

32/11/10 (38) 2^e ex.

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

**Beschrijving en validatie van de procesformulering van de
abiotische fosfaatreacties in kalkloze zandgronden**

O.F. Schoumans

Rapport 381

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1995

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS



0000 0687 5302

25 SEP. 1995

in 02416 *

REFERAAT

Schoumans, O.F., 1995. *Beschrijving en validatie van de procesformulering van de abiotische fosfaatreacties in kalkloze zandgronden*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 381. 52 blz.; 14 fig.; 3 tab.; 69 ref.

Wil men het verloop van de fosfaatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater kunnen voorspellen, dan moeten de fosfaatreactiemechanismen in de bodem nauwkeurig worden beschreven. Dit rapport geeft een overzicht van de huidige inzichten omtrent het reactiemechanisme van fosfaat in de bodem, met de bijbehorende procesformuleringen. Uit gepubliceerde laboratoriumexperimenten zijn de procesparameters afgeleid, waarna met drie kolomexperimenten de procesformulering is gevalideerd. De resultaten geven aan dat de fosfaatdoorbraak (tijdens sorptie en desorptie) goed gemodelleerd wordt. Op grond van de goede voorspelling van de fosfaatdoorbraak wordt verwacht dat het model een goede indruk geeft van het fosfaattransport door de bodem naar het grond- en oppervlaktewater.

Trefwoorden: fosfaatbindend vermogen, fosfaatbinding, fosfaatdesorptie, fosfaatreactiemechanisme, fosfaatsorptie, kalibratie, kolomexperiment

ISSN 0927-4499

©1995 DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen.
Tel.: 08370-74200; telefax: 08370-24812.

DLO-Staring Centrum is een voortzetting van: het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), het Instituut voor Onderzoek van Bestrijdingsmiddelen, afd. Milieu (IOB), de Afd. Landschapsbouw van het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw 'De Dorschkamp' (LB), en de Stichting voor Bodemkartering (STIBOKA).

DLO-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.

Inhoud	blz.
Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Reactiemechanismen	13
3 Procesbeschrijving oorspronkelijke ANIMO-P-formulering	19
4 Parameterisatie nieuwe fosfaatformulering voor zandgronden	27
4.1 Geadsorbeerd fosfaat	27
4.2 Gediffundeerd fosfaat	29
5 Validatie op laboratoriumschaal met behulp van kolomproeven	39
5.1 Sorptie- en desorptieparameters	39
5.2 Opzet kolomproeven	41
5.3 Doorbraakcurven	41
6 Conclusies	45
Literatuur	47
Niet-gepubliceerde bronnen	52
Tabellen	
1 Overzicht van de reactiemechanismen van fosfaat aan bodemdeeltjes	17
2 Maximale fosfaatbezettingsfractie ($FBF=P/[Al+Fe]$) en het percentage goed desorbeerbaar fosfaat ($\%P_{des}$) als functie van het Al en Fe-gehalte (bij een P-concentratie van $78 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$)	22
3 Parameterwaarden behorend bij de kolomexperimenten van Van der Zee et al (1988)	41
Figuren	
1 Vorming van een ijzerhumuschelaat (Naar Schnitzer en Kahn, 1972)	14
2 Voorbeeld van een elektrostatische fosfaatreactie	15
3 Mogelijke reactie van fosfaat aan de rand van kleimineralen (naar de Haan, 1965)	16
4 Mogelijke reactie van fosfaat met $Al(OH)_3$ -octaëders (naar de Haan, 1965)	16
5 De invloed van de reactietijd op het bereiken van het tijdsafhankelijke sorptiemaximum (procentueel; vergelijking 34)	24
6 De fosfaatsorptie-isotherm bij verschillende reactietijden zoals gehanteerd in de PAWN-studie ($(Al+Fe)_{ox}=60 \text{ mmol kg}^{-1}$)	26

7 De invloed van de fosfaatconcentratie en de reactietijd op de hoeveelheid fosfaat die langzaam wordt vastgelegd.	33
8 Fosfaatdiffusie-isothermen gefit op resultaten van Van der Zee et al. (1992)	35
9 Vergelijking van de berekende resultaten volgens vgl. 70 met de gemiddelde fosfaatblootstellingsintergraal zoals gefit door Van der Zee et al. (1992; vgl. 69)	36
10 Vergelijking van de berekende resultaten volgens vgl. 72 met de gemiddelde fosfaatsorptie-isothermen zoals gefit door Freese et al. (1994; vgl. 71)	37
11 Vergelijking van de berekende resultaten volgens vgl. 74 (monster HAR-m) met de beschrijving van de fosfaatblootstellingsintergraal zoals gefit door Van der Zee et al. (1989; vgl. 73)	40
12 Experimenteel en voorspelde fosfaatdoorbraakcurve voor een influentconcentratie van $0,2 \text{ mol/m}^3$ ($6,2 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$).	42
13 Experimenteel en voorspelde fosfaatdoorbraakcurve voor een influentconcentratie van $3,0 \text{ mol/m}^3$ ($93,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$).	43
14 Experimenteel en voorspelde fosfaatdoorbraakcurve voor een influentconcentratie van $3,0 \text{ mol/m}^3$ ($93,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$) gevolgd door twee pulsen van $0,2 \text{ mol/m}^3$ ($6,2 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$).	43

Woord vooraf

In opdracht van RIZA en het ministerie van LNV is nagegaan in hoeverre de fosfaatprocesformulering van de ANIMO-P-module geactualiseerd diende te worden. Hiervoor zijn resultaten van laboratoriumstudies geëvalueerd en heeft noodzakelijke bijstelling van de procesformulering plaatsgevonden. Het onderzoek is uitgevoerd in de zomer en het najaar van 1994 door DLO-Staring Centrum in samenwerking met de Landbouwwuniversiteit Wageningen (Vakgroep bodemkunde en plantvoeding). Bij deze wil ik Sjoerd van der Zee bedanken voor de prettige samenwerking en het ter beschikking stellen van analyse-resultaten van kolomexperimenten.

Samenvatting

Als gevolg van de beperkte fosfaatbindingscapaciteit van kalkloze zandgronden is het van groot belang dat de procesformulering van de fosfaatreactie zo goed mogelijk wordt beschreven, aangezien het overgrote deel van de intensieve veehouderij op deze gronden is gelokaliseerd. In opdracht van RIZA en het ministerie van LNV is daarom nagegaan in hoeverre de abiotische fosfaatprocesformulering in de ANIMO-P-module geactualiseerd moest worden, teneinde het effect van beleidsscenario's goed te kunnen evalueren zowel op nationale schaal (Vierde Nota Waterhuishouding, P-deskstudie) als regionale schaal (b.v. fosfaatuitspoeling uit het Schuitembeekgebied naar de randmeren). Hiervoor is allereerst een literatuurstudie uitgevoerd naar het fosfaatreactiemechanisme in de bodem en de procesbeschrijving van de fosfaatreactiekinetiek. Tevens zijn uit gepubliceerde laboratoriumexperimenten de procesparameters afgeleid en is de procesformulering gevalideerd met behulp van kolomexperimenten.

Met betrekking tot het reactiemechanisme van fosfaat in de bodem is het van belang dat er onderscheid wordt gemaakt in een adsorptiereactie aan het oppervlak van Al- en Fe-(hydr)oxiden en een diffusiereactie van fosfaat in de aggregaten van deze Al- en Fe-hydroxiden. De oppervlaktereactie is een snel verlopende reactie (uren - enkele dagen), welke als volledig reversibel gebonden fosfaat kan worden beschouwd. De diffusiereactie is een langzaam verlopende reactie, waarbij de diffusie snelheid afneemt naarmate de hoeveelheid gediffundeerd fosfaat toeneemt. Het gediffundeerde fosfaat komt zeer slecht weer vrij, namelijk als nagenoeg al het geadsorbeerde fosfaat is uitgespoeld. Dit betekent dat deze gediffundeerde fractie voor de praktijk als 'irreversibel' gebonden fosfaat kan worden beschouwd.

Voor de beschrijving van de fosfaatoppervlaktereactie is afgeleid dat deze goed beschreven kan worden met de Langmuirvergelijking. Voor de procesformulering van de diffusiereactie kunnen empirische functies worden gehanteerd die gebaseerd zijn op de blootstellingsintegraal. Tevens blijkt dat ook een sommatie van tijdsafhankelijke Freundlich vergelijkingen de diffusiereactie goed beschrijft.

De gemiddelde waarden van de procesparameters zijn uit laboratoriumexperimenten afgeleid, waarbij een groot aantal monsters zijn gebruikt.

Voor de validatie van de procesformulering op laboratorium schaal is gebruik gemaakt van het verloop van de fosfaatdoorbraak (zowel sorptie als desorptie) bij een drietal kolomproeven, hetgeen een bevredigend resultaat gaf.

Op grond van de overall goede voorspelling van de fosfaatdoorbraak wordt verwacht dat met de ANIMO-P-module een goede indruk kan worden verkregen van het fosfaattransport door de bodem naar het grond- en oppervlaktewater.

1 Inleiding

Teneinde de effecten van fosfaatbemesting(/beleids)scenario's op de fosfaatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater te kunnen kwantificeren is het van essentieel belang dat de fosfaatreactiemechanismen zo veel mogelijk mechanistisch gemodelleerd worden, zodat wijzigingen in het systeem ook procesmatig verklaard kunnen worden. Om deze reden wordt bij het SC-DLO fundamenteel onderzoek verricht naar de beschrijving van de fosfaatreacties die in de horizonten van de verschillende grondsoorten op kunnen treden (Schoumans, et al., 1986; Schoumans et al., 1991; Schoumans et al., 1992; Schoumans en Lepelaar, 1995). Op grond van de gevonden procesformulering en verklarende variabelen heeft in het verleden dataverzameling van de relevante bodemkenmerken van deze verschillende grondsoorten plaatsgevonden (Schoumans et al., 1988; Schoumans et al., 1989; Schoumans en Breeuwsma, 1990), teneinde in eerste instantie op regionale schaal de fosfaatverzadiging in kaart te kunnen brengen op grond van het maximaal fosfaatbindend vermogen van de grondsoorten ('statisch fosfaatmodel' : Breeuwsma en Schoumans, 1986; Reijerink et al., 1990; Reijerink en Breeuwsma, 1992). In het kader van de PAWN-studie (Kroes et al., 1990) is op eenvoudige wijze een fosfaatmodule gekoppeld aan het dynamische stikstofmodel ANIMO om een indruk te krijgen omtrent het verloop van de fosfaatuitspoeling.

De afgelopen jaren is de vraag toegenomen naar het vaststellen van de juistheid van de gehanteerde fosfaatformulering en de onderbouwing van gehanteerde waarden van de processnelheidsparameters van het dynamisch fosfaatuitspoelingsmodel (ANIMO-P-module). In eerste instantie is in opdracht van RIZA door de Landbouwuniversiteit Wageningen (LUW) nader onderzoek verricht naar het desorptiegedrag van fosfaat (Van Riemsdijk et al., 1994). Vervolgens is in opdracht van RIZA en het ministerie van LNV de fosfaatprocesformulering in de ANIMO-P-module geëvalueerd en verbeterd, uitgaande van de huidige inzichten omtrent de fosfaatprocesformulering en de gegevens die beschikbaar zijn uit laboratoriumonderzoek bij DLO-Staring Centrum en de LUW. Dit rapport bevat de resultaten van deze studie. Hierbij is de opbouw van het rapport als volgt. In hoofdstuk 2 wordt allereerst een beeld gegeven van de fosfaatreactiemechanismen die in de bodem van de verschillende grondsoorten een rol spelen. Vervolgens is de oorspronkelijke fosfaatformulering zoals deze in het kader van de PAWN-studie is geprogrammeerd, geëvalueerd (hoofdstuk 3). In hoofdstuk 4 worden voor de gebieden die gevoelig zijn voor fosfaatuitspoeling (intensieve veehouderij gebieden welke voornamelijk gelegen zijn op de kalkloze zandgronden), de procesparameters afgeleid. Hierbij wordt gebruik gemaakt van datasets van fosfaatproeven die in het laboratorium zijn uitgevoerd. In hoofdstuk 5 wordt de fosfaatuitspoeling gevalideerd aan de hand van kolomexperimenten die in het laboratorium zijn uitgevoerd. Voor een validatie op perceelsschaal wordt verwezen naar een perceelstudie die in het stroomgebied van de Schuitenbeekgebied is uitgevoerd (Kruijne et al., 1995; Schoumans en Kruijne, 1995). Daarnaast vindt in opdracht van RIZA, Directie

Flevoland en het ministerie van LNV ook een validatie op regionale schaal plaats (Schoumans en Kruijne, 1995). In hoofdstuk 7 worden tot slot de conclusies van deze studie aangegeven.

2 Reactiemechanismen

In de bodem kan fosfaat worden vastgelegd aan:

- 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 kleimineralen;
- (Ca/Mg)CO₃.

Uit onderzoek uitgevoerd aan goed gedefinieerde *Al- en Fe-(hydr)oxiden* blijkt, dat er een onderscheid gemaakt kan worden in een snel (< 1 dag) verlopende oppervlaktereactie (o.a. Atkinson, 1979: goethiet; Breeuwsma, 1973: hematiet; Van Riemsdijk, 1979: gibbsiet) en een langzaam verlopend diffusie-proces (Van Riemsdijk, 1979; Barrow, 1983; van der Zee, 1988). De oppervlaktereactie wordt gezien als een liganduitwisseling tussen fosfaationen met een OH- of H₂O-groep aan het oppervlak van de metaal(hydr)-oxiden (Atkinson et al., 1972; Breeuwsma, 1973; Parfitt et al., 1975 en 1977). Tevens blijkt, zoals verwacht mag worden van een oppervlaktereactie, dat de geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat sterk afhangt van het specifieke oppervlak van het mineraal (notes Borggaard, 1983; Barron et al., 1988; Parfitt, 1989; Torrent 1991). Het diffusie-proces wordt wel beschouwd 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 Riemsdijk, 1979; Barrow, 1983). Van der Zee (1988) geeft aan dat 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) schrijven de langzaam verlopende fosfaatreactie toe aan diffusie van fosfaat in de micro-poriën van agregaten gevolgd door dezelfde oppervlaktereactie aan het oppervlak in de micro-poriën.

In de bodem zullen de 'vrije' micro-kristallijne/amorfe Al- en Fe-(hydr)oxiden met hun hoog specifiek oppervlak, goed in staat zijn om fosfaat te binden. Er wordt dan ook veelal een goed verband gevonden met het oxalaat extraheerbaar Al en Fe, waarbij niet de kristallijne fracties aan Al en Fe worden opgelost. De bijdrage van de kristallijne Al- en Fe-(hydr)oxiden aan de fosfaatsorptie-capaciteit is nog niet goed bekend. Borggaard et al., 1990 vinden dat het fosfaatbindend vermogen beter beschreven kan worden als ook rekening wordt gehouden met deze kristallijne fractie. Uit recent onderzoek blijkt dat de wellicht ook het organische gebonden Al- en Fe een belangrijke rol speelt bij de fosfaatsorptie, aangezien een groot deel van het oxalaatextraheerbaar Al- en Fe organisch gebonden blijkt te zijn (Mulder, 1988; Schoumans, 1992).

De binding van *Al- en Fe-hydroxidenkationen* (b.v. 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). Figuur 1 geeft een voorbeeld hiervan.

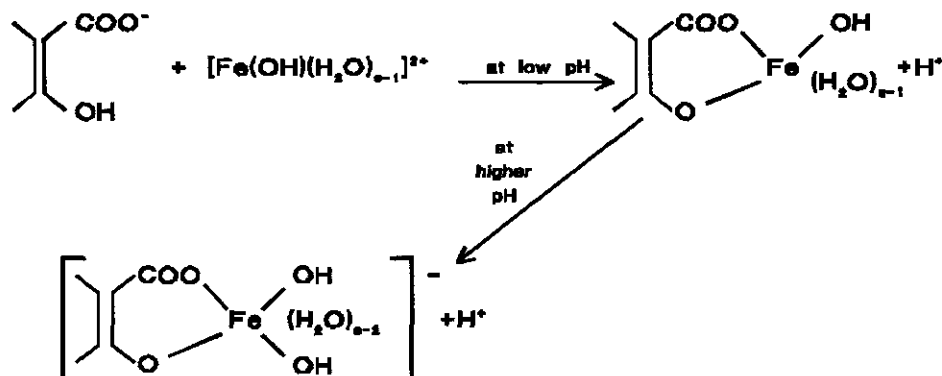


Fig. 1 Vorming van een ijzerhumuscheelaat (Naar Schnitzer en Kahn, 1972)

De fosfaatbinding aan 'organische stof' wordt nu gezien als een reactie van fosfaat met dergelijke chelaten (Williams, 1960; Dormaar, 1963; Anderson et al., 1974; Appelt, 1975) en niet zoals Harter (1969) suggereert een ligand-uitwisseling van fosfaat met functionele groepen van organische stof (ligand-uitwisseling met OH). Dit verklaart ook waarom in veengronden vaak toch positieve correlaties met Al- en Fe-gehalten worden gevonden en veelal slechte of negatieve correlatie met het percentage organische stof (Daugherty, 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). Toch blijkt de fosfaatbindingscapaciteit van veenhorizonten met een hoog percentage organische stof veel lager te zijn dan die van mineralen gronden. (Cuttle, 1983; Schoumans, 1992). Dit wordt niet alleen veroorzaakt doordat het Al en Fe-gehalte lager is, maar ook door het ontbreken van een langzame diffusiereactie in lagen met een zeer hoog organische-stofgehalte (Schoumans, 1992). Kortom praktisch al het aanwezige Al en Fe is hoogst waarschijnlijk organisch gebonden. Het is dus ook niet verwonderlijk dat een sterke fosfaatuitspoeling uit dergelijke gronden wordt waargenomen (variërend van 16 tot 168 kg P_2O_5 per ha per jaar : Reddy, 1983; Blankenburg, 1983; Cogger and Duxburry, 1984).

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 (<< 1 dag; De Haan, 1965). Deze binding kan als volgt worden gezien :

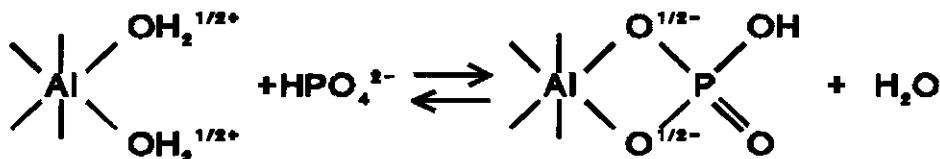


Fig. 2 Voorbeeld van een elektrostatische fosfaatreactie

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' microkristallijne Al/Fe-hydroxiden. Hierdoor moeten deze Al_xOH_y -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. Voor fosfaat kan de reactie als volgt worden weergegeven :

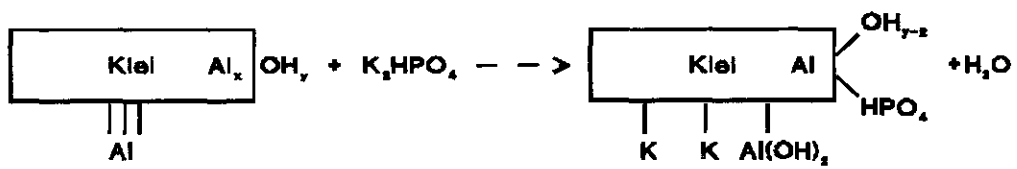


Fig. 3 Mogelijke reactie van fosfaat aan de rand van kleimineralen (naar de Haan, 1965)

De Haan (1965) introduceert ook nog een mogelijk ander bindingsmechanisme namelijk tussen fosfaat en twee Al-hydroxide octaëders :

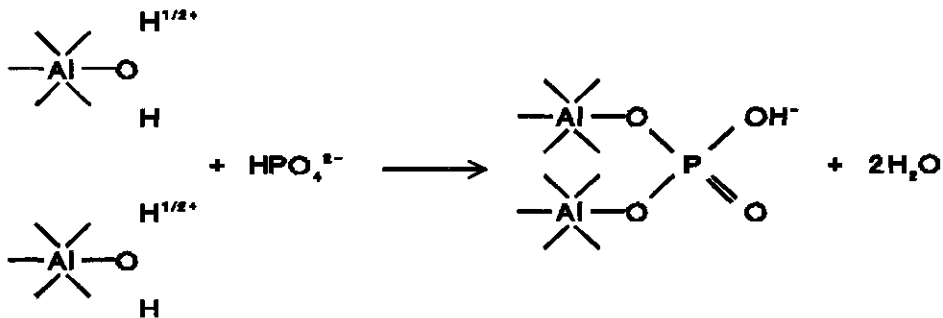


Fig. 4 Mogelijke reactie van fosfaat met Al(OH)₃-octaëders (naar de Haan, 1965)

Tot slot blijkt ook kalk in staat te zijn om fosfaat te binden. Ook hierbij wordt onderscheid gemaakt in een aantal processen. Freeman en Rowell (1981) laten met behulp van elektronenmicroscopiebeelden het sorptieverloop zien.

- Bij lage fosfaatconcentraties (tot ca. 10 ppm P) treedt een snelle adsorptie-reactie op, waarbij het aantal deeltjes/korrels (ca. 1µm) op het oppervlak toeneemt met toenemende fosfaatconcentratie. Kuo en Lotse (1972) beschrijven deze adsorptiereactie als een *omwisseling* van fosfaat met geadsorbeerd OH- of bicarbonaationen aan het oppervlak van calciet;
- Bij hogere concentraties (tot ca. 100 ppm P) neemt het aantal deeltjes aan het oppervlak van calciet niet meer toe, maar treedt groei van de deeltjes op (5-8µm). In eerste instantie wordt dicalciumfosfaat gevormd. Vervolgens wordt het dicalciumfosfaat langzaam omgezet in octacalciumfosfaat (binnen 3 maanden);
- Bij fosfaatconcentraties boven de 100 ppm P smelten de deeltjes samen tot zeer grote deeltjes (tot ca. 500µm).

Ondanks dat hydroxy-apatiet een veel lager oplosbaarheidsproduct heeft dan dicalciumfosfaat en octacalciumfosfaat blijkt dit materiaal niet snel (binnen een aantal maanden) gevormd te worden.

Tabel 1 geeft een overzicht van de verschillende reactiemechanismen aan de verschillende bodemdeeltjes.

Tabel 1 *Overzicht van de reactiemechanismen van fosfaat aan bodemdeeltjes*

Bodembestanddelen	adsorptie			precipitatie
	elekt.	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	+	+		+
kalk	+	+		+

Tot slot wordt opgemerkt dat de hoeveelheid gesorbeerd fosfaat aan deze reactieve bodemdeeltjes wordt beïnvloed door de fosfaatconcentratie, reactietijd, de temperatuur, de pH en zoutconcentratie van de (bodem/schud)oplossing.

3 Procesbeschrijving oorspronkelijke ANIMO-P-formulering

Kroes et al. (1990) hebben de fosfaatprocesformulering die in de PAWN-studie (basis voor 3^e Nota Waterhuishouding) is gebruikt, zeer kort beschreven, waarbij het accent ligt op het berekenen van het maximaal fosfaatbindend vermogen. De beschrijving van de tijdsafhankelijke fosfaatsorptie is beperkt en de procesformulering van de fractie goed desorbeerbaar fosfaat is niet uitgewerkt. In dit hoofdstuk zal getracht worden een volledig beeld te geven van de toenmalige procesformulering van de fosfaatsorptie-module.

a) Theoretisch maximaal fosfaatbindend vermogen

Voor de formulering van de fosfaatsorptie is als uitgangspunt gekozen dat *al* het amorfe Al- en Fe-(hydr)oxide met fosfaat kan reageren, hetgeen theoretisch tot het volgende maximum leidt:

$$Q_m = \rho_d * 10^{-6} * 31 * [Al+Fe] \quad (3)$$

ρ	= dichtheid	(kg m _s ⁻³)
$31 * 10^{-6}$	= molmassa fosfor	(kg P (mmol) ⁻¹)
[Al+Fe]	= oxalaat extraheerbaar Al en Fe	(mmol kg ⁻¹)
Q_m	= maximale theoretische fosfaatbezetting	(kg P m _s ⁻³)

b) Theoretische maximale fosfaatconcentratie

Indien de P-bezetting aan de Al/Fe-(hydr)oxiden volledig is, treedt in de bodemoplossing, volgens Kroes et al. (1990) en Rijtema (in prep.), de volgende P-concentratie op:

$$C_m = 0.034 \cdot [Al+Fe]^{1.13} \quad (4)$$

C_m = maximale theoretische fosforconcentratie in de bodemoplossing (kg P m_w⁻³)

In de zandgronden varieert het [Al+Fe]-gehalte veelal tussen de 5 en 100 mmol per kg, hetgeen tot de volgende C_m -waarden leidt:

0,21	<	C_m	<	6,19	kg P m ⁻³ ==>
2100	<	C_m	<	6190	mg P l ⁻¹

Kroes et al. (1990) merken op dat de berekende P-concentraties 'over het algemeen' hoger liggen dan de maximumwaarde die in het veld kan optreden, zodat aangenomen werd dat fosforzouten (Ca~P) neerslaan en een pH-gereguleerd gebufferd systeem ontstaat, waarbij de daadwerkelijke maximale fosfaatconcentratie die in de bodemoplossing ontstaat als volgt berekend kan worden (Rijtema, in prep.; zie c).

c) *Daadwerkelijke maximale fosfaatconcentratie*

Kroes et al. (1990) geven voor de vergelijking van de bufferconcentratie de volgende formule :

$$C_{buf} = 32,805 * (10^{-pH} * 0,447)$$

C_{buf} = fosforbufferconcentratie (kg P m_w⁻³)

Herschrijving levert :

$$C_{buf} = 32,805 * (10^{0,447})^{-pH}$$

$$C_{buf} = 0,135 * 3^5 * 3^{-pH}$$

$$C_{buf} = 0,135 * 3^{(5-pH)} \quad (5)$$

De pH van de meeste gronden die in landbouwkundig gebruik zijn, varieert van ca. 8,0 tot 5,5. Dit betekent dat de fosfaatconcentratie, waarop buffering plaatsvindt, zal variëren van:

$$\begin{array}{l} 0,005 < C_{buf} < 0,078 & (\text{kg P m}_w^{-3}) \\ 5 < C_{buf} < 78 & (\text{mg P l}^{-1}) \end{array} \implies$$

d) *Daadwerkelijke maximale P-sorptie*

Deze waarde wordt berekend aan de hand van de genormaliseerde Freundlich vergelijking:

$$P_{max} = Q_m \left(\frac{C_{buf}}{C_m} \right)^{0,25} \quad (6)$$

N.B. In het navolgende zal P_{max} vervangen worden door Q_s (s staat voor slow, omdat P_{max} pas na verloop van tijd wordt bereikt).

Substitutie van vergelijking 3, 4 en 5 in 6 levert:

$$Q_s = 72,2 * 10^{-6} * \rho_d * [Al+Fe]^{0,718} * (C_{buf})^{0,25} \quad (7)$$

Q_s = max. fosfaatbindend vermogen onder veldomstandigheden (kg P m_s⁻³)

Stel voor de bouwvoor geldt :

$$\begin{array}{l} \rho_d = \text{bulkdichtheid} = 1400 \text{ kg m}_s^{-3} \text{ en} \\ \text{pH} = 5,5 (-) \implies c_{buf} = 0,078 \text{ (kg P m}_w^{-3}), \end{array}$$

dan volgt hieruit:

$$Q_s = 0,0534 * [Al+Fe]^{0,718} \quad (\text{kg P} \cdot \text{m}_s^{-3}) \quad (8)$$

$$Q_s = 1,23 * [Al+Fe]^{0,718} \quad (\text{mmol P} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (9)$$

e) *De goed desorbeerbare fractie van het gebonden fosfaat*

De fractie fosfaat die goed desorbeerbaar is, wordt beschreven met een lineaire isotherm:

$$Q_f = k_f * C \quad (10)$$

$$\begin{aligned} Q_f &= \text{geadsorbeerd fosfaat} && (\text{kg P m}_s^{-3}) \\ k_f &= \text{adsorptieconstante} && (\text{m}_w^3 \text{ m}_s^{-3}) \\ C &= \text{fosforconcentratie} && (\text{kg P m}_w^{-3}) \end{aligned}$$

De waarde van k_f is als volgt gedefinieerd:

$$k_f = 0,1 \cdot \frac{Q_m}{C_{buf}} \quad (11)$$

De factor 0,1 in vergelijking 11 geeft aan dat 10% t.o.v. Q_m/C_{buf} goed desorbeerbaar is. Dit betekent dat indien de fosforconcentratie in het bodemvocht gelijk is aan C_{buf} , Q_f gelijk is aan $0,1 * Q_m$. Aangezien Q_f naast Q_m optreedt betekent dit ook dat theoretisch gezien een fosfaatbezetting mogelijk is van maximaal 110%.

N.B.

In de conserveringsvergelijking van de fosfaatmodule van ANIMO wordt de verandering van de snelle goed desorbeerbare fosfaatreactie als volgt meegenomen:

$$\rho_d k_f \frac{\delta c}{\delta t} \quad (13)$$

Dit houdt in dat k_f opgegeven moet worden in m^3 water kg^{-1} bodem, hetgeen betekent dat de k_f -waarde van vergelijking 12 gedeeld moet worden door ρ_d (kg m_s^{-3}).

f) *De daadwerkelijke maximale fosfaatbezettingsfractie en het percentage goed desorbeerbaar fosfaat*

De daadwerkelijke maximale fosfaatbezettingsfractie wordt gedefinieerd als (Schoumans et al., 1992):

$$FBF = \frac{P}{[Al+Fe]} \quad (14)$$

$$= \frac{Q_s + Q_f}{[Al+Fe]} \quad (15)$$

$$= \frac{1,23 * [Al+Fe]^{0,718} + 0,1 * [Al+Fe]}{[Al+Fe]} \quad (16)$$

$$= 0,1 + 1,23 \cdot [Al+Fe]^{-0,282} \quad (17)$$

Het percentage goed desorbeerbaar fosfaat is gedefinieerd als:

$$\%P_{des} = \frac{Q_f}{P} * 100 = \frac{Q_f}{Q_f + Q_s} * 100 \quad (18)$$

$$= \frac{0,1 * [Al+Fe]}{0,1 * [Al+Fe] + 1,23 * [Al+Fe]^{0,718}} * 100 \quad (19)$$

Tabel 2 geeft een overzicht van de invloed van het Al- en Fe-gehalte op de fosfaat-bezettingsfractie en het percentage goed desorbeerbaar fosfaat.

Tabel 2 Maximale fosfaatbezettingsfractie (FBF=P/[Al+Fe]) en het percentage goed desorbeerbaar fosfaat (%P_{des}) als functie van het Al en Fe-gehalte (bij een P-concentratie van 78 mg l⁻¹ P)

Al+Fe (mmol kg ⁻¹)	FBF (-)	%P _{des} (%)
20	0,63	15,9
40	0,54	18,7
60	0,49	20,5
80	0,46	21,9
100	0,44	23,0
120	0,42	23,9

Uit tabel 2 blijkt dat de fosfaatbezettingsfractie daalt en het percentage goed desorbeerbaar fosfaat toeneemt naarmate het Al- en Fe-gehalte hoger is.

g) Snelheidsparameters van de tijdsafhankelijke fosfaatvastlegging

Onder de punten a tot en met c is aangegeven welke waarde de fosfaatvastlegging maximaal kan bereiken (zijnde P_{max} ≡ Q_{s,max}). De gehanteerde snelheidsvergelijking voor de tijdsafhankelijke fosfaatsorptie is (Kroes et al., 1990):

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = k_2 \frac{Q_m}{C_m} \left(\frac{Q_s}{Q_m} \right)^{1-n} \left(C - C_m \left(\frac{Q_s}{Q_m} \right)^n \right) \quad (20)$$

Herschrijving levert:

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = k_2 \left(\frac{Q_m}{C_m} \left(\frac{Q_s}{Q_m} \right)^{1-n} C - Q_m \left(\frac{Q_s}{Q_m} \right)^n \right) \quad (21)$$

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = k_2 \left(\frac{Q_m}{C_m} \left(\frac{Q_s}{Q_m} \right)^{1-n} C - Q_s \right) \quad (22)$$

Aangenomen wordt dat in de evenwichtssituatie Q_s/Q_m bepaald wordt door de genormaliseerde freundlich vergelijking (zie formule 6). Substitutie in 22 levert:

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = k_2 \left(\frac{Q_m}{C_m} \left(\left(\frac{C}{C_m} \right)^{1/n} \right)^{1-n} C - Q_s \right) \quad (23)$$

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = k_2 \left(Q_m \frac{1}{C_m} \frac{1}{C_m^{(1-n)/n}} C^{\frac{1-n}{n}} C - Q_s \right) \quad (24)$$

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = k_2 \left(Q_m \frac{1}{C_m^{1/n}} C^{1/n} - Q_s \right) \quad (25)$$

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = k_2 \left(\frac{Q_m}{C_m^{1/n}} C^{1/n} - Q_s \right) \quad (26)$$

Bij evenwicht ($dQ_s/dt=0$) geldt dat Q_s inderdaad gelijk is aan vergelijking 6:

$$Q_s = Q_m \left(\frac{C}{C_m} \right)^{1/n} \quad (27)$$

Kortom volgens vergelijking 26 geldt voor de beschrijving van de tijdsafhankelijke sorptie:

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = \alpha (K_F C^N - Q_s) \quad (28)$$

Q_s = tijdsafhankelijke hoeveelheid gesorbeerd fosfaat

(kg P m_s⁻³)

C = fosforconcentratie

(kg P m_w⁻³)

N = Freundlich sorptie exponent = $1/n = 1/4 = 0,25$

(-)

α = snelheidsconstante = $k_2 = 0,1$

(d⁻¹)

K_F = Freundlich sorptie constante

(kg P m_s⁻³ · (kg P m_w⁻³)^{-N})

De waarde van K_F wordt als volgt berekend

$$K_F = \frac{Q_m}{C_m^{0,25}} \quad (29)$$

Substitutie van vergelijking 3 en 4 in 28 levert de volgende waarde voor K_F :

$$K_F = 72,2 \cdot 10^{-6} \cdot [Al+Fe]^{0,718} \cdot \rho_d \quad (30)$$

Integratie van vergelijking 29 levert verder onder de randvoorwaarde:

$t=0 \implies Q_s = Q_{s0}$ en $t>0 \implies Q_s = Q_{s,t}$

$$Q_{s,t} = K_F C^N - (K_F C^N - Q_{s0}) \cdot e^{-\alpha t} \quad (31)$$

Indien op $t=0$: $Q_{s0}=0$ geldt:

$$Q_{s,t} = K_F C^N - (K_F C^N) \cdot e^{-\alpha t} \quad (32)$$

De invloed van de reactietijd op het bereiken van de maximale waarde van Q_s kan eenvoudig worden uitgerekend:

$$\frac{Q_{s,t}}{Q_s} * 100 = \frac{K_F C^N - (K_F C^N) \cdot e^{-\alpha t}}{K_F C^N} * 100 (\%) \quad (33)$$

$$= (1 - e^{-\alpha t}) * 100 (\%) \quad (34)$$

In figuur 5 is de invloed van de reactietijd op het bereiken van het maximum procentueel uitgezet (op grond van vgl. 34 en met de in ANIMO-P gehanteerde α van $0,1 \text{ (d}^{-1}\text{)}$).

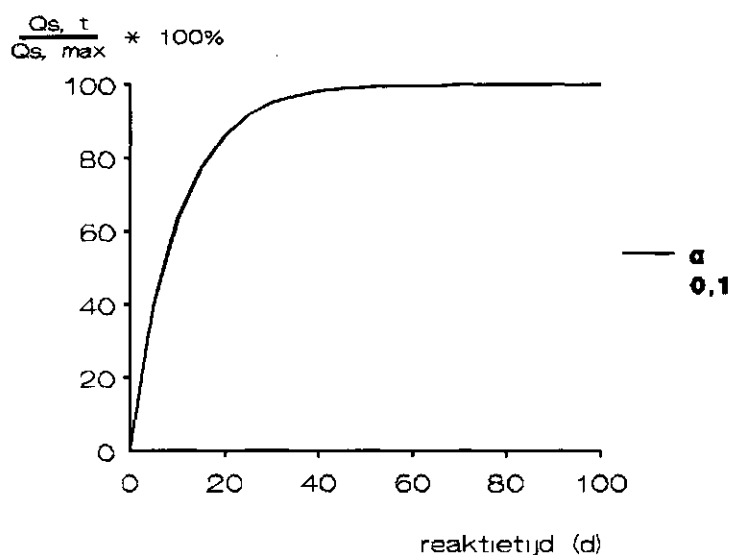


Fig. 5 De invloed van de reactietijd op het bereiken van het tijdsafhankelijke sorptiemaximum (procentueel; vergelijking 34)

Uit figuur 5 blijkt dat al naar 1 maand reactietijd nagenoeg het maximum is bereikt (95%) indien de concentratie constant is. Dit geeft aan dat de geprogrammeerde langzame reactie veel sneller verloopt dan in de praktijk in het laboratorium wordt gevonden bij constante concentraties (Lexmond et al., 1982; Schoumans et al., 1986 en Van der Zee, 1988).

h) Totaal fosfaatbindend vermogen

Op grond van het voorgaande kan eenvoudig worden aangegeven dat de invloed van de fosforconcentratie en de reactietijd op het totaal fosfaatbindend vermogen als volgt berekend kan worden:

$$Q_{tot} = Q_f + Q_{s,t} \quad (35)$$

$$Q_{tot} = k_f C + K_F C^N - (K_F C^N - Q_{s_0}) e^{-\alpha t} \quad (36)$$

met

C = fosforconcentratie (kg P m_w⁻³)

t = tijd (d)

Q_f, Q_s = resp. hoeveelheid snel en langzaam vastgelegd P (kg P m_s⁻³)

Al+Fe = oxalaat extraheerbaar Al en Fe (mmol kg⁻¹)

k_f = 23*10⁻⁶ ρ [Al+Fe] 3^{pH-5} (m_w³ m_s⁻³)

α = 0,1 (d⁻¹)

N = 0,25 (-)

K_F = 72,2*10⁻⁶ ρ {Al+Fe}^{0,718} (kg P m_s⁻³ . (kg P m_w⁻³)^{-0,25})

N.B. Indien Q uitgedrukt wordt in mmol P kg⁻¹ en de concentratie in mg l⁻¹ P wordt de waarde van k_f en K_F resp.

k_f = 0.742*10⁻³ [Al+Fe] 3^{pH-5} (mmol P.kg⁻¹ . (mg P l⁻¹)⁻¹)

K_F = 0.414 [Al+Fe]^{0,718} (mmol P.kg⁻¹ . (mg P l⁻¹)^{-0,25})

Voor een pH van 5,5 en een initiële waarde Q_{so}=0 geldt nu:

$$\frac{FBV_{c,t}}{[Al+Fe]} = 1,285 \cdot 10^{-3} c_p + \frac{0,414}{[Al+Fe]^{0,282}} c_p^{0,25} (1 - e^{-0,1 t}) \quad (37)$$

FBV_{c,t} = totaal fosfaatbindend vermogen (mmol P kg⁻¹)

c_p = fosforconcentratie (mg l⁻¹ P)

t = tijd (d)

Al+Fe = oxalaat extraheerbaar Al en Fe (mmol kg⁻¹)

Uit vergelijking 37 volgt dat de invloed van de fosforconcentratie en de reactietijd op de verhouding FBV en de som van Al en Fe nog afhangt van de de hoogte van het Al- en Fe gehalte. Dit geldt alleen voor de langzame component. Figuur 6 toont een voorbeeld (Al+Fe=60 mmol/kg) van de fosfaatisotherm van deze component bij verschillende reactietijden zoals deze uiteindelijk in de PAWN-studie is gebruikt.

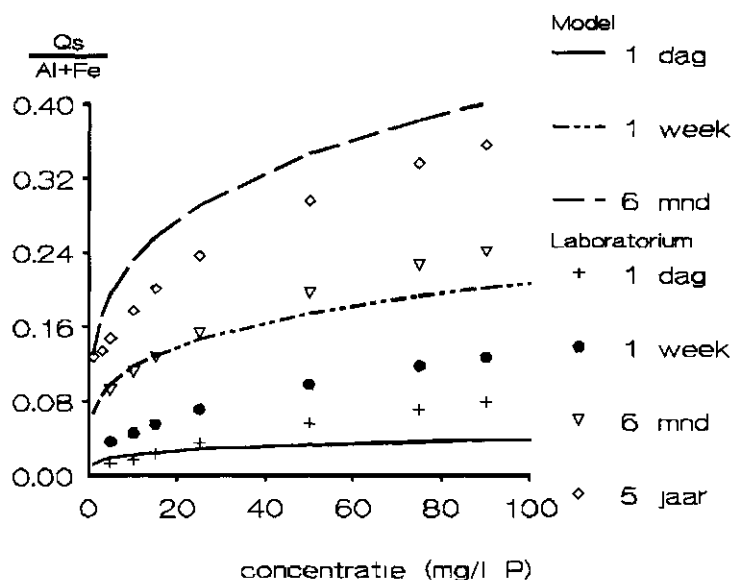


Fig. 6 De fosfaatsorptie-isotherm bij verschillende reactietijden zoals gehanteerd in de PAWN-studie ($(Al+Fe)_{ox}=60 \text{ mmol kg}^{-1}$)

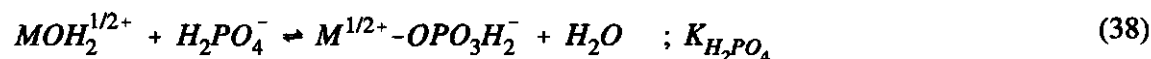
Uit figuur 6 blijkt dat de hoeveelheid die langzaam kan worden gebonden bij hoge fosfaatconcentratie redelijk overeenkomt met de resultaten van Schoumans et al. (1986). Echter ook hier blijkt duidelijk dat het maximum snel wordt bereikt dan in het laboratorium wordt gevonden (voorspelling van de sorptie met het model bij een reactietijd van 6 maanden is groter dan op grond van laboratoriumexperimenten na 5 jaar reactietijd wordt verwacht). In het volgende hoofdstuk zal daarom getracht worden de invloed van de reactietijd beter te parameteriseren, rekeninghoudend met de procesformulering die gehanteerd is bij het afleiden van de definitie van een fosfaatverzadigde grond, namelijk een niet lineaire adsorptie isotherm (Langmuir) voor de momentale adsorptiereactie in plaats van de lineaire adsorptie isotherm die voor de PAWN-studie is gehanteerd.

4 Parameterisatie nieuwe fosfaatformulering voor zandgronden

Aangezien het fosfaatbeleid de afgelopen jaren sterk geënt is geweest op het onderzoek dat heeft plaatsgevonden in het kader van het afleiden van een definitie van een fosfaatverzadigde grond, lijkt het zinvol om ten aanzien van een nieuwe P-procesformulering in ieder geval hierbij aansluiting te vinden. Bij de definitie van een fosfaatverzadigde zandgrond wordt verondersteld dat een groot deel van het gebonden fosfaat (ca. 2/3 deel) zeer langzaam vrijkomt en in principe mag worden beschouwd als 'irreversibel' gebonden fosfaat. Voor het protocol fosfaatverzadigde gronden is met name de beschrijving van de desorptie-isotherm van de fractie 'reversibel' gebonden fosfaat (Q_f) van groot belang. In de navolgende paragrafen zal ingegaan worden op de parameterisatie van de procesformulering van zowel de fractie goed desorbeerbare fosfaat (Q_f ; geadsorbeerd fosfaat) als de fractie slecht desorbeerbaar fosfaat (Q_s ; gediffundeerd fosfaat).

4.1 Geadsorbeerd fosfaat

Zoals al is aangegeven wordt de oppervlaktereactie van fosfaat aan metaal(hydr)-oxiden gezien als een liganduitwisseling tussen een hydroxyl- of watergroep en fosfaat bijv.



met

$$K_{H_2PO_4} = \frac{[M^{1/2+} - OPO_3H_2^-]}{[MOH_2^{1/2+}] [H_2PO_4^-]} = \frac{[MP]}{[M] [P]} \quad (39)$$

De relatieve hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat bedraagt :

$$\theta_p = \frac{[MP]}{[M] + [MP]} = \frac{[MP] / [M]}{1 + [MP] / [M]} = \frac{K [P]}{1 + K [P]} \quad (40)$$

Kortom bij evenwicht ontstaat de langmuirvergelijking (constante K). Omdat het potentiaal aan het oppervlak van de metaal(hydr)oxide daalt zal K in principe niet constant zijn, omdat K gedefinieerd is volgens :

$$K_{H_2PO_4} = K_o e^{-zF\psi/RT} \quad (41)$$

Barrow (1983) houdt dan ook rekening met het effect van een potentiaaldaling onder de aanname dat deze lineair afneemt met de bezettingsgraad. Hiermee introduceert hij wel meer variabelen. Indien er verder vanuit gegaan wordt dat er geen uniforme

oppervlakten voorkomen en elk oppervlak een eigen specifieke affiniteit voor fosfaat heeft kan met een verdeling van ψ en K gerekend worden, waardoor een Freundlich vergelijking voor de adsorptiereactie zou ontstaan. *Dit lijkt voor de adsorptiereactie aan bodemmateriaal reëel.* Van der Zee (1988) vond echter dat ook voor het bodemmateriaal met de Langmuirvergelijking gewerkt kan worden, indien er vanuit gegaan dat de hoeveelheid fosfaat die *desorbeert beschouwd* wordt als zijnde de hoeveelheid fosfaat die aan het oppervlak van de metaalhydroxiden is geadsorbeerd. Voor de beschrijving van deze reactie gaat hij uit van de snelheidsvergelijking :

$$\frac{dQ}{dt} = k_a c (Q_m - Q) - k_d Q \quad (42)$$

Bij evenwicht geldt :

$$Q = \frac{K c Q_m}{1 + K c} \quad (43)$$

met

$$K = k_a / k_d \quad (44)$$

In het kader van het protocol fosfaatverzadigde gronden zijn de volgende parameters voor de Langmuirvergelijking vastgesteld (Van der Zee et al., 1990b):

$$Q = \frac{K c Q_m}{1 + K c} \quad (45)$$

K	= adsorptie-constante = 35	$(m^3 \text{ mol}^{-1})$
c	= fosfaatconcentratie	$(\text{mol } m^{-3})$
Q	= hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat	$(\text{mmol P } kg^{-1})$
Q_m	= maximale hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat	$(\text{mmol P } kg^{-1})$

Voor de waarde van Q_m is vastgesteld:

$$Q_m = \frac{\alpha}{\gamma} [Al+Fe] \quad (46)$$

α	= maximale fosfaatbezettingsfractie = 0,5	(-)
γ	= verhouding totaal gebonden fosfaat en revers. geb. fosfaat = 3	(-)

Substitutie van 45 in 46 levert

$$Q = \frac{35 c 0,1667[Al+Fe]}{1 + 35 c} \quad (47)$$

Aangezien ANIMO geprogrammeerd is met Q uitgedrukt in kg P m_s^{-3} en de concentratie uitgedrukt in kg P m^{-3} dan worden de waarden van de adsorptie-isotherm:

$$Q_f = \frac{1129,0 * C * 5,167 \cdot 10^{-6} \rho [Al+Fe]}{1 + 1129,0 C} \quad (48)$$

Q_f	= goed desorbeerbaar fosfaat		(kg P m_s^{-3})
C	= fosforconcentratie		(kg P m_w^{-3})
K	= Langmuir adsorptiecoëfficiënt	= $35 \cdot 1000 / 31 = 1129,0$	$(\text{m}_w^3 \text{ kg}^{-1} \text{ P})$
Q_m	= Langmuir adsorptiemaximum	= $5,167 \cdot 10^{-6} \rho [Al+Fe]$	(kg P m_s^{-3})

4.2 Gediffundeerd fosfaat

Zowel Van Riemsdijk (1979; 1984) als Barrow (1983) veronderstellen dat de langzame fosfaatreactie veroorzaakt wordt door een diffusiereactie door de vaste fase van de metaal(hydr)oxide heen ('solid-state-diffusion').

Van Riemsdijk (1979) vindt voor de langzame fosfaatreactie met gibbsiet en een zandgrond experimenteel een relatie met \sqrt{t} . Volgens Van Riemsdijk volgt dit verband uit de theorie van het diffusie-proces door een homogeen vast medium (Cranck, 1964):

$$\Gamma = 2 c \sqrt{D t / \pi} \quad (49)$$

Barrow (1983) combineert vergelijking 49 met een uitwerking van de flux die volgens hem de drijvende kracht is voor de diffusie namelijk een elektrostatische en chemische potentiaalgradiënt :

$$F = - D_k \frac{Q}{A_{spec}} \left(\frac{d\mu}{dx} - z F \frac{d\psi}{dx} \right) \quad (50)$$

en komt zo tot een formulering van een metaalfosfaatproductie. Verder neemt hij aan dat zowel ten gevolge van adsorptie als ook door de vorming van de metaalfosfaten (M) de elektrostatische potentiaal aan het oppervlak lineair daalt. Kortom er geldt :

$$\psi_a = \psi_{a_0} - m_1 \theta - m_2 M / N_m \quad (51)$$

De vorming van de metaalfosfaten (M) dient modelmatig gediscrètiseerd te worden in kleine stappen (waarde niet genoemd) om tot een continu verlopende functie te komen. Dit kan wellicht beperkingen opleveren bij toepassing op regionale schaal. Het model beschrijft zowel de sorptie als de desorptie als functie van concentratie, reactietijd, pH en temperatuur. Hiervoor dienen dan wel 8 parameters gefit te worden. Tevens blijkt dat niet altijd een unieke combinatie aan parameterwaarden wordt gevonden. De fysische betekenis van de waarden is hierdoor beperkt.

Uit een groot aantal publicaties blijkt dat voor verschillende gronden de modified Freundlich vergelijking de overall fosfaatsorptie goed beschrijft (Kuo and Lotse, 1974; Ratkowsky, 1986; Schoumans et al., 1986; Buchter et al., 1988; Torrent, 1991). De gemodelleerde fosfaatsorptie met het model van Barrow (1983) kan inderdaad goed beschreven worden met de modified-Freundlich vergelijking. Tevens blijkt geen verband met \sqrt{t} gevonden te worden, zoals veelal bij een diffusie proces verwacht wordt. Barrow (1983) veronderstelt dat dit in zijn model hoofdzakelijk wordt veroorzaakt doordat de potentiaal aan het oppervlak daalt (met name onder invloed van de vorming van metaalfosfaten) en dat op deze wijze een betere benadering wordt gevonden voor de beschrijving van de fosfaatsorptie gezien de gepubliceerde resultaten met de modified-Freundlich vergelijking.

Van Riemsdijk et al. (1984a) ontwikkelden ook een diffusie precipitatie model ervan uitgaande dat de diffusieflux (J) op het grensvlak van metaaloxide-metaalfosfaat de snelheidsbepalende stap is voor de vorming van het nieuw metaalfosfaat (dS/dt). Zij gaan ervan uit dat de precipitatie momentaan verloopt. Kortom :

$$dS/dt = \int J_n dA \quad (52)$$

$$J = - D (\partial/\partial f) C \quad (\text{wet van Fick}) \quad (53)$$

Indien de concentratie buiten het aggregaat constant wordt gehouden (C) en op de grensvlak van metaaloxide-metaalfosfaat een constante evenwichtconcentratie (C_e) heerst, kan wiskundig afgeleid worden dat de flux en de precipitatiesnelheid evenredig zijn met $(C-C_e)$. De precipitatiesnelheid blijkt verder af te hangen van de vorm en de hoeveelheid reeds geprecipiteerd fosfaat. Afhankelijk van de geometrie van een deeltje kan de geprecipiteerde hoeveelheid fosfaat afgeleid worden (onder de aanname $C=\text{constant}$; $C_e \ll C$; $S=0$ op $t=0$):

$$S = a A \sqrt{Ct} \quad (\text{plaat}) \quad (54)$$

$$S = a_1 \sqrt{Ct} - a_2(Ct) \quad (\text{cilinder}) \quad (55)$$

$$S = a_1 \sqrt{Ct} - a_2(Ct) + a_3 \sqrt{Ct^3} \quad (\text{bol}) \quad (56)$$

In de bodem komen oneindig veel vormen van reactieve metaaloxiden voor zodat de totale precipitatie beschreven kan worden met de formule :

$$S_{tot} = \sum n_j S_j = \sum a_i (Ct)^{i/2} \quad (57)$$

Het is duidelijk dat voor een willekeurige horizont de totale sorptie nooit geschat kan worden met behulp van deze formule, aangezien de informatie omtrent geometrie, aantal deeltjes e.d. ontbreekt. Uiteindelijk dient toch een fittingsprocedure tot stand te komen. Uit het model volgt echter dat dit altijd dient plaats te vinden tussen S en een $i/2$ -machtsfunctie van het produkt $(C-C_e)$ en t .

Van de Zee (1988) beschrijft ook het diffusie-precipitatie proces apart. In tegenstelling tot Barrow (1983) en Van Riemsdijk et al. (1984) gaat hij ervan uit dat de diffusie niet door de vaste fase verloopt, aangezien de snelheid hiervan zeer laag is, maar door

de microporiën van het aggregaat. Na de diffusie in de microporiën treedt een snel verlopend (eerste orde) precipitatiereactie op (vorming metaalfosfaat). Hij past het Unreacted Shrinking Core (USC) model toe op de diffusie-precipitatiereactie. Het USC model beschrijft een heterogene oppervlaktereactie. Het model gaat ervan uit dat of de poriën van de nog niet gereageerde kern (metaaloxide) praktisch ondoordringbaar is voor de reactieve stof (P) dan wel de reactiesnelheid aan het oppervlak veel groter is dan de diffusie snelheid in de kern, waardoor de reactiezone op de overgang van het produkt (metaalfosfaat) en de nog niet gereageerde kern (metaaloxide) erg smal is. De langzame reactie wordt dan bepaald door a) het massa transport door een vloeibare film om het deeltje, b) diffusie-snelheid door de poriën van het gevormde metaalfosfaat en c) de reactiesnelheid op het grensvlak tussen metaalfosfaat-metaaloxide. Onder aanname dat steady state transport optreedt in de microporiën is de conserveringsvergelijking voor het deeltje analytisch oplosbaar. Aangezien in de bodem een onbekende verdeling van deeltjes voorkomt, maakt hij gebruik van waarschijnlijkheidsverdelingen om de relatie tussen de reactietijd op de gemiddelde fosfaatsorptie af te leiden. Het verloop van het gemiddelde omzettingsproces lijkt reëel. Gezien het grote aantal parameters en de vorm van de waarschijnlijkheidsverdelingen is het onmogelijk om deze gegevens uit experimentele data af te leiden, zodat een vereenvoudigd model afgeleid moet worden, zodanig dat de kennis over de bodem in evenwicht is met de input van het gereduceerde model. Uit het volledige model blijkt dat de gemiddelde conversie van een zeer groot aantal verschillende deeltjes altijd een functie is van het product van de reactietijd en de fosfaatconcentratie van de bulkoplossing ($I=c*t$; of bij een variërende concentratie de blootstellingsintegraal $=I=\int \gamma (c-c_e) dt$). Dit blijkt overeen te komen met de resultaten die Van Riemsdijk et al. (1984) voor een zandgrond vond. Als alle bodemcomponenten gemodelleerd kunnen worden volgens de modelformulering van het USC-model dan volgt daaruit, dat er een relatie moet zijn tussen S en I. Van der Zee (1988) stelt voor deze relatie te schatten m.b.v. een willekeurige functie die het beste op de sorptie-data (S versus I) fit. Van der Zee (1988) geeft aan dat :

$$S = a_0 + a_1 \ln(I) + a_2 \ln^2(I) \quad (58)$$

het diffusie-precipitatie proces in zandgronden goed beschrijft. Het nadeel van deze vergelijking is dat bij hoge concentraties/lange reactietijden S naar oneindig oploopt. Om deze reden introduceert Van der zee (1992) dan ook een alternatieve formulering (59) welke over een groot traject overeenkomt met vergelijking (58) indien de juiste parameters gekozen worden.

$$S = \frac{S_{\max}}{1 + B_s I^{-K_s}} = S_{\max} \frac{(I)^{K_s}}{(I)^{K_s} + B_s} \quad (59)$$

Opvallend is dat voor de beschrijving van de diffusie-precipitatiereactie alle drie de modellen (Barrow, 1983; Van Riemsdijk et al., 1984 en Van der Zee et al., 1988) op veel te fitten parameters uitkomen, zodat uiteindelijk toch een vereenvoudigde veelal ten dele empirische benadering gekozen wordt. Onzekerheid bestaat m.i. nog over de noodzaak van het fitten van S tegen I of onafhankelijk tegen c en t, aangezien uit de literatuur veel aanwijzing zijn (Barrow, 1982) dat de totale fosfaatsorptie vaak het

best beschreven kan worden met de modified-Freundlich vergelijking. De vraag is of dit veroorzaakt wordt doordat de oppervlakte-adsorptie impliciet is verdisconteerd bij fitting van de overall reactie, dan wel doordat de gemaakte aannamen in het USC-model niet altijd geldig zijn.

Zoals hiervoor al is aangegeven kan de beschrijving van de langzame reactie het best kan worden gemodelleerd met een willekeurig functie van de blootstellingsintegraal. Aangezien deze beschrijving uiteindelijk (helaas) nog empirisch is, kan voor dit proces in principe elke willekeurige functie gekozen worden die de data goed beschrijft. Gekozen wordt voor een snelsheids afhankelijke Freundlich vergelijking, omdat de som van een aantal van deze vergelijkingen een S-vormige curve levert, zoals gevonden door Van der Zee (1990), en deze vergelijking eenvoudig in ANIMO-P kan worden geïmplementeerd (Groenendijk et al., in prep.).

$$\frac{dQ_{s,i}}{dt} = \sum_{i=1}^n \alpha_i (K_i C^{N_i} - Q_{s,i}) \quad (60)$$

De integraal van deze vergelijking is (zie vergelijking 31):

$$Q_{s,i} = \sum_{i=1}^n (K_i C^{N_i} - (K_i C^{N_i} - Q_{s,i}) e^{-\alpha_i t}) \quad (61)$$

Aangezien de totale sorptie ($Q_{tot} = FBV_{c,t} = Q_f + Q_{s,tot}$) veelal (onder laboratorium-omstandigheden) bekend is en bijdrage van de snelle reactie (Q_f) ingeschat kan worden (vgl. 48) kan uit het verschil de hoogte van de tijdsafhankelijke fosfaatsorptie berekend worden ($Q_{s,tot} = FBV_{c,t} - Q_f$). Vervolgens kunnen de parameters van de tijdsafhankelijke Freundlich vergelijkingen gecalibreerd worden.

Voor de eerste kalibratie is uitgegaan van de sorptie-experimenten van Schoumans et al. (1986). Van de gevonden resultaten ($FBV_{c,t}$) is de bijdrage van de Langmuir-vergelijking (met de parameters van het protocol; Van der Zee, 1990 a en b) afgetrokken, waarna fitting van de langzame reactie heeft plaatsgevonden. Via niet lineaire regressie is vastgesteld dat 99.9% van de variantie verklaard wordt met de som van drie componenten voor de langzame reactie:

$$\frac{Q_s}{[Al+Fe]} = \sum_{i=1}^3 b_i c_p^{N_i} (1 - e^{-\alpha_i t}) \quad (62)$$

Q_s	= hoeveelheid tijdsafhankelijk vastgelegd fosfaat	(mmol P kg ⁻¹)
[Al+Fe]	= oxalaat extraheerbaar Al en Fe	(mmol kg ⁻¹)
c_p	= fofaatconcentratie	(mg P l ⁻¹)
α_1	= 1,1755	(d)
n_1	= 0,5357	(-)
b_1	= 0,00946	((mg P l ⁻¹) ^{-0,5357})
α_2	= 0,0334	(d)
n_2	= 0,1995	(-)
b_2	= 0,03795	((mg P l ⁻¹) ^{-0,1995})
α_3	= 0,00142	(d)
n_3	= 0,2604	(-)
b_3	= 0,05185	((mg P l ⁻¹) ^{-0,2604})

Figuur 7 toont de invloed van de fosfaatconcentratie en de reactietijd van de hoeveelheid vastgelegd fosfaat via de langzame fosfaatreactie voor de nieuwe formulering (vgl. 62).

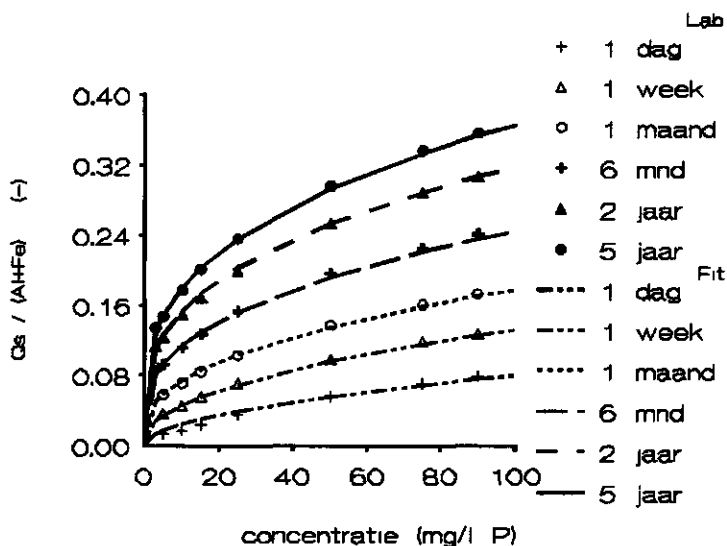


Fig. 7 De invloed van de fosfaatconcentratie en de reactietijd op de hoeveelheid fosfaat die langzaam wordt vastgelegd.

De maximale hoeveelheid fosfaat die tijdsafhankelijk gebonden wordt bij een concentratie van $90 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$ bedraagt:

$$Q_{s,tot} = \sum_1^3 b_i c^{n_i} \quad (63)$$

$$= 0,00946 (90)^{0,5357} [Al+Fe] + 0,03795 (90)^{0,1995} [Al+Fe] + 0,05185 (90)^{0,2604} [Al+Fe] \quad (64)$$

$$= 0,1054 [Al+Fe] + 0,0931 [Al+Fe] + 0,1673 [Al+Fe] \quad (65)$$

$$= 0,366 [Al+Fe] \quad (66)$$

De hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat (Q_f) bij deze concentratie bedraagt $0,167 * [Al+Fe]$, zodat de totale maximale berekende sorptie bedraagt:

$$FBV_{tot} = 0,533 [Al+Fe] \quad (67)$$

Omzetting in de eenheden waarmee binnen ANIMO wordt gerekend, levert:

$$\frac{\delta Q_i}{\delta t} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i (K_{F,i} C^{N_i} - Q_{s,i}) \quad (68)$$

Q_s	= tijdsafhankelijke hoeveelheid gesorbeerd fosfaat component i	(kg P m _s ⁻³)
C	= fosforconcentratie	(kg P m _w ⁻³)
[Al+Fe]	= oxalaat extraheerbaar Al en Fe	(mmol kg ⁻¹)
α_1	= 1,1755	(d ⁻¹)
N_1	= 0,5357	(-)
K_{F1}	= 0,009459 [Al+Fe] 31 10 ⁻⁶ ρ (10 ³) ^{0,5357} = 11,87.10 ⁻⁶ ρ [Al+Fe]	(kg P m _s ⁻³ . (kg P m _w ⁻³) ^{-0,5357})
α_2	= 0,003340	(d ⁻¹)
N_2	= 0,1995	(-)
K_{F2}	= 0,03795 [Al+Fe] 31 10 ⁻⁶ ρ (10 ³) ^{0,1995} = 4,667.10 ⁻⁶ ρ [Al+Fe]	(kg P m _s ⁻³ . (kg P m _w ⁻³) ^{-0,1995})
α_3	= 0,0014382	(d ⁻¹)
N_3	= 0,2604	(-)
K_{F3}	= 0,05185 [Al+Fe] 31 10 ⁻⁶ ρ (10 ³) ^{0,2604} = 9,711.10 ⁻⁶ ρ [Al+Fe]	(kg P m _s ⁻³ . (kg P m _w ⁻³) ^{-0,2604})

Een tweede kalibratie voor de parameterisatie van de langzame reactie is mogelijk op basis van de procesformulering volgens Van der Zee et al. (1992) :

$$S = \frac{S_{\max}}{1 + B_s I^{-K_s}} \quad (59)$$

met

S_{\max}	= 2/3 * 0,5 [Al+Fe]	(mmol kg ⁻¹)
K	= 35	(m ³ mol ⁻¹)
B_s	= 10	(-)
K_s	= 0,4	(-)
I	= $\gamma \int (C - C_e) dt$	(-)
C_e	= 0	(mol m ⁻³)
t	= reactietijd	(j)
γ	= 8766	(h j ⁻¹ m ³ mol ⁻¹)

Indien van een fosfaatvrij monster wordt uitgegaan, kan voor verschillende reactietijden de 'diffusie-isotherm' berekend worden. Fitting van de tijdsafhankelijke Freundlich vergelijking op deze dataset levert de volgende parameterwaarden (direct omgerekend naar de eenheden voor ANIMO-invoer) :

$$\frac{\delta Q_s}{\delta t} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i (K_{F,i} C^{N_i} - Q_{s,i}) \quad (70)$$

Q_s	= tijdsafhankelijke hoeveelheid gesorbeerd fosfaat component i	(kg P m_s^{-3})
C	= fosforconcentratie	(kg P m_w^{-3})
$[\text{Al}+\text{Fe}]$	= oxalaat extraheerbaar Al en Fe	(mmol kg^{-1})
α_1	= 1,0	(d^{-1})
N_1	= 0,220	(-)
K_{F1}	= $0,060 [\text{Al}+\text{Fe}] 31 \cdot 10^{-6} \rho (10^3)^{0,220} =$ $8,502 \cdot 10^{-6} \rho [\text{Al}+\text{Fe}]$	$(\text{kg P m}_s^{-3} \cdot (\text{kg P m}_w^{-3})^{-0,220})$
α_2	= 0,030	(d^{-1})
N_2	= 0,100	(-)
K_{F2}	= $0,065 [\text{Al}+\text{Fe}] 31 \cdot 10^{-6} \rho (10^3)^{0,100} =$ $4,020 \cdot 10^{-6} \rho [\text{Al}+\text{Fe}]$	$(\text{kg P m}_s^{-3} \cdot (\text{kg P m}_w^{-3})^{-0,100})$
α_3	= 0,005	(d^{-1})
N_3	= 0,050	(-)
K_{F3}	= $0,050 [\text{Al}+\text{Fe}] 31 \cdot 10^{-6} \rho (10^3)^{0,050} =$ $2,189 \cdot 10^{-6} \rho [\text{Al}+\text{Fe}]$	$(\text{kg P m}_s^{-3} \cdot (\text{kg P m}_w^{-3})^{-0,050})$

Figuur 8 geeft het resultaat van deze fitting van de diffusie-isothermen op de (berekende) dataset van Van der Zee et al. (1992). Figuur 8 toont het resultaat indien de diffusie-sorptie wordt uitgezet tegen de natuurlijke log van de blootstellings-intergraal (I).

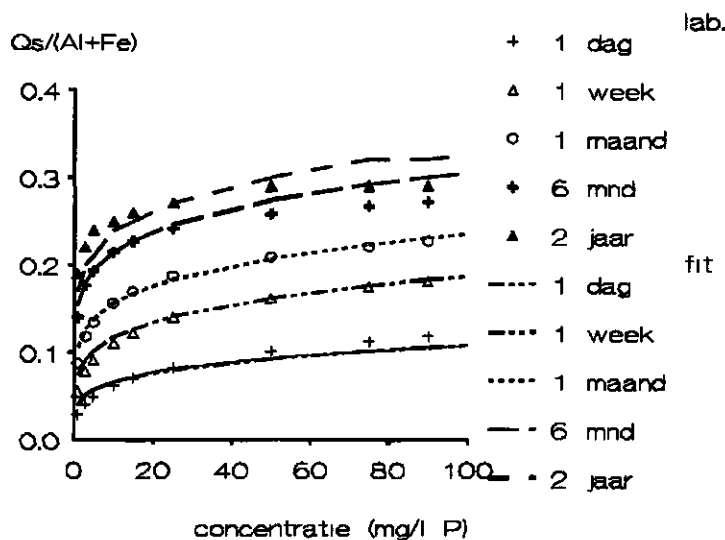


Fig. 8 Fosfaatdiffusie-isothermen gefit op resultaten van Van der Zee et al. (1992)

Uit figuur 8 blijkt dat de langzame reactie sneller verloopt dan Schoumans et al. (1986) hebben gevonden. Daarnaast valt op, zoals theoretisch al verwacht kon worden, dat de beschrijving van de lange termijnssorptie met de tijdsafhankelijke Freundlich vergelijking relatief achter blijft bij die volgens de formulering met de blootstellings-integraal. Figuur 9 geeft voor dezelfde datapunten aan dat over het algemeen S versus $\ln(I)$ goed gefit wordt.

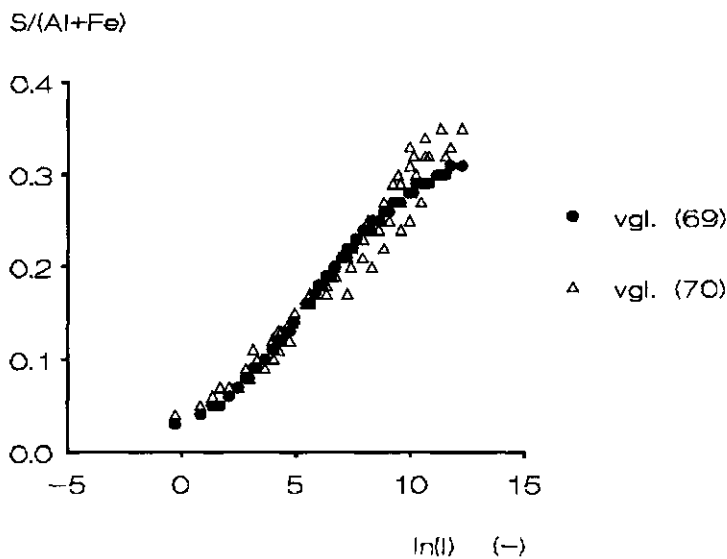


Fig. 9 *Vergelijking van de berekende resultaten volgens vgl. 70 met de gemiddelde fosfaatblootstellingsintergraal zoals gefit door Van der Zee et al. (1992; vgl. 69)*

Recent wordt door de Landbouwniversiteit voorgesteld om geen onderscheid meer te maken in twee parallel verlopende processen voor de beschrijving van de P-sorptie, maar in één overall formulering, namelijk (Freese et al., 1994):

$$F = F_m \frac{Kc}{1 + Kc} \frac{(kI)^m}{1 + (kI)^m} \quad (71)$$

met

$F_m = 0,5 [Al+Fe]$	(mmol kg ⁻¹)
$K = 35$	(m ³ mol ⁻¹)
$k = 0.008$	(-)
$m = 0,43$	(-)
$I = \gamma \int (C-C_e) dt$	(-)
$C_e = 0$	(mol m ⁻³)
$t = \text{reactietijd}$	(j)
$\gamma = 8766$	(h j ⁻¹ m ³ mol ⁻¹)

N.B. de waarde van m is vergelijkbaar met de waarde van K_s uit vergelijking 69 en B_s met k^{-m} (=7,98)

Een nadeel van deze procesformulering is, dat het verloop van de desorptie niet te modelleren is, aangezien $C-C_e < 0$ alleen complexe oplossingen levert.

Om de resultaten van de sorptie toch met de hiervoor vermelde resultaten uiteindelijk te kunnen vergelijken is ook deze procesformulering gefit (figuur 10) met de tijdsafhankelijke Freundlich vergelijking, hetgeen de volgende parameterwaarden oplevert:

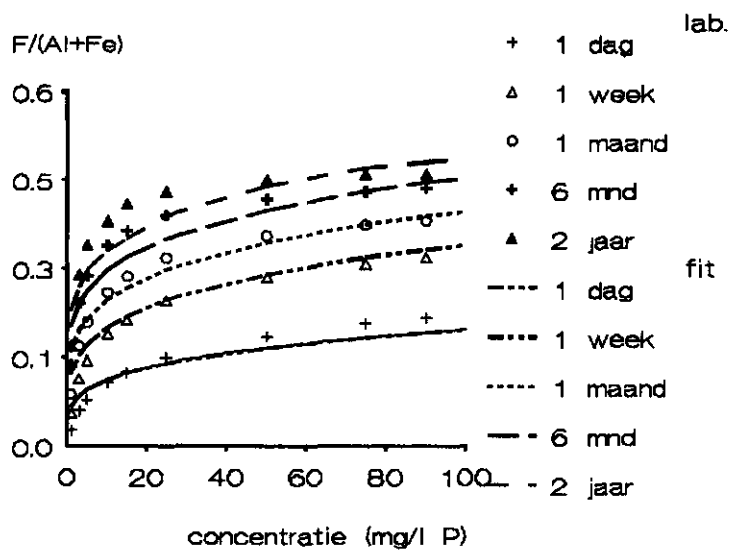


Fig. 10 Vergelijking van de berekende resultaten volgens vgl. 72 met de gemiddelde fosfaatsorptie-isothermen zoals gefit door Freese et al. (1994; vgl. 71)

$$\frac{\delta F}{\delta t} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i (K_{F,i} C^{N_i} - F_i) \quad (72)$$

F_i	= tijdsafhankelijke hoeveelheid gesorbeerd fosfaat component i	(kg P m _s ⁻³)
C	= fosforconcentratie	(kg P m _w ⁻³)
$[Al+Fe]$	= oxalaat extraheerbaar Al en Fe	(mmol kg ⁻¹)
α_1	= 1,0	(d ⁻¹)
N_1	= 0,250	(-)
K_{F1}	= 0,095 [Al+Fe] 31 10 ⁻⁶ ρ (10 ³) ^{0,250} = 16,561.10 ⁻⁶ ρ [Al+Fe]	(kg P m _s ⁻³ . (kg P m _w ⁻³) ^{-0,250})
α_2	= 0,070	(d ⁻¹)
N_2	= 0,100	(-)
K_{F2}	= 0,060 [Al+Fe] 31 10 ⁻⁶ ρ (10 ³) ^{0,100} = 3,711.10 ⁻⁶ ρ [Al+Fe]	(kg P m _s ⁻³ . (kg P m _w ⁻³) ^{-0,100})
α_3	= 0,005	(d ⁻¹)
N_3	= 0,050	(-)
K_{F3}	= 0,080 [Al+Fe] 31 10 ⁻⁶ ρ (10 ³) ^{0,050} = 3,503.10 ⁻⁶ ρ [Al+Fe]	(kg P m _s ⁻³ . (kg P m _w ⁻³) ^{-0,050})

5 Validatie op laboratoriumschaal met behulp van kolomproeven

Voor de validatie van de procesformulering is uitgegaan van 3 uitgebreide kolomproeven die in het laboratorium zijn uitgevoerd door Van der Zee et al. (1989). Aangezien het hier een specifiek monster betreft met karakteristieke sorptie- en desorptie parameters zijn de gemiddelde gefitte parameters (hoofdstuk 4) voor dit monster niet bruikbaar zodat de parameterisatieprocedure op basis van batchexperimenten voor dit monster herhaald is.

5.1 Sorptie- en desorptieparameters

Het monster (code HAR-m) is een kalkloos zandmonster met een oxalaat extraheerbaar P-, Al- en Fe-gehalte van resp. 15,8, 49,2 en 17,0 mmol kg⁻¹. De bulkdichtheid van de grond bedraagt ongeveer 1270 kg m_s⁻³.

oppervlakte adsorptie parameters

Voor de beschrijving van de oppervlaktereactie is uitgegaan vergelijking 45. De door Van der Zee et al. (1989) afgeleide adsorptieparameters kunnen direct omgerekend worden naar de eenheden zoals deze in ANIMO dienen te worden opgegeven :

$$\begin{aligned} K &= 90,6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 90,6 \cdot 1000/31 \text{ m}_w^3 \text{ kg}^{-1} = 2922,6 \text{ m}_w^3 \text{ kg}^{-1} \\ Q_m &= 6,0 \text{ mmol kg}^{-1} = 6,0 \cdot 31 \cdot 10^{-6} \cdot \rho \text{ kg P m}_s^{-3} \end{aligned}$$

De initiële hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat bedroeg ca. 4,1 mmol P kg⁻¹ (Dit komt overeen met 0,1614 kg P m⁻³).

Uit de initiële hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat en de Langmuirvergelijking is af te leiden dat de fosfaatdesorptie(-evenwichts-)concentratie ca. 0,74 mg l⁻¹ P bedraagt.

diffusie parameters

Bij dit betreffende monster werd het langzaam verlopende diffusie proces beschreven door :

$$S = 1,37 + 0,60 \ln(I) + 0,10 \ln^2(I) \quad (73)$$

met

$$S = \text{gedifundeerde hoeveelheid fosfaat} \quad (\text{mmol kg}^{-1})$$

$$I = \int \gamma (c - c_e) dt \quad (-)$$

waarbij

$$\gamma = 1 \quad (\text{m}_w^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1})$$

$$c = \text{fosfaatconcentratie} \quad (\text{mol m}_w^{-3})$$

$$c_e = \text{fosfaatevenwichtsconcentratie} = 0,01 \quad (\text{mol m}_w^{-3})$$

Opgemerkt wordt dat de initiële conditie voor S ($=S_0 \Rightarrow I_0$) impliciet is meegenomen in de polynoomconstanten, zodat vergelijking 73 alleen geldig is voor $I > I_0$. Het initiële S_0 gehalte kan berekend worden uit het verschil tussen het initiële P_{ox} -gehalte en Q_0 -gehalte $(15,8 - 4,1) = 11,7 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Fitting van vgl. 61 op vgl. 73 levert de volgende parameterset voor de ANIMO-P-module:

$$\frac{\delta Q_s}{\delta t} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i (K_{F,i} C^{N_i} - Q_{s,i}) \quad (74)$$

Q_s	= tijdsafhankelijke hoeveelheid gesorbeerd fosfaat component i	(kg P m_s^{-3})
C	= fosforconcentratie	(kg P m_w^{-3})
[Al+Fe]	= oxalaat extraheerbaar Al en Fe	(mmol kg^{-1})
α_1	= 1,000	(d^{-1})
N_1	= 0,20	(-)
K_{F1}	= $0,090 [\text{Al+Fe}] 31 \cdot 10^{-6} \rho (10^3)^{0,20} =$ $11,107 \cdot 10^{-6} \rho [\text{Al+Fe}]$	$(\text{kg P m}_s^{-3} \cdot (\text{kg P m}_w^{-3})^{-0,20})$
α_2	= 0,030	(d^{-1})
N_2	= 0,01	(-)
K_{F2}	= $0,17 [\text{Al+Fe}] 31 \cdot 10^{-6} \rho (10^3)^{0,01} =$ $5,647 \cdot 10^{-6} \rho [\text{Al+Fe}]$	$(\text{kg P m}_s^{-3} \cdot (\text{kg P m}_w^{-3})^{-0,01})$
α_3	= 0,003	(d^{-1})
N_3	= 0,01	(-)
K_{F3}	= $0,05 [\text{Al+Fe}] 31 \cdot 10^{-6} \rho (10^3)^{0,01} =$ $1,661 \cdot 10^{-6} \rho [\text{Al+Fe}]$	$(\text{kg P m}_s^{-3} \cdot (\text{kg P m}_w^{-3})^{-0,01})$

Voor de 3 componenten geldt dat de initiële hoeveelheid resp. ca. 5,6, 5,9, 0,2 mmol P kg^{-1} bedraagt (totaal 11,7 mmol P kg^{-1}), zijnde in evenwicht ($t=\infty$) met de fosfaat-evenwichtsconcentratie van 0,74 mg l^{-1} P. De datapunten in figuur 11 (die met vergelijking 74 zijn berekend) geven aan dat deze goed de kromming volgens vergelijking 73 volgen.

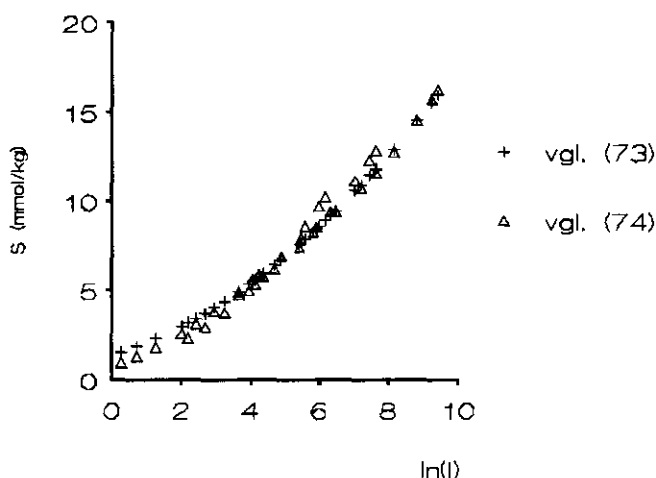


Fig. 11 Vergelijking van de berekende resultaten volgens vgl. 74 (monster HAR-m) met de beschrijving van de fosfaatblootstellingsintergraal zoals gefit door Van der Zee et al. (1989; vgl. 73)

5.2 Opzet kolomproeven

Totaal zijn drie kolomproeven met fosfaat uitgevoerd. Uitgaande van de initiële condities van het monster zijn de volgende drie fosfaatconcentraties opgelegd :

a) $c_{in} = 0,2 \text{ mol/m}^3$,

b) $c_{in} = 3,0 \text{ mol/m}^3$ en

c) $c_{in} = 3,0 \text{ mol/m}^3$ gevolgd door 2 pulsen van $0,2 \text{ mol/m}^3$

De kolom had een lengte van 4 cm. Tabel 3 geeft een overzicht van de parameterwaarden voor de kolomexperimenten.

Tabel 3 Parameterwaarden behorend bij de kolomexperimenten van Van der Zee et al. (1988)

Kolom- exp.	P-conc. mol m ⁻³	v ¹⁾ cm h ⁻¹	θ m ³ m ⁻³	ρ kg m ⁻³	l_D ⁴⁾ cm	J^v ²⁾ mm d ⁻¹	ST ³⁾ 10 ⁻³ d
4b	0,202	3,8	0,455	1270	0,18	415,0	1,6868
5a	3,04	2,1	0,599	1270	0,13	301,9	3,0524
6b	3,16/0,20	5,4	0,478	1250	0,15	619,5	1,1868

1) poriënsnelheid (cm/d)

2) $J^v = 240 * v * \theta$ (mm/d)

3) modeldeeltijdstap (d) = (L/aantal compartimenten) /

(v * 24 * aantal keren fluxinvoer om 1 comp. dikte te verversen)

4) aantal compartimenten = kolomlengte/(2 * l_D)

5.3 Doorbraakcurven

In figuur 12 tot en met 14 is de gesimuleerde fosfaatdoorbraak weergegeven voor resp. kolomexperiment 4b, 5a en 6b, uitgaande van de sorptieformulering volgens vergelijking 45 en 74 en de parameterwaarden voor de kolomexperimenten zoals gegeven in tabel 3.

Het kolomexperimenten met een influentconcentratie van $6,2 \text{ mg l}^{-1}$ P in figuur 12 geeft aan dat de gemodelleerde curve redelijk goed overeenkomt met de gemeten curve. Alleen bij het eerste deel van de doorbraakcurve worden significante verschillen gevonden. Beneden de opgelegde fosfaatconcentratie is hoofdzakelijk sprake van een reversibele adsorptiereactie. Verwacht mag worden dat de diffusie/pricipitatie, dan wel diffusie/adsorptiereactie verwaarloosd mag worden in dit concentratietraject. Uitgaande van de initiële fosfaattoestand van het monster, en wel met name de initiële hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat (Q_0), kan berekend worden dat de fosfaatevenwichtsconcentratie van het monster ca. $0,03$ à $0,05 \text{ mol/m}^3$ bedraagt. Deze concentratie wordt echter niet waargenomen bij de eerste fracties effluent die zijn opgevangen, maar pas nadat 10 maal het poriënvolumen is verversd.

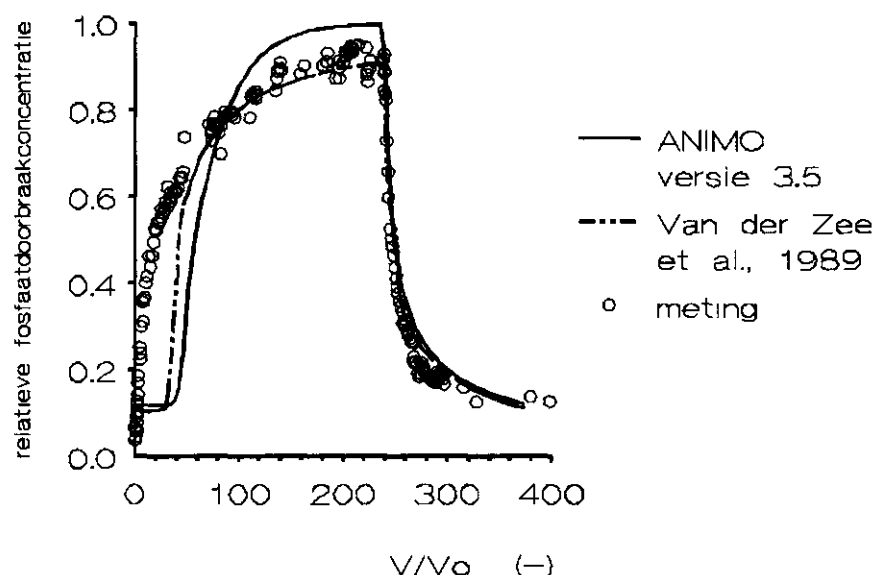


Fig. 12 Experimenteel en voorspelde fosfaatdoorbraakcurve voor een influentconcentratie van $0,2 \text{ mol/m}^3$ ($6,2 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$).

De gemeten fosfaatdoorbraak lijkt er op te wijzen dat er nagenoeg geen adsorptiereactie optreedt. Dit zou betekenen dat Q_0 nagenoeg gelijk zou moeten zijn aan Q_m . Indien dit het geval zou zijn dan zou dit betekenen dat zeker bij de eerste opgevangen fracties al verhoogde fosfaatconcentraties zouden moeten worden waargenomen, aangezien desorptie dan zeker de fosfaatdoorbraakconcentratie zou moeten bepalen. Daarnaast blijkt dat het juist het desorptieverloop goed gemodelleerd wordt (laatste traject in figuur 11). Dit geeft aan dat de K -waarde van het monster reëel is. Verwacht wordt dat de verschillen grotendeels veroorzaakt worden door de hoge transportsnelheid door deze kleine kolommen in relatie tot de gemeten adsorptie en precipitatiesnelheid onder deze condities. Al met al wordt geconcludeerd dat de voorspelling van de fosfaatdoorbraak bij een opgelegde concentratie van $6,2 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$ goed overeenkomt met de gemeten doorbraak, uitgezonderd voor de eerste fracties. Bij hoge concentraties ($93 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$) is de simulatie goed in overeenstemming met de gemeten doorbraakcurve (figuur 13). Ook figuur 14 geeft aan dat bij hoge fosfaatconcentraties de doorbraak goed wordt voorspeld, terwijl bij lage fosfaatconcentraties dezelfde verschillen worden waargenomen als bij figuur 12. Ook Van der Zee et al., 1988 modelleerde deze verschillen ten opzichte van de gemeten experimentele dataset.

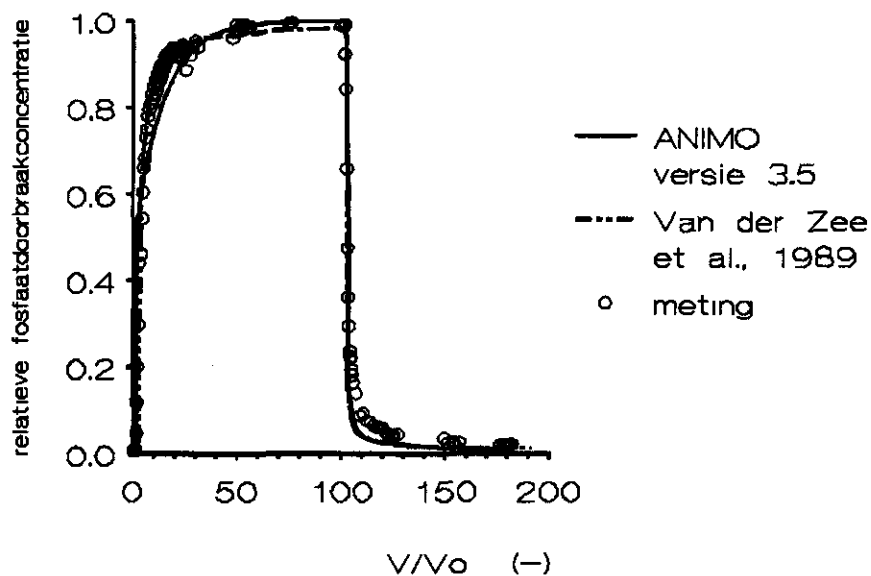


Fig. 13 Experimenteel en voorspelde fosfaatdoorbraakcurve voor een influentconcentratie van $3,0 \text{ mol/m}^3$ ($93,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$).

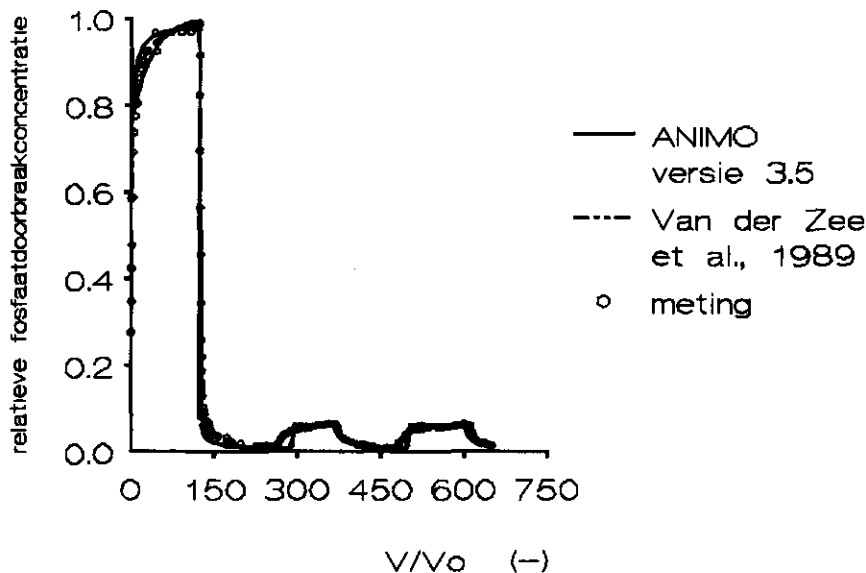


Fig. 14 Experimenteel en voorspelde fosfaatdoorbraakcurve voor een influentconcentratie van $3,0 \text{ mol/m}^3$ ($93,0 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$) gevolgd door twee pulsen van $0,2 \text{ mol/m}^3$ ($6,2 \text{ mg l}^{-1} \text{ P}$).

Op grond van de overall goede voorspelling van fosfaatdoorbraak bij deze korte laboratoriumkolommen, wordt verwacht dat met het model een goede indruk kan worden verkregen van de fosfaatdoorbraak in de bodem, aangezien in het veld de transport-snelheden beduidend lager zijn dan onder deze extreme laboratoriumcondities. Dit blijkt dan ook uit recent onderzoek op perceelsniveau dat is uitgevoerd in het kader van een project naar de vermindering van de fosfaatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater (Schoumans et al., 1995; Kruijne en Schoumans, 1995).

6 Conclusies

- Voor de procesformulering van de fosfaatbinding in kalkloze zandgronden is het van belang dat er een onderscheid wordt gemaakt in een snel verlopende (uren-dagen) reversibele fosfaatoppervlakte-reactie en een langzaam verlopende (enkele jaren) slecht desorbeerbare diffusiereactie;

Ondanks dat de meest recente theoriën aangeven dat de overgang tussen deze twee processen/reactiemechanismen onduidelijk en slecht gedefinieerd is, en wellicht gesproken moet worden van één type reactiemechanisme, lijkt een geschikte procesformulering nog niet voorhanden.

- Op grond van resultaten van een aantal (laboratorium)studies, blijkt dat de oorspronkelijke fosfaatmodule van ANIMO geactualiseerd dient te worden;
- De nieuwe voorgestelde procesformulering sluit nauw aan bij die gehanteerd wordt voor de definitie van een fosfaatverzadigde grond. Voor de oppervlakte adsorptiereactie lijkt de Langmuirvergelijking het meest geschikt en voor de diffusiereactie kan de tijdsafhankelijke Freundlich vergelijking worden gehanteerd (bestaande uit de sommatie van 3 termen/vergelijkingen);
- De gemiddelde procesparameters zijn afgeleid (kalibratie) uit laboratoriumproeven (veelal schudexperimenten) waarbij een groot aantal monsters zijn gebruikt;
- Validatie op kolomexperimenten toonde aan dat de nieuwe procesformulering de fosfaatdoorbraakcurven goed beschrijft (zowel sorptie als desorptie), indien de bijbehorende procesparameters van het monster onafhankelijk (via schudexperimenten) worden bepaald;
- Op grond van de overall goede voorspelling van de fosfaatdoorbraak wordt verwacht dat met de ANIMO-P-module een goede indruk kan worden verkregen van het fosfaattransport door de bodem naar het grond- en oppervlaktewater.

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, α -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 Phosphorausstrages 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 (α -Fe₂O₃).* 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.
- De Haan, F.A.M., 1965. *The interaction of certain inorganic anions with clays and soils*. Agr. Res. Rep. 655, Wageningen.
- 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.
- 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., J.G. Wesseling en O.F. Schoumans, in voorbereiding. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden; modelkalibratie 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 fosfaatverzuuring 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 fosfaatverzuuringstoestand 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 fosfaattuitspoeling 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. *Verkennend 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 fosfaattuitspoeling uit landbouwgronden. Eindrapport*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, rapport 374.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995b. *Voorspelling van de fosfaattuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater in het stroomgebied van de Schuitenbeek*. 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 $Al(OH)_3$ 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. Landbouwniversiteit 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*. VAGroep 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.

Niet-gepubliceerde bronnen

Schoumans, 1992. *Oriënterend onderzoek naar het gedrag van fosfaat in veengronden*. DLO Workshop P-modellering. Haren