

27/04/00 13:25  
NN 31127.

**Beschrijving van het gedrag van anorganisch fosfaat in  
veengronden**

**O.F. Schoumans**

BIBLIOTHEEK "DE HAAFF"  
Droevendaalsesteeg 3a  
6708 PB Wageningen

**Rapport 522**

**Staring Centrum, Wageningen, 1999**

**20 APR 2000**

NN 970723

## REFERAAT

Schoumans, O.F., 1999. *Beschrijving van het gedrag van anorganisch fosfaat in veengronden*. Wageningen, Staring Centrum. Rapport 522; 57 blz.; 6 fig.; 8 tab.; 72 ref.; 3 aanh.

Mede voor de onderbouwing van de fosfaatverliesnormen in het mestbeleid dient vastgesteld te worden in welke mate fosfaat daadwerkelijk chemisch gefixeerd wordt in veengronden. In opdracht van het ministerie van LNV is daarom nagegaan hoe zowel de binding als het weer vrijkomen van fosfaat beschreven kan worden en van welke bodemkenmerken dit gedrag van fosfaat afhangt. Uit de resultaten van het laboratoriumonderzoek blijkt dat de totale hoeveelheid fosfaat die veenmonsters kunnen vastleggen, onderling niet verschilt van die van zandmonsters. De grootste verschillen worden waargenomen in de mate waarin het fosfaat weer vrij kan komen. De fractie desorbeerbaar fosfaat is in veengronden groter en sterk afhankelijk van het organische stofgehalte. Naarmate het organische stofgehalte toeneemt, neemt ook de fractie desorbeerbaar fosfaat toe.

Trefwoorden: binding, bodemkenmerken, desorptie, fosfaat, reaktiekinetiek, sorptie, veengrond

ISSN 0927-4499

Dit rapport kunt u bestellen door NLG 35,00 over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van het Staring Centrum, onder vermelding van Rapport 522. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

©1999 Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)  
Postbus 125, 6700 AC Wageningen.  
Tel.: (0317) 474200; fax: (0317) 424812; e-mail: postkamer@sc.dlo.nl

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

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

Alterra is de fusie tussen het Instituut voor Bos- en Natuuronderzoek (IBN) en het Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het landelijk Gebied (SC). De fusie is ingegaan op 1 januari 200.

Projecten 605 en 85015

[Rap522.HM/11/99]

# Inhoud

	blz.
Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Reactiemechanismen	13
3 Procesformulering	17
3.1 Fosfaatadsorptiereactie	17
3.2 Fosfaatdiffusiereactie	18
3.3 Fosfaatsorptiereactie	19
4 Laboratoriumonderzoek	21
4.1 Invloed van de sorptiesnelheid	21
4.2 Invloed van de fosfaatconcentratie	21
4.2 Verloop van de fosfaatdesorptie	22
4.2 Al- en Fe-speciatie	23
5 Resultaten	25
5.1 Invloed van de sorptiesnelheid	25
5.2 Invloed van de fosfaatconcentratie	27
5.3 Schatting van het totaal fosfaatbindend vermogen	28
5.4 Verloop van de fosfaatdesorptie	30
5.5 Al- en Fe-speciatie	32
5.6 Relatie tussen (de)sorptie-parameters en bodemkenmerken	33
6 Conclusies	39
Literatuur	41
<b><i>Aanhangsels</i></b>	
1 Overzicht sorptieconstante Elovich-vergelijking	47
2 Overzicht sorptieconstante Freundlichvergelijking	49
3 Overzicht van desorptieconstanten van de Langmuirvergelijking	51
4 Overzicht van de gebruikte parameters	53

## Woord vooraf

In de P-deskstudie is aangegeven dat de kennis omtrent het gedrag van fosfaat in veengronden ontoereikend was om de landbouwkundige en milieukundige fosfaatverliezen goed te kunnen kwantificeren. Het ministerie van LNV heeft dan ook in het kader van DLO-programma 317 (nutriëntenmanagement op bedrijfschaal en regionale schaal) de opdracht gegeven om onderzoeksresultaten van een aantal oriënterende laboratoriumstudies, die nog niet gerapporteerd waren, nader uit te werken, te evalueren, en de fosfaatprocesformulering voor veengronden hieruit af te leiden. Het onderhavige rapport bevat de resultaten van deze analyse.

Dank is verschuldigd aan een groot aantal laboranten en stagiaires die gedurende korte of lange perioden bij het laboratoriumonderzoek betrokken zijn geweest: L. Köhlenberg, R. Koning, M.M.T. Meulenbrugge-Heijnen, R.Ch. Sjardijn en R. Zwijnen (SC-DLO), L. van Beek, L. Boogaard, S. Fiering, C. Helleman, G. Rikken, T. Vermeeren, M. Wiltink (stagiaires van het MBO College Arnhem laboratoriumopleidingen) en A. Koppelaar (stagiair IAH Larenstein, Velp).

## Samenvatting

Het Nederlandse mestbeleid is er onder andere op gericht om de fosfaatoverschotten, die in de landbouw voorkomen, zodanig terug te dringen dat verdere verslechtering van de oppervlaktewaterkwaliteit wordt tegen gegaan. Met name voor de onderbouwing van de fosfaatsnormen, die in 2008 worden opgelegd en in principe voor alle grondsoorten gaan gelden, heeft het Ministerie van LNV behoefte aan inzicht in de fosfaatverliezen die in veengronden kunnen optreden. Belangrijke fosfaatverliezen die kunnen optreden zijn anorganische fosfaatfixatie in de bodem en fosfaatuitspoeling naar grond- en oppervlaktewater. Om deze reden zijn de fosfaatlaboratoriumproeven die de afgelopen jaren met veenmonsters zijn uitgevoerd in dit rapport gebundeld en geïnterpreteerd. Allereerst is de fosfaatbindingscapaciteit in beschreven en vervolgens is vastgesteld in welke mate het gebonden fosfaat weer makkelijk vrijkomt. Bij de beschrijving van het gedrag van fosfaat is getracht aan te sluiten bij die van zandgronden omdat hierover relatief veel bekend is. Hierdoor wordt het mogelijk om op eenvoudige wijze ook voor veengronden modelberekeningen uit te voeren, aangezien dezelfde modellen hiervoor gebruikt kunnen worden. De diverse modeltoepassingen vallen echter buiten het kader van dit rapport.

Uit het laboratoriumonderzoek naar het gedrag van fosfaat in laagveengronden blijkt dat in vergelijking tot zandgronden, de invloed van de bodemlaag (horizont) op het verloop van de fosfaatsorptie/desorptie relatief groot is. Dit wordt veroorzaakt door de grote variatie in lutum- en organische stofgehalte in laagveengronden. De bovengrond van veengronden (< 0,4 m - mv.) bezit zowel veel kleimineralen als ook veel organische stof. In de lagen daaronder daalt het lutumgehalte sterk en neemt juist het organische stofgehalte toe. Vanaf ca. 0,8 m - mv. wordt grotendeels alleen maar organische stof aangetroffen.

In de bovengrond van veengronden neemt het fosfaatbindend vermogen toe naarmate de reactietijd van de bodem met fosfaat toeneemt. In de ondergrond (> 0,8 m - mv.) wordt daarentegen veelal alleen een snelle (< 1 dag) reactie waargenomen. Verder blijkt dat in de ondergrond meer dan 80% van al het gebonden fosfaat weer snel vrijkomt (desorbeert), terwijl in de bovengrond dit percentage ongeveer 50% bedraagt.

De invloed van de fosfaatconcentratie op de fosfaatbindingscapaciteit van de bodem (fosfaatsorptie isotherm) kan beschreven worden met de Freundlich vergelijking (N-machtsvergelijking). De machtsterm van deze vergelijking neemt toe met de diepte in veengronden.

De resultaten geven aan dat in de ondergrond van veengronden hoofdzakelijk sprake is van een (reversibele) adsorptiereactie, waarbij waarschijnlijk een organische-sesquioxide-fosfaatcomplex wordt gevormd. De langzaam verlopende fosfaatreactie die in de bovengrond optreedt, wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de aanwezigheid van amorfe Al/Fe(hydr)oxiden en/of Al/Fe(hydr)oxiden-polymeren die gelokaliseerd zijn op het oppervlak van de kleiplaatjes. Van dergelijke Al/Fe-(hydr)oxiden en -

polymeren is bekend dat fosfaat hierin langzaam naar binnen dringt (diffundeert), waarna vervolgens het fosfaat in het aggregaat wordt vastgelegd door een adsorptie- of precipitatiereactie.

Om na te gaan of deze hypothese juist is, is nagegaan welke Al- en Fe-verbindingen in de diverse bodemlagen worden aangetroffen (Al/Fe-speciatie) en in welke mate de fosfaatbindingsparameters gerelateerd zijn aan de mate van voorkomen van de verschillende Al- en Fe-verbindingen. Uit het Al/Fe-speciatie onderzoek blijkt dat het percentage gemakkelijk uitwisselbaar Al/Fe (AgTu-extractie) slechts enkele procenten bedraagt van de totale hoeveelheid reactief Al en Fe (gehalte aan oxalaat extraheerbare Al- en Fe).  $\text{LaCl}_3$ , als mogelijke maat voor het organisch gebonden Al en Fe, extraheert niet meer dan ca. 40% (na vier keer behandelen/extraheren). Het hoogste percentage wordt gevonden in de lagen die grotendeels uit organische stof bestaan. Eenmalige extractie met pyrofosfaat daarentegen extraheert uit deze laag direct 90% van  $\text{Al}_{\text{ox}}$  en 60% van  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ . Verder blijkt dat het pyrofosfaat extraheerbaar Al procentueel toeneemt met de diepte (van ca. 40% naar 90%), terwijl dit percentage voor Fe relatief constant is ( $\pm 50\text{-}70\%$ ). Opgemerkt wordt dat met name de pyrofosfaatmethode relatief bewerkelijk is en dat deze methode niet altijd betrouwbaar is, indien niet alle kolloïdale deeltjes na de extractie bezinken. Ondanks dit nadeel wordt verwacht dat pyrofosfaat een beter extractiemiddel is, om al het organisch gebonden Al/Fe vrij te maken, dan  $\text{LaCl}_3$ . Vergelijking van de geëxtraheerde fracties Al en Fe van veengronden met die van zandgronden geeft aan dat de kans groot is dat ook in zandgronden organisch gebonden Al en Fe een belangrijke bijdrage levert aan de fosfaatbindingscapaciteit van de bodem.

Voor een beperkt aantal monsters is nagegaan in hoeverre de parameters van de fosfaatsorptie en -desorptie karakteristieken gecorreleerd zijn met de geëxtraheerde fracties Al en Fe (met AgTu,  $\text{LaCl}_2$ , pyrofosfaat en oxalaat). Hieruit blijkt dat de twee belangrijke fosfaatdesorptieparameters ( $Q_m$  en  $k_d$ ) beide goed voorspelt kunnen worden op basis van de hoeveelheid Al en Fe geëxtraheerd met  $\text{LaCl}_3$  en pyrofosfaat. De derde parameter ( $k_s$ ) is in deze studie nog niet bepaald. De fosfaatsorptieparameters (a- en n-waarden) zijn sterk gecorreleerd met het percentage organische stof. De maximale hoeveelheid fosfaat die gebonden kan worden (maximale fosfaatbindend vermogen;  $\text{FBV}_{\text{tot}}$ ), is in veengronden, net als in zandgronden, afhankelijk van het oxalaat extraheerbaar Al en Fe. Tevens wordt in veengronden een vergelijkbare regressiecoëfficiënt voor deze maximale fosfaatbindingscapaciteit ( $\text{mmol.kg}^{-1}$ ) gevonden als die voor zandgronden wordt gevonden.

Geconcludeerd wordt dat uiteindelijk het aluminium en ijzer dat in veengronden aanwezig waarschijnlijk net zo reactief is als in zandgronden (zelfde sorptie maximum;  $\text{FBV}_{\text{tot}}$ ). Wel verschilt de invloed van de reactiesnelheid (a-waarde) en fosfaatconcentratie (n-waarde) waarmee het maximum wordt bereikt en de mate waarin ( $Q_m$ ) en wijze waarop ( $k_d$ ) het fosfaat weer vrij kan komen.

## 1 Inleiding

Ondanks dat de hoogste mestoverschotten in de zandgebieden voorkomen, bestaat de kans dat ook in veengebieden verhoogde fosfaatuitspoeling vanuit landbouwgronden optreedt. Dit wordt veroorzaakt door de relatieve ondiepe grondwaterstanden die het laagveengebied van Nederland voorkomen en de grootte van de fosfaatoverschotten die worden aangetroffen. Dat de fosfaatuitspoeling bij veengronden groot kan zijn, blijkt onder andere uit onderzoek van Reddy (1983), Blankenburg (1983) en Cogger and Duxburry (1984), die fosfaatuitspoelingscijfers publiceren die variëren van 16 tot 168 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per ha per jaar. Inzicht in de reactiesnelheid, reactiecapaciteit en bindingssterkte van deze gronden om fosfaat vast te leggen, is dan ook van belang om een indruk te krijgen van de kans op fosfaatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater, zowel voor de korte als de lange termijn.

Ook in het kader van de onderbouwing van fosfaatverliesnormen, die in het jaar 2008 voor alle grondsoorten gaan gelden, is het van belang dat rekening wordt gehouden met de (jaarlijkse) fosfaatfixatiecapaciteit van de verschillende grondsoorten, zo ook de veengronden (Oenema en van Dijk, 1994).

Uit een oriënterend onderzoek naar het gedrag van fosfaat in laagveengronden in de provincie Zuid-Holland (Schoumans et al., 1988) blijkt dat de meeste gronden relatief kwetsbaar zijn voor fosfaatuitspoeling, vooral vanwege de relatieve hoge grondwaterstanden die in de veengebieden voorkomen. Uit het onderzoek blijkt dat de fosfaatbindingscapaciteit van de verschillende veenlagen met de diepte afneemt en dat alleen in die lagen waarin ook minerale delen (lutum, slib en zand) voorkomen, een langzaam verlopende fosfaatsorptiereactie wordt waargenomen. Dit betekent dat het fosfaatfront zich steeds sneller door de bodem zal verplaatsen, naarmate de bodem verder opgeladen raakt met fosfaat. In het kader van het onderzoek naar de nutriëntenbelasting van het oppervlaktewater in veenweidegebieden (Hendriks, 1993) zijn daarom een aantal aanvullende proeven uitgevoerd. Op grond van die resultaten zijn de procesparameters voor veengronden afgeleid uitgaande van een eerste fosfaatprocesformulering die in het kader van de Derde nota Waterhuishouding in het proces georiënteerde dynamische stikstofmodel ANIMO is geïmplementeerd (Kroes et al., 1992). In de studie voor het veenweidegebied (Hendriks, 1993) werd geconcludeerd dat de fosfaatbinding door de bodem het dominante proces is voor de beschrijving van de fosforhuishouding in veengronden. Dit wordt mede veroorzaakt door het feit dat het fosforgehalte van de drie onderzochte veenprofielen zeer laag was, waardoor geen P-mineralisatie optrad maar P-immobilisatie (Hendriks, 1993). Daarnaast was het fosfaatgehalte van de verschillende horizonten relatief laag, waardoor er voldoende capaciteit aanwezig was om fosfaat te binden. De totale hoeveelheid fosfaat die werd vastgelegd (binding te zamen met immobilisatie) werd redelijk goed ingeschat. Echter, bij deze veld- en kolomproeven werd een beperkt traject van de totale fosfaatsorptie en -desorptiecapaciteit doorlopen, zodat de kalibratie en validatie slechts beperkt uitgevoerd kon worden. Hierdoor is de betrouwbaarheid van de voorspellingen voor die situaties waarbij de veengronden sterk met fosfaat wordt

opgeladen dan wel worden uitgelooft, beperkt. Aangezien daarnaast in het laagveengebied ook relatief veel kwel voorkomt, is het verloop van het reactiemechanisme van fosfaat in de ondergrond van veengronden ook van groot belang om de grootte van de fosfaatuitspoeling naar het oppervlaktewater goed aan te kunnen geven.

Omdat de oorspronkelijke fosfaatprocesformulering van de ANIMO-P-module voor kalkloze zandgronden niet geheel voldeed, is deze voor deze grondsoort gewijzigd (Schoumans, 1995). Ook voor veengronden zijn er kanttekeningen te plaatsen bij de oorspronkelijke procesformulering, zoals deze door Hendriks (1993) is gehanteerd, zodat het zinvol is om vast te stellen of de nieuwe formulering, die voor zandgronden voldoet, niet (beter) voldoet. Om deze reden zijn de laboratoriumproeven, die in dit kader van verschillende projecten de afgelopen jaren bij SC-DLO zijn uitgevoerd, geëvalueerd, teneinde meer duidelijkheid te verschaffen omtrent de beschrijving van het reactiemechanisme van fosfaat in veengronden. Op grond van deze evaluatie zijn een beperkt aantal aanvullende laboratoriumexperimenten uitgevoerd, ter verificatie en/of ter bepaling van relevante procesparameters. De resultaten van dit onderzoek zijn in dit rapport vermeld. Hierbij is de volgende opbouw gehanteerd. Hoofdstuk 2 geeft een overzicht van relevante abiotische fosfaatreacties die in veengronden op kunnen treden. In hoofdstuk 3 wordt ingegaan op mogelijke procesformulering voor deze fosfaatreacties. In de hoofdstukken 4 en 5 wordt respectievelijk de laboratoriumproefopzet en de resultaten van het laboratoriumonderzoek besproken, gevolgd door de conclusies en de aanbevelingen (hoofdstuk 6).



## 2 Reactiemechanismen

De bovengrond van (laag)veengronden (0-0,4 m) bestaat voornamelijk uit kleimineralen (*lutum*) en organische stof. Beneden de 0,4 m neemt het organische-stofgehalte met de diepte toe en daalt het *lutum*gehalte. Op ca. 0,8 m beneden maaiveld wordt voornamelijk organische stof aangetroffen. Schoumans (1995) heeft een overzicht gegeven welke bodemdeeltjes fosfaat kunnen vastleggen. Voor veengronden komen de volgende reactieve componenten in aanmerking:

- micro-kristallijne Al- en Fe-(hydr)oxiden.
- Al en Fe (evt. als hydroxidenkation) gebonden aan organische stof
- randen van kleimineralen
- Al en Fe (evt. als hydroxidenkation) gebonden aan het oppervlak van kleimineralen

Bij de beschrijving van de reactie van fosfaat met micro-kristallijne *Al- en Fe-(hydr)oxiden* wordt er onderscheid gemaakt in een snel (< 1 dag) verlopende oppervlaktereactie (o.a. Atkinson, 1979: goethiet; Breeuwsma, 1973: hematiet; Van Riemsdijk, 1979: gibbsiet) en een langzaam verlopend diffusieproces (Van Riemsdijk, 1979; Barrow, 1983; van der Zee, 1988). De oppervlaktereactie wordt gezien als een liganduitwisseling tussen fosfaationen met een OH- of H<sub>2</sub>O-groep aan het oppervlak van de metaal(hydr)oxiden (Atkinson et al., 1972; Breeuwsma, 1973; Parfitt et al., 1975 en 1977). Ten aanzien van de beschrijving van het diffusieproces worden verschillende reactiemechanismen aangegeven. Van Riemsdijk (1979) en Barrow (1983) beschrijven het diffusieproces als een diffusie van fosfaat door de vaste fase van metaal(hydr)oxiden heen, waarbij metaal(hydr)oxiden worden omgezet in een coating van slecht oplosbare metaalfosfaten. Van der Zee (1988) geeft aan dat de diffusie door de vaste fase heen relatief langzaam verloopt en het waarschijnlijker is dat diffusie door de microporiën plaatsvindt, waarna precipitatie optreedt. Madrid en de Arambarri (1985) en Willett et al. (1988) spreken ook van een fosfaaddiffusie in de microporiën van aggregaten echter nu gevolgd door een oppervlaktereactie in de microporiën die vergelijkbaar is met die aan het buitenoppervlak van de Al- en Fe-(hydroxiden). Ten opzichte van het geadsorbeerde fosfaat komt het gediffundeerde fosfaat relatief slecht in oplossing ('irreversibel gebonden fosfaat'; recent onderzoek wijst echter uit dat ook de 'irreversibele fractie' in principe weer volledig vrij kan komen, indien de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing extreem laag wordt gehouden (Lookman, 1995)).

De som van de fosfaatadsorptiereactie te zamen met de fosfaaddiffusioreactie wordt ook wel fosfaatsorptie genoemd. Uit onderzoek met kalkloze zandgronden blijkt dat de fosfaatsorptiecapaciteit van micro-kristallijne aluminium- en ijzer(hydr)oxiden groot is. Indien deze fractie aan Al- en Fe-(hydr)oxiden uit de bodem wordt geëxtraheerd (met een oxalaatoplossing), dan blijkt dat de fosfaatbezettingsfractie (P/(Al+Fe)) op kan lopen tot een waarde van ca. 0,5 à 0,6 (mol P per mol Al+Fe).

Bij relatief hoge fosfaatconcentraties in de bodemoplossing kunnen ook precipitatie-reakties optreden. Bij lage pH's (< 4) wordt dit veroorzaakt doordat een deel van de aluminium- en ijzer(hydr)oxiden oplossen, waardoor relatief hoge Al- en Fe-

concentraties ontstaan en aluminium- en ijzerfosfaatprecipitaten zoals varisciet en strengiet kunnen worden gevormd. Ook in gronden waarin geen fosfaat meer wordt vastgelegd, dit zijn gronden die voor 100% met fosfaat zijn verzadigd, kan na bemesting bij hogere pH's (> 5,5) een precipitatiereactie optreden. De Haan en Van Riemsdijk (1986) vonden in de toplaag (0,2 m - mv.) van een sterk fosfaatverzadigde grond dat na een dierlijke mestgift de fosfaatconcentratie gebufferd werd door dicalciumfosfaat.

De binding van Al- en Fe-hydroxidenkationen (bijv.  $Al(OH)^{2+}$  en  $Al(OH)_2^+$ ) met organische stof wordt gezien als een chelaatvorming, waarbij een evenwichtsreactie ontstaat tussen een metaalion en een complexerende agens (ligand). Deze reactie wordt gekarakteriseerd door de vorming van een of meer bindingen (elektrostatisch, covalent e.a.) waarbij een ringstructuur wordt gevormd waarin het metaalion is geïncorporeerd (van Dijk, 1971 a en b; Schnitzer en Kahn, 1972 en 1978) (fig. 1).

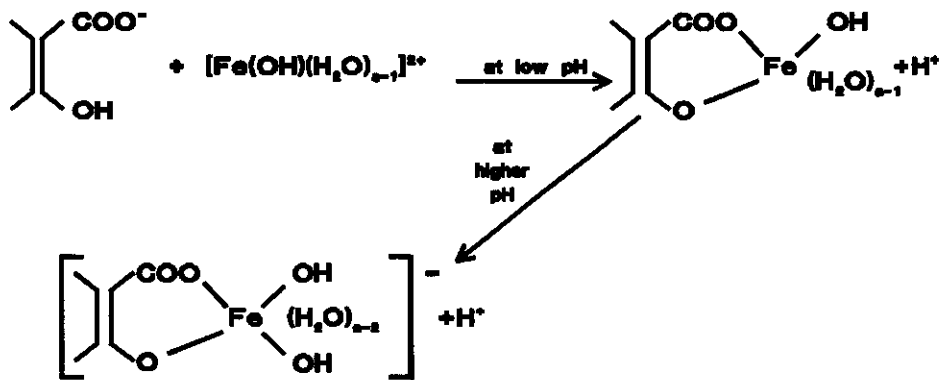


Fig. 1 Vorming van een ijzerhumuschelaat (Naar Schnitzer en Kahn, 1972)

De fosfaatbinding aan 'organische stof' vindt plaats aan dergelijke chelaten (Williams, 1960; Dormaar, 1963; Anderson et al., 1974; Appelt, 1975). Dit verklaart ook waarom in veengronden vaak positieve correlaties met Al- en Fe-gehalten worden gevonden en veelal slechte of negatieve correlatie met het percentage organische stof (Daughy, 1930; Kaila, 1959; Saunders, 1965; Schalscha et al., 1972; Mandel and Islam, 1979; Cuttle, 1983). Appelt et al. (1975) tonen aan dat met name de Al-OH-verhouding van de gecomplexeerde sesquioxide een bepalende factor is en geven aan dat fosfaat hoogstwaarschijnlijk uitwisselt met een OH-groep van  $Al_xOH_y$  (fig. 1). Dit reactiemechanisme sluit goed aan bij dat van de microkristallijne Al- en Fe-hydroxiden, aangezien het hier om eenzelfde type liganduitwisseling gaat (OH-groep gebonden aan Al of Fe). Duidelijk is dat bij deze 'fosfaatbinding aan organische stof' alleen sprake kan zijn van een adsorptiereactie (er treedt geen diffusiereactie op).

Naast een positieve bijdrage van 'organische stof' (beter gezegd chelaten) aan de fosfaatsorptie, wordt ook wel een negatieve invloed van organische stof beschreven. Dit is meestal het geval als naast organische stof relatief veel minerale delen voorkomen (proeven met klei, zand, gibbsiet of goethiet e.d.; De Haan, 1965; Deb and Datta, 1967; Nagarajah et al., 1970; Parfitt, 1979; Sibanda and Young, 1986; Borggaard, 1990). Deze negatieve interactie wordt veroorzaakt doordat organische

stof bij de normale pH's in de bodem als polyanion optreedt, en als zodanig concurrerend kan werken met fosfaat. Onduidelijk is nog of het mineraal een grotere affiniteit voor organische stof heeft, dan wel de organische stof voor een sterische of elektrostatische hindering zorgt, waardoor fosfaat minder gebonden kan worden (Sibanda and Young, 1986). Verder blijkt dat de concurrerende werking van organische stof sterk afhangt van o.a. de pH (sterke reductie van de fosfaatsorptie bij hogere pH's; Deb and Datt, 1967; Sibanda and Young, 1986), het mineraal (Nagarajah et al., 1970; Appelt et al., 1975; Sibanda and Young, 1986), en het organische stofmolecuul (citraat en oxalaat > malonaat, tartraat en malaat > acetaat, succinaat en lactaat; Nagarajah et al., 1970).

Naast fosfaatbinding aan Al- en Fe-(hydr)oxiden en 'organische stof' is ook *klei* in staat om fosfaat te binden. Randen van kleimineralen zijn veelal positief geladen bij de pH's die in de bodem voorkomen (associatie van protonen aan uitsluitend AlOH-groepen; octaëderlaag), waardoor fosfaat als gevolg van elektrostatische aantrekking kan worden vastgelegd. Deze reactie verloopt snel ( $\ll 1$  dag; De Haan, 1965). De adsorptieplekken aan de randen kunnen eventueel afgeschermd worden door de negatieve groepen (COO<sup>-</sup> en O<sup>-</sup>) van organische stof (N.B. bij 'normale' pH's zijn veel organische moleculen (poly)-anionen).

Daarnaast kunnen de *Al- en Fe-hydroxidenkationen* die *geassocieerd* zijn met het negatieve oppervlak van *kleiplaatjes* (evt. als polymeren; Bruggenwert, 1972) met fosfaat reageren, als deze metaalhydroxiden niet ingesloten zijn tussen kleideeltjes en organische stofmoleculen (Stevenson en Ardakani, 1972). Van de sesquioxiden die geassocieerd zijn met het oppervlak van kleiplaatjes mag verwacht worden dat het oppervlak gelijk is aan die van de 'vrije' micro-kristallijne Al/Fe-hydroxiden. Hierdoor moeten deze Al<sub>x</sub>OH<sub>y</sub>-kleicomplexen in staat worden geacht om een oppervlakte adsorptiereactie met fosfaat aan te gaan. Onduidelijk is of er ook een diffusiereactie op kan treden bij de sesquioxiden die op de kleiplaatjes zijn gelokaliseerd. Wellicht is dit wel het geval als het hier polymeren van Al- en Fe-hydroxiden betreft. De Haan (1965) geeft aan dat uit de literatuur blijkt dat een specifieke adsorptiereactie (met een kleine capaciteit) voor anionen (soms 'irreversibel') met klei wordt gevonden. Bij deze specifieke reactie is waarschijnlijk zowel uitwisselbaar Al aan het oppervlak van het kleideeltje betrokken als een (neutrale) hydroxy-aluminiumgroep aan de rand van het kleimineraal.

Tabel 1 geeft voor de verschillende bodemdeeltjes die in veengronden voorkomen, samenvattend een overzicht van de type fosfaatreacties die op kunnen treden.

Tabel 1 Reactiemechanismen van fosfaat aan de bodemdeeltjes in veengronden

Bodembestanddelen	Adsorptiesorptie			Precipitatie
	elektr.	chemi-sorptie		
		opp. prec./ opp. adsorptie	diff. prec./ diff. adsorptie	
randen van kleimin.	+			
geads. Al/Fe aan kleimin.	+	+		(+)?
geads. Al/Fe aan org.	+	+		
Al/Fe-(hydr)oxiden	+	+	+	+

### 3 Procesformulering

#### 3.1 Fosfaatadsorptiereactie

Zowel de elektrostatische bindingen als de oppervlakte-adsorptiereacties kunnen beschouwd worden als snelle reacties (< 1 dag).

De elektrostatische fosfaatadsorptiereactie aan de randen van kleimineralen in veengronden levert waarschijnlijk een geringe bijdrage aan de totale fosfaatadsorptiecapaciteit van veenlagen.

De grootste bijdrage is hoogstwaarschijnlijk afkomstig van de fosfaatadsorptiereactie aan de organische-sesquioxide-complexen. Aangezien in veengronden een groot aantal verschillende organische moleculen voorkomen, bestaat de kans dat elk type organisch molecuul in combinatie met een sesquioxide-kation een eigen karakteristieke affiniteit en adsorptiemaximum voor fosfaat heeft. In de praktijk is het echter niet mogelijk om voor elke organisch polyanion - sesquioxidekation - fosfaatbinding deze adsorptie isotherm te bepalen, zodat alleen de overall reactie van al deze type bindingen beschreven kan worden.

De fosfaatadsorptiereactie aan (vrije) amorfe Al- en Fe-(hydr)oxiden in veengronden zal in principe net zo verlopen als in zandgronden. In zandgronden werd deze reactie beschreven met de Langmuirvergelijking.

Ook van de sesquioxiden die op de kleiplaatjes gelokaliseerd zijn, wordt verwacht dat dezelfde fosfaatoppervlakte-adsorptiereactie optreedt als die aan de (vrije) amorfe Al- en Fe-(hydr)oxiden.

Samenvattend kan geconcludeerd worden dat de snelle reversibele fosfaatadsorptiereactie in veengronden in principe bestaat uit de volgende adsorptiereacties:

$$Q = Q_{\text{kleiranden}} + Q_{\text{AlFe-klei}} + Q_{\text{AlFe-org}} + Q_{\text{AlFe-(hydr)oxiden}} \quad (1)$$

Sposito (1981) laat zien dat de sommatie van een groot aantal verschillende (Langmuir) adsorptie-isothermen beschreven kunnen worden met de Van Bemmelen-Freundlich vergelijking. Met name doordat fosfaat met een groot aantal verschillende organische moleculen kan reageren, zou sprake kunnen zijn van een 'overall' beschrijving met deze Freundlich vergelijking.

$$Q = kc^n \quad (2)$$

Aan de andere kant zijn het hoofdzakelijk de carboxylgroepen van de verschillende organische-stofmoleculen die bij de fosfaatbinding zijn betrokken (met sesquioxidekationen als brug). Hierdoor bestaat de kans dat het aantal verschillende adsorptie-isothermen toch beperkt zal zijn (bijv. indien geen sprake is van sterische hindering

van het organische molecuul op deze carboxylbinding), zodat wellicht toch ook een 'overall' Langmuirvergelijking gehanteerd zou kunnen worden (eventueel bestaande uit een beperkt aantal (2 à 3) termen):

$$Q = \sum_{i=1}^n \frac{K_i c Q_{m,i}}{1 + K_i c} \quad (3)$$

$Q$	= hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat	(mmol.kg <sup>-1</sup> P)
$K_i$	= $k_a/k_d$ = adsorptieconstante	(m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$c$	= fosfaatconcentratie	(mol.m <sup>-3</sup> )
$Q_{m,i}$	= maximale hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat	(mmol.kg <sup>-1</sup> P)
$n$	= aantal maximaal te onderscheiden adsorptiefracties	(-)

### 3.2 Fosfaatdiffusiëreactie

Naast deze reversibele fosfaatadsorptiereactie treedt in veengronden waarschijnlijk ook de 'irreversibele' fosfaatdiffusiëreactie (S) op, die in deze gronden plaats kan vinden aan de (vrije) amorf aluminium- en ijzerhydroxiden en mogelijk ook aan de aluminium- en ijzerhydroxiden die gelokaliseerd zijn op het klei-oppervlak.

Van der Zee (1988) toont aan dat het fosfaatdiffusieproces bij amorf aluminium- en ijzerhydroxide in principe een willekeurige functie is van de *blootstellingsintegraal* (Van der Zee, 1988). Voor zandgronden stelt hij de volgende vergelijking voor:

$$S = a_0 + a_1 \ln(I) + a_2 \ln^2(I) \quad (4)$$

$I$	= blootstellingsintegraal	(-)
	= $\gamma \int (c - c_e) dt$	
$\int$	= parameter om I dimensieloos te maken	
$c$	= fosfaatconcentratie	
$c_e$	= concentratie waarboven de diffusie/precipitatiëreactie optreedt	
$t$	= reactietijd	

Omdat bij hoge concentraties/lange reactietijden S naar oneindig oploopt, wordt door van der Zee ook wel een alternatieve vergelijking gehanteerd die aan een maximum is gebonden (van der Zee, 1992):

$$S = \frac{S_{\max}}{1 + B_s I^{-K_s}} = S_{\max} \frac{(I)^{K_s}}{(I)^{K_s} + B_s} \quad (5)$$

Het nadeel van beide vergelijkingen voor de beschrijving van de fosfaatdiffusiëreactie (S) is dat deze niet gedefinieerd is voor negatieve waarden van I (desorptiesituaties). Dit betekent dat bij deze procesformulering het gediffundeerde fosfaat per definitie volledig irreversibel gebonden is. Lookman (1995) geeft aan dat de fractie

'irreversibel' gebonden fosfaat echter niet altijd als volledig irreversibel beschouwd kan worden.

De chemische schematisatie in twee afzonderlijke processen (Q en S), ligt onder andere ten grondslag aan de definitie van een fosfaatverzadigde grond (Van der Zee et al., 1990a en b). Recent wordt echter ook procesformuleringen gehanteerd, waarbij een dergelijke stricte scheiding voor de totale fosfaatsorptiereactie ( $F=Q+S$ ) niet wordt gemaakt (Freese et al., 1994):

$$F = F_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc} \frac{(kI)^m}{1 + (kI)^m} \quad (6)$$

Ook voor deze procesformulering geldt echter weer dat deze niet gedefinieerd is voor desorptiesituaties (negatieve waarden van I).

Met de fosfaatprocesformulering die thans in ANIMO is geïmplementeerd (Schoumans, 1995; Groenendijk, in voorbereiding), kan enerzijds worden aangesloten bij de procesbeschrijving die gehanteerd is bij de definitie van een fosfaatverzadigde zandgrond (opsplitsing in twee processen Q en S) en kan anderzijds ook rekening worden gehouden met de mate van reversibiliteit van de 'irreversibele' fractie (S). Het nadeel van de gehanteerde procesbeschrijving is dat deze bestaat uit een som van een aantal precipitatietermen, waardoor min of meer een empirische vergelijking ontstaat:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n \alpha_i (K_i C^{N_i} - S_i) \quad (7)$$

### 3.3 Fosfaatsorptiereactie

Indien uitgegaan wordt van een opsplitsing in twee onafhankelijk verlopende processen Q (par. 3.1) en S (par. 3.2) dan dient de totale hoeveelheid gesorbeerd fosfaat (F) als volgt berekend te worden:

$$F = Q + S \quad (8)$$

De capaciteit van de bodem om fosfaat te binden wordt ook wel fosfaatbindend vermogen (FBV) genoemd. Hierin wordt veelal een onderscheid gemaakt in beschikbaar (FBV<sup>b</sup>) en totaal fosfaatbindend vermogen (FBV<sup>t</sup>). Het beschikbaar fosfaatbindend vermogen is veelal kleiner dan de totale capaciteit van de bodem om fosfaat te binden, omdat de bodem meestal een hoeveelheid fosfaat bevat (aangeduid met P<sub>ox</sub> of F<sub>ox</sub>, zijnde de initiële hoeveelheid oxalaat extraheerbaar fosfaat). Kortom  $FBV^b = FBV^t - P_{ox}$ .

Bij een groot aantal fosfaatsorptiestudies die in het verleden zijn uitgevoerd, wordt uitsluitend de totale fosfaatsorptiecapaciteit procesmatig beschreven (Kurtz et al.,

1946; Atkinson et al., 1972; Kuo and Lotse, 1972 en 1974; Barrow, 1979; van Riemsdijk, 1979; Chien et al., 1980b; Elkhatib et al., 1984; Bolan et al., 1985; Lexmond, 1982; Schoumans et al., 1986). Aangezien bij de fosfaatprocesformulering de invloed van de reactietijd van groot belang is, wordt in de meeste gevallen gebruik gemaakt van snelheidsvergelijkingen of 'tijdsafhankelijke evenwichtsvergelijkingen', bijv:

$$\frac{dF}{dt} = k_1 e^{-k_2 F} \quad (\text{Elovich vergelijking}) \quad (9)$$

$$F = k c^n t^m \quad (\text{modified Freundlich vergelijking}) \quad (10)$$

Voor nederlandse zandgronden worden voor de beschrijving van de reactiesnelheid van de totale fosfaatsorptiereactie goede resultaten verkregen met de Elovich vergelijking (van Riemsdijk, 1979; Lexmond et al., 1982; Schoumans et al., 1986). Uitgaande van deze beschrijving kan het beschikbaar fosfaatbindend vermogen als volgt berekend worden:

$$FBV_t^b = FBV_{1dag}^b (1 + a \ln t) \quad (11)$$

De resultaten van de fosfaatsorptieproeven die bij veengronden zijn uitgevoerd, zullen ook vergeleken worden met de parameterwaarden van de procesformulering van de deze overall reactie die bij zandgronden gevonden zijn, om vast te stellen of de parameterwaarden van veengronden in sterke mate afwijken van die van de zandgronden. Dit geldt zowel voor de invloed van de reactiesnelheid (bij constante fosfaatconcentratie; Elovichvergelijking) als voor de invloed van de fosfaatconcentratie (bij constante reactietijd; Freundlichvergelijking). Uiteindelijk zal getracht worden aan te sluiten bij de processchematisatie die is gehanteerd in het protocol fosfaatverzadigde gronden, waarbij een onderscheid wordt gemaakt in een adsorptiereactie (par. 3.1) en een diffusiereactie (par 3.2).

## 4 Laboratoriumonderzoek

In het laboratoriumonderzoek naar de beschrijving van de fosfaatbinding in veengronden, kan onderverdeeld worden in een viertal deelstudies, te weten onderzoek naar:

- invloed van de reactietijd op de hoeveelheid gesorbeerd fosfaat (Schoumans et al., 1986)
- invloed fosfaatconcentratie op gesorbeerde hoeveelheid fosfaat (sorptie-isotherm)
- grootte van de desorptiesnelheid en de hoeveelheid desorbeerbaar fosfaat
- extractiemethoden voor de bepaling van de van reactieve bodemcomponenten (Al- en Fe-speciatie)

De laatste drie experimenten zijn uitgevoerd in het kader van de veenweideproject (Hendriks, 1993). Ondanks dat de veenmonsters in beide studies onderling verschillen, is toch getracht om een algemene beschrijving van de sorptie- en desorptiekarakteristieken voor veenmonsters af te leiden.

### 4.1 Invloed van de sorptiesnelheid

De hoeveelheid gebonden fosfaat is bepaald bij de reactietijden : 1, 2, 7, 14, 28 dagen (bij een fosfaatconcentratie van  $50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$ ; schudproef). Voor elke reactietijd afzonderlijk is  $0,5 \pm 0,05$  gram luchtdroog ongemalen grondmonster ( $< 2 \text{ mm}$ ) ingewogen in een polyethyleenflesje van 250 ml. Vervolgens is hieraan 200 ml  $50 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P} / 0,02 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$ -oplossing toegediend, waarna het systeem zodanig is geschud dat de vloeistofspiegel net in beweging is (flesjes in de lengterichting van de schudbeweging). Na de beoogde reactietijd is een paar druppels van een sedipuroplossing toegediend om het uitvlokken van het grondmonster te bevorderen. N.B. Bij een aantal monsters is het effect van toediening van 0,1% sedipuroplossing vastgesteld. Hieruit bleek dat de monsters met sedipur het organische stof sneller bezonk, en dat er geen significant gevonden werd in  $\text{P}_{\text{ox}}$ -,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ - en  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ -waarden en ook niet in de waarde van de verhouding  $\text{P}_{\text{ox}}/(\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}})$ . Na bezinken van het monsters wordt de schudoplossing afgefilterd (589(3) blauwbandfilter, S en S) en wordt het monster enkele malen met 80% alcohol uitgespoeld. Vervolgens is van het monster het oxalaat extraheerbaar P, Al en Fe bepaald door het grondmonster (incl. filter) te schudden met 50 ml oxalaatoplossing (Jansen en Koning, 1987; Boogerd, 1988).

### 4.2 Invloed van de fosfaatconcentratie

Het fosfaatbindend vermogen van de (laag)veengronden is bepaald bij de fosfaatconcentraties van 0,15, 0,5, 1, 2, 3, 6, 10, 25, 50, 90, 150 ( $\text{mg.l}^{-1} \text{ P}$ ). Hiervoor is voor elke fosfaatconcentratie afzonderlijk  $0,5 \pm 0,05$  gram luchtdroge ongemalen grondmonster ( $< 2 \text{ mm}$ ) ingewogen in een polyethyleenflesje van 250 ml, waaraan vervolgens 200 ml 0,02N KCl is toegediend. Vervolgens is hieraan 200 ml fosfaatoplossing ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  opgelost in 0,02N KCl-oplossing) toegediend, waarna het



systeem zodanig is geschud dat de vloeistofspiegel net in beweging is (flesjes in de lengterichting van de schudbeweging). Gedurende de schudproef is getracht om ook de concentratiedaling in de tijd te volgen. Hiervoor is van de schudoplossing telkens enkele ml oplossing aan het systeem onttrokken (gefiltreerd over 0,45 µm filter). Aangezien de concentratiedaling beperkt was (ca. 10 à 30%) bleek het niet goed mogelijk om via deze techniek het verloop van de fosfaatbinding vast te stellen. Om deze reden is de proef herhaald bij verschillende grond-vloeistofverhoudingen om een sterkere concentratiedaling te creëren. Na 2 maanden is uiteindelijk de hoeveelheid gebonden fosfaat aan het bodemmateriaal bepaald. Hiervoor zijn een paar druppels van een 0,1% sedipuroplossing toegediend om het uitvlokken van het grondmonster te bevorderen. Uit de vergelijking van de fosfaatbindingscapaciteit berekend uit de fosfaatconcentratiedaling van de schudoplossing met gemeten de toename in hoeveelheid gebonden fosfaat aan het oppervlak blijkt dat er een significant verschil bestaat tussen beide bepalingmethoden, als gevolg van de geringe fosfaatconcentratiedaling in de schudoplossing. Mede gelet hierop worden alleen de resultaten van de gemeten hoeveelheid gebonden fosfaat aan het bodemmateriaal gepresenteerd. De gemeten daling van de fosfaatconcentratie tijdens deze sorptieproef, kan slechts indicatief gebruikt worden voor de berekening van het verloop van de fosfaatsorptie.

#### 4.2 Verloop van de fosfaatdesorptie

Indien van een monster alle adsorptieplaatsen bezet zijn met fosfaat ("reversibel" gebonden fosfaat zit op een maximum) kan op eenvoudige wijze de desorptiesnelheid en de hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat bepaald worden (Van der Zee, 1988). De sorptiesnelheid van het reversibel gebonden fosfaat wordt in zandgronden wel beschreven met de Langmuirsnelheidsvergelijking.

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

Indien de fosfaatconcentratie (c) continue op nul wordt gehouden kan deze vergelijking vereenvoudigd worden tot :

$$\frac{dQ}{dt} = - k_d Q \quad (13)$$

Indien op tijdstip  $t = 0$  de geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat maximaal is ( $Q_{t=0} = Q_m$ ) kan het desorptieverloop als volgt beschreven worden :

$$\int_{Q_m}^Q \frac{1}{Q} dQ = \int_0^t -k_d dt \quad (14)$$

$$\ln Q - \ln Q_m = - k_d t \quad (15)$$

$$Q = Q_m e^{-k_d t} \quad (16)$$

In het laboratorium zijn de monsters gedurende 1 week opgeladen bij een concentratie van  $150 \text{ mg.l}^{-1}$  P (bezetten van alle adsorptieplaatsen  $Q_{t=0} = Q_m$ ; snelle reactie). De werkwijze was hierbij gelijk aan die beschreven bij de invloed van de reaktietijd en fosfaatconcentratie (ca. 0,5 gram luchtdroge ongemalen grond in 200 ml fosfaatoplossing). Na filtratie is het monster overgebracht in een 0,01 M KCl oplossing waarin een ijzerhydroxide papiertje met een hoge affiniteit voor fosfaat is geplaatst (volgens de methode zoals beschreven door Schoumans et al., 1992). Het fosfaat dat van een monster desorbeert, wordt door het Fe-papiertje vastgelegd, waardoor de concentratie in de oplossing nagenoeg nul blijft. Om de twee uur wordt het ijzerpapiertje ververs. De cumulatieve sorptie aan het Fe-papiertje kan beschreven worden met de formule :

$$Q_{\text{Fe-pap},t} = Q_m (1 - e^{-k_d t}) \quad (17)$$

Aangezien  $Q_{\text{Fe-pap},t}$  na de verschillende desorptietijden bekend is, kan  $Q_m$  en  $k_d$  berekend worden (niet lineaire regressie uitgevoerd met Genstat V).

## 4.2 Al- en Fe-speciatie

Gezien het groot aantal bindingsmechanismen in veengronden en de grote verschillen in sorptie/desorptiegedrag van de horizonten (par. 5.1), is het van groot belang de belangrijkste reactieve componenten in de bodem van elkaar gescheiden kunnen worden. In het verleden zijn hiervoor verschillende extractiemethoden ontwikkeld. Zevenbergen en De Vries (1985) hebben een literatuurstudie uitgevoerd na de extractiemethoden, die voor de verschillende Al-fracties die in de bodem voorkomen, gebruikt worden (tabel 2).

*Tabel 2 Overzicht van extractiemiddelen voor de bepaling van diverse Al-fractie in de bodem (Naar : Zevenbergen en De Vries, 1985)*

Al Silicaten	Kristallein $\text{Al}(\text{OH})_3$	Amorf $\text{Al}(\text{OH})_3$	Hydroxyl Al in inter-layers en polymeer Al	Organisch gebonden Al	"Gemakkelijk uitwisselbaar" Al	extractiemiddel
						1,0 N KCl, NaCl, $\text{CaCl}_2$ , $\text{MgCl}_2$ , $\text{BaCl}_2$ , $\text{NH}_4\text{OAc}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ , AgTu
						1,0N $\text{LaCl}_3$ , 1,0N $\text{CuCl}_2$ , 2,0N HCl
						0,1M natriumpyrofosfaat (pH = 10), tetraboraat
						0,2M ammoniumoxalaat (pH=3)
						dithioniet (pH = 7,3)
						gcc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , HF

In eerste instantie is gekozen voor een sequentiële analyse met behulp van :

- AgTu : vrij uitwisselbaar Al/Fe
- LaCl<sub>3</sub> : organisch gebonden Al/Fe
- Oxalaat: Al/Fe polymeren en amorfe Al/Fe-hydroxiden

Het speciatie-onderzoek heeft zich aanvankelijk gericht op de ondergrond van veengronden omdat verwacht werd dat met name in de ondergrond (> 90% organische stof) een groot deel van het Al en Fe organisch gebonden is en vrijgemaakt zou kunnen worden met LaCl<sub>3</sub>. Nadien is ook Na-pyrofosfaat aan de extractiemethode toegevoegd, omdat deze extractiemethode specifiek wordt gebruikt als maat voor organisch gebonden Fe (McKeague, 1967; Bascomb, 1968). N.B. Bij de Na-pyrofosfaatmethode (pH 10) is het van belang dat alle kolloïdale deeltjes uit de oplossing verdwijnen. Er is dan ook in eerste instantie uitgebreid geëxperimenteerd met verschillende vlokmiddelen om een betrouwbaar en verifieerbaar resultaat te verkrijgen. Hieruit bleek dat door toediening van Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de beste resultaten worden verkregen.

De sequentiële analyses zijn als volgt uitgevoerd (Fiering, 1989; Helleman, 1990):

- 0,2 à 0,5 gram luchtdroge ongemalen veengrond (<2 mm) wordt gedurende 4 uur in 50 ml zilverthiouremoplossing (0,01N AgTu) geschud (Cabra et al, 1975). 0,2 gram wordt gebruikt voor monsters afkomstig uit de bovengrond van veengronden (0-0,4 m) en 0,5 gram grond wordt gebruikt voor de ondergrond van veengronden (> 0,4 m). Filtreer en spoel de grond 3 maal uit met 80% alcohol. Het filtraat wordt vervolgens onverdund op de ICP-AES gemeten.
- 2 uur schudden met 40 ml LaCl<sub>3</sub> (4 herhalingen). Na de laatste filtratie 3 maal uitspoelen met 80% alcohol. De 4 filtraten wordt elk 4 maal verdund met 0,13 N HCl, waarna het verdunde filtraat wordt geanalyseerd op de ICP-AES.
- 2 uur in het donker schudden met 50 ml oxalaatoplossing. Filtreer en voeg aan het filtraat 5 ml geconcentreerd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toe en meet de concentraties met de ICP-AES (Jansen en Koning, 1987).

De pyrofosfaat-extractie is onafhankelijk uitgevoerd.

- 1.0 gram luchtdroge ongemalen veengrond (<2 mm) wordt gedurende 16 uur in 100 ml Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-oplossing (0,1 mol.l<sup>-1</sup>) geschud (Cabra et al, 1975). Hierna wordt 50 ml 1,2 mol.l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toegediend voor het uitvlokken. Na bezinken wordt een deel van de bovenstaande oplossing gedecanteerd in een centrifugebuis, waarna 10 minuten bij 20.000g (11.000 rpm) wordt gecentrifugeerd. Uit de bovenstaande vloeistof wordt vervolgens 50 ml oplossing gepipetteerd, waarna de mate van troebelheid van het monster kwalitatief wordt aangegeven door deze te vergelijken met referentiemonsters (klasse: helder, gering troebel, troebel en sterk troebel). Hiervoor wordt een lichtstraal door de oplossing geleid. De geëxtraheerde hoeveelheid aluminium en ijzer wordt bepaald op de ICP-AES.

## 5 Resultaten

### 5.1 Invloed van de sorptiesnelheid

De invloed van de langzame reactie (amorfe Al/Fe-(hydr)oxiden) is in zandgronden o.a. beschreven met de Elovich vergelijking (zie hoofdstuk 3; van Riemsdijk, 1978; Schoumans et al., 1986). In formule:

$$FBV_t^b = FBV_{1\text{dag}}^b (1 + a \ln t)$$

FBV = beschikbaar fosfaatbindend vermogen (mmol kg<sup>-1</sup>)  
 a = sorptiesnelheid van de langzame fosfaatreactie ((ln d)<sup>-1</sup>)

Voor kalkloze zandmonsters is een gemiddelde a-waarde gevonden van 0,118 ± 0,026 (Schoumans et al., 1986). De a-waarde van de afzonderlijke monsters bleek niet gerelateerd aan het oxalaat-extraheerbaar Al en Fe-gehalte of de horizont. In aanhangsel 1 zijn de a-waarden van de afzonderlijke veenmonsters aangegeven en in tabel 3 de gemiddelde a-waarden voor de verschillende horizonten van laagveen-gronden. Aangezien de gemiddelde a-waarde van laag V1 en V2 nagenoeg niet verschillen zijn deze twee datasets in figuur 1 samengevoegd.

Tabel 3 De sorptiesnelheidscoëfficiënt van de langzame reactie (a-waarde) voor horizonten van laagveen-gronden (kV..., pV..., hV...)

Laag	Diepte (cm-mv)	n	Materiaal	Toestand	(Al+Fe) <sub>ox</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	a-waarde (ln d) <sup>-1</sup>	V <sup>2</sup> (%)
V1	0-20	9	klei+veen	geoxideerd	319-665	0,18 (± 0,04)	84,9 (± 13,8)
V2	20-40	7	klei+veen	geoxideerd	287-531	0,18 (± 0,04)	86,9 (± 9,1)
V3	40-60	12	klei+veen	redel. geox.	100-540	0,14 (± 0,06)	84,7 (± 14,7)
V4	60-80	11	veen+(klei)	matig. geox.	35-333	0,06 (± 0,05)	41,7 (± 36,3)
V5	>80	11	veen	gereduceerd	67-172	-0,01 (± 0,07)	26,9 (± 25,3)

In het pure veenmateriaal (laag V5) treedt veelal geen langzame reactie op (a-waarde -0,01). Dit betekent dat de fosfaatsorptiereactie aan de organische-stofmoleculen-sesquioxiden-complexen snel verloopt (binnen 1 dag). De 'langzame' reactie in de bovengrond van veengronden verloopt sneller dan die in zandgronden (0,18 versus 0,12). Dit zou erop kunnen wijzen dat bij de (polymeren van) sesquioxiden die op de kleiplaatjes gelokaliseerd zijn toch een langzame reactie optreedt die sneller verloopt dan de langzame reactie aan amorfe Al/Fe-(hydr)oxiden. Dit wordt wellicht veroorzaakt door de grotere permeabiliteit voor fosfaat van deze polymeerclusters van sesquioxiden die met kleiplaatjes geassocieerd zijn.

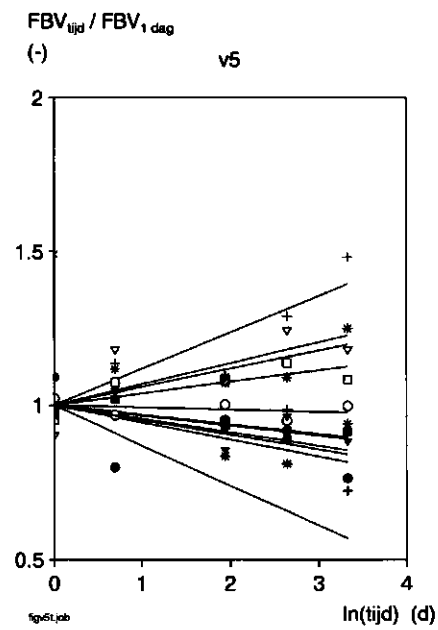
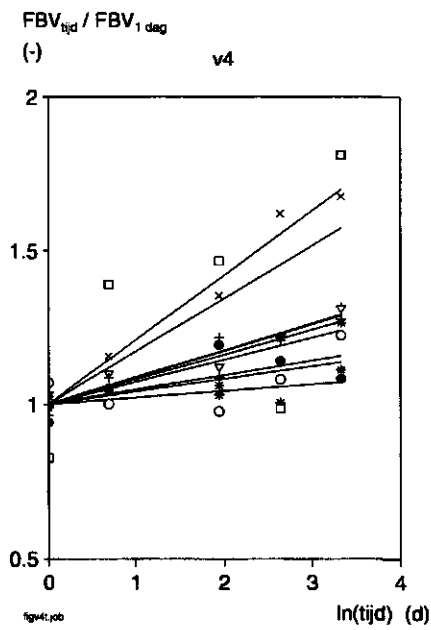
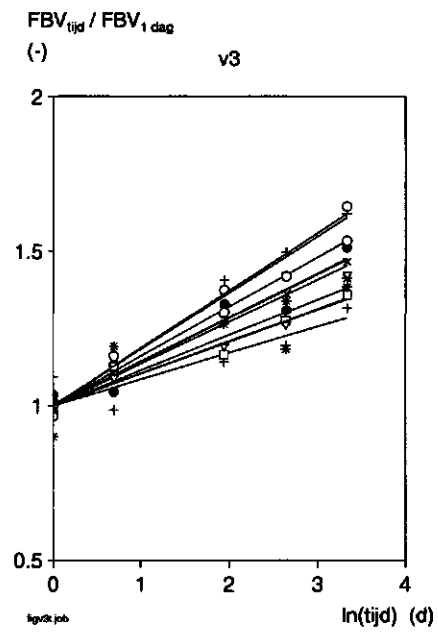
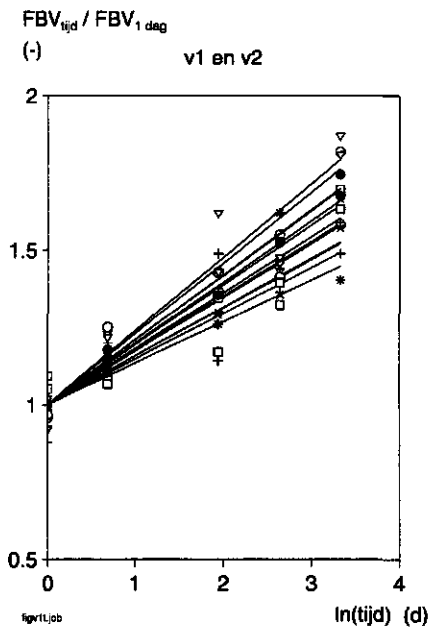


Fig. 2 Invloed van de fosfaatreactietijd op het beschikbaar fosfaatbindend vermogen

## 5.2 Invloed van de fosfaatconcentratie

Figuur 3 geeft een beeld van de fosfaatsorptie-isothermen na een reactietijd van 2 maanden.

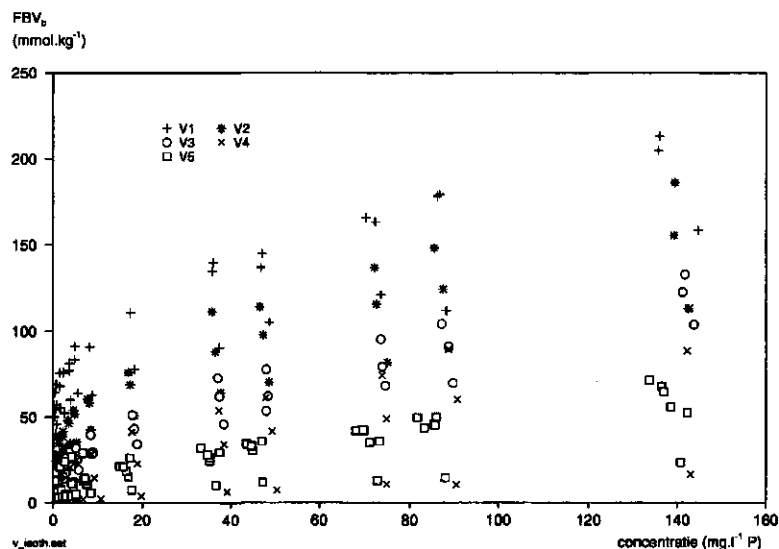


Fig. 3 Fosfaatsorptie-isotherm van veenmonsters

In het onderzochte concentratietraject wordt voor alle veenmonsters geen duidelijk sorptiemaximum gevonden. Dit geeft aan dat de sorptie-isothermen goed beschreven kunnen worden door de Freundlich-vergelijking, aangezien deze vergelijking geen maximum kent:

$$FBV = k c^n$$

Genormaliseerd naar de fosfaatbindingscapaciteit bij een fosfaatconcentratie  $c_0$ , wordt deze vergelijking :

$$FBV = FBV_{c_0} \left( \frac{c}{c_0} \right)^n$$

Om een vergelijking mogelijk te maken met de resultaten die bij zandgronden zijn gevonden (Schoumans et al., 1987), is op dezelfde wijze de n-macht bepaald. Hierbij is uitgegaan van het beschikbaar fosfaatbindend vermogen, aangezien monsters met een relatief hoog initieel fosfaatgehalte automatisch een sterk convexe isotherm bezitten:

$$FBV^b = FBV_{c_0}^b \left( \frac{c}{c_0} \right)^n$$

De n-machtwaarde van de Freundlich-vergelijking voor de beschrijving van de fosfaatsorptie-isotherm is bepaald via lineaire regressie. Hiervoor is het beschikbaar fosfaatbindend vermogen logaritmisch is uitgezet tegen de logaritme van de relatieve concentratie. De resultaten hiervan voor de afzonderlijke monsters staan weergegeven in aanhangsel 2. In tabel 4 zijn gemiddelde n-waarden voor de verschillende diepten vermeld. In deze tabel zijn tevens de n-waarden die voor zandgronden zijn gevonden (Schoumans et al.; 1986), aangegeven.

Tabel 4 De n-macht waarde van de Freundlich vergelijking

Laag	Diepte (cm - mv.)	Aantal	n-waarde	V <sup>2</sup> (%)
veengronden:				
V1	0-20	3	0,45 (± 0,03)	96,1 (± 1,8)
V2	20-40	3	0,46 (± 0,03)	98,7 (± 0,4)
V3	40-60	3	0,61 (± 0,05)	97,0 (± 2,5)
V4	60-80	3	0,70 (± 0,19)	97,1 (± 2,2)
V5	>80	4	0,62 (± 0,22)	95,6 (± 4,6)
zandgronden:				
	A1	3	0,46 (± 0,15)	94,0 (± 4,5)
	A2	2	0,26 (± 0,07)	96,0 (± 4,5)
	B2, B3	6	0,24 (± 0,05)	85,2 (± 8,2)
	C	7	0,17 (± 0,07)	85,2 (± 11,9)

Het hoge percentage verklaarde variantie (V<sup>2</sup>) geeft aan dat de Freundlich-vergelijking de invloed van de fosfaatconcentratie goed beschrijft. De n-macht van de eerste twee lagen (V1 en V2) is lager dan die van V3, V4 en V5. Het lijkt er op dat naarmate het organische-stofgehalte hoger wordt, ook de waarde van de n-macht toeneemt. Het organische-stofgehalte in de eerste twee lagen varieert van 15-45% (n-waarde ca. 0,45) en in de ondergrond van 40-90% (n-waarde 0,6 à 0,7). Ook in de kalkloze zandmonsters wordt een dergelijk effect waargenomen. De n-machts-waarde in A1-horizonten (met ca. 2 tot 14% org. stof) bedraagt 0,45 en is hoger dan die in de ondergrond van zandgronden wordt gevonden 0,17 (C horizont met minder dan 1% organische stof).

Deze resultaten geven aan dat de fosfaatsorptie-isotherm convexer verloopt naarmate er meer organische stof aanwezig is, zodat meer fosfaat wordt gebonden bij een hoger organische stofgehalte. Dit betekent dat het organisch-stof-sesquioxide-fosfaatcomplex een belangrijke bindingsmechanisme kan zijn in veengronden.

### 5.3 Schatting van het totaal fosfaatbindend vermogen

Voor kalkloze zandgronden is de maximale capaciteit van de bodem om fosfaat te binden geschat door het beschikbaar fosfaatbindend vermogen (bij een reaktietijd van 1 dag en 50 mg.l<sup>-1</sup> P) te extrapoleren naar een reaktietijd van 5 jaar en 90 mg.l<sup>-1</sup> P (Schoumans et al., 1986). Vervolgens werd het totaal fosfaatbindend vermogen bepaald door bij deze beschikbare capaciteit het initiële fosfaatgehalte op te tellen.

In formule:

$$FBV'_{5j, 90 \text{ ppm P}} = FBV_{1d, 50 \text{ ppm P}}^b \left( \frac{c}{50} \right)^n (1 + a \cdot \ln(1825)) + P_{ox}$$

Het op deze wijze berekende totaal fosfaatbindend vermogen van kalkloze zandmonsters bleek gerelateerd te zijn aan het oxalaat-extraheerbaar aluminium en ijzergehalte van het monster.

De veenmonsters waarvan zowel de n-macht-waarde van de freundlich-vergelijking (aanhangsel 2), als de a-waarde van de elovich-vergelijking (aanhangsel 1) is bepaald, kunnen gebruikt worden om een zo zuiver mogelijke schatting te maken van het totaal fosfaatbindend vermogen van het monster (formule 15). Ook voor veengronden blijkt er dan een goede relatie te bestaan tussen het totaal fosfaatbindend vermogen en het oxalaat-extraheerbaar aluminium- en ijzergehalte. Op basis van lineaire regressie wordt de volgende relatie gevonden:

$$FBV' = 0,49 (Al + Fe)_{ox} \quad V^2 = 93,6$$

Op grond van middeling wordt gevonden:

$$\left( \frac{FBV'}{(Al + Fe)_{ox}} \right) = 0,48 \pm 0,07$$

Figuur 4 geeft voor deze monsters het verband tussen het totaal fosfaatbindend vermogen en het oxalaat-extraheerbaar Al- en Fe.

Uit deze regressie-analyse blijkt dat de richtingscoëfficiënt van veenmonsters nagenoeg gelijk is aan die van zandgronden, namelijk  $0,5 \pm 0,1$  (Lexmond et al., 1982; Schoumans et al., 1986; van der Zee, 1988). De snelheid waarmee dit maximum wordt bereikt, verschilt echter van horizont tot horizont (tabel 3), hetgeen niet bij zandgronden werd waargenomen. Met name in de ondergrond van veengronden verloopt deze reactie binnen enkele dagen tot een maximum, aangezien in deze lagen nagenoeg geen langzame reactie wordt waargenomen.



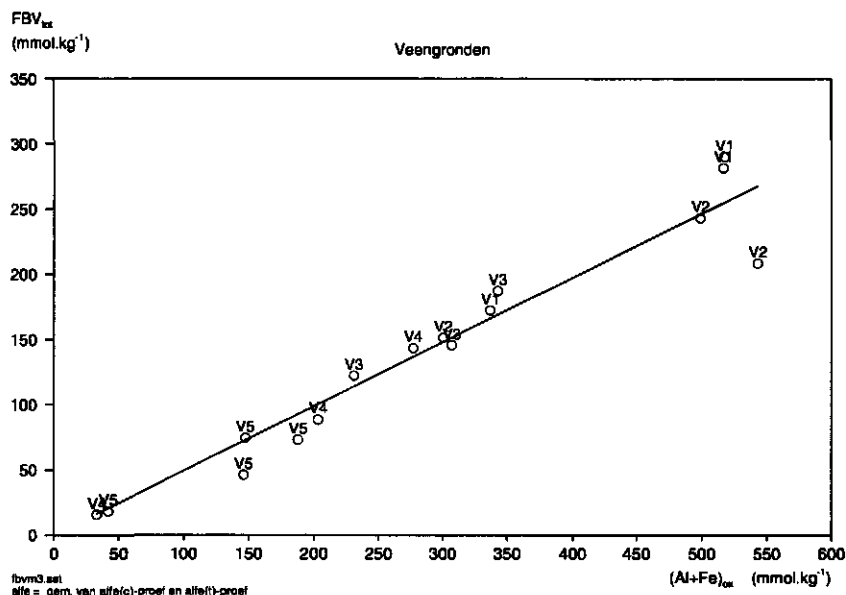


Fig. 4 Het totaal fosfaatbindend vermogen van veenlagen als functie van het oxalaat extraheerbaar Al- en Fe-gehalte

## 5.4 Verloop van de fosfaatdesorptie

In aanhangsel 3 staan de desorptie-constanten van de afzonderlijke monsters vermeld. Figuur 5 geeft het desorptieverloop in de tijd van de afzonderlijke monsters. Tabel 5 geeft een overzicht van de gemiddelde waarden van de desorptiesnelheid ( $k_d$ ) en de maximale hoeveelheid goed desorbeerbaar fosfaat ( $Q_m$ ) voor de verschillende veenlagen. In deze tabel zijn ter vergelijking ook de resultaten vermeld van een aantal kalkloze zandmonsters (niet gepubliceerd).

Tabel 5 Desorptiesnelheid en maximale hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat in veengronden en een aantal kalkloze zandmonsters

laag	diepte (cm - mv.)	n	FBV <sup>1)</sup> (Al+Fe) <sub>ox</sub> (-)	$k_d$ (h <sup>-1</sup> )	$Q_m$ Al+Fe (-)	$\frac{Q_m \cdot 100}{FBV^{1)}$ (%)	$\frac{Q_m \cdot 100}{0,5 \cdot (Al+Fe)_{ox}}$ (%)
V1	0-20	3	0,332	0,126	0,153	45,4	30,6
V2	20-40	3	0,267	0,141	0,145	53,9	29,0
V3	40-60	3	0,305	0,158	0,211	69,4	42,2
V4	60-80	2	0,293	0,248	0,246	82,8	49,2
V5	> 80	13	0,374	0,459	0,323	86,2	64,6
-----							
niet opgeladen zand <sup>2)</sup>			8	0,326	0,254	0,118	35,123,6
opgeladen zand <sup>2)</sup>			5	0,298	0,201	40,9	40,2

<sup>1)</sup> FBV bepaald bij een reactietijd van 1 week en een fosfaatconcentratie van 150 mg.l<sup>-1</sup> P

<sup>2)</sup> bouwvoor

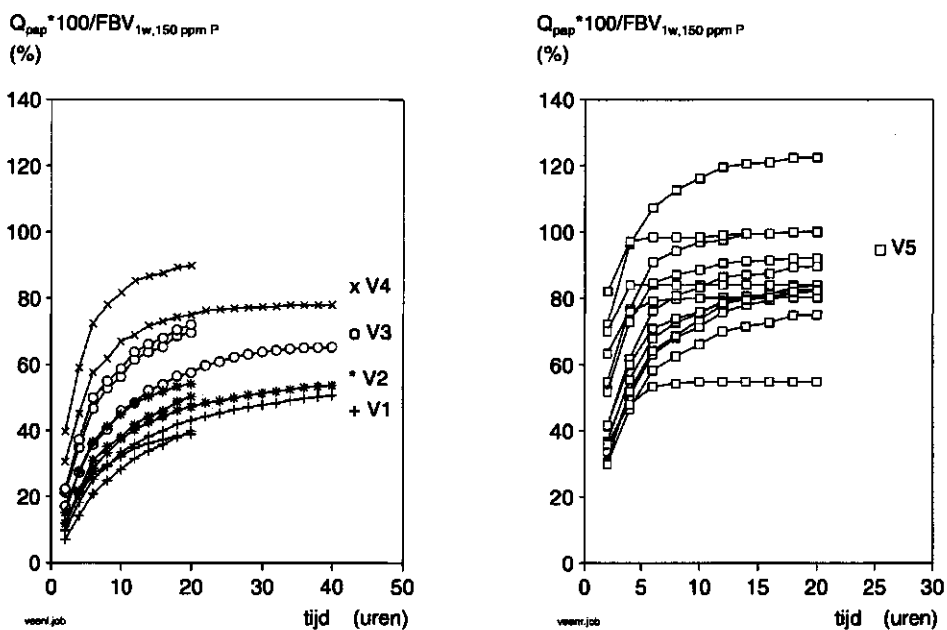


Fig. 5 Percentage desorbeerbaar fosfaat als functie van de desorptietijd (bij  $c=0 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$ )

Het percentage verklaarde variantie ( $V^2$ ; bijlage 3) is hoog, waardoor ook voor veengronden het desorptieverloop goed beschreven kan worden met de Langmuirsnelheidsvergelijking.

In de bovengrond van deze veengronden (laag V1 en V2) is 45-54% van de op dat moment gebonden hoeveelheid fosfaat (totaal  $\text{FBV}_{c=150 \text{ ppm}, t=1 \text{ week}}$ ) reversibel gebonden. Verder blijkt dat in deze lagen ongeveer 15% van het oxalaat-extraheerbaar Al en Fe een reversibele binding kan vormen met fosfaat. Dit percentage ligt weinig lager dan het percentage in de bovengrond van (fosfaatverzadigd) zand wordt gevonden (20% volgens tabel 5; 17 à 20% volgens Van der Zee, 1988). De desorptiesnelheid in de bovengrond van veengronden is lager dan de desorptiesnelheid in de bovengrond van zandgronden namelijk 0,13 resp. 0,26 ( $\text{h}^{-1}$ ). Van der Zee (1988) vond voor zandgronden een waarde van 0,20 ( $\pm 0,08$ ). Verder blijkt (voor zandgronden) dat de desorptiesnelheid van een net met fosfaat opgeladen monsters niet afwijkt van de desorptiesnelheid van monsters die in het veld ten gevolge van bemesting zijn opgeladen (resp. 0,259 en 0,254  $\text{h}^{-1}$ ).

Opvallend is dat in de ondergrond van veengronden (laag V4 en V5) het overgrote deel van het gesorbeerde fosfaat ( $\text{FBV}_{c=150 \text{ ppm}, t=1 \text{ week}}$ ) goed reversibel gebonden is (gemiddeld 85%). Bij een aantal monsters komt zelfs al het gebonden fosfaat weer volledig vrij (fig. 3). De desorptiesnelheid in dit veenmateriaal is relatief hoog (0,25-0,46  $\text{h}^{-1}$ ). Deze resultaten sluiten goed aan bij de resultaten van de lange termijn fosfaatsorptieproeven, waaruit blijkt dat in de ondergrond (met name laag V5) veelal

geen langzame reactie wordt waargenomen (dus mogelijk een beperkte tot geen 'irreversibele' reactie). In deze laag is gemiddeld 32,3% van het fosfaat dat aan Al- en Fe-verbindingen is gebonden in goed desorbeerbaar vorm vastgelegd. Indien het percentage desorbeerbaar fosfaat wordt uitgedrukt ten opzichte van de totale fosfaatbindingscapaciteit die pas op lange termijn wordt bereikt (fig. 4;  $0,5 (Al+Fe)_{ox}$ ), dan is 65% van het gebonden fosfaat in goed desorbeerbare vorm aanwezig. Kortom, tweederde goed reversibel en eenderde slecht reversibel.

## 5.5 Al- en Fe-speciatie

Uit de eerste sequentiële analyse die is uitgevoerd (AgTu,  $LaCl_3$  en oxalaat), kwam naar voren dat slechts een paar procent van het oxalaat extraheerbaar Al/Fe direct uitwisselbaar is (AgTu). Daarnaast extraheert  $LaCl_3$  slechts 10 tot 30% van het oxalaat extraheerbaar Al en 2 tot 25% van het oxalaat extraheerbaar Fe. Zelfs nadat vier maal achter elkaar met  $LaCl_3$  is geëxtraheerd neemt het percentage slechts toe tot resp. 30 à 40% (Al) en 5 tot 40% (Fe). Indien  $LaCl_3$ -extractie inderdaad een maat is voor het aanwezige organisch gebonden Al en Fe, dan zou dit betekenen dat ook een groot deel Al/Fe-polymeren en amorfe Al/Fe-(hydr)oxiden in deze organische stofrijke ondergrond aanwezig zijn, waardoor een duidelijke langzame fosfaatsorptie-reactie (diffusie-precipitatie) zou moeten hebben plaatsgevonden en een beperkte desorptiereactie. Omdat dit niet is duidelijk waargenomen, wordt verondersteld dat met  $LaCl_3$  een te laag gehalte organisch gebonden Al en Fe wordt geëxtraheerd.

In tabel 6 en 7 staan de resultaten vermeld van de geëxtraheerde hoeveelheden Al en Fe (percentages van resp.  $Al_{ox}$  en  $Fe_{ox}$ ) volgens de verschillende methoden nadat ook Na-pyrosfosfaat aan de sequentiële analyse is toegevoegd.

Tabel 6 Speciatie van Al in veenmonsters

laag	aantal	$Al_{ox}$	AgTu	$LaCl_3$ (cumulatief)				Na-pyrosfosfaat
				1	2	3	4	
		(mmol $kg^{-1}$ )	(%)	(%)				(%)
V1	8	138.3	2.8	19.0	25.7	29.0	31.6	40.9
V2	7	164.5	1.1	12.8	18.2	20.9	23.1	37.8
V3	6	149.4	1.3	22.5	31.7	36.4	39.5	75.1
V4	7	83.4	7.4	30.9	40.0	43.9	45.5	92.4
V5	11	48.6	4.7	24.1	32.6	37.4	40.2	88.9

Tabel 7 Speciatie van Fe in veengronden

laag	aantal	Fe <sub>ox</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	AgTu (%)	LaCl <sub>3</sub> (cumulatief)				Na-pyrosfosfaat (%)
				1	2	3	4	
V1	8	272.3	0.2	2.3	3.1	3.6	4.1	71.7
V2	7	268.6	0.1	1.7	2.3	2.7	3.0	50.3
V3	6	206.7	0.2	5.2	7.2	8.2	9.0	72.6
V4	7	120.1	3.4	5.9	20.2	22.0	25.0	64.2
V5	11	43.0	6.5	25.1	31.1	33.6	37.3	59.1

Opvallend is dat met pyrosfosfaat in het pure veen (laag V5) gemiddeld ca. 90% van het oxalaat extraheerbaar Al wordt geëxtraheerd en wellicht een betere maat is voor de bepaling van het organisch gebonden Al dan LaCl<sub>3</sub>. Daarentegen is de extractie met betrekking tot het vrijmaken van Fe minder volledig, namelijk gemiddeld 60%, terwijl de methode specifiek zou zijn voor organisch gebonden Fe. Als gevolg van dit resultaat is nagegaan of ook pyriet (FeS<sub>2</sub>) bij de oxalaatmethode wordt geëxtraheerd (via pyrietbepaling voor en na oxalaatextractie). Dit is slechts nagegaan voor een aantal monsters uit laag 5. Uit dit onderzoek blijkt dat ca. 18% van de aanwezige pyriet in oxalaat oplost. [N.B. De hoeveelheid pyriet die in pyrosfosfaat oplost is niet vastgesteld.] Aannemende dat in pyrosfosfaat geen pyriet oplost wordt het gecorrigeerde pyrosfosfaat percentage voor laag 5 ca. 70%. Dit duidt erop dat toch nog ongeveer 30% van het oxalaat extraheerbaar Fe amorf aanwezig is, dan wel zo hecht aan organische stof wordt gebonden dat ook een pyrosfosfaat extractie deze fractie niet vrij kan maken. Bij de pyrosfosfaatextractie valt verder op dat het extractiepercentage voor ijzer voor alle horizonten ongeveer gelijk is (63 ± 9%). De absolute hoeveelheid amorf materiaal verschilt wel sterk, aangezien het oxalaat extraheerbaar Fe afneemt met de diepte.

## 5.6 Relatie tussen (de)sorptie-parameters en bodemkenmerken

Met behulp van lineaire regressie-analyse is nagegaan in hoeverre de sorptie- en desorptieparameters voorspeld kunnen worden uit de geëxtraheerde hoeveelheden aluminium en ijzer (chemische bodemkenmerken). In de lineaire regressie vergelijking zijn alle geëxtraheerde hoeveelheden Al en Fe als mogelijke verklarende variabelen opgenomen (multipel regressie-analyse op basis van geëxtraheerde hoeveelheid Al en Fe met AgTu, LaCl<sub>3</sub>, pyrosfosfaat en oxalaat). Hierbij is in eerste instantie als verklarende variabele telkens de som van Al en Fe opgegeven. Voor de verschillende variabelen is nagegaan in hoeverre zij verklarend zijn. Tabel 8 geeft een overzicht van de regressie-coëfficiënten en de bijbehorende t-waarden (tussen haakjes).

Tabel 8 Percentage verklaarde variantie ( $V^2$ ), regressie-coëfficiënten en t-waarden (tussen haakjes) van multipele regressie-analyse ter voorspelling van de sorptie- en desorptieparameters uit de geëxtraheerde hoeveelheden aluminium en ijzer volgens verschillende extractiemethoden

Parameter	eenheid	$V^2$	constante	org. stof	Al+Fe				
					AgTu	LaCl <sub>3</sub>	Pyrofosfaat	oxalaat	
					mmol kg <sub>1</sub>				
		(%)	(-)	(%)					
$Q_m$	mmol.kg <sup>-1</sup>	89,9	69,75 (12,1)	-	-	1,484 (7,1)	-0,3042 (-9,5)	-	-
$k_d$	h <sup>-1</sup>	82,5	0,2657 (7,3)	-	-	0,00558 (4,3)	-0,001364 (-6,8)	-	-
a	-	83,6	0,1746 (2,5)	-0,002267 (-3,4)	-	-	-	-	0,0000245 (2,4)
a	-	77,8	0,3234 (10,0)	-0,003505 (-7,1)	-	-	-	-	-
n	-	34,8	0,3415 (4,6)	0,00334 (2,9)	-	-	-	-	-

Opvallend is dat de desorptieparameters goed voorspeld kunnen worden (hoge  $V^2$ ) uit de geëxtraheerde hoeveelheid Al en Fe met lanthaanchloride (LaCl<sub>3</sub>) en pyrofosfaat. Daarentegen worden de sorptieparameters voornamelijk bepaald door het percentage organische-stof. Voor de voorspelling van de a-waarde speelt ook het oxalaat extraheerbaar Al en Fe een significante rol. Indien uitsluitend op basis van het percentage organische stof de a-waarde wordt geschat is, daalt het percentage verklaarde variantie slechts beperkt (van 83,6% naar 77,8%). De n-waarde blijkt slecht te kunnen worden voorspeld. In figuur 6a tot en met 6e zijn de gemeten en berekende parameterwaarden visueel weergegeven. Hieruit blijkt dat bij de voorspelling van de a-waarde de voorspelfout toeneemt bij monsters met een percentage organische stof tussen de 20 en 40% indien geen rekening wordt gehouden met het oxalaat extraheerbaar Al- en Fe.

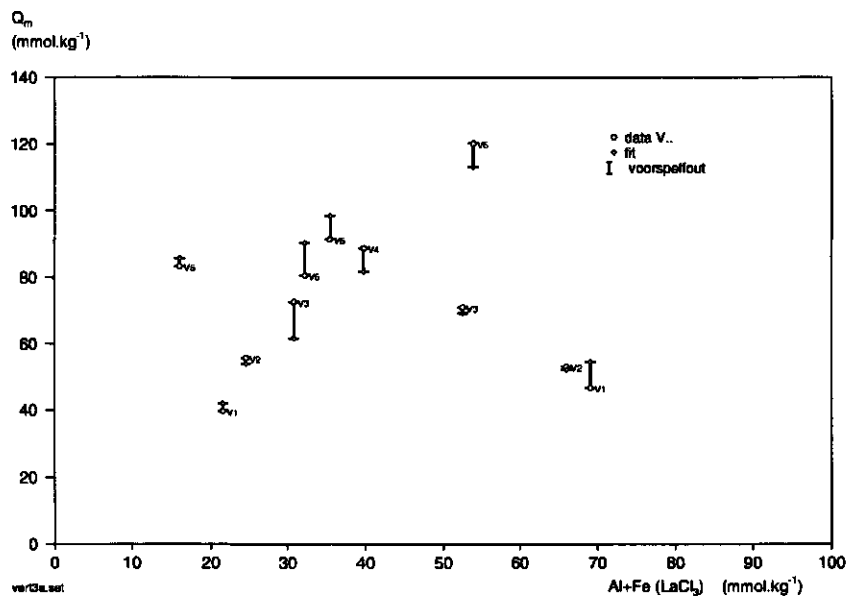


Fig. 6a Relatie tussen  $Q_m$  en LaCl<sub>3</sub> extraheerbaar Al en Fe

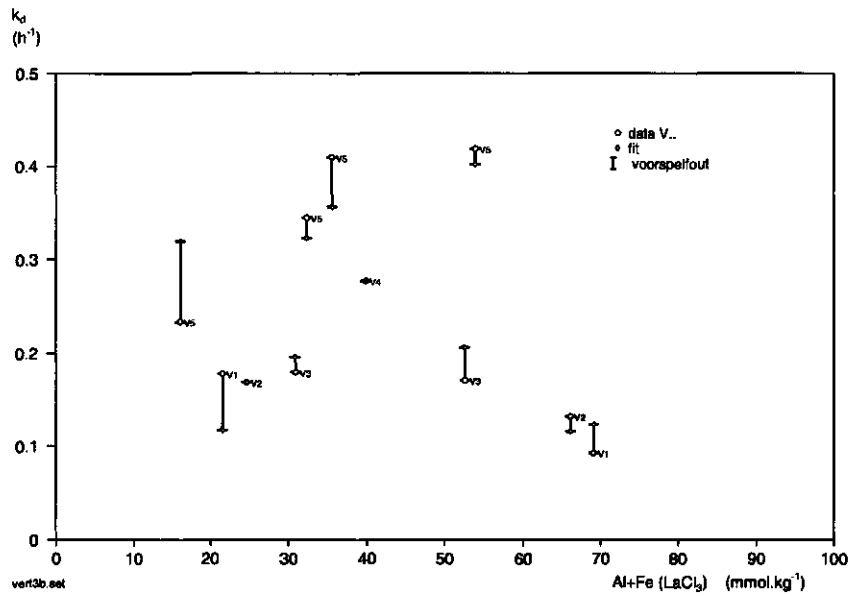


Fig. 6b Relatie tussen  $k_d$  en  $LaCl_3$  extraheerbaar Al en Fe

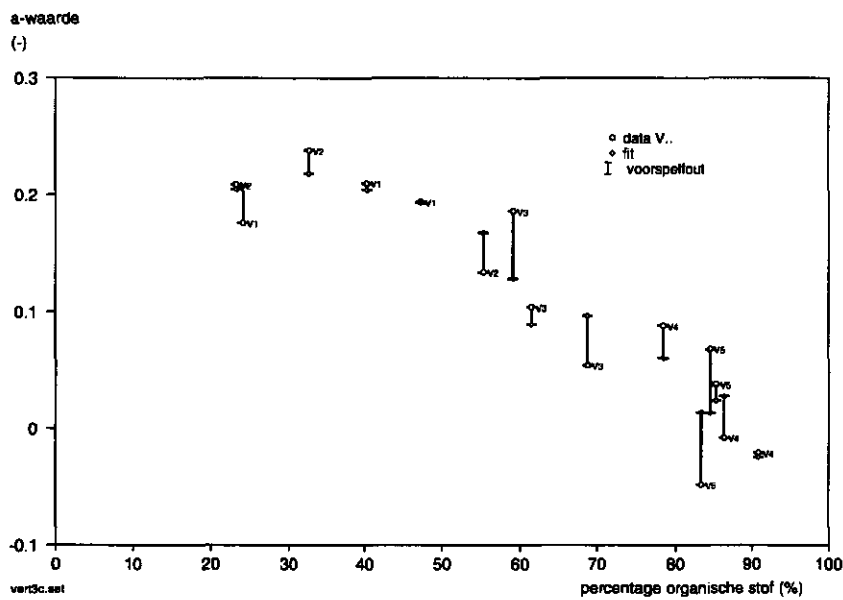


Fig. 6c Relatie tussen de a-waarde en het percentage organische stof (regressie met oxalaat extraheerbaar Al en Fe)

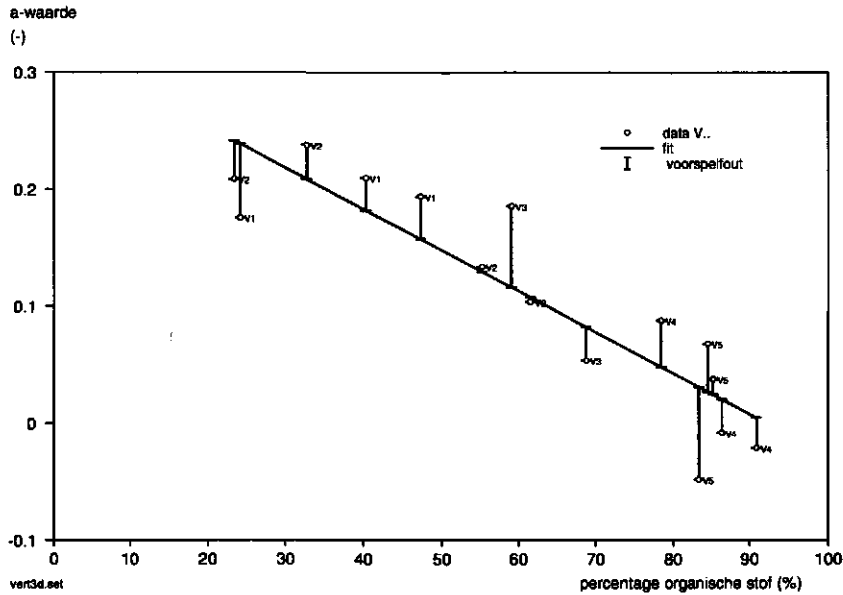


Fig. 6d Relatie tussen de a-waarde en het percentage organische stof (regressie zonder oxalaat extraheerbaar Al en Fe)

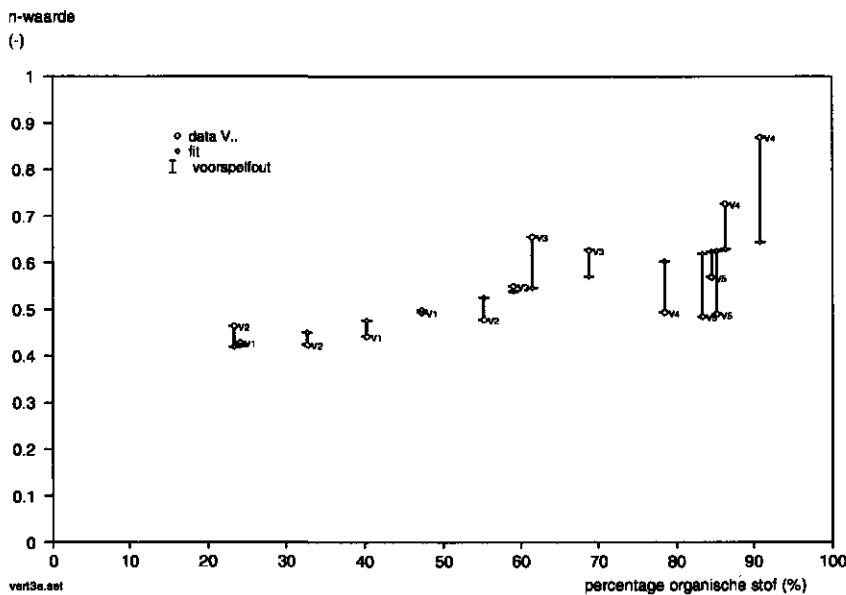


Fig. 6e Relatie tussen de n-waarde en het percentage organische stof

Uit de verklarende factoren van de desorptie-parameters kan ook een theoretische verklaring voor de reactiviteit van de bodemcomponenten worden afgeleid. Het Al- en Fe-gehalte dat met  $\text{LaCl}_3$  wordt vrijgemaakt is het uitwisselbaar Al en Fe tezamen met het een deel van het organisch gebonden Al en Fe (zwak gebonden Al en Fe aan organisch stof). Het fosfaat dat hieraan gebonden wordt (organische-Al/Fe-fosfaatcomplexen) komt ook relatief makkelijk weer in oplossing. De fractie Al en Fe die volgens de pyrofosfaatmethode wordt vrijgemaakt (uitwisselbaar Al/Fe, zwak organische gebonden Al/Fe en sterk organisch gebonden Al/Fe), heeft een negatief effect op de hoeveelheid maximaal desorbeerbaar fosfaat (tabel 9). Dit geeft aan dat

naarmate het verschil tussen pyrofosfaat geëxtraheerd Al en Fe en  $\text{LaCl}_3$  geëxtraheerd Al en Fe groter is, het fosfaat voor een groter deel in slecht beschikbare vorm wordt vastgelegd. Blijkbaar worden ook sterke organische-Al/Fe-fosfaatcomplexen gevormd die zelfs bij zeer lage fosfaatconcentraties nagenoeg niet meer in oplossing komen (zoals bij de ijzerpapier-methode).



## 6 Conclusies

- In veengronden is de invloed van de horizont op het gedrag van fosfaat (verloop van de fosfaatsorptie/desorptie) relatief groot.
- In de ondergrond van veengronden, dit zijn de lagen met een hoog organisch-stofgehalte, treedt vooral een snelle reactie op. Naarmate het organische stofgehalte afneemt (richting bovengrond) wordt de bijdrage van de langzame reactie aan de totale fosfaatsorptiecapaciteit groter.
- De fosfaatsorptie-isotherm verloopt convexer naarmate het organische-stofgehalte toeneemt.
- Ten opzichte van de zandgronden is in veengronden een groter deel van het gebonden fosfaat goed reversibel gebonden (desorbeert snel) en wel met name in de ondergrond.
- Uit Al- en Fe-speciatie onderzoek blijkt dat de vorm waarin Al en Fe in de veengrond voorkomt van horizont tot horizont varieert. De trend is dat het percentage organisch gebonden Al en Fe toeneemt met de diepte.
- Voor een beperkt aantal monsters is nagegaan in hoeverre de fosfaatsorptie- en desorptieparameters afhankelijk zijn van de verschillende extraheerbare Al- en Fe-fracties. Hieruit blijkt dat twee van de drie belangrijke parameters van het goed reversibel gebonden fosfaat ( $Q_m$  en  $k_d$ ) beide gerelateerd zijn aan Al en Fe geëxtraheerd met  $\text{LaCl}_3$  (significante positieve correlatie) en pyrofosfaat (significante negatieve correlatie). De derde parameter ( $k_s$ ) is in deze studie nog niet bepaald. De parameters waarmee het sorptie-verloop ingeschat kan worden (a en n-waarden), lijken vooralsnog alleen sterk afhankelijk van het percentage organische stof. De maximale hoeveelheid fosfaat die gebonden kan worden, is in veengronden, net als in zandgronden, afhankelijk van het oxalaat extraheerbaar Al en Fe. De relatie tussen het maximale fosfaatbindend vermogen ( $\text{mmol.kg}^{-1}$ ) en het oxalaat extraheerbare Al- en Fe-gehalte ( $\text{mmol.kg}^{-1}$ ) is voor veengronden hetzelfde als die voor zandgronden (zelfde regressie-coëfficiënt).

## Literatuur

Anderson, G., et al., 1974. A comparison of the sorption of inorganic ortho-phosphate and inositol hexaphosphate by six acid soils. *J. Soil. Sci.* 25: 51-62.

Appelt, H., N.T. Coleman and P.F. Pratt, 1975. Interactions between organic compounds, minerals and ions in volcanic-ash-derived soils: II. Effects of organic compounds on the adsorption of phosphate. *Soil Science Society of America Proceedings* 39: 628-630.

Atkinson, R.J., A.M. Posner and J.P. Quirk, 1972. Kinetics of heterogeneous isotopic exchange reactions. Exchange of phosphate at the,  $\alpha$ -FeOOH aqueous solution interface. *J. Inorg. Nuclear Chem.* 34: 2201-2211.

Barron, V., M. Herruzo and J. Torrent, 1988. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes. *Soil Sci. Soc. Am. J. Vol.* 52: 647-651.

Barrow, N.J., 1983. On the reversibility of phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science, Vol.* 34: 751-758.

Blankenburg, J., 1983. *Untersuchungen zur Phosphatdynamik saurer organischer Böden in Hinblick auf die Reduzierung des Phosphoraustrages und der Gewässereutrophierung durch boden- und düngetechnische Mesznahme.* Göttinger Bodenkundliche Berichte 78.

Borggaard, O.K., 1983. Notes: Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion-adsorption properties. *Clays and Clay Minerals, Vol. 31, No. 3:* 230-232.

Borggaard, O.K., 1990. *Dissolution and adsorption properties of soil iron oxides.* Chemistry Department, Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, Denmark.

Breeuwsma, A., 1973. *Adsorption of ions on hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).* Dissertatie Landbouwniversiteit, Wageningen, 123 pp.

Breeuwsma, A. en O.F. Schoumans 1986. *Fosfaatophoping en -uitspoeling in de bodem van mestoverschotgebieden.* Den Haag, Ministerie van VROM, Staatsuitgeverij, Bodembeschermingsreeks nr. 74.

Breeuwsma, A., J.G.A. Reyerink en O.F. Schoumans 1990. *Fosfaatverzadigde gronden in het Oostelijk, Centraal en Zuidelijk Zandgebied.* Rapport 68. Wageningen, 43 pp.

- Bruggenwert, M.G.W. 1972. *Adsorption of aluminium ions on the clay mineral montmorillonite*. Agric. Res. Rep. No. 768. Wageningen.
- Buchter, B., B. Davidoff, M.C. Amacher, C. Hinz, I.K. Iskandar and H.M. Selim, 1989. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. *Soils Science*, Vol. 148, No. 5: 370-379.
- Cogger, C. and J.M. Duxbury, 1984. Factors affecting phosphorus losses from cultivated organic soils. *J. Environ. Qual.* 13: 111-114.
- Cranck, J. 1964. *The mathematics of diffusion*. Oxford University press, London.
- Cuttle, S.P., 1983. Chemical properties of upland peats influencing the retention of phosphate and potassium ions. *Journal of Soil Science* 34: 75-82.
- Daughy, J.L., 1930. The fixation of phosphate by a peat soil. *Soil Science* 29: 23-35.
- Dormaar, J.D., 1963. Humic acid associated phosphorus in some soils of Alberta. *Can. J. Soil Sci.* 43: 235-241.
- Freeman, J.S. and D.L. Rowell, 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *Journal of Soil Science*, Vol. 32: 75-84.
- Freese D., W.H. van Riemsdijk and S.E.A.T.M. van der Zee, in press. Modelling phosphate sorption kinetics in acid soils. *European journal of soil science*.
- Groenedijk, P., in prep. *Modelling the influence of sorption and precipitation processes on the availability and leaching of chemical substances in soil*. DLO Winand Staring Centre, Wageningen, report 76.
- Haan, F.A.M. de, 1965. *The interaction of certain inorganic anions with clays and soils*. Agr. Res. Rep. 655, Wageningen.
- Haan, F.A.M. de, W.H. van Riemsdijk, 1986. *Behaviour of inorganic contaminants in soil*. In: J.W. Assing en W.J. van den Brink (eds), Contaminated Soil, 19-32, Nijhoff, Dordrecht.
- Harter, R., 1969. Phosphorus adsorption sites in soils. *Soil Science Society of America Journal* 33, 630-633.
- Kaila, A., 1959. Retention of phosphate by peat samples. *J. Sci. Agr. Soc. Finland*, 31(3): 215-225.
- Kroes, J.G., C.W.J. Roest, P.E. Rijtema en L.J. Locht, 1992. *De invloed van enige bemestingsscenario's op de afvoer van stikstof en fosfor naar het oppervlaktewater in Nederland*. Wageningen, Staring Centrum, rapport 55.

Kruijne, R., O.F. Schoumans. *Modelcalibratie en -validatie van het effect van een hydrologische maatregel*. Wageningen, Staring Centrum, rapport 374.4.

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

Kuo, S. and E.G. Lotse, 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Science*, Vol. 116: 400-406.

Lexmond, Th.M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1982. *Fosfaat en koper in de bodem in gebieden met intensieve veehouderij*. Bodembeschermingsreeks nr. 9, vroegere min. Volksgezondheid en Milieuhygiene, Staatsuitgeverij, 159 pp.

Madrid, L. and P. de Arambarri, 1985. Adsorption of phosphate by two iron oxides in relation to their porosity. *Journal of Soil Science*, Vol. 36: 523-530.

Mandel, R. and A. Islam, 1979. Inositol phosphate esters in some surface soils of Bangladesh. *Geoderma* 22: 315-321.

Mulder, J., 1988. *Impact of acid atmospheric deposition on soils: field monitoring and aluminum chemistry*. Ph.D., Landbouwniversiteit, Wageningen.

Nagarajah, S., A.M. Posner and J.P. Quirk, 1970. Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and oxide surfaces. *Nature*, 228: 83-85.

Parfitt, R.L., R.J. Atkinson and R.St.C. Smart, 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. Soc.*, 39: 837-841.

Parfitt, R.L., A.R. Fraser, J.D. Russell and V.C. Farmer, 1977. Adsorption on hydrous oxides. II. Oxalate, benzoate and phosphate on gibbsite. *J. Soil Sci.*, 28: 40-47.

Parfitt, R.J., 1979. The availability of P from phosphate-goethite bridging complexes. Desorption and uptake by ryegrass. *Plant and Soil* 53, 55-65.

Parfitt, R.L., 1989. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *Journal of Soil Science*, Vol. 40: 359-369.

Ratkowsky, D.A., 1986. A statistical study of seven curves for describing the sorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science*, Vol. 37: 183-189.

Reddy, K.R., 1983. Soluble phosphorus release from organic soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 9: 373-382.

Reijerink J.G.A., A. Breeuwsma, 1992. *Ruimtelijk beeld van de fosfaatverzadiging van de bodem*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, rapport 222.

Reijerink J.G.A., A. Breeuwsma, H.H. Luesink en H. Kleijer. 1993. *Rekenmodel voor de fosfaatverzadigingstoestand van mestoverschot gebieden*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, rapport 241.

Rijtema P.E., C.W.J. Roest, J.G. Kroes, in prep. *Formulation of the nitrogen and phosphate behaviour in agricultural soils, the ANIMO model*. The Winand Staring Centre, Wageningen, report 30.

Saunders, W.M., 1965. Phosphate retention by New Zealand soils and its relationship to free sesquioxides, organic matter and other soil properties. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 8: 30-57.

Schalscha, E.B., P.F. Pratt, T. Kingo and J. Amar. 1972. Effect of phosphate salts as saturating solutions in CEC determinations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36: 912-914.

Schnitzer M. and Kahn, S.U., 1972. *Humic Substances in the Environment*. Dekker, New York.

Schnitzer M. and Kahn, S.U., 1978. *Soil organic matter*. Elsevier, Amsterdam.

Schoumans, O.F., W. de Vries en A. Breeuwsma, 1986. *Een fosfaattransportmodel voor toepassing op regionale schaal*. Stiboka, Rapport nr. 1951.

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

Schoumans, O.F. en A. Breeuwsma, 1989. *Verkennd onderzoek naar het fosfaatbindend vermogen en de verzadigingstoestand van de bodem in Drenthe*. Stiboka, Rapport nr. 2062.

Schoumans, O.F. en A. Breeuwsma, 1990a. *Het fosfaatbindend vermogen van de bodem in de provincie Drenthe gebaseerd op de bodemkaart, schaal 1 : 250 000*. Staring Centrum, rapport 46.

Schoumans, O.F. en A. Breeuwsma, 1990b. *Methodiek voor de chemische bodemschematisatie van PAWN-districten op basis van de bodemkaart, schaal 1 : 250 000*. DLO-Staring Centrum, rapport 45.

Schoumans, O.F. A. Breeuwsma, A. El Bachrioui-Louwerse, R. Zwijnen, 1991. *De relatie tussen de bodemvruchtbaarheidsparameters Pw- en P-Al-getal en fosfaatverzadiging bij zandgronden*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, Rapport 112.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995a. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden. Eindrapport*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, rapport 374.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995b. *Voorspelling van de fosfaatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater in het stroomgebied van de Schuitembeek*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, rapport 386.

Schoumans O.F. en P. Lepelaar, 1995. *Laboratorium- en modelonderzoek naar het gedrag van anorganisch fosfaat in kalkrijke zandgronden van bloembollenpercelen*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, rapport 387.1

Sibanda, H.M. and S.D. Young, 1986. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *Journal of Soil Science* 37: 197-204.

Stevenson F.J. and M.S. Ardakani, 1972. *Organic matter reactions involving micronutrients in soils*. In: Mortvedt, J.J., P.M. Giordano and W.L. Lindsay (Eds.): *Micronutrients in agriculture*. Proc. Symp. Muscle Shoals, Alabama. S.S.S.A. Madison: 79-114.

Torrent, J., 1991. Activation energy of the slow reaction between phosphate and goethites of different morphology. *Aust. J. Soil Res.*, Vol. 29:69-74.

Van Dijk, H. van, 1971a. *Colloid chemical properties of humic matter*. In: McLaren, A.D. and J. Skujins (Eds.). *Soil biochemistry*. Vol. 2. Marcel Dekker, New York:16-35.

Van Dijk, H. van, 1971b. Cation binding of humic acids. *Geoderma* 5:53-67.

Van Riemsdijk, W.H., 1979. *Reaction Mechanisms of phosphate with Al(OH)<sub>3</sub> and a sandy soil*. Ph.D. thesis, Agricultural University, Wageningen.

Van Riemsdijk, W.H. and A.M.A. van der Linden, 1984. Phosphate sorption by soils. II. Sorption measurement technique. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 541-544.

Van Riemsdijk, W.H., L.J.M. Boumans and F.A.M. de Haan, 1984a. Phosphate sorption by soils. I. A diffusion precipitation model for the reaction of phosphate with metal oxides in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 537-541.

Van Riemsdijk, W.H., S.E.A.T.M. van der Zee en D. Freese, 1994. Experimenteel onderzoek P af- en uitspoeling verzadigde gronden. Landbouwuniversiteit Wageningen, VAgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Wageningen.

Van der Zee, S.E.A.T.M., 1988. *Transport of reactive contaminants in heterogeneous soil systems*. Ph.D., Agricultural University, Wageningen.

Van der Zee, S.E.A.T.M., A. Gjaltema, W.H. van Riemsdijk and F.A.M. de Haan, 1992. Simulation of phosphate transport in soil columns. II. Simulation results. *Geoderma*, 52: 111-132.

Van der Zee, S.E.A.T.M., W.H. Van Riemsdijk and F.A.M. de Haan, 1990a. *Het protocol fosfaatverzadigde gronden. Deel I: Toelichting*. Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwniversiteit, Wageningen.

Van der Zee, S.E.A.T.M., W.H. Van Riemsdijk and F.A.M. de Haan, 1990b. *Het protocol fosfaatverzadigde gronden. Deel II: Technische uitwerking*. Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwniversiteit, Wageningen.

Van der Zee, S.E.A.T.M., Francisco Leus, and Maarten Louer, 1989. Prediction of phosphate transport in small columns with an approximately sorption kinetics model. *Water Resources Research*, Vol. 25, No.6, Pages 1353-1365.

Willett, I.R., C.J. Chatres and T.T. Nguyen, 1988. Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite. *Journal of Soil Science*, Vol. 39: 275-282.

Williams, E.G. 1960. Some aspects of phosphate retention and availability in soils. *Int. Congr. of Soil Sci.*, Trans. 7th 3: 602-611.

## Aanhangsel 1 Overzicht sorptieconstante Elovich-vergelijking

Mop-nummer	Bt	Hor	P <sub>ox</sub>	P <sub>oxc</sub> <sup>1)</sup>	Al+Fe	Slope <sup>2)</sup>	Int <sup>2)</sup>	a-waarde	V <sup>2</sup>	Code
15439	kVc	A1	90.00	84.48	438.33	5.760	33.164	0.174	75.0	V1
15143	pVc	A1g	22.00	21.06	368.50	10.614	50.568	0.210	96.8	V1
15175	hVc	A1g	44.00	41.83	498.17	10.276	53.054	0.194	95.4	V1
15351	Wol	ACg	28.00	28.58	438.83	12.611	69.688	0.181	94.9	V1
15487	hVr	A11g	30.00	28.03	334.50	7.116	40.437	0.176	82.0	V1
15247	pVb	A1	27.00	27.23	459.83	10.213	44.651	0.229	88.0	V1
15227	hVb	A1	53.00	52.19	496.33	4.893	59.889	0.082	60.8	V1
15577	kVb	A1g	30.00	30.61	319.33	4.211	24.502	0.172	68.4	V1
15272	Wol	A1	48.00	44.01	665.67	7.818	39.466	0.198	99.4	V1
15440	kVc	AC	17.00	15.61	386.50	4.013	27.150	0.148	77.0	V2
15176	hVc	ACg	15.00	15.29	482.00	7.900	58.766	0.134	95.0	V2
15488	hVr	A12g	16.00	13.45	288.33	6.089	29.158	0.209	82.4	V2
15248	pVb	ACg	13.00	13.16	482.83	9.190	58.702	0.157	95.9	V2
15228	hVb	ACg	29.00	28.90	531.17	7.524	47.649	0.158	76.2	V2
15410	hVb	C1g	20.00	21.26	502.83	7.251	30.473	0.238	84.3	V2
15578	kVb	C1g	11.00	10.89	287.17	4.142	19.737	0.210	97.3	V2
15110	opVc	ACg	6.00	6.04	245.50	2.933	34.234	0.086	89.8	V3
15363	opVb	D1g	9.00	8.25	344.50	7.235	53.239	0.136	79.1	V3
15144	pVc	ACg	15.00	15.58	392.50	9.379	51.425	0.182	97.1	V3
15145	pVc	Dg2	1.00	0.98	100.17	1.616	5.532	0.292	56.8	V3
15177	hVc	C1g	9.00	8.66	303.00	2.223	41.379	0.054	55.9	V3
15352	Wol	D	16.00	15.41	482.67	12.683	89.474	0.142	98.8	V3
15489	hVr	C1g	8.00	7.86	217.17	2.947	28.245	0.104	92.1	V3
15249	pVb	C1g	14.00	13.37	502.17	8.430	73.632	0.114	94.1	V3
15229	hVb	C1g	13.00	12.81	350.83	5.709	39.949	0.143	89.6	V3
15411	hVb	D11g	10.00	9.33	331.33	7.252	38.974	0.186	85.6	V3
15579	kVb	CD	9.00	8.81	260.33	3.647	35.264	0.103	79.9	V3
15273	Wol	D1	15.00	14.46	539.83	12.956	80.852	0.160	97.4	V3
15111	opVc	C11	1.00	0.99	113.33	0.855	10.568	0.081	79.4	V4
15364	opVb	DG1	10.00	9.71	217.50	1.172	54.674	0.021	18.0	V4
15442	kVc	D1	9.00	8.20	196.00	1.115	27.032	0.041	12.3	V4
15443	kVc	D	4.00	4.14	180.17	0.927	38.110	0.024	49.9	V4
15146	pVc	DG1	4.00	2.76	35.17	1.052	6.111	0.172	14.7	V4
15178	hVc	C2	3.00	2.88	195.00	-0.225	28.814	-0.008	0.0	V4
15490	hVr	D	1.00	0.92	25.67	-0.280	13.420	-0.021	0.0	V4
15250	pVb	D	6.00	5.89	332.83	5.301	61.009	0.087	90.0	V4
15230	hVb	D	3.00	3.01	205.00	1.629	34.339	0.047	27.9	V4
15412	hVb	D2	4.00	4.06	262.00	3.823	43.455	0.088	89.9	V4
15580	hVb	D	4.00	3.93	191.50	2.141	29.611	0.072	76.7	V4
15112	opVc	G	2.00	1.94	67.00	0.999	8.427	0.119	70.6	V5
15365	opVb	DG2	9.00	9.62	82.33	-0.738	16.966	-0.043	9.6	V5
15444	kVc	DG	3.00	3.04	139.67	-0.197	26.840	-0.007	0.0	V5
15147	pVc	DG2	3.00	3.27	16.33	-0.526	4.068	-0.129	0.0	V5
15179	hVc	G1	1.00	0.92	171.83	1.132	29.979	0.038	42.7	V5
15180	hVc	G2	1.00	0.93	123.83	1.368	19.975	0.068	31.7	V5
15491	hVr	DG1	3.00	3.25	26.00	-0.671	12.192	-0.055	11.7	V5
15251	pVb	DG	2.00	2.21	124.67	-0.823	26.590	-0.031	58.6	V5
15231	hVb	DG	2.00	2.00	86.83	-0.633	19.329	-0.033	13.8	V5
15413	hVb	DG1	1.00	1.00	116.50	-1.037	21.814	-0.048	5.9	V5
15581	hVb	G	2.00	2.24	94.17	0.724	12.185	0.059	51.7	V5

<sup>1)</sup> gecorrigeerde P<sub>ox</sub>-waarde op basis van gemiddelde Al+Fe-gehalte

<sup>2)</sup> intercept en slope waarde regressie-analyse  $FBV_t = \alpha_0 + \alpha_1 \ln(t)$



## Aanhangsel 2 Overzicht sorptieconstante Freundlichvergelijking

Mop- nummer	Code	Int <sup>1)</sup>	'n-waarde' <sup>1)</sup>	V <sup>2</sup>
15409	V1	3.955	0.442	97.5
15175	V1	4.078	0.494	96.6
15487	V1	3.781	0.428	94.1
15410	V2	3.690	0.424	98.9
15176	V2	4.220	0.478	98.3
15488	V2	3.403	0.464	99.0
15411	V3	3.730	0.550	97.9
15177	V3	3.902	0.627	98.9
15489	V3	3.552	0.656	94.1
15412	V4	3.781	0.494	99.6
15178	V4	3.718	0.727	96.2
15490	V4	1.939	0.869	95.4
15413	V5	3.636	0.485	93.5
15179	V5	3.357	0.490	99.5
15491	V5	2.447	0.938	90.0
15180	V5	3.100	0.569	99.3
15492	V5	2.619	0.361	76.6

<sup>1)</sup> Gefitte vergelijking

$$FBV_c^{beschikbaar} = intercept + n \cdot \ln\left(\frac{c}{c_o}\right)$$

## Aanhangsel 3 Overzicht van desorptieconstanten van de Langmuirvergelijking

MOPNR	BT	HOR	CODE	Al	Fe	Pox	FBV <sup>1)</sup>	$\frac{P}{Al+Fe}$	$\frac{FBV}{Al+Fe}$	$k_d$	$\frac{Qm*100}{FBV}$	$\frac{Qm}{Al+Fe}$	V <sup>2</sup>
15227	hVb	A1	V1	174,0	300,0	53,0	164,0	0,112	0,346	0,106	50,0	0,173	99,5
15175	kVc	A1g	V1	277,0	222,0	44,0	173,4	0,088	0,347	0,093	46,7	0,162	99,8
15487	kVr	A11g	V1	64,0	289,0	30,0	107,4	0,085	0,304	0,178	39,6	0,120	99,7
15228	kVb	ACg	V2	196,0	343,0	29,0	144,7	0,054	0,268	0,121	52,8	0,142	99,5
15176	kVc	ACg	V2	278,0	213,0	15,0	147,3	0,031	0,300	0,132	53,2	0,160	99,4
15488	kVr	A12g	V2	75,0	262,0	16,0	78,8	0,047	0,234	0,169	55,8	0,131	99,8
15229	kVb	C1g	V3	140,0	210,0	13,0	118,6	0,037	0,339	0,123	64,8	0,220	99,0
15177	kVc	C1g	V3	165,0	152,0	9,0	86,9	0,028	0,274	0,171	70,9	0,194	99,6
15489	kVr	C1g	V3	58,0	160,0	8,0	65,6	0,037	0,301	0,180	72,6	0,219	99,4
15230	kVb	D	V4	64,0	138,0	3,0	63,8	0,015	0,316	0,218	76,8	0,243	98,7
15178	kVc	C2	V4	76,0	118,0	3,0	52,2	0,015	0,269	0,277	88,8	0,239	99,5
15231	hVb	DG	V5	32,0	29,0	2,0	32,0	0,033	0,525	0,387	99,6	0,523	99,5
15179	hVc	G1	V5	63,0	97,0	1,0	39,3	0,006	0,246	0,419	120,2	0,296	97,3
15147	pVc	DG2	V5	2,0	13,0	3,0	5,0	0,200	0,333	0,912	84,2	0,280	97,1
15251	pVb	DG	V5	66,0	48,0	2,0	59,1	0,018	0,518	0,244	81,1	0,420	98,8
15492	hVr	DG2	V5	21,0	51,0	11,0	24,3	0,153	0,337	0,234	83,2	0,280	99,6
15491	hVr	DG1	V5	16,0	8,0	3,0	15,8	0,125	0,658	0,773	80,2	0,528	99,8
15179	hVc	G1	V5	63,0	97,0	1,0	44,9	0,006	0,281	0,306	88,8	0,250	99,5
15444	kVc	DG	V5	81,0	55,0	3,0	54,3	0,022	0,399	0,279	82,6	0,330	99,3
15180	hVc	G2	V5	67,0	48,0	1,0	35,5	0,009	0,309	0,410	91,4	0,282	99,6
15413	hVb	DG1	V5	69,0	46,0	1,0	40,5	0,009	0,352	0,345	80,6	0,284	98,7
15365	opVb	DG2	V5	97,0	125,0	10,0	33,1	0,045	0,149	0,244	74,4	0,111	99,3
15490	hVr	D	V5	5,0	21,0	1,0	12,0	0,038	0,462	0,882	99,3	0,459	98,7
15112	opVc	G	V5	27,0	43,0	2,0	20,6	0,029	0,294	0,530	54,9	0,161	99,8
11026	pZg	A1	Z1	22,3	83,1	33,4	-	0,317	-	0,229	17,6	-	99,9
11919	kpZg	Ap	Z1	16,8	46,4	15,8	-	0,250	-	0,392	39,2	-	88,0
11922	pZn	Ap	Z1	22,0	23,0	16,0	-	0,356	-	0,316	26,5	-	99,0
14001	zEZ	Aan1	Z1	24,7	61,3	27,9	-	0,324	-	0,229	28,1	-	99,1
14030	zEZ	Aan1	Z1	23,2	56,1	19,4	-	0,245	-	0,252	20,9	-	99,4
14150	Hn	A1	Z1	81,2	11,0	31,8	-	0,345	-	0,155	54,8	-	99,9
14017	Hn	A1	Z1	34,2	9,1	16,4	-	0,379	-	0,270	41,1	-	99,8
14157	zEZ	Aan2	Z2	65,6	8,2	29,1	-	0,394	-	0,188	52,8	-	99,8
11026	pZg	A1	Z1	22,3	83,1	33,4	57,8	0,317	0,548	0,244	30,2	0,165	96,3
11919	kpZg	Ap	Z1	16,8	46,4	15,8	22,8	0,250	0,361	0,306	50,0	0,180	99,0
11922	pZn	Ap	Z1	22,0	23,0	16,0	29,2	0,356	0,649	0,306	43,8	0,284	98,5
14001	zEZ	Aan	Z1	24,7	61,3	27,9	41,2	0,324	0,479	0,191	35,8	0,171	99,4
14030	zEZ	Aan	Z1	23,2	56,1	19,4	36,5	0,245	0,460	0,246	44,7	0,206	99,0

<sup>1)</sup> bij een reaktietijd van 1 week en een fosfaatconcentratie van 150 mg.l<sup>-1</sup> P

## Aanhangsel 4 Overzicht van de gebruikte parameters

$a_i$	= constanten ( $i=0,1,2,\dots$ )
$Al_{ox}$	= oxalaat-extraheerbaar aluminium ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$c$	= concentratie ( $mg\ l^{-1}$ )
$c_{des}$	= desorptieconcentratie ( $mg\ l^{-1}$ )
$c_e$	= evenwichtsconcentratie ( $mg\ l^{-1}$ )
$c_j$	= concentratie in j-de monster ( $mg\ l^{-1}$ )
$c_s$	= sorptieconcentratie ( $mg\ l^{-1}$ )
$c_0$	= concentratie op $t=0$ ( $mg\ l^{-1}$ )
$F$	= totaal gesorbeerd fosfaat ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$F_m$	= sorptiemaximum ( $mmol/kg$ )
FBV	= fosfaatbindend vermogen = $F_m$
$Fe_{ox}$	= oxalaat-extraheerbaar ijzer ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$I$	= blootstellingsintegraal (-)
$K$	= Langmuir adsorptiecoëfficiënt ( $m^3\ mol^{-1}$ of $l\ mg^{-1}$ )
$K_F$	= Freundlich coëfficiënt
$k_a$	= adsorptie-snelheidscoëfficiënt ( $m^3\ mol^{-1}\ kg^{-1}$ )
$k_d$	= desorptie-snelheidscoëfficiënt ( $m^3\ mol^{-1}\ h^{-1}$ )
$k_d$	= Langmuir desorptie-snelheidscoëfficiënt ( $h^{-1}$ )
$k_s$	= parameter
$m$	= massa (g)
$M$	= molmassa ( $g\ mol^{-1}$ )
$n, m$	= parameters
$P_i$	= met ijzerpapiertje gedesorbeerd fosfaat ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$P_{ox}$	= oxalaat-extraheerbaar fosfaat ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$Q$	= geadsorbeerd fosfaat ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$Q_m$	= adsorptie-maximum ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$Q_n$	= gedesorbeerde hoeveelheid fosfaat, gemiddeld over hele kolom
$Q_R$	= residu geadsorbeerd fosfaat ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$Q_0$	= geadsorbeerde hoeveelheid bij $t=0$ en $c=c_0$ ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$S$	= geprecipiteerde hoeveelheid ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$S_m$	= precipitatie-maximum ( $mmol\ kg^{-1}$ )
$t$	= tijd
$t_s$	= sorptietijd (dagen)
$V_0$	= porievolumen kolom (l)
$V_j$	= volume van monster j (l)
$\gamma$	= fosfaatverzadigingsparameter voor geprecipiteerd fosfaat om I dimensieloos te maken (= $1\ m^3\ mol^{-1}\ h^{-1}$ )