32/446(508) 2e ex

Invloed van veroudering van ijzerhydroxide en anaërobe omstandigheden op de fosfaatconcentratie in fosfaatverzadigde lagen

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

O.F. Schoumans
L. Köhlenberg

Rapport 508

- 7 APR. 1997

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1997

isn 935961

REFERAAT

Schoumans, O.F. en L. Köhlenberg, 1997. *Invloed van veroudering van ijzerhydroxide en anaërobe omstandigheden op de fosfaatconcentratie in fosfaatverzadigde lagen.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 508. 42 blz.; 9 fig.; 6 tab.; 21 ref.; 3 aanh.

De fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden kan verminderd worden door naast de sloten een strook grond te behandelen met vers gesynthetiseerd ijzerhydroxide. Omdat juist natte landbouwgronden de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater veroorzaken en het gesynthetiseerde ijzerhydroxide kan verouderen, zijn de gevolgen onderzocht van gereduceerde (anaërobe) omstandigheden en veroudering van ijzerhydroxide op de effectiviteit om fosfaat te binden. De reductie van de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing is zowel onder aërobe als anaërobe omstandigheden groot (90%). De fosfaatconcentratie is onder anaërobe omstandigheden hoger dan onder aërobe omstandigheden (factor 5 à 10). Onder praktijkomstandigheden veroudert ijzerhydroxide, waardoor de effectiviteit om fosfaat te binden op termijn lager is.

Trefwoorden: fosfaatuitspoeling, landbouwgrond, mestproblematiek, milieubescherming

ISSN 0927-4499

©1997 DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen.
Tel.: (0317) 474200; fax: (0317) 424812; e-mail: postkamer@sc.dlo.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 DLO-Staring Centrum.

DLO-Staring Centrum aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Project 7472 Rap508.IS\02-97

Inhoud

	blz.
Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Theoretische achtergronden	13
2.1 Redoxreacties met ijzer	13
2.2 Veroudering van vers gesynthetiseerd ijzerhydroxide	17
3 Proefopzet	19
3.1 Materiaal	19
3.2 Potentiaal	19
3.2.1 Potentiaalmeting	19
3.2.2 Potentiaalverloop	20
3.3 Invloed van het vochtgehalte	21
3.4 Invloed anionconcentratie	21
3.5 Invloed van veroudering	22
4 Resultaten	23
4.1 Potentiaal	23
4.1.1 Potentiaalmeting	23
4.1.2 Potentiaalverloop	23
4.2 Invloed van het vochtgehalte	27
4.3 Invloed anionconcentratie	28
4.4 Invloed van veroudering	31
5 Conclusies	33
Literatuur	35

Aanhangsels

1 Verloop van de fosfaatconcentratie plot 14	37
2 Verloop van de fosfaatconcentratie plot 15	39
3 Gemiddelde verloop van de fosfaatconcentratie in de bovengrond van plot 14 en 15	41

Woord vooraf

In opdracht van Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA) en het ministerie van LNV is door DLO-Staring Centrum aanvullend onderzoek uitgevoerd naar de effectiviteit van gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide om fosfaat te binden. Het onderzoek is een vervolg op een project (7163) uitgevoerd door DLO-Staring Centrum, waarbij de mogelijkheden van een aantal maatregelen zijn onderzocht om de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden te verminderen. Een aantal onderzochte maatregelen bieden perspectief voor toepassing op grotere schaal. Aangezien de resultaten van het hieraan voorafgaande onderzoek aanleiding gaf voor nadere analyse is het hier onderhavige onderzoek uitgevoerd.

Het project werd begeleid door dr. P. Boers (RIZA) en ir. D.T. van der Molen (RIZA) en is in de periode 1995-1996 uitgevoerd. Dank is verschuldigd aan R. Zwijnen voor het uitvoeren van de bemonstering op de onderzoekslocatie en aan dhr. K. Mulderij voor het mogen continueren van de veldmetingen op zijn bedrijf.

Samenvatting

In opdracht van Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA) en het ministerie van LNV is aanvullend onderzoek uitgevoerd naar de effectiviteit van gesynthetiseerd ijzerhydroxide om fosfaat te binden. Het onderzoek is een vervolg op een onderzoek waarbij de mogelijkheden van een aantal maatregelen zijn onderzocht om de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden te verminderen. Bij een van deze maatregelen wordt gesynthetiseerd ijzerhydroxide aan de fosfaatverzadigde bodem toegediend om het overmaat aan fosfaat te binden. In de onderhavige studie is nagegaan wat de gevolgen zijn van gereduceerde omstandigheden op de fosfaatconcentratie nadat vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide aan de bodem is toegediend (laboratoriumonderzoek). Daarnaast is de meting van de fosfaatconcentratie in het veld op twee plots die met gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide zijn behandeld, gecontinueerd om mogelijke gevolgen van veroudering van het gesynthetiseerde ijzer(hydr)oxide vast te stellen (veldonderzoek).

Het laboratoriumonderzoek naar het effect van anaërobe omstandigheden is uitgevoerd met een monster afkomstig uit de bouwvoor van een sterk fosfaatverzadigd perceel. De fosfaatbezettingsfractie ($P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$) van het monstermateriaal bedraagt 0,38. Dit komt overeen met een fosfaatverzadigingsgraad van deze laag met 76%. Uit het laboratoriumonderzoek blijkt dat naarmate de reductietoestand toeneemt de fosfaat- en ijzerconcentratie stijgen. De fosfaatconcentratie stijgt ongeveer met een factor 5 van 2,5 naar 10 à 14 $mg.l^{-1}$ P. De ijzerconcentratie stijgt, als gevolg van reductie van driewaardig ijzer naar het relatief goed oplosbare tweewaardige ijzer, van ca. 0,1 naar 30 à 40 $mg.l^{-1}$ Fe.

Door toediening van 0,2 Fe (in de vorm van $FeCl_3/Ca(OH)_2$-suspensie) aan de bodem (op massabasis) daalt de fosfaatevenwichtsconcentratie drastisch. Onder geoxideerde omstandigheden daalt deze tot ca. 0,1 $mg.l^{-1}$ P (was 2,5 $mg.l^{-1}$ P) en onder gereduceerde omstandigheden tot 1,08 $mg.l^{-1}$ P (was 10 à 14 $mg.l^{-1}$ P). Dit betekent dat zowel onder geoxideerde als gereduceerde omstandigheden in het laboratorium een reductie in fosfaatconcentratie bereikt kan worden van minimaal 90%. Door toediening van vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide aan de bodem neemt ook de ijzerconcentratie in oplossing sterk toe, doordat het oplosbaarheidsproduct van vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide hoger is. Onder sterk gereduceerde omstandigheden (ca. -200 mV ≈ pe van -3) bedraagt de (totale) ijzerconcentratie 225 $mg.l^{-1}$ Fe.

Voor het bouwvoormonster waaraan geen ijzer(hydr)oxide is toegediend, geldt dat het oplosbaarheidsproduct van het meest voorkomende tweewaardige ijzerfosfaat (vivianiet) met een factor van ca. 10^7 wordt overschreden gedurende een periode van 3 weken. Op grond van de resultaten van het bouwvoormonster waaraan geen ijzer is toegediend, wordt geconcludeerd dat vivianietvorming langzaam tot stand komt en dat de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing onder gereduceerde omstandigheden niet door het oplos-/precipitatie-evenwicht van vivianiet wordt bepaald. Doordat de pH beperkt wijzigt, wordt er vanuit gegaan dat ook de oppervlaktepotentiaal nagenoeg niet is gewijzigd, zodat de affiniteit om fosfaat te

binden niet is veranderd. De stijging in fosfaatconcentratie kan alleen verklaard worden door er vanuit te gaan dat het overgrote deel van het fosfaat dat ten gevolge van reductie vrijkomt, geadsorbeerd wordt op de resterende adsorptieplaatsen (driewaardige ijzer(hydr)oxiden). Door de hogere adsorptiebezettingsgraad die zo ontstaat, zal de fosfaatconcentratie stijgen. Om een dermate grote fosfaatconcentratie-verandering te kunnen verklaren zal het (fosfaat)oppervlakte-adsorptiemaximum (Q_m) ten gevolge van ijzerreductie met 20 à 25% moeten dalen.

In de bouwvoor van het perceel waarvan het bodemmonster afkomstig is, kunnen bij een watergehalte van 0,3 ($kg.kg^{-1}$; dit komt bij dit monster overeen met een vochtgehalte van ca. 0,34 $m^3.m^{-3}$) reeds sterk gereduceerde omstandigheden ontstaan. Bij dit experiment ontstaan onder gereduceerde omstandigheden fosfaatconcentraties die ongeveer een factor 10 maal zo hoog liggen als onder geoxideerde omstandigheden.

Onder zowel geoxideerde als gereduceerde omstandigheden daalt de fosfaatconcentratie naarmate de anionconcentratie toeneemt. De hoge anionconcentraties kunnen niet de extreem lage fosfaatconcentraties verklaren die na inwerken van ijzerchloride- of ijzernitraatkalkmelksuspensie wordt waargenomen. Dit geldt zowel voor aërobe als anaërobe omstandigheden. Gegeven de hoogte van de anionconcentraties die veelal in de bodem voorkomen, is er ook in de praktijk nagenoeg geen effect van deze anionconcentratie op het verloop in fosfaatconcentratie te verwachten.

Uit het veldonderzoek blijkt dat de procentuele reductie van de fosfaatconcentratie, nadat een ijzerhydroxidesuspensie (0,2% Fe) aan de bodem is toegediend, na verloop van tijd daalt. Dit is een gevolg van enerzijds relatief sterke daling van de fosfaatconcentratie in het niet-behandelde deel van de bodem (referentie) en anderzijds een toename van de fosfaatconcentratie in het wel met ijzer behandelde deel van de bodem. Dit laatste wijst erop dat er in de praktijk sprake is van veroudering van de ijzerhydroxiden, waardoor de effectiviteit om fosfaat te binden daalt. In hoeverre sprake is van een blijvende daling in effectiviteit kan op basis van de beschikbare tijdreeks nog niet worden voorspeld.

1 Inleiding

De fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden wordt voornamelijk veroorzaakt door natte gronden met een hoge fosfaatverzadigingsgraad (Reijerink en Breeuwsma, 1992; Kroes et al., 1990; Vermulst, 1993; Schoumans en Kruine, 1995c). De gebieden met groot areaal fosfaatverzadigde gronden zijn voornamelijk gelegen in intensieve veehouderijgebieden. Fosfaatuitspoeling naar het oppervlaktewater veroorzaakt een toename in algengroei met als gevolg een verstoring van het biologische evenwicht. De fosfaatuitspoeling kan worden gereduceerd door toepassing van bemestings-, bodemchemische- en hydrologische maatregelen (Schoumans en Kruine, 1995). Een bodemchemische maatregel is de toevoeging van ijzerverbindingen aan de bodem.

Door toediening van gesynthetiseerd ijzerhydroxide aan fosfaatverzadigde lagen kan de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden naar het oppervlaktewater worden gereduceerd (Schoumans en Köhlenberg, 1995; Schoumans en Kruijne, 1995b; Schoumans et al., 1995). Dit wordt veroorzaakt doordat gesynthetiseerd ijzerhydroxide een grote capaciteit bezit om fosfaat te binden, waardoor het overmaat aan fosfaat dat in fosfaatverzadigde gronden aanwezig is zodanig wordt gebonden dat relatief lage fosfaatconcentraties in de bodemoplossing ontstaan. Van vers ijzerhydroxide is echter bekend dat dit materiaal aanvankelijk snel (enkele uren tot dagen) veroudert (Schwertmann en Cornell, 1991), waardoor de capaciteit om fosfaat te binden daalt (Lijklema, 1980). Hierdoor kan de maatregel minder effectief zijn dan op grond van de eerste resultaten kan worden verwacht. De gevolgen van veroudering van ijzer-(hydr)oxide op middellange (enkele jaren) en lange termijn (enkele tientallen jaren) voor met name situaties waarbij ijzerhydroxide fosfaat heeft vastgelegd, zijn niet bekend.

In het laboratorium is deze situatie nagebootst door vers gesynthetiseerd ijzerhydroxide aan een fosfaatverzadigd monster toe te dienen, en vervolgens dit bij verhoogde temperaturen te gloeien (van kamertemperatuur oplopend 200 °C). Bij een ijzerdosering van 0,2% Fe werd bij 20 °C een reductie bereikt van 90% en bij 200 °C ca. 75% (Schoumans en Köhlenberg, 1995). Vertaling van deze resultaten naar een tijdspad die voor veldomstandigheden zou gelden, is echter niet mogelijk. Mede gelet hierop is op een onderzoekslocatie door Schoumans en Köhlenberg (1995) 'vers' (1 week oud) gesynthetiseerd ijzerhydroxide door de bovengrond (0-50 cm - mv.) van een fosfaatverzadigde grond toegediend, teneinde een mogelijk verloop in fosfaatconcentratie te kunnen vaststellen. De fosfaatconcentratie in de bodemoplossing daalde door deze toediening met meer dan 80% (gedurende de meetperiode van een half jaar die daarop volgde). In deze meetperiode werd geen tendens in het verloop van de fosfaatconcentratie waargenomen. Op grond hiervan werd geconcludeerd dat het toegediende ijzerhydroxide (1 week oud) niet snel verder verouderd. Om vast te stellen of een tendens in het verloop van de fosfaatconcentratie ook daadwerkelijk niet weldra ontstaat, is in opdracht van RIZA en het ministerie van LNV in onderhavig project de meting van het verloop van de fosfaatconcentratie op deze onderzoekslocatie gecontinueerd (veldonderzoek).

Niet alleen door veroudering van ijzerhydroxide kan de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing weer stijgen, maar ook door het optreden van anaërobe omstandigheden in de bodemlaag. Op grond van de evenwichtsconstanten van precipitatiereacties van fosfaat met ijzer en de redoxreacties met ijzer, valt af te leiden dat naarmate de gereduceerde omstandigheden toenemen ook de fosfaatconcentratie toeneemt (Lindsay, 1979). De snelheid waarmee driewaardig ijzer wordt gereduceerd hangt volgens Fischer (1988) af van type en activiteit van de micro-organismen die aanwezig zijn, de vormen waarin de driewaardige ijzer(hydr)oxiden aanwezig zijn en de snelheid waarmee eventueel Fe^{2+} weer verdwijnt (b.v. ten gevolge van precipitatie). Dit leidt tot grote variaties in reductiesnelheden (enkele dagen tot enkele weken). Voor die situaties waarbij vers gesynthetiseerd ijzerhydroxide aan een sterk fosfaatverzadigde grond is toegediend, zijn geen gegevens in de literatuur gevonden (reductieverloop en verloop van de fosfaatconcentratie). Aangezien natte gronden met een hoge fosfaatverzadigingsgraad grotendeels de fosfaatbelasting vanuit landbouwgronden veroorzaken (Schoumans en Kruijne, 1995a) en juist deze gronden in aanmerking komen met behandeling met ijzerhydroxide (Schoumans en Kruijne, 1995b), is tevens nagegaan in hoeverre langdurig natte omstandigheden gevolgen hebben voor het verloop van de fosfaatconcentratie in fosfaatverzadigde lagen waaraan wel of geen gesynthetiseerd ijzerhydroxide is toegediend. Aangezien het hier een groot aantal reductieniveaus betreft, die onder verschillende omstandigheden zijn onderzocht, is dit onderzoek in het laboratorium uitgevoerd.

De resultaten van dit onderzoek dienen aan te geven in hoeverre het optreden van gereduceerde (anaërobe) omstandigheden en veroudering van gesynthetiseerd ijzerhydroxide gevolgen heeft voor de effectiviteit van genoemde bodemchemische maatregel. De opbouw van het rapport is hierbij als volgt: In hoofdstuk 2 zal kort op de theoretische achtergronden worden ingegaan. Hoofdstuk 3 behandelt de uitvoering van de laboratoriumproeven naar de gevolgen van vernatting (anaërobe omstandigheden). Voor de opzet van de veldproeven (veroudering) wordt verwezen naar Schoumans en Köhlenberg (1995), aangezien het hier een continuering van de meting van het verloop van de fosfaatconcentratie betreft op de onderzoekslocatie. De resultaten van zowel de veld- als laboratoriumproeven worden in hoofdstuk 4 besproken. Tot slot staan in hoofdstuk 5 de conclusies vermeld.

2 Theoretische achtergronden

2.1 Redoxreacties met ijzer

Wanneer de bodem droog is spreken we van een sterk geaëreerde toestand. Als gevolg van de aanwezigheid van zuurstof in de poriën is de bodem in geoxideerde toestand (aëroob). Door o.a. regen kan zuurstof uit de bodem worden verdreven, waardoor een lager zuurstofgehalte (-spanning) ontstaat (zowel in de poriën als in de bodemoplossing). Indien geen zuurstof meer aanwezig is, spreken we van een volledig anaërobe toestand. De aëratietoestand van de bodem bepaalt in sterke mate ook de oxidatie/reductie toestand (potentiaal). Dit heeft hoofdzakelijk te maken met de wijze waarop organische stof (energiebron voor de micro-organismen in de bodem) wordt afgebroken. Tijdens deze afbraak van organische stof (mineralisatie) treedt een oxidatiereductiereactie op (redoxreactie). De elektronen die bij afbraak van organische stof vrijkomen worden opgenomen door een oxidator. Deze elektronenacceptors zijn in afnemende affiniteit O_2, NO_3^-, Mn^{4+} en Fe^{3+}. In een geaëreerde grond (zuurstofrijk) is de netto redoxreactie alsvolgt:

$$
\begin{array}{lllllllll}
C(H_2O)_x & & & & \text{-->} & C^{4+} & + & H_2O & + \quad 4e \\
 & O_2 & + & 4e & \text{-->} & 2\ O^{2-} & & & \\
\hline
CH_2O & + & O_2 & & \text{-->} & CO_2 & + & H_2O & + \text{Energie}
\end{array}
$$

Indien op deze wijze organische stof in de bodem wordt afgebroken, bedraagt de potentiaal (Eh) meer dan + 350 mV.

Onder zuurstofarme omstandigheden wordt organische stof in eerste instantie afgebroken door bacteriën die nitraat omzetten in (N_2O en) N_2. In dit reductietraject bedraagt de potentiaal +300 tot +200 mV:

$$
\begin{array}{lllllll}
24\ NO_3^- & + 144\ H^+ & + 120\ e^- & \text{-->}\ 12\ N_2 & + 72\ H_2O & & \\
5\ C_6H_{12}O_6 & + 30\ H_2O & & \text{-->}\ 30\ CO_2 & + 120\ H^+ & + 120\ e^- & \\
\hline
5\ C_6H_{12}O_6 & + 24\ NO_3 & + 24\ H^+ & \text{-->}\ 30\ CO_2 & + 12\ N_2 & + 42\ H_2O & + \text{Energie}
\end{array}
$$

Als vrijwel al het nitraat is omgezet, wordt voor elektronenacceptatie (in verband met afbraak van organische stof door veelal Thiobaccillussoorten) allereerst Mn^{4+} in de bodem gereduceerd tot Mn^{2+} (250-150 mV), waarna vervolgens Fe^{3+} wordt gereduceerd tot Fe^{2+} (+200 tot -200 mV) en tot slot SO_4^{2-} wordt gereduceerd tot S^{2-} (< - 250 mV) (Reddy en Patrick, 1983).

Uit bovenstaande blijkt dat onder anaërobe omstandigheden na verloop van tijd Fe^{3+} biologisch gereduceerd kan worden tot Fe^{2+}. Naast deze biologische reductie kan ook een puur chemische reductiereactie met ijzer optreden:

$$4\ Fe(OH)_3\ (s) \quad + 8\ H^+ \quad \text{<==>}\ 4\ Fe^{2+} \quad + 10\ H_2O \quad + O_2$$

Zolang echter onder anaërobe omstandigheden nitraat (en organische stof) in de bodem aanwezig is, zal deze reactie naar alle waarschijnlijkheid beperkt verlopen. Dit wordt veroorzaakt doordat nitraat een betere elektronenacceptor is dan Fe^{3+},

waardoor de e^--activiteit niet groot genoeg kan worden. Uit deze chemische reactie blijkt duidelijk dat meer ijzer wordt gereduceerd naarmate de zuurstofspanning lager wordt (anaërobe omstandigheden).

De ijzerconcentratie die onder geoxideerde of reduceerde omstandigheden in de bodemoplossing ontstaat (resp. Fe^{3+} of Fe^{2+}) verschilt sterk. Onder aërobe omstandigheden wordt de ijzerconcentratie (Fe^{3+}) bepaald door de oplosbaarheid van amorfe gehydrateerde ijzer(hydr)oxiden ($Fe(OH)_3.nH_2O$). Theoretisch mag verwacht worden dat de oplosbaarheid van dit ijzer(hydr)oxide zal variëren tussen dat van vers geprecipiteerd ijzer(hydr)oxide en goethiet (α-FeOOH) (Bolt en Bruggenwert, 1978):

$Fe(OH)_3$ (s) <==> $Fe^{3+} + 3\ OH^-$ (amorf) $\log K_{so} = -37,5$
α-FeOOH + H_2O <==> $Fe^{3+} + 3\ OH^-$ (goethiet) $\log K_{so} = -44,0$

Voor de Fe^{3+}-activiteit geldt dan resp.:

$\log (Fe^{3+}) = 4,5 - 3pH$
$\log (Fe^{3+}) = -2,0 - 3pH$

Dit betekent bij een pH van 5 de Fe^{3+}-concentratie resp. $10^{-10,5}$ en $10^{-17,0}$ ($mol.l^{-1}$) bedraagt (<< ppb's). Als gevolg van het ontstaan van een groot aantal hydrolyseproducten, ijzercomplexen en ijzerchelaten zal echter de *totale* ijzerconcentratie beduidend hoger zijn dan de hier berekende Fe^{3+}-concentratie (Lindsay, 1979).

Onder anaërobe omstandigheden geldt nu (Lindsay, 1979):

$Fe(OH)_{3\,(s)} + 3\ H^+ + e^-$ <==> $Fe^{2+} + 3\ H_2O$ (amorf) $\log K_{so} = 15,7$

Kortom,

$\log (Fe^{2+}) = 15,7 - pe - 3pH$

Dit betekent dat in het potentiaaltraject waar ijzer wordt gereduceerd (-200 < Eh < 200 mV; waaruit met een gemiddelde pe-waarde volgt van pe=Eh/59,2=0) bij een pH van 6, de Fe^{2+}-concentratie kan oplopen tot $10^{-2,3}$ ($mol.l^{-1}$), zijnde ca. 280 $mg.l^{-1}$ Fe. Dit is beduidend hoger dan de theoretische berekende Fe^{3+}-concentratie. Opgemerkt wordt dat de pH van grote invloed is op de hoogte van de ijzerconcentratie. Indien de pH met een eenheid stijgt, neemt de ijzerconcentratie namelijk met een factor 1000 af. Aangezien reductiereacties veelal gepaard gaan met H^+-consumptie, waardoor hogere pH's ontstaan, zal in de praktijk de ijzerconcentratie lager zijn.

Ook in fosfaatverzadigde gronden treden bovenstaande redoxreacties op. Hierdoor zal een deel van de driewaardige ijzer(hydr)oxiden in de bodem omgezet worden, waarbij tweewaardige ijzerproducten ontstaan. Bij deze omzetting zal ook het geadsorbeerde (en gediffundeerde) fosfaat vrijkomen. De hoeveelheid fosfaat die geadsorbeerd kan worden aan het oppervlak van ijzer(hydr)oxiden die niet door redoxreactie zijn omgezet, kan worden beschreven met de Langmuirvergelijking (Van der Zee, 1988; Schoumans, 1995):

De affiniteit om fosfaat te binden (*K*) van de ijzer(hydr)oxiden wordt bepaald door

$$Q = \frac{Kc\ Q_m}{1 + Kc}$$

de oppervlaktepotentiaal (ψ), volgens:

$$K_{H_2PO_4^-} = K_o\ e^{-zF\psi/RT}$$

Bij toenemende reductietoestand stijgt de pH in de bodemoplossing, waardoor de oppervlaktepotentiaal daalt en affiniteit van het oppervlak om fosfaat te binden zal afnemen. Ook hierdoor zal fosfaatconcentratie in de bodemoplossing stijgen (door optreden van anaërobe omstandigheden; d.w.z. door reductie geïnduceerd effect).

Indien de fosfaatconcentraties in de bodemoplossing onder gereduceerde omstandigheden niet meer bepaald worden door de fosfaatadsorptiereactie maar doordat een tweewaardig ijzerfosfaat neerslaat, dan daalt hierdoor de fosfaat- en ijzerconcentratie. De fosfaatevenwichtsconcentratie kan dan berekend worden uit de oplosbaarheid van tweewaardig ijzerfosfaat (ferrofosfaat; met $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$ (vivianiet) als meest voorkomende).

vivianiet:

$Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$		<==> $3\ Fe^{2+}$	$+\ 2\ PO_4^{3-}$	$+\ 8\ H_2O$		$\log K_{so} = -36{,}00$
$2\ PO_4^{3-}$	$+\ 4\ H^+$	<==> $2\ H_2PO_4^-$				$2 \cdot (\log K_{so} = 19{,}55)$
$Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$	$+\ 4\ H^+$	<==> $3\ Fe^{2+}$	$+\ 2\ H_2PO_4^-$	$+\ 8\ H_2O$		$\log K_{so} = 3{,}10$

Indien verondersteld wordt dat ook de ijzerconcentratie wordt bepaald door de oplosbaarheid van vivianiet en niet door de ijzer(hydr)oxiden die in de bodem aanwezig zijn, dan geldt:

$\log (H_2PO_4^-) = 0{,}51 - 0{,}8\ pH$
$\log (Fe^{2+}) = 0{,}69 - 0{,}8\ pH$

Hieruit volgt bij een pH van 5:
$(H_2PO_4) = 3{,}27.10^{-4}$ $(mol.l^{-1}) = 10{,}1\ mg.l^{-1}\ P$
$(Fe) = 4{,}90.10^{-4}$ $(mol.l^{-1}) = 27{,}4\ mg.l^{-1}\ Fe$

en bij een pH van 6:
$(H_2PO_4) = 5{,}18.10^{-5}$ $(mol.l^{-1}) = 1{,}6\ mg.l^{-1}\ P$
$(Fe) = 7{,}77.10^{-5}$ $(mol.l^{-1}) = 13{,}1\ mg.l^{-1}\ Fe$

Dit is beduidend hoger dan de fosfaatconcentraties die onder geoxideerde omstandigheden kunnen ontstaan (onder dezelfde voorwaarde, namelijk dat nu driewaardige ijzerfosfaat (ferrifosfaat; veelal strengiet) de fosfaatconcentratie bepaalt):

strengiet:

$FePO_4.2H_2O$		<==> Fe^{3+}	$+\ PO_4^{3-}$	$+\ 2\ H_2O$	$\log K_{so} = -34{,}90$
PO_4^{3-}	$+\ 2\ H^+$	<==> $H_2PO_4^-$			$\log K_{so} = 19{,}55$
$FePO_4.2H_2O$	$+\ 2\ H^+$	<==> Fe^{3+}	$+\ H_2PO_4^-$	$+\ 2\ H_2O$	$\log K_{so} = -15{,}35$

Kortom,
$\log (H_2PO_4^-) = \log (Fe^{3+}) = -7{,}18 - pH$

Bij een pH van 5 wordt de fosfaatconcentratie nu:

$(H_2PO_4^-)$ $\approx 10^{-12}$ $(mol.l^{-1})$
(Fe^{3+}) $\approx 10^{-12}$ $(mol.l^{-1})$

Dit zijn extreem lage concentraties onder geoxideerde omstandigheden, hetgeen betekent dat de adsorptie/desorptiereactie bepalend is en strengiet langzaam wordt gevormd/oplost, dan wel dat de oplosbaarheid van strengiet afhankelijk is van de aanwezigheid van driewaardige ijzer(hydr)oxiden.

Indien de vorming van vast (solid = s) twee- en driewaardige ijzerfosfaten gereguleerd wordt door $Fe(OH)_3$ (s), dan zijn de bijbehorenden oplosbaarheidsconstanten van deze evenwichten af te leiden:

$FePO_4.2H_2O$	$+ 2H^+$	<==>	Fe^{3+}	$+ H_2PO_4^- + 2\ H_2O$	$\log K_{so} = -6{,}85$
Fe^{3+}	$+ 3H_2O$	<==>	$3H^+$	$+ Fe(OH)_3$ (s)	$\log K_{so} = -2{,}70$
$FePO_4.2H_2O$	$+ H_2O$	<==>	H^+	$+ H_2PO_4^- + Fe(OH)_3$ (s)	$\log K_{so} = -9{,}55$

$Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$	$+ 4H^+$	<==>	$3Fe^{2+}$	$+ 2H_2PO_4^- + 8\ H_2O$	$\log K_{so} = 3{,}11$
Fe^{2+}	$+ 3H_2O$	<==>	$3H^+$	$+ Fe(OH)_3$ (s) $+ e^-$	$3(\log K_{so} = -15{,}74)$
$Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$	$+ H_2O$	<==>	$5H^+$	$+ 2H_2PO_4^- + Fe(OH)_3$ (s)+3e	$\log K_{so} = -44{,}11$

Voor de fosfaatconcentratie geldt dan resp.:

$\log (H_2PO_4^-) = -9{,}55 + pH$
$\log (H_2PO_4^-) = -22{,}05 + 2{,}5\ pH + 1{,}5\ pe$

Figuur 1 geeft het verloop van de fosfaatconcentratie als functie van de pH, waarbij voor vivianiet een aantal lijnen zijn weergegeven voor verschillende potentiaalniveaus (pe-waarden).

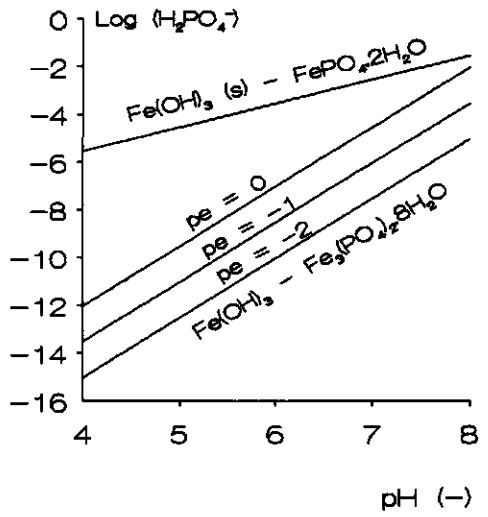


Fig. 1 Verloop van de fosfaatconcentratie als functie van de pH voor een $Fe(OH)_3$ (s)-strengietsysteem en een $Fe(OH)_3$-vivianietsysteem bij drie pe-waarden

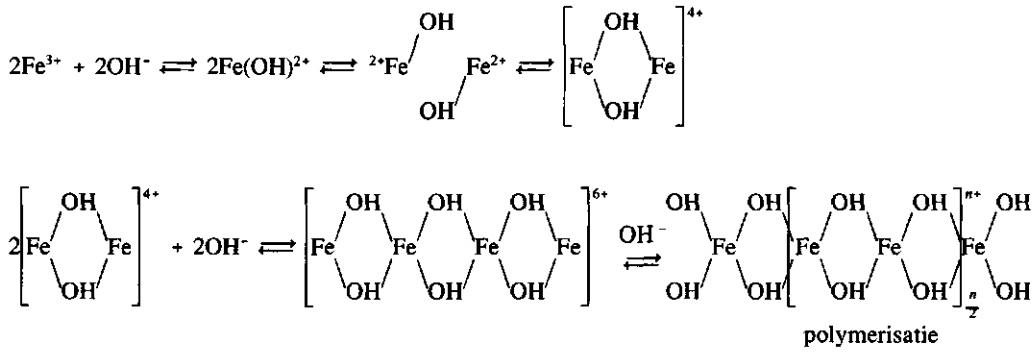
Voor beide ijzerfosfaten geldt dat de fosfaatconcentratie toeneemt als de pH stijgt. Verder blijkt dat naarmate de reductietoestand toeneemt (d.w.z. lagere pe-waarden) de fosfaatconcentratie daalt.

Bij een van de maatregelen om de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden te verminderen, wordt aanbevolen gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide door de bovengrond van sterk fosfaatverzadigde gronden in te werken (in een band van 10 meter aan weerszijde van de sloot; Schoumans en Kruijne, 1995). In welke mate de (absolute en procentuele) reductie van de fosfaatconcentratie die in de bodemoplossing wordt gemeten, ten gevolge van het optreden van redoxreacties (onder langdurige natte omstandigheden) wijzigt, is niet bekend.

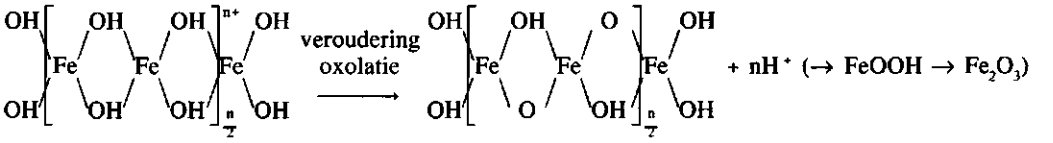
Op grond van bovenstaande theorie mag worden verwacht dat door toediening van vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide aan de bodem (aëroob), het fosfaat dat in de bodem geadsorbeerd is, in eerste instantie herverdeeld zal worden over het bodemmateriaal en het verse gesynthetiseerde ijzer(hydr)oxide conform de adsorptiekarakteristieken van beide producten. Laboratorium- en veldexperimenten duiden hier ook op (Schoumans en Köhlenberg, 1995). Aangezien het oplosbaarheidsproduct van dit vers ijzer(hydr)oxide hoger is dan die van de ijzer(hydr)oxiden die al in de bodem aanwezig zijn, zal bij gelijke pH ook de ijzerconcentratie hoger zijn. Dit betekent dat onder gereduceerde omstandigheden het tweewaardige ijzerfosfaat (vivianiet) eerder gevormd kan worden. In hoeverre deze reactie daadwerkelijk optreedt en bepalend is voor de fosfaatconcentratie die ontstaat, dient nader te worden vastgesteld.

2.2 Veroudering van vers gesynthetiseerd ijzerhydroxide

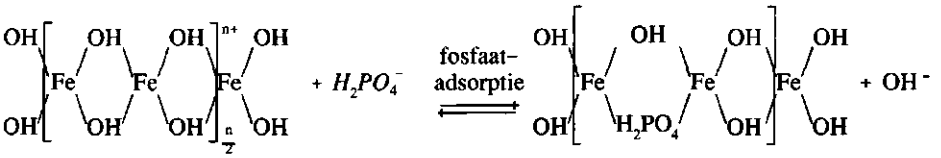
Vers gesynthetiseerd ijzer(III)hydroxide bezit een zeer groot specifiek oppervlak om fosfaat te binden. Als gevolg van uitstoten van kristalwater en/of OH-groepen gaat de ijzerverbinding, afhankelijk van de omstandigheden (pH, temperatuur, Eh), over in een meer geoxideerde vorm. Hierdoor ontstaat een steeds duidelijk wordende kristalstructuur, waardoor het specifiek oppervlak afneemt (Schwertmann, 1991). Tevens neemt de oppervlaktepotentiaal af (Lijklema, 1980; Khaled, 1987). Dit proces wordt 'veroudering' genoemd en treedt op na blootstelling aan de lucht. Het verouderingsproces kan alsvolgt schematisch worden weergegeven (Dousma en De Bruijn, 1976):



De verouderingssnelheid neemt toe naarmate de temperatuur toeneemt. Kahled (1987) vond dat tijdens de synthese van ijzerhydroxide bij een temperatuursverhoging van 30 °C (van 10 °C naar 40 °C) eenzelfde oppervlaktepotentiaal ontstaat als bij synthese



bij 10 °C en een verouderingstijd van 90 dagen. Als gevolg van deze daling van de oppervlaktepotentiaal tijdens veroudering, neemt de de capaciteit om fosfaat te binden af. Lijklema (1980) toonde aan dat binnen enkele uren hier al sprake van is. Schoumans en Köhlenberg (1995) geven aan dat de fosfaatsorptiecapaciteit van 1 jaar oud $Fe(OH)_3$-suspensie (20 °C) met 25% is gedaald ten op zichte van vers gesynthetiseerd ijzerhydroxide. Naast deze proeven waarbij ijzerhydroxide 'vooraf' wordt verouderd (voordat het aan de bodem wordt toegediend), wordt onderscheid gemaakt in veroudering 'achteraf' (nadat het ijzerhydroxide aan de bodem is toegediend). De reden hiervoor is dat mogelijk door de reactie van fosfaat met ijzerhydroxide het verouderingsproces wordt vertraagd, dan wel veroudering geen invloed meer heeft op de fosfaatreactie, omdat de fosfaationen al met een aantal hydroxilgroepen hebben gereageerd (adsorptiereactie volgens een liganduitwisseling):



Op een onderzoekslocatie in de nabije omgeving van Putten is 1 week oud ijzer(hydr)oxide (gesynthetiseerd uit ijzernitraat en kalkmelk) door de bovengrond (0-50 cm - mv.) van een sterk fosfaatverzadigde grond gemengd (0,2% Fe). Als gevolg van deze ijzer(hydr)oxidedosering wordt het hoge gehalte aan makkelijk desorbeerbaar fosfaat dat aan de aluminium- en ijzer(hydr)oxiden in de bodem is gebonden (geadsorbeerd), ook geadsorbeerd aan het toegediende ijzer(hydr)oxide, waardoor een lage fosfaatbezettingsfractie ontstaat aan alle (hydr)oxiden. Door deze lage fosfaatbezettingsfractie ontstaat een nieuwe lagere fosfaatevenwichtsconcentratie in de bodemoplossing. Hoe snel deze situatie wijzigt als gevolg van veroudering van vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide is onbekend.

3 Proefopzet

3.1 Materiaal

Voor de laboratoriumproeven is gebruik gemaakt van een bodemmonster afkomstig uit de bouwvoor van een beekeerdgrond. De fosfaatbezettingsfractie (FBF = $P_{ox}/(Al_{ox} + Fe_{ox})$ van het monster bedraagt 0,38 ($mol.mol^{-3}$), hetgeen overeenkomt met een fosfaatverzadigingsgraad van het materiaal van 76%. Het monster is gedroogd bij 40 °C en gezeefd over een 2 mm zeef volgens NEN-voorschrift 5751. Bij een aantal proeven is aan het bodemmonster een hoeveelheid ijzer(hydr)oxidesuspensie toegediend waardoor het ijzergehalte in het monster met 0,2% Fe toenam. Deze suspensie wordt gesynthetiseerd door een ijzerzout te mengen met $Ca(OH)_2$-oplossing (kalkmelk). Na het oplossen van het ijzerzout in water wordt zoveel $Ca(OH)_2$ toegediend dat de pH van de suspensie uiteindelijk 7 bedraagt. Als uitgangsmateriaal voor het ijzerzout is gebruik gemaakt van $FeCl_3.6H_2O$ (s) en $Fe(NO_3)_3$ (l) (Schoumans en Köhlenberg, 1995). Voor ijzernitraat is deze niet voorhanden. Volgens de producent (Kemwater) bevat de ijzernitraatoplossing 8% Fe. De pH is lager dan 0 en de soortelijke massa bedraagt 1,33 $kg.l^{-1}$.

3.2 Potentiaal

3.2.1 Potentiaalmeting

Voor het meten van de redoxpotentiaal in de bodem is gebruik gemaakt van een gecombineerde Pt-elektrode met interne AgCl\Cl-referentie-elektrode. Het voordeel van een gecombineerde Pt-elektrode is dat deze minder ruimte inneemt dan andere meetsystemen, waardoor met kleine hoeveelheden bodemmateriaal gewerkt kan worden. De gecombineerde Pt-elektrode met interne AgCl\Cl-referentie-elektrode is aangesloten op een voltmeter (Philips PW 9420). De gemeten potentiaal is het verschil van de potentiaal over het bodem\vochtsysteem met Pt-elektrode en de constante potentiaal veroorzaakt door de gecombineerde Pt-elektrode met interne AgCl\Cl-referentie-elektrode. Voor de absolute weergave van de redoxpotentiaal in het bodem\vochtsysteem moet eerst een correctiewaarde worden vastgesteld:

$$E_{cor} = E_{gem} - E_{ber}$$

met

E_{cor}	= correctiewaarde potentiaal	(mV)
E_{gem}	= gemeten potentiaal	(mV)
E_{ber}	= berekende potentiaal	(mV)

De berekende (theoretische) potentiaal (E_{ber}) volgt uit de wet van Nernst:

$$E_{ber} = E^{o} + 0.059 \log \frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})}$$

met

E^o = standaard reductie potentiaal van de cel (mV)

De E^o-waarde (standard reduction potential) voor een Fe^{3+}/Fe^{2+}-systeem bedraagt 770 mV (Weast en Astle, 1980). Voor het vaststellen van de correctiewaarde is van 5 oplossingen (100 ml) met verschillende $Fe^{3+}\backslash Fe^{2+}$-verhouding de potentiaal gemeten. De ingezette ijzerconcentraties staan in tabel 1 vermeld.

Tabel 1 Ingezette Fe^{3+}- en Fe^{2+}-concentraties voor het bepalen van de correctiewaarde voor de berekening van de absolute potentiaal

$Fe^{3+}\backslash Fe^{2+}$-systeem	Massa $FeSO_4.7H_2O$ (g)	Massa $FeCl_3.6H_2O$ (g)	(Fe^{3+}) . 10^{-4} (mol.l^{-1})	(Fe^{2+}) . 10^{-4} (mol.l^{-1})
1 : 8	0,012	0,096	0,438	3,559
1 : 4	0,070	0,270	2,517	9,990
1 : 1	0,070	0,065	2,528	2,404
2 : 1	0,073	0,031	2,529	1,146
4 : 1	0,102	0,026	3,660	0,950

Tevens is de stabilisatietijd van de gecombineerde Pt-elektrode onderzocht. Hiervoor is een met chinhydron verzadigde bufferoplossing (pH 4) gebruikt, waarin het verloop van de redoxpotentiaal in de tijd is gevolgd.

3.2.2 Potentiaalverloop

De meting van het potentiaalverloop is in twee typen systemen verricht (afhankelijk van de proefopzet), namelijk een *open* (geoxideerd) en *gesloten* (gereduceerd) meetsysteem.

Open systeem

In het open systeem wordt telkens 300 g bouwvoor (met en zonder 0,2% Fe) gemengd met 90 ml demiwater, welke vervolgens in een centrifugebuis (500 ml) wordt overgebracht. Het vochtpercentage bedraagt ca. 34% (volumebasis). Deze situatie wordt beschouwd als de situatie die onder natte omstandigheden in praktijksituaties kan ontstaan. De onderkant van de centrifugebuis is geperforeerd. Direct op deze perforatie ligt een S&S blauwbandfilter (589.3). Onder de geperforeerde bodem van de centrifugebuis bevindt zich een tweede compartiment waarin het gecentrifugeerde bodemvocht wordt opgevangen. In het midden van het bodemmateriaal in de centrifugebuis wordt een nauwe holte gemaakt, waarin vervolgens langzaam de net iets bredere gecombineerde Pt-elektrode wordt gedrukt. Opgemerkt wordt dat zowel aan de boven- als aan de onderzijde van het bodemmateriaal in de centrifugebuis lucht aanwezig is. Hierbij komt dat bij dit vochtgehalte plaatselijk in de kolom nog wel lucht ingesloten kan zitten. Om deze reden spreken we dan ook van een 'open

systeem'. Nadat het verloop van de redoxpotentiaal is gemeten, wordt bij 2000 g 20 minuten gecentrifugeerd (7000 toeren). Het gecentrifugeerde bodemvocht dat in het onderste compartiment is opgevangen, wordt vervolgens direct over een 0,45 µm membraanfilter gefiltreerd, waarna in het filtraat de pH wordt gemeten. Tevens wordt aan 10 ml bodemvocht direct 1 druppel geconcentreerd HNO_3 toegediend, waarna de ortho-P- en Fe-concentratie wordt gemeten.

Gesloten systeem

In een polyethyleen potje van 50 ml wordt 50 g bodemmateriaal (met een zonder 0,2% Fe) gebracht. Hieraan wordt 40 ml demiwater toegevoegd, dat vervolgens door de bodem wordt gemengd. Op deze wijze wordt een systeem verkregen waarbij de bodem met water 'oververzadigd' is (10 ml water boven het monster). Tevens is het polyethyleenflesje vrijwel geheel gevuld, zodat zoveel mogelijk lucht wordt buitengesloten (gesloten systeem). Het polyethyleenflesje wordt door een rubber dop, waarin een gecombineerde Pt-elektrode is geplaatst, van de buitenlucht afgesloten. Dit systeem wordt gezien als de situatie waarbij volledige gereduceerde omstandigheden kunnen ontstaan. Nadat het potentiaalverloop is gemeten, wordt de Pt-elektrode verwijderd, waarna het monster voorzichtig enkele malen wordt gekeerd om de bodemvochtoplossing te homogeniseren. Na bezinken van de bodemdeeltjes wordt de bovenstaande vloeistof gefiltreerd over 0,45 µm membraanfilter, waarna de pH wordt gemeten. Tevens wordt aan 10 ml bodemvocht direct 1 druppel geconcentreerd HNO_3 toegediend, waarna de ortho-P- en Fe-concentratie wordt gemeten.

3.3 Invloed van het vochtgehalte

Om vast te stellen bij welk vochtpercentage in de bodem duidelijk verhoogde ijzer- en fosfaatconcentraties kunnen ontstaan, is gebruik gemaakt van de proefopzet van het 'open systeem'. Hiervoor is 300 g bodemmonster vermengd met resp. 60, 90, 120 en 150 g water. Dit komt overeen met een watergehalte (w) van resp. 0,2, 0,3, 0,4 en 0,5 (kg water/kg bodem). Het vochtgehalte (θ) bedraagt ongeveer 0,23, 0,34, 0,46 en 0,57 (m^3 water/m^3 bodem; ρ ca. 1150 $kg.m^{-3}$). Bij een watergehalte van 0,4 ($kg.kg^{-1}$) loopt het water net niet uit de grond door de poreuse bodem van de centrifugebuis. Gedurende 1 week is het potentiaalverloop gemeten, waarna de pH, ortho-P-concentratie en ijzerconcentratie is bepaald.

3.4 Invloed anionconcentratie

Omdat bij toediening van gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide ook grote hoeveelheden nitraat of chloride worden toegediend, is nagegaan wat de invloed is van oplopende nitraat- en chlorideconcentraties op het verloop in fosfaatconcentratie (bij constante grondvloeistofverhouding). In eerste instantie is een schudexperiment uitgevoerd onder geoxideerde omstandigheden. Vervolgens is deze in aangepaste vorm herhaald voor een situatie waarbij gereduceerde omstandigheden kunnen ontstaan.

Geoxideerde omstandigheden
In een polyethyleen potje van 50 ml wordt 5 g bodemmateriaal en 20 ml schudvloeistof gebracht. De polyethyleenflesjes zijn slechts voor de helft gevuld, waardoor een geoxideerd systeem blijft bestaan. De schudproef is uitgevoerd met nitraatconcentraties van 0, 50, 150, 300, 625, 1250, 2500, 10000 en 20000 $mg.l^{-1}$ NO_3^- (in duplo). De monsters zijn gedurende 7 dagen langzaam geschud (57 slagen per minuut). De opwerking (filtratie), conservering (aanzuren) en analyse van de schudoplossing vond op identieke wijze plaats zoals beschreven in par. 3.2.2.

Gereduceerde omstandigheden
Bij deze proefopzet is de grondvloeistofverhouding gelijk aan die bij het *geoxideerde systeem*, echter de absolute hoeveelheden zijn verschillend, namelijk 14,5 g bouwvoormateriaal en 58 ml schudvloeistof. Hierdoor wordt de bovenstaande lucht in het polyethyleenflesje geminimaliseerd. Voor zowel de chloride- als de nitraatschudoplossing zijn concentraties van 0, 25, 1250 en 5000 $mg.l^{-1}$ gebruikt (uitgevoerd in triplo). Deze proef is niet alleen uitgevoerd voor het bouwvoormateriaal, maar ook voor het bouwvoormateriaal waaraan 0,2% Fe is toegediend. Als ijzertoediening zijn de materialen $FeCl_3$ en $Fe(NO_3)_3$ toegepast. Hierdoor stijgt de chloride dan wel de nitraatconcentratie extra met resp. 952,5 $mg.l^{-1}$ Cl^- en 1665,4 $mg.l^{-1}$ NO_3^-.

3.5 Invloed van veroudering
In april 1994 zijn op een onderzoekslocatie in de omgeving van Putten twee plots ingericht, waarbij via 2 toedieningstechnieken ijzer(hydr)oxidesuspensie (0,2% Fe) door de bodem is ingewerkt. Voor het inwerken is gebruik gemaakt van de injecteur en spitmachine. De twee plots werden alsvolgt behandeld (Schoumans en Köhlenberg, 1995; Hendriks en Huijsmans, 1995):
— de onderlaag (25-50 cm) is eerst behandeld met de injecteur en vervolgens is de bovenlaag (0-25 cm) met de spitmachine behandeld (plot 14);
— de laag 0-50 cm is volledig met de spitmachine behandeld (plot 15).

Om de gevolgen van veroudering van vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide op het verloop in fosfaatconcentratie vast te kunnen stellen zijn cups in de bodem geplaatst waarmee het bodemvocht onder vacuüm kan worden onttrokken. In het bodemvocht is alleen de o-P-concentratie bepaald.

Om vast te stellen of al het toegediende ijzer nog aanwezig is, en dus geen ijzer is uitgespoeld als gevolg van ijzerreductie, is de bodem opnieuw bemonsterd (16 maanden na ijzerdosering). In de bodemmonsters is het oxalaatextraheerbare fosfaat, aluminium en ijzer bepaald (concept SWV M0092.1).

4 Resultaten

4.1 Potentiaal

4.1.1 Potentiaalmeting

De potentiaalwaarde waarmee de potentiaalmeting met de gecombineerde Pt-elektrode met interne Ag/AgCl-referentie-elektrode gecorrigeerd moet worden, is berekend uit het verschil van de gemeten redoxpotentialen en de berekende potentialen (volgens de wet van Nernst) voor vijf aangemaakte $Fe^{3+}\backslash Fe^{2+}$-oplossingen (tabel 2).

Tabel 2 Potentiaalcorrectiewaarde gebaseerd op het verschil tussen de gemeten en berekende potentiaal van 5 ijzeroplossingen met verschillende Fe^{3+}- en Fe^{2+}-concentratie

$Fe^{3+}\backslash Fe^{2+}$-systeem	(Fe^{3+}) . 10^{-4} (mol.l^{-1})	(Fe^{2+}) . 10^{-4} (mol.l^{-1})	Eh berekend (mV)	Eh gemeten (mV)	Eh correctie (mV)
1 : 8	0,438	3,559	824	571	253
1 : 4	2,517	9,990	805	536	269
1 : 1	2,528	2,404	769	502	267
2 : 1	2,529	1,146	750	467	283
4 : 1	3,660	0,950	735	447	288

De verschillen tussen de gemeten redoxpotentialen en de berekende potentialen zijn voor de verschillende Fe^{3+}/Fe^{2+}-verhoudingen vrijwel gelijk. Dit betekent dat de gecombineerde Pt-elektrode met interne Ag\AgCl-referentie-elektrode voor deze verschillende verhoudingen hetzelfde functioneert. De gemiddelde correctiewaarde die gebruikt kan worden voor absolute weergave van de redoxpotentiaal van de te meten Fe^{3+}/Fe^{2+}-oplossing, is vastgesteld op 272 mV (± 14 mV). Verder blijkt dat de vier elektroden, die in het onderzoek gebruikt zijn, onderling vergelijkbaar zijn, omdat de potentiaalmeting van een bufferoplossing gelijke resultaten opleverde (542 mV ± 3 mV). Deze potentiaal wordt voor vier elektroden binnen enkele seconden bereikt, waarna deze nagenoeg niet meer verloopt (maximaal -4 mV na 30 minuten). Bij de navolgende resultaatbesprekingen zullen uitsluitend nog de absolute redoxpotentialen worden weergegeven.

4.1.2 Potentiaalverloop

In figuur 2 zijn voor het open en gesloten systeem de gemeten redoxpotentialen als functie van de tijd weergegeven voor het bouwvoormonster met en zonder ijzer(hydr)-oxide ($FeCl_3/Ca(OH)_2$)-toediening. Bij het open systeem is het bodemmateriaal ten dele blijvend geoxideerd (aan de boven- en onderkant van de centrifugebuis) en bij het gesloten systeem kan volledige reductie optreden (geheel gevuld afgesloten potje).

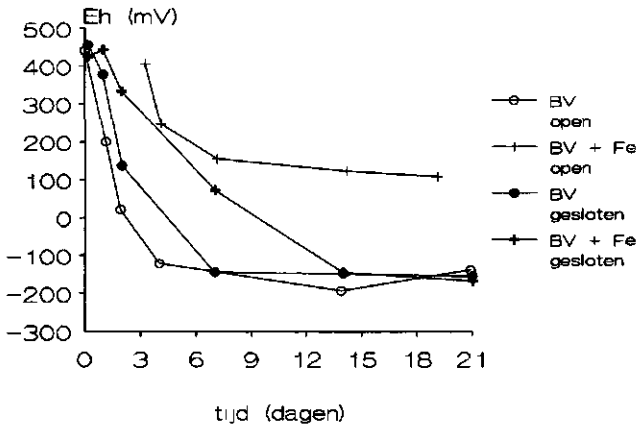


Fig. 2 Verloop van de redoxpotentiaal van een bouwvoormonster met en zonder ijzertoediening in zowel een open (geoxideerd) als een gesloten (gereduceerd) systeem

In het open systeem wordt alleen bij het bodemmonster waaraan ijzer is toegediend geen gereduceerde toestand bereikt. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat bij dit monster meer bodemvocht gedurende de eerste 6 dagen is verdampt. Bij het bouwvoormonster waaraan geen ijzer is toegediend, wordt bij beide systemen nagenoeg een gelijk potentiaalverloop waargenomen. Duidelijk wordt dat de bodem (zonder extra ijzer) binnen 4-7 dagen volledig gereduceerd kan raken, indien deze gedurende deze periode volledig met waterverzadigd is. Verder blijkt dat door ijzertoediening de potentiaal in de bodem langzamer daalt. Na 14 dagen wordt vrijwel een gelijke potentiaal gemeten.

Aangezien alleen bij het gesloten systeem gereduceerde omstandigheden optraden, is alleen voor dit systeem het verloop van de nitraat-, fosfaat- en ijzerconcentratie weergegeven in de loop van de tijd (fig. 3a t/m 5a) en als functie van de potentiaal (fig. 3b t/m 5b).

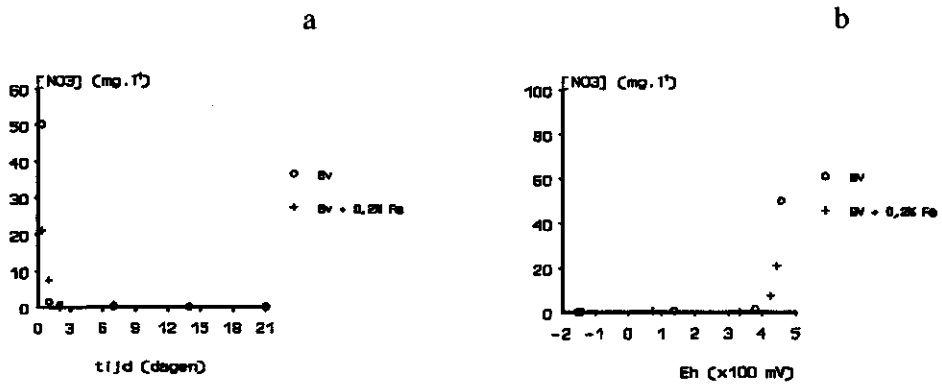


Fig. 3 Verloop van de nitraatconcentratie in het gesloten systeem als functie van de tijd (a) en als functie van de potentiaal (b)

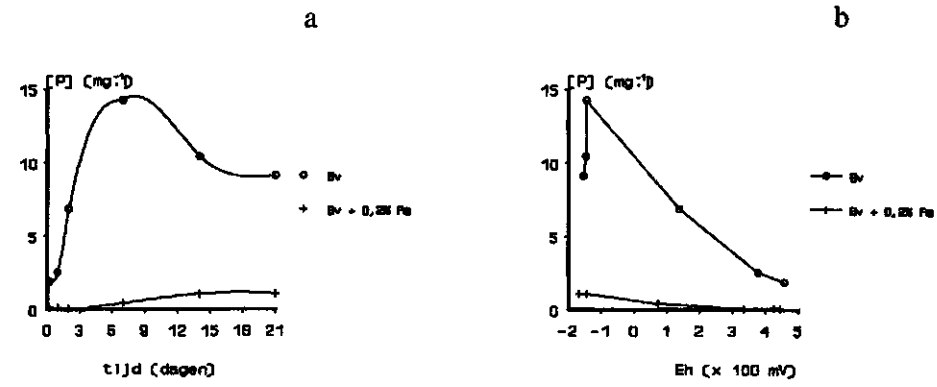


Fig. 4 Verloop van de orthofosfaatconcentratie in het gesloten systeem als functie van de tijd (a) en als functie van de potentiaal (b)

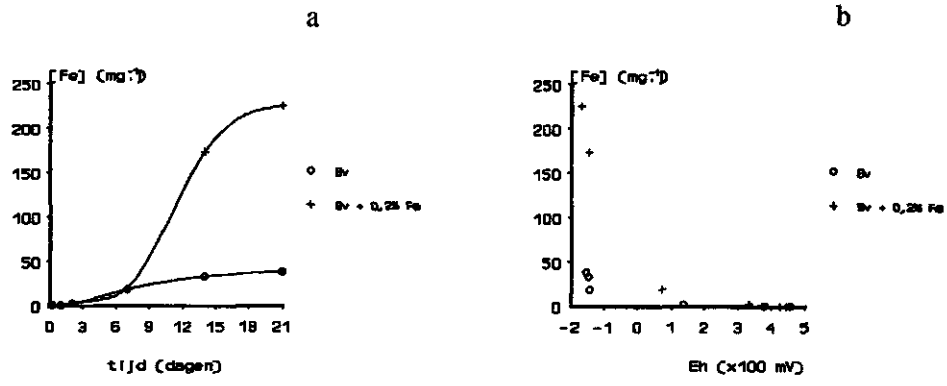


Fig. 5 Verloop van de ijzerconcentratie (totaal Fe) in het gesloten systeem als functie van de tijd (a) en als functie van de potentiaal (b)

Het oorspronkelijke aanwezige nitraat in het bouwvoormonster, met een concentratie van 20-50 mg.l^{-1} NO_3, wordt binnen twee dagen volledig afgebroken (3a). De potentiaal is dan gedaald van 450 naar ca. 300 mV (fig. 3b).

In het bouwvoormonster waaraan geen extra ijzer is toegediend, begint na de nitraatreductie direct de fosfaatconcentratie sterk op te lopen van ca. 2,5 mg.l^{-1} P naar ongeveer 14 mg.l^{-1} P (factor 5; fig. 4a). Dit wordt mede veroorzaakt doordat de potentiaal in het monster zonder ijzer(hydr)oxidetoediening sneller daalt. Door toediening van 0,2% Fe (in de vorm van $FeCl_3/Ca(OH)_2$-suspensie) aan de bodem (op massabasis) daalt de fosfaatevenwichtsconcentratie drastisch. Onder geoxideerde omstandigheden bedraagt deze ca. 0,1 mg.l^{-1} P en onder gereduceerde omstandigheden 1,08 mg.l^{-1} P. Aangezien de potentiaal bij het monster waaraan ijzer is toegediend langzamer daalt, is het verloop in fosfaatconcentraties ook uitgezet tegen de potentiaal (fig. 4b). Bij gelijke potentialen blijken de concentratieverschillen in fosfaatconcentratie tussen het bouwvoormonster met en zonder ijzertoediening groot te zijn. De reductie van de fosfaatconcentratie bedraagt onder geoxideerde en gereduceerde omstandigheden minimaal 90%. Dit geeft aan dat na ijzer(hydr)oxidetoediening, ook onder volledig gereduceerde omstandigheden, een sterke reductie van de fosfaatconcentratie optreedt (ten opzichte van het bouwvoormonster zonder ijzertoediening). Opvallend is dat na het stijgen van de fosfaatconcentratie in het bouwvoormonster zonder ijzertoediening deze vervolgens weer daalt (4a), terwijl de

potentiaal niet wijzigt (ca. -180 mV; fig. 4b). Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat bij deze hoge fosfaatconcentraties (10-15 $mg.l^{-1}$) nog fosfaat in de aluminium- en ijzer(hydr)oxiden die in de bodem aanwezig zijn, diffundeert.

Als gevolg van het optreden van ijzerreductie stijgt ook de ijzerconcentratie (fig. 5a). Bij het bouwvoormonster stijgt de (totale) ijzerconcentratie van ca. 0,1 (aëroob) naar 30 à 40 $mg.l^{-1}$ Fe (anaëroob). Bij het bouwvoormonster waaraan vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide is toegediend, bedraagt de (totale) ijzerconcentratie onder anaërobe omstandigheden (Eh=-200 mV) 225 $mg.l^{-1}$ Fe. Dit wordt veroorzaakt doordat vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide een hoger oplosbaarheidsproduct heeft dan de ijzer(hydr)oxiden die in de bodem voorkomen. Voor beide systemen (met en zonder ijzertoediening) geldt dat de stijging van de ijzer- en fosfaatconcentratie in de tijd parallel verlopen (fig. 4a en 5a). Voor het systeem zonder ijzertoediening treedt toename in ijzer- en fosfaatconcentratie eerder op. Uit het verloop van de ijzerconcentratie als functie van de potentiaal (fig. 5b) blijkt dat bij gelijke potentialen grote verschillen optreden in ijzerconcentratie. Onder volledig gereduceerde omstandigheden is de ijzerconcentratie in het systeem met vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide een factor 6 hoger dan zonder deze toediening.

De geringe toename in fosfaatconcentratie in het monster waaraan ijzer(hydr)oxide is toegediend (fig. 4), kan wellicht ook een gevolg zijn van de hoge ijzerconcentratie die dan onder gereduceerde omstandigheden ontstaan (fig. 5). Hierdoor bestaat de kans dat het oplosbaarheidsproduct van een tweewaardig ijzerfosfaat wordt overschreden en een precipitaat van ijzerfosfaat ontstaat (vivianiet), waardoor de fosfaatconcentratie laag blijft. In dit verband is dan ook het pH-verloop van belang (fig. 6a en 6b). In figuur 7 is het berekende oplosbaarheidsproduct in de tijd en als functie van de potentiaal op dat moment vergeleken met de waarden van het meest voorkomende tweewaardige ijzerfosfaat (vivianiet).

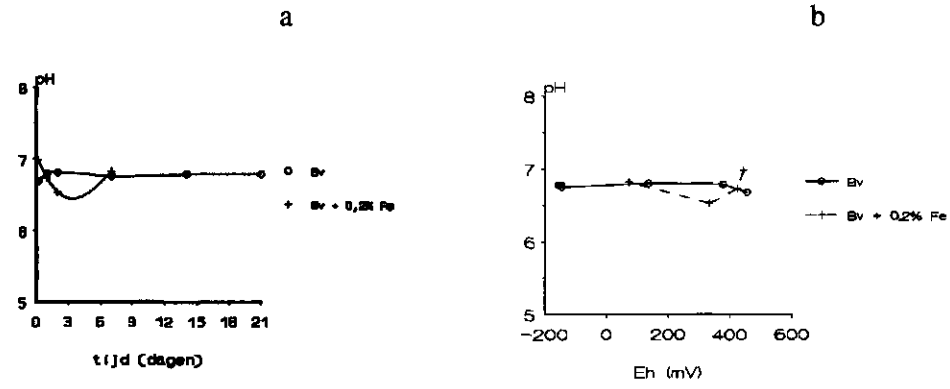


Fig. 6 Verloop van de pH in het gesloten systeem als functie van de tijd (a) en als functie van de potentiaal (b)

Uit figuur 7a blijkt dat beide systemen na ongeveer 2 dagen oververzadigd zijn (ten aanzien van vivianiet; log K_{so} = 3,11). Deze situatie blijft voor het bouwvoormonster gedurende 3 weken gehandhaafd (mate van oververzadiging met een factor van ongeveer 10^7). Bij het monster waaraan ijzer was toegediend, vlokte een deel van het ijzer na filtratie, als gevolg van oxidatie, vrijwel direct uit, waardoor de pH niet

meer gemeten kon worden. Op grond van de resultaten van het bouwvoormonster waaraan geen ijzer is toegediend, wordt geconcludeerd dat vivianietvorming langzaam tot stand komt en dat de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing onder gereduceerde omstandigheden niet door het oplos-/precipitatie-evenwicht van vivianiet wordt bepaald. Doordat de pH beperkt wijzigt, wordt er vanuit gegaan dat ook de oppervlaktepotentiaal nagenoeg niet is gewijzigd, waardoor er geen verandering in affiniteit is om fosfaat te binden. De stijging in fosfaatconcentratie kan alleen verklaard worden, door er vanuit te gaan dat het overgrote deel van het fosfaat dat ten gevolge van reductie vrijkomt, geadsorbeerd wordt op de resterende adsorptie-plaatsen (driewaardige ijzer(hydr)oxiden). Door de hogere adsorptiebezettingsgraad die zo ontstaat, zal de fosfaatconcentratie stijgen. Om een dermate grote fosfaatconcentratieverandering te kunnen verklaren zal het (fosfaat)oppervlakte-adsorptiemaximum (Q_m) ten gevolge van ijzerreductie met 20 à 25% moeten dalen. In hoeverre dit reëel is, is onduidelijk.

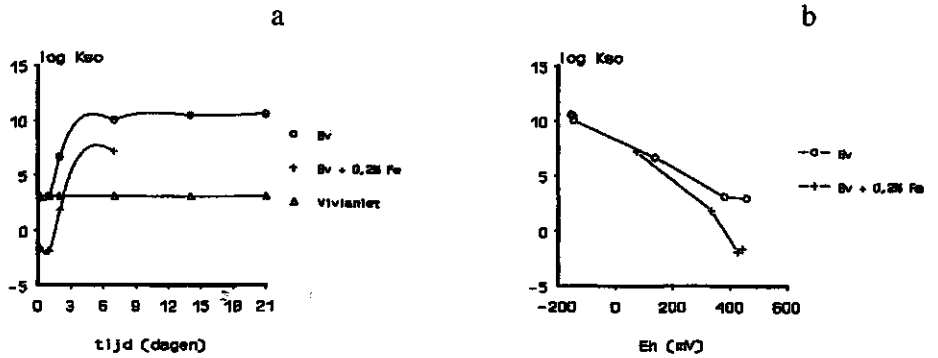


Fig. 7 Verloop van het oplosbaarheidsproduct in het gesloten systeem als functie van de tijd (a) en als functie van de potentiaal (b)

4.2 Invloed van het vochtgehalte

De invloed van het vochtgehalte in het monster (waaraan geen ijzer is toegediend) op de potentiaal, pH, ortho-P-concentratie en ijzerconcentratie (totaal-Fe) die na 1 week ontstaat, is in tabel 3 weergegeven. In figuur 8 is het potentiaalverloop gedurende deze week weergegeven.

Alleen bij bouwvoor\vochtverhoudingen van 0,3 $kg.kg^{-1}$ of meer daalt de potentiaal van 400-500 mV naar 150 à -170 mV. Deze daling is binnen 3 dagen nagenoeg volledig verlopen, hetgeen sneller is in vergelijking met de resultaten zoals beschreven in paragraaf 4.1 (4-7 dagen).

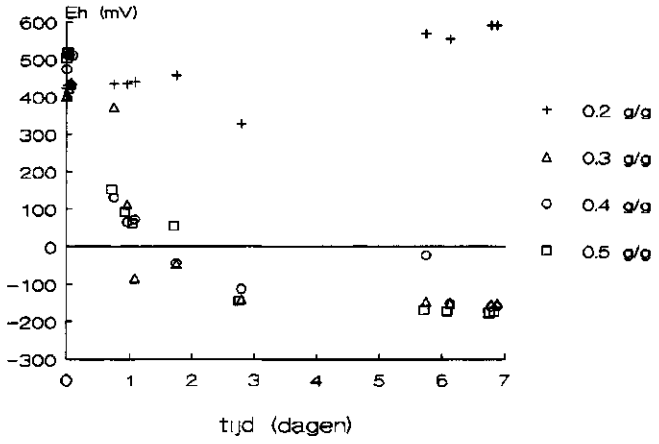


Fig. 8 De invloed van het vochtpercentage op het potentiaalverloop in de bodem

Tabel 3 De Eh, pH, ortho-P- en Fe-concentratie in het bodemvocht na 1 week bij vochtgehaltes voor 0,2-0,5 kg.kg^{-1} in de bodem

	0,2	0,3	0,4	0,5
Eh (mV)	593	-152	-159	-174
pH	6,76	7,44	7,27	7,79
[o-P] (mg.l^{-1})	0,74	5,66	8,33	5,64
[Fe] (mg.l^{-1})	0,54	32,0	36,6	[1])

[1]) monster verloren

In de situaties dat gereduceerde omstandigheden ontstaan, is de pH met 0,5 à 1 pH-eenheid toegenomen. De ortho-P-concentratie in het bodemvocht is bij dit monster onder geoxideerde omstandigheden (vochtgehalte van 0,2 kg.kg^{-1}) 0,7 mg.l^{-1} P. De ortho-P-concentratie onder gereduceerde omstandigheden (bij een Eh van ca. -160 mV) kan oplopen tot 8,3 mg.l^{-1} P (vochtgehalte van 0,4 kg.kg^{-1}). De ijzerconcentraties stijgen door deze potentiaaldaling van 0,5 tot 30 à 35 mg.l^{-1} Fe. Dit komt overeen met de resultaten zoals gevonden in par. 4.1. Verwacht wordt dat het ijzergehalte in het monster met een vochtgehalte van 0,5 kg.kg^{-1} niet veel hoger zal zijn dan deze 35 mg.l^{-1} Fe, omdat de potentiaal in dit monster niet veel lager is. Dit betekent dat de daling van de fosfaatconcentratie van 8,3 naar 5,6 mg.l^{-1} P, bij een toename van het watergehalte van 0,4 naar 0,5, hierdoor niet verklaard kan worden. Bij deze proef liggen de fosfaatconcentraties na 1 week gereduceerde omstandigheden een factor 10 (8 à 12) hoger dan onder geoxideerde omstandigheden. Uit deze proef blijkt dat in een bodem met een hoge fosfaatbezettingsfractie (FBF=0,38) bij een watergehalte van 0,3 (kg.kg^{-1}) of hoger sterk verhoogde fosfaatconcentraties kunnen ontstaan.

4.3 Invloed anionconcentratie

Het effect van de verhoging van de anionconcentratie in het bouwvoormonster op de fosfaatconcentratie is onderzocht voor een geoxideerde situatie en voor een situatie waarbij gereduceerde omstandigheden kunnen ontstaan. Onder reducerende omstandigheden zijn twee anionen onderzocht (NO_3^- of Cl^-) en onder geoxideerde omstandigheden alleen die van nitraat.

Geoxideerd systeem
In tabel 4 is het verloop in pH en fosfaatconcentratie (na een reactietijd van 1 week) als functie van de nitraatconcentratie weergegeven.

Tabel 4 De pH, nitraat- en fosfaatconcentratie onder geoxideerde omstandigheden

Opgelegde NO_3^--concentratie (mg.l^{-1} NO_3^-)	pH (-)	Orthofosfaat-concentratie (mg.l^{-1} P)	Nitraat-concentratie (mg.l^{-1} NO_3^-)
0	7,17	1,23	17,4
50	7,12	1,15	59,0
150	6,98	1,08	162
300	7,02	0,97	315
625	6,99	0,93	641
1250	6,94	0,86	1279
2500	6,95	0,72	2534
5000	7,03	0,64	5051
10000	6,98	0,60	10061
20000	7,00	0,56	20126

Door het in het bouwvoor aanwezige nitraat is de gemeten nitraatconcentratie uiteindelijk gering hoger dan de ingezette nitraatconcentratie (tabel 4). De nitraatconcentratie had geen invloed op het verloop van de pH, maar wel op die van de fosfaatconcentratie. De fosfaatconcentratie daalde van ca. 1,2 mg.l^{-1} P (bij nitraatconcentraties lager dan 60 mg.l^{-1} NO_3) tot 0,6 mg.l^{-1} P (bij nitraatconcentraties van 5000 à 20000 mg.l^{-1} NO_3). Dit is een halvering van de fosfaatconcentratie. Dit betekent dat door toediening van een ijzernitraat/kalkmelksuspensie aan de bodem de fosfaatconcentratie niet alleen verlaagd kan worden door fosfaatadsorptie aan de ijzer(hydr)oxide maar ook door de sterk verhoogde nitraatconcentraties. Dit is echter een tijdelijk effect omdat de nitraatconcentraties ten gevolge van uitspoeling ook weer dalen.

Gereduceerd systeem
In tabel 5 en 6 staan resp. de fosfaat- en ijzerconcentraties die na 1 week gereduceerde omstandigheden bij de onderzochte combinaties optraden. Bij een aantal monsters was na filtratie het filter verkleurd (lichtbruin), hetgeen kan duiden op ijzerneerslagvorming op het filter. De filters (incl. blanco filters) zijn afzonderlijk gedestrueerd (totaal destructie) en geanalyseerd. In tabel 5 en 6 zijn de gecorrigeerde concentraties weergegeven. De correctiewaarden bedroeg gemiddeld voor fosfaat 0,467 ± 0,118 mg.l^{-1} P en voor ijzer bij bouwvoor monsters zonder ijzertoediening 1,06 ± 0,39 mg.l^{-1} Fe en voor ijzer bij bouwvoormonsters met ijzertoediening 5,66 ± 0,93 mg.l^{-1} Fe.

*Tabel 5 Ortho-P-concentraties (mg.l^{-1} P) in de bouwvoor en bouwvoor+0,2% Fe-systeem waaraan 0 - 5000 mg.l^{-1} extra anionen (NO_3^- of Cl^-) zijn toegediend (met een **'vet'**-lettertype is aangegeven in welke situaties werkelijk sterk gereduceerde omstandigheden optreden)*

Monster	0	25	1250	5000
Bouwvoor + NO_3	**14,1**	**12,4** [2])	1,31 [2])	1,13 [2])
Bouwvoor + Cl	**14,1**	**13,9**	**12,2**	**6,51** [2])
Bouwvoor + 0,2% Fe (uit $Fe(NO_3)_3$ / kalkmelk)	0,60	0,24 [2])	0,69	0,63
Bouwvoor + 0,2% Fe (uit $FeCl_3$ / kalkmelk)	[1])	**1,29**	**1,40**	**1,31**

[1]) niet meegenomen
[2]) niet gecorrigeerd voor het verlies van P bij filtratie

Door toediening van NO_3^- in plaats van Cl^- ontstaat geen systeem waarin driewaardig ijzer kan reduceren tot tweewaardig ijzer, aangezien nitraat een betere oxidator is (accepteert makkelijker elektronen). Indien 0,2% Fe aan de bodem wordt toegediend in de vorm van ijzernitraat/kalkmelksuspensie, ontstaat hierdoor bij de gehanteerde grondvloeistofverhouding al een nitraatconcentratie van 1665,4 mg.l^{-1} NO_3^-. Door deze hoge (basis) nitraatconcentratie bij ijzernitraattoediening kan geen sterk gereduceerde toestand ontstaan. Bij gebruik van ijzerchloride/kalkmelksuspensie bedraagt de chlorideconcentratie 952,5 mg.l^{-1} Cl^-. In dit systeem kan het ijzer wel volledig gereduceerd raken.

Ook bij deze proefopzet is de fosfaatconcentratie, van het bouwvoormonster waaraan geen ijzer is toegediend, na 1 week gereduceerde omstandigheden hoog (ca. 14 mg.l^{-1} P). Door chloridetoediening, oplopend tot 5000 mg.l^{-1} Cl^-, daalt de fosfaatconcentratie uiteindelijk tot 6,5 mg.l^{-1} P. Dit is ongeveer een halvering van de fosfaatconcentratie. De chlorideconcentraties in de bodem zullen veelal minder dan 100 mg.l^{-1} Cl^- bedragen. Dit betekent dat in de praktijk de invloed van het anion op het verloop van de fosfaatconcentratie onder gereduceerde omstandigheden beperkt zal zijn, indien het betreffende anion het redoxsysteem niet beïnvloedt.

Bij lage nitraattoediening (0 en 25 mg.l^{-1} NO_3^-) ontstaan ook hoge fosfaatconcentraties (ca. 13,3 mg.l^{-1} P) die vergelijkbaar zijn met die bij 0 en 25 mg.l^{-1} Cl^-. Bij hoge nitraatconcentraties (1250 en 5000 mg.l^{-1} NO_3^-) ontstaan relatief lage fosfaatconcentraties (1,2 mg.l^{-1} P), hetgeen veroorzaakt wordt door het achterblijven van ijzerreductie (tabel 6). Opvallend is dat de fosfaatconcentratie bij aanwezigheid van hoge nitraatconcentraties onder gereduceerde omstandigheden ca. 0,5 mg.l^{-1} hoger ligt dan die onder geoxideerde omstandigheden wordt waargenomen (fig. 3b). Blijkbaar vindt in het potentiaal traject waar nitraatreductie plaatsvindt ook beperkte ijzerreductie plaats (tabel 6), waardoor de fosfaatconcentratie stijgt.

Ook bij deze proef, waarbij reducerende omstandigheden worden gecreëerd, daalt de fosfaatconcentratie door ijzertoediening sterk. Toediening van extra nitraat of chloride beïnvloedt onder deze omstandigheden de fosfaatconcentratie niet meer. Wordt ijzer toegediend in de vorm van ijzernitraat, dan daalt de fosfaatconcentratie

van 13,3 naar 0,64 mg.l^{-1} P (reductie in fosfaatconcentratie van 95% onder deze gedeeltelijke gereduceerde omstandigheden). Indien ijzerchloride wordt toegediend, dan daalt de fosfaatconcentratie van 14,0 naar 1,33 mg.l^{-1} P (reductie in fosfaatconcentratie van 91% onder volledig gereduceerde omstandigheden).

Tabel 6 IJzerconcentraties (mg.l^{-1} Fe) in de bouwvoor en bouwvoor+0,2% Fe-systeem waaraan 0 - 5000 mg.l^{-1} extra anionen (NO_3^- of Cl^-) zijn toegediend (met een 'vet'-lettertype is aangegeven in welke situaties werkelijk sterk gereduceerde omstandigheden optreden)

Monster	0	25	1250	5000
Bouwvoor + NO_3	**15,0**	**13,5** [2])	0,26 [2])	0,29 [2])
Bouwvoor + Cl	**15,0**	**16,0**	**23,8**	**16,98** [2])
Bouwvoor + 0,2% Fe (uit $Fe(NO_3)_3$ / kalkmelk)	7,05	0,02 [2])	6,19	5,87
Bouwvoor + 0,2% Fe (uit $FeCl_3$ / kalkmelk)	[1])	**29,8**	**31,9**	**18,9**

[1]) niet meegenomen
[2]) niet gecorrigeerd voor het verlies van Fe bij filtratie

Opgemerkt wordt dat de ijzerconcentraties die na ijzertoediening zijn gemeten, niet de maximale concentraties zijn die onder gereduceerde omstandigheden kunnen ontstaan, aangezien het ongeveer 2 weken duurt alvorens deze situatie wordt bereikt (fig. 2).

De gemiddelde ijzerconcentratie onder gereduceerde omstandigheden van de monsters waaraan geen extra ijzer is toegediend, bedraagt 16,7 (± 3,7) mg.l^{-1} Fe. Na toediening van ijzernitraat wordt het ijzer (nagenoeg) niet gereduceerd, waardoor een lagere ijzerconcentratie ontstaat 6,4 (± 0,6) mg.l^{-1} Fe. Bij gebruik van ijzerchloride treedt ijzerreductie wel op, waardoor de ijzerconcentratie toeneemt (26,9 ± 7,0 mg.l^{-1} Fe). Doordat het toegediende ijzer(hydr)oxide beter oplosbaar is dan de in de bouwvoor aanwezige hydroxiden, is de ijzerconcentratie onder gereduceerde omstandigheden bij toediening vers ijzer(hydr)oxide gemiddeld hoger (26,9 mg.l^{-1} Fe) dan die zonder ijzertoediening (16,7 mg.l^{-1} Fe). De ijzerconcentraties die hier onder volledige gereduceerde omstandigheden zijn gemeten bij een grondvloeistofverhouding van 1:4 (g.ml^{-1}), komen overeen met de ijzerconcentraties die gemeten zijn bij een reactietijd van 1 week bij de proef voor het meten van de potentiaalverloop waar gemeten is bij een grondvloeistofverhouding van 1:1 (g.ml^{-1}) (paragraaf 4.1.2).

4.4 Invloed van veroudering

In aanhangsel 2 is voor plot 14 voor alle diepten het verloop van de fosfaatconcentraties zonder Fe-toediening en met Fe-toediening weergegeven. Tevens is de berekende reductie in fosfaatconcentratie weergegeven. Voor alle figuren geldt dat een onderscheid is gemaakt in de bemonstering van bodemvocht via cups en centrifugatie (als bepaalde lagen te droog waren voor onttrekking via cups). In

aanhangsel 3 zijn op dezelfde wijze de resultaten van plot 15 weergegeven. Zowel voor plot 14 als plot 15 geldt dat de spreiding in de fosfaatconcentratie als functie van de diepte groot is. Omdat de toediening van de ijzerhydroxidesuspensie heeft plaatsgevonden in de bovenste 50 cm van de bodem, is ook het verloop van deze gemiddelde reductie (incl. standaard deviatie) in de tijd voor deze laag berekend (aanhangsel 4). In figuur 9 is alleen het gemiddelde verloop in reductie van de fosfaatconcentratie weergegeven. Opgemerkt wordt dat in de periode april 1995 (vanaf weeknummer 65) tot en met april 1996 (tot weeknummer 119) nagenoeg geen neerslag is gevallen, waardoor geen bemonstering kon plaatsvinden.

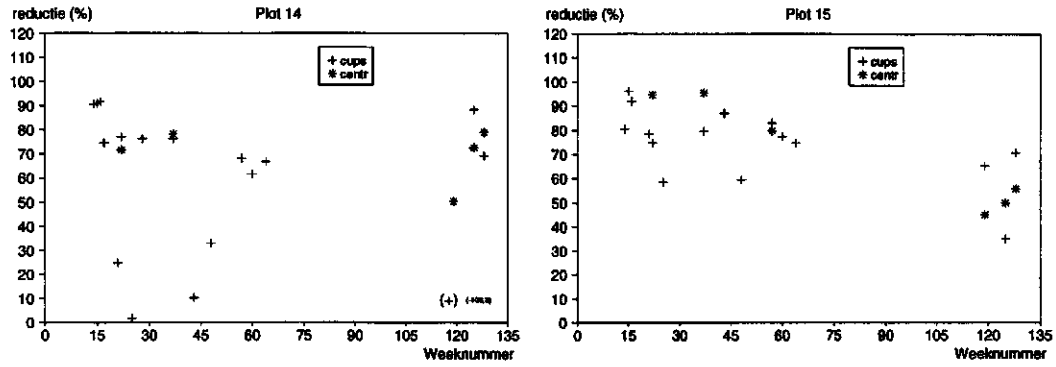


Fig. 9 Verloop in de reductie van de fosfaatconcentratie voor plot 14 en plot 15 (weekno 0 is 1 januari 1994)

In plot 14 wordt een grotere spreiding in fosfaatconcentratie gemeten dan in plot 15 (aanh. 3 en 4). Dit is mede een gevolg van de wijze waarop de ijzerhydroxidesuspensie in de bodem is gebracht. Bij plot 14 is de ondergrond (25-50 cm - mv.) met de injecteur behandeld en de bovengrond (0-25 cm - mv.) met de spitgraafmachine. Plot 15 is over de gehele diepte (0-50 cm - mv.) met de spitgraafmachine behandeld, waardoor een een homogene menging ontstaat. Het verloop van de fosfaatreductie in de tijd is in plot 14 beperkt (varieert globaal tussen 60 en 80%). In plot 15 is een dalende tendens waar te nemen. In de eerste 70 weken, nadat de ijzerhydroxidesuspensie is ingewerkt, varieert de reductie in fosfaatconcentratie tussen de 60 en 95%. Een jaar later wordt een reductie gemeten tussen de 40 en 60%. Dit wordt enerzijds veroorzaakt door een relatief sterke daling van de fosfaatconcentratie in het nietbehandelde deel van de plot en anderzijds door een stijging van de fosfaatconcentratie in het met ijzer behandelde deel van de plot. Dit wijst erop dat er in het veld sprake is van een verouderingseffect. Aangezien de meetperiode na de periode zonder neerslag relatief kort is, is moeilijk aan te geven of daadwerkelijk een systematische daling in de reductie van de fosfaatconcentratie is ingezet. Het lijkt dan ook zinvol om de meetreeks te continuëren.

5 Conclusies

De conclusies hebben grotendeels betrekking op de resultaten van een laboratoriumonderzoek uitgevoerd met een bodemmonster afkomstig uit de bouwvoor van een sterk fosfaatverzadigd perceel (fosfaatbezettingsfractie=$P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox}=0,38)$.

— Onder gereduceerde omstandigheden kan de fosfaatconcentratie met een factor 5 à 10 toenemen ten op zichte van de fosfaatconcentratie die onder geoxideerde omstandigheden wordt gemeten.

— Door toediening van 0,2% Fe, in de vorm van vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxide, daalt zowel onder geoxideerde als gereduceerde omstandigheden de fosfaatconcentratie met minimaal 90%.

— Onder gereduceerde omstandigheden wordt de fosfaatconcentratie in ieder geval niet bepaald door het oplosbaarheidsproduct van vivianiet (meest voorkomende tweewaardige ijzerfosfaat).

— Verhoging van de nitraatconcentratie tot een concentratie van ca. 5000 $mg.l^{-1}$, leidt onder zowel geoxideerde omstandigheden tot een verlaging van de fosfaatconcentratie met een factor 2. Onder gereduceerde omstandigheden wordt door chloride eenzelfde reductie in fosfaatconcentratie bereikt. Gegeven de hoogte van de anionconcentraties die veelal in de bodem voorkomen, is er nagenoeg geen invloed te verwachten op de hoogte van de fosfaatconcentratie.

— Uit veldmetingen blijkt dat de procentuele reductie van de fosfaatconcentratie, na toediening van een ijzerhydroxidesuspensie aan de bodem (0,2% Fe), in de loop van de tijd daalt (als de bodem niet meer wordt bemest). Dit is een gevolg van een relatief sterke daling van de fosfaatconcentratie in het niet behandelde deel van de bodem en een toename van de fosfaatconcentratie in het wel met ijzer behandelde deel. Dit wijst erop dat in de praktijk sprake is van een verouderingseffect, waardoor de effectiviteit om fosfaat te binden lager is dan onder laboratoriumomstandigheden is gemeten.

Literatuur

Bolt G.H., en M.G.M. Bruggenwert, 1978. *Soil chemistry. A. Basic elements.* Elsevier, Amsterdam.

Dousma, J. en De Bruyn, P.L., 1976. Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) nitrate solutions. *Journal of Colloïd and Interface Science 56: 527-539.*

Dousma, J. en De Bruyn, P.L., 1978. Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. II. Ageing studies and the model for precipitation from Fe(III) nitrate solutions. *Journal of Colloïd and Interface Science 64: 154-170.*

Fischer, W.R., 1988. *Microbiological reactions of iron in soils.* In: Iron in Soils and Clay minerals. J.W. Stucki, B.A. Goodman and U. Schwertmann (Eds.). NATO ASI series. Serie C. Kluwer, Dordrecht.

Hendriks, J.G.L. en J.F.M. Huijsmans, 1995, *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden. Deel 3: Toedieningsmethoden voor ijzer(hydr)oxiden op fosfaatverzadigde gronden.* Wageningen, IMAG-DLO rapport 374.3

Khaled, E.M., 1987. *Colloidal Fe(III) (hydr)oxide contribution to phosphate adsorption in Egyptian sandy soils.* Thesis. Rijksuniversiteit van Gent.

Kroes et al., 1990. *De invloed van enige bemestingsscenario's op de afvoer van stikstof en fosfor naar het oppervlaktewater in Nederland.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 55.

Lijklema, L., 1980. Interaction of othophosphate with iron (III) and aluminum hydroxides. *Environmental Science and Technology, 14: 537-541.*

Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils.* John Wiley and sons, New York.

Reddy, K.R. en W.H. Patrick, 1983. *Effects of aeration on reactivity and mobility of soil constituents.* In: Chemical mobility and reactivity in soil systems. D.W. Nelson, D.E. Elrick and K.K. Tanji (Eds.). Proceedings of the Am. Soc. of Agronomy and the S.S.S.A in Atlanta, Georgia, 1981. Madison.

Reijerink, J.G.A., A. Breeuwsma, 1992. *Ruimtelijk beeld van de fosfaatverzadiging in mestoverschotgebieden.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 222.

Schoumans, O.F., 1995. *Beschrijving en validatie van de procesformulering van de abiotische fosfaatreacties in kalkloze zandgronden.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, rapport 381.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995a. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden. Deel 1: Meting van de fosfaatuitspoeling uit een aantal landbouwpercelen met en zonder een hydrologische maatregel.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, rapport 374.1.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995b. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden. Eindrapport.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, rapport 374.1.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995c. *Voorspelling van de fosfaatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater in het stroomgebied van de Schuitenbeek.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, rapport 386.

Schoumans, O.F. en L. Köhlenberg, 1995. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden. Deel 2: Mogelijkheden van toediening van aluminium- en ijzerverbindingen.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, rapport 374.2.

Schoumans, O.F., R. Kruijne, en D.T. van der Molen, 1995. Vermindering fosfaatuitspoeling. Mogelijkheden bij fosfaatverzadigde gronden. *Landschap 95-6: 63-73.*

Schwertmann, U. en R.M. Cornell, 1991. *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterisation.* Weinheim, VCH.

Weast, R.C. en M.J. Astle, 1980. *C.R.C. Handbook of chemistry and physics; 60th Edition 1979-1980.* CRC Press Inc., Florida.

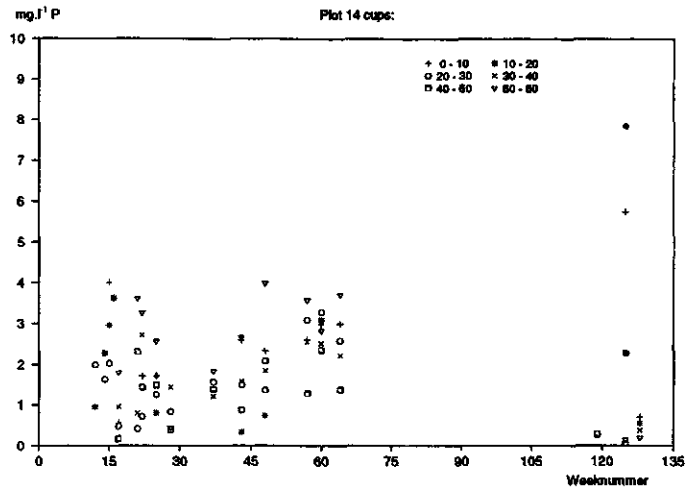
Zee, S.E.A.T.M. van der, 1988. *Transport of reactive contaminants in heterogeneous soil systems.* Dissertatie Landbouwuniversiteit, Wageningen.

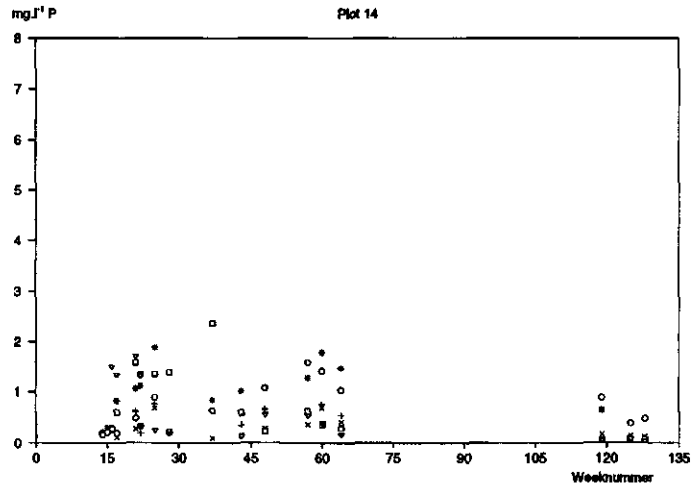
Niet-gepubliceerde bronnen

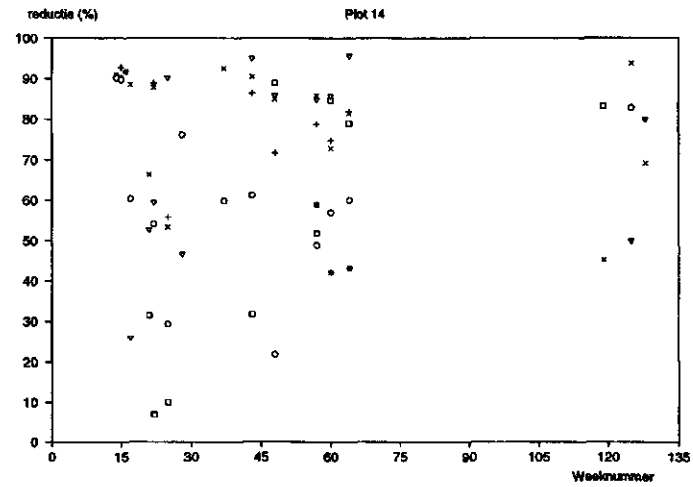
Vermulst, J.A.P.H., 1993. *Toetsing van de waterkwaliteitsmodellen NITSOL en PHOSOL op de stikstof- en fosfaatvrachten in de Schuitenbeek.* Lelystad, RIZA, Notanr. 93.002.

Aanhangsel 1 Verloop van de fosfaatconcentratie plot 14

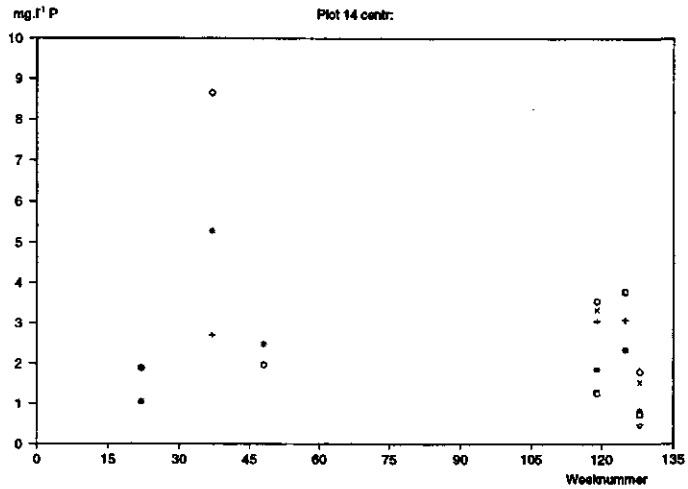
Cups

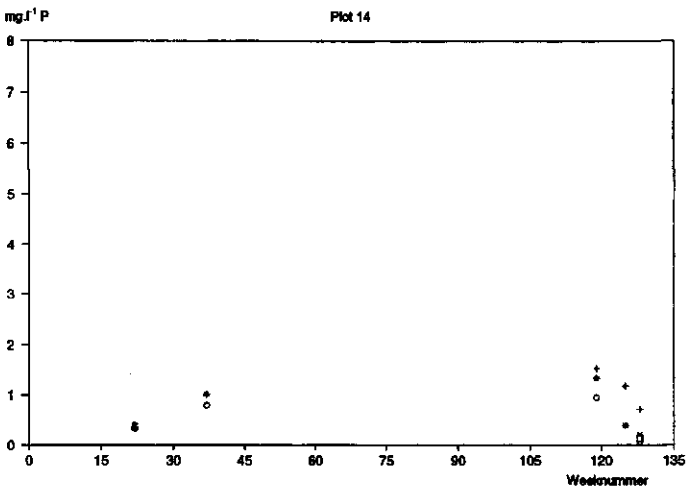


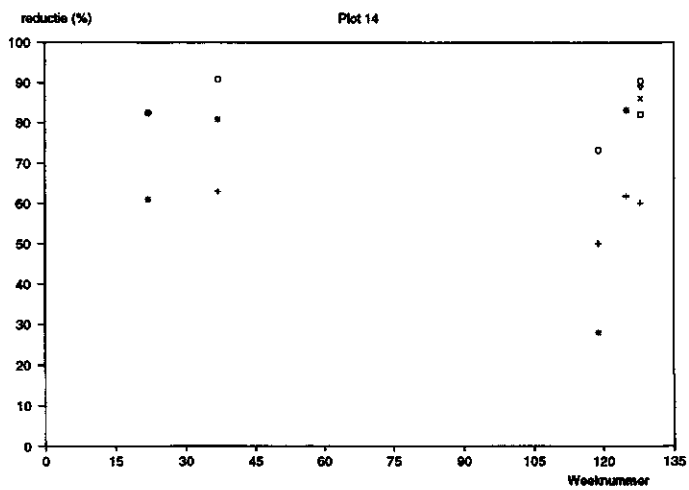




Centrifuge

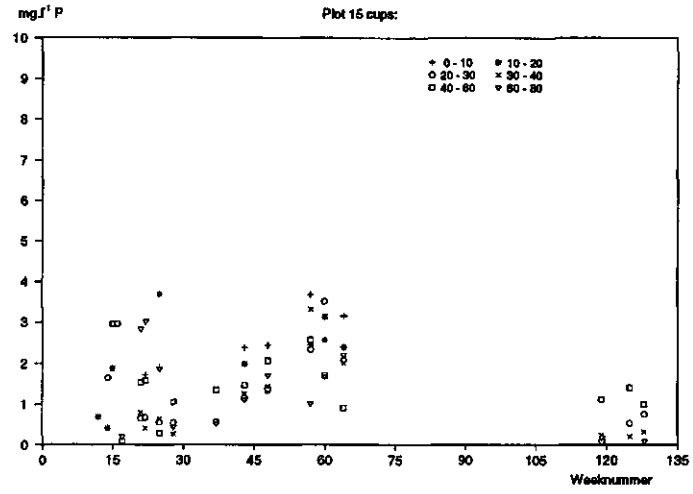

mg.l⁻¹ P
Plot 14 centr:
Weeknummer

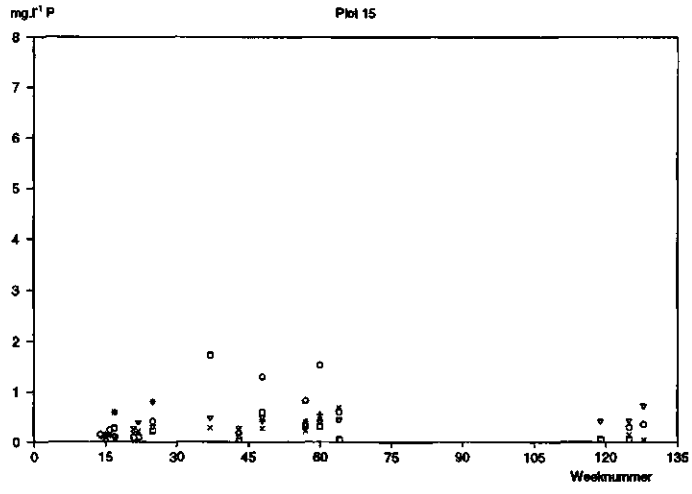

mg.l⁻¹ P
Plot 14
Weeknummer

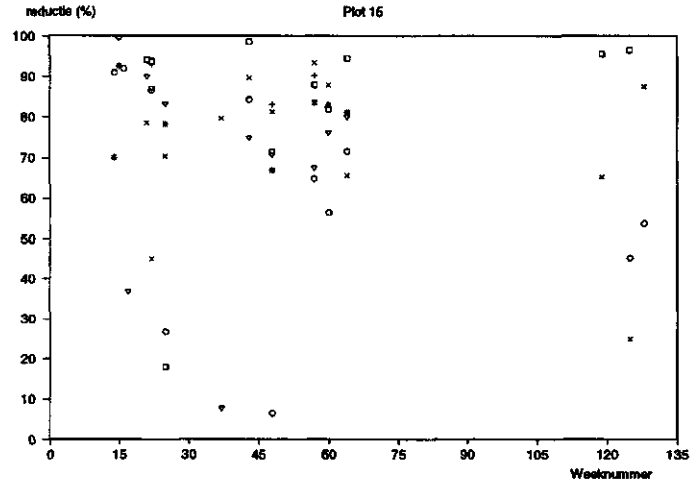

reductie (%)
Plot 14
Weeknummer

Aanhangsel 2 Verloop van de fosfaatconcentratie plot 15

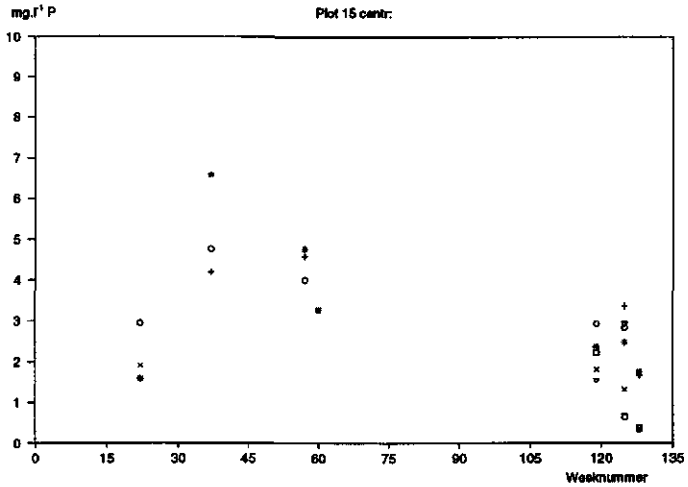
Cups

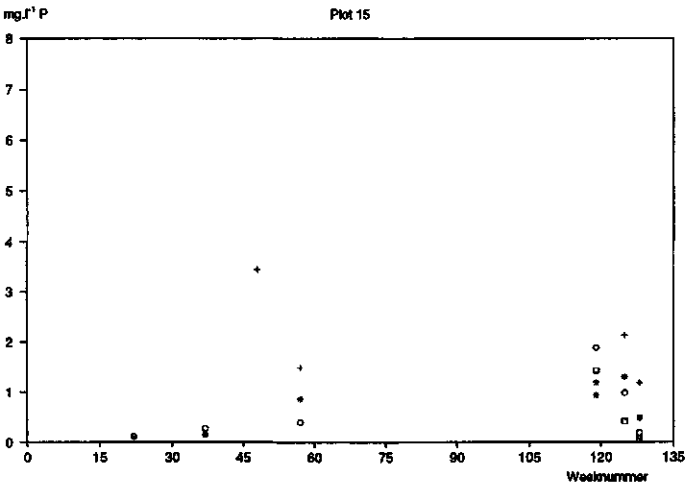


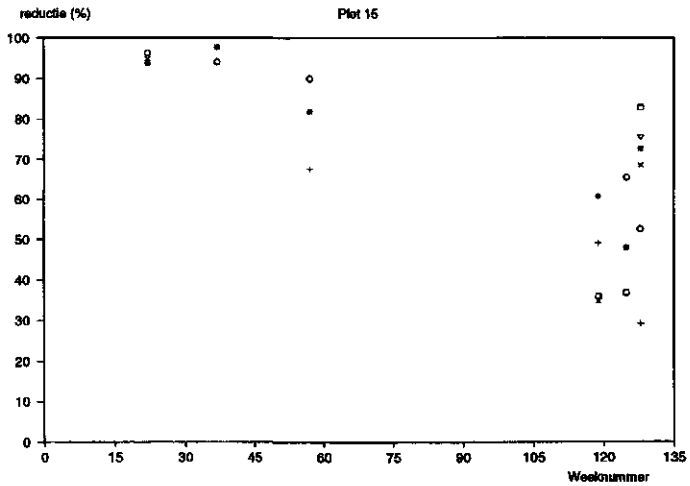
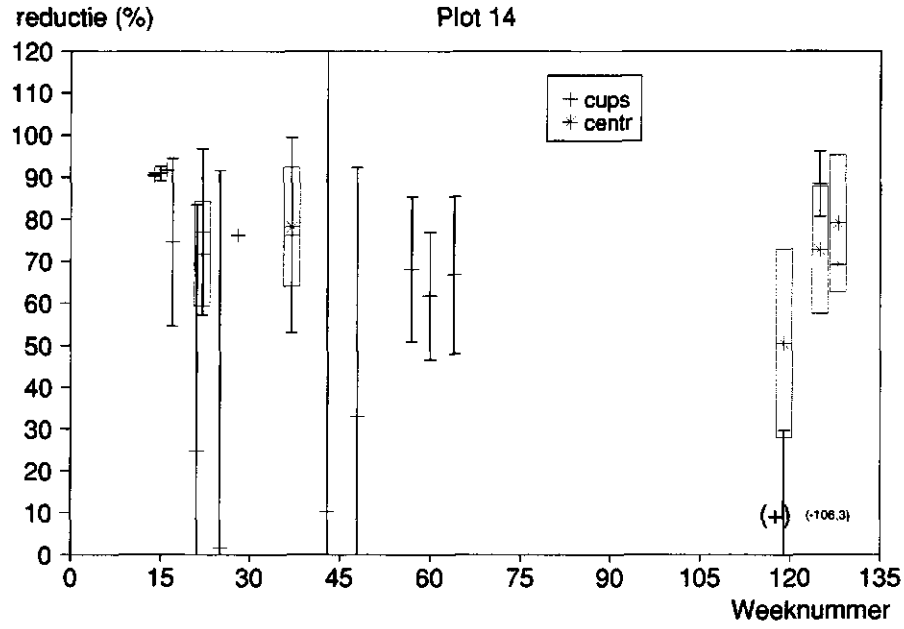
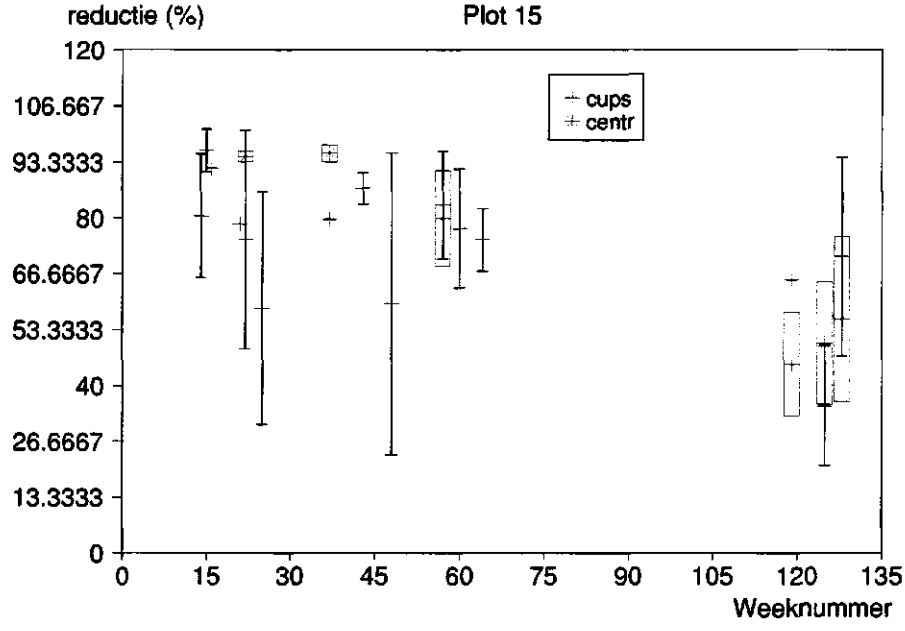




Centrifuge


mg.l⁻¹ P
Plot 15 centr.
Weeknummer


mg.l⁻¹ P
Plot 15
Weeknummer


reductie (%)
Plot 15
Weeknummer

Aanhangsel 3 Gemiddelde verloop van de fosfaatconcentratie in de bovengrond van plot 14 en 15