

# INTERMEZZO I

## Biogeochemische mechanismen in natte ecosystemen

Bobbink, R., D. Bal, N.A.C. Smits & A.J.P Smolders

### I-1 INLEIDING

Natte en vochtige natuurgebieden bevinden zich op het grensvlak van land en water. Een direct gevolg hiervan is dat de vegetatie en fauna van deze gebieden in hoge mate wordt bepaald door enerzijds de stroming van grond- en oppervlaktewater (landschapsschaal) en anderzijds het verloop van de grondwaterstanden, de chemische samenstelling van het grondwater en de biogeochemische omzettingen op de standplaats van de vegetatie en tijdens transportprocessen in het landschap. Omdat deze processen veel ingewikkelder zijn dan in droge systemen, gaan we er hier wat dieper op in.

Ecosystemen van natte en vochtige omstandigheden zijn niet alleen aangetast door stikstofdepositie, ze zijn vaak ook verdroogd. Verdroging treedt op door gedaalde grondwaterstanden, verkorting van de periode met hoge grondwaterstanden en het verminderen of zelfs wegvallen van kwel van basenrijk of gebufferd grondwater. Ook de aanvoer van vervuild oppervlaktewater om in de zomer voldoende hoge grondwaterstanden te kunnen houden is onderdeel van de verdrogingsproblematiek. Verdroging kent verschillende oorzaken. Het is, naast de winning van grondwater ten behoeve van drinkwatervoorziening en de industrie, een gevolg van de tegenwoordig gangbare, diepe en intensieve ontwatering voor de landbouw. Beregening van landbouwgewassen en de aanzienlijke vergroting van het versteende, stedelijke oppervlak, waardoor de aanvulling van de grondwatervoorraad wordt verminderd, dragen eveneens bij aan verdroging.

Verdroging leidt allereerst tot vochttekorten voor de vegetatie. Plantensoorten die afhankelijk zijn van natte omstandigheden raken daardoor in de verdrinking. Ze worden vervangen door courant beschikbare soorten van drogere standplaatsen. Wanneer de grondwaterstanden dalen en het milieu niet te zuur is, wordt organische stof in de bodem beter afgebroken. De mineralisatie van organische stof neemt toe, waarbij veel extra voedingsstoffen vrijkomen, zowel stikstof als fosfaat. Verdroging leidt zodoende ook tot vermesting, waardoor langzaam groeiende en laagblijvende soorten, inclusief pioniersoorten, het net als bij overmatige stikstofdepositie moeten afleggen tegen snelgroeiende en hoogproductieve ruigtekruiden, struiken en bomen die profiteren van de extra vrijgekomen voedingsstoffen. Verdroging leidt bovendien tot verzuring. Het verminderen of wegvallen van kwel van basenrijk grondwater betekent dat dit basenrijke grondwater minder lang of zelfs helemaal niet meer in de zone met de wortels van de planten kan komen. Regenwater kan daar dan beter in doordringen en geleidelijk wordt de wortelzone zuurder. Eerst is dat nauwelijks zichtbaar omdat het zuur uit het regenwater nog wordt uitgewisseld tegen de basen die zich aan het kationenadsorptiecomplex in de bodem van de wortelzone bevinden. Maar geleidelijk raakt die voorraad uitgeput en daalt de pH. Basenminnende plantensoorten verdwijnen en worden vervangen door soorten van zure omstandigheden, indien het systeem voor hen bereikbaar is. Het herstel van grond- en oppervlaktewaterafhankelijke

systemen vraagt daarom vaak niet alleen om maatregelen tegen gevolgen van stikstofdepositie, maar ook om maatregelen voor het herstel van de waterhuishouding (Janssens et al. 2010).

Aan de vermistende en verzurende effecten van verdroging in natte ecosystemen liggen op standplaatschaal complexe biogeochemische processen ten grondslag. Naast alkaliniteit en Ca-gehalte van het grondwater zijn het vooral processen in en interacties tussen de N-, P-, S- en Fe-huishouding sturend. Aangezien deze biogeochemische processen erg complex en ingewikkeld zijn, wordt in deze paragraaf uitgebreid ingegaan op de biogeochemie van natte ecosystemen. Met deze kennis kunnen de gevolgen van hydrologische maatregelen, zoals aangegeven in de herstelstrategieën, beter begrepen en van tevoren beoordeeld worden.

## I-2 REDOXPROCESSEN EN ANAËROBIE

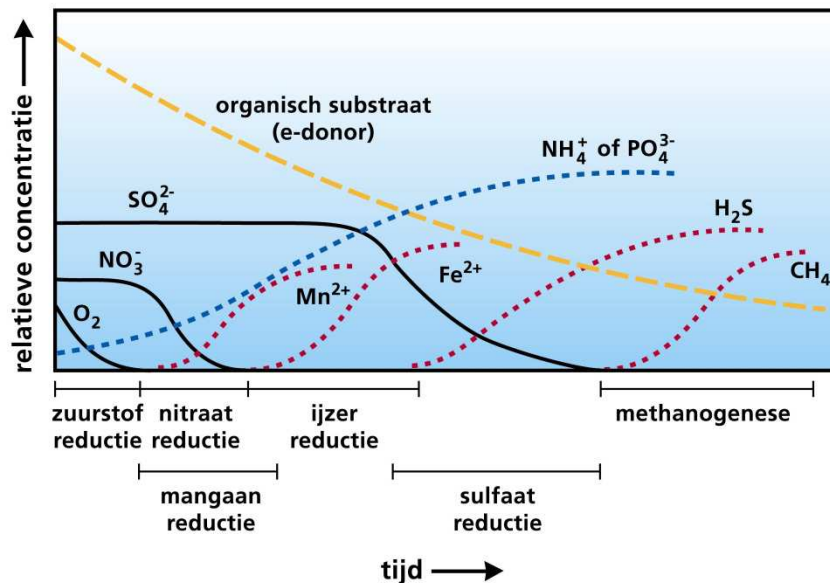
Veranderingen in de waterhuishouding, zoals bij verdroging en (her)vernatting, kunnen leiden tot grote verschuivingen in de standplaatscondities van de vegetatie. Redoxprocessen zijn niet alleen van groot belang bij biogeochemische omzettingen, vooral op het grensvlak van droog naar nat, maar ook bij het optreden van verdroging of vernatting. Ze worden daarom hieronder nader toegelicht. Voor biogeochemie en zuurbuffering in de bodem, wordt verwezen naar paragraaf 2.5.

Micro-organismen zoals schimmels en bacteriën gebruiken meestal redoxreacties om stoffen om te zetten of af te breken. De energie die hierbij vrijkomt, gebruiken ze onder andere voor groei (Drever 1997). Bij een redoxreactie vindt uitwisseling van elektronen plaats tussen een reductor die deze afstaat en een oxidator die ze opneemt. Welke oxidator met welke reductor een reactie aangaat hangt af van de mate waarin elektronen gebonden zijn. Een redoxreactie kan alleen plaatsvinden wanneer er zowel een oxidator als een reductor aanwezig is. Elektronen kunnen in tegenstelling tot protonen namelijk niet vrij in de natuur voorkomen. Zuurstof ( $O_2$ ) is een zeer sterke oxidator en zal daarom, indien het aanwezig is, altijd als zodanig optreden. Dit betekent dat in droge bodems onder invloed van zuurstof oxidatiereacties zullen optreden.

De diffusie van zuurstof in water verloopt 10.000 maal langzamer dan in lucht. Met water verzadigde bodems zijn om deze reden altijd zuurstofarm of zelfs volledig zuurstofloos. Zuurstof kan in afwezigheid van planten vanuit de waterlaag maximaal tot in de bovenste 10 mm van het sediment doordringen. In afwezigheid van zuurstof zullen achtereenvolgens nitraat ( $NO_3^-$ ), mangaan ( $Mn^{4+}$ ), geoxideerd ijzer ( $Fe^{3+}$ ), sulfaat ( $SO_4^{2-}$ ) en koolstofdioxide ( $CO_2$ ) als alternatieve oxidatoren optreden. Hierbij worden ze gereduceerd tot respectievelijk stikstofgas ( $N_2$ ), stikstofoxide ( $N_2O$ ) of ammonium ( $NH_4^+$ ), gereduceerd mangaan ( $Mn^{2+}$ ), gereduceerd ijzer ( $Fe^{2+}$ ), sulfide ( $S^{2-}$ ) en methaan ( $CH_4$ ) (Figuur I.1). De redoxpotential  $E_h$  (uitgedrukt in mV), die een maat is voor de elektronenactiviteit, daalt naar mate de reacties moeilijker verlopen en de micro-organismen er minder energie uit kunnen halen (o.a. Wienk et al. 2000).

Ook de afbraak van dood organisch materiaal (decompositie) verloopt via redoxreacties. Hierbij levert de organische stof de elektronen en moet er een oxidator beschikbaar zijn om deze op te nemen. Wanneer in een systeem zuurstoftekort optreedt, zal de decompositie langzamer gaan omdat over het algemeen de afbraak van organisch materiaal door micro-organismen sneller

verloopt in aanwezigheid van zuurstof (aërobe condities) dan onder zuurstofloze condities. Onder anaërobe omstandigheden zal de decompositiesnelheid in hoge mate bepaald worden door de beschikbaarheid van de verschillende alternatieve oxidatoren. Hierbij is een overlappende werking van elkaar opvolgende elektronenacceptoren zeer waarschijnlijk omdat de bodem op microniveau zeer heterogeen is. Onder anaërobe omstandigheden nemen de beschikbaarheid van fosfaat en ammonium over het algemeen toe (Figuur I.1). Waarom dit zo is, zal later in dit hoofdstuk aan de orde komen.

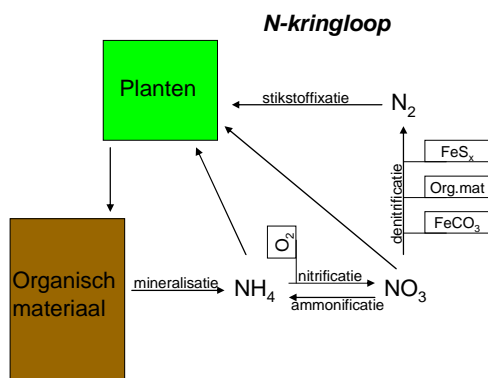


Figuur I.1 Veranderingen in de bodemprocessen bij inundatie of overstrooming (naar Mitsch & Gosselink (2000)).

Naast zuurstof spelen ook temperatuur en zuurgraad een belangrijke rol bij de snelheid waarmee in een systeem stoffen worden omgezet. Hierbij geldt dat de mineralisatie (afbraak van organische stof waarbij nutriënten beschikbaar worden gemaakt voor planten) langzamer verloopt bij lagere temperaturen en meer zure omstandigheden.

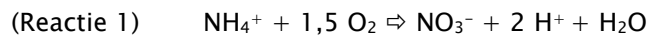
### I-3 Biogeochemie van stikstof

Stikstof (N) komt in organisch materiaal onder andere voor in aminozuren en eiwitten. Daarnaast kan het anorganisch aanwezig zijn als ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitraat ( $\text{NO}_3^-$ ) en meestal in zeer geringe mate als nitriet ( $\text{NO}_2^-$ ). Ammonium zit vaak gebonden aan het bodemadsorptiecomplex en is daarom een stuk minder mobiel dan nitraat, dat veel gemakkelijker uitspoelt. De stikstof in organisch materiaal wordt door mineralisatie vrijgemaakt, eerst in de vorm van ammonium (ammonificatie) (Figuur I.2). De snelheid waarmee dit gebeurt, is afhankelijk van de

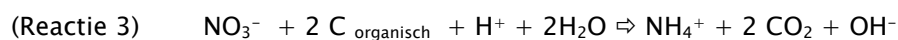
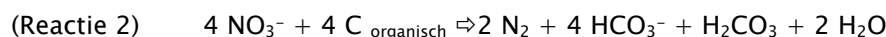


Figuur 1.2 Vereenvoudigde weergave van de stikstofkringloop.

decompositiesnelheid die in belangrijke mate wordt bepaald door de aard van het organisch materiaal, de temperatuur en de pH. Ammonium kan vervolgens door nitrificerende bacteriën worden omgezet in nitraat (nitrificatie). Hierbij wordt  $H^+$  gevormd, dat bij onvoldoende buffercapaciteit in een systeem tot verzuring kan leiden (Reactie 1). Als de pH-waarden te sterk dalen ( $pH < 5$ ) wordt de nitrificatie steeds meer geremd (Roelofs 1983; Roelofs & Boxman 1986). De reactie verloopt feitelijk in twee stappen waarbij nitriet een tussenproduct is. Bij zeer lage temperaturen kan nitrificatie niet meer optreden. Tevens wordt het bij zeer hoge of bij lage pH-waarden geremd.



Bij lagere redoxpotentialen kan nitraat zelf optreden als oxidator en vindt nitraatreductie plaats. Het meest voorkomend is denitrificatie waarbij nitraat wordt omgezet in stikstofgas ( $N_2$ ) (Reactie 2). Daarnaast kan ook dissimilatieve nitraatreductie optreden waarbij het wordt teruggevormd tot ammonium (Reactie 3).

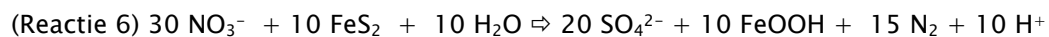
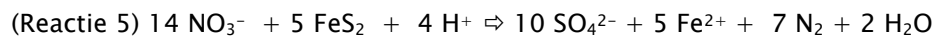
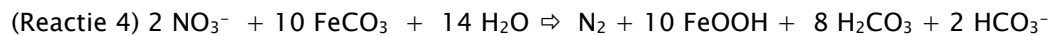


Behalve van de redoxpotentiaal hangt de snelheid van denitrificatie af van de beschikbaarheid van zuurstof, nitraat, organisch materiaal en van de zuurgraad. Denitrificatie is een anaëroob proces en wordt sterk geremd door de aanwezigheid van zuurstof en verder bij een geringe beschikbaarheid van organisch materiaal. Tevens treedt alleen bij zeer lage pH-waarden beperkte denitrificatie op. Bij denitrificatie wordt netto buffercapaciteit gegenereerd, want behalve stikstofgas ( $N_2$ ) wordt ook bicarbonaat gevormd. De buffercapaciteit in een systeem kan hierdoor wat toenemen.

Gekoppelde nitrificatie–denitrificatie kan resulteren in netto verwijdering van N en dus tot een verlaagde stikstofbeschikbaarheid in een ecosysteem. Dit proces speelt vooral een rol in afwisselend natte en droge situaties, of in natte bodems met een klein aëroob toplaagje rond de wortels van planten. Veel moerasplanten transporteren zuurstof naar hun wortels en oxideren zo

de wortelzone. Nitrificatie en denitrificatie volgen elkaar snel op wanneer in het aërobe laagje de nitrificatie plaatsvindt en het gevormde nitraat vervolgens in de anaërobe laag wordt gedenitrificeerd (o.a. De Mars 1996; Smolders et al. 2006a).

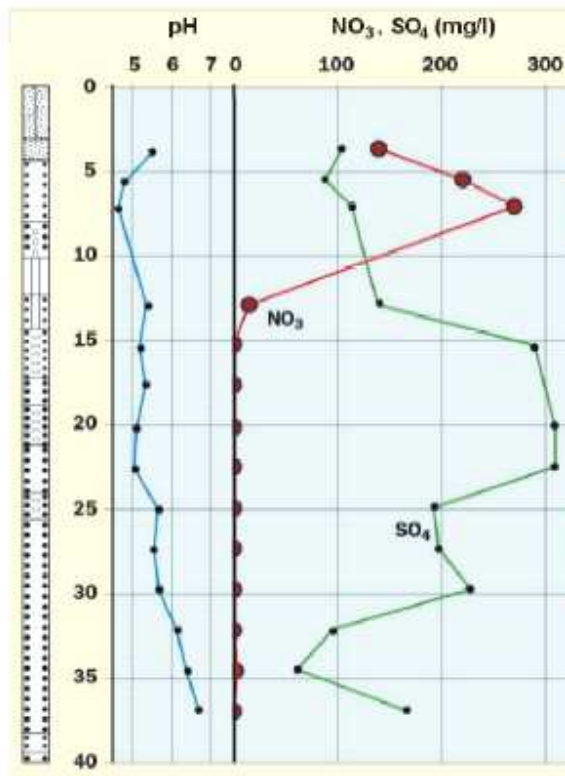
Daarnaast kan nitraat worden gereduceerd door gereduceerde ijzer- en zwavelverbindingen in de bodem. Het gaat hierbij met name om sideriet ( $\text{FeCO}_3$ ) en ijzersulfiden ( $\text{FeS}_x$ ). Bij de reactie met sideriet wordt het gereduceerd ijzer geoxideerd waarbij ijzer(hydr)oxide wordt gevormd (Reactie 4). Bij de oxidatie van ijzersulfiden ( $\text{FeS}_x$ ) kan zowel het gereduceerde zwavel als het gereduceerde ijzer worden geoxideerd. Wanneer alleen het gereduceerde zwavel wordt geoxideerd spreken we van een onvolledige oxidatie van pyriet (Reactie 5). Wanneer ook het gereduceerde ijzer wordt geoxideerd, spreken we van een volledige oxidatie (Reactie 6). In alle gevallen wordt het nitraat omgezet in stikstofgas dat kan ontsnappen naar de atmosfeer. Oxidatie van pyriet en sideriet door nitraat treedt op onder strikte anaërobe omstandigheden (Straub et al. 1996; Jansen & Roelofs 1996; Lamers et al. 1998b; Lucassen & Roelofs 2005; Smolders 2006b).



#### *Nitraatuitspoeling op landschapsschaal: interactie met Fe en S*

Nitraat ontstaat bij nitrificatie onder aërobe omstandigheden. Zonder menselijke invloed zijn de nitraatconcentraties over het algemeen (zeer) laag. In het grondwater zullen de concentraties dan zelden veel hoger zijn dan  $25 \mu\text{mol/l}$  ( $1,55 \text{ mg/l}$ ). Tegenwoordig zijn de nitraatconcentraties in het ondiepe grondwater veelal veel hoger; er worden waarden gemeten in de orde van grootte van meer dan  $1 \text{ mmol}$ . Nitraatverontreiniging wordt minstens tot een diepte van  $15 \text{ m}$  gevonden in infiltratiegebieden met landbouwgrond, en in mindere mate onder (naald)bossen. Deze laatste vangen veel droge en natte stikstofdepositie in de vorm van ammonium en nitraat. Het ammonium wordt in de bosbodems meestal genitrificeerd tot nitraat.

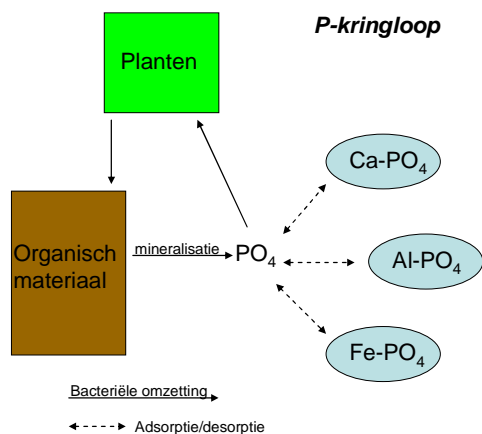
In de ondergrond kan nitraat uit het water verdwijnen door anaërobe denitrificatiereacties waarbij het reageert met organisch materiaal, sideriet of pyriet (zie eerder). Hierbij wordt het nitraat omgevormd tot stikstofgas. Indien het nitraat reageert met pyriet zal er een toename van sulfaat in het grondwater plaatsvinden (Figuur 1.3) (o.a. Broers & Peet 2003; Smolders et al. 2010). Verder worden onder de diepte waar nitraat verdwijnt en sulfaat toeneemt, piekwaarden van nikkel, kobalt en arseen in het grondwater gemeten. Er kan geconstateerd worden dat in het (ondiepe) Nederlandse grondwater dan ook niet alleen een sterke toename van de nitraatconcentraties gevonden wordt, maar dat ook sulfaatconcentraties drastisch toenemen (Broers & Peet 2003).



Figuur 1.3 Verloop van pH, nitraat en sulfaat met de diepte, bij Oostrum (Broers & Peet 2003).

#### I-4 Biogeochemie van fosfor

Fosfor (P) kan geadsorbeerd zijn in een anorganische fractie, aan organisch materiaal of opgelost zijn in water (Figuur 1.4). In tegenstelling tot stikstof, zwavel en koolstof kent fosfor geen gasfase. Meestal komt fosfor vrij beschikbaar voor in de vorm van fosfaat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). In de anorganische fractie is fosfaat gebonden aan ijzer (Fe), aluminium (Al) of calcium (Ca).



Figuur 1.4 Schematische weergave van de Fosfor(P)-kringloop.

Behalve in anorganische verbindingen komt fosfaat ook in organische verbindingen voor zoals in nucleïnezuren, in fosfolipiden, fosfoproteïnen en andere eiwitten. Deze organische fosfaatverbindingen moeten eerst door micro-organismen worden afgebroken voordat ze beschikbaar zijn voor planten (mineralisatie).

#### *Kalkarme bodems*

In kalkarme systemen is een belangrijk deel van de anorganische fosfaatfractie aanwezig in de vorm van aluminium- of ijzercomplexen zoals varisciet ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), strengiet ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en vivianiet ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Daarnaast kan fosfaat geadsorbeerd zijn aan aluminium- en ijzer(hydr)oxiden en aan organische materiaal. Deze hebben doorgaans een positieve lading die toeneemt naarmate de pH afneemt. Het vermogen van de (hydr)oxides om fosfaat te binden neemt hierbij toe. Het in de vorm van strengiet aanwezige fosfaat en het aan ijzer(hydr)oxiden geadsorbeerde fosfaat is gevoelig voor een daling van de redoxpotentiaal, omdat het geoxideerde ijzer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) hierbij gereduceerd wordt tot het veel beter oplosbare  $\text{Fe}^{2+}$ . Dit betekent dat ijzergebonden fosfaat, naarmate een bodem bij (her)vernatting meer wordt gereduceerd, deels wordt gemobiliseerd. Niet alleen worden ijzerverbindingen gereduceerd, ook wordt er bij de reductieprocessen organische stof geconsumeerd en buffercapaciteit gegenereerd (Lamers et al. 1998b; Lamers et al. 2001). Fosfaat dat gebonden zit aan aluminium en aan organische aluminiumverbindingen blijft hierbij wel gebonden, evenals het fosfaat dat gebonden is aan (calcium)carbonaten omdat deze nauwelijks gevoelig zijn voor veranderingen in redoxpotentiaal.

Hoewel onder gereduceerde omstandigheden de binding van fosfaat door ijzercomplexen veel minder goed is dan onder zuurstofhoudende condities is ook onder anaërobe omstandigheden een belangrijke deel van het fosfaat in de bodem gebonden aan ijzer. Dit is dan in de vorm van vivianiet ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), ijzer(II)hydroxiden en ijzer(III)hydroxide. In de meeste (gedeeltelijk) natte natuur komt van oorsprong veel ijzer voor in de bodem waardoor de fosfaatbindende capaciteit redelijk hoog is, zelfs onder natte omstandigheden. De mate waarin fosfaat in een nat systeem ligt opgeslagen blijkt dan ook in hoge mate samen te hangen met de concentraties ijzer. In het bijzonder kleiige bodems staan erom bekend grote hoeveelheden fosfaat te kunnen vastleggen. In systemen waar ook veel sulfaat wordt aangevoerd, zoals in sommige kwelgevoede gebieden, kan deze capaciteit echter worden beperkt omdat onder reductieve omstandigheden sulfaat wordt gereduceerd tot sulfide. Dit sulfide slaat vervolgens neer met  $\text{Fe}^{2+}$  of reageert met ijzer(hydr)oxiden in de bodem (Lamers et al. 2005). Hierdoor wordt een belangrijk deel van het ijzer vastgelegd in de vorm van  $\text{FeS}_x$  (o.a. pyriet).  $\text{FeS}_x$  heeft in tegenstelling tot ijzer(hydr)oxiden een zeer slechte P-adsorberende werking.

#### *Kalkrijke bodems*

Op kalkrijke bodems waar een groot deel van het fosfaat in een calciumgebonden fractie zit, zal eutrofiëring als gevolg van vernatting niet optreden omdat deze fractie vrijwel ongevoelig is voor redoxveranderingen. Ook interacties met sulfaatrijk water treden hierdoor niet of nauwelijks op (Lamers et al. 2004). In kalkrijke bodems wordt het fosfaat in eerste instantie vastgelegd in de vorm van dicalciumfosfaat ( $\text{CaHPO}_4$ ). Dit is nog relatief goed oplosbaar. Dit dicalciumfosfaat kan echter verder worden omgezet in het slechter oplosbare octacalciumfosfaat ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ ) en apatiet (hydroxyapatiet  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) & fluorapatiet ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ). Van nature kunnen bodems erg veel apatiet bevatten. Een voorbeeld daarvan zijn de extreem voedselarme Noorse meren die hoge totaal-fosfaatconcentraties bevatten terwijl de beschikbaarheid van fosfaat toch zeer laag is. Alleen gespecialiseerde planten met een isoëtide groeivorm, zoals Oeverkruid (*Littorella*

*uniflora*), kunnen met behulp van mycorrhiza-schimmels dit fosfor vrijmaken uit het minerale apatiet. Vanuit deze fracties kunnen wel fosfaten worden gemobiliseerd ten gevolge van verzuring.

Als de fosfaatbeschikbaarheid in het bodemvocht door aanwezigheid van calcium wordt verlaagd, wordt het risico dat fosfaat naar het grondwater of naar het oppervlaktewater uitspoelt kleiner (Smolders et al. 2008). In kwelrijke zones die direct worden beïnvloed door dieper grondwater kunnen calcium- en ijzerconcentraties zo hoog zijn dat fosfaat effectief kan worden vastgelegd zowel onder geoxideerde als gereduceerde omstandigheden waarbij de rol van calcium waarschijnlijk het grootst is (Lucassen et al. 2005). De calciumgebonden fosfaten zijn wel gevoelig voor verzuring. In een basisch milieu is de oplosbaarheid van fosfaat erg laag door de vorming van calciumfosfaatcomplexen.

De ijzergebonden fractie is in tegenstelling tot de calcium- en de aluminiumgebonden fractie minder gevoelig voor verzuring. In een zuurder wordend milieu kunnen fosfaten die vrijkomen door het oplossen van calciumfosfaten en aluminiumfosfaten, eerst nog worden geadsorbeerd aan ijzer(hydr)oxides die in het bodemadsorptiecomplex aanwezig zijn, mits de redoxpotentiaal niet verandert. Wordt het milieu echter te zuur ( $\text{pH} < 3$ ) dan zullen ook de ijzer(hydr)oxiden oplossen en treedt op grote schaal fosfaatmobilisatie op in het bodemvocht. Wanneer onder invloed van (her)vernating de pH door redoxprocessen weer stijgt, zullen weer ijzer- en aluminium(hydr)oxiden worden gevormd waaraan de fosfaten opnieuw kunnen binden.

## I-5 Biogeochemie van ijzer

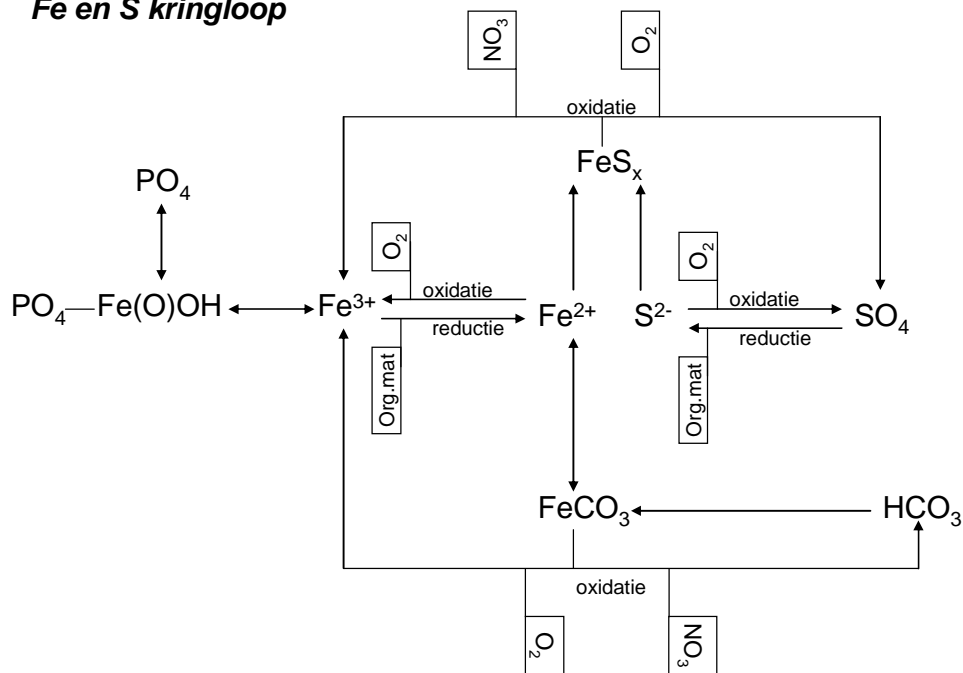
De vorm waarin ijzer voorkomt, wordt vooral bepaald door de redoxpotentiaal. Zoals eerder aan de orde kwam, kan ijzer ( $\text{Fe}^{3+}$ , ferri) onder oxidatieve omstandigheden betrokken zijn bij de binding van fosfaat. Ook ijzer(hydr)oxiden dragen hieraan bij. Wanneer de redoxpotentiaal daalt worden deze ijzer(hydr)oxiden gereduceerd waardoor mobilisatie van fosfaat op kan treden (Roelofs 1991).  $\text{Fe}^{3+}$  is erg slecht oplosbaar bij pH-waarden boven 3,5. Onder reductieve omstandigheden is ijzer ( $\text{Fe}^{2+}$ , ferro) relatief goed oplosbaar tot een pH van 6 en daardoor ook beter beschikbaar voor organismen. In de aanwezigheid van sulfide kan het  $\text{Fe}^{2+}$  neerslaan als ijzersulfide (Lucassen et al. 2005; Smolders et al. 2006a). Bij een hoge pH en een hoge bicarbonaatconcentratie kan sideriet ( $\text{FeCO}_3$ ) vorming optreden (Figuur 1.5).

### *Ijzeroxidatie en -reductie en fosfaatbeschikbaarheid*

De concentratie aan gereduceerd ijzer in het bodemvocht is behalve met betrekking tot de beschikbaarheid voor planten ook belangrijk met betrekking tot de (im)mobilisatie van fosfaat en de vorming van ijzersulfiden. Onder oxidatieve omstandigheden is een hoge ijzerconcentratie in de bodem gunstig omdat er dan in hoge mate fosfaten kunnen worden geïmmobiliseerd in het systeem. Verdroging kan, wanneer geen of slechts matige verzuring optreedt, dan ook een positief effect hebben op de vegetatieontwikkeling omdat de verlaagde fosfaatbeschikbaarheid zorgt voor meer bronlimitering voor soorten en daarmee voor een toename van de biodiversiteit.



## Fe en S kringloop



Figuur 1.5 Schematisch overzicht van de interacties tussen Fe- en S-kringloop.

Anderzijds vormt deze opslag een risico voor eutrofiëring wanneer er reductieve omstandigheden ontstaan of wanneer reductieve omstandigheden terugkeren (Loeb et al. 2008). De ijzerverbindingen worden naar mate de redoxpotential daalt gereduceerd waardoor fosfaat slechter gebonden wordt.

Er zijn ook planten die een dusdanig hoog radiaal zuurstoftransport hebben dat ze de complete bodem kunnen oxideren. Het gaat hierbij om soorten van het Oeverkruidverbond, zoals Oeverkruid (*Littorella uniflora*), Waterlobelia (*Lobelia dortmanna*) en Drijvende waterweegbree (*Luronium natans*). Het zijn alle soorten met een intrinsiek lage groeisnelheid die goed kunnen gedijen bij een zeer lage beschikbaarheid aan voedingsstoffen. Vooral in minerale bodems kunnen deze soorten door het hoge radiale zuurstofverlies de bodem, en daarmee het ijzer, in oxidatieve toestand houden. Hierdoor blijft het fosfaat in de bodem goed gebonden en wordt concurrentie met andere soorten vermeden. Bovendien leidt het oxideren van de toplaag van de bodem tot extra stikstofverliezen. In de oxidatieve toplaag wordt ammonium geoxideerd tot nitraat. Dit nitraat kan vervolgens in de diepere bodemlagen worden gedenitrificeerd tot stikstofgas.

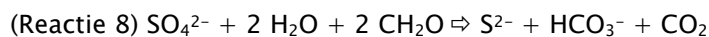
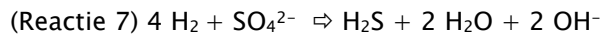
## I-6 Biogeochemie van zwavel

In het verleden is het oppervlaktewater en grondwater in de Nederlandse natuur met name door emissie en natte depositie vanuit industrie en verkeer in hoge mate belast met zwavelhoudende verbindingen. Ook de nitraatgestuurde sulfaatverrijking, waarbij nitraat ijzer- en pyrietafzettingen in de bodem oxideert onder vorming van ijzer en sulfaat, draagt in hoge mate bij aan de toegenomen sulfaatconcentraties in het grondwater en vormt tegenwoordig één van de

grootste problemen in de Nederlandse natte natuur. Met name het nitraat dat uit landbouwgronden spoelt, speelt hierbij een doorslaggevende rol.

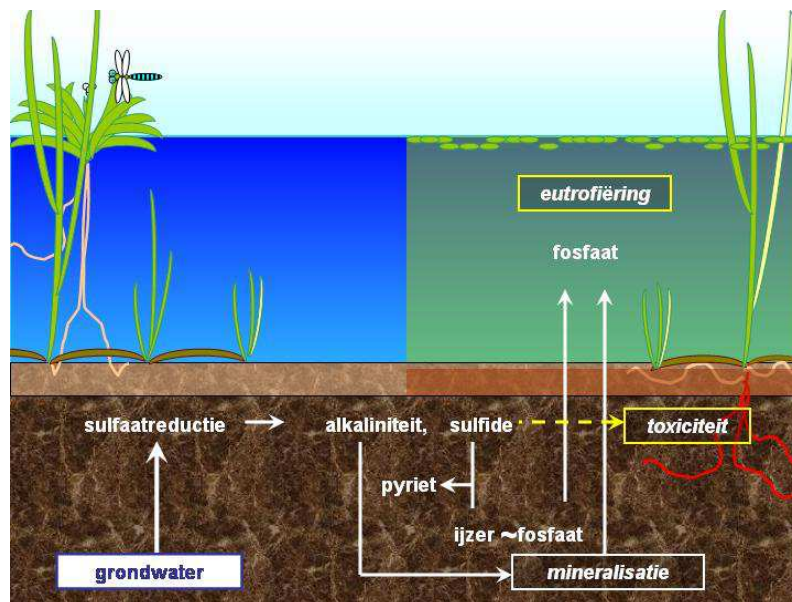
### *Sulfaatreductie*

Zwavel kent verschillende vormen (Figuur 1.6). De wijze waarop het in een systeem voorkomt, wordt het meest beïnvloed door de redoxpotential. Onder anaërobe condities wordt sulfaat door sulfaatreducerende bacteriën gereduceerd tot waterstofsulfide ( $H_2S$ ) wat kan ontwijken naar de atmosfeer (Reactie 7) of tot sulfide ( $S^{2-}$ ) dat kan oplossen in het bodemvocht (Reactie 8).



Bij de reductie van sulfaat wordt netto buffercapaciteit geproduceerd: naast het sulfide wordt ook (bi)carbonaat gevormd. De toename in buffercapaciteit wordt hierbij net als bij de denitrificatie vanuit het systeem gegenereerd en wordt daarom ook wel interne alkalinitasie genoemd (Smolders 1995). Bij de sulfaatreductie wordt tevens organisch materiaal afgebroken. Hierbij wordt netto alkaliniteit gegenereerd waardoor een positieve terugkoppeling op de afbraak ontstaat en waarbij behalve fosfaat ook ammonium kan vrijkomen in het bodemvocht.

Het sulfide kan reageren met gereduceerd ijzer tot ijzersulfiden. Als gevolg van de verhoogde sulfaatbelasting via het oppervlaktewater en grondwater vindt onder anaërobe condities een sterke ophoping van ijzersulfide ( $FeS$ ) en pyriet ( $FeS_2$ ) plaats in de bodems van gebieden die met dit water worden gevoed (Figuur 1.6). Wanneer in het systeem veel ijzergebonden fosfaten voorkomen kan bij deze ophoping op grote schaal fosfaatmobilisatie optreden. Sulfaat dat terecht komt in het bodemvocht wordt onder anaërobe condities in afwezigheid van betere



*Figuur 1.6 Schematische weergave van biochemische processen die optreden bij permanent hoog stagnerend waterpeil met sulfaat (Bron: B-WARE, 2006a).*

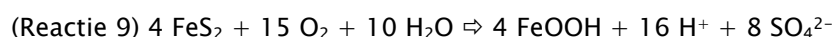
elektronenacceptoren gereduceerd tot sulfide dat een sterke affiniteit heeft voor ijzer. Fosfaten die in het bodemadsorptiecomplex gebonden zijn aan ijzer((hydr)oxiden) kunnen op deze manier vrijkomen (Smolders & Roelofs 1993; Lamers et al. 1998b). De ijzerconcentratie in het bodemvocht neemt hierdoor af. Vervolgens kan het ook reageren met vivianiet ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) of met nog niet gereduceerde ijzer(hydr)oxiden in de bodem. De vorming van ijzersulfiden kan op deze wijze bijdragen aan fosfaatmobilisatie. Wanneer er onvoldoende ijzer in de bodem aanwezig is om het gevormde sulfide te binden, kan het sulfide ophopen in het bodemvocht. Dit sulfide is extreem giftig voor vele wortelende waterplanten en voor in de bodem levende dieren. Wanneer al het beschikbare ijzer in een systeem bezet is, kan sulfide accumuleren. In hoge concentraties is het toxisch voor planten en kan het wortelrot veroorzaken. Dit werd bijvoorbeeld experimenteel aangetoond bij Krabbenscheer (*Stratiotes aloides*) (Smolders et al. 2003). Planten kunnen zich weren tegen de schadelijke effecten van anaërobie door zuurstof via hun wortels naar het sediment te transporteren. Behalve dat groei wordt geremd door toxische sulfideconcentraties, kan er ook sprake zijn van geremde groei door een te lage ijzerbeschikbaarheid wanneer het ijzer in aanwezigheid van grote hoeveelheden sulfide volledig neerslaat.

In zeer ijzerrijke bodems treedt geen sulfidetoxiciteit op, maar kan ijzertoxiciteit voorkomen. In zeer ijzerarme bodems blijft ijzertoxiciteit uit, maar treedt wel vaak sulfidetoxiciteit op. In sulfiderijke bodems kan een tekort aan ijzer zogenaamde ijzerchlorose veroorzaken wat zichtbaar wordt door een lichtere bladkleur. Dit ijzertekort treedt op door een combinatie van wortelsterfte en een zeer lage beschikbaarheid van ijzer.

Net als door hoge nitraat- en ijzerconcentraties kan ook door een hoge sulfaatconcentratie remming optreden van de methanogenese (Loeb et al. 2007) (zie ook Figuur 1.1). Het is aangetoond voor drijftillen en trilvenen dat ze afhankelijk kunnen zijn van methaan voor het drijvend vermogen. Wanneer grondwater met een hoge buffercapaciteit in contact komt met het enigszins zure veen wordt methaan geproduceerd. Methaan is slecht oplosbaar en is vooral aanwezig in de vorm van kleine gasbelletjes. Omdat deze in het veen gevangen blijven, kan het veen gaan drijven. Wanneer de methanogenese geremd wordt, kan de drijftil afzakken en verdrinken. Verder kan het sulfaat ook de afbraak van het veen versnellen waardoor de drijftil structuur verliest en uiteenvalt (Lamers et al. 1998b; Smolders et al. 2002; Lucassen et al. 2004).

#### *Sulfide oxidatie, verzuring en mobilisatie van zware metalen*

Als gevolg van een hoge redoxpotential kunnen er processen optreden die tot een verzuring van het systeem kunnen leiden, zoals de oxidatie van ijzersulfiden en nitrificatie. Zo wordt onder aërobe omstandigheden sulfide geoxideerd tot sulfaat en worden de ijzersulfiden geoxideerd tot ijzer(hydr)oxides en sulfaat (Reactie 9) (Lamers et al. 1998a). Het ijzer(hydr)oxide is niet oplosbaar en slaat neer. Het vrijgekomen sulfaat is zeer mobiel en kan zich in de diepere lagen in de bodem met het bodemvocht mengen (Lucassen et al. 2002, 2005). Bij deze reactie worden waterstofionen gevormd die tot verzuring kunnen leiden indien de buffercapaciteit van het systeem onvoldoende is om deze te neutraliseren.



Als gevolg van verzuring en dan met name de uitwisseling van kationen met het bodemadsorptiecomplex, kunnen metaalionen worden gemobiliseerd. De mate waarin dit gebeurt hangt behalve van de redoxcondities en de pH, ook af van de hoeveelheid organisch materiaal in

het systeem omdat het betrokken is in het bodemadsorptiecomplex. Aluminium (Al) en andere zware metalen als zink (Zn), nikkel (Ni), cadmium (Cd) en kobalt (Co) komen vrij in het bodemvocht als de redoxpotentiaal stijgt en de pH daalt. Hierbij kunnen ze in hoge concentraties toxisch zijn voor zowel flora als fauna (Smolders et al. 2006b). Zelfs al bij geringe afname van de pH, althans in het traject beneden pH 4,5, stijgt de aluminiumconcentratie aanzienlijk. Basische kationen als calcium en magnesium spelen een belangrijke rol in het bufferende vermogen van het systeem in het pH-traject 4,5 – 6,0 en daarmee in het voorkomen van onder ander aluminium- of ammoniumtoxiciteit (zie hoofdstuk 2).

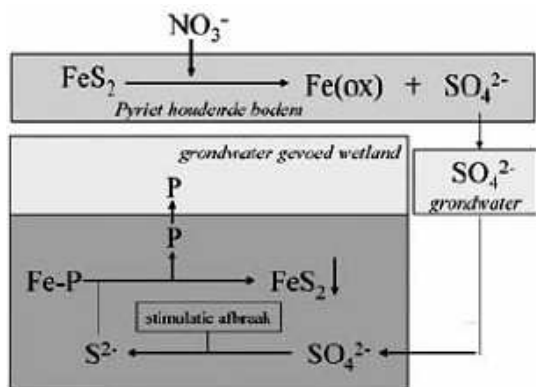
In combinatie met de oxidatie van ijzersulfiden kan ook nikkel mobiel blijven in het bodemvocht onder zure omstandigheden, omdat het bij lagere pH-waarden niet meer geadsorbeerd kan worden aan het bodemadsorptiecomplex. Metalen als ijzer (Fe), koper (Cu) en lood (Pb) blijven langere tijd vastgelegd omdat ze sterk adsorberen aan met name de ijzer(hydr)oxiden die onder oxidatieve omstandigheden gevormd kunnen worden. Deze ijzer(hydr)oxiden verweren pas bij pH-waarden lager dan 3,5 en het is dan ook alleen bij zeer ernstige verzuring dat ook de concentraties van deze metalen stijgen (Drever 1997; Lucassen et al. 2002).

Bij (her)vernatting treden over het algemeen tegenovergestelde processen op dan bij verdroging. De buffercapaciteit van het systeem neemt over het algemeen toe door denitrificatie en sulfaatreductie. Het fosfaat dat door oxidatie van ijzerverbindingen werd vastgelegd, komt door reductieprocessen weer vrij beschikbaar in het bodemvocht, terwijl de zware metalen weer worden opgenomen in het bodemadsorptiecomplex.

Zie Intermezzo II voor een verdere uitwerking.

## **I-7 Waterverharding in zachte wateren**

In natte gebieden is de afbraak van organisch materiaal gewoonlijk laag door een lage zuurstofbeschikbaarheid. Bij de afbraak van organisch materiaal komen organische zuren vrij. Door de afwezigheid van voldoende bufferstof (bicarbonaat) in zachte wateren daalt de bodem-pH waardoor de activiteit van micro-organismen afneemt. Hierdoor wordt de afbraak nog verder geremd waardoor vooral in systemen zoals vennen en venen, stapeling van organisch materiaal op kan treden (veenvorming). Bij toenemende buffercapaciteit van het poriewater wordt echter de interne pH van de organische partikels verhoogd, waardoor de afbraak van organisch materiaal wordt gestimuleerd en eutrofiëring op kan treden (Figuur I.7). De inlaat van gebufferd water of een toename van de buffercapaciteit van het kwelwater (allebei dus met bicarbonaat) kan dan ook leiden tot een versnelde afbraak van gestapeld organisch materiaal. Inlaat of aanvoer van gebufferd water gebeurt op grote schaal in de laagveengebieden in Nederland, maar ook in grote delen van Drenthe en Noord-Brabant en in Salland, om in de zomer ten behoeve van de landbouw voldoende hoge grond- en oppervlaktewaterpeilen te handhaven en om verzilting tegen te gaan. Het ingelaten water is afkomstig uit de grote rivieren en het IJsselmeer. Het 's zomers aangevoerde rivierwater bevat ook grote hoeveelheden sulfaat. Ook bij reductieprocessen van andere andere nitraat en sulfaat kan netto buffercapaciteit gegenereerd worden door vorming van



Figuur 1.7 Uitspoeling van nitraat kan tot hogere sulfaatconcentraties in het grondwater leiden. Een hoge sulfaatbelasting kan resulteren in eutrofiëring van natte natuur door fosfaatmobilisatie (Smolders et al. 2010).

onder andere (bi)carbonaat. De toename in buffercapaciteit komt hierbij vanuit het systeem zelf en dit proces wordt dan ook wel interne alkalinisatie genoemd (Smolders 1995). Naast het feit dat bij deze reacties organisch materiaal wordt omgezet, wordt door de toename van de buffercapaciteit en de pH de decompositie en mineralisatie verder gestimuleerd. Vooral in organische (water)bodems neemt de buffercapaciteit (bicarbonaatgehalte) dus duidelijk toe met de concentraties van ammonium en fosfaat in het bodemvocht (Smolders 1995). De aanvoer van gebufferd water leidt in gebieden met organische waterbodems dan ook tot zogenoemde interne eutrofiëring.

Bij vernatting van sterk verzuurde sedimenten kan door een toename van de buffercapaciteit de pH weer stijgen. Fosfaten en zware metalen die door verwerking van anorganische verbindingen waren vrijgekomen, kunnen dan juist weer worden vastgelegd. In deze sedimenten zal de toename van de pH echter langzaam op gang komen, omdat bij lage pH de reductieprocessen langzamer verlopen (Roelofs 1991; Lamers et al. 1998b).

## I-8 LITERATUUR

- Broers, H.P. & M. Peet 2003. Actualisering van de gebiedstypen-informatie van het meetnet grondwaterkwaliteit van de provincie Noord-Brabant. TNO.
- De Mars, H. 1996. Chemical and physical dynamics of fen hydro-ecology. Proefschrift, Universiteit Utrecht.
- Drever, J.L. 1997. The Geochemistry of Natural Waters, Surface and Ground Water Environments, 3rd ed., PrenticeHall, Upper Saddle River, NJ.
- Jansen, A.J.M. & J.G.M. Roelofs 1996. Restoration of Cirsio-Molinietum wet meadows by sod cutting. Ecological Engineering 7: 279-298.
- Janssens, I.A., W. Dieleman & S. Luyssaert 2010. Nitrogen deposition retards forest soil respiration. Nature geoscience 3: 315 - 322.

- Lamers, L.P.M., E.C.H.E.T. Lucassen, A.J.P. Smolders & J.G.M. Roelofs 2005. Fosfaat als adder onder het gras bij "nieuwe natuur". *H2O* 17: 28–30.
- Lamers, L.P.M., H.B.M. Tomassen & J.G.M. Roelofs 1998b. Sulfate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Environmental Science Technology* 32:199–205.
- Lamers, L.P.M., P.J.J. van den Munckhof, M. Klinge & J.T.A. Verhoeven 2004. Verdroogd, vermist, verstard en versnipperd; hoe moet dat nu met onze laagveenwateren? Een onderzoeksplan voor systeemherstel. In: Van Duinen G–J, Bobbink R, Van Dam Ch, Esselink H, Hendriks R, Klein M, Kooijman A, Roelofs J & Siebel H. (Red.), *Duurzaam natuurherstel voor behoud van biodiversiteit; 15 jaar herstelmaatregelen in het kader van het Overlevingsplan Bos en Natuur*. Rapport Expertisecentrum LNV nr. 2004/305, Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Ede. pp 109–170.
- Lamers, L.P.M., R. Bobbink, & J.G.M. Roelofs 2001. Natural nitrogen filter fails in polluted raised bogs. *Global Change Biology* 6: 583–586.
- Lamers, L.P.M., S. van Roozendaal & J.G.M. Roelofs 1998a. Acidification of freshwater wetlands: combine defects of non-airborne sulphur pollution and desiccation. *Water, Air and Soil Pollution* 105: 95–106.
- Loeb, R., E. van Daalen, L.P.M. Lamers & J.G.M. Roelofs 2007. How soil characteristics and water quality influence the biogeochemical response to flooding in riverine wetlands. *Biogeochemistry* 85: 289–302.
- Loeb, R., L.P.M. Lamers & J.G.M. Roelofs 2008. Predictions of phosphate mobilisation in inundated floodplain soils. *Environmental Pollution* 156: 325–331.
- Lucassen, E.C.H.E.T & J.G.M. Roelofs 2005. Vernatten met beleid: Lessen uit het recente verleden. *Natuurhistorisch Maandblad* 94: 211–215.
- Lucassen, E.C.H.E.T., A.J.P. Smolders, & J.G.M. Roelofs 2002. Potential sensitivity of mires to drought, acidification and mobilisation of heavy metals: the sediment S/(Ca+Mg) ratio as diagnostic tool. *Environmental Pollution* 120: 635–646.
- Lucassen, E.C.H.E.T., A.J.P. Smolders, L.P.M. Lamers, & J.G.M. Roelofs 2005. Water table fluctuations and groundwater supply are important in preventing phosphate eutrophication in sulphate-rich fens: consequences for wetland restoration. *Plant and Soil* 269: 109–115.
- Lucassen, E.C.H.E.T., A.J.P. Smolders, van de Crommenacker & J.G.M. Roelofs 2004. Effects of stagnating sulphate-rich groundwater on the mobility of phosphate in freshwater wetlands: a field experiment. *Archiv für Hydrobiologie*, 160: 117–131.
- Mitsch, W.J. & J.G. Gosselink 2000. *Wetlands*, 3rd Ed. John Wiley & Sons, New York. 920 pp.
- Roelofs, J.G.M. & A.W. Boxman 1986. The effect of airborne ammonium sulphate deposition on pine forests. *Neue Ursachenhypothesen*. Eds.: Anonymous pp. 415–422. Umwelt Bundes Amt, Berlin.
- Roelofs, J.G.M. 1983. Impact of acidification and eutrophication on macrophyte communities in soft waters in the Netherlands. I. Field observations. *Aquatic Botany* 39: 267–293.
- Roelofs, J.G.M. 1991. Inlet of alkaline river water into peaty lowlands: effects on water quality and *Stratiotes aloides* L. stands. *Aquat. Bot.* 39: 267–293.
- Smolders, A.J.P. 1995. Mechanisms involved in the decline of aquatic macrophytes; in particular of *Stratiotes aloides* L. Proefschrift, Katholieke Universiteit Nijmegen.
- Smolders, A.J.P. & J.G.M. Roelofs 1993. Sulphate-mediated iron limitation and eutrophication in aquatic ecosystems. *Aquat. Bot.* 46: 247–253.
- Smolders, A.J.P., E.C.H.E.T. Lucassen, M. van der Aalst, L.P.M. Lamers & J.G.M. Roelofs 2008. Decreasing the abundance of *Juncus effusus* on former agricultural lands with

- noncalcareous sandy soils: possible effects of liming and soil removal. *Restoration Ecology* 16: 240–248.
- Smolders, A.J.P., E.C.H.E.T. Lucassen, R. Bobbink, J.G.M. Roelofs & L.P.M. Lamers 2010. How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry* DOI 10.1007/s10533-009-9387-8.
- Smolders, A.J.P., H.B.M. Tomassen, L.P.M. Lamers, B.P. Lomans & J.G.M. Roelofs 2002. Peat bog formation by floating raft formation: the effects of groundwater and peat quality. *Journal of Applied ecology*, 39: 391–401.
- Smolders, A.J.P., L.P.M. Lamers, C. den Hartog & J.G.M. Roelofs 2003. Mechanisms involved in the decline of *Stratiotes aloides* L. in The Netherlands: sulphate as a key variable. *Hydrobiologia*, 506–509: 603–610.
- Smolders, A.J.P., M. Moonen, E.C.H.E.T. Lucassen, L.P.M. Lamers & J.G.M. Roelofs 2006b. Changes in pore water chemistry of desiccating freshwater sediments with different sulphur contents. *Geoderma* 132: 372–383.
- Smolders, A.J.P., L.P.M. Lamers, E.C.H.E.T. Lucassen & J.G.M. Roelofs 2006a. Internal eutrophication: how it works and what to do about it – a review. *Chemistry & Ecology* 22: 93–111.
- Straub, K.S., M. Benz, B. Schink & F. Widdel 1996. Anaerobic, nitrate dependent microbial oxidation of ferrous iron. *Applied Environmental Microbiology* 62: 1458– 1460.
- Wienk L.D., J.T.A. Verhoeven, H. Coops & R. Portielje 2000. Peilbeheer en nutriënten, Literatuurstudie naar de effecten van peildynamiek op de nutriëntenhuishouding van watersystemen, RIZA rapport 2000.012, ISBN 9036953065.

