

Pyrietvorming in relatie tot interne eutrofiëring en verzuring

In opdracht van DWK-programma 384 (periode 2003-2004), vanaf 2005 voortgezet in het kader van het Beleidsondersteunend Onderzoekscluster Ecologische hoofdstructuur onder het thema Abiotische randvoorwaarden.

# **Pyrietvorming in relatie tot interne eutrofiëring en verzuring**

**S.P.J. van Delft**

**R.H. Kemmers**

**A.G. Jongmans**

**Alterra-rapport 1161**

**Alterra, Wageningen, 2005**

## REFERAAT

Delft, S.P.J. van, Kemmers R.H. & Jongmans A.G., 2005. *Pyrietvorming in relatie tot interne eutrofiering en verzuring*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1161. 88 blz.; 16 fig.; 9 tab.; 71 ref.

In natte natuurgebieden wordt steeds vaker oppervlakkig pyriet aangetroffen in de bodem. Dit wijst op interne eutrofiering, waarbij sulfaat en ijzer worden gereduceerd en stikstof en fosfaat vrijkomen. Doel van het onderzoek was de ernst en omvang van dit probleem te verkennen. Daartoe werd op 32 standplaatsen in 14 natuurgebieden de pyrietvoorraad in de bodem geanalyseerd. De pyrietvoorraad kan zowel verklaard worden uit de aanvoer van sulfaat via atmosferische depositie sinds 1880 als uit toestroming via lokale kwelsystemen sinds de afgelopen halve eeuw. Micromorfologisch onderzoek toonde aan dat pyrietvorming een actueel proces is, maar kon geen uitsluitsel geven over de herkomst. Via regressieanalyse werden de sleutelfactoren voor pyrietvorming en interne eutrofiering bepaald. Onderzocht werd in welke mate het gevormde pyriet de fosfaatbindingscapaciteit en de fosfaatmobilisatie beïnvloed kan hebben. Uit het onderzoek blijkt dat bij vernatting het sulfaateffect dat door de aanwezigheid van pyriet kan worden verklaard een veelvoud kleiner is dan het vernattingseffect op zich zelf. Lokaal kunnen echter ernstige problemen ontstaan.

Trefwoorden: Intern eutrofiering, pyriet, sulfaat, fosfaatmobilisatie, atmosferische depositie, grondwaterstroming

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door € 20,- over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 1161. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2005 Alterra  
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland  
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: [info.alterra@wur.nl](mailto:info.alterra@wur.nl)

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

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

# Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	15
2 Pyrietvoorkomen en -vorming	19
2.1 Pyriet in natuurgebieden	19
2.1.1 Breedte onderzoek	19
2.1.2 Diepte onderzoek	20
2.1.3 Conclusies	21
2.2 Processen	21
2.2.1 Pyrietvorming	21
2.2.2 Sleutelfactoren pyrietvorming	23
2.2.3 Pyrietoxidatie	24
2.2.4 Conclusies	25
3 Micromorfologisch onderzoek	27
3.1 Inleiding	27
3.2 Methode	27
3.3 Resultaten	27
3.4 Conclusies	29
4 Zwavelbronnen	31
4.1 Inleiding	31
4.2 Methoden	32
4.3 Resultaten	36
4.4 Conclusies	39
5 Pyriet en fosfaatgedrag	41
5.1 Inleiding	41
5.2 Theoretische aspecten	41
5.3 Methoden	42
5.3.1 Fosfaatgedrag, vernatting en sulfaat	42
5.3.2 Fosfaatgedrag, vernatting en pyriet	44
5.4 Resultaten en discussie	44
5.4.1 Fosfaatgedrag, vernatting en sulfaat	44
5.4.2 Fosfaatgedrag, vernatting en pyriet	49
5.5 Conclusies	50
6 Pyrietvorming op landschapsschaal	53
6.1 (Voormalige) getijdengebieden	54
6.1.1 Systeembeschrijving	54
6.1.2 Sleutelfactoren	57

6.1.3	Actualiteit	57
6.1.4	Karteerbare kenmerken	57
6.2	Kwel in polders en droogmakerijen	59
6.2.1	Systeembeschrijving	59
6.2.2	Sleutelfactoren	60
6.2.3	Actualiteit	61
6.2.4	Karteerbare kenmerken	61
6.3	Inundatie met oppervlaktewater	62
6.3.1	Systeembeschrijving	62
6.3.2	Sleutelfactoren	63
6.3.3	Actualiteit	63
6.3.4	Karteerbare kenmerken	64
6.4	Kwel uit pyriethoudende afzettingen	64
6.4.1	Kwel uit Tertiaire afzettingen	64
6.4.1.1	Systeembeschrijving	64
6.4.1.2	Sleutelfactoren	67
6.4.1.3	Actualiteit	67
6.4.1.4	Karteerbare kenmerken	67
6.4.2	Laterale stroming over storende lagen	68
6.4.2.1	Systeembeschrijving	68
6.4.2.2	Sleutelfactoren	69
6.4.2.3	Actualiteit	70
6.4.2.4	Karteerbare kenmerken	70
7	Synthese en consequenties voor beleid en beheer	71
	Literatuur	75
	<b><i>Bijlagen</i></b>	
1	Bodemchemische analyses	83
2	Geaccumuleerde pyrietvoorraden in een aantal oppervlakkige bodemprofielen van natte natuurgebieden in Nederland en Slowakije	85
3	Bodemchemische kenmerken fosfaatgedrag	87

## Woord vooraf

In toenemende mate vragen ecologen aandacht voor de betekenis van fosfaat als abiotische randvoorwaarde voor natuurdoelstellingen. Met name in de laatste jaren veel nadruk gelegd op eutrofiering door fosfaatmobilisatie in natuurgebieden waar voor de bestrijding van verdroging sulfaathoudend oppervlaktewater werd aangevoerd. Maar hoe omvangrijk is dit probleem? Is dit probleem alleen beperkt tot de invloedssfeer van het oppervlakte water of is de sulfaatgerelateerde fosfaatproblematiek veel uitgebreider als gevolg van landsdekkende atmosferische zwaveldepositie gedurende de afgelopen eeuw?

Om deze problematiek nader te verkennen werd in het kader van DWK-onderzoeksprogramma 384 *Randvoorwaarden natuurlijk beheer* geld beschikbaar gesteld voor onderzoek over een periode van 3 jaar. Het programma 384 werd echter na 2 jaar afgesloten voordat het onderzoek was afgerond. Het laatste onderzoeksjaar kon worden gefinancierd met geld voor beleidsondersteunend onderzoek dat bestemd was voor het programma *Abiotische randvoorwaarden* van het onderzoekscluster *Ecologische hoofdstructuur*. Daartoe werd het project *Effect veranderende pH, vocht en inrichting/beheer op de mobilisatie van fosfaat en de vegetatie-ontwikkeling, rekening houdend met ijzer en zwavel* geformuleerd, over een deel waarvan in dit rapport verslag wordt gedaan.

Voorafgaand aan het daadwerkelijke onderzoek werd een workshop georganiseerd met onderzoekers en belanghebbende beheerders en beleidsmedewerkers. Doel van de workshop was de problematiek nader te verkennen en te komen tot afstemming van onderzoek met de Radboud Universiteit Nijmegen, waar veel procesgericht experimenteel onderzoek wordt verricht. Alterra richtte zich tijdens het onderzoek op analyse van empirische gegevens en de ruimtelijke aspecten.





## Samenvatting

### *Achtergrond, probleem en doel*

Door atmosferische depositie van zwavel en daarop volgende uitspoeling is een sterke belasting van grond- en oppervlaktewater met sulfaat ontstaan. In de 90-er jaren van de vorige eeuw werd op ruime schaal met sulfaat belast oppervlaktewater ingezet bij verdrogingsbestrijding van natuur. Daarbij bleek dat sulfaat aanleiding kan zijn tot een proces van interne eutrofiering en alkalinisatie van aquatische en semi-terrestrische ecosystemen. Door dit proces, dat onder natte, zuurstofloze omstandigheden verloopt, wordt pyriet gevormd maar stikstof en fosfaat uit de bodem vrij gemaakt.

Steeds vaker wordt in kwelafhankelijke natuurgebieden zeer oppervlakkig pyriet aangetroffen in de bodem. De herkomst van sulfaat in deze natte kwelstystemen, nodig voor pyrietvorming, is onduidelijk. Naast aanvoer via oppervlaktewater of toestromend grondwater kan sulfaat in kwelgebieden ook direct afkomstig zijn van atmosferische depositie en tijdens de afgelopen eeuw in de bodem geaccumuleerd zijn.

Een implicatie van sulfaatherkomst uit depositie zou kunnen zijn dat de problematiek van interne eutrofiering zich niet beperkt tot de invloedssfeer van met sulfaatverrijkt grond- en oppervlaktewater. Anderzijds zou bij sulfaatherkomst uit depositie de kwaliteit van het aangevoerde water voor verdrogingsbestrijding minder kritisch zijn dan bij herkomst uit waterstromen.

Om deze problematiek nader te verkennen werd een project gestart met als doelen 1) de omstandigheden waaronder pyrietvorming plaatsvindt te identificeren, 2) de sulfaatbronnen voor pyrietvorming vast te stellen, 3) de gevolgen van pyrietvorming voor fosfaatmobilisatie vast te stellen en 4) de schaal te verkennen waarop deze processen in het Nederlandse landschap spelen en bedreigend zijn voor natuurdoelstellingen.

### *Aanpak*

Van een elftal vochtig tot natte natuurgebieden verspreid over Nederland werd een dataset verzameld met pyrietgehalten en andere bodemeigenschappen van bodemhorizonten tot een diepte van maximaal 40 cm. In een selectie van deze terreinen werd het pyrietverloop tot een diepte van 120 cm vastgesteld en werd micro-morfologisch onderzoek uitgevoerd om de genese en herkomst van het pyriet te analyseren. Via regressieonderzoek analyseerden we onze empirische dataset op verbanden tussen pyrietgehalten en sleutelfactoren. Via literatuuronderzoek werd gepoogd de aanvoer van sulfaat via atmosferische depositie sinds 1880 en via grondwatertoestroming sinds 1950 te kwantificeren. Deze aanvoerbronnen werden vergeleken met berekende pyrietvoorraden in de onderzochte terreinen. Vervolgens werd geanalyseerd in welke mate de fosfaatbindingscapaciteit en fosfaatmobilisatie in de bodem van de onderzochte gebieden door pyriet wordt beïnvloed. Tenslotte

werden ruimtelijke verkenningen uitgevoerd naar de aard en omvang van pyrietvoorkomens in verschillende geografische regio's van Nederland.

### ***Pyrietgehalten***

Op 32 onderzochte locaties in 14 natuurgebieden met vochtig tot natte natuurlijke graslanden komen in 50% van de dagzomende horizonten (0-10 cm-mv) pyrietgehalten voor kleiner dan 24,1 mg. In 25% van de monsters varieert het pyrietgehalte tussen 24,1 en 51,7 en in 25% is het gehalte groter dan 51,7  $\text{mgFeS}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$ . Maximaal kan het pyrietgehalte lokaal oplopen tot ruim 1,1%. De dagzomende horizonten hebben in veel gevallen een hoger pyrietgehalte dan de direct daaronder gelegen bodemhorizont. In sommige gevallen komen over het gehele veenprofiel zeer hoge pyrietgehalten tot 10% voor. Het blijkt dat in zeer veel gevallen de gemiddeld laagste grondwaterstand ver beneden de bemonsterde horizonten is gelegen, waaruit kan worden geconcludeerd dat voor pyrietvorming permanente anaërobe omstandigheden niet noodzakelijk zijn.

### ***Sleutelfactoren pyrietvorming***

Pyriet ontstaat vooral in de zone waar sulfaathoudend (zee)water en ijzerhoudend grondwater elkaar ontmoeten in de aanwezigheid van voldoende organische stof. Meestal, maar niet uitsluitend wordt pyriet daarom oppervlakkig aangetroffen in kustmilieus.

Algemeen wordt pyriet aangetroffen binnen verterend organisch materiaal bij voorkeur in wortelrestanten. Dit zou impliceren dat actuele pyrietvorming slechts in een beperkt bereik (wortels) van het profiel kan optreden.

De aanwezigheid van makkelijk afbreekbare (labiele) organische stof, ijzer, sulfaat en periodiek oxische en anoxische condities zijn de belangrijkste sleutelfactoren voor pyrietvorming. In het grensvlak van de aërobe en anaërobe zone, waar zuurstof wel in macroporiën, maar niet in organische enclosures (wortelresten) kan doordringen, wordt pyrietvorming gestimuleerd over ijzermonosulfiden ( $\text{FeS}$ ). Pyrietvorming lijkt daarom van 'bovenaf' in het profiel plaats te vinden; sulfaatreductie neemt met de diepte in het profiel af. Enkelvoudige pyrietkristallen worden snel gevormd, maar de vorming van framboïden verloopt zeer traag.

Er konden in de empirische dataset geen correlatieve verbanden worden gevonden tussen  $\text{FeS}_2$  gehalte en pH,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ , of organische stof. Omdat de aanwezigheid van sulfaat wel een belangrijke sleutelfactor is, maar niet in de dataset voorkomt, lijkt de hoeveelheid pyriet vooral afhankelijk te zijn van de omvang van de beschikbare sulfaatbron.

### ***Micromorfologisch onderzoek***

De verschijningsvorm van pyriet (enkelvoudig kristal, framboïde, clusters) kan informatie verstrekken over de omstandigheden tijdens de vorming. In slijpplaten konden zes verschillende verschijningsvormen van pyriet worden aangetroffen. De aanwezigheid van pyriet kon in het profiel van Punthuizen niet met zekerheid worden vastgesteld. In Lage Maden komen aanzienlijke hoeveelheden pyriet voor in

verschillende vormen en verdeeld over het gehele profiel. Pyriet wordt hoofdzakelijk aangetroffen in onveraard veen met niet verweerde plantedelen en duidelijke celstructuren en rondom een hoge porositeit. Het komt daar in alle verschijningsvormen voor. Door deze veelheid van verschijningsvormen wordt geconcludeerd dat pyrietvorming daar een actueel proces is. In veraard veen wordt nauwelijks pyriet aangetroffen en dan alleen als framboïden. Met micromorfologisch onderzoek kon de herkomst van het sulfaat dat voor pyrietvorming nodig is niet worden vastgesteld.

### ***Zwavelbronnen***

De in de bodem oppervlakkig geaccumuleerde pyrietvoorraad varieert in natte natuurgebieden van minder dan 0,1 tot ruim 14 gFeS<sub>2</sub>.dm<sup>-2</sup>. De pyrietvoorraad die uit atmosferische zwaveldepositie over de afgelopen 125 jaar verklaard kan worden bedraagt minimaal 4,5 en maximaal 9 g FeS<sub>2</sub>.dm<sup>-2</sup>. Dit is ruim toereikend om de pyrietvoorraad in de bodem te kunnen verklaren, zelfs als slechts 75% van het aangevoerde sulfaat door reductie zou worden omgezet in pyriet. Het is niet waarschijnlijk dat met nitraat belaste regionale kwelsystemen de bron van zwavel voor pyrietaccumulatie in natuurgebieden zijn. Voorraden groter dan 9 gFeS<sub>2</sub>.dm<sup>-2</sup> lijken slechts verklaard te kunnen worden uit systemen met een sterke kwelflux in combinatie met hoge sulfaatconcentraties. Het is het meest waarschijnlijk dat dit lokale kwelsystemen zijn met korte verblijftijden (<50 jr) die grenzen aan landbouwgebieden waar de afgelopen halve eeuw nitratauitspoeling is opgetreden en waar in de diepere ondergrond pyrietoxidatie door nitratreductie kon plaatsvinden. Ook kan deze accumulatie zijn gegenereerd door oxische regionale kwelsystemen over een periode van 500 tot 1000 jaar als gevolg van pyrietoxidatie door zuurstof.

### ***Pyriet en fosfaatgedrag***

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

Het blijkt dat de fosfaatverzadiging van de bodem voor ca 75% verklaard kan worden uit de fosfaatconcentratie in het bodemvocht en de redoxtoestand ongeacht de grondsoort. Het verband tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat laat zich goed beschrijven met het model van een Langmuir-isotherm. Dit model is voor reducerende omstandigheden minder betrouwbaar dan voor oxiderende omstandigheden.

Empirische gegevens geven aan dat bij gelijke fosfaatverzadiging de fosfaatconcentratie onder reducerende omstandigheden hoger is dan onder oxiderende omstandigheden. Voor het adsorptiemaximum kon onder aërobe omstandigheden ongeacht de grondsoort een waarde van 0,38(Al+Fe)<sub>ox</sub> worden afgeleid. Als adsorptiemaximum voor anaërobe omstandigheden werd een waarde 0,19(Al+Fe)<sub>ox</sub> gevonden. Het effect van anaërobie op de bindingssterkte wijst in dezelfde richting als andere literatuurbronnen.

Onder anaërobe omstandigheden leidt de aanwezigheid van sulfaat tot aantasting van de fosfaatadsorptiecapaciteit. IJzerarme gronden zijn hiervoor het meest gevoelig. Door sulfaataanvoer naar de natte OBN-terreinen is een hoeveelheid pyriet gevormd die nauwelijks tot een grotere fosfaatmobilisatie heeft geleid dan wanneer geen sulfaataanvoer zou hebben plaatsgevonden. De hoeveelheid zwavel die in OBN-terreinen in de vorm van pyriet ligt opgeslagen heeft dus nauwelijks tot een effect in de fosfaatmobilisatie geleid. Uit een experiment bleek dat in pyriethoudende gronden het fosfaatgedrag bij bevloeiing niet gevoelig is voor de samenstelling van het water.

Nader experimenteel onderzoek naar het gedrag van fosfaat onder reducerende omstandigheden wordt aanbevolen.

### ***Pyrietvorming op landschapsschaal***

Op basis van literatuurstudie en eigen gegevens hebben we proberen te analyseren waar in de verschillende Nederlandse landschappen pyriet kan voorkomen en waar dus ook interne eutrofiering door sulfaatreductie verwacht kan worden. In (voormalige) getijdengebieden, polders en droogmakerijen met kwel, gebieden met inundatie van oppervlaktewater en gebieden met kwel uit diepere pyriethoudende afzettingen bestaat de meeste kans pyriet aan te treffen. Al deze gebieden hebben we als systeem met pyrietvorming beschreven en aangegeven wat de sleutelfactoren daarvoor zijn en hoe actueel het proces van pyrietvorming is. Tenslotte is geprobeerd aan te geven welke informatie van de bodemkaart aanwijzingen kan geven voor de aanwezigheid van pyriet.

### ***Synthese***

Uit het onderzoek komt naar voren dat de geringe hoeveelheden (tertiair gevormd) pyriet die in de bodem van natte natuurgebieden voorkomen zowel verklaard kunnen worden uit atmosferische sulfaatdepositie sinds 1880, als uit sulfaataanvoer via lokale met nitraat belaste grondwaterstromen gedurende de afgelopen halve eeuw bij aanwezigheid in de ondergrond van primair of secundair gevormd pyriet.

Uit procesonderzoek en de verdeling van het pyriet over het bodemprofiel konden geen aanwijzingen worden verkregen welke van beide sulfaatbronnen als oorzaak van de pyrietaccumulatie kan worden aangegeven.

Pyrietvoorraden groter dan  $9 \text{ g FeS}_2 \cdot \text{dm}^{-2}$  kunnen slechts verklaard worden uit lokale kwelsystemen met een kwelflux van minimaal  $3 \text{ mm} \cdot \text{etm}^{-1}$  en een verblijftijd  $< 50 \text{ jr}$ . in combinatie met hoge sulfaatconcentraties van tenminste  $1 \text{ mmolSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$  en die grenzen aan landbouwgebieden waar nitraatuitspoeling plaatsvindt als gevolg van overbemesting in de jaren na de tweede wereldoorlog. Ook zijn dergelijke voorraden te verklaren uit eeuwenlange toestroming van sulfaat via oxische (niet met nitraat belaste) regionale grondwatersystemen.

Micromorfologisch onderzoek van slijpplaten gaf aan dat pyriet in vele verschillende verschijningsvormen aanwezig is en dat pyrietvorming een actueel proces is.

Uit empirische resultaten blijkt dat de ernst van de sulfaatgerelateerde fosfaatmobilisatie meevalt. De empirische gegevens wijzen erop dat het effect van vernatting een veelvoud groter is dan het effect van eventueel aanwezig sulfaat in het vernattingswater. Het sulfaateffect blijft meestal beperkt tot minder dan tienden van procenten stijging van de fosfaatconcentratie. Dit neemt niet weg dat er lokaal ernstige problemen kunnen ontstaan (Punthuizen).

Uit experimenten blijkt dat bodems waarin door atmosferische depositie een beperkte hoeveelheid pyriet is geaccumuleerd niet zeer gevoelig zijn voor eutrofiering als gevolg van vernatting met sulfaathoudend water. Het is het meest waarschijnlijk dat dit kwelgebieden betreft van regionale systemen met een geringe kwelflux ( $< 0,1 \text{ mm. etm}^{-1}$ ) en verblijftijden  $> 50$  jaar, waarbij in de ondergrond geen secundaire pyrietafzettingen voorkomen. De kwaliteit van het aangevoerde water voor verdrogingbestrijding is hier niet zeer kritisch in relatie tot de door het beleid geformuleerde natuurdoelstellingen.

Systemen die door sulfaatrijk kwel- of oppervlakte water worden gevoed zijn wel gevoelig voor eutrofiering door fosfaatmobilisatie als gevolg van pyrietvorming (o.a. Punthuizen). Het is het meest waarschijnlijk dat dit kwelgebieden zijn van lokale systemen met sterke kwelfluxen ( $> 3 \text{ mm. etm}^{-1}$ ) en korte verblijftijden. De kwaliteit van het aangevoerde water voor verdrogingbestrijding is hier zeer kritisch in relatie tot de geformuleerde natuurdoelstellingen. Aanvoer van sulfaatarm oppervlaktewater is essentieel.

Uit de ruimtelijke analyses blijkt dat de sulfaatgerelateerde fosfaatproblematiek vooral verwacht kan worden in het Holocene deel van Nederland. In het Pleistocene deel van Nederland beperkt de problematiek zich tot gebieden waar ondiepe tertiaire of mariene afzettingen voorkomen die pyriethoudend zijn. Hier lijkt de problematiek vooral gekoppeld aan de aanwezigheid van lokale kwelsystemen met sterke kwelfluxen en korte verblijftijden, die gevoed worden vanuit aangrenzende landbouwgebieden.



# 1 Inleiding

## *Achtergrond*

De afgelopen halve eeuw heeft atmosferische depositie van stikstof en zwavel op de droge pleistocene zandgronden tot verzuring en vermesting van heide- en boscossystemen geleid (o.a. De Vries 1994). Door deze depositie en daarop volgende uitspoeling is een sterke belasting van grond- en oppervlaktewater met o.a. sulfaat ontstaan (Bloemendaal & Roelofs 1988, Roelofs 1991). Op ruime schaal werd dit belaste oppervlaktewater in de 90-er jaren ingezet bij verdrogingsbestrijding van natuur. Daarbij bleek dat het aangevoerde sulfaat aanleiding kan zijn tot een proces van interne eutrofiering en alkalinisatie van aquatische en semi-terrestrische ecosystemen (Smolders en Roelofs 1993, 1995, Lamers et al. 1998).

Interne eutrofiering is een proces waarbij onder anaërobe omstandigheden sulfaat en ijzeroxiden worden gereduceerd en pyrietvorming in de bodem plaatsvindt. Tijdens het reductieproces neemt de pH toe en wordt bicarbonaat gevormd. Dit alkaliserend effect stimuleert de biologische activiteit in de bodem waardoor de afbraak van organische stof toeneemt en o.a. ammonium wordt geproduceerd. Ijzeroxiden spelen een belangrijke rol bij de binding van fosfaat. Onder reducerende omstandigheden lossen ijzeroxiden op waardoor het gebonden fosfaat beschikbaar komt. Zowel het gemineraliseerde ammonium als het gemobiliseerde fosfaat kunnen tot ongewenste eutrofiering leiden.

Sulfaatreductie in aanwezigheid van ijzeroxiden kan dus leiden tot een ontregeling van de stikstof- en fosfaat- en zuurhuishouding en een bedreiging vormen voor natuurgerichte randvoorwaarden. Deze problematiek doet zich met name voor in natte gebieden waar door ijzerhoudend kwelwater ijzeroxiden in de bodem zijn afgezet (o.a. gleygronden) en in tweede instantie sulfaataanvoer plaatsvindt.

## *Aanleiding en probleem*

Een directe aanleiding voor dit project is dat in veel kwelafhankelijke natuurgebieden waar in het kader van OBN effectgerichte maatregelen tegen verzuring worden onderzocht, zeer oppervlakkig pyriet wordt aangetroffen in de bodem (Kemmers et al. 2003). In lang niet alle situaties ligt aanvoer van sulfaat (nodig voor pyrietvorming) via grond- of oppervlaktewaterstroming voor de hand.

De herkomst van sulfaat in deze natte kwelssystemen is onduidelijk. Een gangbare interpretatie is dat sulfaat via oppervlaktewater of toestromend grondwater van elders wordt aangevoerd. Daarnaast is denkbaar dat sulfaat in kwelgebieden ook direct afkomstig kan zijn van atmosferische depositie en in de bodem van kwelssystemen is geaccumuleerd tijdens de afgelopen halve eeuw. In kwelssystemen wordt uitspoeling immers voorkomen en kan sulfaat na depositie onder natte anaërobe omstandigheden via reductie als pyriet worden vastgelegd.

Voor het beheer en beleid is het belangrijk te weten of depositie dan wel toestroming van water de bron van sulfaat is. Een implicatie van sulfaatherkomst uit depositie zou kunnen zijn dat de problematiek van interne eutrofiering zich niet beperkt tot de invloedssfeer van met sulfaatverrijkt grond- en oppervlaktewater. Uit onderzoek van Kemmers et al. (subm.), bleek dat bij pyriethoudende gronden de sulfaatconcentratie van het water niet van invloed is op fosfaatmobilisatie. Bij sulfaatherkomst uit depositie zou dan bij wateraanvoer voor verdrogingsbestrijding de kwaliteit van het water minder kritisch zijn dan bij herkomst uit waterstromen.

### ***Doelstelling***

Het projectdoel is 1) de omstandigheden waaronder pyrietvorming plaatsvindt te identificeren, 2) de sulfaatbronnen voor pyrietvorming vast te stellen, 3) de gevolgen van pyrietvorming voor fosfaatmobilisatie en 4) de schaal vast te stellen waarop deze processen in het Nederlandse landschap spelen en bedreigend zijn voor natuurdoelstellingen.

### ***Aanpak***

Van een elftal vochtig tot natte natuurgebieden verspreid over Nederland werden naast het pyrietgehalte, de zuurgraad, het organische stof-, ijzer-, aluminium- en fosfaatgehalte bepaald in dagzomende en direct daaronder gelegen bodemhorizonten tot een diepte van maximaal 40 cm (hoofdstuk 2). Omdat de verdeling van pyriet in het bodemprofiel mogelijk informatie geeft over de herkomst van zwavel werd aanvullend in een selectie van deze terreinen het pyrietverloop met de diepte vastgesteld. Van monsters uit verschillende diepte in deze profielen werden slijpplaten gemaakt voor micromorfologisch onderzoek (hoofdstuk 3). De verschijningsvorm van pyrietkristallen kon mogelijk informatie verstrekken over de genese en herkomst van het pyriet. Via literatuuronderzoek werd informatie verzameld over de (bio)chemische processen die tot pyrietvorming en -oxidatie leiden en over de belangrijkste sleutelfactoren bij deze processen. Via regressieonderzoek werd onze empirische dataset geanalyseerd op verbanden tussen pyrietgehalten en sleutelfactoren. Via literatuuronderzoek werd gepoogd de aanvoer van sulfaat, een van de belangrijkste sleutelfactoren, via atmosferische depositie sinds 1880 en via grondwatertoestroming sinds 1950 te kwantificeren (hoofdstuk 4). Deze aanvoerbronnen werden vergeleken met berekende pyrietvoorraden in de onderzochte terreinen.

Vervolgens werd geanalyseerd in welke mate door de vorming van pyriet de fosfaatbindingscapaciteit en fosfaatmobilisatie in de bodem van de onderzochte gebieden wordt beïnvloed (hoofdstuk 5). Daartoe werd onderzocht of er empirische aanwijzingen bestaan dat fosfaat onder anaërobe omstandigheden een adsorptiegedrag vertoont dat anders is dan onder aërobe omstandigheden. Daarbij werden de parameters voor een adsorptie-isotherm afgeleid voor aërobe en anaërobe omstandigheden. Vervolgens werd onderzocht of sulfaat het fosfaatadsorptiegedrag onder anaërobe omstandigheden beïnvloedt door de fosfaatadsorptiecapaciteit met en zonder pyrietvorming te berekenen en te vergelijken. Om de effecten van anaërobie al dan niet in aanwezigheid van sulfaathoudend water te evalueren werden de



fosfaatconcentraties berekend met de afgeleide adsorptieparameters en werden de verschillende scenario's met elkaar vergeleken.

In de hoofdstuk 6 werden ruimtelijke verkenningen uitgevoerd naar de aard en omvang van pyrietvoorkomens in verschillende geografische regio's van Nederland.

In hoofdstuk 7 werden de bevindingen uit de verschillende hoofdstukken samengevoegd tot een synthese, waarbij antwoorden werden geformuleerd op de onderzoeksvragen en de consequenties van de pyrietgerelateerde fosfaatproblematiek voor beheer en beleid werden aangegeven.



## 2 Pyrietvoorkomen en -vorming

### 2.1 Pyriet in natuurgebieden

In de afgelopen jaren zijn in het kader van OBN-onderzoek naar effectgerichte maatregelen tegen verzuring van natuurlijke graslanden tientallen monsters van bodemhorizonten in de bovenste 40 cm verzameld. In het breedteonderzoek werden monsters afkomstig van 32 locaties in 14 terreinen geanalyseerd op een aantal chemische eigenschappen waaronder het pyrietgehalte<sup>1</sup> (zie bijlage 1). Voor het diepteonderzoek werden op basis van de oriënterende bemonsteringen in het breedteonderzoek twee terreinen geselecteerd (Lage Maden, Punthuizen) voor analyse van het pyrietverloop over het gehele organische stofprofiel. De verdeling van het pyriet over het profiel zou een aanwijzing kunnen zijn voor de herkomst van pyriet.

#### 2.1.1 Breedte onderzoek

Uit figuur 1 blijkt dat het pyrietgehalte van de dagzomende horizonten (0-10 cm-mv) in 50% van de monsters (n=32) kleiner is dan 24,1 mg, in 25% tussen 24,1 en 51,7 en in 25% groter is dan 51,7 mgFeS<sub>2</sub>.100g<sup>-1</sup> en kan oplopen tot meer dan 1000 mg in 5% van de monsters. In de onderliggende horizonten (tot maximaal 40 cm-mv) bedraagt het pyrietgehalte in 50% van de monsters (n=25) maximaal 46,3 mg FeS<sub>2</sub>.100g<sup>-1</sup> en kan het oplopen tot ruim 1300 mg in 5% van de monsters.

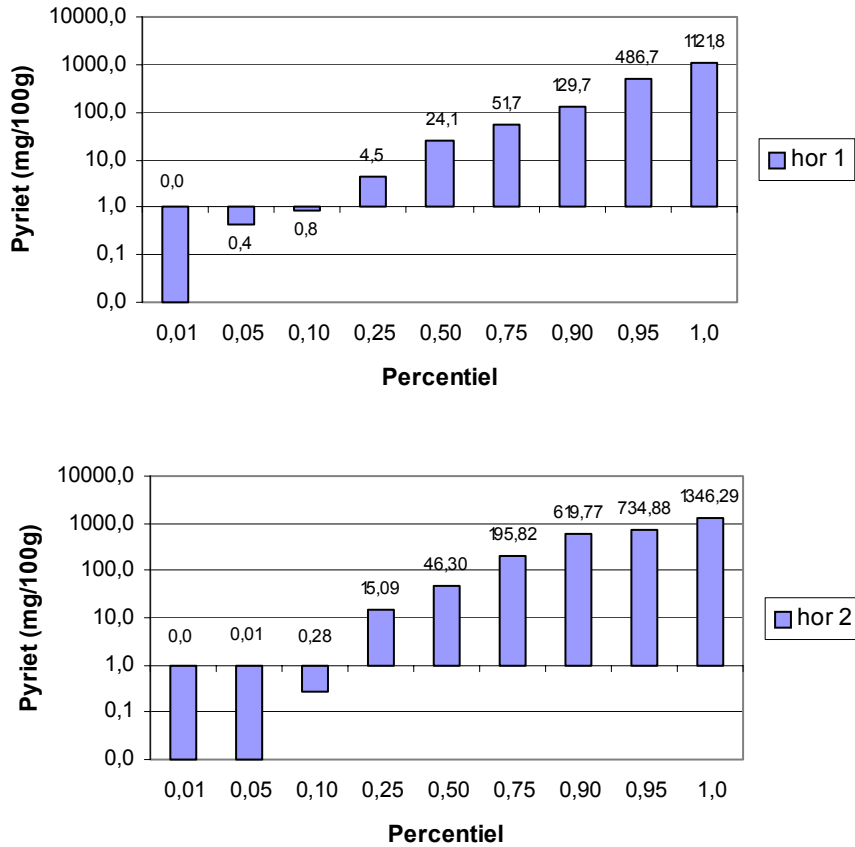
Op alle onderzochte standplaatsen fluctueren de grondwaterstanden matig tot sterk. De gemiddeld laagste grondwaterstand (GLG) bevindt zich in de meeste gevallen onder het niveau van de bemonsterde dagzomende horizont (zie bijlage 1). Kennelijk is permanente anaërobie geen strikte voorwaarde voor pyrietvorming.

Twaalf van de 32 bemonsterde locaties staan niet onder invloed van oppervlaktewater, maar mogelijk wel onder invloed van toestromend kwelwater. Op enkele locaties is grond- of oppervlaktewater invloed afwezig. Opvallend in het verloop van het pyrietgehalte met de diepte is dat in verschillende gevallen aan het maaiveld hogere gehalten voorkomen dan in de direct daaronder gelegen horizonten, om daarna weer toe te nemen (zie ook figuur 2). De hogere pyrietgehalten in dagzomende horizonten ten opzichte van de direct daaronder gelegen horizont vormen een aanwijzing dat pyrietvorming mogelijk ook plaatsvindt onder invloed van sulfaat dat afkomstig is uit de atmosfeer.

---

<sup>1</sup> Pyriet werd bepaald door het grondmonster te extraheren met HNO<sub>3</sub> (70%) en HCl (4M) na verwijdering van met Na<sub>3</sub>-EDTA oplosbare sulfaten en jarosiet; opgelost sulfaat werd turbidometrisch bepaald met BaCl (Buurman et al., 1996; Begheyn et al. 1978).

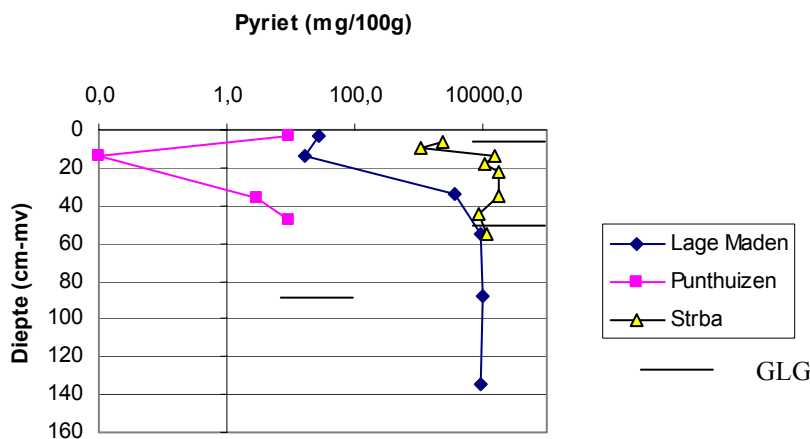
Deze hypothese wordt gesteund door onderzoek van Marnette (1993) in enkele vennen op de Veluwe, waar per 2 cm pyrietgehalten werden gemeten in bodemprofielen en atmosferische depositie de enige bron van sulfaat was. In de laag 5-7 cm-mv werd een piekgehalte gemeten van  $0,096 \text{ mmol pyriet-S.cm}^{-3}$ . Gesammeerd komt dit overeen met  $42,2 \text{ mmolFeS}_2.\text{dm}^{-2}$  over een diepte van 20cm.



Figuur 1. Percentielen van pyrietgehalten in dagzomende (hor 1) en daaronder gelegen (hor 2) bodemhorizonten in een aantal vochtig tot natte natuurlijke graslanden.

### 2.1.2 Diepte onderzoek

In figuur 2 is het verloop van het pyrietgehalte over het organische stofprofiel van Lage Maden (stroomgebied Drentse Aa) en Punthuizen (Ov.) weergegeven. Als referentie is een profiel van een (krater)kwelmoeras uit Slowakije (Strba) opgenomen. In dit moeras treden plaatselijk zeer sterke kwelfluxen op. In het diepteprofiel van Lage Maden lopen de pyrietgehalten op tot bijna  $10 \text{ g.100g}^{-1}$ . Deze hoge gehalten (10%!) komen tot onder in het veenprofiel voor en liggen in dezelfde orde van grootte als in Strba.. In Punthuizen komt slechts een dun organische stofpakket voor en komen op grotere diepte aanzienlijk lagere gehalten voor. Omdat pyriet is uitgedrukt in een gewichtpercentage, zal het relatieve gehalte per  $\text{cm}^3$  in Punthuizen hoger liggen. Opvallend in beide profielen is dat aan het maaiveld hogere gehalten voorkomen dan direct daaronder.



Figuur 2. Verloop van het pyrietgehalte in de bodem van Punthuizen en Lage Maden.

### 2.1.3 Conclusies

- In de meeste onderzochte vochtig tot natte natuurlijke graslanden komen in dagzomende horizonten (0-10 cm-mv) meer of minder hoge pyrietgehalten voor.
- Dagzomende horizonten hebben in veel gevallen een hoger pyrietgehalte dan de direct daaronder gelegen bodemhorizont.
- In sommige gevallen komen over het gehele veenprofiel zeer hoge pyrietgehalten tot 10% voor.
- Voor pyrietvorming zijn geen strikt permanente anaërobe omstandigheden noodzakelijk.

## 2.2 Processen

### 2.2.1 Pyrietvorming

Pyriet kan voorkomen in de vorm van enkelvoudige kristallen van uiteenlopende vorm (octahedraal, pyritohedraal, equant anhedraal), onregelmatig gevormde clusters van kristallen of framboïdvormige kristallen (Bush and Sullivan 1999). De morfologie van pyriet hangt samen met de omstandigheden tijdens de vorming.

Pyriet ontstaat vooral in de zone waar (vaak zout) sulfaathoudend en zoet ijzerhoudend water elkaar ontmoeten in de aanwezigheid van voldoende organische stof (Dent 1986). Meestal wordt pyriet daarom oppervlakkig aangetroffen in kustmilieus, maar niet uitsluitend (Poelman 1972, Westerveld en Holst 1972). Ook kan pyriet worden aangetroffen in dieper gelegen voormalige mariene geologische formaties ver buiten het bereik van het huidige kustmilieu. Buiten de invloedssfeer van mariene milieus stelde Marnette (1993) het voorkomen van pyriet vast in twee zoetwatervennen op de Veluwe, wat bleek samen te hangen met atmosferische depositie van sulfaat.

Algemeen wordt pyriet aangetroffen binnen verterend organisch materiaal en in lagere concentraties ook wel in poriën van de bodemmatrix. Uit literatuur blijkt (o.a. Bush and Sullivan 1999) dat pyrietvorming bij voorkeur in wortelrestanten optreedt. Dit suggereert dat zeer labiele organisch stofcomponenten in de wortelzone als electronendonoren optreden voor de reductie van ijzeroxiden en sulfaat. Kennelijk komen deze labiele componenten niet op grotere diepte in het profiel voor, omdat deze al zijn geoxideerd door andere oxidatoren. Dit zou impliceren dat actuele pyrietvorming slechts in een beperkt bereik (wortels) van het profiel kan optreden. Dit wordt ondersteund door de ervaringskennis dat pyrietframboïden vaak in wortelresten worden aangetroffen.

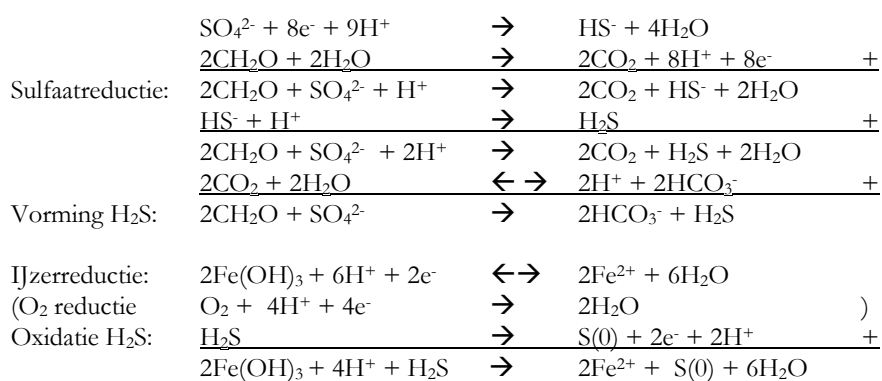
Van Dam en Pons (1972) maken onderscheid tussen:

- *primair* pyriet van allogene herkomst dat vòòr sedimentatie van organische stof, elders in een minerale bodemmatrix is gevormd;
- *secundair* pyriet dat tijdens sedimentatie in aanwezigheid van organische stof wordt gevormd;
- *tertiair* pyriet van autogene herkomst dat na sedimentatie is gevormd in wortelresten.

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

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

Volgens Marnette (1993) worden framboïdvormige kristallen gevormd in microsites binnen organisch materiaal. Dit is een zeer langzaam proces (jaren) waarbij eerst H<sub>2</sub>S en FeS worden gevormd en waarna FeS<sub>2</sub> (pyriet) ontstaat door sulfurisatie van FeS. Pyrietvorming als enkelvoudig kristal is snel (uren) en vindt zonder tussenproducten plaats. Afwisselend oxiderende en reducerende omstandigheden genereren Fe<sup>2+</sup> en S(0) als componenten voor pyrietvorming. Periodiek oxische condities stimuleren pyrietvorming over ijzermonosulfiden (FeS). Ijzermonosulfiden vormen een precursor bij pyrietvorming via een reactie met nulwaardig zwavel S(0):





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

De grootste fractie pyriet wordt daarom aangetroffen op plaatsen die zijn afgeschermd voor O<sub>2</sub>-diffusie, zoals binnen aggregaten van organische stof. Dit stemt goed overeen met de empirische ervaring dat pyriet vaak in wortelresten wordt aangetroffen. In wortelresten wordt zowel voldaan aan de voorwaarde van afscherming voor O<sub>2</sub>-diffusie als aan die van de aanwezigheid van makkelijk afbreekbaar organisch materiaal.

Het lijkt er dus op dat in een profiel de hoogste pyrietgehalten verwacht kunnen worden nabij het aërobe/anaërobe grensvlak. In dit grensvlak meldt Marnette (1993) een S-FeS<sub>2</sub>/S-FeS verhouding >30. In de permanent verzadigde zone met permanent lage redoxpotentialen worden voornamelijk ijzermonosulfiden (FeS) gevormd met een S-FeS<sub>2</sub>/S-FeS verhouding < 1. Dit impliceert dat pyriet dat in de permanent verzadigde zone (beneden GLG) wordt aangetroffen, in het verleden is gevormd en geen gevolg kan zijn van actuele vorming.

Marnette (1993) berekende sulfaatreductiesnelheden volgens verschillende methoden. Uit deze berekeningen bleek dat de reductiesnelheid temperatuurgevoelig is en met de diepte in het profiel afneemt. Via depositie binnenkomend sulfaat verdwijnt door reductie voor 70-80% als organisch en anorganisch S naar het sediment.

## 2.2.2 Sleutelfactoren pyrietvorming

Met de empirische dataset (zie bijlage 1) is via regressieanalyse onderzocht of er correlaties bestaan tussen pyriet en een of meer van de onderstaande sleutelfactoren:

- organische stof;
- actief ijzer (amorfe ijzeroxiden<sup>2</sup>);
- zuurgraad (ijzeroxiden zijn beter oplosbaar naarmate condities zuurder zijn).

Van de andere sleutelfactoren, sulfaat en afwisselend aërobe en anaërobe omstandigheden, waren geen empirische data beschikbaar. Omdat op alle onderzochte standplaatsen sprake is van periodieke fluctuaties van de grondwaterstand (zie

---

<sup>2</sup> Het gehalte amorfe ijzeroxiden werd bepaald door een oxalaatextractie van de grond (Schwertmann, 1964).

bijlage 1) is verondersteld dat overal waar pyriet nabij maaiveld voorkomt, afwisselend aërobe en anaërobe omstandigheden optreden.

Via regressieanalyse (Paine et al. 2000) met de gegevens uit de empirische dataset (n=67) worden geen correlatieve verbanden gevonden tussen FeS<sub>2</sub> gehalte en pH, Fe<sub>ox</sub>, of organische stof. Ook multiple regressie modellen geven slechts een lage verklaarde variantie (tabel 1), zowel met niet getransformeerde als lognormaal getransformeerde gegevens.

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

Responsvariabele	Verklarende variabelen				R <sup>2</sup>
FeS <sub>2</sub>	Fe <sub>ox</sub>	Org. stof**	pH-KCl**	Constante**	0,12
Ln-FeS <sub>2</sub>	Ln-Fe <sub>ox</sub>	Ln-Org.stof***	pH-KCl	Constante*	0,33

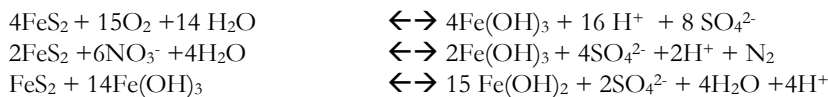
In geen enkel geval levert het gehalte ijzeroxiden (Fe<sub>ox</sub>) een significante bijdrage aan de verklaring van het pyrietgehalte. Wel lijkt het organische stofgehalte en de pH enige verklaring te leveren. Uit de dataset kan dus niet herleid worden dat het voorkomen van pyriet kan worden verklaard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

Omdat de aanwezigheid van sulfaat wel een belangrijke sleutelfactor is, maar niet in de dataset voorkomt, lijkt de hoeveelheid pyriet vooral afhankelijk te zijn van de omvang van de beschikbare sulfaatbron.

### 2.2.3 Pyrietoxidatie

Door zowel chemische als bacteriologische oxidatie kan pyriet verdwijnen (Marnette 1993), waarbij zuurionen, ijzeroxiden en sulfaat of elementair zwavel gevormd worden. Soms kunnen hierbij pseudomorfe goethietkristallen (met de vorm van pyrietkristallen ontstaan (Rabenhorst en Haering 1989).

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



In beide door Marnette onderzochte vennen werd een modelmatige evaluatie van de zwavelbalans uitgevoerd, waarbij parameters voor sulfaatreductie en zwaveloxidatie werden gecalibreerd. De sulfaatreductiesnelheid (0,4 - 3 d<sup>-1</sup>) blijkt een veelvoud groter dan de oxidatiesnelheid (10<sup>-3</sup>-10<sup>-5</sup> d<sup>-1</sup>). Ludwig et al. (1999) stelden pyrietoxidatie vast onder vochtige aërobe omstandigheden: 3 dagen: 10%, 18 d: 15%, 90 d: 60%, 180 d: 90%.



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

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

## 2.2.4 Conclusies

- Enkelvoudige pyrietkristallen worden snel gevormd; de vorming van pyrietframboïden is een langzaam proces. Pyrietvorming vindt plaats op het grensvlak van de aërobe en anaërobe zone, waar zuurstof wel in macroporiën, maar niet in organische enclosures (wortelresten) kan doordringen. Onder permanent reducerende omstandigheden worden voornamelijk ijzermonosulfiden gevormd.
- Pyriet wordt vaak in wortelresten aangetroffen.
- De aanwezigheid van makkelijk afbreekbare (labiele) organische stof, ijzer en sulfaat zijn de belangrijkste sleutelfactoren voor pyrietvorming.
- Met een landelijke dataset konden geen relaties worden aangetoond tussen pyrietgehalten en de sleutelfactoren.
- Pyrietvorming lijkt van 'bovenaf' in het profiel plaats te vinden; sulfaatreductie neemt met de diepte in het profiel af.
- Pyrietoxidatiesnelheden zijn een veelvoud lager dan sulfaatreductiesnelheden. Pyrietoxidatie kan door coatings van organische stof of ijzeroxiden verder worden geremd.
- De vorming van pyriet in voor zuurstof afgeschermd micro-enclosures en de aanwezigheid van coatings maken het waarschijnlijk dat pyriet niet zeer gevoelig is voor tijdelijke aërobe perioden. De aanwezigheid van pyriet in dagzomende horizonten van bodems met periodieke schommelingen van de waterstand tot onder de pyrietvoorkomens is daardoor zeer aannemelijk.



## 3 Micromorfologisch onderzoek

### 3.1 Inleiding

Uit een literatuurstudie naar vorming en voorkomen van pyriet bleek dat de verschijningsvorm van pyriet (enkelvoudig kristal, framboïd, clusters) informatie kan bevatten over de omstandigheden tijdens de vorming. Mogelijk dat micromorfologisch onderzoek aan slijpplaten van bodemmonsters met pyriet nader inzicht kon geven in de omstandigheden van pyrietvorming. Van de monsters die werden verzameld in de diepteprofielen van Lage Maden en Punthuizen (zie bijlage 1, tabel 2), werden daarom slijpplaten gemaakt voor micromorfologisch onderzoek met een petrografische macro- en microscoop (Jongmans 2004).

### 3.2 Methode

In het veld zijn met een guts (Ø 10cm) ongestoorde kolommen bodemmateriaal gestoken. Uit deze kolommen zijn op verschillende diepten ongestoorde monsters (7x7 cm) in kartonnen doosjes genomen. Uit deze monsters is met aceton het water verdreven (Miedema et al. 1974). Vervolgens zijn de monsters onder vacuüm geïmpregneerd en zijn er slijpplaten van vervaardigd (FitzPatrick 1970) die zijn beschreven.

### 3.3 Resultaten

#### *Punthuizen*

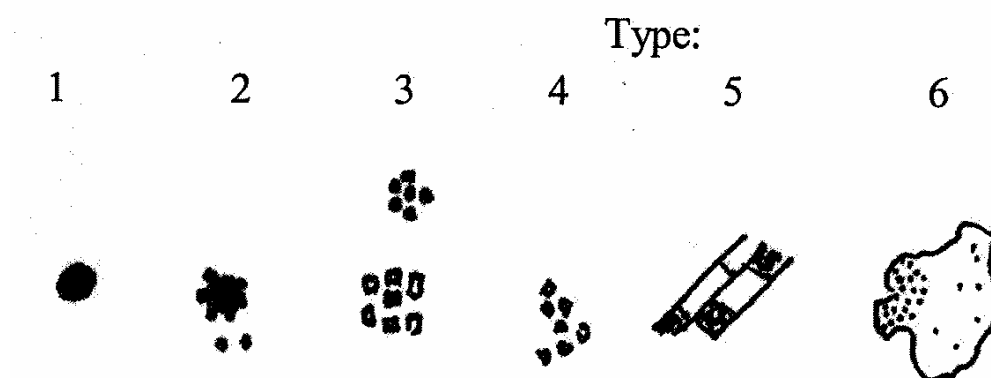
Op verschillende diepten komen random verspreid in de grondmassa opake reflecterende verschijnselen voor (10-30 micron), die als pyrietframboïden zouden kunnen worden geïnterpreteerd. De duidelijkste voorbeelden komen ondiep voor, maar de hoeveelheden zijn gering. Interpretatie op basis van zulke kleine hoeveelheden is riskant, zodat in dit profiel pyriet niet overtuigend kan worden aangetoond met micromorfologisch slijpplaatonderzoek.

#### *Lage Maden*

Over het gehele profiel (0-140 cm-mv) komt zowel ten dele veraard veen voor met een dichte pakking (grondmassa 1), als weinig aangetast veen met duidelijk herkenbare plantendelen met veel celstructuur (grondmassa 2). In grondmassa 2 komt een veel grotere hoeveelheid pyriet voor dan in grondmassa 1. Er konden zes verschijningsvormen van pyriet worden onderscheiden (figuur 3):

- Type 1: Gesloten bolvormige framboïden (10-30 micron);
- Type 2: Idem als type 1 maar met een hoekige buitenrand door het voorkomen van kleine (< 5 micron) kubische pyrietkristallen;
- Type 3: Framboïden (30-100 micron) die bestaan uit een losse stapeling van kubische pyrietkristallen van dezelfde grootte;
- Type 4: Onregelmatige clusters (100 micron) bestaand uit hoekige pyrietkristallen;
- Type 5: Plantencellen gevuld met pyrietkristallen of framboïden van het type 1;
- Type 6: Onregelmatige velden tot 500 micron met zeer kleine pyrietkristallen (<1 micron).

In het veraarde veen (grondmassa 1) komt voornamelijk pyriet van het type 1 voor (figuur 4). In het niet veraarde veen (grondmassa 2) worden alle pyriettypen aangetroffen.

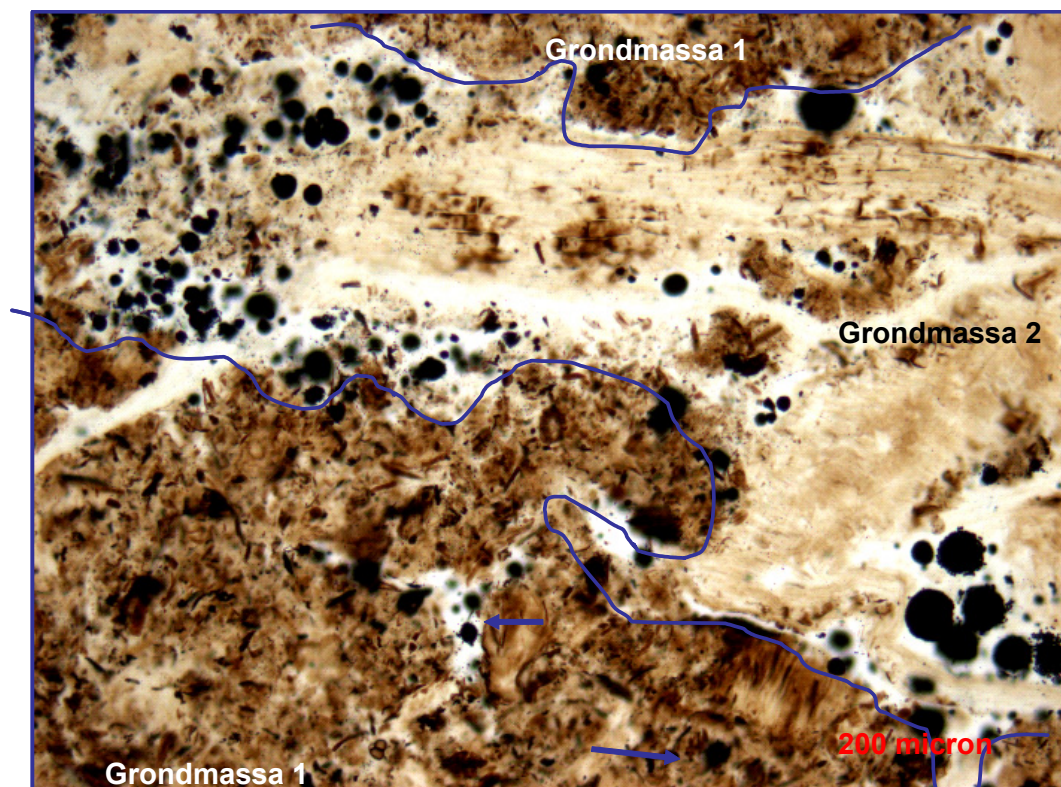


Figuur 3. Verschijningsvormen van pyriet in slijpplaten van bodemmonsters uit Lage Maden (Bron Jongmans 2004).

Tijdens de veengroei worden de verschillende grondmassa's afwisselend gevormd. Grondmassa 1 zal zijn gevormd onder periodiek oxidatieve omstandigheden waardoor veraarding kon optreden in de toenmalige veenbovengrond. Tijdens de meer reductieve omstandigheden domineert veengroei weer en zullen planten in het onderliggende veraarde veen wortelen. Deze wortels zullen bij een volgende oxidatieve periode niet meer worden aangetast. Door deze periodiciteit in oxidatieve en reductieve perioden is het typische profiel met afwisselend veraard veen (grondmassa 1) en onveraarde plantenresten (grondmassa 2) ontstaan. Het dominante voorkomen van pyriet in grondmassa 2 suggereert dat pyrietvorming preferent plaatsvindt in de aanwezigheid van poreuze, verse, niet veraarde organische stof. Deze labiele organische stof is waarschijnlijk een betere energiebron voor de sulfaatreducerende bacteriën. Het naast elkaar voorkomen van verschillende verschijningsvormen van pyriet is ook een aanwijzing voor vorming onder afwisselend oxidatieve en reductieve perioden (Bush & Sullivan, 1999).

In de veraarde grondmassa 1 komt aanzienlijk minder pyriet voor en indien aanwezig alleen als type 1 (framboïden). Het is niet duidelijk of in deze grondmassa geen pyrietvorming plaatsvindt (Jongmans 2004), dan wel dat pyrietvorming wel heeft plaatsgevonden maar tijdens de veraarding weer is geoxideerd. Bekend is (2.2.3) dat

door coatings de oxidatie van framboïden sterk kan worden geremd. Mogelijk vandaar dat in grondmassa 1 alleen (tegen oxidatie beschermde) framboïden worden aangetroffen en de enkelvoudige kristallen door oxidatie zijn opgelost. De poreuze structuur van grondmassa 1 biedt voldoende mogelijkheid voor periodieke toetreding van zuurstof aan maaiveld door seizoensfluctuatie van de grondwaterstand, wat gunstig is voor pyrietvorming (2.2.1). Ook kan zuurstof zijn toegetreden via wortels van riet of russen. Fasen met veraarding en pyrietoxidatie zouden het gevolg zijn van klimaatsschommelingen (perioden van drogere jaren afgewisseld met nattere perioden).



*Figuur 4. Geringe hoeveelheid pyriet in grondmassa's 1 en veel pyriet in grondmassa 2 (Bron Jongmans 2004).*

### 3.4 Conclusies

- Met micromorfologisch onderzoek kon niet met zekerheid de aanwezigheid van pyriet worden vastgesteld in het profiel van Punthuizen.
- In Lage Maden komen aanzienlijke hoeveelheden pyriet voor in verschillende vormen en verdeeld over het gehele profiel.
- Pyriet wordt hoofdzakelijk aangetroffen in niet aangetaste, niet verweerde plantedelen met duidelijke celstructuren en rondom een hoge porositeit. Pyriet komt daar in alle verschijningsvormen voor.
- In veraard veen wordt nauwelijks pyriet aangetroffen en dan alleen als framboïden.

- Door de veelheid van verschijningsvormen van pyriet in het niet veraarde veen wordt geconcludeerd dat pyrietvorming daar een actueel proces is.
- Micromorfologisch kan niet vastgesteld worden of pyriet gevormd wordt ten gevolge van een sulfaatbron via atmosferische depositie of via kwel van grondwater.

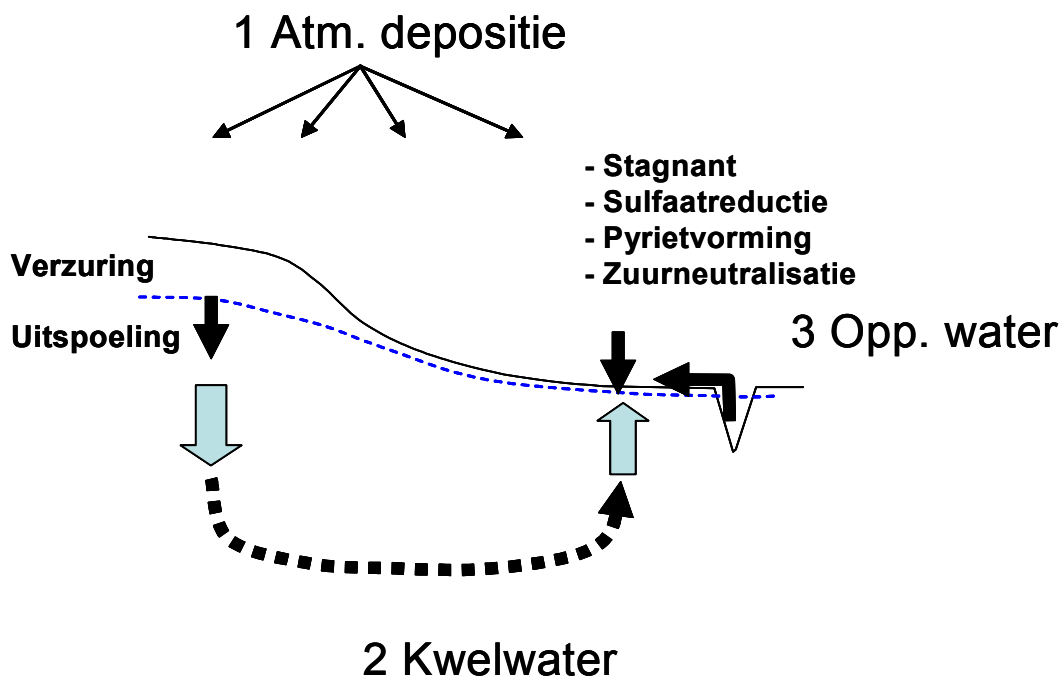
## 4 Zwavelbronnen

### 4.1 Inleiding

In paragraaf 2.2.2 bleek dat het pyrietgehalte maar in beperkte mate verklaard kan worden uit de sleutelfactoren voor pyrietvorming: ijzeroxiden, pH en organische stof. Geconcludeerd werd dat de beschikbaarheid van sulfaat, waarvan geen gegevens beschikbaar waren, mogelijk de belangrijkste variabele zou zijn om de aanwezigheid van pyriet te verklaren.

Omdat pyrietvorming een langzaam proces is en pyriet onder anaërobe omstandigheden nauwelijks meer verdwijnt moet de voorraad pyriet in de bodem beschouwd worden als een functie van de aanvoer van sulfaat over een langere periode. Geprobeerd is de sulfaatbronnen te kwantificeren en de in de tijd geaccumuleerde sulfaataanvoer via atmosfeer of waterstromen te vergelijken met de pyrietvoorraad in bodemprofielen (Figuur 5).

Om de aanvoer van sulfaat te kwantificeren is een schatting gemaakt van de atmosferische SO<sub>2</sub> depositie in Nederland sinds 1900 (Mylona 1996) en de mogelijke aanvoer sinds 1950 van sulfaat via kwelwater op basis van hydrologische karakteristieken van verschillende grondwatersystemen in Nederland (de Vries 1974).



Figuur 5. Drie mogelijke bronnen van sulfaataanvoer naar natte kwelafhankelijke ecosystemen: 1) atmosferische depositie 2) kwelwater 3) oppervlakte water.

## 4.2 Methoden

### *Sulfaatbronnen en tijdshorizonten*

Als belangrijkste bronnen van sulfaat komen directe atmosferische depositie en indirecte toestroming via grond- of oppervlakte water in aanmerking.

Als tijdshorizon voor depositie is 1880 gekozen met als argument dat dit als het begin van de sterke Europese industrialisatie kan worden beschouwd (Mylona 1996). Dit impliceert dat accumulatie van pyriet door atmosferische depositie een proces is dat ongeveer 125 jaar gaande is.

Als tijdshorizon voor de sterke belasting van het grond- en oppervlakte water is 1950 gekozen. Als argument hiervoor wordt verwezen naar van Beek et al. (1996), die stellen dat hoge concentraties sulfaat ( $> 100\text{mg.L}^{-1}$ ) in grondwater (en dus in oppervlaktewater) niet direct zijn te verklaren uit aanvoer via meststoffen, mineralisatie van organische materiaal of atmosferische depositie. Hoge sulfaatconcentraties in grondwater zouden alleen te verklaren zijn door pyrietoxidatie in de diepere ondergrond door reductie van nitraat dat is uitgespoeld na overbemesting van landbouwgronden. Deze vorm van pyrietoxidatie zal pas sinds maximaal een halve eeuw verlopen, nadat in de loop van de 50-er jaren door sterke overbemesting in de landbouw nitraat in hoge concentraties naar het grondwater is gaan uitspoelen. Dit impliceert dat recente accumulatie van pyriet via kwel alleen aannemelijk is in stroomgebieden met een verblijftijd van het grondwater korter dan 50 jaar. Daarentegen kan pyriet in diepere bodemlagen ook door infiltrerend zuurstofhoudend water worden geoxideerd, wat een maximale concentratie van ca.  $17\text{ mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$  oplevert. Dit impliceert dat ook kwel met lage concentraties sulfaat tot hoge pyrietaccumulatie kan leiden als het proces maar lang genoeg duurt.

### *Historische sulfaatdepositie uit atmosfeer*

Gebaseerd op schattingen van de  $\text{SO}_2$ -emissie en een klimaatmodel leidde Mylona (1996) een historische trend af van droge en natte zwaveldepositie (1880-1990) in West Europa. De ruimtelijke resolutie bestond uit gridcellen van  $100 \times 100\text{ km}$ . Zij constateerde een piek in de emissies tussen 1960 en 1970 en een reductie in emissie sinds de 80-er jaren. Het onderzoek had een onzekerheidsmarge van  $\pm 30\%$ . Voor ons project is de depositie in Nederland geschat op 4 historische tijdstippen op basis van evaluatie van kaartbeelden (gridcel) en depositieklassen volgens Mylona (Tabel 2).

Tabel 2. Zwaveldepositie volgens Mylona (1996) in de gridcel ( $100 \times 100\text{ km}$ ) waarin Nederland is gelegen op vier historische tijdstippen.

Jaar	S-depositie ( $\text{mg.m}^{-2}$ )	
	Minimaal	Maximaal
1900	1000	2000
1930	2000	5000
1960	5000	10000
1990	2000	5000

De depositie in tussenliggende jaren is bepaald via lineaire interpolatie.



Voor de periode 1980-1997 zijn jaarlijkse zwaveldeposities ontleend aan RIVM studies (Bleeker & Erisman, 1996). Daarbij werden molSO<sub>x</sub>.ha<sup>-1</sup> omgerekend naar mgS.m<sup>-2</sup>.

Voor de zwaveldepositie van 1900 tot 1997 zijn de gegevens van Mylona (1996) en Bleeker & Erisman (1996) samengevoegd tot een reeks. Veronderstellende dat alle depositie in de vorm van SO<sub>2</sub> heeft plaatsgevonden en dat in natte hydrologisch stagnante (kwel)gebieden al het SO<sub>2</sub> wordt gereduceerd tot pyriet, werd de jaarlijkse maximale pyrietaccumulatie berekend en gesommeerd over de periode 1900-1997 volgens het format van tabel 3.

Tabel 3. Omrekeningsfactoren voor berekening van elementair zwavel en pyriet uit zwaveldioxide in verschillende dimensies.

	Depositie			Pyrietvorming	
	SO <sub>x</sub>		S	FeS <sub>2</sub>	
Dimensie	mol.ha <sup>-1</sup>	mmol.dm <sup>-2</sup>	g.dm <sup>-2</sup>	mmol.dm <sup>-2</sup>	g.dm <sup>-2</sup>
Waarde	X	X/1000	(X*32,06)/ 1000000	X/(2*1000)	(X*119,97)/ 2*1000000

### ***Historische sulfaataanvoer via grond- of oppervlakte water***

Met behulp van analytische rekenmodellen voor grondwaterstroming berekende De Vries (1974) karakteristieken voor hydrologische stelsels van verschillende orde in Nederland. Gebaseerd op de topografie onderscheidde de Vries primaire grondwaterstroomstelsels van de 1<sup>e</sup>, 2<sup>e</sup> en 3<sup>e</sup> orde, waarvoor hij met geohydrologische eigenschappen van de Nederlandse ondergrond hydrologische karakteristieken berekende.

Grondwaterstroomstelsels van de eerste orde bevinden zich op grote diepte en worden gestuurd door de primaire topografie van de 1<sup>e</sup> orde (globale hoogtetradiënt van ZO naar NW Nederland: helling 1 : <750), die in het pre-pleistoceen tot stand is gekomen. Zeer lange verblijftijden en trage stroming zijn kenmerkend.

Grondwaterstroomstelsels van de tweede orde worden aangedreven door de primaire topografie van de 2<sup>e</sup> orde die in het pleistoceen tot stand is gekomen. De hellingen zijn er minder steil (1 : 1000-3500). Het betreft grootschalige stroomstelsels die voorkomen onder het Drents Plateau, de Kempen, de Peelhorst, Zuidelijk dekzandgebied, Oostelijk dekzandgebied en de Stuwwallen. Het reliëf en daarvan afhankelijke hydrologische gradiënten zijn onvoldoende sterk om al het neerslagoverschot af te voeren, waardoor relatief trage grondwaterstroming, ondiepe grondwaterstanden en een relatief geringe afvoer naar de drainage basis (i.e. kwel) ontstaan (Tabel 4). De drainagebasis van de stroomstelsels van de tweede orde bestaat uit de kleine rivieren zoals de Dommel, Reuzel, Regge, Slinge, Drentse Aa, Berkel, Dinkel etc.

Grondwaterstroomstelsels van de derde orde zijn gevormd in het Holoceen door dekzandafzettingen en beekdalerosie en worden aangedreven door de primaire topografie van de derde orde. Dit bestaat uit een zwak golvend patroon van het maaiveld. Plaatselijk kan het reliëf voldoende sterk zijn om het gehele neerslagoverschot via lokale stroomstelsels van de derde orde af te voeren naar de laagtes in

het landschap. Deze lokale stelsels zijn weer gesuperponeerd op het (regionale) tweede orde systeem. Naarmate de orde van het stroomstelsel hoger is zal zijn stroomgebied kleiner zijn.

Tabel 4. Gemiddeld hydrologische opbolling ( $\Delta h$ ), drainageweerstand ( $Y$ ) kwel ( $U$ ), neerslagoverschot ( $N$ ) dikte van doorstroomde pakket ( $b$ ) en grondwaterstroomsnelheid ( $V$ ) in verschillende regionale stroomstelsels van de tweede orde in Nederland (Naar de Vries 1974).

Regio	$\Delta h$	$Y$	$U$		$N$		$b$	$V$	
	m	etm	m/etm	mm/etm	m/etm	mm/jr	m	cm/etm	m/jr
Oostelijk zandgebied	14	490000	2,86E-05	0,029	0,0009	329	50	5	18
Zuidelijk zandgebied	20	440000	4,55E-05	0,045	0,0006	219	100	3	11
Kempen	22	300000	7,33E-05	0,073	0,0007	256	100	5	18
Peel	20	220000	9,09E-05	0,091	0,0006	219	50	9	33
Drents Plateaux	12	110000	1,09E-04	0,109	0,001	365	150	6	22
Veluwe	30	30000	1,00E-03	1,000	0,001	365	200	13	47

Uit tabel 4 kan worden afgeleid dat de regionale hydrologische systemen van Pleistoceen Nederland, met uitzondering van de Veluwe, zeer geringe kwelfluxen genereren die nauwelijks boven  $0,1 \text{ mm.etm}^{-1}$  komen. Na een verblijftijd van 50 jaar heeft het grondwater in deze regionale systemen globaal een afstand van 500 tot 1500 m afgelegd. De kwel in regionale systemen is echter duurzaam van karakter.

Parallel aan het systeem van gesuperponeerde stroomstelsels ontwikkelde zich een systeem van drainagestelsels zodanig dat zich in het ontwikkelende landschap een evenwicht instelde tussen het gemiddelde neerslagoverschot en de afvoer daarvan naar drainagesystemen van de eerste orde zoals kleine rivieren en beken. Hierbinnen ontwikkelden zich als gevolg van erosie, steeds sterker vertakte en fijnmaziger afwateringspatronen als gevolg van perioden met extreme neerslag. Hierdoor ontstonden drainagestelsels van de tweede tot vijfde orde. Naarmate een drainagesysteem van hogere orde is, zijn de afstanden tussen de beekjes ( $L$ ) kleiner en is hun participatie in de afvoer minder frequent: bijv. alleen in winterperioden of tijdens extreme regenval.

Op basis van gemiddelde (geo)hydrologische karakteristieken (doorlatendheden) en landschapskenmerken (beekafstanden, reliëf) leidde de Vries (1974) de gemiddelde grondwaterstroomsnelheden en kwelfluxen af voor de verschillende drainagestelsels in het pleistocene landschap (Tabel 5).

Tabel 5. Grondwaterstanddiepte op waterscheiding ( $d$ ), afstand tussen beken ( $L$ ), drainage weerstand ( $Y$ ), kwel ( $U$ ) en grondwaterstroomsnelheid ( $V$ ) in grondwaterstroomstelsels van de tweede orde met drainagesystemen van verschillende orde. Aangegeven is bij welke neerslagoverschrijdingskans de drainagesystemen van de 3<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup> en 5<sup>e</sup> orde operationeel zijn (Naar de Vries 1974).

Orde drainagesysteem	Neerslag overschrijdingskans	$d$	$L$	$Y$	$U$	$V$
		cm	m	etm	mm/etm	cm/etm
0		125	10000	7000	0,32	2,2
1		80	4000	1400	0,85	2,1
2		50	1600	300	1,7	1,7
3	15%	38	400	66	5,8	2
4	5%	30	100	35	8,6	3
5	1%	27	25	7,5	36	12,5

Uit tabel 5 kan worden afgeleid dat door lokale hydrologische systemen een grotere kwelintensiteit gegenereerd kan worden dan in regionale systemen. De kwel kan in deze lokale systemen met een 2<sup>e</sup> orde drainagesysteem oplopen tot ca. 2 mm.etm<sup>-1</sup>. Deze systemen worden gekenmerkt door een afstand L/2 (zie tabel 5) tussen waterscheiding en beek, wat overeenkomt met ca. 800 m en relatief hoge grondwaterstanden (d). Het grondwater kan in deze lokale systemen in 50 jaar een afstand afleggen van 300 à 400 m.

In zeer lokale systemen met een hogere orde drainagesysteem kunnen incidenteel sterke kwelfluxen gegenereerd worden van 5-10 mm.etm<sup>-1</sup>. De afstand van beek tot de waterscheiding van deze zeer lokale systemen is ongeveer 50 tot 200 m en de afgelegde afstand van grondwater over een periode van 50 jaar bedraagt ongeveer 350-550 m. De kwel in lokale systemen is incidenteel van karakter. In lokale kwelssystemen hoeft kwel ondanks de sterke intensiteit niet te leiden tot grote hoeveelheden aangevoerd kwelwater gesommeerd over de tijd.

De in tabel 4 en 5 afgeleide kwelfluxen zijn gebruikt voor een schatting van de gemiddelde kwelintensiteiten en verblijftijden van het grondwater die in hydrologische stroomstelsels van het pleistocene Nederlandse landschap verwacht kunnen worden. Door kwelfluxen te vermenigvuldigen met sulfaatconcentraties in het grondwater kan bij benadering worden afgetast welke sulfaatvracht via grondwaterstromen aangevoerd kan worden naar kwelgebieden.

Als indicatie voor de sulfaatconcentratie van het grondwater is gevarieerd tussen:

1. 0,05 mmol.l<sup>-1</sup> voor anoxisch zeer sulfaatarm water;
2. 0,25 mmol.l<sup>-1</sup> voor sulfaathoudend water dat door pyrietomzetting als gevolg van infiltrerend zuurstofhoudend (oxisch) water verrijkt is met sulfaat (Beek et al. 2001);
3. 1 mmol.l<sup>-1</sup> voor sulfaatrijk grondwater dat door pyrietomzetting als gevolg van denitrificatie van infiltrerend nitraatrijk landbouwwater verrijkt is met sulfaat.

### ***Pyrietvoorraad***

Voor de berekening van de pyrietvoorraad in natuurgebieden werd de bodem per horizont kwantitatief bemonsterd. Hiertoe werd van de bemonsterde horizonten de dikte geregistreerd en het bulkgewicht (BD) afgeleid uit het gemeten organische stofgehalte (OS) via de relatie:

$$BD = 0,3262 \ln(\%OS) + 1,159 \text{ (Kemmers ongepubliceerde gegevens)}$$

Pyrietgehalten<sup>3</sup> werden per horizont bepaald en omgerekend met behulp van bulkgewicht en horizontdikte naar een pyrietvoorraad per horizont. De voorraden per horizont werden gesommeerd om de voorraad per profiel te berekenen.

---

<sup>3</sup> Pyrietgehalte werd bepaald volgens de methode Begeijn et al. 1978 (zie ook Buurman et al. 1996)

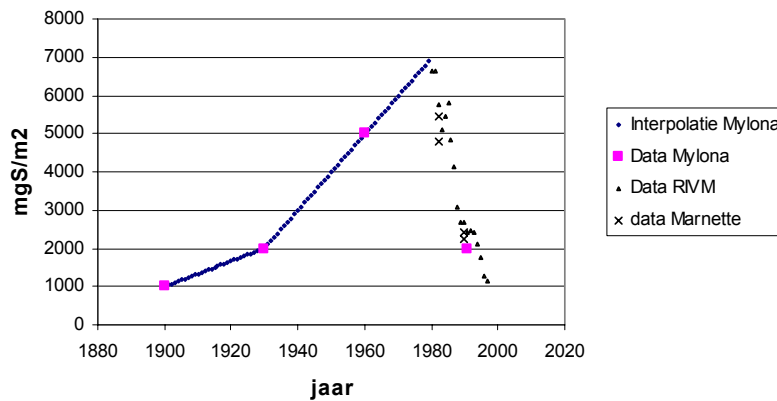
### 4.3 Resultaten

#### *Atmosferische depositie*

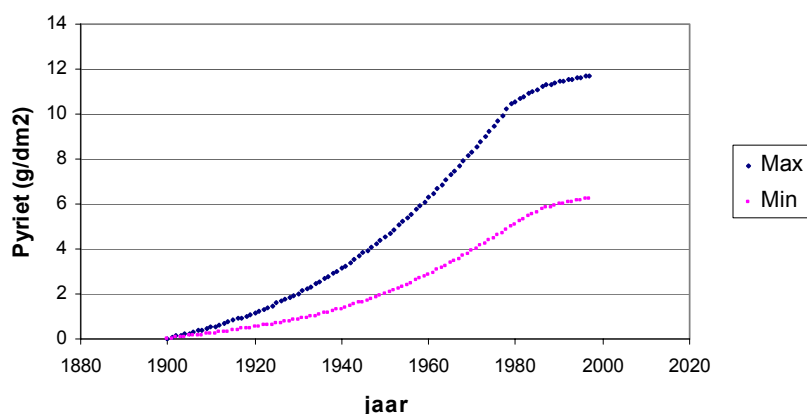
Figuur 6 geeft de door Mylona (1996) sinds 1900 berekende en geïnterpoleerde waarden voor de minimale jaarlijkse zwaveldepositie in Nederland en de door RIVM berekende waarden sinds 1980 (Bleeker & Erisman 1996). Uit de figuur kan worden herleid dat de depositie rond 1980 zijn hoogtepunt bereikte. De door Mylona voor 1990 modelmatig berekende minimale depositie stemt goed overeen met de meetgegevens van het RIVM. Tevens blijkt de door Marnette (1993) in 1980 en 1992 gemeten S-depositie in twee Veluwe vennen in orde van grootte goed overeen te stemmen met de cijfers van het RIVM.

Figuur 7 geeft de minimale en maximale hoeveelheid geaccumuleerd pyriet in de bodem bij de veronderstelling dat al het gedeponeerde zwaveldioxide door reductie wordt omgezet in pyriet.

Uit figuur 7 is af te lezen dat een hoeveelheid pyriet tussen minimaal 6 en maximaal 12 g.dm<sup>-2</sup> kan zijn geaccumuleerd in natte gronden sinds 1900 door atmosferische depositie. Marnette (1993) concludeerde uit zijn onderzoek aan vennen dat ca. 75% (70-80%) van het inkomende sulfaat door reductie verdwijnt naar het sediment. Dit betekent dat het een reële veronderstelling is dat tussen de 4,5 en 9 gFeS<sub>2</sub>.dm<sup>-2</sup> in natte gronden kan zijn geaccumuleerd.



Figuur 6. Jaarlijkse minimale zwaveldepositie in Nederland gebaseerd op modelberekeningen volgens Mylona (1996), gemeten depositie volgens RIVM sinds 1980 en volgens Marnette in 1980 en 1992.



Figuur 7. Minimale en maximale pyrietaccumulatie in natte gronden van Nederland indien alle zwavel van atmosferische herkomst zou worden gereduceerd tot pyriet.

### Zwavelaanvoer via kwel

In tabel 6 zijn voor combinaties van verschillende kwelfluxen en sulfaatconcentraties sulfaatvrachten berekend die via kwel over een periode van 50 jaar kunnen zijn aangevoerd. Deze sulfaatlast is omgerekend naar pyrietaccumulatie in het bodemprofiel in de veronderstelling dat sulfaat volledig wordt gereduceerd.

Tabel 6. Sulfaataanvoer via kwel bij verschillende kwelfluxen en sulfaatconcentraties en de potentiële pyrietaccumulatie in de bodem over verschillende tijdsintervallen.

Kwel			Sulfaat		Pyriet			
mm/etm	mm/jr	lit/jaar per dm2	Conc mmol/l	Kwellast per jaar		per 50jr	per 100jr	
				mmol/dm2		g/dm2		
0,1	36,5	0,365	1	0,37	0,18	0,02	1,1	2,2
0,1	36,5	0,365	0,5	0,18	0,09	0,01	0,5	1,1
0,1	36,5	0,365	0,25	0,09	0,05	0,01	0,3	0,5
0,1	36,5	0,365	0,05	0,02	0,01	0,00	0,05	0,11
0,5	182,5	1,825	1	1,83	0,91	0,11	5,5	10,9
0,5	182,5	1,825	0,5	0,91	0,46	0,05	2,7	5,5
0,5	182,5	1,825	0,25	0,46	0,23	0,03	1,4	2,7
0,5	182,5	1,825	0,05	0,09	0,05	0,01	0,3	0,5
1	365	3,65	1	3,65	1,83	0,22	10,9	21,9
1	365	3,65	0,5	1,83	0,91	0,11	5,5	10,9
1	365	3,65	0,25	0,91	0,46	0,05	2,7	5,5
1	365	3,65	0,05	0,18	0,09	0,01	0,5	1,1
3	1095	10,95	1	10,95	5,48	0,66	32,8	65,7
3	1095	10,95	0,5	5,48	2,74	0,33	16,4	32,8
3	1095	10,95	0,25	2,74	1,37	0,16	8,2	16,4
3	1095	10,95	0,05	0,55	0,27	0,03	1,6	3,3

Het is waarschijnlijker dat grondwater met hoge sulfaatconcentraties in de afgelopen 50 jaar is uitgetreden in kwelzones van lokale systemen dan in kwelzones van regionale systemen. De lokale systemen zijn kleiner van omvang en hebben kortere verblijftijden van het grondwater dan regionale systemen. De combinatie van lage sulfaatconcentraties en geringe kwelfluxen is voor regionale systemen daarom de meest waarschijnlijke. Evenzo is de combinatie van hoge sulfaatconcentraties en grote kwelfluxen het meest waarschijnlijk voor lokale systemen. Toepassing van deze combinaties in tabel 6 laat zien dat door kwel uit regionale systemen (maximaal 0,1 mm.etm<sup>-1</sup> kwel en anoxisch water) een pyrietvoorraad in de bodem kan zijn opgebouwd van 0,05 g.dm<sup>-2</sup> over een periode van 50 jaar. Voor oxische regionale

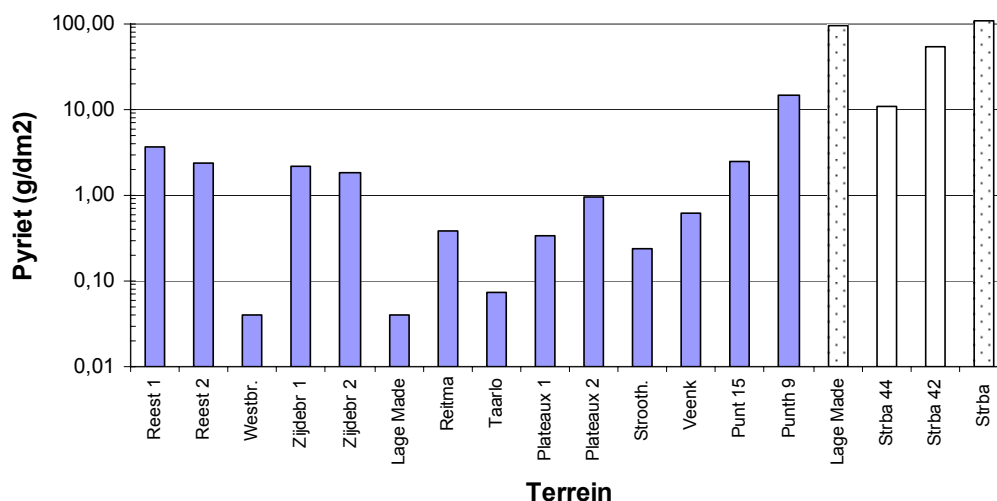
kwelsystemen (maximaal  $0,25\text{mmol SO}_4^{2-}$ ) zou een periode van 100 jaar nodig zijn om  $0,5\text{g FeS}_2\cdot\text{dm}^{-2}$  te genereren.

Omdat lokale sulfaat verrijkte systemen ( $3\text{ mm}\cdot\text{etm}^{-1}$  kwel) steeds minder permanent zijn naarmate hun drainagesysteem van een hogere orde is, zal de door kwel aangevoerde pyrietvoorraad over een periode van 50 jaar minder bedragen dan de  $32,8\text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}$  die in tabel 6 is berekend. Bij nog sterkere kwelfluxen moet de kanttekening worden gemaakt dat deze alleen periodiek gegenereerd worden en niet continu aanwezig zijn, zodat de pyrietvoorraad niet evenredig met de kwelflux toeneemt.

Uiteraard zijn deze berekeningen gebaseerd op aannames over gemiddelde waarden. In de praktijk zullen ongetwijfeld afwijkingen daarvan optreden.

### ***Pyrietvoorraden in natuurgebieden***

In bijlage 2 is een overzicht gegeven van de berekende pyrietvoorraden van de onderzochte natuurgebieden in Nederland. De meeste profielen hebben een diepte tot maximaal 30 cm. Van enkele profielen (Lage Made en het profiel Strba uit Slowakije) zijn berekeningen gemaakt van voorraden over grotere diepte.



*Figuur 8. Pyrietvoorraad in een aantal bodemprofielen (0-30 cm) van natte natuurgebieden in Nederland en Slowakije.*

De in het profiel (0-30cm) geaccumuleerde pyrietvoorraad (Figuur 8) varieert van minder dan 0,1 tot ruim  $14\text{ gFeS}_2\cdot\text{dm}^{-2}$  bodem in Punthuizen. In enkele kalkmoerassen met sterk geconcentreerde (krater)kwel in Slowakije (Strba) komt over een vergelijkbare diepte plaatselijk tot meer dan  $55\text{ gFeS}_2\cdot\text{dm}^{-2}$  bodem voor. In een profiel tot een diepte van ruim een meter in Lage Made (Dr) en Slowakije komen voorraden van resp. ruim 96 tot ruim  $108\text{ gFeS}_2\cdot\text{dm}^{-2}$  voor.

Uit een vergelijking van tabel 6 en figuur 8 blijkt dat het niet waarschijnlijk is dat de pyrietvoorraden in de onderzochte natuurgebieden verklaard kunnen worden uit regionale met sulfaat verrijkte kwelsystemen van het Oostelijke en Zuidelijke zand-

gebied, de Kempen de Peel en het Drents Plateau. Door deze systemen kan over een periode van 50 jaar maximaal  $0,05 \text{ gFeS}_2\text{.dm}^{-2}$  worden geaccumuleerd. Wel kunnen lokale stelsels die met sulfaat zijn verrijkt een accumulatie in de grootteorde van  $10 \text{ gFeS}_2\text{.dm}^{-2}$  veroorzaken. Wel is het waarschijnlijk dat oxische regionale systemen, in de loop van 5-10 eeuwen door pyrietoxidatie in de diepere ondergrond een hoeveelheid sulfaat naar kwelzones kunnen hebben getransporteerd die voldoende is om de pyrietvoorraad in natuurgebieden te verklaren.

#### 4.4 Conclusies

- De in het profiel (0-30cm) geaccumuleerde pyrietvoorraad in natte natuurgebieden varieert van minder dan 0,1 tot ruim  $14 \text{ gFeS}_2\text{.dm}^{-2}$ . De pyrietvoorraad die uit atmosferische zwaveldepositie over de afgelopen 125 jaar verklaard kan worden bedraagt minimaal 4,5 en maximaal  $9 \text{ g FeS}_2\text{.dm}^{-2}$ .
- De aanvoer van sulfaat uit de atmosfeer over de afgelopen 125 jaar is ruim toereikend om de oppervlakkig geaccumuleerde pyrietvoorraad in de bodem van Nederlandse natuurgebieden te kunnen verklaren, zelfs als slechts 75% van het aangevoerde sulfaat door reductie zou worden omgezet in pyriet.
- Aanvoer van sulfaat via regionale kwelssystemen over de afgelopen 50 jaar lijkt niet toereikend om de pyrietvoorraad te kunnen verklaren in de meeste natuurerreinen.
- Voorraden groter dan  $10 \text{ gFeS}_2\text{.dm}^{-2}$  lijken slechts verklaard te kunnen worden uit systemen met een sterke kwelflux in combinatie met hoge sulfaatconcentraties. Het is het meest waarschijnlijk dat dit lokale kwelssystemen zijn met korte verblijftijden ( $<50 \text{ jr}$ ) die grenzen aan landbouwgebieden waar nitraatuitspoeling plaatsvindt.
- Pyrietvoorraden van  $100 \text{ gFeS}_2\text{.dm}^{-2}$  of groter lijken alleen uit systemen met extreem hoge kwelfluxen te kunnen worden verklaard, die in Nederland niet waarschijnlijk zijn.
- De pyrietvoorraad over grotere diepte (0-130 cm) in het profiel van Lage Maden is te groot om verklaard te kunnen worden uit atmosferische depositie over de afgelopen 125 jaar en het is niet waarschijnlijk dat een dergelijke voorraad kan worden verklaard uit lokale kwel over een periode van 50 jaar. Niettemin is op basis van micromorfologisch onderzoek vastgesteld dat pyrietvorming in dit profiel een actueel proces is.





## 5 Pyriet en fosfaatgedrag

### 5.1 Inleiding

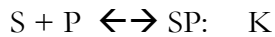
Algemeen wordt verondersteld dat fosfaat door ijzer- en aluminiumoxiden wordt geadsorbeerd, waardoor de fosfaatconcentratie in het bodemvocht relatief laag blijft (Van der Zee & van Riemsdijk 1986). Onder anaërobe omstandigheden kunnen ijzeroxiden reduceren en oplossen, waardoor adsorptiecapaciteit verloren gaat en fosfaat in oplossing komt. Onder aërobe omstandigheden zal de adsorptiecapaciteit weer toenemen omdat ijzeroxiden weer worden teruggevormd (Young & Ross 2001). Indien bovendien sulfaat aanwezig is kan het gereduceerde ijzer in combinatie met sulfiden pyriet vormen. Door de relatief slechte oplosbaarheid van pyriet is deze reactie minder goed omkeerbaar, waardoor fosfaat 'permanent' gemobiliseerd blijft (Golterman 1995, Lamers et al. 1998).

In dit hoofdstuk wordt onderzocht of er empirische aanwijzingen bestaan dat fosfaat onder anaërobe omstandigheden een adsorptiegedrag vertoont dat anders is dan onder aërobe omstandigheden. Daarnaast wordt onderzocht of sulfaat het fosfaat-adsorptiegedrag onder anaërobe omstandigheden beïnvloedt.

### 5.2 Theoretische aspecten

#### *Adsorptie en desorptie van fosfaat*

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



waarbij als reactievergelijking geldt:

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

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

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

Eliminatie van S levert:

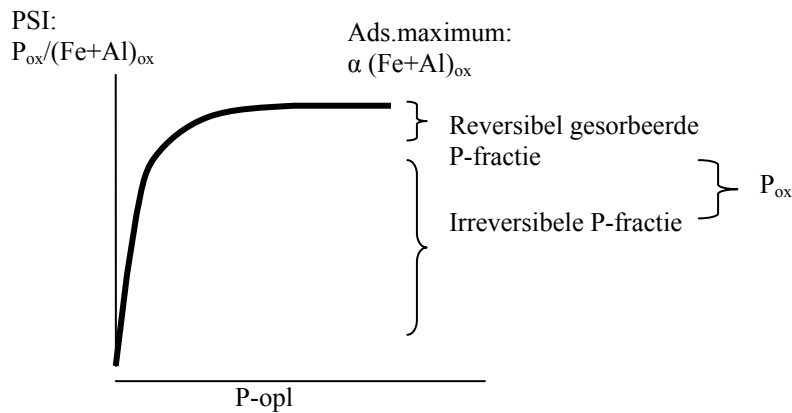
$$\begin{aligned} [SP]/[St-SP] \cdot [P] &= K \\ [SP] &= K \cdot \{ [St-SP] \cdot [P] \} \\ [SP] &= K \cdot [St] \cdot [P] - K \cdot [SP] \cdot [P] \\ [SP] + K \cdot [SP] \cdot [P] &= K \cdot [St] \cdot [P] \\ [SP](1+K \cdot [P]) &= K \cdot [St] \cdot [P] \\ [SP] &= [St] \cdot K \cdot [P] / (1+K \cdot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

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

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

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

De Langmuir-isotherm geeft het verband weer tussen de geadsorbeerde fosfaatfractie (PSI) en opgelost fosfaat ( $P_{opl}$ ). Dit verband verloopt niet lineair (zie figuur 9). Het horizontale deel van de isotherm wijst op fosfaatverzadigde omstandigheden, waarbij fosfaat vooral vanuit de gesorbeerde (i.e. reversibel gebonden) fase in oplossing komt en makkelijk beschikbaar is. In het verticale deel van de curve is de fosfaatconcentratie veel sterker gebufferd en verandert de concentratie nog maar langzaam: in dit deel van de curve is een langzame diffusiereactie verantwoordelijk voor het slechts moeizaam in oplossing komen van de gefixeerde (quasi-irreversibele) fosfaatfractie (Koopmans et al. 2004). In dit deel van de curve is de fosfaatbeschikbaarheid gering. De helling van het verticale deel van de isotherm geeft informatie over de bindingssterkte ( $K$ ) van het evenwicht tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat.



Figuur 9. Langmuir-isotherm voor de beschrijving van het adsorptiegedrag van fosfaat in aanwezigheid van ijzer- en aluminiumoxiden.

## 5.3 Methoden

### 5.3.1 Fosfaatgedrag, vernetting en sulfaat

Met een empirische dataset (bijlage 3) afkomstig van landbouwkundig gebruikte gronden onder uiteenlopende bodemkundige (substraat) en hydrologische omstandigheden (redox), is via regressieanalyse gezocht naar relaties tussen de

fosfaatverzadiging van de bodem en de fosfaatconcentratie<sup>4</sup> in het bodemvocht. De bodemmonsters werden op basis van de diepte van herkomst en informatie over de GLG toegeedeeld aan de redoxgroep 1 (aëroob) of 2 (anaëroob).

Met Genstat (Paine et al. 2000) is vervolgens via een fitcurve procedure onderzocht of de relatie tussen de fosfaatverzadigingsindex (PSI) en de fosfaatconcentratie met een Langmuir-isotherm kan worden beschreven. Aansluitend bij de resultaten van het regressieonderzoek werd daarbij onderscheid gemaakt naar de redoxtoestand van de monsters (zie ook Roden en Edmonds 1997: fig 9). Met het model werden zowel voor aërobe als anaërobe omstandigheden de adsorptieparameters berekend: maximale PSI ( $\alpha$ ) en een bindingssterkte (K).

De gevonden adsorptieparameters werden gebruikt om met een onafhankelijke dataset uit natuurterreinen (zie bijlage 1) de fosfaatconcentratie in het bodemvocht te berekenen als functie van  $P_{ox}/\alpha(Al+Fe)_{ox}$  (=DPS: fosfaatverzadigingsgraad) onder oxiderende omstandigheden en onder reducerende omstandigheden met en zonder sulfaathoudend water.

In een groot deel van deze dataset komen monsters met oppervlakkig aanwezig (0-20 cm-mv) pyriet voor (paragraaf 2.1.1). Door te veronderstellen dat pyriet onder anaërobe omstandigheden gevormd is ten koste van ijzeroxiden is de fosfaatadsorptiecapaciteit verminderd. Berekend is welke fosfaatadsorptiecapaciteit er zonder pyriet zou zijn (tabel 7). Vervolgens werd de fosfaatconcentratie berekend volgens het format van tabel 7 met behulp van de eerder afgeleide parameters voor de Langmuir-isothermen voor verschillende milieuomstandigheden:

- reducerende condities met sulfaathoudend water;
- reducerende condities zonder sulfaathoudend water;
- oxiderende omstandigheden.

Tabel 7. Format voor de berekening van de adsorptiecapaciteit, het adsorptiemaximum en het opgelost fosfaat voor de verschillende milieuomstandigheden (voor waarden van adsorptiemaximum en bindingssterkte zie tabel 9).

Toestand milieu	Ads. capaciteit (S <sub>t</sub> )	Geadsorbeerd fosfaat	Adsorbtie Maximum (Q <sub>max</sub> )	Fosfaat verzadigings graad (DPS)	Binding sterkte	Opgelost fosfaat	
		mmol/kg	(-)	(-)	L.mg <sup>-1</sup>	mg/L	
Oxiderend	A	Al <sub>ox</sub> + Fe <sub>ox</sub> + FeS <sub>2</sub>	P <sub>ox</sub>	0,38* S <sub>t</sub>	P <sub>ox</sub> /Q <sub>max</sub>	1,028	DPS/ {1,028(1-DPS)}
Reducerend zonder sulfaat	B	Al <sub>ox</sub> + Fe <sub>ox</sub> + FeS <sub>2</sub>	P <sub>ox</sub>	0,185* S <sub>t</sub>	P <sub>ox</sub> /Q <sub>max</sub>	0,695	DPS/ {0,695(1-DPS)}
Reducerend met sulfaat	C	Al <sub>ox</sub> + Fe <sub>ox</sub>	P <sub>ox</sub>	0,185*S <sub>t</sub>	P <sub>ox</sub> /Q <sub>max</sub>	0,695	DPS/ {0,695(1-DPS)}

<sup>4</sup> De fosfaatconcentratie in het bodemvocht werd bepaald door de bodem met water te schudden in een w/v=1:2 verhouding gedurende 1 uur met 130 schudbewegingen per minuut (Koopmans 2004).

Om de effecten van anaërobie al dan niet in aanwezigheid van sulfaathoudend water te berekenen (scenario's) werden de berekende fosfaatconcentraties voor de verschillende scenario's met elkaar vergeleken.

1. effect vernatting aërobe grond met zwavel vrij water (Toestand B-A).
2. effect vernatting aërobe grond met zwavelhoudend water (Toestand C-A).
3. effect zwavel bij vernatting (Toestand C-B).

### 5.3.2 Fosfaatgedrag, vernatting en pyriet

In hoofdstuk 4 werd geconcludeerd dat de hoeveelheid sulfaat die gedurende de afgelopen eeuw via atmosferische depositie is geaccumuleerd ruim voldoende is om de berekende pyrietvoorraad in de meeste natuurterreinen te kunnen verklaren. Dit zou betekenen dat voordat in de 90-er jaren sulfaatverrijkt oppervlakte water werd aangevoerd naar natuurgebieden voor verdrogingbestrijding reeds pyriet in de bodem aanwezig geweest kan zijn. De vraag is of introductie van sulfaathoudend water in aanwezigheid van pyriet tot dezelfde processen leidt als wanneer vooraf geen pyriet in de bodem aanwezig zou zijn. Daartoe werden de resultaten geëvalueerd van een experiment (Kemmers et al. 2003) waarbij pyriethoudende gronden werden bevoeid met sulfaathoudend en sulfaatloos water. Bij bevoeiing dringt water van bovenaf via het maaiveld de bodem in.

## 5.4 Resultaten en discussie

### 5.4.1 Fosfaatgedrag, vernatting en sulfaat

#### *Regressieonderzoek*

De fosfaatverzadigingsgraad (PSI) kan het meest bevredigend (Tabel 8) met een enkelvoudig regressiemodel met groepen worden verklaard uit de fosfaatconcentratie en de redoxtoestand ( $R^2=73,7$ ;  $n=101$ ). Daarnaast bleek in een meervoudig regressiemodel met groepen ook een zwak significant effect van pH aangetoond te kunnen worden ( $R^2=76,3$ ). Het substraat (zand klei, veen,..) levert in geen van de modellen een significante bijdrage aan de verklaring van de PSI.

Tabel 8. Regressiemodellen ter verklaring van de fosfaatverzadigingsindex uit een empirische dataset ( $n=101$ ).

Respons variabele	Verklarende variabelen (all)			Groep	R <sup>2</sup>
LnP-verz	Ln[P <sub>Conc</sub> ]*				55,9
	Ln[P <sub>Conc</sub> ]*		pH-KCl		58,1
	Ln[P <sub>Conc</sub> ]*	Org.Stof*			66,7
	Ln[P <sub>Conc</sub> ]*			substraat	57
	Ln[P <sub>Conc</sub> ]*			Redox*	73,7
	Ln[P <sub>Conc</sub> ]*	Org. Stof*	pH-KCl*		71,8
	Ln[P <sub>Conc</sub> ]*	Org. Stof		Redox	75,8
	Ln[P <sub>Conc</sub> ]*		pH-KCl*	Redox	76,3

Het meervoudige regressiemodel met groepen kan als volgt worden geparаметriseerd ( $^{***}T_{pr} < 0,001$ ;  $^*0,05 < T_{pr} < 0,01$ ):

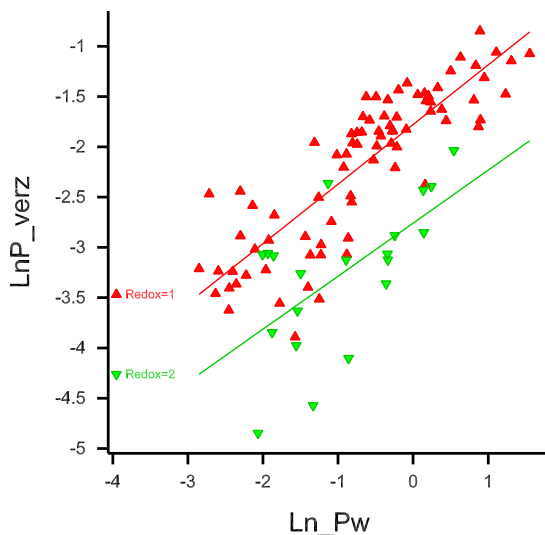
$$\begin{aligned} \text{Aëroob:} \quad \text{LnP-verz} &= 0,59\text{LnP}_{\text{conc}}^{***} - 0,183\text{pH}_{\text{KCl}}^* - 0,891^* \\ \text{Anaëroob:} &= 0,41\text{LnP}_{\text{conc}}^{***} - 0,563\text{pH}_{\text{KCl}}^* - 5,76^{***} \end{aligned}$$

In het model is de bijdrage van de  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  slechts zwak significant, zodat het enkelvoudige model dat gestratificeerd is naar de redoxstoestand met  $\text{LnP}_w$  als verklarende variabele eveneens goed voldoet (zie figuur 8).

Het enkelvoudige regressiemodel dat gestratificeerd is naar redoxstoestand heeft een verklaarde variantie van 73,7% (zie tabel 8) en kan als volgt worden geparаметriseerd:

$$\begin{aligned} \text{Aëroob:} \quad \text{LnP-verz} &= 0,59\text{LnP}_{\text{conc}}^{***} - 1,7782^{***} \\ \text{Anaëroob:} &= -0,065\text{LnP}_{\text{conc}}^{***} - 0,981^{***} \end{aligned}$$

In dit enkelvoudige regressiemodel blijkt onder anaërobe omstandigheden de  $\text{LnP}_{\text{conc}}$  geen significante bijdrage te leveren aan het model. Alleen het intercept levert een belangrijke bijdrage aan het model, hetgeen impliceert dat de P-verzadiging onder anaërobe omstandigheden lager is dan onder aërobe omstandigheden (zie figuur 10), terwijl verwacht mocht worden dat de adsorptiecapaciteit onder anaërobe omstandigheden door reductie zou afnemen en de P-verzadiging zou toenemen. Dit lijkt erop te wijzen dat de resultaten juist orthogonaal moeten worden geïnterpreteerd: niet de P-verzadiging neemt af, maar de P-concentratie neemt toe door anaërobie. Dit zou een aanwijzing kunnen zijn dat de P-adsorptiecapaciteit niet afneemt maar dat de bindingssterkte voor fosfaat (K) afneemt, waardoor het adsorptie-evenwicht verschuift naar de opgeloste fase.



*Figuur 10. Relatie tussen de fosfaatconcentratie van het bodemvocht en de fosfaatverzadiging van de bodem zoals beschreven door een enkelvoudig regressiemodel.*

### Langmuir-isothermen

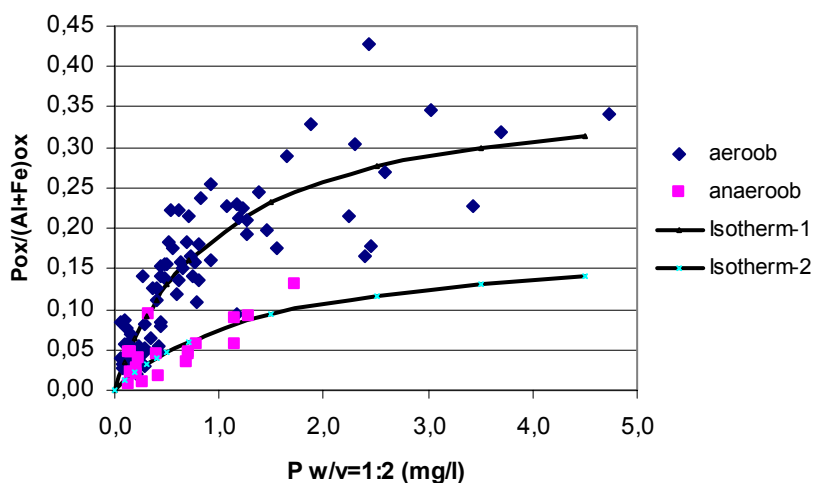
Door de empirische dataset te fitten aan het verloop van een Langmuir-isotherm konden de parameters worden afgeleid die het adsorptiegedrag van fosfaat bepalen (zie par. 5.2 vgl 1). Aansluitend bij de resultaten van het regressieonderzoek werd daarbij onderscheid gemaakt naar de redoxstoestand van de monsters.

De fitcurve procedure leidde tot de resultaten die in tabel 9 zijn gepresenteerd.

De gevonden Langmuir-isotherm voor aërobe omstandigheden kan voor 75% worden verklaard uit de empirische data. Voor  $\alpha$  is een waarde 0,383 (sd=0,032) en als evenwichtsconstante (bindingssterkte) een waarde  $K=1,028 \text{ l.mg}^{-1}$  (sd= 0,184) gevonden. Evenals bij de enkelvoudige regressie blijkt voor de anaërobe monsters een lage verklaarde variantie te worden gevonden, terwijl het gevonden model wel sterk significant is. De gefitte Langmuir-isothermen zijn weergegeven in figuur 11.

Tabel 9. Adsorptieparameters van een model voor de Langmuir-isotherm die het best aansluit bij de empirische data voor fosfaatgedrag onder aërobe en anaërobe omstandigheden.

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



Figuur 11. Verband tussen opgelost fosfaat en geadsorbeerd fosfaat gebaseerd op het evenwichtsverloop zoals beschreven met een Langmuir-isotherm voor aërobe en anaërobe omstandigheden. De monsters zijn afkomstig van landbouwkundig gebruikte gronden.

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

Koopmans (2004) vond in een laboratoriumexperiment met kalkloos zand dat arm was aan organische stof en verzadigd met fosfaat voor  $\alpha$  een waarde van 0,42-0,46 en een bindingssterkte  $K= 16,4 \text{ L.mg}^{-1}$ . De waarde van  $\alpha$  (0,38) voor aërobe omstandigheden komt in orde van grootte goed overeen met de experimentele data van

Koopmans. De waarde van  $\alpha$  voor anaërobe omstandigheden is aanzienlijk lager gelegen. De empirische resultaten laten aanzienlijk lagere waarden voor K zien dan Koopmans, die in een oplossing w/v=1:10 met 0,01 CaCl<sub>2</sub> extraheerde om het opgeloste fosfaat te bepalen. Extractie met CaCl<sub>2</sub> is milder dan met water en benadert de evenwichtsconcentratie het best (Koopmans 2004). Door te schudden met water worden hogere concentraties gevonden dan bij schudden met CaCl<sub>2</sub>. Dit zou betekenen dat in de empirische dataset geen evenwichtsconcentratie van fosfaat is gemeten, maar een 'desorbeerbare' concentratie, die ontstaat door een 'agressieve' P<sub>w</sub> (w/v=1:2) ontsluiting. Dit leidt altijd tot een hogere P-concentraties dan in de evenwichtssituatie. Deze hogere P-concentratie zou beschouwd kunnen worden als het voor de vegetatie potentieel beschikbare fosfaat, dat door desorptie of actieve ontsluiting door de plant beschikbaar kan komen.

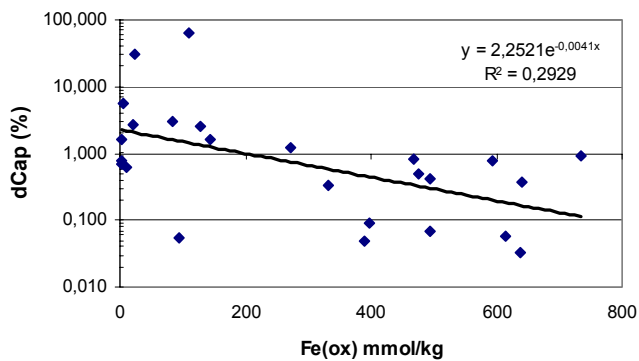
Onder anaërobe omstandigheden mag verwacht worden dat ijzeroxiden aan reductieprocessen onderhevig zijn, waardoor tweewaardige ijzeroxiden worden gevormd. Blijkbaar hebben gereduceerde ijzeroxiden een geringere adsorptiecapaciteit en bindingssterkte.

Roden and Edmonds (1997) vonden in gereduceerde, niet zwavelhoudende Fe(II)-rijke sedimenten een aanzienlijke fosfaatsorptie, die kon worden toegeschreven aan de vorming van Fe(II)hydroxide-PO<sub>4</sub> complexen of Fe(II)-PO<sub>4</sub> mineralen zoals vivianiet (Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Onder anaërobe omstandigheden vonden zij lagere waarden voor bindingssterkte en adsorptiemaximum dan onder aërobe condities. Patrick & Khalid (1974) constateerden in kolomexperimenten dat Fe(III)oxyhydroxiden fosfaat sterker binden, maar een kleiner specifiek oppervlak zouden bezitten dan de Fe(II)oxyhydroxiden. Zij concludeerden echter dat het adsorptiemaximum onder reducerende omstandigheden groter is dan onder oxiderende omstandigheden.

Uit deze korte vergelijking van onze resultaten met enkele andere literatuurbronnen kan worden geconcludeerd dat de effecten van anaërobie op de bindingssterkte in dezelfde richting wijzen: de mobilisatie van fosfaat neemt toe. De conclusies over het effect van anaërobie op de adsorptiecapaciteit zijn echter niet eenduidig. Daarbij moet de kanttekening worden gemaakt dat bij onze analyse de regressiecoëfficiënt voor anaërobe omstandigheden laag is. Nader onderzoek lijkt noodzakelijk.

### ***Verlies fosfaatadsorptiecapaciteit***

Met de empirische data van het OBN-onderzoek (Bijlage 1) werd berekend hoeveel fosfaatadsorptiecapaciteit verloren is gegaan door omzetting van ijzeroxiden in pyriet door reductie (Figuur 12).

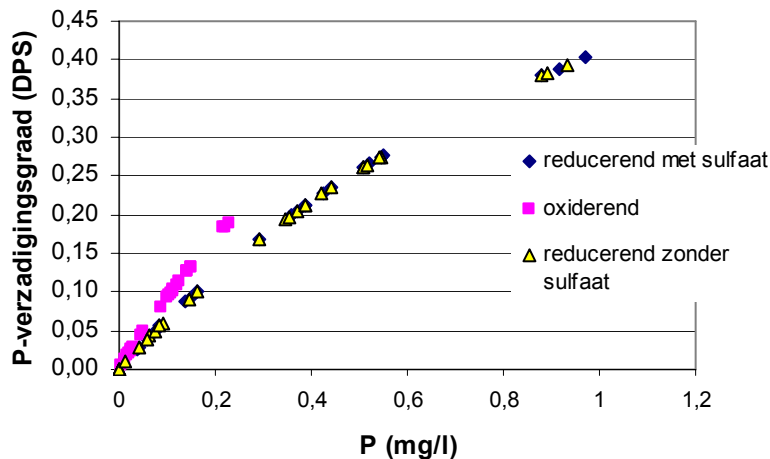


Figuur 12. Verlies aan fosfaatadsorptiecapaciteit (molaire basis) in relatie tot het ijzeroxalaatgehalte door opgetreden pyrietvorming in de bodem van OBN natuurgebieden.

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

### Fosfaatmobilisatie

Figuur 13 geeft de relatie tussen de fosfaatverzadigingsgraad (DPS) en de fosfaatconcentratie van de bodem in de OBN-terreinen volgens de afgeleide Langmuir-isothermen voor reducerende en oxiderende milieus. In reducerende milieus komen bij gelijke waarden van de fosfaatverzadiging hogere concentraties voor dan in oxiderende milieus. De aanwezigheid van sulfaat heeft geen invloed op het verloop van de isotherm.



Figuur 13. Fosfaatconcentratie als functie van de fosfaatverzadigingsgraad, afgeleid volgens Langmuir isothermen voor reducerende en oxiderende milieus.

De effecten van de drie scenario's werden vastgesteld door de verschillen tussen de berekende fosfaatconcentraties voor de verschillende toestanden te berekenen (Figuur 14). In figuur 14 zijn twee extreme punten buiten beschouwing genomen.



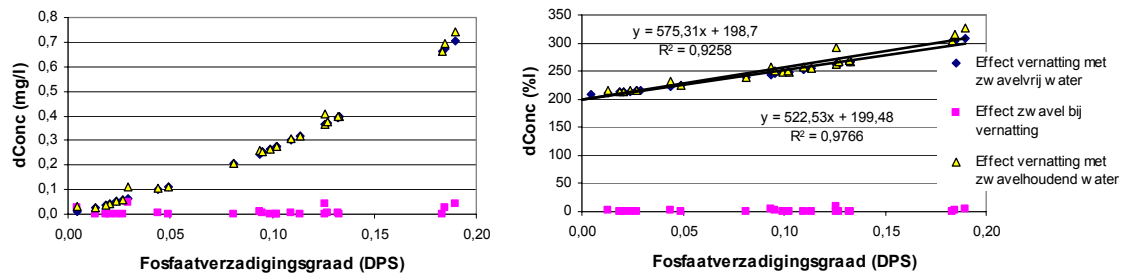
Het betreft de monsters Punthuizen 9 en 15 (zie bijlage 2 en Fig. 8) waar zeer veel pyriet is geaccumuleerd.

1. effect vernatting aërobe grond met zwavelvrij water (Toestand B-A).
2. effect zwavel bij vernatting (Toestand C-B).
3. effect vernatting aërobe grond met zwavelhoudend water (Toestand C-A).

Er is weinig verschil in effecten van de scenario's 1 en 3 zichtbaar. Voor beide scenario's geldt dat het effect sterker is naarmate de fosfaatverzadigingsgraad van de bodem hoger is. De overgang van aërobe omstandigheden naar anaërobe zowel sulfaathoudende als sulfaatvrije omstandigheden geeft afhankelijk van de fosfaatverzadiging een stijging van de fosfaatconcentratie te zien van 200-300%. Procentueel neemt het effect van de overgang van aërobe naar anaërobe omstandigheden in aanwezigheid van sulfaat iets sterker toe dan zonder aanwezigheid van sulfaat. Geconcludeerd moet worden dat door de sulfaataanvoer in de natte OBN-terreinen een hoeveelheid pyriet is gevormd die nauwelijks tot een grotere fosfaatmobilisatie heeft geleid dan wanneer geen sulfaataanvoer zou hebben plaatsgevonden. De hoeveelheid zwavel die in OBN-terreinen in de vorm van pyriet ligt opgeslagen heeft dus nauwelijks tot een effect in de fosfaatmobilisatie geleid. De effecten blijven beperkt tot een toename in de orde van grootte van enkele honderdsten van milligrammen P per liter.

Een uitzondering komt voor bij Punthuizen (monsters 9 en 15) met groot pyrietvoorraden. Op deze locaties laten de scenario's zeer sterke sulfaateffecten zien (50-200% verandering in Pconcentratie).

Nader experimenteel onderzoek is nodig om de empirisch gevonden adsorptieparameters van fosfaat onder anaërobe omstandigheden te toetsen.

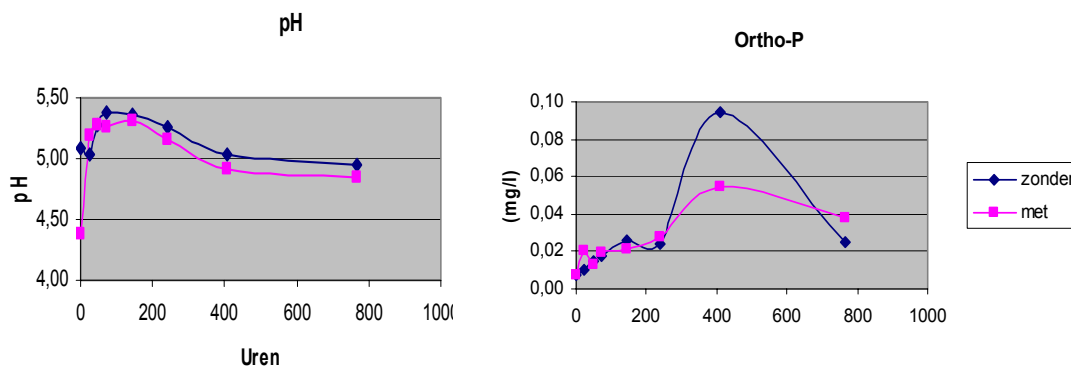


Figuur 14. Effecten van vernatting met sulfaatvrij en sulfaathoudend grondwater op de fosfaatconcentraties in aërobe bodems en het effect van de aanwezigheid van sulfaat onder anaërobe omstandigheden.

#### 5.4.2 Fosfaatgedrag, vernatting en pyriet

Uit experimenteel onderzoek van Kemmers et al. (subm.) bleek dat bevloeiing van pyriethoudende grond met sulfaathoudend water geen ander effect had dan bevloeiing met sulfaatvrij water. Beide behandelingen leidden op korte termijn (dagen) tot fosfaatmobilisatie en pH-stijging maar op lange termijn (weken) tot

fosfaatimmobilisatie en pH-daling. Dit werd verklaard uit oxidatie en omzetting van het reeds aanwezige pyriet tot ijzeroxiden onder invloed van ingesloten zuurstof, nitraat en ijzer(III)oxiden (zie paragraaf 2.2.3). Dit proces leidde tot een pH-daling als gevolg van pyrietoxidatie en toename van de fosfaatadsorptiecapaciteit (Figuur 15) door de vorming van ijzeroxiden. De fosfaatconcentratie in het bodemvocht daalde hierdoor. Bij aanwezigheid van pyriet lijkt er bij inundatie dus sprake van inverse processen als die welke optreden bij inundatie met sulfaat.



Figuur 15. Effecten op de pH en fosfaatconcentratie na oplopende duur van bevoeiing van pyriethoudende grond met en zonder sulfaathoudend water (bron Kemmers et al. 2003).

## 5.5 Conclusies

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

- Het blijkt dat de fosfaatverzadiging van de bodem voor ca 75% verklaard kan worden uit de fosfaatconcentratie in het bodemvocht en de redoxtoestand ongeacht de grondsoort.
- Het verband tussen geadsorbeerd en opgelost fosfaat laat zich goed beschrijven met het model van een Langmuir-isotherm. Dit model is voor reducerende omstandigheden minder betrouwbaar dan voor oxiderende omstandigheden.
- Empirische gegevens geven aan dat bij gelijke fosfaatverzadiging de fosfaatconcentratie onder reducerende omstandigheden hoger is dan onder oxiderende omstandigheden.
- Als adsorptiemaximum voor aërobe omstandigheden geven de empirische data ongeacht grondsoort een waarde van  $0,38(\text{Al}+\text{Fe})_{\text{ox}}$ . Als adsorptiemaximum voor anaërobe omstandigheden werd een waarde  $0,19(\text{Al}+\text{Fe})_{\text{ox}}$  gevonden.
- Het effect van anaërobie op de bindingssterkte wijst in dezelfde richting als andere literatuurbronnen. De conclusies over het effect van anaërobie op de adsorptiecapaciteit zijn echter niet eenduidig.
- Onder anaërobe omstandigheden leidt de aanwezigheid van sulfaat tot aantasting van de fosfaatadsorptiecapaciteit. IJzerarme gronden zijn hiervoor het meest gevoelig.

- Door sulfaataanvoer naar de natte OBN-terreinen is een hoeveelheid pyriet gevormd die nauwelijks tot een grotere fosfaatmobilisatie heeft geleid dan wanneer geen sulfaataanvoer zou hebben plaatsgevonden. De hoeveelheid zwavel die in OBN-terreinen in de vorm van pyriet ligt opgeslagen heeft dus nauwelijks tot een effect in de fosfaatmobilisatie geleid. Plaatselijk kan echter een sterk effect optreden.
- In pyriethoudende gronden blijkt bij bevoeïng, waarbij water via het maaiveld de bodem indringt, het fosfaatgedrag niet gevoelig te zijn voor de samenstelling van het water.
- Nader experimenteel onderzoek naar het gedrag van fosfaat onder reducerende omstandigheden wordt aanbevolen.



## 6 Pyrietvorming op landschapsschaal

Op basis van literatuurstudie en eigen gegevens worden in dit hoofdstuk pyrietvoorkomens in verschillende Nederlandse landschappen beschreven. Daarbij proberen we de indeling van Nederland volgens fysisch geografische regio's te volgen (figuur 16). Per regio geven we aan welke factoren bijdragen aan pyrietvorming. In sommige gevallen is niet alle informatie beschikbaar, waardoor kans op pyrietvorming minder nauwkeurig kan worden aangegeven.



*Figuur 16. Kaart van de fysisch geografische regio's (bron: IKC Natuurbeheer).*

## 6.1 (Voormalige) getijdengebieden

### 6.1.1 Systeembeschrijving

Pyrietvorming en het voorkomen van kattegronden (Acid Sulphate Soils) worden meestal in verband gebracht met getijdengebieden en dan vooral brakke moerasgebieden. In de literatuur zijn hier vele voorbeelden van te vinden (Benzler, 1972, Poelman, 1972, Wallenburg, 1972, Westerveld en Holst, 1972, Dent, 1986, Rabenhorst en Haering, 1989, Steur en Heijink, 1991, Van Breemen en Buurman, 1998, Bush en Sullivan, 1999, Dellwig, et al., 2001). In brakke moerassen zijn de omstandigheden ideaal voor de vorming van pyriet. Door contact van sulfaatrijk zeewater met ijzerhoudend zoet water in een periodiek waterverzadigd milieu met veel organische stof wordt hier veel pyriet gevormd. In een brak milieu is de productie van organische stof veel hoger dan in een zout milieu, waar vegetatie veel spaarzamer is (Steur en Heijink, 1991). Volgens Poelman (1972) zijn de omstandigheden optimaal bij langzame sedimentatie van kleilig materiaal in ondiep brak water, tegelijk met vegetatiegroei zoals riet, russen of mangrove. Van Breemen en Buurman (1998) stellen dat in mangroven en brakke rietmoerassen pyriet relatief snel gevormd wordt (meerdere procenten  $\text{FeS}_2$  binnen enkele jaren of decennia). Getijdenstromingen versnellen het proces door 1) snellere aanvoer  $\text{O}_2$ , benodigd voor pyritisatie van  $\text{Fe(III)}$ oxiden en 2) afvoer van bicarbonaat dat tijdens sulfaatreductie gevormd is. Buiten invloed van getijdenstromingen gaat het veel trager.

#### *Pyrietvormen in getijdenmoeras*

Door Rabenhorst en Haering (1989) is onderzoek gedaan naar het voorkomen van pyriet in een getijdenmoeras. Zij troffen vooral framboïden ( $< 2 - > 100 \mu\text{m}$ ) en microkristallijn ( $< 1 - 6 \mu\text{m}$ ) pyriet aan. In moerasbodems komen ook losse macrokristallen voor van pyriet (of pseudomorf als goethiet, na oxidatie). Deze worden in een snel proces gevormd uit  $\text{Fe}^{2+}$  met polisulfiden ( $\text{S}_4\text{S}^{2-}$ ). Volgens Van Dam en Pons (1972) zijn verspreide framboïden en microkristallen die niet geassocieerd zijn met organische stof, van allogene afkomst (primair, gesedimenteerd; zie paragraaf 2.2.1). Framboïden, geassocieerd met organische stof zijn secundair of tertiair. gevormd. Rabenhorst en Haering troffen pyriet in veenlagen aan als verspreide framboïden (5-40  $\mu\text{m}$ ), in, bij of naast organisch materiaal. In de minerale ondergrond komt pyriet voor in holtes en kanalen, deels geassocieerd met organische stof (wortelresten). Volgens Pons is de hoeveelheid organische stof beperkend voor sulfidenvorming bij gehalten tussen 0,5 en 2% C-organisch. Sulfaatreductie is onafhankelijk van sulfaatconcentratie (dus niet beperkend) als  $\text{SO}_4^{2-} > 10 \text{ mM}$  (320  $\text{mg S.l}^{-1}$ ). In getijdenmoeras komt veel  $\text{S}^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ) voor. Fe moet dan de beperkende factor zijn. In de minerale ondergrond is waarschijnlijk de beschikbaarheid van organische stof beperkend. Gemiddeld is  $C_{\text{org}}$  0,4-2%, maar dit is niet homogeen verdeeld en vooral in wortelkanalen geconcentreerd. Dáár wordt dan ook de pyriet aangetroffen.

### ***Paleoecologische reconstructie kustmoeras op basis van pyrietvormen***

Voor een kustmoeras in Noordwest Duitsland is door Dellwig et al. (2001) beschreven hoe de palaeoecologische omstandigheden afgelezen kunnen worden uit de pyrietvoorkomens. Door de verschijningsvormen en verspreiding van pyriet in verschillende afzettingen te vergelijken kan het milieu ten tijde van de vorming gereconstrueerd worden. In een rietveenlaag, gevormd in lagunaire omstandigheden, waarbij zeewater kon doordringen onder een kragge, komen verspreide framboïden voor (10 – 30 µm). In het onderliggende basisveen (broekveen en hoogveen) komen framboïden voor in clusters (polyframboïden ca 300 µm). In minerale laguneafzettingen tussen het basisveen en het rietveen komen framboïden (3 – 5 µm) voor in samenhang met organisch materiaal en pyrietkristallen (euhedral ca 4 µm) als opvullingen in diatomee skeletten. De morfologie van pyriet hangt samen met de verzadiging van het bodemvocht voor FeS en FeS<sub>2</sub>. Bij een oververzadiging en voldoende beschikbaar Fe, worden framboïden gevormd op de plek waar organische stof wordt afgebroken en sulfide beschikbaar komt. Bij onderverzadiging voor FeS en onvoldoende lokale ijzerbronnen vindt diffusie van Fe en S<sup>2-</sup> plaats, en wordt euhedral pyriet gevormd door neerslag.

Pyriet ontstaat vooral in de zone waar zout (sulfaathoudend) en zoet (ijzerhoudend) water elkaar ontmoeten in de aanwezigheid van voldoende organische stof. Veen kan niet direct door zwavelreducerende bacteriën afgebroken worden. Hiervoor moet het eerst voorbereid worden door schimmels en bacteriën die in staat zijn cellulose af te breken. Hierdoor komt pyriet voor in concentraties, waar kolonies van deze micro-organismen geleefd hebben. Zwavel is voornamelijk afkomstig uit het zeewater en voor een heel klein deel (0,01%) uit organisch gebonden S. In het basisveen is zwavel afkomstig van indringend zeewater, en daardoor gelimiteerd. Bij het rietveen is sprake van een open systeem, waarbij voortdurende nieuw sulfaathoudend zeewater wordt aangevoerd. Hier is S niet beperkt. Dit wordt geassocieerd met een geleidelijke zeespiegelstijging. Op de overgang tussen broekveen en hoogveen in het basisveen komt een kleilaag met zeer hoge pyrietgehalten voor. Dit wordt toegeschreven aan het binnendringen van zeewater met slib door het drijven van het hoogveen bij een snelle zeespiegelrijzing. In het veen zit veel ijzer, in het zeewater veel sulfaat → concentratie pyriet op grensvlak klei-veen. De hoeveelheid actief ijzer (Fe-oxyhydroxides) in zeewater is zeer laag, vergeleken met zoet water. In het rietveen is daarom ijzer beperkt. In brak water vlokt ijzer uit en is daarom ook slecht beschikbaar.

Het voorkomen van polyframboïden in het basisveen (overgang van broekveen naar hoogveen) wijst op een ontstaan ná de veengroei (zeespiegelrijzing). Framboïden in het rietveen wijzen op ontstaan tijdens de veengroei, onder invloed van overstroming met zeewater (getijden). In de minerale laguneafzettingen (wadafzetting<sup>2</sup>) komen kleine framboïden voor, omdat daar de hoeveelheid ijzer beperkt is. Er schijnt een directe relatie te zijn tussen de grootte van de framboïden en de hoeveelheid opgelost ijzer.

### ***Pyrietafzettingen in droogmakerijen***

Voor Delftse Hout werden kattegronden gekarteerd met oog op het risico van verzuring bij grondverbetering voor de aanleg van een recreatiegebied (Westerveld en Holst, 1972). Hieruit kwam naar voren dat:

- In het bovenland het risico verwaarloosbaar is;
- Op kreekruigen in de droogmakerij bij ontwatering risico aanwezig is;
- De kommen het grootste risico lopen.

Door Van Wallenburg (1972) is een beschrijving gegeven van het voorkomen van (potentiële) kattegronden in droogmakerijen. Deze komen zelden voor op brede kreekruigen, soms op smalle kreekruigen met een fijne textuur, niet ongewoon in kreekbeddingen. Ze worden vooral aangetroffen in de kommen. In gebieden met brede licht ontkalkte kreekruigen en kommen met weinig of geen veenresten komen in het centrum van de kommen extreme kattedeiggronden voor, naar de kreekruigen toe neemt het af. In gebieden met smalle dieper ontkalkte kreekruigen komen kattedeiggronden dicht bij de kreekruigen voor. Als in de kommen nog veel veenresten voorkomen zijn de centrale delen potentiële kattedeiggronden.

Bij een onderzoek naar de mogelijkheden voor natuurontwikkeling in de Kouspolder in het zuidoosten van Polder Zevenhoven zijn in de permanent gereduceerde ondergrond aanzienlijke hoeveelheden pyriet aangetoond die bij oxidatie tot een ernstige verzuring zouden leiden (Rosing en Kemmers, 2004). In de periodiek gereduceerde zone tussen 30 en 80 cm – mv. kwam plaatselijk ook zoveel pyriet voor, dat na eventueel afgraven van de bovengrond gewaakt moet worden voor oppervlakkige aëratie omdat dit tot een ernstige verzuring zou leiden.

### ***Pyriet in minerale getijdenafzettingen***

Behalve in veenlagen wordt pyriet ook aangetroffen in minerale horizonten, waar het zowel door afzetting, als door locale vorming in terecht gekomen kan zijn. Door Bush en Sullivan (1999) is pyriet aangetroffen in wortelrestanten, in schelpfragmenten en in kleine poriën, meestal als framboïden, maar vaak ook als losse, onregelmatig gevormde clusters (4 – 15  $\mu\text{m}$ ). De afmeting van individuele kristallen in clusters is 1 à 2  $\mu\text{m}$ . In wortelresten komen veel framboïden voor, maar ook veel kristalclusters met wisselende dichtheid, qua grootte vergelijkbaar met framboïden. Pyriet in de kleimatrix is vooral aangetroffen in macroporiën als framboïden en dichte clusters, vergelijkbaar met het voorkomen in wortelresten. Verder komen kleine framboïden (< 6  $\mu\text{m}$ ) en kristallen verspreid door de matrix voor. Soms komen grotere clusters (tot 500  $\mu\text{m}$ ) voor die bestaan uit een mengsel van pyriet en silica kristallen. De verhouding in diameter tussen framboïden en kristallen varieert sterk van 1:6 tot 1:40. Het lijkt er op dat de variatie in diameter van framboïden en de verhouding framboïd / kristalliet afhankelijk is van de oxiditeit van de bodem. Onder permanent anoxische omstandigheden worden vooral framboïden gevormd met een constante diameter. Bij wisselende aëratie is de variatie veel groter.



### 6.1.2 Sleutelfactoren

In een getijdengebied wordt pyrietvorming bepaald door:

- Aanvoer van sulfaat met zeewater;
- Reductie van sulfaat tot sulfide bij de anaërobe afbraak van organische stof. Deze is meer aanwezig in brakke en zoete getijdenmilieus dan in zoute;
- Aanvoer van ijzer met zoet water. Bij zeespiegelrijzing kan ijzer ook reeds aanwezig zijn in veen dat in zoetwater gevormd is;
- Getijdenstromen bevorderen pyrietvorming door aanvoer van zuurstof en afvoer van bicarbonaat, onder wisselend oxische en anoxische omstandigheden.

### 6.1.3 Actualiteit

In zoute en brakke getijdengebieden (buitendijks) is pyrietvorming een actueel proces. Veel voormalige getijdengebieden zijn door bedijking buiten de invloedssfeer van zout water gekomen. Hier is pyriet aanwezig als relict van een vroeger milieu. Waar deze gronden ontwaterd en gerijpt zijn, is de oorspronkelijke pyriet door oxidatie (deels) verdwenen. Afhankelijk van het zuurbufferend vermogen van de bodem heeft dit tot ontkalking en verzuring van de bodem geleid (kattgrond; Acid Sulphate Soil). Verzuring is te verwachten als de hoeveelheid sulfiden, uitgedrukt in milli-equivalenten groter is dan de hoeveelheid  $\text{Ca}^{2+}$  in kalk (Bodemkartering, 1974). Veel van oorsprong kalkrijke zeekleigronden zijn door pyrietoxidatie ontkalkt. Door de buffering van zuurproductie met kalk wordt gips gevormd ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). In laaggelegen polders en droogmakerijen kan door kwelstromen sulfaat aangevoerd worden, waardoor pyrietvorming als actueel proces kan optreden (zie 3.2).

### 6.1.4 Karteerbare kenmerken

Pyriet in (voormalige) getijdenafzettingen kan voorkomen binnen het zeekleigebied (inclusief de droogmakerijen), getijdengebied en afgesloten zeearmen en bovendien in het overgangsgebied van de duinen naar het zeekleigebied (figuur 16). Het betreft vaak niet gerijpte gronden of zeekleigronden met een niet gerijpte ondergrond. Ook in moerige gronden en veengronden binnen dit gebied kan pyriet voorkomen. Waar oxidatie van pyriet heeft plaatsgevonden kunnen gele jarosietvlekken voorkomen (Kattekleien).

Op de bodemkaart 1 : 50 000 komen een aantal eenheden en toevoegingen voor, waarbij pyrietvorming voor zou kunnen komen.

- *Rietveen- en zeggerietveengronden* (*.Vr*) Deze veensoort kan zowel in brak als zoet eutroof water gevormd worden (Steur en Heijink, 1991). Binnen het zeekleigebied is het zeer goed mogelijk dat het veen in brak water gegroeid is, waarbij pyriet gevormd is. Bij niet gerijpte veengronden (*Vlietveengronden*, *Vo*) en veengronden waar de minerale ondergrond binnen 120 cm begint (*.Vk*, *.Vz* of *.Vp*) is niet aangegeven om welke veensoort het gaat.

- *Veengronden op klei (.Vk)* In droogmakerij De Purmer komen waarveengronden (kVk) en vlierveengronden (Vk) voor, waarbij in de kleiondergrond veel pyriet voorkomt (Bodemkartering, 1965). Hetzelfde geldt voor Koopveengronden op klei (hVk).
- *Plaseerdgronden (Wo)* Dit zijn moerige eerdgronden met een ondergrond van niet-gerijpte zavel of klei. In droogmakerijen worden dit ook wel “Modderkleigronden” genoemd (Bodemkartering, 1969). Zowel de ongerijpte ondergrond als de moerige bovengrond kunnen een indicatie zijn voor het voorkomen van pyriet. Dit wordt onder andere beschreven in verschillende polders in Noord-Holland (Bodemkartering, 1974).
- *Broekeerdgronden op gerijpte zavel of klei (Wg)*. In de Wieringermeer wordt in deze gronden kattenklei aangetroffen (Bodemkartering, 1974).
- *Niet-gerijpte zeekelegronden (MO)*, behalve met toevoeging *e...* (estuarium) omdat die in zoet water zijn afgezet en daarom geen pyrietvorming hebben (Steur en Heijink, 1991). Deze gronden kunnen tot hoog in het profiel een ‘inktzwarte’ kleur hebben, veroorzaakt door het gereduceerde FeS (Pleijter en Wallenburg, 1994).
- *Tochteerdgronden (pMo..) en nesvaaggronden (Mo..)* Zeekelegronden met een niet gerijpte ondergrond; behoren vaak tot de afzettingen van Calais en zijn in zout en brak getijdengebied afgezet (Steur en Heijink, 1991). Bij tochteerdgronden begint vrijwel direct onder de bovengrond de nog niet geheel gerijpte kattenklei met veel rietresten en typische gele jarosietvlekken (Pleijter en Wallenburg, 1994). Voor de bodemkaart van kaartblad 37 Oost (Bodemkartering, 1972) wordt aangegeven dat de tochteerdgronden in het bovenland zich onderscheiden van die in de droogmakerijen door het ontbreken van kattenklei.
- *Liedeerdgronden (pMv..) en drechtvaaggronden (Mv..)* hebben moerig materiaal beginnend tussen 40 en 80 cm – mv.. Op de overgang tussen de bovengrond en de moerige laag wordt vaak kattenklei aangetroffen (Bodemkartering, 1974).
- *Poldervaaggronden (Mn..)* Ook bij sommige poldervaaggronden kan plaatselijk pyriet aangetroffen worden.
- *Associaties: AZW...* In diverse associaties van zeekelegronden in de Wieringermeer wordt dikwijls een kattenkleilaag aangetroffen (Bodemkartering, 1974).
- *Zware klei* Pyriet komt vooral voor in zware klei (> 35 % lutum) (Westerveld en Holst, 1972). Dat betekent dat van de bovengenoemde kleigronden vooral de kleigronden met bouwvoorwaarde 4 als potentiële kattenkleigronden beschouwd kunnen worden. Bij gronden met een code 0, 7 of 8 voor de bouwvoorwaarde kan ook zware klei voorkomen. Bij de overige kleigronden kan potentiële kattenklei voorkomen bij profielverloop 3 of 4 (tussenlaag of ondergrond van niet-kalkrijke zware klei).
- Toevoegingen voor de bovengrond:
  - *e...- estuarium* bij rivierkelegronden (*eR..*) Heeft betrekking op een dunne laag (15 à 40 cm) zeekele als getijdenafzetting. Bij zeekelegronden geeft deze toevoeging juist aan dat de klei in een zoet milieu is afgezet, waardoor pyrietvorming veel onwaarschijnlijker is.
  - *n... - Plaatselijk zout* Wordt gebruikt voor binnendijkse gronden als plaatselijk zoutminnende vegetatie voorkomt. Dit is het gevolg van zilte kwelstromen.

- Toevoegingen voor de ondergrond
  - ...*l* - *Plaatselijke kattenklei binnen 80 cm beginnend en tenminste 10 cm dik.* Het voorkomen van kattenklei in het profiel is het gevolg van ontwatering van pyriethoudende afzettingen. In de kattenkleilaag is de pyriet mogelijk verdwenen. Daaronder, in de gereduceerde zone kan nog wel pyriet voorkomen. Kattenklei wordt vaak aangetroffen in het overgangsgedebied tussen klei en veengronden (Bodemkartering, 1974). Volgens toevoeging komt kattenklei 'locaal' voor. Dat wil zeggen dat in een kaartvlak met deze toevoeging niet per se overal kattenklei voorkomt (Wallenburg, 1972).
  - ...*v* - *Moerig materiaal beginnend dieper dan 80 cm en doorgaand tot dieper dan 120 cm – mv.* Indien dit moerig materiaal in een brak milieu gevormd is of later in contact met zeewater gekomen is, kan het pyriet bevatten.
  - ...*w* - *Moerig materiaal 15 à 40 cm dik en beginnend tussen 40 en 80 cm – mv.* Indien dit moerig materiaal in een brak milieu gevormd is of later in contact met zeewater gekomen is, kan het pyriet bevatten. Omdat het relatief ondiep voorkomt kan bij grondwaterstanddaling oxidatie optreden.
  - ...*r* - *Meestal niet geheel gerijpte zavel en klei beginnend tussen 40 en 120 cm – mv.*

## 6.2 Kwel in polders en droogmakerijen

### 6.2.1 Systeembeschrijving

Dit systeem komt ruimtelijk deels overeen met de hiervoor beschreven getijdengebieden. Het verschil met de getijdengebieden is dat de aanvoer van sulfaathoudend water veroorzaakt wordt door kwelstromen. In polders en droogmakerijen kan pyriet gevormd worden onder invloed van (brakke) kwel of kwel vanuit de naastliggende boezem. Soms is de pyriet reeds aanwezig in het restveen of de meermolm op de bodem van de voormalige veenplas (zie 3.1), of in de niet gerijpte kleiondergronden (veelal rietklei of modderklei). Waar het veen door vervening en afslag geheel verdwenen is komen deze afzettingen aan maaiveld voor. In deze paragraaf bespreken we de vorming van (tertiair) pyriet onder invloed van kwelstromen met sulfaathoudend water. Dit kan brakke kwel zijn vanuit oude waterlichamen of boezemkwel vanuit relatief hooggelegen oppervlaktewater van boezemkanalen e.d. Ook van oorsprong zoete, sulfaatarme kwel kan, na het passeren van pyriethoudende afzettingen van de formatie van Calais sulfaat opnemen en aanleiding geven tot pyrietvorming.

#### ***Brakke kwel***

In diverse droogmakerijen in het westen van Nederland treedt verzilting op door brakke kwel. Voortdurende bemaling heeft geleid tot het verdwijnen van het zoetwaterpakket, waardoor onderliggend brak water naar boven komt. Zout water komt relatief ondiep voor in grote delen van Noord- en Zuid Holland, met uitzondering van het duingebied, West Friesland en het oostelijk deel van Zuid-Holland (De Vries, 1974). Door Van Bemmelen (Van Bemmelen, 1886) wordt secundaire verzilting door brakke kwel reeds als een mogelijke bron van sulfidenvorming in sommige polders genoemd. Bij een bodemgeografisch onderzoek in de

Horstermeerpolder (Brouwer, et al., 2002) is, op basis van metingen van elektrisch geleidingsvermogen (EGV) en profielkenmerken de verbreiding vastgesteld van brakke en zoete kwel. Pyrietvorming en katteklei zijn niet beschreven, maar het is te verwachten dat waar brakke kwel in contact komt met veen onder waterverzadigde omstandigheden sulfaatreductie zal optreden. Het veen, dat in zoet water gevormd is, bevat ijzer, waardoor pyrietvorming op zal treden.

### ***Kwel uit mariene afzettingen***

Ook in polders waar zoete kwel vanuit hoger gelegen zandgebieden optreedt kan pyrietvorming verwacht worden wanneer de kwelstroom door pyriethoudende mariene afzettingen gaat. Dit betreft de rietkleien van de formatie van Calais.

### ***Boezemkwel***

In de omgeving van boezemwateren, waar een hoger peil gehandhaafd wordt dan in de polder kan kwel vanuit de boezem optreden. Als in de boezem sulfaathoudend water staat, kan dit in de polder leiden tot pyrietvorming. In de Alblasserwaard ligt, binnendijks aan de boezemwatergang de Achterwaterschap het schraalgrasland-reservaat Zijdebrug (Kemmers en van Delft, 2003). In het reservaat komen *koopveengronden (hVb)* en *vlierveengronden (vVb)* voor op bosveen. Het verschil tussen deze eenheden is gelegen in het voorkomen van een kleidek bij de koopveengronden, dat door afgraving is verdwenen bij de vlierveengronden. Het peil in de boezem ten zuiden van het reservaat is ongeveer 1 meter hoger dan in het reservaat terwijl het in het omliggende landbouwgebied 10 tot 25 cm lager ligt. In de bovengronden zijn aanzienlijke hoeveelheden pyriet aangetroffen, die verklaard moeten worden uit het optreden van boezemkwel. Het water in de boorpunten vertoont een vrij sterke overeenkomst met Rijnwater en is dan ook waarschijnlijk afkomstig van kwel vanuit de boezem.

## **6.2.2 Sleutelfactoren**

Bij pyrietvorming onder invloed van kwel in polders en droogmakerijen gelden de volgende sleutelfactoren:

- Aanvoer van sulfaat met kwelwater uit:
  - Brakke kwel uit onderliggend zoutwaterlichaam;
  - Zoete kwel die pyriethoudende afzettingen van de formatie van Calais passeert;
  - Kwel vanuit hoger gelegen boezemwateren met eutroof oppervlaktewater.
- Organische stof, bijvoorbeeld in reeds aanwezige veenpakketten;
- Anaërobe omstandigheden waarbij sulfaat gereduceerd wordt tot sulfiden. Pyriet wordt gevormd in de permanent verzadigde zone, maar ook in de periodiek verzadigde zone direct daarboven;
- IJzer is aanwezig als het veen onder invloed van ijzerhoudend (zoet) water is gevormd. Dat is vooral het geval bij bosveen, zeggeveen en broekveen. Veenmosveen, dat is gegroeid onder invloed van regenwater bevat veel minder ijzer. Ook (rivier)kleilagen die tussen of op het veen voor komen kunnen veel ijzer bevatten.

### 6.2.3 Actualiteit

Pyrietvorming onder invloed van kwel in polders en droogmakerijen is een actueel proces. Volgens de indeling van Pons (1972) is dit te beschouwen als tertiaire pyriet.

### 6.2.4 Karteerbare kenmerken

Polders en droogmakerijen komen voor in het zeeleigebied, het laagveengebied en in mindere mate in het rivierengebied (figuur 16). Invloed van brakke kwel is te verwachten in droogmakerijen in gebieden waar zout grondwater relatief ondiep voorkomt. Dat is het geval in grote delen van Noord- en Zuid Holland, met uitzondering van het duingebied, West Friesland en het oostelijk deel van Zuid-Holland (De Vries, 1974). Zoete kwel in gebieden met afzettingen van de formatie van Calais is te verwachten in de omgeving van stuwwallen (Utrechtse Heuvelrug) en andere pleistocene opduikingen (Wieringen, Gaasterland). Boezemkwel zal over het algemeen zeer lokaal optreden in de directe omgeving van de boezem. Ruimtelijke informatie over kwelfluxen is vaak maar beperkt aanwezig en meestal gebaseerd op modelberekeningen. Een voorbeeld is de berekening van kwel en wegzijging ten behoeve van het vermestingsmodel STONE (Kroes, et al., 2001, Kroon, et al., 2001). Hiermee kan aangegeven worden waar kwel voorkomt vanuit het eerste watervoerend pakket naar het hydrologisch topsysteem. Daarmee is de kaart niet geschikt voor het aangeven van kwel in maaiveld, maar het geeft wel aan in welke mate sprake is van kwel in de polder.

Relevante eenheden van de bodemkaart zijn deels hetzelfde als bij de getijdengebieden (zie 6.1), maar moeten uitgebreid worden met niet-mariene afzettingen omdat de sulfaataanvoer uit zeewater niet meer bepalend is. Naast de in 3.1.4 genoemde eenheden zijn de volgende bodemeenheden van belang:

- *Zeggeveen, broekveen en bosveen* (*..Vb en ..Vc*) Deze veensoorten zijn in mesotroof of eutroof water ontstaan en kunnen daardoor ijzerhoudend zijn. In het niet-veraarde deel van het profiel komt veel goed afbreekbaar organisch materiaal voor, dat kan leiden tot sulfaatreductie;
- *Moerige eerdgronden en moerige podzolgronden* (*.Wz en .Wp*) In deze gronden is de hoeveelheid makkelijk afbreekbaar organisch materiaal minder groot dan bij de veengronden, maar ook in deze gronden kan bij de juiste omstandigheden pyriet gevormd worden;
- *Rivierkleigronden* (*.R.*) Omdat sulfaat uit andere bronnen dan zeewater afkomstig kan zijn, kan in rivierkleigronden die vergelijkbaar zijn met de zeeleigronden die genoemd zijn in 6.1.4 ook pyrietvorming optreden.

## 6.3 Inundatie met oppervlaktewater

### 6.3.1 Systeembeschrijving

Een bron van sulfaat is eutroof oppervlaktewater dat gebruikt wordt voor bevloeiing of bij inundatie in de bodem terecht komt. Hierdoor kan in aanwezigheid van ijzer en goed afbreekbare organische stof pyriet gevormd worden.

#### *Boezemgraslanden*

De Friese boezemgraslanden zijn ontstaan omdat veenhooilanden door inklinking steeds lager kwamen te liggen ten opzichte van de kleigronden die door opslibbing juist werden opgehoogd. Door de lage ligging kwamen deze graslanden 's winters onder water te staan. Op de veengronden is tijdens verschillende transgressiefasen in het Subatlanticum een kleilaag van enkele decimeters afgezet (van Delft, 1995). Met het boezemwater werden voedingsstoffen en calcium aangevoerd, maar ook sulfaat en ijzer, waardoor tijdens inundaties pyriet gevormd kon worden. Door inpoldering en verdere ontwatering sinds het einde van de 19<sup>e</sup> eeuw is een einde gekomen aan de inundaties van de boezemgraslanden en is het grondwaterpeil verlaagd. In de Friese boezemgraslanden vindt bij een hoog boezempeil in het winterhalfjaar overstroming met oppervlaktewater plaats. In de zomer komt de kwaliteit van het boezemwater overeen met Rijnwater, maar in de winter overheerst het aandeel uitgeslagen polderwater, waardoor de kwaliteit redelijk is (Sival, et al., 2002). In de boezemgraslanden van de Wyldlanden en Ule Krite wordt, om de verdroging tegen te gaan sinds 1985 de bemaling 's winters stopgezet en wordt 's zomers voedselrijk boezemwater ingelaten (Jansen, 1991). Uit metingen van de bodemvocht-samenstelling bleek dat bij diepere grondwaterstanden in de zomer het sulfaatgehalte in het bodemvocht van de bovengrond in de Wyldlanden sterk oploopt, hetgeen wijst op oxidatie van pyriet. Bij hogere grondwaterstanden daalt het sulfaatgehalte weer door sulfaatreductie en pyrietvorming (Kemmers, et al., 2000).

#### *Vloevelden*

In het verleden werd veelvuldig het systeem van bevloeiing toegepast waarmee een verhoging van de bodemvruchtbaarheid van madelanden werd beoogd door aanvoer van slib (Burny, 1999, Baaijens, et al., 2001). Daarbij werd niet alleen slib, maar ook basenrijk water, ijzermineralen en kalium aangevoerd. Recent staat overstroming van (boezem- en made)graslanden hernieuwd in de maatschappelijke belangstelling met als doel water tijdelijk te kunnen bergen tijdens piekafvoeren in neerslagrijke perioden en daarmee tevens een buffer op te bouwen voor drogere perioden. Om de vraag te kunnen beantwoorden of een dergelijk beleid tevens kan worden benut om verdroging en verzuring van natuurgebieden te bestrijden is onderzoek gedaan naar de effecten van bevloeiing in de praktijk en door middel van laboratoriumproeven. (Kemmers en van Delft, 2001, Kemmers, et al., 2003, Kemmers en van Delft, 2003).

Er werd bij de experimenten geen verschil gevonden voor het type water waar mee werd bevloed. De belangrijkste verschillen werden bepaald door de duur van de bevloeiing en de aanwezigheid van pyriet in de bodem. Alle onderzochte bodems bevatten meer of minder pyriet. Uit de vergelijking van onbevloede en langjarig

bevloede percelen bleek dat kortstondige bevloeiing tot een hogere basenverzadiging van de bodem leidt, dat bevloeiing door langdurige inundatie leidt tot omvorming van ijzeroxiden naar pyriet en dat kortdurende bevloeiing met behoud van aërobie in de bodem leidt tot een toename van het actief ijzergehalte. Verschillen moeten vooral toegeschreven worden aan de aanwezigheid van pyriet in de bodem. Bij een overmaat van sulfaat ten opzichte van ijzer treedt blijvende fosfaatmobilisatie op, door pyrietvorming, bij een overmaat aan ijzer ten opzichte van sulfaat is mobilisatie van fosfaat tijdelijk door vorming van vivianiet. Pyrietoxidatie tijdens middellange bevloeiing wordt toegeschreven aan ingesloten zuurstof of in de bodem aanwezige nitraat.

### ***Vernatting***

Na het opzetten van het waterpeil in een aantal Limburgse elzenbroekbossen werd een sterke interne eutrofiëring geconstateerd die moet worden toegeschreven aan sulfaatreductie (Lucassen, et al., 2000, Boxman, et al., 2003). Dit wordt vooral veroorzaakt door het vasthouden van sulfaathoudend oppervlaktewater op een venige bodem. Na aanpassen van het peilbeheer naar een hoog peil in de winter en een laag peil in de zomer lijkt het broekbos zich goed te herstellen. Voorwaarde voor een succesvolle vernatting lijkt te zijn dat het systeem voldoende doorstroomt. Hiervoor moet na het opzetten van het waterpeil de kweldruk voldoende hoog blijven.

### **6.3.2 Sleutelfactoren**

Bepalend voor de vraag of pyriet gevormd zal worden bij inundatie zijn de volgende sleutelfactoren:

- Kwaliteit van het inundatiewater: Bij inundatie met sulfaathoudend oppervlaktewater bestaat er kans op pyrietvorming, mits ook aan andere voorwaarden voor pyrietvorming wordt voldaan (afbreekbaar organische stof, anaërobie en ijzer). Indien het oppervlaktewater tevens ijzerhoudend is, is het ijzergehalte van de bodem minder belangrijk;
- Duur en tijdstip van de inundatie: Kortdurende inundatie zal meestal niet tot pyrietvorming leiden, omdat door ingesloten zuurstof geen anaërobe omstandigheden zullen ontstaan. Bij langdurige inundatie met sulfaathoudend water kan dit wel plaatsvinden, zeker als sulfaathoudend water in het gebied wordt vastgehouden (in aanwezigheid van afbreekbare organische stof en ijzer);
- Organische stof, bijvoorbeeld in reeds aanwezige veenpakketten;
- IJzer kan in de bodem voorkomen als de bodem gevormd is onder invloed van (ijzerhoudende) kwel maar kan ook in inundatiewater zitten.

### **6.3.3 Actualiteit**

Door veranderingen in het waterbeheer worden veel graslanden die vroeger geïnundeerd werden niet meer geïnundeerd. Dat geldt ook voor vloeivelden. In het kader van bestrijding van verdroging en het zoeken naar nieuwe mogelijkheden voor

waterberging is het weer een zeer actueel onderwerp geworden. Incidenteel kan het een rol spelen wanneer beken en kleine rivieren in zeer natte perioden overstromen.

#### **6.3.4 Karteerbare kenmerken**

Inundatie met oppervlaktewater kan een rol spelen in laagveengebieden en in beekdalen op de hogere zandgronden.

Pyrietvorming kan voorkomen in bodems met voldoende organische stof en ijzer. Het gaat hierbij in principe om dezelfde bodemeenheden en toevoegingen als in de vorige paragrafen beschreven zijn. In beekdalen komen *beekeerdgronden* (*pZg.*) voor, waarbij de bovengrond door kwel is verrijkt met ijzer. Bodems die als gevolg daarvan een ijzerrijke bovengrond hebben worden aangeduid met een toevoeging *f.* voor de code. In minerale gronden met een ijzerhoudende bovengrond is de hoeveelheid organische stof in de bovengrond over het algemeen wel toereikend voor de vorming van pyriet. Pyrietvorming zal hier voornamelijk plaatsvinden in afgestorven wortels.

### **6.4 Kwel uit pyriethoudende afzettingen**

In Nederland komen op een aantal plaatsen pyriethoudende afzettingen voor in de ondergrond. In het Holocene deel van Nederland betreft het afzettingen van de formatie van Calais. Deze zijn besproken in 6.2.1. In het Pleistocene deel van Nederland gaat het vooral om mariene afzettingen uit het Tertiair. Door oxidatie van pyriet kunnen in kwelwater dat deze lagen gepasseerd is, verhoogde concentraties sulfaat voorkomen die in de zone waar het kwelwater naar boven komt tot hernieuwde pyrietvorming leiden. De oxidatie van pyriet wordt versterkt door nitraat dat is uitgespoeld in uit landbouwgronden in het infiltratiegebied (4.2).

#### **6.4.1 Kwel uit Tertiaire afzettingen**

##### **6.4.1.1 Systeembeschrijving**

In dalen en langs de voet van de stuwwal bij Ootmarsum zijn verschillende kwelplekken beschreven, waar plaatselijk vrij grote hoeveelheden pyriet gevormd zijn. Een graslandperceel op broekveen aan de voet van Kuiperberg bij Ootmarsum bleek sterk verzuurd te zijn na bezanden met pyriethoudend zand uit de ondergrond (Wind en Steeghs, 1964). Het perceel ligt aan het eind van een droog dal. In lage delen van het perceel komt kwel voor. De GLG is er geschat op ca 50 cm – mv. Het voorkomen van ijzerconcreties en oerbanken wijst op een aanzienlijke kwelflux. In de zandlaag onder het veen (ca 1 meter dik) zijn pyrietgehalten bepaald van ongeveer 1 gram per 100 gram grond. De pyrietvorming is hier een gevolg van de combinatie van kwel vanuit de stuwwal met tertiaire afzettingen en een bovenlaag van veen. Bij Ootmarsum komen mariene Oligocene afzettingen op geringe diepte voor. Door infiltrerend neerslagwater treedt in deze afzettingen pyrietoxidatie op, waardoor het



grondwater verrijkt is met sulfaat. In de omgeving zijn sulfaatgehalten in grond en putwater gemeten tussen 92 en 282 mg/l. In de overgangszone tussen het onderliggende zand en het veen van de bovengrond heeft zich in de loop der eeuwen een grote hoeveelheid pyriet gevormd. Analoot aan de term '*katteklei*' die gebruikt wordt voor pyriethoudende afzettingen in getijdengebieden wordt hiervoor de term '*kattezand*' gebruikt. Door het bezanden van het perceel met dit materiaal is een sterke verzuring opgetreden. Ook op andere vergelijkbare plaatsen in de omgeving bleek pyriet voor te komen in het zand onder het veen.

Bij onderzoek naar de waterkwaliteit in bosreservaten bleek dat watermonsters in bossen op keileemgronden in Twente (Smoldebos, Grevenmaat en Achter de Voort) overeenkomsten met lithoclien water vertonen, maar ook verhoogde sulfaat- en ijzergehalten te hebben (Waal en Bijlsma, 2003). Stagnerend regenwater is door mineralen in de keileem aangerijkt, met onder andere calcium, maar de samenstelling wijst ook op oxidatie van pyriet. Bij enkele monsters van Grevenmaat en Achter de Voort komen zeer hoge gehalten sulfaat voor. Achter de Voort ligt onderaan een droog dal, vlak bij de lokaties waar door (Wind en Steeghs, 1964) kattezand werd beschreven. Dit heeft hier niet tot een sterke verzuring geleid, mogelijk door het grote zuurbufferend vermogen van de bodem. Er wordt door de auteurs wel gewaarschuwd voor te sterke ontwatering.

In een kleigroeve bij Uelsen Dld (stuwwal van Ootmarsum) is een fossiele zure sulfaatbodem bestudeerd (Buurman, et al., 1972). Een vergelijkbaar profiel is bestudeerd bij de Kuiperberg. Afzettingen dateren uit het tertiair (Myoceen en Oligoceen – Rupilian). Het betreft zware, grijze kleien, met septariën (lensvormige kalkconcreties tot 1 m doorsnede), gipskristallen tot enkele cm en pyriet. In de geoxideerde delen van het profiel komen jarosietvlekken en roestvlekken voor. In het gereduceerde deel pyriet framboïden 10 tot 50 µm, kubische kristallen 10 tot 20 µm, zowel verspreid in de grondmassa, als in glauconietkorrels en als opvullingen tot 1 cm. Over 3 meter dikke afzettingen komt jarosiet voor, hetgeen betekent dat er grote hoeveelheden pyriet geweest moeten zijn. Omdat relatief grote pyrietdelen voorkomen wordt verondersteld dat het later is verplaatst (opnieuw afgezet in holtes). In gereduceerde tertiaire afzettingen kunnen pyriet concreties voorkomen van meerdere dm. Vorming van jarosiet in deze afzettingen is waarschijnlijk reeds in het Pleistoceen gebeurd.

In het veenlandschap binnen ruilverkavelingsgebied van Tubbergen (Makken, 1968), ten Noorden van de stuwwal van Ootmarsum is op veel plaatsen kattezand onder het veen aangetoond. Vooral op zeer natte plekken met kwel. Het kwelwater is afkomstig van de stuwwal van Ootmarsum en uit de glaciale storingszones bij Geesteren, Tubbergen, Fleringen en Albergen. In het noorden van het gebied komen ondanks behoorlijke afwatering vrij grote oppervlakten voor met tijdelijk zeer ondiepe grondwaterstanden (grondwatertrap IIa en IIIa), door kwel via de grofzandige ondergrond. Omdat het gevaar bestond dat deze natte gronden bij ontwatering sterk zouden verzuren is de verbreiding van het kattezand in kaart gebracht.

De kartering is gerelateerd aan de GLG, waarbij de volgende klassen werden onderscheiden:

- A – Min of meer ernstige verschijnselen van katte-zand beginnend ondieper dan 50 cm – mv.  
komt overeen met moerige gronden en veengronden Gt I.
- B – Min of meer ernstige verschijnselen van katte-zand beginnend tussen 50 en 80 cm – mv.  
moerige gronden en veengronden op Gt II.
- CB – Min of meer ernstige verschijnselen van katte-zand beginnend tussen 80 en 120 cm – mv.  
moerige eerdgronden en gooreerdgronden op Gt III.
- C – Zwakke verschijnselen van katte-zand beginnend tussen 80 en 120 cm – mv.  
lage podzolgronden en moerige podzolgronden op Gt III.
- D – Geen verschijnselen van katte-zand ondieper dan 120 cm – mv.  
Gt V en dieper Katte-zand kan wel dieper voorkomen.

Door Van den Bosch, et al. (1975) is een uitgebreide beschrijving gemaakt van de afzettingen die onderscheiden kunnen worden in tertiaire afzettingen in Oost-Nederland (Achterhoek en Twente). Het voorkomen van pyriet lijkt beperkt te zijn tot de oudste afzettingen (Afzetting van Ratum t/m de laag van Miste). In jongere lagen wordt nergens pyriet genoemd. Soms wel veel fosforiet, hetgeen misschien als fosfaatbron kan dienen bij verwerking. Fosforiet is een vorm van Apatiet:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$  (Klein en Hurlbut, 1993). Het kan ontstaan zijn uit bot (dierlijke resten), maar ook door neerslag uit zeewater en wordt gebruikt als grondstof voor kunstmest, waarvoor het met zwavelzuur omgezet wordt in het beter oplosbare superfosfaat. Dit is van belang als afzettingen met pyriet en fosforiet gaan oxideren!

Op basis van gedetailleerd veldwerk is het voorkomen van klei uit het Tertiair en het Mesozoïcum en keileem binnen het herinrichtingsgebied Winterswijk Oost in kaart gebracht (Bosch en Kleijer, 2003). Het voorkomen van tertiaire afzettingen vertoont een ingewikkeld patroon. De hydrologische consequenties zijn afhankelijk van watervoerendheid en relatieve hoogteligging. In kwelgebieden in het studiegebied moet rekening gehouden worden met het voorkomen van secundair pyriet. De auteurs geven een gedetailleerde beschrijving van de hydrologie in de verschillende beeksystemen. Hier valt veel informatie uit te halen over de kans op het voorkomen van pyriet.

Bij monsters uit twee boringen tot 35 en 27 meter bij het pompstation Vierlingsbeek (Noord-Brabant) is in alle afzettingen een geringe hoeveelheid (0,01 tot ca 0,28 %) pyriet aangetroffen (Bisdom en Breeuwsma, 1990). Het hoogste gehalte werd gevonden in afzettingen van de Formatie van Breda.

Bij een onderzoek naar pyriethoudende bodems buiten de kustgebieden worden o.a. tertiaire afzettingen in Twente en oostelijk Gelderland (o.a. de Heze en Kuiperberg bij Ootmarsum) genoemd (Poelman, 1972). Iets dergelijks werd in 1863 al beschreven door Van Bemmelen bij Reutum (zw van Ootmarsum). Door Poelman is katte-zand aangetroffen in de Gelderse Vallei, verder in zuidoost Drente bij

Vriezenveen en in de Peel. De kattezanden die onder andere door Van Bemmelen beschreven zijn, houden verband met ijzersulfaat in het kwelwater. Het komt voor in dalen van heuvels waarin tertiaire afzettingen voorkomen. In de dalen komen door kwel zeer natte omstandigheden voor, met veenvorming. De sulfaathoudende kwel komt geconcentreerd in de dalen terecht, waar in de veenlaag sulfidevorming plaatsvindt, vooral op de overgang van zand naar veen. Volgens Poelman mag verwacht worden dat de verbreiding van gronden met sulfiden groter is dan over het algemeen wordt aangenomen. Laterale stroming van relatief verdund sulfaathoudend grondwater kan op specifieke locaties tot hoge concentraties van sulfiden leiden.

#### 6.4.1.2 Sleutelfactoren

Bepalend voor pyrietvorming in kwelsituaties zijn de volgende sleutelfactoren:

- Het voorkomen van pyriethoudende afzettingen in de stroombaan tussen infiltratiegebied en kwelgebied;
- Zeer natte omstandigheden in het kwelmilieu. Organische stof wordt slecht afgebroken (veenvorming);
- Bij stroomstelsels van een hogere orde, met een verblijftijd van minder dan 50 jaar kan het voorkomen van landbouwgronden in het infiltratiegebied sterk bijdragen aan een versnelde pyrietoxidatie en een vergrootte aanvoer van sulfaat in de kwelzone.

#### 6.4.1.3 Actualiteit

Het proces is over het algemeen al eeuwen gaande, maar nog steeds actueel. Binnen stroomsstelsels met een verblijftijd van minder dan 50 jaar kan de sulfaataanvoer en daarmee de pyrietvorming sterk zijn toegenomen als gevolg van nitraatreductie.

#### 6.4.1.4 Karteerbare kenmerken

Deze vorm van pyrietvorming komt voor in kwelgebieden in het Pleistocene deel van Nederland, waar in het voedingsgebied pyriethoudende (tertiaire) afzettingen voorkomen. Dat geldt vooral voor Twente en de Achterhoek.

In deze gebieden bestaat de kans op pyrietvorming binnen de volgende bodemeenheden:

- *Veengronden met zand binnen 120 cm – mv., zeggeveen en broekveengronden (.Vz en .Vc);*
- *Moerige gronden met zand zonder podzol onder de moerige laag (.Wz);*
- *Beekeerdgronden (pZg.)* wijzen op het voorkomen van (vroegere) kwel. Hier kan pyriet gevormd zijn.

## 6.4.2 Laterale stroming over storende lagen

Bij het ondiep voorkomen van storende (pyriethoudende) lagen, kan via laterale stroming sulfaat opgenomen worden, hetgeen in lagere delen van het terrein tot pyrietvorming leidt. Dit wordt versterkt door de uitspoeling van nitraat in landbouwgronden.

### 6.4.2.1 Systeembeschrijving

De vorming van grote hoeveelheden pyriet in het veenprofiel bij Lage Maden (2.1 en 3.3) valt mogelijk toe te schrijven aan laterale stroming van grondwater over ondiep voorkomende potklei. De potklei is afkomstig uit tertiair materiaal dat door het landijs is opgenomen en bij afsmelting in geul- en komvormige depressies in de ondergrond is bezonken (Kuijer, 1991). Ten dele hangen deze depressies samen met tektonische bewegingen, zoals in de omgeving van Assen. Bij Assen tot vlak bij Lage Maden komen pakketten potklei dikker dan 10 m voor. Deze is slecht doorlatend, waardoor het grondwater deels lateraal afstroomt in de richting van het beekdal. Het Loonerdiep stroomt door een doorbraak van de Rolderrug, een zandrug parallel aan de Hondsrug (Schipper en Streefkerk, 1993). De zandruggen zijn door hun hoge ligging de drijvende kracht achter de stijghoogteverschillen. Lokale grondwatersystemen ontstaan onder de zandruggen. In de nauwe doorbraken kan kwelwater alleen in een smalle zone uittreden. De dalen zijn hier diep ingesneden en draineren daardoor veel grondwater, vooral uit de ondiepe grondwatersystemen. Daarbij wordt pyriet uit de potklei geoxideerd waardoor het grondwater verrijkt wordt met sulfaat en ijzer. Omdat dit een vrij oppervlakkig grondwatersysteem betreft, met een korte verblijftijd, speelt versterkte pyrietoxidatie door nitraatuitspoeling waarschijnlijk een belangrijke rol. Stiffdiagrammen van het grondwater in de westflank van het beekdal, ter hoogte van Heest laten een overmaat aan sulfaat zien. Dit kan volgens Schipper en Streefkerk afkomstig zijn uit de potklei die daar voorkomt, of van de landbouw.

Ook door Grootjans et al. (Grootjans, et al., 1987) wordt een verband gelegd met pyrietoxidatie in potklei onder invloed van nitraat. Sulfaat komt vooral voor in het ondiepe water onder landbouwgebieden en wordt in verband gebracht met bemesting (samen met Cl en nitraat). Bij een buis in een bos bij het Lieverense diep, komen ook hoge sulfaatgehaltenes voor, samen met Cl en Na, echter zonder nitraat, die in verband gebracht worden met een laag potklei op 6 meter diepte. Mogelijk is het nitraat hier verdwenen door nitraatreductie. Op deze diepte neemt ook Al toe en pH af, terwijl op grotere diepte pH weer toeneemt met  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (oplossen kalk). Het water dat in de beekdalflanken afstroomt is overal ernstig vervuuld. Het kwelwater is wel schoon. De vervuiling is niet terug te vinden in nitraatkaarten van Grondwaterplan Drenthe omdat daar gegevens van 0-40 en 40 – 80 m-NAP staan weergegeven. Ondiep grondwater in contact met (pot)kleilagen heeft veelal sulfaatgehaltenes van 1 – 3 meq/l, in de kwelzones is dit meestal < 1 meq/l.

Het beekdal is grotendeels opgevuld met veen, waarvan de vorming is begonnen aan het begin van het Holoceen (Kuijer, 1991). Door afsnoering van erosiedalen in de

oudere afzettingen door jong dekzand in het Laat-Glaciaal is veenvorming opgetreden (meerbodem). Verdere verlanding heeft plaatsgevonden in het vroeg Atlanticum (8000 jaar geleden) met rietveen en zeggerietveen. De afsnoeringen braken in de tweede helft van het Atlanticum op veel plaatsen door, zodat de oorspronkelijke stroomdalen opnieuw als zodanig gingen fungeren. Er ontstond broekbos met veel elzen, riet en zeggen waardoor broekveen gevormd werd. Door stijging van het grondwater is het broekbos teruggedrongen naar randen van het beekdal, met ondiepe zandondergrond. In het centrum van de stroomdalen ging broekveen over in zeggeveen. Doch plaatselijk, o.a. ten zuiden van Loon, komt verslagen veen en/of darg (iets armere, meestal sterk geoxideerde variant van broekveen die veelal grijszwart van kleur is) voor. Darg is een grijszwarte venige massa die voornamelijk uit verspoeld (geërodeerd) zeggeveen bestaat, vermengd met beekleem. Het komt in de bovenloop vaak voor in de ondergrond. De relatief droge zomers zorgden voor een zodanige vertering en veraarding van het veen, dat nieuwvorming en afbraak van het veen in evenwicht bleven en geen verarming van het milieu optrad. De verarming werd ook tegengegaan door de toevoer van voedselrijker kwelwater uit de naastliggende hogere zandgronden, waardoor het veen op veel plaatsen zeer ijzerrijk is (toevoeging *f...*) Deze is ook aangegeven op de bodemkaart ter hoogte van Lage Maden. De veengroei is grotendeels beëindigd toen deze gronden vanaf ca. de 16<sup>e</sup> eeuw in cultuur werden genomen. In de ondergrond van madeveengronden bij Loon komt plaatselijk kalkgyttja of sideriet voor. De dikte van het veen kan soms sterk wisselen door zandopduikingen in het stroomdal. In de omgeving van Lage Maden komt midden in het beekdal ook hard kwelwater uit het 2<sup>e</sup> watervoerend pakket naar boven (Schipper en Streefkerk, 1993). Via zandopduikingen kan dieper grondwater vrij hoog in het profiel komen, waarbij niet veraarde vlierveengronden, vaak met een enigzins bolle ligging voor kunnen komen.

In Lage Maden wordt door het hele profiel pyriet aangetroffen, vooral in de relatief goed doorlatende grondmassa 2 (3.3). Dat kan deels verklaard worden vanuit de hiervoor beschreven ontstaansgeschiedenis van het veenpakket. Perioden van veengroei en oxidatie hebben elkaar afgewisseld en dat is nog steeds het geval. Wisselend oxidatieve en reductieve omstandigheden hebben de vorming van pyriet in verschillende verschijningsvormen bevorderd. Door de vrij open structuur van grondmassa 2, met weinig verteerde plantenresten maakt het mogelijk dat sulfaat- en ijzerhoudend grondwater in het veenpakket doordringt.

#### 6.4.2.2 Sleutelfactoren

Bepalend voor de pyrietvorming zijn de volgende sleutelfactoren:

- Het voorkomen van slecht doorlatende potklei en keileemlagen in het infiltratiegebied;
- Landbouwgronden in het infiltratiegebied;
- Veen in het kwelgebied;
- Wisselende grondwaterstanden in het beekdal, waardoor afwisselend oxidatieve en reductieve omstandigheden voorkomen.

### 6.4.2.3 Actualiteit

Aanvoer van sulfaat uit de potklei en keileemafzettingen heeft waarschijnlijk altijd wel plaatsgevonden, maar is op veel plaatsen wel toegenomen door nitraat-uitspoeling.

### 6.4.2.4 Karteerbare kenmerken

Deze vorm van pyrietvorming is gebonden aan beekdalen met een venige bodem die in een gebied liggen waar ondoorlatende pakketten potklei of keileem voorkomen.

Hiervoor gelden in het beekdal dezelfde bodemeenheden als bij 6.4.1. In de omgeving van het beekdal is het voorkomen van de volgende bodemeenheden een aanwijzing voor het optreden van het verschijnsel.

- *Keileemgronden (KX)*
  - *Tertiaire kleigronden (KT)*
  - *Toevoeging ...x – Keileem of potklei, beginnend tussen 40 en 120 cm en ten minste 20 cm dik.*
- Deze lagen kunnen ook dieper dan 120 cm voorkomen en dan niet op de bodemkaart aangegeven staan, terwijl ze wel van invloed zijn. Daarvoor kan informatie van geologische kaarten gebruikt worden.

## 7 Synthese en consequenties voor beleid en beheer

### *Wat is de sulfaatbron voor pyriet?*

Uit ons balansonderzoek komt naar voren dat de hoeveelheid sulfaat die de afgelopen eeuw rechtstreeks vanuit de atmosfeer op de bodem is gedeponerd ruim voldoende is om de geaccumuleerde (tertiaire) pyrietvoorraad in de bodem van natte natuurgebieden te kunnen verklaren. Daarnaast blijken dergelijke pyrietvoorraden eveneens in de afgelopen halve eeuw door sulfaataanvoer via lokale met nitraat belaste grondwaterstromen verklaard te kunnen worden, indien in de ondergrond primair of secundair gevormd pyriet voorkomt.

Uit procesonderzoek en de verdeling van het pyriet over het bodemprofiel konden geen aanwijzingen worden verkregen welke van beide sulfaatbronnen als oorzaak van de pyrietaccumulatie kan worden aangegeven. Pyrietvoorraden groter dan 10 g  $\text{FeS}_2 \cdot \text{dm}^{-2}$  kunnen slechts verklaard worden uit kwelsystemen met een kwelflux van minimaal 3 mm.  $\text{etm}^{-1}$  in combinatie met hoge sulfaatconcentraties van tenminste 1 mmol  $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ . Het is het meest waarschijnlijk dat dit lokale kwelsystemen zijn met korte verblijftijden (<50 jr) die grenzen aan landbouwgebieden waar nitraatuitspoeling plaatsvindt als gevolg van overbesteding in de jaren na de tweede wereldoorlog. Ook zijn dergelijke voorraden te verklaren uit eeuwenlange toestroming van sulfaat via oxische (niet met nitraat belaste) regionale grondwatersystemen. Een belangrijke randvoorwaarde daarbij is dat onder deze systemen primair of secundair gevormde pyrietafzettingen moeten voorkomen die door het uitgespoelde nitraat of het oxische water kunnen worden geoxideerd.

Procesonderzoek toonde aan dat pyrietvorming preferent plaatsvindt onder afwisselend oxidatieve en reductieve omstandigheden; in het algemeen is dit het aërobe/anaërobe grensvlak waar atmosferisch zwavel in contact komt met ijzerhoudend grondwater in kwelgebieden. Aërobe/anaërobe grensvlakken kunnen echter ook onder de grondwaterspiegel optreden waar sulfaathoudend kwelwater in contact komt met de invloedssfeer van luchtkanalen die door plantenwortels worden gevormd.

Micromorfologisch onderzoek van slijpplaten gaf aan dat pyriet in vele verschillende verschijningsvormen aanwezig is. Pyrietvorming in het onderzochte profiel in Drente is in ieder geval een actueel proces, dat preferent in poreuze grondmassa's optreedt, waar periodiek zuurstof kan toetreden. Deze conclusie impliceert dat pyriet niet aan strikt reducerende omstandigheden is gebonden en oppervlakkig in bodems met wisselende grondwaterstanden duurzaam kan voorkomen.

Als antwoord op de vraag naar de sulfaatbron voor pyrietvorming moet worden geconcludeerd dat kleine pyrietvoorraden verklaard kunnen worden zowel uit atmosferische bronnen als uit waterstromen. Grote voorraden kunnen slechts verklaard worden uit lokale of regionale hydrologische systemen.

### ***Hoe ernstig is de pyrietgerelateerde fosfaatproblematiek ?***

Uit ons onderzoek met empirische gegevens blijkt dat in ijzerarme gronden ( $Fe_{ox} < 200 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ) door pyrietvorming de fosfaatadsorptiecapaciteit met tientallen procenten kan zijn afgenomen. In ijzerrijke gronden bedraagt de afname meestal minder dan 1%. Niettemin blijkt dat bij vernatting van aërobe sulfaatvrije bodems de fosfaatconcentratie in het bodemvocht met 200-300% kan stijgen. Er blijkt echter nauwelijks een sulfaat effect te zijn. Dit betekent dat het niet veel uitmaakt of er met sulfaathoudend of sulfaatvrij water wordt vernat. De hoeveelheid zwavel die in OBN-terreinen in de vorm van pyriet ligt opgeslagen heeft de fosfaatadsorptiecapaciteit nauwelijks aangetast. Daartegenover staat dat in bodems waarin al pyriet voorkomt bevloeiing niet tot een toename leidt van de fosfaatconcentratie ongeacht het type water dat daarbij wordt gebruikt.

Uit empirische resultaten blijkt dus dat de ernst van de sulfaatgerelateerde fosfaatmobilisatie meevalt. De empirische gegevens wijzen erop dat het effect van vernatting een veelvoud groter is dan het effect van eventueel aanwezig sulfaat in het vernattingswater. Dit neemt niet weg dat er lokaal ernstige problemen kunnen ontstaan (Punthuizen).

### ***Consequenties voor beheer en beleid***

Systemen waar door atmosferische depositie een beperkte hoeveelheid pyriet is geaccumuleerd lijken daardoor niet zeer gevoelig voor eutrofiering als gevolg van vernatting met sulfaathoudend water. Het is het meest waarschijnlijk dat dit kwelgebieden betreft van regionale systemen met een geringe kwelflux ( $< 0,1 \text{ mm.etm}^{-1}$ ) en verblijftijden  $> 50$  jaar, waarbij in de ondergrond geen secundaire pyrietafzettingen voorkomen. De kwaliteit van het aangevoerde water voor verdrogingbestrijding is hier niet zeer kritisch in relatie tot de door het beleid geformuleerde natuurdoelstellingen.

Systemen die door sulfaatrijk kwel- of oppervlakte water worden gevoed zijn zeer gevoelig voor eutrofiering door fosfaatmobilisatie als gevolg van pyrietvorming (o.a. Punthuizen). Het is het meest waarschijnlijk dat dit kwelgebieden zijn van lokale systemen met sterke kwelfluxen ( $> 3 \text{ mm.etm}^{-1}$ ) en korte verblijftijden. De lokale kwelstromen staan bovendien in contact met secundaire pyrietafzettingen in de diepere ondergrond. Pyriet wordt geoxideerd door nitraat dat door overbemesting van het lokale stroomsysteem is uitgespoeld. De kwaliteit van het aangevoerde water voor verdrogingbestrijding is hier zeer kritisch in relatie tot de geformuleerde natuurdoelstellingen. Aanvoer van sulfaatarm oppervlaktewater is essentieel. Indien men voor verdrogingbestrijding afhankelijk is van toestromend kwelwater, lijken nitraatbufferzones een mogelijke oplossing om de problematiek op de langere termijn te kunnen oplossen om aan de randvoorwaarden voor geformuleerde natuurdoelstellingen te kunnen voldoen.

Uit de ruimtelijke analyses blijkt dat de omvang van het sulfaatgerelateerde fosfaatprobleem vooral verwacht kan worden in het Holocene deel van Nederland waar (voormalige) getijdengebieden, polders en droogmakerijen met brakke kwel of zoete kwel uit mariene afzettingen voorkomen of waar kwel vanuit boezemwaters



optreedt. Daarnaast vormen ook laag gelegen boezemgraslanden, die regelmatig onder water staan een risico. In het pleistocene deel van Nederland beperkt de problematiek zich tot gebieden waar ondiepe tertiaire of mariene afzettingen voorkomen die pyriethoudend zijn. Hier lijkt de problematiek vooral gekoppeld aan de aanwezigheid van lokale kwelsystemen met sterke kwelfluxen en korte verblijftijden, die gevoed worden vanuit aangrenzende landbouwgebieden.



## Literatuur

Baaijens, G. J., F.H. Everts & A. P. Grootjans, 2001. Traditionele bevoeiing van grasland; een studie naar de vroegere bevoeiing van reservaten in Pleistoceen Nederland, alsmede enkele boezemlanden., Wageningen, Expertisecentrum LNV. OBN-rapport 18.

Beek, K. van, M. Jalink & A. Meuleman. 2001. De verzwaveling van grondwater in zandgronden. Landschap 18(4).

Begheyn, L.Th., N. Van Breemen & E.J. Velthorst. 1978. Analysis of sulfur compounds in acid sulfate soils and other recent marine soils. In: Comm. In Soil Science and Plant Anal. 9 (9), p. 873-882

Bemmelen, J.M. van, 1886. Bijdragen tot de kennis van den alluvialen bodem in Nederland., Amsterdam, Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen XXV.

Benzler, J.H., 1972. "Probleme bei der kartierung von "Maibolt" und "Pulvererde" - Besonderen Formen der Sulfatsauren Boden - in der Marschgebieten Niedersachsen (BRD)" p. In: H. Dost (redactie). Acid Sulphate Soils; Proceedings of the International Symposium on Acid Sulphate Soils 13-20 August 1972, Wageningen, The Netherlands. Wageningen, International Institute for Land Reclamation and Improvement.

Bisdom, E.B.A. en A. Breeuwsma, 1990. Pyriet in afzettingen bij het pompstation Vierlingsbeek, Wageningen, DLO-Staring Centrum. Staring Centrum rapport 56.

Bleeker, A. & J.W. Erisman, 1996. Depositie van verzurende componenten in Nederland in de periode 1980-1995 RIVM rapport 722108018.

Bloemendaal, F.H.J.L. & Roelofs, J.G.M. 1988. Waterplanten en waterkwaliteit. Natuurhist. Bibl. Stg. Uitg. Kon. Ned. Natuurh. Ver. 45.

Bodemkartering, S. v., 1965. Bodemkaart van Nederland Schaal 1 : 50 000; Toelichting bij kaartblad 25 Oost Amsterdam, Wageningen, Stiboka.

Bodemkartering, S. v., 1969. Bodemkaart van Nederland Schaal 1 : 50 000; Toelichting bij kaartblad 31 West Utrecht, Wageningen, Stiboka.

Bodemkartering, S. v., 1972. Bodemkaart van Nederland Schaal 1 : 50 000; Toelichting bij kaartblad 37 Oost Rotterdam, Wageningen, Stiboka.

Bodemkartering, S. v., 1974. Bodemkaart van Nederland Schaal 1 : 50 000; Toelichting bij de kaartbladen 10 West Sneek en 10 Oost Sneek, Wageningen, Stiboka.

Bosch, M. v.d., M.C. Cadée en A. W. Jansen, 1975. Lithostratigraphical and biostratigraphical subdivision of Tertiary deposits (Oligocene - Pliocene) in the Winterswijk - Almelo region (eastern part of the Netherlands). Leiden, Rijksmuseum van Geologie en Mineralogie. Scripta Geologica 29

Bosch, M. v.d. en H. Kleijer, 2003. "De ontwikkeling van het landschap ten oosten van Winterswijk; Geologische, bodemkundige en hydrologische impressies, naar aanleiding van het bodemgeografisch onderzoek 1995-1997." *Cainozoic Research Special Issue*, p. 1-27.

Boxman, A.W., et al., 2003. Uitvoering van vernattingsmaatregelen op praktijkschaal 1997-2003, Ede, Expertisecentrum LNV. Rapport EC-LNV 2003/245-O.

Breemen, N. van en P. Buurman, 1998. Soil formation, Dordrecht/Boston/London, Kluwer Academic publishers.

Brouwer, F., S.P.J. van Delft & R. H. Kemmers, 2002. Landinventarisatie en ruimtelijke systeemanalyse van het herinrichtingsgebied De Vechtstreek, fase 2: resultaten van een bodemgeografisch onderzoek, Wageningen, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 379.

Burny, J., 1999. Bijdrage tot de historische ecologie van de Limburgse Kempen (1910-1950): tweehonderd gesprekken samengevat., Natuurhistorisch Genootschap Limburg.

Bush, R.T. en L.A. Sullivan, 1999. "Pyrite micromorphology in three Australian Holocene sediments", *Australian Journal of Soil Research* 37, p. 637-653.

Buurmans, P.B., Van Lagen & E.J. Velthorst. 1996. Manual for soil and water analysis. Backhuys Publishers. Leiden. The Netherlands.

Buurman, P., N. v. Breemen & A. G. Jongmans, 1972. "A fossil acid sulphate soil in Ice-pushed Tertiary deposits near Uelsen (Kreis Norhorn), Germany" p. In: H. Dost (redactie). *Acid Sulphate Soils; Proceedings of the International Symposium on Acid Sulphate Soils 13-20 August 1972, Wageningen, The Netherlands*. Wageningen, International Institute for Land Reclamation and Improvement.

Dam, D. v. and L.J. Pons, 1972. "Micropedological observations on pyrite and its pedological reaction products" p. In: H. Dost (redactie). *Acid Sulphate Soils; Proceedings of the International Symposium on Acid Sulphate Soils 13-20 August 1972, Wageningen, The Netherlands*. Wageningen, International Institute for Land Reclamation and Improvement.

Delft, S.P.J. van, 1995. Humus- en bodemprofielen in natte schraalgraslanden: resultaten van een bodemkundig onderzoek in 13 referentiegebieden voor het onderzoek naar effectgerichte maatregelen tegen verzuring (EGM), Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport/DLO-Staring Centrum309.

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

Dent, D., 1986. Acid sulphate soils: a baseline for research and development, Wageningen, International Institute for Reclamation and Improvement. Ilri Publication 39.

FitzPatrick, E.A. 1970. A technique for the preparation of large thin sections of soils and consolidated material. In: D.A. Osmond and P. Bullock (Eds.) *Micro-morphological techniques and application*. Techn. Monogr. 2, Soil survey of England and Wales, Rothamsted Exp. Sta. Harpenden, pp 3-13.

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

Grootjans, A., et al., 1987. Beekdalgradiënten in Noord-Nederland; Een studie naar de relatie vegetatie-verspreiding en geohydrologie in enkele Noord-Drentse beekdalgedeelten, Haren/Assen, Laboratorium voor Plantenecologie Haren/Provinciale Waterstaat Drenthe. Laagland bekenproject 12.

Jansen, A.J.M., 1991. Effectgerichte maatregelen tegen verzuring van natte schraalgraslanden; prae advies Wyldlanden, Nieuwegein, KIWA N.V. SWO 90.244.

Jongmans, A.G. 2004. Het voorkomen van pyriet in natte zoetwatersystemen: Punthuizen en Lage Made. Interne notitie Departement Omgevingswetenschappen; Laboratorium voor Bodemkunde en geologie. Wageningen Universiteit en Researchcentrum.

Kemmers, R.H. en S.P.J. van Delft, 2001. Bodemkundige aspecten van de uitgangstoestand in het Reestdal en de Westbroekse zode bij bevoeiing als herstelmaatregel voor verzuurde beekdalgraslanden, Wageningen, Alterra Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 196.

Kemmers, R.H. en S.P.J. van Delft, 2003. Bodemkundige aspecten van bevoeiing als herstelmaatregel voor verzuurde beekdalgraslanden in De Plateaux en Zijdebrug, Wageningen, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 585.

- Kemmers, R.H., P.C. Jansen en S.P.J. van Delft, 2000. De regulatie van de basentoestand in kwelafhankelijke schraalgraslanden en laagvenen, Wageningen, Expertisecentrum LNV. Rapport 8.
- Kemmers, R.H., S.P.J. van Delft and P.C. Jansen. 2003. Iron and sulfate as possible key factors in the restoration ecology of of rich fens in discharge areas. *Wetlands ecology and management* 11 (6): 367-381.
- Kemmers, R.H., F.P. Sival en P.C. Jansen, 2003. Effecten van bevoeiing op de basentoestand en nutriëntenbeschikbaarheid van natte schraalgraslanden op klei-, zand-, en veengronden: Veldwaarnemingen en laboratoriumexperimenten, Wageningen, Alterra. Alterra-rapport 534.
- Kemmers, R.H., F.P. Sival & P.C. Jansen. 2003. Effecten van bevoeiing op de basentoestand en nutriëntenbeschikbaarheid van natte schraalgraslanden op klei-, zand- en veengronden; veldwaarnemingen en laboratoriumexperimenten. Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Rapport 534. Wageningen.
- Kemmers, R.H., F. Sival and A.P. Grootjans (subm.) Phosphorus immobilization upon irrigation of highly reduced fen meadows *Biogeochemistry*.
- Klein, C. and C.S. Hurlbut, 1993. *Manual of mineralogy* (after James D. Dana) Twenty-First Edition, New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore, John Wiley & Sons, Inc.
- Koopmans, G.F., 2004. Characterization, desorption, and mining of phosphorus in noncalcareous sandy soils. Wageningen. Wageningen University. PhD-thesis
- Kroes, J. G., et al., 2001. Actualisatie van de hydrologie voor STONE 2.0, Wageningen, Alterra. Alterra rapport 298.
- Kuijper, P.C., 1991. Bodemkaart van Nederland 1:50 000; Toelichting bij kaartblad 12 West Assen, Wageningen, SC-DLO.
- Kroon, T., P. Finke, I. Peereboom & A. Beusen, 2001. Redesign STONE; De nieuwe schematisatie voor STONE: de ruimtelijke indeling en de toekenning van hydrologische en bodemchemische parameters., Lelystad, RIZA. RIZA rapport 2001.017.
- Lamers, L.P.M., H.B.M. Thomassen & J.G.M. Roelofs. 1998. Sulfate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Envir. Sci. Techn.* 32:199-205.
- Lucassen, E., A. Smolders & J. Roelofs, 2000. "De effecten van verhoogde sulfaatgehalten op grondwater gevoede ecosystemen", *H2O* 25/26, p. 28-31.

- Ludwig, B., et al., 1999. "Pyrite oxidation in a sediment sample of an open-cut brown coal mine: mineral formation, buffering of acidity and modeling of cationes and sulfate", *Journal of Plant Nutrition Soil Science* 162, p. 499-509.
- Makken, H., 1968. De bodemgesteldheid van het ruilverkavelingsgebied Tubbergen, Wageningen, Stichting voor Bodemkartering. Stiboka rapport 661.
- Marnette, E.C.L. 1993. Sulfur cycling in two Dutch moorland pools. Proefschrift. Landbouwwuniversiteit Wageningen. Wageningen.
- Miedema, R. Th. Pape and G.J. van der Waal. 1974. A method to impregnate wet soil samples, producing high quality thin-sections. *Neth. J. Agric. Sci.* 22:37-39
- Mylona, S. 1996. Sulphur dioxide emissions in Europe and their effect on sulphur concentrations and depositions. *Tellus*, 48B:662-689.
- Pain, R.W. (ed). 2000. The guide to GenStat<sup>®</sup>; part 2: Statistics. VSN International Ltd. Oxford, UK.
- Patrick (Jr), W.H. and R.A. Khalid. 1974. Phosphate release and sorption by soils and sediments: effects of aerobic and anaerobic conditions. *Science* 186: 53-55.
- Poelman, J.N.B., 1972. "Soil material rich in pyrite in non-coastal areas" p. In: H. Dost (redactie). *Acid Sulphate Soils; Proceedings of the International Symposium on Acid Sulphate Soils 13-20 August 1972, Wageningen, The Netherlands*. Wageningen, International Institute for Land Reclamation and Improvement.
- Rabenhorst, M.C. and K.C. Haering, 1989. "Soil micromorphology of a Chesapeake Bay tidal marsh: IMplications for sulfur accumulation", *Soil Science* 147, p. 339-347.
- Roden, E.E. and J.W. Edmonds. 1997. Phosphate mobilization in iron-rich sediments: microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Arch. Hydrobiol.* 139(3): 347-378.
- Roelofs, J.G.M. 1991. Vegetation under chemical stress: Effects of acidification, eutrophication and alkalisation. Proefschrift. Katholieke Universteit Nijmegen. Nijmegen.
- Rosing, H. en R.H. Kemmers, 2004. Kattekleionderzoek Kouspolder, Wageningen, Alterra, Centrum Bodem. Briefadvies
- Schipper, P.C. en J.G. Streefkerk, 1993. Van Stroomdal naar droomdal; integratie van hydrologisch en oecologisch onderzoek ten behoeve van het beheer in de Drentse A, Driebergen, Staatsbosbeheer, Afdeling terreinbeheer.

- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalaat-Lösung. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 105: 194-202.
- Sival, F.P., P.C. Jansen, B.S.J. Nijhof & A. H. Heidema, 2002. Overstroming en vegetatie; Literatuurstudie over de effecten van overstroming op voedselrijkdom en zuurgraad, Wageningen, Alterra. Alterra-rapport 335.
- Smolders, A.J.P. and J.G.M. Roelofs. 1993. Sulphate-mediated iron limitation and eutrophication in aquatic ecosystems. *Aquat. Bot.* 46: 247-253.
- Smolders, A.J.P. and J.G.M. Roelofs. 1995. Internal eutrophication, iron limitation and sulphide accumulation due to the inlet of River Rhine water in peaty shallow waters in the Netherlands. *Arch. Hydrobiol.* 133: 349-365.
- Steur, G. G.L. en W. Heijink, 1991. Bodemkaart van Nederland Schaal 1 : 50 000; Algemene begrippen en indelingen 4<sup>e</sup> uitgave, Wageningen, Staring Centrum.
- Vries, W. de, 1994. Soil response to acid deposition at different regional scales. Proefschrift Landbouwwuniversiteit Wageningen. Wageningen.
- Vries, J.J. de, 1974. Groundwater flow systems and stream nets in the Netherlands. Amsterdam hydrology series, Vol. 1. Rodopi NV. Amsterdam.
- Waal, R.W. de en R.J. Bijlsma, 2003. Bossen van de keileemgronden; Betekenis van stagnerend grondwater voor de ontwikkeling van humusprofielen en vegetatie, Wageningen, Alterra. Alterra-rapport 804.
- Wallenburg, C. v., 1972. "Cat-clay soils and potential cat-clays in inland polders in the western part of the Netherlands" p. In: H. Dost (redactie). *Acid Sulphate Soils; Proceedings of the International Symposium on Acid Sulphate Soils 13-20 August 1972*, Wageningen, The Netherlands. Wageningen, International Institute for Land Reclamation and Improvement.
- Westerveld, G.J.W. and A.F. v. Holst, 1972. "Detailed soil survey and its application in areas with actual and potential acid sulphate soils in the Netherlands" p. In: H. Dost (redactie). *Acid Sulphate Soils; Proceedings of the International Symposium on Acid Sulphate Soils 13-20 August 1972*, Wageningen, The Netherlands. Wageningen, International Institute for Land Reclamation and Improvement.
- Wind, G.P. en B.H. Steeghs, 1964. "Kattezand", *Landbouwkundig Tijdschrift* 76, p. 150-157.
- Young, E.O. and D.S. Ross. 2001. Phosphate release from seasonally flooded soils: a laboratory microcosm study. *J. Environ. Qual.* 30: 901-101.



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

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



## Bijlage 1 Bodemchemische analyses

Enkele chemische bodemeigenschappen van bodemmonsters waarin pyriet is aangetoond.

Terrein	Substraat	Invloed		Diepte	GLG cm-mv	pH	Org.	Pyriet	Oxalaatextractie		
		Opp. Water	Kwel			KCl	Stof	FeS2	Fe	Al	P
							%		mg/100 g		
Stroothuizen	zand	-	+	0-7	60	3,8	46,4	20,42	1846,7	452,2	14,0
Stroothuizen	zand	-	+	7-12		4,3	9,1	49,44	450,6	148,7	7,3
Punthuizen	zand	+	-	0-12	90	4,3	3,9	1121,76	94,5	100,3	0,8
Punthuizen	moerig	-	+	1-7	100	5,3	16,2	20,98	103,3	116,3	7,1
Punthuizen	zand	-	+	7-17		5,8	2,4	195,82	43,4	76,5	1,8
Wobberribben	veen	+	-	4-14		3,8	91,4	0,93	13,3	19,9	0,0
Ilperveld	veen	+	-	0-8	10	1,9	95,1	0,80	10,5	6,0	0,0
Ilperveld	veen	+	-	10-20		1,7	94,9	0,67	19,1	12,7	0,0
Ilperveld	veen	+	-	4-10	10	1,9	99,3	0,82	57,8	1,6	0,0
Veenkamp	klei	-	-	0-10	30	4,7	18,2	1,27	520,3	263,3	41,5
Veenkamp	klei	-	-	0-20	50	4,9	16,8	52,37	776,4	322,0	57,6
Lage Maden	kleiig veen	-	+	0-5	40	5,1	78,1	4,77	2220,3	115,3	25,7
Lage Maden	kleiig veen	-	+	5-15		4,7	83,6	50,24	2172,0	37,3	12,9
Lage Maden	veen	-	+	0-9	40	6,1	54,8	2,38	2588,1	107,4	76,6
Lage Maden	veen	-	+	9-43		5,0	50,2	61,21	3291,5	130,6	83,5
Reitma	moerig	-	+	0-12	80	5,0	36,1	32,44	2649,2	151,7	11,8
Reitma	moerig	-	+	12-20		5,4	12,8	44,81	1502,9	106,0	4,9
Taarlo	veen	-	+	0-6	45	5,2	66,3	4,55	3435,8	107,1	63,2
Taarlo	veen	-	+	6-20		4,7	64,0	31,17	4056,8	110,1	87,7
Taarlo	klei	-	+	0-10	50	5,1	43,0	4,36	2754,1	88,4	64,0
Taarlo	klei	-	+	10-20		4,5	34,3	86,01	3566,7	141,4	108,8
Koegelwieck	zand	-	+	0-4	40	4,20	46,0	27,13	699,10	52,76	33,44
Koegelwieck	zand	-	+	4-7		4,34	12,2	2,65	230,17	15,33	6,32
Koegelwieck	zand	-	+	0-6	45	4,53	24,6	44,51	168,88	22,15	4,53
Koegelwieck	zand	-	+	6-11		5,01	1,0	0,01	24,13	7,48	1,12
Koegelwieck	zand	-	+	0-10	25	5,49	0,6	0,01	10,46	5,23	0,09
Koegelwieck	zand	-	+	0-9	50	4,60	13,3	5,09	80,58	18,14	3,16
Koegelwieck	zand	-	+	9-15		4,98	1,1	0,01	18,51	8,29	0,58
Koegelwieck	zand	-	+	0-10	50	5,33	0,7	0,01	8,34	5,50	0,57
Reestdal	veen	-	-	0-3	20	3,7	71,1	470,70	335,6	74,1	65,23
Reestdal	klei	-	-	3-15		4,0	46,9	759,00	556,7	394,3	95,89
Reestdal	veen	-	-	20-30		4,3	90,9	164,20	100,6	299,9	11,62
Reestdal	veen	-	-	0-4	40	3,9	88,7	131,50	75,6	237,6	9,58
Reestdal	kleiig veen	-	-	4-20		3,8	82,9	591,80	428,5	104,0	186,18
Reestdal	klei	-	-	20-40		3,9	63,5	491,40	351,5	304,9	203,23
Westbroek	veen	+	-	-20-40		3,6	90,3	85,60	40,4	79,3	9,74
Westbroek	veen	+	-	2,5-20	5	3,0	95,4	8,20	-19,0	31,0	37,17
Westbroek	veen	+	-	-3-0	5	2,4	99,8	35,80		5,5	12,96
Westbroek	veen	+	-	0-9		2,3	98,2	51,40	14,2	10,7	5,03
Westbroek	veen	+	-	9-20		2,6	95,7	29,50	-2,6	20,9	3,42
Westbroek	veen	+	-	20-30		3,2	93,4	46,30		54,2	3,67
Hengstpolder	klei	-	-	0-10	80	6,3	11,2	29,80	671,7	121,4	33,2
Hengstpolder	klei	-	-	15-25		6,8	3,8	0,01	459,0	105,2	21,4
Hengstpolder	klei	+	+	0-10	60	6,2	17,6	12,68	1065,9	164,2	56,2
Hengstpolder	klei	+	+	20-30		6,7	4,9	18,57	706,9	151,5	28,8
Hengstpolder	klei	-	-	0-5	70	6,5	15,9	18,14	971,8	157,2	68,2
Hengstpolder	klei	-	-	13-20		6,8	27,3	26,51	973,7	141,6	44,5
Plateaux	zand	+	-	0-7	130	5,4	8,0	45,09	9,3	116,2	18,4
Plateaux	zand	+	-	7-15		5,3	5,9	9,32	-18,1	156,9	22,2
Plateaux	zand	-	-	5-15	130	5,1	6,6	51,50	14,2	145,0	21,1
Plateaux	zand	-	-	20-30		5,4	3,2	15,09	-13,7	113,2	11,7
Zijdebrug	kleiig veen	+	-	3-12	30	4,2	72,2	506,26	362,9	284,6	41,9
Zijdebrug	kleiig veen	+	-	12-20		4,2	69,5	1346,29	1006,9	398,4	28,6
Zijdebrug	klei	+	-	2-13	40	3,9	37,5	113,58	61,8	499,5	34,6
Zijdebrug	klei	-	+	2,5-10	25	3,5	53,8	91,60	45,0	458,5	47,9
Zijdebrug	klei	-	+	10-20		4,0	48,0	638,42	464,2	497,9	40,6
Zijdebrug	klei	-	+	5-14	30	3,4	55,8	247,89	164,8	461,8	34,2

Diepteverloop van pyriet in Lage Maden en Punthuizen.

Terrein	Substraat	Diepte	pH	Org.	Pyriet	Oxalaatextractie		
			KCl	Stof	FeS <sub>2</sub>	Fe	Al	P
				%	mg/100 g			
Lage Maden	klei	0--7	5,09	43,8	28,17	3942,27	52,05	141,26
Lage Maden	klei	10--17	4,65	18,3	16,82	993,64	45,49	39,44
Lage Maden	klei	30-37	4,73	70,4	3655,98	1596,68	41,38	18,41
Lage Maden	klei	50-60	5,04	78,5	9204,15	1288,84	31,29	8,87
Lage Maden	klei	85-90	5,29	77,3	9811,42	1233,95	101,49	11,06
Lage Maden	klei	130-140	5,49	72,3	9524,90	885,20	348,25	34,36
Punthuizen	zand	0-7	4,36	6,8	9,01	161,72	149,34	7,62
Punthuizen	zand	10-17	4,23	2,0	0,01	43,58	121,39	1,56
Punthuizen	zand	33-40	4,15	1,2	3,05	18,21	84,04	0,00
Punthuizen	zand	45-55	4,18	1,0	9,08	14,13	75,58	0,00

## Bijlage 2 Geaccumuleerde pyrietvoorraden in een aantal oppervlakkige bodemprofielen van natte natuurgebieden in Nederland en Slowakije

Terrein	Hor	Diepte cm-mv	Dikte cm	Org. Stof %	Bulk kg/dm <sup>3</sup>	Per laag Gew. (gr)	FeS <sub>2</sub>		
							mg/100g	mg/hor	g/dm <sup>2</sup> .hor
Reest	RDV1.1	0-3	3	71,1	0,128	38,42	470,7	180,83	0,18
	RDV1.2	3_20	17	46,9	0,264	448,42	759	3403,51	3,40
	RDV1.3	20-30	10	90,9	0,048	47,92	164	78,58	0,08
							<b>Som</b>	<b>3,66</b>	
Reest	RDB1.1	0-4	4	88,7	0,056	22,36	131,5	29,41	0,03
	RDB1.2	4_20	16	82,9	0,078	124,75	591,8	738,26	0,74
	RDB1.3	20-40	20	63,5	0,165	329,86	491,4	1620,94	1,62
							<b>Som</b>	<b>2,39</b>	
Westbroek	WB 6.1	0-3	3	99,8	0,017	5,23	35,8	1,87	0,0019
	WB 6.2	3_12	9	98,2	0,023	20,45	51,4	10,51	0,0105
	WB 6.3	12_23	11	95,7	0,031	34,24	29,5	10,10	0,0101
	WB 6.4	23-33	10	93,4	0,039	39,07	46,3	18,09	0,0181
							<b>Som</b>	<b>0,0406</b>	
Zijdebrug	ZB01.2	0-12	12	72,2	0,123	147,66	506,3	747,58	0,7476
	ZB01.3	12_20	8	69,5	0,135	108,38	1346,3	1459,17	1,4592
							<b>Som</b>	<b>2,2067</b>	
	ZB12Om	0-10	10	53,8	0,219	219,00	91,6	200,61	0,2006
	ZB12Oh	10_20	10	48	0,256	256,21	648,4	1661,29	1,6613
							<b>Som</b>	<b>1,8619</b>	
Lage Made	C1	0-5	5	78,1	0,097	48,71	4,8	2,34	0,0023
	C2	5_15	10	83,6	0,075	75,22	50,2	37,76	0,0378
							<b>Som</b>	<b>0,0401</b>	
Reitma	Oh1	0-12	12	36,1	0,349	418,66	32,4	135,79	0,1358
	Oh2	12_20	8	12,8	0,712	569,89	44,8	255,38	0,2554
							<b>Som</b>	<b>0,3912</b>	
Taario 419	OM	0-6	6	66,3	0,151	90,51	4,6	4,16	0,0042
	Og	6_20	14	64	0,162	227,32	31,2	70,92	0,0709
							<b>Som</b>	<b>0,0751</b>	
Strba 44	1C	0-8	8	22	0,536	428,69	399,1	1710,98	1,7110
	Om	8_20	12	43	0,288	346,08	2594,9	8980,59	8,9806
							<b>Som</b>	<b>10,6916</b>	
Strba 42	Of	0-6	6	10	0,786	471,85	879	4146,99	4,1470
	Og	6_20	14	35	0,356	499,05	10201	50909,72	50,9097
							<b>Som</b>	<b>55,0567</b>	
Plateaux	P6.1	0-7	7	8	0,858	600,75	45,1	270,94	0,2709
	P6.2	7_15	8	5,9	0,953	762,57	9,3	70,92	0,0709
							<b>Som</b>	<b>0,3419</b>	
	P12.1	0-15	15	6,6	0,918	1377,35	51,5	709,34	0,7093
	P12.2	15-30	15	3,2	1,144	1716,15	15,1	259,14	0,2591
							<b>Som</b>	<b>0,9685</b>	
Strooth	01b	0-7	7	46,4	0,267	187,08	20,4	38,20	0,0382
	01b	7_12	5	9,1	0,817	408,34	49,4	201,89	0,2019
							<b>Som</b>	<b>0,2401</b>	
Veenkampen	C	0-20	20	16,8	0,599	1197,33	52,4	627,40	0,6274
							<b>Som</b>	<b>0,6274</b>	
Punthuizen	15b	0-7	7	16,2	0,610	426,76	21,0	89,51	0,0895
	15b	7_17	10	2,4	1,231	1230,52	195,8	2409,62	2,4096
							<b>Som</b>	<b>2,4991</b>	
Punthuizen	09b	0-12	12	3,9	1,086	1302,83	1121,8	14614,69	14,6147
							<b>Som</b>	<b>14,6147</b>	
Strba-Slovak		4-8	4	34	0,373	149,07	2314	3449,99	3,4500
		8-12	4	65	0,157	62,87	1106	695,14	0,6951
		12-16	4	64	0,161	64,24	15086	9690,60	9,6906
		16-20	4	57	0,198	79,31	10629	8429,09	8,4291
		20-24	4	47	0,261	104,44	17207	17970,44	17,9704
		30-40	10	56	0,208	208,06	18321	38120,46	38,1205
		40-50	10	67	0,146	146,11	8550	12492,45	12,4924
		50-60	10	66	0,152	151,67	11786	17875,18	17,8752
							<b>Som</b>	<b>108,7233</b>	
Lage made		0-7	7	43,83	0,286	200,10	28,17	56,36	0,0564
		10-17	23	18,26	0,572	1314,56	16,82	221,07	0,2211
		30-37	20	70,42	0,131	262,36	3655,98	9591,67	9,5917
		50-60	35	78,50	0,096	335,10	9204,15	30843,31	30,8433
		85-90	45	77,32	0,101	453,15	9811,42	44460,25	44,4603
		130-140	10	72,33	0,122	122,47	9524,90	11664,70	11,6647
						<b>Som</b>	<b>96,8374</b>		



### Bijlage 3 Bodemchemische kenmerken fosfaatgedrag

Monsternr.	Diepte	Redox	Locatie	Substraat	substraat	zuur	pH KCl	OS %	Oxalaat				P/(Fe+Al)
									Fe	Al	Fe+Al	P	
									mmol/kg				
1	0-5	1	Loefvledder	lemig	1	2	3,10	54,8	269,3	44,1	313,4	15,32	0,06
2	5-20	1	Loefvledder	lemig	1	2	3,14	41,5	177,7	77,2	254,9	8,01	0,03
3	65-80	1	Binnenveld	kleilig	1	1	5,16	30,93	93,4	83,0	176,4	7,0	0,04
4	0-10	1	Binnenveld	kleilig	1	1	5,08	29,72	135,5	152,7	288,2	11,6	0,04
5	40-50	1	Binnenveld	kleilig	1	1	5,69	28,37	199,1	138,5	337,6	72,8	0,22
6	50-60	1	Binnenveld	kleilig	1	1	5,22	26,52	130,8	90,1	220,9	10,2	0,05
7	0-15	1	Binnenveld	kleilig	1	1	5,07	26,35	85,0	162,9	247,8	7,1	0,03
8	0-20	1	Binnenveld	kleilig	1	1	5,09	25,85	108,5	183,5	292,1	15,9	0,05
9	0-15	1	Binnenveld	kleilig	1	1	4,93	25,53	101,7	124,8	226,5	18,8	0,08
10	0-5	1	Loefvledder	lemig	1	2	4,17	21,2	113,9	56,8	170,8	14,85	0,09
11	25-45	1	Binnenveld	kleilig	1	1	5,10	20,73	69,0	342,1	411,1	32,1	0,08
12	0-15	1	Binnenveld	kleilig	1	1	4,99	20,20	94,3	152,6	246,9	12,6	0,05
13	25-45	1	Binnenveld	kleilig	1	1	4,99	17,44	115,6	148,0	263,6	17,0	0,06
14	0-20	1	Binnenveld	kleilig	1	1	4,97	16,75	116,4	86,3	202,7	32,0	0,16
15	5-20	1	Loefvledder	lemig	1	2	4,21	15,8	126,7	58,9	185,6	15,72	0,08
16	15-25	1	Binnenveld	kleilig	1	1	5,27	13,35	45,8	49,1	94,9	2,5	0,03
17	0-20	1	Binnenveld	lemig	1	1	4,80	11,83	72,3	97,5	169,7	33,4	0,20
18	0-20	1	Binnenveld	lemig	1	1	5,05	9,12	61,6	48,4	110,0	19,3	0,18
19	0-20	1	Binnenveld	lemig	1	1	5,50	8,74	54,9	50,1	105,0	35,9	0,34
20	40-50	1	Binnenveld	lemig	1	1	4,93	5,92	56,0	55,0	111,0	19,6	0,18
21	0-20	1	Binnenveld	lemig	1	1	5,07	5,18	57,3	51,2	108,5	24,8	0,23
22	0-35	1	Lankheet	zand	4	1	5,27	4,84	17,6	20,9	38,5	11,10	0,29
23	0-20	1	Binnenveld	lemig	1	1	5,23	4,40	35,2	70,8	106,0	17,5	0,17
24	0-30	1	Lankheet	zand	4	1	5,23	4,16	25,6	41,6	67,2	15,29	0,23
25	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	3,84	4,02	13,8	44,8	58,6	9,44	0,16
26	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	3,96	3,93	13,4	57,6	71,0	9,99	0,14
27	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	3,88	3,79	12,5	68,0	80,6	12,78	0,16
28	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,21	3,74	11,2	61,3	72,5	11,18	0,15
29	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	3,91	3,59	11,5	56,3	67,7	10,57	0,16
30	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,11	3,49	10,0	48,9	58,9	6,99	0,12
31	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	3,97	3,41	12,5	41,8	54,3	10,46	0,19
32	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,03	3,40	13,8	66,1	79,9	14,10	0,18
33	0-30	1	Lankheet	zand	4	1	5,40	3,30	22,9	16,7	39,6	9,64	0,24
34	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	3,99	3,23	14,8	52,7	67,6	9,47	0,14
35	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,10	3,20	9,4	50,5	59,9	11,01	0,18
36	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	3,96	3,19	13,2	51,0	64,2	8,76	0,14
37	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	3,97	3,12	9,7	67,4	77,0	11,59	0,15
38	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,10	3,10	10,2	47,6	57,9	9,15	0,16
39	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,12	3,04	9,3	36,6	45,9	7,66	0,17
40	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,37	2,99	13,2	32,9	46,1	9,86	0,21
41	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,39	2,97	11,1	53,8	64,9	8,11	0,12
42	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,48	2,84	13,4	35,8	49,3	13,28	0,27
43	0-35	1	Lankheet	zand	4	1	5,07	2,78	14,2	37,9	52,1	16,56	0,32
44	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,03	2,66	10,4	41,7	52,1	9,46	0,18
45	0-25	1	Lankheet	zand	4	1	5,46	2,48	8,9	40,5	49,4	10,98	0,22
46	0-30	1	Lankheet	zand	4	1	5,27	2,38	13,7	25,2	38,9	13,50	0,35
47	0-20	1	Lankheet	zand	4	1	5,28	2,35	10,5	33,0	43,4	11,08	0,26
48	0-25	1	Lankheet	zand	4	1	5,64	2,33	14,4	37,0	51,3	15,61	0,30
49	0-25	1	Lankheet	zand	4	1	5,16	2,12	11,6	27,0	38,6	16,50	0,43
50	25-40	1	Lankheet	zand	4	1	5,36	2,11	9,3	46,5	55,8	12,41	0,22
51	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,13	1,64	10,0	21,5	31,6	7,52	0,24
52	0-20	1	Cranendonk	zand	4	1	5,36	1,62	8,0	21,3	29,3	2,40	0,08
53	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,25	1,55	13,3	20,7	34,0	7,85	0,23
54	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,10	1,55	13,9	19,1	33,0	7,41	0,22
55	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,14	1,52	9,2	24,2	33,4	7,06	0,21
56	0-20	1	Cranendonk	zand	4	2	4,12	1,50	10,1	24,0	34,1	7,36	0,22
57	0-20	1	Cranendonk	zand	4	1	5,09	1,41	7,4	17,2	24,6	1,13	0,05
58	60-100	1	Lankheet	zand	4	1	4,98	1,28	2,3	47,6	50,0	1,96	0,04
59	35-60	1	Lankheet	zand	4	1	5,09	1,22	4,2	39,0	43,1	5,43	0,13
60	20-35	1	Lankheet	zand	4	1	5,34	0,84	5,3	32,4	37,7	5,32	0,14
61	60-90	1	Lankheet	zand	4	1	5,04	0,77	2,2	30,3	32,6	1,81	0,06
62	35-55	1	Lankheet	zand	4	1	5,69	0,67	5,1	9,2	14,4	1,94	0,14
63	40-60	1	Lankheet	zand	4	1	5,48	0,58	2,3	39,3	41,7	2,86	0,07
64	35-55	1	Lankheet	zand	4	1	5,33	0,58	2,9	31,9	34,8	1,31	0,04
65	25-35	1	Lankheet	zand	4	1	5,00	0,58	5,8	19,6	25,3	8,36	0,33
66	35-45	1	Lankheet	zand	4	1	5,73	0,52	5,8	19,4	25,2	2,78	0,11
67	80-110	1	Lankheet	zand	4	1	5,74	0,52	7,0	6,7	13,7	0,63	0,05
68	30-60	1	Lankheet	zand	4	1	4,94	0,51	4,8	20,7	25,5	3,53	0,14
69	30-50	1	Lankheet	zand	4	1	5,53	0,49	6,6	9,3	15,9	2,49	0,16
70	45-80	1	Lankheet	zand	4	1	5,72	0,48	13,3	16,2	29,5	0,99	0,03

Vervolg Bijlage 3

Monsternr.	Diepte	Redox	Locatie	Substraat	substraat	zuur	pH KCl	OS %	Oxalaat				P/(Fe+AL)	conc P <sub>w</sub> (w/v=1:2) mg/L
									Fe	Al	Fe+Al	P		
									mmol/kg					
71	60-90	1	Lankheet	zand	4	1	5,42	0,46	1,1	31,4	32,4	1,27	0,04	0,075
72	50-80	1	Lankheet	zand	4	1	5,71	0,41	5,8	6,9	12,7	1,40	0,11	0,287
73	90-140	1	Lankheet	zand	4	1	5,11	0,38	2,6	24,0	26,6	0,79	0,03	0,287
74	60-90	1	Lankheet	zand	4	1	6,00	0,37	9,7	6,4	16,2	1,22	0,08	0,118
75	90-130	1	Lankheet	zand	4	1	5,31	0,36	0,9	22,7	23,6	0,78	0,03	0,086
76	30-60	1	Lankheet	zand	4	1	5,89	0,36	5,6	5,5	11,1	0,60	0,05	0,146
77	55-90	1	Lankheet	zand	4	1	5,82	0,24	4,5	7,2	11,7	1,08	0,09	1,174
78	55-130	1	Lankheet	zand	4	1	5,27	0,20	2,5	26,2	28,7	0,99	0,03	0,095
79	35-70	1	Lankheet	zand	4	1	5,14	0,19	2,9	19,6	22,5	4,10	0,18	0,513
80	70-130	1	Lankheet	zand	4	1	5,23	0,09	1,8	13,5	15,3	0,85	0,06	0,100
81	80-130	1	Lankheet	zand	4	1	5,54	0,09	4,9	13,1	18,0	0,37	0,02	0,208
82	90-150	2	Lankheet	zand	4	1	6,17	0,22	6,6	4,7	11,3	0,53	0,05	0,135
83	105-120	2	Binnenveld	zand	4	1	5,83	0,48	3,6	8,2	11,7	1,0	0,09	1,145
84	70-85	2	Binnenveld	zand	4	1	5,73	0,61	4,6	10,2	14,9	1,4	0,09	1,274
85	120-140	2	Binnenveld	zand	4	1	5,51	1,05	7,2	8,9	16,1	0,7	0,04	0,714
86	90-110	2	Binnenveld	zand	4	1	5,49	0,54	2,5	10,9	13,3	0,6	0,05	0,710
87	60-80	2	Binnenveld	zand	4	1	5,41	0,56	3,7	10,4	14,1	0,5	0,03	0,699
88	65-75	2	Binnenveld	zand	4	1	5,30	0,62	3,0	12,6	15,6	0,9	0,06	0,784
89	80-100	2	Binnenveld	veen	4	1	5,23	56,35	66,4	64,9	131,3	2,5	0,02	0,211
90	45-60	2	Binnenveld	veen	4	1	5,19	52,87	55,2	92,3	147,6	6,5	0,04	0,410
91	120-130	2	Binnenveld	zand	4	1	5,13	0,49	10,8	17,6	28,4	3,7	0,13	1,721
92	75-90	2	Binnenveld	zand	4	1	5,11	0,44	6,8	9,7	16,6	1,0	0,06	1,152
93	60-80	2	Binnenveld	veen	4	1	5,02	62,02	85,6	106,7	192,3	9,0	0,05	0,144
94	60-75	2	Binnenveld	veen	4	1	4,97	62,15	84,7	123,3	208,0	8,0	0,04	0,224
95	70-90	2	Binnenveld	veen	4	1	4,82	63,26	114,0	96,1	210,1	9,6	0,05	0,156
96	40-50	2	Binnenveld	veen	4	1	4,81	47,88	114,7	79,6	194,3	18,3	0,09	0,322
97	60-80	2	Binnenveld	veen	4	1	4,72	71,97	76,0	101,5	177,5	4,7	0,03	0,215
98	20-40	2	Binnenveld	veen	4	1	4,70	76,95	138,5	110,7	249,1	2,0	0,01	0,127
99	35-45	2	Binnenveld	veen	4	1	4,62	85,51	143,3	72,9	216,2	2,2	0,01	0,264
100	65-120	2	Binnenveld	veen	4	2	4,58	84,23	111,5	85,4	196,9	4,2	0,02	0,153
101	30-50	2	Binnenveld	veen	4	2	4,46	85,89	127,1	108,7	235,8	3,9	0,02	0,423