

Effecten van bevoeiing op de basentoestand en nutriëntenbeschikbaarheid van natte schraalgraslanden op klei-, zand-, en veengronden

Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht van het Expertise Centrum LNV, dat tevens financiële middelen voor de uitvoering beschikbaar stelde.

Effecten van bevoeiing op de basentoestand en nutriëntenbeschikbaarheid van natte schraalgraslanden op klei-, zand-, en veengronden

Veldwaarnemingen en laboratoriumexperimenten

R.H. Kemmers

F.P. Sival

P.C. Jansen

Alterra-rapport 534

Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte, Wageningen, 2003

REFERAAT

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, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-rapport 534. 66 blz. 14 fig.; 9 tab.; 31 ref.

Onderzocht werd of bevoeiing kan leiden tot een verhoging van de basenverzadiging zonder tevens te leiden tot indirecte eutrofiering. Daartoe werd in het veld een monitoringprogramma en in het laboratorium een inundatie-experiment uitgevoerd met uiteenlopend bodemmateriaal. Er zijn belangrijke aanwijzingen dat langjarig bevoeiing tot een hogere basenverzadiging van de bodem leidt. Korte perioden van bevoeiing zijn gunstiger dan langdurige perioden. Uit het experiment blijkt dat in de bodem vergelijkbare effecten optreden ongeacht het gebruikte watertype. Dit is te verklaren uit de aanwezigheid van pyriet in de bodemmonsters. De aanwezigheid van pyriet is volledig bepalend voor het procesverloop na inundatie en overschaduw het effect van het watertype. Fosfaatmobilisatie vindt bij alle gebruikte bodem- en watertypen plaats. Middellange vernatting leidt aanvankelijk altijd tot fosfaatmobilisatie. Bij veel sulfaat en weinig ijzer is deze mobilisatie blijvend en bij weinig sulfaat en veel ijzer tijdelijk doordat vivianietvorming kan optreden. Bij inundatie treedt een duidelijk tijdseffect op in het procesverloop.

Trefwoorden: Inundatie, oppervlakte water, natuur, basenverzadiging, fosfaatmobilisatie, ijzeroxiden, pyriet.

ISSN 0927-4499

Dit rapport kunt u bestellen door €18,- over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 534. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2003 Alterra Research Instituut voor de Groene Ruimte,
Postbus 125, NL-6700 AC Wageningen.
Tel.: (0317) 474200; fax: (0317) 424812; e-mail: info@alterra.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	13
2 Monitoring	17
2.1 Inleiding	17
2.2 Methode	17
2.3 Resultaten en discussie	18
2.3.1 De uitgangstoestand	18
2.3.2 Kwaliteit oppervlaktewater	20
2.3.3 Redoxpotentialen	21
2.3.4 Stofconcentraties in bodemvocht	23
2.4 Conclusies	25
3 Mobilisatie van fosfaat	27
3.1 Inleiding	27
3.2 ECOSAT-evaluatie	27
3.2.1 Verschil in bodemeigenschappen	27
3.2.2 Gedrag van fosfaat	28
3.3 Sorptie en desorptie van fosfaat	30
3.3.1 Theoretische achtergronden	30
3.4 Effecten van bevoeiing	32
3.4.1 Methode	32
3.4.2 Resultaten en discussie	33
3.5 Conclusies	36
4 Inundatie-experiment	37
4.1 Inleiding	37
4.1.1 Doel	37
4.2 Opzet experiment	38
4.2.1 Selectie locaties en monsterbehandeling	38
4.2.2 Analyses en statistiek	39
4.3 Resultaten en discussie	40
4.3.1 Analyse tijdreeksen redoxpotentiaal en pH	40
4.3.2 Analyse tijdreeksen bodemvocht	43
4.3.3 Analyse veranderingen vaste fase na inundatie	51
4.3.4 Discussie	52
4.4 Conclusies	56
Literatuur	61

Aanhangsel

- 1 Chemische karakteristieken van monsters bij aanvang en na afsluiting van het inundatie-experiment bij behandeling met (wel) en zonder (niet) sulfaathoudend water

Woord vooraf

Effectgerichte maatregelen ter bestrijding van verzuring en verdroging van schraalgraslanden blijken niet altijd even effectief te zijn. Een van de oorzaken is dat vooral hydrologische maatregelen vaak moeilijk zijn te realiseren. Deze maatregelen beogen juist de aanvoer van basenrijk grondwater naar de wortelzone te stimuleren. Uit onderzoek dat is uitgevoerd in het kader van het Overlevingsplan Bos en Natuur komen aanwijzingen naar voren dat de aanwezigheid van voldoende ijzer in het bodemprofiel een belangrijke randvoorwaarde vormt voor herstel van de basentoestand. Vermoed wordt dat gedurende de afgelopen halve eeuw op veel plaatsen de bodem van kwelgebieden waar, door verlaging van regionale drainage basis, kwel is omgeslagen in infiltratie, ontijzerd is geraakt.

In 2000 is onder auspiciën van OBN-deskundigenteam Natte Schraallanden onderzoek gestart waarin zal worden onderzocht in hoeverre de oude praktijk van bevoeiing met oppervlaktewater als herstelmaatregel perspectief biedt. Oppervlakte water zou zeker als het slibhoudend is niet alleen calcium kunnen aanvoeren maar ook ijzer. Om dit te onderzoeken zijn door de Universiteit Groningen een aantal natuurterreinen geselecteerd waar de oude bevoeiingspraktijk in ere is of zal worden hersteld. Het onderzoek kent verschillende facetten: hydrologische, vegetatiekundige, plantenfysiologische (bemesting) en bodemkundige.

Het bodemkundige deel wordt door Alterra uitgevoerd. Dit project bestudeert de waterkwaliteitsaspecten in relatie tot de basenverzadiging van de bodem als abiotische randvoorwaarde voor de vegetatie. In de Alterra rapporten 196 (Kemmers en van Delft, 2001) en 585 (Kemmers en van Delft, 2002) is reeds gerapporteerd over de bodemkundige aspecten van vloeivelden in het 'Reestdal' en de 'Westbroekse zodge' resp. in 'De Plateaux' en 'Zijdebrug'. In dit rapport worden de resultaten beschreven van monitoringonderzoek in de vier genoemde terreinen in combinatie met experimenteel onderzoek, waarbij inundatie onder gecontroleerde omstandigheden in het laboratorium is onderzocht. De belangrijkste vragen daarbij zijn in welke mate inundatie met oppervlakte water de basentoestand en de fosfaatbeschikbaarheid in de bodem beïnvloedt en wat de invloed van substraateigenschappen daarbij is.

Tijdens het onderzoek waar dit rapport verslag van doet, werd samengewerkt met het Lab. voor Plantenoecologie van de RUG, het departement Geobiologie van de RUU en het KIWA. De chemische analyses werden deels uitgevoerd door het adviesbureau Giesen & Geurts en deels door de laboratoriummedewerkers Bert van der Boom, Gerbert Kets, Jaap Pankow en Wobbe Schuurmans van de afdeling Water & Milieu van Alterra. Voor deze samenwerking zijn wij hen allen zeer erkentelijk. Wij danken Staatsbosbeheer en Natuurmonumenten voor de toestemming hun terreinen te betreden, monsters te nemen en een aantal metingen te verrichten.

Samenvatting

Probleemstelling en doel

Zowel in de pleistocene beekdalen als in de veenweidegebieden blijft herstel van de oorspronkelijke vegetatie vaak achterwege omdat hydrologische maatregelen gericht op herstel van basenrijke kwel niet mogelijk zijn. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de bodems oppervlakkig zijn ontijzerd, waardoor ijzerreductie als belangrijk zuurconsumerend proces een hoge basenstatus onmogelijk maakt. Een oplossing zou kunnen zijn de verzuring te bestrijden middels bevloeiing door basen- en ijzerrijk oppervlaktewater over de verzuurde en verdroogde vegetatie te laten stromen. Het succes van deze maatregel is waarschijnlijk afhankelijk van de kwaliteit van het oppervlaktewater (nutrienten, sulfaat, ijzer) en de lokale standplaatscondities. Denkbaar is dat door directe of indirecte werking overstrooming met oppervlakte water leidt tot ongewenste eutrofiëring. Door het deskundigenteam natte schraalgraslanden is daarom een onderzoek opgezet om de mogelijkheden van bevloeiing als effectgerichte maatregel tegen verzuring en verdroging te onderzoeken. Het onderzoek werd uitgevoerd in twee terreinen waar al meerdere jaren bevloeiing plaatsvindt (Plateaux, sinds 1984 en Zijdebrug, sinds 1996) en in twee terreinen waar een bevloeiingsexperiment zou worden gestart (Reestdal en Westbroekse zode).

Doel van het onderzoek was te bestuderen of bevloeiing inderdaad kan leiden tot een verhoging van de basenverzadiging zonder tevens te leiden tot indirecte eutrofiëring als ongewenst neveneffect. Daartoe werd in het veld een monitoringprogramma en in het laboratorium een inundatie-experiment uitgevoerd met uiteenlopend bodemmateriaal.

Veldervaringen

Uit het monitoringprogramma blijkt dat de samenstelling van het oppervlaktewater waarmee de terreinen geïnundeerd worden sterk uiteen loopt. Zowel hard water met veel calcium en sulfaat als zachtwater met lage calcium- en sulfaatconcentraties komt voor.

Uit de aanwezige verschillen tussen onbevloeide en langjarig bevloeide percelen komen belangrijke aanwijzingen naar voren dat 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 aerobie in de bodem leidt tot een toename van het actief ijzergehalte.

Uit de analyses van het bodemvocht komen aanwijzingen naar voren komen dat in de winterperiode reductieprocessen optreden waarbij ijzeroxiden en sulfaat worden gereduceerd. De daarbij waargenomen daling van de calciumconcentratie in het bodemvocht in combinatie met de pH-stijging wijst erop dat het adsorptiecomplex wordt opgeladen met basen in de winterperiode.

Modelberekeningen

Uit berekeningen met een chemisch evenwichtsmodel blijkt dat onder bepaalde omstandigheden de fosfaatconcentratie afneemt onder anaerobe omstandigheden als gevolg van de vorming van het Fe(II)-P zout vivianiet. Dit komt niet overeen met de

empirische ervaring dat fosfaatconcentraties stijgen onder reducerende omstandigheden. Alleen onder sterk reducerende omstandigheden in combinatie met een overmaat aan zwavel of onder omstandigheden waarbij Fe^{2+} nauwelijks in oplossing door een hoge pH (Plateaux), bleken fosfaatconcentraties hoog te blijven. Tevens bleek dat in het aerobe bereik in geen enkele situatie Fe(III)-P zouten (strengit) gevormd kunnen worden. Kennelijk blijft de bodemvochttoplossing onderverzadigd door te lage concentraties Fe^{3+} en H_2PO_4^- .

Fosfaatmodel

Naar analogie van het landbouwkundig onderzoek werd een methode ontwikkeld waarmee de fosfaatmobilisatie kan worden berekend uit de desorbeerbare fosfaatfractie in de bodem. Deze fractie blijkt goed gecorreleerd aan de fosfaatbezettingsfractie die op zijn beurt afhankelijk is van het gehalte ijzer- en aluminiumoxiden in de bodem. Door reducerende processen lossen de ijzeroxiden op waardoor de fosfaatadsorptiecapaciteit afneemt en fosfaat desorbeert. Met het chemisch evenwichtsmodel werd vervolgens het effect van reductie op de vermindering van het gehalte ijzeroxiden berekend, waaruit tenslotte de theoretische fosfaatmobilisatie kon worden berekend. Zowel de fosfaatbezettingsfractie als de zuurgraad en niet het absolute fosfaatgehalte van de bodem blijken bepalend voor de fosfaatmobilisatie te zijn.

Als algemeen model voor het fosfaatgedrag bij vernatting kan worden uitgegaan van een toename van de fosfaatconcentratie door desorptie, die in geval van een overmaat aan ijzer gevolgd wordt door een afname ten gevolge van precipitatie in de vorm van vivianiet. Deze afname vindt niet plaats bij een overmaat aan sulfaat of op minder zure standplaatsen waar ijzeroxiden moeilijk in oplossing komen. Het enige bodemchemische effect van een overmaat aan sulfaat lijkt te zijn dat fosfaatconcentraties niet op een lager niveau kunnen worden gebufferd door het achterwege blijven van de vorming van Fe(II)-P zouten.

Inundatie-experiment

Om de empirische en modelmatige ervaringen te toetsen is een experiment uitgevoerd, waarbij in het laboratorium onder gecontroleerde omstandigheden verschillende typen grond werden geïnundeerd met verschillende typen oppervlaktewater. Daarbij werd het effect van de inundatielengte op de basentoestand en de mobilisatie van nutriënten bestudeerd in bodems met een lage pH in de uitgangssituatie. Het substraat werd verzameld in de onderzochte vloeivelden en bestond uit onveraard veen, veraard lutumhoudend veen, veraard kleilig veen en humeus zand en bevatte uiteenlopende gehalten ijzer, fosfaat en pyriet. Bodemmateriaal werd gedurende maximaal 30 dagen geïnundeerd met calciumsulfaat- of calciumbicarbonaathoudend water. Na 0, 1, 2, 3, 6, 10, 16 en 30 dagen werd het bodemvocht geanalyseerd op chemische elementen. Dagelijks werd de redoxpotentiaal gemeten. Bij aanvang en aan het eind van het experiment werd ook de vaste fase van de bodem geanalyseerd.

Uit het experiment blijkt dat het effect van behandeling marginaal is. De reden daarvan is dat op alle locaties waar monsters werden verzameld, oppervlakkig pyriet blijkt voor te komen.

Uit het experiment blijkt dat inundatie met sulfaathoudend water niet leidt tot lagere redoxpotentialen dan inundatie met sulfaatvrij water. Redoxbuffering vindt plaats door de aanwezige ijzeroxiden en de redoxpotentiaal daalt niet tot een niveau waarbij sulfaatreductie kan optreden. Er kon geen effect van de verteringsgraad van de organische stof op het verloop van de redoxpotentiaal worden aangetoond.

Ongeacht het gebruikte watertype treedt in vrijwel alle monsters na inundatie een stijging van de sulfaatconcentratie op, die het gevolg is van het in de monsters aanwezige pyriet. Er kan worden geconcludeerd dat inundatie waarbij zuurstof wordt ingesloten of nitraat in de bodem aanwezig is, leidt tot oxidatie van pyriet.

Ongeacht het gebruikte watertype vindt na inundatie aanvankelijk een pH-stijging op door denitrificatie, gevolgd door een pH-daling als gevolg van pyrietoxidatie. Na een aërobe periode in gronden met veel organische stof (moerig, venig, kleilig veen) treden bij inundatie eerst processen op die tot zuurconsumptie leiden. Tenzij zeer lage gehalten pyriet aanwezig zijn, treedt na ca. een week een pH-daling op.

Ongeacht het gebruikte watertype dalen de nitraatconcentraties gedurende de eerste dagen na inundatie. Na ruim een week vindt er een stijging plaats van de ammoniumconcentratie door ammonificatie. Ammonificatie treedt niet op in grond met moeilijk afbreekbare organische stof.

Ongeacht het gebruikte watertype neemt na ruim twee weken inundatie de fosfaatconcentratie toe door fosfaatdesorptie. De sterkste fosfaatmobilisatie treedt op in gronden met de laagste ijzergehalten. Na ca. drie weken kan de fosfaatconcentratie in ijzerrijke gronden weer dalen door vivianietvorming. Alleen in een ijzerarme zandgrond leidde inundatie met sulfaathoudend water tot een significant grotere fosfaatmobilisatie dan inundatie met sulfaatvrij water.

Ongeacht het gebruikte watertype leidde inundatie alleen in een zandig substraat tot een stijging van de kaliumconcentratie.

Onderzoeksvragen beantwoord

De hypothesen waar het experiment een antwoord op moest geven kunnen deels worden bevestigd en moeten deels worden verworpen.

Leidt inundatie alleen bij hoge ijzergehalten van de bodem tot herstel van de basentoestand ?

Langdurige inundatie leidt volgens het experiment niet tot een toename van de basenverzadiging. Alleen een kortstondige inundatie leidt tot een verhoging van de basentoestand. Niet zozeer het ijzergehalte speelt hierbij een rol maar juist de aanwezigheid van pyriet in de bodem. Insluiting van zuurstof in de bodem door inundatie speelt daarbij waarschijnlijk een belangrijke rol.

Leidt inundatie met sulfaathoudend water wel en met sulfaatvrij water niet tot indirecte eutrofiëring als ongewenst neveneffect ?

Uit het experiment blijkt dat in de bodem vergelijkbare effecten optreden ongeacht het gebruikte watertype. Dit is te verklaren uit de aanwezigheid van pyriet in de bodemmonsters. De aanwezigheid van pyriet is volledig bepalend voor het procesverloop na inundatie en overschaduwde het effect van het watertype. Fosfaatmobilisatie vindt bij alle gebruikte bodem- en watertypen plaats. Middellange vernatting leidt aanvankelijk altijd tot fosfaatmobilisatie. Bij veel sulfaat en weinig

ijzer is deze mobilisatie blijvend en bij weinig sulfaat en veel ijzer tijdelijk doordat vivianietvorming kan optreden.

Treedt stikstofmobilisatie bij inundatie alleen op bij onveraard veen?

In alle gronden treedt een versterkte ammonificatie op ongeacht het gebruikte watertype. In gronden met een slecht verteerbaar type strooisel (onveraard veen) vindt nauwelijks ammonificatie plaats.

Zijn er effecten van substraat (zand, veen of klei) bij inundatie ?

Er lijken geen duidelijke verschillen op te treden tussen de verschillende gebruikte substraattypen na inundatie. Alleen bij de gebruikte zandgrond leidt inundatie tot een sterkere kaliummobilisatie dan bij de overige gronden. Van veel grotere invloed is de mate waarin ijzeroxiden en pyriet aanwezig zijn.

1 Inleiding

Probleemstelling

Sinds 1990 wordt in het kader van OBN in bloemrijke hooilanden en natte schraalgraslanden onderzocht hoe effecten van verzuring en verdroging kunnen worden hersteld. Zowel in de pleistocene beekdalen als in de veenweidegebieden blijft herstel van de oorspronkelijke vegetatie vaak achterwege omdat hydrologische maatregelen gericht op herstel van basenrijke kwel niet mogelijk zijn (Jansen et al., 1997; Van Delft en Kemmers, 1998). Er blijft veelal een gesloten vegetatie van grassoorten bestaan met een wortelmat waarin veel dood organisch (wortel)materiaal is geaccumuleerd. Het is onduidelijk welke mechanismen hiervoor verantwoordelijk zijn: 1) ontijzering van de bovenste humushorizonten, waardoor ijzerreductie als belangrijk zuurconsumerend proces een hoge basenstatus onmogelijk maakt (Kemmers et al., 2000); 2) kaliumgebrek door uitspoeling (Duren & van Andel, 1997), 3) sulfidotoxiciteit en indirecte eutrofiering als gevolg van sulfaatreductie in aangevoerd oppervlaktewater (Lamers et al., 1998).

Uit onderzoek van Kemmers et al. (in press) is gebleken dat ijzer en zwavel via reductieprocessen een belangrijke rol spelen bij de realisering van een hoge basenverzadiging van verzuurde gronden. Een oplossing zou kunnen zijn de verzuring te bestrijden middels bevoeiing door basen- en ijzerrijk oppervlaktewater over de verzuurde en verdroogde vegetatie te laten stromen. Het succes van deze maatregel is waarschijnlijk afhankelijk van de kwaliteit van het oppervlaktewater (nutrienten, sulfaat, ijzer) en de lokale standplaatscondities. Denkbaar is dat door directe of indirecte werking overstroming met oppervlakte water leidt tot ongewenste eutrofiëring (Boxman & Stortelder, 2000; Lammers, 2001). Bij dergelijke herstelmaatregelen tegen verzuring en verdroging zal dus kritisch gekeken moeten worden naar de samenstelling van het overstromingswater in relatie tot de bodemkundige condities en de mogelijke ongewenste neveneffecten van directe of indirecte eutrofiëring.

Achtergrond

In het verleden werd veelvuldig het systeem van bevoeiing toegepast waarmee een verhoging van de bodemvruchtbaarheid van madelanden werd beoogd door aanvoer van slib (Burny, 1999; Baayens 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. Interessant is de vraag of een dergelijk beleid tevens kan worden benut om verdroging en verzuring van natuurgebieden te bestrijden. Bestrijding van verzuring zou aldus meegekoppeld kunnen worden via de maatschappelijke wens natuurgebieden te gebruiken voor tijdelijke berging van water. De kwaliteit van het hedendaagse oppervlaktewater wijkt echter sterk af van de

oorspronkelijke kwaliteit. Het is daarom onduidelijk of deze win-win-strategie niet tot ongewenste neveneffecten in schraalgraslanden leidt in de vorm van eutrofiëring en aanvoer van toxische stoffen.

In het kader van OBN is door het deskundigenteam natte schraalgraslanden een project opgestart (Grootjans et al., 2001) waarbij de ecologische effecten onderzocht worden in een viertal reservaatgebieden waar gebruik gemaakt wordt van bevoeiing om verzuring en verdroging te bestrijden: Plateaux (N.Br), Reestdal (Dr/Ov), Westbroekse zodden (Ut) en Zijdebrug (ZH). De bodemkundige aspecten van deze terreinen en een modelmatige evaluatie van effecten van bevoeiing op het herstel van de basentoestand en de mogelijke mobilisatie van fosfaat zijn beschreven door Kemmers en van Delft, 2001, 2002).

Uit deze modevaluatie bleek dat onder natte omstandigheden reductieprocessen verlopen waarbij zuurconsumptie plaatsvindt en waardoor de basentoestand kon worden hersteld. In alle terreinen waren zowel in de bevoeide als onbevoeide situatie ruim voldoende ijzeroxiden in de bodem aanwezig om reductie te kunnen laten plaatsvinden. Het bleek echter dat in alle terreinen tevens pyriet kon worden aangetoond. Pyrietvorming is een zuurconsumerend proces waarbij extra alkaliniteit ontstaat. Uit de modevaluatie bleek tevens dat de fosfaatconcentraties in het bodemvocht niet gecontroleerd worden door de oplosbaarheid van Fe(III)-P-zouten (strengit), hoewel dit algemeen wordt verondersteld. Bij lage sulfaatgehalten bleek al het goethiet te worden gereduceerd en werd slechts een gedeelte van het Fe^{2+} als pyriet vastgelegd. De Fe^{2+} concentraties stegen daardoor tot een waarde waarbij in aanwezigheid van fosfaat vivianiet (Fe(II)-P-zout) kan neerslaan. Dit leidde tot zeer lage fosfaatconcentraties, in tegenstelling tot de algemene veronderstelling dat onder reducerende omstandigheden fosfaatconcentraties zullen stijgen.

Projectdoelstelling

De modevaluatie heeft een aantal inzichten opgeleverd die nader getoetst moeten worden op hun geldigheid. Daartoe werd in het veld een monitoringprogramma en in het laboratorium een experimenteel onderzoek uitgevoerd. De doelstelling van het onderzoek waarover in dit rapport verslag wordt gedaan is drieledig:

1. Naast een beschrijving van de bodemkundige toestand in de vier terreinen werden gedurende een periode van een jaar het verloop van een aantal bodemchemische en -fysische variabelen gevolgd om eventuele effecten van bevoeiing onder veldomstandigheden te kunnen vaststellen (Hoofdstuk 2).
2. Omdat uit de modevaluatie bleek dat de fosfaatconcentraties in het bodemvocht niet gecontroleerd worden door de oplosbaarheid van Fe(III)-P-zouten (Kemmers en van Delft, 2002) en daardoor ook niet stijgen onder reducerende omstandigheden, moet een ander mechanisme een verklaring geven voor de empirische ervaring dat fosfaatconcentraties stijgen onder reducerende omstandigheden (Lamers, 2001). Daarom werd onderzocht in hoeverre adsorptie en desorptieprocessen een verklaring kunnen geven voor het fosfaatgedrag (Hoofdstuk 3).
3. Hoewel door Lamers (2001) experimenteel onderzoek is verricht naar effecten van vernatting op het fosfaatgedrag, werd onderzocht of dezelfde mechanismen

optreden in de vier proefterreinen waar verschillende grondsoorten voorkomen. Ter plekke verzameld bodemmateriaal werd gebruikt voor een inundatie-experiment onder gecontroleerde omstandigheden in het laboratorium.

2 Monitoring

2.1 Inleiding

Een van de onderdelen van het project betrof het periodiek volgen van de redoxpotentialaal en de chemische samenstelling van het bodemvocht om mogelijke effecten van bevloeiing te kunnen vaststellen. Deze monitoring werd uitgevoerd in twee terreinen waar een bevloeiingsexperiment zou worden gestart (Reestdal en Westbroekse zodge) en twee terreinen waar al meerdere jaren bevloeiing plaatsvindt (Plateaux en Zijdebrug). Naast de samenstelling van het bodemvocht werd ook de samenstelling van het oppervlaktewater waarmee werd geïnundeerd, geanalyseerd. Voorafgaand aan de monitoring werd de bodemchemische uitgangstoestand bepaald.

2.2 Methode

Bodemchemische uitgangstoestand

In de beide terreinen waar al langere tijd bevloed wordt, kan een verschil in bodemeigenschappen in de bovengrond zijn ontstaan. Een overzicht met bodemchemische eigenschappen van de terreinen is opgenomen in bijlage 1. Getoetst werd of er verschillen tussen de bevloeiende en onbevloeiende percelen aanwezig zijn met een T-test. Het aantal monsters dat bij toetsing ter beschikking stond was gering. Bovendien blijkt de interne variatie binnen een behandeling (bevloed en onbevloed vrij groot). Bij de resultaten van de toets (zie tabel 1) hebben we daarom een niet erg streng criterium ($T_{\text{prob}} < 0,20$) gehanteerd om verschillen te traceren.

Bemonstering bodemvocht en oppervlaktewater

Voor de bemonstering van het bodemvocht werd aanvankelijk alleen in het Reestdal gebruik gemaakt van rhizonsamplers, waaraan via aanbrenging van een vacuüm bodemvocht kon worden onttrokken. Met deze methode kan zeer gericht aan specifieke bodemhorizonten bodemvocht worden onttrokken. Deze methode bleek ongeschikt te zijn voor de overige terreinen (te nat, te droog, te grote bodemvochtspanning). Bovendien zijn de samplers bij permanente opstelling zeer kwetsbaar voor verstoring (o.a. vraat). Uiteindelijk is in alle terreinen overgegaan op verzameling van samengestelde bodemmonsters waarna door centrifugeren in het lab de vochtfase werd gescheiden van de vaste fase. Deze bemonstering werd in alle terreinen tenminste in een droge en een natte periode uitgevoerd: september 2001 en maart 2002. In het Reestdal werd bovendien in maart en juni 2001 bemonsterd. Op dezelfde tijdstippen werd naast het bodemvocht tevens een oppervlaktewatermonster verzameld in vacuüm gezogen buisjes. Het betrof steeds water uit de aanvoerkanalen of beken van waaruit water het terrein werd ingelaten.

Bodemvochtgehalte

Het volumepercentage vocht van de bodem werd gemeten met behulp van TDR (Time Domain Reflectometry, Topp et al., 1980) door een sonde verticaal in de bovenste 15 cm van de bodem aan te brengen. In een straal van 2,5 m rond de plaats van bodemvochtbemonstering werden meerdere metingen verricht die werden gemiddeld.

Redoxmetingen

Tegelijkertijd met de bemonstering van bodemvocht werd ook de redoxpotential gemeten. Daartoe werd bij elk terreinbezoek op twee dieptes een platinasonde die via een voltmeter verbonden was met een calomelelectrode in de grond aangebracht. De voltmeter werd afgelezen als de waarde minstens een minuut constant was gebleven. In een straal van 2,5 m rond de plaats van bodemvochtbemonstering werden meerdere metingen verricht die werden gemiddeld.

Analyses

De volgende analyses zijn uitgevoerd:

Vaste fase

- pH-KCl (potentiometrisch)
- organische stof gehalte (Gloeiverlies)
- actief Al (met oxalaat extraheerbaar Al)
- Fe-totaal (met Koningswater extraheerbaar Fe)
- Pyriet (HNO_3 extractie na verwijdering van Na_3 -EDTA-oplosbare sulfaten en jarosiet)
- Uitwisselbaar Ca, Mg, K, Na, Fe, H (Bascomb pH 8.1)
- P-oxalaat (met oxalaat extraheerbaar P)

In het bodemvocht werden volgens standaardmethoden de volgende chemische analyses uitgevoerd: pH, Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , ortho-P.

2.3 Resultaten en discussie

2.3.1 De uitgangstoestand

In tabel 1 zijn de resultaten van de T-toets weergegeven.

Tabel 1 T-toets waarschijnlijkheden waarbij gevonden verschillen tussen bevoeide en onbevoeide percelen in Zijdebrug en de Plateaux als significant ($T_{prob} < 0,20$) zijn beschouwd. Bij Zijdebrug is tevens onderscheid gemaakt naar bevoeiing op percelen waar geen kleidek voorkomt.

Terrein	pH	org. stof	Uitwisselbaar (pH=8,1)						Pot
	KCl	%	Ca	Mg	K	Na	H	Fe	CEC
	cmol+/kg								
Plateaux	0,50	0,43	0,18	0,40	0,38	0,39	0,38		0,70
Zijdebrug	0,11	0,59	0,26	0,10	0,88	0,40	0,53		0,43
Zijdebrug excl. kleilig	0,32	0,05	0,23	0,12	0,97	0,17	0,72		0,30

Terrein	Fe	FeS2	Fe	Al	P	Bezetting pot CEC			
	A.R.		oxalaat			Fe-verz	Ca-verz	H-verz	Cas/Fes
	mg/100 g					(-)			
Plateaux	0,17	0,83	0,17	0,80	0,56	0,30	0,28	0,21	0,49
Zijdebrug	0,93	0,47	0,37	0,33	0,35	0,57	0,15	0,14	0,18
Zijdebrug excl. kleilig	0,18	0,39	0,18	0,22	0,39	0,76	0,18	0,16	0,28

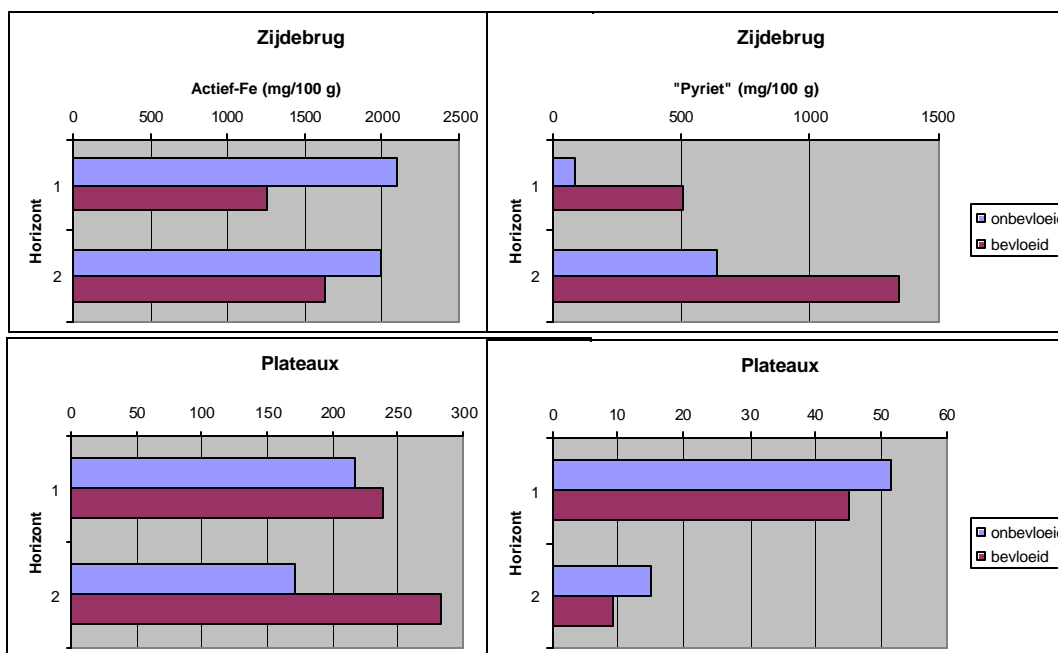
Uit de resultaten van tabel 1 kunnen de volgende tendensen worden herleid.

Op de Plateaux heeft bevoeiing geleid tot:

- een verhoging van de Ca-bezetting
- een verhoging van het gehalte "actief-ijzer"

In Zijdebrug heeft bevoeiing geleid tot:

- een verhoging van het gehalte organische stof op percelen zonder kleidek
- een verhoging van de pH
- een verhoging van de Mg- en Na-bezetting
- een verhoging van de Ca-verzadiging en een verlaging van de H-verzadiging
- een verlaging van het gehalte actief-ijzer



Figuur 1 Gehalten 'actief-Fe' en 'pyriet' in de bodem van bevoeide en onbevoeide percelen in Zijdebrug en de Plateaux

Het is opvallend dat in Zijdebrug door bevloeiing het actief ijzergehalte afneemt en op de Plateaux juist toeneemt (Figuur 1). Hoewel niet significant zijn de pyrietgehalten in bevloeiende percelen van Zijdebrug op vergelijkbare diepten aanzienlijk hoger dan in niet bevloeiende percelen. In de Plateaux zijn deze verschillen minder duidelijk en dan juist andersom.

De verschillen tussen de Plateaux en Zijdebrug in ijzergedrag zou kunnen worden verklaard uit de wijze van bevloeiing. In Zijdebrug vindt bevloeiing plaats door gedurende het winterhalfjaar de peilen op te zetten waardoor een langdurige inundatie ontstaat. Door deze natte omstandigheden kunnen ijzeroxiden in de bodem in oplossing gaan en worden omgevormd in pyriet. Op de Plateaux wordt over een korte periode (ca. 10 dagen) water over het maaiveld geleid, dat vervolgens weer tot afvoer komt. Door deze praktijk blijft het profiel mogelijk aeroob, waardoor opgelost ijzer in het bevloeiingswater als ijzeroxiden in de bodem achterblijven.

2.3.2 Kwaliteit oppervlaktewater

In tabel 2 is de gemiddelde samenstelling van het bevloeiingswater weergegeven. Om een indruk te geven van de nutriëntenvrucht, is berekend hoeveel nutriënten op de bodem zouden achterblijven bij aanvoer van een liter inundatiewater per dm².

Tabel 2 Gemiddelde samenstelling van het oppervlaktewater en de nutriëntenvrucht in kg/ha bij aanvoer van een liter inundatiewater per dm² in de verschillende terreinen

Terrein	Gemiddelde samenstelling oppervlakte water							
	P	Ca	Fe	K	NH ₄	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
	mg/l							
Reest	0.20	32.09	5.61	5.58	1.31	1.20	18.54	47.66
Westbroek	0.21	50.19	2.21	10.49	-	0.11	7.13	-
Zijdebrug	0.28	85.95	0.65	7.53	0.56	4.89	95.12	-
Plateaux	0.05	74.37	0.02	0.32	-	-	38.37	-

	Bij aanvoer van 1 liter per dm ² blijft op de grond achter:						
	mmol/dm ²						
	P	Ca	Fe _{ox}	K	NH ₄	NO ₃	SO ₄
Reest	0.0065	0.80	0.1004	0.14	0.0726	0.0194	0.19
Westbroek	0.0068	1.25	0.0395	0.27		0.0018	0.07
Zijdebrug	0.0089	2.15	0.0116	0.19	0.0312	0.0788	0.99
Plateaux	0.0016	1.86	0.0004	0.01			0.40

	kg/ha				
	P	NH ₄	NO ₃	Ca	Fe
Reest	0.20	1.31	1.20	32.09	5.61
Westbroek	0.21	-	0.11	50.19	2.21
Zijdebrug	0.28	0.56	4.89	85.95	0.65
Plateaux	0.05	-	-	74.37	0.02

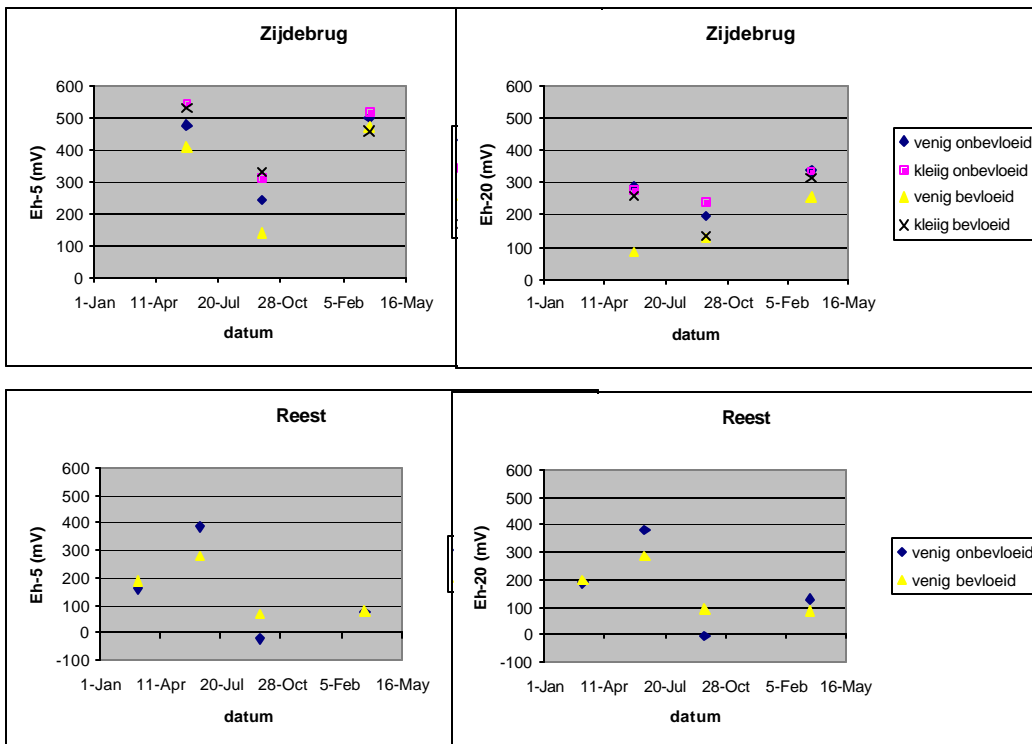
Via de Reest wordt een vrij zacht watertype aangevoerd met matig hoge concentraties calcium, bicarbonaat en sulfaat. De Reest voert veel ijzer aan. Zijdebrug heeft te maken met een hard watertype met veel calcium, sulfaat en nitraat. Vanuit de Maas wordt naar de Plateaux eveneens hard water aangevoerd met veel calcium en matige hoeveelheden sulfaat. In het inundatiewater van de Plateaux

komen opvallend lage concentraties fosfaat, ijzer en kalium voor. Westbroek wordt beïnvloed door matig hard water met vrij veel calcium en kalium, maar met weinig sulfaat.

2.3.3 Redoxpotentialen

In figuur 2 en 3 zijn de redoxpotentialen weergegeven die op 5 en 20 cm diepte werden gemeten in Zijdebrug en het Reestdal resp. Westbroek en de Plateaux. Opvallend is dat in alle terreinen de redoxpotentiala in de nazomer de laagste waarden bereikt. Alleen in het Reestdal worden redoxpotentialen lager dan 100 bereikt, waarbij reductie van ijzeroxiden kan gaan optreden. Hogere waarden wijzen op de aanwezigheid van zuurstof, nitraat of mangaanoxiden als oxidator. Nergens werden lage waarden gemeten waarbij sulfaatreductie kan optreden. Dit wijst erop dat in de bodem van alle terreinen ruim voldoende ijzeroxiden aanwezig zijn om de redoxprocessen te kunnen controleren.

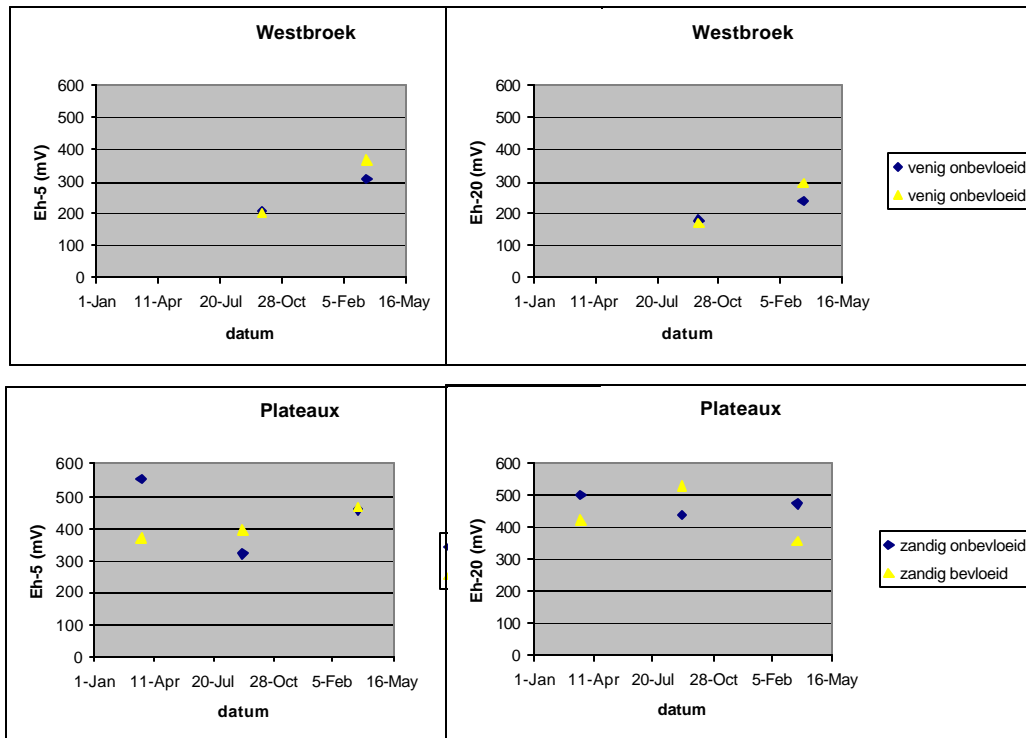
Het aantal metingen is te beperkt om duidelijke verschillen tussen bevoeide en onbevoeide percelen te kunnen vaststellen. In Zijdebrug lijkt bevoeiing van de percelen zonder kleidek (venig bevoeid) tot iets lagere redoxpotentialen te leiden dan de niet bevoeide percelen. In de overige terreinen lijken echter geen in het oogvallende verschillen aanwezig.



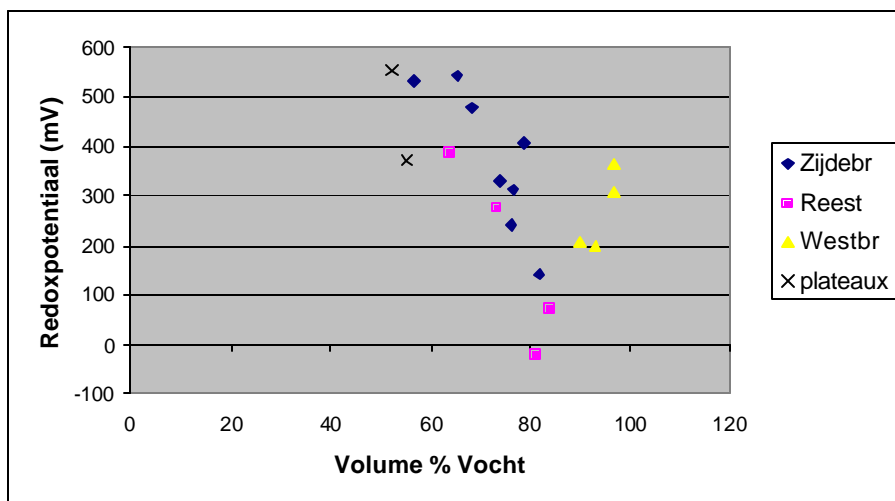
Figuur 2 Het verloop van de redoxpotentiala op 5 en 20 cm diepte op bevoeide en onbevoeide standplaatsen in Zijdebrug en het Reestdal

Uit figuur 4 blijkt dat de redoxpotentialen lager zijn naarmate het vochtgehalte van de bodem hoger is. Dit is logisch omdat de aanwezigheid van bodemvocht zuurstof uitsluit. Met name in de profielen van de Reest, Westbroek en Zijdebrug wijzen deze vochtgehalten op nagenoeg waterverzadigde bodems, waarbij sterk reducerende omstandigheden en zeer lage redoxpotentialen verwacht mogen worden.

Het mag echter niet worden uitgesloten dat de afwezigheid van lage redoxpotentialen het gevolg is van de meetmethode. Omdat de sondes steeds voorafgaand aan de meting in de grond werden gebracht, kan gemakkelijk zuurstofinsluiting zijn opgetreden, waardoor hogere redoxpotentialen worden geregistreerd dan feitelijk in het ongestoorde profiel aanwezig zijn.



Figuur 3 Het verloop van de redoxpotentiala op 5 en 20 cm diepte op bevleide en onbevleide standplaatsen in Zijdebrug en het Reestdal



Figuur 4 Verband tussen het volumepercentage vocht en de redoxpotentiaal in de bodem van de verschillende terreinen.

2.3.4 Stofconcentraties in bodemvocht

Zijdebrug

De stofconcentraties in het bodemvocht fluctueren sterk (Tabel 3). Aan het eind van de zomer (september) is de concentratie van vrijwel alle stoffen hoger dan aan het eind van de winter (maart). Voor de pH en de ijzerconcentratie is dat juist omgekeerd. Met name ZB-12 vertoont sterke variatie in ijzer en sulfaat. De combinatie van lage sulfaat- en hoge ijzerconcentraties in maart suggereert dat reductie van sulfaat en ijzeroxiden optreedt. Ook de pH waarden die in maart hoger zijn dan in september wijzen op reducerende omstandigheden. De lage calciumconcentraties in maart kunnen een gevolg zijn van omwisseling van waterstof tegen calcium op het adsorptiecomplex. Deze omwisseling wordt gefaciliteerd door zuurconsumptie onder reducerende omstandigheden, waardoor waterstofionen verdwijnen en de vrijgekomen ladingsplaatsen op het adsorptiecomplex door calciumionen worden vervangen. Er zijn geen opvallende verschillen tussen bevoeide en onbevoeide percelen.

Reestdal

De gegevens van het Reestdal zijn minder volledig door technische problemen bij bemonstering (te weinig vocht voor volledige analyse). Bij sulfaat is net als in Zijdebrug een tendens aanwezig dat na de winter lagere concentraties voorkomen dan na de zomer. Opvallend zijn de continu hoge ijzerconcentraties en lage sulfaatconcentraties op een diepte van 25 tot 35 cm. In combinatie met de hoge pH waarden wijst dit op continu reducerende omstandigheden op deze diepte. Incidenteel komt er een hoge nitraatconcentratie voor op 0 tot 10 cm diepte aan het eind van de zomer. Er zijn geen opvallende verschillen tussen bevoeide en onbevoeide percelen.

Westbroekse zodge

De gegevens van de Westbroekse zodge zijn moeilijk te interpreteren en geven geen eenduidig beeld over het optreden van reductieprocessen. Er is weliswaar sprake van fluctuaties tussen zomer- en winterwaarden, maar deze zijn niet consistent. Aan het eind van de winter is bij WB1 de pH hoger dan in de zomer, maar dit gaat niet samen met een hogere ijzerconcentratie en een lagere sulfaatconcentratie. Bij WB6 is dit patroon bij ijzer en sulfaat wel aanwezig, maar vertoont de pH weer een afwijkend gedrag. Tenslotte komt bij WB1 in september een opvallend hoge fosfaatconcentratie voor. Ook de magnesiumconcentraties zijn hoog in Westbroek.

Plateaux

Het vocht in de bodem van de Plateaux heeft hoge pH waarden in zomer en winter. De calcium- en sulfaatconcentratie in het bevoeide perceel zijn na de zomer een veelvoud hoger dan na de winter. In het blancoperceel is dat in mindere mate ook het geval. De ijzerconcentraties zijn na de winter wat hoger. Ook in de Plateaux wijst dit op het optreden van reducerende processen in de winterperiode. Opvallend zijn de zeer hoge nitraatconcentraties in de Plateaux aan het eind van de zomer, wat wijst op een sterke nitrificatie. De calcium-, sulfaat- en natriumconcentraties zijn in het bevoeide perceel duidelijk hoger dan in het onbevoeide perceel.

Tabel 3 Verloop van een aantal stofconcentraties in het bodemvocht op verschillende dieptes in bevoeide en onbevoeide percelen van de onderzochte terreinen

Zijdebrug				pH	Ca	Fe	K	Mg	Na	SO4	NO3	NH4	H2PO4
PQ	Monster datum	Behandeling	Diepte cm-mv										
ZB-01	26-Sep-01	bevoeid	0-10	5.68	45.63	1.18	0.75	4.49	37.39	68.83	0.70	0.87	0.21
	17-mrt-02			5.30	7.63	6.54	<0.54	0.20	9.00	16.20			0.06
ZB-02	26-Sep-01	bevoeid	0-10	5.17	12.58	1.81	0.57	0.93	10.26	18.20	0.91	0.35	0.28
	17-mrt-02			5.76	5.73	3.78	<0.54	0.64	8.50	12.09			0.09
ZB-15A	26-Sep-01	onbevoeid	0-10	4.95	27.85	1.63	0.56	2.32	11.81	79.67	0.61	0.32	0.55
	17-mrt-02			5.55	9.46	5.58	<0.54	0.70	10.97	18.51			0.25
ZB-12	26-Sep-01	onbevoeid	0-10	5.03	57.05	0.68	0.69	4.65	13.84	164.31	2.15	0.42	0.32
	17-mrt-02			5.53	9.50	12.85	<0.54	0.90	11.58	13.02			0.28
Reestdal													
RDB1	6 mrt 01	onbevoeid	0-10		31.50	>100	<0.54			35.52	1.18	0.50	1.17
	16 juni 01										<0,16	<0,08	
	25-Sep-01			5.00	11.65	0.66	0.76			12.45	1.56	0.49	0.56
	15 mrt-02			5.01	15.54	0.84	<0.54			7.26			
RDB1	6 mrt 01	onbevoeid	25-35	7.54	7.54	32.19	<0.54			8.19	0.26	0.28	0.21
	16 juni 01										0.34	<0,08	
	25-Sep-01			n.b.	n.b.	18.04	0.81			3.48	0.58	<0,08	0.34
RDV2	6 mrt 01	bevoeid	0-10								0.19	0.36	
	16 juni 01										0.22	0.09	
	25-Sep-01			5.00	14.88	1.19	0.70			16.53	9.98	0.37	0.50
	15 mrt-02			5.58	10.19	1.24	<0.54			4.23			0.25
RDV2	6 mrt 01	bevoeid	25-35	6.19	21.08	18.10	<0.54			2.55	<0,16	0.15	
	16 juni 01				25.50	36.62	<0.54			14.55			
	25-Sep-01			n.b.	26.33	38.30	0.75			8.13	0.28	<0,08	0.66
Westbroek													
WB-1	27-Sep-01	onbevoeid	0-10	5.26	12.07	2.25	4.33	9.69	11.87	9.28	0.34	0.28	1.49
	15-mrt-02			5.94	10.36	0.83	0.13	1.24	6.42	23.67			
WB-6	27-Sep-01	onbevoeid	0-10	5.90	25.33	6.82	8.73	20.71	8.41	21.29	0.39	0.10	0.44
	15-mrt-02			5.06	6.90	0.62	0.22	0.94	8.33	12.66			
Plateaux													
PI-6	6-sept-01	bevoeid	0-10	6.58	86.01	0.42	1.27	7.67	34.92	221.03	32.29	0.44	0.34
	17-mrt-02			6.23	18.32	3.15	1.44	1.37	16.45	27.51			
PI-12	6-sept-01	onbevoeid	0-10	6.34	40.81	1.00	1.32	3.79	3.92	34.91	43.97	0.41	0.36
	17-mrt-02			6.48	13.47	1.08	0.93	1.27	6.57	14.19			

2.4 Conclusies

Uit de analyse van het oppervlaktewater blijkt dat:

- de samenstelling van het oppervlaktewater waarmee de terreinen geïnundeerd worden sterk uiteen loopt. Zowel hard water met veel calcium en sulfaat als zachtwater met lage calcium- en sulfaatconcentraties komt voor.
- het oppervlaktewater in de Reest de hoogste ijzerconcentraties, Zijdebrug de hoogste calcium-, sulfaat- en nitraatconcentraties heeft. Het oppervlaktewater in de Plateaux heeft de laagste fosfaatconcentraties. In Westbroek komen de hoogste kalium- en de laagste sulfaatconcentraties voor.

Uit de aanwezige verschillen tussen onbevloede en langjarig bevloede percelen komen belangrijke aanwijzingen naar voren dat:

- bevloeiing tot een hogere basenverzadiging van de bodem leidt
- de wijze van bevloeiing tot verschillende effecten op de ijzergehalten in de bodem kan leiden
- bevloeiing door langdurige inundatie leidt tot omvorming van ijzeroxiden naar pyriet
- kortdurende bevloeiing met behoud van aerobie in de bodem leidt tot een toename van het actief ijzergehalte.

Uit de veldmonitoring kan worden geconcludeerd dat:

- in alle terreinen door ruime aanwezigheid van ijzeroxiden in de bodem de redoxpotentiaal onder anaerobe omstandigheden gebufferd wordt op een vrij hoog niveau en slechts incidenteel onder een waarde van 100 mV zakt.
- uit de chemische analyse van het bodemvocht aanwijzingen naar voren komen dat in de winterperiode reductieprocessen optreden waarbij ijzeroxiden en sulfaat worden gereduceerd. De daarbij waargenomen daling van de calciumconcentratie in het bodemvocht in combinatie met de pH-stijging wijst erop dat het adsorptiecomplex wordt opgeladen met basen in de winterperiode.
- met uitzondering van de Plateaux geen duidelijke verschillen voorkomen in de bodemvochtsamenstelling van bevloede en onbevloede percelen.

3 Mobilisatie van fosfaat

3.1 Inleiding

Een van de problemen die zich kan voordoen bij bevoeiing met sulfaatrijk water is interne eutrofiering (Lamers, 2001). Een aspect van interne eutrofiering is de mobilisatie van fosfaat in aanwezigheid van sulfaathoudend water. De veronderstelling daarbij is dat onder anaerobe omstandigheden sulfaatreductie optreedt en Fe(III)-P zouten (strengit) in oplossing komen. Door reductie zou Fe(III) en sulfaat worden gereduceerd en fosfaat in oplossing komen. Het gereduceerde ijzer vormt in combinatie met het gevormde sulfide een pyrietachtige verbinding (FeS₂). Fosfaat blijft hierdoor vrij beschikbaar.

Omdat deze interpretatie van interne eutrofiering gebaseerd is op de oplosbaarheid van een aantal zouten met hun evenwichtsvergelijkingen, kan dit proces in principe worden gesimuleerd met een speciatie-model. Uit de ECOSAT-evaluaties (Kemmers en van Delft, 2001, 2002) blijkt echter dat de aanwezigheid van Fe(III)-P zouten onder aerobe omstandigheden niet waarschijnlijk is. Dit impliceert dat een ander mechanisme verantwoordelijk moet zijn voor de mobilisatie van fosfaat dan het oplossen van Fe(III)-P zouten. Wel blijken onder anaerobe condities Fe(II)-P zouten (vivianiet) te kunnen worden gevormd.

In paragraaf 3.2 zal eerst worden ingegaan op de ECOSAT-evaluatie en vervolgens zal in paragraaf 3.3 worden ingegaan op fosfaatsorptie en -desorptie als een alternatieve verklaring voor de P-mobilisatie onder reducerende omstandigheden. Tenslotte wordt in paragraaf 3.4 het mogelijke effect van fosfaatsorptie en -desorptie in de onderzochte vloeivelden besproken.

3.2 ECOSAT-evaluatie

3.2.1 Verschil in bodemeigenschappen

Het gedrag van fosfaat zal worden besproken aan de hand van een ECOSAT evaluatie van 4 bodemmonsters uit verschillende vloeivelden. In tabel 4 zijn de bodemmonsters gerangschikt naar oplopende ijzergehalten van de bodem. De oxalaat extracties zijn in ECOSAT ingevoerd als de totale voorraad 'actief' ijzer (i.e. amorf goethiet), actief aluminium (amorf gibbsiet) en anorganisch fosfaat.

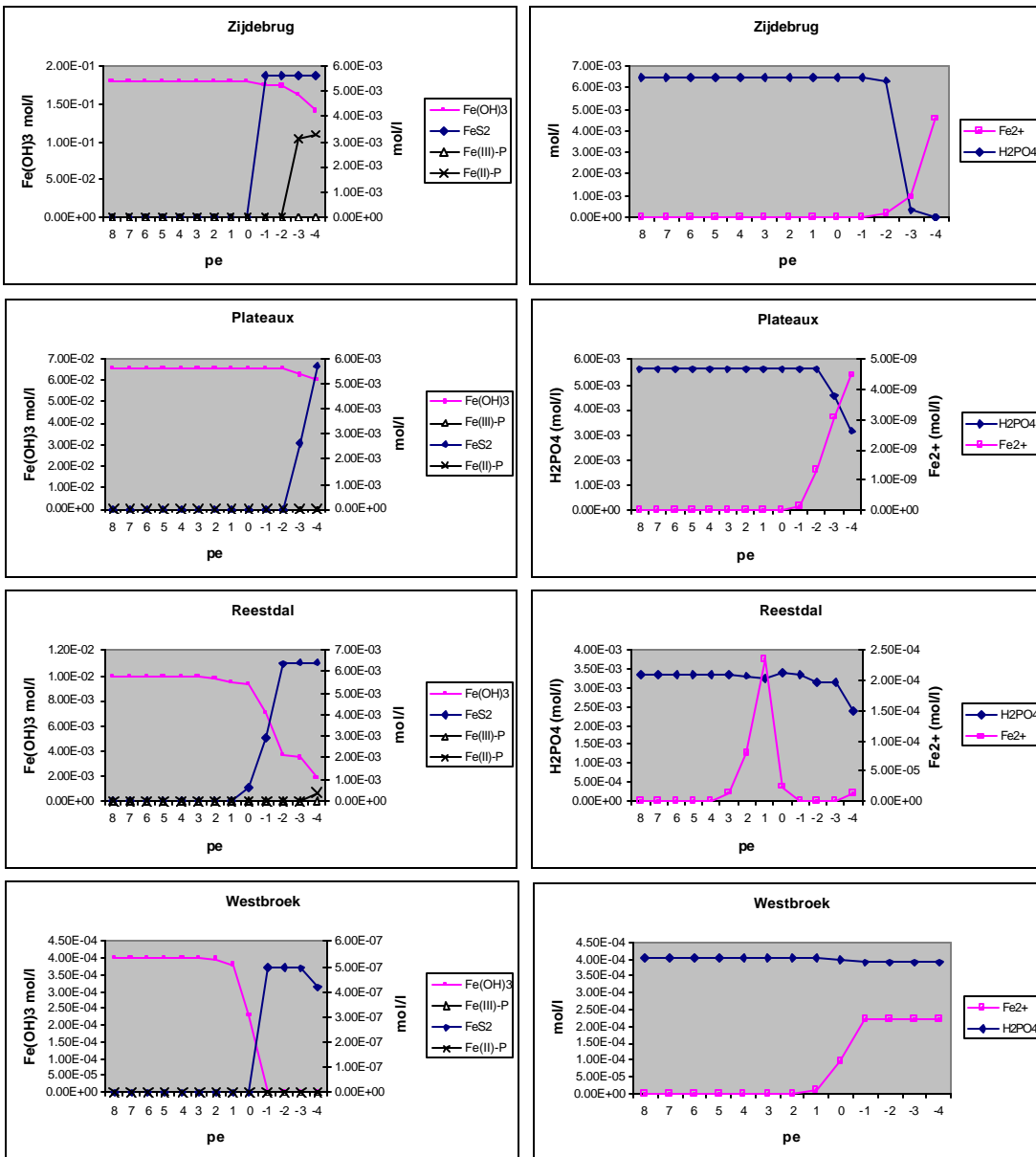
Tabel 4 Enkele bodemchemische karakteristieken van bodemmonsters uit een viertal vloeivelden

Terrein	Behandeling	Code	horizont	diepte	pH KCl	org. stof	Fe A.R.	FeS ₂	oxalaat		
									Fe	Al	P
cm-mv											
%											
mg/100 g											
Zijdebrug	bevloeid	ZB 02	Ahg	2-13	3.9	37.5	4307.0	113.6	3132.1	499.5	34.6
Reestdal	bevloeid	RDV 1.1	Mm	0-3	3.7	71.07	468.7	470.7	340.8	74.1	65.23
Plateaux	bevloeid	PL-pq6	Ahm	0-7	5.4	8.0	328.3	45.1	238.8	116.2	18.4
Westbroek	onbevloeid	WB 6	Of2	9-20	2.6	95.74	38.4	29.5	27.9	20.9	3.42

De totale voorraad zwavel in het systeem is afgeleid uit de pyrietgehalten die in de monsters werden gemeten. De bodem uit het Reestdal is het rijkst aan zwavel en fosfaat en die uit Westbroek het armst aan zwavel en fosfaat. De bodem uit de Plateaux is matig ijzerrijk en arm aan zwavel, maar heeft een relatief hoge pH.

3.2.2 Gedrag van fosfaat

In figuur 5 is het verloop van een aantal variabelen weergegeven die van belang zijn om het fosfaatgedrag in de bodem bij vernatting (daling redoxpotentiaal i.e. pe) te kunnen begrijpen. Het betreft de resultaten van enkele ECOSAT berekeningen, gebaseerd op de invoergegevens uit tabel 3.



Figuur 5 Verloop van een aantal variabelen die een rol spelen bij het fosfaatgedrag in de bodem bij vernatting in bodemmonsters uit vier vloeivelden

In de linker figuren zijn de evenwichtsgehalten van goethiet, pyriet, strengit (Fe(III)-P) en vivianiet (Fe(II)-P) bij verschillende redoxpotentialen weergegeven. In de rechter figuren zijn de evenwichtsconcentraties Fe^{2+} en H_2PO_4^- weergegeven.

In alle gevallen gaat goethiet in oplossing als de redoxpotential daalt onder een waarde $pe=0$. In Zijdebrug en de Plateaux is sprake van een grote redoxcapaciteit vanwege de hoge goethietgehalten, zodat bij een lage pe nog niet al het goethiet is opgelost door reductie. In het Reestdal komen matig hoge ijzergehalten in combinatie met een lage pH voor. In Westbroek is de redoxcapaciteit erg klein vanwege de lage goethietgehalten. In beide laatste terreinen komt het goethiet bijna of vrijwel geheel in oplossing.

De oplossing van goethiet gaat gepaard met de vorming van pyriet. De hoeveelheid pyriet die daarbij gevormd kan worden is afhankelijk van de hoeveelheid sulfaat die in het systeem aanwezig is. Zolang de omvorming van goethiet in pyriet doorgaat blijven de Fe^{2+} concentraties in het systeem laag. De pyrietvorming gaat door totdat al het sulfaat is gereduceerd. Indien meer goethiet aanwezig is dan er pyriet kan worden gevormd, gaat de reductie van goethiet door en stijgen de Fe^{2+} concentraties. Dit wordt geïllustreerd bij het monster uit de Plateaux. De absolute Fe^{2+} concentratie blijft daar echter desondanks zeer laag (omdat de pH er vrij hoog is, lost goethiet maar moeizaam op).

In Zijdebrug lopen de Fe^{2+} concentraties echter zo hoog op, dat het verzadigingspunt voor vivianiet (Fe(II)-P-zout) wordt bereikt. Vanaf een $pe=-2$ wordt daardoor vivianiet gevormd. Kennelijk is daar meer Fe^{2+} dan nodig is om al het fosfaat dat in het systeem aanwezig is (P_{ox}), te kunnen binden. De Fe^{2+} concentratie blijft toenemen naarmate de pe verder daalt. Ook in het Reestdal kan op deze wijze vivianietvorming plaatsvinden.

In de Plateaux en Westbroek vindt geen vorming van vivianiet plaats. In de Plateaux is weliswaar een overmaat aan goethiet ten opzichte van pyriet, maar de Fe^{2+} concentratie blijft zo laag dat het verzadigingspunt van vivianiet niet wordt bereikt. De ogenschijnlijke daling van het fosfaatgehalte is een pH effect, waardoor het H_2PO_4^- - HPO_4^- - PO_4^- evenwicht naar rechts verschuift. De concentratie ortho-P blijft echter gelijk. In Westbroek vindt geen vivianietvorming plaats omdat er een overmaat van sulfaat in het systeem aanwezig is, waardoor al het goethiet bij lage pe waarden wordt omgezet in pyriet. Er kunnen daardoor onvoldoende hoge Fe^{2+} concentraties ontstaan om in combinatie met de lage fosfaatconcentraties het verzadigingspunt van vivianiet te kunnen bereiken. In een dergelijke situatie blijft fosfaat beschikbaar.

Uit de ECOSAT resultaten blijkt dat onder bepaalde omstandigheden de fosfaatconcentratie afneemt naarmate de redoxpotential daalt, als gevolg van de vorming van Fe(II)-P. Dit komt niet overeen met de empirische ervaring dat fosfaatconcentraties stijgen onder reducerende omstandigheden.

Opvallend is dat in geen enkele situatie in het aerobe bereik Fe(III)-P zouten (strengit) gevormd kunnen worden. Kennelijk blijft de bodemvochttoplossing onderverzadigd door te lage concentraties Fe^{3+} en H_2PO_4^- . Uit de ECOSAT resultaten blijkt dat de H_2PO_4^- concentratie gelijk is aan de totale hoeveelheid fosfaat (P_{ox} , zie tabel 4), die voor het systeem is gedefinieerd. Kennelijk komt volgens ECOSAT al het fosfaat in opgeloste vorm voor.

Conclusie

- Onder aerobe omstandigheden is de aanwezigheid van Fe(III)-P zouten (strengit) niet waarschijnlijk.
- Onder relatief zure, sterk reducerende omstandigheden in combinatie met een overmaat aan ijzer ten opzichte van zwavel is de vorming van vivianiet mogelijk (Zijdebrug, Reest). Dit geeft eerder aanleiding tot een daling van fosfaatconcentraties dan een stijging.
- Onder sterk reducerende omstandigheden in combinatie met een overmaat aan zwavel (Westbroek) of onder omstandigheden waarbij Fe²⁺ nauwelijks in oplossing door een hoge pH (Plateaux), blijven fosfaatconcentraties hoog.
- Uit de resultaten blijkt dat een toename van de fosfaatconcentratie onder reducerende omstandigheden niet verklaard kan worden uit het oplossen van Fe(III)-P zouten.

3.3 Sorptie en desorptie van fosfaat

In paragraaf 3.2 werd geconcludeerd dat er een ander mechanisme een rol moet spelen bij de mobilisatie van fosfaat onder anaerobe omstandigheden dan het oplossen van Fe(III)-P zouten.

In het landbouwkundig onderzoek wordt al vele jaren er vanuit gegaan dat het gedrag van fosfaat in de bodem verklaard kan worden uit sorptie- en desorptieprocessen (Van Riemsdijk et al., 1984; Van der Zee, 1988; Schoumans, 1994, 1995). Het protocol fosfaatverzadigde gronden is op dit principe gebaseerd.

3.3.1 Theoretische achtergronden

Verondersteld wordt dat de fosfaatbinding in kalkloze zandgronden plaatsvindt aan amorfe aluminium- en ijzer(hydr)oxiden. Daarbij worden twee processen onderscheiden:

- een snelverlopende reversibele oppervlakte-adsorptiereactie (Q)
- een langzaam verlopende irreversibele diffusie/precipitatie-reactie (S)

De snelheid van het sorptieproces kan worden beschreven volgens:

$$v_a = k_a * C_p * (Q_m - Q) \quad (1)$$

waarbij:

- v_a = adsorptiesnelheid
- k_a = adsorptiesnelheidsconstante (l/mg)
- Q = geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat (mmol/kg)
- Q_m = maximale hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat (mmol/kg)
- C_p = fosfaatconcentratie (mg/l)

De desorptiesnelheid geeft het vrijkomen van het fosfaat weer en wordt beschreven volgens:

$$v_d = k_d * Q \quad (2)$$

waarbij: v_d = desorptiesnelheid
 k_d = desorptiesnelheidsconstante

Omdat het om snelle reacties gaat, kan worden uit gegaan van een evenwicht tussen adsorptie en desorptie:

$$k_a * C_p * (Q_m - Q) = k_d * Q \quad (3)$$

Deze vergelijking kan worden herschreven tot een Langmuirvergelijking, waarbij de hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat (Q) als functie van de fosfaatconcentratie wordt uitgedrukt, gegeven het adsorptiemaximum (Q_m) en de ad- en desorptiesnelheid:

$$Q = (K * C_p * Q_m) / (1 + K * C_p) \quad (4)$$

waarbij: $K = k_a / k_d$

De daadwerkelijke fractie in de bodem geadsorbeerd fosfaat (fosfaatbezettingsfractie) wordt aangeduid als:

$$FBF = P_{ox} / (Al + Fe)_{ox} \quad (5)$$

waarbij: P_{ox} = met oxalaat extraheerbaar fosfaat (mmol/kg)

Naast de maximale adsorptie (Q_m) blijkt ook de maximale desorptie als een functie van $(Al + Fe)_{ox}$ te benaderen (van der Zee 1990):

$$\beta = Q_m / (Al + Fe)_{ox} \quad (6)$$

waarbij: β = maximale desorbeerbare fosfaatbezettingsfractie (DFBF)

$(Al + Fe)_{ox}$ = oxalaat extraheerbaar aluminium en ijzer (mmol/kg)

Uit de combinatie van de vergelijkingen (4) en (6) volgt de gestandaardiseerde Langmuirvergelijking:

$$Q / (Al + Fe)_{ox} = (K * C_p * \beta) / (1 + K * C_p) \quad (7)$$

Uit vergelijking (7) volgt dat de desorbeerbare fosfaatfractie (DFBF = β) afhankelijk is van de fosfaatconcentratie (C_p) en de K-waarde. Schoumans (1994) voerde een experiment uit, waarbij hij de actuele hoeveelheid desorbeerbaar fosfaat (Q) en de bijbehorende evenwichtsfosfaatconcentratie (C_p) bepaalde. De relatie tussen C_p en $Q / (Al + Fe)_{ox}$ bleek goed ($r^2 = 0.902$) te beschrijven met de Langmuirvergelijking (7). Voor monsters met een FBF < 0.6 bleek de K-waarde $0,915 \text{ l.mg}^{-1}$ en de β -waarde 0.394 te bedragen. Bij FBF > 0.6 bleek de spreiding sterk toe te nemen wat werd toegeschreven aan precipitatie-reacties.

3.4 Effecten van bevloeiing

3.4.1 Methode

Desorbeerbaar fosfaat

In het vloeiveldenonderzoek zijn gegevens verzameld waarmee de fosfaatbezettingsfractie (FBF) kan worden bepaald. Om de desorbeerbare fractie (DFBF) te kunnen vaststellen zijn uitgebreide en kostbare laboratoriumexperimenten nodig, waarin voor het vloeivelden onderzoek niet is voorzien. Daarom hebben we de DFBF herleid uit de FBF via regressie-analyse.

Uit het onderzoek van Schoumans (1994) blijkt dat de desorbeerbare fosfaatfractie (DFBF) goed gecorreleerd is met de fosfaatbezettingsfractie (FBF) en daaruit voorspeld kan worden volgens:

$$y = 0.5607x^{1.7657} \quad (r^2=0.832) \quad (8)$$

waarbij:

$y = \text{DFBF}$

$x = \text{FBF} = P_{\text{ox}} / (\text{Al} + \text{Fe})_{\text{ox}}$

Bij het vloeivelden onderzoek werden monsters verzameld waarvan o.a. oxalaatextraheerbaar fosfaat, aluminium en ijzer werden bepaald. Met behulp van vergelijking (5) en (8) werd hieruit resp. de FBF en DFBF afgeleid (zie tabel 5).

Invloed van reductie op P-mobilisatie

De hoeveelheid oxalaat extraheerbaar aluminium en ijzer $(\text{Al} + \text{Fe})_{\text{ox}}$ kan als een maat voor de ad(de-)sorptiecapaciteit van fosfaat onder aerobe omstandigheden worden opgevat. Het Fe_{ox} -gehalte wordt ook wel als maat gehanteerd voor 'actief' ijzer cq. amorf ijzeroxiden (Buurman et al., 1996). Door reductie lossen de ijzeroxiden echter op, zodat het aantal sorptieplaatsen afneemt.

Met ECOSAT werd het effect van reductie op het gehalte actief ijzer gesimuleerd door evenwichtsberekeningen te maken bij verschillende waarden van de redoxpotentiaal (Kemmers en van Delft, 2001, 2002). Als criterium voor het aantal sorptieplaatsen onder reducerende omstandigheden werd het berekende ijzergehalte aangehouden bij een $pe = -4$: $(\text{Al} + \text{Fe}_{pe=-4})_{\text{ox}}$. Voor Al_{ox} werd ervan uitgegaan dat er geen veranderingen in gehalten optreden door reductie. Bij deze pe -waarde blijkt sulfaat, indien aanwezig, volledig te zijn omgezet en vastgelegd in pyriet.

Het verschil tussen $(\text{Al} + \text{Fe})_{\text{ox}}$ in de uitgangssituatie ($pe = 8$) en na reductie ($pe = -4$) is als maat genomen voor het verlies aan adsorptiecapaciteit voor fosfaat (zie tabel 5). Met de volgens Schoumans (1994) geparametriseerde Langmuirvergelijking (7), werden de evenwichtsfosfaatconcentraties berekend. Het verschil is het effect van reductie op P-mobilisatie. Het effect van bevloeiing is berekend door over alle horizonten het gemobiliseerde fosfaat te sommeren voor zowel bevloeiide als niet bevloeiide standplaatsen (tabel 6).

3.4.2 Resultaten en discussie

Resultaten

In tabel 5 zijn de resultaten weergegeven van de methode om de fosfaatmobilisatie te berekenen bij verschillende waarden van de redoxpotentiaal (pe). In figuur 6 is de evenwichtsfosfaatconcentratie gerelateerd aan de fosfaatbezettingsfractie en de desorbeerbare fosfaatbezettingsfractie die in tabel 5 zijn weergegeven. In feite geeft figuur 6 de desorptie en de adsorptie-isotherm weer voor de onderzochte terreinen.

In tabel 5 is te zien dat bij een overeenkomstige pe de desorbeerbare fosfaatbezettingsfractie (DFBF) steeds kleiner is dan de fosfaatbezettingsfractie (zie ook figuur 6). Immers, een deel van het fosfaat is irreversibel gebonden. Ook blijkt dat de fosfaatbezettingsreactie (FBF) bij pe=-4 (reducerende omstandigheden) lager is dan onder oxiderende omstandigheden (pe=8). De evenwichtsfosfaatconcentraties in tabel 5 zijn berekend als functie van de DFBF.

Het blijkt dat in het Reestdal plaatselijk hoge fosfaatbezettingsfracties worden berekend zowel in het bevoeide (RDV1.1, RDV1.2) als in het onbevoeide (RDB1) perceel. Ook voor de Of-horizont van standplaats 1 in Westbroek wordt een hoge fosfaatbezettingsfractie berekend. Bij deze laatste horizont is dat niet zozeer het gevolg van een hoog fosfaatgehalte, maar van lage gehalten (Al+Fe)_{ox}.

Tabel 5 Gehalten oxalaat extraheerbaar fosfaat, aluminium en ijzer en berekende waarden van de fosfaatbezettingsfractie, de desorbeerbare fosfaatbezettingsfractie en de fosfaatconcentratie bij verschillende waarden van de redoxpotentiaal (pe).

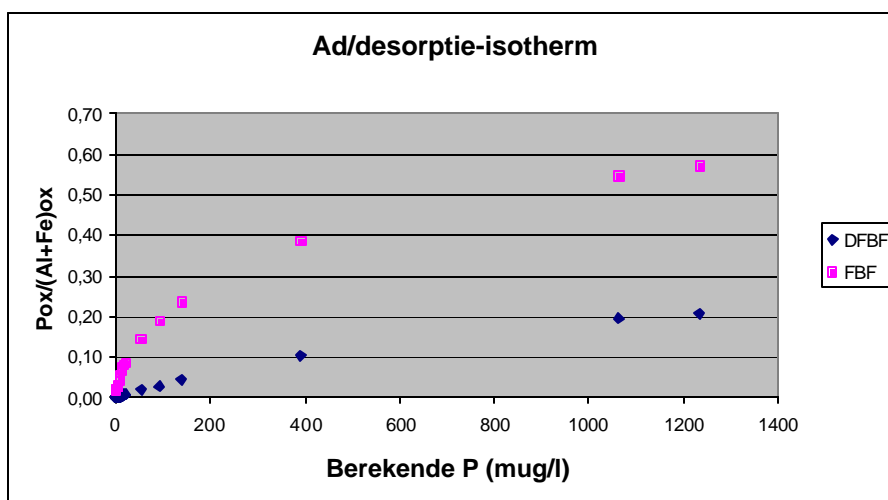
Stand- plaats	Horizon	pH-KCl	P-ox	(Al+Fe) _{ox}	Al _{ox}	Fe _{ox}		P _{ox} /(Al+Fe) _{ox}		Q/Al+Fe		P-conc		
						pe=8	pe=-4 ³⁾	pe=8	pe=-4	pe=8	pe=-4	pe=8	pe=-4	P-toename
mmol/kg						FBF		DFBF		μgr/l				
RDV 1.1	Mm	3,7	21,06	88,48	27,45	61,03	11,39	0,238	0,542	0,044	0,190	139,1	1021,3	882,2
RDV 1.2	zOh	4,0	30,96	211,49	146,14	65,35	23,35	0,146	0,183	0,019	0,028	54,9	83,2	28,3
RDV 1.3	zOfr	4,3	3,75	149,50	111,16	38,34	23,63	0,025	0,028	0,001	0,001	2,3	2,8	0,5
RDB1	Mm	3,9	3,09	119,30	88,05	31,25	0	0,026	0,035	0,001	0,002	2,5	4,2	1,8
RDB1 ¹⁾	Oh	3,8	60,12	105,19	38,56	66,63	55,23	0,572	0,641	0,209	0,256	1232,0	2020,2	788,2
RDB1	Om	3,9	65,62	170,42	113,00	57,42	16,54	0,385	0,507	0,104	0,169	391,8	818,6	426,8
WB 1	Od	3,6	3,14	38,78	29,38	9,40	0	0,081	0,107	0,007	0,011	18,7	30,9	12,2
WB 1 ¹⁾	Of	3,0	12,00	21,88	11,49	10,39	6,76	0,549	0,658	0,194	0,268	1062,6	2311,9	1249,4
WB 6	Of1	2,3	1,63	8,45	3,95	4,51	0	0,192	0,412	0,030	0,117	91,7	461,2	369,5
WB 6	Of2	2,6	1,10	12,73	7,73	5,00	0	0,087	0,143	0,007	0,018	21,1	52,3	31,2
PL-pq6	Ahm	5,4	5,93	85,82	43,07	42,75	39,03	0,069	0,072	0,005	0,005	14,1	15,2	1,2
PL-pq6	Aae	5,3	7,16	108,66	58,15	50,51	49,76	0,066	0,066	0,005	0,005	12,9	13,1	0,2
PL-pq12	Aae	5,1	6,81	92,58	53,74	38,83	34,56	0,074	0,077	0,006	0,006	15,7	17,1	1,4
PL-pq12	Aaeg	5,4	3,77	72,41	41,96	30,45	29,21	0,052	0,053	0,003	0,003	8,5	8,8	0,3
ZB 01	2Oh	4,2	13,54	330,84	105,48	225,37	183,2	0,041	0,047	0,002	0,003	5,5	7,1	1,5
ZB 01	3Oh	4,2	9,22	441,13	147,65	293,48	231,8	0,021	0,024	0,001	0,001	1,7	2,2	0,5
ZB 02 ²⁾	Ahg	3,9	11,17	745,98	185,15	560,83	493,83	0,015	0,016	0,000	0,000	0,9	1,1	0,2
ZB 12 ³⁾	Omm+Omh	3,5	15,46	544,47	169,92	374,55	277,55	0,028	0,035	0,001	0,001	2,9	4,1	1,2
ZB 12	Oh	4,0	13,09	541,70	184,56	357,14	303,5	0,024	0,027	0,001	0,001	2,2	2,6	0,4
ZB 15A	Ah	3,4	11,06	551,37	171,16	380,21	281,41	0,020	0,024	0,001	0,001	1,6	2,2	0,7

¹⁾ Bij pe=-4 ontstaat een FBF die zeer veel groter dan 0,6 is, waardoor negatieve waarden voor P-toename ontstaat. Nu waarde bij pe=-2

²⁾ Fe-tot te hoog en verlaagd bij calibratie, Fe_{ox} gebaseerd op verschil bij pe=8 en pe=-4 van gecalibreerde waarde

³⁾ Fe -oxalaat gehalten bij pe =-4 zijn rechtstreeks uit de EXCEL-files met ECOSAT resultaten bij pe=-4 herleid door vermenigvuldiging met soil/solution ratio

Het blijkt dat de evenwichtsconcentraties onder reducerende omstandigheden in veel gevallen aanzienlijk hoger zijn dan onder oxiderende omstandigheden. Het blijkt dat de grootste P-mobilisatie niet gekoppeld hoeft te zijn aan standplaatsen waar hoge P_{ox} gehalten voorkomen (zie RDV1.1). Juist ook standplaatsen met een lage pH (zoals RDV1.1) tonen een sterke P-mobilisatie. Naarmate de pH lager is neemt de oplosbaarheid van ijzeroxiden bij reductie toe en het aantal sorptieplaatsen af. Dit lijkt ook in Westbroek aan de orde. Ondanks lage P_{ox} gehalten treedt toch een sterke P-mobilisatie op. In de Plateaux en Zijdebrug treedt nauwelijks P-mobilisatie op. In Zijdebrug hangt dat samen met de grote fosfaatadsorptiecapaciteit (Al+Fe)_{ox}.



Figuur 6 De fosfaatbezettingsfractie en de desorberbare fosfaatbezettingsfractie in relatie tot de evenwichtsfosfaatconcentratie van de onderzochte monsters bij $p_e = 8$.

Discussie

De berekende fosfaatconcentraties zijn niet te vergelijken met gemeten concentraties. Hierdoor kan de methode niet worden geverifieerd. Derhalve kan slechts een hypothetisch effect van bevoeiing op de P-mobilisatie worden berekend. Daartoe zijn de berekende concentraties voor de verschillende horizonten uit tabel 5 omgerekend naar $mg.m^{-2}$ door rekening te houden met de vochtinhoud en de dikte van de verschillende horizonten. De aldus berekende fosfaatmobilisatie voor de bovenste 20 cm van de bodem is weergegeven in tabel 6.

Tabel 5 Hypothetische hoeveelheden fosfaat die in de bovenste 20 cm van de bodem van de verschillende terreinen wordt gemobiliseerd volgens de in paragraaf 3.4.1 beschreven methode

Terrein	P-mobilisatie ($mg.m^{-2}$)	
	Blanco	Bevloed
Reestdal	90.85	23.31
Westbroek	237.38	
	18.06	
Plateaux	0.11	0.06
Zijdebrug kleilig	0.11	0.18
Zijdebrug venig	0.10	0.05

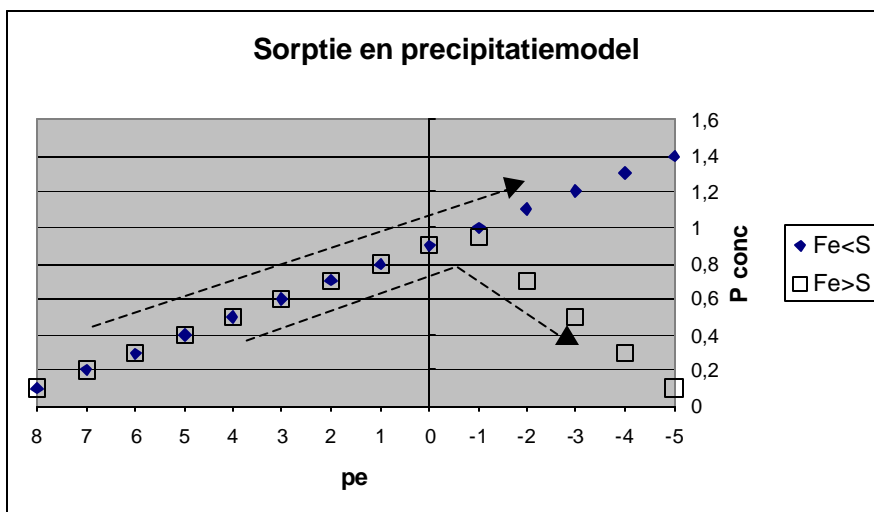
In Westbroek werden twee percelen onderzocht waar nog geen bevoeiing plaatsvond. De locale verschillen in bodemopbouw en fosfaatadsorptie-eigenschappen variëren blijkbaar sterk. Dezelfde heterogeniteit is ervan de oorzaak dat in het blanco veld van de Reest meer fosfaat wordt gemobiliseerd dan in het (eenmalig) bevloede veld. In Zijdebrug en de Plateaux lijken nauwelijks verschillen op te treden tussen blanco en bevloede percelen.

In vrijwel alle onderzochte horizonten komt pyriet voor. Dit impliceert dat onder reducerende omstandigheden ijzeroxiden in aanwezigheid van sulfaat omgezet kunnen worden in ijzersulfiden. De aanwezigheid van sulfaat (en pyrietvorming als een facet daarvan) wordt als voorwaarde beschouwd voor 'interne eutrofiering' (Lamers, 2001). Dit proces lijkt echter niet uitsluitend op te treden in combinatie met

bevloeiing of aanvoer van oppervlakte water. Ook in niet bevroede percelen is immers sprake van pyrietvorming en dus aanwezigheid van sulfaten. Dit zou impliceren dat fosfaatmobilisatie een proces is dat niet beperkt blijft tot situaties waar sulfaathoudend water wordt aangevoerd.

De door ons beschreven methode sluit aan bij ervaring uit het landbouwkundig onderzoek met een lange traditie in de fosfaatproblematiek. Deze methode gaat uit van sorptie van fosfaat aan ijzer- en aluminiumoxiden. Dit sluit goed aan bij onze empirische ervaring, die door ECOSAT-berekeningen wordt ondersteund, dat de vorming van fosfaat-zouten niet waarschijnlijk is, tenzij onder sterk reducerende omstandigheden (zie 3.2.2). Het oplossen van ijzerfosfaat-zouten als oorzaak van fosfaatmobilisatie is dus niet waarschijnlijk. In onze methode hebben wij verondersteld dat fosfaatmobilisatie plaatsvindt door verlies aan sorptiecapaciteit als gevolg van oplossing van ijzeroxiden onder reducerende omstandigheden. Met behulp van een adsorptie-isotherm kan dan worden berekend dat door veranderde sorptiekarakteristiek fosfaten desorberen. De fosfaatconcentratie in het bodemvocht stijgt hierdoor. Dit proces verloopt onafhankelijk van de aanwezigheid van sulfaat. Wel constateren wij dat synchroon aan fosfaatdesorptie pyrietvorming kan plaatsvinden. De aanwezigheid van sulfaat lijkt echter geen voorwaarde voor fosfaatmobilisatie.

Op basis van onze ervaring lijkt als model voor het gedrag van fosfaat aannemelijk dat onder reducerende omstandigheden fosfaatconcentraties aanvankelijk stijgen door fosfaatdesorptie (zie figuur 7). Onder sterk reducerende omstandigheden en een overmaat aan ijzer ten opzichte van sulfaat kunnen dermate hoge Fe^{2+} concentraties ontstaan dat het verzadigingspunt van Fe(II)-P (vivianiet) wordt bereikt en bij verdere daling van de redoxpotentiaal de fosfaatconcentratie weer daalt (zie 3.2.2). Bij een overmaat aan zwavel ten opzichte van ijzer wordt al het ijzer vastgelegd in pyriet en kan geen vivianiet vorming plaatsvinden. Hierdoor blijven de fosfaatconcentraties stijgen bij verdere daling van de redoxpotentiaal. Het enige bodemchemische effect van een overmaat aan sulfaat lijkt te zijn dat fosfaatconcentraties niet op een lager niveau kunnen worden gebufferd door het achterwege blijven van de vorming van Fe(II)-P zouten.



Figuur 6 Theoretisch model voor het gedrag de fosfaatconcentratie bij dalende redoxpotentiaal (pe) bij verschillende verhoudingen tussen ijzer en zwavel in het bodemsysteem

3.5 Conclusies

- Uit de ECOSAT-evaluatie blijkt dat een toename van de fosfaatconcentratie onder reducerende omstandigheden niet verklaard kan worden uit het oplossen van Fe(III)-P zouten.
- Het is aannemelijk dat reductie kan leiden tot mobilisatie van fosfaat als gevolg van een afname van de sorptiecapaciteit voor fosfaat. Het verlies aan sorptiecapaciteit is te verklaren uit het in oplossing gaan van ijzeroxiden door reductie. De fosfaatconcentraties stijgen bij reductie door fosfaatdesorptie.
- Via de desorptiebenadering zijn hypothetische effecten van bevoeiing op de fosfaatmobilisatie berekend. Er blijkt zowel in de niet als in de wel bevoeide percelen fosfaatmobilisatie te kunnen optreden. De verschillen tussen de percelen zijn eerder een gevolg van verschillen in bodemopbouw en fosfaatadsorptiekaracteristieken dan van bevoeiing.
- De desorptiemethode is niet geverifieerd.
- Als algemeen model voor het fosfaatgedrag bij vernatting kan worden uitgegaan van een toename door desorptie, die in geval van een overmaat aan ijzer gevolgd wordt door een afname ten gevolge van precipitatie in de vorm van vivianiet. Deze afname vindt niet plaats bij een overmaat aan sulfaat of op minder zure standplaatsen waar ijzeroxiden moeilijk in oplossing komen.

4 Inundatie-experiment

4.1 Inleiding

Het experiment richt zich op de vraag of inundatie met oppervlaktewater tot een herstel van de basentoestand van verzuurde schraalgraslanden kan leiden zonder indirecte eutrofiëring via beïnvloeding van de stikstofmineralisatie en fosfaatdesorptie in de bodem. Verondersteld wordt dat de samenstelling van het oppervlaktewater daarbij een doorslaggevende rol speelt. Het experiment sluit aan op resultaten van empirisch onderzoek in natte schraalgraslanden door Kemmers et al. (2000), op onderzoek naar indirecte eutrofiëring (Lamers, 2001) en op een literatuurstudie (Sival et al., 2002).

Uit het onderzoek van Kemmers et al. (2000) blijkt dat herstel van een hoge basentoestand uitblijft, indien de bodem oppervlakkig is ontijzerd. Hierdoor heeft de bodem onvoldoende capaciteit om redoxprocessen te kunnen laten verlopen, waardoor zuurconsumptie stagneert en de bodem zuur blijft. Uit onderzoek van Lamers (2001) blijkt dat door inundatie met sulfaatrijk oppervlaktewater (opp. water is doorgaans sulfaatrijk) zowel de stikstofmineralisatie als de P-mobilisatie in de anaërobe bodem wordt gestimuleerd. Fosfaat komt beschikbaar doordat Fe(III)-P verbindingen door reductie van het ijzer in oplossing komen. Door sulfaatreductie neemt niet alleen de alkaliniteit en daarmee de microbiële activiteit toe, maar wordt ook in combinatie met gereduceerd ijzer pyriet gevormd. Pyriet is vrijwel onoplosbaar, zodat ijzer niet langer beschikbaar is voor P-sorptie. Kemmers (1996) veronderstelde echter dat voor een dergelijke interne eutrofiering tevens voldoende labiele organische stofcomponenten aanwezig moeten zijn. In veraard veen zou dit proces daardoor minder waarschijnlijk zijn. De studie van Sival werd uitgevoerd in het kader van de waterbergingsproblematiek in relatie tot ongewenste effecten op natte natuur. Er blijkt vooral behoefte te bestaan aan kennis over de effecten van de lengte van de inundatieperiode op mogelijke eutrofiëring via mobilisatie van stikstof en fosfor in zand, klei en veenbodems.

4.1.1 Doel

Om de empirische en modelmatige ervaringen uit de vorige hoofdstukken te toetsen is een experiment uitgevoerd, waarbij in het laboratorium onder gecontroleerde omstandigheden verschillende typen grond werden geïnundeerd met verschillende typen oppervlaktewater. Daarbij werd het effect van de inundatielengte op de basentoestand en de mobilisatie van nutriënten bestudeerd in bodems met een lage pH in de uitgangssituatie.

Hypothesen

Bij het experiment zijn de volgende effecten te verwachten:

1. Bevloeiing met basenrijk water leidt alleen bij hoge ijzergehalten van de bodem tot een herstel van de basentoestand. Behandeling met CaS- water zal wel de

basentoestand herstellen maar geen interne eutrofiëring veroorzaken. Behandeling met CaS+ water zal leiden tot herstel van de basentoestand en tevens interne eutrofiëring.

2. Interne eutrofiëring in de vorm van stikstofmobilisatie als reactie op verbetering van de basentoestand is door de aanwezigheid van labiele org. stofcomponenten vooral te verwachten bij onveraard veen.
3. Het substraattype (ijzer- en fosforgehalten) in de bodem zijn medebepalend voor de mate waarin P-mobilisatie kan optreden door interne eutrofiëring.

4.2 Opzet experiment

4.2.1 Selectie locaties en monsterbehandeling

De selectie van locaties had als doel monsters met verschillende gehalten ijzer, fosfaat en organische stof te kunnen verzamelen. Het substraat is verzameld in de onderzochte vloeivelden op basis van bodemmonsters die van verschillende bodemhorizonten zijn verzameld en geanalyseerd (Kemmers en van Delft; 2001, 2002). Het Reestdal is bemonsterd in de bevroede locatie op een diepte van 20-30 cm en in de niet-bevroede locatie op een diepte van 10-20 cm. De keuze is gebaseerd op de aanwezigheid van veraard veen wat aanwezig is in de niet-bevroede locatie. De bevroede locatie heeft niet-veraard veen, bevat weinig pyriet en fosfaat (tabel 6). De onbevroede locatie is zuurder en heeft een hoog gehalte fosfor. In Zijdebrug zijn twee locaties gekozen, die zeer ijzerrijk zijn. De bevroede en de niet-bevroede locatie zijn beide bemonsterd op een diepte van 10-20 cm. De bodems bestaan uit kleiig veraard veen en de niet-bevroede locatie bevat veel pyriet i.t.t. de bevroede locatie. De locatie in Plateaux is zandig, niet-bevroed en bemonsterd op een diepte van 5-15 cm. De bodem bevat weinig ijzer, fosfaat en pyriet.

Tabel 6 Locatie en enkele bodemkarakteristieken van de monsters die zijn verzameld voor het incubatie-experiment

Locatiecode	Substraat	Org. stof (%)	pH KCl (-)	Ca-verzadiging (-)	Fe-oxalaat	P-oxalaat mg/100g	Pyriet	P-ox/(Al+Fe)ox (-)
Reest V1-Of *	Onveraard Riet-zegge veen	90,9	4,3	0,32	214	11,62	164,2	0,03
Reest B1-Oh	Lutum-houdend veen	82,9	3,8	0,11	372	186,18	591,8	0,57
Z'brug 12-Oh	Veraard Kleiig veen	48,0	4,0	0,37	1995	40,6	1346,3	0,02
Z'brug 01-Oh *	Veraard Kleiig veen	69,5	4,2	0,52	1639	28,6	506,3	0,02
Plateaux 12-Aae	Humeus zand	6,6	5,1	0,39	217	21,1	51,5	0,07

* bevroed

Na homogenisatie van de monsters werd 100 cc bodemmateriaal overgebracht in een 250 ml PPE fles. Aan elk bodemmonster werd 100 ml water toegevoegd, zodat het substraat geheel was ondergedompeld. Tijdens het experiment werden de flessen niet afgesloten. Voor het experiment werden twee verschillende watertypen gebruikt, waarmee het effect van de aan/afwezigheid van sulfaat is onderzocht. De

samenstelling van het sulfaatrijke inundatiewater was $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 meq Ca^{2+} /l met een pH van ca 6.8. De samenstelling van het sulfaatarme inundatiewater was $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 meq Ca^{2+} /l met een pH van ca. 6.8.

Het experiment werd in drievoud uitgevoerd in een klimaatkamer die een constante temperatuur van 15°C en een luchtvochtigheid van 60% had. De duur van het experiment was 30 dagen en na een inundatieperiode van 0, 1, 2, 3, 6, 10, 16 en 30 etmalen werd van elke serie behandelde substraten de bodemvochtsamenstelling geanalyseerd op een aantal chemische variabelen. Hiertoe werd het substraat met het geïnundeerde water afgefilterd over een rondfilter (S & S, 589-blauwband). De resterende grond werd overgebracht in een centrifugebuis voor het uitslingeren van bodemvocht. Er werd 20 minuten gecentrifugeerd, waarna zowel de uitgeslingerde vloeistof als de vloeistof die boven de grond in de buis stond, bij de afgefilterde vloeistof is gevoegd. Hierna werd nogmaals 20 minuten gecentrifugeerd en ook deze vloeistof werd bij de andere gevoegd.

Van tijdstip 0 en 30 werd tevens de vaste fase chemisch geanalyseerd. Dagelijks werd in elke fles de redoxpotential gemeten.

4.2.2 Analyses en statistiek

Bodemanalyse

Aan het begin en aan het eind van het inundatie-experiment is het substraat chemisch gekarakteriseerd. Dit om een verandering in de samenstelling van de vaste fase te kunnen bepalen na inundatie. Van de 1^e-serie en de 8^e-serie (na 30 etmalen) zijn de grondmonsters na centrifugeren gedroogd en over een 2 mm zeef gehaald. Aan het substraat is volgens standaard NEN methoden bepaald:

- uitwisselbaar Ca – K – Mg – Na – H volgens E-1303
- Al – Fe - P in oxalaat-extract volgens E-1300
- % Organische stof (gloeiverlies) volgens E-0100
- N-tot en P-tot volgens Kjeldahl; N gemeten op flowinjectie-analyser, P gemeten op ICP.

Van veel grondmonsters was niet voldoende materiaal om alle analyses uit te voeren. Na overleg is besloten om dan als eerste de organische stof bepaling te laten vervallen.

Na analyse zijn de individuele bodemkarakteristieken getoetst op statistisch significante verschillen met een t-test. Om het effect van de tijd vast te stellen zijn per behandeling de eind- en beginwaarde met elkaar vergeleken. Om het effect van de behandeling met sulfaatrijk water vast te stellen zijn de eindwaarden van de carbonaatbehandeling met de sulfaatbehandeling met elkaar vergeleken.

Wateranalyse

Voor aflevering van de monsters aan het laboratorium werd de redoxpotential gemeten met een HgCl-Calomel referentie-electrode die was verbonden aan een platinasonde.

Van het water is volgens standaard NEN methoden geanalyseerd:

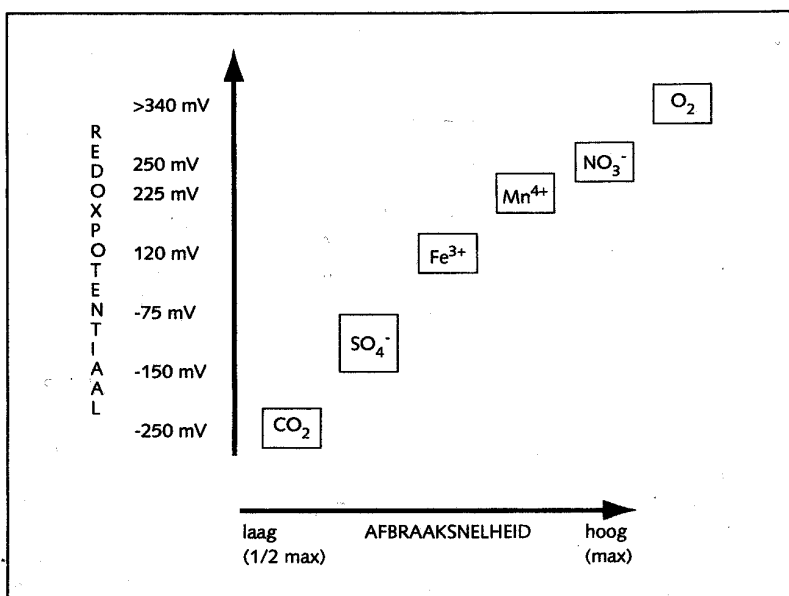
- pH volgens E-0103
- Ca – Fe – K – S volgens E-1304
- NO₃⁻ volgens E-1401
- NH₄⁺ volgens E-1402
- Ortho-P volgens E-1404
- IC-gehalte (anorganisch koolstof; volgens E-2500)
- HCO₃⁻: indirecte bepaling uit pH en het IC-gehalte

4.3 Resultaten en discussie

4.3.1 Analyse tijdreeksen redoxpotentiaal en pH

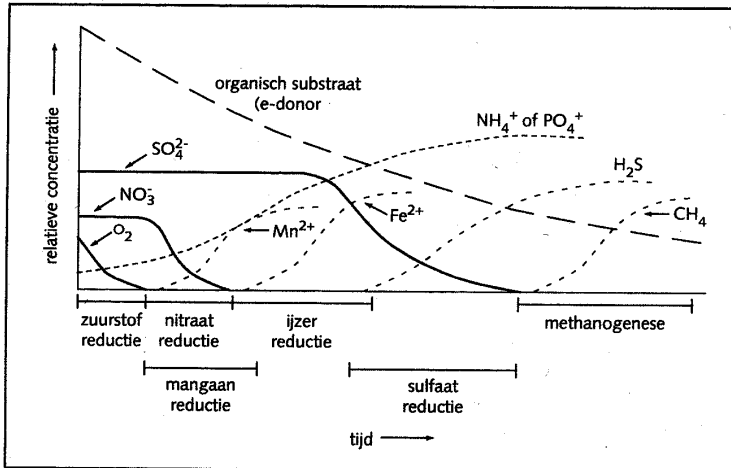
Algemeen

Als een bodem wordt vernat door overstroming neemt het vochtgehalte van de bodem toe, neemt de zuurstofconcentratie af en daalt de redoxpotentiaal. De snelheid waarmee de redoxpotentiaal daalt hangt af van de snelheid waarmee depletie van zuurstof plaatsvindt, van de hoeveelheid organische materiaal in de bodem en de hoeveelheid reduceerbare componenten in de bodem (Ponnamperuma, 1972). Mitsch & Gosselink (1993) beschrijven een patroon van veranderingen in de tijd in de volgorde (figuur 7) : (a) O₂ afname, (b) NO₃⁻ afname (tot NH₄, N₂O, of N₂), (c) geleidelijke toename van NH₄ en PO₄, (d) reductie van het relatief onoplosbare Mn³⁺ (resultierend in een toename van het meer oplosbare Mn²⁺), (e) afname van het relatief onoplosbare Fe³⁺ (toename in Fe²⁺), f) SO₄²⁻ afname (tot H₂S) en CO₂ afname (tot CH₄)



Figuur 7 De afbraaksnelheid in relatie tot de redoxpotentiaal (Uit: Wienk e.a. 2000).

Naast invloed op de reductie van enkele stoffen heeft inundatie invloed op de afbraak van organische stof en het beschikbaar komen van nutriënten (figuur 8).



Figuur 8 Veranderingen in de bodemprocessen na vernatten van de bodem (Mitsch & Gosselink 1993, Uit: Wienk e.a. 2000)

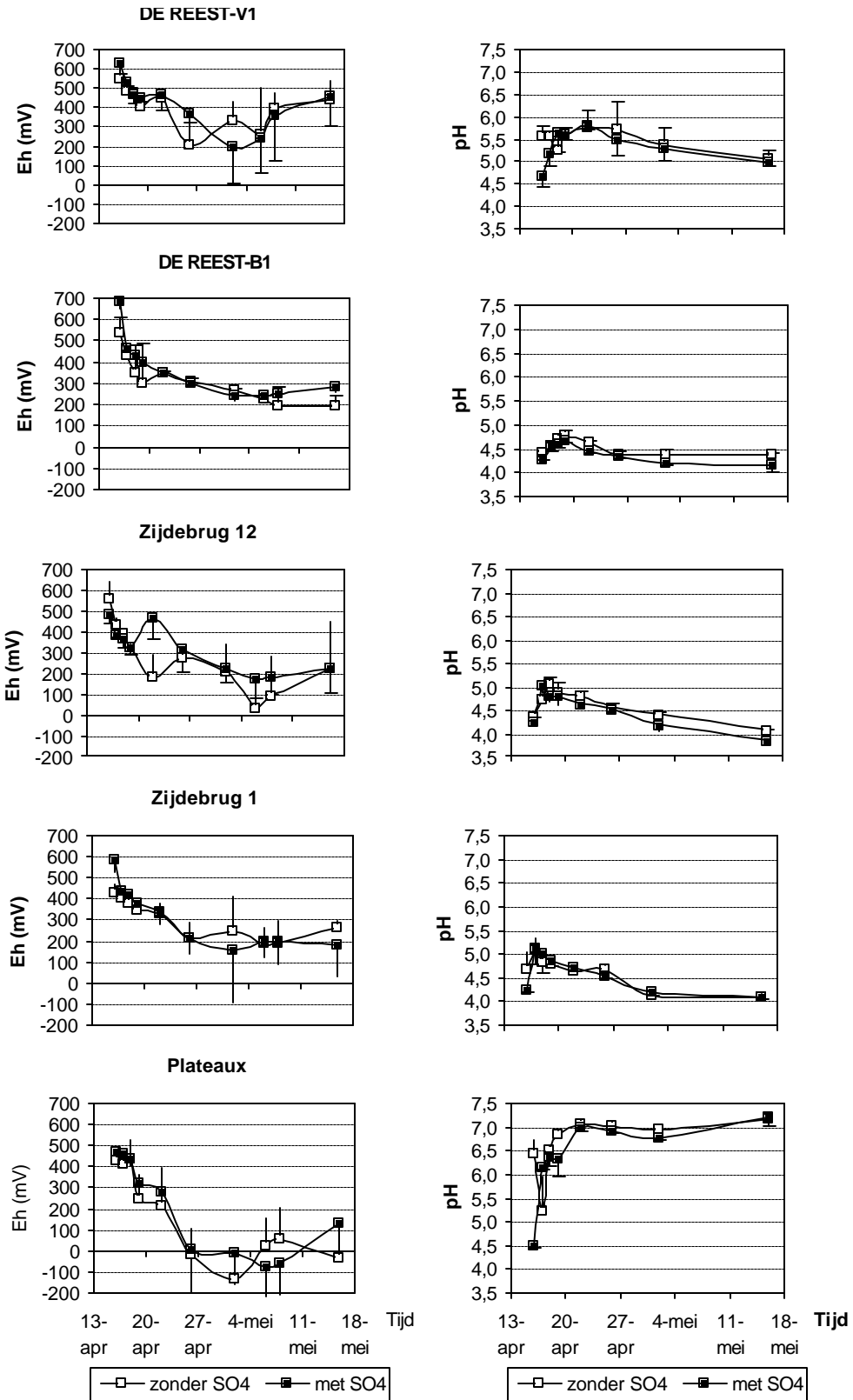
Redoxpotentiaal

Na inundatie neemt de redoxpotentiaal in alle vijf locaties de eerste week snel af tot ca. 400 mVolt in de niet veraarde Reestgrond (RV1-Of), tot ca. 300 mV in de Zijdebrugmonsters en de veraarde Reestgrond (RB1-Oh) en tot ca. 200 mV in de Plateaux (figuur 9). Naast het voorkomen van oxidatoren als O₂, NO₃⁻, Mn, Fe, SO₄ en CO₂ is de beschikbaarheid van makkelijk afbreekbaar organisch materiaal hierbij belangrijk. Dat wordt bevestigd door de lagere redoxpotentiaal in de veraarde RB1-Oh t.o.v. de niet-veraarde RV1-Of en in de zandgrond van Plateaux. Gedurende deze eerste week doorloopt de redoxpotentiaal het traject waar O₂ en NO₃⁻ de belangrijkste oxidatoren zijn.

Na een week neemt de redoxpotentiaal minder snel af. Alleen in de Plateaux daalt de redoxpotentiaal verder tot ca. -100 mV. In de Plateaux is waarschijnlijk voldoende makkelijk afbreekbaar organische materiaal en zijn weinig oxidatoren in de bodem aanwezig. De bodem bevat inderdaad weinig Fe. In de andere vier locaties zakt de redoxpotentiaal tot ca. 150-200 mV en blijven in het Fe reductie-traject. De hoeveelheid beschikbaar Fe is er voldoende.

Na vier weken zakt de redoxpotentiaal niet verder, maar stijgt licht met ca. 100 mV in RB1-Oh en ZB-01 (bevloeid). In RV1-Of en ZB-12 stijgt de redoxpotentiaal zelfs sterker met ca. 200-250 mV.

De behandeling met sulfaatvrij of sulfaathoudend inundatiewater levert nauwelijks verschillen op in het verloop van de redoxpotentiaal. De aanwezige verschillen vertonen geen systematisch beeld en zijn moeilijk interpreteerbaar. De redoxpotentiaal daalt in de vijf bodems niet tot in het sulfaattraject. De Fe-buffer is waarschijnlijk groot genoeg. Dit is in tegenstelling met Lamers et al. (1998) die een grotere daling vonden bij sulfaatrijker water t.o.v. het sulfaatloze water.



Figuur 9 Het verloop van de redoxpotentiaal (Eh in mV) en de zuurgraad (pH) na vernatting met verschillende typen water.

Zuurgraad

In alle series treedt gedurende de eerste paar dagen een meer of minder sterke stijging van de pH op, wat wijst op het verlopen van zuurconsumerende processen. In de Plateaux stabiliseert de pH zich vervolgens op een hoog niveau. In de overige series treedt daarna een geleidelijke daling van de pH op, hetgeen op zuurproductie wijst. Tenslotte stabiliseert de pH zich in de RB1-Oh en Zijdebrug-1 op een min of meer gelijk niveau als bij de start van het experiment. In de RV1-Oh en Zijdebrug 12 zet de pH daling door tot aan het einde van het experiment.

Opvallend is dat de pH stijging tijdens de eerste dagen gepaard gaat met een sterke afname in de nitraatconcentraties en dat de pH-daling in latere fasen gepaard gaat met een toename van de sulfaatconcentraties (zie figuur 10 en 12).

4.3.2 Analyse tijdreeksen bodemvocht

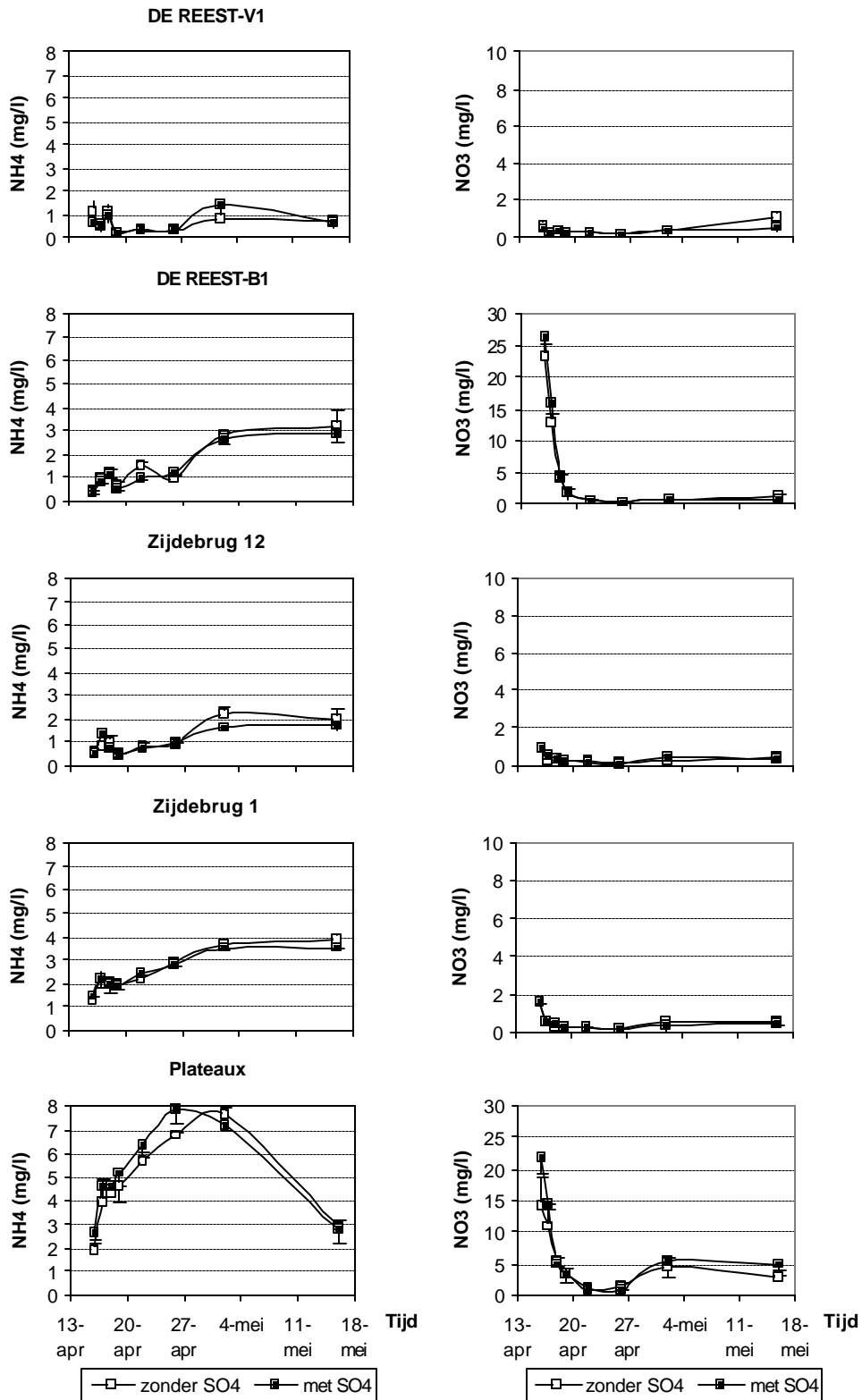
Stikstof

Bij afname van de redoxpotential neemt gedurende de eerste dagen in alle gronden de nitraatconcentratie af en blijft dan op een laag niveau. De ammoniumconcentratie neemt, met uitzondering van de Plateaux, pas in de loop van het experiment toe (figuur 10).

De behandeling heeft geen invloed op het nitraat en ammonium verloop. Twee processen bepalen waarschijnlijk de nitraat en ammonium concentraties: denitrificatie en ammonificatie. Parallel aan de toename van de ammoniumconcentratie neemt het organisch koolstofgehalte toe (figuur 12), wat kan worden toegeschreven aan decompositie waardoor koolstofconcentraties stijgen. Het lijkt erop dat er een latentieperiode is, waarin de micro-organismen zich moeten aanpassen aan de anaërobe omstandigheden. De decompositie en de ammonificatie komt daardoor vertraagd op gang.

Bij denitrificatie of nitraatreductie wordt nitraat omgezet in N_2O of N_2 en getransporteerd naar de lucht (Gilliam et al., 1999; Mitsch & Gosselink, 1993). Bij dit proces worden zuren geconsumeerd en stijgt de zuurgraad wat te zien is in een stijging van de pH gedurende de eerste dagen (figuur 9). De nitraatafname is het grootst in RB1-Oh (veraard) en de zandgrond van Plateaux. Naast de beschikbaarheid van nitraat is de aanwezigheid van makkelijk afbreekbaar organisch materiaal bepalend. Blijkbaar zit er nog voldoende makkelijk afbreekbaar organische materiaal in RB1-Oh en de zandgrond van de Plateaux. Naast denitrificatie zal door vernatting de omzetting van ammonium naar nitraat worden vertraagd.

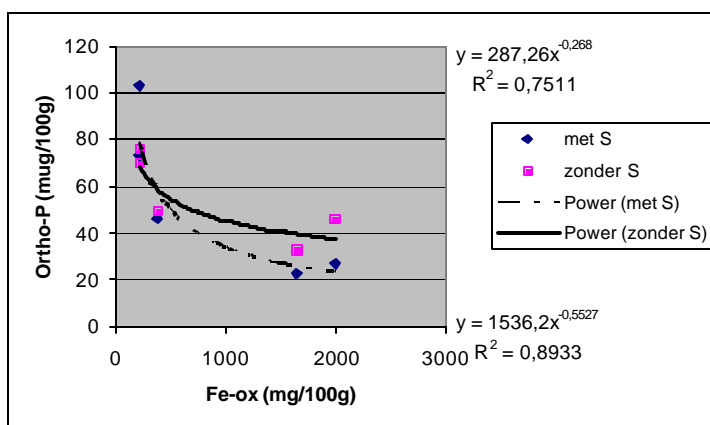
Met uitzondering van RV1-Of (niet-veraard) neemt de ammoniumconcentratie in alle substraten toe. De geringe toename van ammonium in RV1-Of heeft waarschijnlijk te maken met de afwezigheid van makkelijk afbreekbaar organisch materiaal. In meerdere vernattingsstudies zijn vergelijkbare resultaten verkregen (Gilliam et al., 1999; Koerselman et al., 1993; Oorschot van et al., 2000). Een deel van de ammonium kan vervluchtigen als ammoniak naar de lucht. In de zandgrond van de Plateaux is dat mogelijk de reden van afname van ammonium na 4 weken vernatting.



Figuur 10 Het verloop van de ammonium en nitraatconcentratie bij vernatting met verschillende typen water

Fosfaat en ijzer

Door vernatting neemt de fosfaatconcentratie toe bij alle gronden, onafhankelijk van de behandeling (figuur 12). Parallel hieraan neemt bij alle gronden de ijzerconcentratie toe. Opvallend is dat halverwege het experiment de fosfaatconcentratie weer daalt, maar de ijzerconcentratie blijft stijgen. De monsters met de laagst Fe-oxalaatgehalten in de bodem (tabel 6), vertonen de laagste ijzerconcentraties in het bodemvocht (RV1-Of en Plateaux). Opvallend is dat de beginconcentratie van fosfaat in alle gronden erg laag is (6-14 µg/l) en dat de sterkste fosfaatmobilisatie voorkomt bij de monsters met de laagste ijzer- en fosfaatgehalten in de bodem. Figuur 11 geeft de relatie tussen de fosfaatmobilisatie na 16 etmalen inundatie in relatie tot de ijzergehalten in de bodem.

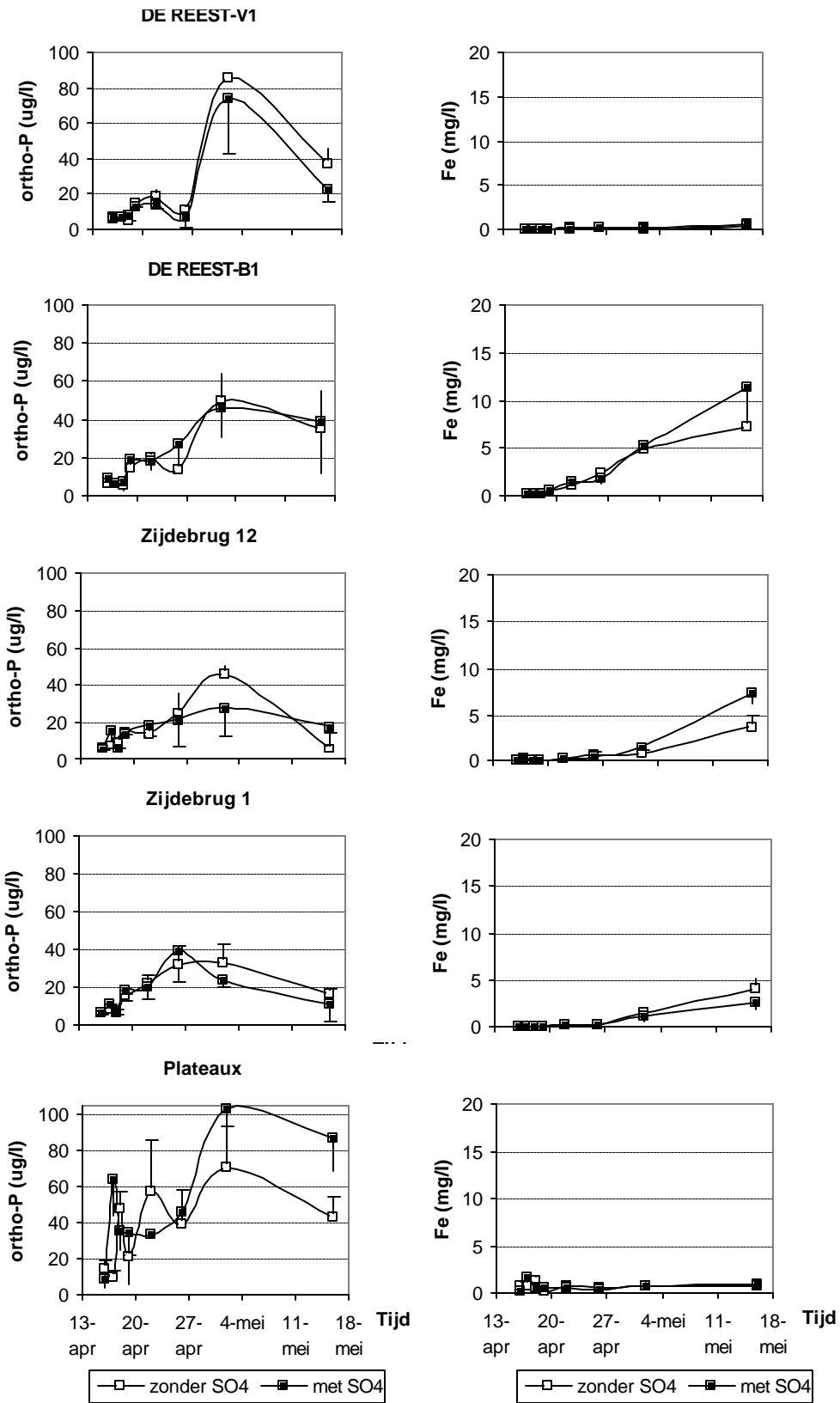


Figuur 11 Fosfaatmobilisatie na 16dagen inundatie in relatie tot het met oxalaat extraheerbare ijzergehalte van de bodem in de verschillende vloeivelden

De fosfaatmobilisatie kan een resultaat zijn van 1) reductie en in oplossing gaan van Fe(III)fosfaten, 2) hydrolyse en in oplossing gaan van Fe en Al fosfaten en 3) vrijkomen van kleigebonden fosfaat door anionuitwisseling (Ponnamperuma, 1972; Gambrell & Patrick, 1978). Koerselman et al. (1993) en Schoumans (1995) bevestigen dat de fosfaattoename plaats kan vinden omdat fosfaat minder sterk aan Fe(II)oxyhydroxiden gebonden wordt dan aan Fe(III)oxyhydroxiden. Dus onder gereduceerde omstandigheden worden Fe(III)oxyhydroxiden gereduceerd tot Fe(II)oxyhydroxiden en desorbeert fosfaat van de Fe(II)oxyhydroxiden. In hoofdstuk 3 is het mogelijke effect van fosfaatdesorptie door reductie van ijzeroxiden besproken. Minder waarschijnlijk is de reductie en in oplossing gaan van Fe(III)fosfaten. De bodems bevatten weinig tot geen Fe(III)fosfaten mineralen (hoofdstuk 3).

Fosfaat komt ook organisch gebonden voor in de bodems van de Reest en de Zijdebrug. Aangezien mineralisatie van organische stof geremd is, te zien aan de hoge ammonium en de lage nitraat concentraties, is niet waarschijnlijk dat fosfaat vrijkomt uit de organische stof.

Tussen de behandelingen is nauwelijks een verschil in toename van fosfaat waar te nemen. Een uitzondering is de zandgrond van de Plateaux. In de behandeling met sulfaatrijk water komt na 4 weken meer fosfaat vrij.



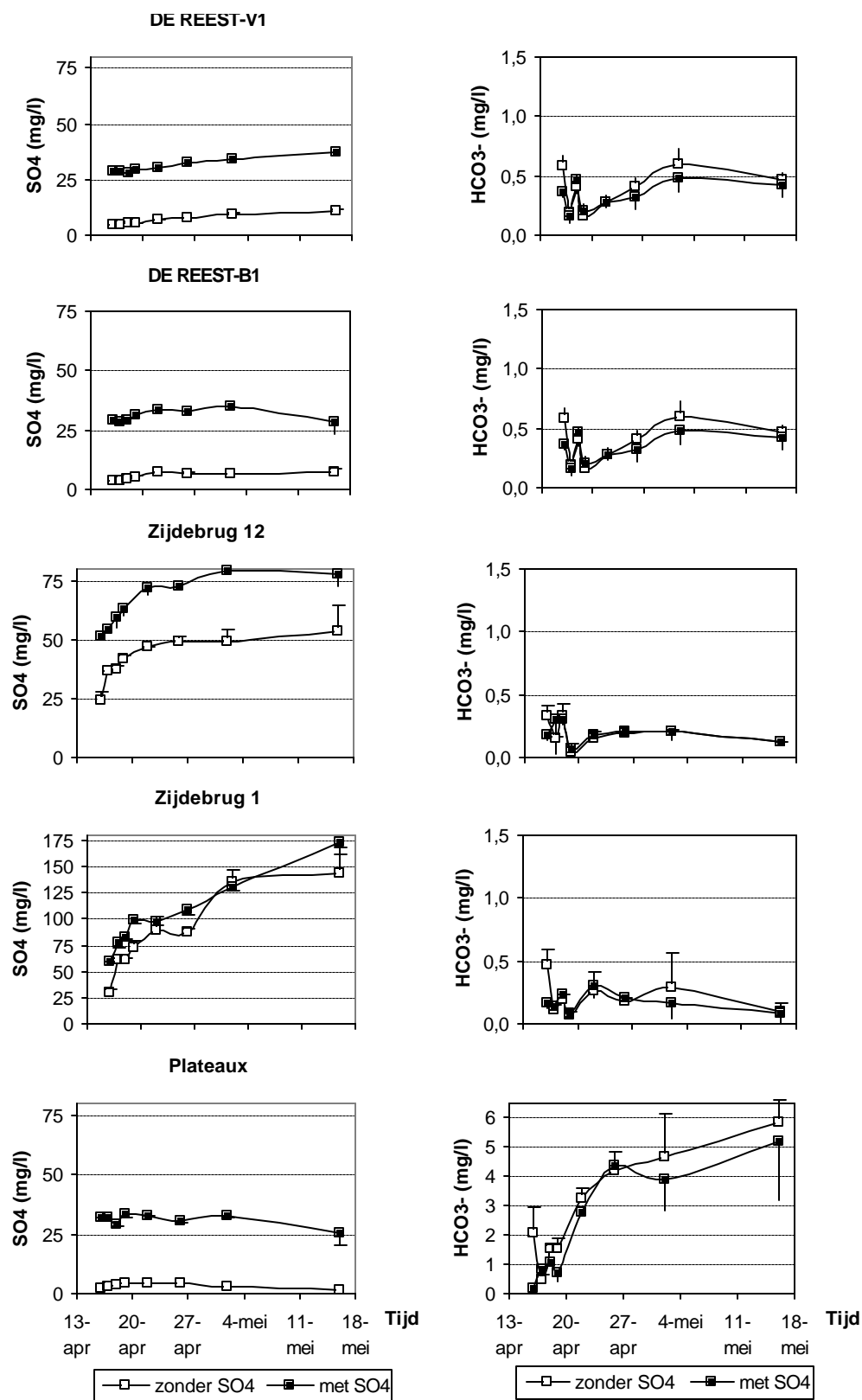
Figuur 12 Het verloop van de fosfaat- en ijzerconcentratie bij vernatting met verschillende typen water

In vernattingsstudies met sulfaatrijkwater van veenbodems is hetzelfde waargenomen (Koerselman et al., 1993; Lamers e.a. 1996, 1998; Beltman e.a. 2000). Onder gereduceerde omstandigheden wordt sulfaat omgezet in sulfide wat een verbinding vormt met Fe(II) als pyriet. De fosfaat die gebonden was aan ijzer komt zo in oplossing. Merkwaardig is dat in de organisch rijke bodems van de Reest en de Zijdebrug het effect van sulfaatrijk water in relatie tot fosfaat niet wordt waargenomen.

Na drie weken neemt de fosfaatconcentratie weer af in alle gronden. In het kleilig veen van Zijdebrug zelfs tot de beginwaarde van ca. 6 µg/l. Opvallend is dat de Fe²⁺ concentraties daarbij blijven toenemen. Uit de ECOSAT berekeningen (hoofdstuk 2) blijkt dat onder sterk reducerende omstandigheden en een overmaat van ijzer ten opzichte van sulfaat dermate hoge Fe²⁺ concentraties kunnen ontstaan dat het verzadigingspunt van Fe(II)-P (vivianiet) wordt bereikt en bij verdere daling van de redoxpotentiaal de fosfaatconcentratie weer daalt. Dit lijkt aan de orde in de monsters van Zijdebrug en RV1-Of. Bij een overmaat aan zwavel ten opzichte van ijzer wordt al het ijzer vastgelegd in pyriet en kan geen vivianiet vorming plaatsvinden. Hierdoor blijven de fosfaatconcentraties stijgen bij verdere daling van de redoxpotentiaal. Dit wordt echter in het experiment nergens waargenomen, tenzij in de Plateaux en RB1-Oh, waar de fosfaatconcentraties min of meer stabiliseren of weinig dalen en aan het eind van het experiment nog een hoog niveau hebben. Het enige bodemchemische effect van een overmaat aan sulfaat lijkt te zijn dat fosfaatconcentraties niet op een lager niveau kunnen worden gebufferd door het achterwege blijven van de vorming van Fe(II)-P zouten.

Sulfaat

Het verschil in behandeling komt uiteraard in de sulfaatconcentraties duidelijk tot uiting. Opvallend is dat m.u.v. de Plateaux in alle monsters een toename in de sulfaatconcentraties optreedt tijdens de inundatie (figuur 13). Dit effect is zeer sterk in de Zijdebrugmonsters en zwak in de Reestmonsters. Met name in de monsters van Zijdebrug vindt deze sulfaattoename ook plaats in de blanco's die met sulfaatvrijwater werden behandeld. De sulfaattoename gaat gepaard met een stijging van de Fe²⁺ concentratie (figuur 12) en een daling van de pH (figuur 9). Deze combinatie van effecten kan alleen verklaard worden door pyrietoxidatie. In alle monsters komt immers pyriet voor. Een verklaring voor de pyrietoxidatie is dat zuurstofinsluiting heeft plaatsgevonden, hetzij dat pyriet wordt geoxideerd door nitraten, ijzeroxiden of mangaanoxiden. Deze fase volgt op de eerste fase waarbij denitrificatie en pH stijging optrad. Vooral in Zijdebrug 1 is de sulfaatconcentratie gelijk per behandeling en erg hoog ten opzichte van de andere gronden. Sulfaat wordt geproduceerd in plaats van afgebroken.



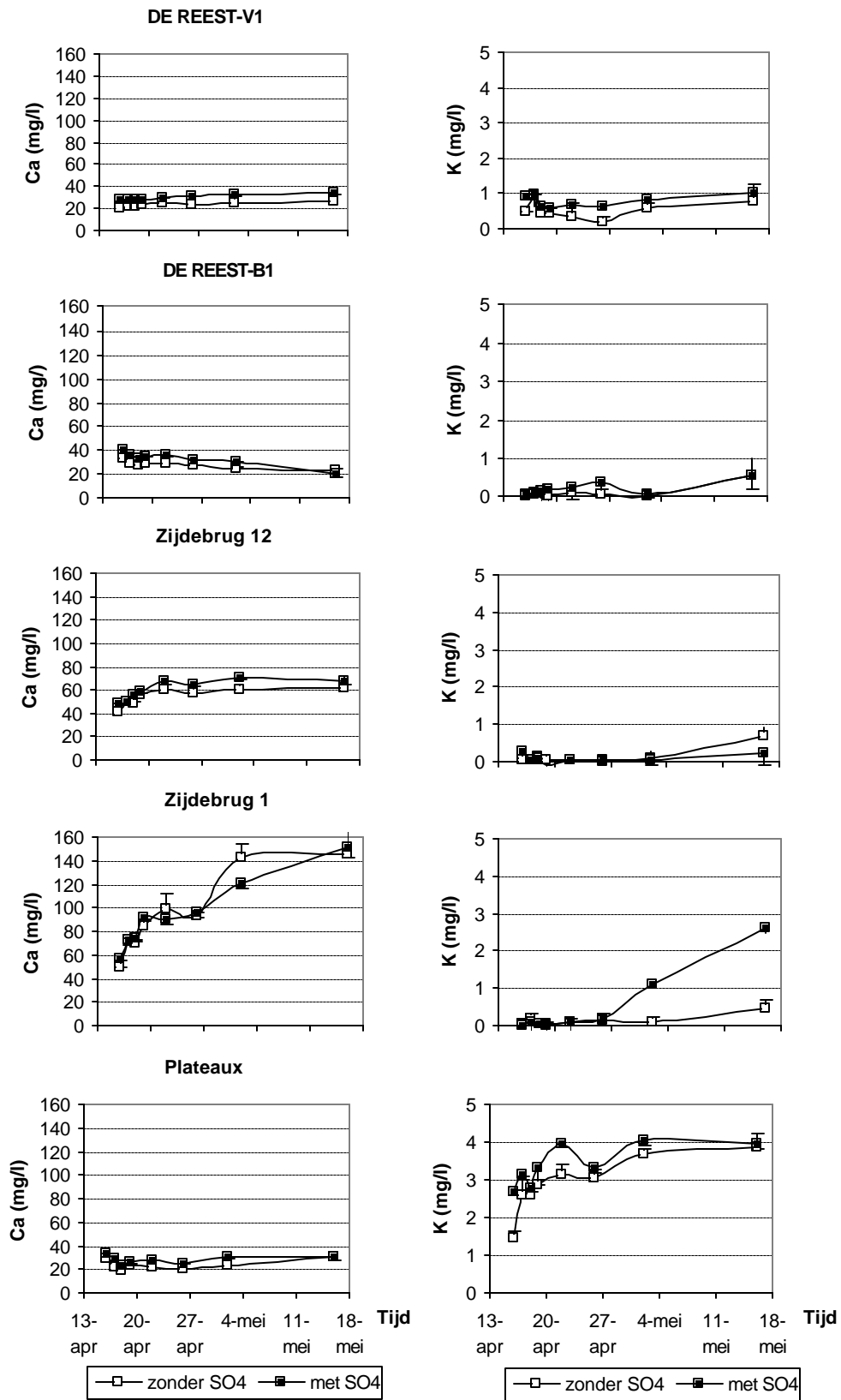
Figuur 13 Het verloop van de sulfaat- en bicarbonaatconcentratie bij vernatting met verschillende typen water

Kalium en Calcium

Alleen in Zijdebrug 1 (bevloeiide vlierveengrond) en in de Plateaux is een effect van inundatie op de kaliumconcentratie in het bodemvocht waargenomen. In de Plateaux vindt tijdens de eerste dagen een stijging van de kaliumconcentratie plaats waarna er stabilisatie optreedt. De concentratie blijft daarna een veelvoud hoger dan in de overige series, waar de concentraties zeer laag blijven. Er lijkt geen duidelijk effect van de behandeling in de Plateaux.

In Zijdebrug 1 treedt pas een stijging van de kaliumconcentratie op in de tweede helft van het experiment. Er is een duidelijk effect van behandeling.

Er treden geen duidelijke verschillen op tussen de behandelingen bij de calciumconcentratie. Wel treden er opvallende effecten van het substraat op na inundatie. In Reest-V1, Zijdebrug 12 en Zijdebrug 1 stijgt de calciumconcentratie meer of minder sterk na bevloeiing ongeacht de behandeling. In Zijdebrug-1 neemt zelfs de calciumconcentratie met het viervoudige toe, van 40 naar 160 mg/l. Bij deze gronden treedt parallel aan de stijging van de calciumconcentratie tevens een stijging van de sulfaatconcentratie op ongeacht de behandeling. Ook worden deze gronden gekenmerkt door vrij hoge pyrietgehalten. De enige verklaring kan zijn dat in de betreffende series pyriet is gaan oxideren, waardoor de sulfaatconcentratie stijgt en de pH daalt. De stijging van de calciumconcentratie kan dan worden verklaard uit een verdringing van calciumionen op het adsorptiecomplex door zuurionen die bij de pyrietoxidatie zijn vrijgekomen. Een verklaring voor de pyrietoxidatie is dat zuurstofinsluiting heeft plaatsgevonden, hetzij dat pyriet wordt geoxideerd door nitraten, ijzeroxiden of mangaanoxiden.



Figuur 14 Het verloop van de calcium- kaliumconcentratie bij vernatting met verschillende typen water

4.3.3 Analyse veranderingen vaste fase na inundatie

De gemiddelde waarde en standaarddeviatie van de bodemkarakteristieken voor en na inundatie staan beschreven in aanhangsel 1. Na analyse zijn de individuele bodemkarakteristieken getoetst op statistisch significante verschillen met een t-test.

Om het effect van de behandeling met sulfaatrijk water vast te stellen zijn de eindwaarden van de carbonaat-behandeling en de sulfaat-behandeling met elkaar vergeleken. Met uitzondering van de oxalaat-extraheerbare aluminium- en fosfaatgehalten in de Plateaux zijn geen significante verschillen aangetoond (tabel 7). In de Plateaux leidt behandeling met sulfaathoudend water tot een significante daling van het fosfaatgehalte in de bodem, terwijl de beginwaarden niet significant verschilden.

Tabel 7 Resultaten T-test ter toetsing van effecten van behandeling op de bodemkarakteristieken. Significante verschillen ($P_{prob} < 0.05$) zijn vet gedrukt.

Locatie	Ca- uitw	Mg- uitw	Na- uitw	K- uitw	H- uitw	CECpot	Al-ox	Fe-ox	P-ox	Nt	Pt
	[mol+/kg]						[mmol/kg]			[g/kg]	[mg/kg]
Reest V1-Of	0.78	0.97	0.09	0.08	0.26	0.24	0.28	0.83	0.43	0.18	0.14
Reest B1-Oh	0.20	0.64	0.75	0.72	0.26	0.30	0.80	0.04	0.27	0.28	0.83
Z'brug 12-Oh	0.33	0.05	0.32	0.31	0.83	0.45	0.83	0.71	0.86	0.84	0.79
Z'brug 01-Oh	0.42	0.68	0.70	0.91	0.47	0.38	0.06	0.47	0.14	0.45	0.07
Plateaux 12-Aae	0.92	0.74	0.98	0.51	0.71	0.72	0.01	0.23	0.00	0.08	0.09

Om het effect van de tijd vast te stellen zijn per behandeling de eind- en beginwaarde met elkaar vergeleken (tabel 8). Het tijdseffect is aanzienlijk sterker dan het behandelingseffect. Er lijkt echter geen systematisch verband te zijn in deze significante verschillen. Soms treedt een verschil op bij een behandeling met, een andere keer bij een behandeling zonder sulfaat. Wel wijzen in alle monsters de effecten in eenzelfde richting.

In een aantal monsters neemt de uitwisselingscapaciteit significant toe. Hieraan gepaard gaat een significante toename van een aantal uitwisselbare basen en waterstofionen. Mogelijk neemt door decompositie het aantal oplosbare organisch stofcomponenten (DOC) toe, waardoor de uitwisselingscapaciteit toeneemt, zodat meer basen en zuren worden geadsorbeerd. Inundatie leidt volgens dit experiment dus niet tot een toename van de basenverzadiging, wat een onderdeel van de hypothese was. Dit is in dit experiment in zoverre logisch, omdat een fase van zuurconsumptie weer werd gevolgd door een fase van zuurproductie door pyrietoxidatie.

Tabel 8 Resultaten T-test ter toetsing van effecten van inundatie (tijd) op de bodemkarakteristieken. Significante verschillen ($P_{prob} < 0.05$) zijn vet gedrukt.

locatie	SO4	Ca- uitw	Mg- uitw	Na- uitw	K- uitw	H- uitw	CECpot	Al- ox	Fe- ox	P-ox	N-t	P-t
		[mol+/kg]						[mmol/kg]			[g/kg]	[mg/kg]
Reest V1-Of	wel	0,06	0,14	0,65	0,75	0,66	0,45	0,02	0,02	0,19	0,26	0,26
	niet	0,00	0,91	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,12	0,12	0,23	0,49
Reest B1-Oh	wel	0,01	0,00	0,20	0,28	0,00	0,00	0,57	0,03	0,00	0,26	0,32
	niet	0,06	0,06	0,21	0,40	0,01	0,01	0,53	0,14	0,35	0,31	0,40
Z'brug 12-Oh	wel	0,00	0,01	0,42	0,01	0,15	0,08	0,37	0,56	0,58	0,93	0,42
	niet	0,00	0,00	0,49	0,76	0,00	0,00	0,01	0,09	0,01	0,34	0,13
Z'brug 01-Oh	wel	0,65	0,18	0,00	0,09	0,20	0,38	0,00	0,12	0,04	0,39	0,31
	niet	0,59	0,16	0,02	0,46	0,07	0,16	0,17	0,69	0,74	0,51	0,06
Plateaux 12-Aae	wel	0,64	0,32	0,65	0,53	0,02	0,09	0,48	0,11	0,34	0,73	0,77
	niet	0,22	0,88	0,93	0,15	0,13	0,15	0,01	0,01	0,00	0,14	0,27

Verder is in een aantal gevallen sprake van een afname van oxalaat extraheerbaar aluminium, ijzer en fosfaat. De daling van ijzergehalten is conform de hypothese dat inundatie leidt tot reducerende processen waarbij ijzeroxiden in oplossing komen. Daarentegen werd in vrijwel alle potten visueel nieuwvorming van ijzeroxiden op het grensvlak bodem-water geconstateerd. Door een aantal monsters van het experiment wordt dit bevestigd. De daling van de aluminiumgehalten zou kunnen samenhangen met de zuurproductie die in de tweede fase van het experiment werd gesignaleerd. Deze zuurproductie zou geleid kunnen hebben tot het in oplossing komen van aluminiumoxiden. De daling van het fosfaatgehalte in een aantal gevallen stemt overeen met de gesignaleerde stijging van de fosfaatconcentratie in het bodemvocht. Dit is een belangrijke aanwijzing dat fosfaatdesorptie optreedt, waardoor de gehalten in de vaste fasen zijn gedaald.

4.3.4 Discussie

Het effect van behandeling blijkt marginaal te zijn. Daarom kunnen alle resultaten van het experiment worden gebruikt om te komen tot een synthese op een hoger abstractieniveau. Er blijken dan 4 fasen bij de inundatie te kunnen worden onderscheiden (tabel 9), waarin verschillende processen domineren.

Tabel 9 Effecten tijdens verschillende fasen van inundatie op de pH, anorganisch koolstof, opgelost ijzer en fosfaat in het bodemvocht met verklarende processen.

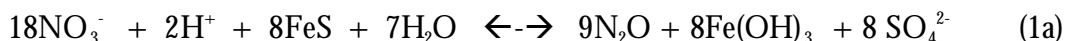
	Periode	pH effect	IC-effect	Fe-effect	P-effect	Proces
1	< 3 etm	toename	fluctuerend	laag	stabiel laag	Nitraatreductie/Lachgasvorming
2	3-7 etm	sterke afname	toename	laag	stabiel laag	Pyrietoxidatie en vorming ijzeroxiden; Beginnende org. stof afbraak via mangaanreductie ?
3	7-17 etm	afname	toename	toename	toename	Pyrietoxidatie en vorming ijzeroxiden; organische stof afbraak via reductie ijzeroxiden
4	>17 etm	stabilisering	stabilisering	toename	afname	Vivianietvorming

Ad 1)

Gedurende de eerste twee à drie dagen is een sterke stijging in de pH waar te nemen in combinatie met een sterke daling van de nitraatconcentratie. Mogelijk is in deze fase sprake van denitrificatie waarbij organische stof wordt geoxideerd door nitraat. Het is onwaarschijnlijk dat er sprake is van organische stof afbraak door oxidatie, omdat dit een pH neutraal proces is.



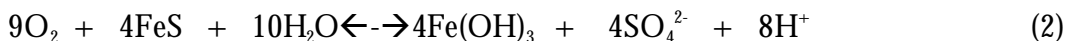
In deze fase is in een aantal gevallen echter al sprake van mobilisatie van sulfaat, zowel in de behandelde als onbehandelde sites. Het lijkt dus waarschijnlijker dat in deze fase nitraat tot lachgas wordt gereduceerd door pyriet (Lindsay, blz 275-276). Dit zou een betere verklaring zijn voor de al in deze fase gesignaleerde stijging van de sulfaatconcentratie. Lachgas (N_2O) is stabiel tussen $9.5 < \text{pe} + \text{pH} < 16.7$. Bij $\text{pe} + \text{pH} > 16.7$ is nitraat stabiel dan lachgas.



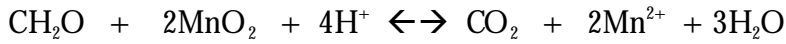
Bij dit proces (1a) wordt pyriet omgezet in goethiet en verdwijnt nitraat door reductie. Door de vorming van ijzeroxiden stijgt het aantal sorptieplaatsen voor P, zodat de concentraties in het bodemvocht in deze fase laag blijven

ad 2)

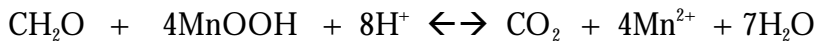
De tweede fase treedt in zodra de nitraatconcentraties gestabiliseerd zijn op een zeer laag niveau (al het nitraat is verbruikt). Deze fase wordt gekenmerkt door een aanvankelijke stabilisering van de pH gevolgd door een inzettende daling van de pH, een verdere stijging van de sulfaatconcentratie (zowel in de behandelde als in de onbehandelde sites) tot waarden die een veelvoud hoger zijn dan in de uitgangssituatie. In deze fase blijven de ijzerconcentraties laag. Belangrijkste fenomeen is dat er zuurproductie optreedt en sulfaatconcentraties stijgen onder overigens vrijwel zuurstofloze condities. De aanwezige zuurstof kan als gevolg van de zeer langzame diffusie nog lange tijd aanwezig blijven in het gehomogeniseerde bodemmateriaal (zuurstofinsluiting). Vermoedelijk wordt in deze fase het in de grondmonsters aanwezige pyriet geoxideerd door het nog aanwezige zuurstof:



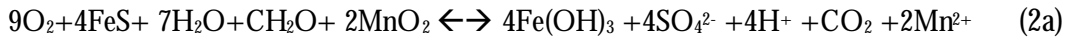
Tijdens dit proces wordt pyriet omgevormd tot goethiet. Er ontstaat nieuwvorming van ijzeroxiden, waardoor P kan worden gesorbeerd en de fosfaatconcentraties laag blijven. De zuurproductie wordt deels gebufferd door ionenwisseling aan het adsorptiecomplex, waarbij Ca^{2+} wordt vervangen door H^+ en in oplossing komt. Hierdoor kan de gesignaleerde stijging van de Ca-concentratie worden verklaard. In deze fase begint ook de afbraak van organische stof op gang te komen, wat kan worden afgeleid uit de stijging van de IC en de ammoniumconcentraties. Als de redoxpotentiaal in deze fase nog vrij hoog is, kunnen alleen mangaanoxiden (pyrolusite resp. manganite) fungeren als acceptor voor de elektronen die bij organische stofafbraak beschikbaar komen:



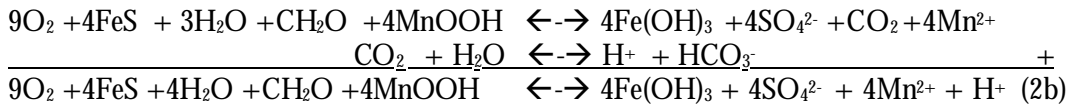
of



Bij deze afbraak worden zuurionen geconsumeerd waardoor de pH daling als gevolg waarvan reactie (2) iets wordt afgezwakt volgens:



of zelfs een bijna neutrale reactie oplevert:



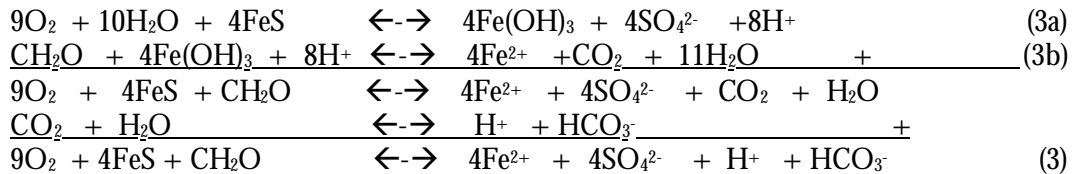
Door uit de meetresultaten de verhouding $d\text{SO}_4/d\text{pH}$ over de betreffende periode te berekenen kan uit de stoichiometrie van de reactievergelijkingen worden herleid welke van de bovenstaande processen het meest waarschijnlijk is. Deze ratio is in geval van reactie 2, 2a en 2b resp. 0.5, 1 en 4.

ad 3)

Deze fase wordt gekenmerkt door een voortzettende zuurproductie (pH daling) en verdere toename van de sulfaatconcentratie en een verdere stijging van de IC en ammoniumconcentratie. Een inzettende stijging van de ijzerconcentratie en een toename van de fosfaatconcentratie suggereert dat in deze fase goethiet in oplossing komt door reductie van Fe(III) naar Fe(II), waardoor P-desorptie optreedt. Hieruit kan ook worden afgeleid dat de mangaanoxiden in deze fase opraken en dat andere electronenacceptoren moeten worden aangesproken. Niet in alle series (figuur 9) wordt een waarde van de redoxpotentiaal waargenomen waarbij ijzeroxiden gereduceerd kunnen worden. De vraag hierbij is of de waargenomen redoxpotentialen het gevolg zijn van een enkel redoxkoppel of tot stand zijn gekomen door simultaan opererende redoxkoppels ('mixed potentials') in een heterogeen medium (Young and Ross, 2001).

De stijging van de Ca-concentratie zou vanaf het moment dat Fe^{2+} vorming plaatsvindt ook kunnen worden verklaard uit ionenwisseling waarbij Ca^{2+} wordt verdrongen door Fe^{2+} . De analysegegevens geven aan dat uitw-Fe als fractie van de CEC betrekkelijke gering is maar in absolute waarden niet onaanzienlijk is.

Voor de afbraak van organische stof moet het systeem kunnen beschikken over een electronenacceptor. Alle anaërobe afbraakreacties zouden echter tot zuurconsumptie leiden volgens de chemische reactievergelijkingen van afbraak onder invloed van resp. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SO_4^{2-} etc. Er moet dus een dominerende reactie zijn waarbij zuur wordt gevormd en tegelijkertijd sulfaat en ijzer in oplossing komen. De combinatie van deze veranderingen kan alleen worden verklaard uit voortgaande pyrietoxidatie onder invloed van O_2 (3a) in combinatie met organische stofafbraak, waarbij de door pyrietoxidatie gevormde ijzeroxiden als electronenacceptor fungeren en daardoor reduceren (3b). Door deze reductie komt Fe^{2+} in oplossing en verminderen de sorptieplaatsen voor P:



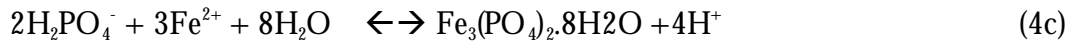
Reactie 3 leidt nog slechts tot een geringe zuurproductie in combinatie met IC productie, een toename van sulfaat en gereduceerd ijzer. Omdat reactie (3) leidt tot een geringere zuurproductie dan reactie (2a) lijkt de sterke daling van de pH in deze fase toch vooral te moeten worden toegeschreven aan reactie (2a) en slechts een beginnend verloop van reactie 3. Ook in dit geval zouden de gemeten veranderingen over de betreffende periode in verband gebracht kunnen worden met de stoichiometrie van de reactievergelijkingen om uitsluitsel te krijgen.

ad 4)

Uiteindelijk is alle zuurstof uit fase 3 verbruikt en blijft goethiet als enige electronenacceptor over. Kenmerkend in deze fase is de sterke toename van de ijzerconcentratie en een daling van de fosfaatconcentratie. Het is goed denkbaar dat in deze fase de zuurstofconsumptie in de voorafgaande fasen heeft geleid tot strikt anaërobe omstandigheden. De afbraak van organische stof valt hierdoor in deze fase vrijwel stil. Dit uit zich in een stabilisering of zelfs afname van de IC- en ammoniumconcentratie. In deze fase kan goethiet (4a) fungeren als electronenacceptor voor de afbraak van organische stof. Goethiet kan ook een rol spelen bij de oxidatie van het nog steeds aanwezige pyriet (4b). Dit kan verklaren waarom de ijzerconcentraties blijven stijgen in het bodemvocht maar verklaard anderzijds niet waarom de fosfaatconcentratie weer daalt. Immers, door het oplossen van uiteindelijk alle ijzeroxiden gaan sorptieplaatsen voor fosfaat verloren zodat juist een stijging van de fosfaatconcentratie mag worden verwacht.



De enige verklaring voor een daling van de fosfaatconcentratie is de vorming van vivianiet, wat volgens de modelberekeningen met ECOSAT (hfdst. 3) theoretisch mogelijk is volgens:



Vergelijking 4c geeft aan dat vivianietvorming een zuurvormend proces is, waardoor het zuurconsumerende karakter van 4a en 4b enigszins worden gecompenseerd. Hiermee is nog niet verklaard dat de pH in deze fase laag blijft en niet gaat stijgen.

De resultaten van het experiment vormen dus een belangrijke ondersteuning voor de modelresultaten, waaruit bleek dat vivianietvorming theoretisch mogelijk is.

4.4 Conclusies

Voor vrijwel alle variabelen geldt dat er geen effect optreedt van het type water waarmee wordt geïnundeerd. Op alle locaties waar monsters werden verzameld voor het experiment blijkt oppervlakkig pyriet voor te komen.

Redoxpotentiaal

Uit het experiment blijkt dat inundatie met sulfaathoudend water niet leidt tot lagere redoxpotentialen dan inundatie met sulfaatvrij water. In gronden met een hoog ijzergehalte daalt de redoxpotentiaal na 4 weken inundatie niet onder een niveau van 100 mV. Geconcludeerd wordt dat buffering plaatsvindt door de aanwezige ijzeroxiden en dat de redoxpotentiaal niet daalt tot een niveau waarbij sulfaatreductie kan optreden. Alleen in een zandgrond met een laag ijzergehalte daalt de redoxpotentiaal tot een waarde lager dan 0 mV. Er kon geen effect van de verteringsgraad van de organische stof op het verloop van de redoxpotentiaal worden aangetoond. Geconcludeerd wordt dat de redoxprocessen niet beïnvloed worden door de aard van de organische stof (al dan niet veraard).

Sulfaat en calcium

Ongeacht het gebruikte watertype treedt in alle monsters m.u.v. de Plateaux na inundatie een stijging van de sulfaatconcentratie op, die het gevolg is van het in de monsters aanwezige pyriet. De stijging van de sulfaatconcentratie gaat gepaard met een stijging van de calciumconcentratie door verdringing van calciumionen van het adsorptiecomplex door zuurionen die bij de pyrietoxidatie vrijkomen. Er kan worden geconcludeerd dat inundatie waarbij zuurstof wordt ingesloten of nitraat in de bodem aanwezig is, leidt tot oxidatie van pyriet.

Zuurgraad

Ongeacht het gebruikte watertype vindt na inundatie aanvankelijk een pH-stijging op door denitrificatie, gevolgd door een pH-daling als gevolg van pyrietoxidatie. Er kan worden geconcludeerd dat na een aërobe periode in gronden met veel organische stof (moerig, weinig, kleilig veen) bij inundatie eerst processen optreden die tot zuurconsumptie leiden. Tenzij zeer lage gehalten pyriet aanwezig zijn, treedt na ca. een week een pH-daling op. Deze pH daling treedt op indien bij inundatie zuurstof wordt ingesloten in gronden die pyriet bevatten.

Nitraat en ammonium

Ongeacht het gebruikte watertype dalen de nitraatconcentraties zeer sterk gedurende de eerste dagen na inundatie. Na ruim een week vindt er een stijging plaats van de ammoniumconcentratie door ammonificatie. Ammonificatie treedt niet op in grond met moeilijk afbreekbare organische stof.

Fosfaat

Ongeacht het gebruikte watertype neemt na inundatie gedurende de eerste twee tot drie weken de fosfaatconcentratie toe door fosfaatdesorptie. De sterkste fosfaatomobilisatie treedt op in gronden met de laagste ijzergehalten. Na ca. drie weken daalt de fosfaatconcentratie weer door vivianietvorming. Een daling van de

fosfaatconcentratie door vivianietvorming treedt op bij gronden met hoge ijzergehalten of met een overmaat aan ijzer ten opzichte van zwavel. De vorming van vivianiet wordt ondersteund door modelberekeningen.

Alleen in een ijzerarme zandgrond leidde inundatie met sulfaathoudend water tot een significant grotere fosfaatmobilisatie dan inundatie met sulfaatvrij water.

Kalium

Ongeacht het gebruikte watertype leidt inundatie alleen in het zandig substraat van de Plateaux tot een stijging van de kaliumconcentratie.

Vaste fase

Bij aanvang van het experiment en na afloop werd de vaste fase van de bodem chemisch onderzocht om effecten van inundatie en van het watertype op o.a. de basentoestand te kunnen vaststellen. Het verschil in behandeling heeft nauwelijks tot een verschil in chemische eigenschappen van de vaste bodemfase aan het eind van het experiment geleid. Inundatie met sulfaathoudend water leidt niet tot andere effecten dan inundatie met sulfaatvrij water.

Basentoestand

Een van de doelen van het experiment was het toetsen van de hypothese dat inundatie alleen tot een hogere basenverzadiging leidt indien voldoende ijzeroxiden aanwezig zijn in de bodem. Dit zou kunnen betekenen dat een van de doelen van inundatie het aanvullen van ijzervoorraden in de bodem zou moeten zijn.

Inundatie heeft ongeacht het watertype en ongeacht de substraateigenschappen in dit experiment niet geleid tot een toename van de basenverzadiging. In de eerste fase van het experiment traden zuurconsumerende processen op, gevolgd door zuurproducerende processen in de tweede fase. Alleen een kortstondige inundatie leidt dus tot een verhoging van de basentoestand. Bij langdurige inundatie wordt de verhoging van de basentoestand weer teniet gedaan door dominantie van zuurproducerende processen, waarvan pyrietoxidatie de voornaamste is. Daardoor werden zelfs calciumionen van het adsorptiecomplex verdrongen door zuurionen. Tevens zijn er aanwijzingen dat pyriet voor een deel wordt omgezet in ijzeroxiden. Daarnaast zijn er aanwijzingen dat bij langdurige inundatie ijzeroxiden in oplossing komen, zodat er sprake is van zowel nieuwvorming als oplossing van ijzeroxiden.

Ook zijn er aanwijzingen dat inundatie leidt tot een verlaging van het anorganisch fosfaatgehalte door fosfaatdesorptie. Dit wordt ondersteund door de daling van het gehalte ijzer dat met oxalaat kan worden geëxtraheerd. Ijzeroxiden vormen immers de belangrijkste sorptieplaatsen voor fosfaat.

Toetsing hypothese

Voor het experiment werd enkele hypothesen geformuleerd. Aan de hypothese lagen o.a. de uitkomsten van de modelberekeningen met ECOSAT ten grondslag die geverifieerd dienden te worden.

Vraag 1: Leidt inundatie alleen bij hoge ijzergehalten van de bodem tot herstel van de basentoestand ?

Uit het experiment bleek dat tijdens inundatie twee fasen zijn te onderscheiden met een tegengesteld effect op de basentoestand. Kortdurende inundatie leidt tot een stijging van de pH gevolgd door een daling bij aanhoudende inundatie. Niet zozeer het ijzergehalte speelt hierbij een rol maar juist de aanwezigheid van pyriet in de bodem. Bij kortdurende inundatie van een aërobe bodem domineert aanvankelijk denitrificatie waardoor de pH stijgt, vervolgens daalt de pH vanaf het moment dat al het nitraat is gereduceerd en pyrietoxidatie gaat domineren. Insluiting van zuurstof in de bodem door inundatie speelt daarbij waarschijnlijk een belangrijke rol.

De aanwezigheid van pyriet in de bodem bepaalt dat oxiderende en zuurvormende processen optreden na inundatie. Dit effect overvleugelt het mogelijke zuurconsumerende en basenverhogende effect van inundatie zonder aanwezigheid van pyriet.

Vraag 2: Leidt inundatie met sulfaathoudend water wel en met sulfaatvrij water niet tot indirecte eutrofiering als ongewenst neveneffect ?

Voor de sulfaatconcentratie in het behandelingswater is bewust gekozen voor een gemiddelde concentratie die niet uitzonderlijk is voor oppervlaktewater. Uit het experiment blijkt dat in de bodem vergelijkbare effecten optreden ongeacht het gebruikte watertype. Dit is te verklaren uit de aanwezigheid van pyriet in de bodemmonsters. De aanwezigheid van pyriet is volledig bepalend voor het procesverloop na inundatie en overschaduwde het effect van het watertype. Fosfaatmobilisatie vindt bij alle gebruikte bodem- en watertypen plaats.

Evenals bij de zuurgraad zijn bij de fosfaatmobilisatie twee fasen te onderscheiden. In de eerste fase vindt in alle gronden bij elk watertype fosfaatmobilisatie plaats. Deze mobilisatie is het grootst in gronden met een laag ijzergehalte. Bij aanhoudende inundatie vindt vervolgens in ijzerrijke gronden een daling van de fosfaatconcentratie plaats door vivianietvorming. In gronden met een laag ijzergehalte (of met een overmaat aan sulfaat) vindt geen vivianietvorming plaats en blijft de fosfaatconcentratie hoog bij langdurige inundatie. In deze laatste categorie gronden wordt de ijzerconcentratie op een laag niveau gebufferd door pyrietvorming. Het bodemchemische effect van een overmaat aan sulfaat lijkt te zijn dat fosfaatconcentraties niet op een lager niveau kunnen worden gebufferd door het achterwege blijven van de vorming van Fe(II)-P zouten. Vernatting lijkt dus aanvankelijk altijd tot fosfaatmobilisatie te leiden. Bij veel sulfaat en weinig ijzer is deze mobilisatie blijvend en bij weinig sulfaat en veel ijzer tijdelijk.

Vraag 3: Treedt stikstofmobilisatie bij inundatie alleen op bij onveraard veen?

In alle gronden treedt een versterkte ammonificatie op ongeacht het gebruikte watertype. In gronden met een slecht verteerbaar type strooisel (onveraard veen) vindt nauwelijks ammonificatie plaats.

Vraag 4: Zijn er effecten van substraat (zand, veen of klei) bij inundatie

Er lijken geen duidelijke verschillen op te treden tussen de verschillende gebruikte substraattypen na inundatie. Alleen bij de gebruikte zandgrond leidt inundatie tot een sterkere kaliummobilisatie dan bij de overige gronden. Van veel grotere invloed is de

mate waarin ijzeroxiden en pyriet aanwezig zijn. De sterkste fosfaatmobilisatie treedt op bij de laagste ijzergehalten, ongeacht of er veel of weinig fosfaat in de bodem voorkomt. Naarmate hogere gehalten pyriet in de bodem voorkomen is de pH-daling sterker bij langdurige inundatie. Naarmate meer pyriet voorkomt is de kans op blijvende fosfaatmobilisatie groter. Naarmate meer ijzeroxiden in de bodem voorkomen is de kans op tijdelijke fosfaatmobilisatie groter.

Literatuur

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

Beltman, B., T.G. Rouwenhorst, M.B. van Kerkhoven, T. van der Krift & J.T.A. Verhoeven. 2000. Internal eutrofication in peat soils through competition between chloride en sulphate with phosphate for binding sites. *Biogeochemistry* 50: 183-194.

Boxman, A.W. en A.H.F. Stortelder, 2000. Hoe natter hoe beter ? De invloed van het waterpeil bij maatregelen tegen verdroging in elzenbroekbossen. *Vakblad Natuurbeheer* (5)

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

Buurman, P., B. van Lagen and E.J. Velthorst. 1996. *Manual for soil and water analysis*. Backhuys Publishers Leiden.

Delft, S.P.J. van & R.H.Kemmers, 1998. Regulatie van de basentoestand door effectgerichte maatregelen in natte schraalgraslanden en laagveenmoerassen. DLO-Staring Centrum. Rapport 619. Wageningen.

Duren, I.C. & J. van Andel, 1998. Nutrient deficiency in undisturbed, drained and rewetted peat soils tested with *Holcus lanatus*. *Acta Botanica Neerlandica* 46: 377-386.

Gambrell, R.P. & W.H. Patrick. 1978. Chemical and microbiological properties of anaerobic soils and sediments. Uit: 'Plant life in anaerobic environments'. D.D. Hock & Crawford (eds.) Chapter 13: 375-423.

Gilliam, F.S., J.D. May, M.A. Fischer & D.K. Evans. 1999. Short-term changes in soil nutrients during wetland creation. *Wetlands Ecology and Management* 6: 203-208.

Grootjans, A.P., S.K. Verbeek, E.B. Adema et al. 2001. Bevoeiing als beheersmaatregel; mogelijkheden voor herstel van verzuurde en verdroogde graslanden. Expertisecentrum LNV, Wageningen. OBN-rapport 52.

Jansen, A.J.M., A. Barendrecht, B. Beltman, A.P. Grootjans, D. van der Hoek, R.H. Kemmers & G. van Wirdum, 1997. Natte schraallanden en het overlevingsplan bos en natuur; evaluatie van zes jaar monitoring en onderzoek in beekdalen, laagvenen en natte duinvaleien. KOA 97.047. KIWA. Nieuwegein.

Kemmers, R.H., 1996. Humusprofielen en bodemprocessen; beoordeling van mogelijkheden voor wateraanvoer. Landschap 13/3

Kemmers, R.H., P.C. Jansen & S.P.J. van Delft, 2000. De regulatie van de basentoestand in kwelafhankelijke schraalgraslanden en laagvenen. Wageningen. EC-LNV/Alterra. OBN-rapport 8.

Kemmers, R.H. en S.P.J. van Delft, 2001. Bodemkundige aspecten van de uitgangstoestand in het Reestdal en de Westbroekse zode bij bevloeiing als herstelmaatregel voor verzuurde beekdalgraslanden. Wageningen, Alterra. Rapport 196.

Kemmers, R.H., S.P.J. van Delft, 2002. Bodemkundige aspecten van bevloeiing als herstelmaatregel voor verzuurde beekdalgraslanden in De Plateaux en Zijdebrug. Wageningen, Alterra. Rapport 585.

Koerselman, W., M.B. van Kerkhoven & J.T.A. Verhoeven. 1993. Release of inorganic N, P and K in peat soils; effect of temperatures, water chemistry and water level. *Biogeochemistry* 20: 63-81.

Lamers, L.P.M., 2001. Tackling biogeochemical questions in peatlands. Proefschrift Katholieke Universiteit Nijmegen. Krips bv. Meppel.

Lamers, L., F. Smolders, E. Brouwer en J. Roelofs, 1996. Sulfaatverrijkt water als inlaatwater? De rol van de waterkwaliteit bij maatregelen tegen verdroging. *Landschap* 13/3: 169-180.

Lamers, L.P.M., Tomassen, H.B.M. and Roelofs, J.G.M., 1998. Sulphate-induced eutrofication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Environmental Science & technology* 32:199-205.

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons. New York.

Mitsch, W.J. en J.G. Gosselink, 1993. *Wetlands*. Van Nostrand Reinhold, New York, 2nd edition.

Oorschot, M., van, N. van Gaalen, E. Maltby, N. Mockler, A. Spink & J.T.A. Verhoeven. 2000. Experimental manipulation of water levels in two French riverine grassland soils. *Acta oecologica* 21: 49-62.

Ponnamperuma, F.N., 1972. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy* 24: 29-95.

Riemsdijk, Van, W.H., L.J.M. Boumans and F.A.M. de Haan. 1984. Phosphate sorption by soils, I. A diffusion-precipitation model for the reaction of phosphates with metal oxides in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 537-540.

Schoumans, O.F., 1994. Relatie tussen de fosfaattoestand van de bodem en de fosfaatconcentratie in oplossing van een onderzoekslocatie aan de Mosbeek. Wageningen. DLO-Staring Centrum. Rapport 348.

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

Sival, F.P., P.C. Jansen, B.S.F. Nijhof & A.H. Heidema. 2002. Overstroming en vegetatie; Literatuurstudie over de effecten van inundatie op zuurgraad en voedselrijkdom. Wageningen. Alterra-rapport 335.

Topp, C.G., Davis, J.J. and Annan, A.P. 1980. Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines. Water resources Res. Vol. 16: 579-582.

Wienk, L.D., J.T.A. Verhoeven, H. Coops en R. Portielje, 2000. Peilbeheer en nutriënten. RIZA rapport 2000-012, Lelystad.

Young, E.O. and D.S. Ross. 2001. Landscape and watershed processes. Phosphate release from seasonally flooded soils: a laboratory microcosm study. J. Environ. Qual. 30. 91-101.

Zee, Van der, S.E.A.T.M., 1988. Transport of reactive contaminants in heterogeneous soil systems. Wageningen. Proefschrift. Landbouwwuniversiteit Wageningen.

Aanhangsel 1 Chemische karakteristieken van monsters bij aanvang en na afsluiting van het inundatie-experiment bij behandeling met (wel) en zonder (niet) sulfaathoudend water

locatie	beh-SO4		Organische stof		pH		Ca-uitw		Mg-uitw		Na-uitw		K-uitw.		H-uitw		CEC _{pot}		Al-ox		Fe-ox		P-ox		N-totaal		P-totaal	
			[%]		in CEC-extractie		[cmol+/kg]												[mmol/kg]				[g/kg]		[mg/kg]			
			voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na	voor	na
Reest V1-Of	niet	gem			7,7	7,6	42,9	45,3	1,9	1,9	0,6	0,5	0,3	0,1	76,2	87,7	121,8	135,4	117,3	109,2	241,7	230,1	2,2	1,8	22,8	26,4	515,8	50,0
	niet	std			0,0	0,0	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	2,5	1,4	2,7	1,1	2,5	1,5	8,3	5,1	0,3	0,1	1,4	3,8	27,9	8,0
	wel	gem			7,7	7,6	41,5	45,1	1,8	1,9	0,5	0,5	0,2	0,2	85,7	89,0	129,7	136,7	115,3	107,5	239,8	230,8	2,7	1,9	23,7	22,1	511,9	48,0
	wel	std			0,0	0,0	1,9	0,8	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	11,1	0,9	13,1	1,2	2,9	1,8	2,8	1,1	0,8	0,0	0,2	1,8	33,8	1,0
Reest B1-Oh	niet	gem	64,9		7,8	7,6	10,9	16,8	0,5	0,7	0,3	0,5	0,6	0,9	52,2	84,4	64,5	103,3	112,1	110,9	503,7	491,8	59,1	56,3	19,9	21,2	3003,5	294,0
	niet	std	0,3		0,0	0,0	2,6	0,5	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	0,4	6,1	1,7	8,6	1,5	0,7	2,8	7,1	8,4	3,8	2,4	1,6	0,5	23,7	8,0
	wel	gem	64,9		7,8	7,6	8,9	16,2	0,4	0,7	0,2	0,5	0,5	1,1	43,3	82,6	53,4	101,1	110,6	111,4	520,6	471,3	59,1	54,2	20,0	21,6	3087,4	291,0
	wel	std	0,1		0,0	0,0	1,1	0,3	0,1	0,0	0,0	0,3	0,1	0,7	3,9	1,7	5,0	2,7	1,6	1,4	19,2	8,8	0,5	0,1	1,8	0,1	17,4	23,0
Zbrug 12-Oh	niet	gem	58,7		7,7	7,7	37,9	44,2	1,7	2,0	0,5	0,5	0,4	0,4	66,4	75,3	107,0	122,5	139,2	132,7	239,9	226,3	11,6	10,8	20,1	19,2	1087,2	100,0
	niet	std	0,2		0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,3	1,2	0,5	1,0	1,0	1,8	8,0	1,4	0,2	0,1	0,9	1,1	24,9	5,0
	wel	gem	57,8		7,7	7,7	38,8	43,3	1,7	2,0	0,5	0,5	0,4	0,3	67,7	75,0	109,2	121,0	136,9	133,5	228,1	223,4	11,0	10,7	19,5	19,4	935,6	99,0
	wel	std	1,4		0,0	0,0	0,9	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,8	1,9	6,9	2,8	0,7	5,2	2,0	11,6	0,4	0,8	0,2	1,2	95,1	4,0
Zbrug 01-Oh	niet	gem			7,7	7,6	63,8	63,2	3,3	3,2	0,6	0,5	0,2	0,1	78,5	76,2	146,3	143,2	124,9	119,3	218,8	223,3	6,4	6,3	18,6	19,8	582,0	60,0
	niet	std			0,0	0,0	1,5	2,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	1,5	0,9	0,4	3,1	1,0	3,9	5,6	8,5	0,3	0,8	0,4	2,0	15,0	1,0
	wel	gem			7,7	7,6	64,0	64,6	3,4	3,2	0,6	0,5	0,1	0,1	80,7	76,9	148,8	145,3	125,4	111,5	220,1	228,0	6,4	5,3	19,8	21,2	607,8	58,0
	wel	std			0,0	0,0	1,8	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6	1,2	5,3	1,7	2,0	1,2	0,7	5,3	0,5	0,2	1,3	2,0	32,0	0,0
Plateaux 12-Aae	niet	gem	6,8	6,4	7,9	8,0	7,3	7,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	9,6	8,3	17,4	16,2	44,7	42,3	27,9	24,6	7,3	6,5	2,5	2,2	362,3	35,0
	niet	std	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,3	1,0	0,3	0,6	0,6	0,7	1,0	0,1	0,1	0,2	0,0	9,1	0,0
	wel	gem	6,8	6,2	7,9	8,0	7,3	7,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	9,7	8,4	17,5	16,4	43,5	44,7	27,6	25,5	7,2	6,9	2,4	2,4	362,6	36,0
	wel	std	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,4	0,4	0,7	2,4	0,1	1,4	0,5	0,4	0,1	0,2	0,1	28,3	0,0

