BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt

Procesbeschrijving van het gedrag van anorganisch fosfaat in kalkrijke zandgronden

O.F. Schoumans
P. Lepelaar

Rapport 387.1

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS
0000 0686 1849

14 DEC. 1995

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1995

REFERAAT

Schoumans, O.F., en P. Lepelaar, 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt; deel I Procesbeschrijving van het gedrag van anorganisch fosfaat in kalkrijke zandgronden.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.1; 110 blz.; 44 fig.; 6 tab.; 6 aanhangsels; 31 ref.

Om de kans op fosfaatuitspoeling bij bloembollenteelt te kunnen voorspellen, is in het laboratorium de procesformulering en parameterisatie van anorganische fosfaatreacties in kalkrijke zandgronden onderzocht. Er werden twee reacties onderscheiden: een reversibele oppervlakte-adsorptiereactie aan kalk die met een Langmuir-vergelijking beschreven wordt, en een slecht oplosbare precipitatiereactie die volgens de tijdsafhankelijke Freundlich-vergelijking gemodelleerd wordt. Het fosfaatbindend vermogen van kalkrijke zandgronden is laag en meer dan 80% van het gebonden fosfaat lost slecht weer op. Het goed reversibel gebonden fosfaat veroorzaakt hoge fosfaatconcentraties in de bodemoplossing. Waarschijnlijk moet de fosfaattoestand van de bodem dalen naar de klasse laag om op drainageniveau aan de milieukwaliteitsnorm voor oppervlaktewater te voldoen.

Trefwoorden: fosfaatbindend vermogen, fosfaatbinding, fosfaattoestand, fosfaatuitspoeling, kalkrijke zandgrond, oppervlakte-adsorptiereactie, procesformulering, precipitatiereactie, reversibiliteit

ISSN 0927-4499

©1995 DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen.
Tel.: (0317) 474200; telefax: (0317) 424812

DLO-Staring Centrum is een voortzetting van: het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), het Instituut voor Onderzoek van Bestrijdingsmiddelen, afd. Milieu (IOB), de Afd. Landschapsbouw van het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw 'De Dorschkamp' (LB), en de Stichting voor Bodemkartering (STIBOKA).

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.

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.

Project 7254 [RAP387-1.LEP/WIO/08.1995]

Inhoud

blz.

Woord vooraf 9

Samenvatting 11

1 Inleiding 13

2 Reactiemechanismen 15

3 Procesformulering 23

4 Proefopzet 31
4.1 Materiaal 31
4.2 Oriënterende proeven met betrekking tot de fosfaatbinding 33
4.3 Fosfaatbindend vermogen 37
4.4 Oriënterende proeven met betrekking tot de reversibiliteit van de fosfaatbinding 38
4.5 Fosfaatreversibiliteit 43

5 Fosfaatbindend vermogen 45

6 Reversibiliteit van de fosfaatbinding 55

7 Parameterisatie 61
7.1 Reversibel gebonden fosfaatoppervlaktereactie 61
7.2 Matig slecht oplosbare precipitatiereactie 63
7.3 Totaal fosfaatbindend vermogen 64

8 Validatie 67

9 Landbouwkundige en milieukundige gevolgen 73

10 Conclusies 75

Literatuur 77

Tabellen

1 Overzicht van een aantal bodemkenmerken van de geselecteerde horizonten 32
2 Berekend totaal fosfaatbindend vermogen na 2 maanden reactietijd bij een initiële concentratie van 90 $mg \cdot l^{-1}$ P 53
3 Fosfaatevenwichtsconcentraties van goed oplosbaar calciumfosfaat 58
4 Parameterwaarden van de Langmuirvergelijking voor de fosfaatoppervlaktereactie aan kalkrijk zandmateriaal 62
5 Parameterwaarden voor de oppervlaktereaktie voor 2 groepen zandmonsters 62
6 Parameterwaarden voor de precipitatiereactie 63

Figuren

1 Effect van de pH op de verdeling van orthofosfaationen in oplossing (Lindsay, 1979) 15
2 Effect van de pH op de oplosbaarheid van Al-, Fe- en Ca-fosfaten 16
3 Groeiproces van calciumfosfaten aan geadsorbeerd calciumfosfaat 29
4 Het verloop van de calciumconcentratie van een aantal laboratorium-kalksoorten 33
5 pH-verloop bij pH-stabilisatie voor fosfaattoediening 36
6 pH-verloop bij pH-stabilisatie na fosfaattoediening 36
7 Calciumconcentratieverloop bij pH-stabilisatie voor fosfaattoediening 36
8 Calciumconcentratieverloop bij pH-stabilisatie na fosfaattoediening 37
9 Fosfaatconcentratieverloop bij pH-stabilisatie voor fosfaattoediening 37
10 Fosfaatconcentratieverloop bij pH-stabilisatie na fosfaattoediening 37
11 Het verloop van de fosfaatdesorptie onder verschillende omstandigheden (monster DK5 52-72) na opladen bij 5 mg $\cdot l^{-1}$ P 40
12 Het verloop van de fosfaatdesorptie onder verschillende omstandigheden (monster DK5 52-72) na opladen bij 75 mg $\cdot l^{-1}$ P 40
13 Het verloop van de cumulatieve fosfaatdesorptie onder verschillende omstandigheden (monster DK5 52-72) na opladen bij 75 mg $\cdot l^{-1}$ P 40
14 De gemiddelde pH-waarden van alle profielen voor de periode zonder (+) en met (•) pH-correctie 45
15 De gemiddelde calciumevenwichtsconcentratie als functie van de opgelegde fosfaatconcentratie 46
16 pH-verloop gedurende de meetperiode voor een calcietmonster 47
17 Calciumconcentratieverloop voor een calcietmonster bij overcorrectie van de pH 47
18 Fosfaatconcentratieverloop voor een calcietmonster bij overcorrectie van de pH (fig. 16) 47
19 pH-verloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52) 49
20 pH-verloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52) 49
21 Calciumconcentratieverloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52) 49
22 Calciumconcentratieverloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52) 49
23 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52) 50
24 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52) 50
25 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 52-72) 50
26 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 52-72) 50
27 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (kalk 2069) 51
28 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (kalk 2069) 51
29 Het beschikbaar fosfaatbindend vermogen als functie van de ingezette fosfaatconcentratie na 2 maanden reactietijd 52
30 Fosfaatreversibiliteit als functie van het fosfaatgehalte 56
31 Desorptie-isotherm voor zandmonster DK1 0-25 56
32 Histogram van fosfaatevenwichtsconcentraties die ontstaan nadat goed oplosbare fosfaten zijn verwijderd 57

33 Gemiddelde ad-/desorptie-isothermen van de zandmonsters 62
34 Geëxtrapoleerde FBV van kalkrijke zandgronden 64
35 De invloed van de calciumconcentratie op de gemiddelde hoeveelheid geprecipiteerd fosfaat 65
36 Doorbraakcurve fosfaatconcentratie monster DK1 0-25 bij 90 $mg \cdot l^{-1}$ P opladen 68
37 Doorbraakcurve calciumconcentratie monster DK1 0-25 bij 90 $mg \cdot l^{-1}$ P opladen 68
38 pH-verloop DK1 0-25 69
39 pH-verloop DK5 52-72 69
40 Calcium-verloop DK1 0-25 70
41 Calcium-verloop DK5 52-72 70
42 Doorbraakcurve DK1 0-25 71
43 Doorbraakcurve DK5 52-72 71
44 Verwachte onder- en bovengrens van de relatie tussen de fosfaatevenwichtsconcentratie en het Pw-getal (bij kalkrijke bollengronden) 73

Aanhangsels

1 Verloop fosfaatsorptie 83
2 Desorptieconcentratie (Cdes) als functie van de totale hoeveelheid vastgelegd fosfaat (FBVt) 93
3 Profielbeschrijvingen geselekteerde zandmonsters 95
4 Invloed van de pH op de fosfaatsorptie 101
5 Desorptie-isothermen profielen 105
6 Afleiding van het verband tussen het Pw-getal en de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing 107

Figuren in de aanhangsels

1.5 en 1.6 pH-verloop van zandmonster DK1 0-25 83
1.7 en 1.8 pH-verloop van zandmonster DK1 25-39 83
1.9 en 1.10 pH-verloop van zandmonster DK2 64-94 83
1.11 en 1.12 pH-verloop van zandmonster DK4 88-110 84
1.13 en 1.14 pH-verloop van zandmonster DK5 12-52 84
1.15 en 1.16 pH-verloop van zandmonster DK5 52-72 84
1.17 en 1.18 pH-verloop van zandmonster DK5 72-84 85
1.19 en 1.20 pH-verloop van kalk 2066 85
1.21 en 1.22 pH-verloop van kalk 2069 85
1.23 en 1.24 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK1 0-25 86
1.25 en 1.26 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK1 25-39 86
1.27 en 1.28 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK2 64-94 86
1.29 en 1.30 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK4 88-110 87
1.31 en 1.32 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK5 12-52 87
1.33 en 1.34 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK5 52-72 87
1.35 en 1.36 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK5 72-84 88
1.37 en 1.38 calciumconcentratieverloop van kalk 2066 88

1.39 en 1.40 calciumconcentratieverloop van kalk 2069 88
1.41 en 1.42 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK1 0-25 89
1.43 en 1.44 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK1 25-39 89
1.45 en 1.46 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK2 64-94 89
1.47 en 1.48 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK4 88-110 90
1.49 en 1.50 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK5 12-52 90
1.51 en 1.52 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK5 52-72 90
1.53 en 1.54 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK5 72-84 91
1.55 en 1.56 fosfaatconcentratieverloop van kalk 2066 91
1.57 en 1.58 fosfaatconcentratieverloop van kalk 2069 91
2.1 en 2.2 zandmonsters DK1 0-25 en DK1 25-39 93
2.3 en 2.4 zandmonsters DK2 64-94 en DK4 88-110 93
2.5 en 2.6 zandmonsters DK5 12-52 en DK5 52-72 93
2.7 zandmonster DK5 72-84 94
5.1 en 5.2 zandmonsters DK1 0-25 en DK1 25-39 105
5.3 en 5.4 zandmonsters DK2 64-94 en DK4 88-110 105
5.5 en 5.6 zandmonsters DK5 12-52 en DK5 52-72 105
5.7 zandmonster DK5 72-84 106
6.1 Verwachte onder- en bovengrens van de relatie tussen de fosfaatevenwichtsconcentratie en het Pw-getal (bij kalkrijke bollengronden) 109

Woord vooraf

In opdracht van het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij (LNV), de Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA), het Hoogheemraadschap van Rijnland (HHR), het Rijksinstituut voor Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA), het Ministerie van Volksgezondheid Ruimtelijke Ordening en Milieu (VROM), de Provincies Noord- en Zuid-Holland en het Produktschap voor de sier-gewassen is door DLO-Staring Centrum in de periode 1992 - 1994 een onderzoek uitgevoerd, getiteld 'Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten bij de bloembollenteelt'. Dit rapport maakt onderdeel uit van dit project en behandelt de procesformulering en parameterisatie van de abiotische (anorganische) fosfaatreacties in kalkrijke zandgronden, waarop een groot deel van het areaal bloembollen is gelegen. De resultaten van dit laboratoriumonderzoek zijn geïmplementeerd in een model (ANIMO), zodat de fosfaatuitspoeling bij bloembollenteelt voor verschillende bemestingsniveausvoorspeld kan worden.

Het project werd begeleid door het landelijk projectoverleg Emissies Bloembollenteelt, waarin zitting hadden:
— R. Gerritsen, Hoogheemraadschap van Rijnland;
— R. Hakkenes, Hoogheemraadschap van Rijnland;
— J. van Aartrijk, Laboratorium voor Bloembollenonderzoek (LBO);
— A. Landman, Laboratorium voor Bloembollenonderzoek (LBO);
— M. de Rooij, Laboratorium voor Bloembollenonderzoek (LBO);
— J.J.T.I. Boesten, DLO-Staring Centrum;
— P. Groenendijk, DLO-Staring Centrum;
— M. Leistra, DLO-Staring Centrum;
— P.E. Rijtema, DLO-Staring Centrum;
— O.F. Schoumans, DLO-Staring Centrum.

Dank is verschuldigd aan D.A. Eilander voor het karteren en bemonsteren van kalkrijke zandgronden en K. Hartog die als stagiaire een aantal oriënterende proeven heeft uitgevoerd.

De auteurs

Samenvatting

Bij de teelt van bloembollen wordt jaarlijks beduidend meer fosfaat gedoseerd dan door het gewas kan worden ontrokken. Als gevolg hiervan treedt fosfaatophoping in de bodem op en neemt de kans op fosfaatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater toe. Een groot areaal bloembollengronden is gelokaliseerd op kalkrijke zandgronden. Juist bij deze gronden bestaat grote onduidelijkheid over het verloop van de fosfaatuitspoeling als de fosfaatophoping in de bodem toe- of afneemt. Dit wordt veroorzaakt door ontbreken van inzichten in de capaciteit van de bodem om fosfaat te binden en de mate waarin de bodem dit weer af kan geven.

In opdracht van HHR, STOWA, RIZA, de ministeries van LNV en VROM, de Provincies Noord- en Zuid-Holland en het Produktschap voor de siergewassen is door DLO Staring Centrum in de periode 1992 - 1994 een onderzoek uitgevoerd, getiteld 'Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten bij de bloembollenteelt'. In dit kader is een laboratoriumonderzoek uitgevoerd naar de procesformulering en parameterisatie van het gedrag van fosfaat in kalkrijke zandgronden. Implementatie van deze procesformulering en parameters in een transportmodel maakt het mogelijk om de effecten van bemestingsscenario's op het verloop van de fosfaatuitspoeling te simuleren.

In het laboratoriumonderzoek is allereerst nagegaan welke fosfaatreakties plaats kunnen vinden en hoe deze reakties beschreven kunnen worden. Vervolgens zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd om de grootte van de procesparameters te bepalen. Met behulp van kolom-experimenten is de procesformulering incl. de procesparameters gevalideerd. Op grond van opgedane inzichten is vervolgens nagegaan hoe de resulaten eenvoudig vertaald kunnen worden naar de landbouwpraktijk (Pw-getal) en de gevolgen voor het milieu (fosfaatuitspoeling uit de bouwvoor). De resultaten van dit laboratoriumonderzoek zijn in dit rapport weergegeven.

Op grond van een literatuurstudie is vastgesteld dat fosfaat via twee bindingsmechanismen wordt vastgelegd. De eerste reactie betreft een reversibele adsorptiereactie aan het oppervlak van kalk en wordt veelal beschreven met de Langmuirevenwichtsvergelijking. Daarnaast treedt een precipitatiereactie op, welke waarschijnlijk geïnitieerd wordt door de oppervlaktereactie. Hierbij groeien precipitatiekernen op de plaatsen waar fosfaat is geadsorbeerd. Op grond van precipitatiekinetiek is afgeleid, dat deze reactie beschreven kan worden met een tijdsafhankelijke Freundlichvergelijking.

Het laboratoriumonderzoek is opgesplitst in twee onderdelen. In het eerste onderdeel staat de meting van het fosfaatbindend vermogen (FBV) centraal, terwijl in het tweede onderdeel onderzoek is verricht naar de reversibiliteit van de fosfaatbinding.

Uit het onderzoek naar de fosfaatbindingscapaciteit van kalkrijke zand blijkt, dat er naast de invloed van de fosfaatconcentratie en de reaktietijd, ook een invloed is

van de calciumconcentratie op het fosfaatbindend vermogen. Naarmate de ingezette fosfaatconcentratie hoger is, daalt de calciumconcentratie sterker als gevolg van vorming van een precipitaat. Onder veldcondities varieert de calciumconcentratie veelal tussen 100 en 200 $mg \cdot l^{-1}$ en worden in lagen met een hoge fosfaattoestand maximale fosfaatconcentraties aangetroffen van circa 30 $mg \cdot l^{-1}$ P. Onder deze omstandigheden zal het totaal fosfaatbindend vermogen variëren van circa 6 à 11 $mmol \cdot kg^{-1}$ P, hetgeen voor een laag van 50 cm overeenkomt met circa 3 à 6 ton P_2O_5 ha^{-1}.

Uit het onderzoek naar de reversibiliteit van de fosfaatbinding blijkt dat een beperkt deel van het gebonden fosfaat weer makkelijk in oplossing kan komen. Het vrijgekomen fosfaat bestaat uit geadsorbeerd fosfaat en goed oplosbare calciumfosfaten. Deze twee fracties konden vooralsnog in het laboratorium niet goed van elkaar gescheiden worden. Bij de onderzochte monsters varieert de hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat van circa 0,5 tot 1,0 $mmol \cdot kg^{-1}$ P. Dit komt voor een laag van 50 cm overeen met 250 à 500 kg P_2O_5 ha^{-1}.

Op grond van het concentratieverloop van fosfaat en calcium tijdens het opladen van de bodem met fosfaat en de mate waarin het gebonden fosfaat weer vrijkomt, zijn de procesparameters van de afzonderlijke monsters vastgesteld. De fractie reversibel gebonden fosfaat bleek goed beschreven te kunnen worden met de Langmuirevenwichtsvergelijking, zoals op grond van de literatuurstudie werd verwacht. Uit de parameterwaarden van de reversibele reaktie van de afzonderlijke monsters volgt dat er verschillen bestaan tussen wadzandmonsters en kustduinzandmonsters. De vorming van de relatief slecht oplosbare calciumfosfaten blijkt goed beschreven te kunnen worden met de tijdsafhan-kelijke Freundlichvergelijking, die op grond van de precipitatiereactiekinetiek is afgeleid. Bij de vorming deze calciumfosfaten lijkt er geen verschil te bestaan tussen wadzandmonsters en kustduinzandmonsters.

Om de juistheid van de procesformulering en bijbehorende parameterwaarden vast te stellen, zijn in het laboratorium kolomproeven uitgevoerd. Uit deze validatie blijkt dat de fosfaatdoorbraak goed gesimuleerd wordt.

Uit de beschrijving van de reversibiliteit van de fosfaatbinding kan afgeleid worden dat bij een Pw-getal van 25 $mg \cdot l^{-1}$ P_2O_5 (Pw-streefgetal) voor de gehele bouwvoor van bloembollenpercelen, de fosfaatuitspoeling naar diepere lagen (waaronder de drains) kan variëren van 3 tot 8 $mg \cdot l^{-1}$ P. Indien maximale fosfaatconcentraties naar de drain mogen uitspoelen die gelijk zijn aan de algemene milieukwaliteitsdoelstelling die voor het oppervlaktewater geldt (zijnde 0,15 $mg \cdot l^{-1}$ P), wordt verwacht dat dit alleen realiseerbaar is bij een lage, voor de landbouw suboptimale fosfaattoestand. Gezien het lage gehalte aan fosfaat dat goed reversibel gebonden fosfaat is, wordt verwacht dat het Pw-getal snel zal dalen bij achterwege blijven van fosfaatbemesting.

Het overgrote deel van het gebonden fosfaat komt matig slecht in oplossing. De fosfaatconcentraties die gemeten zijn nadat de fractie goed reversible gebonden fosfaat is verwijderd, variëren van circa 0,1 tot 0,7 $mg \cdot l^{-1}$ P. Ook voor de uitspoeling van de fractie relatief slecht oplosbaar fosfaat geldt dat deze in veel gevallen boven de algemene milieukwaliteitsdoelstelling voor het oppervlaktewater ligt.

1 Inleiding

In de laatste twee decennia heeft het onderzoek naar het gedrag van fosfaat in de bodem zich hoofdzakelijk gericht op de *kalkloze* zandgronden, omdat met name op deze gronden de intensieve veehouderij is gelokaliseerd en hoge dierlijke mestgiften gebruikelijk waren (Lexmond et al., 1982; Breeuwsma en Schoumans, 1986; Van der Zee, 1988; Breeuwsma et al., 1990; Reijerink en Breeuwsma, 1992).

In de afgelopen jaren is echter uit oriënterende studies duidelijk geworden, dat ook in de niet-mestoverschotgebieden de kans bestaat op verhoogde fosfaatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater. Dit is bijvoorbeeld het geval bij weideveengronden met relatief hoge grondwaterstanden en bloembollenteelt op zandgronden en omgespoten laagveengronden (Schoumans et al., 1988; Steenvoorden et al., 1990).

De kans op verhoogde fosfaatuitspoeling bij bloembollengronden wordt veroorzaakt door hoge kunstmestgiften en gebruik van stalmest en drijfmest tegen verstuiving van deze organisch arme zandgronden. De totale jaarlijkse gemiddelde fosfaataanvoer wordt geschat op circa 250 kg ha^{-1} P_2O_5. De gewasonttrekking bedraagt ongeveer 30 kg $ha^{-1}j^{-1}$ P_2O_5, zodat de jaarlijkse fosfaatophoping groot is (ca 220 kg $ha^{-1}j^{-1}$ P_2O_5; Schoumans et al., 1988; Steenvoorden et al., 1990).

Met name voor bloembollenpercelen gelegen op *kalkrijke* zandgronden bestaat grote onduidelijkheid over het verloop van de fosfaatuitspoeling als de fosfaatophoping in de bodem toe- of afneemt. Dit wordt veroorzaakt door ontbreken van inzichten in de capaciteit van de bodem om fosfaat te binden en de mate waarin de bodem dit weer vrij kan geven.

In opdracht van HHR, STOWA, RIZA en de ministeries van LNV en VROM, de Provincies Noord- en Zuid-Holland en het Produktschap voor de siergewassen is door DLO-Staring Centrum in de periode 1992 - 1994 een onderzoek uitgevoerd, getiteld 'Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten bij de bloembollenteelt'. In dit kader is een laboratoriumonderzoek uitgevoerd naar de procesformulering en parameterisatie van het gedrag van fosfaat in kalkrijke zandgronden. Implementatie van deze procesformulering en parameters in een transportmodel, maakt het mogelijk om de effecten van bemestingsscenario's op het verloop van de fosfaatuitspoeling te simuleren (Dijkstra et al., 1995; Van Aartrijk et al., 1995).

Dit rapport bespreekt de resulaten van het laboratoriumonderzoek. Hoofdstuk 2 gaat in op de fosfaatreacties die in de bodem op kunnen treden. Hoofdstuk 3 geeft de daaruit af te leiden en te toetsen procesformuleringen voor beschrijving van de fosfaatkinetiek in kalkrijke zandgronden. In hoofdstuk 4 wordt de proefopzet beschreven ter bepaling van de parameterwaarden. De resultaten van de fosfaatsorptie- en desorptieproeven staan vermeld in resp. hoofdstuk 5 en 6. In hoofdstuk 7 zijn de procesparameterwaarden afgeleid. De procesbeschrijving is in het laboratorium getoetst met kolomexperimenten (hoofdstuk 8). In hoofdstuk 9 wordt ingegaan op de landbouwkundige en milieukundige gevolgen van het gedrag van fosfaat in kalkrijke zandgronden. Tot slot staan in hoofdstuk 10 de conclusies vermeld.

2 Reactiemechanismen

Fosfaat dat aan de bodem wordt toegediend, kan aan verschillende bodemdeeltjes gebonden worden:
— micro kristallijne Al- en Fe-(hydr)oxiden;
— Al en Fe gebonden aan organische stof;
— Al en Fe gebonden aan klei;
— randen van kleimineralen;
— kalk (Ca/Mg-carbonaten).

De hoeveelheid fosfaat die door deze bodemdeeltjes gebonden kan worden, wordt bepaald door een aantal variabelen. De belangrijkste hiervan zijn de pH, fosfaatconcentratie en reactietijd.

De pH bepaalt in belangrijke mate welk anorganisch fosfaatanion relevant is (fig. 1) en welke bodemdeeltjes relevant zijn ten aanzien van de fosfaatsorptie. Dit laatste laat zich het eenvoudigst illustreren aan de hand van een precipitatiediagram (fig. 2; afgeleid uit de evenwichtsconstanten zoals deze zijn gepubliceerd door Lindsay, 1979).

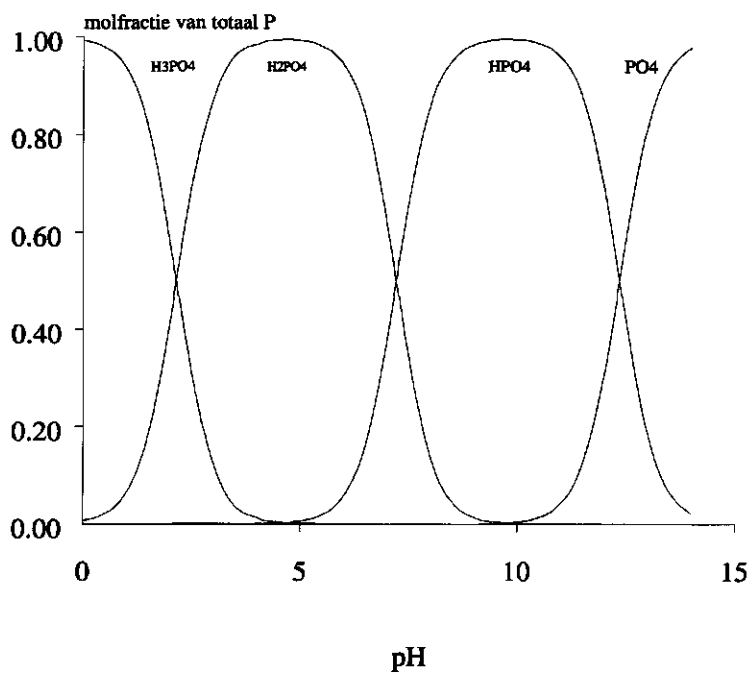

Fig. 1 Effect van de pH op de verdeling van orthofosfaationen in oplossing (Lindsay, 1979)

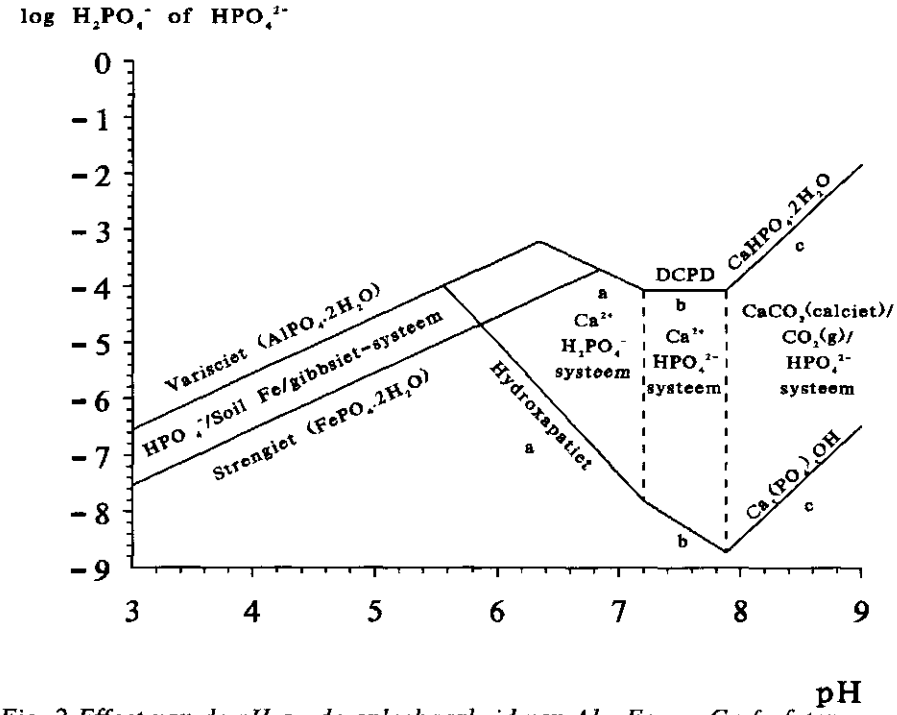

Fig. 2 Effect van de pH op de oplosbaarheid van Al-, Fe- en Ca-fosfaten

Uit de dissociatieconstanten van H_3PO_4 (fig. 1) kan afgeleid worden in welk pH-traject de verschillende fosfaationen dominant zijn.

pH < 2,15	H_3PO_4	dominant
2,15 < pH < 7,2	$H_2PO_4^-$	dominant
7,2 < pH < 12,3	HPO_4^{2-}	dominant
pH > 12,3	PO_4^{3-}	dominant

Bij lage pH's (< 6) zijn in de bodem voornamelijk positief geladen Al- en Fe-complexen en -hydroxiden aanwezig. Uit de oplosbaarheidsproduktconstanten met fosfaat ($H_2PO_4^-$) blijkt dat in het lage pH-traject Al- en Fe-fosfaten slecht en calciumfosfaten goed oplosbaar zijn. Dit betekent dat bij lage pH's calciumfosfaten instabiel zijn en omgezet worden in Al- en Fe-fosfaten. Hoe lager de pH des te beter worden Al/Fe-fosfaten gevormd, terwijl bij hogere pH's hoofdzakelijk calciumfosfaten worden gevormd. De precipitatielijnen van Ca-fosfaten zijn in drie pH-trajecten opgesplitst (fig. 2, a t/m c), omdat de samenstelling van de reactieve componenten sterk verandert met toenemende pH (fig. 1) en alleen bij hoge pH's (>7,9) theoretisch $CaCO_3$ aanwezig kan zijn.

De samenstelling van de reactieve componenten in de bodemoplossing bij hoge pH's als functie van de pH kan als volgt worden afgeleid.

Indien voldoende calciet (kalk, resp. Ca/Mg-carbonaten) in de bodem aanwezig is, dan zal calciet in eerste instantie de pH en de calciumactiviteit in de bodemoplossing bepalen. De hoogte van de pH en de calciumactiviteit is afhankelijk van het al of niet optreden van evenwicht met de CO_2-spanning:

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \qquad \log K = 9{,}74$$

$CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$ log K = 1,92

Indien evenwicht optreedt met de CO_2-spanning (stel 0,0003 atm; 0,3% in de lucht) dan zal de pH 8,34 bedragen met een calciumevenwichtsactiviteit van $10^{-3,3}$M (20 $mg \cdot l^{-1}$). Treedt daarentegen geen evenwicht op dan zal de pH stijgen tot 9,94 en de calciumactiviteit $10^{-3,9}$ M (5,0 $mg \cdot l^{-1}$) zijn. (Lindsay, 1979 en Bolt en Bruggenwert, 1978).

Vooralsnog wordt verondersteld dat er in aanwezigheid van calciet evenwicht optreedt met de CO_2-spanning in de lucht. Dit betekent dat bij hoge pH's (traject c, fig. 2) de vorming van calciumfosfaten gereguleerd wordt door $CaCO_3$ (s), CO_2 (g) en $H_2PO_4^-$ als relevant fosfaation (fig. 1).

Uitgaande van de zuivere oplosbaarheidsprodukten kan beneden pH = 7,88 theoretisch gezien geen vast calciet meer aanwezig zijn, hetgeen theoretisch als volgt is af te leiden:

Uitgaande van
$CaCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$ log K = 9,74

geldt
$Log(Ca) + 2pH = 9,74 - Log(CO_2)$.

Indien de CO_2-spanning wordt vastgesteld op 0,0003 atm en de calciumactiviteit op $10^{-2,5}$ M, dan is de evenwichts-pH 7,88. Hieruit blijkt dat beneden pH = 7,88 de vorming van calciumfosfaten hoofdzakelijk bepaald wordt door de calciumactiviteit en het relevante fosfaation (zie fig. 1), waardoor twee trajecten zijn te onderscheiden, resp. a en b (fig. 2).

Samengevat betekent dit dat voor de vorming van calciumfosfaten er 3 precipitatietrajecten zijn aan te geven, resp.:

a) vrij Ca^{2+} aanwezig, $H_2PO_4^-$ dominant en geen $CaCO_3/CO_2$-evenwicht
b) vrij Ca^{2+} aanwezig, HPO_4^{2-} dominant en geen $CaCO_3/CO_2$-evenwicht
c) vrij Ca^{2+} aanwezig, HPO_4^{2-} dominant, evenwicht met $CaCO_3/CO_2$

Het berekenen van het verloop van de fosfaatconcentratie als functie van de pH voor deze 3 trajecten hangt af van de oplosbaarheidsconstante van het fosfaatmineraal dat wordt gevormd. Voor deze 3 pH-trajecten zal de fosfaatevenwichtsconcentratie berekend worden indien DCPD (brushiet) of hydroxyapatiet wordt gevormd, aangezien dit de meest voorkomende resp. goed en slecht oplosbare calciumfosfaten zijn.

Traject a:

vrij Ca^{2+} aanwezig, $H_2PO_4^-$ dominant en geen CO_2-evenwicht

Brushiet

$Ca^{2+} + H_2PO_4^- + 2H_2O \rightleftharpoons CaHPO_4 \cdot 2H_2O + H^+$ log K = -0,63

Daaruit kan worden afgeleid dat geldt:

log (H_2PO_4) = -pH - log(Ca) + 0,63

Hydroxyapatiet

$5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3OH + 7H^+$ log K = -14,46

log (H_2PO_4) = - 5/3 log(Ca) - 7/3pH + 4,82

Traject b:

vrij Ca^{2+} aanwezig, HPO_4^{2-} dominant en geen CO_2-evenwicht

Brushiet

$Ca^{2+} + H_2PO_4^- + 2H_2O \rightleftharpoons CaHPO_4 \cdot 2H_2O + H^+$	log K = -0,63
$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$	log K = 7,20
$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	log K = 6,57

$\log(HPO_4^{2-})$ = -6,57 - log(Ca)

Hydroxyapatiet

$5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3OH + 7H^+$	log K = -14,46
$3HPO_4^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons 3H_2PO_4^-$	log K = 21,60
$5Ca^{2+} + 3HPO_4^- + H_2O \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3OH + 4H^+$	log K = 7,14

$\log(HPO_4^{2-})$ = - 2,38 - 5/3 log(Ca) - 4/3 pH

Traject c:

vrij Ca^{2+} aanwezig, maar evenwicht met $CaCO_3$, HPO_4^{2-} dominant

Brushiet

$CaCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$	log K = 9,74
$Ca^{2+} + H_2PO_4^- + 2H_2O \rightleftharpoons CaHPO_4 \cdot 2H_2O + H^+$	log K = -0,63
$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$	log K = 7,20
$CaCO_3 + HPO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O \rightleftharpoons CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$	log K = 16,31

$\log(HPO_4^{2-}) = \log(CO_2) + 2pH - 16,31$

Hydroxyapatiet

$$5CaCO_3 + 10H^+ \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 5CO_2 + 5H_2O \qquad \log K = 48{,}70$$
$$5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3OH + 7H^+ \qquad \log K = -14{,}46$$
$$3HPO_4^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons 3H_2PO_4^- \qquad \log K = 21{,}60$$

$$5CaCO_3 + 3HPO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3OH + 5CO_2 + 4H_2O \qquad \log K = 55{,}84$$

$$\log(HPO_4^{2-}) = 2pH + 5/3\log(CO_2) - 18{,}61$$

In figuur 2 zijn voor de 3 pH-trajecten de precipitatielijnen van resp. brushiet en hydroxyapatiet aangegeven. De grenzen van bovengenoemde trajecten kunnen nu eenvoudig afgeleid worden uit de gegeven vergelijkingen. Hieruit volgt dat het snijpunt tussen traject a en b op pH 7,2 ligt, en het snijpunt tussen traject b en c op pH 7,9. Opgemerkt dient te worden dat het laatste snijpunt afhankelijk is van de CO_2-spanning (in dit voorbeeld 0,0003 atm) en van de calciumconcentratie (in dit voorbeeld $10^{-2,5}$ M). Uiteraard kunnen deze waarden in de praktijksituaties iets anders liggen.

Naast de in figuur 2 getekende twee calciumfosfaatprecipitaatlijnen (DCPD en HA) blijkt dat in de praktijk ook nog andere calciumfosfaten voorkomen.
Uit de oplosbaarheidsconstanten van mogelijke calciumfosfaten volgt dat in het pH-traject 6 à 7 de oplosbaarheid daalt in de volgorde:
brushiet (DCPD) > monetiet (DCP) > octacalciumfosfaat (OCP) > β-tricalciumfosfaat (TCP) > hydroxy-apatiet (HA) > fluorapatiet.
Verder blijkt uit deze oplosbaarheidslijnen dat juist in het pH-traject 7 à 8 de laagste fosfaatconcentraties in de bodem optreden indien er evenwicht bestaat tussen deze calciumfosfaten en de relevante ionconcentraties. De fosfaatevenwichtsconcentratie varieert bij een Ca^{2+}-concentratie van $10^{-2,5}$M (± 127 mg·l^{-1} Ca) en een CO_2-spanning van 0,0003 atm. van circa 10^{-4} tot 10^{-9} M (≈ 3,1 mg·l^{-1} P tot 0,003 µg·l^{-1} P) afhankelijk van het gevormde calciumfosfaat. Dit zou betekenen dat bij toediening van dierlijke mest (pH van ca 8 en een fosfaatconcentratie van 50 tot 150 mg·l^{-1} P), in principe de fosfaatconcentratie snel zou moeten dalen naar ongeveer 3,1 mg·l^{-1} P als gevolg van precipitatie met calcium tot het best oplosbare calciumfosfaat (brushiet):

$$\log(H_2PO_4) = 0{,}63 - \log(Ca^{2+}) - pH \qquad (1)$$

Aangezien de pH van de bodemoplossing van kalkrijke zandgronden veelal tussen 7 en 8 ligt, zijn de anionen HCO_3^- en HPO_4^{2-} dominant en kan er theoretisch gezien geen $CaCO_3$ meer aanwezig zijn (fig. 2). Omdat de oplossnelheid van $CaCO_3$ laag kan zijn, kan het voorkomen dat $CaCO_3$ toch aanwezig is bij lagere pH's. Dit betekent tevens dat de berekende fosfaatactiviteitenlijnen een indicatie geven van de fosfaatconcentraties die kunnen optreden omdat in de praktijk blijkbaar dergelijke evenwichtsconcentraties zich maar zelden voordoen.

Verschillende onderzoekers vinden dat slecht oplosbare calciumfosfaten (hydroxy- en fluorapatiet) in de praktijk ook zeer slecht gevormd worden en dus niet de fosfaatevenwichtsconcentratie bepalen (Cole et al., 1953; Moreno et al., 1960; Stumm

en Leckie, 1970; Kuo en Lotse, 1972; Freeman en Rowell, 1981). De vorming van de redelijk oplosbare calciumfosfaten verloopt echter ook relatief traag. Een extreem voorbeeld hiervan geven Griffin en Jurinak (1974), waaruit proeven blijkt dat gedurende de proef (4 uur) bij zeer sterke oververzadiging geen precipitatie van calciumfosfaten optreedt in afwezigheid van calciet. Op grond hiervan concluderen zij dat de fosfaatreactie een door het oppervlak geïnitieerde reactie is. Phelan en Mattigod (1987) dienen dan ook grond toe om de precipitatie reactie te initiëren.

Uit eerder onderzoek (Cole et al., 1953; Kuo en Lotse, 1972; Griffin en Jurinak, 1973 en 1974) naar fosfaatprecipitatie als gevolg van aanwezigheid van calciet, blijkt dat bij lage fosfaatconcentraties 0 tot 5 $mg \cdot l^{-1}$ P allereerst een oppervlakte reactie optreedt die snel verloopt (< 1 dag), waarbij circa 25 tot 100 $\mu g\ P \cdot g^{-1}$ $CaCO_3$ wordt vastgelegd (specifiek oppervlak calciet 1,5 à 1,8 $m^2 \cdot g^{-1}$). In het calcietkristal wordt elk Ca^{2+}-ion verbonden met 6 zuurstofatomen van 6 verschillende CO_3^{2-} groepen, en elk van deze zuurstofatomen is verbonden met twee Ca^{2+}-ionen. Aan de rand van het kristal bij de Ca^{2+}-ionen kunnen zuurstofatomen, watermoleculen, bicarbonaat of hydroxylionen adsorberen. Kuo en Lotse (1972) geven aan dat waarschijnlijk deze moleculen *om*wisselen met fosfaat, aangezien de relatieve adsorptiesterkte afhangt van de oplosbaarheid van het gevormde produkt (opp-Ca^{2+} met anion), welke voor fosfaat relatief hoog is.

Uit het onderzoek van Stumm en Leckie (1970), Holford en Mattingly (1975a, b en c) en Freeman en Rowell (1981) blijkt dat de precipitatiefase in twee trajecten ingedeeld kan worden, namelijk allereerst de vorming van multilagen of kernen op de reeds geadsorbeerde fractie. De vorming van deze kernen is een langzame reactie (circa enkele maanden). Deze reactie wordt gevolgd door het samenvloeien van kernen tot een 'werkelijk' precipitaat. Omtrent de samenstelling van de gevormde calciumfosfaten bestaat veel onduidelijkheid. Op basis van eindsamenstelling van de (schud)oplossing wordt wel de vorming van DCP, OCP en HA berekend, dan wel combinaties hiervan (Cole et al., 1953; Clark en Peech, 1955; Stumm en Leckie, 1970; Holford en Mattingly, 1975b en c; Freeman en Rowell, 1981).

Waarschijnlijk zijn een aantal factoren van invloed op het al dan niet vormen van een calciumfosfaat:

I) initiële fosfaatconcentratie en de verhouding H^+, Ca en P-concentratie (Griffin en Jurinak, 1973 en 1974; Lindsay, 1979);
II) aanwezigheid van organische stof kan precipitatie remmen (Grossl en Inskeep, 1991);
III) de reactietijd (via hydrolyses vinden langzame omzettingen plaats (MCP, DCP, OCP, HA), dan wel de vorming van slecht oplosbare produkten (HA) welke langzaam optreedt). (Arambarri en Talibudeen, 1959; Arvieu en Bouvier, 1974; Freeman en Rowell, 1981).

De remmende werking van organische stof op de fosfaatprecipitatie(snelheid) (punt II) kan verklaard worden uit het feit dat bij aanwezigheid van organische moleculen de activiteit van het vrije Ca^{2+}-ion zal dalen als gevolg van complexatie van Ca aan bijvoorbeeld carboxylgroepen ($CaCOO\sim\sim Ca^{2+}$ complexen). De kans bestaat dat de fosfaationen mogelijk deelnemen aan deze complexatiereactie waardoor 'binding

plaatsvindt' aan organische stof (b.v. COO^{-}~~Ca^{2+}~~$H_2PO_4^{-}$ neutraal complex). Indien het hier kleine organische moleculen betreft is de kans aanwezig dat deze organische calciumfosfaatcomplexen zullen uitspoelen.

Voor de procesformulering van de vorming van calciumfosfaten (punt III; reactiekinetiek) is het van belang of er sprake is van een 'verouderingsproces' (omzetting van goed oplosbare calciumfosfaten in slecht oplosbare vormen) of van 'parallelle' precipitatie. In hoofdstuk 3 zal hier dan ook nader op worden ingegaan.

De gronden die in deze studie centraal staan zijn gronden waarin kalk aanwezig is. Deze gronden bezitten nagenoeg geen lutum (klei-deeltjes), zijn van nature arm aan organische stof en amorfe microkristallijne Al- en Fe-hydroxiden. Dit laatste wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat de verwering van mineralen relatief langzaam verloop bij hoge pH's. Er wordt dan ook verwacht dat de reactieve bodemdeeltjes om fosfaat te binden in deze gronden (dus) sterk wordt bepaald door de kalkfractie. Hartog (1992) heeft in het kader van haar afstudeeropdracht een fosfaatsorptieproef met dergelijke zandmonsters uitgevoerd. Uit haar onderzoek blijkt dat de fosfaatbindingscapaciteit laag is, maar dat er geen relatie werd waargenomen tussen de fosfaatbindingscapaciteit en het kalkgehalte. Waarschijnlijk werd dit veroorzaakt doordat geen pH-correctie plaatsvond gedurende de proef (twee maanden). Daardoor overschreden de gemeten eindconcentraties in calcium en fosfaat niet of nauwelijks het oplosbaarheidsprodukt van brushiet (best oplosbare calciumfosfaatzout, gecorrigeerd voor ionsterkte). Wel werd het oplosbaarheidsprodukt van hydroxyapatiet ruim overschreden. Hieruit blijkt dat dit slecht oplosbare fosfaatprecipitaat ook langzaam wordt gevormd.

3 Procesformulering

Zoals in het vorige hoofdstuk al is aangegeven, zal in kalkrijke, organisch arme zandgronden het fosfaat hoofdzakelijk worden vastgelegd aan kalkdeeltjes (calciumcarbonaten/magnesiumcarbonaten). De aanwezige Al- en Fe-hydroxiden spelen bij deze pH's een ondergeschikte rol. Verder is geconcludeerd dat zowel een oppervlakte-adsorptiereactie als een precipitatiereactie kan plaatsvinden. Voor deze beide reacties (processen) zal worden nagegaan welke procesformuleringen mogelijk voor de hand liggen.

Oppervlakte-adsorptie
Over het algemeen blijkt ook dat rondom pH 8, in het lage fosfaatconcentratietraject de Langmuir(evenwichts)vergelijking de fosfaatsorptie goed beschrijft (Cole et al., 1953; Kuo en Lotse, 1972; Holford en Mattingly, 1975a). In het lage concentratietraject wordt na 1 dag reageren geen invloed van de reactietijd op de fosfaatvastlegging waargenomen. Dit duidt erop dat geen langzame vorming van een calciumfosfaat plaatsvindt, hetgeen aansluit met het beeld dat er uitsluitend een specifieke adsorptie optreedt aan het oppervlak van calciet welke aan een maximum (Q_m) is gebonden (Freeman en Rowell, 1981).

De adsorptie van fosfaat P aan calciumcarbonaat met aan de randen hydroxylgroepen wordt als volgt voorgesteld:

$$Ca{\sim\sim}OH + P^- \rightleftharpoons Ca{\sim\sim}P + OH^-$$

met

$$K = \frac{[Ca{\sim\sim}P]\ [OH^-]}{[Ca{\sim\sim}OH]\ [P^-]} \qquad (2)$$

De P-bezettingsgraad θ_p is dan:

$$\theta_p = \frac{[Ca{\sim\sim}P]}{[Ca{\sim\sim}OH] + [Ca{\sim\sim}P]} \qquad (3)$$

$$\theta_p = \frac{\frac{[Ca{\sim\sim}P]}{[Ca{\sim\sim}OH]}}{1 + \frac{[Ca{\sim\sim}P]}{[Ca{\sim\sim}OH]}} \qquad (4)$$

Substitutie van vergelijking (2) in (4) leidt tot:

$$\theta_p = \frac{\frac{K\,[P^-]}{[OH^-]}}{1 + \frac{K\,[P^-]}{[OH^-]}} \qquad (5)$$

Kortom:

$$\theta_p = \frac{K^*\,[P^-]}{1 + K^*\,[P^-]} \qquad (6)$$

met:

$$K^* = \frac{K}{[OH^-]} \qquad (7)$$

Dit betekent dat de K^*-waarde pH afhankelijk is. Naarmate de pH stijgt, daalt de K^*-waarde.

Thermodynamisch is de K-waarde ook gedefinieerd volgens:

$$K = K_0\, e^{-Z\,F\,\psi/R\,T} \qquad (8)$$

Met

ψ = oppervlaktepotentiaal	(V)
Z = ionlading	(-)
F = Faraday constante	(96485 $C \cdot mol^{-1}$)
R = gasconstante	(8,31 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
T = abolute temperatuur	(K)

K is een constante zolang de oppervlaktepotentiaal niet verandert. Indien fosfaationen aan het oppervlak omwisselen met neutrale groepen zoals H_2O of H_2CO_3 verandert de oppervlaktepotentiaal echter wel. De oppervlaktepotentiaal stijgt ook als bijvoorbeeld de pH van de oplossing stijgt, omdat dan H^+-ionen van het oppervlak dissociëren. In eerste instantie wordt veronderstelt dat fosfaationen hoofdzakelijk omwisselen met bicarbonaat of hydroxylgroepen aan het oppervlak, zodat de oppervlaktepotentiaal niet verandert. Verder wordt ervan uitgegaan dat de vrijgekomen groepen (OH^-;HCO_3^-) door calcietevenwichten weggevangen worden, bijvoorbeeld:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2O$$

zodat de pH van het systeem gelijk blijft. Daardoor kan voor de oppervlaktereactie de K-waarde als een constante geschreven worden:

$$\theta_p = \frac{K\,[P^-]}{1 + K\,[P^-]} \qquad (9)$$

Aangezien de bezettingsfractie (θ_p) ook gedefinieerd kan worden als de hoeveelheid oppervlakte gebonden P (Q) ten opzichte van de maximale hoeveelheid gebonden P (Q_m), geldt:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K\,[P^-]}{1 + K\,[P^-]} \qquad (10)$$

Hieruit volgt:

$$Q = \frac{K\,[P^-]\,Q_m}{1 + K\,[P^-]} \qquad (11)$$

Deze vergelijking staat bekend als de Langmuirvergelijking. Een differentiaalvergelijking die voldoet aan deze evenwichtsvergelijking is de volgende snelheidsvergelijking voor de oppervlakte-adsorptie:

$$\frac{dQ}{dt} = k_a\,c\,(Q_m - Q) - k_d\,Q \qquad (12)$$

Bij evenwicht (dQ/dt=0) geldt:

$$Q = \frac{K\,c\,Q_m}{1 + K\,c} \qquad (13)$$

Hieruit blijkt dat K ook berekend kan worden uit:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \qquad (14)$$

Kuo en Lotse (1972) vonden dat zowel de adsorptie- als de desorptiesnelheid van fosfaat aan calciet voldeed aan de vergelijking die afgeleid kan worden van de Arrhenius-vergelijking. Dit geeft aan dat er sprake is van een chemische reactie. Tevens blijkt dat inderdaad de desorptiesnelheid bij reactiekinetiekproeven niet verwaarloosd mag worden, hetgeen wijst op een reversibele reactie.

Voor de beschrijving van de reversibele fosfaatoppervlakte reactie bij kalkrijke zandgronden wordt voorgesteld om bij de opzet van de laboratoriumproeven en de procesformulering uit te gaan van de Langmuirvergelijking.

Precipitatie

Bij relatief hoge fosfaatconcentraties treedt tevens een precipitatiereactie op waarbij geconstateerd is dat deze alleen plaatsvindt aan reeds geadsorbeerd fosfaat (Griffin en Jurinak, 1974). Het calciumfosfaat dat waarschijnlijk in eerste instantie wordt gevormd is het goed oplosbare brushiet. Is de fosfaatconcentratie zeer hoog (>100 $mg \cdot l^{-1}$ P, Freeman en Rowell, 1981) dan is de snelle vorming van calciumfosfaten ook mogelijk. De precipitatiereactie wordt sterk beïnvloed door de pH en de calciumconcentratie (Lindsay, 1979). De precipitatiereactie staat bekend als een langzaam verlopende reactie die waarschijnlijk uit twee deelprocessen bestaat (Freeman en Rowell, 1981) namelijk:

1) 'Nucleaire groei van calciumfosfaten'
2) Vorming grote 'kristallen' calciumfosfaat (clustering van kernen)

De tweede reactie is snel en treedt alleen op bij zeer hoge fosfaatconcentraties (> 100 $mg \cdot l^{-1}$ P).

Enfield et al. (1981) nemen aan dat de precipitatiesnelheid wordt bepaald door de mate van oververzadiging van een willekeurige calciumfosfaat en gaan uit van een parallelle precipitatie, volgens:

$$P_j = \sum_{j=1}^{n} a_j \left[C(t) - CE_j\right] dt \qquad (15)$$

Zij geven aan dat deze vergelijking geldt tot een maximum van $P_{m,j}$, maar definieren deze niet getalsmatig. De waarde van CE_j wordt bepaald door de Ca^{2+}-concentratie en de pH van de oplossing. Zij passen het totale fosfaatsorptiemodel (S=Q+P) toe op 14 kalkrijke gronden en gaan uit van de vorming van twee calciumfosfaten, namelijk DCPD en HA. Uit dit onderzoek blijkt dat de precipitatiesnelheid (a_j) afhangt van de pH van het monster. Echter bij dezelfde pH kan de precipitatiesnelheid met een factor 10 verschillen.
Shaviv en Shachar (1989) nemen de formulering van de precipitatiereactie over van Enfield et al. (1981) voor de beschrijving van de fosfaatsorptie in kalkrijke gronden. Voor de beschrijving van de hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat gaan zij echter uit van de Freundlich vergelijking. De reden hiervoor is dat de Freundlich vergelijking goed fit op de hoeveelheid in water oplosbaar fosfaat bij desorptie experimenten (P_{we} = water extractable phosphorus). Naast een hoeveelheid water oplosbaar fosfaat, wordt er nog onderscheid gemaakt in een in bicarbonaat oplosbaar fosfaat (P_{bic}=redelijk oplosbare calciumfosfaten) en een 'niet oplosbaar fosfaat' (P_{ns} = restant van totale sorptie minus P_{bic} en P_{we} = slecht oplosbare calciumfosfaten). Beide fracties zijn tot stand gekomen door een precipitatiereactie (momentaan maar irreversibel, hetgeen echter niet wordt bewezen) in combinatie met tijdsafhankelijke precipitatie reactie. De gefitte waarde van CE_{bic} bleek dicht bij de fosfaatevenwichtsconcentratie van DCPD te liggen (gegeven de pH en de Ca-concentratie). De waarde van CE_{ns} bleek nagenoeg nul te zijn, hetgeen betekent dat hier sprake is van een slecht oplosbaar precipitaat (HA).
Phelan en Mattigod (1987) werken met een n-machts-variant van vergelijking (15) namelijk:

$$\frac{dC}{dt} = -\ k\ s\ (C-CE)^n \qquad (16)$$

waarbij C het concentratieverloop van de reactant is, s het specifiek oppervlak waarmee de reactant reageert en k de reactiesnelheid. Kortom de geproduceerde hoeveelheid fosfaat op het oppervlak is:

$$\frac{dXP}{dt} = k_* \ (C-CE)^n \qquad (17)$$

Andere procesformulering als deze is ons tot op heden onbekend. De hierboven beschreven formulering van de precipitatiesnelheid wordt min of meer als empirische vergelijking gepresenteerd. Indien uitgegaan wordt van een neerslagreactie tot dicalciumdifosfaat (DCPD) is onderbouwing wel mogelijk:

$$a\ Ca + b\ P \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Ca_aP_b \quad (= XP) \qquad (18)$$

De calciumfosfaatprecipitatiesnelheid wordt nu:

$$\frac{dXP}{dt} = k_1 (Ca)^a (P)^b - k_2 XP \qquad (19)$$

Bij evenwicht ($\frac{dXP}{dt} = 0$) geldt :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{XP_e}{(Ca_e)^a (P_e)^b} = \frac{1}{K} \qquad (20)$$

Uit (19) volgt:

$$\frac{dXP}{dt} = k_1 (Ca)^a \left((P)^b - \frac{k_2}{k_1 (Ca)^a} XP \right) \qquad (21)$$

Substitutie van (20) in (21) levert

$$\frac{dXP}{dt} = k_1 (Ca)^a \left((P)^b - \left(\frac{(Ca_e)}{(Ca)} \right)^a \left(\frac{XP}{XP_e} \right) (P_e)^b \right) \qquad (22)$$

Kortom:

$$\frac{dXP}{dt} = k_* \left((P)^b - (CE)^b \right) \qquad (23)$$

met
$k_* = k_1 (Ca)^a$

$$CE = \left(\frac{(Ca_e)}{(Ca)} \right)^{\frac{a}{b}} \left(\frac{XP}{XP_e} \right)^{\frac{1}{b}} P_e$$

Voor de vorming van DCPD (= $CaHPO_4$; a=1 en b=1) geldt nu

$$\frac{dXP}{dt} = k_* \left((P) - (CE) \right) \qquad (24)$$

Deze vergelijking komt overeen met de vergelijking die Enfield et al. (1981) gebruiken. Uit deze eenvoudige afleiding voor de precipitatie van DCPD blijkt dat de a-waarde (vgl (15)), de k_* en de CE-waarde (vgl (17)) geen constanten zijn. Deze worden namelijk direct beïnvloed door de Ca-concentratie. Indien verondersteld wordt dat de Ca-concentratie gebufferd wordt door calciet, is eigenlijk nog niet sprake van een constante omdat de calciumbufferconcentratie afhankelijk is van de pH en de CO_2-spanning van het systeem. Enfield et al. (1981) vonden dan dat ook de a-waarde afhankelijk was van de pH. Verder geldt dat een constante calciumconcentratie alleen verondersteld kan worden als de oplossnelheid van calciet veel groter is dan de precipitatiesnelheid van calciumfosfaat.

Vergelijking (17), zijnde een machtsvariant van (24), kan niet afgeleid worden uit vergelijking (22). Dit betekent dat deze n-machtsvariant die Phelan en Mattigod (1987) gebruiken, inderdaad een empirische vergelijking is die niet theoretisch onderbouwd kan worden.

De hoeveelheid fosfaat die gedurende een bepaalde periode precipiteert kan op eenvoudige wijze berekend worden door integratie van vergelijking (19). Allereerst vereenvoudigen we deze vergelijking tot:

$$\frac{dXP}{dt} = k_2 \left(\frac{(Ca)^a \, (P)^b}{K} - XP \right) \tag{25}$$

$$\frac{dXP}{dt} = \alpha \, (K_F C^N - XP) \tag{26}$$

met:

$\alpha = k_2$

$K_F = \dfrac{(Ca)^a}{K}$

$N = b$

Opgemerkt moet worden dat de vorming van een precipitaat alleen kan plaatsvinden indien het systeem oververzadigd is.

Vergelijking (26) staat bekend als de tijdsafhankelijke Freundlichvergelijking. Uit vergelijking (26) blijkt dat de waarde van K_F een constante is indien de calciumconcentratie/activiteit gebufferd wordt.

Integratie van vergelijking (26) leidt tot

$$XP = K_F \, C^N - (K_F \, C^N - XP_0) \, e^{-\alpha t} \tag{27}$$

De maximale hoeveelheid fosfaat die kan neerslaan wordt bereikt voor t = ∞:

$$XP_{max} = K_F \, C^N \tag{28}$$

Indien meer calciumfosfaten gelijktijdig neerslaan geldt voor elk produkt afzonderlijk vergelijkingen (26) en (27).

$$\frac{dXP}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \, (K_{f,i} \, C^{N_i} - XP_i)$$

Uit vergelijking (26) volgt dat er sprake is van een geremde groei tot een maximum hetgeen overeenkomt met de EM-beelden die Freeman en Rowell (1981) hebben gepubliceerd aangaande de precipitatiereactie:

— precipitatie treedt pas op boven een bepaalde fosfaatgrensconcentratie (CE; N.B. CE wordt beïnvloed door de pH-waarde en de calciumconcentratie zoals hiervoor is aangegeven);
— de precipitatie is een groei van een calciumfosfaatprecipitaatkern op de plaats waar fosfaat aan het oppervlak van calciet is geadsorbeerd. Groei treedt waarschijnlijk op doordat Ca en P neerslaan op het oppervlak van de reactieve calciumfosfaatkern;
— boven een bepaalde grootte van de kernen (bolletjes) treedt geen groei meer op maar vervloeien de kernen. Blijkbaar neemt de affiniteit van fosfaat en calcium om op dit reactieve oppervlak te zamen neer te slaan af naarmate het oppervlak groter wordt.

Een schematische weergave van dit groeiproces is weergegeven in figuur 3.

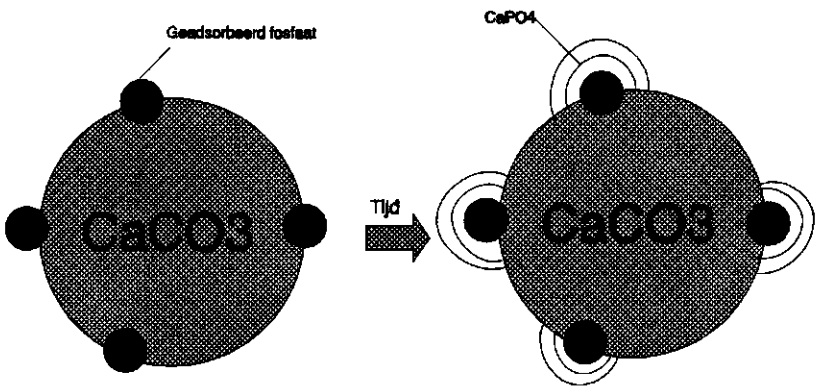

Fig. 3 Groeiproces van calciumfosfaten aan geadsorbeerd calciumfosfaat

4 Proefopzet

Voor het opzetten van de proeven voor het vaststellen van het verloop van de fosfaatbinding, is uitgegaan van de resultaten van een proef die is uitgevoerd door Hartog (1992) aan dezelfde grondmonsters. Hartog (1992) volgde gedurende 2 maanden het verloop van de fosfaat- en calciumconcentratie, alsmede de pH van een systeem bestaande uit 80 gram fosfaatarm kalkrijk zand in contact met 150 ml fosfaatoplossing. Het voornoemde systeem werd ingezet bij pH 8 in een afgesloten fles (CO_2-evenwicht) voor verschillende fosfaatconcentraties. Tijdens de proef werd de pH niet bijgesteld waardoor na 2 maanden de pH van de systemen circa een halve eenheid was gedaald. Deze situatie is waarschijnlijk vergelijkbaar met het toedienen van een redelijk goed oplosbaar fosfaatkunstmest aan de bodem. Als gevolg van deze pH-daling is de kans groot dat het systeem niet meer oververzadigd is voor de vorming van brushiet, het calciumfosfaat mineraal dat relatief snel wordt gevormd.

Om voor alle zandmonsters gelijke omstandigheden te verkrijgen dient de pH constant te zijn, bij voorkeur op 8. Een pH van 8 komt overeen met de evenwichts-pH van calciet en met pH-waarden die in de praktijk in bodemvochtmonsters van kalkrijke zandgronden zijn waargenomen. Bovendien is de pH van dierlijke mest veelal ook ongeveer 8. Tevens is bij deze pH de oplosbaarheid van brushiet het laagst en onafhankelijk van de pH (fig. 2).

Aangezien de proeven met betrekking tot het fosfaatbindend vermogen lange-termijnproeven zijn, werden allereerst een aantal oriënterende sorptieproeven uitgevoerd om een indruk te krijgen van de eventuele complicaties die kunnen optreden, zoals geen meetbare fosfaatbinding en pH-instabiliteit. In par. 4.2 worden deze oriënterende proeven besproken, van waaruit de definitieve proefopzet is afgeleid (par. 4.3). Eenzelfde werkwijze is gevolgd om de proefopzet voor de reversibiliteit van de fosfaatbinding vast te stellen (resp. par. 4.4 en 4.5).

4.1 Materiaal

Voor het laboratoriumonderzoek is het van belang dat gewerkt wordt met kalkrijke zandmonsters met een initieel zo laag mogelijk fosfaatgehalte. Aangezien het merendeel aan geschikte gronden voor bollenteelt thans al in gebruik zijn als bollengrond, is bij de karteringen zeer lang gezocht om vergelijkbare gronden te selecteren die nog in natuurlijke situaties zijn gelegen. Uiteindelijk zijn 4 profielen bemonsterd en beschreven (aanhangsel 3). Van elk profiel werden slechts een beperkt aantal lagen bruikbaar geacht voor het onderzoek. Tabel 1 geeft een overzicht van de relevante bodemkenmerken van de geselecteerde horizonten.

Tabel 1 Overzicht van een aantal bodemkenmerken van de geselecteerde horizonten

Profiel-code	Bodem-eenheid	Horizont-code	Laag-diepte (cm)	pH-H_2O (-)	pH-KCl (-)	Org. stof-gehalte (g/100g)	$CaCO_3$-gehalte (g/100g)	P_{ox}	Al_{ox}	Fe_{ox}	P_{tot}
								--- (mmol·kg^{-1}) ---			
DK1	Zn50A	1Cg1	0-25	8,4	7,8	0,3	2,0	0,5	1,0	8,9	1,7
DK1	Zn50A	1Cg2	25-39	8,5	7,6	0,2	1,0	1,5	0,7	5,0	2,2
DK2	Zn21	2Cg2	64-94	7,4	7,1	0,3	1,1	2,9	1,7	1,9	4,1
DK4	Zn21	2Cg	88-110	8,3	7,9	0,3	4,9	0,3	0,9	1,8	3,4
DK5	EZ50A	1Aap	12-52	6,8	6,7	1,1	0,3	2,2	5,7	12,3	5,4
DK5	EZ50A	1Cg1	52-72	7,5	8,4	2,7	0,2	0,6	2,2	3,3	3,2
DK5	EZ50A	1Cg2	72-84	8,0	8,5	2,5	0,3	0,6	1,8	1,8	3,2

Profiel DK1 (Aanhangsel 3) gelegen nabij Breezand is een circa 90 cm gediepspit profiel van jong getijde afzettingen. Gediepspit wil zeggen dat de kleiige bovengrond is teruggezet tussen 65 en 105 cm diepte (de diepte en soort bovengrond variëren per gebied). De kalkrijke zandige ondergrond is naar boven gebracht en wordt zodanig geschikt gemaakt voor de bloembollenteelt. Van dit profiel zijn twee lagen voor het onderzoek bemonsterd.

Profiel DK2 (Aanhangsel 3) gelegen nabij Julianadorp bestaat uit afzettingen van jong kustduinzand op jong getijde afzettingen. De laatstgenoemde is de laag welke veelal in de kop van Noord Holland aan het maaiveld ligt en waarop bloembollenteelt plaatsvindt (Zn 50 A). Van dit profiel is alleen deze laatste laag in het onderzoek betrokken.

Profiel DK4 (Aanhangsel 3) gelegen nabij Heiloo is oud kustduinzand waarvan de bovengrond als 'cultuurland' in gebruik is geweest. Dit oude kustduinzand bestaat uit een kalkloze laag en een kalkrijke laag. Voor de bollenteelt wordt de kalkloze laag afgegraven zodat geteeld kan worden op het kalkrijke materiaal. Van het kalkrijke materiaal is een laag bemonsterd voor het experiment.

Profiel DK5 (Aanhangsel 3) gelegen nabij Katwijk zijn afgegraven gronden. Deze bewerkte en verwerkte gronden liggen te midden van de jonge duinen in het natuurgebied 'De pan van Persijn'. In een niet bemest gedeelte van een bosland zijn de gronden bemonsterd. Het bemonsterde materiaal is jong kustduinzand. De daaronder gelegen niet bemonsterde lagen worden gerekend tot oud kustduinzand. De gemiddelde laagste grondwaterstand is hier zeer diep (circa 235 min maaiveld). Deze monsters zijn representatief voor de jonge kustduinzanden welke worden gebruikt voor de bloembollenteelt nadat het kalkloze materiaal is verwijderd.

Alle monsters zijn na bemonstering voorbehandeld conform NEN-voorschrift 5751.

Als referentiemonster werd tevens puur calciet (kalk, $CaCO_3$) meegenomen. Uit 5 verschillende kalksoorten welke beschikbaar waren (laboratoriumkwaliteit), werd een keuze gemaakt op basis van oplosbaarheid in 0,02 M KCl bij een pH van 8 en een kalk/vloeistofverhouding van circa 1 : 240 (fig. 4).

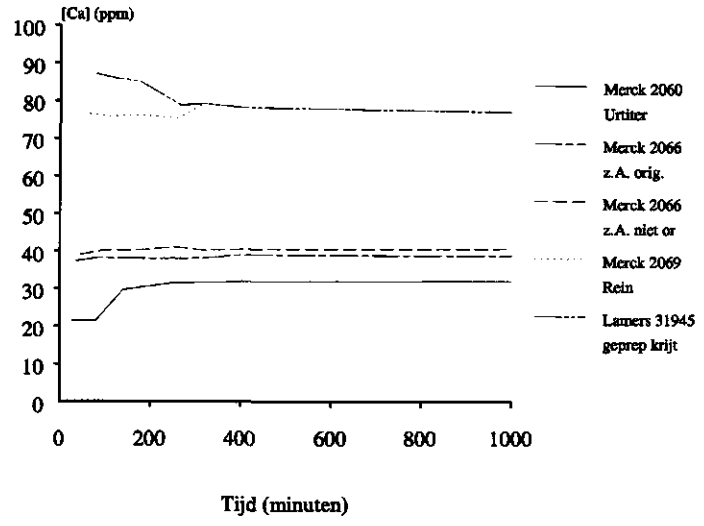

Fig. 4 Het verloop van de calciumconcentratie van een aantal laboratorium-kalksoorten

De verschillen in calciumconcentraties die na verloop van tijd ontstaan, worden waarschijnlijk veroorzaakt door de verschillen in kristalliniteit van de calcietmonsters. Gekozen is om de uiteindelijke proeven uit te voeren met zowel een 'goed' als een 'slecht' oplosbare calcietvorm (resp. 2069 en 2066) en de oriënterende proeven met kalkmonster 2069.

4.2 Oriënterende proeven met betrekking tot de fosfaatbinding

Doel van deze oriënterende proeven was:
— Methodiek ontwikkelen voor het creëren van een pH-stabiel systeem;
— Voorwaarden vaststellen waaronder een duidelijke fosfaatreactie optreedt;
— Vaststellen van een juiste grond/vloeistofverhouding, waarbij goed meetbare veranderingen waarneembaar zijn.

Fosfaatbinding werd bepaald bij een vaste pH en een grond/vloeistofverhouding van 1 : 2. Hierbij werd een fosfaatsorptie verwacht met een goed meetbare fosfaatconcentratie-afname in de vloeistof. Als vloeistof werd 0,02 M KCl gebruikt en het gebruikte fosfaatzout was kaliumfosfaat (K_2HPO_4). Voor het corrigeren van de pH werden KOH en HCl gebruikt.

pH-stabilisatie
De KCl-oplossing werd verrijkt met fosfaatzout tot een concentratie van resp. 0, 5 en 75 $mg \cdot l^{-1}$ P zodat resp. onder- en oververzadiging met betrekking tot brushiet verwacht kon worden. De pH van deze fosfaatoplossing werd uitgebreid op 8 gesteld

en vervolgens toegediend aan twee zand- en een kalkmonster. Gedurende een week werd het systeem geschud. Tussentijds werd de pH niet gecorrigeerd.

De pH van deze systemen blijkt snel (voor kalk bijzonder snel) te verlopen naar de pH-waarde van het betreffende grondmonster. Voor kalk verloopt de pH naar circa 10 welke overeenkomt met de pH van een kalk/water-systeem (kalkmelk) welke niet in evenwicht is met de CO_2-spanning van de lucht (0,3% = 0,0003 atm). Een kalkmelk gedurende enkele dagen afgesloten schudden deed de pH niet significant dalen naar pH welke wel op evenwicht is met de CO_2-spanning (pH= 8,3). De CO_2-uitwisseling met de lucht bleek dus zeer beperkt te zijn.

Voor de kalkmelk werd géén significante fosfaatconcentratiedaling gemeten. Door de hoge pH was de calciumconcentratie bijzonder laag (lager dan 10 $mg \cdot l^{-1}$) ten opzichte van de calciumevenwichtsconcentratie welke verwacht werd bij een pH van 8 (circa 80 $mg \cdot l^{-1}$ Ca). De calciumconcentratie bij de zandmonsters was hoger, echter onderling verschillend. In afwezigheid van P was de calciumconcentratie resp. 30 en 60 $mg \cdot l^{-1}$ (de pH was resp. 7,1 en 8,3). In aanwezigheid van 75 $mg \cdot l^{-1}$ P circa 20 $mg \cdot l^{-1}$ Ca bij een pH van 7,5 voor beide zandmonsters. Voor slechts één van de twee zandmonsters werd een fosfaatconcentratiedaling gemeten. Dit betekent dat bij de ingezette grond/vloeistofverhouding 1:2 een goed meetbare fosfaatconcentratie-afname kan worden waargenomen indien fosfaatbinding optreedt.

Uit deze proef blijkt dat het niet voldoende is om alleen de fosfaatoplossing op pH te brengen. Dit betekent dat gedurende de uiteindelijke sorptieproef regelmatig de pH bijgesteld zal moeten worden. Dit blijkt goed mogelijk mits correctie enkele malen per dag geschied, met name in het begin van het sorptieproces. Doordat de CO_2-diffusie te verwaarlozen is bij deze pH, is het niet noodzakelijk in een gesloten systeem te werken tijdens pH-correctie. pH-correcties werden dan ook uitgevoerd waarbij de infuusfles geopend was.

Geforceerde precipitatie

Bij bovenvermelde monsters welke nog geen reactie vertoonden (één zandmonster en het kalkmonster) werd de pH op 8 gebracht door toedienen van resp. loog en zuur teneinde een precipitatiereactie alsnog te forceren. De calciumconcentraties in fosfaatverrijkt *kalkmelk* werden significant hoger als gevolg van de pH-daling, maar bereikten de waarden voor een fosfaatloos kalkmelk niet. Dit duidt erop dat fosfaat de oplosbaarheid van calciet verlaagd. Tevens werd in dit monster nog steeds geen daling van de fosfaatconcentratie aangetoond, zodat nog geen sprake was van fosfaatbinding/precipitatie. Bij het *zandmonster* leidde de pH-stijging van 7,3 tot 8 als gevolg van loog toediening tot een calciumconcentratieverandering, echter ook hier werd na pH-correctie nog geen fosfaatprecipitatiereactie waargenomen.

Aangezien pH-correctie geen effect had, werd aan kalkmelk, welke 75 $mg \cdot l^{-1}$ P bevatte, vervolgens een hoeveelheid vast calciumbromide toegediend, zodanig dat de calciumconcentratie kon stijgen tot 150 $mg \cdot l^{-1}$ Ca om alsnog precipitatie te forceren. Aan het fosfaatloze kalkmelk werd om dezelfde reden vast kaliumfosfaat toegediend tot 75 $mg \cdot l^{-1}$ P. Bij de eerste situatie werd een geringe fosfaat-concentratiedaling waargenomen, echter tevens een zeer geringe calcium-

concentratietoename. Voor de tweede situatie werd een zeer lage fosfaatconcentratie gemeten en een significante daling van de calciumconcentratie.

Het is duidelijk dat enige fosfaatreactie opgetreden kan zijn, maar dat de oplosbaarheid van vast calciumbromide en kaliumfosfaat een beperkende factor kan zijn geweest.

Invloed van toedieningstechniek van fosfaat op de fosfaatbinding
De invloed van de fosfaattoedieningsvorm (vast, oplossing of mest) werd daarom nader onderzocht. Tevens werd de invloed van het tijdstip waarop de pH gecorrigeerd werd (vóór of ná fosfaattoediening), nader bekeken.

De beide calcietmonsters werden in een 0,02 M KCl-oplossing gebracht. Vervolgens werd de pH op 8 gebracht. Als laatste werd een fosfaatoplossing (pH 8) toegediend, zodanig dat de concentratie P 65 $mg \cdot l^{-1}$ bedroeg. Tijdens het experiment werd regelmatig de pH gecorrigeerd. Er werd voor beide monsters nu wel een zeer snelle reactie waargenomen. De te verwachten calciumconcentratie bij dit experiment was aanmerkelijk hoger dan bij een pH van 10. Of de calcietoplosbaarheid werkelijk geremd werd indien reeds fosfaat aanwezig was nog niet duidelijk.

Één van de twee kalkmonsters werd daarom opnieuw in een 0,02 M KCl-oplossing gebracht. De pH werd weer uitgebreid op 8 gebracht en vervolgens fosfaat toegediend. Tevens werd ook voor hetzelfde monster eerst fosfaat toegediend en daarna uitgebreid de pH op 8 gebracht. Fosfaat werd in drie vormen toegediend, nl. als vaste stof, zeer geconcentreerde oplossing en als mest. De ingezette concentraties bedroegen resp. 0, 5 en 75 $mg \cdot l^{-1}$ P. Gedurende het experiment werd daarna de pH niet meer gecorrigeerd, aangezien bij de definitieve proeven dit te veel tijd zou vergen.

Indien eerst de pH werd gecorrigeerd vóór het toedienen van fosfaat, bleek de gemeten pH stabieler dan ná toedienen (fig. 5 resp. 6). De initiële calciumconcentratie was in het eerste geval ook beduidend hoger (110 $mg \cdot l^{-1}$ ten opzichte van 6 $mg \cdot l^{-1}$), alsmede de calciumevenwichtsconcentratie na 14 dagen (verhouding circa 3 : 2, fig. 7 resp. 8). Door de hogere calciumconcentratie bleek de fosfaatsorptiesnelheid significant hoger dan bij de tweede methode (fig. 9 resp. 10). Tevens werd in tegenstelling tot de hiervoor genoemde resultaten geen significant verschil gevonden tussen fosfaattoediening in vaste vorm of als oplossing. Wel bleek dat de toediening in de vorm van mest een significante pH-daling tot gevolg had ten opzichte van andere toedieningsvormen en dus meer correctie behoeft.

Voor fig. 5 t/m 10 geldt de volgende legenda:

o	geen fosfaattoediening
△	5 $mg \cdot l^{-1}$ P toediening in vaste vorm
▲	75 $mg \cdot l^{-1}$ P toediening in vaste vorm
+	5 $mg \cdot l^{-1}$ P toediening als oplossing
+	75 $mg \cdot l^{-1}$ P toediening als oplossing
▽	5 $mg \cdot l^{-1}$ P toediening als mest
▼	75 $mg \cdot l^{-1}$ P toediening als mest

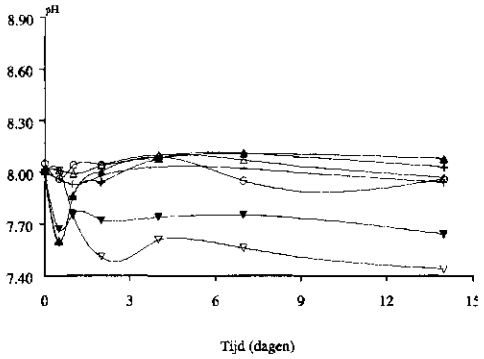

Fig. 5 pH-verloop bij pH-stabilisatie voor fosfaattoediening

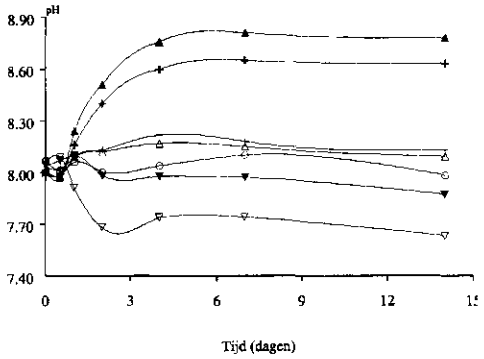

Fig. 6 pH-verloop bij pH-stabilisatie na fosfaattoediening

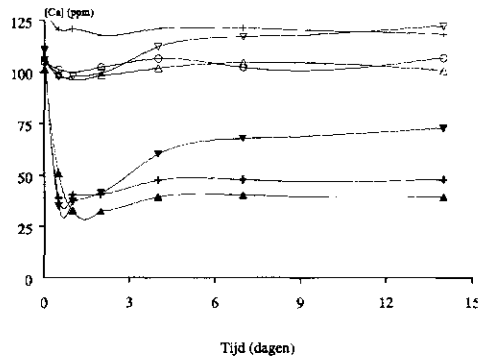

Fig. 7 Calciumconcentratieverloop bij pH-stabilisatie voor fosfaattoediening

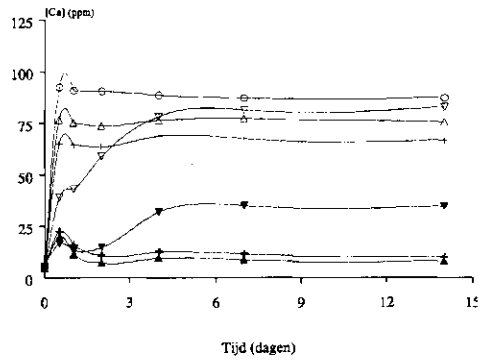

Fig. 8 Calciumconcentratieverloop bij pH-stabilisatie na fosfaattoediening

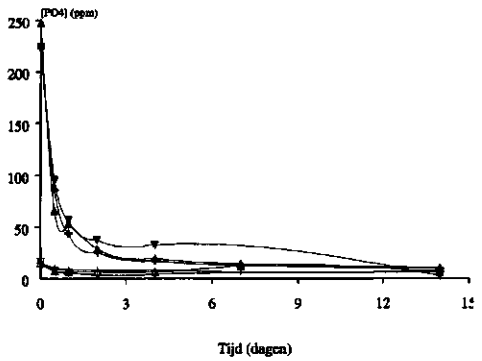

Fig. 9 Fosfaatconcentratieverloop bij pH-stabilisatie voor fosfaattoediening

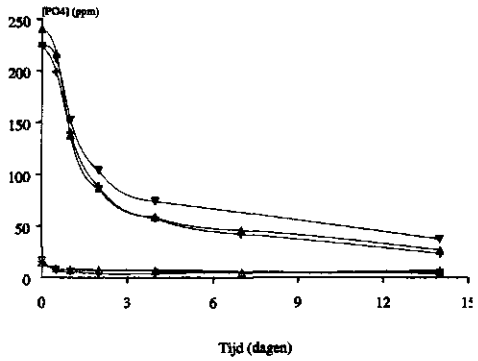

Fig. 10 Fosfaatconcentratieverloop bij pH-stabilisatie na fosfaattoediening

Conclusies

Uit bovenstaande oriënterende proeven, met betrekking tot het afleiden van een proefopzet ter bepaling van de fosfaatbindingscapaciteit van kalkrijke zandmonsters, blijkt dat de opgelegde pH van het systeem kalkrijk monster/fosfaatoplossing niet stabiel blijft indien de fosfaatoplossing op pH wordt gebracht en in een grond/vloeistofverhouding 1:2 aan de grond wordt toegediend. Tevens bleek dat de reproduceerbaarheid om puur kalk in evenwicht te krijgen bij pH 8 erg afhankelijk is van de volgorde van handelen (pH-correctie voor of na fosfaattoediening). Dit blijkt onder andere uit de verschillende calciumevenwichtsconcentraties die gemeten zijn. Daarnaast is de kristalliniteit van het calcietmonster van invloed op de calciumconcentratie. Aangetoond is dat het voor de definitieve proefopzet (par. 4.3) van belang is dat het systeem eerst uitgebreid op pH 8 wordt gebracht, en vervolgens pas fosfaat wordt toegediend. Dit gebeurt door toedienen van enkele druppels sterk zuur of loog, waarna de pH teruggemeten wordt. Dit wordt herhaald totdat de pH stabiel is. De kaliumfosfaatvorm (vast/vloeibaar) is dan niet meer van belang. Gedurende de meetperiode is het belangrijk om de pH te blijven corrigeren om pH-veranderingen te voorkomen en mogelijk daarmee ongewenste beïnvloeding van de fosfaatreactie. Onder voornoemde omstandigheden wordt een duidelijk meetbare fosfaatreactie waargenomen bij een grond/vloeistofverhouding van 1:2 voor zandmonsters en 1:240 voor puur kalk (calciet).

4.3 Fosfaatbindend vermogen

Op grond van de oriënterende proeven is het volgende voorschrift voor het bepalen van de het FBV afgeleid:

120 g zandmonster respectievelijk 1 g kalk werd overgebracht in 240 ml 0,02 M KCl welke op pH 8 wordt gesteld. De pH van het systeem wordt vervolgens gedurende enkele dagen gestabiliseerd op 8. Het is door de gebruikte hoeveelheid

grond niet mogelijk hierbij een roervlo te gebruiken. Na pH-stabilisatie wordt fosfaat toegediend in de vorm van geconcentreerde oplossing of als mest. De initiële fosfaatconcentraties in de 240 ml zijn resp. 0, 2½, 5, 10, 25, 50, 75, 90 en 150 $mg \cdot l^{-1}$ P als oplossing en 5 en 75 $mg \cdot l^{-1}$ P als mest.

Gedurende 56 dagen is de pH, calciumconcentratie en de fosfaatconcentratie gemeten. Tevens is indien nodig de pH gecorrigeerd. Tijdens de eerste vier meetdagen kon de pH niet gecorrigeerd worden in verband met het grote aantal monsters. Alleen op t = 3 en t = 56 dagen is de hoeveelheid TIC (= Total Inorganic Carbon) gemeten. Gedurende de sorptieproef werd bij enkele monsters na 28 dagen algengroei waargenomen. Deze algengroei blijkt het verloop van de fosfaatconcentratie niet meetbaar te beïnvloeden. Wel werd voor één zandmonster een beperkte stijging van de pH waargenomen (ca 1 tot 1,5 pH-eenheid). Bij dit monster is als gevolg hiervan ook een daling in de calciumconcentratie gemeten, nl. circa 20 $mg \cdot l^{-1}$. Ter voorkoming van verdere algengroei is ½ ml chloroform toegediend aan alle monsters, en zijn de infuusflessen volledig afgeschermd tegen zonlicht.

Na 2 maanden zijn alle opgeladen monsters werden onder vacuüm over 0,45 µm filter afgefiltreerd en uitgespoeld met 60% ethylalcohol.

4.4 Oriënterende proeven met betrekking tot de reversibiliteit van de fosfaatbinding

Doel van de oriënterende proeven was:
— is de hoeveelheid fosfaat die in oplossing gaat goed meetbaar;
— met welke snelheid komt het fosfaat weer vrij onder verschillende omstandigheden (invloed pH en calciumconcentratie);
— hoeveel fosfaat komt er maximaal vrij en welke fosfaatverbindingen komen weer vrij (geadsorbeerd en/of geprecipiteerd).
Dit ter voorbereiding van de definitieve proefopzet om de reversibiliteit van de fosfaatbinding vast te stellen (4.5).

Fosfaatevenwichtsconcentratie
Twee identieke zandmonsters opgeladen bij resp. 5 en 75 $mg \cdot l^{-1}$ P (par. 4.3) werden gedurende 10 dagen gedesorbeerd. Hiervoor werd van elk zandmonster 7 g overgebracht in 14 ml 0,02 M KCl-oplossing met een pH van 8. Dit komt overeen met de grond/vloeistofverhouding welke ook bij de sorptie was gehanteerd, namelijk 1:2 ($g \cdot ml^{-1}$). Na 10 dagen, waarbij niet werd geschud, is van de vloeistof de fosfaatconcentratie bepaald. Deze bleek respectievelijk circa 1 en 6 $mg \cdot l^{-1}$ P te bedragen. Op grond hiervan mag geconcludeerd worden dat bij deze grond/vloeistofverhouding van 1:2 een goede desorptie-evenwichtsconcentratie gemeten kan worden.

Fosfaatdesorptie/oplossnelheid
Doel van deze oriënterende proef was drieledig: allereerst de snelheid waarmee het gebonden fosfaat weer vrijkomt globaal vast te stellen, alsmede de invloed van de pH op de snelheid en ten slotte de invloed van de calciumconcentratie op het oplossen van eventueel aanwezig gebonden calciumfosfaten in de bodem.

Van één zandmonster (DK5 52-72), welke opgeladen was bij resp. 5 en 75 $mg \cdot l^{-1}$ P (par. 4.3), werd 5 g overgebracht in 150 ml 0,02 M KCl. Twee KCl-oplossingen zijn gebruikt, namelijk een met pH 7 en een met pH 8 (invloed pH). Tevens werden de monsters ingezet in calciumloos KCl, en KCl welke op de calciumevenwichts-concentratie was gebracht, welke gemeten was bij het betreffende monster tijdens de sorptie (invloed calciumconcentratie). Aldus werden 8 verschillende omstandigheden voor het meten van de desorptiesnelheid gecreëerd (zie onderstaand overzicht):

fosfaatconcentratie waarbij is opgeladen ($mg \cdot l^{-1}$ P)	pH van de KCl-oplossing	wel/geen Ca toegevoegd aan KCl
5	7	wel
		geen
	8	wel
		geen
75	7	wel
		geen
	8	wel
		geen

Het fosfaat dat vrijkomt uit de bodem naar de oplossing (0,02 M KCl) werd door middel van een ijzerhydroxidepapiertje weggevangen uit de oplossing ten einde de fosfaatconcentratie van de oplossing zeer laag te houden zodat maximale desorptie c.q. oplossen van calciumfosfaten kan optreden (Infinite Sink-methode; P_i).

Na resp. ¼, ½, 1, 1½, 3, 6, 9, 12, 30 en 102 uur werd het ijzerhydroxidepapiertje ververst teneinde ook de snelheid waarmee het fosfaat vrijkomt vast te kunnen stellen. Elk ijzerpapiertje werd vervolgens afzonderlijk overgebracht in 50 ml 0,2 M H_2SO_4 en 4 uur geschud om het fosfaat dat inmiddels was vrijgekomen van het ijzerhydroxidepapiertje weer in oplossing te brengen teneinde deze te kunnen meten. Tevens werd de calciumconcentratie in de 0,02 M KCl-oplossing bepaald na volledige desorptie (102 uur).

In figuren 11 tot en met 13 zijn de belangrijkste resultaten van deze desorptieproef samengevat. Figuren 11 en 12 tonen voor een monster dat bij respectievelijk 5 en 75 $mg \cdot l^{-1}$ P is opgeladen, de hoeveelheid gedesorbeerd fosfaat per tijdstap (de geëxtraheerde hoeveelheid fosfaat van de afzonderlijk ijzerpapiertjes). Figuur 13 laat de cumulatieve fosfaatdesorptie zien voor het monster dat bij 75 $mg \cdot l^{-1}$ P is opladen.

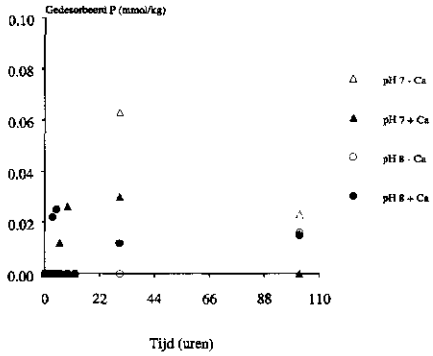

Fig. 11 Het verloop van de fosfaatdesorptie onder verschillende omstandigheden (monster DK5 52-72) na opladen bij 5 mg $\cdot l^{-1}$ P

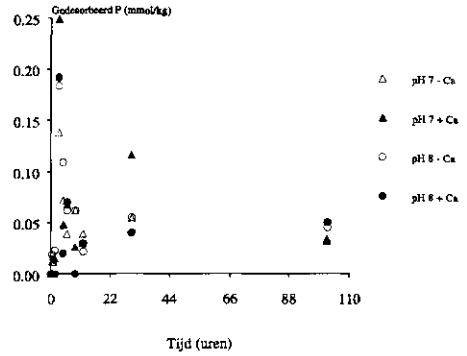

Fig. 12 Het verloop van de fosfaatdesorptie onder verschillende omstandigheden (monster DK5 52-72) na opladen bij 75 mg $\cdot l^{-1}$ P

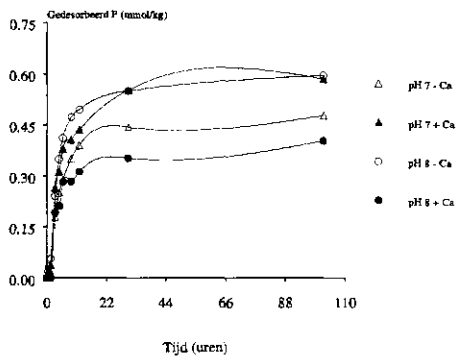

Fig. 13 Het verloop van de cumulatieve fosfaatdesorptie onder verschillende omstandigheden (monster DK5 52-72) na opladen bij 75 mg $\cdot l^{-1}$ P

Bij de gebruikte hoeveelheid grond (5 g) bleken de gemeten fosfaatconcentraties in veel gevallen te laag om de desorptiesnelheid betrouwbaar vast te kunnen stellen. Zo bleek voor het zandmonster dat bij 5 mg$\cdot l^{-1}$ P was opgeladen dat vrijwel geen fosfaat meetbaar was (fig. 11).

Op grond van deze resultaten kan berekend worden dat de kans groot is dat bij monsters met een relatief laag fosfaatgehalte nog steeds onbetrouwbare resultaten verkregen worden als het desorptieverloop met slechts drie in plaats van 10 ijzerpapiertjes bepaald zou worden. Uit het cumulatieve verloop van figuur 13 blijkt dat de desorptiesnelheid c.q. oplossnelheid van calciumfosfaten zeer hoog is, aangezien binnen 24 uur nagenoeg een maximale hoeveelheid gedesorbeerd/oplosbaar

fosfaat wordt waargenomen. Op grond hiervan kan geconcludeerd worden dat zowel in veld- als laboratoriumsituaties binnen enkele dagen evenwicht verondersteld mag worden. Dit betekent dat de totale potentiële hoeveelheid desorbeerbaar fosfaat dat in een monster aanwezig is, voor het fosfaattransport door de bodem belangrijker is dan de exacte grote van de hoge desorptie- c.q. oplossnelheid. Om de totale hoeveelheid reversibel vastgelegd fosfaat betrouwbaar te kunnen bepalen, dient dan wel meer grond afgewogen te worden om ook bij lagere fosfaatgehalten een duidelijk significante fosfaatconcentratie te kunnen meten.

Gedurende de oriënterende desorptieproef bleek verder dat het in de praktijk niet mogelijk is om een verloop in pH-waarde te corrigeren. De pH van de KCl-oplossing was in alle eindsituaties (na 102 uur) 7,4. Blijkbaar is de bodem in staat om bij deze grond/vloeistofverhouding (5 g : 150 ml) de op pH=8 gestelde KCl-oplossing alsnog te bufferen tot een pH-waarde van 7,4 (zijnde de pH-KCl-waarde van het betreffende monster).

Daarnaast bleek dat het wel of niet toedienen van calcium aan de KCl-oplossing geen invloed had op het calcium dat uit het monster vrij zou komen. De calcium-concentratie*toename* door het oplossen van calciumzouten of door desorptie van geadsorbeerd calcium aan de bodem, bleek in de onderzochte situaties ongeveer even groot te zijn (circa 150 $mg \cdot l^{-1}$ Ca). Opvallend was dat na volledige desorptie de gemeten calciumconcentraties tot zeer hoge waarden konden oplopen (tussen 150 en 325 $mg \cdot l^{-1}$ Ca). De invloed van de pH en de opgelegde calciumconcentratie op het fosfaatdesorptieverloop kunnen niet eenduideig uit figuur 13 worden afgeleid. Toediening van Ca bij pH 7 levert een positief effect, terwijl deze negatief is bij pH 8. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat de gemeten fosfaatconcentraties behorende bij de afzonderlijke ijzerpapiertjes (figuur 12) te onnauwkeurig waren.

Op grond van de gemeten hoge desorptie- c.q. oplossnelheid van het monster werd geconcludeerd dat, gegeven de toepassing, het voldoende is om alleen de totale hoeveelheid reversibel vastgelegd fosfaat vast te stellen.

Totaal reversibel vastgelegd fosfaat

Uit figuur 13 blijkt dat na ongeveer 24 uur fosfaatdesorptie, bij een verwaarloosbare fosfaatconcentratie in oplossing, het overgrote deel van het reversibel gebonden fosfaat weer is vrijgekomen ('pseudo desorptiemaximum'). Het fosfaat dat na deze proef nog in de bodem is achtergebleven, kan beschouwd worden als relatief slecht desorbeerbaar/oplosbaar fosfaat. Voor de definitieve proefopzet (4.5) is er voor gekozen om de maximale fractie goed reversibel vastgelegd fosfaat vrij te maken door 3 ijzerpapiertjes na elkaar elk 24 uur in de oplossing te houden om er zeker van te zijn dat de maximale hoeveelheid goed reversibel vastgelegd fosfaat ook daadwerkelijk is vrijgekomen. Verwacht wordt dat na de geoptimaliseerde P_i-bepaling al het geadsorbeerde fosfaat van het complex is vrijgemaakt en dat de relatief goed oplosbare calciumfosfaten ook door de ijzerpapiertjes zijn weggevangen. Na de uitvoering van deze definitieve P_i-proefopzet (par. 4.5), zijn ter controle een aantal oriënterende proeven uitgevoerd die betrekking hebben op de oplosbaarheid van de calciumfosfaten.

Slecht oplosbaar calciumfosfaat
Om er zeker van te zijn dat al het reversibel gebonden fosfaat inderdaad door de ijzerpapiertjes zijn weggevangen, is een controle uitgevoerd. Hierbij is *niet* gebruik gemaakt van het toedienen van een extra ijzerpapiertje aan de oplossing, aangezien de kans groot is dat de gemeten fosfaatgehalten beneden de detectiegrens zouden liggen. Daarom is als controle, 14 dagen nadat het laatste ijzerpapiertje is verwijderd, de pH, calcium- en fosfaatconcentratie bepaald van de achtergebleven KCl-oplossing (14 dagen tijd om op evenwicht te komen). De gemeten fosfaatconcentraties lagen tussen de 0 en 0,5 $mg \cdot l^{-1}$ P. De pH lag tussen 7,3 en 7,7 met calciumconcentraties die variëerden van 60 tot 100 $mg \cdot l^{-1}$. De lage fosfaatconcentraties geven aan dat deze waarschijnlijk veroorzaakt worden door het oplossen van relatief slecht oplosbare calciumfosfaten. Omdat de calciumconcentratie na de P_i-methode nog relatief hoog was, is de oplossing ververst. Dit geschiedde door affiltratie van de huidige oplossing, drogen van het zandmonster en wederom desorptie in 150 ml 0,02 M KCl pH 8. Daarmee wordt bewerkstelligd dat het oplossen van het slecht oplosbare calciumfosfaat niet geremd wordt door reeds aanwezig calcium. De gemeten fosfaatconcentraties kunnen dan beschouwd worden als de fosfaatevenwichtsconcentraties die ontstaan ten gevolge van het oplossen van slecht oplosbare calciumfosfaten.

Goed oplosbaar calciumfosfaat
De bepaling van de fractie goed oplosbaar calciumfosfaat bleek niet eenvoudig vast te stellen. Dit wordt veroorzaakt doordat bij de P_i-methode zowel de fractie geadsorbeerd fosfaat, als de fractie goed oplosbare calciumfosfaten vrijkomen.

Daarom werd een zandmonster welke een redelijke hoeveelheid fosfaat gebonden heeft, gedesorbeerd bij verschillende grond/vloeistofverhoudingen. De gedachte hierachter was dat bij lage grond/vloeistofverhoudingen al het geadsorbeerde fosfaat zou vrijkomen, terwijl bij de hogere grond/vloeistofverhouding een evenwichtsconcentratie zou ontstaan als gevolg van het oplosbaarheidsprodukt van het goed oplosbare calciumfosfaat. Kortom, bij lage verhoudingen zal de evenwichtsconcentratie bepaald worden door de oppervlaktereactie en bij hoge verhoudingen door het oplossen van calciumfosfaat. Daartoe werd 5 g zandmonster (DK4 88-110) in 0,02 M KCl met een pH van 8 gebracht. De gebruikte grond/vloeistofverhoudingen variëerden van 1: 2 tot en met 1:10. Vervolgens werd na 1 week de pH, calciumconcentratie en fosfaatconcentratie bepaald.

De gemeten eind-pH variëerde van 8 tot 9 (verhouding 1:10). De bijbehorende calciumconcentraties daalden van 20 tot 8 $mg \cdot l^{-1}$ en de gemeten fosfaatconcentraties waren respectievelijk 1,6 en 0,8 $mg \cdot l^{-1}$ P.

Na evenwicht wordt verondersteld dat bij hoge verhoudingen al het aan het oppervlak aanwezige fosfaat is vrijgekomen. De monsters werden daarom afgefiltreerd, en gespoeld met 60% ethanol/water mengsel. Na drogen werden de monsters weer gedesorbeerd in 0,02 M KCl met een pH van 8. Nu echter allemaal bij een grond/vloeistofverhouding van 1:4 teneinde goed meetbare fosfaatconcentraties te verkrijgen. Vervolgens werd wederom de pH, calciumconcentratie en de fosfaatconcentratie bepaald. De pH verliep nu minder drastisch namelijk van 7,9 (verhouding

1:2) tot 8,2 (verhouding 1:10). De calciumconcentratie was redelijk constant en varieerde van 13 tot 17 $mg \cdot l^{-1}$. De bepaalde fosfaatconcentratie lag tussen 0,58 en 0,34 $mg \cdot l^{-1}$ P. Voor de drie hoogste grond/vloeistofverhoudingen (1:8/10) bleek de fosfaatconcentratie identiek en kon de evenwichtsconcentratie van het goed oplosbare calciumfosfaat voor dit monster vastgesteld worden op 0,34 $mg \cdot l^{-1}$ P.

Conclusies
Uit de oriënterende proeven met betrekking tot de reversibiliteit van de fosfaatbinding in kalkrijke zandgronden is gebleken dat de fosfaatevenwichtsconcentratie goed meetbaar is bij een grond vloeistof verhouding van 1:2 ($g \cdot ml^{-1}$).

De fosfaatdesorptiesnelheid van geadsorbeerd fosfaat c.q. de oplossnelheid van goed oplosbaar calciumfosfaat, bepaald met de P_i-methode, blijkt groot te zijn, waardoor in het veld binnen enkele dagen evenwicht mag worden verondersteld. Tevens bleek dat bij relatief lage fosfaatgehalte in een monster, het 'pseudo-desorptiemaximum' nog niet direct goed bepaald kon worden doordat met een groot aantal ijzerpapiertjes werd gewerkt. Gegeven de resultaten, welke verkregen waren met de infinite sinkmethode (P_i-methode) werd geconcludeerd dat het voor de uiteindelijke proefopzet van belang is dat het accent wordt gelegd op het bepalen van de maximale hoeveelheid reversibel vastgelegd fosfaat in de monsters.

Tevens blijkt uit de oriënterende proeven dat het mogelijk is om een onderscheid te maken in relatief goed oplosbare calciumfosfaten en relatief slecht oplosbare calciumfosfaten.

4.5 Fosfaatreversibiliteit

Op grond van de oriënterende proeven (par. 4.4) is het volgende voosrschrift voor het vaststellen van de reversibiliteit van de fosfaatbinding afgeleid:

Fosfaatevenwichtsconcentratie welke ontstaat ten gevolge van desorptie van geadsorbeerd fosfaat c.q. oplossen van relatief goed oplosbare calciumfosfaten
Alle bij par. 4.3 opgeladen zandmonsters zijn in 0,02 M KCl-oplossing met een pH van 8 gedesorbeerd. Daartoe wordt 10 g monster in 20 ml overgebracht. Dagelijks worden de monsters twee maal met de hand geschud. Na 8 dagen wordt de pH bepaald. Vervolgens worden de monsters onder vacuüm over een 0,45 µm filter afgefiltreerd en de concentraties fosfor en calcium gemeten op de ICP volgens SWVM038.

Fosfaatdesorptie/oplossnelheid
Deze is niet bepaald aangezien uit de oriënterende proef (par. 4.4) blijkt dat de desorptiesnelheid c.q. oplossnelheid hoog is en de methode slecht bruikbaar is bij lage fosfaatgehalten in kalkrijke zandmonsters.

Totaal reversibel vastgelegd fosfaat
Deze bestaat uit de fractie geadsorbeerd fosfaat en de fractie relatief goed oplosbare calciumfosfaten.

Alle bij par. 4.3 opgeladen zandmonsters zijn in een oplossing van 0,02 M KCl met een pH van 8 gedesorbeerd. Daartoe wordt 30 g monster in 150 ml overgebracht. Gedurende 3 maal 24 uur (totaal 72 uur) wordt een ijzerpapiertje in de oplossing gehouden en aldus het aanwezige reversibel gebonden fosfaat weggevangen ('infinite sink, P_i-methode'). De drie ijzerpapiertjes worden te zamen gebracht in 150 ml van een 0,2 M H_2SO_4-oplossing. Hierin wordt na 4 uur schudden de fosfaatconcentratie gemeten op de ICP (SWVM038). Tevens wordt na afloop in de 0,02 M KCl-oplossing de pH en de calciumconcentratie bepaald.

Slecht oplosbaar calciumfosfaat
De monsters welke gebruikt waren bij de hiervoor besproken P_i-methode zijn wederom gebruikt ter bepaling van de fosfaatevenwichtsconcentratie van het achtergebleven slecht oplosbare calciumfosfaat. Daartoe wordt de pH, calcium-concentratie en fosfaatconcentratie bepaald in de 0,02 M KCl-oplossing, 7 dagen nadat 150 ml hiervan is toegediend aan de afgefiltreerde en gedroogde monsters (grond/vloeistofverhouding bedraagt wederom 30 g/150 ml).

Goed oplosbaar calciumfosfaat
De bepaling van het goed oplosbaar calciumfosfaat kon in verband met de bewerkelijkheid van deze proef en tijdgebrek niet bepaald worden voor alle beschikbare zandmonsters. De enige aanwezige resultaten zijn de resultaten die bij paragraaf 4.4 zijn beschreven.

5 Fosfaatbindend vermogen

pH-verloop
In de eerste 4 dagen van de meetperiode kon de pH niet gecorrigeerd worden in verband met de korte opeenvolging van meetpunten en het groot aantal monsters. In aanhangsel 1 (fig. 1 t/m 18) is voor alle monsters afzonderlijk het pH-verloop weergegeven. Figuur 14 toont de gemiddelde pH-waarden van alle zandmonsters in de periode zonder pH-correctie (eerste 4 dagen) en in de periode met pH-correctie (vanaf 5de dag tot 2 maanden) voor alle ingezette fosfaatconcentraties. Uit figuur 14 blijkt dat de pH van het systeem ook circa 8 is geweest in de periode waarin geen pH-correctie heeft plaatsgevonden. Een uitzondering vormden de zandmonsters waaraan fosfaat in de vorm van mest was toegediend (pH ca. 7,6, fig. 14 (+))). Als gevolg van het groot aantal complexen dat in een dergelijk organisch systeem aanwezig is, blijkt buffering van de pH op exact 8 lastig te zijn. Op grond van figuur 14 wordt geconclu-deerd dat de interpretatie van de resultaten ervan mag uitgaan dat de pH van het systeem gedurende de meetperiode constant circa 8 (± 0,1) is geweest.

Calciumconcentratieverloop
In aanhangsel 1 (fig. 19 t/m 36) is voor alle monsters afzonderlijk het verloop in de calciumconcentratie weergegeven. De initiële calciumconcentratie blijkt zeer sterk afhankelijk te zijn van het type zandmonster. Zelfs tussen verschillende horizonten binnen een zandprofiel worden geen identieke calciumconcentraties gevonden. Naar verwachting wordt dit verschil veroorzaakt door verschillen in kristalliniteit, zoals dat ook al voor puur calciet gevonden was (fig. 4). De initiële calciumconcentraties (voor de verschillende in te zetten fosfaat-concentraties) van elk afzonderlijk zandmonster bleken daarentegen zeer gelijkwaardig.

Over het algemeen daalde de calciumconcentratie gedurende het opladen van de bodem met fosfaat. Het verloop in de calciumconcentratie was duidelijk afhankelijk van de ingezette fosfaatconcentratie.

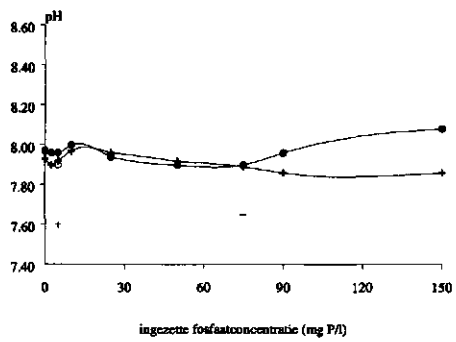

Fig. 14 De gemiddelde pH-waarden van alle profielen voor de periode zonder (+) en met (•) pH-correctie

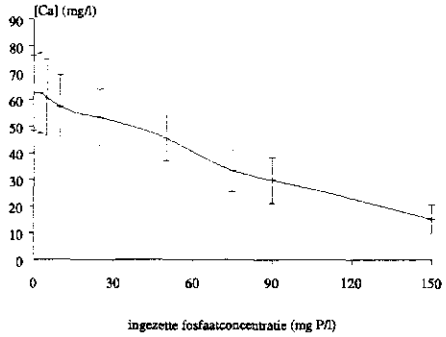

Fig. 15 De gemiddelde calciumevenwichtsconcentratie als functie van de opgelegde fosfaatconcentratie

Voor de meeste monsters bleek dat binnen 4 dagen de sterkste daling in calciumconcentratie was opgetreden. Figuur 15 toont vanaf dat moment tot het einde van de sorptieproef de gemiddelde calciumconcentratie (inclusief standaarddeviatie) voor alle zandmonsters in afhankelijkheid van de opgelegde fosfaatconcentratie.

Uit figuur 15 blijkt dat bij hogere opgelegde fosfaatconcentraties lagere calciumconcentraties ontstaan, terwijl de pH gedurende deze meetperiode stabiel is geweest (fig. 14). Blijkbaar wordt calcium weggevangen doordat een calciumfosfaat wordt gevormd. Tevens blijkt dat de oplosbaarheid van het aanwezige kalk wordt geremd door de aanwezigheid van fosfaat dan wel door de vorming van een precipitaat, aangezien de calciumconcentratie niet meer toeneemt tot de oorspronkelijke startwaarde.

Fosfaatconcentratieverloop

Het grootste deel van de totale hoeveelheid gebonden fosfaat wordt reeds in de eerste 4 tot 7 dagen vastgelegd (aanhangsel 1, fig. 37 t/m 54). Daarbij blijkt dat de fosfaatvastlegging (afgeleid uit de fosfaatconcentratiedaling) afhangt van het type zandmonster. De initiële calciumconcentratie bij aanvang van het experiment was verschillend per monster. De pH-waarde bepaald te zamen met de kristalliniteit van het aanwezige kalk de calciumconcentratie. Bij gelijkwaardige pH's hangt de fosfaatvastlegging alleen af van initiële calciumconcentratie en de fosfaatbindingskarakteristieken van het betreffende zandmonster. Voor de meeste zandmonsters werd bij hoge initiële fosfaatgiften een snelle precipitatiereactie waargenomen, welke na 4 tot 7 dagen overging in een langzaam verlopende precipitatiereactie.

Ondanks dat voor enkele zandmonsters de pH, de initiële calciumconcentratie en de opgelegde fosfaatconcentratie gelijk kan zijn, wordt in deze situatie niet eenzelfde concentratiedaling waargenomen. Blijkbaar speelt hier de initiële fosfaatgehalte een belangrijke rol.

Alvorens op de berekening van het fosfaatbindend vermogen (FBV) zal worden ingegaan, zullen eerst mogelijke interacties tussen de pH, de calciumconcentratie en de fosfaatconcentratie worden besproken.

Interacties

Zoals vermeld, was de wijze waarop de pH gecorrigeerd is, niet geheel de meest preferabele (namelijk handmatig in verband met het groot aantal monsters). Figuur 16 laat een overcorrectie van de pH zien voor een calcietmonster welke als referentiemonster werd gebruikt. Door de lagere pH stijgt de calciumconcentratie zeer sterk (fig. 17) en wordt een gedeelte van het gebonden fosfaat weer in oplossing gedwongen (fig. 18). Opgemerkt wordt dat de getallen bij de legenda's uitgedrukt zijn in $mg \cdot l^{-1}$ P.

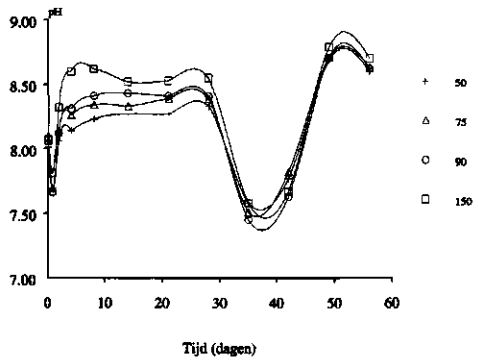

Fig. 16 pH-verloop gedurende de meetperiode voor een calcietmonster

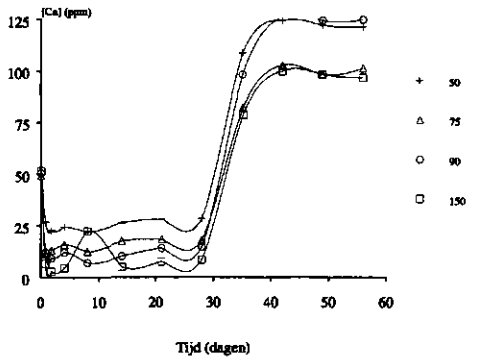

Fig. 17 Calciumconcentratieverloop voor een calcietmonster bij overcorrectie van de pH

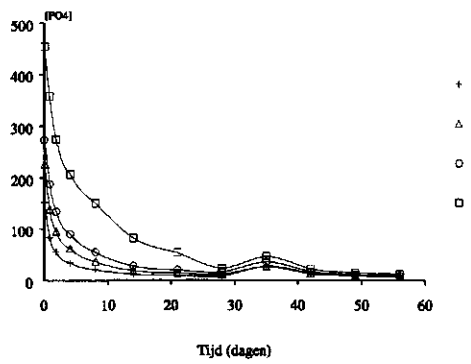

Fig. 18 Fosfaatconcentratieverloop voor een calcietmonster bij overcorrectie van de pH (fig. 16)

Opvallend is dat de calciumconcentratie na pH-correctie niet meer daalt (fig. 16 en 17). Kennelijk is de precipitatiesnelheid van calciumfosfaat en calciet op dat moment lager dan de oplossnelheid van calciet. Daarentegen daalt na pH-correctie de fosfaatconcentratie wel weer naar zijn oorspronkelijke waarde. Dit fosfaat is dus kennelijk reversibel gebonden.

Een aanvullende proef toonde aan dat dit verschijnsel reproduceerbaar is. Indien bij een calciet- of zandmonster de pH beneden 7 wordt gebracht, dan daalt de calciumconcentratie in de vloeistof niet meer bij verhoging van de pH. Dit duidt erop dat sterke oververzadiging mogelijk is bij deze pH. De pH-waarden van kalkrijke zandgronden komen vrijwel nooit tijdelijk onder pH 7, zodat dit verschijnsel verder buiten de context van dit onderzoek blijft.

De pH en calciumconcentratie lijken belangrijke parameters te zijn met betrekking tot de fosfaatbinding aan kalkrijke zandgronden en calciet. De invloed van de pH kan uit het voornoemde sorptie-experiment niet eenduidig worden vastgesteld. Een aanvullende proef werd uitgevoerd waarbij de invloed van de pH werd bepaald op het verloop in fosfaatconcentratie. Hiervoor werd 60 ml van een 0,02 M KCl-oplossing met pH-waarden van respectievelijk 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5 en 9,0 toegevoegd aan 30 g zandmonster DK5 12-52 en DK5 52-72 respectievelijk calciet 2069. Na enkele malen pH-correctie werd evenwicht verondersteld en werd fosfaat als oplossing toegediend zodanig dat een fosfaatbeginconcentratie van 5 resp. 75 $mg \cdot l^{-1}$ P ontstond.

De pH, calciumconcentratie en fosfaatconcentratie werden gedurende 1 week gemeten (fig. 19 t/m 27) waarbij de pH indien nodig werd gecorrigeerd. (N.B. Tijdens pH-correctie werd het systeem met behulp van een roervlo gemengd, zodat het evenwicht zich snel kon instellen en de kans op overcorrectie werd geminimaliseerd.) Uit figuren 19 en 20 blijkt dat de pH van het zandmonster (DK5 12-52) gedurende de gehele meetperiode constant is en dat de onderlinge pH-verschillen significant zijn. Hetzelfde werd voor calciet en het andere zandmonster (DK5 52-72) gevonden.

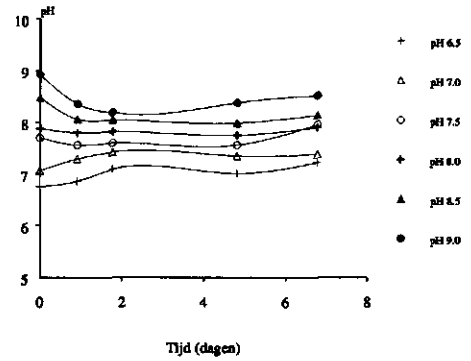

Fig. 19 pH-verloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52)

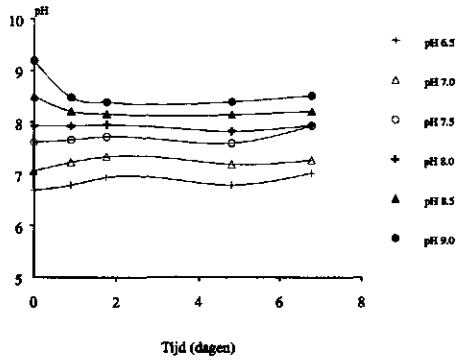

Fig. 20 pH-verloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52)

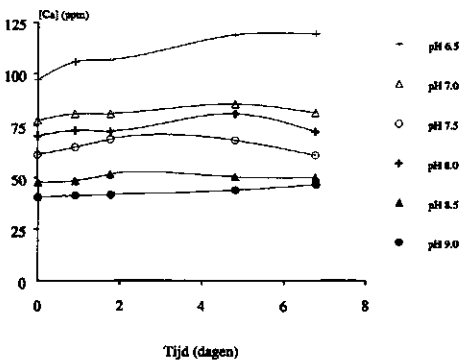

Fig. 21 Calciumconcentratieverloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52)

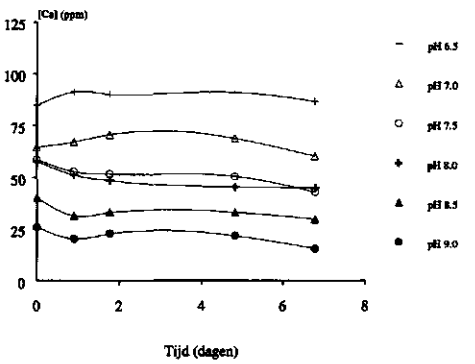

Fig. 22 Calciumconcentratieverloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52)

Tevens bleek dat de calciumconcentratie stabiel was en dat, afhankelijk van de pH, duidelijk verschillende calciumconcentraties werden gemeten (fig. 21 en 22). Voor de lage opgelegde fosfaatconcentraties (5 mg$\cdot l^{-1}$ P) kon geen significante pH-afhankelijkheid aangetoond worden. Dit kon wel aangetoond worden bij 75 mg$\cdot l^{-1}$ P toediening. Tevens is er een significant verschil in sorptiegedrag tussen zandgronden en calciet (fig. 23 t/m 27).

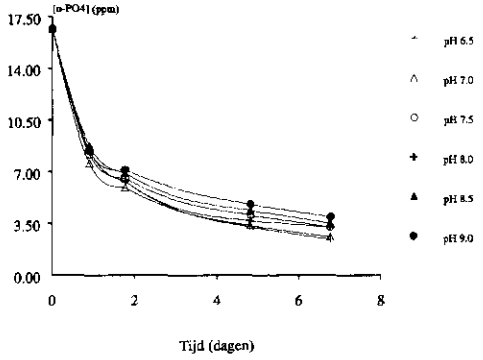

Fig. 23 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52)

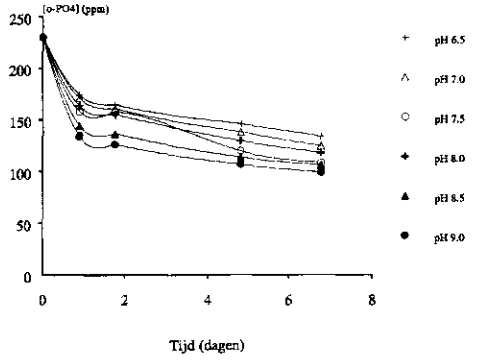

Fig. 24 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 12-52)

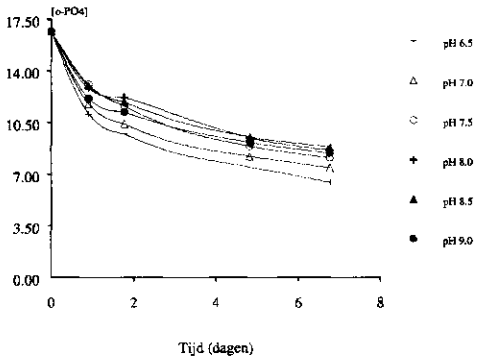

Fig. 25 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 52-72)

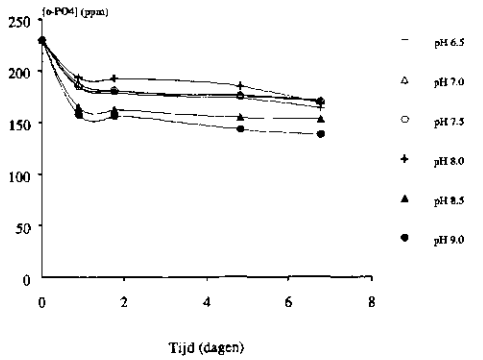

Fig. 26 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (monster DK5 52-72)

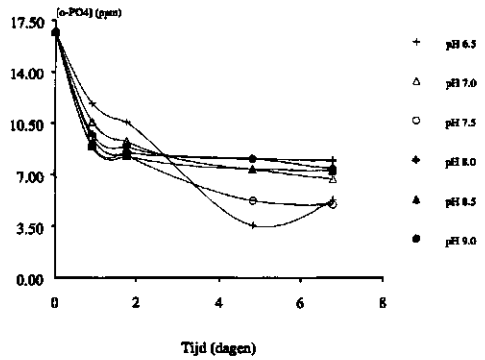

Fig. 27 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 5 mg $\cdot l^{-1}$ P (kalk 2069)

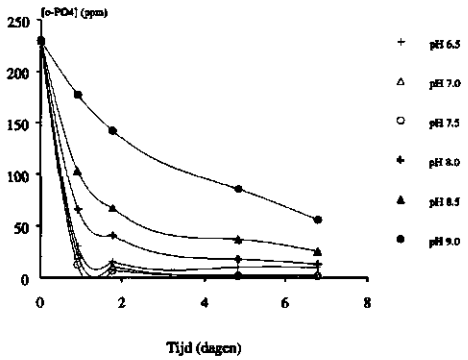

Fig. 28 Fosfaatconcentratieverloop tijdens opladen met 75 mg $\cdot l^{-1}$ P (kalk 2069)

De invloed van de pH op het verloop van de fosfaatconcentratie bleek bij lage opgelegde fosfaatconcentraties beperkt te zijn (fig. 23, 25 en 27). Bij hoge fosfaatconcentraties daarentegen werd een duidelijke invloed waargenomen, welke echter verschillend was tussen de zandmonsters (fig. 24 en 26) en het calcietmonster (fig. 28). Bij puur kalk wordt, bij hoge opgelegde fosfaatconcentraties (75 mg$\cdot l^{-1}$ P), voor lage pH-waarden een grotere concentratiedaling waargenomen, welke verklaard kan worden uit het feit dat bij lagere pH's de calciumconcentraties significant hoger zijn, waardoor een snellere neerslagvorming optreedt. Voor de zandmonsters wordt het omgekeerde waargenomen, ondanks dat de calcium-concentratie hetzelfde gedrag vertoont als bij puur kalk. Dit kan alleen verklaard worden door er vanuit te gaan dat een ander produkt wordt gevormd dat juist bij hogere pH-waarden (hogere OH^{-1}-concentraties) beter neerslaat. Na 7 dagen reactietijd bleek dat voor puur kalk de verschillen in fosfaatconcentraties als gevolg van pH-verschillen aanzienlijk minder geworden waren dan na 1 dag. Gezien het verloop lijkt het erop dat, ongeacht de pH, uiteindelijk dezelfde eindconcentraties worden bereikt. Echter over de vorm waarin het fosfaat is vastgelegd en de reversibiliteit van de binding is niets bekend. Voor beide kalkrijke zandmonsters kan geconcludeerd worden dat de invloed van de pH beduidend lager is dan voor puur calciet (fig. 24 en 26 versus fig. 28). Na 7 dagen is de pH-invloed bij puur calciet door het tijdseffect weer minder geworden. Aangezien de pH-schommelingen voor kalkrijke zandmonsters in de praktijk minimaal zijn, kan het pH-effect als marginaal worden beschouwd. Daarentegen speelt de initiële calciumconcentratie (welke in belangrijke mate wordt gereguleerd door de pH en de kristalliniteit van het kalk) een belangrijke rol en bepaald in sterke mate de daling in de fosfaatconcentratie en daarmee de reactiekinetiek voor fosfaatbinding.

Fosfaatbindend vermogen

Figuur 29 laat het beschikbare fosfaatbindend vermogen (FBV_b) van alle profielen na 2 maanden reactietijd zien (bij een pH van 8) als functie van de ingezette

fosfaatconcentratie. Hieruit blijkt dat monster DK5 12-52 het grootste FBV_b heeft ondanks een relatieve hoge P_{ox}-waarde. Dit wordt wellicht bepaald door de relatief grote fractie aan Fe- en Al-verbindingen aanwezig in dit profiel. Tevens blijkt dat het beschikbare fosfaatbindend vermogen hoger is vergeleken met de resultaten van Hartog. Dit wordt veroorzaakt doordat bij het onderhavige onderzoek de pH beter gereguleerd was.

Het totale fosfaatbindend vermogen van de horizonten kan als volgt berekend worden:

$FBV_{tot} = FBV_b + P_{tot}$

FBV_{tot}	= totaal fosfaatbindend vermogen	(mmol·kg^{-1} P)
FBV_b	= beschikbaar fosfaatbindend vermogen	(mmol·kg^{-1} P)
P_{tot}	= initiëel gebonden fosfaat	(mmol·kg^{-1} P)

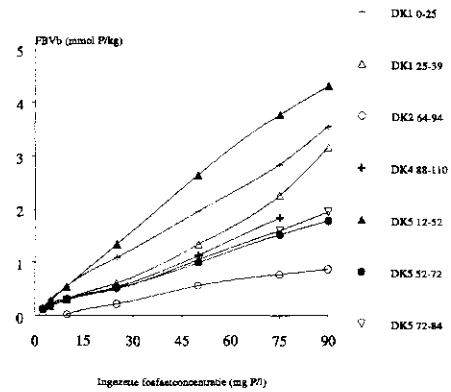

Fig. 29 Het beschikbaar fosfaatbindend vermogen als functie van de ingezette fosfaatconcentratie na 2 maanden reactietijd

De waarde van P_{ox} werd voor het verslag van Hartog (1992) vastgesteld door het BLGG te Oosterbeek. Momenteel is binnen het Staring Centrum een gevoeligere methode om P_{ox} te bepalen beschikbaar. Daarom werd deze opnieuw bepaald. Deze nieuwe waarde alsmede de P_{tot} worden in tabel 2 weergegeven. Verder vermeldt deze tabel de FBV_{tot}-waarden voor de verschillende horizonten na 2 maanden reactietijd bij een initiële fosfaatconcentratie van 90 mg·l^{-1} P, uitgaande van P_{tot}.

Tabel 2 Berekend totaal fosfaatbindend vermogen na 2 maanden reactietijd bij een initiële concentratie van 90 mg·l^{-1} P

Monster	P_{ox}	P_{tot}	$CaCO_3$ (g/100g grond)	FBV_{tot}	Opmerkingen
DK1 0-25	0,5	1,7	2,0	5,2	jonge getijde-afzettingen(wadzand); recent omgespoten
DK1 25-39	1,5	2,2	1,0	5,3	jonge getijde-afzettingen (wadzand); recent omgespoten
DK2 64-94	2,9	4,1	1,1	8,0	jonge getijde-afzettingen (wadzand); in de ondergrond
DK4 88-110	0,3	3,4	4,9	7,9	oud kustduinzand (kalkrijk onder kalkloos)
DK5 12-52	2,2	5,4	0,3	9,7	jong kustduinzand (kalkrijk onder kalkloos); humushoudend
DK5 52-72	0,6	3,2	0,2	5,0	jong kustduinzand (kalkrijk onder kalkloos)
DK5 72-84	0,6	3,2	0,3	5,2	jong kustduinzand (kalkrijk onder kalkloos)

Het FBV_b voor DK4 88-110 bij 90 mg·l^{-1} P opladen is wel in tabel 2 maar echter niet in figuur 29 vermeld. De reden is dat bij dit monster voor deze hogere fosfaatconcentraties (voor de andere profielen bij de 150 mg·l^{-1} P fosfaatconcentratie) een zeer hoge FBV wordt teruggevonden welke niet volgens de trend van figuur 29 verloopt. De hoge FBV-waarden worden veroorzaakt door spontane precipitatie van calciumfosfaten en dus niet door precipitatie aan reeds snel geadsorbeerd fosfaat.

Uit tabel 2 blijkt dat er geen verband is tussen het gemeten totaal fosfaatbindend vermogen na 2 maanden reactietijd en het kalkgehalte. De definitieve schatting van het FBV zal plaatsvinden aan de hand van de afgeleide parameters (hoofdstuk 7).

6 Reversibiliteit van de fosfaatbinding

Fosfaatevenwichtsconcentraties
De fosfaatconcentratie die in oplossing ontstaat als gevolg van het vrijkomen van fosfaten uit de bodem (desorptie en/of oplossen van calciumfosfaten) liggen beduidend lager dan de fosfaateindconcentraties die na 2 maanden fosfaatbinding zijn gemeten bij eenzelfde grond/vloeistofverhouding. Dit duidt erop dat er sprake is van een hysterese effect; een deel van het gebonden fosfaat komt relatief slecht weer vrij. De calciumconcentraties die gemeten worden liggen in de orde van grootte van circa 10 à 20 $mg \cdot l^{-1}$, hetgeen overeenkomt met de gemeten calciumeind-concentratie gemeten bij die monsters waar veel precipitaat werd gevormd (aanhangsel 1, fig. 19 t/m 36).

In aanhangsel 2 is voor elk zandmonster afzonderlijk de fosfaatevenwichtsconcentratie (C_{des}) uitgezet tegen de hoeveelheid fosfaat die na 2 maanden is vastgelegd (FBV_{tot}). Opvallend is dat voor de meeste monsters (uitgezonderd DK2 64-94 en DK5 12-54) C_{des} niet continue stijgt, maar weer afneemt bij hogere FBV_{tot}-waarden. Omdat juist bij deze hogere FBV_{tot}-waarden sprake is van een precipitatiereactie, die volgens de literatuur plaatsvindt op die plaatsen waar P is geadsorbeerd, lijkt het dat door de neerslagvorming het aantal beschikbare desorptieplaatsen is afgenomen. Hierdoor is het oorspronkelijke Q_m niet meer beschikbaar (vgl (13)). Kortom, het maximaal aantal reversibel gebonden adsorptie/desorptieplaatsen (Q_m) lijkt af te nemen naarmate de geprecipiteerde hoeveelheid fosfaat toeneemt.

Totaal reversibel fosfaat
Naast de maximale concentratie die ten gevolge van desorptie van geadsorbeerd fosfaat c.q. oplossen van calciumfosfaten ontstaat, is ook de maximale hoeveelheid fosfaat vastgesteld die eenvoudig weer in oplossing kan komen. Kortom, de som van het geadsorbeerde fosfaat en de goed oplosbare calciumfosfaten (P_i-methode). Figuur 30 toont voor alle monsters het verband tussen het percentage reversibel vastgelegd fosfaat en de hoeveelheid fosfaat die na 2 maanden totaal is gebonden (FBV_{tot}).

Uit figuur 30 blijkt dat ruwweg 5 tot 20% van het op dat moment aanwezige gebonden fosfaat in de bodem goed reversibel is gebonden. Dit betekent dat bij hoge fosfaatgehalten circa 80 tot 95% van het gebonden fosfaat relatief slecht in oplossing komt, hetgeen aangeeft dat een groot deel van het gebonden fosfaat in slecht oplosbare calciumfosfaatvormen aanwezig is. Deze zijn ofwel direct geprecipiteert bij hoge fosfaatgiften, danwel gedurende de 2 maanden van sorptieproef omgezet uit goed oplosbare calciumfosfaten.

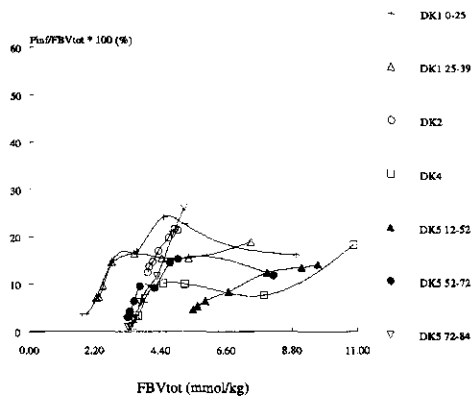

Fig. 30 Fosfaatreversibiliteit als functie van het fosfaatgehalte

Uit bovenstaande (fig. 30 en aanhangsel 2) resultaten kan het volgende geconcludeerd worden. Indien het fosfaatgehalte van het bodemmateriaal stijgt, stijgt absoluut gezien ook de totale hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat, terwijl de fosfaatconcentratie die hierdoor in de bodemoplossing ontstaat, daalt. Dit betekent dat een absolute toename van de fractie relatief goed oplosbare calciumfosfaatprecipitaten niet leidt tot een hogere fosfaatconcentratie in oplossing. Er wordt dan ook vanuit gegaan dat de beschikbare hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat (Q) de fosfaatevenwichtsconcentratie bepaald. Om deze reden is dan ook nagegaan in welk concentratietraject alleen sprake is van een reversibele oppervlakte-adsorptiereactie. Figuur 31 toont als voorbeeld voor 1 monster het verband tussen de gevonden fosfaatevenwichtsconcentratie in oplossing C_{des} en de hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat (P_i; desorptie-isotherm). Uit figuur 31 blijkt dat bij een fosfaatconcentratie hoger dan 3 à 4 $mg \cdot l^{-1}$ P er een 1goed oplosbaar calciumfosfaat aanwezig is, welke de fosfaatevenwichtsconcentratie (negatief) beïnvloed. Dit beeld wordt ook voor de meeste andere kalkrijke

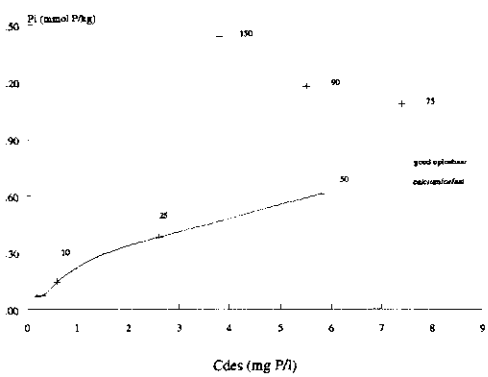

Fig. 31 Desorptie-isotherm voor zandmonster DK1 0-25 (Getallen in de figuur geven aan bij welke fosfaatconcentratie (mg $P \cdot l^{-1}$) het monster is opgeladen)

zandmonsters gevonden (uitgezonderd DK2 64-94 en DK5 12-52), hetgeen in

overeenstemming is met de resultaten zoals beschreven in deze paragraaf bij de *fosfaatevenwichtsconcentraties*. Aangenomen wordt dat bij lagere fosfaatconcentraties alleen sprake is van een reversibel fosfaatoppervlakte-adsorptiereactie (getrokken kromme in fig. 31). In aanhangsel 5 is voor alle monsters afzonderlijk de desorptie-isotherm getrokken.

Slecht oplosbaar calciumfosfaat

Nadat de hoeveelheid goed reversibel vastgelegd fosfaat was vrijgemaakt, is vastgesteld welke fosfaatconcentraties ontstaan ten gevolge van de achtergebleven fractie relatief slecht oplosbaar calciumfosfaat (CE_{ns}). Zoals in paragraaf 4.4 is beschreven, is eerst de calciumconcentratie door filtratie verwijderd waardoor een juiste fosfaatevenwichtsconcentratie kan ontstaan ten gevolge van het oplossen van de relatief slecht oplosbare calciumfosfaten. Helaas was de KCl-oplossing niet voldoende gebufferd waardoor de pH-waarden (na 7 dagen) varieerden van circa 7,7 tot 8,8. De calciumconcentratie bedroeg circa 15 $mg \cdot l^{-1}$, welke overeenkwam met de calciumevenwichtsconcentratie gemeten bij de bepaling van de fosfaatevenwichts-concentratie (C_{des}). Figuur 32 toont een histogram van de gemeten fosfaatconcentraties (CE_{ns}) die ontstaan nadat de hoeveelheid goed reversibel gebonden fosfaat (P_i) is verwijderd.

Uit dit histogram blijkt dat de fosfaatconcentratie van de relatief slecht oplosbare calciumfosfaten veelal zal variëren tussen 0,1 en 0,7 $mg \cdot l^{-1}$ P. De waargenomen 'uitschieters' (CE_{ns}> 0,4 $mg \cdot l^{-1}$ P) worden veroorzaakt door monsters waarbij waarschijnlijk nog niet al het goed oplosbare en geadsorbeerde calciumfosfaat was weggevangen door de onttrekking met ijzerpapiertjes (DK1 0-25 en DK1 25-39 opgeladen bij zeer hoge fosfaatconcentraties). Verder bleek dat er een licht positief verband bestond tussen CE_{ns} en de hoeveelheid geprecipiteerd fosfaat. Geconcludeerd wordt dat de fosfaatconcentraties die in de bodemoplossing zullen ontstaan ten gevolge van het oplossen van de relatief slecht oplosbare calciumfosfatenveelal lager zal zijn dan 0,4 ppm P en gemiddeld circa 0,15 ± 0,15 $mg \cdot l^{-1}$ P zal bedragen.

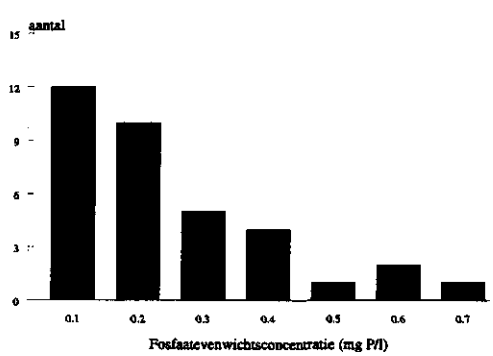

Fig. 32 Histogram van fosfaatevenwichtsconcentraties die ontstaan nadat goed oplosbare fosfaten zijn verwijderd

Goed oplosbaar calciumfosfaat

Zoals in paragraaf 4.4 al is aangegeven, is het zeer moeilijk om de fractie relatief goed oplosbaar geprecipiteerd calciumfosfaat te scheiden van de hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat aan het oppervlak van kalkdeeltjes, aangezien theoretisch beide fracties makkelijk vrijkomen en gelijktijdig worden weggevangen door de ijzerpapiertjes. Voor monster DK4 88-110 (bij 90 $mg \cdot l^{-1}$ P opgeladen, CE_{ns} = 0,2 $mg \cdot l^{-1}$ P, P_{inf} = 0,60 $mmol \cdot kg^{-1}$ P) is getracht deze twee fracties van elkaar te scheiden. Aanhangsel 5 geeft de gemeten hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat (P_{inf}) als functie van de desorptie-evenwichtsconcentratie (C_{des}). Bij lage concentraties wordt verwacht dat alleen geadsorbeerd fosfaat aanwezig is, terwijl bij hogere concentraties ook geprecipiteerd fosfaat aanwezig is. Opvallend is dat deze precipitaten alleen onder hoge opgelegde fosfaatconcentraties worden gevormd, terwijl de omgekeerde reactie slechter verloopt dan verwacht, omdat onder die omstandigheden bij desorptie/oplossen niet die concentraties worden bereikt, welke gemeten zijn aan het eind van de sorptieproef (circa 30 $mg \cdot l^{-1}$ P). Dit betekent dat de term 'goed oplosbaar calciumfosfaat' relatief moet worden beschouwd ten opzichte van het 'slecht oplosbare calciumfosfaat'. Uit aanhangsel 5 (fig. 4) kan tevens afgeleid worden dat bij de hoger opgelegde fosfaatconcentraties circa 0,3 $mmol \cdot kg^{-1}$ P geadsorbeerd zal zijn. Omdat bij deze monsters de hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat de evenwichtsconcentratie bepaald, wordt er vanuit gegaan dat deze fractie eerder vrijkomt dan het geprecipiteerde fosfaat. Om deze reden werd bij verschillende grond/vloeistofverhoudingen geschud om de totale hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat vrij te maken (verhoudingen van 1:4 tot en met 1:10). Boven een verhouding van 1:8 bleek dat de hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat vrijgemaakt was. Dit werd afgeleid uit de gemeten fosfaatevenwichtsconcentraties die nu onafhankelijk van de grond/vloeistofverhouding bleken. Vervolgens werd de bovenstaande vloeistof (bij alle grond/vloeistofverhoudingen) ververst, zodat een nieuw evenwicht zich kon instellen met betrekking tot het achtergebleven precipitaat. De nieuwe grond/vloeistofverhouding bedroeg voor alle monsters nu 1:4. De gemeten concentraties staan in tabel 3 vermeld.

Tabel 3 Fosfaatevenwichtsconcentraties van goed oplosbaar calciumfosfaat

grond/vloeistofverhouding			Vrijgekomen hoeveelheid P			
1e extract	2e extract	Totaal	1e extract	2e extract	Totaal	CE_{sol}
----------	($g \cdot ml^{-1}$)	----------	----------	($mmol \cdot kg^{-1}$)	----------	$mg \cdot l^{-1}$ P
1:2	1:4	1:8	0,10	0,08	0,18	0,58
1:3	1:4	1:12	0,14	0,08	0,21	0,57
1:4	1:4	1:16	0,15	0,07	0,22	0,49
1:5	1:4	1:20	0,17	0,06	0,22	0,42
1:6	1:4	1:24	0,19	0,06	0,24	0,41
1:7	1:4	1:28	0,19	0,05	0,25	0,40
1:8	1:4	1:32	0,21	0,05	0,26	0,37
1:9	1:4	1:36	0,23	0,05	0,28	0,35
1:10	1:4	1:40	0,25	0,05	0,29	0,34

Uit tabel 3 blijkt dat de fosfaatevenwichtsconcentratie redelijk stabiel wordt nadat circa 0,22 $mmol \cdot kg^{-1}$ P is vrijgekomen, namelijk circa 0,34 $mg \cdot l^{-1}$ P. Deze fosfaatconcentratie is zoals verwacht werd, lager dan de gemeten fosfaatconcentraties

die ontstaan ten gevolge van het vrijkomen van geadsorbeerd fosfaat. Echter, de gemeten fosfaatconcentratie van de fractie goed oplosbaar calciumfosfaat (CE_{sol}) is niet veel hoger dan de fosfaatconcentraties die gemeten zijn ten gevolge van het vrijkomen van 'slecht oplosbaar calciumfosfaat' (0,15 ± 0,15 $mg \cdot l^{-1}$ P). Op grond van deze resultaten kan geconcludeerd worden dat er feitelijk geen reden is om te spreken over de aanwezigheid van goed oplosbare calciumfosfaten. Blijkbaar wordt bij de ijzerpapiertjes methode (P_i) een deel van het slecht oplosbare calciumfosfaat vrijgemaakt, doordat de fosfaatconcentratie continue op 'nul' wordt gehouden.

Conclusies

Op grond van de resultaten met betrekking tot de reversibiliteit van de fosfaatbinding (en in samenhang met de resultaten van het onderzoek naar het FBV) kan het volgende geconcludeerd worden.

Ongeacht het fosfaatgehalte blijkt dat na opladen met fosfaat gedurende twee maanden ongeveer 5 à 20% van het vastgelegde fosfaat relatief eenvoudig vrij kan komen (indien de fosfaatconcentratie continue op 0 gehouden wordt door een ijzerpapiertje). Aangetoond kon worden dat de hoeveelheid fosfaat die door de aanwezigheid van ijzerpapiertjes is vrijgemaakt, grotendeels bestaat uit fosfaat geadsorbeerd aan het oppervlak van kalk en voor een deel uit geprecipiteerd fosfaat. Van deze laatste fractie wordt verwacht dat deze bij oververzadiging snel wordt gevormd en bij onderverzadiging ook snel oplost (goed oplosbare calciumfosfaten). Uit de onderzoeksresultaten blijkt echter dat de fosfaatevenwichtsconcentraties die ontstaan ten gevolge van het oplossen laag zijn (circa 0,3 à 0,4 $mg \cdot l^{-1}$ P) en vergelijkbaar zijn met de fosfaatevenwichtsconcentraties welke ontstaan ten gevolge van het oplossen van relatief slecht oplosbare calciumfosfaten (0,15 ± 0,15 $mg \cdot l^{-1}$ P). Het overgrote deel van het fosfaat dat in het laboratorium binnen 2 maanden aan kalkrijk zandmateriaal is vastgelegd, bestaat uit deze laatste fractie (circa 80% tot 95%). Samengevat betekent dit dat voor de beschrijving van de reactiekinetiek volstaan kan worden met een oppervlakte-adsorptie reactie en een relatief slecht oplosbare precipitatiereactie, zodat de parameterisatie zich hierop zal richten.

7 Parameterisatie

Uit de resultaten van het onderzoek, zoals beschreven in de hoofdstukken 5 en 6, is gebleken dat met betrekking tot de fosfaatbinding in kalkrijke zandgronden een onderscheid kan worden gemaakt in:
a) reversibel gebonden fosfaatoppervlaktereactie
b) matig slecht oplosbare precipitatiereactie

In hoofdstuk 3 is op basis van een literatuurstudie de procesformulering afgeleid voor zowel de oppervlaktereactie (Q) als de precipitatiereactie (XP). In dit hoofdstuk zullen uitgaande van deze procesformulering de bijbehorende procesparameters worden afgeleid.

7.1 Reversibel gebonden fosfaatoppervlaktereactie

Volgens Cole et al., 1953, Kuo en Lotse, 1972 en Holford en Mattingly, 1975 kan de fosfaatoppervlakte-adsorptie goed beschreven worden met de Langmuir vergelijking:

$$Q = \frac{K\ c\ Q_m}{1 + K\ c} \qquad (13)$$

Voor elk afzonderlijk monster kon worden vastgesteld beneden welke opgelegde fosfaatconcentratie de kans groot is dat precipitaatvorming de desorptie (P_i) niet beïnvloed (hoofdstuk 6). Kortom bij lage fosfaatconcentraties mag evenwicht worden verondersteld tussen de fosfaatconcentratie in oplossing na 2 maanden reactietijd en de hoeveelheid geadorbeerd fosfaat (P_i). Tevens zijn voor deze monsters de evenwichtsconcentraties vastgesteld, welke ontstaan bij desorptie en hoe groot op dat moment de fractie reversibel gebonden fosfaat nog is (Q = op dat moment aanwezig reversibel gebonden fosfaat bij gemeten C_{des}). Deze hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat is dus lager dan de hoeveelheid P_i die is uitgezet in aanhangsel 5. Tevens is het deel van de goed oplosbare calciumfosfaten die vrijkomen betrokken bij deze beschrijving van de reversibele reaktie. De reden hiervoor is dat deze nog niet goed van de oppervlakte-adsorptiereaktie kan worden onderscheiden. Hierbij wordt verondersteld dat de hoeveelheid die reversibel is gebonden aan het eind van de sorptieproef (P_i) in evenwicht is met de dan heersende fosfaateindconcentratie. Combinatie van beide resultaten geeft een goed beeld van het verloop van de reversibele ad/desorptie-isotherm. In tabel 4 zijn de gefitte parameters per monster weergegeven.

Tabel 4 Parameterwaarden van de Langmuirvergelijking voor de fosfaatoppervlaktereactie aan kalkrijk zandmateriaal

Monster	K ($l \cdot mg^{-1}$)	Q_m ($mmol \cdot kg^{-1}$ P)	V^2 (%)
DK1 0-25	0,0994	0,919	89,0
DK1 25-39	0,0877	0,768	93,5
DK2 64-94	0,0797	1,230	92,3
DK4 88-110	0,1021	0,582	88,2
DK5 12-52	0,2542	1,643	96,9
DK5 52-72	0,1391	0,471	82,8
DK5 72-84	0,1234	0,691	96,6

Analyse van de resultaten leert dat een onderscheid kan worden gemaakt in monsters die afkomstig zijn uit de kalkhoudend wadzanden (DK1 0-25 en DK1 25-39) en de monsters die afkomstig zijn van de kalkhoudende oude kustduinzanden (DK4 88-110, DK5 52-72 en DK5 72-84). Figuur 33 geeft voor beide groepen het gemiddelde verloop van de ad/desorptie-isotherm.

Uit figuur 33 blijkt dat ook voor deze clusters van monsters de isotherm inderdaad goed beschreven kan worden met de Langmuir vergelijking. De bijbehorende gemiddelde parameterwaarden voor deze 2 bodemclusters staan apart vermeld in tabel 5.

Tabel 5 Parameterwaarden voor de oppervlaktereaktie voor 2 groepen zandmonsters

Monster	K ($l \cdot mg^{-1}$)	Q_m ($mmol \cdot kg^{-1}$ P)	V^2 (%)
Kalkrijk wadzand	0,101	0,79	87,8
Kalkrijk kustduinzand	0,144	0,43	85,0

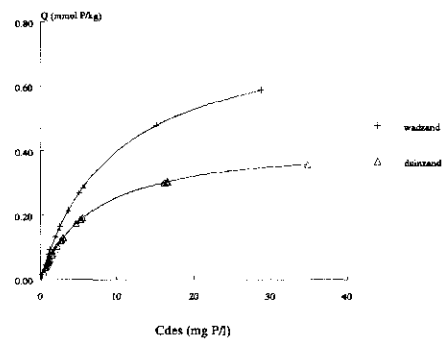

Fig. 33 Gemiddelde ad-/desorptie-isothermen van de zandmonsters

7.2 Matig slecht oplosbare precipitatiereactie

Voor de beschrijving van de vorming van het matig slecht oplosbare calciumfosfaat reactie wordt uit gegaan van vergelijking (26):

$$\frac{dXP}{dt} = \alpha\ (K_F C^{\,N} - XP) \qquad (26)$$

In hoofdstuk 3 is afgeleid dat:

$$K_F = \frac{(Ca)^a}{K}$$

Substitutie van deze vergelijking in (26) levert de procesformulering voor de precipitatiereactie in kalkrijke zandgronden:

$$\frac{dXP}{dt} = \alpha\ (K_P\ [Ca]^{N_2}\ [P]^{N_1} - XP) \qquad (29)$$

met

[Ca]	= calciumconcentratie	$(mol \cdot l^{-1})$
[P]	= fosfaatconcentratie	$(mol \cdot l^{-1}\ P)$
[XP]	= geprecipiteerd calciumfosfaat	$(mmol \cdot kg^{-1}\ P)$
α	= precipitatiesnelheid	(dag^{-1})
K_P	= precipitatiecoëfficient = $K^{-1}\ (mmol \cdot kg^{-1}\ P \cdot (mol \cdot l^{-1}\ P)^{-N1} \cdot (mol \cdot l^{-1}\ Ca)^{-N2})$	
N_1	= fosfaatconcentratie exponent	(-)
N_2	= calciumconcentratie exponent	(-)

Op alle gemeten tijdtippen waren bekend P, (Ca), XP_t en t. Onbekend zijn K_P, n_1, n_2 en α. De hoeveelheid slecht oplosbaar fosfaat wordt per tijdstap berekend uit de totale hoeveelheid gebonden fosfaat minus de hoeveelheid door dat monster geadsorbeerd fosfaat (paragraaf 7.1). In eerste instantie zijn per monster via niet-lineaire-regressie-analyse de optimale parameterwaarden afgeleid (tabel 6). Hieruit blijkt dat, in tegenstelling tot de oppervlaktereactie, geen onderscheid kan worden gemaakt in monsters afkomstig van de wadzanden en die van oude kustzanden.

Tabel 6 Parameterwaarden voor de precipitatiereactie

Monster	K_P	N_1	α	N_2	V^2
DK1 0-25	2497390	1,322	0,02372	0,6215	77,9
DK1 25-39	349086	1,069	0,06275	0,6491	75,0
DK2 64-94	703806	1,390	0,001689	0,4386	21,8
DK4 88-110	2354078	1,139	0,01647	0,8186	91,9
DK5 12-52	549878	0,5580	0,02349	1,049	95,3
DK5 52-72	826926	0,7786	0,03205	1,045	89,3
DK5 72-84	716765	0,9833	0,01504	0,8192	94,3

Uit de niet-lineaire-regressie-analyse blijkt dat een zeer hoog percentage verklaarde variantie (V^2) wordt verkregen (75,0% - 95,3%). Een uitzondering vormt het zandmonster DK2 64-94 (V^2 = 21,8%) omdat dit monster bijna geen fosfaat bindt.

7.3 Totaal fosfaatbindend vermogen

De gemodelleerde parameterwaarden uit tabel 4 en 6 zijn gebruikt om het maximale FBV van kalkrijke zandgronden te berekenen. Aangenomen wordt dat er een evenwicht ontstaat tussen het gevormde precipitaat en het fosfaat in oplossing, zodat bij t=∞ het FBV bepaald kan worden. Aangezien het FBV mede afhankelijk is van de calciumconcentratie wordt uitgegaan van de calciumconcentratie die initieel bij de sorptieproeven heerste 80 $mg \cdot l^{-1}$. Fig. 34 geeft het verloop van het totaal fosfaatbindend vermogen voor verschillende ingezette fosfaatconcentraties.

Uit figuur 34 blijkt dat het totaal FBV toeneemt naarmate de fosfaatconcentratie toeneemt. Opvallend is dat monster DK5 12-52 een hoog fosfaatbindend vermogen heeft. Dit wordt veroorzaakt doordat dit monster een relatief hoog Al- en Fe-gehalte bezit (tabel 1). Blijkbaar zijn bij deze pH ook de microkristallijne Al- en Fe(hydr)oxiden goed in staat om fosfaat te binden. Het relatief hoge gehalte aan deze amorfe hydroxiden kan verklaard worden door de lagere pH van het monster (pH=6,8). Indien dit monster buiten beschouwing wordt gelaten kan voor de kalkrijke zandgronden ook een gemiddelde precipitatiesnelheidsreactie (paragraaf 7.2) worden afgeleid. De gefitte parameters zijn:
K_P = 600908, N_1 = 1,024, α = 0,02529, N_2 = 0,732, het percentage verklaarde variantie V^2 = 89,5%
In figuur 34 is het maximale FBV gemodelleerd onder laboratoriumomstandigheden (met een calciumconcentratie van 80 $mg \cdot l^{-1}$). In het veld worden echter veelal concentraties gemeten tussen 100 en 200 $mg \cdot l^{-1}$ (Groenendijk, i.v.). Figuur 35 toont het verband tussen de geëxtrapoleerde hoeveelheid geprecipiteerd fosfaat en de fosfaatconcentratie bij 2 calciumconcentraties (100 en 200 $mg \cdot l^{-1}$) voor het 'gemiddelde precipitatiemodel'.

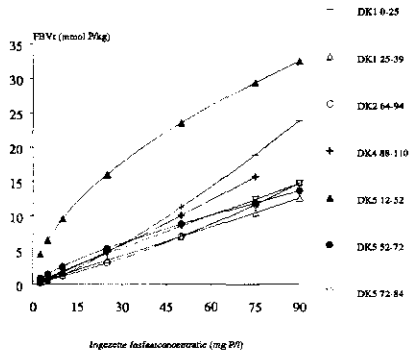

Fig. 34 Geëxtrapoleerde FBV van kalkrijke zandgronden

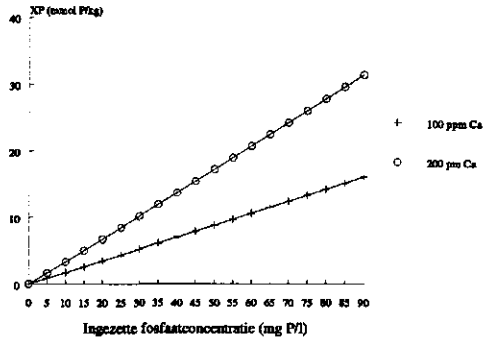

Fig. 35 De invloed van de calciumconcentratie op de gemiddelde hoeveelheid geprecipiteerd fosfaat

Op de twee onderzoekslokaties (Groenendijk et al., 1995) zijn in het bodemvocht in lagen met een hoge fosfaattoestand maximale concentraties aangetroffen van circa 30 $mg \cdot l^{-1}$ P. Indien er vanuit wordt gegaan dat dit de fosfaatconcentratie is die door mestgiften maximaal kan ontstaan (bufferconcentraties), wordt verwacht dat het maximaal fosfaatbindend vermogen in het veld zal variëren tussen circa 6 à 11 $mmol \cdot kg^{-1}$ P (afhankelijk van de calciumconcentratie, en uitgaande van Q_m tussen 0,5 en 1,2 $mmol \cdot kg^{-1}$ P (tabel 4)).

8 Validatie

Ter validatie van de procesformulering en de uit schudexperimenten afgeleide procesparameters zijn een aantal kolomproeven ingezet, waarbij kalkrijke zandmonsters zijn opgeladen met een fosfaatoplossing van pH 8. Nadat fosfaatdoorbraak is opgetreden is de reversibele fosfaatfractie uit de kolom verwijderd door deze uit te spoelen met een fosfaatvrije KCl-oplossing.
De dichtheid en het doorbraakvolume V_0 van elk zandmonster werden individueel bepaald en gebruikt in het simulatiemodel. In elke afgevangen fractie werden de pH, calcium- en fosfaatconcentratie bepaald.

Oriënterende proefopzet
Voor de validatie zijn in eerste instantie 4 zandmonsters geselecteerd welke een redelijke tot goede fosfaatbindend vermogen bezitten (hoofdstuk 5), namelijk DK1 0-25, DK2 64-94, DK4 88-110 en DK5 52-72. Van elk van deze zandmonsters werden 4 deelmonsters opgeladen met respectievelijk 2½, 10, 50 en 90 $mg \cdot l^{-1}$ P (pH-8). De gebruikte ortho-fosfaatoplossingen waren allen in 0.02 M in KCl opgelost en de pH van de oplossing was circa 8. De werkelijke fosfaatconcentratie fosfaat werd gecontroleerd en bedroeg respectievelijk 2,3 ; 9,4 ; 47,9 en 86,1 $mg \cdot l^{-1}$ P.

Van elk zandmonster werd 150 g in een kolom met een diameter van 35 mm overgebracht (A=9,6 cm^2). De zandkolomlengte bedroeg 105 mm zodat het volume van elk monster circa 100 ml was. De gebruikte kolommen waren aan de bovenkant voorzien van een stop en aan de onderkant van een kraantje. Daarnaast was de onderzijde van de zandkolom afgedekt met wat kwartswol.

Het grondmateriaal was droog voordat fosfaat werd toegediend. Elke dag werd 5 ml van de fosfaatoplossingen toegediend, zodat de flux 5,2 $mm \cdot dag^{-1}$ bedroeg. Van elk afgevangen fractie werd de pH bepaald, alsmede de concentraties in calcium, orthofosfaat en totaalfosfaat.

Tussentijds bleek dat de verzadiging in fosfaat voor twee zandmonsters (DK2 64-94 en DK4 88-110) zeer lang zou gaan duren. Daarom werd besloten om voor deze monsters te stoppen met toedienen van fosfaat. Ook bij de twee resterende zandmonsters werd geen volledige verzadiging werd waargenomen en werd besloten om ook deze kolommen vanaf de 30e fractie uit te spoelen met 0,02 M KCl. In totaal werden 43 fracties (215 ml) toegediend aan de laatste twee monsters.

Resultaten
Voor geen van de kolommen werd volledige verzadiging in fosfaat bereikt. De toename in fosfaatconcentratie die voor enkele kolommen werd waargenomen verliep zo langzaam dat niet verwacht werd dat de influentconcentratie bereikt zou worden (fig. 36).

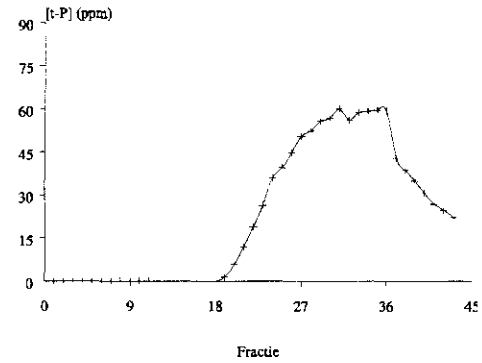

Fig. 36 Doorbraakcurve fosfaatconcentratie monster DK1 0-25 bij 90 mg·l^{-1} P opladen

Deze geleidelijke stijging in fosfaatconcentratie hangt samen met de extreem hoge calciumconcentraties die gemeten werden (fig. 37).

De gemeten calciumconcentraties zijn voor de eerste fracties bijzonder hoog (voor DK4 88-110 zelfs circa 1000 mg·l^{-1}). Wellicht dat dit verklaart kan worden uit het feit dat bij zeer hoge grond/vloeistofverhoudingen veel calcium van het complex verdreven wordt door het aanwezige kalium. De gemeten calciumconcentraties kunnen niet verklaard worden op basis van het oplossen van kalk, want bij de heersende pH's (tussen 6,5 en 8,3 voor de eerste fracties) zullen de calciumactiviteiten respectievelijk tussen 205 en 26 mg·l^{-1} zijn. Na enkele fracties is voor alle kolommen de pH al op circa 8.

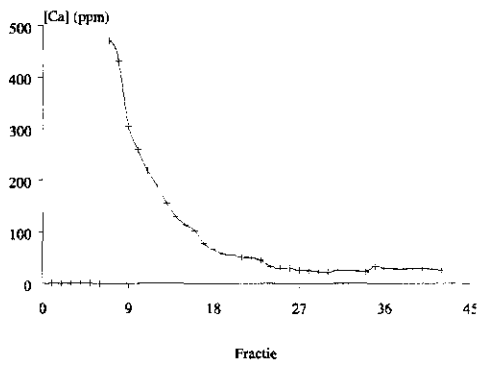

Fig. 37 Doorbraakcurve calciumconcentratie monster DK1 0-25 bij 90 mg·l^{-1} P opladen

Conclusies

De gemeten hoge calciumconcentraties bij de oriënterende kolomproeven geven aan dat validatie van de schudexperimenten met deze proefopzet onmogelijk is. De

fosfaatbindingscapaciteit van de grond is hierdoor bijzonder hoog als gevolg van het snelle neerslaan van calciumfosfaten.

Om de hoge calciumconcentraties tegen te gaan zal het grondmateriaal eerst bevochtigd moeten worden met de 0,02 M KCl-oplossing en vervolgens dienen te worden uitgespoeld totdat een redelijke calciumevenwichtsconcentratie is bereikt.

Validatie

Twee kolommen werden opgestart, identiek aan de oriënterende proef. De monsters DK1 0-25 en DK5 52-72 werden hiervoor gebruikt. Aan het droge materiaal (circa 150 g) werd respectievelijk 35 en 30 ml 0,02 M KCl-oplossing toegediend en gedurende 5 dagen op evenwicht gebracht. Vervolgens werd versneld met 0,02 M KCl doorgespoeld totdat evenwicht in de calciumconcentratie werd bereikt. Dit bleek na circa 200 ml het geval te zijn. Dit komt overeen met circa 6½ maal verversing. De calciumconcnentratiebdraagt dan circa 40 $mg \cdot l^{-1}$ P. Aan de kolom werd vervolgens nu dagelijks 5 ml 50 $mg \cdot l^{-1}$ P 0,02 M KCl-oplossing toegediend. Na 41 fracties (205 ml) werd gestopt met toedienen van fosfaatrijk KCl en begonnen met toediening van fosfaatloos KCl. In tabel staan alle relevante gegevens met betrekking tot de kolomproef.

Resultaten

Figuren 38 en 39 tonen voor de twee gebruikte zandgronden het pH-verloop gedurende het experiment. Duidelijk blijkt dat de pH inderdaad stabiel rond de 8 is geweest, zodat de invloed van de pH ten aanzien van de simulatie verwaarloosd kan worden.

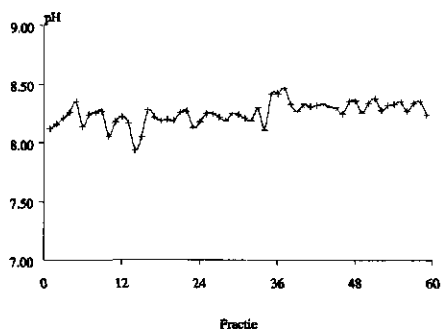

Fig. 38 pH-verloop DK1 0-25

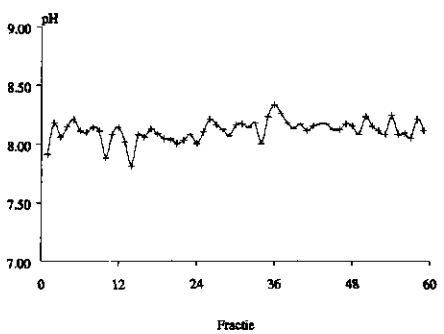

Fig. 39 pH-verloop DK5 52-72

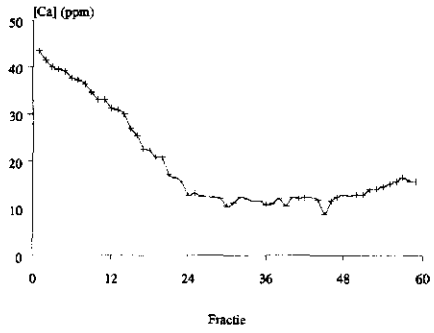

Fig. 40 Calcium-verloop DK1 0-25

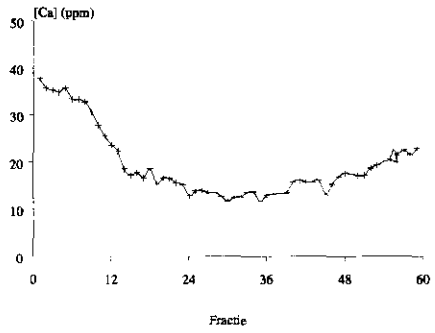

Fig. 41 Calcium-verloop DK5 52-72

Figuren 40 en 41 laten het calciumconcentratieverloop zien. Ondanks dat de calciumconcentratie aan het begin van het experiment constant was, blijkt dat deze tijdens de fosfaattoediening nog daalt hetgeen ook tijdens de schudproeven werd waargenomen. Na deze daling lijkt de calciumconcentratie constant.

Omdat de simulatie van de fosfaatdoorbraakcurve afhankelijk is van de calciumconcentratie (vgl. (29)), is gekozen om uit te gaan van twee trajecten. Het eerste traject wordt voorgesteld als een rechte dalende lijn, het tweede traject als een constante.

Figuur 42 en 43 tonen de gemeten fosfaatconcentraties in de fracties vergeleken met de gesimuleerde doorbraakcurve.

Uit beide figuren blijkt dat de modellering van de fosfaatdoorbraak enige verschillen vertoont met de gemeten waarden. Bij monster DK1 0-25 is de vorm van de doorbraakcurve gelijk aan de gemeten fosfaatdoorbraak en wordt het verschil veroorzaakt doordat gesimuleerde doorbraak (gering) eerder optreedt. Blijkbaar is het FBV gering hoger dan volgens de schudproeven is gefit. Dit betekent dat de K_F-waarde van het monster wellicht iets hoger dan is afgeleid.

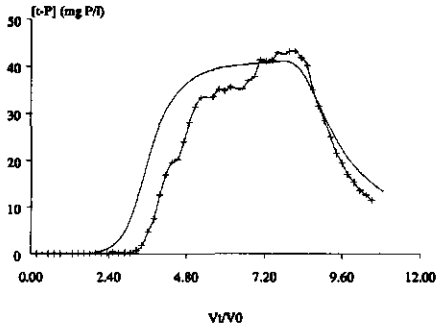

Fig. 42 Doorbraakcurve DK1 0-25

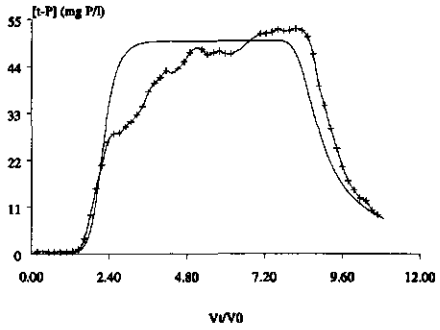

Fig. 43 Doorbraakcurve DK5 52-72

Bij monster DK5 52-72 daarentegen is het moment waarop doorbraak optreedt goed, maar blijkt dat de snelheid waarmee het calciumfosfaat precipiteert (calciumwaarde) overschat te zijn, omdat de fosfaatdoorbraak niet zo steil doorbreekt als wordt gesimuleerd.

Uit beide figuren blijkt tevens dat het desorptieverloop zeer goed wordt gemodelleerd. Dit betekent dat de parameters van de reversibele oppervlaktereaktie tijdens de schudproeven goed gefit zijn. Deze resultaten zijn van groot belang bij de modellering van de lange termijnseffecten van bemestingsmaatregelen op bloembollenpercelen. Op grond van deze resultaten wordt geconcludeerd dat met de gehanteerde procesformuleringen de via schudproeven afgeleide procesparameters een redelijk verloop van de fosfaatdoorbraak gesimuleerd kan worden zowel tijdens het opladen van de bodem alsmede het 'uitlogen'. Dit betekent dat verwacht mag worden dat onder veldomstandigheden de effecten van bemestingsscenario's op de fosfaatbelasting naar het grond- en oppervlaktewater ook goed te modelleren is, indien ook de hydrologie goed gemodelleerd wordt.

9 Landbouwkundige en milieukundige gevolgen

Uit het fosfaatdesorptie onderzoek, dat is uitgevoerd met monsters die met fosfaat zijn opgeladen, blijkt dat circa 0,5 à 1,0 mmol P van het gebonden fosfaat per kg grond weer makkelijk in oplossing kan komen (hoofdstuk 6). Afhankelijk van het monster komt dit in de praktijk neer op *circa 250 à 500 kg P_2O_5 per ha* (bollenperceel; laagdikte 50 cm; bulkdichtheid 1400 kg·m^{-3}).

De bijbehorende fosfaatevenwichtsconcentraties die in het laboratorium in deze situaties gemeten worden, variëren veelal van 3 tot 8 mg·l^{-1} P. Uitgaande dat bij fosfaatuitspoeling deze initiële fosfaatconcentraties lineair afnemen (naar nul op het moment dat al het makkelijk oplosbaar fosfaat is vrijgekomen), betekent dit dat (bij een netto neerslagoverschot van ca 400 mm·j^{-1}) de gemiddelde jaarlijkse fosfaatuitspoeling *circa 15 à 35 kg P_2O_5·j^{-1}* zal bedragen (bij geen fosfaat-overbemesting).

Afhankelijk van de fosfaattoestand van een perceel en de fosfaatvrachten die kunnen uitspoelen, wordt dan ook ingeschat dat bij fosfaatgiften gelijk aan de onttrekking door het gewas de minimale fosfaatuitspoelingsperiode ruwweg 5 à 35 jaar zal bedragen (resp. 200/35 en 500/15 jaar) alvorens de gehele fractie goed reversibel vastgelegd fosfaat is uitgespoeld.

Landbouwkundig gezien zullen echter duidelijke opbrengstdervingen plaatsvinden, indien de gehele fractie goed oplosbaar fosfaat is uitgespoeld. In aanhangsel 6 is afgeleid wat de relatie is tussen het Pw-getal en de fosfaatconcentratie die in de bodemoplossing zal heersen. In figuur 44 is dit verband weergeven voor het traject waarin de onderzochte monsters zich bevinden.

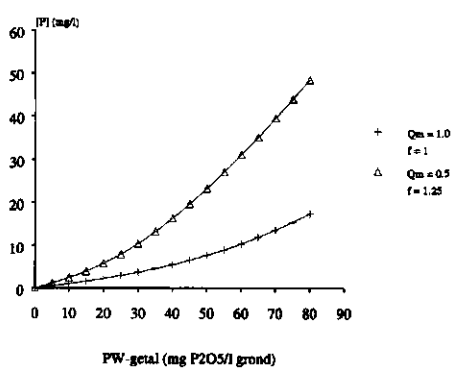

Fig. 44 Verwachte onder- en bovengrens van de relatie tussen de fosfaatevenwichtsconcentratie en het Pw-getal (bij kalkrijke bollengronden)

Het Pw-streefgetal voor fosfaat in kalkrijke bollengronden is vastgesteld op 25 mg·l^{-1} P_2O_5 grond. Op grond van het laboratoriumonderzoek wordt verwacht dat bij een dergelijk Pw-getal fosfaatconcentraties (op termijn) op drainage niveau zullen worden

aangetroffen die ruwweg variëren van 3 à 8 $mg \cdot l^{-1}$ P. Dit betekent dat voor normaal landbouwkundig gebruik de fosfaatconcentratie op dit niveau boven de algemene milieukwaliteitsnorm zal liggen die voor het oppervlaktewater geldt. Indien op drainage niveau een maximale fosfaatconcentratie mag uitspoelen van 0,10 $mg \cdot l^{-1}$ P zal waarschijnlijk de bodemvruchtbaarheidstoestand van de bodem teruggebracht moeten worden naar de klasse (zeer) laag.

De fractie relatief slecht oplosbaar fosfaat levert fosfaatconcentraties op die variëren van 0,1 en 0,7 $mg \cdot l^{-1}$ P (na 1 week desorptietijd bij een grond-vloeistof-verhouding = 1:3 ($g \cdot ml^{-1}$)). Indien verondersteld wordt dat dit fosfaatevenwichtsconcentraties zijn die uit gaan spoelen als het goed oplosbare deel is uitgespoeld, dan bedraagt de jaarlijkse fosfaatuitspoeling circa 1 à 6 kg $P_2O_5 \cdot ha^{-1} \cdot j^{-1}$. Indien deze fosfaatevenwichtsconcentraties vergeleken worden met fosfaatconcentraties die gemeten worden aan het initiële uitgangsmateriaal (kalkrijk zand afkomstig van plaatsen die gelegen zijn in natuurlijke situaties) dan blijkt dat de fosfaatconcentratie varieert van < 0,1 tot circa 0,4 $mg \cdot l^{-1}$ P. Dit geeft aan dat verwacht wordt dat de fosfaatvrachten die gaan uitspoelen nadat de hoeveelheid goed oplosbaar fosfaat is uitgespoeld ongeveer een factor 2 hoger liggen dan die van natuurlijke situaties.

10 Conclusies

Uit het laboratoriumonderzoek naar het gedrag van anorganisch fosfaat in kalkrijke zandlagen kan het volgende worden geconcludeerd:

— Met betrekking tot de anorganische fosfaatreacties in kalkrijke zandgronden kan onderscheid worden gemaakt tussen een reversibel adsorptieproces en de vorming van een matig slecht oplosbaar precipitaat (calciumfosfaat);

— Met betrekking tot de procesparameters van de oppervlakte-adsorptiereactie kan onderscheid worden gemaakt tussen jonge wadzandgronden en oude kustduinzandgronden. Bij de beschrijving van de precipitatiereactie is dit niet het geval;

— Op grond van de laboratoriumexperimenten wordt geschat dat het maximaal fosfaatbindend vermogen van de kalkrijke zandgronden (bij een bufferconcentratie van 30 $mg \cdot l^{-1}$ P en een variërende calciumconcentratie van 100 tot 200 mg l^{-1} Ca) varieert van resp. 6 tot 11 mmol $P \cdot kg^{-1}$. Dit komt voor een laag van 50 cm overeen met 3 à 6 ton $P_2O_5 \cdot ha^{-1}$;

— Een beperkt deel van het gebonden anorganische fosfaat komt relatief snel weer in oplossing. Bij de onderzochte monsters varieert de reversibele hoeveelheid van circa 0,5 tot 1,0 $mmol \cdot kg^{-1}$ P. Dit komt voor een laagdikte van 50 cm overeen met circa 250 à 500 $kg \cdot ha^{-1}$ P_2O_5. De relatie tussen deze fractie reversibel gebonden fosfaat en de fosfaatconcentratie in oplossing ontstaat, wordt goed beschreven door de Langmuirvergelijking;

— Uit de validatie-experimenten die met behulp van kolomproeven zijn uitgevoerd, blijkt dat de fosfaatdoorbraak goed gesimuleerd wordt;

— Uit de beschrijving van de reversibiliteit van de fosfaatbinding kan afgeleid worden dat bij een Pw-getal van 25 $mg \cdot l^{-1}$ P_2O_5 voor de gehele bouwvoor van bloembollenpercelen (Pw-streefgetal), de fosfaatuitspoeling naar diepere lagen (waaronder de drains) kan variëren van 3 tot 8 $mg \cdot l^{-1}$ P. Indien maximale fosfaatconcentraties naar de drain mogen uitspoelen die gelijk zijn aan de algemene milieukwaliteitsdoelstelling die voor het oppervlaktewater geldt (zijnde 0,15 mg l^{-1} P), wordt verwacht dat dit alleen realiseerbaar is bij een lage, voor de landbouw suboptimale fosfaattoestand;

— Gezien het lage gehalte aan goed reversibel gebonden fosfaat wordt verwacht dat het Pw-getal snel zal dalen bij achterwegen blijven van fosfaatbemesting;

— Het overgrote deel van het gebonden fosfaat is relatief slecht oplosbaar. De fosfaatconcentratie die gemeten is, nadat de fractie goed oplosbaar fosfaat is verwijderd, varieert van circa 0,1 tot 0,7 $mg \cdot l^{-1}$ P. Ook voor de uitspoeling van deze fractie geldt dat deze in veel gevallen boven de milieukwaliteitsdoelstelling voor het oppervlaktewater ligt.

Literatuur

Aartrijk, J. van, Groenendijk, P., Boesten, J.J.T.I., Schoumans, O.F. en Gerritsen. R, 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Hoofdrapport.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.

Arambarri, P. en O. Talibudeen, 1959. *Factors influencing the isotopically exchangeable phosphate in soils. III. The effect of temperature in some calcareous soils.* Plant and Soil 11, 364-376.

Arvieu, J.C. en Mme. O. Bouvier, 1974. *Chemical processes in the evolution of phosphates in calcareous soils.* Science du Sol 74, 207-224.

Bolt, G.H. en M.G.M. Bruggenwert, 1978. *Soil Chemistry A. Basic Elements.* Elsevier, Amsterdam.

Breeuwsma, A. en O.F. Schoumans, 1986. *Ophoping en uitspoeling van fosfaat in de bodem van mestoverschotgebieden.* Stichting voor Bodemkartering, Rapport 1866. Bodembesch. Reeks.

Breeuwsma, A., J.G.A. Reijerink en O.F. Schoumans, 1990. *Fosfaatverzadigde gronden in het Oostelijk, Centraal en Zuidelijk Zandgebied.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 68.

Clark, J.S. en M. Peech, 1955. *Solubility criteria for the existence of calcium and aluminium phosphates in soils.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19, 171-174

Cole, C.V., S.R. Olsen en C.O. Scott 1953. *The nature of phosphate sorption by calcium carbonate.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 17, 352-356.

Dijkstra, J., Groenendijk, P., Boesten, J.J.T.I. en Roelsma, J., 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Deelrapport Modelonderzoek naar de uitspoeling van bestrijdingdmiddelen en nutriënten.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.5.

Enfield, C.G., T. Phan, D.M. Walters en Roscoe Ellis Jr., 1981. *Kinetic model for phosphate transport and transformation in calcareous soils, I & II.* Soil Sci. Soc. Amer. J. 45, 1059-1064; 1064-1070.

Freeman, J.S. en D.L. Rowell, 1981. *The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite.* Journal of Soil Science 32, 75-84.

Griffin, R.A. en J.J. Jurinak, 1973. *The interaction of phosphate with calcite.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37, 847-850.

Griffin, R.A. en J.J. Jurinak, 1974. *Kinetics of the phosphate interaction with calcite.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38, 75-79.

Groenendijk, P., i.p. *Modelling the influence of sorption and precipitation processes on the availablity and leaching of chemical substances in soil.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Report 76.

Groenendijk, P., Toorn, A. van den, en kow, J, 1995. *Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Deelrapport Veldonderzoek naar de balans en de uitspoeling van nutriënten.* Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 387.4.

Grossl, P.R. en W.P. Inskeep, 1991. *Precipitation of dicalcium phosphate dihydrate in the presence of organic acids.* Soil Sci. Soc. Amer. J. 55, 670-675.

Holford, I.C.R. en G.E.G. Mattingly, 1975a. *The high- and low- energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils.* J. Soil Sci. 26, 407-417.

Holford, I.C.R. en G.E.G. Mattingly, 1975b. *Surface areas of calcium carbonate in soils.* Geoderma 13, 247-255.

Holford, I.C.R. en G.E.G. Mattingly, 1975c. *Phosphate sorption by Jurassic oolitic limestones.* Geoderma 13, 257-264.

Kuo, S. en E.G. Lotse, 1972. *Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc 36, 725-729.

Lexmond, Th.M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1982. *Onderzoek naar fosfaat en koper in de bodem in het bijzonder in gebieden met intensieve veehouderij.* Den Haag, Staatsuitgeverij. Serie Bodembescherming nr. B0-9.

Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils.* Fort Collins, Colorado State University, John Wiley and Sons, New York.

Moreno, E.C., W.E. Brown en G. Osborn, 1960. *Solubility of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous systems.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 94-99.

Phelan, P.J. en S.V. Mattigod, 1987. *Kinetics of heterogeneously initiated precipitation of calcium phosphates.* Soil Sci. Soc. Amer. J. 51, 336-341.

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

Schoumans,O.F., R.W. de Waal en A. Breeuwsma, 1988. *Risicogebieden voor fosfaatuitspoeling in Zuid-Holland. Bodemchemisch onderzoek naar de invloed van fosfaatbemesting en -binding in landbouwgronden.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, Rapport 1978.

Shaviv, A. en N. Shachar, 1989. *A kinetic-mechanistic model of phosphorus sorption in calcareous soils.* Soil Science 148, 172-178.

Steenvoorden, J.H.A.M., J.W.H. van der Kolk, R. Rondaij, O.F. Schoumans en R.W. de Waal, 1990. *Bestrijdingsmiddelen en eutrofiërende stoffen in de bodem en water. Verkenning van de problematiek in het landinrichtingsgebied Bergen-Schoorl.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, Rapport 78.

Stumm, W. en J.O. Leckie, 1970. *Phosphate exchange with sediments; its role in the productivity of surface waters.* Proc. Fifth International Water Pollution Research Conference. Pergamon Press.

Van der Zee, S.E.A.T.M. en W.H. van Riemsdijk, 1988. *Model for long term reaction kinetics in animal manure polluted soils.* J. Env. Qual. 17, 35-41.

Niet-gepubliceerde bronnen

Hartog, K.D., 1992. *De invloed van de fosfaatconcentratie en reactietijd op het fosfaatbindend vermogen van kalkrijke zandgronden.* Wageningen, DLO-Staring Centrum, stageverslag.

Aanhangsel 1 Verloop fosfaatsorptie

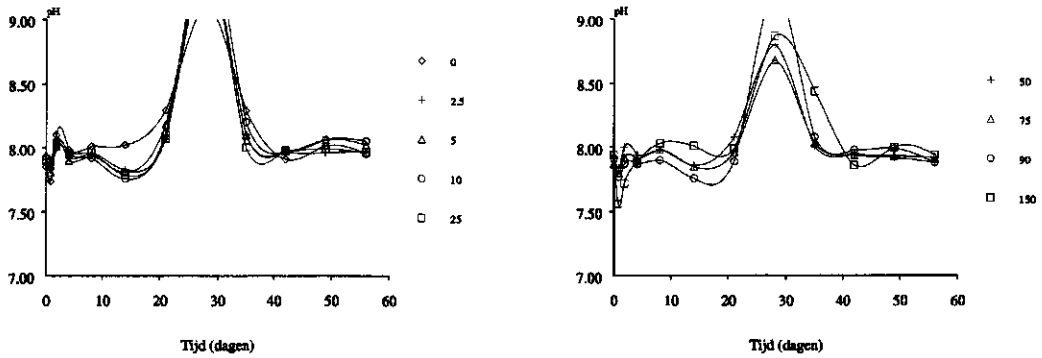

Fig. 1.5 en 1.6 pH-verloop van zandmonster DK1 0-25

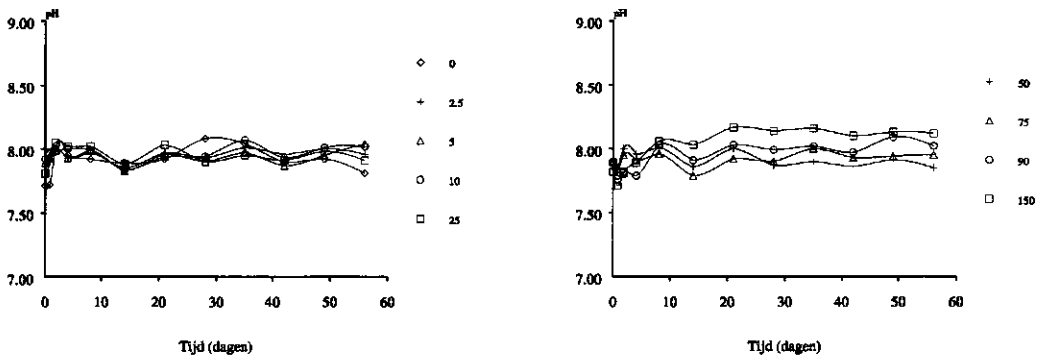

Fig. 1.7 en 1.8 pH-verloop van zandmonster DK1 25-39

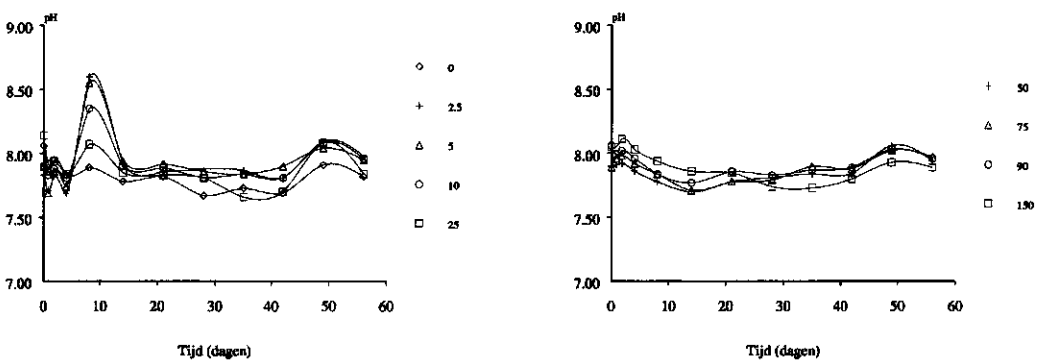

Fig. 1.9 en 1.10 pH-verloop van zandmonster DK2 64-94

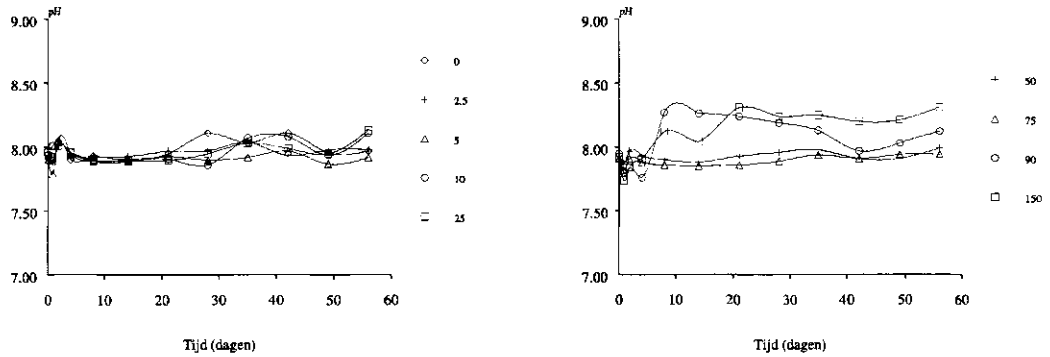

Fig. 1.11 en 1.12 pH-verloop van zandmonster DK4 88-110

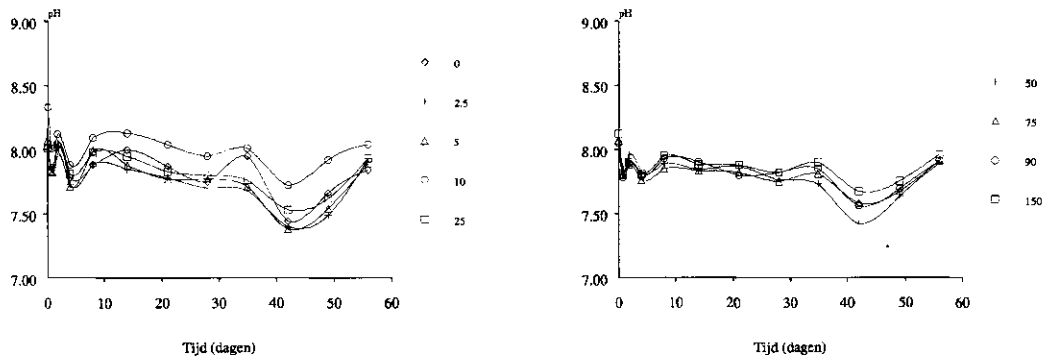

Fig. 1.13 en 1.14 pH-verloop van zandmonster DK5 12-52

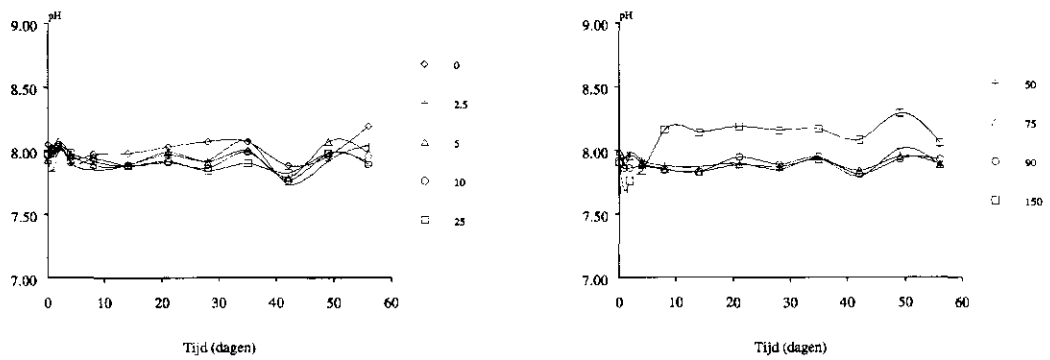

Fig. 1.15 en 1.16 pH-verloop van zandmonster DK5 52-72

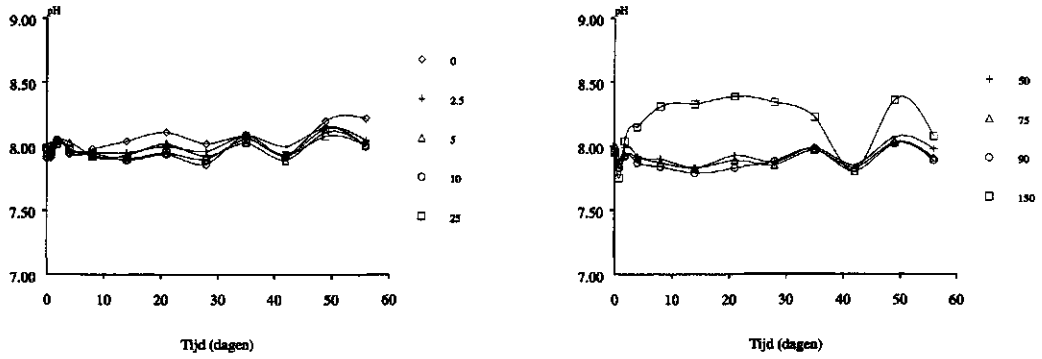

Fig. 1.17 en 1.18 pH-verloop van zandmonster DK5 72-84

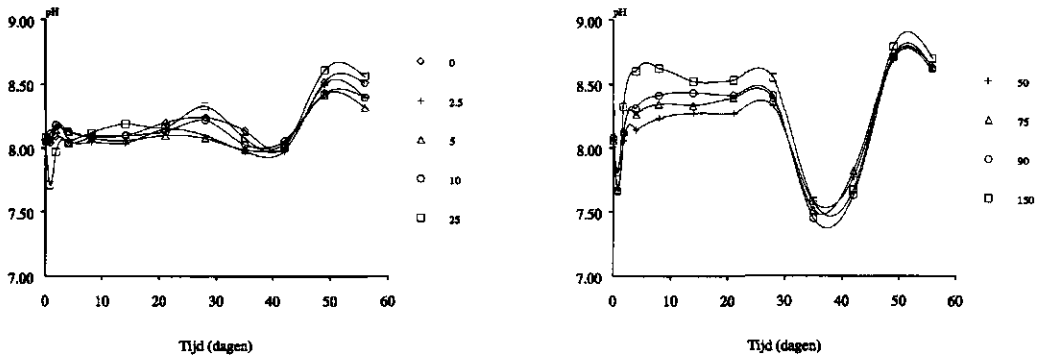

Fig. 1.19 en 1.20 pH-verloop van kalk 2066

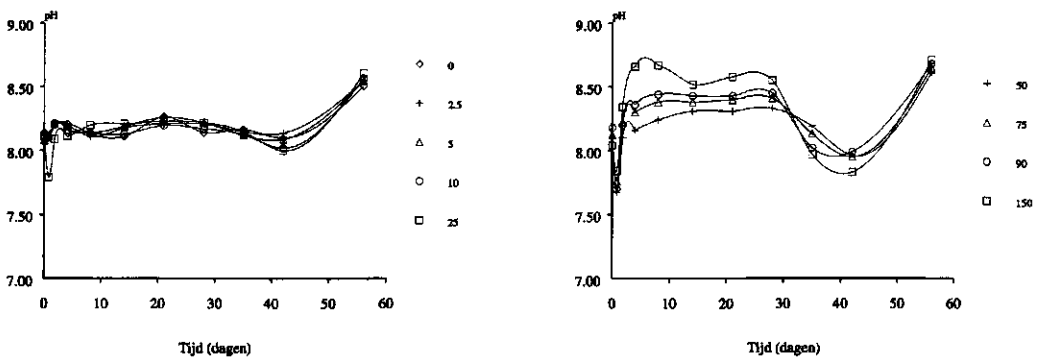

Fig. 1.21 en 1.22 pH-verloop van kalk 2069

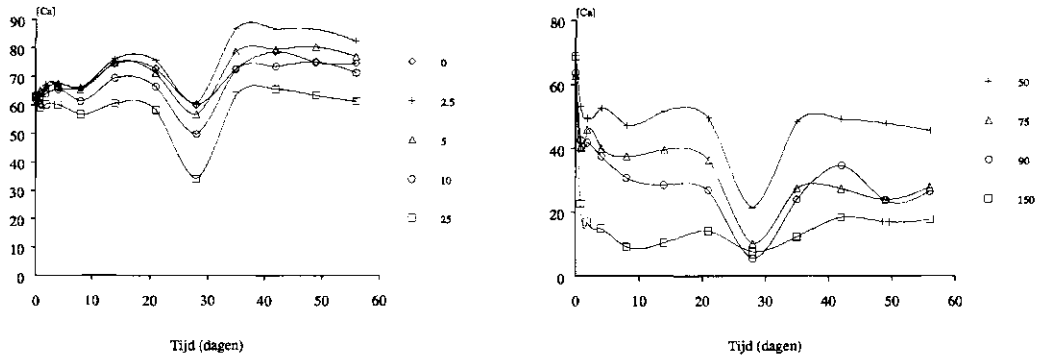

Fig. 1.23 en 1.24 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK1 0-25

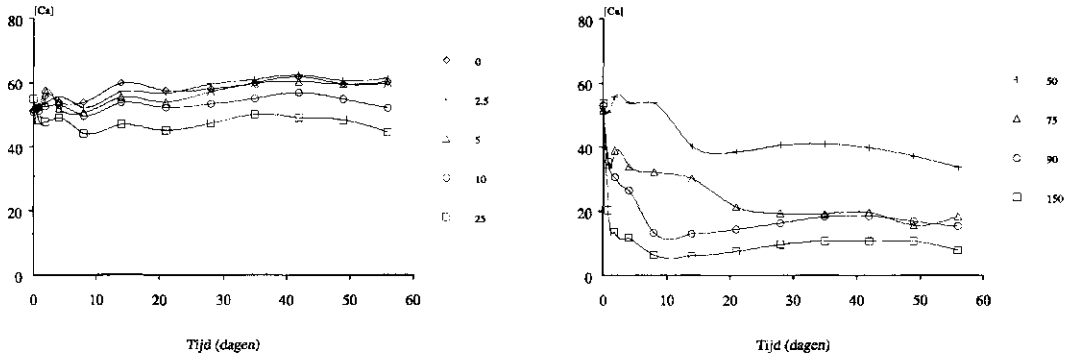

Fig. 1.25 en 1.26 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK1 25-39

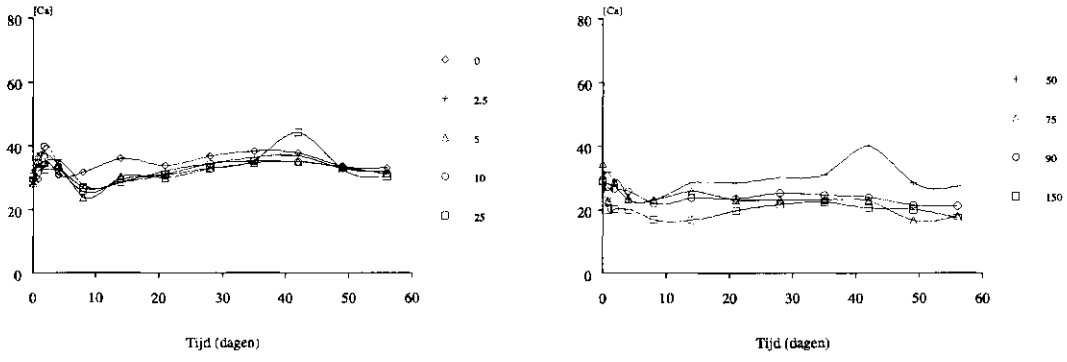

Fig. 1.27 en 1.28 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK2 64-94

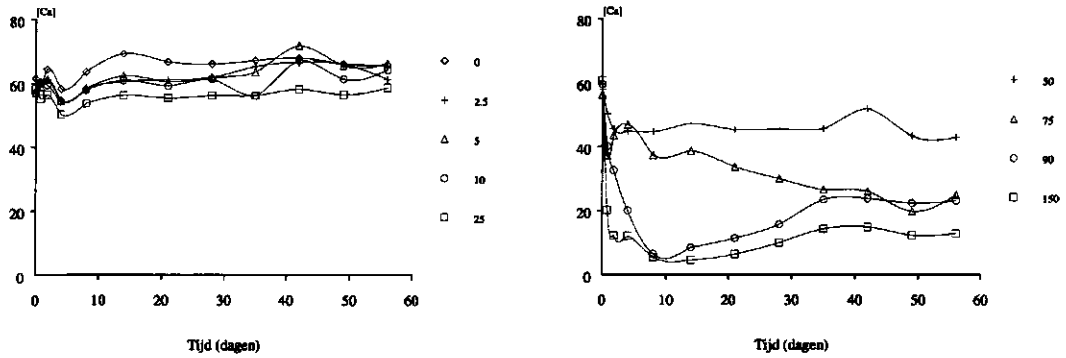

Fig. 1.29 en 1.30 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK4 88-110

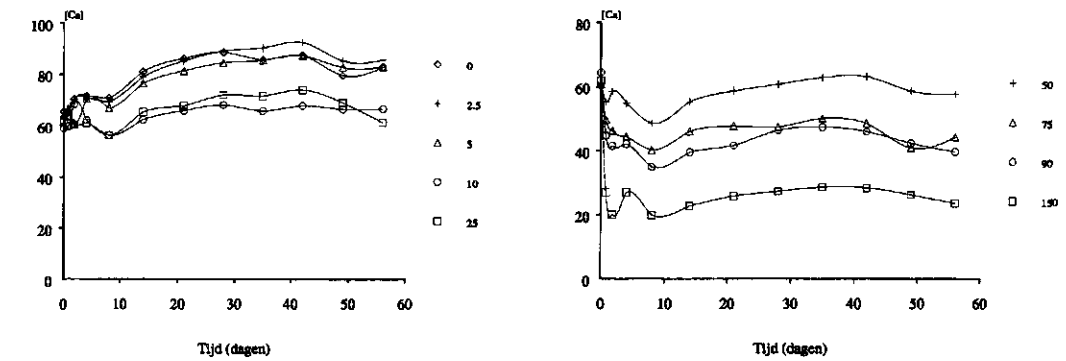

Fig. 1.31 en 1.32 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK5 12-52

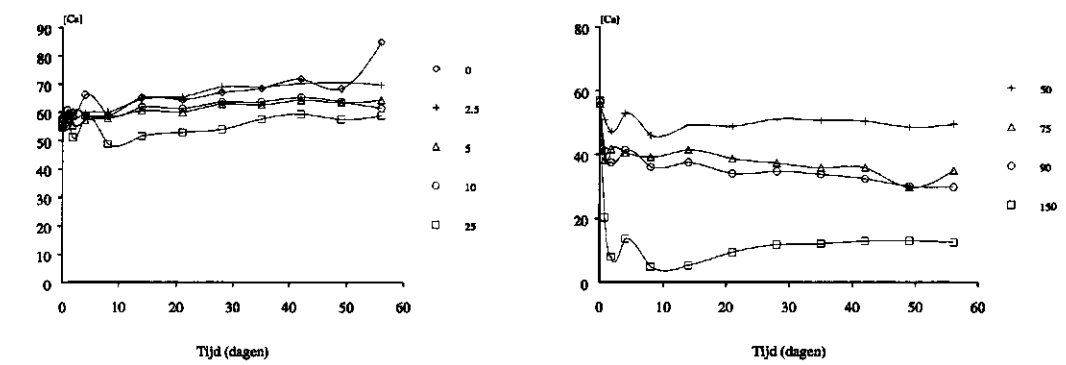

Fig. 1.33 en 1.34 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK5 52-72

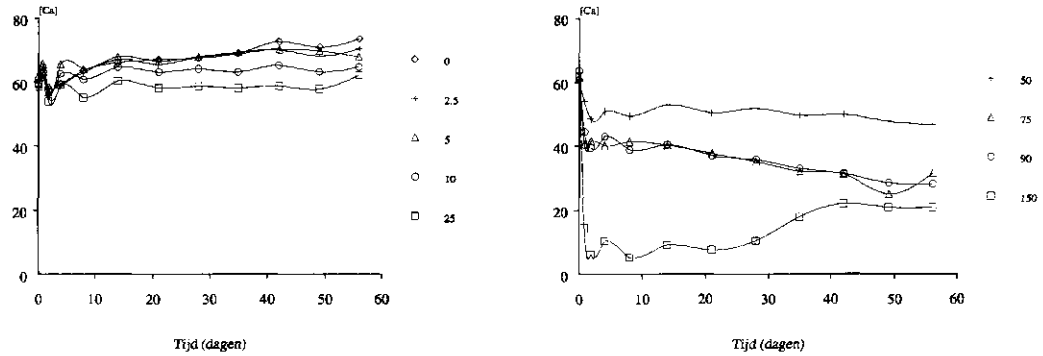

Fig. 1.35 en 1.36 calciumconcentratieverloop van zandmonster DK5 72-84

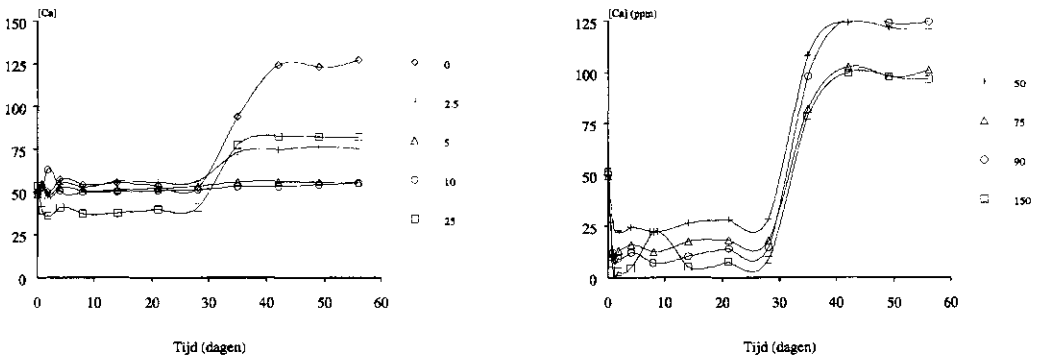

Fig. 1.37 en 1.38 calciumconcentratieverloop van kalk 2066

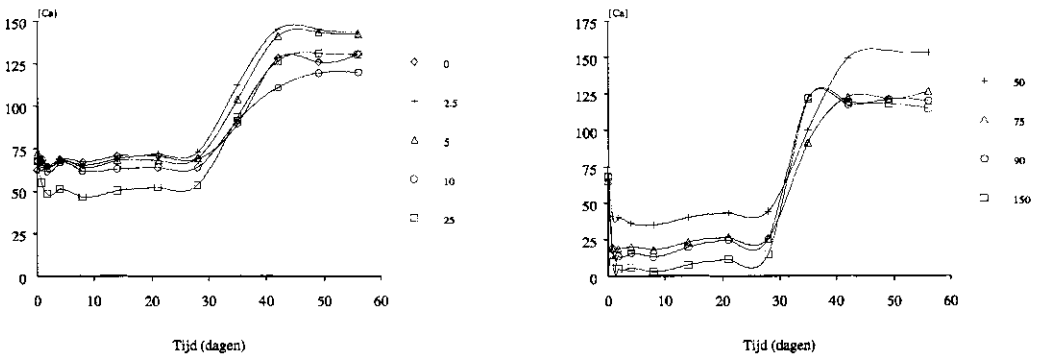

Fig. 1.39 en 1.40 calciumconcentratieverloop van kalk 2069

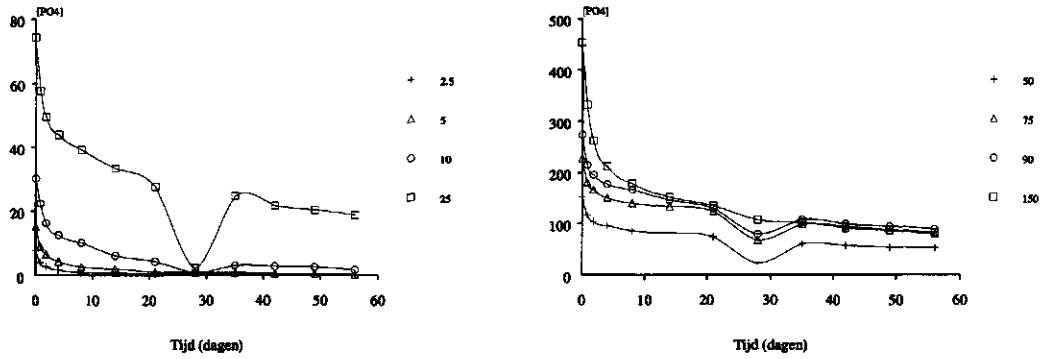

Fig. 1.41 en 1.42 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK1 0-25

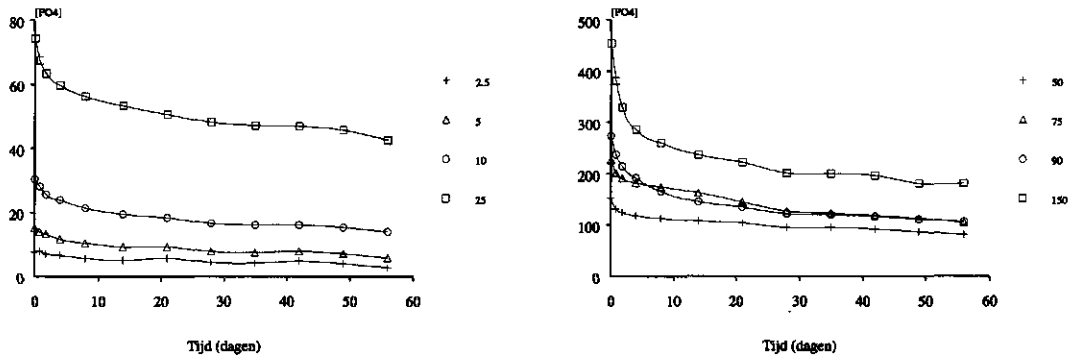

Fig. 1.43 en 1.44 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK1 25-39

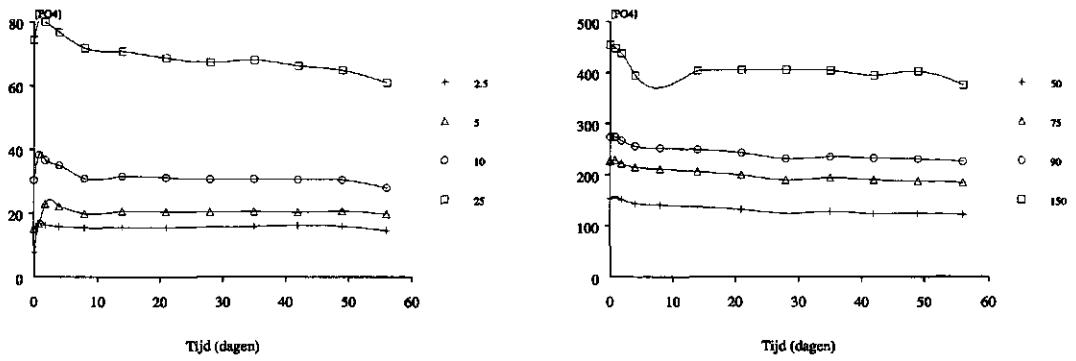

Fig. 1.45 en 1.46 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK2 64-94

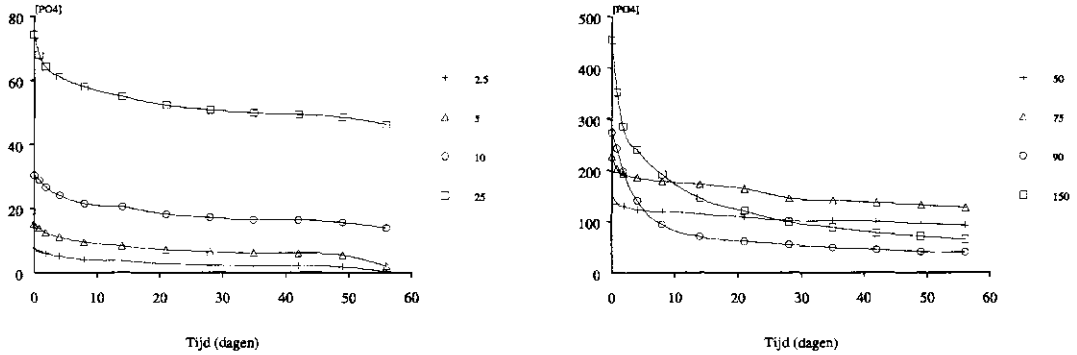

Fig. 1.47 en 1.48 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK4 88-110

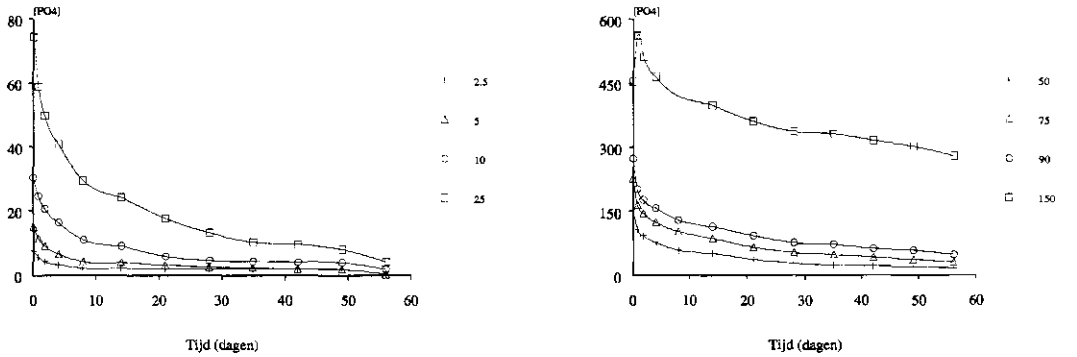

Fig. 1.49 en 1.50 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK5 12-52

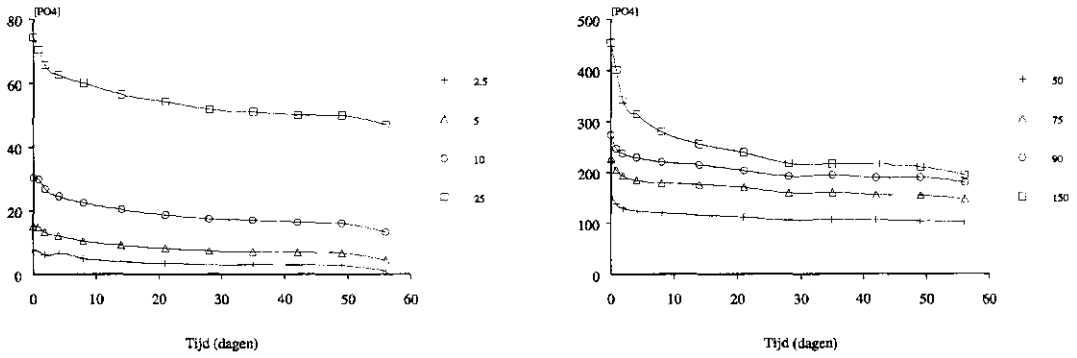

Fig. 1.51 en 1.52 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK5 52-72

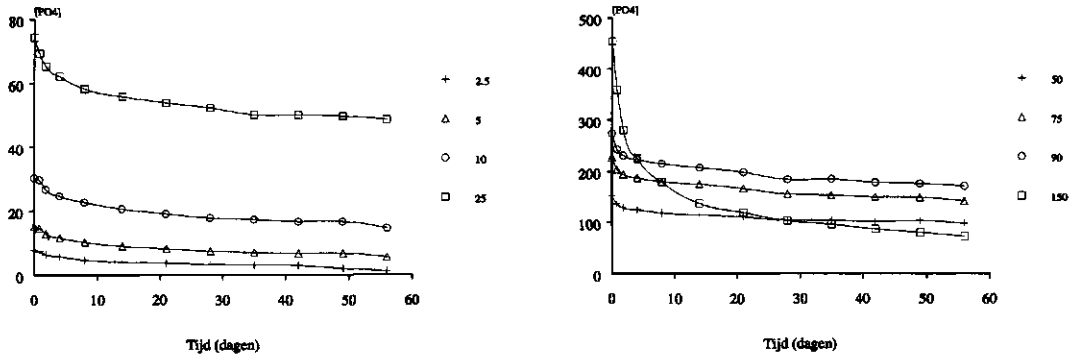

Fig. 1.53 en 1.54 fosfaatconcentratieverloop van zandmonster DK5 72-84

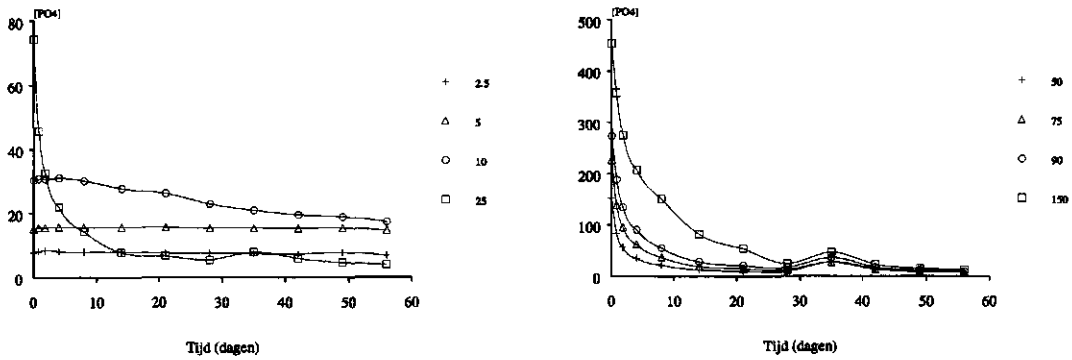

Fig. 1.55 en 1.56 fosfaatconcentratieverloop van kalk 2066

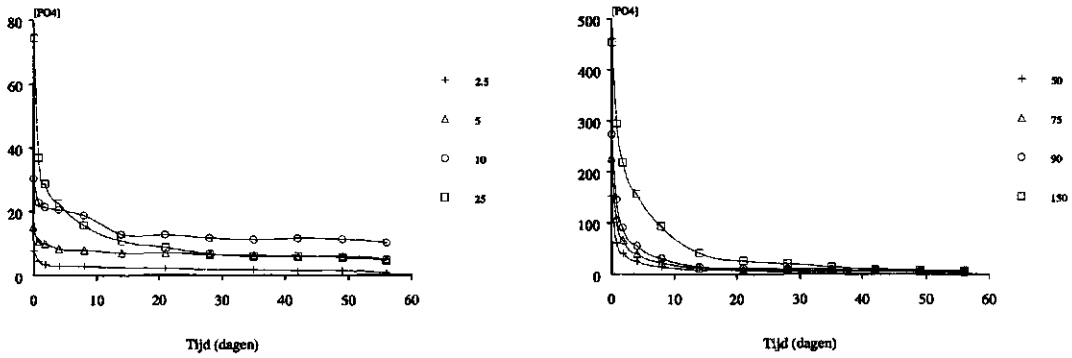

Fig. 1.57 en 1.58 fosfaatconcentratieverloop van kalk 2069

Aanhangsel 2 Desorptieconcentratie (Cdes) als functie van de totale hoeveelheid vastgelegd fosfaat (FBVt)

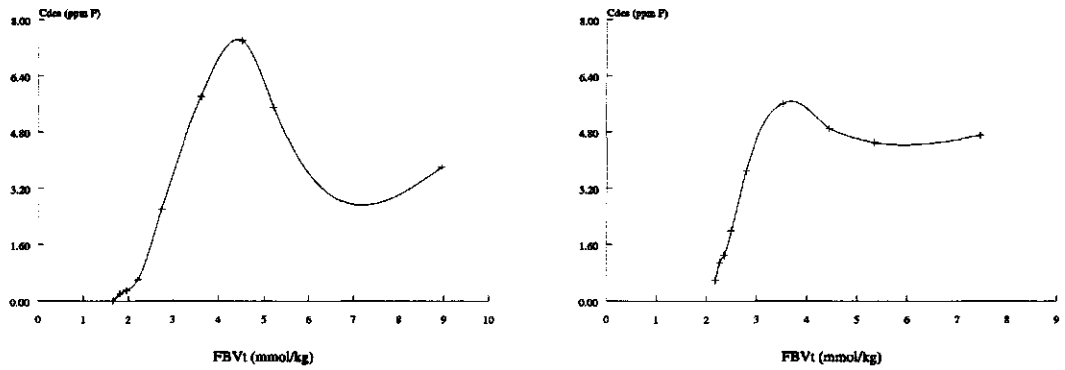

Fig. 2.1 en 2.2 zandmonsters DK1 0-25 en DK1 25-39

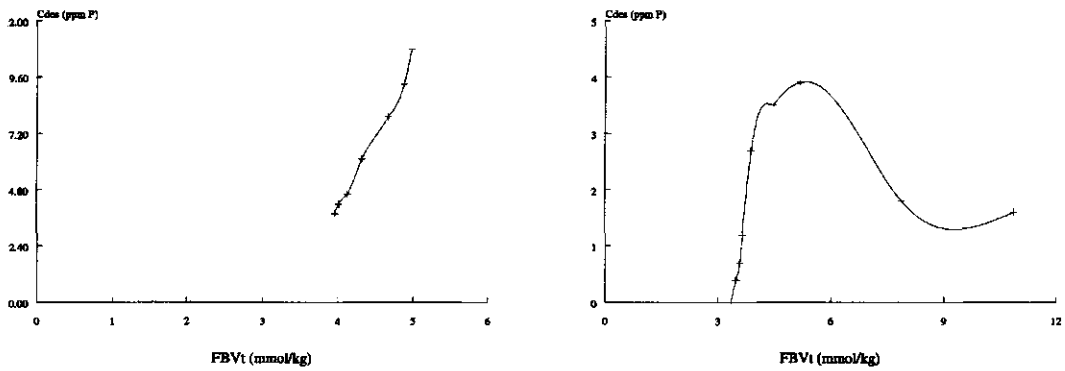

Fig. 2.3 en 2.4 zandmonsters DK2 64-94 en DK4 88-110

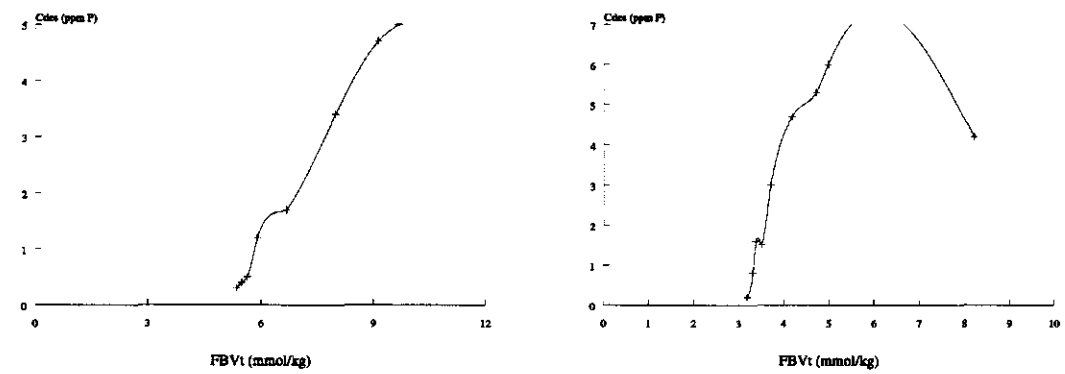

Fig. 2.5 en 2.6 zandmonsters DK5 12-52 en DK5 52-72

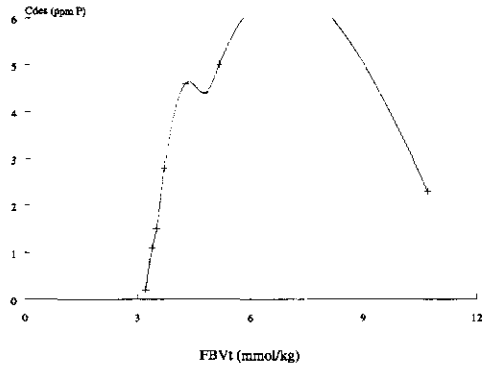

Fig. 2.7 zandmonster DK5 72-84

Aanhangsel 3 Profielbeschrijvingen geselekteerde zandmonsters

EIGEN PROFIEL NUMMER: Dk 1

PLAATS 1): Breezand

DATUM 01 | 92 OPSTELLER: EIL

STICHTING VOOR BODEMKARTERING

PROFIELBESCHRIJVING

Projectnr.	Centraal profielnr. top.krt. nr.	volg nr. 3)	Soort profiel R	P	A	X	Y	Coördinaten W/O (x)	Z/N (y)
7254	14B					X		114.200	545.000

STANDAARDPUNTENCODE toev.	subgr. deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	CODE 1:50.000 punt toev.	letter-deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	Gt (punt)	GRONDWATERSTANDEN cm-mv. stambuisgegevens: X/NEE GHG	GLG	GVG 1)	meting	CODE 1:50.000 vlak toev.	letter-deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	Gt (vlak)	Helling	Bodemgebruik	Bewortelbare diepte (cm)	kritieke zuigstand 1) (gecalc.)	vegetatie type 2)
	5k	4311	a		F11		Zn	50	A		F	IIc	55	75	-	—	k	Zn	50	A			IIx	-	WON	65	-	-

OPM. over profiel: ca 90 cm gedrogeerd profiel

Laag nr. / Bemonsterd X	Horizont code	Horizont diepte (cm) Bemonsterde diepte (cm)	Grens duidelijkheid	Grens vorm	KLEUR vochtige grond HUE	KLEUR VALUE/CHROMA	ORG. STOF %	ORG. STOF zand aard	ORG. STOF zand veensoort	ORG. STOF zand toestand	ORG. STOF % lutum	TEXTUUR % leem	TEXTUUR M50 of zandslib	Grind, knip	Kalkklasse	Rijpingsklasse	Mate verkitting	VLEKKEN roest aantal	VLEKKEN roest soort	VLEKKEN overige aantal	VLEKKEN Vochtigheidstoestand 1)	VLEKKEN type	STRUCTUUR grootte; verstoring	STRUCTUUR graad; pakking	STRUCTUUR Zichtbare poriën	Dichtheid van de grond	Wortels aantal	Wortels verdeling	Geologische formatie	Opmerkingen per laag
1	1Cg1	0-25	s	l	10YR	4/3	0.1	-	-	-	-	5	190	-	3	-	o	6	gr	w	V	Ekg	o	f	1	-	g	o	6g3	
X		0-25																												
2	1Cg2	25-39	s	l	10YR	4/1	0.1	-	-	-	-	5	190	-	3	-	o	w	gr	m	V	Ekg	o	f	1	-	g	o	6g3	
X		25-39																												
3	1Cgr1	39-56	s	l	10YR	5/1	0.3	-	-	-	-	7	160	-	3	-	o	m	gr	fl	n	Ekg	o	f	1	-	g	o	6g3	
		39-56																												
4	1Cgr	56-65	o	l	2.5Y	5/0	0.5	-	-	-	-	7	140	-	3	-	o	w	gr	fl	n	Ekg	o	f	1	-	g	o	6g3	
		-																												
5	1Rh6	65-105	s	l	10YR	5/2	2	1	-	-	8	-	-	-	2	5	0	0	-	-	n	Mas	o	o	-	-	-	-	6g3	
		65-90																												
6	2Cgr	105-120	-		N	5/0	0	-	-	-	7	-	140	-	3	4	0	0	-	-	n	Ekg	o	f	1	-	-	-	211	minder grijs krabvel met weinig pelle veen-gesteen
		-																												
7																														Jong getijde afz. Duinkeverie.
8																														

1) facultatief 2) alleen in bos 3) wordt door Afd. T.I.S. ingevuld

form. K85 PB 1

STICHTING VOOR BODEMKARTERING

PROFIELBESCHRIJVING

EIGEN PROFIEL NUMMER: DK 2

PLAATS 1): Julianadorp

DATUM: 01 92 OPSTELLER: EIL

Projectnr.	Centraal profielnr. top.krt. nr.	volg nr. 3)	Soort profiel R	P	A	X	Y	Coördinaten W/O (x)	Z/N (y)
7254	148					X		110.150	548.150

STANDAARDPUNTENCODE toev.	subgr. deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	CODE 1:50.000 punt toev.	letter-deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	Gt (punt)	GRONDWATERSTANDEN cm-mv. stambuisgegevens: ~~JA~~/NEE GHG	GLG	GVG 1)	meting	CODE 1:50.000 vlak toev.	letter-deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	Gt (vlak)	Helling	Bodemgebruik	Bewortelbare diepte (cm)	kritieke zakstand 1) (geschat)	vegetatie (type 2)
	5k	431					Zn	21																			
												IV4	50	100	-			Zn	21			H	IV	-	GA	85	-	-

OPM. over profiel: Kalkloos duinzand op waddenzand
bemonsterde plaats vrijwel geen gras

Laag nr. / Bemonsterd X	Horizont code	Horizont diepte (cm) Bemonsterde diepte (cm)	Grens duidelijkheid	Grens vorm	KLEUR vochtige grond HUE	KLEUR VALUE	KLEUR CHROMA	%	ORG. STOF zand aard	ORG. STOF zand veensoort	ORG. STOF zand toestand	ORG. STOF moerig mat. % lutum	TEXTUUR % leem	TEXTUUR M50 of zand/silt	Grind, knip	Kalkklasse	Roestvlekken Mate verkitting	Roestvlekken aantal	Roestvlekken soort	Roestvlekken aantal	VLEKKEN overige Vochtigheidstoestand 1)	STRUCTUUR type	STRUCTUUR grootte; verstering	STRUCTUUR graad; pakking	Zichtbare poriën	Dichtheid van de grond	Wortels aantal	Wortels verdeling	Geologische formatie	Opmerkingen per laag
1	1Cg	0-11	S	1	10YR	6	2	0,1	1	-	-	-	5	200	-	3	-	0	0	h	W	V	Ekn	0	h	1	-	Z	1	692	opgebr. materiaal
		0-11																												
2	2Ahb	11-14	S	1	5YR	2	2	8	2	-	-	-	14	180	-	1	-	0	0	-	-	V	Mag	0	d	2	-	V	1	431	
		11-14																												
3	2ACb	14-24	S	1	10YR	6	3	2	2	-	-	-	5	180	-	1	-	0	0	-	-	V	Ekn	0	h	2	-	m	2	431	
		14-24																												
4	2Ahb2	24-44	S	1	10YR	3	2	5	2	-	-	-	6	180	-	1	-	0	W	gr	W	V	Mag	0	d	2	-	m	2	431	
		24-44																												
5	2Cg1	44-64	S	1	10YR	6	4	0,1	-	-	-	-	6	160	-	1	-	0	m	-	-	V	Ekg	0	d	1	-	g	-	431	
		44-64																												
6 X	2Cg2	64-94	d	1	10YR	6	2	0,1	-	-	-	-	5	180	-	3	-	0	m	-	-	V	Ekg	0	d	1	-	g	-	211	→ Donkerbruine gley gefleckte zone (12cm)
		64-94																												
7	2Cgr1	94-110	-	-	10YR	5	1	0	-	-	-	-	5	180	-	3	-	0	0	-	-	n	Ekg	0	d	1	-	g	-	211	
		94-110																												
8	2Cgr	110-120	-	-	5Y	5	1	0	-	-	-	-	5	160	-	3	-	0	0	-	-	n	Ekg	0	d	1	-	g	-	211	

1) facultatief 2) alleen in bos 3) wordt door Afd. T.I.S. ingevuld

form. K85 PB 1
18.8.88 - 50.000

Kaart 1

EIGEN PROFIEL NUMMER: DK4

PLAATS 1): Heilo

DATUM 01 92 OPSTELLER: Ell

STICHTING VOOR BODEMKARTERING
PROFIELBESCHRIJVING

Projectnr.	Centraal profielnr. top.krt. nr.	Centraal profielnr. volg nr. 3)	Soort profiel R	P	A	X	Y	Coördinaten W/O (x)	Z/N (y)
7254								.	.

STANDAARDPUNTENCODE toev.	subgr. deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	CODE 1:50.000 punt toev.	letter-deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	Gt (punt)	GRONDWATERSTANDEN cm-mv. stambuisgegevens: JA / NEE GHG	GLG	GVG 1)	meting	CODE 1:50.000 vlak toev.	letter-deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	Gt (vlak)	Helling	Bodemgebruik	Bewortelbare diepte (cm)	kritieke z-afstand 1) (geschat)	vegetatie type 2)
	5k	431			Fg		Zn	21			→							Zn	21			→						
												IV II	65	135									IV	–	BoA	90	–	–

OPM. over profiel

Laag nr. / Bemonsterd X	Horizont code	Horizont diepte (cm) / Bemonsterde diepte (cm)	Grens duidelijkheid	Grens vorm	KLEUR vochtige grond HUE	VALUE CHROMA	%	ORG. STOF zand aard	zand veensoort	moerig mat. toestand	% lutum	TEXTUUR % leem	M50 of zand/silt	Grind, knip	Kalkklasse	Rijpingsklasse	Mate verkitting	VLEKKEN roest aantal	roest soort	overige aantal	Vochtigheidstoestand 1)	STRUCTUUR type	grootte; verstoring	graad; pakking	Zichtbare poriën	Dichtheid van de grond	Wortels aantal	verdeling	Geologische formatie	Opmerkingen per laag
1	1Aa1	0-7	d	1	10YR	3/1	5	2	–	–	–	12	150	–	1	–	0	0	–	–	d	MAG	0	h	2	–	z	1	692	
		0-7																												
2	1Aa1	7-17	d	1	10YR	2/1	3	2	–	–	–	12	150	–	1	–	0	0	–	–	d	MAG	0	h	2	–	z	1	692	
		7-17																												
3	1Aa2	17-43	d	2	10YR	4/4	2	1	–	–	–	10	160	–	1	–	0	0	–	–	d	Ekn	0	h	1	–	z	1	692	
		17-43																												
4	1A/C1	43-63	d	1	10YR	5/4	1,5	1	–	–	–	10	160	–	1	–	0	0	–	–	d	Ekn	0	h	1	–	v	2	693	
		43-63																												
5	1A/C2	63-88	s	1	10YR	5/2	1	1	–	–	–	12	160	–	2	–	0	b	–	–	v	Ekn	0	d	1	–	m	2	693	
		63-88																												
6	2Cg	88-110	s	1	10YR	7/1	0.1	–	–	–	–	6	180	–	3	–	0	b	–	–	v	Ekg	0	h	1	–	g	–	432	→ colluvium (oud) [illegible] oud.
X		88-110																												
7	2Cgr	110-140	s	1	5Y	5/1	0.1	–	–	–	–	6	180	–	3	–	0	m	–	–	n	Ekg	0	h	1	–	g	–	432	
		110-140																												
8	3Cr1	140-160	s	1	5YR	3/2	70	–	BE	nv	–	–	–	–	–	–	0	0	–	–	n	–	0	–	1	–	g	–	120	Holland veen
		140-160																												

1) facultatief 2) alleen in bos 3) wordt door Afd. T.I.S. ingevuld

form. K85 PB 1
18.8.88 - 50.900

STICHTING VOOR BODEMKARTERING

PROFIELBESCHRIJVING

EIGEN PROFIEL NUMMER: DK 5

PLAATS 1): Katwijk

DATUM: 01 | 92 OPSTELLER: EIL

Projectnr.	Centraal profielnr. top.krt. nr.	Centraal profielnr. volg nr. 3)	Soort profiel R	P	A	X	Y	Coördinaten W/O (x)	Z/N (y)
7254						X		87.550	465.750

STANDAARDPUNTENCODE toev.	subgr. deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	CODE 1:50.000 punt toev.	letter-deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	Gt (punt)	GRONDWATERSTANDEN cm-mv. stambuisgegevens: ✗/NEE GHG	GLG	GVG 1)	meting	CODE 1:50.000 vlak toev.	letter-deel	cijfer-deel	kalk-verloop	toev.	vergraving	Gt (vlak)	Helling	Bodemgebruik	Bewortelbare diepte (cm)	kritieke z-afstand 1) (geschat)	vegetatie type 2)
	4r	431	a				Ez	50	A									Zn	50	A		↓						
												VII d	110	230	–	–							VII	–	BOH	150	–	–

OPM. over profiel

Laag nr. / Bemonsterd ✗	Horizont code	Horizont diepte (cm) / Bemonsterde diepte (cm)	Grens: duidelijkheid	Grens: vorm	KLEUR vochtige grond: HUE	VALUE	CHROMA	%	ORG. STOF: zand: aard	zand: veensoort	zand: toestand	moerig mat.: % lutum	TEXTUUR: % leem	M50 of zand/silt	Grind, knip	Kalkklasse	Rijpingsklasse	Mate verkitting	aantal	roest: soort	roest: aantal	VLEKKEN: overige: Vochtigheidstoestand 1)	overige: type	STRUCTUUR: grootte; verstoring	graad; pakking	Zichtbare poriën	Dichtheid van de grond	Wortels: aantal	Wortels: verdeling	Geologische formatie	Opmerkingen per laag
1	IRap	0-12	S	l	10YR	4	2	2.5	2	–	–	–	5	170	–	1	–	0	0	–	–	d	MMG	o	h	f	–	Z	1	693	
		0-12																													
2	IRa	12-62	S	l	10YR	4	3	1.5	2	–	–	–	6	170	–	2	–	0	0	–	–	d	MMG	o	h	l	–	z	1	692	
X		12-52																													
3	ICg1	52-72	S	l	10YR	6	3	0.5	–	–	–	–	4	170	–	3	–	0	W	–	–	d	Ekn	o	h	l	–	m	2	432	roest overwegend langs wortels
X		52-72																													
4	ICg2	72-84	d	l	10YR	7	3	0.1	–	–	–	–	4	170	–	3	–	0	m	–	–	d	Ekn	o	h	l	–	m	2	432	→ colour
X		72-84																													
5	ICg3	84-113	d	l	10YR	7	2	0.1	–	–	–	–	4	170	–	3	–	0	b	–	–	v	Ekn	o	h	l	–	m	2	432	
		84-113																													
6	ICg4	113-153	S	l	10YR	7	1	–	–	–	–	–	4	170	–	3	–	0	m	–	–	v	Ekn	o	h	l	–	m	3	432	
		113-153																													
7	ICg5	153-210	–	–	10YR	7	1	–	–	–	–	–	4	170	–	3	–	0	0	–	–	v	Ekn	o	h	l	–	g	0	432	
		153-180																													
8	ICg6	210-235	–	–	5Y	6	2	–	–	–	–	–	4	170	–	3	–	0	–	–	–	h	Ekn	o	h	l	–	g	0	432	

1) facultatief 2) alleen in bos 3) wordt door Afd. T.I.S. ingevuld

9 ICr >235 – – 5Y 6/1 – – – – – 4 170 – 3 – – – – n Ekn o h l – g o 432

form. K85 PB 1
18.8.88 - 50.000

Aanhangsel 4 Invloed van de pH op de fosfaatsorptie

pH-verloop

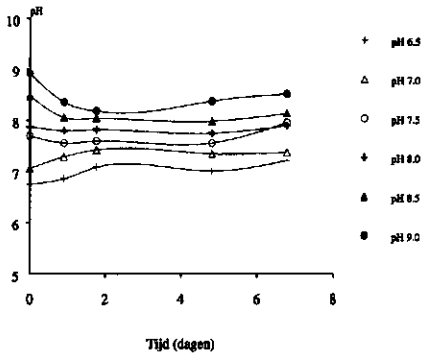

Fig. 4.1 5 ppm P opladen DK5 12-52

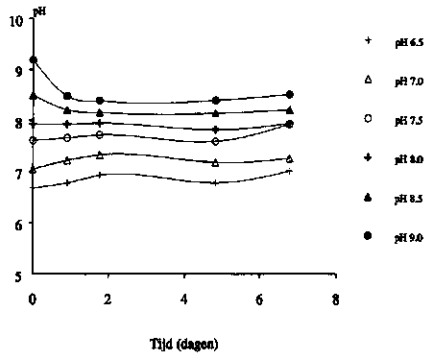

Fig. 4.2 75 ppm P opladen DK5 12-52

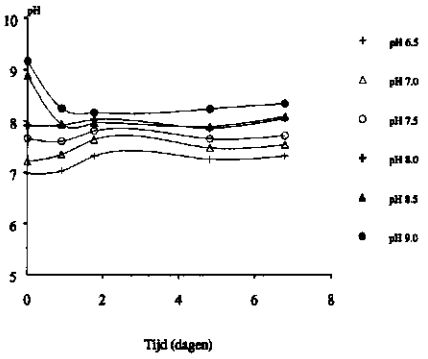

Fig. 4.3 5 ppm P opladen DK5 52-72

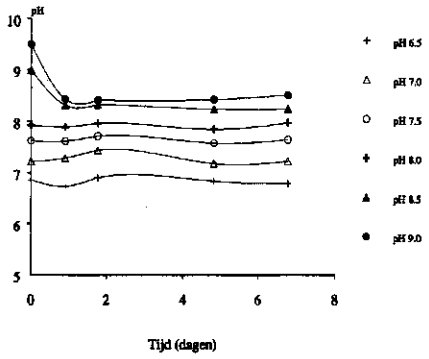

Fig. 4.4 75 ppm P opladen DK5 52-72

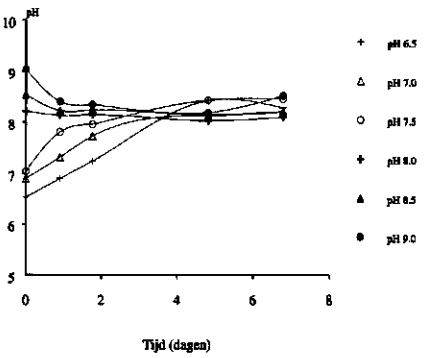

Fig. 4.5 5 ppm P opladen kalk 2069

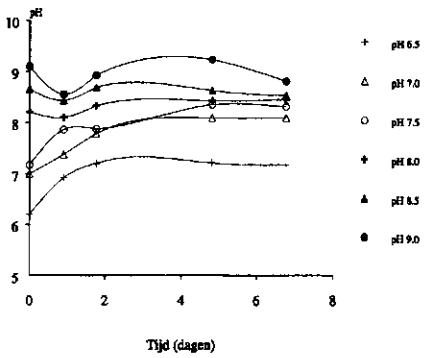

Fig. 4.6 75 ppm P opladen kalk 2069

Calciumconcentratieverloop

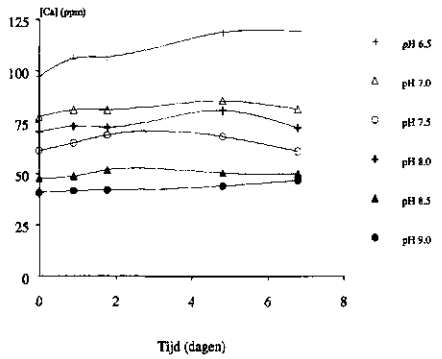

Fig. 4.7 5 ppm P opladen DK5 12-52

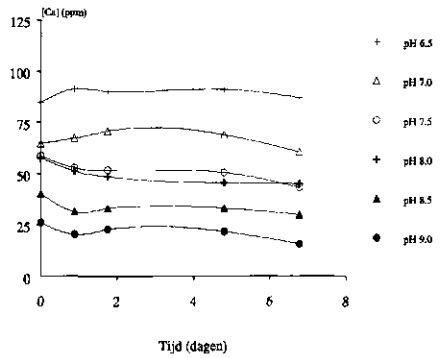

Fig. 4.8 75 ppm P opladen DK5 12-52

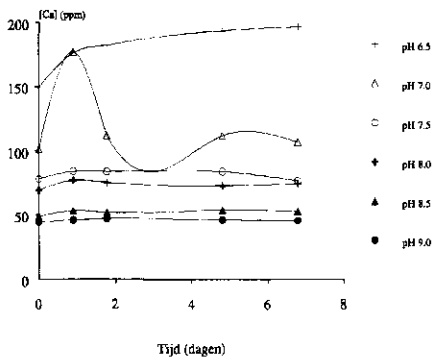

Fig. 4.9 5 ppm P opladen DK5 52-72

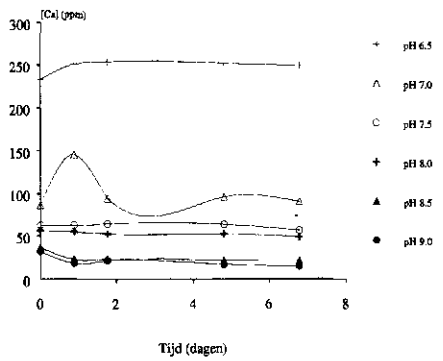

Fig. 4.10 75 ppm P opladen DK5 52-72

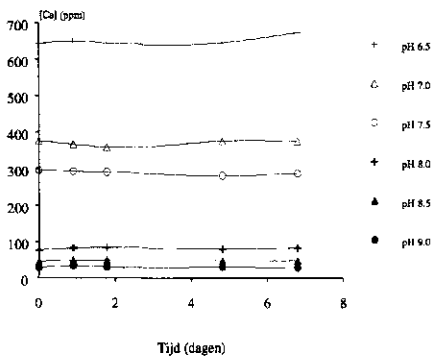

Fig. 4.11 5 ppm P opladen kalk 2069

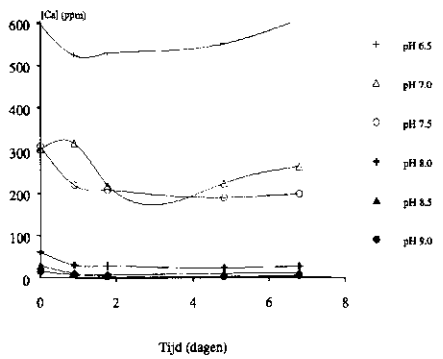

Fig. 4.12 75 ppm P opladen kalk 2069

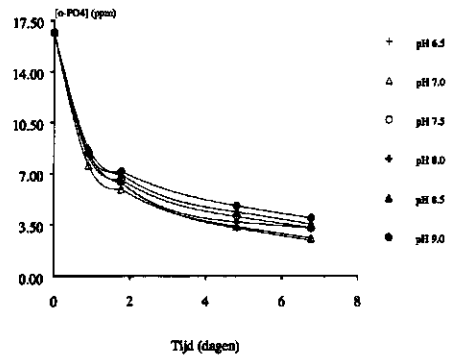

Fig. 4.13 5 ppm P opladen DK5 12-52

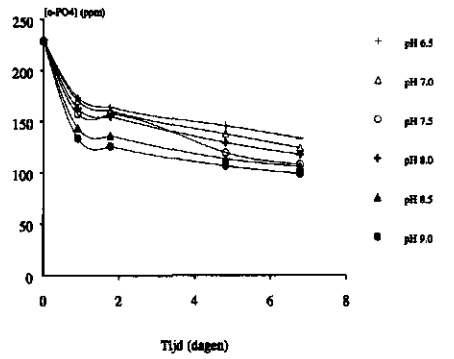

Fig. 4.14 75 ppm P opladen DK5 12-52

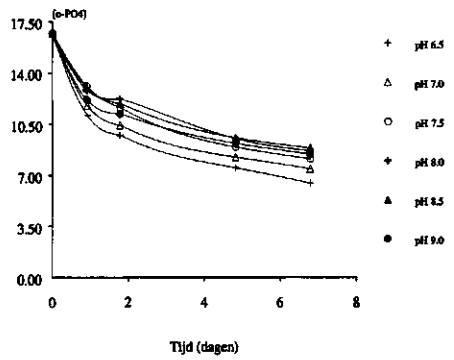

Fig. 4.15 5 ppm P opladen DK5 52-72

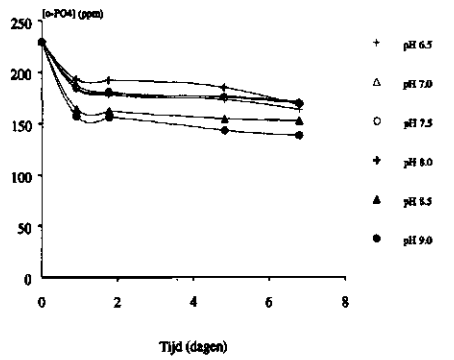

Fig. 4.16 75 ppm P opladen DK5 52-72

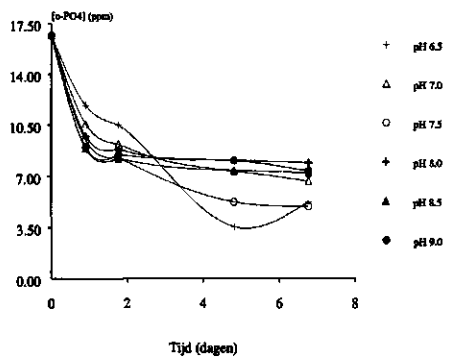

Fig. 4.17 5 ppm P opladen kalk 2069

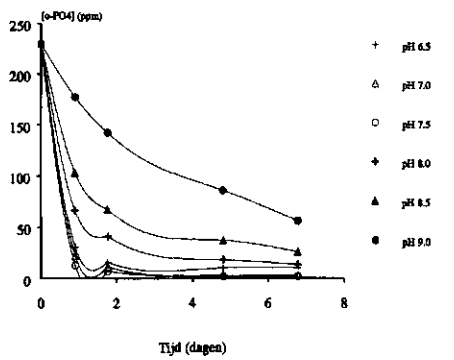

Fig. 4.18 75 ppm P opladen kalk 2069

Aanhangsel 5 Desorptie-isothermen profielen

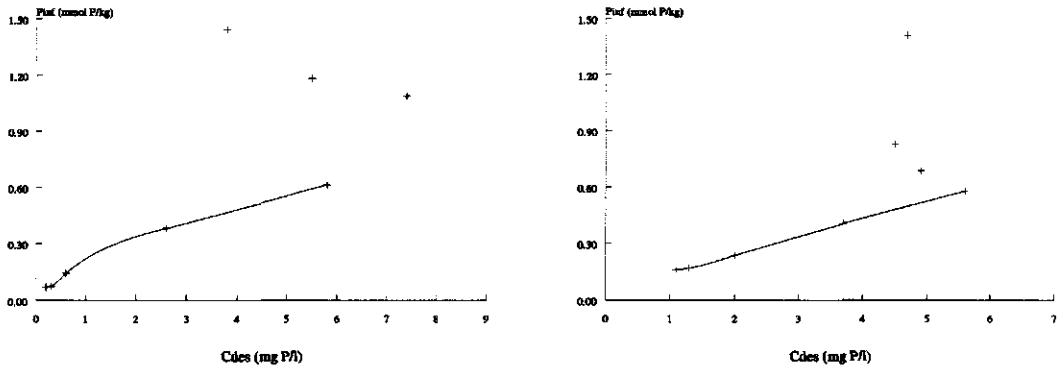

Fig. 5.1 en 5.2 zandmonsters DK1 0-25 en DK1 25-39

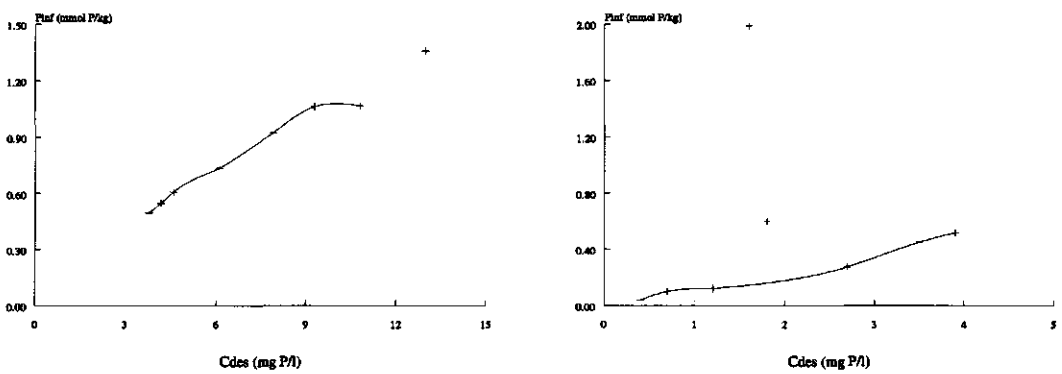

Fig. 5.3 en 5.4 zandmonsters DK2 64-94 en DK4 88-110

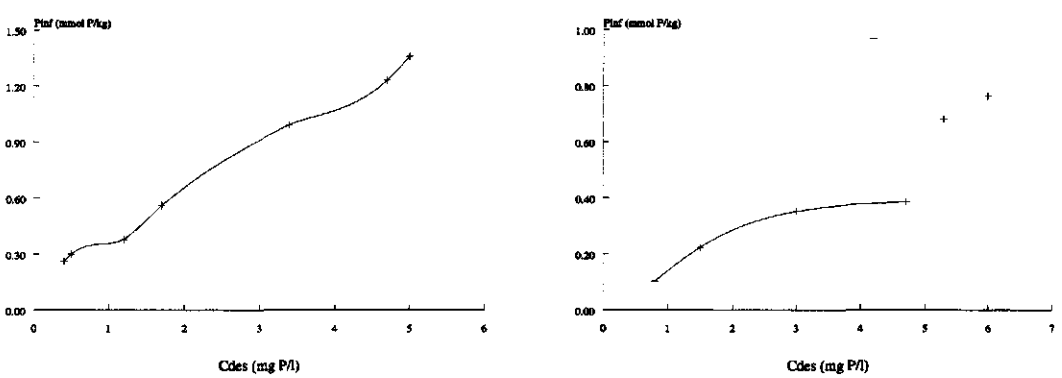

Fig. 5.5 en 5.6 zandmonsters DK5 12-52 en DK5 52-72

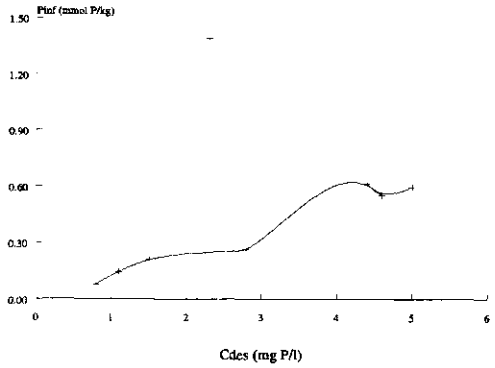

Fig. 5.7 zandmonster DK5 72-84

Aanhangsel 6 Afleiding van het verband tussen het Pw-getal en de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing

I) De hoeveelheid goed desorbeerbaar fosfaat van de onderzochte monsters kan beschreven worden met de Langmuirvergelijking :

$$Q = \frac{K\ c\ Q_m}{1 + K\ c} \qquad (30)$$

met

c = fosfaatevenwichtsconcentratie ($mg \cdot l^{-1}$)
K = 0,1 (tabel 4) ($l \cdot mg^{-1}$)
Q_m = 0,5 - 1(tabel 4) (mmol $P \cdot kg^{-1}$)

II) Bij kalkrijke bollengronden is het fosfaatstreefgetal Pw 25, waarbij het Pw-getal uitgedrukt wordt in mg $P_2O_5 \cdot l^{-1}$ grond.
Het Pw-getal wordt bepaald door 1,2 ml grond gedurende 22 uur te incuberen met 2 ml H_2O. Vervolgens wordt hieraan 70 ml (demi)water toegevoegd en gedurende 1 uur geschud. In het filtraat wordt vervolgens de fosfaatconcentratie gemeten (C_{pw}) en omgerekend naar het Pw-getal. Bij een streefgetal van 25 zal de gemeten fosfaatconcentratie (na 1 dag en $V_{grond} : V_{vloeistof}$ = 1:60) circa $25 \cdot 2 \cdot 31/142 \cdot 60 = 0{,}1819$ ppm P bedragen.
($C_{pw} = 7{,}277 \cdot 10^{-3} \cdot$Pw-getal)

III) Indien evenwicht wordt verondersteld tussen de gemeten fosfaatconcentratie en het complex moet gelden :

Fosfaatdesorptie bodem = vrijgekomen fosfaat in oplossing

$$(Q_0 - Q_e) \cdot \rho_d \cdot V_{grond} \cdot M_P = C_e \cdot V_{H2O} \cdot 10^{-3}$$

met :

Q_0 en Q_e uitgedrukt in mmol $P \cdot kg^{-1}$
ρ_d uitgedrukt in $kg \cdot m^3$
V_{grond} en V_{H2O} uitgedrukt in m^3
$M_P = 31$ uitgedrukt in $mg \cdot mmol^{-1}$
C_e uitgedrukt in $mg \cdot l^{-1}$
10^{-3} uitgedrukt in $l \cdot m^{-3}$

Voor de Pw-methode geldt het volgende :

$V_{grond} : V_{H2O} = 60 : 1$
$\rho_d = 1400\ kg \cdot m^{-3}$

Hieruit volgt :

$$Q_0 - \frac{K\, c_e\, Q_m}{1 + K\, c_e} = 1{,}3825\, c_e \qquad (31)$$

IV) Indien de gemeten fosfaatconcentratie (C_{pw}) bij de Pw-methode niet de evenwichtsconcentratie (C_e) is, kan (2) beschreven worden tot

$$Q_0 - \frac{K\, f\, C_{pw}\, Q_m}{1 + K\, f\, C_{pw}} = 1{,}3825\, f\, C_{pw} \qquad (32)$$

met :

$f = c_e/c_{pw} > 1$
$c_{pw} = 7{,}277 \cdot 10^{-3} \cdot$Pw-getal $\quad (mg \cdot l^{-1}\ P)$

Indien het Pw-getal bekend is, kan uit (3) een schatting worden gemaakt van de waarde van Q_0 van het monster.

V) De bijbehorende fosfaatevenwichtsconcentratie in de bodemoplossing behorend bij Q_0 bedraagt :

$$C_{opl} = \frac{Q_0}{K\,(Q_m - Q_0)} \qquad (33)$$

met

C_{opl} = fosfaatconcentratie in de bodemoplossing $\quad (mg \cdot l^{-1}\ P)$

VI) Aangezien bollenpercelen regelmatig tot draindiepte worden omgewerkt, zal de fosfaattoestand die in de bovengrond wordt aangetroffen (0-25 cm - mv voor Pw-getal) binnen afzienbare tijd voor het gehele profiel (tot aan drain) gelden. Hierdoor geldt ook voor de fosfaatconcentratie die naar de drain (van boven af) uitspoelt vgl (4).

$$C_{uitsp} = C_{opl} \qquad (5)$$

VII) Een rekenvoorbeeld leert nu dat voor een Pw-getal van 25 mg $P_2O_5 \cdot l^{-1}$ grond een fosfaatuitspoelingsconcentratie verwacht mag worden van (indien geldt :

$C_{pw} = 0{,}1819$
$f = 1$ á $1{,}25$
$K = 0{,}1$
$Q_m = 0{,}5 - 1$)

$C_{uitsp} = 3$ á 8 ppm P

Figuur 6.1 geeft het traject $1 < f < 1{,}25$ $(0{,}5 < Q_m < 1)$ van uitspoelingsconcentraties uitgaande van de gemiddelde desorptieconstanten.

VIII) De gemeten fosfaatconcentraties in St. Maartensbrug en Wassenaar liggen veelal binnen het gevonden traject (Groenendijk et al., i.v.).

IX) Hieruit blijkt dat een fosfaatuitspoelingsconcentratie van 0,1 mg $P \cdot l^{-1}$ waarschijnlijk alleen bereikt wordt bij een Pw-getal van zeer laag.

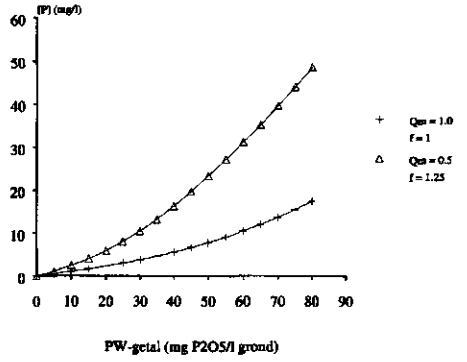

Fig. 6.1 Verwachte onder- en bovengrens van de relatie tussen de fosfaatevenwichtsconcentratie en het Pw-getal (bij kalkrijke bollengronden)