



Kan de waterbodem een waterkwaliteitsverbetering geven na een (geforceerde) tijdelijke droogval?



Datum: 20 oktober 2011

Kan de waterbodem een waterkwaliteitsverbetering geven na een (geforceerde) tijdelijke droogval?



Afstudeerrapportage

Afstudeeropdracht:	Land- en Watermanagement I&W richting Ecohydrologie (deeltijd)
Student:	C.C.M (Christel) Klaren (660827324)
Externe begeleider:	Dr. E.C.H.E.T. (Esther) Lucassen (B-ware, Radboud Universiteit Nijmegen)
Begeleidend docent:	Ir H. (Hans) van den Dool (van Hall Larenstein)

Voorwoord

Begin 2007 heb ik het idee opgevat om de deeltijd opleiding land- en watermanagement te gaan volgen aan Hogeschool Van Hall Larenstein te Velp. Nu medio 2011: afstuderen! Tijdens de studie werd mijn interesse richting de ontwikkelingen betreft de waterkwaliteit en samenhang met ecologische facetten geactiveerd. Terwijl ik studeerde deed de gelegenheid zich voor dat ik, begin september 2010, bij onderzoeksbureau B-ware stage kon lopen. Deze stage resulteerde in een afstudeerplek met een interessant experiment; “geforceerde” tijdelijke droogval. Tijdens de beginfase van mijn stage werd er een nieuw onderzoeksproject opgestart, Tijdelijke Droogval, wat uitgevoerd wordt door een samenwerking tussen verschillende organisaties en wordt grotendeels gefinancierd door het KRW-innovatiefonds. Dit project bleek vertraging te krijgen waardoor ik dat niet als afstudeeropdracht zou kunnen realiseren. Een soortgelijk onderzoek, dan wel op microschaal en met meerdere onderwaterbodems, bleek uitkomst te bieden. Larenstein vond het oké dus mijn afstudeerproject was een feit. Hans van den Dool werd mijn interne begeleider van Larenstein en Esther Lucassen mijn begeleidster vanuit onderzoeksbureau B-ware.

Tijdens mijn studie heb ik ervaren dat: als je een deeltijd student met gezin bent, er heel veel prioriteiten bestaan, helaas bungel je zelf altijd achteraan als de laatste! Gelukkig heb ik de laatste weken wel de prioriteit bij mezelf kunnen leggen met dit rapport als resultaat. Alleen zou ik dit niet gered hebben, ik ben dan ook blij dat ik gebruik heb mogen maken van de expertise van de medewerkers van onderzoeksbureau B-ware. Speciale dank aan Esther (Lucassen) en Fons (Smolders), die zoveel weten van processen in de bodem, het slib en het daarbij behorende water. Ook dank aan de mensen van het lab die me wegwijs hebben gemaakt in de wereld der buisjes, flesjes, zuren, magnetrons, meetapparatuur en ga maar door.

Met de informatie die, vooral, Esther mij gaf kreeg ik bij regelmaat een mobilisatie van kennisrijke nutriënten in het hersenvocht te verwerken! Het thuisfront daarin tegen vond het verkrijgen van huishoudelijk werk soms net een stap te ver gaan. We leefden dan soms ook als het bekende huishouden van J. Brick. Gelukkig is daar iedereen (tot nu toe) goed doorheen gekomen, zij het zonder een fiks aantal gezonde warme maaltijden, zonder jullie steun zou het niet gelukt zijn.

Iedereen hartelijk dank voor zijn/haar steun, begeleiding, geduld, etc.

Als laatste dank aan de sterren voor de relativering!

Christel Klaren

Samenvatting

Door de grote ontwikkelingen binnen de landbouw, de verstedelijking en de industrie is de afgelopen 60 jaar een grote hoeveelheid voedingsstoffen in de bodem, lucht, het oppervlakte- en grondwater terecht gekomen. Door deze ontwikkelingen is het in Nederland op veel plaatsen slecht gesteld met de ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater. Dit zorgt jaarlijks tot afsluiting van (recreatie) plassen door explosieve (blauw-) algen groei en de problemen treffen ook de ecologische kwaliteit. Veel waterkwaliteitsproblemen worden veroorzaakt door een te grote beschikbaarheid aan voedingsstoffen waaronder stikstof en fosfaat. Algenbloei hangt veelal samen met een te hoge fosfaatconcentratie in het water.

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) is ingevoerd om verdere verslechtering van Europese oppervlaktewateren een halt toe te roepen en dat de waterkwaliteit in 2015 structureel verbeterd moet zijn ten aanzien van gestelde normen. Waterbeheerders hebben tot nu toe vooral gekozen om via inrichtingsmaatregelen, zoals de aanleg van natuurvriendelijke oevers, hun doelen te bereiken. Om de negatieve effecten van de waterbodem te verminderen wordt veelal gebaggerd. Baggeren is een dure maatregel die niet altijd kan worden uitgevoerd omdat het afvoeren van bagger over het algemeen een kostbare maatregel is. Tijdelijke droogval zou kunnen leiden tot een verbetering van de waterkwaliteit. Hierbij zouden de kosten voor een waterkwaliteits-verbetering lager uitvallen dan tot op heden geraamd is. In het verleden kwamen in de zomer veel wateren van nature droog te staan. In deze bodems vonden biogeochemische processen plaats die waarschijnlijk een positieve invloed op de waterkwaliteit hadden. De maatregel 'tijdelijke droogval' wordt echter nog niet in de praktijk toegepast door onzekerheden over de toepasbaarheid op specifieke locaties.

In dit experiment worden 73 verschillende onderwaterbodems op tijdelijke droogval op microcosmos niveau geanalyseerd. Er is getracht de belangrijkste biogeochemische processen, die van invloed kunnen zijn in de beschikbaarheid van fosfaat onder permanent natte condities en ten gevolg van tijdelijke droogval in kaart te brengen. Ook is gekeken naar de eventuele negatieve effecten bij tijdelijke droogval, verzuring. Er heeft over een periode van 16 weken een geforceerde tijdelijke droogval met "her"vernatting plaatsgevonden. In de laatste 8 weken van die periode zijn er analyses van bodemvocht, waterlaag en bodem genomen. De vraag welke biogeochemische processen optreden en die een rol spelen in de beschikbaarheid van fosfaat onder permanent natte condities en ten gevolg van tijdelijke droogval wordt hierbij beantwoord.

“Schoonheid ontstaat door de zuivering van overtolligheden”
Michelangelo (1475-1564)

Inhoud

VOORWOORD	2
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	6
1.1 KADER EN AANLEIDING VAN HET ONDERZOEK	6
1.2 PROBLEEMBESCHRIJVING / -ANALYSE	6
1.3 ACHTERGROND BIOGEOCHEMISCHE PROCESSEN	9
1.3.1 Redoxprocessen	9
1.3.2 IJzer (Fe)	9
1.3.3 Fosfaat (PO_4^{3-})	9
1.3.4 Zwavel (S)	10
1.3.5 Buffercapaciteit Calcium (Ca) + Magnesium (Mg)	10
1.3.6 pH	11
1.3.7 Nitraat (NO_3^-)	12
1.4 ONDERZOEKSVRAGEN	12
1.5 LEESWIJZER	12
2. EXPERIMENT	13
2.1 HERKOMST MONSTERS	13
2.2 METHODE	13
2.3 CHEMISCHE ANALYSE	15
2.4 DATA ANALYSE	16
3 RESULTATEN	17
3.1 WATERLAAG	17
3.2 BODEMVOCHT	19
3.3 BODEMANALYSE	21
3.4 BELANGRIJKE INTERACTIES TUSSEN PARAMETERS	22
DISCUSSIE / CONCLUSIE	24
LITERATUURLIJST	28
WEBPAGINA'S	29

BIJLAGE I	Projectplan KRW innovatie droogval 2009
BIJLAGE II	Kaart van Nederland met locatie aanduiding
BIJLAGE III	Locatie van de onderwaterbodem monsters
BIJLAGE IV	Beeld van dataset uit verschillende analyses
BIJLAGE V	Verklarende woordenlijst

1 Inleiding

1.1 Kader en aanleiding van het onderzoek

In Nederland is het op veel plaatsen slecht gesteld met de ecologische kwaliteit van het oppervlaktewater. Dit zorgt jaarlijks tot afsluiting van (recreatie) plassen door explosieve (blauw-) algen groei en de problemen treffen ook de ecologische kwaliteit. Algenbloei hangt veelal samen met een te hoge fosfaatconcentratie in het water. In veel wateren komt er geen daglicht meer tot de bodem waardoor waterplanten afsterven en water troebel wordt. Een slecht doorzicht kan naast een hoge fosfaatbelasting ook veroorzaakt worden door een hoge concentratie aan zwevende deeltjes of humuszuren die aanwezig kunnen zijn ten gevolge van windwerking of bodem woelende vissen. Een goed ontwikkelde vegetatie van (onder-) waterplanten werkt stabiliserend; het water is helder, de zwevende deeltjes worden onderschept en planten zorgen voor een goede habitat voor de aquatische fauna.

Veel waterkwaliteitsproblemen worden veroorzaakt door een te grote beschikbaarheid aan voedingsstoffen waaronder stikstof en fosfaat. Door externe en interne eutrofiering is de kwaliteit van het oppervlaktewater sterk afgenomen de afgelopen decennia. Bij externe eutrofiering komen de nutriënten van buiten het systeem. Hierbij moet bijvoorbeeld gedacht worden aan aanvoer van oppervlaktewater en/of grondwater dat sterk onder invloed staat van de landbouw. Maar bijvoorbeeld ook aan de verhoogde atmosferisch depositie van stikstof in de jaren 1970-2000. Bij interne eutrofiering moet gedacht worden aan indirecte mobilisatie van nutriënten binnen het systeem ten gevolge van een externe factor die (een negatieve) invloed heeft op belangrijke biogeochemische processen in het systeem. In Nederland speelt de aanvoer van sulfaat- en bicarbonaatrijk rivierwater een cruciale rol in eutrofiering van veenplassen waar dit water wordt ingelaten om de droogte te bestrijden (Roelofs et al. 1991). Ook speelt verontreiniging van grondwater met sulfaat, in combinatie met het hanteren van onnatuurlijke waterregimes (zomer hoog en winter laag i.p.v. zomer laag en winter hoog), een belangrijke rol in eutrofiering van grondwater gevoede systemen (Lucassen et al., 2000, 2002a, 2004; Smolders et al., 2003).

Met genoemde problematiek en de Kaderrichtlijn water als wetgeving is er een projectgroep samengesteld om onderzoek te verrichten naar de mogelijkheid van waterkwaliteitsverbetering volgens de methode van geforceerde droogval. Het project Tijdelijke Droogval is een samenwerking tussen verschillende organisaties en wordt grotendeels gefinancierd door het KRW-innovatiefonds (Agentschap NL). De samenwerking bestaat uit STOWA, Staatsbosbeheer (en aannemers), waterschap Hunze en Aa's, B-ware, Deltares en Witteveen&Bos (bijlage 1 Projectplan KRW innovatie droogval 2009).

1.2 Probleembeschrijving /-analyse

Door hardnekkige waterkwaliteitsproblemen in veel Nederlandse oppervlakte wateren zijn er veel (tijdelijke) afsluitingen van plassen door overlast, voor recreanten, vanwege explosieve (blauw-) algen groei. Vanuit ecologisch perspectief gezien zijn de waterplassen ook slachtoffer van de slechte waterkwaliteit. De Kaderrichtlijn water (KRW) is ingevoerd om de waterkwaliteit, in geheel Europa, te verbeteren. In 2015 moet er voldaan worden aan gestelde normen. Het behalen van deze normen is, gezien het aantal plassen en de grote hoeveelheid nutriënten, een bijna onmogelijke opgave. Waterbeheerders hebben tot nu toe vooral gekozen om via inrichtingsmaatregelen, zoals aanleg van natuurvriendelijke oevers, hun doelen te bereiken. Om de negatieve effecten van de waterbodem te verminderen wordt veelal gebaggerd. Baggeren is een dure maatregel die niet altijd kan worden uitgevoerd omdat het afvoeren van bagger een kostbare maatregel kan zijn. Het baggeren en afvoeren zijn grote kostenposten voor de Waterschappen in Nederland. Er is vaak sprake van vervuild slib, dat in depot opgeslagen wordt. Het doel van de samenwerkende organisaties is het effectief verbeteren van de waterkwaliteit en het verlagen van de kosten die hieraan verbonden zijn. Als tijdelijke droogval inderdaad tot een verbetering van de waterkwaliteit leidt, zouden de kosten voor waterkwaliteits-

verbetering lager uitvallen dan tot op heden is geschat. Het baggeren wordt gereduceerd en daarmee het in depot zetten van slib.

In het verleden kwamen in de zomer veel wateren van nature droog te staan. In deze bodems vonden biogeochemische processen plaats die waarschijnlijk een positieve invloed op de waterkwaliteit hadden.

Door de indringing van zuurstof in de bodem stijgt de redox potentiaal waarbij gereduceerd ijzer (waaronder FeS_x) omgezet wordt in geoxideerd ijzer dat goed in staat is om fosfaat te binden in de bodem. Het sulfaat wat vrijkomt bij FeS oxidatie, is mobiel en verdwijnt naar de waterlaag (Lucassen et al., 2005a,b). Daarnaast treedt oxidatie van ammonium op waarbij het gevormde nitraat in diepere anaerobe bodemlagen kan worden gedenitrificeerd en verdwijnt naar de atmosfeer als stikstofgas. Verder stimuleert een hogere redox potentiaal de kieming van water- en oeverplanten. IJzer was aanwezig in de bodem of werd door (lokale) kwel aangevoerd. IJzer (Fe) is een belangrijke factor bij de processen met sulfaat en fosfaat. IJzer heeft de bijzondere eigenschap dat het in oplossing kan gaan als er weinig zuurstof aanwezig is.

Sulfaat (S) speelt een cruciale rol bij interne eutrofiering. Zwavelbacteriën zetten sulfaat (S) om in sulfide (S^{2-}). Met deze omzetting halen bacteriën (groei-) energie uit de organische verbindingen.

Vervelende eigenschappen van sulfide zijn het losmaken van fosfaat uit de bodem, omdat het sterker bindt aan ijzer dan fosfaat dat kan, en het gegeven dat het al bij lage concentraties giftig is. De ophoping van sulfide is sterk afhankelijk van de beschikbaarheid van ijzer in de bodem. (Hierbij slaat ijzer met sulfide neer, onder andere als pyriet FeS_x). De extra ophoping van ijzersulfiden (FeS) en pyriet kan bij tijdelijke droogval voor een nieuw probleem zorgen. Bij contact met zuurstof wordt er zeer snel zwavelzuur gevormd, waardoor verzuring optreedt (Lucassen et al., 2002b; Lamers et al. 2005; Smolders et al., 2006). In de gebieden met een lage concentratie opgelost ijzer is de kans groot dat er bij sulfaatverontreiniging ook sulfide vergiftiging optreedt. Dit vanwege een zeer slechte P-adsorberende werking van pyriet.

Door verrijking van wateren met sulfaat (bv. via aanvoer van sulfaat verrijkt grondwater of aanvoer van sulfaatrijk rivierwater) kunnen bovengenoemde processen een dominante rol in een ecosysteem gaan spelen waardoor problemen met eutrofiëring ontstaan.

Fosfaat (PO_4^{-3}) zit sterk gebonden aan ijzer in de bodem, maar als bacteriën deze ijzeroxiden ('roest') onder anaërobe condities omzetten naar gereduceerd ijzer, bindt er veel minder fosfaat aan. Dit fosfaat komt vervolgens vrij in het bodemwater en is dan makkelijker opneembaar voor planten. Indien de Fe:P ratio in het bodemvocht laag is, en de bodem op de overgang met de aërobe waterlaag dus relatief arm is aan geoxideerd ijzer, bestaat het risico dat fosfaat vrijkomt in de waterlaag.

In Nederland worden kunstmatige waterpeilen gehanteerd ten gunste van de landbouw: in de zomer worden de peilen relatief hoog gehouden om over voldoende water te kunnen beschikken voor de gewassen; in de winter wordt het peil juist verlaagd om schade door wateroverlast te voorkomen. Enkel in (extreem) droge zomers vindt in deze situatie nog (gedeeltelijke) droogval plaats. In deze gevallen zijn regelmatig positieve effecten waargenomen van een zeer droge zomer. Tijdelijke droogval zorgt zoals al vermeld voor de vastlegging van fosfaat, doordat gereduceerd ijzer in de onderwaterbodem wordt geoxideerd, waardoor fosfaat uit het oppervlaktewater in de bodem zal worden vastgelegd. Op basis van dit principe is de verwachting dat er na droogval minder fosfaat beschikbaar zal zijn voor algen en de helderheid van het water verbeterd. Door deze verbetering zal de groei van waterplanten gestimuleerd worden doordat tijdens de droogval kieming op gang komt en de kiemlingen achtereenvolgens over betere lichtcondities beschikken. Kunstmatige droogval zou daarom ook wel eens als

waterkwaliteitsmaatregel toegepast kunnen worden in die gevallen waar de troebelheid van de waterlaag in relatie kan staan met eerder genoemde biogeochemische processen. Hoewel de effectiviteit van kunstmatige droogval door vooral wetenschappers wordt onderschreven, wordt de maatregel echter nog niet in de praktijk toegepast. Dit komt mede doordat deze nog niet geforceerd op ecosysteem schaal is uitgetest. De bedoeling van het project is in het voorjaar/zomer 2012 de maatregel op meerdere locaties in Nederland toe te passen.

De opzet van het project wordt in deze paragraaf kort weergegeven. Enkele wateren in Nederland worden eenmalig droog gepompt. Het veldonderzoek wordt uitgevoerd in 4 gebieden en bestaat uit het vastleggen van de vegetatie, bodem- en waterkwaliteit in de uitgangssituatie, tijdens de droogvalperiode en in de periode na hervernatting. Bij de praktische uitvoering in het veld zijn SBB (en aannemers), het waterschap Hunze en Aa's, Onderzoekscentrum B-ware, Deltares en Witteveen&Bos betrokken. Er is een nauwe samenwerking tussen de verschillende deelnemers van het project is. Staatsbosbeheer stelt vier natuurgebieden beschikbaar. Waterschap Hunze en Aa's zorgt voor de aanpassing van het waterpeil. Witteveen &Bos verzorgt de praktische kanten om de gebieden droog te kunnen laten vallen en organiseert bijeenkomsten. Deltares en Onderzoekscentrum B-ware monitoren de effecten op bodem, water en vegetatie. In het veldexperiment worden in de zomer van 2011 vier verschillende wateren droog gepompt. Hierbij wordt gewerkt met grond- en damwanden. De veldlocaties bestaan uit twee petgaten, een klei-plas en een zand-plas. B-ware meet jaarrond wat er vóór, tijdens en na de droogvalperiode gebeurt met de oppervlaktewater kwaliteit, de kwaliteit van het poriewater (met behulp van lysimeters) en met de bodemchemie. Ook wordt in het veld gekeken met behulp van exclusures of de waterplantenvegetatie-ontwikkeling op gang komt. Zelf zal ik verschillende malen meegaan om veldwerk uit te voeren. Dit werk bestaat uit het plaatsen van lysimeters, monsternamen van bodemsediment, bodemvocht en van oppervlakte water.

Het deel van het onderzoek dat Onderzoekscentrum B-ware in het project uitvoert, bestaat officieel uit monitoring van de effecten van droogval in de vier betrokken gebieden. Daarnaast wordt een mesocosmos-experiment uitgevoerd met de sedimenten uit deze gebieden waarbij het effect van kunstmatige droogval in verschillende seizoenen wordt onderzocht. Ten slotte wordt ook op microschaal het effect van droogval op een veel groter aantal bodems getest om meer inzicht te krijgen op de sturende processen die effect hebben op de beschikbaarheid van fosfaat onder verschillende bodemcondities (-kwaliteiten). Dit onderzoek, op microschaal, zal verder worden uitgewerkt in mijn onderzoeksrapport.

De uitvoering van de veldexperimenten zal op de volgende locaties plaatsvinden:

1. Woudbloem: plas op zand, die grotendeels al een deel van het jaar droogvalt.
2. Lalleweer: plas met zandige kleibodem. Een deel van de plas zal worden afgedamd.
3. De Deelen: twee petgaten (laagveen met bagger) naast elkaar die beide voor de helft worden afgedamd op deze manier komen er 4 locaties: 2 met droogval en 2 zonder.
4. Rottige Meente: laagveen met bagger. Dit is een petgat waarbij compartimentering plaats zal vinden.

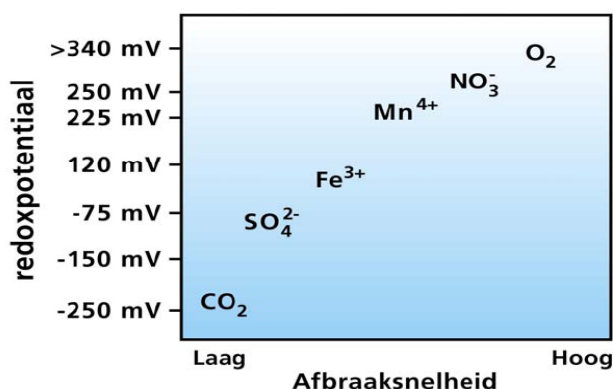
Het mesocosmos-experiment wordt uitgevoerd in grote bakken van circa 1 meter hoogte en 1,5 meter doorsnede op het terrein van de Radboud Universiteit Nijmegen. Het bodemmateriaal in de bakken is afkomstig van de locaties van het veldexperiment en van twee andere locaties die qua samenstelling sterk afwijken. In het experiment worden de bakken op verschillende momenten in het jaar droog gepompt waarna middels het plaatsen van een doorzichtige overkapping de invloed van regen wordt beperkt zodat de bodems

aanvullend verdrogen door netto verdamping. Op deze manier kan er onderzocht worden welk seizoen het geschiktst zou zijn voor een kunstmatige tijdelijke droogval als waterkwaliteits maatregel.

1.3 Achtergrond biogeochemische processen

1.3.1 Redoxprocessen

Bij een redoxreactie vindt uitwisseling plaats tussen elektronen en een reductor. Zuurstof (O_2) is een zeer sterke oxidator en afbraak van organisch materiaal met zuurstof is thermodynamisch gezien het gunstigst. Dit betekent dat in droge (gevalen) waterbodems onder invloed van zuurstof reacties zullen optreden. Als er geen zuurstof (meer) aanwezig is zullen achtereenvolgens nitraat (NO_3^-), mangaan (Mn^{4+}), geoxideerd ijzer (Fe^{3+}), sulfaat (SO_4^{2-}) en koolstofdioxide (CO_2) als alternatieve oxidatoren optreden (Figuur 1). De redoxpotentiaal daalt naar mate de reacties moeilijker verlopen.



Figuur 1. Bij verschillende redoxpotentialen worden verschillende elementen gereduceerd bij de afbraak van organisch materiaal (Bron: Bobbink et al. 2007)

1.3.2 IJzer (Fe)

De vorm waarin ijzer voorkomt, wordt vooral bepaald door de redoxpotentiaal in de bodem. IJzer (Fe^{3+}) kan onder oxidatieve omstandigheden betrokken zijn bij de binding van fosfaat. Wanneer de redoxpotentiaal daalt worden de ijzer (hydr) oxiden gereduceerd waardoor mobilisatie van fosfaat op kan treden (Roelofs 1991). Fe^{3+} is erg slecht oplosbaar bij pH-waarden $< 3,5$. Onder reductieve omstandigheden is ijzer (Fe^{2+}) relatief goed oplosbaar tot een pH ≥ 6 en daardoor ook beter beschikbaar voor organismen. Als sulfide aanwezig is kan Fe^{2+} neerslaan als ijzersulfide (Lucassen *et al.* 2005a; Smolders *et al.* 2006a).

De hoeveelheid (gereduceerd) ijzer in het bodemvocht is belangrijk vanwege de mobilisatie van fosfaat en vorming van ijzersulfiden (FeS_x). Een hoog vrij ijzergehalte in de bodem is gunstig omdat er dan veel fosfaten kunnen worden geïmmobiliseerd. Verdroging kan daarmee een positief effect hebben op de diversiteit van de vegetatie (via vershraling). Terwijl het anderzijds een risico vormt voor eutrofiëring (Loeb *et al.* submitted a). De ijzerverbindingen kunnen namelijk gereduceerd als de redoxpotentiaal daalt bijvoorbeeld ten gevolge van hydrologische veranderingen zoals opstuwen waardoor het fosfaat dat geaccumuleerd kan zijn in de tijd slechter gebonden wordt en vrijkomt (fosfaatbom).

1.3.3 Fosfaat (PO_4^{3-})

Meestal is fosfor beschikbaar in de vorm van fosfaat (PO_4^{3-}), en in anorganische vorm gebonden aan ijzer (Fe), aluminium (Al) of calcium (Ca). Fosfaat is gevoelig voor daling van de redoxpotentiaal. Omdat het geoxideerde ijzer (Fe^{3+}) gereduceerd wordt tot beter oplosbaar Fe^{2+} . Hierdoor zal ijzer gebonden fosfaat gedeeltelijk worden gemobiliseerd. Fosfaat dat gebonden zit aan aluminium en organische-aluminium-verbindingen blijft wel

gebonden, evenals het fosfaat dat gebonden is aan (calcium) carbonaten. Deze zijn ongevoelig voor veranderingen in de redoxpotentiaal. De mate waarin fosfaat ligt opgeslagen hangt samen met de hoeveelheid ijzer. Met name klei bodems kunnen grote hoeveelheden fosfaat vastleggen. Als hier ook grote hoeveelheden sulfaat worden aangevoerd, kan deze fosfaat vastlegging afnemen omdat sulfaat dan wordt gereduceerd tot sulfide. Dit sulfide slaat vervolgens neer met Fe^{2+} of reageert met ijzer(hydr)oxiden in de bodem (Lamers *et al.* 2005). Hierdoor wordt een belangrijk deel van het ijzer vastgelegd in de vorm van FeS_2 (o.a. pyriet) wat een zeer slechte Fosfor adsorberende werking heeft, dit in tegenstelling tot ijzer(hydr)oxiden

Fosfaat in organische verbindingen worden eerst door micro-organismen omgezet voordat ze beschikbaar zijn voor planten (mineralisatie).

In een zuurder wordend milieu kunnen door het oplossen van calcium- en aluminiumfosfaten vrijgekomen fosfaten eerst geadsorbeerd aan ijzer(hydr)oxides die in het bodemadsorptiecomplex aanwezig zijn. Bij een nog zuurder milieu ($\text{pH} < 3$) zullen het ijzer(hydr)oxiden oplossen en treedt op fosfaatmobilisatie op in het bodemvocht. Wanneer door (her)vernatting de pH (door redox-processen) weer stijgt, zullen opnieuw ijzer- en aluminium(hydr)oxiden worden gevormd waaraan de fosfaten kunnen binden.

1.3.4 Zwavel (S)

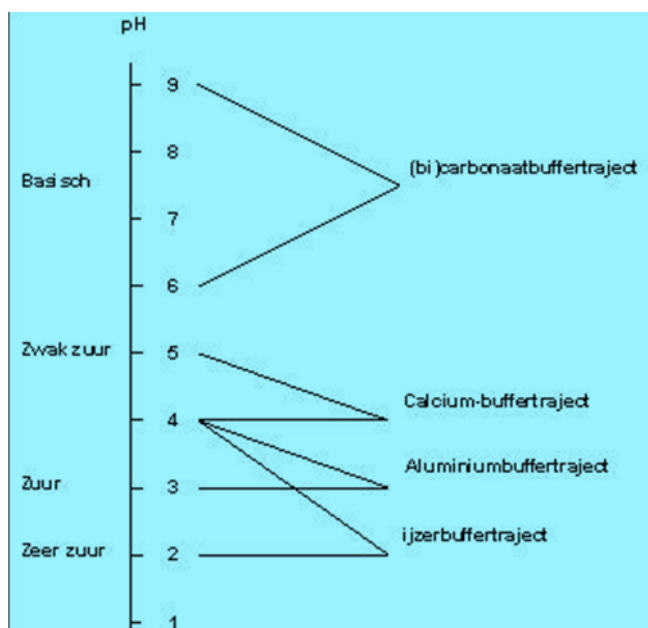
Zwavel kan in verschillende vormen en manieren in een systeem voorkomen. Dit is afhankelijk van redoxpotentiaal. Onder anaërobe condities wordt sulfaat gereduceerd tot waterstofsulfide (H_2S) en verdwijnt in de lucht of tot sulfide (S_2^-) dat kan oplossen in het bodemvocht. Bij de reductie van sulfaat wordt naast sulfide wordt ook (bi)carbonaat gevormd. Sulfide kan reageren met gereduceerd ijzer tot ijzersulfiden. Bij een sulfaatconcentratie kan onder anaërobe condities een ophoping van ijzersulfide (FeS) en pyriet (FeS_2) ontstaan. Sulfaat wat in het bodemvocht komt wordt onder anaërobe omstandigheden gereduceerd tot sulfide en heeft een sterke voorkeur voor ijzer. Fosfaten die gebonden aan dit ijzer(hydr)oxiden kunnen zo vrijkomen (Smolders & Roelofs 1993; Lamers *et al.* 1998b). Zo neemt ijzerconcentratie in het bodemvocht af. De vorming van ijzersulfiden kan op deze manier bijdragen aan fosfaatmobilisatie. Het sulfide kan zich, bij onvoldoende ijzer in het bodemvocht, ophopen in de bodem. Dit sulfide is extreem giftig voor zowel plant als dier. (Smolders *et al.* 2003b) bij een hoog redoxpotentiaal kunnen processen optreden die tot verzuring kunnen leiden zoals de oxidatie van ijzersulfiden en nitrificatie. Zo wordt onder aërobe omstandigheden sulfide geoxideerd tot sulfaat en worden de ijzersulfiden geoxideerd tot ijzer (hydr)oxides en sulfaat (Lamers *et al.* 1998a). IJzer(hydr)oxide is niet oplosbaar en slaat neer. Er kan zeer mobiel sulfaat vrijkomen wat zich in de diepere lagen van een bodem zal mengen met bodemvocht (Lucassen *et al.* 2002a, 2005a). Als er weinig tot geen buffercapaciteit in de bodem aanwezig is zal er verzuring optreden omdat de waterstofionen niet geneutraliseerd worden.

1.3.5 Buffercapaciteit Calcium (Ca) + Magnesium (Mg)

De buffercapaciteit geeft aan hoe een systeem zichzelf kan herstellen tijdens een pH verandering (figuur 2). Carbonaten zoals calciet (CaCO_3) kunnen bij een lager wordende pH in oplossing gaan. Als er meer H^+ -ionen worden gevormd dan met het bicarbonaat kan reageren, kan verzuring optreden waardoor de pH daalt. Wanneer het carbonaat op is en de pH daalt, komt de bodem in het calciumbuffertraject (kationenbuffering). Dit buffertraject ligt tussen een pH 4.5 - 5.5. Als het bodem-adsorptiecomplex is verzadigd met waterstofionen dan neemt de zuur- concentratie in het bodemvocht toe en daalt de pH verder. Bij een pH $\approx$ 4.5 gaan aluminium (hydr)oxiden in oplossing. Hiermee is aluminium-buffertraject bereikt. Daalt de pH nog naar verder naar zeer zure omstandigheden zullen ijzer (hydr) oxides oplossen (ijzerbuffertraject).

De toename van kalkgebruik in de landbouw en ingrepen in de natuurlijke waterwegen\lopen heeft tot een toename van koolstofverrijking in oppervlakte wateren geleid. De anorganische koolstof komt als bicarbonaat (HCO_3^-), koolstofdioxide (CO_2) en

carbonaat (CO_3) voor. De verhouding tussen deze koolstofvormen wordt bepaald door de pH van het water. Als de fosfaatbeschikbaarheid in het bodemvocht door aanwezigheid van calcium wordt verlaagd, wordt het risico dat fosfaat naar het grondwater of naar het oppervlaktewater uitspoelt kleiner (Smolders *et al.* submitted). Bij hoge concentraties calcium en ijzer kan fosfaat vastgelegd worden onder geoxideerde als gereduceerde omstandigheden waarbij de rol van calcium waarschijnlijk het grootst is (Lucassen *et al.* 2005a). Calcium gebonden fosfaten zijn gevoelig voor verzuring. De ijzer gebonden fractie is in tegenstelling tot de calcium- en de aluminium gebonden fractie minder gevoelig voor verzuring. In een zuurder wordend milieu kunnen fosfaten die vrijkomen door het oplossen van calciumfosfaten en aluminiumfosfaten, eerst nog worden geadsorbeerd aan ijzer(hydr)oxides die in het bodemadsorptie complex aanwezig zijn, mits de redoxpotentiaal niet verandert. Wordt het milieu te zuur ($\text{pH} < 3$) zullen ook de ijzer(hydr)oxiden oplossen en treedt op grote schaal fosfaatmobilisatie op. Als de redoxpotentiaal weer stijgt, zullen ijzer- en aluminium(hydr)oxiden worden gevormd waaraan de fosfaten weer kunnen binden.



Figuur 2 pH- buffertrajecten in bodems (Roelofs 1993); Achtereenvolgens gaat HCO_3^- , basische kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} en K^+), Al^{3+} en Fe^{3+} in oplossing (bron: Bobbink *et al.* 2007).

1.3.6 pH

Bij vernatting van sterk verzuurde sedimenten kan door een toename van de buffercapaciteit het pH weer stijgen. Fosfaten en zware metalen die door verwerking van anorganische verbindingen waren vrijgekomen kunnen dan juist weer worden vastgelegd. In deze bodems zal de toename van de pH echter langzaam op gang komen, omdat bij een lage pH de reductieprocessen langzamer verlopen (Roelofs 1991; Lamers *et al.* 1999).

Door verzuring kunnen metaalionen worden gemobiliseerd. Dit hangt af van de redoxpotentiaal, de pH en het organisch materiaal in het systeem. Aluminium (Al) en andere zware metalen als zink (Zn), nikkel (Ni) en cadmium (Cd) komen vrij in het bodemvocht als de redoxpotentiaal stijgt en de pH daalt. Bij een kleine afname van de pH, bij een $\text{pH} < 4.5$, stijgt de aluminiumconcentratie aanzienlijk. Metalen als ijzer (Fe), koper (Cu) en lood (Pb) blijven langere tijd vastgelegd omdat ze sterk adsorberen aan vooral de ijzer(hydr)oxiden die onder oxidatieve omstandigheden gevormd kunnen worden. Deze ijzer(hydr)oxiden verweren pas bij $\text{pH} < 3.5$ en het is dan ook alleen bij zeer ernstige verzuring dat ook de concentraties van deze metalen stijgen (Drever, 1997; Lucassen *et al.* 2002a). Bij (her)vernatting treden over het algemeen tegenovergestelde processen op dan bij verdroging. De buffercapaciteit van het systeem neemt over het

algemeen toe door denitrificatie en sulfaatreductie. Het fosfaat dat door oxidatie van ijzerverbindingen werd vastgelegd komt door reductieprocessen weer vrij beschikbaar in het bodemvocht terwijl de zware metalen weer worden opgenomen in het bodemadsorptiecomplex.

1.3.7 Nitraat (NO₃-)

Omzetting van stikstof (N) naar de bodem komt voor in organisch en anorganisch materiaal voorkomen. In anorganisch materiaal is het aanwezig als ammonium (NH₄⁺), nitraat (NO₃-) en nitriet(NO₂-). Ammonium zit vaak gebonden aan het bodemadsorptiecomplex en is daarom een stuk minder mobiel dan nitraat en nitriet. Ammonium kan door nitrificerende bacteriën worden omgezet in nitraat (nitrificatie). Hierbij wordt H⁺ gevormd dat bij onvoldoende buffercapaciteit tot verzuring kan leiden.

Denitrificatie = $\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Nitrificatie = $4 \text{NO}_3^- + 4 \text{C organisch} \rightarrow 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Omzetting naar ammonium = $\text{NO}_3^- + 2 \text{C organisch} + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2 \text{CO}_2 + \text{OH}^-$

Denitrificatie hangt af van de redoxpotential en de beschikbaarheid van zuurstof, organisch materiaal en van de zuurgraad. Denitrificatie wordt bij aerobe omstandigheden geremd. Naast stikstofgas (N₂) en (bi) carbonaat wordt door denitrificatie ook extra buffercapaciteit gevormd. Nitrificatie-denitrificatie kan tot een verlaagd stikstof beschikbaarheid leiden, in een systeem. Dit speelt voornamelijk een rol in afwisselend natte en droge bodems. Nitrificatie en denitrificatie volgen elkaar snel op wanneer in het aërobe laagje denitrificatie plaatsvindt en het gevormde nitraat vervolgens in de anaërobe laag wordt gedenitrificeerd (Smolders *et al.* 2006b).

Daarnaast kan nitraat worden gereduceerd door gereduceerd ijzer- en zwavel verbindingen in de bodem. Het gaat dan vooral om ijzersulfide (FeS_x). Bij de oxidatie van ijzersulfiden (FeS_x) kan zowel het gereduceerde zwavel als het gereduceerde ijzer worden geoxideerd.

1.4 Onderzoeksvragen

De onderzoeksvraag in het project tijdelijke Droogval: “Welke biogeochemische processen treden hoofdzakelijk op die een rol kunnen spelen in de beschikbaarheid van fosfaat onder permanent natte condities en ten gevolge van tijdelijke droogval.

De onderzoeksvragen in het microcosmos experiment zijn:

- Welke belangrijke biogeochemische processen treden op in bodems ten gevolge van droogval die o.a. van invloed kunnen zijn op de nutriëntenbeschikbaarheid (o.a. fosfaat, ammonium en nitraat).
- Zijn er negatieve effecten van droogval te verwachten?
- Kunnen de resultaten van het onderzoek op microschaal geëxtrapoleerd worden naar mesocosmos- en/of veldschaal?

1.5 Leeswijzer

Het experiment, hieronder vallen herkomst van de onderwaterbodems, de methode, chemische analyse en data analyse, wordt omschreven in hoofdstuk 2. De resultaat beschrijving in hoofdstuk 3 presenteert de gevonden en gemeten gegevens omgezet in grafieken. Verder volgen discussie/conclusie, literatuurlijst en een overzicht van gebruikte websites.

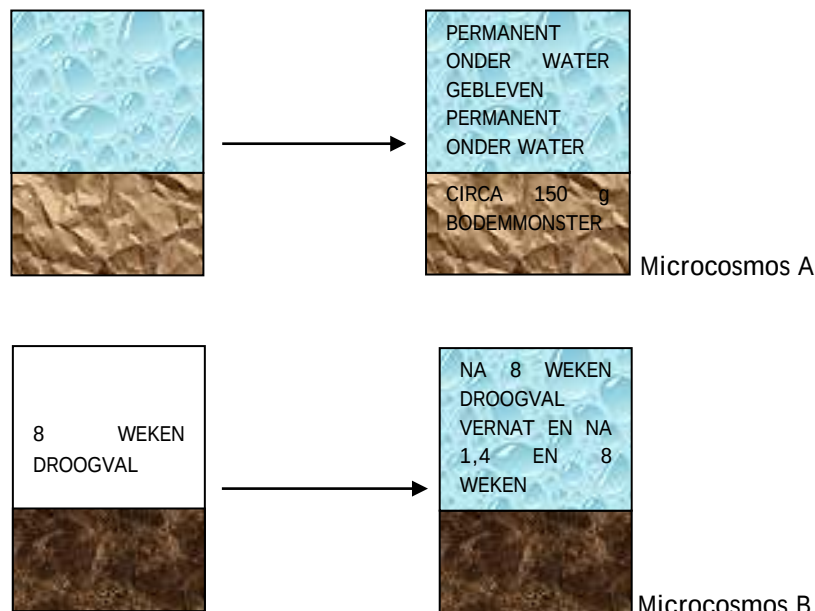
2. Experiment

2.1 Herkomst monsters

Er zijn op 22 verschillende locaties in Nederland 73 monsters verzameld (bijlage 2). Het betreft hier locaties die een overzicht vertegenwoordigen van diverse bodemtypen (bijlage3). De monsters zijn in natuurlijke oppervlakte wateren (plassen) genomen en omvatten veelal de sliblaag van de waterbodem. Het gaat hierbij om de de bovenste 10 cm van de waterbodem, omdat daar de grootste effecten te verwachten zijn. De bodemonsters zijn met behulp van een grondboor of een zuigerboor verzameld en gekoeld, luchtdicht en in plastic zakjes vervoerd en bewaard tot verwerking in het laboratorium te Nijmegen.

2.2 Methode

Het microcosmos experiment is in het laboratorium in Nijmegen bij B-ware uitgevoerd. De monsters zijn in tweeën gesplitst, Microcosmos A en Microcosmos B (foto 1). Microcosmos A bevat een monster welke aangevuld met demiwater onder anaërobe (permanent natte) omstandigheden werd weggezet (figuur3). Het andere, microcosmos B (aëroob), is gedurende 8 weken langzaam drooggevallen. In elk microcosmos werd circa 150 gr, vers gewicht, bodem aangebracht.



Figuur 3 Schematische weergave van microcosmos A en B

Na 8 weken droogval is er een nulmeting geweest van de waterlaag in microcosmos A. Tevens is er bodemvocht verzameld in microcosmos A+B. Na hervernatten is er een 0 meting geweest na 1 en 4 weken. Na 8 weken is er bodemvocht en bodem verzameld. In de bodem is een rhizon (lysiemeter -rhizonsampler) geplaatst om de chemie van het bodemvocht te bepalen. De rhizon, gekoppeld aan een flesje onder vacuüm heeft op deze manier het bodemvocht uit de bodem onttrokken (foto 2).

Het gehele experiment van moment vanaf droogval tot het nemen van het laatste monster omvat 16 weken. (Tabel 1 Overzichtstabel tijdstip metingen). Uit de analyses zijn bodem chemische metingen verricht. Met deze metingen zijn de gehalten van pH, Ca, Mg, Fe, Mn, S, Mn, Na, K, Al, Zn, Si bepaald in zowel de waterlaag, bodemvocht en bodem. De metingen geven aan wat de aanwezige hoeveelheid concentraties in de monsters aan en hoe de uitwisseling van deze elementen na tijdelijke droogval verlopen is (contact met zuurstof).



Foto 1 Microcosmos potten (foto's C. Klaren)

Tabel 1 Overzichtstabel tijdstip metingen

	Serie 1	Serie 1	Serie 2	Serie 2
Verzamelen bodemonsters	1A t/m 33A	1B t/m 33B	34A t/m 73B	34B t/m 73B
Inwegen monsters en inzet proef	02-07-2010	02-07-2010	27-09-2010	27-09-2010
WATERLAAG				
pH nul meting bij vernatting	01-09-2010		29-11-2010	
Redox nul meting bij vernatting	01-09-2010		29-11-2010	
AA en ICP nul meting bij vernatting	01-09-2010		30-11-2010	
TIC nul meting bij vernatting	01-09-2010		30-11-2010	
pH meting na 1 week vernatting	07-09-2010	07-09-2010	07-12-2010	07-12-2010
pH meting na 4 weken vernatting	05-10-2010	05-10-2010	03-01-2011	03-01-2011
AA en ICP meting na 4 weken vernatting	05-10-2010	05-10-2010	03-01-2011	03-01-2011
TIC meting na 4 weken vernatting	05-10-2010	05-10-2010	03-01-2011	03-01-2011
pH meting na 8 weken vernatting	02-11-2010	02-11-2010	31-01-2011	31-01-2011
Redox meting na 8 weken vernatting	02-11-2010		31-01-2011	
AA en ICP meting na 8 weken vernatting	02-11-2010	02-11-2010	31-01-2011	31-01-2011
TIC meting na 8 weken vernatting	02-11-2010	02-11-2010	31-01-2011	31-01-2011
BODEMVOCHT				
pH nul meting bij vernatting	01-09-2010	01-09-2010	30-11-2010	30-11-2010
Redox nul meting bij vernatting	01-09-2010	01-09-2010	30-11-2010	30-11-2010
AA en ICP nul meting bij vernatting	01-09-2010	01-09-2010	30-11-2010	30-11-2010
TIC nul meting bij vernatting	01-09-2010	01-09-2010	30-11-2010	30-11-2010
pH meting na 8 weken vernatting	02-11-2010	02-11-2010	31-01-2011	31-01-2011
Redox meting na 8 weken vernatting			31-01-2011	31-01-2011
AA en ICP meting na 8 weken vernatting	02-11-2010	02-11-2010	31-01-2011	31-01-2011
TIC meting na 8 weken vernatting	02-11-2010	02-11-2010	31-01-2011	31-01-2011
Methaan meting	03-11-2010	03-11-2010	02-02-2011	02-02-2011
BODEM				
Volume metingen	02-11-2010	02-11-2010	31-01-2011	31-01-2011
Stoofdrogen en malen sediment	04-11-2010	04-11-2010	01-02-2011	01-02-2011
verassen	05-11-2010	05-11-2010	02-02-2011	02-02-2011
Destructie	23-11-2010	23-11-2010	02-02-2011	02-02-2011



Foto 2 Rhizon geplaatst in bodem om bodemvocht te verzamelen met behulp van een vacuüm-flesje (foto's C. Klaren)

Aan het einde van het experiment is de hoogte van de bodem opgemeten (in cm) en is de concentratie methaan (CH_4) gemeten in het bodemvocht. Tevens is bodem verzameld voor het uitvoeren van een bodemdestructie om het totale gehalte aan elementen (totaal Ca, Mg, Fe, Mn, S, Mn, Na, K, Al, Zn, Si) te bepalen.

2.3 Chemische analyse

De volgende biochemische processen zijn op de volgende wijze gemeten;

1. pH: is gemeten met een pH/Redox meter (WTW Multi parameter 340i/set) in de waterlaag en het opgevangen bodemvocht.
2. Redox: met een pH/Redox meter in de waterlaag en het opgevangen bodemvocht, dezelfde meter zoals hierboven, dit om afwijkingen als gevolg van verschillende apparatuur te vermijden.
3. TIC: met een TIC apparaat, wordt het Total Inorganic Carbon gehalte van een monster bepaald. Uiteindelijk kunnen met behulp van de pH het CO_2 , HCO_3^- en CO_3^{2-} bepaald worden. Het monster, 0,5ml water uit de waterlaag of het bodemvocht, wordt in een zuur milieu gespoten (H_3PO_4) waarbij alle HCO_3^- en CO_3^{2-} in CO_2 wordt omgezet. Dit wordt met behulp van een constante flow van stikstofgas naar de infrarood spectro fotometer gebracht. De meting berust op het feit dat het verschil tussen absorptie en referentie gemeten wordt. Om te voorkomen dat er vocht in het apparaat komt zijn magnesium- perchloraat buisjes in het apparaat aanwezig (zie foto 3). De gemeten CO_2 waarden worden vervolgens naar een computer gestuurd en zijn af te lezen in het bijbehorende programma (foto 4).
4. AA: een monster, 5 tot 10 ml water uit de waterlaag of van het bodemvocht zijn door de Auto Analyser gegaan om de waarden van NO_3 NH_4 PO_4 K NaCl te bepalen
5. ICP: een monster, 5 tot 10 ml water uit de waterlaag of van het bodemvocht in reageerbuisje waar 0,1 ml salpeterzuur (HNO_3) is toegevoegd. Hiermee zijn de waarden in ($\mu\text{mol/l}$) van Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Zn van het desbetreffende monster bepaald.



Foto 3 TIC-apparaat met magnesium buisjes



Foto 4 programma op beeldscherm zichtbaar. (foto's C.Klaren)

De destructie van de bodems wordt uitgevoerd door verschillende handelingen. Ten eerste zijn per microcosmos twee aluminium cupjes (cupje A en B) gevuld met een gelijke hoeveelheid bodem. Deze zijn ingewogen en in een stoof geleidelijk gedroogd. Na het drogen zijn ze opnieuw gewogen en is er één cupje per microcosmos onder zeer hoge temperatuur verast. Het andere cupje is weggegooid.

De veraste grond is vermalen en voor totale destructie ingewogen. Hierbij gaat het om ongeveer 0,2 gram per monster. De zeer fijn gemalen bodem wordt in gesloten teflon buisjes met 5 ml salpeterzuur (HNO_3) en 1 ml waterstofperoxide (H_2O_2) gedestruëerd met behulp van een destructiemagnetron (Ethos 1 type 128660 Senior1). Het monster kan na verdunning met demiwater (10x) gemeten worden op de ICP.

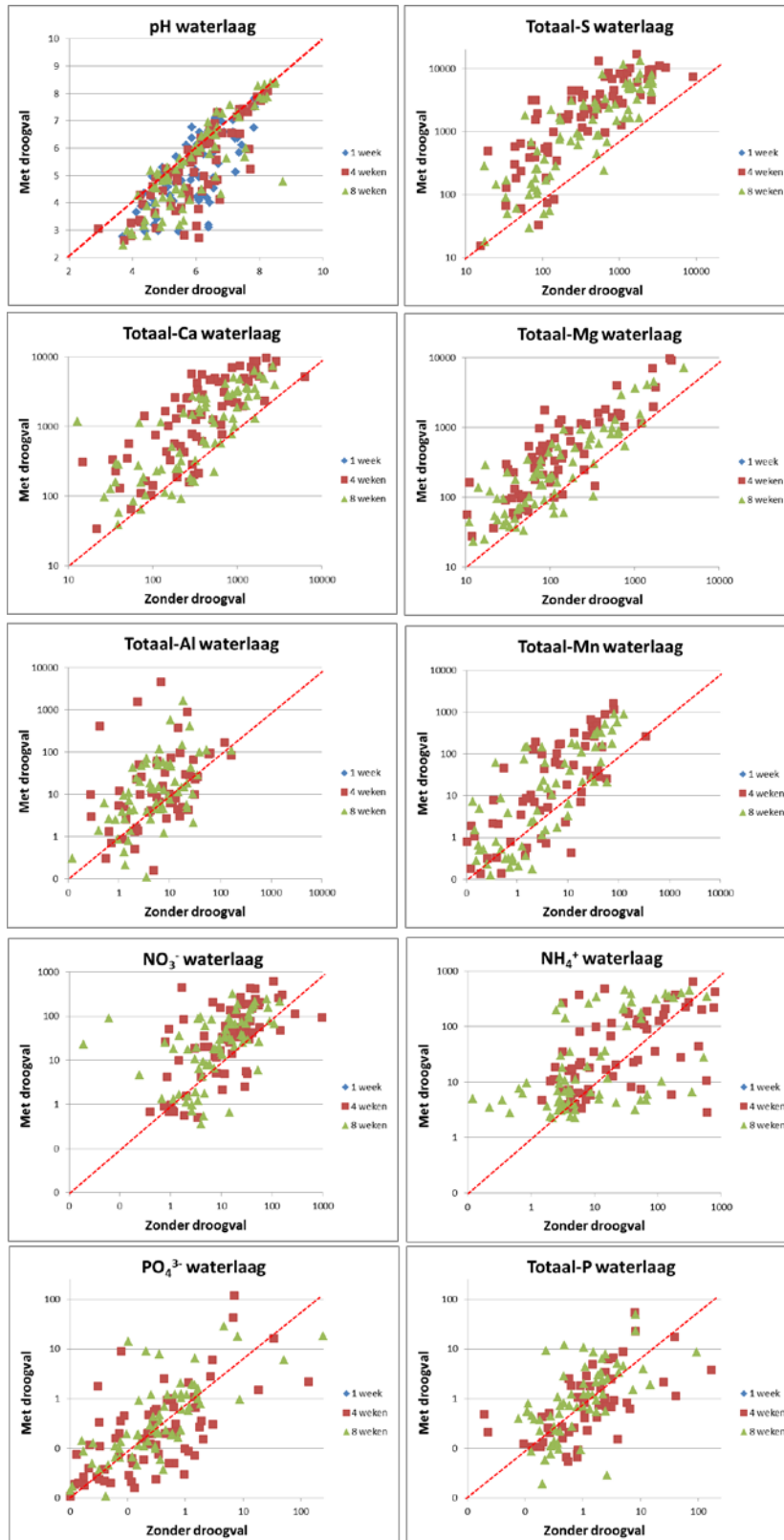
2.4 Data analyse

De verkregen data uit de analyses zijn verwerkt in een groot databestand en werden geordend op metingen door de tijd per waterlaag, bodemvocht en bodem (bijlage 3).

De data, vertaald in grafieken, geven de samenhang van de verschillende biochemische processen aan. In totaal zijn er 146 monsters in het Excel-databestand opgenomen. 73 monsters die tijdelijk zijn droogvallen en 73 monsters die permanent onder water zijn gebleven.

3 Resultaten

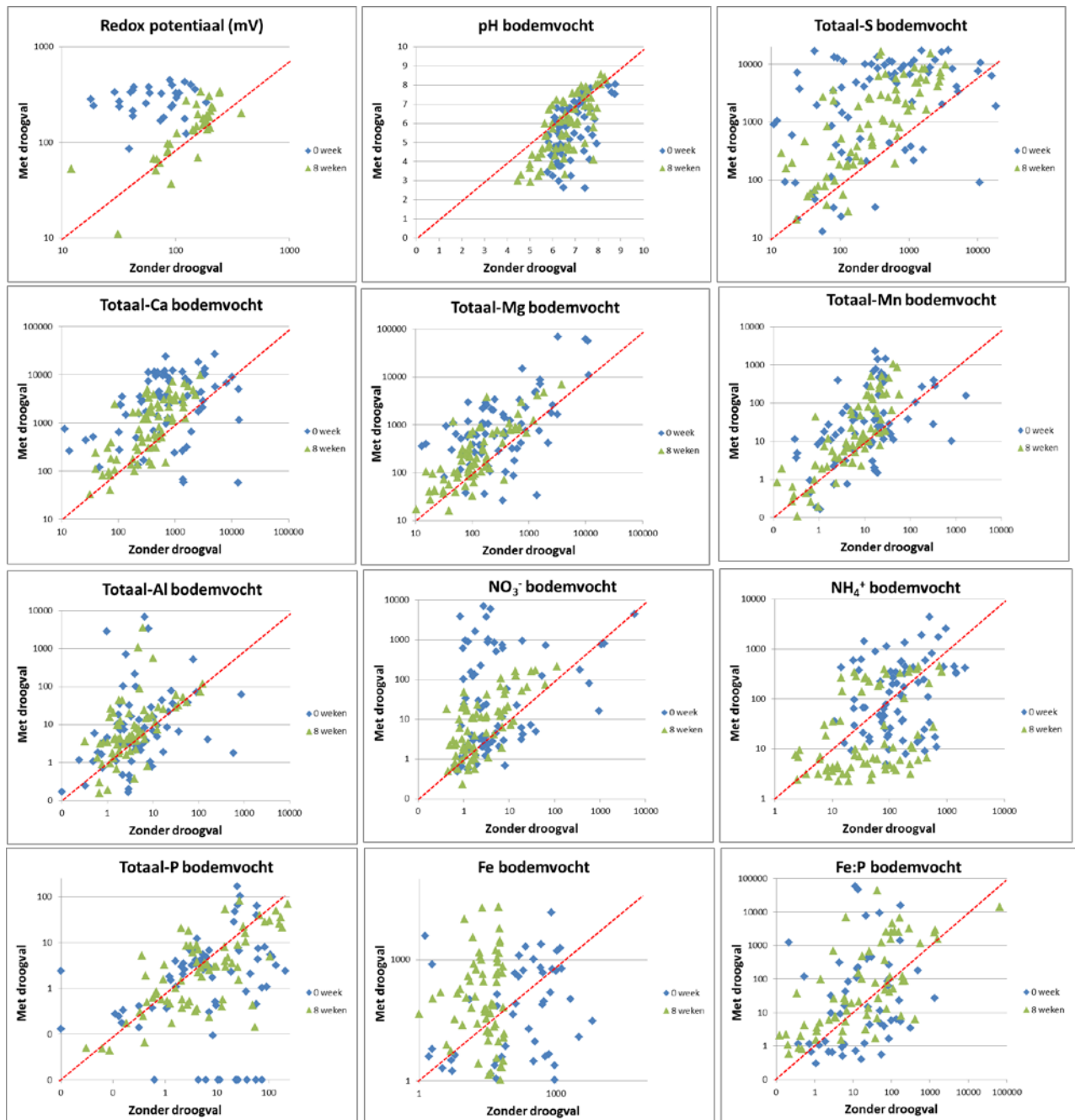
3.1 Waterlaag



Figuur 4 Chemische analyses van de waterlaag ($\mu\text{mol/L}$) respectievelijk 1 ($t=1$), 4 ($t=4$) en 8 weken ($t=8$) na hervernatten van bodems die van tevoren wel en niet drooggevallen zijn. De rode lijn is de één op één lijn waarop de punten zouden liggen als er geen effect van droogval op de betreffende parameter zou zijn.

In figuur 4 staan de resultaten van de analyses aan het oppervlaktewater vermeld. Omdat het effect van droogval op sommige bodems zeer sterk is, is gekozen om de parameters logaritmisch uit te zetten. Uit de analyses blijkt dat de pH ten gevolge van droogval van de bodem sterk gedaald is. Het lijkt erop dat de pH in de loop van de tijd (na 8 weken) weer langzaam toeneemt. De concentraties aan S, Ca en Mg nemen in de meeste bodems sterk toe ten gevolge van droogval. Deze concentraties lijken in de loop van de tijd weer lichtelijk af te nemen. Verder is er een toename aan de concentratie van de metalen Al en Mn ten gevolge van droogval en deze concentraties lijken (nog) niet af te nemen in de tijd. Tenslotte leidt droogval tot een verhoogde concentratie NO_3^- in de waterlaag in een zeer groot aantal bodems. Dit geldt ook voor de concentratie NH_4^+ . Droogval lijkt geen effect te hebben op de concentratie fosfaat in de waterlaag.

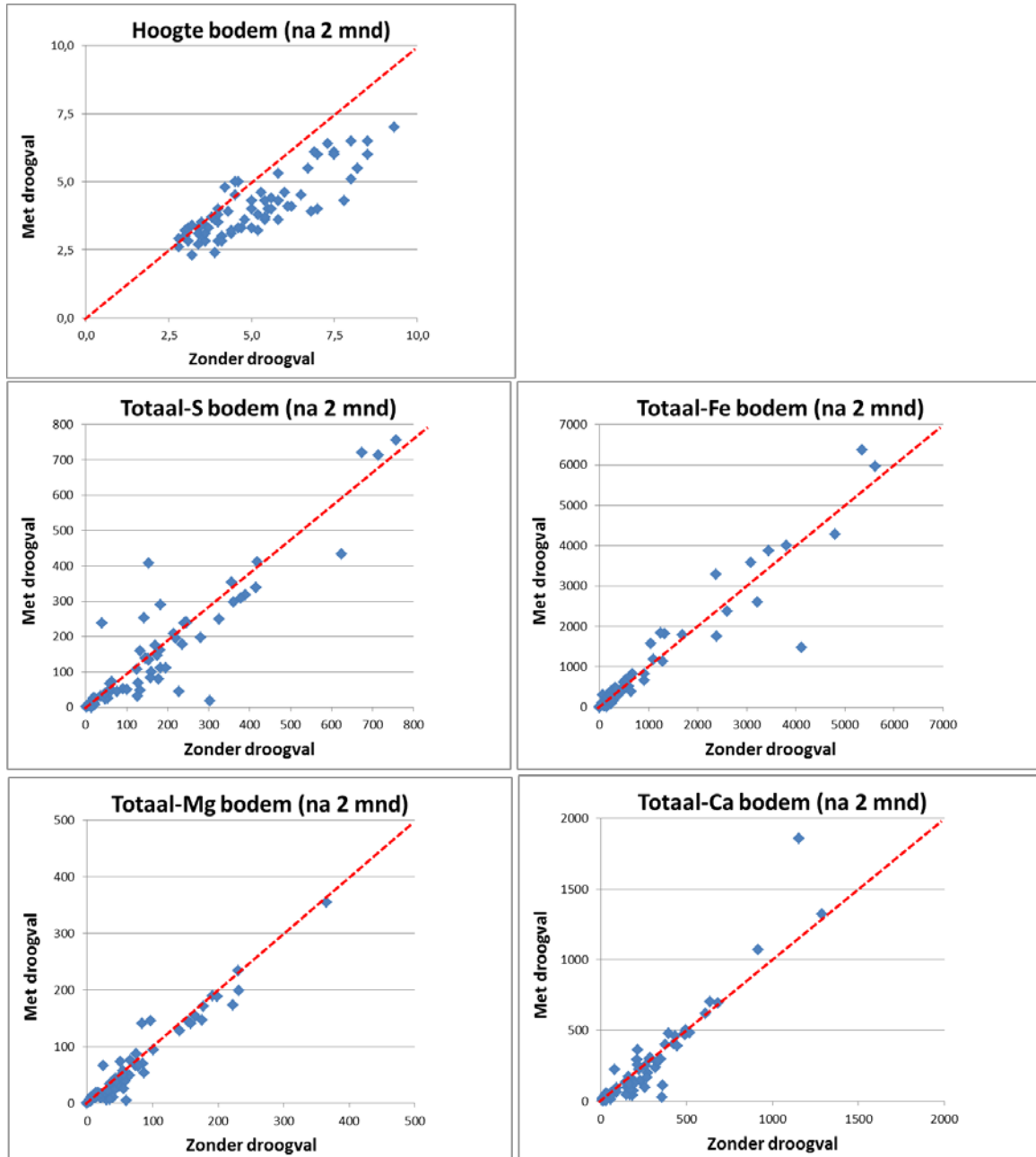
3.2 Bodemvocht



Figuur 5 Chemische analyses van het bodemvocht ($\mu\text{mol/L}$) van bodems die niet zijn drooggevalen en bodems die wel zijn drooggevalen gedurende 2 maanden (0 weken). Tevens is de chemie bepaald na 2 maanden van hervernatten. De rode lijn is de één op één lijn waarop de punten zouden liggen als er geen effect (meer) van droogval op de betreffende parameter zou zijn.

In figuur 5 staan de resultaten van de analyses aan het bodemvocht. Omdat het effect van droogval op sommige bodems zeer sterk is, is gekozen om de parameters logaritmisch uit te zetten. Uit de resultaten blijkt dat de redoxpotentiaal van de bodem sterk is toegenomen ten gevolge van droogval. Hierbij moet vermeld worden niet van alle monsters de redox potentiaal bepaald is (nummers 34 t/m 73 zijn gemeten). Bij 0 weken ligt de redox potentiaal ver boven de lijn, terwijl na 8 het verschil in redox potentiaal tussen de wel en niet drooggevalen bodems niet meer zichtbaar is. De pH in het bodemvocht daalt sterk ten gevolge van droogval. Na hervernatten is een lichte verhoging waarneembaar (na 8 weken). De concentraties S, Ca en Mg nemen sterk toe in het bodemvocht van de drooggevalen bodems en ook hier is een afnemende trend te zien na hervernatten. De concentraties Al en Mn in het bodemvocht nemen in een groot aantal bodems sterk toe ten gevolge van droogval en er is geen duidelijke afname zichtbaar na hervernatten. De concentratie NO₃⁻ in het bodemvocht neemt in een groot aantal drooggevalen sterk toe en dit effect is nog steeds zichtbaar na 8 weken hervernatten. De effecten van droogval op de concentratie ammonium en fosfaat in het bodemvocht waren minder duidelijk. Wel is zichtbaar dat de concentratie vrij gereduceerd ijzer in het bodemvocht 8 weken na hervernatten veel hoger is in de drooggevalen bodems dan in de niet drooggevalen bodems. Het resultaat is dat ook de Fe:P ratio in het bodemvocht van de meeste bodems hoger is dan in de niet drooggevalen bodems 8 weken na hervernatting.

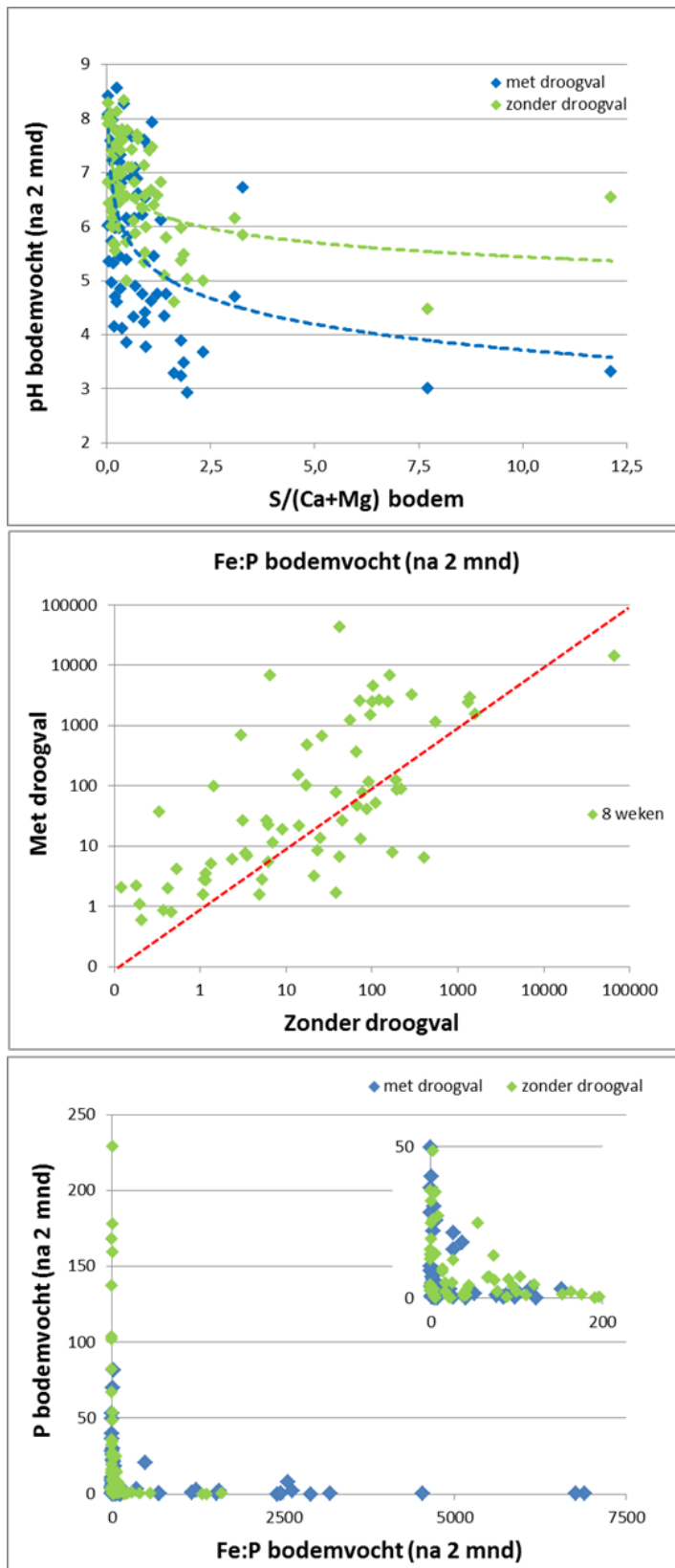
3.3 Bodemanalyse



Figuur 6 Chemische analyses van de bodem ($\mu\text{mol}/\text{gram}$ droge bodem) 8 weken na hervernatten van drooggevallen en niet drooggevallen bodems. De rode lijn is de één op één lijn waarop de punten zouden liggen als er geen effect (meer) van droogval op de betreffende parameter zou zijn.

De grafieken in figuur 6 behoren tot de bodemanalyse. De hoogte van de bodems laat zien dat de drooggevallen bodems zijn ingeklonken. De totale gehalten aan S, Ca en Mg zijn in een groot aantal drooggevallen bodems lager dan in de niet drooggevallen bodems. Deze trend is niet zichtbaar in het totaal Fe gehalte van de bodems in de andere gemeten parameters (resultaten niet gegeven).

3.4 Belangrijke interacties tussen parameters



Figuur 7 Belangrijke gevonden interacties tussen verschillende parameters in bodem en bodemvocht.

Uit Figuur 7 blijkt dat bodems ten gevolge van droogval sterk kunnen verzuren en dat de mate van verzuring gecorreleerd is aan de $S/(Ca+Mg)$ ratio in de bodem. Verder is gebleken dat Fe:P ratio in het bodemvocht van drooggevalen bodems sterk toeneemt in de periode na hervernatten. De Fe:P ratio is verder gecorreleerd met de totaal-P concentratie in het bodemvocht.

Discussie / Conclusie

De onderzoeksvragen voor dit microcosmos experiment waren:

1. Welke belangrijke biogeochemische processen treden op in bodems ten gevolge van droogval die o.a. van invloed kunnen zijn op de nutriëntenbeschikbaarheid?
2. Zijn er negatieve effecten van droogval te verwachten?
3. Kunnen de resultaten van het onderzoek op microschaal geëxtrapoleerd worden naar mesocosmos- en/of veldschaal?

1. Uit de resultaten is gebleken dat droogval van onderwaterbodems kan leiden tot stikstofverliezen. In de drooggevallen bodems nam de concentratie nitraat zowel in bodemvocht als waterlaag duidelijk toe. Dit is een gevolg van een verhoogde mineralisatie van organisch materiaal onder invloed van zuurstofindringing. Het ammonium dat gevormd wordt bij de afbraak wordt achtereenvolgens genitrificeerd tot nitraat. In diepere anaerobe delen van de bodem kan dit doorgaans gedenitrificeerd worden tot stikstofgas (N_2) dat verdwijnt naar de atmosfeer (N-verlies). Na hervernatten nam de concentratie ammonium in het grotendeel van de bodems weer afneemt, waarschijnlijk doordat het gehalte aan zuurstof ook weer afneemt. Belangrijk bij een voorspelling van fosfaatmobilisatie bij tijdelijke droogval en 'her' vernatten is niet alleen de grootte van de ijzer-gebonden fractie, maar ook de hoeveelheid van het beschikbare ijzer met fosfaat. Bij een hoge fosfaatconcentratie en een hoge bezetting van het beschikbare ijzer met fosfaat is het zo goed als zeker dat er problemen op zullen treden. Wanneer de bodem verzadigd is met fosfaat en er geen ijzer (meer) beschikbaar is, is het eutrofiëringsrisico erg groot. Als het ijzer wordt gereduceerd is er een afname van de Fe-concentratie waardoor er minder fosfaat gebonden wordt met als gevolg fosfaatmobilisatie (figuur 7). In een groot deel van de drooggevallen bodems namen de concentratie Fe^{2+} en de Fe:P ratio in het bodemvocht toe in de periode na hervernatten. Dit is gunstig aangezien het de kans dat fosfaat vrijkomt in de waterlaag verkleint. Bij een Fe:P ratio groter dan 10 neemt de kans sterk af (Geurts et al., 2008). Een groot deel van het vrije ijzer is afkomstig van de oxidatie van ijzer-sulfiden hetgeen blijkt uit de sterke toename van sulfaat in het bodemvocht en de waterlaag. Hierbij wordt sulfaat en Fe^{3+} gevormd. Het sulfaat is mobiel en diffundeert vanuit het bodemvocht naar de waterlaag. Het Fe^{3+} oxideert en blijft in vast vorm achter in de aerobe bodem (niet bemonsterd met rhizons) zolang deze nog zuurstof en/of nitraat bevat die als redox buffer fungeren. Echter, na hervernatten zullen de concentratie zuurstof en nitraat afnemen waardoor uiteindelijk ijzer meer en meer dienst gaat doen als elektron acceptor in de anaerobe afbraak van organisch materiaal (redox buffer). Hierbij wordt Fe^{2+} gevormd dat oplost in het bodemvocht en, met Fe^{3+} (hydroxiden), met rhizons kan worden bemonsterd (dus wel meetbaar in bodemvocht). Dit gereduceerde ijzer kan in de aerobe toplaag van de bodem oxideren tot Fe-(hydr)oxiden die in staat zijn fosfaat sterk te binden en te voorkomen dat dit vrijkomt in de waterlaag.

2. De resultaten laten zien dat droogval ook kan leiden tot ongewenste effecten nl veranderingen (sterke verlaging) van de zuurgraad gepaard gaande met mobilisatie van metalen (in dit geval aluminium en mangaan). Dit kan worden toegeschreven aan de beperkte buffercapaciteit van een bodem in relatie tot oxidatie van een verhoudingsgewijs grotere hoeveelheid aan ijzersulfiden. Bij oxidatie van ijzer-sulfiden worden ijzer(hydr)oxiden, sulfaat en zuur gevormd. Het zuur reageert met het bodemadsorptiecomplex en wisselt uit met basische kationen waaronder Ca^{2+} en Mg^{2+} die hierdoor vrijkomen en leiden tot een verhoogde concentratie in het bodemvocht. Als alle basische kationen aan het complex zijn uitgewisseld met zuur daalt de pH. Bij een lagere pH (4,5 - 5,5) kunnen achtereenvolgens Ca en Mg- carbonaat in oplossing gaan. Deze twee processen verklaren de sterke toename van deze ionen in het bodemvocht en de waterlaag

na hervernatten van de drooggevalle bodems. Indien de pH verder daalt, kunnen gaan ijzer(hydr)oxiden in oplossing waar doorgaans metalen sterk aan binden. Bij een kleine afname van de pH stijgt de aluminiumconcentratie aanzienlijk (Drever 1997; Lucassen et al. 2002a). IJzer blijft langer vast zitten door een sterker adsorptie vermogen wat te zien is in de figuren 4 en 5.

3. Of deze gegevens nu een basis kunnen vormen voor opschaling naar mesocosmos en buitenschaal niveau is niet zo vanzelfsprekend.

Droogval had duidelijk een effect op de Fe^{2+} concentratie en de Fe:P ratio in het bodemvocht hetgeen indicatief was voor een lagere fosfaatconcentratie en doorgaans ook voor een lagere fosfaatomobilisatie naar de waterlaag (Geurts et al., 2008). Uit de grafieken bleek dat deze processen ook daadwerkelijk optreden in de microcosmos proefjes. Echter, we maten geen duidelijk verschil in het fosfaatgehalte van de waterlaag behorend tot de wel en niet drooggevalle bodems. De meeste bodems hadden ook al een laag fosfaatgehalte in de waterlaag ($< 1 \mu\text{M}$). Waarschijnlijk is er in de microcosmos opzetjes een grote invloed van zuurstof uit de atmosfeer doordat er maar een paar cm water boven de bodems stond in de permanent natte behandeling. Onder veldcondities is dit vaak 1-2 meter. Hierdoor zal de bodem in de microcosmos opzet toch in bepaalde mate geoxideerd zijn geraakt en in staat tot fosfaatbinding. De microcosmos opzet leidt dus waarschijnlijk tot een relatief hoge redox potentiaal in de toplaag (bovenste mm 's) van de bodem waardoor de fosfaatomobilisatie naar de waterlaag onderschat wordt onder permanent natte condities. Deze roestlaagjes waren ook vaak zichtbaar in de permanent natte bodems (roestlaagje).

Een ander verschil tussen de microcosmos-potjes en een opgeschaalde situatie zal zijn dat het verdrogingseffect (percentage vocht) van droogval op een waterbodem juist extremer zal zijn dan onder opgeschaalde conditie of onder veldconditie. De bodem wordt droger dan in de praktijk zal zijn. Hierdoor zal er meer mineralisatie en nitrificatie optreden, maar de denitrificatie van nitraat zal juist lager zijn. Dit leidt waarschijnlijk tot hogere ammonium- en/of nitraatconcentraties maar netto tot een lager stikstofverlies dan in de veldsituatie.

Tenslotte is er in de microcosmos potjes geen laterale en verticale buffering met respectievelijk nog wat gebufferd oppervlaktewater en grondwater zoals in de veldsituatie wel het geval zal zijn bij droogval. Hierdoor zal de mate van verzuring en de mate van mobilisatie van metalen ten gevolge van droogval waarschijnlijk overschat worden gebaseerd op de microcosmos potjes.

Overschattingen en onderschattingen gebaseerd op de microcosmosproefjes zal verder blijken als de resultaten van de mesocosmosproef bekend zijn. In deze proef vindt overigens, in tegenstelling tot de microcosmosproef, ook kieming van waterplanten plaats ten gevolge van droogval. Sommige waterplanten kunnen efficiënt zuurstof in de bodem pompen hetgeen gunstig is voor fosfaatbinding en het stimuleren van stikstofverliezen (middels stimuleren nitrificatie). Verder hebben waterplanten een stabiliserend effect op de waterlaag en beperken zij het opwervellen van bodemdeeltjes waardoor ze een positief effect hebben op de troebelheid/helderheid van de waterlaag. Verder scheiden sommige waterplanten, waaronder kranswieren, allopathische stoffen af die de groei van algen remmen. De positieve effecten van waterplanten op de kwaliteit van de waterlaag worden niet meegenomen in de microcosmosproefjes.

Om een antwoord te geven op de vraag welke kan nu met de resultaten gekeken worden naar de uitslagen van de analyses. De eventuele negatieve effecten van droogval als die te verwachten zijn worden vanzelf aangestipt.

Belangrijk bij een voorspelling van fosfaatmobilisatie bij tijdelijke droogval en 'her' vernatten is niet alleen de grootte van de ijzer-gebonden fractie, maar ook de hoeveelheid van het beschikbare ijzer met fosfaat. Bij een hoge fosfaatconcentratie en een hoge bezetting van het beschikbare ijzer met fosfaat is het zo goed als zeker dat er problemen op zullen treden. Wanneer de bodem verzadigd is met fosfaat en er geen ijzer (meer) beschikbaar is, is het eutrofiëringsrisico erg groot. Als het ijzer wordt gereduceerd is er een afname van de Fe-concentratie waardoor er minder fosfaat gebonden wordt met als gevolg fosfaatmobilisatie (figuur 7). Na 8 weken tijdelijke droogval lijkt de pH zich in de meeste bodems te herstellen (figuur 4 en 5). Als de pH hersteld zullen de processen zich in omgekeerde volgorde afspelen en kan het fosfaat zich weer binden (vastleggen).

Het effect dat sulfaat heeft op een natte bodem wordt beïnvloed door de aanwezigheid van nitraat in de bodem. Als de sulfaatbelasting lager is dan de nitraatbelasting zal nitraat optreden als redoxbuffer (figuur 2) je ziet een toename van nitraat (NH_4^+) in de waterlaag. Ijzersulfiden die in de bodem zijn opgeslagen zullen oxideren waarbij ijzer (Fe^{3+}) en sulfaat vrijkomen (figuur 6). Zo kan het geoxideerde ijzer beschikbaar komen om fosfaat vast te leggen terwijl de reductie van sulfide onder anaërobe omstandigheden tegen wordt gegaan door een vrij hoge redoxpotentiaal. Als de sulfaatbelasting hoger is dan de nitraatbelasting zal de oxidatie van de ijzersulfiden door het nitraat een grotere vastlegging van het sulfaat bewerkstelligen. Als het nitraat verdwijnt, zal het sulfaat worden gereduceerd. De ijzerverbindingen zullen samen met het sulfide neerslaan. De ijzer gebonden fosfaten komen dan weer vrij. Het totale sulfaat gehalte in de bodem laat na twee maanden droogval zien dat er weinig sulfaat in de bodem van de drooggevalen microcosmos aanwezig is terwijl dit in de permanent natte bodems wel het geval is. Ook in het bodemvocht zit sulfaat (figuur 6). Hieruit kan geconcludeerd worden dat onder de aërobe omstandigheden het nitraat als redoxbuffer heeft gefunctioneerd en er een fosfaatbinding heeft plaatsgevonden.

De veranderingen in de zuurgraad kunnen toegeschreven worden aan buffercapaciteit en ijzersulfide oxidatie. Bij een lage pH (4,5 - 5,5) kan carbonaat in oplossing gaan, in waterlaag en in bodemvocht zie je een Ca verlaging optreden (figuur 5), dit kan verzuring tot gevolg hebben. Na 2 maanden is het Ca en Mg concentraat in de drooggevalen bodems ten opzichte van de niet drooggevalen bodems grotendeels afwezig (figuur 6) en is het in het bodemvocht toegenomen. Als de fosfaatbeschikbaarheid in het bodemvocht door aanwezigheid van calcium wordt verlaagd, wordt het risico dat fosfaat naar het grondwater of naar het oppervlaktewater uitspoelt kleiner (Smolders *et al.* Submitted). In mijn experiment is ook een daling van Ca en Mg in zowel de waterlaag als het bodemvocht (figuur 4 en 5) te zien. Wat duidt op verzuring. Het gehalte Al en Mn nemen toe in de waterlaag (figuur 4) terwijl de pH afneemt. Bij dit proces kan mobilisatie van metaalionen door verzuring optreden. Bij een kleine afname van de pH stijgt de aluminiumconcentratie aanzienlijk (Drever 1997; Lucassen *et al.* 2002a). IJzer blijft langer vast zitten door een sterker adsorptie vermogen wat te zien is in de figuren 4 en 5.

Of deze gegevens nu een basis kunnen vormen voor opschaling naar mesocosmos en buitenschaal niveau is niet zo vanzelfsprekend. De microcosmos monsters hebben een te grote hoeveelheid zuurstof bij de anaërobe monsters gehad. Door op kleine schaal te experimenteren moest er regelmatig demiwater bij de monsters gegoten worden, hierbij

zal er zeker zuurstof tot op de overgang van waterlaag-bodem gekomen zijn. In het veld zal dit niet gebeuren om dat op grotere diepte de regen niet zoveel invloed zal hebben. Wel kan ik de inschatting maken dat de processen die in de anaerobe monsters onder invloed van zuurstof hebben plaats gevonden langzamer of helemaal niet zullen spelen.

Literatuurlijst

1. Lucassen, E.C.H.E.T., Smolders, A.J.P. & J.G.M. Roelofs (2005a) Effects of temporary desiccation on the mobility of phosphorus and metals in sulphur-rich fens: differential responses of sediments and consequences for water table management. *Wetlands Ecology and Management* 13: 135-148.
2. Lucassen, E.C.H.E.T., Smolders, A.J.P., Lamers, L.P.M. & J.G.M. Roelofs (2005b) Water table fluctuations and groundwater supply are important in preventing phosphate eutrophication in sulphate-rich fens: consequences for wetland restoration. *Plant and Soil* 269: 109-115.
3. Lucassen, E.C.H.E.T., Smolders, A.J.P., Van de Crommenacker, J. & J.G.M. Roelofs (2004) Effects of stagnating sulphate-rich groundwater on the mobility of phosphate in freshwater wetlands: a field experiment. *Archiv für Hydrobiologie* 160: 117-131.
4. Smolders, A., Lucassen, E. & J. Roelofs. Waterpeilregulatie: een bron van aanhoudende zorg (2003) *H₂O* 24: 17-19.
5. Lucassen, E.C.H.E.T., Smolders, A.J.P. & J.G.M. Roelofs (2002a) Anti-verdrogingsmaatregelen en vegetatieherstel in Elzenbroekbossen: het belang van een natuurlijk waterregime. *Natuurhistorisch Maandblad* 91: 635-646.
6. Lucassen, E.C.H.E.T., Smolders, A.J.P. & J.G.M. Roelofs (2002b) Potential sensitivity of mires to drought, acidification and mobilisation of heavy metals: the sediment S/ (Ca+Mg) ratio as diagnostic tool. *Environmental Pollution* 120: 635-646.
7. Lucassen, E.C.H.E.T., Smolders, A.J.P. & J.G.M. Roelofs (2000) De effecten van verhoogde sulfaatgehalten in het grondwater op grondwater gevoede ecosystemen. *H₂O* 25/26: 28-31.
8. Smolders, A.J.P., Moonen, N., Zwaga, K., Lucassen, E.C.H.E.T., Lamers, L.P.M. & J.G.M. Roelofs (2006) Changes in pore water chemistry of desiccating sediments with different sulphur contents. *Geoderma* 132: 372-383.
9. Lesmateriaal hogeschool Larenstein

Webpagina's

<www.natuurportal.nl>

<www.maps.google.nl>

<www.natuurkennis.nl>

<www.ru.nl>

<www.senternovem.nl>

<www.wikipedia.nl>

<www.satfoto.dhp.nl>