

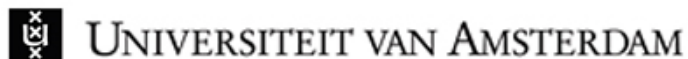
**IJZERSUPPLETIE IN LAAGVEENPLASSEN; EEN MITIGERENDE MAATREGEL
TER VERVANGING VAN VERDWENEN IJZERRIJKE KWEL**

EEN VERSLAG VAN DE PILOT

Een pilot als onderdeel van:
Project Waternet KRW08079

1 december 2009
Stageverslag
Ivan Mettrop (UvA studentnummer 0223158)

Stagebegeleider Waternet: Drs. G.N.J. ter Heerdt
Stagebegeleider Universiteit van Amsterdam: Dr. A.M. Kooijman



INHOUDSOPGAVE

1. Inleiding	5
2. Methoden, materialen en onderzoekslocatie	17
3. Resultaten	21
4. Discussie	29
5. Samenvatting/conclusies	33
Referenties	35
Appendix I; Vegetatiekartering Terra Nova 2009	39
Appendix II; Specificatie van de ijzerchloride oplossing	45
Appendix III; Bijgevoegde grafieken en tabellen	47
Appendix IV; Berekeningen	51
Appendix V; Neerslagdata KNMI	53

1. INLEIDING

Eutrofiëring in laagveenwateren

Nederlandse laagveenplassen hebben zwaar te lijden onder een te hoge aanvoer van de voedingsstof fosfaat. Dit wordt ook wel nutriëntenbelasting of eutrofiëring genoemd. Een direct gevolg van deze eutrofiëring is de ontwikkeling van algenbloei, een matige ontwikkeling van vegetatie en het niet halen van de KRW-doelen voor vis en macrofauna. In de komende jaren zullen waterbeheerders zwaar gaan investeren in maatregelen om de toevoer van fosfaat naar de Hollandse laagveenwateren te verminderen. Men spreekt over externe eutrofiëring en interne eutrofiëring. Onder externe eutrofiëring wordt verstaan de aanvoer van fosfaat van buiten de plas, bijvoorbeeld via de inlaat van voedselrijk water. Onder interne eutrofiëring wordt verstaan het vrijkomen van fosfaat uit de waterbodem van de laagveenplas zelf. Zowel externe als interne eutrofiëring zijn een door de mens veroorzaakt verschijnsel. Externe eutrofiëring is een gevolg van lozingen op het oppervlaktewater. Interne eutrofiëring is een gevolg van het sinds 1930 afbreken van de veenbodem en ophopen van fosfaatrijk slib waardoor het fosfaatbindend vermogen van de bodem verloren is gegaan (Lamers, 2006). Daarnaast werd in het verleden fosfaat in de bodem van laagveenplassen gebonden aan ijzer, aangevoerd in de vorm van kwelwater en zodoende kwam er weinig fosfaat vanuit de bodem in de plas. Dit kwelwater stroomde tot begin jaren vijftig van de vorige eeuw vanuit de heuvelruggen naar de plassen. De voorraad ijzer in de bodem was voor sommige plassen hoog genoeg om de externe eutrofiëring te neutraliseren. Inmiddels is door verdroging deze aanvoer van kwelwater zo goed als verdwenen, waardoor de vrijgekomen hoeveelheid fosfaat uit de bodem onmiddellijk beschikbaar komt voor algen. Herstel van de voormalige kwelstromen is onmogelijk vanwege onherstelbare schade en dus moet er worden gezocht naar een mitigerende maatregel. Waterbeheerders en diverse overheden werken reeds sinds lange tijd aan maatregelen om de externe eutrofiëring van laagveenplassen terug te dringen.

Deze maatregelen zijn kostbaar, maar ook effectief. Echter, in de Ex ante evaluatie Kaderrichtlijn Water wordt geconstateerd dat "de nutriëntbelasting van het regionale oppervlaktewater moeilijk terug te dringen is vanwege nalevering vanuit de voorraad die in de land-bodem is opgebouwd". Hetzelfde blijkt uit het onderzoek uitgevoerd in het kader van het Overlevingsplan Bos en Natuur (Lamers et al., 2001). Het probleem is dus in toenemende mate toe te schrijven aan interne eutrofiëring. Zelfs als de externe belasting tot een minimum is teruggedrongen komt er in sommige meren vanuit bodem nog steeds voldoende fosfaat beschikbaar om algenbloei mogelijk te maken.

Ijzersuppletie

Binnen het grootschalige project 'ijzersuppletie in laagveenplassen' wordt een methode ontwikkeld om op eenvoudige wijze de bodem ijzerrijk te maken en de toevoer van fosfaat uit de bodem, interne eutrofiëring dus, te stoppen. Een manier om het fosfaatbindend vermogen van de bodem te herstellen is door ijzer terug te brengen in de bodem. Door middel van ijzersuppletie kan een situatie worden gecreëerd, waarbij op de grenslaag tussen bodem en water continu fosfaat wordt gebonden aan geoxideerd ijzer (Lamers, 2006).

De achterliggende gedachte is dat de Fe^{3+} ionen die worden toegevoegd een groot deel van het aanwezige fosfaat zullen binden door middel van vlokvorming. De bedoeling is dat deze vlokken neerslaan op de bodem en op die manier ijzer wordt teruggebracht in de toplaag van de bodem.

Het grootschalige project is bedoeld om inzicht te krijgen in de geschiktheid van de methode en de methode toepassingsgereed te maken. De methode sluit aan bij eerder onderzoek. Het ijzer zal met een mobiele doseringsinstallatie in opgeloste vorm als ijzerchloride anderhalf jaar lang in de plas genaamd *Terra Nova* worden gedoseerd. Via het water wordt het ijzer verdeeld in alle delen van de plas,

bezinkt en komt in de bodem terecht. Zo wordt de gehele bodem geleidelijk weer opgeladen met ijzer en wordt het fosfaatbindend vermogen van de bodem hersteld. Gedurende twee jaar zal de installatie worden geoptimaliseerd, wordt het effect gemeten, wordt zonnig de methode van dosering aangepast om het effect te vergroten en wordt een meet- en stuurprogramma ontwikkeld.

Doordat de methode op praktijkschaal zal worden uitgevoerd en de effecten op de KRW kwaliteitselementen (fytoplankton, vegetatie, macrofauna en vis) nauwgezet worden gevolgd, kan worden beoordeeld hoe kosteneffectief de methode is. Naar verwachting zal de fosfaatconcentratie in Terra Nova zodanig dalen dat een omslag naar algeheel herstel en het volledig halen van de KRW-doelen waarschijnlijk wordt. De methode zal, indien succesvol, toepasbaar zijn in vergelijkbare laagveenplassen.

De pilot studie

Voordat met het grootschalige experiment wordt gestart, is er een pilot uitgevoerd in een van de proefbakken, gelegen in Terra Nova. Deze proefbak is door middel van een damwand afgesloten van het grotere meer. De daarnaast gelegen proefbak met vergelijkbare afmetingen wordt gebruikt als 'referentiebak'. Kort gezegd is het doel van de pilot om te kijken wat mogelijke onvoorziene effecten/gevolgen zijn van de suppletiemethode met ijzerchloride

De onderzoeksvragen

De volgende concrete onderzoeksvragen zijn geformuleerd met betrekking tot de pilot studie:

- Wat is het effect van toevoeging van ijzerchloride op:
 - de ontwikkeling in zuurgraad van het water?
 - de concentratie van ijzer in de waterkolom, het bodemvocht en in de waterbodem?
 - de concentratie van chloride in de waterkolom?
 - de turbiditeit van het water?
- Bij welke doseringsintensiteit blijft de zuurgraad constant?
- In welke mate is de ijzerchloride-doseringsmethode functioneel en toepasbaar en hoe vertaalt zich dit met het oog op het grootschalige project?

teneinde goed op de hoogte te zijn voordat het grootschalige project wordt gestart. Dit rapport geeft verslag van de uitvoering, ontwikkelingen en resultaten van deze pilot. Op grond van de resultaten is een discussie geformuleerd teneinde een beeld te geven van de mogelijke uitkomsten van de grootschalige proef en zijn adviezen geformuleerd met betrekking tot de ijzerdosering op grote schaal.

Waternet

Deze pilot studie is uitgevoerd als een stageopdracht binnen Waternet. Waternet is een bedrijf dat drinkwater produceert, rioolwater zuivert en waterschapstaken uitvoert. Waternet voert de taken op dit gebied uit voor de Gemeente Amsterdam en het Hoogheemraadschap Amstel, Gooi en Vecht. Het bedrijf heeft veel ervaring op het gebied van watertechnologie, zuivering, toepassing van ijzerchloride, hydrologie en ecologie. Zowel in ontwerp, uitvoering en onderzoek is Waternet bedreven en voor het laatste is een grote onderzoeksafdeling aanwezig.

Biochemische achtergrondinformatie

Redoxprocessen

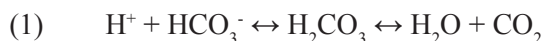
Bij een redoxreactie vindt uitwisseling plaats van elektronen tussen een reductor en een oxidator. De

mate waarin elektronen gebonden zijn bepaalt welke oxidator met welke reductor reageert. De aanwezigheid van zowel een oxidator als een reductor is een vereiste voor een redoxreactie. In tegenstelling tot protonen kunnen elektronen namelijk niet vrij in de natuur voorkomen.

Wanneer er sprake is van een zuurstoftekort in een systeem zal de decompositie van dood organisch materiaal minder snel verlopen, want over het algemeen verloopt de afbraak van organisch materiaal door micro-organismen sneller in aanwezigheid van zuurstof (aërobe condities) dan onder zuurstofloze (anaërobe) condities. Onder anaërobe condities wordt de decompositiesnelheid in hoge mate bepaald door de beschikbaarheid van verschillende alternatieve oxidatoren naast zuurstof. Achtereenvolgens zullen nitraat (NO_3^-), mangaan (Mn_4^+), geoxideerd ijzer (Fe_3^+), sulfaat (SO_4^{2-}) en koolstofdioxide (CO_2) als alternatieve oxidatoren een rol gaan spelen. Respectievelijk worden ze gereduceerd tot stikstofgas (N_2), stikstofoxide (N_2O of ammonium (NH_4^+), gereduceerd mangaan (Mn^{2+}), gereduceerd ijzer (Fe^{2+}), sulfide (S^{2-}) en methaan (CH_4). Naast de afwezigheid van zuurstof spelen ook temperatuur en zuurgraad een belangrijke rol als het gaat om de snelheid waarmee stoffen worden omgezet binnen een systeem. Bij lagere temperaturen en zure condities verloopt de afbraak minder snel (Bobbink et al., 2007).

Buffercapaciteit

De mate waarin een systeem in staat is te compenseren voor veranderingen in zuurconcentraties wordt de buffercapaciteit genoemd. Meestal betekent dit dat een (bi)carbonaatbuffer (HCO_3^-) nieuw gevormde waterstofionen neutraliseert door middel van vorming van koolstofdioxide (CO_2) en water (H_2O).



De pH blijft hierbij constant in het zogenaamde (bi) carbonaatbuffertraject welke ligt tussen een waarde van ongeveer 6.2 en 8.6. Wanneer er meer water-

stofionen worden gevormd dan er met bicarbonaat kunnen reageren, kan verzuring optreden waarbij de pH-waarde daalt.

Op het moment dat het carbonaat of bicarbonaat op is komt de bodem in het buffertraject van de kationuitwisseling terecht. Omdat het calciumion in natte systemen een centrale rol inneemt in dit buffertraject wordt binnen natte systemen ook wel gesproken van het calciumbuffertraject. In droge systemen is calcium een onlosmakelijk onderdeel van het carbonaatbuffersysteem. Aldus is het beter te spreken van het bufferingtraject door kationuitwisseling. Dit traject bevindt zich ongeveer tussen een pH van 4.5 en 5.5.

Kleimineralen en dood organisch materiaal aan het oppervlak zijn licht negatief elektrisch geladen en hierdoor komt kationbuffering tot stand. Men spreekt ook wel over het bodemadsorptiecomplex. Positief geladen kationen worden hieraan geabsorbeerd, te denken aan calcium, magnesium en kalium. Wanneer er sprake is van verzuring kan dit complex bijdragen aan verwijdering van waterstofionen door middel van uitwisseling van kationen. Zodra het bodemadsorptiecomplex verzadigd is met waterstofionen neemt de zuurconcentratie in de waterkolom weer toe en daalt de pH verder. Beneden een pH van om en nabij 4.5 gaan aluminium(hydr)oxiden in oplossing, waarmee het aluminiumbuffertraject is bereikt. Deze aluminium(hydr)oxiden zijn over het algemeen in iedere bodem in aanzienlijke hoeveelheden aanwezig.

Daalt de pH nog verder, dan wordt het ijzerbuffertraject bereikt. Hierbij de oplosbaarheid van ijzer(hydr)oxiden toeneemt als gevolg van de zeer zure omstandigheden.

De grootte van het bodemadsorptiecomplex en de mate van bezetting met basische kationen bepalen de mate van neutralisatie van zuur nadat de carbonaatbuffering is uitgeput (van Breemen et al., 1983; Roelofs, 1983; Roelofs, 1991).

Fosfaatbeschikbaarheid en de rol van ijzer

Fosfor kan in verschillende vormen aanwezig zijn in een systeem. Fosfor kan geadsorbeerd zijn in een anorganische fractie, aan organisch materiaal of opgelost zijn in water. De grootste fractie van fosfor is meestal de organische fractie; ingebouwd in organische stof. Bij afbraak van deze organische stof kan deze fractie weer vrijkomen, maar wordt dan meestal geadsorbeerd aan calcium, ijzer of aluminiumcomplexen.

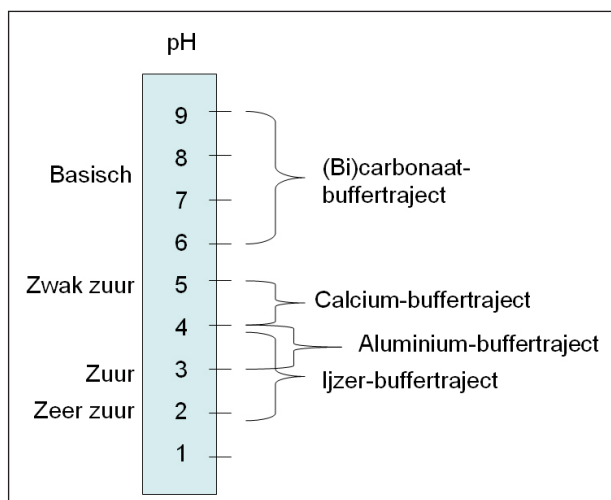
Vrij beschikbaar fosfor komt het meest voor in de vorm van fosfaat (PO_4^{3-}). Fosfaat in de bodem is gewone te verdelen in vier fracties: een labiele, direct beschikbare fractie (met name in het bodemvocht), een fractie die aan ijzer, ijzer(hydr)oxiden en aluminium (inclusief organische complexen) gebonden is, een fractie die aan calcium (carbonaat) gebonden is en een organische fractie (Lamers et al., 2005).

Bij het in water voorkomende fosfor gaat het meestal om orthofosfaat, polyfosfaat en organisch gebonden fosfaat. Het aandeel aan anorganisch orthofosfaat is het grootst (Lenntech, 2007).

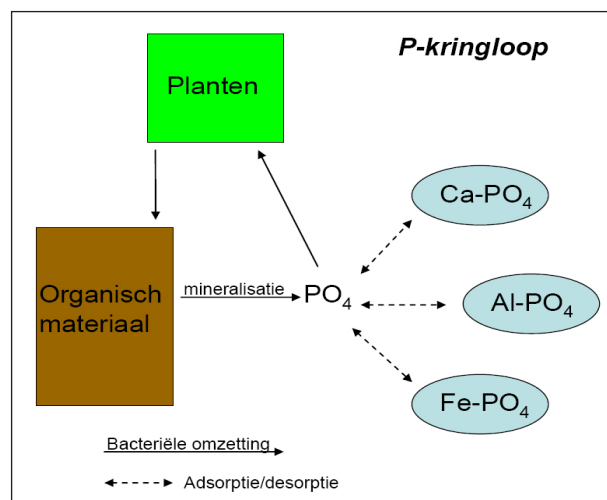
In kalkarme systemen is een belangrijk deel van de anorganische fosfaatfractie aanwezig in de vorm van aluminium- of ijzercomplexen. Daarbij moet vooral gedacht worden aan varisciet ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), strengiet ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en vivianiet ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Daarnaast kan fosfaat geadsorbeerd worden aan aluminium- en ijzer(hydr)oxiden met een positieve lading die toeneemt naarmate de pH afneemt. Hoe verder de pH afneemt, hoe groter het vermogen van de (hydr)oxides wordt om fosfaat te binden, want bij lagere pH waarden komen relatief meer ijzer- en aluminiumfosfaten voor. Daarbij moet echter ook in ogenschouw worden genomen dat grotere hoeveelheden beschikbaar ijzer kunnen leiden tot toxische condities. Bij pH waarden lager dan 4 verweren echter ook deze verbindingen.

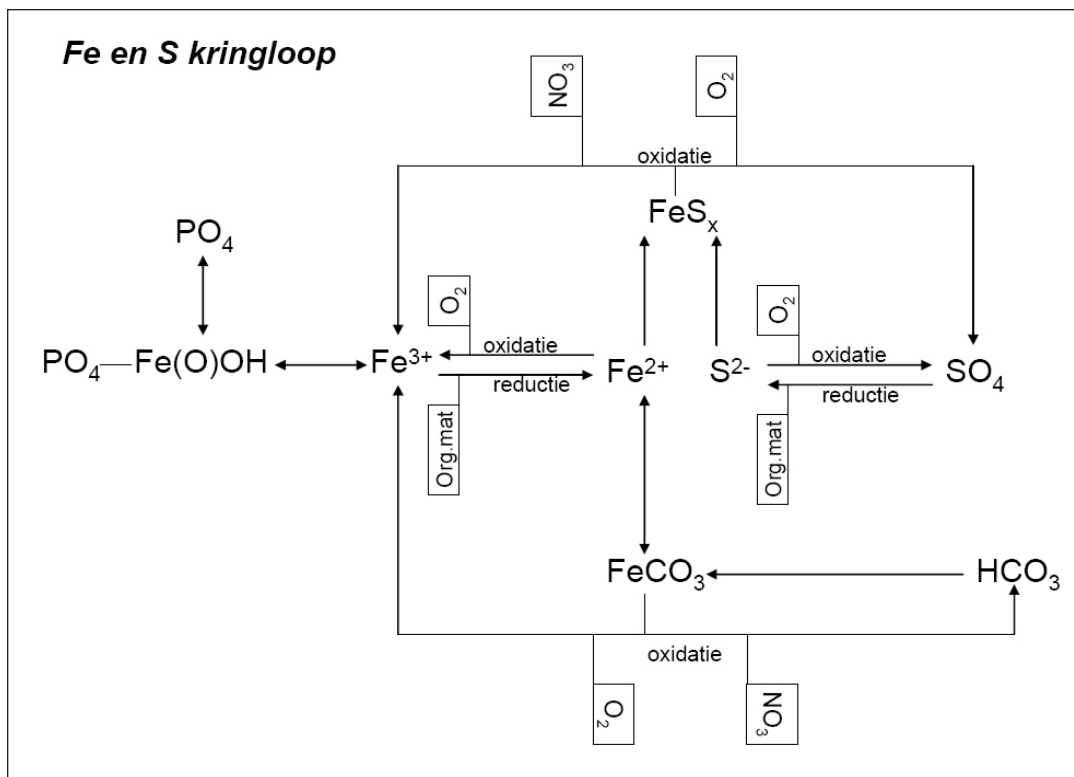
De vorm waarin ijzer voorkomt wordt vooral bepaald door de redoxpotential. Fe^{3+} kan onder oxidatieve omstandigheden betrokken zijn bij de binding van fosfaat. Ook ijzerhydroxiden dragen hieraan bij. De ijzerverbindingen worden naar mate de redoxpotential daalt gereduceerd waardoor fosfaat slechter wordt gebonden en mobilisatie van fosfaat kan optreden. Fe^{3+} is erg slecht oplosbaar bij pH-waarden boven de 3.5. Onder reductieve omstandigheden is ijzer (Fe^{2+}) relatief goed oplosbaar tot een pH van 6 en daardoor ook beter beschikbaar voor organismen. Het fosfaat dat aan ijzer(hydr)oxiden geadsorbeerd is en het aanwezige fosfaat in de vorm van strengiet is gevoelig voor een daling van de redoxpotential. Het geoxideerde ijzer (Fe^{3+}) wordt



Figuur 1.1; Een schema van pH-buffertrajecten in onderwaterbodems (gebaseerd op Roelofs, 1993)



Figuur 1.2; Een schematische weergave van de Fosfor-kringloop (Bobbink et al., 2007)



Figuur 1.3; Een schematische weergave van de Fe en S kringloop (naar Bobbink et al., 2007)

hierbij gereduceerd tot het veel beter oplosbare Fe^{2+} . Ijzerverbindingen hebben in gereduceerde toestand een beduidend lagere bindingscapaciteit, waardoor fosfaat gemobiliseerd wordt in het bodemvocht en in de bovenste waterlaag (Roelofs, 1991, Lamers et al., 1999; Lamers et al., 2005; Lucassen & Roelofs, 2005, Patrick & Khalid, 1974).

De bezetting van het beschikbare ijzer met fosfaat kan bepaald worden via oxalaat-extractie (Lamers et al., 2005).

Los van fosfaatmobilisatie door daling van de redoxpotential kan vernatting met water dat rijk is aan bicarbonaat in zure bodems ook leiden tot versnelde decompositie en mineralisatie en aldus tot eutrofiëring (Roelofs, 1991). Echter, in het geval van extreem bicarbonaatrijk water kan fosfor juist weer worden vastgelegd.

Hoewel onder gereduceerde omstandigheden de

binding van fosfaat door ijzercomplexen veel minder goed verloopt dan onder zuurstofhoudende omstandigheden, is ook onder anaërobe condities een groot deel van het fosfaat in de bodem gebonden aan ijzer. Dit aandeel aan fosfaat is aanwezig als vivianiet ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$), ijzer(II)hydroxiden en relatief goed gemineraliseerde ijzer(III)hydroxide. In natuurlijke wateren slaat deze ijzer(III)hydroxide vaak neer (Lenntech, 2007).

Van oorsprong komt over het algemeen veel ijzer voor in bodems met een grote ijzerrijkdom van het achterland en een hoge aanvoer van ijzer via het grondwater. Hierdoor is de fosfaatbindende capaciteit van het sediment hoog. De mate waarin fosfaat in een systeem ligt opgeslagen blijkt dan ook in hoge mate samen te hangen met de concentraties ijzer.

Deze capaciteit kan echter worden beperkt in systemen waar ook veel sulfaat wordt aangevoerd. On-

der reductieve omstandigheden wordt sulfaat gereduceerd tot het giftige sulfide, dat extra fosfaat kan mobiliseren (Lamers et al., 1999; Roelofs, 1991; Lucassen et al., 2000).

Daarnaast slaat sulfide neer met Fe^{2+} of reageert met ijzer(hydr)oxiden in de bodem. Hierdoor wordt een belangrijk deel van het ijzer vastgelegd in de vorm van FeS_x (o.a. pyriet: FeS_2). Fosfaat dat eerder aan ijzer was gebonden komt hierbij vrij. FeS_x heeft in tegenstelling tot ijzer(hydr)oxiden een zeer laag P-adsorberend vermogen (Lamers et al., 2005; Lucassen et al., 2005; Smolders et al., 2006).

De sulfaatcyclus verbindt de stikstofproblematiek met de fosfaatproblematiek. Deze kunnen niet los van elkaar worden opgelost. Nitraatuitspoeling leidt namelijk tot hogere sulfaatconcentraties in het bodemvocht en sulfaatrijk water leidt tot eutrofiëring door fosfaatmobilisatie (Smolders et al., 2006).

Aanvoer van sulfaatrijk water kan aanleiding geven tot een verhoogde microbiële reductie van sulfaat in het sediment. Hierbij worden de ijzersulfiden gevormd, waardoor zoals genoemd de concentratie aan ijzer dat nog in staat is om fosfaat te binden, verder afneemt (Lamers et al., 2002; Lucassen et al., 2000; Michielsen et al., 2007; Smolders & Roelofs, 1995).

Echter niet overal gaat nitraat door sulfaatrijke afzettingen voordat het grondwater aan de oppervlakte komt. In de onderzoekslocatie van deze pilot (Vechtstreek) liggen de sulfaatrijke mariene lagen dieper dan bijvoorbeeld in de onderzoekslocaties van besproken studies van Roelofs, Smolders e.a. Aldus wordt verwacht dat er geen rekening dient te worden gehouden met de aanvoer van sulfaatrijk water.

Wanneer de pH hoog is en er sprake is van een hoge bicarbonaatconcentratie kan de vorming van sideriet (FeCO_3) plaatsvinden (Bobbing et al., 2007). Deze sideriet kan neerslaan in de waterkolom.

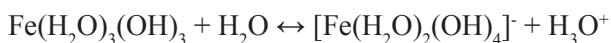
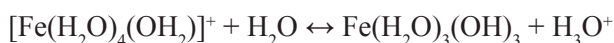
Chemische fosfaatverwijdering

Coagulatie is een veel gebruikte methode om fosfaat

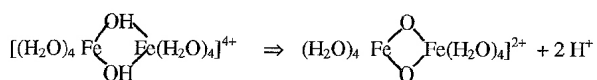
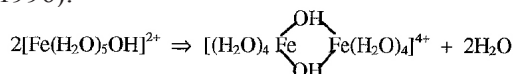
uit water te verwijderen. Effectieve middelen om fosfaat te laten neerslaan zijn bijvoorbeeld aluminiumsulfaat, ijzer(III)chloride en kalk. De coagulatie van fosfaat kan door verandering van de zuurgraad worden gesteund, omdat de oplosbaarheid van fosfaat sterk pH-afhankelijk is. Hoe alkalischer de oplossing, hoe meer fosfaationen een slecht oplosbare neerslag vormen (Lenntech, 2007).

Een doorslaggevende rol in dit proces spelen de specifieke eigenschappen van ijzer- en aluminiumoplossingen. Colloïdale deeltjes in het water hebben een negatieve lading. Deze wordt geneutraliseerd door de positieve lading van metaalionen van aluminium en ijzer. De deeltjes kunnen hierdoor samenklonteren tot vlokken (flocculatie) en vervolgens kunnen deze bezinken wanneer zij groot genoeg zijn.

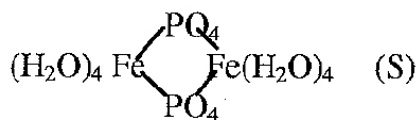
Relevant is de biochemische theorie achter dit proces. Voegt men ijzer(III)chloride aan water toe, dan treden de volgende vier chemische reacties op (Spaans, 1996):



Vervolgens worden dimeren gevormd, aangezien ijzerhydroxylionen een sterke neiging hebben tot polymeriseren. In chemische vergelijkingen (Spaans, 1996):



Naast OH^- ionen kunnen eveneens fosfaationen de plaats van watermoleculen rondom de ijzerionen innemen:



Aldus is er sprake van competitie tussen OH^- ionen en PO_4^{3-} ionen en deze competitie is afhankelijk van de zuurgraad van het water. Het gehele proces van hydrolyse van ijzerionen en polymerisatie van de hydrolyseproducten vindt plaats in minder dan een seconde en nadat deze processen hebben plaatsgevonden is er geen sprake van destabilisatie of verdere adsorptie.

De verwijdering van fosfaat verloopt volgens drie mechanismen (Spaans, 1996):

1. Ortho-fosfaat reageert direct met het ijzerion tot het slecht oplosbare ijzer(III)fosfaat volgens $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4 (\text{s})$.

2. Ortho-fosfaat wordt geadsorbeerd aan ijzerhydroxylionen.

3. Gesuspenderde deeltjes, die voor een deel uit fosfaat bestaan, worden tijdens het uitvlokken van ijzerhydroxyl-ionen ingekapseld in een ijzervlok.

In eerste instantie is de benodigde hoeveelheid vlokmiddel afhankelijk van de hoeveelheid aan te verwijderen fosfaat. Echter, ook de aanwezigheid van andere stoffen die met het vlokmiddel kunnen reageren dient in ogenschouw te worden genomen (Spaans, 1996).

Teneinde door middel van neerslag en bezinking fosfaatdeeltjes te verwijderen uit de waterkolom is aangroeiing van de colloïdale deeltjes essentieel. Deze aangroeiing kan worden gerealiseerd door de stabiliteit van de deeltjes op te heffen (negatieve lading reduceren), door toediening van driewaardige ijzer- of aluminiumzouten. Dit wordt ook wel coagulatie genoemd. Deze coagulatie resulteert in de vorming van vlokken. De zuurgraad heeft een grote invloed op het coagulatieproces. De pH heeft namelijk direct invloed op de lading van colloïden en op het type, de concentratie en lading van de ijzersoorten.

Er kan een onderscheid worden gemaakt tussen vier

verschillende mechanismen binnen het proces van coagulatie (Spaans, 1996):

1. Elektrostatische coagulatie
2. Adsorptieve coagulatie
3. Flocculatie
4. Precipitatie coagulatie ('sweep coagulation')

Elektrostatische coagulatie is een mechanisme waarbij door verhoging van het elektrolyetgehalte van een stabiele colloïdale oplossing zich meer tegenionen in het diffuse deel van de dubbellaag ophopen. De hoeveelheid elektrolyet die nodig is om destabilisatie te bereiken, wordt de vlokwaarde genoemd. Voordeel van driewaardige ionen zoals Fe^{3+} en Al^{3+} als destabilisator is de lage vlokwaarde (Spaans, 1996).

Onder adsorptieve coagulatie verstaat men destabilisatie door adsorptie van vlokmiddel aan de colloïdale deeltjes. De tegengestelde lading heeft als gevolg een wederzijdse aantrekking waardoor adsorptie wordt veroorzaakt. Door adsorptie van het vlokmiddel wordt de oppervlaktelading van de colloïdale deeltjes teniet gedaan (Spaans, 1996).

Onder flocculatie wordt verstaan destabilisatie door adsorptie en brugvorming door toevoeging van macromoleculen en polyelectrolyten. Flocculatie is eigenlijk onderdeel van adsorptieve coagulatie. Maar er is onderscheid gemaakt op basis van het soort vlokmiddel. Bij flocculatie gaat het om polymeren die, in vergelijking met de hydrolyseproducten van ijzer en aluminium, een veel hoger molecuulgewicht hebben. Groot voordeel hiervan is dat er bij hoogmoleculaire polymeren grotere en sterkere vlokken ontstaan bij lagere dosering.

Precipitatie coagulatie wordt ook wel 'sweep coagulation' genoemd. Destabilisatie berust niet op adsorptie van hydrolyseproducten, maar op insluiting van de deeltjes in ijzerhydroxide vlokken. Per deeltje is dus verhoudingsgewijs veel vlokmiddel nodig. In tegenstelling tot adsorptieve coagulatie kan bij toename van troebelmakende stof met een lagere dosering worden volstaan. Adsorptieve coagulatie en precipitatie vullen elkaar als het ware aan. Bij een laag specifiek oppervlak geldt de precipitatie coagulatie en bij toenemend specifiek oppervlak zal

de adsorptieve coagulatie de rol van precipitatie coagulatie terugdringen (Spaans, 1996).

Toegepaste methoden en resultaten tot dusver

Waterbeheerders en diverse overheden werken aan maatregelen om de externe eutrofiëring van laagveenplassen terug te dringen. In wateren met lange verblijftijden kan de afname van fosfor (P) zeer langzaam verlopen, ook als de externe aanvoer al zo ver is gereduceerd, dat het meer tot een meso- of oligotrofe toestand zou kunnen komen. Afgifte van P uit het sediment kan een belangrijke bron van P voor de waterkolom zijn. Het vrijkomen van P uit sediment wordt beïnvloed door verschillende factoren b.v. bioturbatie, chemische eigenschappen van het sediment, temperatuur en menging van het water (Chorus & Bartram, 1999). Als organisch materiaal aan de oppervlakte van het sediment wordt afgebroken, leidt dit vaak tot anoxische condities. Onder deze omstandigheden kan een grote hoeveelheid fosfor uit het sediment vrijkomen in de waterkolom. Aldus is er veel fosfor beschikbaar voor fytoplankton. Door het toevoegen van fosfaatbindende stoffen (AlCl_3 , FeCl_3 , AlSO_4 , Ca(OH)_2 en CaCO_3) kan de nalevering van fosfaat uit de bodem worden vermindert (Quaak et al. 1993).

Ook diverse andere maatregelen zijn in de laatste jaren zowel in binnen- als buitenland uitgevoerd en onderzocht.

Baggeren

Een zeer succesvolle manier om de fosfaatrijke toplaag te verwijderen is door middel van baggeren (Bengtsson et al., 1975). Maar baggeren kost vele miljoenen, levert veel overlast, kost veel ruimte en eventueel succes is niet altijd duurzaam (Quaak et al., 1993). Andere methoden zijn relatief goedkoop ten opzichte van baggeren. Schattingen over de kosten van fosfaatfixatie in het sediment komen uit op ongeveer 10 tot 20% van de kosten van baggeren.

Bovendien kunnen er problemen ontstaan met de berging van de specie (Quaak et al., 1990). Daarom wordt er niet veel gebaggerd. Wanneer toch wordt overwogen om de fosfaatrijke toplaag af te voeren, is het raadzaam om de fosfaatbeschikbaarheid te bepalen op verschillende dieptes. Te ondiep afgraven kan leiden tot sterke eutrofiëring en te diep afgraven kost onnodig veel geld (Lamers et al., 2005). Wanneer er echter zoveel slib is afgezet dat de watterdiepte over een groot oppervlakte moet worden vergroot, dan is baggeren de enige techniek die in aanmerking komt (Quaak et al., 1990).

Zandsuppletie

Afdekken met zand is een andere optie die in ontwikkeling is. Hierbij wordt de waterbodem afgedekt met een schone zandlaag van 10 centimeter, bestaande uit fosfaatarm en ijzerrijk en/of kalkrijk zand (Lucassen et al., 2008).

Binding door middel van aluminium

Er wordt ook geëxperimenteerd met het binden van fosfaat in de bodem met aluminium. Het doel van deze methode is de fixatie van fosfaat in de bodem. In de literatuur (Cooke et al., 1986) worden diverse projecten beschreven waar in relatief diepe meren de waterkolom behandeld is met aluminiumzouten om de fosfaten te binden. Hiermee zijn zeer goede resultaten behaald. De fosfaatconcentratie in het water bleek zich zelfs meer dan 10 jaar na behandeling op een constant laag niveau te handhaven. In ondiepe meren zijn de resultaten echter teleurstellend, gezien de fosfaatconcentratie in het oppervlaktewater zeer snel wenselijk geachte waarden kan overschrijden (Cooke et al., 1986).

Nadeel van deze methodes is dat het karakter van de plas sterk wordt veranderd of dat er “gebiedsvreemde” stoffen worden aangebracht. Voor specifieke toepassingen kunnen ze zeer geschikt zijn. In principe is aluminiumchloride, dat in de Verenigde Staten veel meer gebruikt wordt voor fosfaatfixatie dan

ijzerchloride, beter geschikt omdat het niet gevoelig is voor redox veranderingen. In de Verenigde Staten is de methode veelvuldig toegepast in gestratificeerde meertjes met als fosfaatbindende stof AlCl_3 .

Aluminium is echter het meest algemene metaal op aarde, en het toedienen van bijvoorbeeld ijzer bleek door verdringing tot hogere aluminiumconcentraties te leiden dan het toedienen van aluminium. Alleen bij sterke verzuring neemt de mobiliteit en toxiciteit van aluminium sterk toe. Zo lang de bodem voldoende gebufferd blijft, lijkt er geen bezwaar te zijn (Lamers et al., 2005).

Voor de verwijdering van fosfaat door middel van aluminium geldt dat voor 1 gram P 0.87 gram Al nodig is, wat leidt tot 3.94 gram AlPO_4 (Aquarama, 2008).

Binding door middel van calcium

In Canada zijn er goede ervaringen met Ca(OH)_2 en CaCO_3 , maar vooral in meren met hard water (Zhang & Prepas, 1996). Voorwaarden voor een altijd blijvend succes van de methode zijn een lage aanvoer van externe nutriënten, voldoende diepte van het meer om resuspensie van het sediment te voorkomen en een goede keuze van de chemicaliën.

CaCO_3 en Ca(OH)_2 zijn niet toxisch, relatief goedkoop, en een pH shock kan worden vermeden bij zorgvuldige dosering.

Via bekalking is het mogelijk om een aanzienlijk deel van de ijzergebonden fosfaatfractie om te zetten in calciumgebonden fosfaatfractie. Deze calciumfosfaten kunnen redelijk onoplosbaar zijn. Op veenbodems kan bekalking echter leiden tot een versnelde veenafbraak en mineralisatie.

Binding door middel van ijzer

Een langer bekende, maar nog niet in laagveenplassen toegepaste methode om de interne eutrofiëring terug te dringen is ijzeradditie in de bodem. De hoeveelheid ijzer in de bodem is vaak te laag, het OBN deskundigenteam Laagveenwateren noemt

ijzeradditie in bodem als een mogelijk belangrijke maatregel (Lamers et al., 2001; Lamers et al., 2005; Lamers, 2006). In laagveenwateren met een lage fosfaat- en sulfaatlast kan overwogen worden om het fosfaat bij te hoge interne concentraties binnen het gebied vast te leggen, door behandeling van de bodem met ijzer. Voor de toepassing in Nederland wordt als fosfaatbindende stof FeCl_3 gebruikt (Boers et al., 1994, Lamer et al., 2001; Quaak et al., 1990). Uit onderzoek is gebleken dat FeCl_3 de best werkende ijzerverbinding is die toegediend kan worden (Smolders et al., 2001).

Voor de verwijdering van fosfaat door middel van ijzer geldt dat voor 1 gram P 1.8 gram Fe nodig is, wat leidt tot 4.87 gram FePO_4 (Aquarama, 2008).

Boers en Wijesooriya (1989) concludeerden door middel van laboratoriumonderzoek dat ijzerchloride zowel onder toxische als onder anoxische omstandigheden in principe bruikbaar is om fosfaten te binden en dat behandeling van de toplaag van de bodem met deze ijzeroplossing goede perspectieven biedt. Op basis van deze gegevens is de ijzeradditiemethode verder ontwikkeld.

Het ijzer moet diep genoeg worden ingebracht (10-20 cm diep in het sediment) om te voorkomen dat het door resuspensie weer verdwijnt. Onder aërobe omstandigheden bindt ijzer fosfaat, onder anaërobe omstandigheden kan fosfaat weer vrij komen. De dosering ligt in de orde van 100-500 g Fe m².

Het toelaten of instellen van een waterpeilfluctuatie, waarbij een aanzienlijk deel van het gebied in de zomer droogvalt, kan helpen doordat een deel van het geoxideerde ijzer bij nieuwe vernatting beschikbaar blijft voor fosfaatbinding (Lucassen & Roelofs, 2005; Smolders et al., 2003). Het laten droogvallen van laagveenplassen blijkt in de praktijk echter geen geschikte maatregel.

Op bodems die zeer fosfaatrijk zijn zal ijzersuppletie waarschijnlijk geen duurzame oplossing zijn in verband met het continu vrijkomen van grote hoeveelheden fosfaat (Lamers et al., 2005).

Het injecteren van ijzerchloride in de waterbodem blijkt op korte termijn zeer succesvol om eutrofi-

ering in laagveenwateren te bestrijden. Dit is gedemonstreerd in de veenplas Klein Vogelenzang, Reeuwijkse Plassen (Boers, 1991). Nader onderzoek is uitgevoerd in Groot Vogelenzang (Quaak et al, 1990; Boers et al., 1992; Boers et al., 1994). De plas Groot Vogelenzang is 18 hectare groot en tussen de 1 en 2,5 meter diep. De bodem bestaat voornamelijk uit veen.

De ijzerchloride oplossing (40%) is gecontroleerd in de waterbodem geïnjecteerd, waarbij de aanwezige fosfaten in zowel de toplaag van de waterbodem als in de bovenstaande waterkolom vastgelegd worden in een inerte en onoplosbare verbinding.

De dosering heeft plaatsgevonden door middel van een injectievaartuig, speciaal ontwikkeld voor het project. Er is uitgegaan van een dosering van 100 g Fe/m² over een behandelingsdiepte van 15-20 cm. Hierbij is het ijzergehalte in de bodem met ca. 10% verhoogd. Met een waterpomp en een sproeibalk vlak boven de bodem is de gewenste dosering bewerkstelligd, waarbij een goede menging tot stand is gekomen door middel van waterjets die zijn gemonteerd op de sproeibalk. Met elektronische plaatsbepaling is het plasoppervlak systematisch afgewerkt. In Groot Vogelenzang was de eerste weken de fosfaatnalevering uit de bodem drie maal zo laag geworden. Het fosfaatgehalte nam direct na de toediening sterk af en het doorzicht nam aanzienlijk toe. Ook de concentratie van chlorofyl-a vertoonde tijdens de behandeling een duidelijke afname. Als gevolg van de toediening van FeCl₃ trad er gedurende de behandeling een acceptabele stijging van het chloride gehalte op en vertoonde de pH een lichte daling. Een roodkleuring van het water door toevoeging van het ijzer werd in het geheel niet waargenomen. Ook was er geen sprake van vissterfte. De eerste resultaten bleken aldus zeer hoopgevend. Fosfaatfixatie leek te leiden tot een directe verbetering van de waterkwaliteit. Maar is de methode duurzaam, oftewel zijn de opgetreden verbeteringen 1 of 2 jaren nog van kracht? De uiteindelijke resultaten waren desondanks teleurstellend, waarschijnlijk omdat de verblijftijd in het meer korter was (1 maand) dan ver-

wacht. Het experiment in Groot Vogelenzang heeft ongeveer 5800 euro per hectare gekost.

In Canada is onderzoek gedaan naar de effecten van FeCl₃ op fosfaatconcentraties door middel van toediening in een plas op kleine schaal. Een duidelijke rode verkleuring was waarneembaar. De pH waarden werden direct na toediening behoorlijk laag, maar na de toediening steeg de pH binnen enkele weken gestaag naar de originele waarde. Dit had geen consequenties op de gesteldheid van flora en fauna. Een betere ijzer-fosfaatratio werd bewerkstelligd en aldus is op grond van dit onderzoek geconstateerd dat met toediening van FeCl₃ het gewenste effect werd verkregen (Darling et al., 2007)

Op korte termijn kan beijzering van veenbodems zeer succesvol zijn, zoals gedemonstreerd in een sloot in De Bruuk (Smolders et al., 1995), maar het effect duurt meestal niet langer dan één seizoen. Hierdoor dient de behandeling herhaalt te worden en wordt deze methode niet gezien als zijnde functioneel. De duur van de werkzaamheid wordt namelijk in sterke mate bepaald door de snelheid van ijzerconsumptie, dat wil zeggen door de fluxen van fosfaat en sulfide. In gebieden met een hoge fosfaat- en/of sulfaataanvoer zal beijzering dus geen duurzame oplossing zijn.

Voor het Uddelermeer, een relatief sterk geïsoleerde pingo-ruïne met een dikke veenbodem, is deze maatregel voorgesteld om de fosfaatconcentratie in de waterlaag te reduceren. Een enclosureexperiment liet zien dat dit een goede optie was (Witteveen + Bos, 2003).

In principe kan fixatie met ijzer- of aluminiumzouten ook gebruikt worden in fosfaatrijke kraggen en schraallanden, mits het in de bodem geïnjecteerd wordt. Dit is momenteel in onderzoek. Bevloeiën met ijzerrijk water heeft geen zin, omdat de pH van (zuurstofhoudend) oppervlaktewater onverantwoord laag wordt. Bij neutrale pH (sterk gebufferd water) oxideert het ijzer tot roest (oranje vlokken) en zal het niet in de bodem treden (Smolders et al., 1995). Voor wat betreft FeCl₃ moet overigens gewezen worden op de risico's bij lage temperaturen van de

40% oplossing. Bij enkele graden Celsius onder nul begint de oplossing uit te kristalliseren (van Puffelen, 1982). Met het oog op het grootschalige experiment in Terra Nova is dit van belang aangezien de oplossing leidingen zou kunnen doen verstopen.

Aluminium versus ijzer

Anno 2008 is een ijzerhoudend middel niet meer vanzelfsprekend de eerste keuze. De toepassing van aluminiumzouten - en dan vooral specifiek ontwikkelde blends van aluminium met andere anorganische of organische componenten - biedt in veel gevallen voordelen. Bovendien zijn ijzerzouten zure zouten en is aluminium amfoteer, wat wil zeggen dat naast de zure varianten ook een alkalische variant - natriumaluminaat - met specifieke kenmerken en voordelen bestaat (Aquarama, 2008).

Per 1 gram P is 1.8 gram Fe nodig, resulterend in 4.87 gram FePO_4 , bij Al is 0.87 gram nodig resulterend in 3.94 gram AlPO_4 . De laatste geeft aldus minerale droge stof, mede gezien het hogere atoomgewicht van Fe (56) in vergelijking tot Al (27) (Aquarama, 2008).

Ijzer zorgt daarnaast voor een hogere Me/P verhouding door reacties met H_2S en vooral door vorming van hydroxides, Aluminium doet dit minder en hierdoor is er minder sprake van overdosering (Aquarama, 2008).

De optimale pH voor werking van ijzer is ca. 5.4, die van aluminium ca. 6.3 (Aquarama, 2008).

Aluminiumzouten worden veelal geproduceerd en gezuiverd door membraanprocessen en bevatten daardoor in de regel minder zware metalen. Ijzerzouten ondergaan dit proces niet en belasten het milieu aldus met zware metalen in de vaste stof/slibfase. Bij ijzerzouten komen tevens chloride- dan wel sulfaatresten (afhankelijk van de gebruikte oplossing) in de waterfase terecht. Bij aluminium gebeurt dit minder. Daarentegen zijn aluminiumresten in de waterfase milieuschadelijk, maar voornamelijk bij een lage pH (Aquarama, 2008).

Een groot nadeel van ijzerzouten is de verlaging van

de pH. Deze verlaging van de pH wordt voornamelijk veroorzaakt door de vorming van verschillende ijzerhydroxyl-ionen.

Verder spelen uiteraard ook financiële overwegingen een rol. Ijzerzouten hebben als toepassing het voordeel dat ze relatief goedkoper zijn dan aluminiumzouten.

Verwachtingen m.b.t. de pilot studie

Met het oog op de pilot studie kunnen op basis van dit literatuuronderzoek een aantal zaken worden verwacht en kunnen hypothesen worden geformuleerd. Zo wordt na toediening van ijzerchloride een daling van de zuurgraad verwacht. Naar verwachting komt deze daling van zuurgraad voort uit op de eerste plaats de toediening van het in het doseringsvat aanwezige zoutzuur, en op de tweede plaats wordt verwacht dat door de toediening van ijzerchloride oplossing en daarmee veel Fe^{3+} ionen in oplossing diverse chemische reacties zullen plaatsvinden, waarbij ijzerhydroxylionen worden gevormd. Naar verwachting zal hierbij de pH van de waterkolom eveneens dalen als gevolg van het vrijkomen van vele waterstofionen.

Deze daling wordt op basis van de berekeningen (Appendix 4) in periode 1 (doseringsintensiteit van 522 liter/hectare/week) zeker niet lager dan minimaal 2.9 verwacht. In deze hypothetische situatie met een pH van 2.9 zou alle toegevoegde zoutzuur in het systeem zijn blijven hangen (maximale toename van $8.1 \cdot 10^{-5}$ mol H^+ per liter), zouden alle beschikbare ijzerionen reageren tot ijzerhydroxiden (maximale toename van $1.57 \cdot 10^{-3}$ mol H^+ per liter) en zou van buffercapaciteit geen sprake zijn.

Deze hypothetische pH waarde van 2.9 is voor het ecosysteem desastreus te noemen en aldus is een dergelijk lage waarde niet gewenst, maar naar verwachting zal de buffercapaciteit van de bodem in de proefbak hoog genoeg zijn om deze verandering van zuurgraad te kunnen opvangen. Voorgaande onderzoeken hebben immers niet geleid tot grote pro-

blemen omtrent de zuurgraad. Waarden voor pH in voorgaand onderzoek zijn niet onder de 6.5 gekomen. Aldus is de verwachting niet dat de bodem in het buffertraject van kationuitwisseling terecht komt, maar in het carbonaatbuffertraject zal blijven.

De verwachting is dat de overvloed aan driewaardige ijzerionen in de waterkolom zal leiden tot een goed proces van flocculatie, zoals bekend uit de literatuur. Er zal sprake zijn van neerslag en bezinking van ingesloten fosfaatdeeltjes als gevolg van coagulatie en de verwachting is dat op deze manier de bodem wederom een voldoende hoeveelheid aan ijzer zal bevatten.

In voorgaande onderzoeken is uitgegaan van een dosering van 100 g Fe/m² en deze uiteindelijke dosering zal in de pilot ook worden nagestreefd.

Naast de vorming van ijzer(hydr)oxiden worden niet veel nevenreacties verwacht. Het gebied van de proefbak is niet sulfaatrijk en er wordt derhalve geen vorming van ijzersulfiden of ijzercarbonaat verwacht.

De resultaten van voorgaande studies (Boers et al., 1994, Lamer et al., 2001; Quaak et al., 1990) geven reden om aan te nemen dat toediening van ijzer in de bovenlaag kan leiden tot vermindering van nalevering van fosfaat uit de bodem op korte termijn. Er wordt dan ook vanuit gegaan dat op de korte termijn ook de ijzersuppletie methode van deze pilot studie kan leiden tot een mogelijke oplossing voor het probleem van interne eutrofiëring. Op de langere termijn (meerdere jaren) zijn de resultaten van voorgaand onderzoek teleurstellend te noemen. Aldus zijn de verwachtingen voor positieve uitkomsten op de langere termijn niet hoog. Echter, de manier waarop de ijzerchloride oplossing wordt toegebracht (direct in de waterkolom zodat het ijzer kan neerslaan in de waterbodem en niet direct in de waterbodem geïnjecteerd) is verschillend in dit onderzoek.

2. METHODEN, MATERIALEN EN ONDERZOEKSLOCATIE

De hoofdvraag van het onderzoek waarvoor deze pilot is uitgevoerd is of door toediening van ijzer op de grenslaag tussen bodem en water een situatie kan worden gecreëerd waarbij continu fosfaat wordt gebonden aan geoxideerd ijzer met als doel interne eutrofiëring te reduceren. Essentie van de pilot is om te bestuderen of het ijzer daadwerkelijk door middel van vlokvorming en bezinking in de bodem terecht komt en wat de gevolgen zijn in de waterkolom bij een dosering op kleine schaal.

De doseringsinstallatie

Wanneer men ijzer gebruikt voor binding van het aanwezige fosfaat, dient men dit ijzer in opgeloste vorm toe te voegen aan de waterkolom. Toevoeging als metaal of oxide heeft geen zin. Daarom is gekozen voor een dosering in de vorm van ijzerchloride. Op een fundament van aangemeerde pontons is een installatie gebouwd voor de suppletie, bestaande uit een 1000 liter tank ijzerchloride, een vastgemonterde elektromotor en een pijp onder water om tot een degelijke stuwung te komen. Eerst wordt er 50 liter vanuit de grote tank in een 50 liter vat gegoten. Vervolgens wordt een flux van ijzerchloride oplossing vanuit het vat door een slangetje bewerkstelligd op basis van zwaartekrachtepotentiaal. De ijzerchloride

oplossing loopt in de stuwingspijp die wordt aangedreven met de elektromotor. Een duidelijk waarneembare bruine wolk verdeelt zich goed over de gehele proefbak.

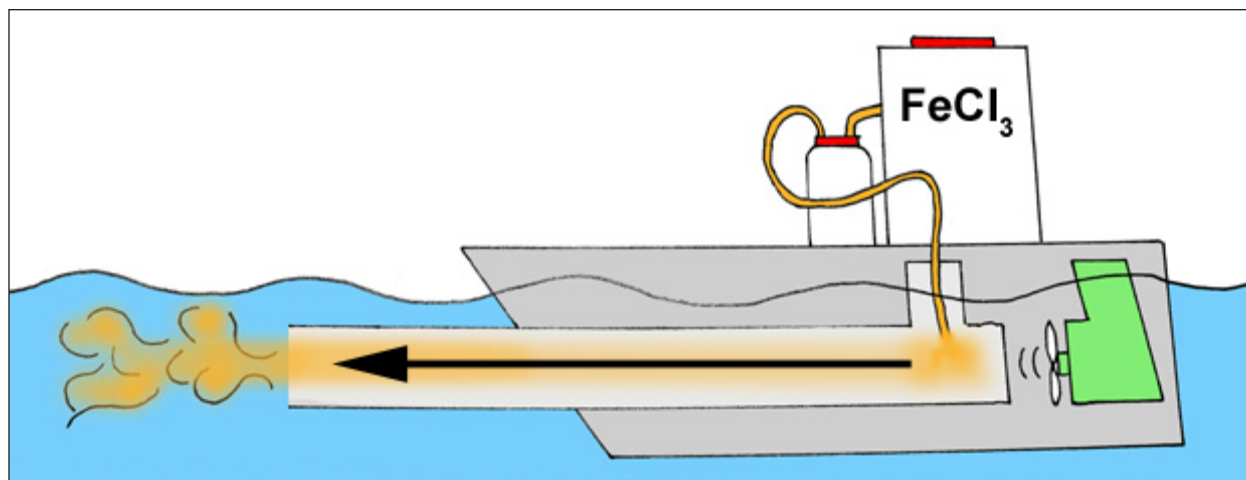
Er is uitgegaan van een uiteindelijke dosering van 100 gram Fe per m². De pilot is gestart met een doseringsintensiteit van 50 liter per werkdag. Dat houdt in 622 liter per hectare per week (vijf werkdagen, want in het weekeinde is niet gedoseerd). Ervaring leert dat het gemiddeld twee uur duurt voordat een dosering van 50 liter is bewerkstelligd.

De doseringsactiviteiten worden uitgevoerd met inachtneming van de veiligheid. Dit houdt in dat de overheveling van ijzerchloride in het 50 liter doseringsvat en de verdere aansluiting van het slangetje wordt bewerkstelligd in een chemisch verantwoord pak, handschoenen en een veiligheidsbril.

De installatie is door middel van een hekwerk en sloten vandalismebestendig gemaakt. Geluidsoverlast is voorkomen door gebruik te maken van een roeiboot en een elektromotor voor de aandrijving van de dosering.

Een specificatie van de ijzerchloride oplossing zoals gebruikt is bijgevoegd als appendix II.

De monitoring



Figuur 2.1; Een schematisch overzicht van de proefopstelling zoals die is toegepast binnen de pilot.

Naast visuele waarneming in het veld bestaat de dagelijkse monitoring uit plaatselijk meten van temperatuur, EGV, pH en turbiditeit.

Om de ontwikkeling in zuurgraad van het water te monitoren zijn waarden voor pH gemeten met de WTW pH 330i set.

Voor het meten van de turbiditeit is de Hach 2100P Turbidimeter gebruikt.

De EGV-waarden (elektrisch geleidingsvermogen) zijn gemeten met de WTW LF 197 EGV-meter. Deze waarden geven indirect een indicatie van het chloride gehalte in de waterkolom.

Deze dagelijkse metingen zijn verricht aan monsters die zijn genomen op een afstand van vijf meter vanaf het inlaatpunt. De monsters zijn genomen voordat de doseringsactiviteiten zijn gestart.

Daarnaast is er tweewekelijks bemonsterd en geanalyseerd op stoffen door het Waterlaboratorium, met name om antwoord te kunnen geven op de onderzoeksvragen omtrent de concentraties van ijzer en fosfaat in de waterkolom.

Vanaf 18-09 2009 zijn dagelijks monsters genomen om een beter beeld te krijgen van het verloop van metalen in oplossing.



Figuur 2.2; De proefinstallatie in de praktijk.

Op 20 augustus zijn monsters genomen van de bodem en op 16 juni, 27 juli, 20 augustus, 18 september, 8 oktober en 3 november zijn op zes verschillende plaatsen in de referentiebak en de proefbak monsters genomen van het bodemvocht voor analyse van de ijzerconcentraties aan de Radboud Universiteit. Daarnaast zijn in de perioden 27-7 t/m 20-8, 20-8 t/m 7-10 en 7-10 t/m 3-11 in de proefbak vijf sedimentvallen uitgezet om de concentraties in het bezinksel van ijzervlokken te meten.

Verschillende perioden van dosering

In totaal kunnen binnen de pilot vijf verschillende perioden dosering worden onderscheiden (tabel 2.1). Van 07-07 tot 14-08 2009 is gedoseerd met 50 liter per dag. Vanwege een zeer sterke daling van pH waarden is er een rustperiode ingelast. De dosering is wederom hervat met een gehalveerde intensiteit (25 liter per dag). Een immer aanwezige daling van pH is aanleiding geweest om vanaf 20-09 2009 te

Tabel 2.1; De verschillende perioden van dosering.

Periode	Data 2009	Intensiteit in liters	Intensiteit in gram Fe
1	07-07 t/m 14-08	50 ltr./dag (622 ltr/hect/week)	12 g Fe/m ² /week
2 (rust)	17-08 t/m 07-09	0 ltr./dag (0 ltr/hect/week)	0 g Fe/m ² /week
3	07-09 t/m 18-09	25 ltr./dag (311 ltr/hect/week)	6 g Fe/m ² /week
4	21-09 t/m 25-09	15 ltr./dag (186.6 ltr/hect/week)	3.6 g Fe/m ² /week
5 (rust)	25-09 t/m 27-11	0 liter/dag (0 ltr/hect/week)	0 g Fe/m ² /week

starten met een dosering van 15 liter per dag. Vanaf 29-09 2009 is niet meer gedoseerd.

In tabel 2.1 staan ook de doseringsactiviteiten uitgedrukt in massa Fe per vierkante meter. Deze waarden geven een indicatie van de theoretisch beschikbaar gestelde ijzerionen per vierkante meter bodem. In hoofdstuk 3 is besproken hoeveel van deze waarden daadwerkelijk in de bodem zijn aangetroffen na dosering.

In totaal is uiteindelijk 85 gram Fe per vierkante meter gedoseerd.

Terra Nova

Het grootschalige project na afloop van deze pilotstudie zal worden uitgevoerd in de laagveenplas 'Terra Nova'. Deze plas van 85 hectare wordt beheerd door Waternet en is al lange tijd onderwerp van studie en herstelexperimenten. Van 1987 tot 2004 was er een jaarrond blauwalgengroei. In 2003/2004 is de aanwezige brasem afgevisd, met als gevolg dat de blauwalgengroei verdween en het water in de plas in winter en voorjaar helder werd. Opwerveling van bodemslib door wind speelt in deze plas door de vele legakkers geen rol van betekenis (ter Heerdt & Hootsmans, 2007). Het herstel van een gevarieerde waterplantenvegetatie kan snel plaatsvinden (van de Haterd & ter Heerdt, 2007). Echter, er vindt sinds 2005 in de zomer weer een sterke bloei van blauwalgen plaats. Deze bloei wordt veroorzaakt doordat de fosfaatconcentratie nog te hoog is met een waarde van 0.09 mg/liter (Dionisio Pires, 2007). De water- en nutriëntenbalans, inclusief het aandeel vanuit de

bodem en vogels in Terra Nova, is uitvoerig onderzocht (Brouwer en Smolders, 2006; Witteveen+Bos, 2005; Schep, 2007; Bakker, 2008).

Medio 2010 is de externe nutriëntenbelasting door een aantal maatregelen beperkt. De interne belasting is de grootste post. Uitgebreide ecologische modellering (Schep, 2007) voorspelt dat de belasting mogelijk nog steeds te hoog zal zijn om algenbloei te voorkomen. Herstel van de plas zou dus te lang kunnen gaan duren en dus zijn aanvullende fosfaatbeperkende maatregelen wenselijk. Terra Nova is daarmee een ideale onderzoekslocatie voor het grootschalige project.

De proefbak voor de pilot studie

Zoals gezegd is er, voordat met het grootschalige experiment wordt gestart, een pilot uitgevoerd in een van de proefbakken, gelegen in Terra Nova. Deze proefbak is door middel van een damwand afgesloten van het grote meer. De proefbak heeft een oppervlakte van 4020 m² en een inhoud van 4108 m³. De daarnaast gelegen proefbak met vergelijkbare afmeting wordt gebruikt als 'referentiebak'. Figuur 2.5 geeft een indicatie van de afmetingen van de proefbak.

Een uitgebreide vegetatiekartering heeft geleid tot de conclusie dat vegetatie totaal afwezig is in beiden proefbakken. Dit in tegenstelling tot vorige jaren, getuige voorgaande vegetatiestudies in Terra Nova. Voorheen werd veel Smalle Waterpest aangetroffen in beide proefbakken, destijds reeds afgesloten van de grote plas.



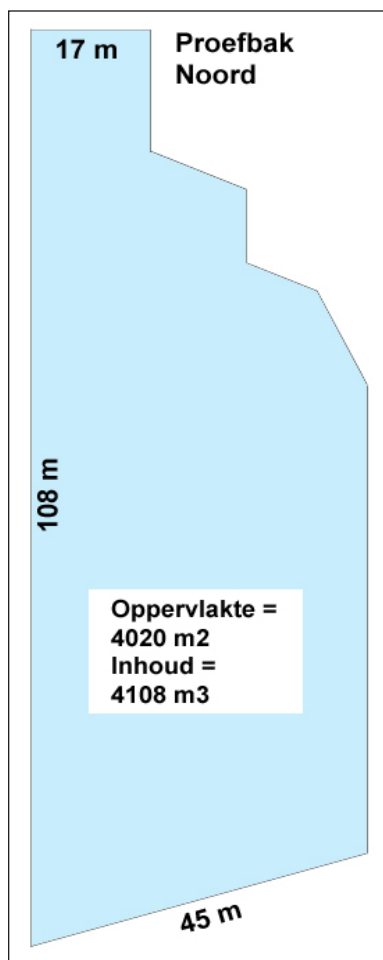
Figuur 2.3; Een indicatie van de locatie van de proefbak en de referentiebak.

Tabel 2.1; Fosfaatbelasting Terra Nova.

Fosfaatbelasting in $g/m^2/jaar$	
Neerslag	0.02
Kwel	0.04
Inlaat uit Loenderveense Plas	0.02
Inlaat voor Terra Nova	0.01
Afstroming land Terra Nova	0.01
Vogels	0.01
Bodem	0.1
Totaal	0.22



Figuur 2.4; De proefbak in juni 2009.



Figuur 2.5; De afmetingen, oppervlakte en inhoud van de proefbak.

3. RESULTATEN

Grafieken en tabellen met resultaten voor de verschillende perioden zijn apart weergegeven in appendix III.

De ontwikkeling in zuurgraad

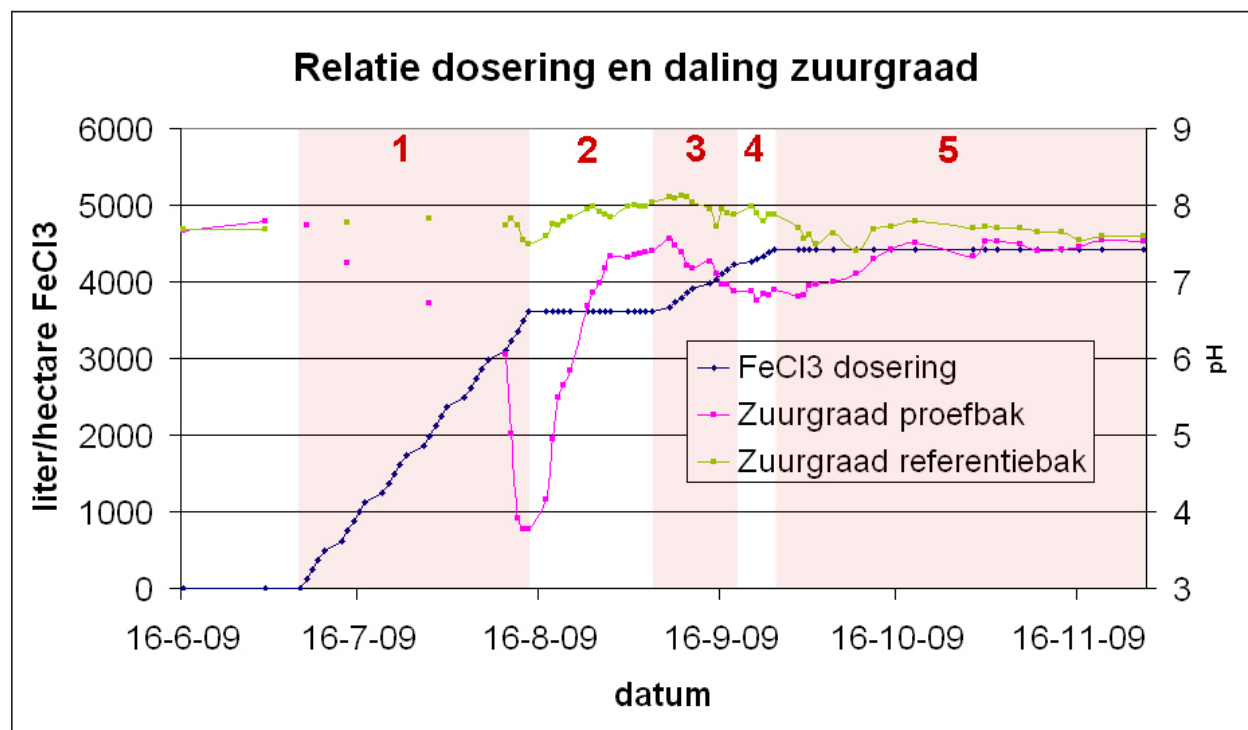
Periode 1: De zuurgraad van het water is na verloop van tijd in de proefbak behoorlijk omhoog gegaan (zie Appendix 4, figuur AP3.1) met als gevolg een zeer duidelijk waarneembare daling van de pH. Deze daling volgt bij benadering een duidelijke logaritmische trend met richtingscoëfficiënt van $-2.203 \ln$ getuige een R^2 waarde van 0.90. Op het moment dat een pH van 3.77 was bereikt (14-08-2009) is tijdelijk met de dosering gestopt (ingang periode 2).

Om een indruk te krijgen van de hoeveelheid waterstof-ionen die door de dosering worden toegevoegd, de hoeveelheid waterstof-ionen die door de vorming van ijzer(hydr)oxiden vrijkomen en de mate waarin het bufferend vermogen van de waterbodem een da-

ling van pH-waarden kan compenseren zijn enkele berekeningen uitgevoerd. Appendix IV geeft een voorbeeld van de berekening over periode 1.

Uit de berekening volgt dat een toename van $8.1 \cdot 10^{-5}$ mol H^+ per liter afkomstig is van het zoutzuur. Dit is slechts een kleine hoeveelheid ten opzichte van de totale toename van $1.70 \cdot 10^{-4}$ mol H^+ /liter. Dit betekent dat het overgrote deel van de toename van H^+ ionen toe te schrijven is aan de chemische reacties waarbij hydroxiden worden gevormd. Hoe groot deze hoeveelheid H^+ ionen precies is, valt niet exact te berekenen. De verhouding tussen de verschillende reacties die leiden tot ijzerhydroxylionen, zoals beschreven in hoofdstuk 1, is immers niet bekend en er treden daarnaast nevenreacties op. Wel is berekend hoeveel H^+ ionen vrij zouden komen in het hypothetische geval dat alle toegevoegde Fe ionen leiden tot hydroxide vorming. Een overzicht is gegeven in tabel 3.1.

Periode 2: Een veel te lage pH en opgeloste meta-



Figuur 3.1; De ontwikkelingen van de zuurgraad gezien over alle perioden van dosering.

len, die zouden kunnen leiden tot toxische condities, dat is natuurlijk niet de bedoeling en aldus is een rustperiode van drie weken ingelast. De pH steeg in die periode gestaag richting de oorspronkelijke waarde. Dit betekent dat het bufferend vermogen van de waterbodem in ieder geval nog niet verloren is gegaan.

Periode 3: De pH bleef nog steeds niet constant. De daling van pH-waarden verloopt weliswaar een stuk minder snel, maar toch is dit een reden geweest om op 18-09 de dosering met 25 liter per dag te stoppen. De daling volgt bij benadering een logaritmische trend met richtingscoëfficiënt van $-0.302 \ln$ getuige een R^2 waarde van 0.91.

Ook voor periode 3 zijn enkele berekeningen uitgevoerd teneinde inzicht te krijgen in de manier waarop de pH wordt beïnvloed.

0-situatie: $\text{pH} = 7.56 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7.56} = 2.75 \cdot 10^{-8}$ mol/liter. Eind-situatie: $\text{pH} = 6.88 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6.88} = 1.32 \cdot 10^{-7}$ mol/liter. Conclusie: $1.04 \cdot 10^{-7}$ mol/liter

is er netto bijgekomen over 15 dagen. Berekeningen volgens hetzelfde principe als bij periode 1 leiden tot de volgende conclusies. Er wordt uitgegaan van een toename van $1.48 \cdot 10^{-5}$ mol per liter afkomstig van het zoutzuur. Alleen de hoeveelheid H^+ ionen die worden toegevoegd in de vorm van zoutzuur direct uit het vat is al meer dan de totale toename zoals gemeten in de waterkolom. Daar komt de hoeveelheid H^+ ionen die vrijkomt bij de vorming van hydroxides nog bij. Aldus kan men stellen dat het bufferend vermogen van de waterbodem nog erg hoog is tijdens periode 3.

Periode 4: 0-situatie: $\text{pH} = 6.88 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6.88} = 1.32 \cdot 10^{-7}$ mol/liter. Eind-situatie: $\text{pH} = 6.89 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6.89} = 1.29 \cdot 10^{-7}$ mol/liter. Conclusie: $3 \cdot 10^{-9}$ mol/liter is de netto afname over 5 dagen dosering van 15 liter per dag. Deze waarde is verwaarloosbaar.

Tijdens deze doseringsperiode vertoont de netto totale hoeveelheid H^+ ionen in het systeem een zeer

Tabel 3.1;

	pH 0-sit.	pH eindsit.	$[\text{H}^+]$ toegevoegd als zoutzuur (mol/liter)	$[\text{H}^+]$ toename na polymerisatie Fe^{3+} (mol/liter)	$[\text{H}^+]$ toegevoegd totaal (mol/liter)	$[\text{H}^+]$ toename in werkelijkheid (mol/liter)	Ratio (%)
Periode 1 07-07 t/m 14-08 522 ltr/hect/week	7.73	3.77	$8.10 \cdot 10^{-5}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$	86
Periode 2 (rust) 17-08 t/m 07-09 0 ltr/hect/week	4.16	7.56	0	0	0	$-6.92 \cdot 10^{-5}$	n.v.t.
Periode 3 07-09 t/m 18-09 311 ltr/hect/week	7.56	6.88	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$2.14 \cdot 10^{-4}$	$2.28 \cdot 10^{-4}$	$1.04 \cdot 10^{-7}$	99
Periode 4 21-09 t/m 25-09 186.6 ltr/hect/week	6.88	6.89	$4.19 \cdot 10^{-6}$	$6.43 \cdot 10^{-5}$	$6.85 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-9}$	100
Periode 5 (rust) 25-09 t/m 27-11 0 ltr/hect/week	6.81	7.53	0	0	0	$-1.25 \cdot 10^{-7}$	n.v.t.
TOTAAL 07-07 t/m 27-11 210 ltr/hect/week	7.73	7.53	$9.91 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-8}$	100

lichte afname. Alle H^+ ionen die als gevolg van de toediening van zoutzuur en de vorming van ijzerhydroxiden in het systeem komen kunnen worden weggevangen, getuige een zo goed als stabiele pH waarde. Figuur AP3.4 geeft de curver weer van de pH waarden in de proefbak en de referentiebak. Een lineaire trendlijn met een richtingscoëfficiënt van 0.008 wijst op een zo goed als stabiele pH.

Periode 5: Een laatste rustperiode van twee maanden laat zien in hoeverre en binnen welk tijdsbestek het systeem na deze doseringsactiviteit kan herstellen van de lage pH waarden. De pH komt stijgt wederom richting de 7.5, wat betekent dat het bufferend vermogen van de waterbodem immer zijn werk doet (figuur AP3.5).

Figuur 3.1 geeft een indicatie van de ontwikkeling van de zuurgraad tijdens alle perioden van dosering in zowel de proefbak als de referentiebak. Een duidelijke relatie is zichtbaar tussen doseringsactiviteit en daling van de pH.

In tabel 3.1 staan per periode de hoeveelheden H^+ ionen zoals verwacht in de waterkolom te komen na dosering, respectievelijk als gevolg van toediening in de vorm van zoutzuur, in de vorm van eindproducten van polymerisatie zoals besproken op bladzijde 10 en de totale te verwachten toename aan H^+ ionen. Eveneens is in de tabel de werkelijke toename zoals gemeten weergegeven, om een indicatie te kunnen geven van de ratio overgebleven H^+ ionen die daadwerkelijk geleid hebben tot daling van de zuurgraad. Uit de hoge ratiowaarden volgt dat zo goed als alle toegevoegde H^+ ionen in de perioden 3 en 4 en over het totaal gezien kunnen worden opgevangen door het systeem, hetzij door het bufferend vermogen van de bodem, hetzij door verdunning door fluxen in en uit het systeem. In periode 1 is de laagste ratiowaarde (86%) gevonden, waaruit eens te meer blijkt dat bij betreffende doseringsintensiteit het bufferend vermogen van de waterbodem de zuurgraad niet kan compenseren.

Uitleg omtrent berekeningen staat in Appendix IV.

De ontwikkeling in turbiditeit

Periode 1: Er is gedoseerd met 50 liter per dag. De effecten waarneembaar in het veld waren verbluffend. Na anderhalve week dosering werden vlokken in de waterkolom waarneembaar en als gevolg van het neerslaan van deze vlokken werd het water drie weken na de start van het experiment een stuk helderder.

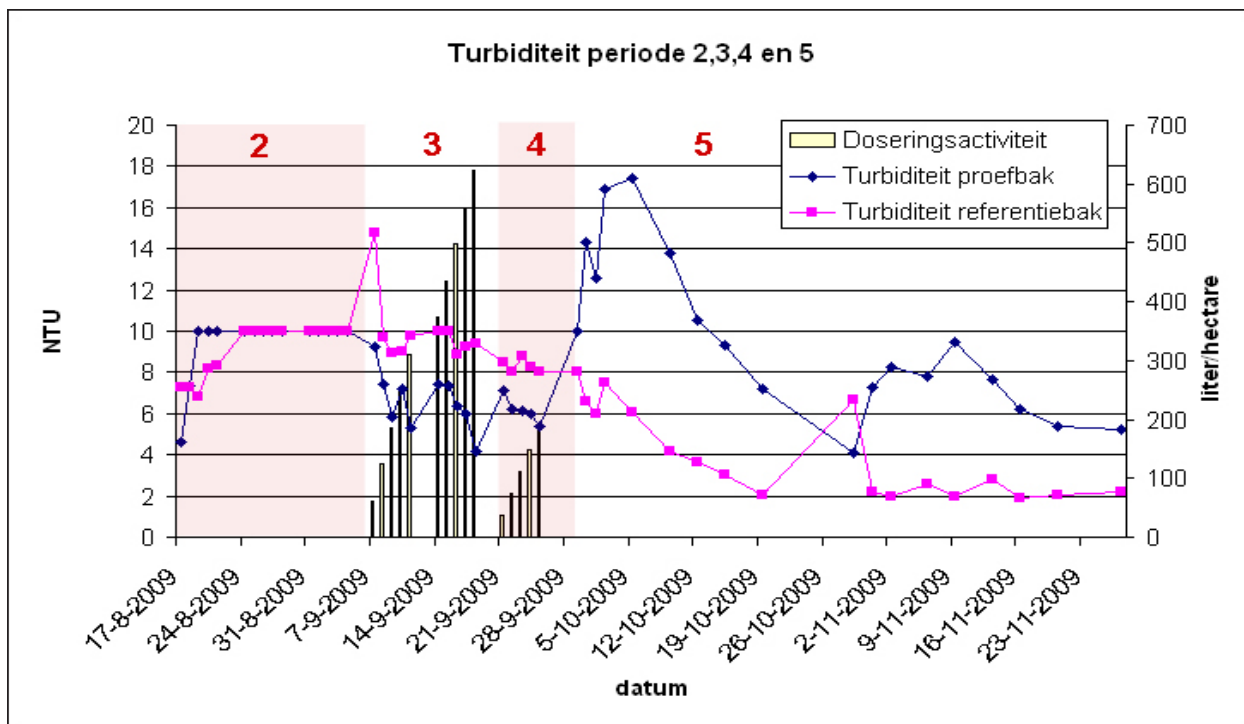
Opmerkelijk is daarbij dat tijdens de periode van dosering van 50 liter per dag een duidelijke trend waarneembaar was van helder water doordeweeks en een wittige waas in het water na de weekeinden. In de perioden van helder water waren ook de gevormde vlokken goed waarneembaar. Vooral na drie weken van dosering was dit het geval.

Periode 2: De turbiditeit in de proefbak is aan het einde van de rustperiode aanzienlijk hoger dan aan het einde van periode 1. Dit geldt ook voor de waarden die zijn gevonden voor de referentiebak, aldus wordt er geen direct verband gelegd met de doseringsactiviteiten.

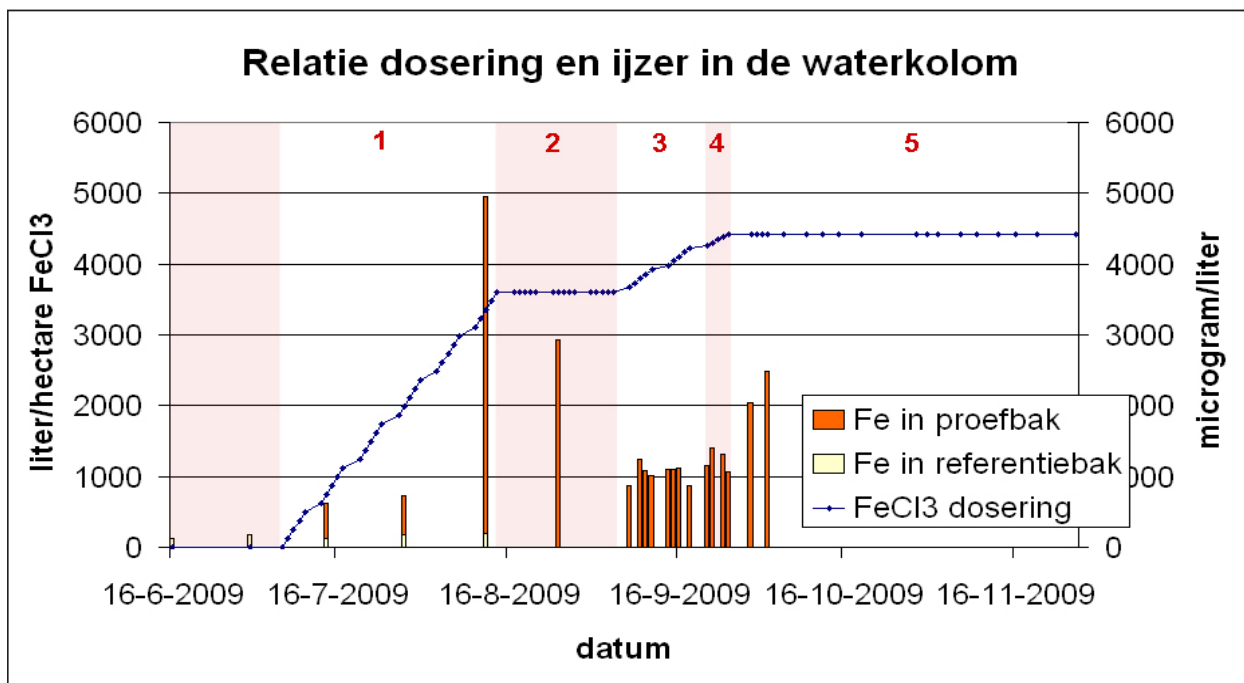
Periode 3: De waarden voor turbiditeit vertonen tijdens periode 3 een hoge variatie zowel in de proefbak als in de referentiebak. Ook komt de wittige verkleuring na de weekeinden nog steeds terug.

Periode 4: De turbiditeit vertoont nog steeds een hoge variatie in zowel de proefbak als in de referentiebak. Echter, het water is tijdens de doseringsperiode tamelijk helder.

Periode 5: Opmerkelijk is dat de waarden voor turbiditeit in de proefbak hoger blijven dan in de referentiebak. Dit heeft wellicht alles te maken met het wittige waas die gedurende de twee maanden van rust in periode vijf nog steeds aanwezig is. De wittige verkleuring neemt echter zichtbaar een beetje af.



Figuur 3.2; De ontwikkelingen van de turbiditeit gezien over alle perioden van dosering.



Figuur 3.3; De ontwikkelingen van de ijzerconcentraties gezien over alle perioden van dosering.

Figuur 3.2 geeft de waarden weer voor turbiditeit in zowel de proefbak als in de referentiebak ten opzichte van de doseringsactiviteit voor perioden 2, 3, 4 en 5. Tijdens periode twee is voor het meten een maximum NTU waarde van 10 gemeten vanwege onduidelijkheid omtrent het meten van hogere waarden. Later is deze onvolkomenheid in het meten verholpen. Tijdens periode 2 zijn de waarden dus in werkelijkheid hoger dan weergegeven.

De waarden voor turbiditeit ogen lager tijdens de doseringsactiviteiten dan tijdens de rustperioden. Dit is overeenkomstig met waarneming in het veld. In perioden van rust is immers de wittige verkleuring waargenomen.

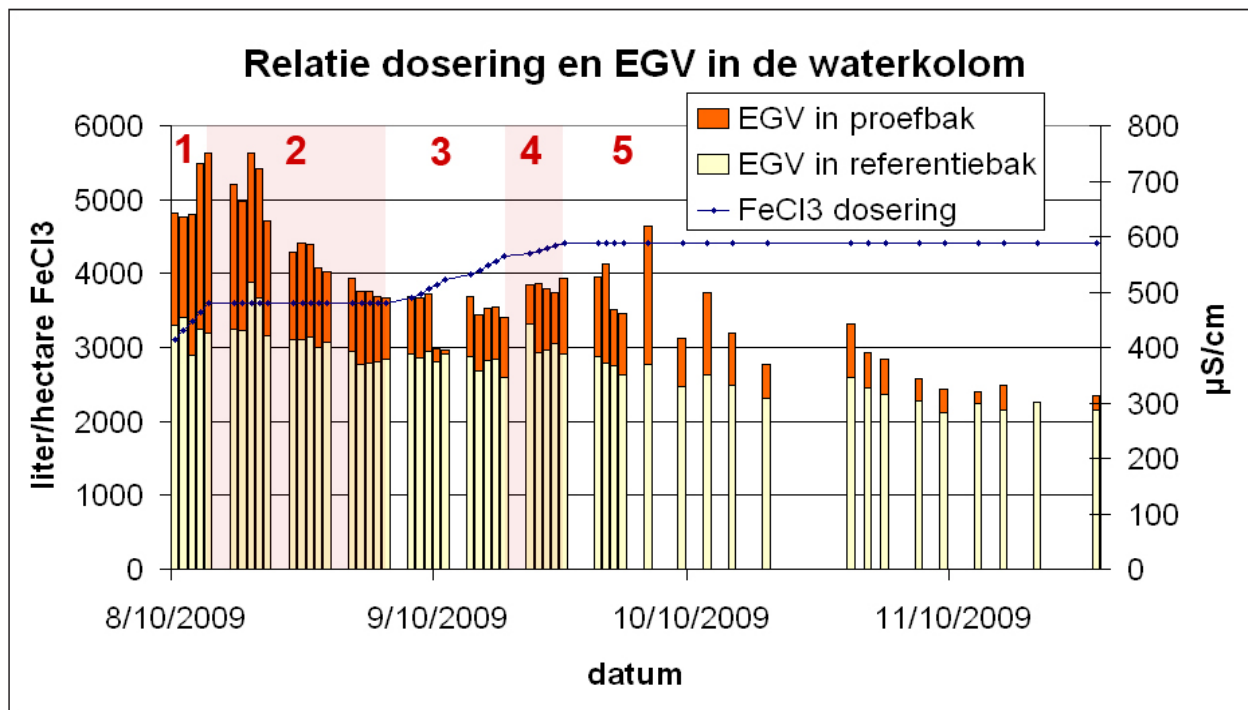
De ontwikkelingen in concentraties ijzer en chloride

Periode 1: Overige ontwikkelingen in concentraties zijn weergegeven in tabel AP3.1. In vergelijking tot de analysesresultaten van de referentiebak is een duidelijke

toename van de ijzer- en chloride concentratie in de waterkolom waargenomen. Hoewel de dosering is gestart op 07-07 zijn als beginwaarden genomen de analysesresultaten van 30-06. Dit in verband met het ontbreken van analysesresultaten op de dag van de start van het experiment. Als einddata voor de eerste periode zijn de resultaten genomen van 12-08, omdat er op 14-08 niet bemonsterd is door het Waterlaboratorium.

Teneinde inzicht te krijgen in de mate waarin toegevoegde stoffen zich in de proefbak blijven bevinden tijdens de doseringsactiviteiten is een chloridebalans opgemaakt voor periode 1. De hoeveelheid toegevoegde chloride is berekend en de concentraties chloride in het water zijn goed te meten. De berekening is weergegeven in Appendix IV.

Het is opmerkelijk te noemen dat er in werkelijkheid meer chloride in de proefbak terecht is gekomen na de dosering dan voorspeld op basis van deze berekeningen. Mogelijke verklaringen zijn aangedragen in de discussie (hoofdstuk 4).



Figuur 3.4; De ontwikkelingen van EGV gezien over alle perioden van dosering.

Periode 2: De ijzergehalten in de waterkolom zijn tijdens de rustperiode fors teruggelopen. Dit geldt ook voor de waarden van het elektrisch geleidingsvermogen (EGV), getuige figuur 3.4. Het elektrisch geleidingsvermogen geeft een indirecte indicatie van de Cl-concentraties in de waterkolom en dus kan worden geconcludeerd dat ook de chloridegehalten in de rustperiode zijn afgenomen. Het verband tussen chlorideconcentratie en EGV is nader toegelicht in de discussie.

Periode 3 en 4: Waarden voor ijzergehalten en chloridegehalten in de waterkolom zijn niet beschikbaar voor dit exacte tijdsinterval.

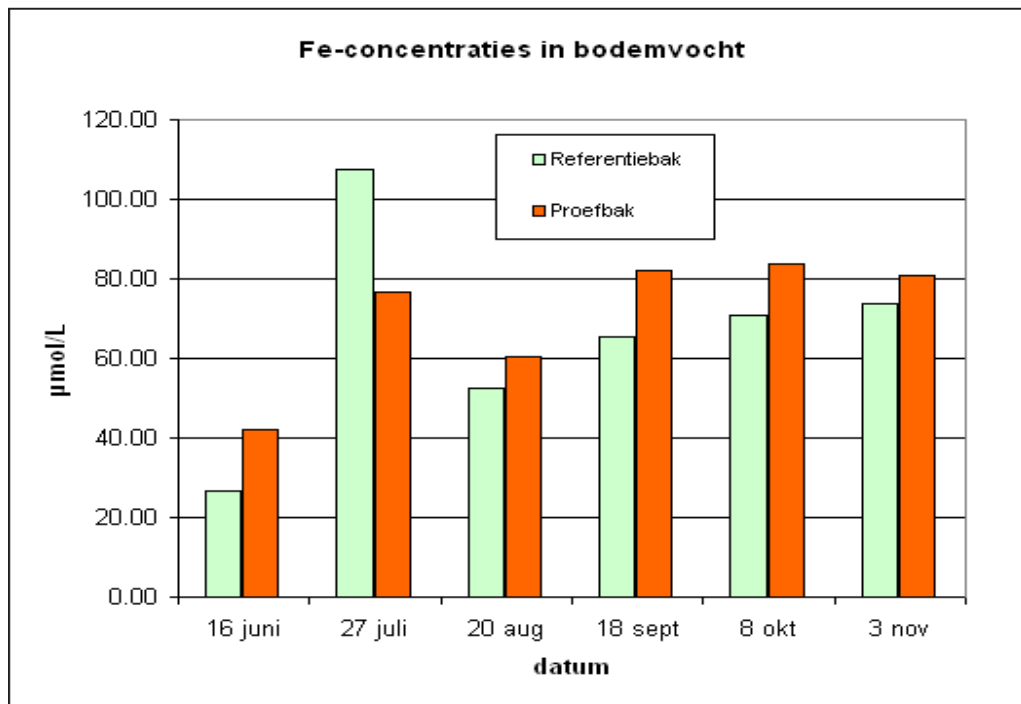
Periode 5: Gebaseerd op de waarden voor de elektrische geleidbaarheid kan worden gesteld dat ook de chloride gehalten geleidelijk aan teruglopen tot vergelijkbare waarden als in de referentiebak.

Voor wat betreft de ijzergehalten in de waterkolom kan worden gesteld dat de concentraties zeer sterk toegenomen zijn ten opzichte van de waarden in de referentiebak, met name na de eerste doseringsperiode. Maar ook de afname tijdens de rustperiode verliep gestaag zoals te zien in figuur 3.3. Tijdens periode 3 en 4 is wederom een duidelijke toename te zien. Waarden voor de ijzerconcentraties tijdens de rust van periode 5 zijn nog niet bekend.

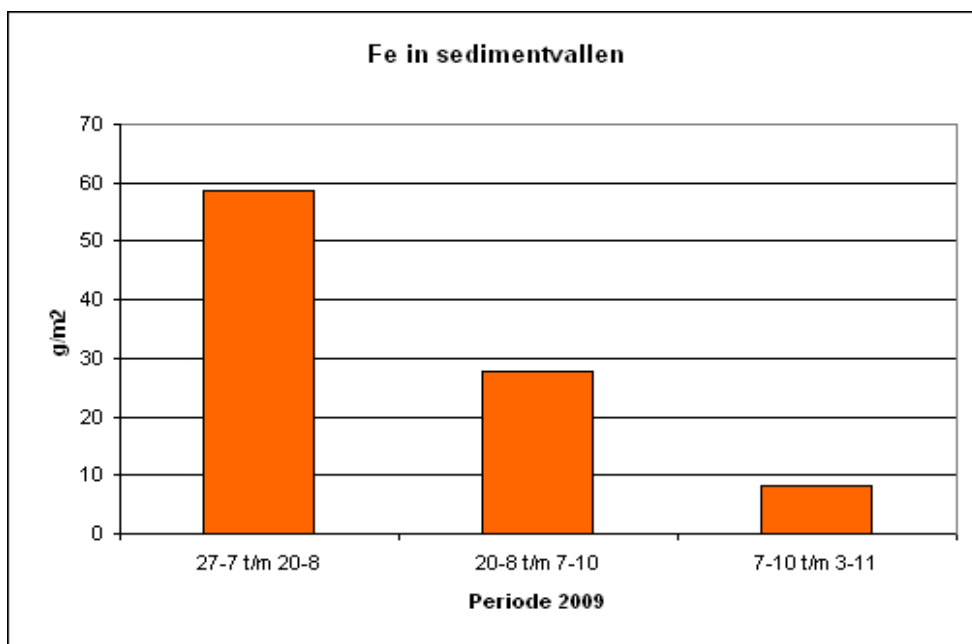
Overigens blijkt uit analyses aan de Radboud Universiteit dat het ijzer in de waterkolom goed verdeeld is.

Teneinde inzicht te krijgen in de mate waarin toegevoegde stoffen zich in de proefbak blijven bevinden tijdens de doseringsactiviteiten is een chloridebalans opgemaakt voor de totale periode van 30-06-2009 tot 25-09-2009 (periode 1 tot en met periode 4). De berekeningen zijn te vinden in Appendix 4.

Uit de berekeningen volgt dat van de totale hoeveelheid chloride, die is toegevoegd gedurende 87 da-



Figuur 3.5; De ontwikkelingen van de ijzerconcentraties in het bodemvocht.



Figuur 3.6; De ijzerconcentraties in het sediment in de sedimentvallen.

gen, aan het eind nog 60 % in de waterkolom van de proefbak aanwezig is. Dit geeft ook een indicatie van het verblijf van andere toegevoegde stoffen in de proefbak. Aldus kan gesteld worden dat tijdens een periode van 87 dagen met een gemiddelde doseringsintensiteit van 20 liter per werkdag (249 liter/hectare/week) 60 % procent van de toegevoegde stof in de waterkolom aanwezig blijft.

Figuur 3.5 geeft de waarden weer voor ijzerconcentraties in het bodemvocht. De waarden zijn gemiddelden van zes monsters in de referentiebak en de proefbak. De waarden voor 16 juni zijn van vóór het experiment werd gestart. Op 27 juli (halverwege periode 1) zijn de ijzerconcentraties reeds aanzienlijk gestegen, opmerkelijk genoeg in zowel de proefbak als de referentiebak. Op 20 augustus, net na het begin van periode 2 (rust), dalen de ijzerconcentraties in beide bakken aanzienlijk. Op de laatste dag van periode 3 (18 september) zijn de waarden wederom in beide bakken gestegen. Op zowel 8 oktober als op 3 november, tijdens periode 5 (rust) nemen de ijzerconcentraties in het bodemvocht van zowel de

referentiebak als de proefbak niet noemenswaardig af. De ijzerconcentraties in de proefbak zijn in deze laatste rustperiode hoger dan in de referentiebak.

In figuur 3.6 staan de gemiddelde waarden voor ijzerconcentraties in het sediment dat is opgevangen met vijf sedimentvallen in de proefbak tijdens drie perioden. De eerste periode (eerste staaf) beslaat het einde van de eerste doseringsperiode en het begin van periode 2 (rust). Vooral tijdens deze periode is veel ijzerrijk sediment opgevangen; gemiddeld 58.8 gram/m². De doseringsactiviteit in het betreffende interval waarin de sedimentval stond opgesteld bedroeg

De tweede staaf in het diagram beslaat de daaropvolgende opvangperiode tot en met begin van doseringsperiode 5 (rust). Ook in deze periode is gedoseerd (periode 3 & 4), maar er is minder sprake van ijzerrijk sediment, getuige een gemiddelde waarde van 27.7 gram/m².

In de laatste periode zonder dosering (staaf 3) is de hoeveelheid opgevangen ijzerrijk sediment nog verder verminderd tot gemiddeld slechts 8.2.

Over de totale periode van 27-07-2010 t/m 3-11-2010 is 94.7 gram Fe per vierkante meter opgevangen in de sedimentvallen. Deze waarde is hoger dan de beoogde maximale waarde van ijzer in het sediment op basis van de totale doseringsactiviteit (85 gram/m²). Dit is een opmerkelijk resultaat en in de discussie zal hier nader op worden ingegaan.

In tabel 3.2 staan de waarden voor ijzerconcentraties in de bodemmonsters die zijn genomen op 20 augustus. Dat is tijdens periode 2 (rust). Er is geen noemenswaardig verschil tussen de negen monsters uit de proefbak en de zes monsters uit de referentiebak.

Tabel 3.2; Ijzerconcentraties op 20 augustus in bodemmonsters (µmol/g drooggewicht).

Proefbak	Referentiebak
312.7	309.4
294.4	302.6
322.6	291.9
294.6	309.2
258.3	267.1
264.7	308.8
250.2	
302.3	
322.2	
Gemiddeld: 291.3	Gemiddeld: 298.2

4. DISCUSSIE

De ontwikkeling van de zuurgraad

In de verwachtingen werd een daling van de zuurgraad genoemd. Deze daling werd op basis van de berekeningen (Appendix 4) in periode 1 zeker niet lager dan minimaal 2.9 verwacht. Bij een pH van 2.9 zou alle toegevoegde waterstofionen afkomstig van het zoutzuur in het systeem zijn blijven hangen (maximale toename van $8.1 \cdot 10^{-5}$ mol H^+ per liter), zouden alle beschikbare ijzerionen reageren tot ijzerhydroxiden (maximale toename van $1.57 \cdot 10^{-3}$ mol H^+ per liter) en in dit hypothetisch meest desastreuze scenario was de buffercapaciteit van de bodem buiten beschouwing gelaten. Een hypothetische situatie dus. Verwacht werd dat het bufferend vermogen in staat zou zijn om een zeer groot deel van de waterstofionen te kunnen opvangen, zolang in het carbonaatbuffertraject gebleven wordt, oftewel zolang de pH niet onder de 6.5 zou komen.

Dit bleek echter wel het geval in periode 1. De aanzienlijke daling van pH waarden komt niet alleen doordat in de tank met ijzerchloride ook zoutzuur aanwezig is (5.85 g/kg). Daarnaast wordt ijzerhydroxide gevormd in de waterkolom waarbij H^+ ionen vrijkomen en de zuurgraad aanzienlijk stijgt, zeker vanaf het moment waarop het kationbuffertraject werd bereikt.

Het voorspellen/berekenen van het pH verloop op basis van de gemeten waarden tijdens dosering en rustperioden voorheen bleek niet goed mogelijk. Wellicht heeft dit te maken met het feit dat het zuurbindend vermogen van het systeem afneemt tijdens de dosering. Daarnaast is het zo dat het alleen mogelijk is om de zuurgraad te voorspellen op basis van berekeningen wanneer de verhouding tussen de reacties die leiden tot de vorming van de vier verschillende ijzerhydroxylionen bekend is (zie hoofdstuk 1). De verhouding tussen deze nevenreacties onderling en met een variërend zuurbindend vermogen is zeer complex en binnen deze pilot niet bepaald.

Aldus is er gezocht naar een doseringsintensiteit waarbij de pH niet onder de 6.5 komt en constant blijft op een 'iteratieve' manier (trial and error).

Verwachting was dat de buffercapaciteit van de bodem hoog genoeg zou zijn om de verandering van zuurgraad op te vangen. De pH is in periode 1 duidelijk niet constant gebleven in het (bi)carbonaat buffertraject. De buffercapaciteit van de bodem was bij deze doseringsintensiteit blijkbaar niet toereikend. Tijdens periode 3 en 4 is de pH wel binnen het (bi)carbonaatbuffertraject gebleven. In periode 4 bleef de pH constant binnen dit traject, wat wil zeggen dat alle waterstofionen die in het systeem kwamen, zowel door directe toevoeging van zoutzuur als door de vorming van hydroxiden, konden reageren met bicarbonaat.

Overigens wordt deze sterke daling niet genoemd in voorgaand onderzoek (Boers, 1991; Quaak et al., 1990; Boers et al., 1992; Boers et al., 1994). Reden hiervoor kan zijn dat de manier van toediening verschilt. In Groot Vogelenzang werd ijzerchloride oplossing van eveneens 40% in de waterbodem geïnjecteerd en niet in de waterkolom gebracht.

De ontwikkeling in turbiditeit

Opmerkelijk is dat tijdens de periode van dosering van 50 liter per dag na drie weken een duidelijke trend waarneembaar was van helder water doorde-weeks en een wittig waas in het water na de week-einden. Deze wittige kleur werd niet verwacht, is niet geformuleerd in de hypothesen en kan nog niet helemaal worden verklaard. Maar er wordt aangenomen dat het te maken heeft met het stijgen van de pH tijdens het weekeinde (waarin niet is gedoseerd).

Een verklaring zou daarom kunnen worden gezocht binnen de relatie zuurgraad en metalen in oplossing. Metalen lossen op bij een lage zuurgraad en de witte kleur zou dan ook het neerslaan van een metaal in oplossing kunnen betekenen, waarbij men al snel geneigd is te denken aan aluminium. Echter, de resultaten voor gehalten aan aluminium bleken onvoldoende om het effect te verklaren.

Een andere mogelijkheid is zogenaamd sideriet ($FeCO_3$). In de literatuur wordt de neerslag van sideriet als zijnde wittig omschreven. De vorming van

sideriet kan plaatsvinden als er sprake is van een hoge bicarbonaatconcentratie en een hoge pH. Dit laatste is op het moment dat de wittige kleur ontstond juist niet het geval en zodoende is ook deze verklaring niet erg plausibel.

Het zou ook om zeer fijn verdeeld ijzerhydroxide kunnen gaan. Troebeling heeft wel vaker de neiging om bij zeer kleine deeltjesgrootte een vertekende kleurbeleving op te leveren. Het gegeven dat bij lagere pH waarden het vermogen van hydroxides om fosfaat te binden toeneemt spreekt deze verklaring echter tegen. Er zouden juist meer hydroxidevlokken met geadsorbeerd fosfaat moeten neerslaan wanneer de pH lager is.

Vooralsnog wordt toch de verklaring met de ijzerhydroxidedeeltjes het meest plausibel geacht. Bij lagere pH waarden komen relatief meer ijzer en aluminiumfosfaten voor en als de pH in de weekeinden iets stijgt omdat er niet gedoseerd wordt, zouden deze verbindingen weer kunnen verweren, leidend tot een zichtbaar wittige waas van ijzerhydroxiden.

De laatste suggestie is slechts een hypothese. Nader biochemisch onderzoek aan de Radboud Universiteit zal leiden tot meer duidelijkheid.

De ontwikkeling van de ijzerconcentratie

Verwachting is dat de concentratie aan ijzer uiteindelijk in de bodem terecht zal komen na bezinking in de vorm van vlokken. Aan de Radboud Universiteit zijn door Jeroen Geurts analyses en berekeningen uitgevoerd omtrent de ijzerconcentraties aanwezig in de bodem en het bodemvocht van de proefbak en de referentiebak voordat het experiment begon. Ook is berekend hoeveel ijzertoevoeging nodig is om een Fe:P ratio van > 10 mol:mol te krijgen.

Uitkomst is dat er $305 \mu\text{mol Fe/L}$ bodemvocht en $290 \mu\text{mol Fe/L}$ bodem nodig is om bovenstaande Fe:P ratio te verkrijgen. Dit leidt tot een dosering van $29 \text{ mmol Fe} / \text{m}^2$ bodem (per 10 cm bodem).

De dosering van 100 g Fe/m^2 (1.79 mol Fe/m^2) zoals bij benadering is bewerkstelligd tijdens deze pilot studie is dus 40 keer meer dan nodig is om bo-

venstaande Fe:P ratio te krijgen in de bovenste 10 cm bodem en zou dus voldoende zijn om een Fe:P ratio van 10 te krijgen in een bodemlaag van 4 meter (oftwel een ratio van 40 in een bodemlaag van 1 meter). Ook is dit 14 keer meer dan de totale hoeveelheid P in de bovenste 10 cm van de bodem en zou dus voldoende zijn om alle sediment-P te binden in de bovenste 1.4 meter bodem. Naar verwachting is de doseringsintensiteit dus hoog genoeg. Maar komt het ijzer ook daadwerkelijk in de bodem?

In de sedimentvallen is ijzerrijk sediment aangetroffen, met name na de eerste doseringsperiode. Dit betekent dat het ijzer wel degelijk in de vorm van vlokken neerslaat op de bodem. In de bodemmonsters zijn echter geen verschillen gevonden in ijzerconcentraties tussen referentiebak en proefbak. Waarschijnlijk komen deze bodemmonsters van net onder het bodemoppervlak, waardoor het dunne laagje met ijzer daar niet in zit. Het laagje met ijzer bevindt zich dus echt op het toplaagje van de bodem.

Overigens volgen de waarden voor ijzerconcentraties in het bodemvocht in de referentiebak dezelfde trend als in de proefbak. Ook in de referentiebak liepen de gehalten zonder uitzondering aanzienlijk op. Dit zou erop kunnen duiden dat het watersysteem niet als afgesloten kan worden gezien en dat de waterfluxen van het grondwater een grote rol spelen. Een andere mogelijkheid is dat het hier gaat om een overall optredend proces van afbraak en vrijkomend ijzer, waarvan toevallig juist in de periode waarin de monsters zijn genomen sprake was.

Over de totale periode van 27-07-2010 t/m 3-11-2010 is 94.7 gram Fe per vierkante meter opgevangen in de sedimentvallen. Met het oog op de streefwaarde van 100 g/m^2 kan men dus concluderen dat bij deze streefwaarde in de buurt is gekomen. Maar de waarde is hoger dan de beoogde maximale waarde van ijzer in het sediment op basis van de totale doseringsactiviteit (85 gram/m^2). Hoe kan er meer ijzer in de vorm van sediment op de bodem terecht komen dan er is toegevoegd? Ook hier zou sprake kunnen zijn processen van afbraak en vrijkomend ijzer in betreffende periode, waardoor er meer ijzer

in de waterkolom beschikbaar kwam voor vlokvorming. Een andere verklaring kan worden gezocht in de onnauwkeurigheid van monitoring met de sedimentvallen.

De ontwikkeling van chlorideconcentratie

Met het oog op de berekeningen van de chloridebalans tijdens periode 1 is het opmerkelijk te noemen dat er in werkelijkheid meer chloride in de proefbak terecht is gekomen dan voorspeld op basis van deze berekeningen. Voor deze vreemde vinding kunnen drie mogelijke verklaringen worden gegeven.

De verklaring kan worden gezocht in de waarden voor verdamping en neerslag. Een periode van veel verdamping zou het watervolume in de proefbak licht kunnen verminderen, resulterend in onjuiste berekeningen. Data van het KNMI leiden echter tot een verwerping van deze verklaring, de waarden voor zowel verdamping als neerslag (Appendix V) zijn niet exorbitant hoger of lager dan normaal te noemen in de periode van het onderzoek en een gemiddeld maandelijks doorlopend neerslagoverschot van -148 mm over de vier maanden van doseringsactiviteit is normaal (KNMI, 2009).

Een andere verklaring kan worden gezocht in de methodiek van monsternamen. Monsters kunnen van plek tot plek in de proefbak verschillen voor wat betreft concentraties. Echter, er worden mengmonsters genomen teneinde deze onnauwkeurigheid teniet te doen.

De laatste verklaring zou kunnen zijn dat de bepaling van het volume van de proefbak in eerste instantie niet helemaal kloppend is. Het is lastig om de volume van de proefbak te bepalen vanwege de onduidelijke grens tussen de bovenste bodemlaag en de waterkolom.

Aan de hand van de gemeten chlorideconcentraties kan een schatting worden gemaakt van de verblijftijd. Uit de berekeningen volgt dat van de totale hoeveelheid chloride, die is toegevoegd gedurende 87 dagen, aan het eind nog 60 % in de waterkolom van de proefbak aanwezig is. Dit geeft ook een indicatie

van het verblijf van andere toegevoegde stoffen in de proefbak. Aldus kan gesteld worden dat tijdens een periode met een gemiddelde doseringsintensiteit van gemiddeld 20 liter per werkdag 60% van de toegevoegde stof in de waterkolom aanwezig blijft. Interessant is nu om op basis van deze gegevens een schatting te maken van de verblijftijd in de proefbak. De verblijftijd wordt over het algemeen gedefinieerd als het volume van de proefbak gedeeld door het volumedebiet. Deze laatste variabele is onbekend. Gegevens van het KNMI zijn beschikbaar, maar er is sprake van een open systeem waarbij fluxen van water uit de waterkolom naar buiten het systeem een grote rol spelen. De concentratieverschillen zijn wel bekend en aan de hand van de volgende exponentiële (het gaat hier om verdunning) formule kan zonder kennis van het volumedebiet de verblijftijd worden berekend (van Ham et al., 2007).

$$C = C_0 \cdot \exp(-t/T)$$

waarin:

T = gemiddelde verblijftijd in de plas [dagen]

C = concentratie opgeloste stoffen [mg/l]

t = tijd [dagen]

We gaan uit van de waarden uit de berekening in Appendix IV. Hieruit volgt dat $T \approx 170$ dagen. Hierbij moet wel in ogenschouw worden genomen dat deze verblijftijd geldt voor de periode waarin werd gedoseerd met gemiddeld 20 liter per werkdag (249 liter/hectare/week).

De effectiviteit van de methode

De methodiek van dosering werkte goed. Door middel van de doseringsinstallatie werd de ijzerchloride oplossing prima in de waterkolom over de gehele proefbak verdeeld. Het helder worden van het water en de hoeveelheid opgevangen ijzerrijk sediment getuigen van een goed flocculatieproces. Met het oog op het grootschalige en langdurige project moet echter wel rekening worden gehouden met ri-

sico's bij lage temperaturen. Bij enkele graden Celsius onder nul zal de 40% oplossing beginnen uit te kristalliseren (van Puffelen, 1982) en dit zou kunnen leiden tot verstopping in leidingen van de grotere doseringsinstallatie.

Op basis van voorgaand onderzoek (Boers, 1991; Quaak et al., 1990; Boers et al., 1992; Boers et al., 1994) werd verwacht dat de ijzersuppletie methode op korte termijn succesvol zou zijn. Dit is ook gebleken. Het ijzerrijke sediment is neergeslagen. In de bodemonsters is echter geen verhoogde concentratie aan ijzer aangetroffen. Het feit dat het ijzerrijke sediment alleen op het toplaagje van de bodem terecht is gekomen kan vragen oproepen over de mogelijkheid op binding van fosfaat afkomstig uit de bodem op langere termijn. In voorgaand onderzoek (Boers, 1991; Quaak et al., 1990; Boers et al., 1992; Boers et al., 1994) is immers gewezen op een behandelingsdiepte van 15-20 cm in de waterbodem, om te voorkomen dat het ijzer door resuspensie weer verdwijnt.

Overige opmerkingen

Theoretisch verloopt het proces van binding van metaalionen en fosfaat volgens deze reactievergelijking: $Me^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow MePO_4$. In de praktijk verloopt het proces echter complexer en zijn ook de eigenlijke doseringshoeveelheden veel hoger, omdat nevenreacties plaatsvinden zoals ijzer met zwavelverbindingen en vooral vorming van metaaloxides. Hierdoor is het uiterst moeilijk gebleken om op basis van berekeningen tot een juiste doseringsintensiteit te komen.

De EGV-waarden zijn in ogenschouw genomen om een indicatie te geven van de waarden voor chloridegehalten tijdens de intervallen waarin geen chloride monsters zijn genomen. Immers is verondersteld dat een hoog chloridegehalte leidt tot een hoge waarde voor elektrisch geleidingsvermogen. Deze veronderstelling is met de data uit dit onderzoek nog eens getest met een correlatie toets. Hieruit is gebleken

dat er een positieve correlatie bestaat tussen EGV en $[Cl^-]$ (p-waarde van 0.069).

Voor wat betreft de vegetatieontwikkeling tijdens de doseringsperioden zijn zoals gezegd weinig resultaten. Zowel in de proefbak als in de referentiebak bedroeg de onderwatervegetatie bedekking zo goed als 0% voor en na de doseringsactiviteiten. De drijfbladvegetatie is tijdens de doseringsactiviteiten niet benoemenswaardig beïnvloed. Wellicht hebben de doseringsactiviteiten wel degelijk effect op de vegetatieontwikkeling. Dit moet blijken uit het grootschalige onderzoek. Een vegetatieonderzoek in geheel Terra Nova is daarom uitgevoerd en kan dienen als referentiemateriaal voor volgend jaar. Zie ook Appendix II.

5. SAMENVATTING/CONCLUSIES

Door middel van ijzersuppletie kan een situatie worden gecreëerd, waarbij op de grenslaag tussen bodem en water continu fosfaat wordt gebonden aan geoxideerd ijzer met als doel interne eutrofiëring te reduceren.

In dit onderzoek is gekeken naar de effectiviteit en gevolgen van de methode van ijzersuppletie in een afgesloten proefbak in de laagveenplas Terra Nova. Op een fundament van aangemeerde pontons is een installatie gebouwd voor de suppletie, bestaande uit een 1000 liter tank ijzerchloride, een vastgemonterde elektromotor en een pijp onder water om tot een degelijke stuwung te komen. De suppletie bestond uit toediening van ijzerchloride met bepaalde verschillende doseringsintensiteiten. Monitoring tijdens het experiment bestond uit het meten van de zuurgraad, ijzerconcentraties, elektrisch geleidingsvermogen en turbiditeit in de waterkolom.

Uitkomsten van het onderzoek zijn dat een dosering van 622 liter per hectare per week (12 g Fe/m²/week) leidt tot een veel te lage zuurgraad. Deze daling is voor het grootste gedeelte toe te wijden aan de vorming van ijzerhydroxiden en hiermee samenhangend het vrijkomen van waterstofionen. Een dosering van 311 liter per hectare per week (6 g Fe/m²/week) leidt tot een minder sterke daling, maar het aantal vrijkomende waterstofionen is nog steeds te hoog. Bij een dosering van 187 liter per hectare per week (3.6 g Fe/m²/week) is de pH stabiel te noemen boven een waarde van 6.5 en blijft het systeem in het carbonaatbuffertraject.

Aan het einde van het totaal van doseringsperioden bevindt zich nog 60% van de toegevoegde stoffen in het watersysteem, getuige de chlorideberekeningen. Een schatting van de verblijftijd in de proefbak bedraagt 170 dagen bij een doseringsintensiteit van 249 liter/hectare/week.

Het flocculatie- en coagulatieproces vinden naar behoren plaats. Dit blijkt uit het zichtbaar helder worden van het water tijdens de doseringsactiviteiten en uit de hoeveelheid opgevangen ijzerrijk sediment in de sedimentvangers.

De wittige waas die ontstaat tijdens perioden zonder doseringsactiviteit kan nog niet helemaal worden verklaard, vermoedelijk gaat het hier om ijzerhydroxiden. Sideriet of verbinding met sulfaat blijft ook een optie. Nadere resultaten uit analyses op de Radboud Universiteit zullen hier meer duidelijkheid over geven.

De ijzersuppletie heeft vooral geleid tot een verhoging van ijzer in de sedimentvangers, wat betekent dat het ijzer als een dun laagje op de bodem is komen te liggen. Ook in het bodemvocht waren de ijzerconcentraties hoger dan in het referentie petgat.

In de onderzoeksopzet werd uitgegaan van een totale doseringsintensiteit van 100 gram/m². Getuige een waarde van 94.7 gram/m² zoals gemeten met de sedimentvangers is de beoogde intensiteit nagenoeg behaald.

In de bodemmonsters zijn geen verschillen gevonden in ijzerconcentraties tussen beide petgaten en dit is niet conform de verwachtingen.

Op de korte termijn heeft de methode direct uitwerking. Het water werd helder en het ijzerrijke sediment kwam op de toplaag van de waterbodembodem te liggen zoals de bedoeling is.

De hoofdvraag van het onderzoek waarvoor deze pilot is uitgevoerd is of het ijzer dat in de waterbodembodem gekomen is ook op langere termijn zijn werk zal doen. Dit zal moeten blijken uit het onderzoek op grote schaal.

Met het oog op dit grootschalige onderzoek wordt in ieder geval geadviseerd te doseren met een intensiteit van 187 ltr./hectare/week, dat is 3.6 g Fe/m²/week).

REFERENTIES

- Aquarama (auteur onbekend), 2008. 'Chemische fosfaatverwijdering: aluminium versus ijzer', Aquarama 41, 2008.
- Bakker, L., 2008. 'Nutriënten input door watervogels op Terra Nova, de Waterleidingplas en Loenderveen Oost in 2007'.
- Bengtsson, L.; Fleischer, S.; Lindmark, G.; Ripl, W., 1975. 'Lake Trummen restoration project; I. Water and sediment chemistry', Verh. Int. Ver. Limnol. 19: pp. 1107-1116.
- Bobbink, R.; Hart, M.; van Kempen, M.; Smolders, F.; Roelofs, J., 2007. 'Grondwaterkwaliteitsaspecten bij vernatting van verdroogde natte natuurparels in Noord-Brabant', Rapportnummer 2007.15; B-WARE Research Centre, Radboud Universiteit Nijmegen.
- Boers, P.C.M.; Wijesooriya, W.A.D.D., 1989, 'Fosfaatfixatie met ijzer: een methode om de interne fosfaatbelasting te verminderen?', H₂O 22: pp. 501-504.
- Boers, P.C.M., 1991. 'The release of dissolved phosphorus from lake sediments', proefschrift, Wageningen Agricultural University, Wageningen.
- Boers, P.; van der Does, J.; Quaak, M.; van der Vlugt, J.; Walker, P., 1992. 'Fixation of phosphorus in lake sediments using iron(III)chloride: experiences, expectations', Hydrobiologia 233: pp.211-212.
- Boers, P.C.M.; van der Does, J.; Quaak, M.P.; van der Vlugt, J.C., 1994. 'Phosphorus fixation with ironchloride: a new method to combat internal phosphorus loading in shallow lakes?', Archiv für Hydrobiologie 129: pp. 339 - 351.
- Chorus, I.; Bartram, J., 1999. 'Toxic cyanobacteria in water', WHO, E & FN Spon, London & New York.
- Cooke, G.D.; et al., 1986. 'Lake and reservoir restoration, Ann Arbor Science, Boston.
- Darling, A.; Calvé, P.; Bell, K., 2007. 'Lac Heney rehabilitation information', Association for the Protection of Lac Heney.
- Dionisio Pires, L.M., 2007. 'Cyanobacteriën in Terra Nova; literatuuronderzoek naar oorzaken en maatregelen tegen de opkomst en dominantie van cyanobacteriën', Nieuwersluis; NIOO
- KNMI, 2009. <http://www.knmi.nl>
- Lamers, L.; Smolders, A.; Roelofs, J., 1999. 'Hoe gevoelig is natte natuur voor grondwaterverontreiniging? Op zoek naar sturende processen en factoren', Landschap 3: pp. 179-189.
- Lamers, L.; Klinge, M.; Verhoeven, J., 2001. 'OBN Preadvies laagveenwateren', Wageningen; Expertisecentrum LNV Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij.
- Lamers, L.; Falla, S.-J.; Samborska, E.; van Dulken, I.; van Hengstum, G.; Roelofs, J., 2002. 'Factors controlling the extent of eutrophication and toxicity in sulphate-polluted freshwater wetlands', Limnology and Oceanography 47: pp. 585-593.
- Lamers, L.; Loeb, R.; Antheunisse, A.; Miletto, M.; Lucassen, E.; Boxman, A.; Smolders, A.; Roelofs, J., 2005. 'Biogeochemical constraints on the ecological rehabilitation of wetland vegetation in river floodplains, Hydrobiologia 565: pp. 165-186.
- Lamers, L.P.M.; Lucassen, E.C.H.E.T.; Smolders, A.J.P.; Roelofs, J.G.M., 2005. 'Fosfaat als adder onder het gras bij 'nieuwe natuur', H₂O 17: pp.28-30.
- Lamers, L., 2006. 'Onderzoek ten behoeve van het herstel en beheer van Nederlandse laagveenwateren. Eindrapportage 2003-2006', Directe Kennis; Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit; 2006; DK nr. 2006/057-O.
- Lenntech, 2007. <http://www.lenntech.nl>
- Lucassen, E.; Smolders, A.; Roelofs, J., 2000. 'De effecten van verhoogde sulfaatgehalten op grondwatergevoede ecosystemen', H₂O 25/26: 28-31.
- Lucassen, E.; Roelofs, J., 2005. 'Vernattingsmaatregelen

- len voor verdroogde wetlands en wetlands op voormalige landbouwgronden', *Natuurhistorisch Maandblad* (in druk).
- Lucassen, E.C.H.E.T.; Smolders, A.J.P.; Roelofs, J.G.M., 2005. 'Effects of temporary desiccation on the mobility of phosphorus and metals in sulphur-rich fens: differential responses of sediments and consequences for water table management', *Wetlands Ecology and Management* 13: pp. 135-148.
- Lucassen, E.; Castelijns, H.; Wagenvoort, A.; Smolders, A., 2008. 'Oorzaken en oplossing interne eutrofiëring in spaarbekken De Braakman', *H₂O* 11: pp. 33-36.
- Michielsen, B.; Lamers, L.; Smolders, A., 2007. 'Interne eutrofiëring van veenplassen belangrijker dan voorheen erkend?', *H₂O* 8: pp. 51-54.
- Patrick, W.; Khalid, R., 1974. 'Phosphate release and sorption by soils and sediments - effect of aerobic and anaerobic conditions', *Science* 186: pp. 53-55.
- Quaak, M.P.; Boers, P.C.M.; Klapwijk, S.P.; van der Vlugt, J., 1990. 'Eerste resultaten fosfaatfixatie met behulp van ijzerchloride in de plas Groot-Vogelzang veelbelovend', *H₂O* 23: pp. 114-116.
- Quaak, M.P.; van der Does, J.; Boers, P.C.M.; van der Vlugt, J., 1993. 'A new technique to reduce internal phosphorus loading by in-lake phosphate fixation in shallow lakes', *Hydrobiologia* 253: pp. 337-344.
- Roelofs, J.G.M., 1983. 'Impact of acidification and eutrophication on macrophyte communities in soft waters in the Netherlands. I Field observations', *Aquatic Botany* 17: pp. 139-159.
- Roelofs, J.G.M., 1991. 'Inlet of alkaline river water into peaty lowlands: effects on water quality and *Stratiotes Aloides L.* stands', *Aquatic Botany* 39: pp. 267-293.
- Schep, S.A., 2007. 'Gevolgen van afsluiting van het noordelijk en zuidelijk deel van Terra Nova op de toekomstige waterkwaliteit en ecologische kwaliteit in het gebied', Deventer: Witteveen+Bos.
- Smolders, A.J.P.; Nijboer, R.C.; Roelofs, J.G.M., 1995. 'Prevention of sulphide accumulation and phosphate mobilization by the addition of iron(II) chloride to a reduced sediment: an enclosure experiment', *Freshwater Biology* 34(3): pp. 559-568.
- Smolders, A.; Roelofs, J., 1995. 'Internal eutrophication, iron limitation and sulphide accumulation due to the inlet of river Rhine water in peaty shallow waters in the Netherlands', *Archiv für Hydrobiologie* 133: pp. 349-365.
- Smolders, A.; Lamers, L.; Monnen, M.; Zwaga, K.; ROelofs, J., 2001. 'Controlling phosphate release from phosphate enriched sediments by adding various iron compounds', *Biochemistry* 54: pp. 219-228.
- Smolders, A.; Lucassen, E.; Roelofs, J., 2003. 'Waterpeilregulatie in broekbossen: bron van aanhoudende zorg', *H₂O* 24: pp. 17-19.
- Smolders, A.J.P.; Moonen, M.; Lucassen, E.C.H.E.T.; Lamers, L.P.M.; Roelofs, J.G.M., 2006. 'Changes in pore water chemistry of desiccating freshwater sediments with different sulphur contents', *Geoderma* 132: pp. 372-383.
- Smolders, A.; Lucassen, E.; Tomassen, H.; Lamers, E.; Roelofs, J., 2006. 'De problematiek van fosfaat voor natuurbeheer', *Vakblad Natuur Bos Landschap* 3(4): pp. 5-11.
- Spaans, P.H., 1996. 'Praktijkonderzoek en ontwerp van fosfaatverwijdering met dynamische vlokingsfiltratie', *afstudeerverslag, Technische Universiteit Delft, Faculteit der Civiele Techniek*.
- ter Heerdt, G.N.J.; Hootsmans, M., 2007. 'Why biomani-pulation can be effective in peaty lakes', *Hydrobiologia* 585: pp. 305-316.
- van Breemen, N.; Mulder, J.; Driscoll, C.T., 1983. 'Acidification and alkalisation of soils', *Plant and Soil* 75: pp. 283-308.
- van Ham, H.; Tempelman, D.; Copray, S.J.A.; Jaspers, C.J.; Bruning, C.; van Dulmen, A.; Wessels, Y.; Mertens, A., 2007. 'Ecologisch Onderzoek Noorder IJplas', *Grontmij | AquaSense* (2007).

van de Haterd, R.J.W.; ter Heerdt, G.N.J., 2007. 'Potential for the development of submerged macrophytes in eutrophicated shallow lakes after restoration measures', *Hydrobiologia* 584: pp. 277-290.

van Puffelen, J., 1982. 'Vlokmiddelen en vlokhulpmiddelen', *Cursus 'Het coagulatieproces in de waterzuivering'*, Stichting Postacademiale vorming gezondheidstechniek.

Witteveen+Bos, M. Klinge (red.), 2003. 'Onderzoek naar maatregelen voor herstel van de waterkwaliteit van het Uddelermeer', *Rapport UDL3-2*, Deventer: Witteveen + Bos

Witteveen + Bos, 2005. 'Ecologische modellering Loenderveense Plas en Terra Nova, deel 1; Water- en nutriëntenbalans', Deventer: Witteveen+Bos.

Zhang, Y.; Prepas, E.E., 1996. 'Shortterm effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ additions on phytoplankton biomass: a comparison of laboratory and in situ experiments', *Wat. Res.* 30: pp. 1285-1294.

APPENDIX I

WATERPLANTEN IN TERRA NOVA; ONTWIKKELINGEN VAN DE VEGETATIE IN 2009

I.S. Mettrop
Juli 2009

Opdrachtgever: Waternet, dhr. G.N.J. ter Heerdt

Voorwoord

Door Bureau Waardenburg is onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van flora en vegetatie van 2003 tot en met 2008. Deze rapportage geeft de resultaten weer van het onderzoek in 2009. Teneinde een indruk te krijgen van de ruimtelijke ontwikkelingen in de tijd zijn de resultaten vergeleken met de resultaten van de onderzoeken van Bureau Waardenburg. Het onderzoek werd uitgevoerd binnen Waternet door de volgende personen:

- I.S. Mettrop (stagiair); veldwerk, GIS/database-werkzaamheden, rapportage
- E. Weenink; veldwerk

Het project is vanuit Waternet begeleid door de heer G.N.J. ter Heerdt.

Introductie

Waternet is bezig met een onderzoeksproject om te komen tot inrichtings- en beheersplannen voor de veenplassen Terra Nova en Loenderveen Oost, bij Loenen aan de Vecht. In 2003 is in eerste instantie gestart met een kleinschalig biomanipulatie-experiment in Terra Nova. Doel van dit experiment was om de troebelheid van het water te verminderen en het systeem te stabiliseren door stimulering van de ontwikkeling van waterplanten. Daarvoor is destijds een tweetal proefgebieden afgevestigd. Om de effecten van dit biomanipulatie-experiment te volgen, werd tot eind 2003 een uitgebreide fysisch/chemische en biologische monitoring uitgevoerd (Bak et al., 2004). De monitoringsresultaten waren zeer positief. Het visloze proefgebied was sinds de afvisning relatief helder, waardoor zich een gevarieerde submerse

vegetatie had ontwikkeld met een hoge bedekking. In het najaar van 2003 is gestart met een grootschaliger biomanipulatie-experiment in Terra Nova. In de periode tot en met de zomer van 2004 is een groot deel van de Brasem en Blankvoorn in de gehele plas weggevangen. Hoewel de waterplanten in de ondiepe proefgebieden massaal tot ontwikkeling waren gekomen, was het niet zeker of dit ook in dieper en/of minder beschut water zou optreden. In 2004 heeft derhalve een uitgebreid waterplantenonderzoek plaatsgevonden (Van de Haterd & Bak, 2005; Van de Haterd, 2005). Sinds 2004 wordt elke winter opnieuw vis weggevangen en elke zomer het waterplantenonderzoek herhaald (Van de Haterd & Bak, 2006; Van de Haterd & Wielakker, 2007). In 2008 is de monitoringmethodiek enigszins aangepast zodat deze "KRW-proof is" en dus aansluit op de Richtlijnen Monitoring Oppervlakte Water volgens de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW). De KRWmethodiek is echter zo opgesteld dat vergelijking van de resultaten-2008 met de resultaten van voorgaande jaren mogelijk blijft (Wielakker & Van de Haterd, 2009).

In voorliggend rapport worden de resultaten van het vegetatieonderzoek in 2009 beschreven.

Doelstelling en onderzoeksvragen

Doelstelling van het in dit rapport beschreven monitoringsproject was inzicht te verkrijgen in de ontwikkeling van waterplanten in de ruimte. Deze doelstelling is gespecificeerd aan de hand van de volgende onderzoeksvragen:

1. Welke vegetatietypen ontwikkelen zich en hoe verloopt de ontwikkeling in de tijd?

2. Hoe ziet de ruimtelijke verspreiding van de verschillende vegetaties eruit en hoe is deze eventueel te verklaren?

Methodologie

De vegetatiekartering is uitgevoerd tussen 13 juli en 4 augustus 2009. In 2005, 2006 en 2007 is onderzoek uitgevoerd naar de vegetatieontwikkeling in de tijd door tussen april en oktober vijf maal een aantal vaste plots te karteren. In 2008 en 2009 is het onderzoek in de tijd niet uitgevoerd en is het gehele gebied éénmaal gekarteerd.

Er is gekozen om deze kartering uit te voeren in de periode waarin de meeste biomassa wordt verwacht, namelijk in de maand juli.

In het veld werden vlakken begrensd die redelijk ho-

mogeen in samenstelling en bedekking waren. De kartering werd uitgevoerd op basis van de GIS-kaart van het onderzoek in 2008. Bij de begrenzing van submerse vegetaties werden legakkers en drijfbladvegetaties ter oriëntatie gebruikt. In grote stukken open water was dit niet betrouwbaar en zijn punten ingemeten met GPS.

Voor de bepaling van vegetatie is gewerkt met een hark en een kijkbuis. Indien het water te diep en/of te troebel was voor visuele opname werd ten minste op elke 15 bij 15 meter een lengte van enkele meters afgeharkt. Plaatselijk werd echter meer geharkt, omdat gericht werd gezocht naar grenzen tussen meer en minder begroeide delen.

Nadat de indruk bestond dat een vlak redelijk goed doorzocht was, werd per soort een bedekking geschat.

<i>Determineertabel voor lokale vegetatietypen Terra Nova.</i>	
totale bedekking 0%	onbegroeid
totale bedekking <1%	pioniervegetaties <1%
totale bedekking 1-5%	
glanzig fonteinkruid <1%	pioniervegetaties 1-5%
glanzig fonteinkruid >1%	glanzig fonteinkruidvegetaties
totale bedekking >=5%	
totaal drijfbladen (nymphalba+nu phlute+nymppelt) >25%	
watergentiaan >25%	watergentiaanvegetaties
watergentiaan <=25%	
naast hoornblad en smalle waterpest geen andere submerse soorten	
bedekking hoornblad + waterpest >25%	soortenarme hoornbladvegetaties met drijfbladen
bedekking hoornblad + waterpest <=25%	soortenarme drijfbladvegetaties
naast hoornblad en smalle waterpest wel andere submerse soorten	
kranswier (co)dom en >5%	drijfbladvegetaties met kranswieren
kranswier niet (co)dom of <5%	
groot nimfkruid > 1% en stomp fonteinkruid afwezig	drijfbladvegetaties met groot nimfkruid
stomp fonteinkruid > 1% en groot nimfkruid afwezig	drijfbladvegetaties met stomp fonteinkruid
groot nimfkruid en stomp fonteinkruid aanwezig en 1 van beide > 1%	drijfbladvegetaties met groot nimfkruid en stomp fonteinkruid
groot nimfkruid en stomp fonteinkruid beide <=1%	
pot lucens >=3%	drijfbladvegetaties met glanzig fonteinkruid
pot lucens <3%	
watergentiaan >1%	drijfbladvegetaties met watergentiaan
watergentiaan <=1%	
bedekking submerse waterplanten >=5%	drijfbladvegetaties, soortenrijk, hoge bedekking
bedekking submerse waterplanten <5%	drijfbladvegetaties, soortenrijk, lage bedekking
totaal drijfbladen <=25%	
kranswier (nittmucr+charglob) (co)dom en >5%	kranswievegetaties
kranswier <5% of niet (co)dom	
groot nimfkruid > 15% of (co)dom en >5%	groot nimfkruidvegetaties
groot nimfkruid niet (co)dom en <15%	
stomp fonteinkruid (co)dom en >5%	stomp fonteinkruidvegetaties
stomp fonteinkruid niet (co)dom of <5%	
smalle waterpest (co)dom en >5%	waterpestvegetaties
smalle waterpest niet (co)dom of <5%	
kroos dominant en andere soorten <5%	kroosvegetaties
kroos niet dominant of andere soorten >5%	
naast grof hoornblad max 1 andere submerse soort met bedekking <=1%	
totale submerse bedekking <25%	soortenarme hoornbladvegetaties met lage bedekking
totale submerse bedekking >25%	soortenarme hoornbladvegetaties met hoge bedekking
som overige submerse soorten >1%	
totale submerse bedekking <25%	soortenrijke hoornbladvegetaties; lage bedekking
totale submerse bedekking >25%	soortenrijke hoornbladvegetaties; hoge bedekking

Figuur 1; De determineertabel zoals gebruikt door van de Haterd en Wielakker (2007).

Het grote en diepere water in het oosten, nam bij de kartering een aparte plek in. In dit deel was het nergens goed mogelijk de waterplanten te zien en de oriëntatie was lastig. Daarom is dit deel systematisch afgevaren met behulp van een GPS, waarbij de frequentie en methodiek van monitoring overeenkomend is met de afgelopen jaren (Van de Haterd & Bak, 2005; Van de Haterd, 2005; Van de Haterd & Bak, 2006; Van de Haterd & Wielakker, 2007; Wielakker & Van de Haterd, 2009). Alle bemonsterde punten werden ingemeten met de GPS, ook de locaties waar geen waterplanten werden aangetroffen. Hiervoor is de 'Trimble GeoXT 2005 series Pocket PC' gebruikt.

Nadat het veldwerk was voltooid zijn de beschrijvingen per vegetatievlak verwerkt tot een overzicht met lokale vegetatietypen. Hierbij diende als basis de criteria zoals gebruikt in het vegetatieonderzoek van 2007 (Wielakker & van de Haterd, 2007). De vegetatietypen zijn in de legenda van de vegetatiekaart aangepast naar aanleiding van nieuwe ontwikkelingen in de vegetatie. In de legenda-indeling zijn de volgende eenheden gehanteerd:

- onbegroeid
- submerse bedekking < 10 %
- soortenrijke smalle waterpest, lage bedekking
- soortenarm grof hoornblad, lage bedekking
- soortenarm grof hoornblad, hoge bedekking
- soortenrijk grof hoornblad, lage bedekking
- soortenrijk grof hoornblad, hoge bedekking
- witte waterlelie, hoge bedekking
- gele plomp, lage bedekking
- gemengde drijfbladvegetaties, hoge bedekking
- watergentiaan, hoge bedekking

Het uiteindelijke resultaat is de vegetatiekaart 2009, bijgevoegd als figuur 2.

Resultaten en vergelijkingen met voorgaand onderzoek

Er was vóór 2004 reeds een groot verschil tussen de zuidelijke helft en de noordelijke helft van Terra Nova (de grens tussen deze delen ligt globaal bij de

brug). Het zuidelijke deel was reeds voor de biomaniplatie relatief helder. De ondiepere delen (<1,5 meter) waren begroeid met dichte, soortenarme hoornbladvegetaties met witte waterlelie en gele plomp. Enige bijzonderheid in deze delen was dat er sporadisch krabbenscheer voor kwam. Diepere delen (>1,5 meter) waren vrijwel onbegroeid. Het noordelijke deel van Terra Nova was vóór de biomaniplatie (2004) grotendeels troebel, submerse waterplanten waren hier schaars. Wel kwamen velden met witte waterlelie, gele plomp en watergentiaan voor (Bak et al., 2004; Wielakker & Van de Haterd, 2009).

In 2004 was de vegetatie in de zuidelijke helft van Terra Nova ogenschijnlijk niet veranderd. De situatie zoals te zien op de luchtfoto uit 2001 kwam grotendeels overeen met de veldwaarnemingen. De dominante soort was nog steeds grof hoornblad, al dan niet met drijfbladen van witte waterlelie en/of gele plomp. In het noordelijk deel van Terra Nova had de watervegetatie zich ronduit spectaculair ontwikkeld. De velden gele plomp en witte waterlelie waren grotendeels identiek aan de situatie op de luchtfoto uit 2001. De submerse vegetatie had zich echter sterk ontwikkeld, met name in de westelijk gelegen petgaten en langs de ooststrand van het gebied. Daarbij was niet alleen hoornblad opgekomen, maar ook een groot aantal bijzondere soorten zoals groot nimfkruid, kranswieren en vele soorten fonteinkruiden (Van de Haterd, 2005; Van de Haterd & Bak, 2005).

In 2005 werden grotendeels dezelfde soorten aangetroffen als in 2004. De meeste submerse waterplanten gingen achteruit, terwijl er slechts één (sterk) vooruit was gegaan (smalle waterpest). In 2004 werden de westelijke petgaten gedomineerd door vegetaties met groot nimfkruid en stomp fonteinkruid. Deze soorten namen in 2005 sterk af, vooral groot nimfkruid, waardoor de vegetatie in 2005 een veel minder gevarieerde indruk maakte. Ook de soortenrijke hoornbladvegetaties die aan de oostelijke rand van de petgatenzone lagen waren grotendeels ver-

dwenen. Het oppervlak aan kranswiervegetaties was in 2005 opvallend genoeg vrijwel gelijk aan dat in 2004. In het midden van het gebied waren de vegetaties met watergentiaan en glanzig fonteinkruid respectievelijk sterk afgenomen en verdwenen. In het zuidelijk deelgebied is niet veel veranderd, hoewel het hier wederom iets gevarieerder lijkt te zijn geworden. Fonteinkruiden en kranswieren komen meer voor (Wielakker & Van de Haterd, 2009).

In 2006 zijn enkele algemene, eutrafente soorten gelijk gebleven. Vrijwel alle mesotrafente submerse soorten zijn opnieuw afgenomen, waaronder ook veel Rode Lijstsoorten en doelsoorten voor laagveenwateren, zoals stomp fonteinkruid en groot nimfkruid. De enige positieve ontwikkelingen zijn de toename van brede waterpest en de ontdekking van doorschijnend glanswier (*nitella translucens*) (Van de Haterd & Bak, 2006). Doorschijnend glanswier was nog niet bekend uit Terra Nova, maar de soort is in 1949 wel gevonden in Loenderveen oost (Van Heusden & Meyer, 1949; Best et al., 1984).

In 2007 zijn, net als in de jaren daarvoor, drie soorten toegenomen. Dit zijn twee soorten welke indicatief zijn voor zeer voedselrijke omstandigheden namelijk kikkerbeet en bultkroos. De derde toegenomen soort, doorschijnend glanswier, is echter erg zeldzaam en beperkt tot enkele uithoeken van het gebied. Bij de submerse soorten was de achteruitgang het grootst. Bij met name groot nimfkruid en puntdragend glanswier is echter zeker een grote afname opgetreden. Daarentegen was voor tenger fonteinkruid sprake van een vooruitgang en dit geldt mogelijk ook voor puntig fonteinkruid (Van de Haterd & Wielakker, 2007).

In 2008 zijn grof hoornblad, smalle waterpest, aarvederkruid en groot blaasjeskruid afgenomen in talrijkdom. Daarnaast zijn doorschijnend glanswier en breekbaar kransblad in 2008 niet meer waargenomen en zijn stomp fonteinkruid en glanzig fonteinkruid ook sterk achteruit gegaan. Deze afgenomen

soorten hebben echter plaatsgemaakt voor een aantal nieuwe soorten in het gebied zoals spits fonteinkruid en zittende zannichellia. Buigzaam glanswier was in 2008 ook aanwezig; deze soort was in 2004 voor het laatst gevonden in Terra Nova. Hierbij moet opgemerkt worden dat buigzaam glanswier zich vroeg in het voorjaar ontwikkelt. Mogelijk is de soort vorige jaren gemist omdat toen later in het seizoen gekarteerd is. Spectaculair was de toename bij de fonteinkruiden welke zowel in aantal soorten als met hun vegetatiebedekking zijn toegenomen. Met name tenger fonteinkruid en puntig fonteinkruid zijn sterk toegenomen en kwamen dit jaar respectievelijk zeer algemeen en algemeen voor. Bij de drijfbladplanten is de negatieve trend van gele plomp voortgezet maar watergentiaan was weer wat meer aanwezig. Alhoewel watergentiaan nog niet op hetzelfde niveau zit als in 2004, kwam deze soort (net als in 2004) wel vrij algemeen voor. Tot slot is zijn de kroossoorten toegenomen in talrijkdom. Klein kroos was vrij zeldzaam aanwezig maar dwergkroos en met name bultkroos zijn toegenomen. Tevens was er een nieuwe kroossoort voor Terra Nova waargenomen namelijk wortelloos kroos. Deze soort is echter zelfs voor een kroossoort zeer klein en onopvallend, dus het is niet uitgesloten dat deze over het hoofd gezien is (Wielakker & Van de Haterd, 2009).

2009

De afname van talrijkdom aan grof hoornblad en smalle waterpest zoals waargenomen in 2008 zet zich voort in 2009. Aarvederkruid, groot blaasjeskruid, doorschijnend glanswier, breekbaar kransblad en zittende zannichellia zijn niet meer waargenomen. Stomp fonteinkruid en glanzig fonteinkruid zijn zeer sporadisch aangetroffen in het zuidelijke petgatengebied. Het betreft hier een talrijkdom van dusdanig lage waarden dat de soorten in 2009 niet meer zijn opgenomen in de kaart. Van de spectaculaire toename aan fonteinkruiden zoals waargenomen in 2008 is in 2009 totaal geen sprake meer. Tenger fonteinkruid en puntig fonteinkruid zijn beiden slechts één

keer aangetroffen in het zuidelijke petgatengebied en aldus ook niet het vermelden waard in de uiteindelijke legenda-indeling.

Voor wat betreft de drijfbladvegetatie kan worden geconcludeerd dat er weinig verschillen zijn aangetroffen ten opzichte van 2008. De negatieve trend van gele plomp zoals genoemd in het verslag van Wielakker en van de Haterd zet zich niet voort in 2009. Watergentiaan lijkt terug te komen. De talrijkdom is nog niet vergelijkbaar met de situatie zoals in 2004, maar met name in het open water gebied ten noorden van de brug komt de soort vrij algemeen voor. Aangezien er een ruimtelijk patroon herkenbaar is in de verdeling van vegetatievlakken met overwegend gele plomp, dan wel witte waterlelie over geheel Terra Nova, is hiertussen een onderscheid gemaakt bij de bepaling van criteria voor 2009 (zie figuur 1). Vooral in het westelijke petgatengebied heeft witte waterlelie in 2009 de overhand.

De vegetatievlakken met soortenrijke grof hoornblad vegetaties zoals in 2008 aangetroffen in het zuidelijke petgatengebied zijn in 2009 geclassificeerd als soortenarm in verband met het verdwijnen van fonteinkruiden.

Zeker het vernoemen waard is de aanwezigheid van puntdragend glanswier (*Nitella mucronata*) zo'n 30 meter ten zuiden van het boothuis. Dit is namelijk een soort van de rode lijst.

Al met al kan worden geconcludeerd dat de achteruitgang in talrijkdom van submerse soorten zoals bekend uit voorgaande jaren (uitgezonderd 2008) duidelijk wordt voortgezet in 2009. De bedekking van drijfbladvegetatie is daarentegen niet meer achteruitgegaan en watergentiaan kent zelfs een terugkomst.

Referenties

Bak, A.; van de Haterd, R.J.W.; Bonhof, G.H.; Munts, R., 2004. 'Monitoring biomaniplatie experiment veenplas Terra Nova (2003)', Rapportnr. 04-039, Bureau Waardenburg bv, Culemborg

Best, E.P.H. de; de Vries, D.; Reins, A., 1984. 'The macrophytes in the Loosdrecht Lakes: A story of their decline in the course of eutrophication', Verhandlung Internationale Vereinigung Limnologie Vol. 22: pp. 868-875.

Bloemendaal, F.J.H.L.; Roelofs, J.G.M., 1988. 'Waterplanten en waterkwaliteit. KNNV en KUN', Kwaliteits-handboek hydrobiologie, 2008 in prep. STOWA.

van de Haterd, R.J.W.; Bak, A., 2005. 'Biomaniplatie veenplas Terra Nova. Ontwikkeling van de vegetatie in 2004', Rapport 05-028. Bureau Waardenburg bv, Culemborg.

van de Haterd, R.J.W., 2005. 'Biomaniplatie veenplas Terra Nova. Ontwikkeling van de vegetatie in 2004', Rapport 05-273. Bureau Waardenburg bv, Culemborg.

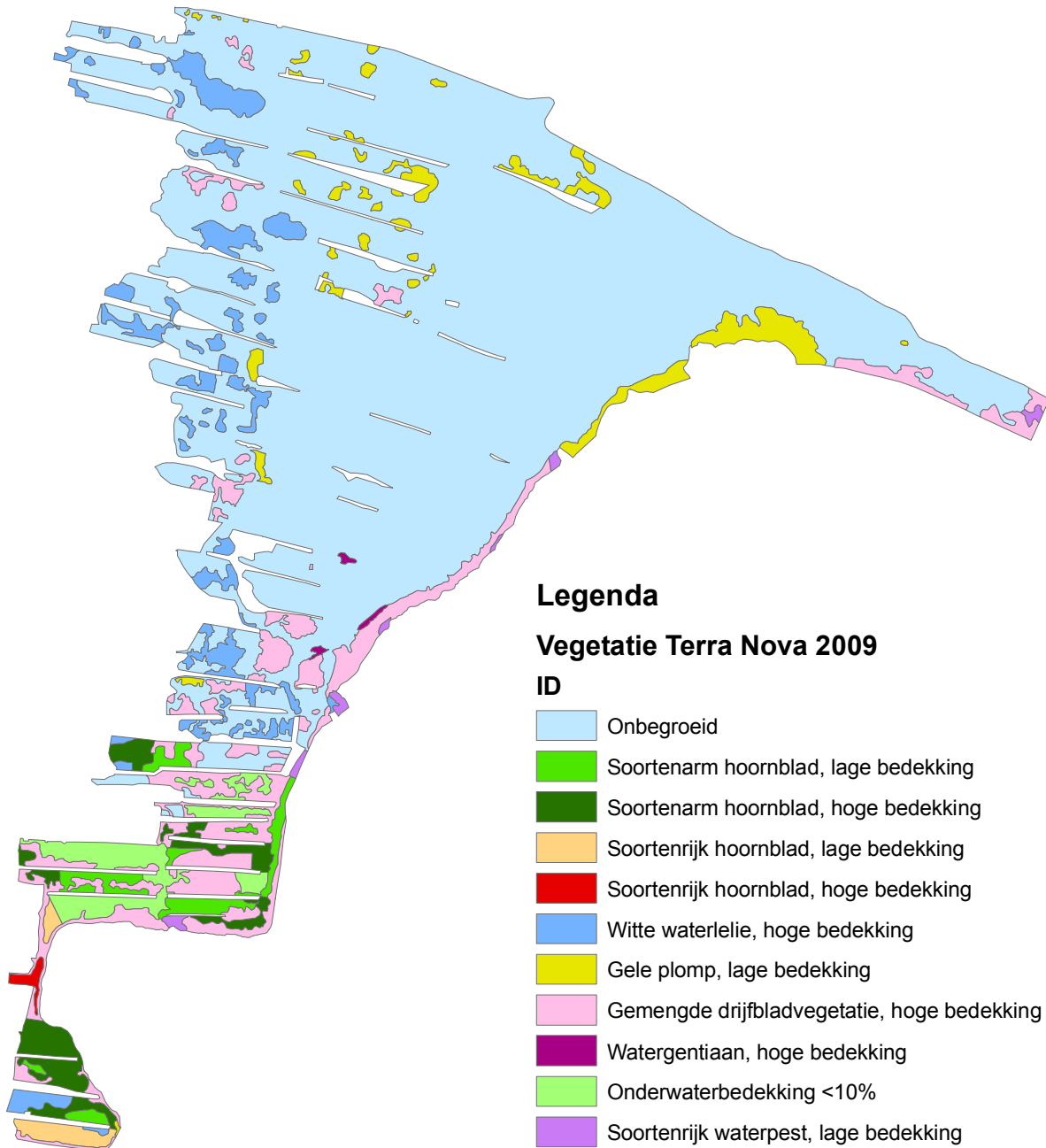
van de Haterd, R.J.W.; Bak, A., 2006. 'Biomaniplatie veenplas Terra Nova. Ontwikkeling van de vegetatie in 2006', Rapport 06-249. Bureau Waardenburg bv, Culemborg.

van de Haterd, R.J.W.; Wielakker, D., 2007. 'Biomaniplatie veenplas Terra Nova. Ontwikkeling van de vegetatie in 2007', Rapport 08-027. Bureau Waardenburg bv, Culemborg.

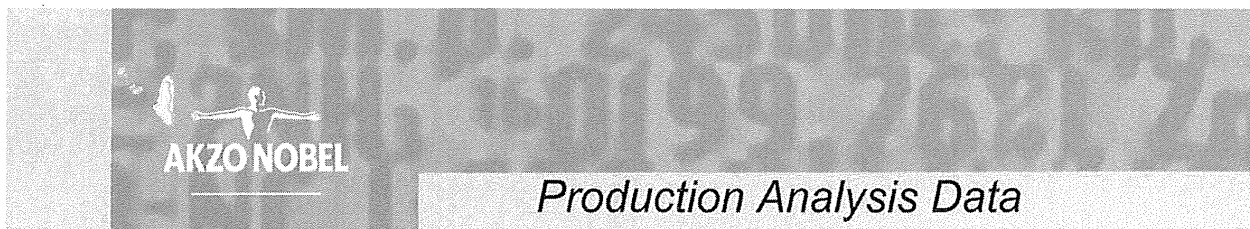
van Heusden, G.P.H.; Meijer, W., 1949. 'Rapport betreffende een chemisch-botanisch onderzoek van vennen en veenplassen', Documentatie Nederlandse Hydrobiologische vereniging.

Wielakker, D.; Van de Haterd, R.J.W., 2009. 'KRW vegetatieonderzoek veenplas Terra Nova 2008', Rapport 09-042, Bureau Waardenburg bv, Culemborg.

Vegetatiekaart Terra Nova 2009



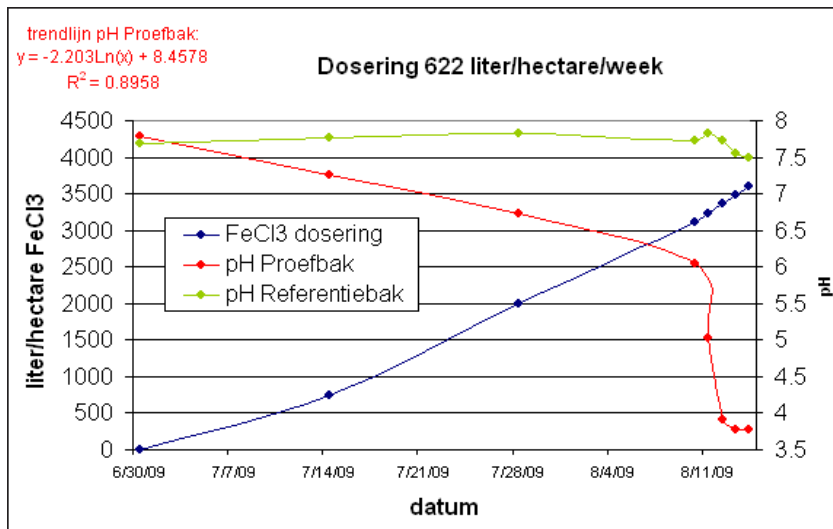
APPENDIX II



Ferric chloride 40 % w/w

Date	2008.01.31							
Akzo Nobel Location:	Ibbenbüren							
Analysis	Comp.	Unit	July	Aug	2007 Sept	Oct	Nov	Dec
	FeCl ₃	% w/w	40.6	40.5	40.6	40.6	40.7	40.8
		s (n)	0.3 (21)	0.2 (28)	0.3 (20)	0.4 (22)	0.6 (23)	0.5 (27)
	Fe ³⁺	% w/w	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.1
		s (n)	0.1 (21)	0.1 (28)	0.1 (20)	0.1 (22)	0.2 (23)	0.2 (27)
	Fe ²⁺	% w/w	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	< 0.01
		s (n)	0 (21)	0 (28)	0 (20)	0 (22)	0 (23)	0 (27)
	Density	kg/l	1.4321	1.4275	1.4291	1.4292	1.4310	1.4340
	Free acid (HCl)	g/kg	6.3	5.6	4.3	4.7	5.5	8.7
	Turbidity	NTU	0.5	0.5	0.4	0.6	0.4	0.6
	As	mg/kg	0.6	1.5	0.9	1.3	0.7	
	Cd	mg/kg	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	
	Cr	mg/kg	23	16	24	28	27	27
	Cu	mg/kg	13	12	13	17	15	17
	Hg	mg/kg	0.02	0.02	0.02	< 0.02	< 0.02	
	Ni	mg/kg	33	32	31	31	30	32
	Mn	mg/kg	282	284	263	304	308	364
	Pb	mg/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	Sb	mg/kg	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	
	Se	mg/kg	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	
	Zn	mg/kg	2	1	1	1	1	2
Remarks								
Address	Akzo Nobel Base Chemicals bv Stationsplein 4 P.O. Box 247, 3800 AE Amersfoort				Phone: +31 33 467 6235 Fax: +31 33 467 6009			

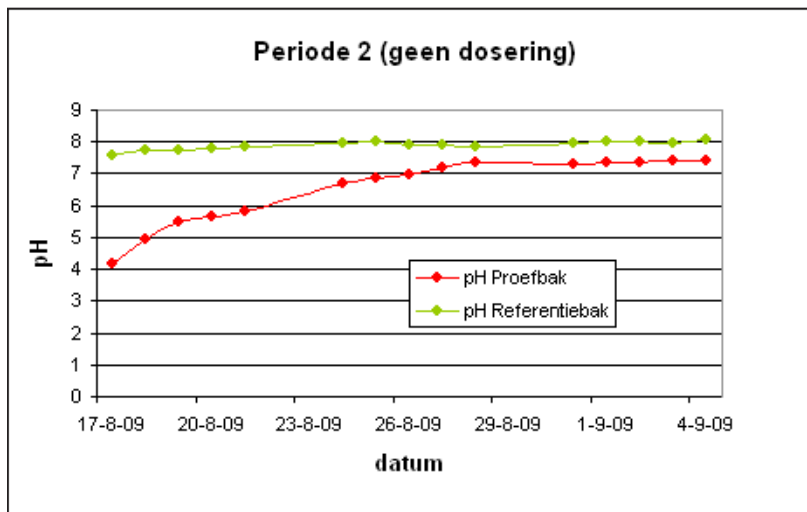
APPENDIX III



Figuur AP3.1; De ontwikkelingen van de zuurgraad ten opzichte van de doseringsintensiteit tijdens periode 1.

Tabel AP3.1; Ontwikkelingen over doseringsperiode 1.

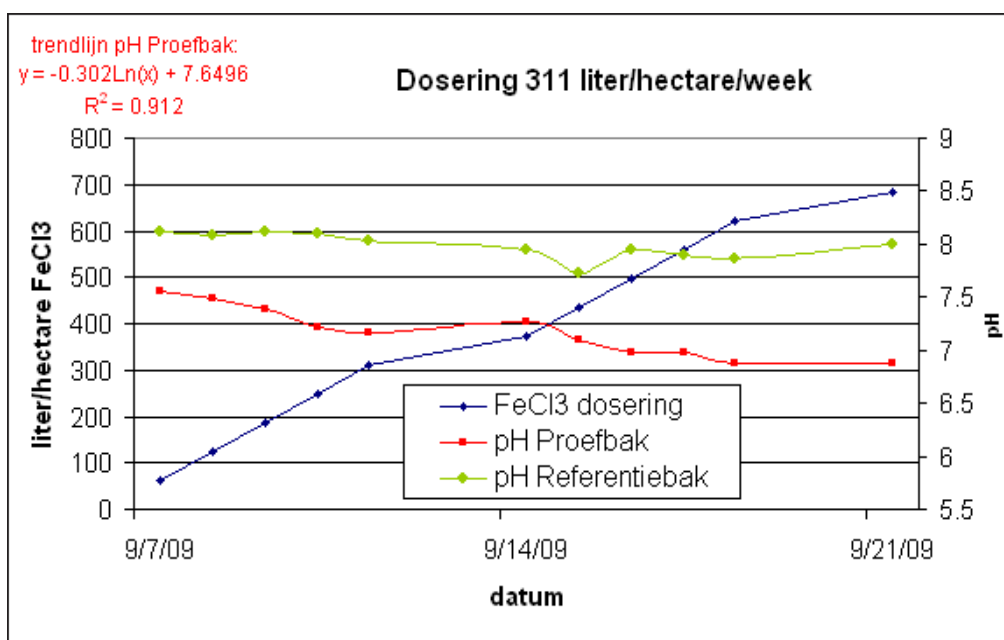
Periode 1	30-06-'09	12-08-'09
pH	7.73	3.77 (14-08)
pH ref.	7.69	7.73
Fe (µg/l)	147.7	4951.6
Fe ref. (µg/l)	182.2	200.5
Cl (mg/l)	44.9	188.4
Cl ref. (mg/l)	46	53.8



Figuur AP3.2; De ontwikkelingen van de zuurgraad tijdens de eerste rustperiode (periode 2).

Tabel AP3.2; Ontwikkelingen over doseringsperiode 2.

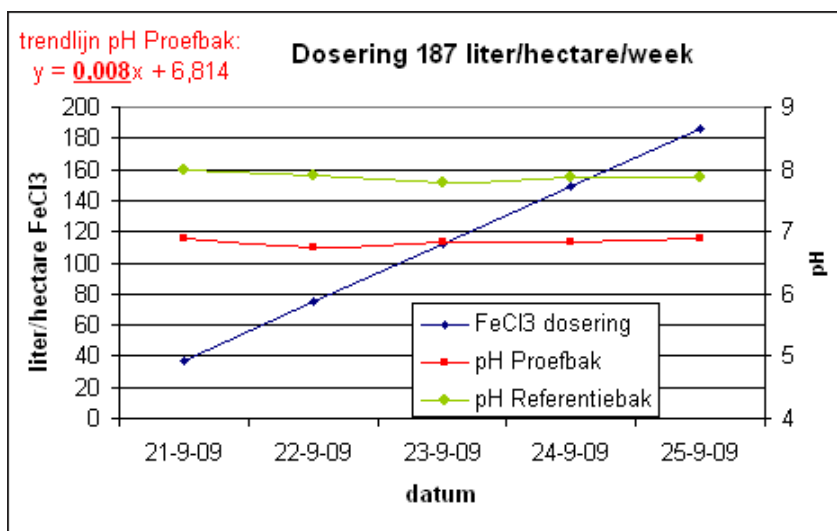
Periode 2	17-08-2009	07-09-2009
pH	4.16	7.56
pH ref.	7.59	8.11
Fe (µg/l)	4951.6	868.2
Fe ref. (µg/l)	niet beschikbaar	niet beschikbaar
Turbiditeit (NTU)	4.6	9.25
Turbid. ref. (NTU)	7.3	14.8
EGV (µS/cm)	695	491
EGV ref. (µS/cm)	432	388



Figuur AP3.3; De ontwikkelingen van de zuurgraad ten opzichte van de doseringsintensiteit tijdens periode 3.

Tabel AP3.3; Ontwikkelingen over doseringsperiode 3.

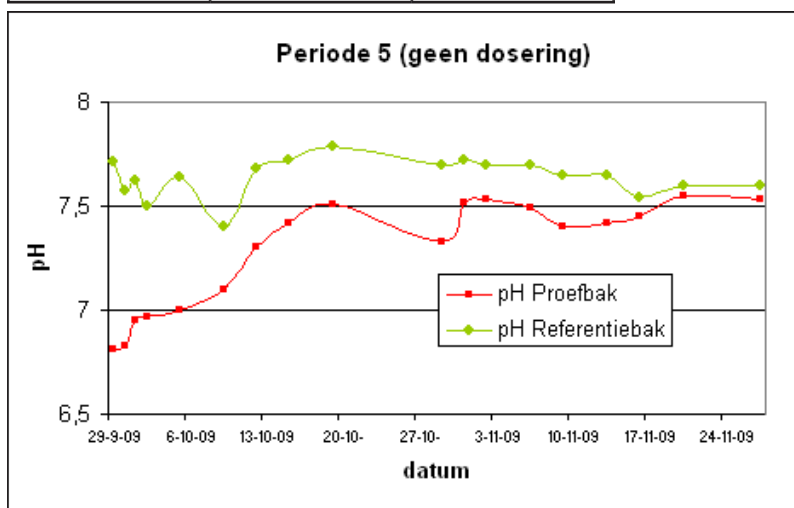
Periode 3	07-09-2009	18-09-2009
pH	7.56	6.88
pH ref.	8.11	7.87
Turbiditeit (NTU)	9.25	4.16
Turbid. ref. (NTU)	14.8	9.24
EGV (µS/cm)	491	454
EGV ref. (µS/cm)	388	345



Figuur AP3.4; De ontwikkelingen van de zuurgraad tijdens doseringsperiode 4.

Tabel AP3.4; Ontwikkelingen over doseringsperiode 4.

Periode 4	21-09-2009	25-09-2009
pH	6.88	6.89
pH ref.	7.99	7.88
Fe (µg/l)	1155.4	1062.3
Fe ref. (µg/l)	niet beschikbaar	niet beschikbaar
Turbiditeit (NTU)	7.09	5.41
Turbid. ref. (NTU)	8.52	8.02
EGV (µS/cm)	514	525
EGV ref. (µS/cm)	443	389



Figuur AP3.5; De ontwikkelingen van de zuurgraad tijdens de laatste rustperiode (periode 5).

Tabel AP3.5; Ontwikkelingen over doseringsperiode 5.

Periode 5	29-09-2009	27-11-2009
pH	6.81	7.53
pH ref.	7.71	7.6
Turbiditeit (NTU)	>10	5.21
Turbid. ref. (NTU)	8.02	2.18
EGV ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	526	313
EGV ref. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	383	286

APPENDIX IV

De berekeningen over de overige periodes zijn uitgevoerd volgens het onderstaand principe over periode 1.

Periode 1 (07-07-2009 t/m 14-08-2009): dosering 50 liter/dag (622 liter/hectare/week)

In 1.4 kg van 40% ijzerchloride oplossing bevindt zich 560 gram FeCl_3 . 1 mol FeCl_3 (mol.mass = 162.5 gr/mol) levert 1 mol Fe^{3+} (mol.mass = 56 gr/mol) en levert 3 mol Cl^- (mol.mass = 35.45 gr/mol). Dus een dosering van 1 liter (1.4 kg) ijzerchloride oplossing betekent 193 gram Fe^{3+} ionen en 367 gram Cl^- ionen.

Zuurgraad berekeningen:

0-situatie: $\text{pH}=7.73 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7.73} = 1.86 \cdot 10^{-8}$ mol/liter. Eind-situatie: $\text{pH}=3.77 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3.77} = 1.70 \cdot 10^{-4}$ mol/liter. Conclusie: zo goed als $1.70 \cdot 10^{-4}$ mol H^+ /liter is er netto bijgekomen over 39 dagen.

Hoeveel H^+ ionen zijn afkomstig van het toegevoegde zoutzuur? De dichtheid van het toegevoegde ijzerchloride is 1.43 kg/liter. Over 39 dagen is 1450 liter ijzerchloride gedoseerd. Dat is dus $1.43 \cdot 1450 = 2073.5$ kg. $[\text{HCl}] =$ gemiddeld 5.85 g/kg. De totale massa toegevoegd zoutzuur is dus $5.85 \cdot 2073.5 = 12129.98$ gram. Molaire massa $\text{HCl} = 36.46$ gr/mol \rightarrow Aantal mol HCl toegevoegd = $12129.98/36.46 = 332.69$ mol. In de verbinding HCl geldt een molratio van 1 op 1, dus er wordt uitgegaan van 332.69 mol H^+ afkomstig van het zoutzuur. De inhoud van de proefbak bedraagt $4108 \cdot 10^3$ liter. Dat betekent dat er $332.69/(4108 \cdot 10^3) = 8.1 \cdot 10^{-5}$ mol H^+ per liter bijgekomen is afkomstig van het zoutzuur.

Dit is slechts een kleine hoeveelheid ten opzichte van de totale toename van $1.70 \cdot 10^{-4}$ mol H^+ /liter, naast toename van waterstofionen uit het toegevoegde zoutzuur komen waterstofionen vrij na hydroxidevorming (polymerisatie) van ijzerionen.

Over de 37 dagen is 1350 liter ijzerchloride gedoseerd. Dat is dus $1.43 \cdot 1350 = 1930.5$ kg. In totaal is dus $1930.5/1.4 \cdot 193 = 266133$ gram Fe^{3+} ionen toegevoegd afkomstig van FeCl_3 . Dat is 4752 mol

(mol. massa $\text{Fe} = 56$ gr/mol) in een proefbak van 4108 m^3 , oftewel $1.157 \cdot 10^{-3}$ mol/liter Fe^{3+} komt beschikbaar voor de vorming van hydroxiden volgens de vergelijkingen op bladzijde 10 (Spaans, 1996). Voor elk ijzerion komt een waterstofion beschikbaar na polymerisatie, dus er kan uitgegaan worden van een toevoeging van $1.157 \cdot 10^{-3}$ mol/liter H^+ ionen als gevolg van hydroxidevorming.

In totaal is de verwachting dus dat $8.1 \cdot 10^{-5} + 1.57 \cdot 10^{-3} = 1.24 \cdot 10^{-3}$ mol H^+ per liter wordt toegevoegd.

Chloride berekeningen:

0-situatie: $[\text{Cl}] = 44.9$ mg/liter. Eind-situatie: $[\text{Cl}] = 188.4$ mg/liter. Over een periode van 37 dagen is er dus sprake van een toename van 143.5 mg/liter.

Over de 37 dagen is 1350 liter ijzerchloride gedoseerd. Dat is dus $1.43 \cdot 1350 = 1930.5$ kg. In totaal is dus $1930.5/1.4 \cdot 367 = 505935$ gram Cl^- ionen toegevoegd afkomstig van FeCl_3 .

Daarnaast is er sprake van een toename van chloride afkomstig van het in het vat aanwezige zoutzuur. De totale massa toegevoegd zoutzuur in deze periode is $5.85 \cdot 1930.5 = 11293.43$ gram. Mol. massa $\text{HCl} = 36.46$ gr/mol \rightarrow Aantal mol HCl toegevoegd = $11293.43/36.46 = 309.67$ mol. In de verbinding HCl geldt een molratio van 1 op 1, dus er wordt uitgegaan van 309.67 mol chloride in totaal afkomstig van het zoutzuur. Dat is $309.67 \cdot 35.45 = 10978$ gram.

De totale hoeveelheid toegevoegde chloride (afkomstig van FeCl_3 en afkomstig van HCl) bedraagt $505935 + 10978 = 516913$ gram.

Uitgaande van een inhoud van de proefbak van 4108 m^3 zou dat een bruto toename betekenen van 125.83 mg/liter.

Resultaten gezien over het totaal van doseringsperiodes

0-situatie: $[\text{Cl}] = 44.9$ mg/liter. Eind-situatie: $[\text{Cl}] = 144.2$ mg/liter. Over een periode van 87 dagen is er dus sprake van een toename van 99.3 mg/liter.

Voorgaande berekeningen vertelden dat een dosering van 1 liter (1.4 kg) ijzerchloride oplossing betekent 193 gram Fe^{3+} ionen en 367 gram Cl^- ionen.

Over de 87 dagen is 1775 liter ijzerchloride gedoseerd. Dat is dus $1.43 \cdot 1775 = 2538.25$ kg. In totaal is dus $2538.25 / 1.4 \cdot 367 = 665384$ gram Cl^- ionen toegevoegd afkomstig van FeCl_3 .

Daarnaast is er sprake van een toename van chloride afkomstig van het in het vat aanwezige zoutzuur. De totale massa toegevoegd zoutzuur in deze periode is $5.85 \cdot 2538.25 = 14848.76$ gram. Mol.mass $\text{HCl} = 36.46$ gr/mol \rightarrow Aantal mol HCl toegevoegd = $14848.76 / 36.469 \approx 407.2$ mol. In de verbinding HCl geldt een molratio van 1 op 1, dus er wordt uitgegaan van 407.2 mol chloride in totaal afkomstig van het zoutzuur. Dat is $407.2 \cdot 35.45 = 14435$ gram.

De totale hoeveelheid toegevoegde chloride (afkomstig van FeCl_3 en afkomstig van HCl) bedraagt $665384 + 14435 = 679819$ gram.

Uitgaande van een inhoud van de proefbak van 4108 m^3 zou dat een bruto toename betekenen van 165.49 mg/liter. Dit betekent dat van de totale hoeveelheid chloride, die is toegevoegd gedurende 87 dagen, aan het eind nog 60 % in de waterkolom van de proefbak aanwezig is.

APPENDIX V

Vier grafieken, waarin de neerslagintensiteit wordt weergegeven over de maanden van doseringsactiviteit (KNMI, 2009).

