

A network diagram consisting of various sized light blue circles connected by thin white lines, set against a solid blue background. The circles vary in size and are scattered across the page, with some larger circles acting as hubs.

KWR 2022.093 | December 2022

**Berekening met ijzerhoudend grondwater: verkennend onderzoek naar mogelijke effecten op bodemvruchtbaarheid**

# Rapport

## Berekening met ijzerhoudend grondwater: verkennd onderzoek naar mogelijke effecten op bodemvruchtbaarheid

KWR 2022.093 | December 2022

### Opdrachtnummer

403501

### Projectmanager

Dr. A. (Arnaut) van Loon

### Opdrachtgever

RIVM

### Auteurs

Dr. B. (Bas) van der Grift, Dr. J.C. (Joachim) Rozemeijer (Deltares), A.E. (Alex) Hockin MSc.,

### Kwaliteitsborger

Dr. N. (Niels) Hartog

### Verzonden naar

Saskia Lukacs (RIVM)

Dit rapport is in overleg met de opdrachtgever op 23 november 2023 openbaar gemaakt.

Werkwijzen, rekenmodellen, technieken, ontwerpen van proefinstallaties, prototypen en door KWR gedane voorstellen en ideeën alsmede instrumenten, waaronder software, die in het onderzoeksresultaat zijn opgenomen, zijn en blijven het eigendom van KWR. Ook alle rechten die voortvloeien uit intellectuele- en industriële eigendom, alsmede de auteursrechten, blijven bij KWR berusten en derhalve eigendom van KWR.

### Keywords

ijzer, fosfaat, bodem, bodemvruchtbaarheid, grondwater, berekening

Jaar van publicatie  
2022

### Meer informatie

Bas van der Grift  
T 06-12277533  
E [bas.van.der.grift@kwrwater.nl](mailto:bas.van.der.grift@kwrwater.nl)

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)

# KWR

December 2022 ©

Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.



## Samenvatting

In de Nederlandse landbouw wordt op grote schaal berekend met grondwater. Vaak bevat dit grondwater opgelost ijzer(II). Berekening met ijzerhoudend grondwater heeft mogelijk een effect op de bodemvruchtbaarheid. Bij beluchting zal dit ijzer(II) oxideren en gewoonlijk neerslaan als ijzer(III) hydroxides, kenmerkend door de typische roodbruine roestkleur. Uit eerder onderzoek is echter gebleken dat dit chemische proces van oxidatie en neerlag van ijzer een zeer effectief mechanisme is om opgelost fosfaat te immobiliseren. Bij de oxidatie van ijzer(II) in aanwezigheid van opgelost fosfaat worden dan namelijk Fe-hydroxyfosfaten gevormd. Hierdoor wordt relatief veel fosfaat vastgelegd in een vorm dat dit niet meer gemakkelijk door planten kan worden opgenomen. Pas nadat het opgeloste fosfaat 'op' is worden er Fe-hydroxides gevormd. Tot op heden is niets bekend over de mogelijke effecten van berekening met ijzerhoudend grondwater op de bodemkwaliteit. De doelstelling van het onderzoek was te achterhalen in hoeverre er plant beschikbaar fosfaat wordt vastgelegd als ijzer-gebonden fosfaat als gevolg van berekening van de bodem met ijzerhoudend grondwater.

Verkennde berekeningen in dit onderzoek hebben laten zien dat als gevolg van berekening met ijzerhoudend grondwater tot maximaal ongeveer 25 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha/jr kan worden vastgelegd in geval van neerslag van Fe-hydroxyfosfaten. Dit is P dat al in de bodem zat (en dus niet met de berekening mee komt). Dit is een aanzienlijk deel van de jaarlijkse fosfaataanwending (40-120 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg/ha) en de fosfaatafvoer via de oogst (45-100 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg/ha). Ook betreft dit een aanzienlijk deel van de hoeveelheid direct plant-beschikbaar P die normaal gesproken in de bodem aanwezig is (P-CaCl<sub>2</sub>: ~10 - ~30 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg/ha) maar slechts een klein deel van de bodemvoorraad die op langere termijn beschikbaar is (P-AL: ~800 - ~2000 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kg/ha).

Het effect van berekening met ijzerhoudend grondwater op de fosfaattoestand van de bodem is vervolgens onderzocht met modelberekeningen en door uitvoering van een kolomproef. In een kolomopstelling is grond na een initiële fosfaatgift gedurende een periode van 4 weken periodiek berekend met ijzerhoudend water en een controle kolom is berekend met ijzerloos water. De resultaten van de kolomproef en de modelberekeningen verschilden. Waar de modelberekeningen een substantiële afname van het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte in de bovengrond laten zien na berekening met ijzerhoudend grondwater (11-13% na berekening met 30 mm met een Fe concentratie van 30 mg/L) blijkt dit niet uit de kolomproef. De afname van P concentraties in het poriewater en van het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte van de grond was in de kolom die berekend is met ijzerhoudend water niet groter dan bij de controle kolom. In de kolomproef was er geen meetbaar effect van berekening met ijzerhoudend water.

Een aspect dat waarschijnlijk een belangrijkere rol speelt in het verschil tussen de kolomproef en de modelberekeningen is de bodemvoorraad aan geadsorbeerd fosfaat, het P-AL gehalte. Uit de kolomexperimenten blijkt dat verreweg het grootste deel van het initieel toegevoegde fosfaat tegoeed komt aan het P-AL gehalte. De toename van deze gehalten zijn echter relatief gering ten opzicht van het P-AL gehalte dat al in de grond aanwezig was voorafgaand aan de fosfaattoediening. Dit is een aanwijzing dat in ieder geval een deel van het P-AL gehalte reversibel is gebonden aan de bodemmatrix. Dit duidt er vervolgens weer op dat, in geval van immobilisatie van opgelost (plant-beschikbaar) P door neerslag van Fe-hydroxyfosfaat, dit relatief snel wordt aangevuld door nalevering vanuit de P-AL bodemvoorraad. De totale P-AL voorraad van de bovengrond is veel groter dan wat in een groeiseizoen vastgelegd kan worden door de ijzertoevoeging via berekening. Detectie van een afname in de P-AL voorraad als gevolg van berekening met ijzerhoudend grondwater is daarom op korte termijn niet waarschijnlijk. De P-AL voorraad is niet in de modelberekeningen meegenomen wat het verschil tussen de modelresultaten en de kolomproef verklaart. Een afname van de P-AL pool kan op termijn niet worden uitgesloten indien er sprake is van evenwichtsbestemming in combinatie met berekening met ijzerhoudend grondwater.

### *Aanbeveling*

Het kolomexperiment is uitgevoerd met kleigrond met een hoge fosfaattoestand, zowel als P-CaCl<sub>2</sub> (3.5 mg/kg) als P-AL (76 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 gr). Daarnaast is initieel ook een hoge fosfaatgift gegeven (95 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha). Waarschijnlijk zijn deze fosfaatrijke condities de oorzaak dat er in het kolomexperiment geen effecten van berekening met ijzerhoudend grondwater zijn gezien. Onder fosfaatarme omstandigheden is een afname van de hoeveelheid plant-beschikbaar fosfaat mogelijk wel te detecteren. Een belangrijk doelstelling van het mestbeleid is evenwichtsbemesting voor fosfaat. Indien dit langjarig wordt gerealiseerd en er berekening met ijzerhoudend grondwater plaatsvindt is het vooral voor fosfaat-arme bodems op termijn denkbaar dat er een fosfaattekort ontstaan. Daarom wordt aanbevolen de kolomexperimenten te herhalen voor fosfaatarme condities aangevuld met een proef onder veldcondities.

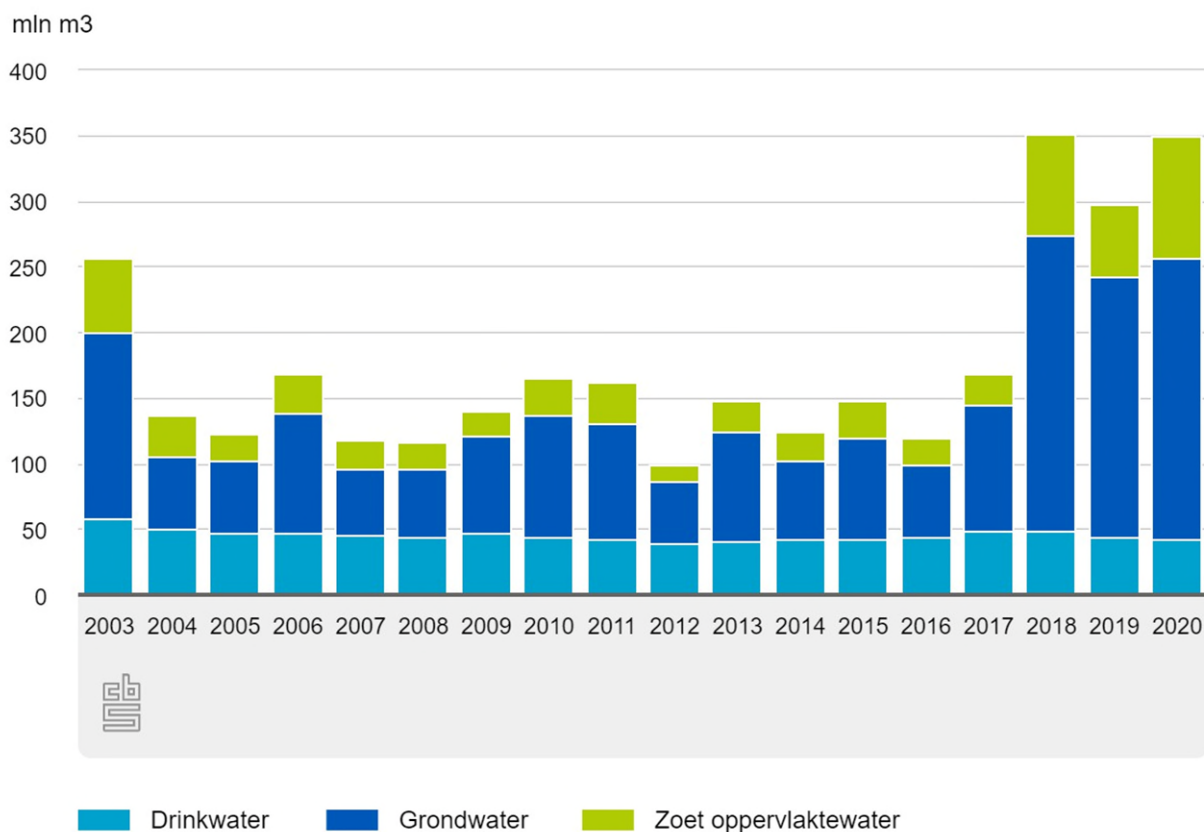
# Inhoud

<b>Rapport</b>	<b>1</b>	
<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>	
<b>Inhoud</b>	<b>5</b>	
<b>1</b>	<b>Introductie</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Potentieel effect van berekening op bodemvruchtbaarheid</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Fosfaattoestand bodem</b>	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>Grondwaterkwaliteit beregeningsbronnen</b>	<b>17</b>
<b>5</b>	<b>Modellering fosfaatvastlegging</b>	<b>21</b>
5.1	PHREEQC modellering	21
5.1.1	Resultaten PHREEQC modellering	22
5.2	HP1 modellering	26
5.3	Vertaling naar de praktijk	28
<b>6</b>	<b>Beregeningsexperimenten</b>	<b>29</b>
6.1	Uitvoering kolomexperiment	29
6.1.1	Bodembemonstering	29
6.1.2	Vullen van de kolommen	29
6.1.3	Kolomopstelling	30
6.2	Beregeningsexperiment	31
6.2.1	IJzer-berekening	32
6.2.2	Analyses	32
6.3	IJzeroxidatietest	32
6.4	Resultaten Kolomproef	34
6.4.1	Vochthuishouding	34
6.4.2	Poriewater concentraties	34
6.4.3	Bodemmonsters	35
<b>7</b>	<b>Synthese, conclusies en aanbevelingen</b>	<b>38</b>
<b>Referenties</b>	<b>40</b>	
<b>I</b>	<b>Resultaten geochemische analyses bodemmonsters</b>	<b>42</b>
<b>II</b>	<b>Bijlage Resultaten analyses beregeningsbronnen</b>	<b>45</b>

# 1 Introductie

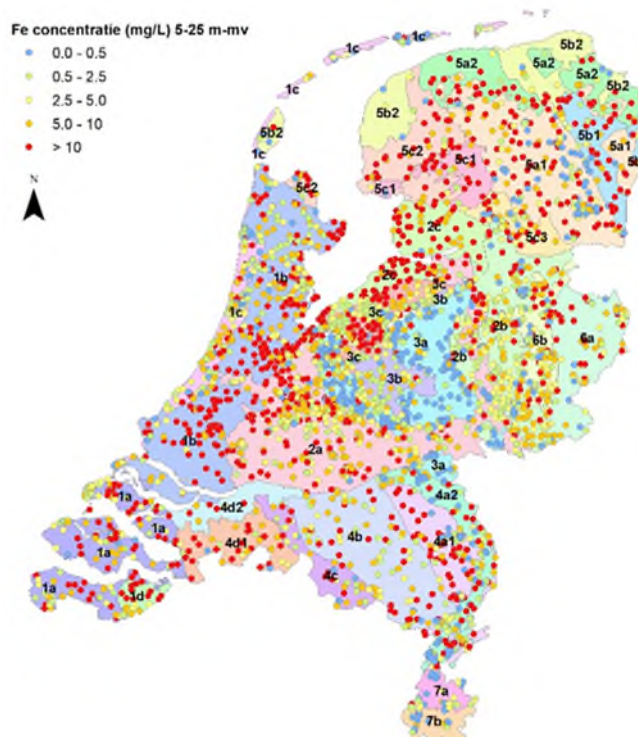
In de Nederlandse landbouw wordt op grote schaal beregend met grondwater. Als gevolg van droogte in de afgelopen jaren is er vanaf 2017 een trend dat dit toeneemt (Figuur 1.1). Het grondwater in Nederland is vaak ijzerhoudend. In grote delen van Nederland lopen de ijzerconcentraties op tot (ver) boven de 10 mg/L (Figuur 1.2).

## Watergebruik landbouwsector



Figuur 1.1: Onttrekking van grond- en oppervlaktewater door landbouwsector (bron: CBS).

Berekening met ijzerhoudend grondwater heeft mogelijk een effect hebben op de bodemvruchtbaarheid. Het ijzer in grondwater is namelijk opgelost gereduceerd ijzer(II). Bij beluchting zal dit ijzer(II) oxideren en normaal neerslaan als ijzer(III) hydroxides, kenmerkend door de typische roodbruine roestkleur (Figuur 1.3). Uit eerder onderzoek is gebleken dat dit chemische proces van oxidatie en neerlag van ijzer een zeer effectief mechanisme te zijn om opgelost fosfaat te immobiliseren. Bij de oxidatie van ijzer(II) in aanwezigheid van ortho-fosfaat worden namelijk eerst Fe-hydroxyfosfaten gevormd totdat het fosfaat 'op' is. Daarna worden pas de typische ijzerhydroxides gevormd (zie Hoofdstuk 2).



Figuur 1.2: IJzerconcentraties in grondwater tot ca 30 m-mv (bron Griffioen et al., 2013).



Figuur 1.3: Roodkleuring fietspad in het Vuursteentocht gebied in Flevoland door beregening van naastliggend perceel met ijzerhoudend grondwater en roodkleuring van een relatief nieuwe stuitinstallatie die voor beregening wordt gebruikt (foto's: Bas van der Grift).

### Vuursteentocht

Omdat er niets bekend was over de mogelijke effecten van beregening met ijzerhoudend grondwater op de bodemkwaliteit hebben KWR en Deltares in opdracht van het RIVM onderzoek uitgevoerd om dit in beeld te brengen. De doelstelling van het onderzoek was te achterhalen in hoeverre er plant-beschikbaar fosfaat wordt vastgelegd als ijzergebonden fosfaat als gevolg van beregening van de bodem met ijzerhoudend grondwater. Het onderzoek is uitgevoerd als aanvulling op de pilot 'Nutriëntenbenutting Vuursteentocht' van het Kennisimpuls Waterkwaliteit (KIWK) project Nutriëntenmaatregelen. In het stroomgebied van de Vuursteentocht (zie Figuur 1.4) in de provincie Flevoland wordt onderzoek gedaan naar waar, waardoor en wanneer uit- en afspoeiing van stikstof en fosfaat



ontstaat. Het idee achter dit onderzoek is dat als we beter weten hoe deze nutriëntenverliezen ontstaan, we gericht kunnen kijken of we dit kunnen beperken.

De Vuursteentocht ligt in het noorden van de Flevopolder tussen Lelystad, Dronten en Swifterbant. De grondsoort is lichte klei/zware zavel (kalkrijke poldervaaggrond met lichte klei). In de diepere ondergrond (tot ca. 4 meter) ligt veen en daaronder zand. Het landgebruik is voor 99% agrarisch met voornamelijk de voor Flevoland kenmerkende akkerbouwteelten (wisselteelt van: aardappelen, granen, suikerbieten, uien en bloembollen). De grondwaterstand in het gebied is gemiddeld 150 cm onder maaiveld. In droge tijd kan dit zakken tot 165 cm ([www.dinoloket.nl](http://www.dinoloket.nl)). Berekening gebeurt in een droge tijd. Uit informatie van de boeren in het gebied is bekend dat een typische beregeningshoeveelheid varieert van 10 tot 30 mm per keer.



Figuur 1.4: Afwateringsstelsel van het afwateringsgebied de Vuursteentocht en impressie van het gebied.

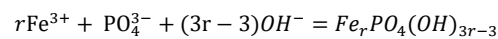
#### Leeswijzer

Dit rapport presenteert de resultaten van het onderzoek naar de mogelijke effecten van beregening met ijzerhoudend grondwater op de bodemkwaliteit. Hoofdstuk 2 geeft wat achtergrond over de Fe-P binding bij oxidatie en neerslag van ijzer(II) in een fosfaathoudende oplossing en beschrijft de resultaten van indicatieve berekening naar effecten van beregening met ijzerhoudend grondwater op de bodemvruchtbaarheid. Hoofdstuk 3 geeft de resultaten van bodemonderzoek in het stroomgebied van de Vuursteentocht naar de fosfaattoestand in de bovengrond (gehalten en speciatie). Hoofdstuk 4 geeft de resultaten van waterkwaliteitsanalyses van grondwater bemonsterd uit beregeningsputten in het Vuursteentochtgebied. In Hoofdstuk 5 zijn de resultaten van modelberekening gericht op de fosfaatimmobilisatie gepresenteerd. In Hoofdstuk 6 zijn de resultaten van kolomonderzoek naar fosfaatimmobilisatie door beregening met ijzerhoudend grondwater beschreven. Tenslotte geeft Hoofdstuk 7 de conclusies en aanbevelingen van dit onderzoek.

## 2 Potentieel effect van berekening op bodemvruchtbaarheid

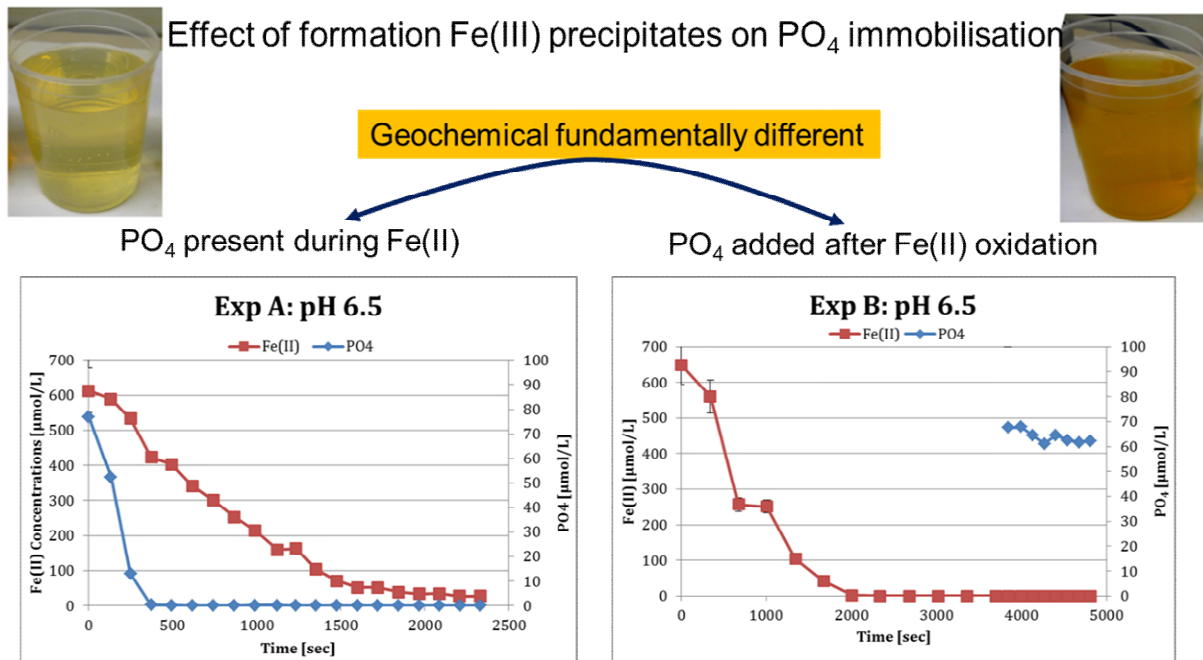
Berekening met ijzerhoudend grondwater heeft mogelijk een effect hebben op de bodemvruchtbaarheid. Het ijzer in grondwater is namelijk opgelost gereduceerd ijzer(II). Bij beluchting zal dit ijzer(II) oxideren en normaal neerslaan als ijzer(III) hydroxides. Uit eerder onderzoek is gebleken dat dit chemische proces van oxidatie en neerlag van ijzer een zeer effectief mechanisme te zijn om opgelost fosfaat te immobiliseren. Bij de oxidatie van ijzer(II) in aanwezigheid van ortho-fosfaat worden namelijk eerst Fe-hydroxyfosfaten gevormd totdat het fosfaat 'op' is. Daarna worden pas de typische ijzerhydroxides gevormd (Van der Grift et al., 2016, Voegelin et al., 2013).

De chemische samenstelling van het resulterende Fe-hydroxyfosfaat is afhankelijk van de Fe/P ratio in oplossing (van der Grift et al., 2016). De neerslagreactie kan als volgt worden weergegeven:



Waarbij de waarde van  $r$  varieert tussen 1.6 voor een oplossing met een initiële Fe/P ratio van 1.1. tot 2.5 voor een oplossing met een initiële Fe/P ratio van 8. IJzer-hydroxyfosfaten zijn amorfe vaste fasen waarin fosfaat wordt vastgelegd in een vorm waarin dit niet meer direct door het gewas kan worden opgenomen. Het totaal-fosfor gehalte van de bodem neemt dus niet af. In principe is deze chemische reactie niet reversibel zolang de redox condities oxisch of sub-oxisch blijven.

Het is al lange tijd bekend dat ijzerhydroxides fosfaat kunnen binden. Klassiek wordt dit proces als adsorptiereactie van fosfaat aan het oppervlak van ijzerhydroxides beschreven. Het verschil met het hierboven beschreven neerslagproces waarbij fosfaat aanwezig is tijdens de oxidatie van Fe(II) is dat de capaciteit voor fosfaatbinding door adsorptie aan het oppervlakte vele malen kleiner is dan bij neerslag als Fe-hydroxyfosfaat. Bij vorming van een Fe-hydroxyfosfaat kan de Fe/P ratio oplopen tot ongeveer 2 wat zeggen wil dat 1 mol Fe 0,5 mol P kan binden ( $r$  waarde in bovenstaande reactie = 2). Bij oppervlaktecomplexatie processen is deze Fe/P ratio vele malen hoger. Voor de binding van P is het dus een essentieel verschil of P aanwezig is tijdens de oxidatie van Fe(II) en vorming van de Fe(III) neerslagen of pas aanwezig is nadat de Fe(III) neerslagen zijn gevormd. Dit verschil is geïllustreerd in Figuur 2.1 dat de resultaten van twee experimenten met beluchting van ijzerhoudend grondwater weergeeft. In het experiment waarbij fosfaat aanwezig is tijdens de oxidatie van Fe(II) en vorming van Fe(III) neerslagen is er direct een sterke afname van de fosfaatconcentratie te zien. Deze afname is veel kleiner in het experiment waarin fosfaat is toegevoegd nadat de Fe(III) neerslagen zijn gevormd.



*Figuur 2.1: Effect vorming van Fe(III) neerslagen al gevolg van beluchting van ijzerhoudend grondwater op fosfaat binding; in experiment A is het fosfaat aanwezig tijdens de vorming van Fe(III) neerslagen waarbij gedurende de eerste 400 seconden Fe-hydroxyfosfaat neerslaat en vanaf 400 seconde Fe-hydroxide, terwijl in experiment B eenzelfde hoeveelheid fosfaat is toegevoegd na vorming van de Fe(III) neerslagen (bron: Van der Grift, 2017).*

De mogelijke vastlegging van plant-beschikbaar fosfaat in de bodem als gevolg van van berekening met ijzerhoudend grondwater zal zowel afhankelijk zijn van de hoeveelheid berekening als van de ijzerconcentraties in het grondwater waarmee wordt berekend. In het grondwater zit ook altijd wel een beetje fosfaat dat waarschijnlijk eerst geïmmobiliseerd wordt. Meestal is de Fe-P ratio van het grondwater dermate hoog dat een groot deel van het ijzer beschikbaar is voor vastlegging van fosfaat in het bodemprofiel.

Hieronder wordt met een aantal rekenvoorbeelden beoogd om een gevoel te krijgen over het mogelijk effect van berekening met ijzerhoudend grondwater op de immobilisatie van fosfaat in de bodem op basis van de totale ijzerbelasting. In deze rekenvoorbeelden wordt aangenomen dat de maximale hoeveelheid fosfaat gebonden zal worden tijdens oxidatie van Fe(II) naar Fe(III) en de hieropvolgende naarslag van Fe(III)-hydroxyfosfaat en dat het opgeloste fosfaat niet wordt weggedrukt door infiltratie van het beregeningswater. Tabel 2.1 geeft twee voorbeelden voor de ijzerbelasting van de bodem waarbij uitgegaan is van berekening van 100 en 200 mm/jaar en een ijzerconcentratie in het grondwater van 10 en 20 mg/L. Dit levert een ijzerbelasting van de bodem tussen 10 en 40 kg/ha/jr. Uitgaande van de molaire Fe/P verhouding van 2 geeft dit een theoretische fosfaatbinding die varieert tussen de 2.8 en 11.1 kg P/ha/jaar (6.4 – 25.4 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha/jr). Deze getallen kunnen vergeleken worden met:

- 1) onttrekking van fosfaat door het geoogste gewas;
- 2) de fosfaatgebruiksnorm;
- 3) de hoeveelheid plant-beschikbaar fosfaat dat in landbouwbodems aanwezig is;
- 4) de hoeveelheid fosfaat dat als voorraad in landbouwbodems aanwezig is.

Tabel 2.2 geeft voor deze vier fosfaatstromen rekenvoorbeelden die hieronder kort zijn toegelicht. In de periode 2010-2015 was de gemiddelde onttrekking van fosfaat door het geoogste gewas op bouwland is ongeveer 45 tot 60 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per ha per jaar en op grasland 80 tot 100 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per ha per jaar (Commissie Deskundigen Meststoffenwet, 2015).

De fosfaatgebruiksnorm voor 2020 varieerde tussen de 40 en 120 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha/jaar, afhankelijk van de fosfaattoestand van de bodem en het type gewas. Bij berekening met ijzerrijk grondwater kan de fosfaat binding als gevolg van berekening met ijzerhoudend grondwater een substantieel deel van de fosfaatbemesting immobiliseren. Uitgaande van de maximale theoretische fosfaatbindingen en een minimale gebruiksnorm kan dit oplopen tot meer dan 60% van de fosfaatbemesting.

Daarnaast kunnen we ook de lange termijn effecten beschouwen. De fosfaatgebruiksnormen zijn afgeleid om evenwichtsbemesting te realiseren: er wordt dan evenveel fosfaat aan de bodem toegevoegd als er via het gewas wordt onttrokken. De fosfaatbinding als gevolg van berekening met ijzerhoudend grondwater kan dus in geval van evenwichtsbemesting leiden tot een vermindering van de landbouwkundige fosfaattoestand (toelichting hieronder) van de bodem. De som van de plant-beschikbaar fosfaat dat met de oogst wordt afgevoerd en door berekening met ijzerhoudend grondwater in de bodem wordt vastgelegd is dan groter dan de hoeveelheid fosfaat dat via de bemesting wordt aangevoerd. Vanuit het perspectief van de kwaliteit van het oppervlaktewater is dit gunstig, maar vanuit landbouwkundig oogpunt uiteraard niet.

Er bestaan verschillende indicatoren om de landbouwkundige fosfaattoestand van de bodem uit te drukken (zie tekstbox 1). De fosfaattoestand voor bouwland wordt uitgedrukt in het Pw-getal (bodemextractie met water, uitgedrukt in mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L bodem) en voor grasland in P-AL-getal (bodemextractie met een ammoniumlactaat oplossing, uitgedrukt in mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 ml bodem). Momenteel is er een overgang naar gebruik van het P-CaCl<sub>2</sub> (bodemextractie met een calciumchloride oplossing, uitgedrukt in mg P/kg) voor zowel bouwland als grasland. Pw en P-CaCl<sub>2</sub> zijn intensiteitsindicatoren, dit wil zeggen dat het een maat is voor de hoeveelheid direct plant-beschikbaar fosfaat. P-AL is een capaciteitsindicator, een maat voor de hoeveelheid fosfaat dat op langere termijn beschikbaar is voor het gewas. Indien fosfaat in de bodem wordt gebonden tijdens oxidatie van ijzer gaat dit ten koste van zowel de Pw, P-CaCl<sub>2</sub> als PAL waarde van de bodem terwijl het totaal P gehalte niet afneemt.

*Tekstbox 1: Fosfaattoestand bodem.*

Er bestaan verschillende methodes om de fosfaattoestand in een bodem vast te stellen. In de Nederlandse landbouwpraktijk worden Pw, P-CaCl<sub>2</sub> en P-AL-getallen gebruikt.

- 1) **Pw-getal**, extractie van bodem met water. Met het Pw-getal wordt een mix van direct beschikbaar fosfaat en nalevering van fosfaat gemeten. Per 1 januari 2021 wordt het Pw-getal niet meer gebruikt maar is dit vervangen door het P-CaCl<sub>2</sub>.
- 2) **P-CaCl<sub>2</sub>-getal**, calciumchloride extractie. Dit betreft een milde extractie. Het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte 'intensiteitsindicator' die een indicatie geeft van de hoeveelheid direct voor planten beschikbaar fosfaat in de bodem.
- 3) **P-AL-getal**, ammoniumlactaat extractie voor bepaling van de (semi)bodemvoorraad fosfaat. Bij deze methode wordt calciumfosfaat en een deel van het aan aluminium- en ijzer(hydr)oxide gebonden fosfaat geëxtraheerd. Het P-AL gehalte is een 'capaciteitsindicator' die geeft aan hoeveel fosfaat er kan worden nageleverd. Naar verwachting wordt fosfaat dat is vastgelegd in Fe-hydroxyfosfaat niet geëxtraheerd bij een ammoniumlactaat extractie.
- 4) **P-OX**, ammoniumoxalaat – oxaalzuur extractie voor bepaling van de bodemvoorraad fosfaat die gebonden is aan ijzer- en aluminiumoxiden. Door middel deze extractie lossen amorfe ijzer- en aluminiumoxiden op. Ook calciumfosfaten lossen op tijdens deze extractie. Deze methode wordt ook gebruikt om de fosfaatverzadiging van een bodem te bepalen. Net zoals het P-AL gehalte is het P-OX gehalte een 'capaciteitsindicator'. Fosfaat dat is vastgelegd in Fe-hydroxyfosfaat zal wel worden geëxtraheerd bij een ammoniumoxalaat – oxaalzuur extractie. P-OX wordt gebruikt om de mate fosfaatverzadiging van een bodem vast te stellen. Naast P worden dan voor deze bepaling ook Al-OX en Fe-OX gemeten.
- 5) **Totaal-P**. Dit betreft de totale P bodemvoorraad.

Tabel 2.3 geeft een overzicht van de bodemvoorraad aan fosfaat volgens Pw, P-CaCl<sub>2</sub> als P-AL voor een lage en een hoge P toestand van de bodem. De fosfaattoestand is doorgerekend naar een hoeveelheid fosfaat (als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) dat in

een hectare landbouwgrond aanwezig is in de bovenste 25 cm van de bodem. Uit de tabel blijkt dat de theoretische P binding door berekening met ijzerhoudend grondwater in dezelfde grootorde ligt als de hoeveelheid direct plant-beschikbaar fosfaat volgens P-CaCl<sub>2</sub>. De fosfaatcapaciteit volgens P-AL ligt uiteraard hoger maar de getallen maken ook duidelijk dat langjarige berekening met ijzerhoudend grondwater kan leiden tot een substantiële reductie van het plant-beschikbare fosfaatvoorraad in de bodem.

Tabel 2.1: IJzerbelasting aan maaiveld als gevolg van berekening met ijzerhoudend grondwater en de theoretisch fosfaatbinding als gevolg van ijzeroxidatie.

	indicatie minimum	indicatie maximum	eenheid
Hoeveelheid berekening	100	200	mm/jaar
Hoeveelheid berekening	1000	2000	m <sup>3</sup> /ha/jaar
Fe concentratie grondwater	10	20	mg/l
Fe belasting maaiveld	10	40	kg/ha/jaar
P binding bij Fe/P ratio = 2	2.8	11.1	kg P/ha/jaar
P binding bij Fe/P ratio = 2	6.4	25.4	kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ha/jaar

Tabel 2.2: Indicatie van minimum en maximum fosfaatbinding met door berekening met ijzerhoudend water, fosfaatafvoer met oogst, fosfaat gebruiksnorm.

	indicatie minimum kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ha/jaar	Uitgangspunt	indicatie maximum kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ha/jaar	Uitgangspunt
Theoretische P binding door berekening	<b>6.4</b>	100 mm en 10 mg Fe/l	<b>25.4</b>	200 mm en 20 mg Fe/l
P afvoer met oogst	45		100	
P gebruiksnorm 2020	40		120	

Tabel 2.3: Indicatie van minimum en maximum P bodemvoorraad volgens verschillende landbouwkundig gangbare P toestandbepalingen inclusief de uitgangspunten.

P voorraad in bodem	indicatie minimum kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /jaar		indicatie minimum kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /jaar	
Plant-beschikbare bodemvoorraad volgens P <sub>w</sub>	37,5	Lage P toestand: P <sub>w</sub> = 15 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /L	150	Hoge P toestand: P <sub>w</sub> = 60 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /L
Plant-beschikbare bodemvoorraad volgens P-CaCl <sub>2</sub>	9,2	Lage P toestand: P-CaCl <sub>2</sub> = 1 mg P/kg	27,5	Hoge P toestand: P-CaCl <sub>2</sub> = 3 mg P/kg
Fosfaatvoorraad bodem volgen P-AL	800	Lage P toestand: P-AL = 20 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100 ml	2000	Hoge P toestand: P-AL = 50 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100 ml

Er zijn wel grote onzekerheden in de bovenstaande berekeningen. Een belangrijke onzekerheid is de binding van fosfaat tijdens de oxidatie van ijzer. Bij eerdere experimenten is een molaire Fe/P verhouding van 2 gevonden waarbij wordt uitgegaan van een homogene oplossing waarin Fe(II) en P aanwezig zijn (Van der Grift et al., 2016). Dit zal bij berekening van landbouwgronden met ijzerhoudend grondwater niet het geval zijn. Het ijzer komt immers van boven terwijl het fosfaat in het poriewater of losjes gebonden aan de bodemmatrix aanwezig is. De menging van het 'berekeningswater' met het poriewater is, gecombineerd met de snelheid van de ijzeroxidatie, een cruciale factor voor te fosfaatimmobilisatie. Indien het ijzer al volledig is geoxideerd voordat het berekeningswater in contact komt met het poriewater is de molaire Fe:P verhouding voor de fosfaatvastlegging groter dan 2. Er is dan alleen

fosfaatvastlegging door adsorptie aan het oppervlak van al gevormde ijzerhydroxides terwijl bij volledige menging de precipitatiereacties de vastlegging bepalen. Dit laatste heeft een veel grotere capaciteit voor fosfaatvastlegging (zie ook Figuur 2.1).

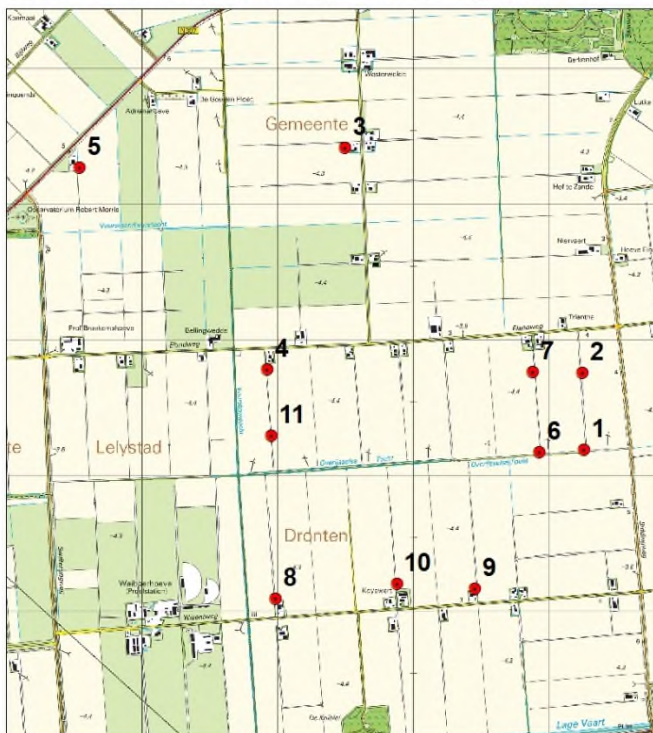
### 3 Fosfaattoestand bodem

Om een beeld te krijgen van de fosfaattoestand in de bodem in het stroomgebied van de Vuursteentocht zijn in juli 2021 op 11 percelen in het gebied bodemonsters genomen van de bovengrond (0-25 cm-mv) en geanalyseerd op verschillende fosfaatparameters (Figuur 4.1). Het groeiseizoen 2021 was een nat jaar waarin er niet of nauwelijks is beregend. Er is dus geen directe invloed van beregening met ijzerhoudend grondwater op de fosfaattoestand van de bodem. Het voorgaande groeiseizoen van 2020 was wel droog en is er relatief veel beregend. Van de bemonsterde percelen is bekend of er in het voorafgaande groeiseizoen wel is beregend (4 percelen, direct uit grondwater) en niet is beregend (7 percelen). De (historische) fosfaatbalans van de verschillende percelen is niet bekend.

De bodemonsters zijn geanalyseerd op:

- a. Fosfaattoestand van de bodem. Hiervoor zijn de volgende bepalingen zijn uitgevoerd:
  - i. P-CaCl<sub>2</sub>
  - ii. P-Al
  - iii. P-OX
  - iv. Totaal-P
- b. Algemene geochemische eigenschappen:
  - i. XRF-analyse voor hoofdelementen
  - ii. TGA-analyse voor organisch stofgehalte
  - iii. CS-analyse voor organisch koolstof en zwavel
  - iv. Lithium-boraatontsluiting gevolgd door ICP-MS analyse voor gehalten aan sporenelementen.

Fosfaattoestand bodem - Vuursteentocht gebied



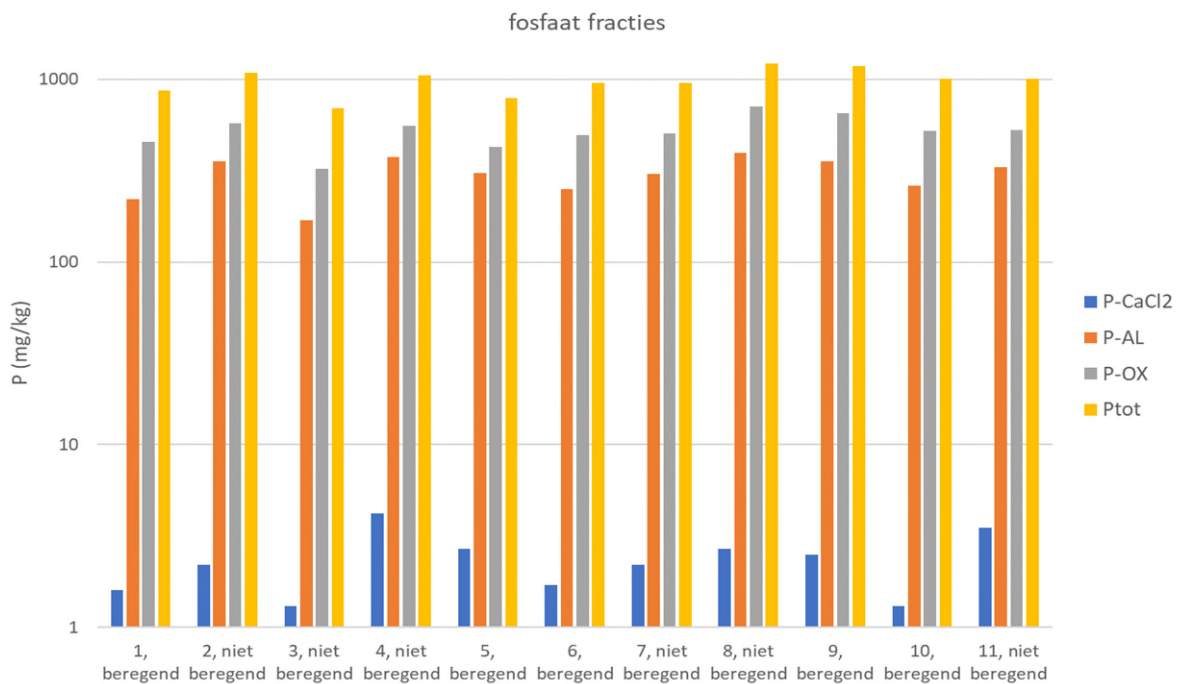
Figuur 3.1: Locatie bodemonsters uit het Vuursteentochtgebied.

De resultaten van de analyse op de bodemonsters zijn weergegeven in bijlage I. In Figuur 3.2 zijn de P gehalten van de bodemonsters volgens de verschillende extractiemethodes en het totaal-P gehalte weergegeven. Door

toepassen van verschillende extractiemethoden en het meten van het totaal-P gehalte is een beeld verkregen van de verschillende P voorraden in de bodem, van direct plant-beschikbaar P (P-CaCl<sub>2</sub>) tot de totale P voorraad. De P-CaCl<sub>2</sub> gehalten liggen tussen de 1.3 en 4.2 mg/kg. De P-AL gehalten zijn ongeveer 100 keer hoger met waarden tussen de 170 en 395 mg/kg. De P-OX gehalten (324-711 mg/kg) zijn weer bijna een factor 2 hoger dan de P-AL gehalten. De totaal-P gehalten zijn uiteraard het hoogst. Deze waarden liggen rond de 1000 mg/kg. Het verschil tussen de P-OX en totaal-P gehalten is voor een belangrijk deel organisch P. Organisch stof wordt bij de oxalaat extractie namelijk niet of nauwelijks afgebroken. Het berekende organisch P gehalte (als totaal-P minus P-OX) heeft ook een redelijk correlatie van het gemeten organisch stofgehalte in de bodem monsters ( $R^2$  is 0.76, zie Bijlage 1).

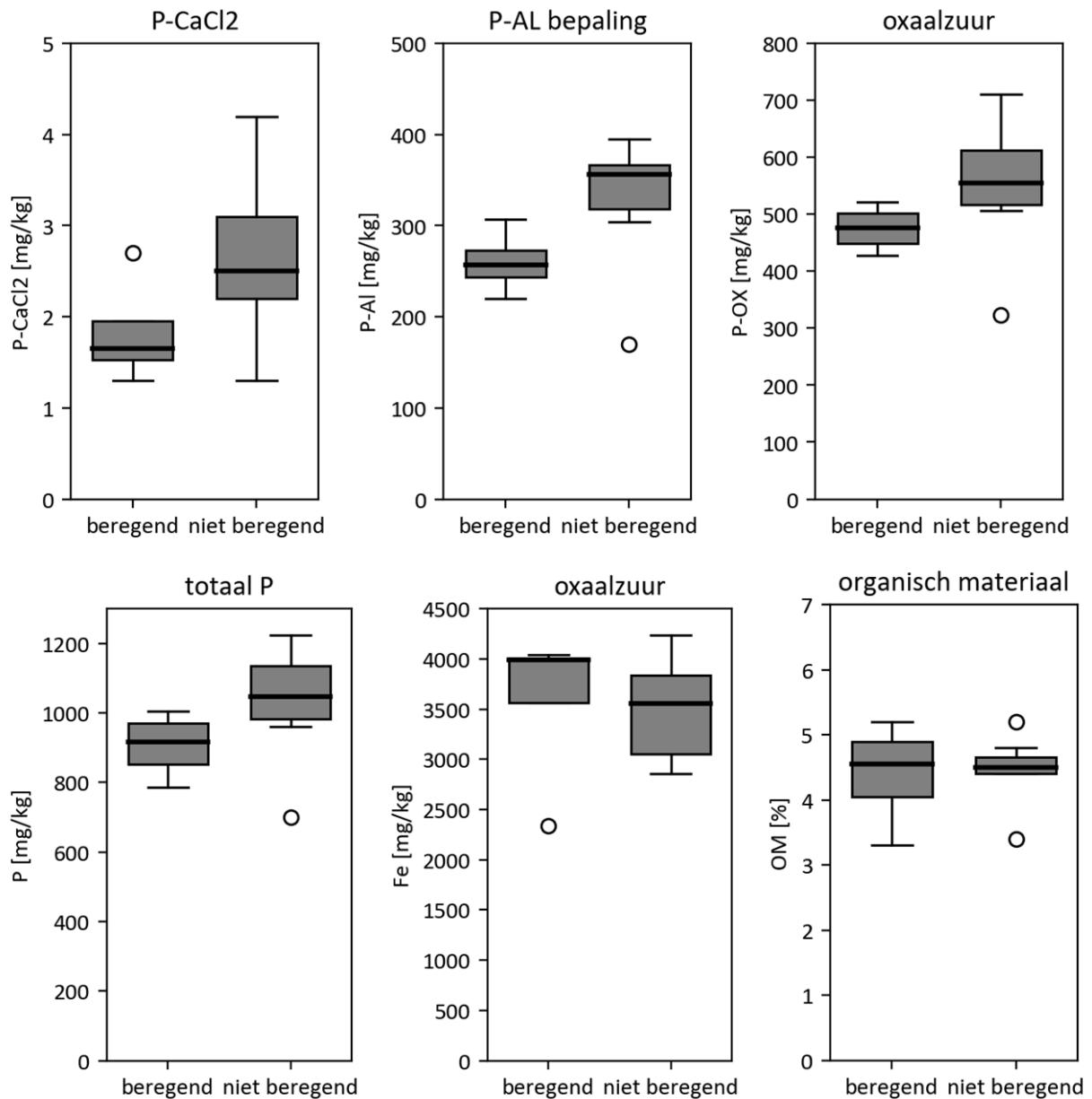
Uit Figuur 3.2 wordt duidelijk dat de direct beschikbare fosfaatvoorraad maar een fractie betreft van de totale hoeveelheid P in de bodem. Er is enige mate van correlatie tussen de P-CaCl<sub>2</sub> en de P-AL gehalten ( $R^2 = 0.57$ , zie bijlage 1). De bodems met een hogere P-AL gehalten hebben ook een hoger P-CaCl<sub>2</sub> gehalte. Een correlatie is afwezig tussen P-CaCl<sub>2</sub> en P-OX en totaal-P ( $R^2$  respectievelijk 0.17 en 0.15, zie Bijlage 1).

Het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte in de bodemmonsters kan mogelijk beïnvloed zijn door de berekening in het voorgaande groei-seizoen. Om dit vast te stellen zijn in Figuur 3.3 boxplots weergegeven van de verschillende P fracties voor de beregende en niet beregende percelen. In dit figuur is te zien dat de percelen die in 2020 zijn beregend een lager P-CaCl<sub>2</sub> gehalte hebben dan de niet beregende percelen. Dit zou op het effect van vastlegging door ijzernerlagen kunnen duiden. Echter, het is ook duidelijk dat de P-AL, P-OX en totaal-P gehalten lager zijn in de beregende percelen. De oorzaak van dit verschil is niet bekend. Het verschil in P-CaCl<sub>2</sub> gehalten is dus niet zonder meer te verklaren uit de berekening in 2020. Er is ook geen verschil in reactief ijzergehalten volgens de oxaalzuur extracties tussen de beregende en niet beregende percelen. Dit is conform de verwachting omdat de voorraad ijzeroxides in de bodem veel groter is dan de hoeveelheid die via berekening wordt toegevoegd. Op basis van een Fe-OX gehalte van 3500 mg/kg (zie Figuur 3.3) is er in de bovenste 25 cm in één hectare landbouwgrond ongeveer 14000 kg ijzer aanwezig. Deze hoeveelheid is orders van grootte hoger dan de hoeveelheid die als gevolg van berekening wordt toegevoegd. Deze varieert tussen de 10 en 40 kg/ha (Tabel 2.1).



Figuur 3.2: Fosfaatgehalten van de bodemmonsters volgens de verschillende extractiemethodes en het totaal-P gehalte (let op: P gehalten op y-as zijn op log schaal).





Figuur 3.3: Boxplots van fosfaatfractie (P-CaCl<sub>2</sub>, P-AL, P-OX, totaal-P), oxalaat extraheerbaar Fe en organische materiaal van de bodemonsters die in het voorgaande groeiseizoen (2020) wel (4 stuks) en niet zijn beregend (7 stuks).

## 4 Grondwaterkwaliteit beregeningsbronnen

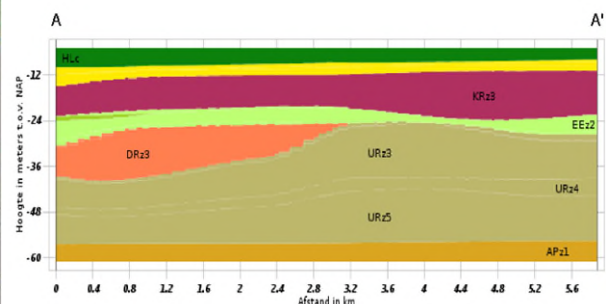
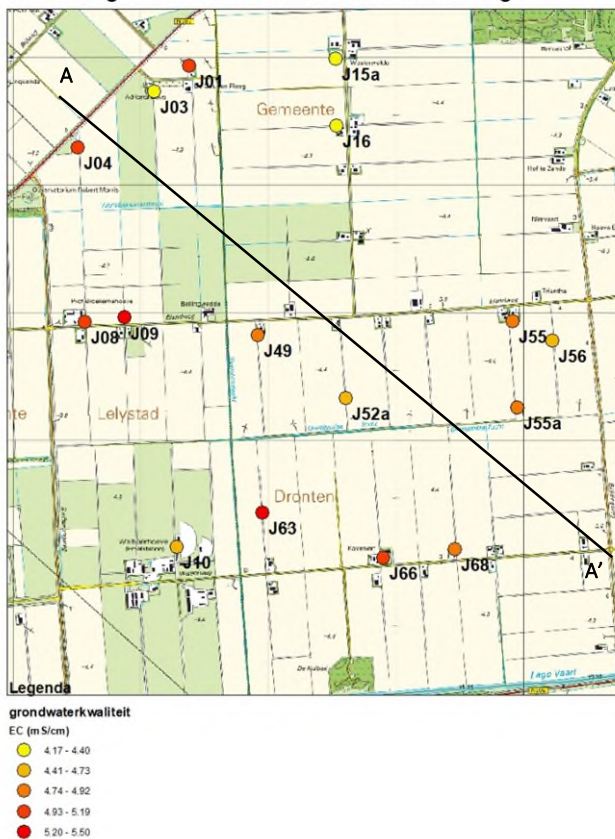
Om de beeld te krijgen van de ijzerbelasting van het maaiveld als gevolg van beregening met grondwater zijn in juli 2021 16 grondwaterbronnen in het Vuursteentocht gebied bemonsterd en geanalyseerd (Figuur 4.1). Deze bronnen worden door de agrariërs gebruikt voor beregening. Tijdens de bemonstering is de maximale diepte van de bron gemeten. Deze varieerde tussen 16 en 47 m-mv. Er is geen informatie over de lengte van het filter. De bronnen liggen allemaal in het eerste watervoerende pakket (WVP) onder de Holocene deklaag (HLc in Figuur 4.1). Onder de Holocene deklaag bevinden zich zandige Pleistocene afzettingen: de fluviatiele Formaties van Kreftenheye (KR), Urk (UR) en Appelscha (AP). Tussen de Formatie van Kreftenheye en Urk liggen nog de mariene Eem (EE) formatie en glaciële Formatie van Drenthe (DR). Ook deze bestaan voornamelijk uit zand.

De grondwatermonsters zijn in het laboratorium geanalyseerd op:

- 1) IJzerconcentraties,
- 2) Nutriëntconcentraties (ammonium en fosfaat),
- 3) Overige standaard waterkwaliteit parameters: pH,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , DOC,  $\text{Cl}^-$ .

Voor de boeren in het gebied is chloride een belangrijke parameter vanwege de mogelijkheid voor het optreden van zoutschade. Ammonium en fosfaat komen van nature in hoge concentraties in het grondwater in het Vuursteentochtgebied voor. Bij opkwellen van het diepere grondwater heeft dit effect op de oppervlaktewaterkwaliteit.

Locaties grondwaterbronnen - Vuursteentocht gebied



Figuur 4.1: Locaties grondwaterbronnen, impressie van de bemonstering en stratigrafische doorsnede volgens REGIS (bron: [www.dinoloket.nl](http://www.dinoloket.nl)).

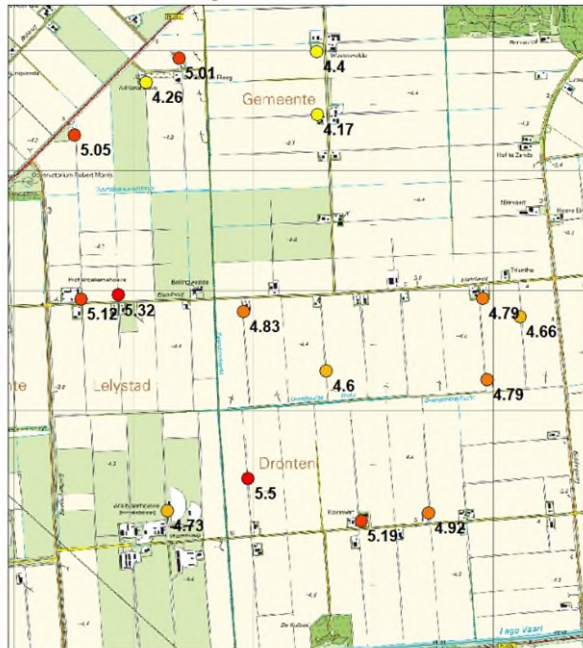
De resultaten van de chemische analyses van het water uit de beregeningsbronnen zijn weergegeven in bijlage II. Figuur 4.2 geeft de resultaten van het grondwateronderzoek voor de geleidbaarheid en de concentraties ijzer, ammonium en fosfaat. Uit de meetcampagne blijkt dat in het Vuursteentocht gebied er relatief weinig ruimtelijke variatie is in de zoutconcentratie van het grondwater. Ook is er geen trendmatige verandering met de diepte (Figuur 4.3). De geleidbaarheid varieert tussen 4.17 en 5.5 mS/cm. De chlorideconcentratie varieert tussen 950 en 1640 mg/L. We noemen dit brak grondwater. Ter vergelijking: puur zeewater heeft een geleidbaarheid van ongeveer 42 mS/cm. De gemeten zoutconcentratie ligt aan de bovenkant van de range waarbij het gebruikt kan worden voor beregening. De meeste akkerbouwgewassen verdragen water met een chloridegehalte tot 900 mg per liter. Suikerbieten (en granen) verdragen water met een chloridegehalte tot 1200 mg per liter.

De ijzerconcentratie varieert tussen de 5 en 31 mg/L. Er is een ruimtelijk patroon in de ijzerconcentraties van het grondwater in het Vuursteentocht gebied. Laagste concentraties komen voor in het noordwestelijke deel en de hoogste concentraties in het oostelijk deel van het gebied. Het door beregening roodgekleurde fietspad (Figuur 1.3) ligt dichtbij de locatie waar de ijzerconcentratie van 31 mg/L is gemeten. Hoewel er ook relatief ondiepe metingen zijn met lager ijzerconcentraties lijkt er een trendmatige afname te zijn van de ijzerconcentratie met de diepte. De hoogste ijzerconcentraties (> 20 mg/L) zijn aangetroffen in de bronnen met een maximale diepte tussen 15 en 30 m-mv. Ijzerconcentraties boven de 20 mg/L zijn hoog te noemen. Dit kan bijvoorbeeld niet zomaar geloosd worden op het oppervlaktewater omdat er dan rood verkleuring op kan treden.

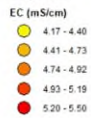
Het grondwater in het Vuursteentochtgebied blijkt hoge ammoniumconcentraties te hebben met waardes die variëren tussen 4 en 36 mg N/L. Net als bij ijzer lijkt er sprake te zijn van een afname van de concentratie met de diepte. De fosfaatconcentraties (als totaal-P) van het grondwater zijn relatief hoog en liggen tussen 0.17 en 1.2 mg P/L. De Fe/P ratio van het grondwater is hoog wat betekent dan er na beluchting van het grondwater en initiële vorming Fe-hydroxyfosfaat nog voldoende Fe overblijft voor vastlegging van P in de bodem.

Hoge ammonium- en fosfaatconcentraties is een belangrijk kenmerk van het grondwater in het eerste WVP in de westelijke kustzone in Nederland. Dit wordt toegeschreven aan de mineralisatie van sedimentair organisch materiaal in de mariene Holocene deklaag (Griffioen, 2013). Dit proces heeft door infiltratie (van zeewater) in het verleden invloed gehad op de grondwatersamenstelling in de fluviatiele watervoerende pakketten onder de Holocene deklaag. Hierbij moet bedacht worden dat het zeewater een hoge sulfaatconcentratie heeft en daardoor bijdraagt aan de afbraak van organisch materiaal in de deklaag. Vaak worden de hoogste ammoniumconcentraties aangetroffen onder de deklaag in het bovenste deel van het eerste WVP behorende tot de Formatie van Kreftenheye of de Formatie van Boxtel (zie bijvoorbeeld Bootsma et al., 2020). De fluviatiele Formatie van Kreftenheye is ook aanwezig in gebieden zonder de mariene holocene deklaag, bijvoorbeeld in het rivierengebied. Hier zijn de ammonium- en fosfaatconcentraties lager dan in de westelijke kustzone (Griffioen et al., 2013). Ammonium en fosfaat gedragen zich in tegenstelling tot chloride niet conservatief tijdens transport door de ondergrond. Het transport wordt vertraagd door processen als kationuitwisseling en adsorptiereacties aan bodembestanddelen. Dit is mogelijk de oorzaak van het patroon waarin vooral bovenin het eerste WVP hoge concentraties worden gevonden terwijl hogere chlorideconcentratie vaak op grotere diepte worden aangetroffen. Het chloride in het zeewater dat in het Holoceen tijdens de mariene transgressies is geïnfiltrerd is mogelijk naar grotere dieptes uitgespoeld terwijl ammonium en fosfaat dan bovenin het eerste WVP zijn blijven hangen door interactie met klei en organisch materiaal. De (historische) infiltratie van water met een hoog reducerend vermogen vanuit de deklaag naar het eerste WVP kan ook een oorzaak zijn dat de hoogste ijzerconcentraties worden aangetroffen in het bovenste deel van het eerste WVP.

**Geleidbaarheid van grondwater**



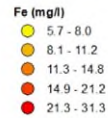
**Legenda**



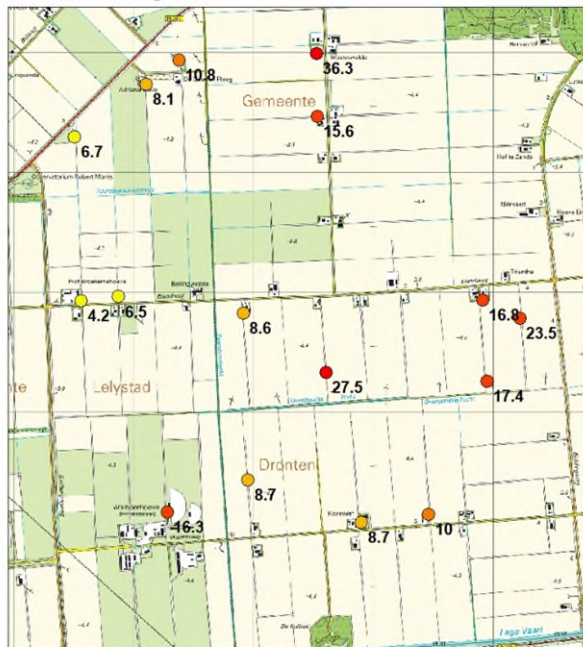
**IJzer in grondwater**



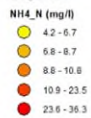
**Legenda**



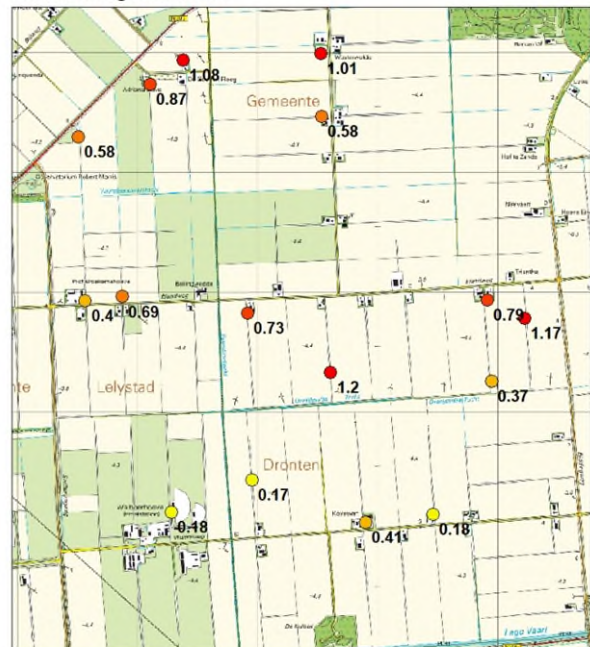
**Ammonium in grondwater**



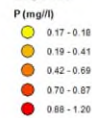
**Legenda**



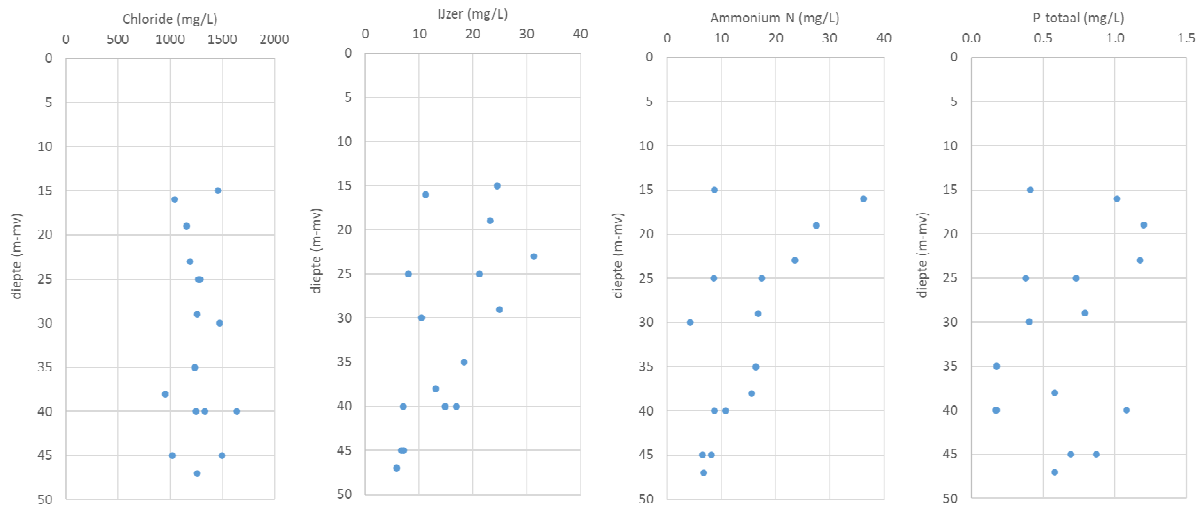
**Fosfaat in grondwater**



**Legenda**



Figuur 4.2: Resultaten grondwateronderzoek beregeningsbronnen voor geleidbaarheid, ijzer, ammonium-N7640 en fosfaat (als P-totaal).



Figuur 4.3: Concentratie-diepte profielen van chloride, ijzer, ammonium en P-totaal van het grondwater in het Vuursteentochtgebied.

## 5 Modelling fosfaatvastlegging

Dit hoofdstuk beschrijft de opzet en resultaten van de modelberekening waarmee fosfaatvastlegging in de bodem als gevolg van berekening met ijzerhoudend grondwater is gesimuleerd. De modelberekeningen zijn stapsgewijs uitgevoerd. Als eerste is de vastlegging van fosfaat gemodelleerd met het geochemisch model PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). Hiermee is het mogelijk om de kinetische (tijdsafhankelijke) oxidatie van Fe(II) naar Fe(III) en de hier opvolgende neerslag van Fe-hydroxyfosfaat en/of Fe-hydroxide te simuleren. Met dit model kunnen 1D transportberekeningen worden uitgevoerd maar PHREEQC is niet in staat om de vochtinhouding en vochttransport in een onverzadigde zone als gevolg van berekening te simuleren. Het PHREEQC model is daarom hydrologisch gezien een sterke vereenvoudiging van de werkelijkheid.

Om het vereenvoudigde vochttransport een stap verder te brengen is het in PHREEQC ontwikkelde geochemisch model omgezet en uitgebreid naar een HP1 model (Jacques, & Simunek, 2010). HP1 is een combinatie van HYDRUS-1D (Simunek et al., 2008) en PHREEQC. HYDRUS-1D simuleert de waterstroming door de onverzadigde zone door het oplossen van de Richards vergelijkingen. Met HP1 kan dus het vochttransport en de vochtinhouding in de onverzadigde zone als gevolg van berekening tegelijk worden gemodelleerd met de kinetische oxidatie van Fe(II) en de hieraan gekoppelde precipitatie van Fe-hydroxyfosfaten en/of Fe-hydroxides.

### 5.1 PHREEQC modellering

Tabel 5.1 geeft de uitgangspunten van het PHREEQC transportmodel. De vastlegging van fosfaat in de bodem door berekening met ijzerhoudend grondwater is in PHREEQC gemodelleerd door uit te gaan van een bodemvoorraad P als P-CaCl<sub>2</sub> van 3.35 mg/kg en 30 mm berekening met grondwater met een ijzerconcentratie van 30 mg/L. Het P-CaCl<sub>2</sub>-getal is een 'intensiteitsindicator' die een indicatie geeft van de beschikbare hoeveelheid fosfaat in de bodem. Een P-CaCl<sub>2</sub> getal van 3.35 mg/kg komt overeen met hoge P toestand van de bodem. In PHREEQC moet het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte ingevoerd worden als mg PO<sub>4</sub>/L poriewater. Voor deze omrekening is uitgegaan van een bulkdichtheid van de grond van 1.6 kg/m<sup>3</sup> en een porositeit van 0.3. Het PO<sub>4</sub> wordt dus als opgeloste stof ingevoerd. Om verdringing van de 'bodemvocht'-oplossing in het model te voorkomen was het vervolgens nodig de mobiliteit van het PO<sub>4</sub> te reduceren. Hiervoor is evenwichtsadsorptie met de bodemmatrix aangenomen.

De berekening is gesimuleerd door 20 transportstappen uit te voeren van 6 minuten. Het front van het geïnfiltreerde regenwater bevindt zich dan na 2 uur op 20 cm-mv. Om de gradiënt in dit front wat geleidelijk te laten verlopen is gerekend met een dispersielengte van 1 cm. Na de berekening met ijzerhoudend grondwater zijn nog 11 transportstappen doorgerekend met een totale simulatieduur van 70 uur. Dit is gedaan om de verder infiltratie van het beregeningsfront in de bodem na stopzetten van de berekening te simuleren.

Het model is vijf keer doorgerekend met voor verschillende oxidatiesnelheden van Fe(II). De Fe(II) oxidatie is als eerste-orde proces doorgerekend volgens de snelheidswet van Singer en Stumm (1970):

$$-\frac{dFe(II)}{dt} = k[Fe(II)][OH^-]^2P_{O_2}$$

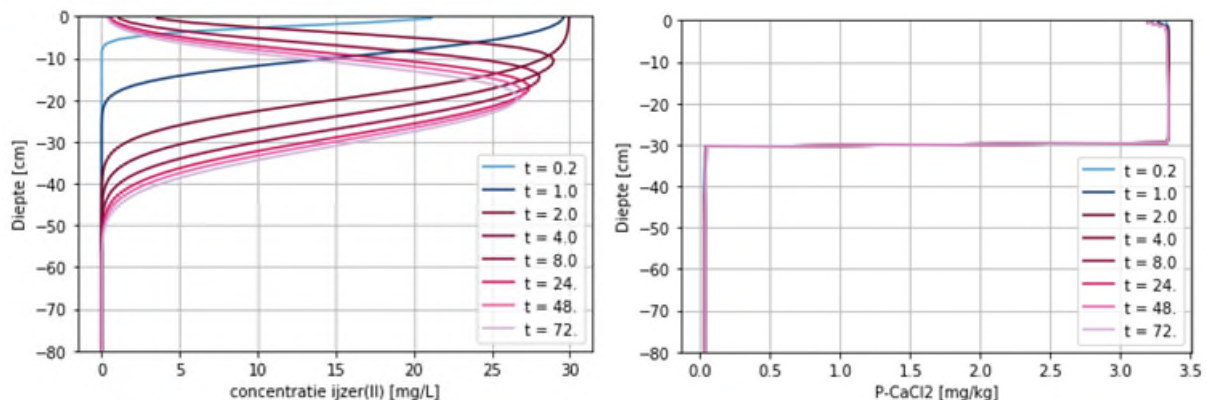
Waarin  $P_{O_2}$  de partiële zuurstofspanning is in de oplossing,  $[OH^-]$  de activiteit van de hydroxide ionen en  $k$  de abiotische snelheidsconstante, met een waarde van  $8.0 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bij 20°C (Singer en Stumm, 1970). Volgens deze snelheidswet is de oxidatiesnelheid van Fe(II) lineair afhankelijk van de zuurstofconcentratie en kwadratisch van de pH.

Tabel 5.1: Uitgangspunten PHREEQC model.

Ijzerconcentratie grondwater	30 mg/L
P-CaCl <sub>2</sub> gehalte bodem	3.35 mg/kg in bovenste 30 cm
Voorraad P-CaCl <sub>2</sub> toplaag bodem (0-30 cm)	16.8 mg/dm <sup>2</sup>
Dulkdichtheid bodem	1.6 kg/dm <sup>3</sup>
Porositeit	0.3
Aantal cellen in PHREEQC kolom	100
Celgrootte	1 cm
Input Fe(II) via berekening	9 mg (30 mm berekening met 30 mg Fe/L op een oppervlak van 1 dm <sup>2</sup> )
Duur berekening	2 uur
Aantal transportstappen tijdens berekening	20
Duur na berekening	70 uur
Aantal transportstappen na berekening	11
Dispersielengte	1 cm
pH poriewater	6.8
Zuurstoftoestand poriewater	0.2 atm
Kinetiek Fe(II) oxidatie (als halfwaardetijd Fe <sup>2+</sup> )	Geen oxidatie, 11, 32, 53 en 105 minuten

### 5.1.1 Resultaten PHREEQC modellering

Figuur 5.1 geeft de resultaten van de PHREEQC modelberekening zonder Fe(II) oxidatie (conservatief transport). Te zien is dat het midden van de doorbraakcurve van Fe(II) (15 mg/L) na 2 uur berekenen op 20 cm onder maaiveld ligt. In de uren daarna zakt het front nog wat uit. Bovenin het bodemprofiel is een geringe afname van het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte te zien. Dit is het gevolg van uitspoeling van opgelost fosfaat naar diepere lagen. Er is geen afname van het van het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte door vorming van nieuwe Fe(III) neerslagen in dit scenario zonder ijzeroxidatie.

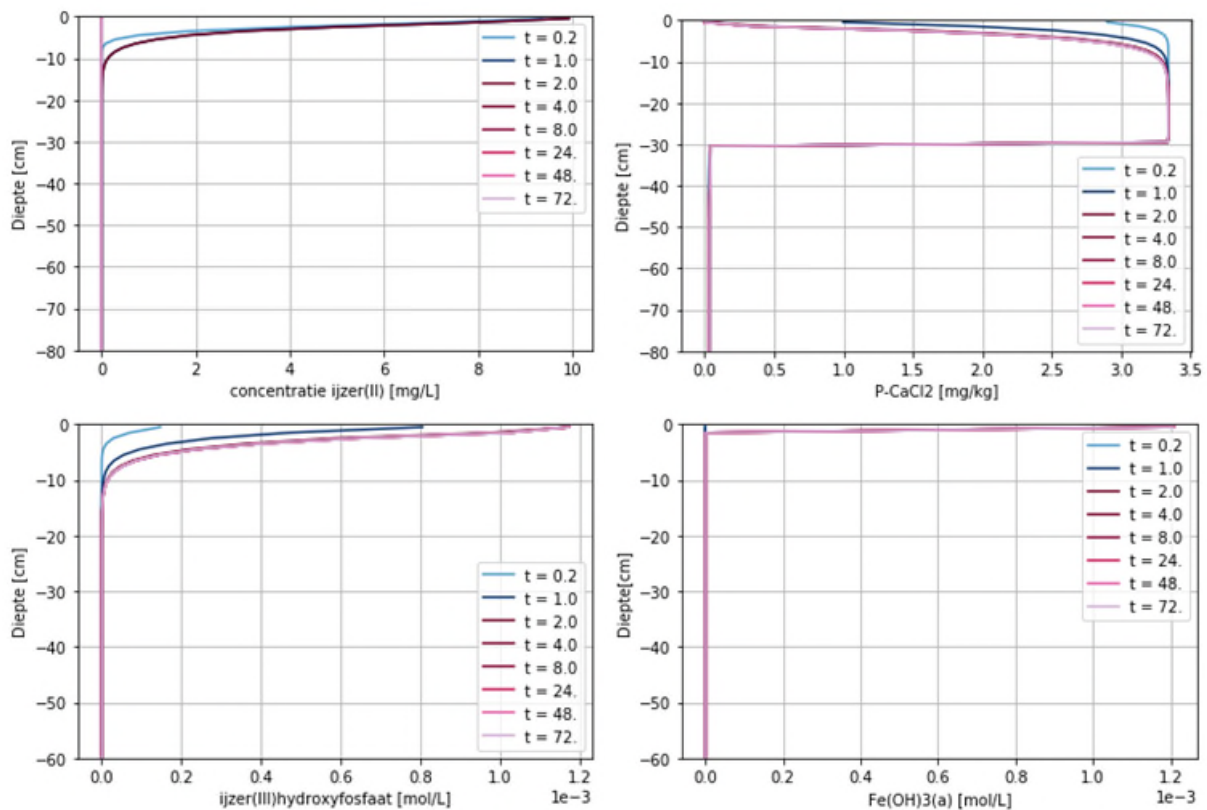


Figuur 5.1. PHREEQC berekende concentratie-diepteprofielen van Fe(II) en P-CaCl<sub>2</sub> na 30 mm beregenen in 2 uur zonder Fe(II) oxidatie

Figuur 5.2 tot en met Figuur 5.5 geven de resultaten van de modelsimulaties met PHREEQC met een afnemende Fe(II) oxidatie snelheid. Het model met een halfwaardetijd van 11 minuten komt overeen met de originele berekende oxidatiesnelheid Fe(II) volgens Singer en Stumm (1970) bij een pH van 6.8 en een partiële zuurstofspanning ( $P_{O_2}$ ) van 0.2 atmosfeer. Deze theoretische oxidatiesnelheid is een stuk hoger dan door ons experimenteel bepaalde oxidatiesnelheid waarbij de halfwaardetijd ongeveer 60 minuten bedroeg (zie Paragraaf 6.3). In het model met een

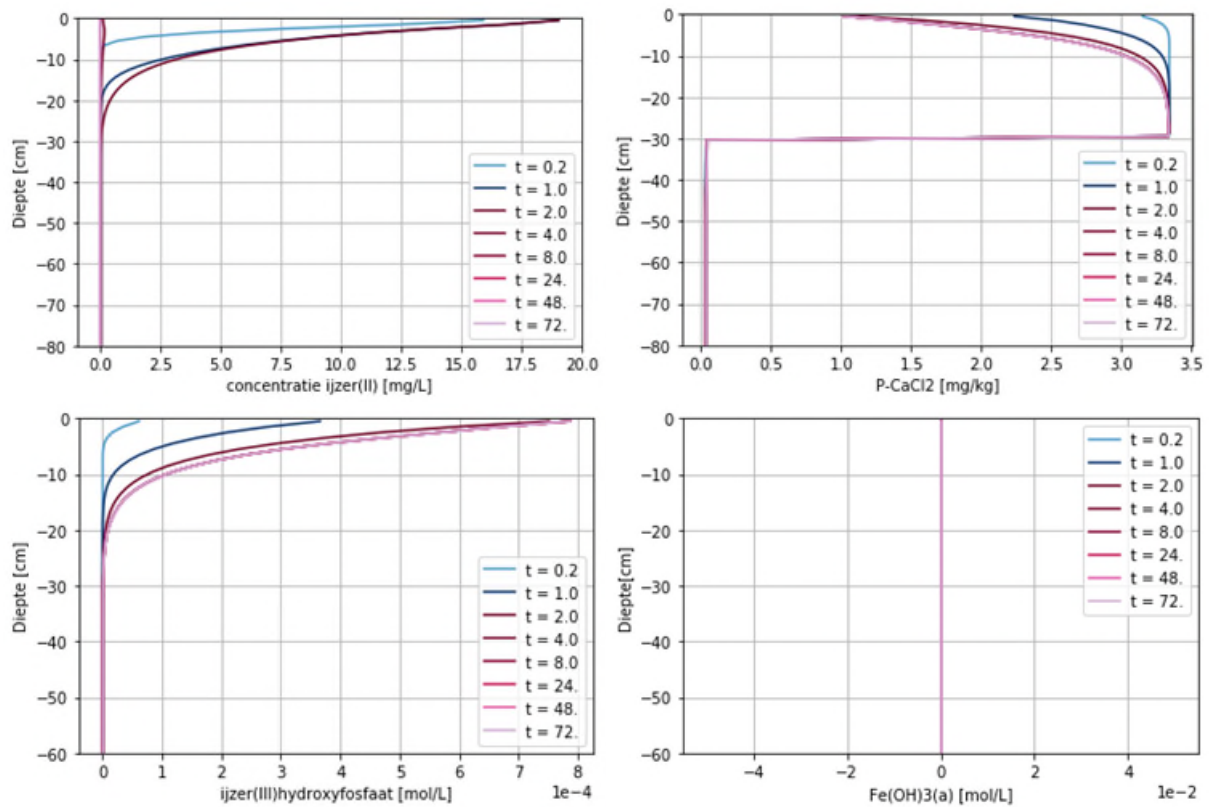
halfwaardetijd van 11 minuten ligt het Fe(II) front na 2 uur op ongeveer 3 cm-mv. Na vier uur is er geen opgelost Fe(II) meer aanwezig in het poriewater. De snelle oxidatie van Fe(II) zorgt voor een afname van het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte en neerslag van Fe-hydroxyfosfaat in de toplaag van de bodem. Op 7 cm-mv is het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte afgenomen tot 3 mg/kg. In de bovenste centimeters van de bodem raakt het P-CaCl<sub>2</sub> zelfs uitgeput. Deze uitputting zorgt ervoor dat in de bovenste centimeters ijzerhydroxiden worden gevormd omdat het Fe(II) nog niet op is.

Met een afname van de oxidatiesnelheid is te zien dat het Fe(II) front dieper in de bodem doordringt. In de modellen met een halfwaardetijd van 53 minuten en 105 minuten is er 4 uur na de start van de berekening nog een hoeveelheid opgelost Fe(II) in het poriewater aanwezig die nog niet is geoxideerd. Het P-CaCl<sub>2</sub> raakt met deze oxidatiesnelheden niet uitgeput wat als gevolg heeft dat er vooral Fe-hydroxyfosfaat gevormd wordt en er geen ijzerhydroxiden worden gevormd. Als de oxidatiesnelheid afneemt wordt dus op een grotere diepte in het bodemprofiel plant-beschikbaar fosfaat geïmmobiliseerd en tegelijk neemt bovenin het bodemprofiel de P-CaCl<sub>2</sub> voorraad minder snel af.

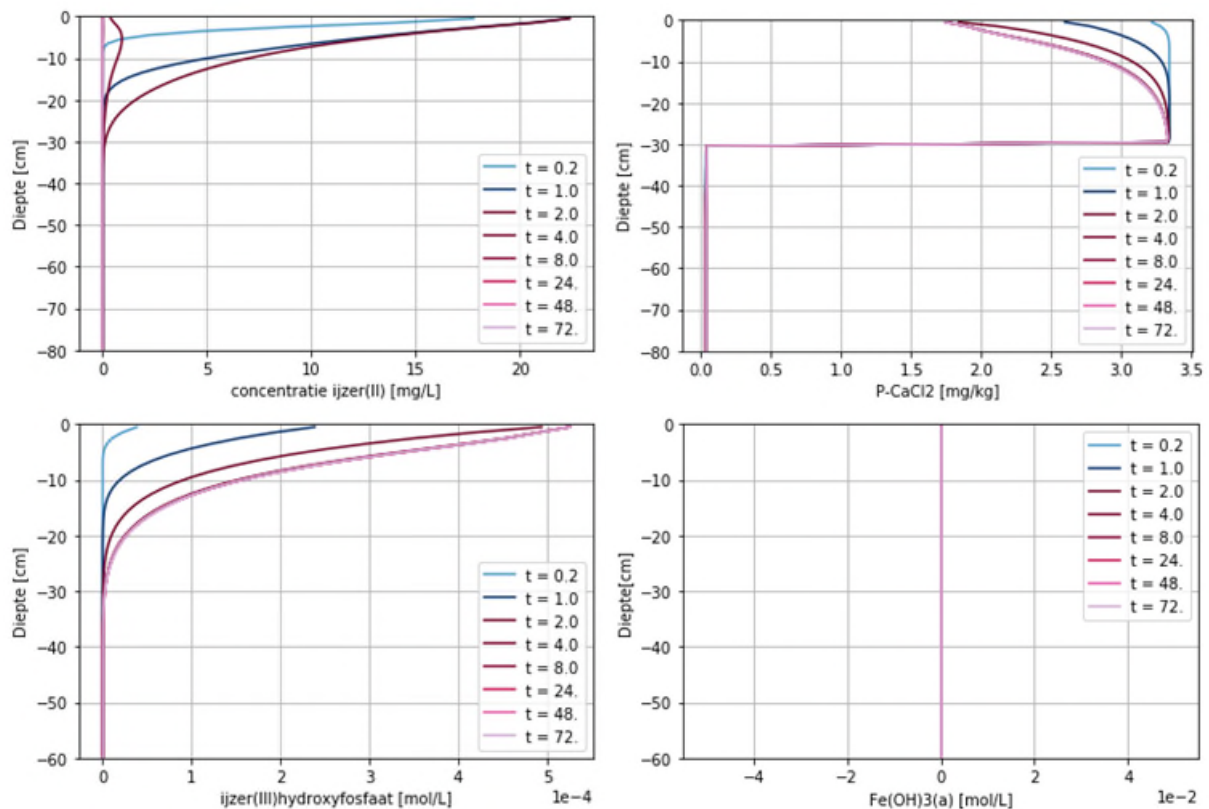


Figuur 5.2: PHREEQC berekende concentratie-diepteprofielen van Fe(II) en P-CaCl<sub>2</sub>, Fe-hydroxyfosfaat en Fe-hydroxide na 30 mm beregenen in 2 uur, Fe(II) oxidatie met  $T_{1/2} = 11$  minuten.

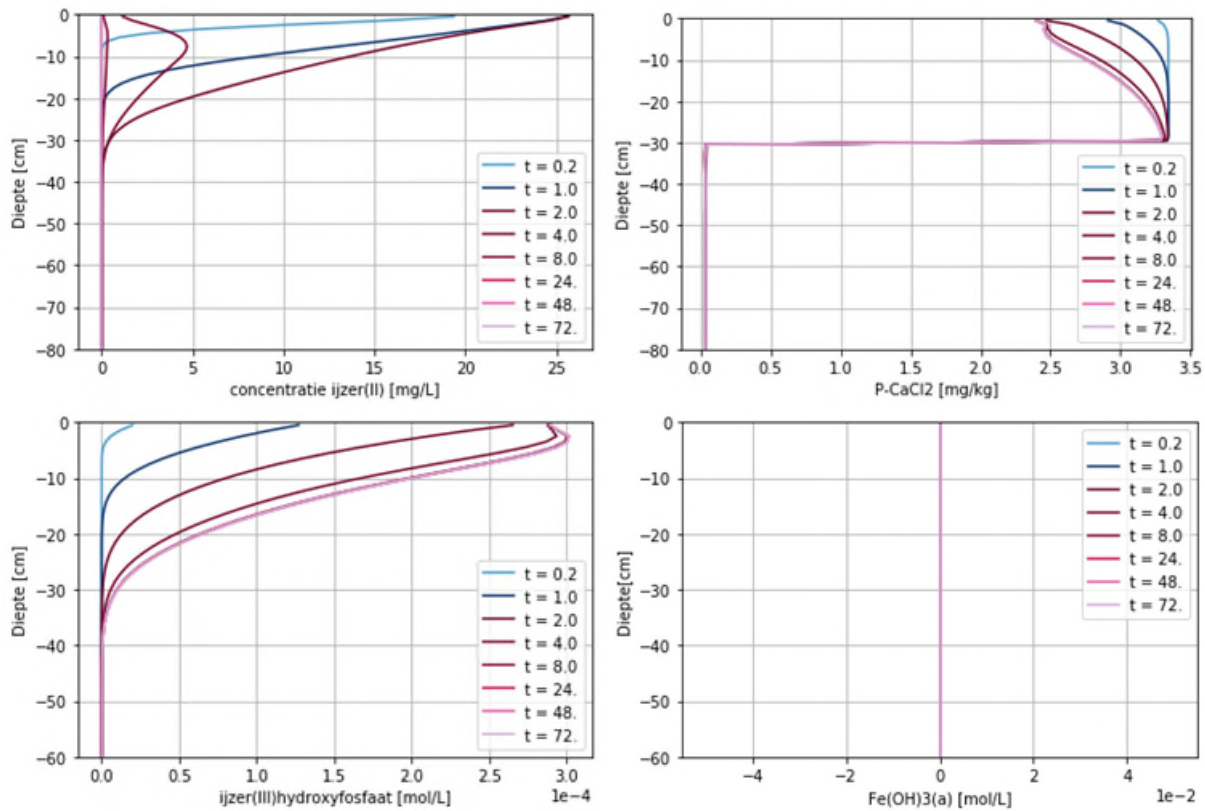




Figuur 5.3: PHREEQC berekende concentratie-diepte profielen van Fe(II) en P-CaCl<sub>2</sub>, Fe-hydroxyfosfaat en Fe-hydroxide na 30 mm beregenen in 2 uur, Fe(II) oxidatie met  $T_{1/2} = 32$  minuten.



Figuur 5.4: PHREEQC berekende concentratie-diepte profielen van Fe(II) en P-CaCl<sub>2</sub>, Fe-hydroxyfosfaat en Fe-hydroxide na 30 mm beregenen in 2 uur, Fe(II) oxidatie met  $T_{1/2} = 53$  minuten.



Figuur 5.5: PHREEQC berekende concentratie diepteprofielen van Fe(II) en P-CaCl<sub>2</sub>, Fe-hydroxyfosfaat en Fe-hydroxide na 30 mm beregenen in 2 uur, Fe(II) oxidatie met T<sub>1/2</sub> = 105 minuten.

Tabel 5.2 geeft de berekende voorraad P-CaCl<sub>2</sub> in de bovenste 30 cm van het bodemprofiel na berekening van 30 mm grondwater met een ijzerconcentratie van 30 mg/L. Na één keer beregenen is volgens het scenario met een halfwaardetijd van 11 minuten de P-CaCl<sub>2</sub> voorraad in de bovenste 30 cm met 11% afgenomen. Voor de overige scenario's is dit 13%. Na nog een keer beregenen met ijzerhoudend grondwater is deze P-CaCl<sub>2</sub> voorraad met 17% afgenomen het scenario met een halfwaardetijd van 11 minuten en dit loopt op tot 25% voor de scenario's met een halfwaardetijd van 53 en 103 minuten. Dit laat zien dat de snelheid van ijzeroxidatie effect heeft op de vastlegging van P-CaCl<sub>2</sub> als Fe-hydroxyfosfaat. Bij een snellere ijzeroxidatie vindt een groter deel van deze oxidatie plaats in het bovenste deel van het bodemprofiel, waar het P-CaCl<sub>2</sub> uitgeput kan raken. In deze zone wordt bij een opvolgende berekening met ijzerhoudend water Fe-hydroxydes gevormd.

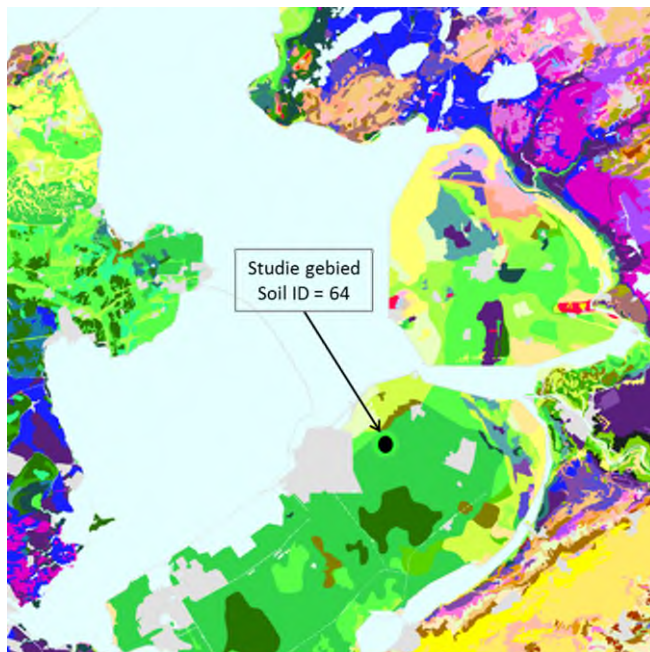
Tabel 5.2: P-CaCl<sub>2</sub> voorraad in bovenste 30 cm van bodemprofiel na 1 en 2 keer beregenen met ijzerhoudend grondwater.

	1x beregenen	2x beregenen
	P-CaCl <sub>2</sub>	P-CaCl <sub>2</sub>
	mg/dm <sup>2</sup>	mg/dm <sup>2</sup>
geen Fe(II) oxidatie	16.1	16.1
Fe(II) oxidatie met T <sub>1/2</sub> 11 minuten	14.3	13.3
Fe(II) oxidatie met T <sub>1/2</sub> 33 minuten	14.0	12.2
Fe(II) oxidatie met T <sub>1/2</sub> 53 minuten	14.0	12.0
Fe(II) oxidatie met T <sub>1/2</sub> 103 minuten	14.0	12.0

## 5.2 HP1 modellering

De onverzadigde zone modelberekening met HP1 zijn gebaseerd op de kalkrijke poldervaaggrond met lichte klei bodem die veel in het pilotgebied Vuursteentocht voorkomt. De grondwaterstand in het gebied is gemiddeld 150 cm onder maaiveld. In droge tijd kan dit zakken tot 165 cm (www.dinoloket.nl). Berekening gebeurt in een droge tijd, dus wordt de laagste grondwaterstand gebruikt in de simulaties. Uit informatie van de boeren in het gebied is bekend dat een typische beregeningshoeveelheid varieert van 10 tot 30 mm per keer.

Het bodemprofiel 'kalkrijke poldervaaggrond met lichte klei' bestaat uit vier lagen. Aan de afzonderlijke lagen in het bodemprofiel kunnen bodemfysische karakteristieken worden toegevoegd. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van de Staringreeks (Heinen et al., 2020). De Staringreeks geeft de Van Genuchten parameters van deze vier lagen:  $\theta_r$ ,  $\theta_s$ ,  $\alpha$ ,  $n$ ,  $K_s$  en  $I$ , respectievelijk residuele vochtigheid, porositeit, eerste, tweede en derde parameter in bodemvochtreteniefunctie, en verzadigde doorlatendheid (Tabel 5.3). Deze parameters worden in HYDRUS-1D gebruikt de parameterisatie van de bodemhydraulische karakteristieken.



Figuur 5.6: Bodemkaart met hierin de kalkrijke poldervaaggrond met lichte klei (Soil ID 64, van digitale bodemkaart) zoals gekozen voor modellering.

Tabel 5.3: Input Van Genuchten parameters voor de verschillende bodemlagen van de kalkrijke poldervaaggrond met lichte klei (Soil ID 64) voor het Hydrus model.

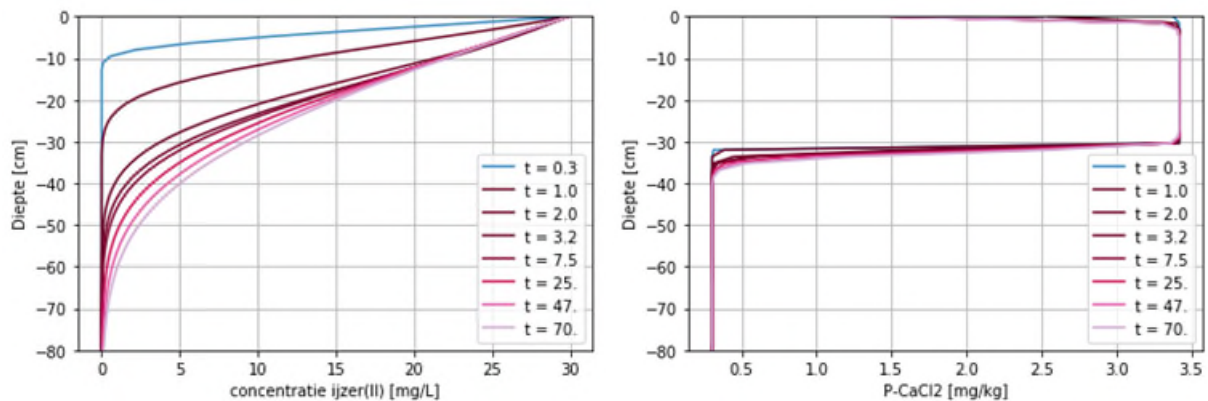
Soil ID	d start	d end	Mat	Qr	Qs	Alpha	N	Ks	I
[-]	[cm]	[cm]		[-]	[-]	[cm-1]	[-]	[cm day-1]	[-]
64	0	25	1	0	0,448	0,013	1,135	3,834	0,5
64	25	40	2	0	0,444	0,014	1,126	2,122	0,5
64	40	80	3	0	0,444	0,014	1,126	2,122	0,5
64	80	500	4	0	0,458	0,01	1,376	3,767	0,5

De uitgangspunten voor het HP1 model zijn weergegeven in Tabel 5.4. De modelinstellingen zijn zoveel mogelijk gelijk gehouden aan het PHREEQC model. Ook is er gelijk aan het PHREEQC model een scenario doorgerekend zonder Fe(II) oxidatie en met Fe(II) met een halfwaardetijd van 53 minuten. Deze halfwaardetijd komt het meest overeen met de gemeten halfwaardetijd in het Fe(II) oxidatie experiment (Paragraaf 6.3).

Tabel 5.4: Uitgangspunten HP1 model.

Dikte bodemprofiel	150 cm
Aantal bodemlagen	4 (zie Tabel 5.3)
Aantal modelcellen in bodemprofiel	100
P-CaCl <sub>2</sub> gehalte bodem	3.35 mg/kg in bovenste 30 cm
Voorraad P-CaCl <sub>2</sub> toplaag bodem (0-30 cm)	16.8 mg/dm <sup>2</sup>
Dulkdichtheid bodem (per laag ingevoerd)	1.351 tot 1.514 kg/dm <sup>3</sup>
Fe(II) concentratie in beregeningswater	30 mg Fe/L
Duur beregening	2 uur
Hoeveelheid beregening	30 mm
Duur na beregening	70 uur
Dispersielengte	10 cm
pH poriewater	6.8
Zuurstoftoestand poriewater	0.2 atm
Kinetiek Fe(II) oxidatie (als halfwaardetijd Fe <sup>2+</sup> )	Geen oxidatie en 53 minuten

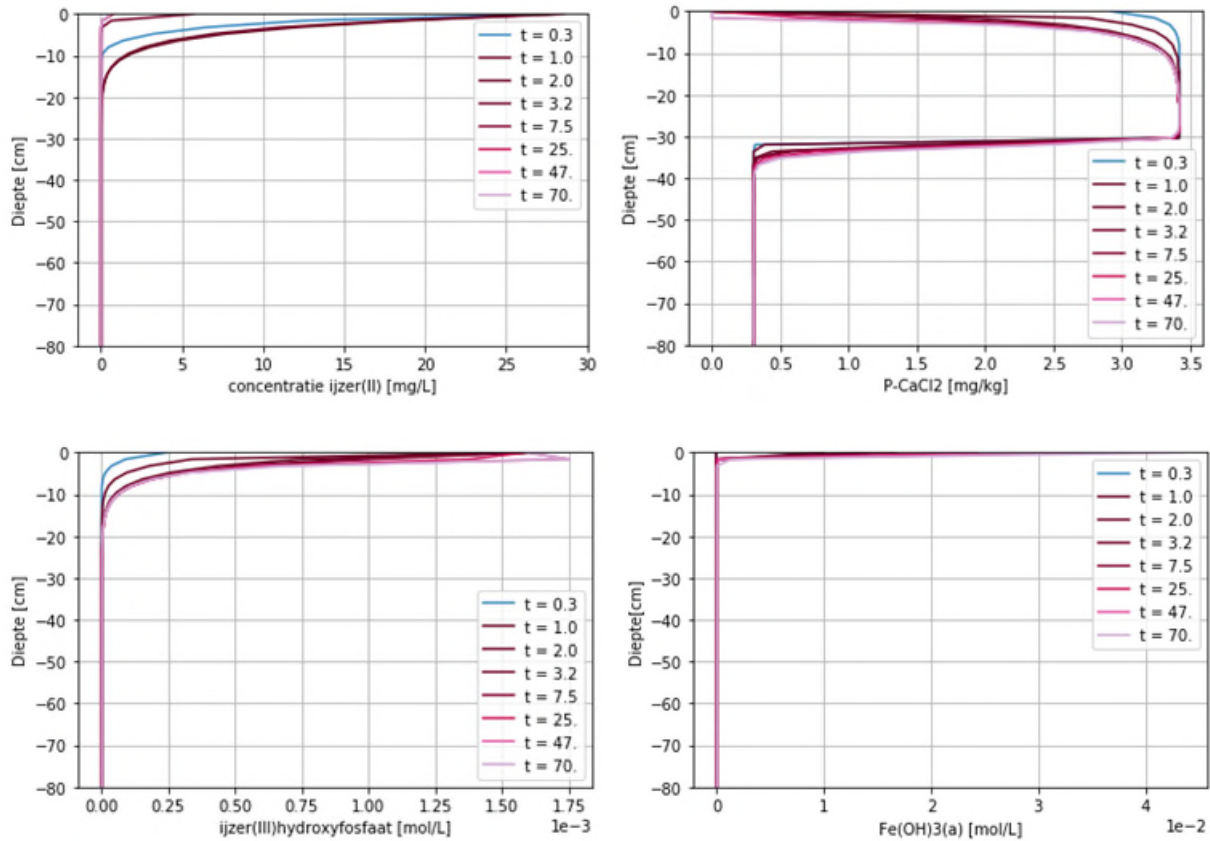
Figuur 5.7 geeft de resultaten van de HP1 modelberekening zonder Fe(II) oxidatie (conservatief transport). Na twee uur ligt het midden van de doorbraakcurve van Fe(II) (15 mg/L) op ongeveer 16 cm-mv. Na stopzetten van de berekening zakt het infiltratief front nog wat verder uit. In tegenstelling tot de PHREEQC modellering is er geen afname van de ijzerconcentratie in het ondiepe bodemprofiel. Dit is inherent aan het conceptuele verschil tussen PHREEQC en HP1 in het modelleren van het vochttransport tijdens en na stopzetten van de berekening.



Figuur 5.7: HP1 berekend concentratie diepteprofielen van Fe(II) en P-CaCl<sub>2</sub> na 30 mm beregenen in twee uur zonder Fe(II) oxidatie.

Figuur 5.8 geeft de resultaten van de HP1 simulatie met Fe(II) oxidatie met een halfwaardetijd van 53 minuten. Het Fe(II) front bereikt met deze halfwaardetijd een diepte van ongeveer 15 cm-mv. De lijnen voor t = 1 uur en t = 2 uur overlappen vrijwel volledig. Op t = 3.2 uur is er alleen in de bovenste centimeters van het bodemprofiel nog een beetje Fe(II) in het poriewater aanwezig. Dit komt overeen met de bevindingen van het PHREEQC model met een halfwaardetijd van 53 minuten (Figuur 5.4). De Fe(II) oxidatie die voornamelijk in het bovenste 10 cm van het bodemprofiel plaatsvindt heeft tot gevolg dat hier de berekende P-CaCl<sub>2</sub> gehalte afneemt en het Fe-hydroxyfosfaat wordt gevormd. De afname van de P-CaCl<sub>2</sub> voorraad in de bodem na 1 beregening met 30 mm ijzerhoudend grondwater is 11%. Dit is iets lager dan in het PHREEQC model met een halfwaardetijd van 53 minuten (13%). Dit geringe

verschil kan verklaard worden doordat in het HP1 model het beschikbare fosfaat in de bovenste centimeter op raakt waardoor er hier Fe-hydroxydes worden gevormd. Dit was bij het PHREEQC model met een halfwaardetijd van 53 minuten niet het geval.



Figuur 5.8: HP1 berekend Concentratie diepteprofielen van Fe(II) en P-CaCl<sub>2</sub>, Fe-hydroxyfosfaat en Fe-hydroxide na 30 mm beregenen in 2 uur, Fe(II) oxidatie met T<sub>1/2</sub> = 53 minuten.

### 5.3 Vertaling naar de praktijk

De modelberekening laten zien dat bij infiltratie van Fe(II) houdend water plant-beschikbaar fosfaat (als P-CaCl<sub>2</sub>) kan worden vastgelegd in de vorm van Fe-hydroxyfosfaat. De snelheid van oxidatie heeft invloed op de vastlegging. Er wordt namelijk Fe-hydroxyfosfaat gevormd totdat het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte is uitgeput. In hoeverre er in werkelijkheid ook uitputting van de P-CaCl<sub>2</sub> voorraad plaatsvindt is lastig in te schatten. Waarschijnlijk vindt er namelijk nalevering plaats vanuit de bodemvoorraad P-AL (capaciteitsindicator) naar P-CaCl<sub>2</sub> (intensiteitsindicator).

De menging van het infiltrerende Fe(II) houdende water met oorspronkelijke poriewater in het bodemprofiel zal in werkelijkheid nooit zo mooi verlopen als in het model. Een deel van het water zal weinig contact hebben met het poriewater waardoor er in de praktijk minder Fe-hydroxyfosfaat worden gevormd dan deze modelresultaten laten zien.

## 6 Beregeningsexperimenten

### 6.1 Uitvoering kolomexperiment

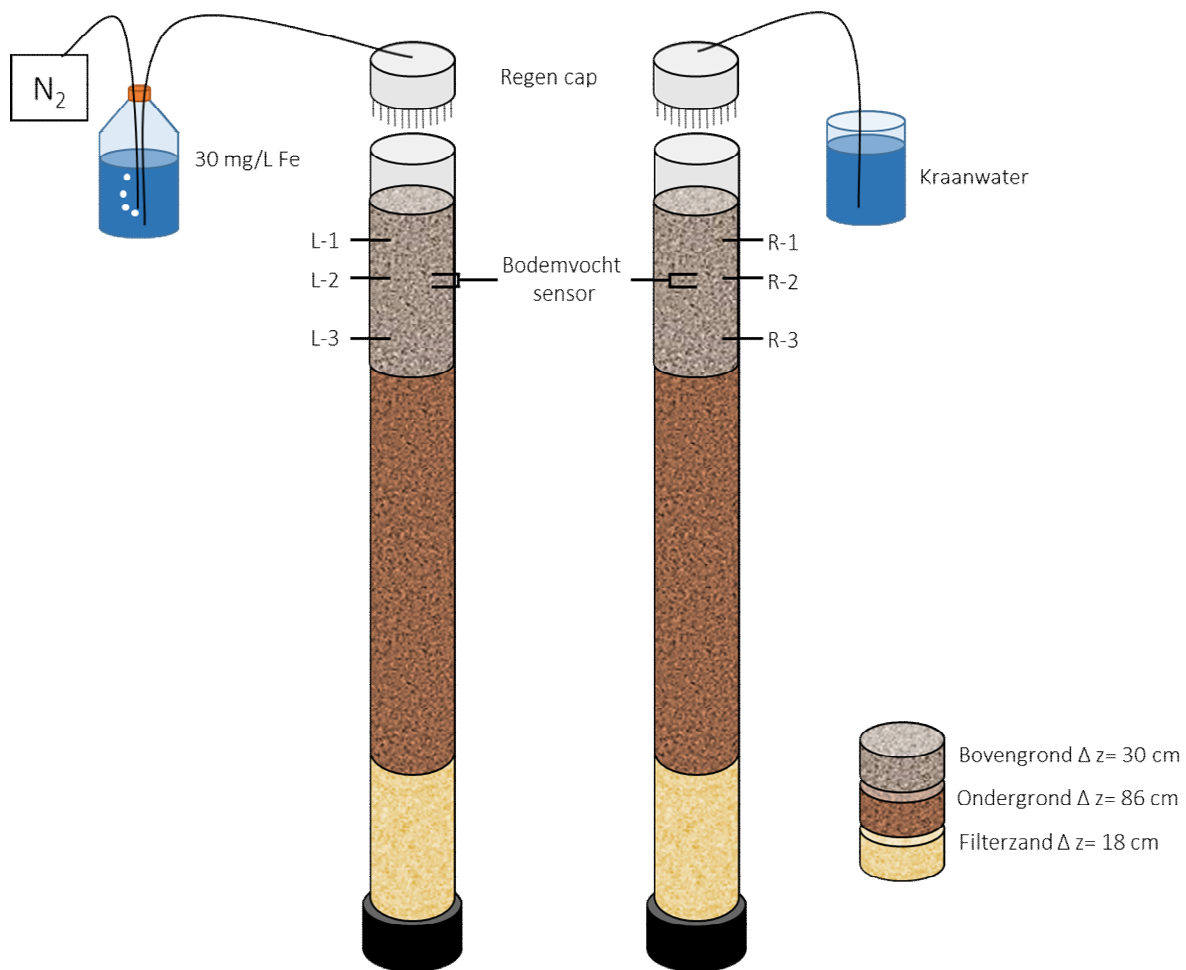
Met de uitvoering van een kolomproef is het effect van beregening met ijzerhoudend grondwater op de fosfaattoestand van een bodem experimenteel onderzocht. In een kolomopstelling is grond uit het proefgebied gedurende een periode van 4 weken periodiek beregend met ijzerhoudend water. Hiermee werd getracht een heel groeiseizoen na te bootsen. Het experiment is in duplo uitgevoerd waarbij één kolom is beregend met anoxisch ijzerhoudend (synthetisch) grondwater en de andere kolom met ijzerloos water. Voorafgaand aan het experiment is een hoeveelheid fosfaat aan de grond toegevoegd die representatief is voor de jaarlijkse bemestingsgift volgens de gangbare landbouwpraktijk. Voorafgaand, tijdens en na afloop van het experiment zijn er poriewatermonsters genomen om de fosfaatconcentratie te meten. Tevens zijn er voorafgaand en na afloop bodemmonsters genomen om de fosfaattoestand van de grond vast te stellen.

#### 6.1.1 Bodembemonstering

De grond is bemonsterd uit proefgebied Vuursteentocht in Flevoland van het Kennisimpuls Waterkwaliteit project 'Nutriëntenmaatregelen' (Figuur 1.4). Met behulp van een handboor zijn er twee bodemlagen bemonsterd, de bouwvoor en de bodem hieronder. De bouwvoor betreft de eerste 10 cm van de bodem, terwijl de ondergrond de bodem betreft tot een diepte van ongeveer 0.5 m-mv. Na de bemonstering is de grond in een koelcel bij 4 °C bewaard tot het moment waarop de kolommen werden gepakt.

#### 6.1.2 Vullen van de kolommen

Voor de experimenten zijn kolommen gebruik van 150 cm en een interne diameter van 15,5 cm (Figuur 6.1 en Figuur 6.2). Elke kolom werd eerst tot een hoogte van 18 cm gevuld met filterzand (Eijkelkamp, diameter = 1-1.6 mm). Vervolgens werden de kolommen gevuld met de grond uit de laag onder de bouwvoor tot een hoogte van 104 cm en tenslotte met de grond uit de bouwvoor tot een hoogte van 134 cm. Elke laag werd gepakt door een hoeveelheid grond onder veldvochtige condities aan de kolom toe te voegen en zachtjes met een stempel aan te drukken om een homogene verdichting te verkrijgen. De dichtheid van de verzamelde ondergrond (1,27 kg/L) en bovengrond (1,53 kg/L) werd gemeten in de veldemmers en verdicht om in overeenstemming te zijn met de kalkrijke poldervaaggrond die veelvuldig in dit gebied voorkomt (dichtheid = 1400 kg/m<sup>3</sup>, Locher et al., 1987).



*Figuur 6.1: Kolomopstelling, Links experimentele kolom beregend met 30 mg/L Fe-oplossing, Rechts, controle kolom beregend met kraanwater. Elke kolom bevatte drie rhizonmonsters (L1,2,3 en R1,2,3) op 4.5, 12.25 en 20.25 cm en een bodemvochtsensor op 13 cm onder het bodemoppervlak.*

### 6.1.3 Kolomopstelling

Één kolom is aangesloten op een voorraadvat gevuld met anoxisch ijzerhoudend water en de andere op een vat met ijzerloos leidingwater. In het voorraadvat met ijzerhoudend water is de oplossing anoxisch gehouden door constante doorborreling met stikstofgas. Vanuit een voorraadvat is de kolom periodiek beregend met behulp van hiervoor speciaal ontwikkeld regenkap waarin door toepassing van injectienaalden regendruppels worden gegenereerd (Figuur 6.2). Aan de onderkant van de kolom kon het water onder vrije drainage uit de kolom stromen.

Voor bemonstering van het poriewater is elke kolom was voorzien van drie rhizons (MacroRhizons, Rhizosphere, Figuur 6.2). De rhizons hebben een diameter van 4,5 mm en zijn 9 cm lang, met een poriegrootte van 0.15  $\mu\text{m}$ . In elke kolom werden rhizons aangebracht op 4.5, 12.25 en 20.25 cm onder het bodemoppervlak. Daarnaast is op 13 cm diepte een bodemvochtsensoren geïnstalleerd, die om de 5 minuten het volumetrisch vochtgehalte, de elektrische geleidbaarheid (EGV) en de temperatuur registreerden.



Figuur 6.2: Overzichtsfoto van de kolomopstelling en detail van de regenkap (rechtsonder) en MacroRhizon samplers (rechtsboven).

## 6.2 Beregeningsexperiment

Voorafgaand aan de beregening hebben beide bodemkolommen een initiële fosfaatgift gekregen. De fosfaatgebruiksnorm voor 2020 varieert van 40 - 120 kg  $P_2O_5$  per hectare per jaar, afhankelijk van het gewas en de fosfaattoestand van de bodem (<https://www.rvo.nl/onderwerpen/mest/gebruiken-en-uitrijden/fosfaat-landbouwgrond/fosfaatdifferentiatie>). Voor het experiment is gekozen voor een fosfaatgift van 90 kg  $P_2O_5$ /ha. Deze jaargift is in één keer aan de kolom toegevoegd door de kolommen gedurende 1 uur met 30 mm van de fosfaatoplossing te beregenen. Dit was een oplossing van 406 mg  $PO_4$ /L (monokaliumfosfaat ( $KH_2PO_4$ )) waarvan 600 ml is toegevoegd aan de kolom (dus 243 mg  $PO_4$  toegevoegd per kolom).

Vervolgens zijn de kolommen gedurende 4 weken wekelijks 1 uur beregend met 30 mm water, de controlekolom met leidingwater en de ijzerkolom met de 30 mg/l ijzeroplossing. Na elke irrigatie is het poriewater bemonsterd en na de eerste fosfaat- en de laatste ijzerberegening (T=0, T=4) is een bodemmonster genomen. Tabel 6.1 geeft een overzicht van het irrigatie- en het bemonsteringsschema.

Tabel 6.1: Beregening- en monsternameschema.

	Dagen sinds start	Behandeling		Bemonstering
		Ijzer Kolom	Control Kolom	
T = -1	-	-	-	Bodem
T = 0	0	Fosfaatoplossing	Fosfaat	Bodem & porie water
T = 1	3	Ijzerwater	Kraanwater	Porie water
T = 2	10	Ijzerwater	Kraanwater	Porie water
T = 3	17	Ijzerwater	Kraanwater	Porie water
T = 4	24	Ijzerwater	Kraanwater	Bodem & porie water



### 6.2.1 IJzer-berekening

Het grondwater dat voor de berekening is gebruikt is nagebootst met leidingwater waaraan 30 mg/L Fe is toegevoegd. Deze 30 mg/L is het hoge bereik van de ijzerconcentraties in het grondwater in het stroomgebied van de Vuursteentocht (Figuur 4.2). Tijdens het experiment werd de ijzeroplossing zuurstofloos gehouden door doorborrelen met N<sub>2</sub>-gas. De pH van dit synthetische grondwater was 7.7.

Het synthetische grondwater is gemaakt door 5 ml van een 0.2 mol/L Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O in 0.032 mol/L HCl stockoplossing toe te voegen aan 2 L leidingwater. De stockoplossing is gemaakt door 1,6 ml 2M HCl in 100 ml te verdunnen met gedemineraliseerd water en 7,85 g Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (M<sub>w</sub> = 392.14 g/mol) toe te voegen. De pH van de voorraadoplossing was 1.7. Deze oplossing is in bij 4 °C bewaard. Bij deze zuurgraad verloopt de oxidatie van Fe(II) naar Fe(III) extreem traag en daarom is verondersteld dat deze oplossing stabiel was gedurende de gehele experimentele periode (4 weken).

### 6.2.2 Analyses

De ijzer(II) concentraties zijn geanalyseerd met de spectrofotometrische methode zoals beschreven door Viollier (2000). Alle andere analyses zijn uitgevoerd door het CBLB van de Universiteit van Wageningen en bureau Veritas volgens gangbare analysemethodes.

Voorafgaand aan het experiment is de grond geanalyseerd (T=-1). Dit betreft het bodemmonster 11 uit de bodembemonsteringscampagne (zie Hoofdstuk 3). Naast het bodemvochtgehalte werd de bodem geanalyseerd op verschillende fosfaatfracties; (1) direct plant-beschikbaar fosfaat (P-CaCl<sub>2</sub> extractie), (2) ammoniumlactaat extraheerbaar P (P-Al), (3) oxalaat extraheerbaar P (P-OX) en ten slotte (4) totaal P.

Vervolgens is na de eerste toepassing van fosfaat en na de laatste berekening met ijzer met een appelboom grond bemonsterd uit de bovenste 5 cm van elke kolom. Het gat dat na de bemonstering na de fosfaatdosering is ontstaan is opgevuld met extra bovengrondmateriaal. De monsters zijn geanalyseerd op de verschillende fosfaatfracties die hierboven zijn genoemd (m.u.v. totaal P).

Poriewater werd verzameld uit de rhizons over een periode van 6 uur na het begin van elke berekening en dit poriewater is geanalyseerd op totaal fosfaat en totaal ijzer (Tabel 3.1). De monsters zijn tot de analyse in een koele cel bij 4 °C bewaard.

## 6.3 IJzeroxidatietest

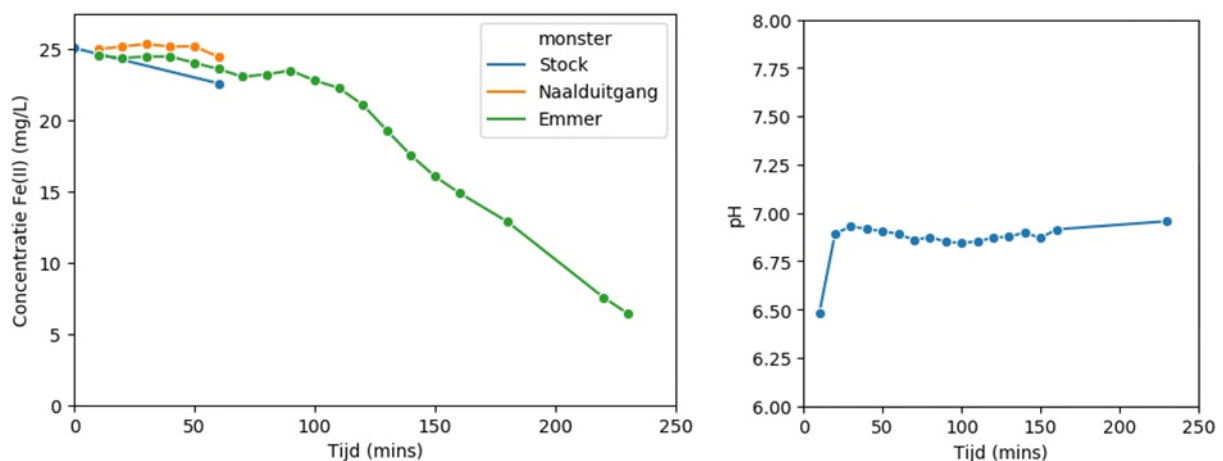
De oxidatiesnelheid van het ijzer in het synthetische grondwater tijdens en na de berekening is bepaald door de ijzeroplossing van 30 mg/l vanuit het voorraadvat via de regenkap te verpompen en in een emmer op te vangen. De verandering in Fe(II) concentratie in de tijd is vervolgens gemeten in het water dat uit besproeiingsnaalden stroomt en in het water dat in de emmer is opgevangen (Figuur 6.3). De ijzeroplossing in het voorraadvat is gedurende het experiment zuurstofvrij gehouden door deze continu met N<sub>2</sub>-gas te doorborrelen. De oplossing is gedurende een uur geïrrigeerd (600 ml) en de Fe(II) concentratie in de verzamelemmer is ook gedurende 2 uur na het stoppen van de berekening gemeten.



Figuur 6.3: Opstelling van de oxidatieproef. Links - de opvangemmer met de pH-meter. Naast de pH-meter staat het bekertje voor opvang van het water uit de beregingsnaalden. Rechts - de opvangemmer met de rode ijzereerslagen na afloop van de test.

Figuur 6.4 geeft de resultaten van het ijzeroxidatie experiment als de verandering van de gemeten ijzerconcentratie in de tijd en de pH van het opgevangen water. Zoals te zien is in het linker figuur, bleef de Fe(II) concentratie van het water uit de beregingsnaalden relatief constant tijdens de beregning ( $25.8 \pm 0.7$  mg Fe/L). Dit betekent dat er nauwelijks ijzeroxidatie optreedt voordat het water uit de naalden stroomt en de doorborreling van het voorraadvat met  $N_2$ -gas goed werkt.

Nadat de beregning is gestopt is er een afname van de ijzerconcentratie van het water in de emmer in te zien. Tot 100 minuten gaat de afname nog vrij traag en daarna neemt de oxidatiesnelheid toe. De kinetiek van ijzeroxidatie is een veel bestudeerd proces waarvan bekend is dat de snelheid afhankelijk is van de pH en zuurstofconcentratie van de oplossing. Volgens de bekende snelheidswet van Singer & Stumm (1970) is halfwaardetijd van Fe(II) in een zuurstofverzadigde oplossing bij een pH = 6.8 ongeveer 11 minuten. Dit is sneller dan de oxidatiesnelheid van het ijzer in de emmer. Hier is de halfwaardetijd ongeveer 60 minuten. Daarnaast is te zien dat de afname van de ijzerconcentratie niet volgens een 1-ste orde afname verloopt. Bij eerste orde reactie neemt de ijzerconcentratie niet constant af maar is de halfwaardetijd van ijzer tijdens het experiment constant. Het verschil tussen de theoretische halfwaardetijd van 20 minuten en de door ons gevolgde afbraaksnelheid komt waarschijnlijk doordat de oplossing niet direct zuurstofverzadigd is wanneer dit uit de naalden stroomt en in de emmer wordt opgevangen. Bij lage zuurstofconcentratie verloopt de ijzeroxidatiesnelheid trager dan onder hogere zuurstofconcentraties.

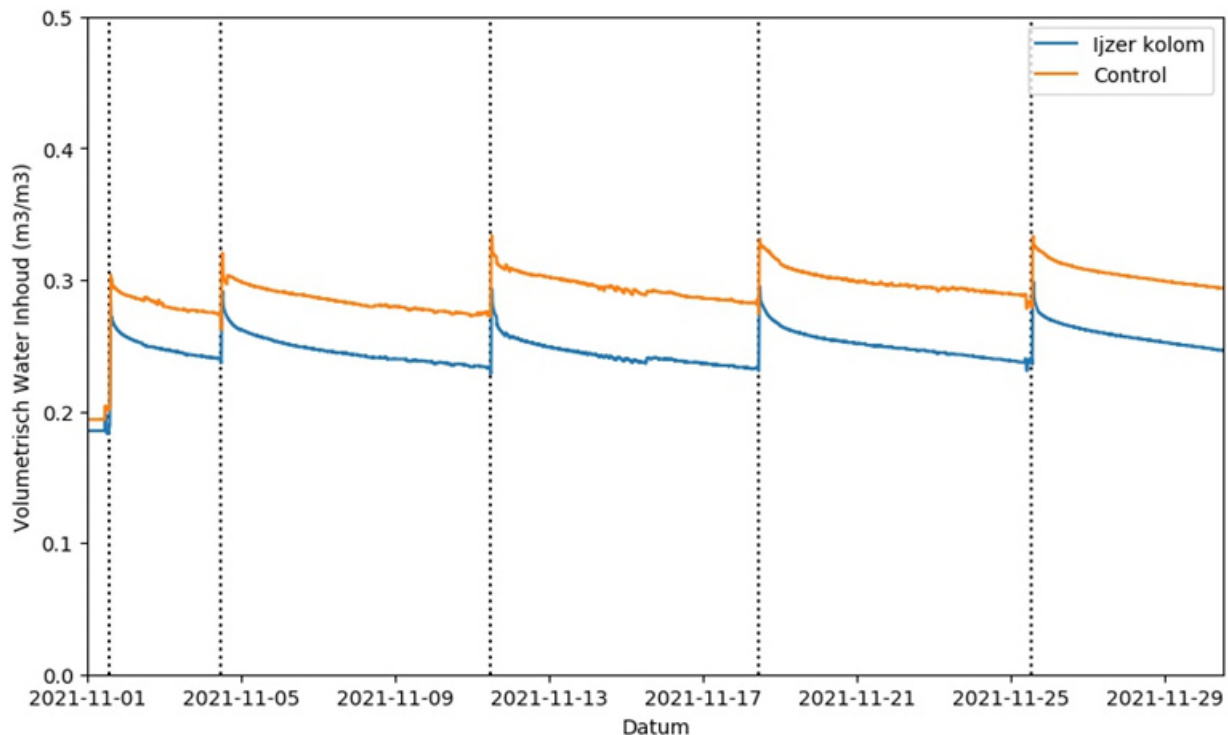


Figuur 6.4: Links - Fe(II)-concentratie als functie van de tijd voor het water in het voorraadvat (blauwe lijn), de uitlaat van de naalden van de beregingskap gedurende het uur van irrigatie (oranje lijn) en metingen in het emmer (groene lijn). Rechts - de meting van de pH in de loop van de test in de emmer.

## 6.4 Resultaten Kolomproef

### 6.4.1 Vochthuishouding

Figuur 6.5 geeft het vochtgehalte van de grond in de kolom op 13 cm-mv. Het vochtgehalte neemt duidelijk toe na het begin van de berekening (steeds 30 mm), bereikt na ongeveer 20 minuten een piek en neemt vervolgens weer af als gevolg van drainage. De ijzerwater kolom lijkt op wat beter te draineren dan de controle kolom.



Figuur 6.5: Vochtgehalte in de bodem (13 cm onder het maaiveld) als functie van de tijd. De verticale stippellijn geeft elke berekening van 30 mm (T0 tot T4) aan.

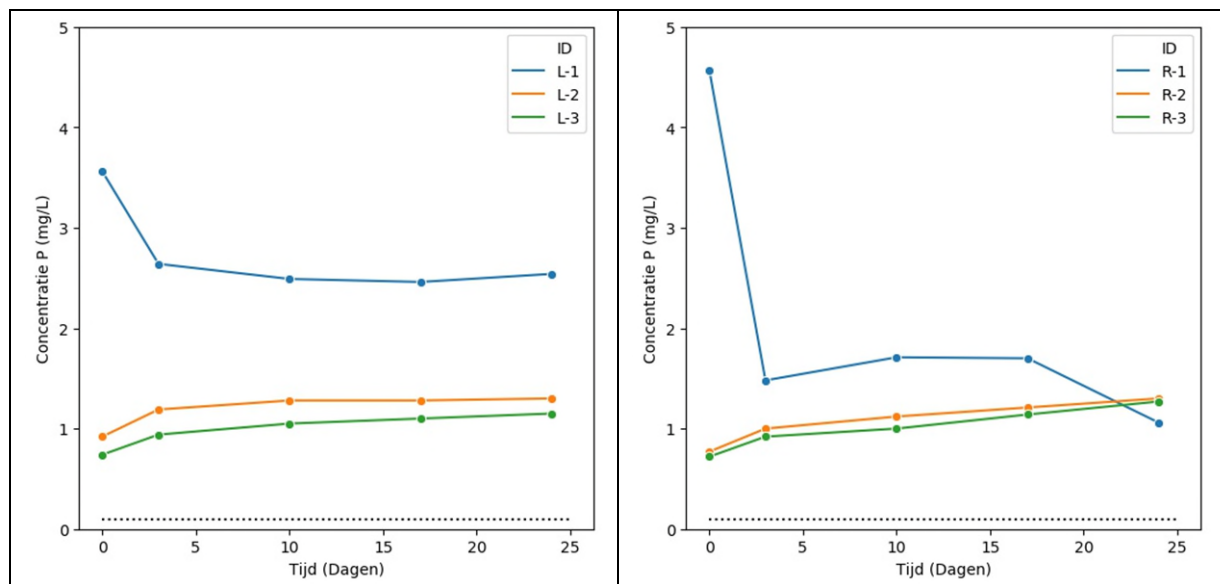
### 6.4.2 Poriewater concentraties

De ijzerconcentraties in het poriewater lagen bij alle metingen voor beide kolommen onder de detectiegrens (0,09 mg/L, resultaten niet weergegeven) wat betekent dat het Fe(II) tijdens de monsternamen al volledig was geoxideerd. Gezien de duur van de bemonstering (ongeveer 6 uur) is dit ook volledig in de lijn met de verwachting.

Figuur 6.6 geeft de fosfaatconcentratie van het poriewater op drie diepteniveaus in de kolommen gedurende het experiment. In beide kolommen is, als gevolg van de toediening van de fosfaatoplossing, de fosfaatconcentratie op 4.5 cm diepte hoger dan op 12.25 en 20.25 cm. Zoals te zien is in Figuur 6.6, vertoonden beide kolommen een aanzienlijke daling van de fosfaatconcentratie in het poriewater van het eerste rhizon (L-1 en R-1 in respectievelijk de ijzer- en de controle kolom, diepte = 4,5 cm) gedurende de eerste periode van het experiment. De fosfaatconcentratie in de ijzerkolom daalde met 26% op T1, terwijl de concentratie in de controlekolom daalde met 68% (Figuur 6.6). Deze aanvankelijke daling van de fosfaatconcentratie in L-1 en R-1 is naar verwachting het gevolg van de uitspoeling van het toegevoegde fosfaat tijdens de T1 berekening. Na T1 was de fosfaatconcentratie in het poriewater van L-1 en R-1 behoorlijk constant voor beide kolommen, met uitzondering van de meting bij T4 in de controle kolom, die nog eens met 15% daalde.

De fosfaatconcentratie in de tweede en derde rhizons (L-2, L-3 en R-2, R-3) in beide kolommen nam in de loop van de tijd toe, waarbij de toename sterker was voor de controlekolom (69-76% toename voor R-2 en R-3) dan voor de ijzerkolom (39-55% toename voor L-2, L-3). Deze toename is hoogstwaarschijnlijk het gevolg van het uitspoelen van de fosfaatconcentraties naar de diepere bodemlagen gedurende het verloop van het experiment. De grotere afname in R1 correspondeert met een grotere toename in R2 en R3 (ten opzichte van L2 en L3).

Vanaf T1 is de fosfaatconcentratie in de eerste rhizon in de ijzerkolom hoger (~2.5-2.6 mg/L) dan in de controlekolom (~1.4-1.7 mg/L). Tijdens de berekening met ijzerhoudend water is er geen afname te zien van de fosfaatconcentratie in de meest ondiepe rhizon (L1). De berekening met ijzerhoudend water heeft dus meetbaar effect gehad op de fosfaatconcentratie in de ondiepe bodem.



Figuur 6.6: Fosfaat in het poriewater voor elk van de drie rhizons (4.5, 12.25 en 20.25 cm onder het maaiveld). Links - de kolom met ijzerberekening, rechts de controlekolom beregend met ijzerloos leidingwater.

### 6.4.3 Bodemmonsters

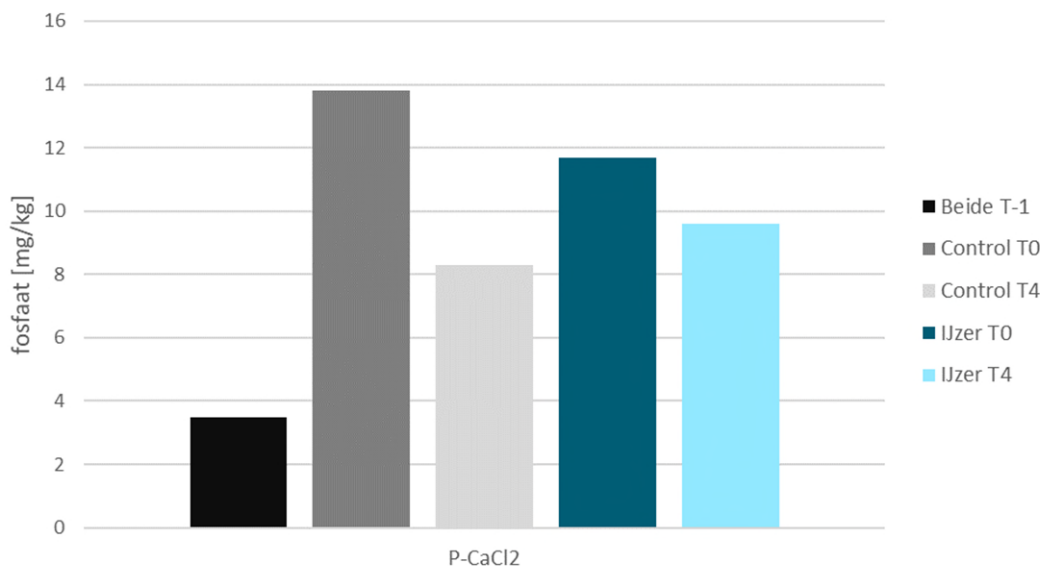
Per kolom is er initieel ongeveer 77 mg P gedoseerd. Dit heeft geleid tot een toename van gehalten P-CaCl<sub>2</sub>, P-AL en P-OX in de bovenste 10 cm van de kolom (Figuur 6.7 en Figuur 6.8). Vóór het experiment was het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte van de grond 3.5 mg/kg. Dit is een hoge fosfaattoestand (zie Tabel 2.2). Het P-AL gehalte van de grond was 332 mg/kg. Dit komt overeen met 76 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 gr en betekent dat de grond ook voor P-AL een hoge fosfaattoestand heeft (zie Tabel 2.2). Na de toevoeging van de fosfaatoplossing (T=0), nam het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte toe van 3.5 tot 12.8 mg/kg (gemiddelde beide kolommen). Het P-AL gehalte nam toe van 332 tot 400 mg/kg en het P-OX gehalte van 526 tot 590 mg/kg. De toename in het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte is met ongeveer 9 mg/kg dus een stuk lager dan de toename in het P-AL en P-OX gehalte. Dit bedroeg iets minder dan 65 mg/kg voor beide extracties. Hieruit blijkt dat het grootste deel van het gedoseerde fosfaat direct aan bodemdeeltjes wordt gebonden (waarschijnlijk aan de al in de bodem aanwezige ijzeroxides) en dus niet als direct plant-beschikbaar fosfaat in de bodem aanwezig blijft. De toename van ongeveer 65 mg/kg van zowel het P-AL als het P-OX gehalte in de bovenste 5 cm van de kolom kan goed verklaard worden met de dosering van 77 mg P per kolom. Met een interne diameter van 15.5 cm en uitgaande van een bulkdichtheid van 1.3 mg/kg van de licht aangedrukte grond is in de bovenste 5 cm ongeveer 1.2 kg grond aanwezig, dus 78 mg P.

Het fosfaatgehalte na CaCl<sub>2</sub>-extractie geeft de direct plant-beschikbare fosfaat in de bodem weer. De hogere gemeten P-CaCl<sub>2</sub> gehalten op T=1 in de controlekolom (Figuur 6.7) komt overeen met de hogere P concentratie in het poriewater in deze kolom na fosfaatdosering (Figuur 6.6). Na de laatste ijzerirrigatie (T4) daalde het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte

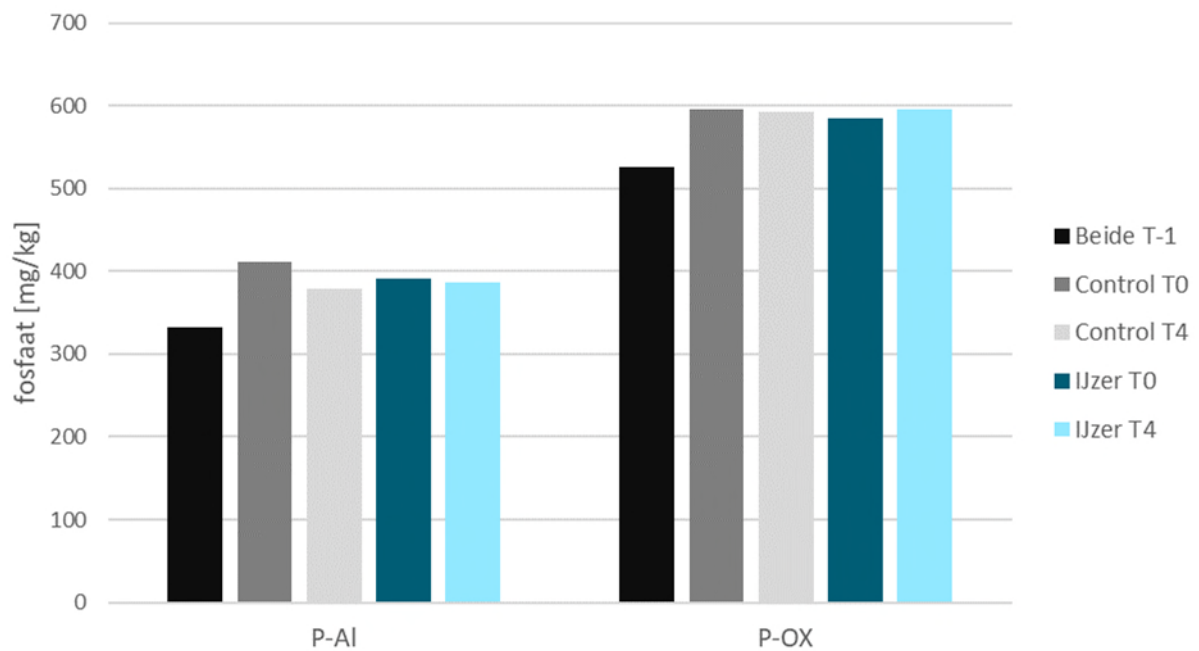
in beide kolommen tot 8.3 en 9.6 mg/kg. Hier is de grootste daling te zien in de controlekolom wat ook overeenkomt met de daling van de P concentraties in het poriewater.

Op voorhand werd de grootste verandering in fosfaat door beregening met ijzerhoudend water verwacht in het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte. Door vastlegging van als ijzergebonden fosfaat zou het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte kunnen dalen. Het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte blijkt echter meer af te nemen in de controle kolom. Het effect van beregening met ijzerhoudend water is dus niet terug te zien in het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte. De afname in het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte in beide kolommen is waarschijnlijk het gevolg van uitspoeling van mobiel fosfaat naar grotere dieptes in de kolom.

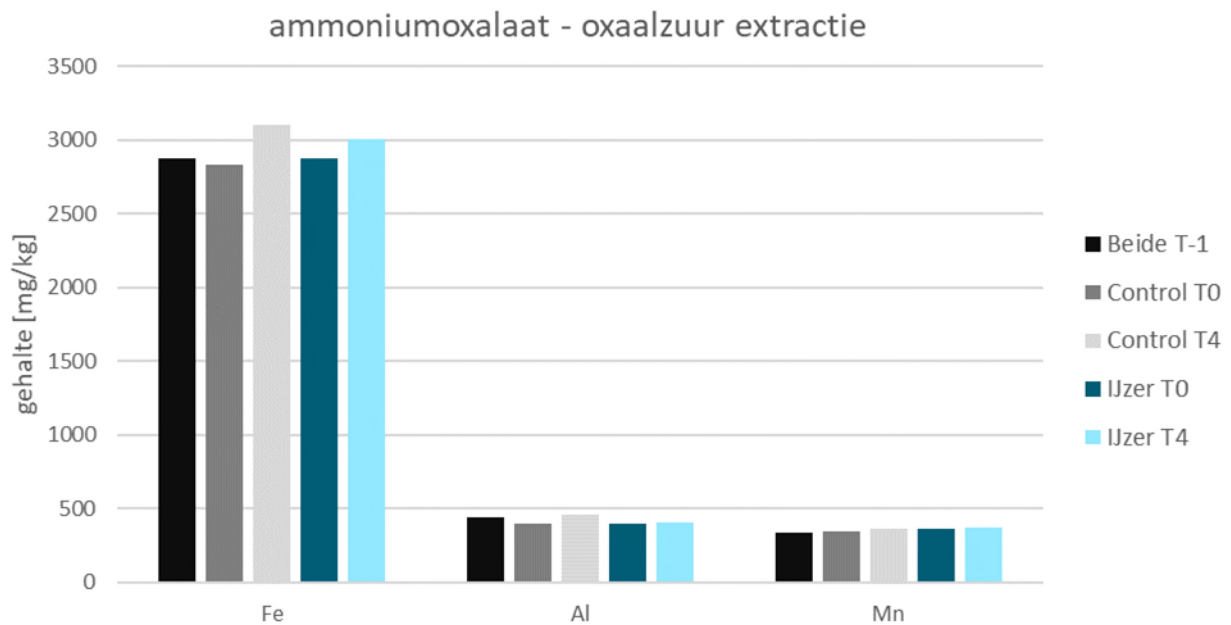
Voor het P-AL en P-OX gehalte is er, conform de verwachting, weinig verschil te zien tussen de twee kolommen na de toevoeging van fosfaat (T0) en de laatste ijzerberegening (T4) (Figuur 6.8). Tijdens het experiment werden geen substantiële veranderingen in de gehalten ijzer, aluminium of mangaan gemeten (Figuur 6.9). Via de vier beregeningsbeurten is er iets minder dan 70 mg aan de ijzer kolom toegevoegd. Dit is een fractie van de hoeveelheid oxalaat extraheerbaar ijzer (Fe-OX) (in mg/kg) dat in de grond aanwezig is.



Figuur 6.7: P-CaCl<sub>2</sub> gehalten van bodemmonsters vóór het experiment (Beide T-1), na irrigatie met fosfaat (T0) en na de laatste ijzerirrigatie (T4) voor de controle- en de ijzerkolom.



Figuur 6.8: P-Al gehalten en P-OX gehalten van de bodemonsters vóór het experiment (beide T-1), na berekening met de fosfaatoplossing (T0) en na de laatste berekening met ijzerhoudend water (T4) voor de controle- en de ijzerkolom.



Figuur 6.9: Fe-OX, Al-OX, en Mn-OX gehalten van de bodemonsters vóór het experiment (beide T-1), na berekening met de fosfaatoplossing (T0) en na de laatste berekening met ijzerhoudend water (T4) voor de controle- en de ijzerkolom.

## 7 Synthese, conclusies en aanbevelingen

De doelstelling van het onderzoek was te achterhalen in hoeverre er plant-beschikbaar fosfaat wordt vastgelegd als ijzergebonden fosfaat als gevolg van berekening van de bodem met ijzerhoudend grondwater. Om dit te onderzoeken zijn grondwater- en bodemmonsters uit het Vuursteentocht gebied in de provincie Flevoland geanalyseerd en zijn (model)berekeningen en een kolomproef uitgevoerd. Berekening laten zien dat er door berekening met ijzerhoudend grondwater plant beschikbaar fosfaat in het bodemprofiel kan worden vastgelegd als ijzer-hydroxyfosfaat. In de kolomproef was er echter geen meetbaar effect van berekening met ijzerhoudend water op de hoeveelheid plant-beschikbaar fosfaat. Mogelijk wat dit het gevolg van de hoge fosfaattoestand van de grond en de hoge fosfaatgift in vergelijking met de ijzerdosering. Bij fosfaatarme condities kan er op langere termijn mogelijk wel sprake zijn achteruitgang van de hoeveelheid plant-beschikbaar fosfaat als gevolg van berekening met ijzerhoudend grondwater.

### *Grondwaterkwaliteit*

De bemonstering en analyse van de beregeningsputten in het stroomgebied van de Vuursteentocht heeft inzicht gegeven de saliniteit, de nutriëntenconcentraties en de ijzerconcentraties van het grondwater in het eerste watervoerende pakket. Vooral de ammoniumconcentratie kan met waarde tussen 4 en 36 mg N/L hoog worden genoemd. Dit van nature ammoniumrijke grondwater is waarschijnlijk de belangrijkste bron voor de stikstofbelasting van het oppervlaktewater in het Vuursteentochtgebied. De ijzerconcentratie in het grondwater varieert tussen de 5 en 31 mg/L. Waarbij de laagste concentraties voorkomen in het noordwestelijke deel en de hoogste concentraties in het oostelijk deel van het gebied. Dergelijke hoge concentraties kunnen theoretisch een effect hebben op de hoeveelheid plant-beschikbaar fosfaat bodem als de grond wordt berekend met dit grondwater.

### *Fosfaat voorraad in bodemmonsters*

Het effect van berekening met ijzerhoudend grondwater op de fosfaattoestand van de bodem is onderzocht door uitvoering van analyses aan bodemmonsters, een kolomproef en modelberekeningen. Uit het bodemonderzoek is gebleken dat de groep van bodemmonsters van percelen die in het voorgaande groeiseizoen zijn berekend een lager gehalte aan plant-beschikbaar fosfaat hebben dan de groep bodemmonsters van niet berekende percelen. De fosfaatvoorraad in de bodem was in de bergende percelen echter ook lager dan in de niet berekende percelen. Dit laatste kan niet het gevolg zijn van berekening met ijzerhoudend grondwater. Hierdoor kan niet hard worden geconcludeerd dat de lager gehalten plant-beschikbaar fosfaat in de berekende percelen het gevolg is van de berekening.

### *Vergelijking kolomproef met modelresultaten*

De modelberekeningen laten zien dat beregenen met Fe-houdend grondwater een effect kan hebben op de P condities in de bodem. Er is een 11-13% afname van het P-CaCl<sub>2</sub> gehalte in de bovengrond (initieel 3.35 mg/kg) berekend na berekening met ijzerhoudend grondwater (30 mm met een Fe concentratie van 30 mg/L). Deze afname is niet teruggevonden in de kolomproef. De afname van de P-CaCl<sub>2</sub> voorraad was in de kolom die berekend is met ijzerhoudend water niet groter dan bij de controle kolom. Ook was er bij het kolomexperiment geen afname van de fosfaatconcentratie in het poriewater zichtbaar op 4.5 cm diepte gedurende de opeenvolgende beregeningsbeurten. Mogelijk speelt de hoge initiële fosfaatdosering in het kolomexperiment hierbij een rol. Voorafgaand aan het experiment is een hoeveelheid fosfaat gedoseerd die representatief is voor de gehele fosfaatgift tijdens een groeiseizoen. Dit heeft geleid tot een P-CaCl<sub>2</sub> gehalte in de toplaag van de kolom dat hoger is dan in de modelberekeningen.

Een ander aspect dat waarschijnlijk een belangrijkere rol speelt in het verschil tussen de kolomproef en de modelberekeningen is de bodemvoorraad aan geadsorbeerd fosfaat, als P-AL. Uit de kolomexperimenten blijkt dat verreweg het grootste deel van het initieel toegevoegde fosfaat tegoeed komt aan het P-AL gehalte. De toename van deze gehalten zijn echter relatief gering ten opzicht van het P-AL gehalte dat al in de grond aanwezig was voorafgaand aan de fosfaattoediening. Dit is een aanwijzing dat in ieder geval een deel van het P-AL gehalte reversibel is gebonden aan de bodemmatrix. Dit duidt er dan weer op dat in geval van immobilisatie van plant-beschikbaar P door neerslag van Fe-hydroxyfosfaat dit wordt relatief snel wordt aangevuld door nalevering vanuit de P-AL bodemvoorraad. De totale P-AL voorraad van de bovengrond is veel groter dan de ijzertoevoeging via berekening. Detectie van een afname in de P-AL voorraad als gevolg van berekening met ijzerhoudend grondwater is op korte termijn niet waarschijnlijk. Dit kan worden geïllustreerd met het volgende rekenvoorbeeld:

Initieel is er 77 mg  $\text{PO}_4\text{-P}$  aan de kolommen toegevoegd en via berekening is er 68 mg Fe gedoseerd. Op basis van een molaire Fe/P ratio in Fe-hydroxyfosfaat van ongeveer 2 kan deze ijzerberekening theoretisch 18 mg P vastleggen. Deze vastlegging zou meetbaar moeten zijn als het toegevoegde fosfaat de grootste bron is van plant-beschikbaar fosfaat. Uitgaande van een bulkdichtheid van de licht aangedrukte grond van 1.3 kg/L en een P-AL gehalte van 332 mg/kg is, voorafgaand aan de fosfaattoediening, in de bovenste 10 cm van de kolom een fosfaatvoorraad van 830 mg P aanwezig. Indien het plant-beschikbare fosfaat relatief snel (binnen enkele dagen) uit deze fosfaatvoorraad wordt aangevuld is het effect van berekening met ijzerhoudend grondwater veel lastiger aan te tonen. Pas op langere termijn zal de ijzerberekening een meetbaar effect hebben op de P-AL voorraad. De P-AL voorraad is niet in de modelberekeningen meegenomen. Een reden hiervan was dat de snelheid en mate van aanvulling van het P- $\text{CaCl}_2$  pool uit de P-AL pool bij vastlegging van opgelost P niet bekend is.

#### *Aanbeveling*

Het kolomexperiment is uitgevoerd met grond die een hoge fosfaattoestand heeft, zowel als P- $\text{CaCl}_2$  (3.5 mg/kg) als P-AL (76 mg  $\text{P}_2\text{O}_5/100$  gr). Daarnaast is initieel ook een hoge fosfaatgift gegeven (95 kg  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ha}$ ). Mogelijk zijn deze fosfaatrijke condities de oorzaak dat er in het experiment geen effecten van berekening met ijzerhoudend grondwater zijn gezien. Onder fosfaatarme condities is een afname van de hoeveelheid plant-beschikbaar fosfaat mogelijk wel te detecteren. Een belangrijk doelstelling van het mestbeleid is evenwichtsbemesting voor fosfaat. Indien dit langjarig wordt gerealiseerd en er berekening met ijzerhoudend grondwater plaatsvindt is het vooral voor fosfaat-arme bodems op termijn denkbaar dat er een fosfaattekort ontstaat. Daarom wordt aanbevolen de kolomexperimenten te herhalen voor fosfaatarme condities (bij voorkeur zandgrond) aangevuld met een proef onder veldcondities.



# Referenties

Bootsma, H., J. Delsman, T. op den Kelder, N. Mulder, B. van der Grift, N. Ruepert (2020) Brakwaterwinning Polder Middelburg en Tempelpolder, Technisch achtergrondrapport geohydrologische modellering, hydrochemie en schetsontwerp. Deltares rapport 11204485-001-BGS-0006.

Commissie Deskundigen Meststoffenwet (2015). Actualisering methodiek en protocol om de fosfaattoestand van de bodem vast te stellen, Wettelijke Onderzoekstaken Natuur & Milieu, Wageningen.

Griffioen, J., Vermooten, S., & Janssen, G. (2013). Geochemical and palaeohydrological controls on the composition of shallow groundwater in the Netherlands. *Applied Geochemistry*, 39(0), 129-149. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.10.005>

Heinen, M., Bakker, G., & Wösten, J. H. M. (2020). Waterretentie-en doorlatendheidskarakteristieken van boven-en ondergronden in Nederland: de Staringreeks: Update 2018 (No. 2978). Wageningen Environmental Research.

Jacques, D., & Simunek, J. (2010). Notes on HP1 a software package for simulating variably-saturated water flow, heat transport, solute transport, and biogeochemistry in porous media. HP1 Version 2.2 (No. BLG--1068). Belgian Nuclear Research Center SCK-CEN (Belgium)

Locher, W.P., H. de Bakker, G.G.L. Steur (1987) Bodemkunde van Nederland : leer- en handboek op hoger-onderwijsniveau.

Šimůnek, J., M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, and M. Th. van Genuchten, The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media, Version 4.0x, Hydrus Series 3, Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, CA, USA, 2008

Singer, P. C., & Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167(3921), 1121-1123.

Van der Grift, B., Behrends, T., Osté, L. A., Schot, P. P., Wassen, M. J., & Griffioen, J. (2016). Fe hydroxyphosphate precipitation and Fe(II) oxidation kinetics upon aeration of Fe(II) and phosphate-containing synthetic and natural solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186, 71-90. doi: [10.1016/j.gca.2016.04.035](https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.035).

Van der Grift, B. (2017) Geochemical and hydrodynamic phosphorus retention mechanisms in lowland catchments. PhD, Utrecht University.

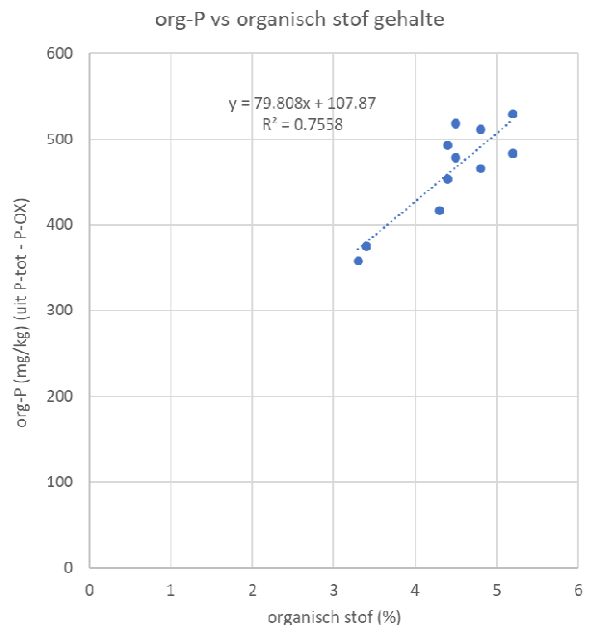
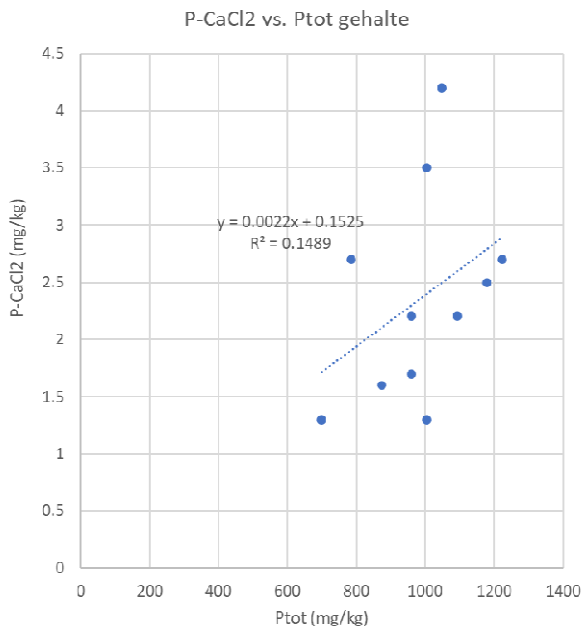
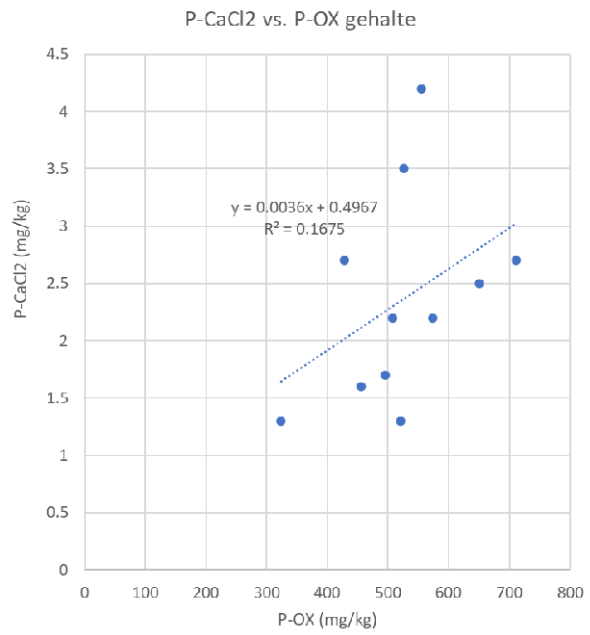
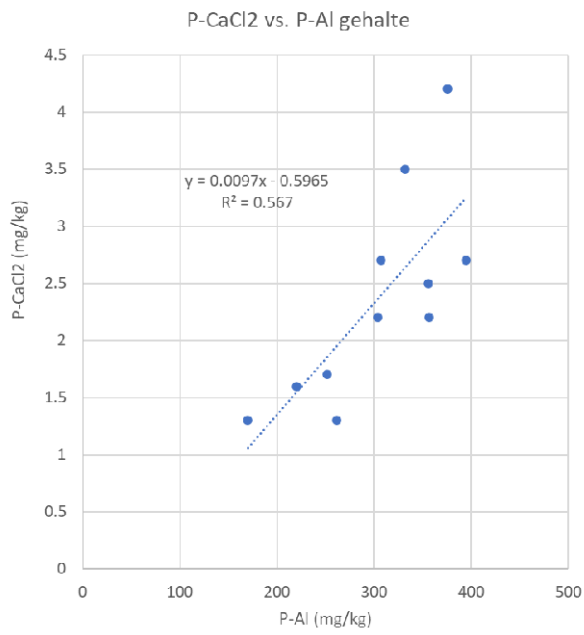
Voegelin, A., Senn, A. C., Kaegi, R., Hug, S. J., & Mangold, S. (2013). Dynamic Fe-precipitate formation induced by Fe(II) oxidation in aerated phosphate-containing water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117, 216-231.

Viollier, E., Inglett, P. W., Hunter, K., Roychoudhury, A. N., & Van Cappellen, P. (2000). The ferrozine method revisited: Fe (II)/Fe (III) determination in natural waters. *Applied geochemistry*, 15(6), 785-790.



# I Resultaten geochemische analyses bodemmonsters





## II Bijlage Resultaten analyses beregeningsbronnen

Kavel	labcode	diepte m-mv	G.W.S	pH	EC	Temperat uur	HCO3 mg/L	NPOC mg/L	F mg/L	Cl mg/L	NO2 mg/L	Br mg/L	NO3 mg/L	SO4 mg/L	NH4 mg/L	NH4-N mg/L
J01	2021-034-001	40	x	7.17	5010	11.2	1134	15.33	n.a.	1247	n.a.	4.42	0.94	n.a.	13.9	10.8
J03	2021-034-002	45	1.25 m	6.97	4260	11.9	871	14.24	n.a.	1021	n.a.	3.65	n.a.	n.a.	10.5	8.1
J04	2021-034-003	47	1.20 m	7.06	5050	12.3	947	14.61	n.a.	1260	n.a.	4.54	n.a.	n.a.	8.7	6.7
J08	2021-034-004	30	x	6.95	5120	12.1	714	8.732	n.a.	1473	2.5	5.09	0.91	n.a.	5.4	4.2
J09	2021-034-005	45	1.30 m	7.02	5320	11.7	738	14.07	n.a.	1494	n.a.	5.19	n.a.	n.a.	8.3	6.5
J10	2021-034-006	35	1.50 m	6.69	4730	12.4	799	17.66	n.a.	1238	2.02	4.5	n.a.	n.a.	21.0	16.3
J16	2021-034-010	38	1.10 m	6.75	4170	12.4	794	18.73	n.a.	950	n.a.	3.5	n.a.	n.a.	20.0	15.6
J49	2021-034-011	25	1.20 m	6.95	4830	13.2	759	14.51	0.11	1269	0.88	4.55	n.a.	n.a.	11.1	8.6
J55	2021-034-012	29	1.60 m	6.82	4790	11.4	830	17.1	n.a.	1256	n.a.	4.49	n.a.	n.a.	21.6	16.8
J56	2021-034-013	23	1.20 m	6.85	4660	11.1	809	17.09	n.a.	1190	2.14	4.35	n.a.	n.a.	30.2	23.5
J63	2021-034-014	40	2.00 m	6.87	5500	11.5	581	7.735	n.a.	1639	n.a.	5.64	n.a.	8.49	11.2	8.7
J66	2021-034-015	15	1.62 m	6.76	5190	13	704	15.37	n.a.	1455	n.a.	5.16	n.a.	n.a.	11.2	8.7
J68	2021-034-016	40	2.03 m	6.8	4920	11.9	669	10.98	n.a.	1334	2.5	4.91	n.a.	n.a.	12.9	10.0
J55a	2021-034-018	25	1.35 m	6.83	4790	11.1	706	14.23	n.a.	1285	n.a.	4.47	n.a.	n.a.	22.4	17.4
J52a	2021-034-019	19	1.35 m	6.75	4600	14	790	21.46	n.a.	1155	1.88	4.23	n.a.	n.a.	35.3	27.5
J15a	2021-034-020	16	x	6.73	4400	11.7	780	24.61	0.12	1042	1.62	3.87	n.a.	n.a.	46.6	36.3
Kavel	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Cr
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
J01	140	7.0	25.0	75.7	0.59	733	1.08	1.20	11.32	0.010	0.008	0.358	0.196	0.000	0.001	0.002
J03	133	6.6	21.5	72.3	0.56	568	0.87	0.96	12.25	0.014	-0.003	0.331	0.130	0.000	0.001	0.000
J04	131	5.7	18.6	59.4	0.34	734	0.58	1.27	11.29	0.010	0.006	0.355	0.219	0.000	0.001	0.002
J08	248	10.4	17.0	67.1	0.57	657	0.40	0.89	9.46	0.006	-0.006	0.183	0.666	0.000	0.001	0.002
J09	119	7.2	28.4	97.5	0.81	775	0.69	1.11	8.93	0.018	0.001	0.312	0.164	0.000	0.000	0.002
J10	249	18.3	12.8	48.8	0.85	601	0.18	0.84	9.68	0.014	0.019	0.068	0.748	0.000	0.001	0.001
J16	173	13.0	16.7	54.2	1.04	524	0.58	1.03	9.93	0.026	0.013	0.089	0.246	0.000	0.001	0.002
J49	126	8.0	20.0	75.4	0.81	643	0.73	1.06	9.03	0.012	0.006	0.192	0.259	0.000	0.001	0.001
J55	178	24.9	19.9	63.6	1.32	611	0.79	0.95	11.02	0.028	-0.005	0.130	0.492	0.000	0.002	0.002
J56	147	31.3	24.1	76.3	1.80	609	1.17	0.96	12.65	0.002	0.004	0.139	0.307	0.000	0.003	-0.001
J63	312	16.9	8.5	31.6	0.85	712	0.17	4.19	9.23	0.012	0.002	0.021	0.815	0.000	0.002	0.000
J66	252	24.5	11.1	42.8	1.80	607	0.41	0.90	8.25	0.012	0.009	0.053	0.555	0.000	0.002	0.001
J68	267	14.8	7.3	31.2	1.04	561	0.18	1.11	9.89	0.009	0.013	0.042	0.606	0.000	0.001	0.001
J55a	193	21.2	10.0	39.5	0.92	568	0.37	1.19	9.68	-0.003	-0.006	0.090	0.423	0.000	0.002	-0.001
J52a	142	23.2	21.2	72.7	1.36	543	1.20	1.28	10.74	0.011	0.011	0.144	0.400	0.000	0.001	0.002
J15a	173	11.2	19.7	59.8	1.89	453	1.01	1.58	9.83	0.014	-0.001	0.124	0.115	0.000	0.001	0.003
Kavel	Cu	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Y	Zn	Zr						
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L						
J01	0.001	0.030	0.000	0.050	0.870	0.001	0.000	0.000	0.012	0.002						
J03	0.001	0.025	0.000	0.051	0.828	0.000	0.002	0.000	0.009	0.002						
J04	0.002	0.027	-0.002	0.035	0.801	0.001	0.002	0.000	0.008	0.001						
J08	-0.001	0.023	-0.006	0.066	1.065	-0.001	0.001	0.000	0.012	0.001						
J09	0.000	0.021	-0.005	0.046	0.856	0.004	0.000	0.000	0.009	0.002						
J10	0.000	0.032	-0.007	0.048	1.016	0.000	0.000	0.000	0.015	0.002						
J16	0.001	0.022	-0.008	0.044	0.757	0.000	0.000	0.000	0.014	0.002						
J49	0.000	0.017	-0.001	0.043	0.722	0.003	0.001	0.000	0.011	0.003						
J55	-0.002	0.025	-0.006	0.049	0.939	0.001	-0.001	0.000	0.019	0.002						
J56	-0.001	0.023	0.002	0.035	0.956	0.001	0.000	0.000	0.016	0.003						
J63	-0.001	0.033	-0.011	0.053	1.268	-0.002	-0.001	0.000	0.016	0.001						
J66	-0.001	0.007	-0.006	0.063	1.033	-0.001	0.000	0.001	0.021	0.003						
J68	0.001	0.022	-0.005	0.058	1.085	-0.002	0.000	0.000	0.014	0.001						
J55a	0.000	0.027	-0.007	0.040	0.891	-0.001	-0.001	0.000	0.016	0.002						
J52a	0.000	0.019	-0.003	0.047	0.786	0.002	0.003	0.000	0.014	0.002						
J15a	0.000	0.016	-0.006	0.045	0.774	0.005	0.003	0.001	0.017	0.002						