditions. Science 186: 53-55.

Roden, E.E. & 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.

Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide dese Bodens durch Extraction mit Ammoniumoxalaat-Lösung. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 105: 194-202.

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

Smolders, A.J.P. & 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.

Young, E.O. & D.S. Ross. 2001. Phosphate release from seasonally flooded soils: a laboratory microcosm study. J. Environ. Qual. 30: 901-101.

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 transformatuion of Fe oxides and the adsorption/desorption behavior of phosphate. J. Plant Nutr. Soil Sci. 166: 68-75.