ALTERRA
WAGENINGEN UR

Desorptie en adsorptie van fosfaat na vernatting van veengrond uit het Hunzedal

R.H. Kemmers



Alterra-rapport 1575, ISSN 1566-7197

Desorptie en adsorptie van fosfaat na vernatting van veengrond uit het Hunzedal

In opdracht van Grontmij Nederland bv.

Desorptie en adsorptie van fosfaat na vernatting van veengrond uit het Hunzedal

R.H. Kemmers

Alterra-rapport 1575

Alterra, Wageningen, 2007

REFERAAT

Kemmers, R.H, 2007. *Desorptie en adsorptie van fosfaat na vernatting van veengrond uit het Hunzedal; ondertitel*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1575 . 35 blz.; 13 fig.; 5 tab.; 11 ref.

Om inzicht te krijgen in het adsorptie- en desorptiegedrag van fosfaat zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd met te inunderen gronden uit het Hunzedal, gekenmerkt door een hoog gehalte organische stof en ijzeroxide. Tijdens het experiment werden de grond gedurende oplopende perioden geïnundeerd, zodat desorptie kon plaatsvinden. Na desorptie werden de grondmonsters gedroogd en met oplopende concentraties fosfaat behandeld om de adsorptiecapaciteit na desorptie te kunnen vaststellen. Fosfaatdesorptie treedt op vanaf een week inundatie, waardoor de ortho-P concentratie in het bodemvocht oploopt. Maximale concentraties ortho-P treden op na een maand inundatie. De adsorptiecapaciteit en de bindingssterkte blijken sterk toe te nemen naarmate de grond aan een langere inundatieduur heeft blootgestaan. Het adsorptiegedrag van fosfaat in veengronden kan met een adsorptie-isotherm worden beschreven. Uit het onderzoek komen aanwijzingen naar voren dat langdurige inundatie onder stagnerende omstandigheden, gevolgd door een droge periode leidt tot fosfaatvastlegging. Door wisselvochtige omstandigheden lijkt de chemische beschikbaarheid van fosfaat te kunnen worden verlaagd wat gunstig is voor de realisatie van natuurontwikkelingsdoelen die gebaat zijn bij lage fosfaatniveaus.

Trefwoorden: Fosfaat. adsorptie, desorptie, vernatting, wisselvochtigheid

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 1575/oktober/2007]

Inhoud

Woord vooraf 7

Samenvatting 9

1 Inleiding 13

2 Materiaal en methoden 15
2.1 Concept 15
2.1.1 Inleiding 15
2.1.2 Adsorptie 15
2.1.3 Desorptie 17
2.2 Materiaal 18
2.3 Methoden 19

3 Resultaten 21
3.1 Desorptie 21
3.2 Adsorptie 24
3.3 Conclusies 27

4 Discussie 29
4.1 Doorstroom- vs. stagnante systemen 29
4.2 Overeenkomsten in processen 29
4.3 Verschillen in parameterwaarden 30
4.4 Conclusies 33
4.5 Sturing via waterbeheer ? 33

Literatuur 35

Woord vooraf

In 2003 is in het Hunzedal het proefproject Integraal Waterbeheer Benedenloop Hunze gestart. Dit is een project waarin de mogelijkheden worden onderzocht van ondiepe grondwaterwinning en verbetering van de oppervlaktewaterkwaliteit van de Hunze en het Zuidlaardermeer. In de benedenloop zijn nabij De Groeve twee moerasgebieden aangelegd waar Hunzewater kan worden ingelaten en inundatie van het maaiveld mogelijk is. Een van de moerasgebieden (ca. 1,5 ha) fungeert als zuiveringsmoeras voor het Hunzewater. In dit gebiedje is nutriëntenonderzoek uitgevoerd.

De provincie Drenthe heeft aangegeven de metingen en inundaties te willen voortzetten en de resultaten op te schalen naar het niveau van het plan Tusschenwater, dat een multifunctionele inrichting van de benedenloop van het Hunzedal beoogd. Grootschalige natuurontwikkeling vormt een van de doelen.

Door de Grontmij (regio Noord) is een onderzoeksplan ontwikkeld dat is afgestemd op de wensen van het Waterschap Hunze en Aa. Het onderzoek zal worden uitgevoerd door een consortium van de Rijksuniversiteit Groningen, Centrum Bodem van Wageningen Universiteit en Research Centrum (WUR) en Grontmij Nederland bv. Dit rapport presenteert de resultaten van onderzoek dat door het Centrum Bodem van WUR is uitgevoerd.

Samenvatting

Aanleiding

In 2003 is het proefproject Integraal Waterbeheer Benedenloop Hunze gestart. Dit is een project waarin de mogelijkheden worden onderzocht van ondiepe grondwaterwinning en verbetering van de oppervlaktewaterkwaliteit van de Hunze en het Zuidlaardermeer. Het onderzoeksplan maakt deel uit van het natuurontwikkelingsplan 'Tusschenwater' (190 ha), waarbij op grote schaal natuurontwikkeling op voormalige landbouwgronden zal plaatsvinden. In een klein deelgebiedje (ca. 1,5 ha) is een zuiveringsmoeras aangelegd om Hunzewater te zuiveren. In dit gebiedje is nutriëntenonderzoek uitgevoerd. Op basis van een vervolgonderzoek zullen resultaten van het nutriëntenonderzoek worden opgeschaald naar het niveau van het gehele natuurontwikkelingsplan.

Vraagstelling

De historisch gegroeide fosfaatvoorraad van landbouwgronden wordt veelal als een belemmering gezien voor de realisatie van gewenste voedselarme natuurdoeltypen, zeker als tevens vernatting wordt beoogd. Overstroming van de zuiveringsmoerassen langs de Hunze zou het eutrofiëringsprobleem in het Zuidlaardermeer dus kunnen vergroten, terwijl nutriëntenverwijdering wordt beoogd. Het vervolgonderzoek wordt daarom gericht op de vraag onder welke omstandigheden (periode en diepte van inundatie) fosfor vrijkomt uit de moerasbodem. Om deze vraag te beantwoorden zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd om inzicht te krijgen in het adsorptie- en desorptiegedrag van fosfaat uit de betreffende moerasbodem, die gekenmerkt wordt door een hoog gehalte organische stof en ijzeroxiden.

Hypothesen en proefopzet

Bij de experimenten is uitgegaan van het concept dat adsorptie en desorptie van fosfaat kan worden beschreven door een evenwichtsreactie tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat. Met de resultaten van de experimenten zijn adsorptieparameters bepaald in relatie tot bodemchemische eigenschappen die de fosfaattoestand van de moerasbodem beschrijven. Algemeen wordt verondersteld dat fosfaatadsorptie plaatsvindt door binding van fosfaat aan amorfe ijzer en alumium(hydr)oxiden die in de bodem voorkomen. De hoeveelheid ijzer en aluminium(hydr)oxiden zijn bepalend voor het adsorptiemaximum. De bindingssterkte kan per bodemtype variëren. In het experiment werden de bindingssterkte en het adsorptiemaximum bepaald voor de veengronden uit het Hunzedal.

Als hypothese werd gesteld dat bij vernatting ijzeroxiden in oplossing gaan door reductie, waardoor de adsorptiecapaciteit afneemt en fosfaat desorbeert (P-mobilisatie). Om dit te toetsen werden tijdens het experiment gronden gedurende oplopende perioden geïnundeerd, zodat desorptie kon plaatsvinden. Daartoe werd 300 ml water toegevoegd aan potten met 100 g grond, waarna met N_2 gas werd geflusht. De gedesorbeerde monsters werden gedroogd en met oplopende

concentraties fosfaat behandeld om de adsorptiecapaciteit na desorptie te kunnen vaststellen.

Resultaten

Tijdens de eerste week inundatie worden door omvorming van kristallijne Fe-oxiden amorfe Fe-oxiden gevormd, waardoor de fosfaatadsorptiecapaciteit toeneemt. Dit gaat gepaard met een versterkte adsorptie van fosfaat (P_{ox}), waardoor geen P mobilisatie optreedt. De toename van geadsorbeerd fosfaat (P_{ox}) is waarschijnlijk toe te schrijven aan een betere ontsluiting van andere vormen van anorganisch P bij de overgang van kristallijne naar amorfe Fe-oxiden. Na een week inundatie begint pas fosfaatdesorptie op te treden, waardoor de ortho-P concentratie in het bodemvocht oploopt. Maximale concentraties ortho-P treden op na een maand inundatie.

Bij readsorptie na desorptie blijkt dat de adsorptiecapaciteit sterk toeneemt naarmate de grond aan een langere inundatieduur heeft blootgestaan. Ook de bindingssterkte van de grond voor P neemt toe bij readsorptie. Het adsorptiegedrag van fosfaat in veengronden kan worden begrepen vanuit een evenwichtsreactie tussen P in de vochtfase en de vaste fase en kan met een adsorptie-isotherm worden beschreven.

Procesidentificatie

Bij inundatie-experimenten met stagnerend water lijkt het desorptie- en adsorptiegedrag van fosfaat in venige gronden niet fundamenteel af te wijken van dat in zand- en kleigronden. In alle grondsoorten treedt na inundatie een snelle afname op van makkelijk desorbeerbaar P-$CaCl_2$, meestal gevolgd door een tijdelijke stijging van de ortho-P concentratie in het bodemvocht. In deze vroege fase vindt in zand- en kleigronden door reductieve oplossing van amorfe ijzeroxiden, een tijdelijke daling van de P-adsorptiecapaciteit plaats. 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 ten koste van het gehalte kristallijne oxiden 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 het inwendige van de amorfe oxiden. Daarbij kunnen geleidelijk ijzerfosfaatmineralen worden gevormd. De ortho-P concentratie daalt weer in deze fase. Bij experimenten die gebaseerd zijn op doorstroming blijft deze laatste fase achterwege en vindt continue P-mobilisatie plaats.

In veengronden lijkt de omvorming van kristallijne naar amorfe ijzeroxiden echter direct na inundatie plaats te vinden, waardoor direct een toename van de P-adsorptiecapaciteit optreedt. Bij veengronden lijkt reductieve oplossing van amorfe ijzeroxiden pas in tweede instantie op te treden waardoor P mobilisatie in een later stadium van inundatie optreedt. Bij veengronden werd in tegenstelling tot bij zand- en kleigronden (nog) geen daling van de ortho-P concentratie in het bodemvocht waargenomen na een maand inundatie. Dit suggereert dat in veengronden de diffusieflux van ortho-P naar het inwendige van amorfe Fe-oxiden achterwege blijft of pas na een maand inundatie op gang komt.

Het blijkt 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 bindingssterkte neemt bij oplopende inundatie duur bij zand en kleigronden sterk toe maar bij veengrond nauwelijks. De bindingsterkte bij readsorptie blijkt sterk gecorreleerd te zijn met het organische stofgehalte en neemt sterk af naarmate de grond rijker is aan organische stof. De adsorptiecapaciteit van gronden is een functie van het gehalte Fe-oxiden.

Perspectief

De resultaten van het onderzoek bieden perspectief op een win-win situatie voor natuur- en waterbeheerders. 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 gunstig kunnen uitwerken voor natuurontwikkelingsdoelen die gebaat zijn bij lage fosfaatniveaus met duurzaam behoud van de overige kwaliteiten van grond.

1 Inleiding

Aanleiding
In de benedenloop van de Hunze zijn nabij De Groeve twee moerasgebieden aangelegd waar Hunzewater kan worden ingelaten en inundatie van het maaiveld mogelijk is. Een van de moerasgebieden (ca. 1,5 ha) fungeert als zuiveringsmoeras voor het Hunzewater. In dit gebiedje is nutriëntenonderzoek uitgevoerd.

Op verzoek van de Provincie Drente en in overleg met het waterschap Hunze en Aa is een onderzoekplan ontwikkeld om de resultaten van het nutriëntenonderzoek op te schalen naar het niveau van het plan Tusschenwater. Dit plan wordt op termijn ingeschakeld voor een duurzaam integraal waterbeheer voor de benedenloop van de Hunze. Het onderzoeksplan maakt deel uit van het natuurontwikkelingsplan 'Tusschenwater' (190 ha) waarbij op grote schaal natuurontwikkeling op voormalige landbouwgronden zal plaatsvinden. Volgens dit plan zou in de toekomst een groot deel van de benedenloop van de Hunze geïnundeerd worden (Plan van Aanpak, 2005).

Probleem
Bij natuurontwikkeling zijn de abiotische randvoorwaarden 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. Ammoniumlactaat extracties geven aan dat in de graslanden langs de Hunze plaatselijk tot 163 kgP/ha in de bodem beschikbaar is. Een complicerende factor bij natuurontwikkeling in relatie tot fosfaatvoorraden treedt op bij vernatting. Door reductie van ijzeroxiden kan dan extra 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. Overstroming van de zuiveringsmoerassen langs de Hunze zou het eutrofiëringsprobleem in het Zuidlaardermeer dus kunnen vergroten, terwijl nutriëntenverwijdering wordt beoogd.

Onderzoeksvraag
Omdat er rekening moet worden gehouden met het risico van fosformobilisatie bij inundatie van moerasbodems langs de Hunze, dient het vervolgonderzoek gericht te zijn op de vraag onder welke omstandigheden (periode en diepte van inundatie) fosfor vrijkomt uit de moersbodem. Om deze vraag te beantwoorden zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd om inzicht te krijgen in het adsorptie- en desorptiegedrag van fosfaat uit de betreffende moerasbodem. Tijdens deze experimenten zijn adsorptieparameters bepaald in relatie tot bodemchemische eigenschappen die de fosfaattoestand van de bodem beschrijven.
Via de GM soil meter zullen de in het laboratorium bepaalde relaties kunnen worden geëxtrapoleerd naar ruimtelijke 'fosfaat'patronen in het veld, waarmee bij de inrichting rekening gehouden kan worden.

Hypothesen

Onder anaerobe omstandigheden kunnen ijzeroxiden reduceren en oplossen, waardoor adsorptiecapaciteit verloren gaat en fosfaat in oplossing komt. Wij verwachten daarom dat tijdens het desorptie-experiment i) steeds meer fosfaat in oplossing zou komen en ii) de fosfaatadsorptiecapaciteit zou afnemen naarmate de inundatie langer duurt. Onder aerobe omstandigheden zal de adsorptiecapaciteit weer toenemen tot het oude niveau omdat ijzeroxiden weer worden teruggevormd (Young & Ross, 2001).

Leeswijzer

In hoofdstuk 2 over Materiaal en Methoden wordt beschreven vanuit welk theoretisch concept wij naar het adsorptie en desorptiegedrag van fosfaat in de bodem kijken. Volgens dit concept kan het fosfaatgedrag met een adsorptie-isotherm worden beschreven, die het evenwicht tussen geadsorbeerd en in bodemvocht opgelost fosfaat aangeeft. Na een beschrijving van enkele relevante bodemeigenschappen van de onderzochte gronden in het Hunzedal wordt uiteengezet hoe het laboratorium onderzoek is uitgevoerd. In essentie werden gronden daarbij in eerste instantie geïnundeerd met oplopende perioden zodat desorptie van fosfaat kon plaatsvinden. Aansluitend werd via een adsorptie-experiment onderzocht of en in welke mate het adsorptiegedrag door inundatie was beïnvloed. In hoofdstuk 3 worden eerst de resultaten van het desorptie-experiment en daarna die van het adsorptie-experiment gepresenteerd gevolgd door de conclusies van de experimenten. In hoofdstuk 4 worden in een discussie de verrassende resultaten tegen het licht gehouden van vergelijkbare experimenten uitgevoerd door de Radboud Universiteit. Ook worden de resultaten vergeleken met door Alterra uitgevoerde experimenten in klei en zandgrond. Overeenkomsten en verschillen tussen de verschillende grondsoorten worden besproken.

2 Materiaal en methoden

Om de onderzoeksvraag te beantwoorden zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd om inzicht te krijgen in het adsorptie- en desorptiegedrag van fosfaat uit de betreffende moerasbodem. Bij deze experimenten worden adsorptieparameters bepaald in relatie tot bodemchemische eigenschappen die de fosfaattoestand van de moerasbodem beschrijven. Alvorens de opzet van het experiment te beschrijven zullen de gehanteerde concepten voor adsorptie en desorptie worden besproken.

2.1 Concept

2.1.1 Inleiding

Algemeen wordt verondersteld dat fosfaat door ijzer- en aluminiumoxiden wordt geadsorbeerd, waardoor de fosfaatconcentratie in het bodemvocht relatief laag blijft (Van der Zee & van Riemsdijk 1986). 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 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' gemobiliseerd blijft (Golterman 1995, Lamers et al. 1998).

2.1.2 Adsorptie

Anorganische 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 :

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

waarbij als reactievergelijking geldt:

$$[SP]/([S] . [P]) = K$$

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

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

Eliminatie van S levert:

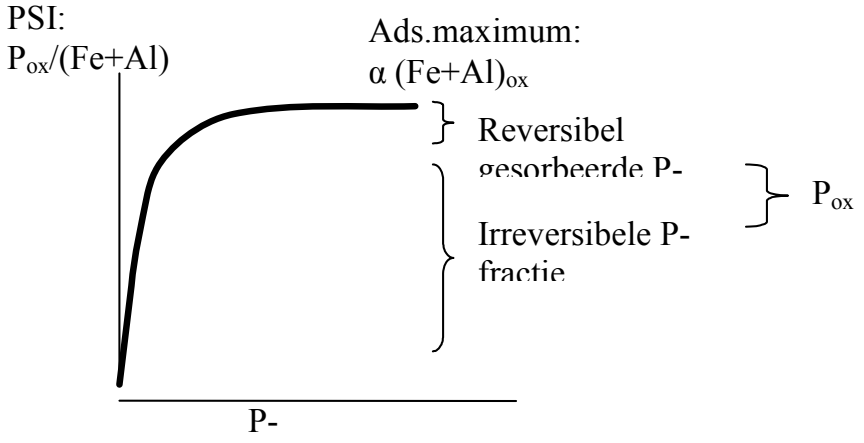
$$[SP]/[St-SP] . [P] = K$$
$$[SP] = K.\{ [St-SP] . [P] \}$$
$$[SP] = K. [St]. [P] – K.[SP]. [P]$$
$$[SP] + K.[SP]. [P] = K. [St]. [P]$$
$$[SP](1+K. [P]) = K. [St]. [P]$$
$$[SP] = [St]. K. [P]/ (1+K. [P])$$
$$[SP]/ [St]. = K. [P]/ (1+K. [P]) \qquad (2)$$

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 het verticale deel van de isotherm geeft informatie over de bindingssterkte (K) van het evenwicht tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat.



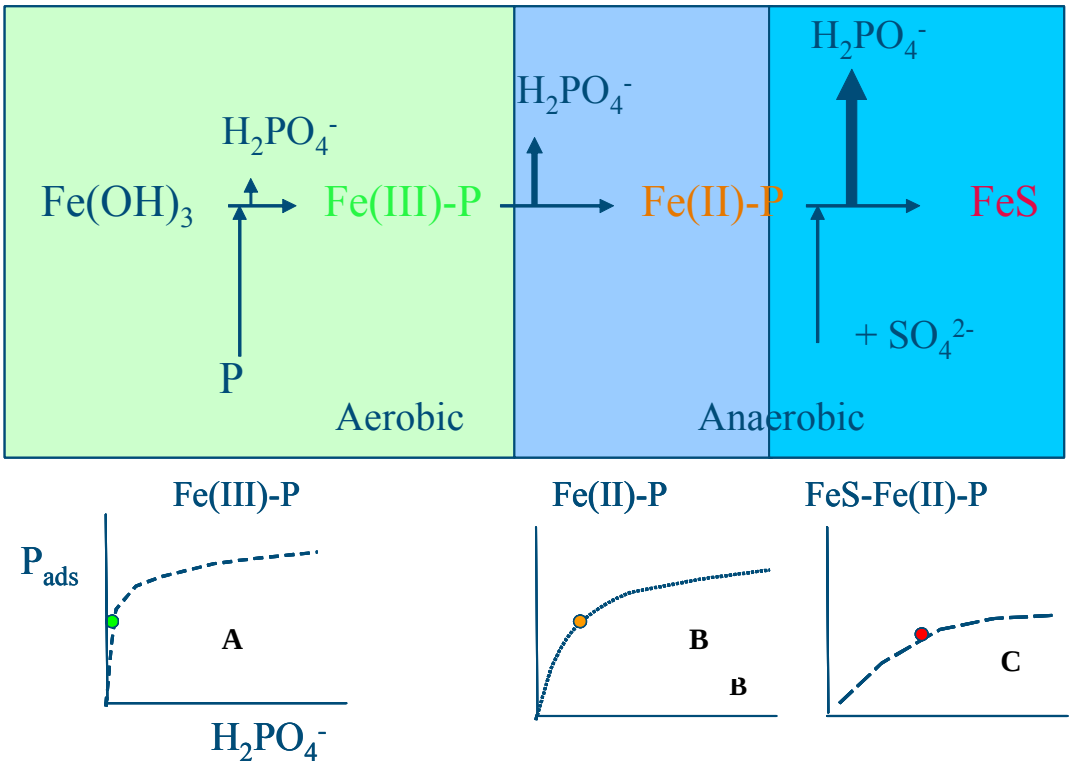
Figuur 1 Langmuir-isotherm voor de beschrijving van het adsorptiegedrag van fosfaat in aanwezigheid van ijzer- en aluminiumoxiden.

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 Desorptie

Figuur 2 geeft schematisch de te verwachten desorptieprocessen 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 aërobe en anaërobe 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 werd grond gebruikt die afkomstig is uit het zgn. nutriëntenproefveld in de benedenloop van het Hunzedal ten zuiden van het Zuidlaardermeer nabij het waterwingebied van de Groeve *(x:244678, y: 569238)*. In dit gebiedje is venig materiaal verzameld van een bodem die als madeveengrond kan worden getypeerd. Daartoe werden deelmonsters (ca. 10) tot een mengmonster van ca. 15 kg samengevoegd.

In het laboratorium werd de grond gedroogd bij 40^0C en na drogen gezeefd over een 2 mm zeef. Een kleiïge grond werd evt. voor het zeven gebroken. De grond werd vervolgens zeer goed gehomogeniseerd, waarna in duplo een submonster werd genomen (uitgangsmateriaal t=0) voor bodemchemische analyse (Tabel 1): pH in KCl extract, P bepaling in $CaCl_2$ extract, Al, Fe en P bepaling in ammoniumoxalaat/ oxaalzuur extract (Al_{ox}, Fe_{ox}, P_{ox}), Fe in dithioniet-citraat-bicarbonaat extract (Fe-DCB) en organische stof d.m.v. gloeiverlies.

De P_{ox} extractie beoogd het aan ijzeroxide geadsorbeerde fosfaat te analyseren. Bij geadsorbeerd fosfaat kan onderscheid worden gemaakt tussen i) gefixeerd fosfaat, dat diep in de ijzeroxiden is gediffundeerd en moeilijk in oplossing komt (quasi-irreversibel geadsorbeerd) en ii) makkelijk desorbeerbaar fosfaat wat meer aan de randen van de oxiden is gesorbeerd en vrij makkelijk in oplossing komt. Deze laatste fractie wordt benaderd door extractie met een $CaCl_2$ oplossing (P_{CaCL2}). Via een Fe_{ox} extractie wordt Fe geanalyseerd dat voorkomt in amorfe ijzeroxiden; een Fe-DCB extractie bepaalt Fe dat voorkomt als kristallijne ijzeroxiden.

Tabel 1 geeft de samenstelling van bemonsterde grond (duplo analyse van een mengmonster). Met de ammoniumoxalaat extractie worden amorfe ijzeroxiden bepaald en met de dithioniet extractie de kristallijne ijzeroxiden (Zhang et al. 2003). De veengrond heeft een hoog gehalte aan Fe- (en Al)oxiden, een matig hoog gehalte aan oxalaat-extraheerbaar P en een lage fosfaatverzadigingsindex (<2%). Het gehalte kristallijne ijzeroxiden is 6-8 maal zolaag als dat van amorfe oxiden.

Tabel 1 Bodemchemische eigenschappen van de gronden waarmee adsorptie- en desorptie experimenten zijn uitgevoerd.

Herkomst-gebied	grond-soort	P-CaCl	Al-ox	Fe-ox	Fe-DCB	P-ox	Pt
		(mg/kg)					
Hunzedal	veen-1	0,76	526	11151	1434	132	?
	veen-2	0,71	504	10351	1782	122	?
		Pox/Fe-ox	PSI	Fe_{ox}/Fe_{DCB}	Pox/Pt	Org. Stof	pH-KCl
		mol/mol		mg/mg		%	
	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 opzet van het experiment is gebaseerd op een proef van Zhang, Lin and Werner (2003). Zij onderzochten het ad- en desorptiegedrag van fosfaat in 'paddy soils' om het effect van inundatie op fosfaatbeschikbaarheid voor de rijstteelt. Tijdens het experiment worden gronden gedurende oplopende perioden geïnundeerd, zodat desorptie kan plaatsvinden. De gedesorbeerde monsters worden vervolgens gedroogd en met oplopende concentraties fosfaat behandeld om de adsorptiecapaciteit na desorptie te kunnen vaststellen.

Desorptie

Om fosfaatdesorptie te bepalen werd in duplo een incubatiereeks ingezet voor de volgende tijdstippen: t=0, 1, 4, 8, 16 en 32 dagen.
De incubatiereeks bestond uit 2 behandelingen:

- Anaëroob met een oplossing bestaande uit 2,5 mmol KCl/l: (An-S)
- Aëroob met een oplossing bestaande uit 2,5 mmol KCl/l: (Aer)

Per grond werden aldus 24 eenheden ingezet (duplo, 2 behandelingen en 6 tijdstippen) voor incubatie in infuusflessen. Na inwegen van 100 gram droge grond werden aan de infuusflessen de volgende oplossingen toegevoegd:

- Aan 12 flessen werd 300 ml 2,5 mmol KCl/l. toegevoegd (An-S), waarna deze gedurende 15 min. grondig werden geflushed met N_2 gas en vervolgens luchtdicht afgesloten met een septum en een dop (An).
- Aan 12 flessen werd 300 ml 2,5 mmol KCl/l toegevoegd (Aer). 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 werden per incubatietijdstip en behandeling de inhoud van de duplo flessen overgebracht in centrifugebuizen en afgecentrifugeerd. In het supernatant werd vervolgens het ortho-P gehalte gemeten via Segmented Flow Analysis (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. Tevens werd ook het gehalte kristallijne Fe-oxiden (Fe_{DCB}) bepaald met een sequentiële extractie methode van resp. dithioniet, citroenzuur en bicarbonaat (Chen and 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 1 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 een schudverhouding van 1: 80 gedurende 24 uur in het donker werd

geschud. 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 in een oplossing van 0,01 M $CaCl_2$ (1,47 g $CaCl_2$.$2H_2O$/l) resp. 0, 0.38, 1.54 6.19, 12.3 24.8 en 48.4 mg P/l door toevoeging van KH_2PO_4 (MW 136,09). 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 Desorptie

Hypothese

Op basis van resultaten van vergelijkbare experimenten met andere grondsoorten (Kemmers en Nelemans, in prep) hebben wij de hypothese over het desorptiegedrag van een veengrond bijgesteld. Oorspronkelijk werd verwacht (zie ook inleiding en 2.1.3) dat onder anaërobe omstandigheden door reductie van ijzeroxiden de fosfaatadsorptiecapaciteit reversibel afneemt en fosfaat desorbeert en dat bij hernieuwde aerobie de oorspronkelijke toestand weer terug keert. Voor de veengrond werd deze hypothese bijgesteld. 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;

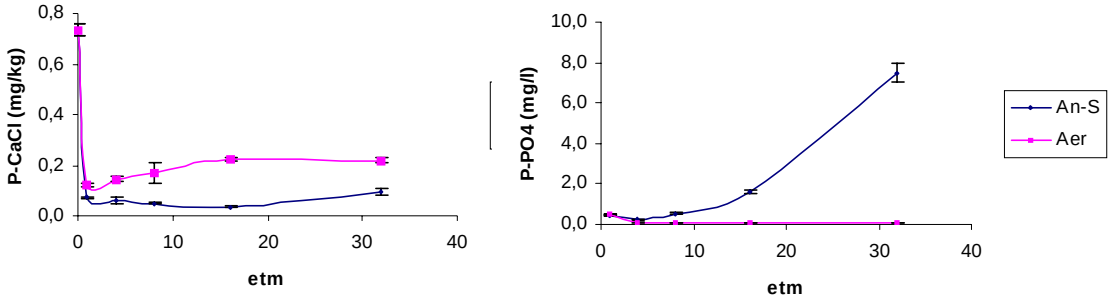
Resultaten

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 2; Figuur 3). 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} (Fig. 4) tussen de aërobe en anaërobe behandelingen is weinig waarde gehecht, omdat die slechts incidenteel voorkomen.

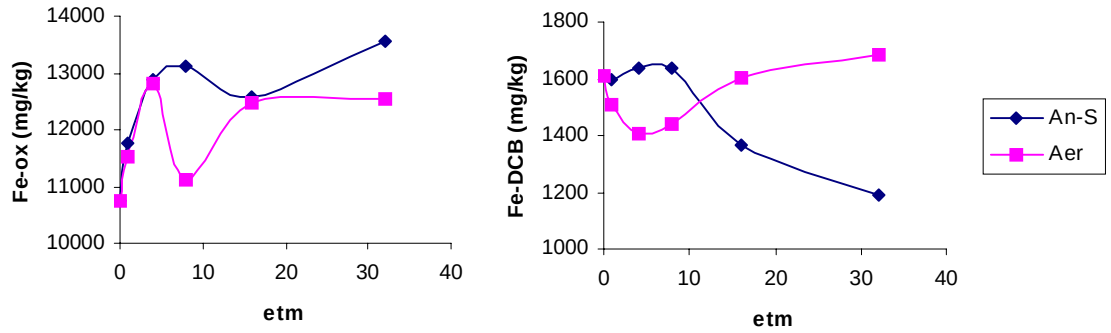
Vervolgens zijn voor alle parameters m.u.v. ortho-P en P-$CaCl_2$ de gemiddelde waarden en standaardfouten per tijdstip van alle behandelingen tezamen genomen. Figuur 5 geeft het verloop in de tijd weer van de verschillende parameters ongeacht de behandeling. Daarna is beoordeeld of er met oplopende inundatieduur significante veranderingen in parameterwaarden optraden (Tabel 3). 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 4 geeft voor ortho-P en P-$CaCl_2$ de significantie van de verschillen tussen twee tijdstippen voor de aërobe en anaërobe behandeling afzonderlijk.

Tabel 2 Significantie van verschillen (T_{prob}<0,05) tussen behandelingen op verschillende tijdstippen na inundatieduur 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 3 Verloop van P-$CaCl_2$ en ortho-P met oplopende inundatieperiode onder aërobe en anaërobe omstandigheden

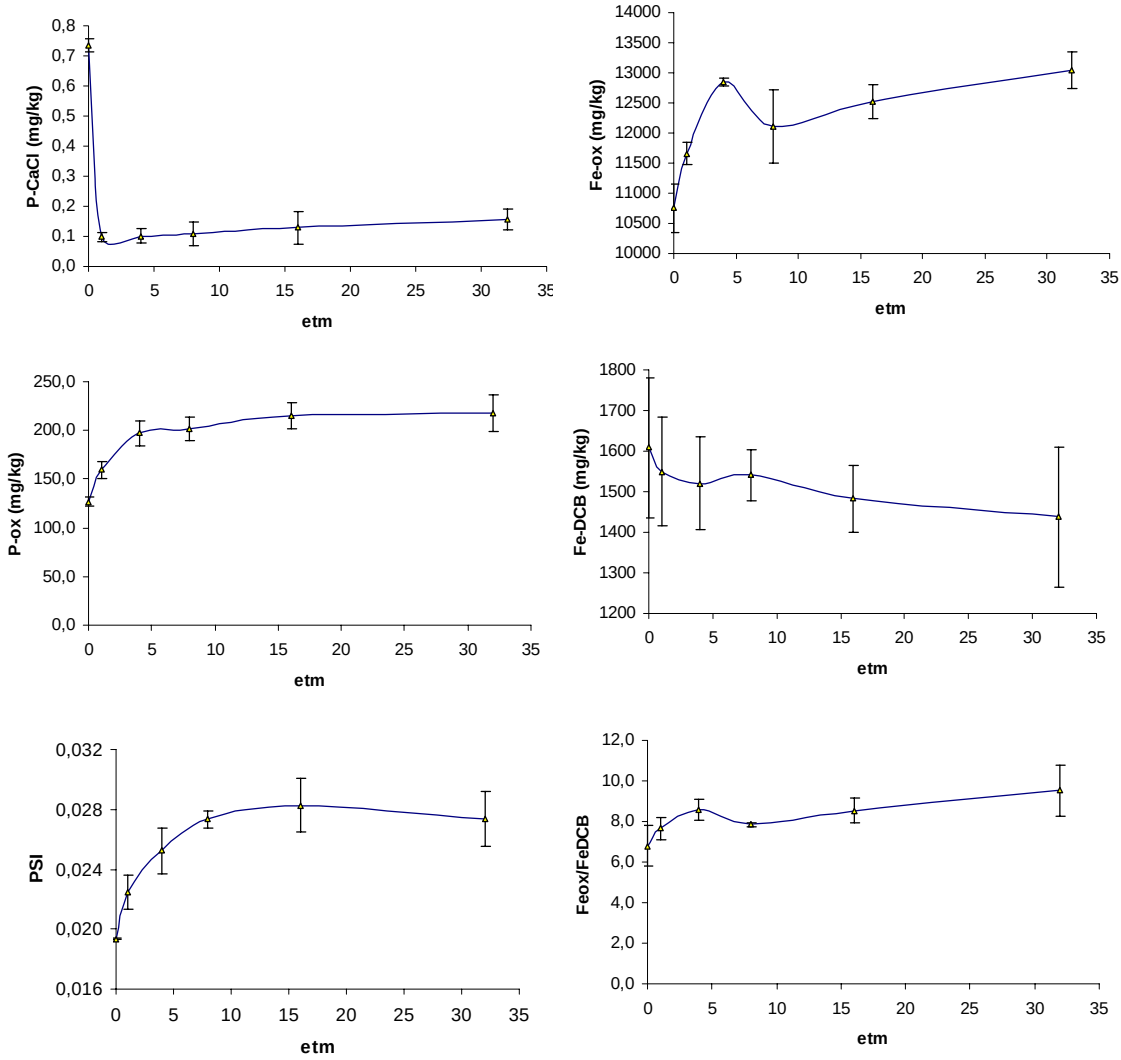


Figuur 4 Verloop van amorfe (Fe-ox) en kristallijne (Fe-DCB) ijzeroxiden met oplopende periode van inundatie onder aërobe en anaërobe omstandigheden.

Het blijkt (Fig. 3, tabel 2) 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 4). 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 re-adsorbeert 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 5 Verloop in de tijd van een aantal bij het desorptieproces betrokken parameters ongeacht de behandeling

Tabel 3 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 4 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

Uit tabel 2 blijkt dat er geen verschil is tussen de behandelingen voor P_{ox} op de verschillende tijdstippen. Ongeacht de behandeling neemt P_{ox} gedurende de eerste 16 dagen inundatie continue significant toe (Tabel 3, Fig. 5) 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 (Fig. 5). In het gehalte Fe_{DCB} treden geen significante veranderingen op tijdens inundatie, hoewel een dalende tendens is waar te nemen (Fig. 5). 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}.

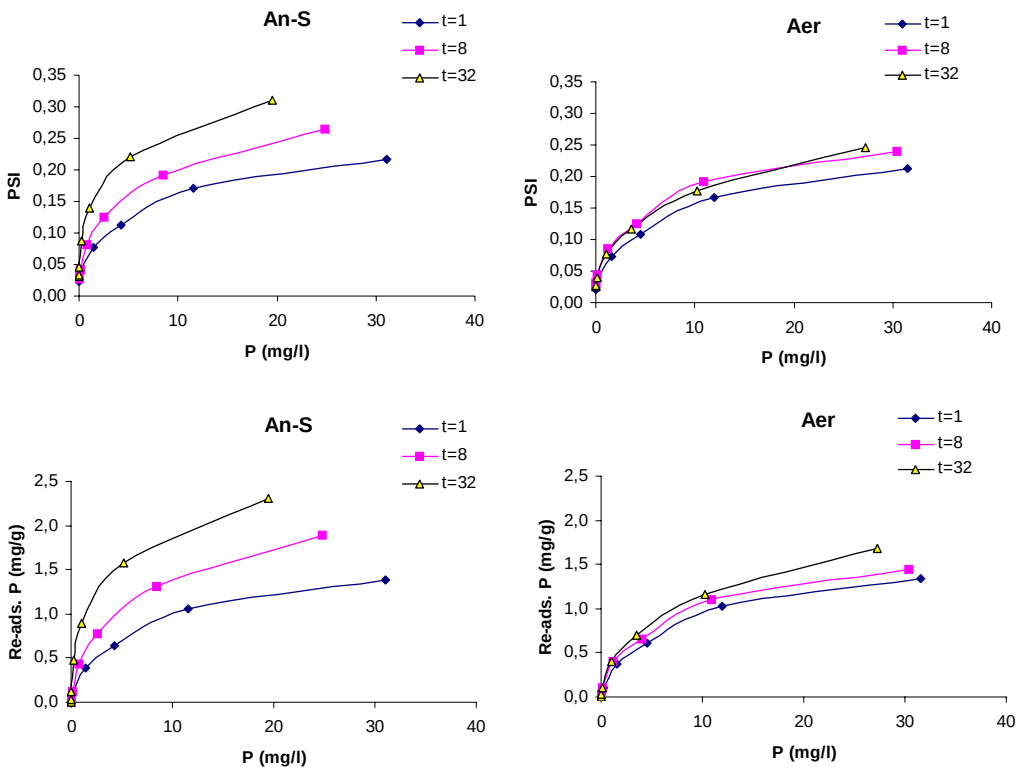
3.2 Adsorptie

Resultaten

Figuur 6 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 gereadsorbeerde hoeveelheid P weergegeven voor de

verschillende behandelingen. Deze relaties geven de experimenteel bepaalde adsorptie-isothermen weer.

Uit het adsorptie-experiment blijkt dat zowel de PSI als de gereadsorbeerde 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.



Figuur 6 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.

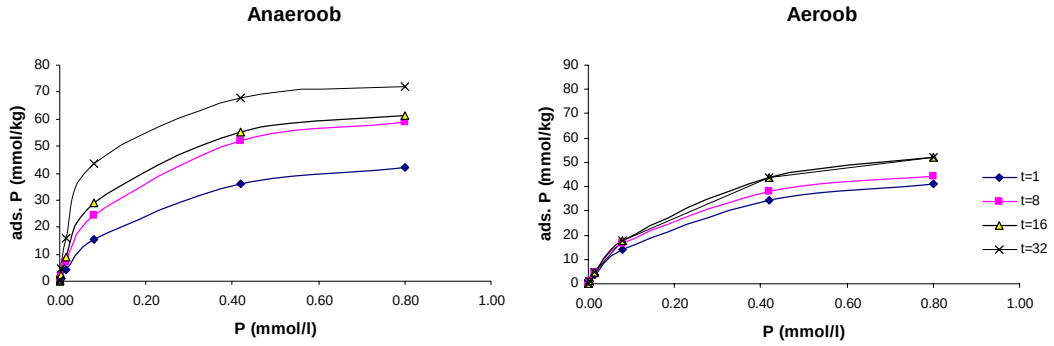
Om te toetsen of de P-adsorptie zich gedraagt volgens een Langmuir-isotherm werden de meetwaarden gebruikt om een Langmuir-isotherm te fitten, waarbij calibratie plaatsvond met de adsorptieparameters: bindingssterkte (K) en het adsorptiemaximum. Het blijkt dat de waarnemingen slecht zijn te fitten aan 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 5) De gereadsorbeerde

hoeveelheid P kan voor meer dan 95% worden verklaard uit de evenwichtsconcentratie van P in het bodemvocht.

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

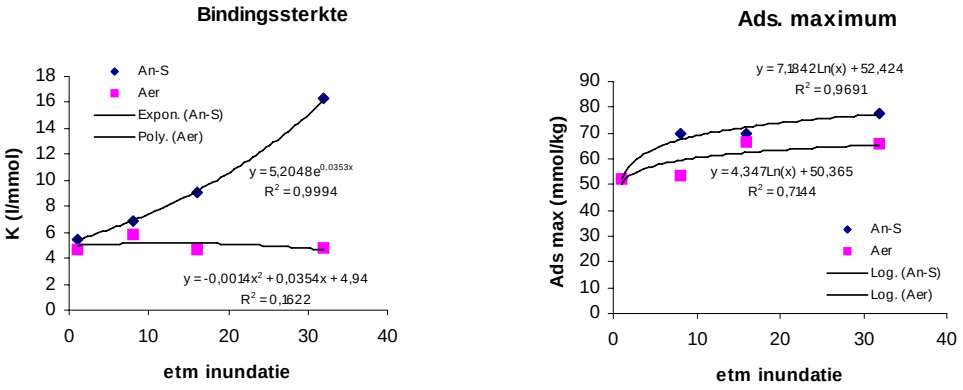
Behandeling	t etm	K $l.mmol^{-1}$	Ads Max $mmol.kg^{-1}$	r^2
An	1	5,44	51,99	98,9
	8	6,90	69,63	98,7
	16	9,01	70,00	97,5
	32	16,25	77,84	97,7
Aer	1	4,68	51,91	99,3
	8	5,84	53,62	98,5
	16	4,65	66,26	98,5
	32	4,73	65,83	98,8
All data	1	5,05	51,92	99
	8	6,76	60,01	94
	16	6,78	66,58	94,7
	32	9,92	67,10	85,8

Bij de anaërobe behandeling blijkt bij readsorptie na voorafgaande desorptie de bindingssterkte (K) sterk toe te nemen naarmate de desorptieduur langer is geweest. Tegelijkertijd neemt het adsorptiemaximum toe. Onder aërobe omstandigheden verandert de bindingssterkte nauwelijks. Figuur 7 geeft de afgeleide adsorptie-isothermen met oplopende voorafgaande desorptieperioden weer voor de verschillende behandelingen.



Figuur 7 Adsorptie-isothermen verkregen na een fitcurve procedure gebaseerd op de Langmuir-vergelijking, waarmee het evenwicht wordt beschreven tussen gereadsorbeerd en opgelost fosfaat bij incubatie onder anaërobe en aërobe omstandigheden.

In figuur 8 is 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) het hoogste adsorptiemaximum en de grootste bindingssterkte worden bereikt en bij de aërobe behandeling de laagste.



Figuur 8 Veranderingen van de bindingssterkte (K) en het adsorptiemaximum bij oplopende lengte van inundatieduur per behandeling

3.3 Conclusies

Desorptie

- Tijdens inundatie worden amorfe Fe-oxiden gevormd, waarschijnlijk door omvorming van kristallijne naar amorfe Fe-oxiden. Hierdoor neemt de fosfaatadsorptiecaciteit toe;
- De hoeveelheid aan Fe-oxiden geadsorbeerd fosfaat (P_{ox}) neemt tijdens inundatie toe ten koste van makkelijk desorbaar P-$CaCl_2$. Deels is de toename van oxalaatextraheerbaar P (P_{ox}) toe te schrijven aan een versterkte readsorptie van P door een diffusie-precipitatie 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 van veengronden die langer dan een tot twee weken duurde niet af .

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 vochtfase 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 readsorptie. 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 Discussie

4.1 Doorstroom- vs. stagnante systemen

Het adsorptiegedrag van zand-, klei- en veengrond na inundatie is juist tegengesteld aan de verwachting, waarop de oorspronkelijke hypothese berustte. 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 and Sival, subm.). Eenzelfde resultaat werd gevonden bij zand- en kleigronden (Kemmers en Nelemans, in prep.). Bovendien bleek de invloed van sulfaathoudend water op het desorptie (en adsorptie)gedrag verwaarloosbaar. De gevonden 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. 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.

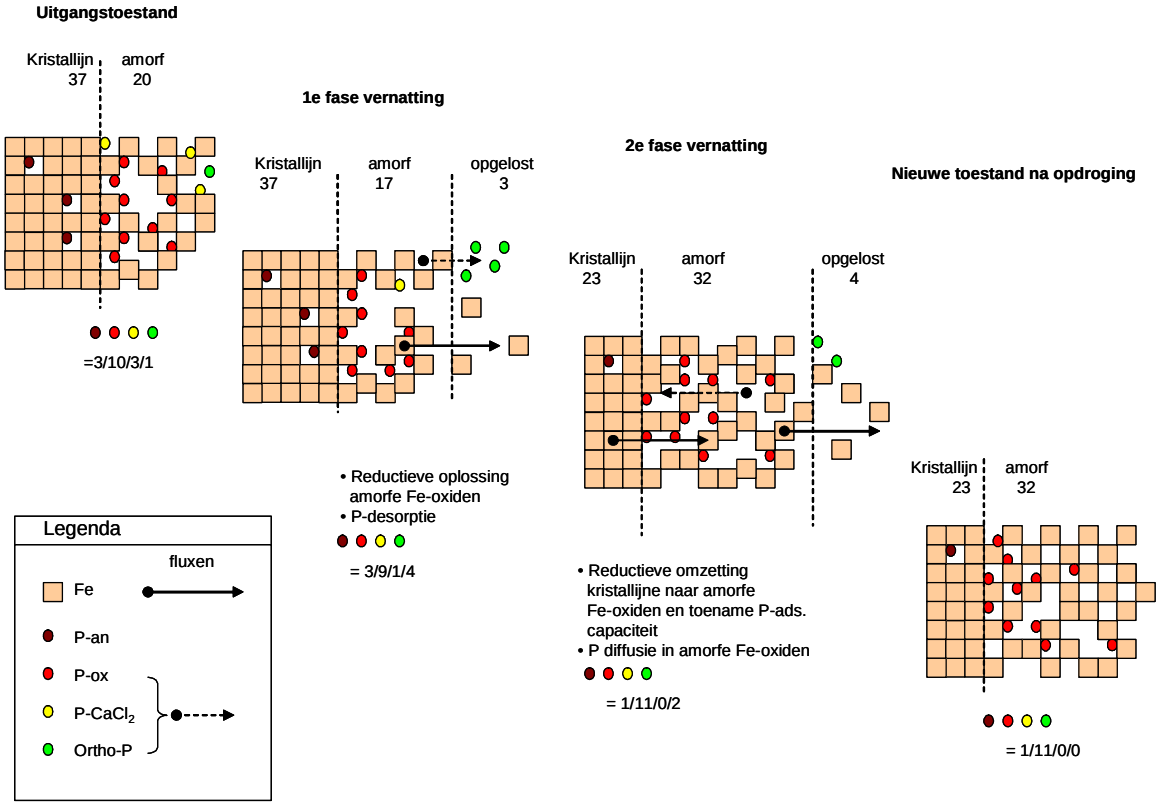
De experimenten van Lamers et al. (1998) zijn gebaseerd op een doorstroomflux van 5,6 mm/etm. In de praktijk van het waterbeheer is een dergelijke flux (waterafvoer) groot, terwijl zuiver stagnante systemen, zoals in ons onderzoek werd toegepast niet veel voorkomen. De gemiddelde afvoer in Nederland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

4.2 Overeenkomsten in processen

In figuur 9 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 het inwendige van de amorfe oxiden. De ortho-P concentratie daalt weer in deze fase. Uit onze experimenten kan worden afgeleid dat deze fase in veengronden na 30 etmalen inundatie nog niet was bereikt. Tevens vindt in de fase een toename plaats van de 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.

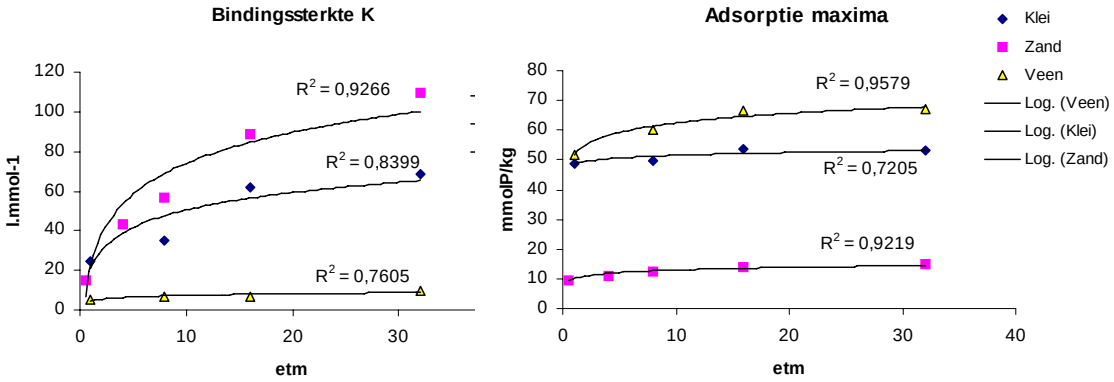


Figuur 9 Schematische weergave van processen die in verschillende fasen optreden bij inundatie van gronden

4.3 Verschillen in parameterwaarden

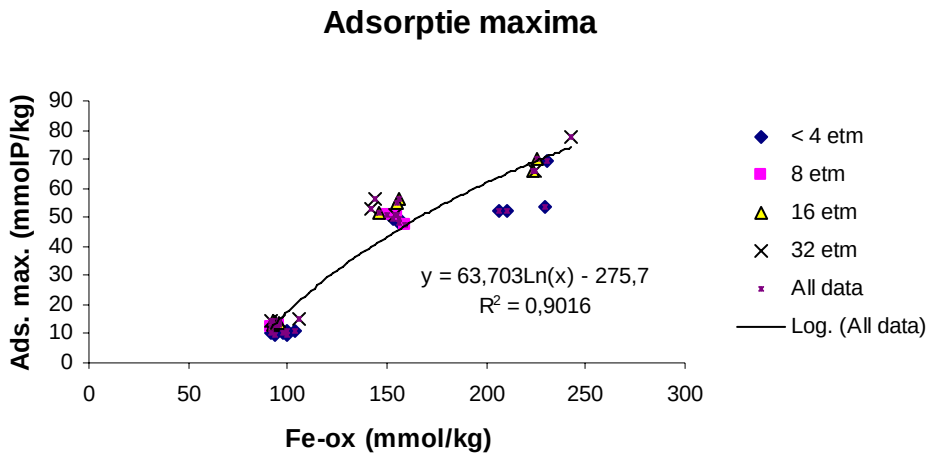
In figuur 10 zijn de adsorptiekarakteristieken van verschillende onderzochte grondsoorten (Kemmers en Nelemans, in prep) zonder onderscheid naar behandeling (all data) met elkaar vergeleken. Opvallend is dat de bindingssterkten voor zand-, klei- en veengrond een zelfde waarde aannemen bij korte voorafgaande inundatieduur (t=1). Deze waarde bedraagt 15 $l.mmol^{-1}$ (+/- 10) en divergeert

naarmate de inundatieduur toeneemt. De bindingsterkte in de zandgrond neemt sterker toe dan die in de kleigrond bij oplopende inundatieduur. De bindingsterkte bij veengrond neemt nauwelijks toe. Opvallend is dat de hoogste adsorptiemaxima voorkomen bij de veengrond, terwijl daar de laagste bindingsterkten werden berekend. Omgekeerd komen de laagste adsorptiemaxima voor bij de zandgrond, waar juist de hoogste bindingssterkten werden berekend.



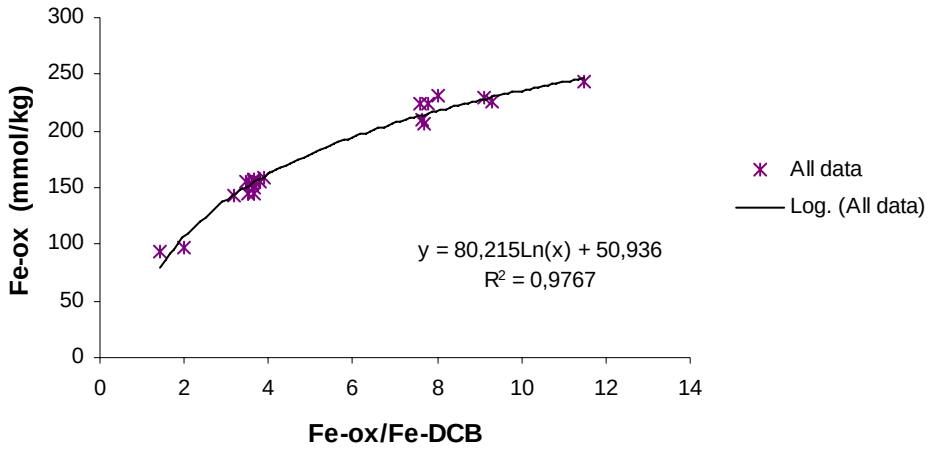
Figuur 10 Toename van de bindingssterkten (K) en de adsorptiemaxima met oplopende lengte van de inundatieduur voor zand- klei- en veengrond ongeacht de behandeling

In figuur 11 zijn van alle onderzochte 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 11 weergegeven blijkt dus vooral samen te hangen met het verschil in Fe-gehalte.



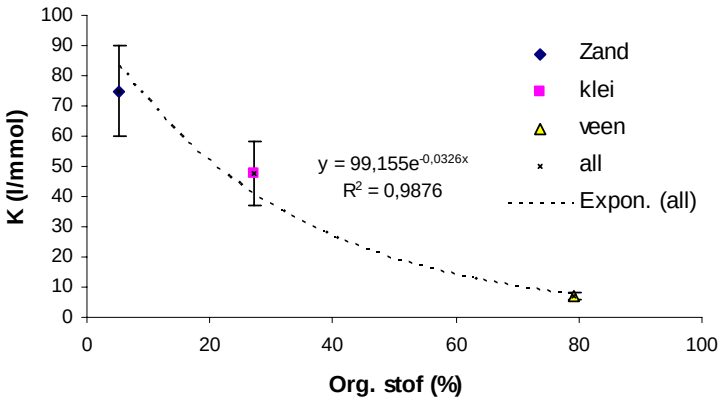
Figuur 11 Adsorptiemaxima die na een bepaalde inundatieduur in de verschillende grondsoorten werden bereikt gerelateerd aan het gehalte oxalaatextraheerbaar Fe.

Uit figuur 12 blijkt dat de verhouding tussen amorfe en kristallijne ijzeroxiden sterk gerelateerd is aan het oxalaatextraheerbaar Fe-gehalte. Hoe meer amorfe ijzeroxiden hoe kleiner het aandeel kristallijne ijzeroxiden.



Figuur 12 Verband tussen het gehalte amorfe ijzeroxiden en de verhouding tussen amorfe (Fe-ox) en kristallijne (Fe-DCB) ijzeroxiden

Het lijkt niet plausibel dat de bindingsterkte van een grond afneemt naarmate het ijzergehalte toeneemt. Niet alleen neemt in de volgorde zand, klei veen het ijzergehalte toe maar ook het organisch stofgehalte van de grond. Waarschijnlijker hangt het verschil in bindingssterkte van de onderzochte gronden daarom samen met het organisch stofgehalte van de grond. Figuur 13 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 in hoge mate verklaard door het organische stof gehalte van een grond



Figuur 13 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 verschil in inundatie.

4.4 Conclusies

Uit de vergelijking van grondsoorten 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 door inundatie afneemt naarmate de grond rijker is aan organische stof
- de adsorptiemaxima van gronden toenemen 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.
- het gedrag van de bindingsterkte als het adsorptiemaximum begrepen kan worden uit de (veranderingen in) verhouding tussen amorfe en kristallijne Fe-oxiden bij oplopende inundatieduur.

4.5 Sturing via waterbeheer ?

Indien onze conclusies juist zijn lijkt er perspectief op een win-win situatie te ontstaan voor natuur- en waterbeheerders. De vraag dient zich daarbij aan 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 onder hydrologisch stagnerende omstandigheden langdurige inundatie van enkele weken tot een maand gevolgd door een korte droge periode leidt tot fosfaatvastlegging. Een waterbeheer dat aanstuurt op langdurig hoge peilen, afgewisseld door kortere perioden met lage peilen 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. Nader onderzoek is nodig om deze optie verder uit te werken.

Literatuur

Chen, J.F. and Q. He, 1988. Ferric oxides in soils. In Yu, T.R. and 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. en 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

Kemmers, R.H., F. Sival and 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.

Plan van Aanpak, 2005. Nutrientenonderzoek Water4All; proefproject duurzaam integraal waterbeheer benedenloop Hunze. Interne notitie Royal Haskoning/ Provincie Drente.

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

Young, E.O. and 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, X. Lin and 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.