



RESEARCH CENTRE



BIOGEOCHEMICAL WATER-MANAGEMENT & APPLIED RESEARCH ON ECOSYSTEMS

ONDERZOEK ONDERWATERBODEMS MARKIEZAATSMEER EN BINNENSCHELDE



Opdrachtgever: Waterschap Brabantse Delta • Projectnummer: PR-15.002 • Rapportnummer: 2015.56

Auteurs: Fons Smolders & Moni Poelen • Datum: 07.01.2015

Inhoudsopgave

Aanleiding en doel van het onderzoek	5
Veldwerkzaamheden en analyses	7
Resultaten en discussie	11
Literatuur	35

Aanleiding en doel van het onderzoek

De Binnenschelde is een stedelijk meer met potenties voor wonen, recreëren en ondernemen op en langs het water. Het Markiezaatsmeer is een waardevol en vogelrijk wetland dat onderdeel is van het Natura 2000-netwerk. Beide watersystemen stellen echter grote uitdagingen. De biologische waterkwaliteit van beide meren is ontoereikend tot slecht volgens de KRW-richtlijnen (Waterschap Brabantse Delta 2014a). De zwemwaterkwaliteit van de Binnenschelde is niet optimaal. Tenslotte is de waterkwaliteit tevens een belangrijke factor voor het behalen voor de Natura 2000-doelen in het Markiezaatsmeer.

De eerste stap voor het structureel verbeteren van de waterkwaliteit van beide meren was het uitvoeren van gedegen watersysteemanalyses, waarmee begrip verkregen kan worden over het functioneren van beide watersystemen. Deze systeemanalyses zijn uitgevoerd door Witteveen+Bos en Deltares.

Om meer inzicht te krijgen in de rol van de onderwaterbodem heeft Onderzoekcentrum B-WARE in het voorjaar van 2015 de eigenschappen van de onderwaterbodems en een aantal bodems nabij de oevers van het meer in kaart gebracht. Tevens zijn voor een viertal locaties (twee uit de Binnenschelde en twee uit het Markiezaatsmeer) fosfaatnaleveringsproeven uitgevoerd onder zowel aerobe als anaerobe condities. Aan de hand van deze analyses van de onderwaterbodems kan onder andere een inschatting worden gemaakt van de fosforlevering naar het oppervlaktewater. De resultaten van dit onderzoek worden in deze rapportage beschreven.

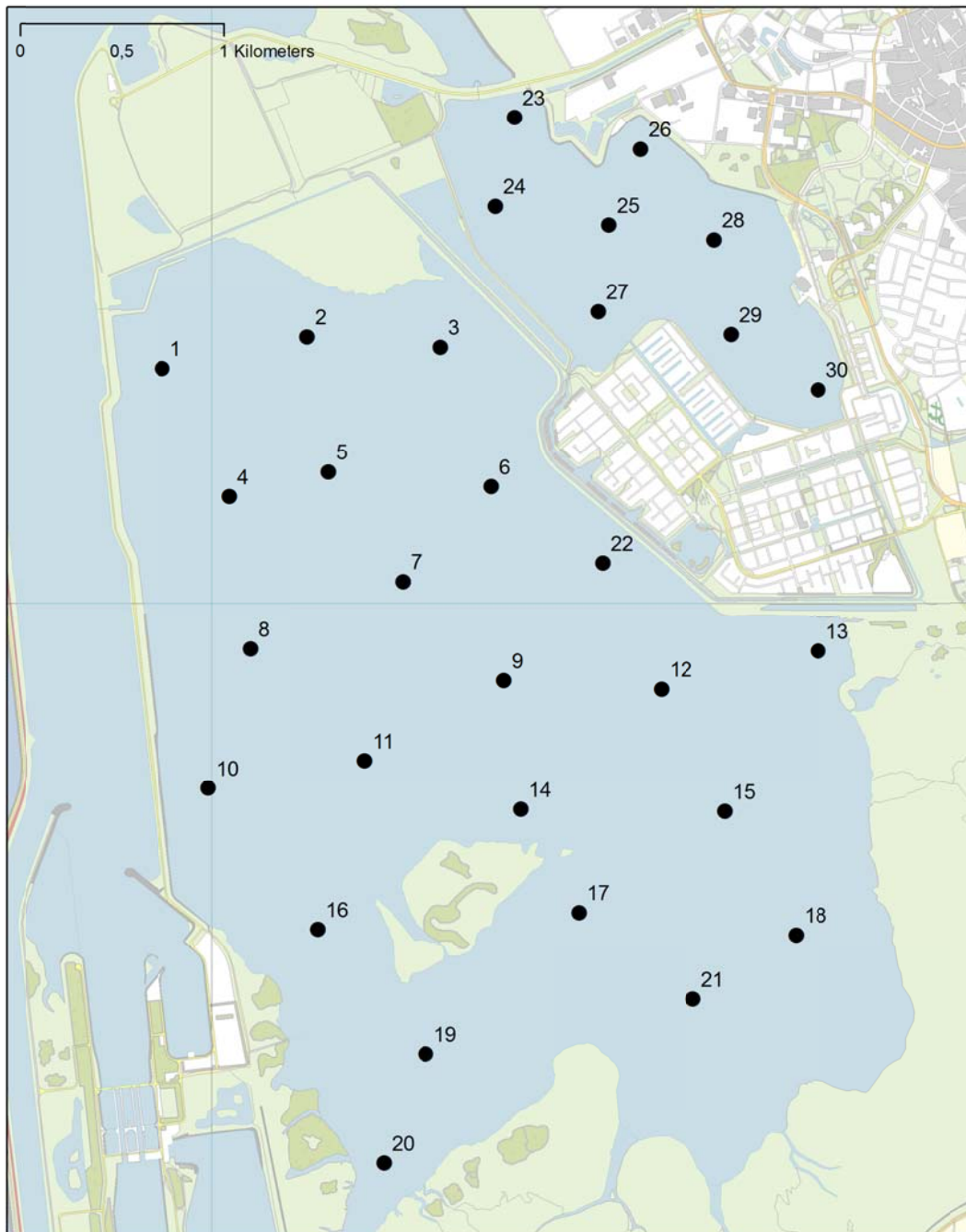


Figuur 1. Het Markiezaatsmeer (links, 3 maart 2015) en de Binnenschelde (rechts, 12 maart 2015).

Veldwerkzaamheden en analyses

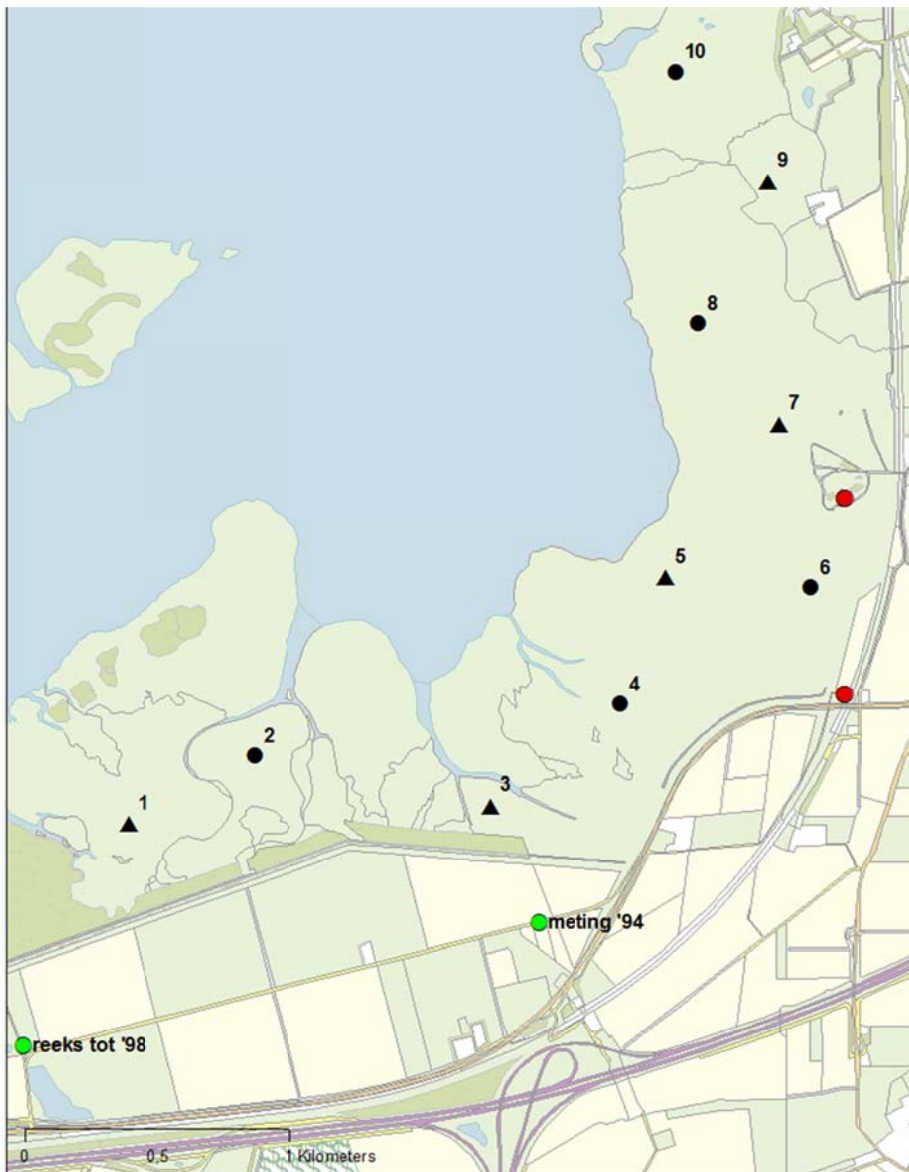
Monstername

Op 3, 4 (Markiezaatsmeer) en 12 maart (Binnenschelde) 2015 zijn door Onderzoekcentrum B-WARE op 30 locaties (figuur 2) met behulp van een zuigerboor bodemmonsters verzameld van de toplaag van de onderwaterbodem (bovenste 10 cm). Indien een duidelijk sliblaag aanwezig was werd ook deze apart bemonsterd.



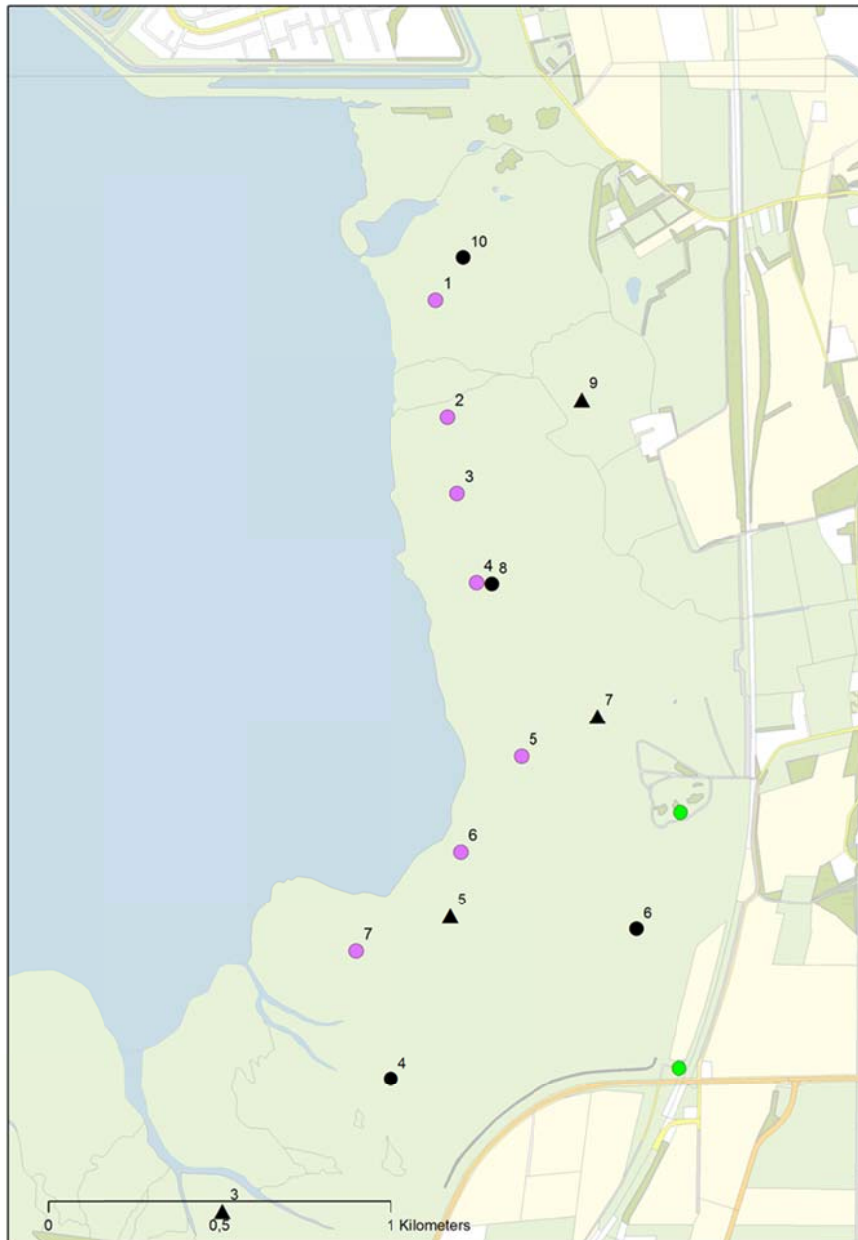
Figuur 2. De locaties in het Markiezaatsmeer (1 t/m 22) en de Binnenschelde (23 t/m 30) waar in maart 2015 bodemmonsters zijn verzameld.

Daarnaast werd op 4 maart 2015 op een tiental locaties (zie figuur 3) de top laag (0-10 cm) van de terrestrische bodems aan de oevers van het Markiezaatsmeer bemonsterd. Deze monsters werden verzameld met een Edelmanboor.



Figuur 3. Op de locaties 1 t/m 10 werden op 4 maart 2015 monsters verzameld van de top laag van de bodem.

Op 20 mei 2015 werden ten slotte aan de oevers van het Markiezaatsmeer (zie figuur 4) op een zevental locaties grondwatermonsters verzameld op een diepte van 50 tot 100 cm. De monsters werden met behulp van poreuze keramische cups verzameld in de zandlaag die aan maaiveld lag. Onder deze zandlaag ligt vanaf een diepte van ongeveer 1 meter een kleilaag, waaronder weer een veenlaag wordt aangetroffen.



Figuur 4. Op de locaties 1 t/m 7 (paarse ronde punten) werden op 20 mei 2015 grondwatermonsters verzameld.

Bodemanalyses

Onmiddellijk na de monsternamen werd het poriewater uit het sediment verzameld met behulp van teflon sedimentwaterbemonsteraar (Rhizons, Eijkelkamp, Agrisearch Equipment). In dit poriewater werden de volgende parameters gemeten: pH, HCO_3^- , CO_2 , NO_3^- , NH_4^+ , P, SO_4^{2-} , Na, Cl, K, Mg, Ca, Fe, Mn, Zn en sulfide.

Een bekend volume van de sedimentmonsters werd gedroogd waarna het vochtgehalte en het massa volume (kilogram droge stof per liter bodemvolume) kon worden berekend. Van het gedroogde

monster werd een deel verast/uitgegloeid (gedurende 5 uur bij 550 °C). Uit de afname van de massa tijdens verassen (gloeiverlies) werd het organisch stofgehalte geschat.

Van het gedroogde monster werd een deel ontsloten met geconcentreerd salpeterzuur en waterstofperoxide in een gesloten destructiemagnetron. Hierbij wordt de verweerbare fractie aan elementen van een bodem vrijgemaakt. Het destruaat werd doorverdund waarna de concentraties fosfor (P), calcium (Ca), magnesium (Mg), kalium (K), ijzer (Fe), mangaan (Mn), zwavel (S), silicium (Si) en aluminium (Al) werden bepaald. De op deze wijze bepaalde concentraties worden in dit rapport aangeduid als respectievelijk tot-P, tot-Ca, tot-Mg, tot-K, tot-Fe, tot-Mn, tot-S, tot-Si en tot-Al. Oxalaatextracties werden uitgevoerd door 10 gram verse bodem onder anaerobe omstandigheden in het donker gedurende 1 uur uit te schudden (100 rpm) met 100 ml van een 3 % oxaalzuuroplossing (pH 3,2). Vervolgens werd het monster gecentrifugeerd waarna het supernatant werd geanalyseerd op ijzer, aluminium en fosfor. De op deze wijze bepaalde concentraties worden in dit rapport aangeduid als respectievelijk Fe(oxal), Al(oxal) en P(oxal). Aan de hand van een oxalaatextractie kan worden vastgesteld in welke mate een bodem in staat is om fosfaat te binden aan amorfe ijzer- en aluminium(hydr)oxides.

Chemische analyses

De pH werd bepaald aan ongefilterde monsters. De concentraties natrium (Na^+) en kalium (K^+) werden vlamfotometrisch bepaald en de ammonium (NH_4^+), nitraat (NO_3^-), fosfaat (PO_4^{3-}) en chloride (Cl^-) concentraties aan de hand van kleurreacties met autoanalyser-technieken (zie ook <http://www.ru.nl/fnwi/gi>). De concentraties calcium (Ca), magnesium (Mg), zwavel (S), fosfor (P), ijzer (Fe), mangaan (Mn) en silicium (Si) werden gemeten met behulp van een ICP-OES (zie ook <http://www.ru.nl/fnwi/gi>). Totaal anorganisch koolstof werd bepaald met behulp van Infrarood gas analyse (IRGA) waarna aan de hand van de pH de bicarbonaat- (HCO_3^-) en kooldioxide- (CO_2) concentraties konden worden berekend op basis van het koolzuurevenwicht.

P-naleveringsexperiment

Op 24 augustus 2015 werden op twee locaties in het Markiezaatsmeer (locaties 4 en 9, figuur 2) en twee locaties in de Binnenschelde (locaties 24 en 28; figuur 2) intacte bodemkolommen verzameld met behulp van een zuigerboor. Voor deze kolommen werd de nalevering van fosfor naar de waterlaag bepaald zoals beschreven door Poelen e.a. (2012). Op elke locatie werden steeds twee kolommen verzameld op korte afstand van elkaar.

De kolommen werden in een donkere koelcel geplaatst bij 15 °C. De waterlaag boven de kolommen werd vervangen met gefilterd oppervlaktewater uit het Markiezaatsmeer (voor de kolommen uit het Markiezaatsmeer) of gefilterd oppervlaktewater uit de Binnenschelde (kolommen uit de Binnenschelde). In de toplaag van de onderwaterbodem werd een Rhizon aangebracht waarmee poriewater kon worden onttrokken. Voor elke locatie werd vervolgens steeds één van de twee kolommen anaeroob gemaakt door de waterkolom te flushen met stikstofgas. Hierna werd op deze kolom een dun laagje paraffineolie op het wateroppervlak gebracht om diffusie van zuurstof uit de lucht naar de waterlaag te voorkomen. Vervolgens werd na 0, 7, 21 en 49 dagen de fosfaatconcentratie in de waterlaag gemeten. Na 7 en 49 dagen werd een poriewatermonster verzameld.

Resultaten en discussie

De resultaten van de uitgevoerde analyses worden gegeven in de tabellen 1, 2 en 3.

Tabel 1. Resultaten van de analyses van het sediment., 'Vocht' staat voor vochtpercentage, 'MV' voor massa volume (kilogram droge stof per liter bodemvolume), 'OS' staat voor organisch stofgehalte. Alle overige concentraties worden gegeven in mmol per kilogram droge bodem (zie figuur 2 voor de ligging van de locaties).

Locatie	Type	% Vocht	kg L ⁻¹ MV	% OS	mmol kg ⁻¹ tot-Al	mmol kg ⁻¹ tot-Ca	mmol kg ⁻¹ tot-Mg	mmol kg ⁻¹ tot-K	mmol kg ⁻¹ tot-Fe	mmol kg ⁻¹ tot-S	mmol kg ⁻¹ tot-P	mmol kg ⁻¹ tot-Mn	mmol kg ⁻¹ tot-Si	mmol kg ⁻¹ tot-Zn	mmol kg ⁻¹ Al(oxal)	mmol kg ⁻¹ Fe(oxal)	P(oxal)
Markiezaatsmeer																	
1	slib	67,1	0,4	15,8	332,3	898,9	205,0	77,1	328,3	405,1	16,5	3,9	21,4	1,0	12,9	33,2	4,8
	zand	55,8	0,6	10,0	220,5	612,2	188,8	56,0	296,4	428,9	10,8	5,2	18,6	0,8	14,0	53,6	5,6
2	zand	25,7	1,3	0,3	36,7	200,2	25,7	16,3	42,0	12,6	2,8	0,5	12,0	0,1	1,9	3,6	0,3
3	zand	25,4	1,4	0,4	40,1	225,8	33,8	17,2	44,4	11,4	3,4	0,6	11,8	0,1	2,0	3,4	0,3
4	slib	80,9	0,2	31,9	291,5	1409,7	222,6	67,1	360,5	537,9	25,4	5,0	18,4	1,4	16,4	47,9	7,7
	zand	49,5	0,7	5,6	135,4	505,9	84,3	29,2	166,3	169,3	6,4	2,4	18,0	0,6	7,8	36,5	3,0
5	slib	27,8	1,3	1,0	27,9	125,3	22,3	9,7	36,2	33,7	2,3	0,4	14,2	0,1	1,4	5,3	0,4
	zand	28,1	1,1	1,6	65,2	388,7	40,2	15,7	74,4	91,7	3,0	0,9	13,7	0,3	4,1	12,0	1,1
6	zand	25,7	1,3	1,0	43,5	177,7	31,2	15,5	48,0	31,4	3,5	0,5	12,4	0,2	2,8	4,7	0,6
7	zand	24,1	1,3	0,6	25,0	49,5	12,3	8,0	26,6	20,8	1,5	0,2	12,4	0,1	1,5	4,2	0,3
8	slib	92,5	0,1	27,4	432,7	1808,3	298,9	101,1	477,9	714,1	37,7	6,1	19,2	1,9	22,3	78,4	12,4
	zand	32,8	1,1	1,4	71,0	192,6	41,5	20,5	80,3	85,4	3,4	0,8	13,9	0,3	2,8	7,2	0,9
9	zand	27,5	1,3	1,3	61,3	186,7	35,7	21,0	65,6	49,6	3,6	0,7	11,5	0,3	4,1	8,3	0,8
10	zand	24,5	1,4	0,9	45,3	109,8	24,9	17,6	52,2	27,4	2,8	0,5	12,9	0,2	2,6	6,5	0,4
11	zand	22,5	1,3	0,6	43,4	152,4	29,8	19,2	51,3	19,7	3,3	0,5	11,2	0,1	2,8	6,1	0,5
12	zand	24,1	1,4	0,9	60,3	273,5	45,2	24,0	72,2	44,3	3,6	0,8	13,1	0,2	5,3	12,4	0,9
13	zand	24,2	1,3	0,6	48,3	245,3	45,9	17,3	48,9	17,0	4,6	0,7	11,2	0,2	2,3	4,2	0,5
14	zand	24,0	1,4	1,2	79,5	572,8	75,0	29,3	90,3	40,9	7,3	1,3	11,1	0,2	4,0	9,9	0,7
15	zand	30,4	1,2	1,8	89,2	536,3	77,9	29,8	104,4	82,6	6,3	1,4	14,1	0,4	5,8	16,0	1,5
16	zand	33,1	1,1	2,5	117,0	570,4	85,7	36,2	130,8	116,0	6,1	1,7	14,5	0,4	5,7	12,6	1,3
17	zand	25,0	1,3	1,0	63,8	441,0	65,8	24,3	76,5	40,0	5,4	1,0	12,0	0,2	4,1	12,8	0,9
18	zand	25,0	1,3	0,8	51,3	277,6	48,4	18,4	57,9	23,5	5,1	0,7	12,0	0,3	3,5	14,0	0,7
19	zand	27,8	1,3	1,5	112,2	618,8	72,7	46,5	129,0	57,0	6,2	1,2	13,1	0,3	6,6	17,7	1,1
20	zand	34,1	1,0	3,1	155,0	660,3	119,6	43,0	162,8	135,8	8,7	2,4	13,6	0,8	8,1	26,6	2,6
	klei	64,5	0,4	12,9	734,8	759,3	340,2	138,6	658,1	698,2	18,0	7,5	17,6	1,6	29,7	102,9	11,8
21	zand	25,2	1,3	0,8	60,5	404,6	54,8	23,8	66,1	27,1	4,4	0,9	10,7	0,3	3,2	6,2	0,7
22	zand	25,3	1,3	1,2	72,5	353,8	46,7	26,4	78,3	44,9	4,1	0,8	11,5	0,2	4,4	10,0	0,8
Binnenscheide																	
23	slib	80,0	0,2	11,0	339,3	1257,7	215,4	72,5	314,2	259,7	22,4	4,6	16,5	1,2	18,7	91,9	7,4
23	zand	61,0	0,5	11,8	530,4	1238,4	297,2	106,7	595,2	593,7	23,9	9,6	16,4	2,2	22,6	118,9	12,7
24	slib	78,9	0,2	13,5	517,3	1646,2	273,9	99,0	444,5	439,0	24,8	5,8	15,5	1,7	20,8	85,3	9,3
24	zand	68,7	0,4	22,3	425,7	834,4	282,0	86,5	526,1	866,7	14,6	8,8	13,5	1,5	14,9	35,5	4,3
25	zand	29,6	1,1	1,1	70,4	563,7	63,3	23,9	73,7	16,2	5,2	1,1	12,6	0,3	3,8	18,8	1,0
26	zand	34,5	1,0	1,8	159,2	601,3	131,8	37,7	165,3	135,0	8,7	2,7	11,4	0,5	6,7	37,3	2,2
27	slib	51,3	0,6	3,6	135,6	657,1	106,7	39,7	147,9	90,4	10,2	2,1	14,8	0,5	7,5	39,2	2,0
27	zand	28,8	1,3	2,0	118,1	749,5	104,6	31,1	131,0	119,7	7,6	2,1	14,2	0,4	6,6	17,0	2,2
28	zand	26,7	1,3	1,0	55,8	292,6	55,4	17,6	60,7	24,9	6,3	1,0	13,4	0,2	2,8	14,6	0,7
29	zand	34,5	1,1	2,4	114,5	749,2	93,3	31,8	133,3	114,1	7,8	1,9	10,9	0,3	7,9	22,3	2,2
30	zand	28,8	1,3	1,0	70,0	604,1	79,8	23,0	79,5	28,0	6,5	1,4	12,4	0,2	3,6	18,5	0,9

Tabel 2. Resultaten van de analyses van het sediment poriewater (zie figuur 2 voor de ligging van de locaties)

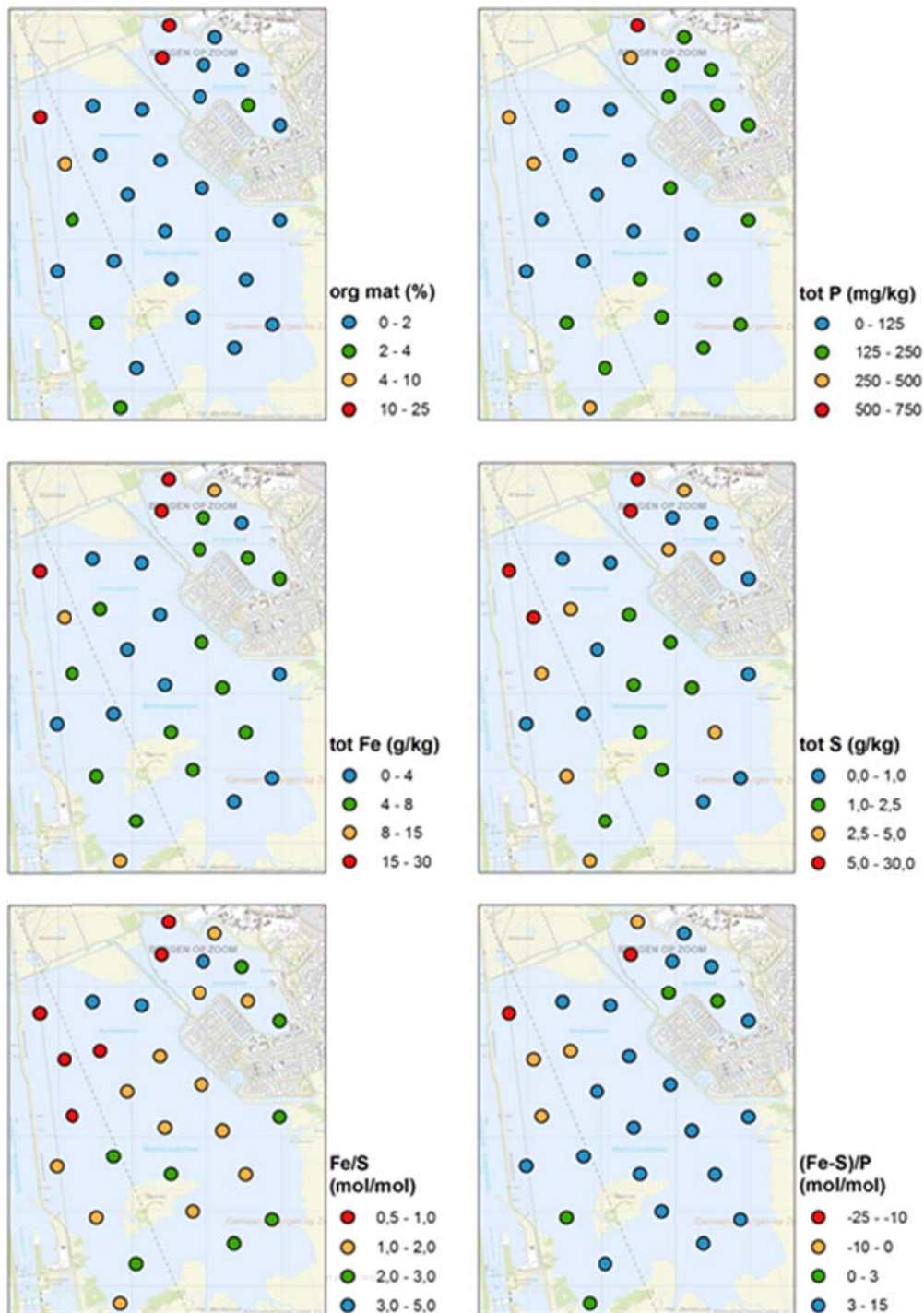
Locatie	Type	EGV	pH	CO ₂	HCO ₃	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	Fe	P	NH ₄	NO ₃
		µS cm ⁻¹		µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹	µmol L ⁻¹
Markiezaatsmeer															
1	slib	3030	7,6	319	5446	1571	2458	19522	889	20129	1275	2,4	9,3	273,4	0,3
	zand	9380	7,8	791	18838	2230	9152	67812	2077	67121	189	2,2	141,6	1240,5	6,4
2	zand	4200	8,4	80	7558	1476	3414	29996	1313	30997	696	0,1	3,0	193,3	0,4
3	zand	4920	8,4	89	8934	1767	4716	39078	1374	34317	782	0,3	6,7	253,3	0,3
4	slib	3750	7,4	1223	12260	2432	3680	27033	1055	24084	381	1,3	106,6	1934,8	0,1
	zand	3660	7,5	891	10958	2177	3113	25268	1111	24050	416	1,8	62,8	1254,2	0,2
5	slib	2790	7,7	174	3698	1963	2468	17951	954	18882	2188	9,4	1,5	34,5	0,3
	zand	3340	7,9	173	6122	1347	2517	23167	943	23984	984	1,0	11,6	229,7	0,3
6	zand	3870	8,1	138	6667	1444	3034	26590	1127	27929	888	1,1	19,6	219,9	0,4
7	zand	2760	8,3	41	3643	1249	1892	15816	1005	19234	1244	3,5	5,1	98,7	0,7
8	slib	3900	8,7	59	11926	2233	3218	25433	987	24498	467	1,1	78,2	1518,9	0,5
	zand	7290	7,8	662	18118	2310	5914	49369	1865	59054	125	4,1	52,4	1988,1	0,1
9	zand	2800	7,9	132	4210	1733	2391	18952	983	19453	1731	4,8	3,5	65,5	0,9
10	zand	2610	8,4	40	4104	1450	2167	17843	1091	19754	1148	0,4	3,1	179,9	2,2
11	zand	3840	8,2	101	7073	1616	3062	27155	1226	28697	640	0,4	14,6	338,6	0,8
12	zand	3410	8,3	61	5553	1278	2931	26729	1078	25623	921	0,6	14,6	211,7	0,5
13	zand	3550	8,2	182	12627	1831	3316	24576	1418	22585	285	0,6	7,1	295,7	0,4
14	zand	3950	8,4	78	7272	1728	3381	26377	1449	29404	218	1,0	3,2	165,8	0,6
15	zand	3450	8,2	135	8553	1355	2954	23997	1048	23344	570	1,2	30,3	337,9	0,3
16	zand	4050	8,2	86	6242	1285	2663	25846	1403	28709	856	0,4	10,4	248,5	2,0
17	zand	6110	8,3	197	14649	3099	6292	41979	1774	39930	102	4,1	12,0	551,4	0,6
18	zand	3120	8,3	77	7153	1453	2026	17682	1356	20554	498	5,2	7,2	180,2	3,5
19	zand	3730	8,3	84	7335	1265	2307	19974	1225	27221	580	0,2	1,4	157,5	0,8
20	zand	3690	8,2	90	6039	1036	2380	24572	1184	26218	1006	0,5	27,1	226,9	1,2
	klei	4590	8,2	157	9723	989	3409	33610	1323	31899	631	1,0	106,8	453,1	0,7
21	zand	5170	8,4	145	15346	1825	5041	33502	1785	32657	221	0,8	8,4	296,9	1,6
22	zand	3150	8,3	61	4610	1407	2453	22436	1056	24279	1378	1,5	8,7	194,8	1,2
Binnenschedde															
23	slib	2089	7,4	706	6936	1579	1502	12005	603	8407	149	29,9	49,8	1024,9	0,5
	zand	3160	7,6	883	14422	1383	2474	20017	1241	24477	66	97,7	140,5	1517,1	1,4
24	slib	2200	7,3	1149	9473	2037	1756	11235	592	7567	70	38,4	103,3	1826,7	0,5
	zand		7,9	125	4320	1532	1669	12575	737	8881	756	0,2	10,1	399,3	1,9
25	zand	2360	7,7	251	5153	1115	1459	13771	620	11165	278	56,5	7,1	106,9	0,6
	zand	2330	7,7	221	4457	808	1358	14489	745	11317	460	37,9	7,1	124,5	0,5
27	slib	1777	7,6	304	4737	1462	1347	10831	527	7832	243	55,0	1,1	92,1	0,5
	zand	2870	8,1	139	6536	857	1673	17216	760	11182	144	1,7	35,4	275,8	0,5
28	zand	2170	7,6	290	5333	1712	1621	13284	579	9949	307	18,0	1,9	19,1	0,3
	zand	1957	7,9	132	4658	1311	1497	12714	607	8389	337	2,6	4,5	75,6	0,2
30	zand	2440	7,5	652	7928	2347	1976	14154	712	10287	45	111,6	1,9	44,2	1,6

Tabel 3. Resultaten van de analyses van de terrestrische bodems aan de oevers van het Markiezaatsmeer. 'Vocht' staat voor vochtpercentrage, 'MV' voor massa volume (kilogram droge stof per liter bodemvolume), 'OS' staat voor organisch stofgehalte. Alle overige concentraties worden gegeven in mmol per kilogram droge bodem (zie figuur 3 voor de ligging van de locaties).

Locatie	% Vocht	kg L ⁻¹ MV	% OS	mmol kg ⁻¹ tot-Al	mmol kg ⁻¹ tot-Ca	mmol kg ⁻¹ tot-Mg	mmol kg ⁻¹ tot-K	mmol kg ⁻¹ tot-Fe	mmol kg ⁻¹ tot-S	mmol kg ⁻¹ tot-P	mmol kg ⁻¹ tot-Mn	mmol kg ⁻¹ tot-Si	mmol kg ⁻¹ tot-Zn	mmol kg ⁻¹ Al(oxal)	mmol kg ⁻¹ Fe(oxal)	P(oxal)
Markiezaatsmeer																
1	41,9	0,8	18,7	675,5	341,2	272,8	137,9	738,0	54,9	61,9	13,2	22,8	2,5	23,3	335,7	43,6
2	43,9	0,6	19,8	577,8	287,3	242,7	127,6	697,2	70,4	59,5	15,0	14,9	2,6	29,0	401,8	40,8
3	34,8	1,0	11,0	484,3	458,3	217,5	101,9	459,6	41,6	27,8	6,1	17,2	2,3	17,0	145,9	18,6
4	38,0	0,9	14,1	332,9	548,8	187,5	75,0	465,7	94,5	22,6	6,9	13,3	1,7	16,1	215,2	16,3
5	34,3	1,0	9,2	159,5	854,1	136,5	36,2	223,2	80,6	12,9	8,3	14,1	0,8	8,2	140,9	8,2
6	25,1	1,2	5,9	264,9	431,5	151,4	58,8	291,9	19,8	18,2	4,2	14,9	0,8	9,3	106,0	7,8
7	41,1	0,8	14,1	567,1	493,4	262,0	115,9	611,0	48,4	45,2	10,4	23,8	2,5	19,0	246,8	28,4
8	34,4	1,0	2,7	71,3	423,9	64,7	21,8	83,5	5,6	7,5	1,0	13,9	0,3	3,6	32,9	2,4
9	28,7	1,1	6,6	190,9	470,3	148,3	43,8	193,3	62,9	11,9	2,0	24,7	0,9	6,8	79,7	3,5
10	29,7	1,1	1,7	75,7	386,8	63,9	24,5	71,8	7,6	6,3	0,9	18,7	0,3	4,2	12,5	1,1

Algemene bodemeigenschappen

Voor de bodems van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde worden in grote lijnen gelijkaardige relaties (verhoudingen) gevonden tussen de elementen. Dit betekent dat we met bodems te maken hebben die bodemchemisch erg op elkaar lijken.



Figuur 5. Percentage organisch materiaal, gehalte totaal P, Fe en S, molverhouding Fe/S en (Fe-S)/P in de bovenste laag van de onderwaterbodem van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde in maart 2015.

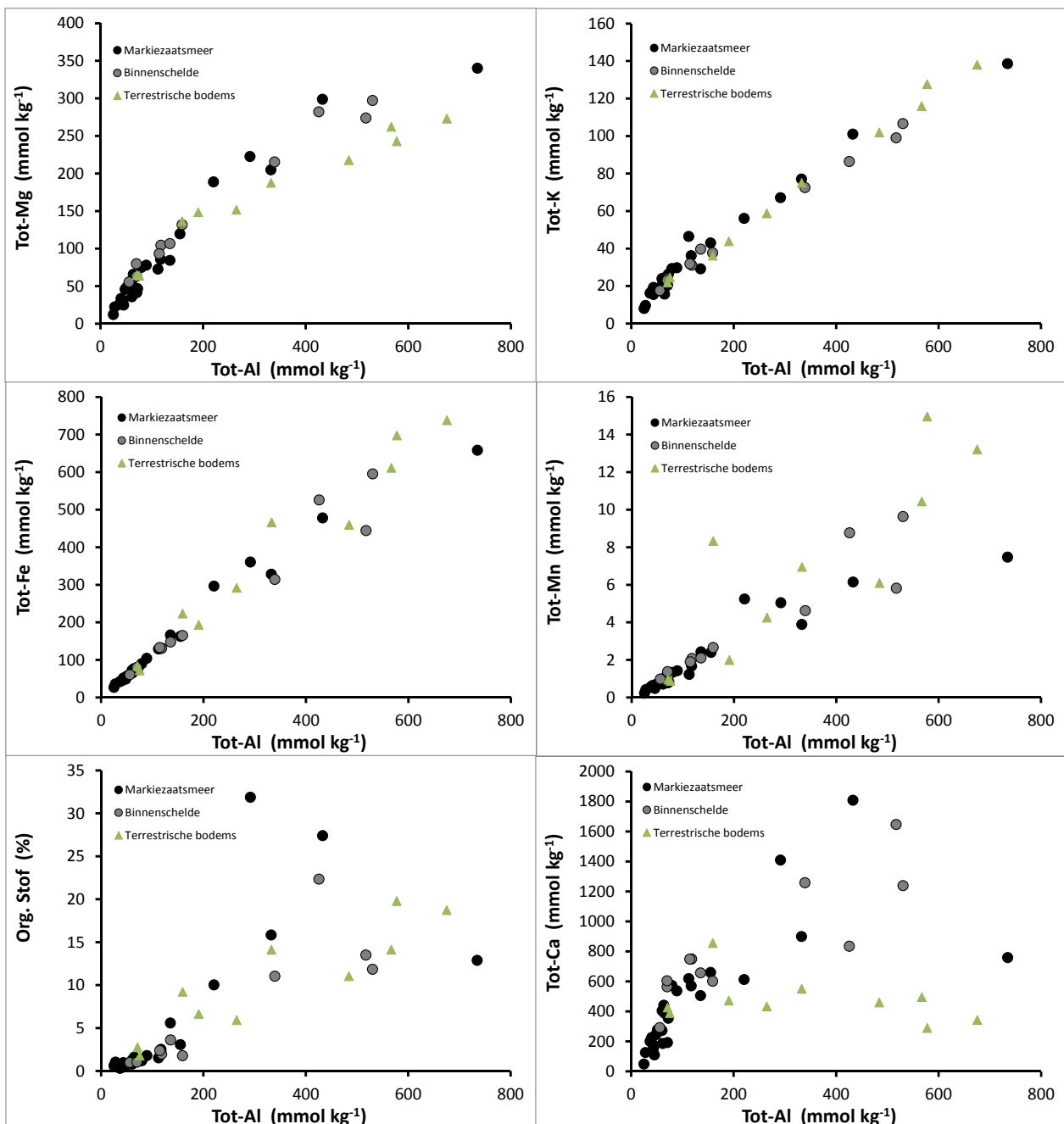
Zowel in de Binnenschelde als het Markiezaatsmeer is de zandige onderwaterbodems overwegend behoorlijk arm aan fosfor en organisch materiaal. In de bovenste laag van de bodem was het totaal P-gehalte vrijwel nergens hoger dan 8 mmol kg^{-1} ($250 \text{ mg kg}^{-1} \text{ ds}$) en het percentage organisch stof was vrijwel overal lager dan 2% (figuur 5). Dit sluit aan op de resultaten van een eerder bodemonderzoek van B-Ware (Smolders & Poelen 2009) en een eerder onderzoek van Grontmij (Lathouwers 2010). In het noordwesten van de Binnenschelde en het Markiezaatsmeer zijn de P-gehalten en het percentage organisch materiaal echter veel hoger. Dit zijn de diepere locaties met een waterdiepte van meer dan 2,5 m. Vermoedelijk hoopt op deze diepere plekken slib op met als gevolg een toename van de concentratie organisch materiaal in de bodem.

In zowel de onderwaterbodems als de bemonsterde terrestrische bodems is de totaal-aluminiumconcentratie (tot-Al) van de bodems sterk gecorreleerd met de totaal-kaliumconcentratie (tot-K) en de totaal-magnesium (tot-Mg) concentratie (figuur 6). In lutum en leem(silt)deeltjes komen aluminium, kalium en magnesium in een vaste verhouding voor. Dit is vermoedelijk de verklaring voor deze zeer sterke correlatie. Uit eerder onderzoek (database onderzoekcentrum B-WARE) is gebleken dat de concentraties van deze elementen in de destructieanalyse dan ook een goede maat zijn voor de concentratie (verweerbare) lutum(leem)deeltjes in de zandige onderwaterbodems. In het geval van de Binnenschelde vonden Smolders en Poelen (2009) een sterk verband tussen de siltfractie (deeltjes kleiner dan $63 \mu\text{m}$) van de bodem en de concentraties tot-Al en tot-Mg. Verder is de totaal-ijzer (tot-Fe) (en ook de totaal-Mangaan (tot-Mn) concentratie van de bodems ook sterk gecorreleerd met de tot-Al concentratie. Dit betekent dus dat de ijzerrijkdom van de bodems samenhangt met de concentratie fijne bodemdeeltjes (silt). Ook het organische stofgehalte en de totaal-calcium (tot-Ca)concentratie neemt toe naarmate de tot-Al concentratie van de bodem toeneemt. De correlaties tussen organisch stof en tot-Ca met tot-Al zijn tot een tot-Al concentratie van 100 mmol kg^{-1} redelijk strak maar worden bij een hogere tot-Al veel minder sterk. Voor de terrestrische bodems blijft de tot-Ca concentratie relatief laag boven een tot-Al concentratie van 100 mmol kg^{-1} . Het is denkbaar dat de terrestrische bodems van origine ook rijker zijn geweest aan calcium maar dat deze in de loop der tijd zijn ontkalkt.

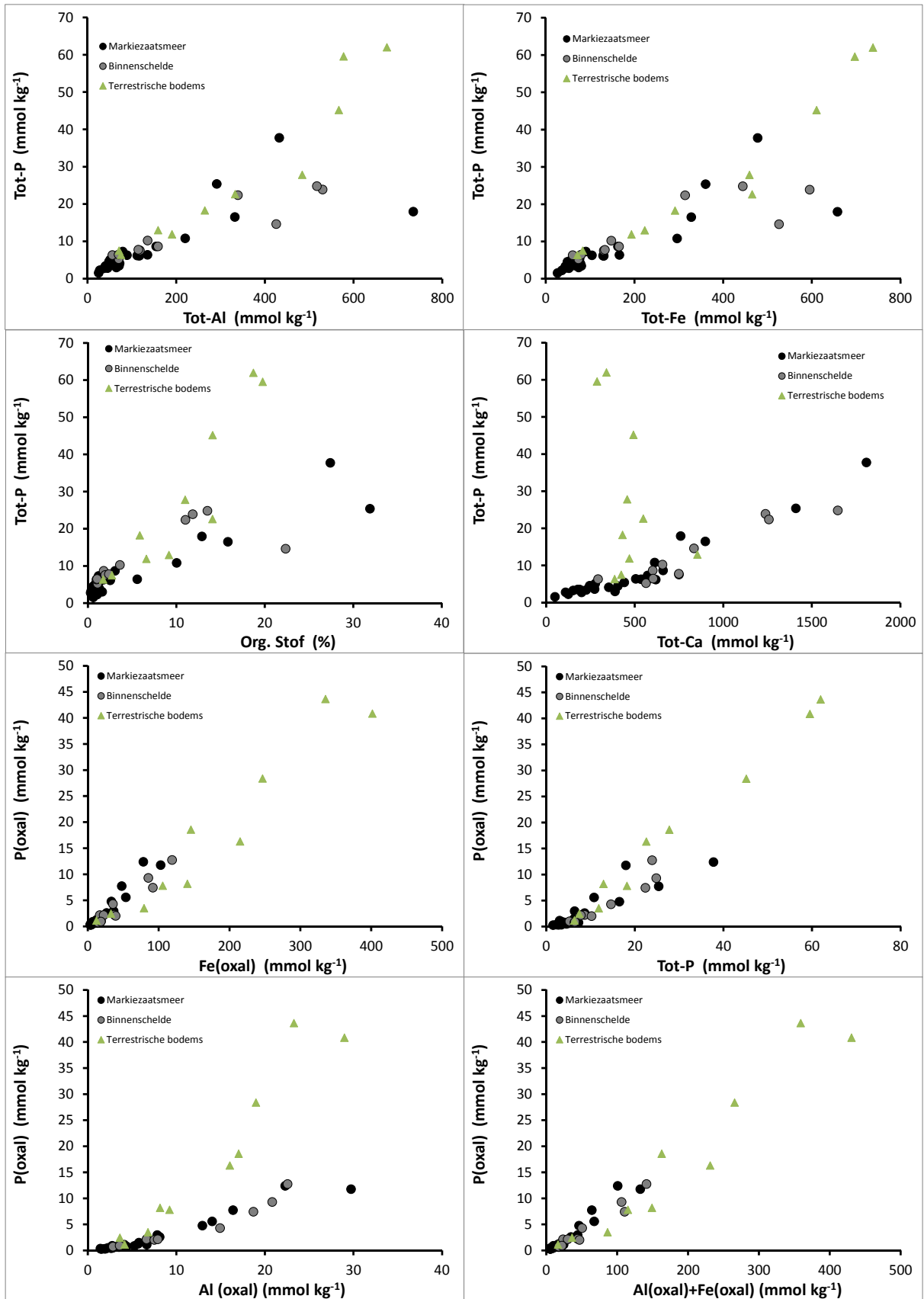
In figuur 7 worden de correlaties gegeven tussen verschillende bodemchemische parameters en de totaal-P (tot-P) concentraties van de bodem. De tot-P concentratie is van belang omdat dit de 'pool' is waaruit fosfor potentieel mobiel kan worden. Alleen mobiel fosfor (fosfor opgelost in het poriewater van de bodem) kan theoretisch in de waterlaag terecht komen en voor een belasting van het watersysteem zorgen. De tot-P concentraties van de bodems laten een verband zien met de tot-Al, tot-Fe, tot-Ca en het organische stofgehalte van de bodem. Naarmate het gehalte van deze elementen toeneemt neemt ook het fosforgehalte van de bodem toe. Voor de onderwaterbodems wordt het sterkste (meeste strakke) verband gevonden tussen de tot-P concentratie van de bodem en de tot-Ca concentratie van de bodem. De zandbodems van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde zijn kalkrijk. Ter indicatie, een concentratie van 100 mmol kg^{-1} komt overeen met een kalkgehalte van ongeveer 1%. Een groot deel van het fosfor dat in de onderwaterbodems aanwezig is, is dus mogelijk aanwezig in de vorm calciumfosfaat. Aan calcium gebonden fosfor is niet gevoelig voor veranderingen als gevolg van redoxprocessen en zal niet door P-mobilisatie vrijkomen. Het komt alleen vrij bij een verzuring van de bodem. Dit laatste is waarschijnlijk de reden van het niet aanwezig zijn van een verband tussen de tot-P en de tot-Ca concentratie in de terrestrische bodems.

De gevonden correlaties tussen de bodemparameters kunnen worden verklaard doordat op de verschillende locaties in het Markiezaatsmeer verschillende hoeveelheden fijn materiaal aanwezig zijn

in de toplaag. Naarmate er relatief meer fijn materiaal is afgezet (aanwezig is) is de siltfractie (tot-Al, tot-Mg, tot-K en tot-Fe) concentratie van de bodem hoger en is ook het organisch stofgehalte van de bodem en het kalkgehalte (tot-Ca) en de fosfor(tot-P)concentratie van de bodem hoger. Met name in de diepere delen van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde wordt veel fijn materiaal afgezet (figuur 5).



Figuur 6. Correlaties tussen verschillende bodemparameters. Het gaat om totaalconcentraties uitgedrukt in mmol per kilogram droge bodem.



Figuur 7. Correlaties tussen verschillende bodemparameters. Het gaat om totaalconcentraties uitgedrukt in mmol per kilogram droge bodem.

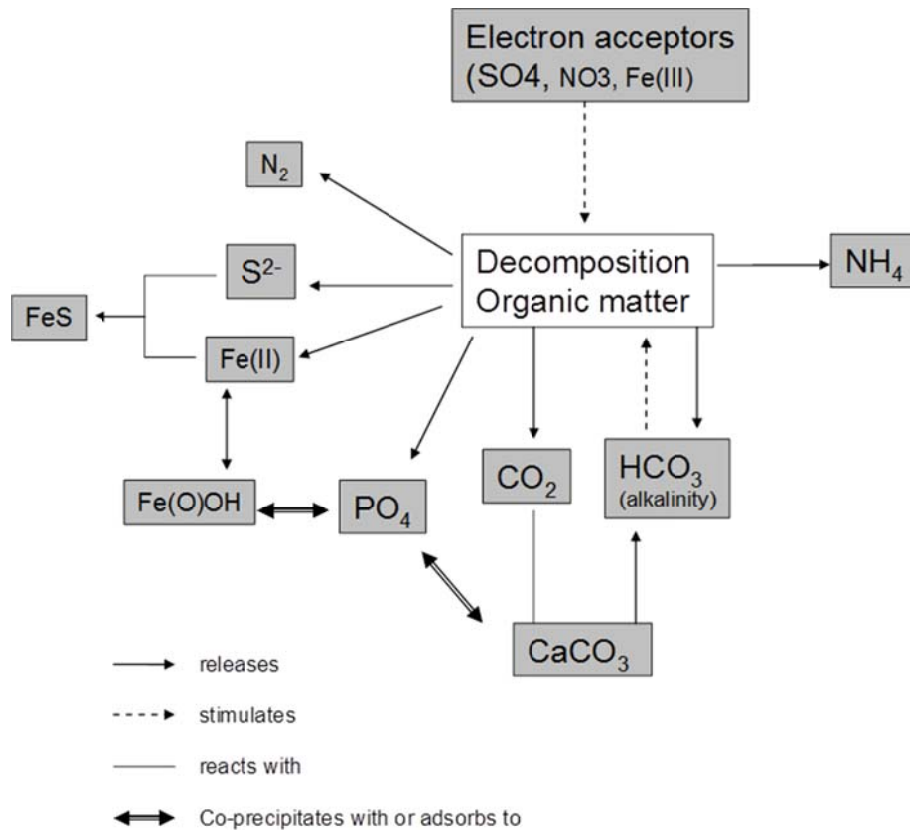
Voor de bodems zijn ook oxalaat extracten uitgevoerd. Met een oxalaat-extract worden de amorfe ijzer- en aluminiumhydroxides opgelost (respectievelijk Al(oxal) en Fe(oxal) en het hieraan geadsorbeerde fosfor (P(oxal)). In principe is dit de hoeveelheid P die vrij kan komen door desorptie. De P(oxal) concentratie laat een verband zien met de totaal-P concentratie (figuur 7). Er kan overigens niet helemaal worden uitgesloten dat in het oxalaatextract ook een deel van het aan calciumgebonden P is vrijgemaakt. De P(oxal) concentratie bedraagt gemiddeld ongeveer 25% van de tot-P concentratie. De P(oxal) concentratie is gecorreleerd met de Fe(oxal) en de Fe(oxal) + Al(oxal) concentratie. Voor de onderwaterbodems is de P(oxal) concentratie het sterkste gecorreleerd met de Al(oxal) concentratie. Voor de terrestrische bodems is een relatief groter deel van de tot-P concentratie beschikbaar als P(oxal) (figuur 7). Dit heeft waarschijnlijk te maken met het feit dat deze bodems zijn verzuurd waardoor calciumgebonden fosfor is vrijgekomen. Dit vrijgekomen fosfor is in de terrestrische bodems nu op een andere wijze gebonden. Naar het zich laat aanzien aan amorfe ijzer(hydr)oxides Fe(oxal).

Rol van zwavel en ijzer bij afbraak van reactief organisch materiaal

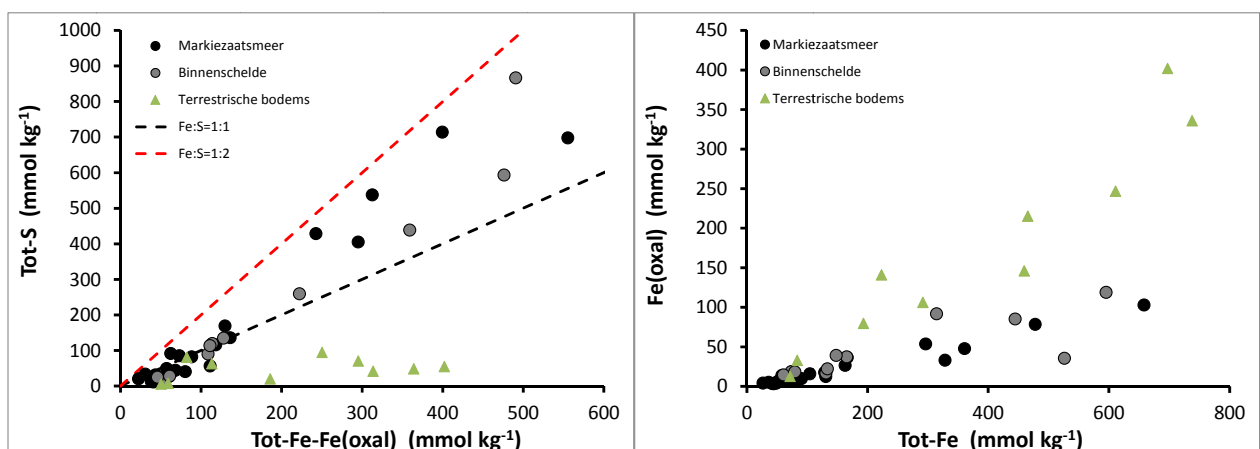
Zowel het Markiezaatsmeer als de Binnenschelde zijn (voormalig) brakke systemen. Dit betekent niet alleen dat het oppervlaktewater en poriewater (relatief) rijk zijn aan chloride en natrium maar ook rijk zijn aan sulfaat (tabellen 2 en 3). De sulfatrijckdom van het oppervlaktewater heeft gevolgen voor de manier waarop in de onderwaterbodem reactief organisch materiaal wordt afgebroken. Bij de input van reactief organisch materiaal (dode planten en dode algen) zal in eerste instantie driewaardig ijzer, dat slecht oplosbaar is en aanwezig is als ijzer(III)(hydr)oxides onder anaerobe omstandigheden in de onderwaterbodem worden gereduceerd tot het goed oplosbare Fe²⁺. Geoxideerd driewaardig ijzer functioneert hierbij (bij de afwezigheid van zuurstof) als alternatieve elektronenacceptor voor de afbraak van organisch materiaal (figuur 8). Sulfaat kan echter onder anaerobe omstandigheden ook als alternatieve elektronenacceptor dienen voor de afbraak van organisch materiaal (figuur 8). Hoewel driewaardig ijzer in principe energetisch een veel gunstigere elektronenacceptor is dan sulfaat, is de bodem op microschaal vaak heterogeen waardoor er in de bodems niches aanwezig zullen zijn waar de beschikbaarheid van driewaardig ijzer laag is en er dus toch sulfaatreductie zal plaatsvinden. Bovendien neemt de beschikbaarheid van geoxideerd ijzer in de loop van de tijd af waardoor uiteindelijk sulfaatreductie het dominante proces wordt voor de afbraak van organisch materiaal.

Bij de reductie van sulfaat komt sulfide vrij dat neerslaat met het opgelost tweewaardig ijzer (figuur 8). Op deze wijze wordt de ijzerconcentratie van het poriewater verlaagd hetgeen invloed kan hebben op de nalevering van fosfor naar de waterlaag (zie hieronder). Omdat het sulfide aan ijzer bindt kan het als gereduceerd zwavel ophopen in de onderwaterwaterbodem (als ijzersulfide (FeS) of pyriet (FeS₂)). In de bodems van zowel het Markiezaatsmeer als de Binnenschelde is de totaal-zwavel (totaal-S) concentratie sterk gecorreleerd met de totaal-Fe concentratie. Wanneer we corrigeren voor de concentratie oxalaatextraheerbaar ijzer (deze is in ieder geval nog niet vastgelegd aan gereduceerd zwavel), dan zien we dat de totaal-zwavelconcentratie voor de ijzerrijkere bodems gemiddeld 1 tot 2 maal hoger is dan de ijzerconcentratie (figuur 9). Dit komt overeen met het beeld dat zwavel accumuleert als FeS of FeS₂, en is dus een indicatie dat er inderdaad sulfaatreductie optreedt. Voor de terrestrische bodems blijft de tot-S concentratie laag bij een toenemend ijzergehalte van de bodem. Ook is bij de terrestrische bodems de Fe(oxal) concentratie hoger bij een

vergelijkbare tot-Fe concentratie. Voor de terrestrische bodems geldt dat ze alleen nog bij zeer hoge (oppervlakte)waterstanden kunnen worden blootgesteld aan gereduceerde condities waarbij sulfaatreductie kan plaatsvinden. Hierdoor is een groter deel van het ijzer beschikbaar als amorf ijzer en is er ook geen sprake meer van ophoping van gereduceerd zwavel. Gereduceerd zwavel dat in het verleden onder invloed van zout water is geaccumuleerd in deze bodems is door oxidatie verdwenen. Oxidatie van gereduceerde bodems is een zuurvormend proces (Smolders e.a., 2006) waarbij waarschijnlijk ook kalk is opgelost en verdwenen.

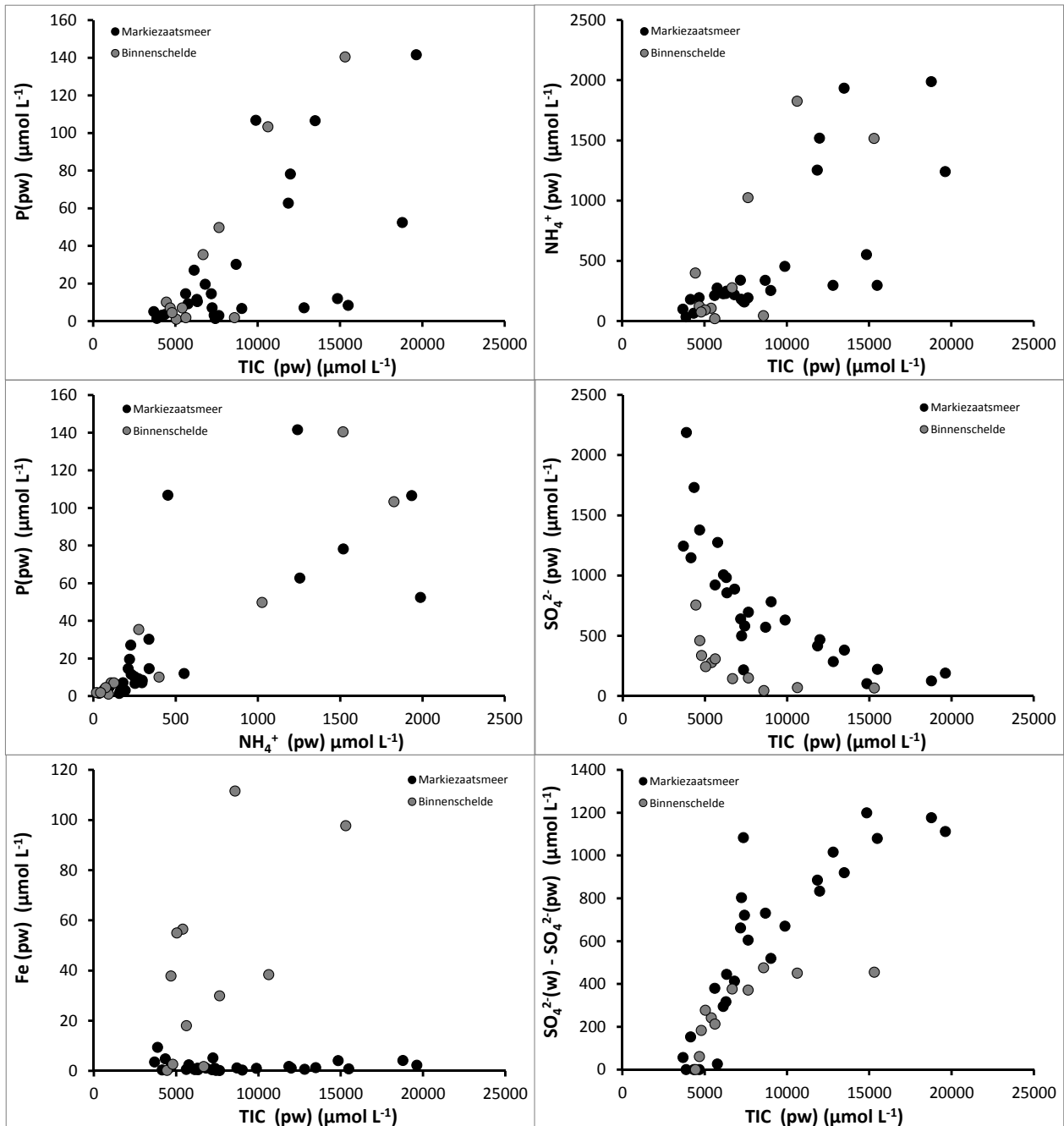


Figuur 8. Schematische weergave van de processen die betrokken zijn bij de anaerobe afbraak van organisch materiaal (naar van der Heide e.a. 2010).

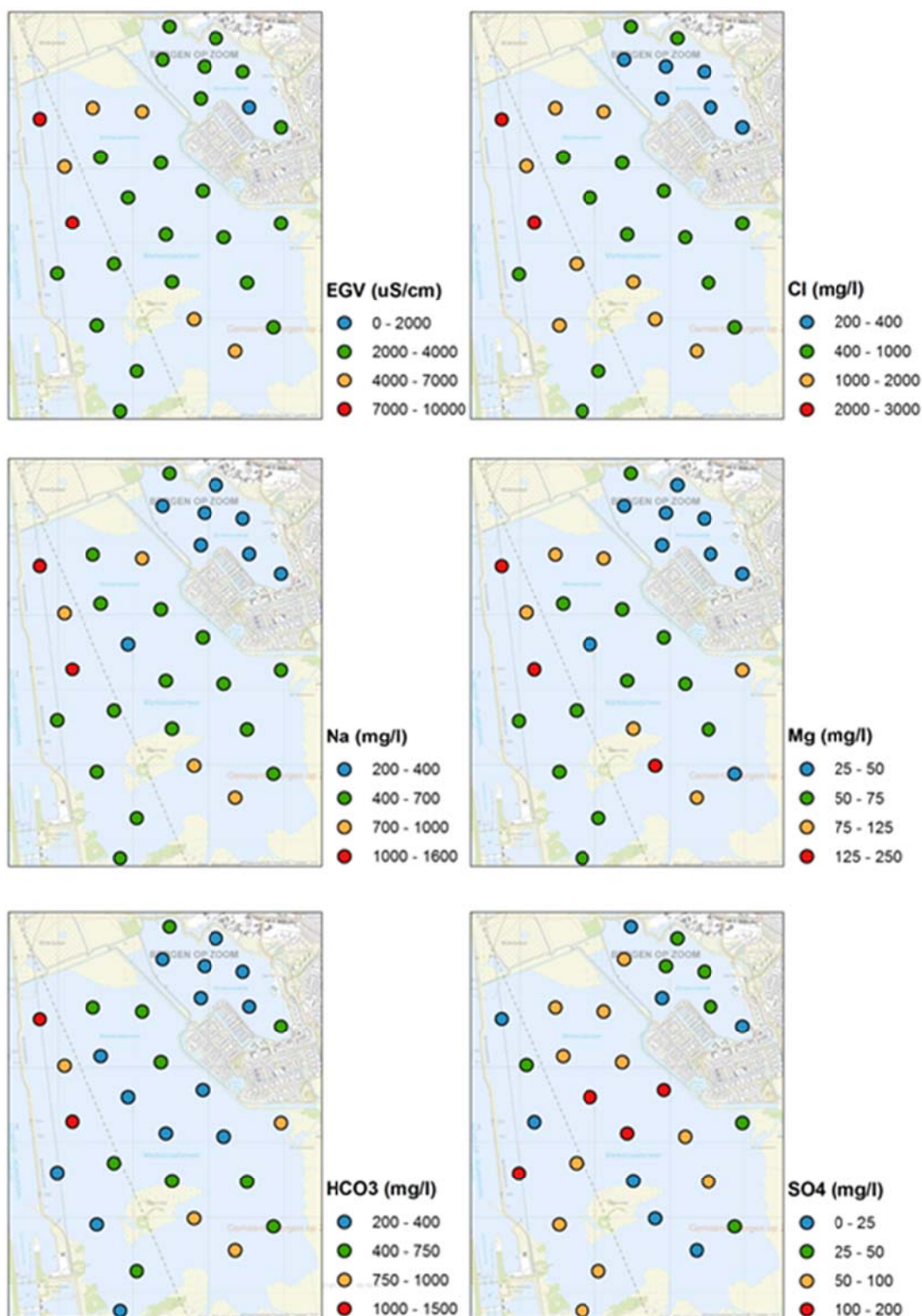


Figuur 9. Correlaties tussen verschillende bodemparameters. Het gaat om totaalconcentraties uitgedrukt in mmol per kilogram droge bodem.

In de onderwaterbodems wordt organisch materiaal (met name reactief organisch materiaal, zoals resten van dode planten en dode algen) afgebroken onder zuurstofloze condities. Hierbij komt niet alleen Fe^{2+} en/of sulfide vrij maar ook anorganisch koolstof in de vorm van kooldioxide en bicarbonaat (samen TIC genoemd, 'total inorganic carbon'). Daarnaast komen ook fosfor en stikstof (in de vorm van ammonium) vrij. In de onderwaterbodems van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde nemen de fosforconcentratie en de ammoniumconcentratie van het poriewater toe naarmate de TIC concentratie toeneemt (figuur 10). Dit laat zien dat de beschikbaarheid van fosfor en ammonium in de onderwaterbodem in ieder geval deels wordt bepaald door de mate waarin er afbraak plaatsvindt van reactief organisch materiaal (zie figuur 8).



Figuur 10. Correlaties tussen verschillende poriewaterparameters. Het gaat om concentraties uitgedrukt in μmol per liter poriewater.



Figuur 11. EGV, chloride-, natrium-, magnesium-, bicarbonaat- en sulfaatconcentraties in het bodemvocht van de eerste 10 cm van de zandige onderwaterbodems in het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde in maart 2015.

Dat de afbraak van organisch materiaal (mede) wordt gestuurd door sulfaatreductie in de onderwaterbodems blijkt uit het feit dat de sulfaatconcentratie in het poriewater van de onderwaterbodems lager is dan in het oppervlaktewater (de sulfaatconcentratie in het oppervlaktewater bedraagt $1300 \mu\text{mol L}^{-1}$ voor het Markiezaatsmeer en $520 \mu\text{mol L}^{-1}$ voor de

Binnenschelde). De sulfaatconcentratie in het poriewater vertoont een omgekeerd verband met de TIC concentratie (figuur 10). Wanneer we de concentratie die wordt gemeten in de waterlaag verlagen met de concentratie die we meten in het poriewater dan ontstaan een positief verband (figuur 10). Dit verband laat zien dat de TIC concentratie toeneemt naarmate er meer sulfaat wordt gereduceerd. Ook dit is een indicatie dat sulfaatreductie een belangrijke rol speelt bij de afbraak van reactief organisch materiaal. In het Markiezaatsmeer zijn de sulfaatconcentraties in het bodemvocht het laagste op de diepere locaties met veel slib (figuur 11). Dit komt mogelijk doordat op deze locaties meer reactief organisch materiaal aanwezig is.

We zien ten slotte dat tenminste twee locaties in de Binnenschelde afwijken van deze relatie. Dit laat zien dat er mogelijk ook nog andere elektronenacceptoren bij de anaerobe afbraak betrokken zijn. In de onderwaterbodems van de Binnenschelde wordt ook opgelost ijzer (Fe(pw)) gemeten in het poriewater en deze concentratie laat ook een positief verband zien met de TIC concentratie (figuur 10). Dit laat zien dat in de Binnenschelde in ieder geval ook ijzerreductie plaatsvindt. Mogelijk is dit verschil tussen het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde veroorzaakt door de lagere sulfaatconcentratie van het oppervlaktewater en het poriewater in de Binnenschelde dan in het Markiezaatsmeer. Hiermee samenhangend wordt er in het Markiezaatsmeer waarschijnlijk meer sulfide geproduceerd dan dat er Fe^{2+} wordt geproduceerd door ijzerreductie, waardoor er geen ijzer wordt teruggemeten in het poriewater.

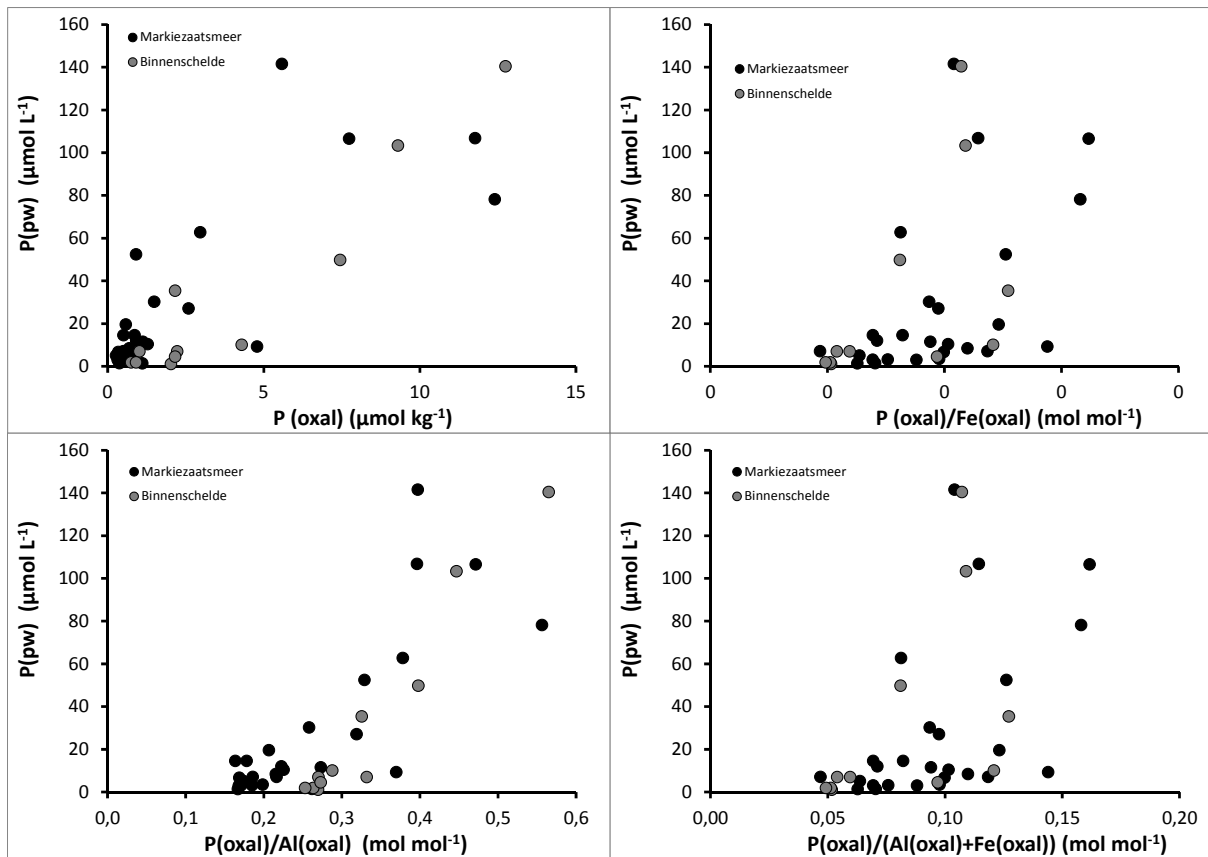
Hoewel de chlorideconcentraties in het bodemvocht op de meeste locaties in evenwicht zijn met het oppervlaktewater, zijn de concentraties in het bodemvocht op enkele locaties veel hoger dan in het oppervlaktewater. Uit figuur 11 blijkt dat vooral ook de diepere locaties in het noordwesten van het Markiezaatsmeer afwijken: de geleidbaarheid en chlorideconcentraties in het bodemvocht zijn hier opvallend hoog. Ditzelfde werd ook waargenomen voor natrium en magnesium. Mogelijk is er hier sprake van brakke kwel. Het kan hier echter ook gaan om brak grondwater dat ligt ingesloten in de onderwaterbodem en op deze diepere locatie dichterbij het grensvlak van de waterlaag/onderwaterbodem ligt.

Effecten van afbraakprocessen op de P-concentraties in het bodemvocht

De fosfaatconcentratie van het poriewater correleert met de TIC concentratie (een maat voor de afbraak van reactief organisch stof in de bodem), maar er zijn ook een aantal bodems waarvoor de P(pw) concentratie laag is terwijl de TIC concentratie hoog is (figuur 10). Een deel van het fosfor dat vrijkomt bij de afbraak van reactief organisch stof zal in deze bodems door adsorptie worden gebonden in de bodem. Uit figuur 12 blijkt dat er een relatief sterke correlatie bestaat tussen de P(oxal)/Al(oxal) ratio van de bodem en de P(pw) concentratie. Dit suggereert sterk dat amorfe aluminium(hydr)oxides de beschikbaarheid van P in de onderwaterbodems van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde mede bepalen. Naarmate de aluminium(hydr)oxides meer zijn bezet met fosfor (hogere P(oxal)/Al(oxal)ratio) kunnen deze minder fosfaat vasthouden en neemt de concentratie in het poriewater toe.

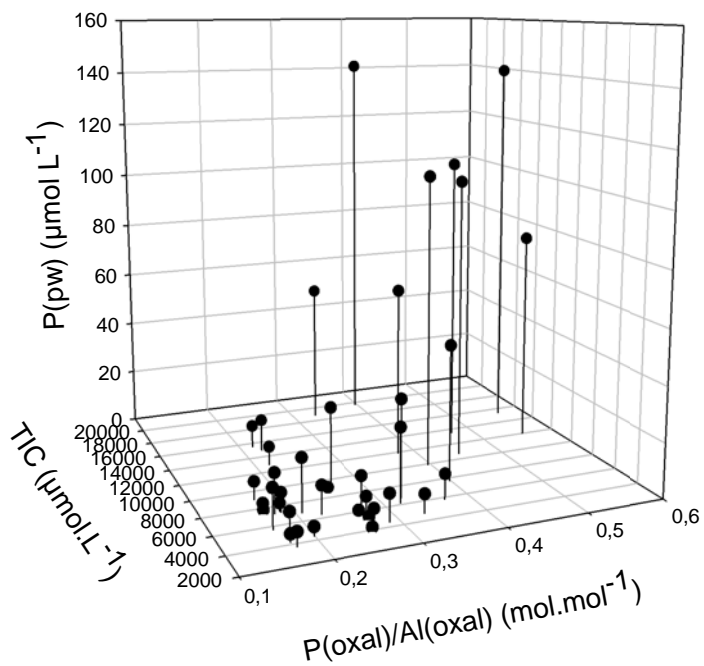
De fosfor concentratie wordt dus niet alleen beïnvloed door de mate waarin er afbraak plaatsvindt van organisch materiaal maar ook door de mate waarin het P dat vrijkomt bij de afbraak wordt gebonden in de bodem. In figuur 13 wordt een 3D plot gegeven waarin de P(pw) concentratie wordt uitgezet tegen zowel de P(oxal)/Al(oxal) ratio van de bodems als de TIC concentratie van het poriewater. Hieruit blijkt dat een verhoogde afbraak in bodems met een lage P(oxal)/Al(oxal) ratio in

veel mindere mate leidt tot een toename van de P(pw) concentratie dan in bodems met een hoge P(oxal)/Al(oxal) ratio. Daarnaast is de P(oxal)/Al(oxal) ratio ook hoger voor de bodems waarin meer (anaerobe) afbraak plaatsvindt en waarin dus meer P vrijkomt door afbraak.

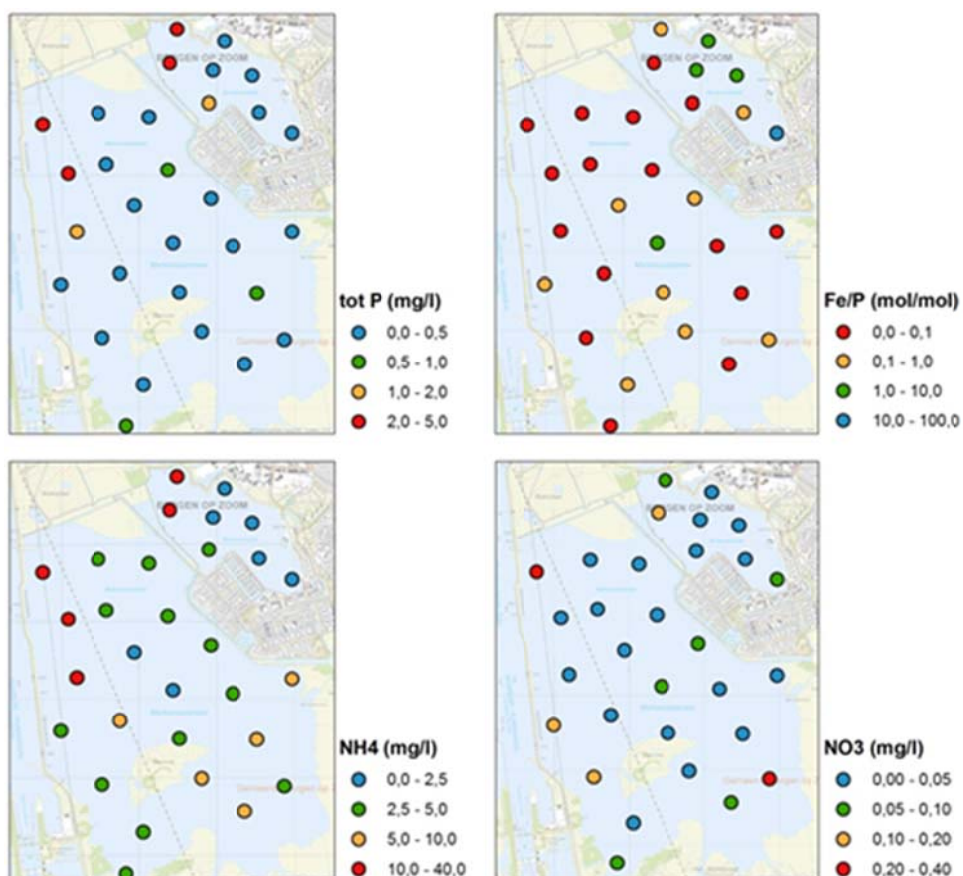


Figuur 12. P in het poriewater P(pw) uitgezet tegen de oxalaatextraheerbare P concentraties en P/Fe en P/Al ratio's.

Figuur 14 laat de ruimtelijke patronen zien van de fosfor- en de ammoniumconcentraties in de onderwaterbodems. We zien dat in de noordwesthoek van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde, de locaties waar het meeste slib accumuleert, en waarschijnlijk ook het meeste afbraak van organisch materiaal plaatsvindt, de fosfor- en ammoniumconcentraties het hoogste zijn.



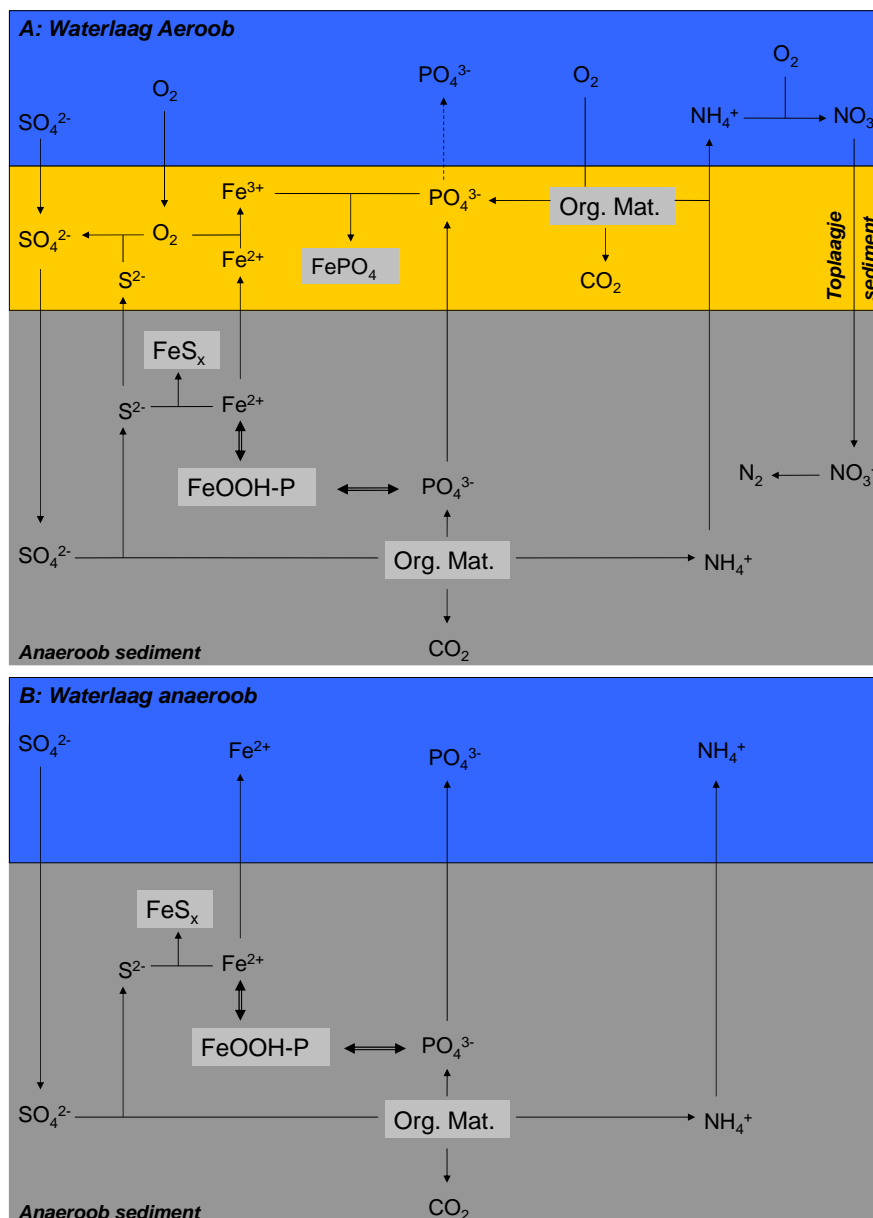
Figuur 13. 3D plot waarin de P concentratie in het poriewater is uitgezet tegen zowel de P(oxal)/Al(oxal) ratio van de bodem als de TIC concentratie van het poriewater.



Figuur 14. Concentratie totaal P, ammonium en nitraat (mg/l) en de Fe/P-ratio in het bodemvocht van de Binnenschelde en het Markiezaatsmeer in maart 2015.

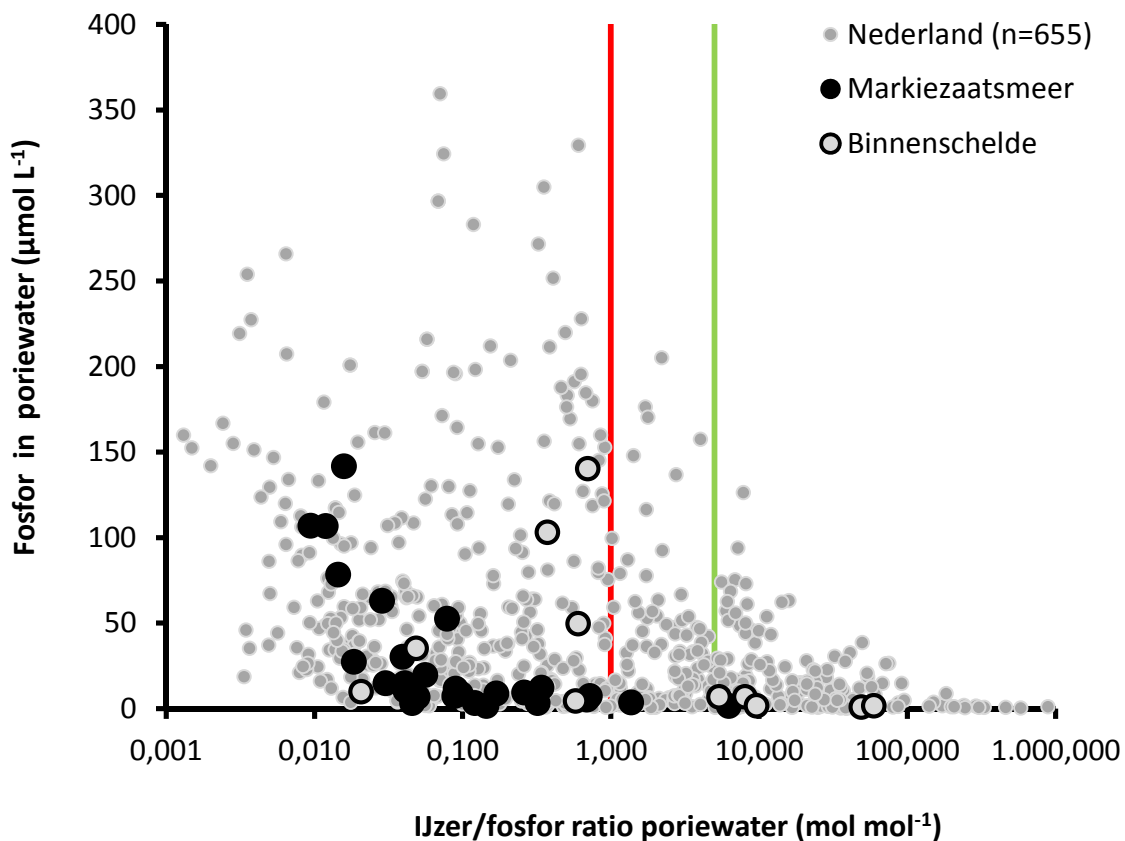
Nalevering van P naar de waterlaag

Voor de effecten van de P-rijkdom van de onderwaterbodems op de waterkwaliteit is vooral de nalevering van P naar de waterlaag van belang. De fosfaataflevering (via diffusie) uit sedimenten wordt sterk bepaald door de ijzer/fosfor (Fe/P) ratio van het poriewater (Smolders e.a., 2012, 2013). Dit komt omdat in het oxidatieve toplaagje tussen water en sediment het opgeloste gereduceerde ijzer geoxideerd kan worden, waardoor fosfaat wordt gebonden aan ijzer(hydr)oxides en/of ijzer en fosfaat gezamenlijk in de toplaag neerslaan als FePO_4 (figuur 15). Als gevolg hiervan wordt de nalevering van P naar de waterlaag beperkt zolang de Fe/P ratio in het bodemvocht voldoende hoog is ($>>1$) en zolang de waterlaag aerob (zuurstofhoudend) is (Van Diggelen e.a., 2014).



Figuur 15. Interacties tussen de zwavel-, ijzer- en fosforkringloop in wateren met een zuurstofhoudende waterlaag (A) en wateren met een zuurstofarme waterlaag (B). In oranje is het geoxideerde toplaagje van de onderwaterbodem (het sediment) weergegeven. Dit laagje is meestal maar enkele millimeters dik.

In figuur 16 is de fosforconcentratie van het poriewater uitgezet tegen de Fe/P ratio van het poriewater. De P-nalevering zal hoger zijn naarmate de Fe/P ratio lager is en de P concentratie van het poriewater hoger is. Onder een bepaalde Fe/P verhouding zal deze vrijwel geen invloed meer hebben op de nalevering, omdat het ijzer dan in verhouding nog maar weinig P kan binden op de overgang naar de aerobe waterlaag. Smolders e.a. (2001) vonden een toename van de nalevering van P naar de waterlaag bij een Fe/P ratio lager dan 5 mol/mol (de groene lijn in figuur 16). De nalevering van P naar de waterlaag blijkt echter zeer sterk toe te nemen wanneer de Fe/P ratio in het bodemvocht lager wordt dan 1 mol/mol (Smolders e.a., 2001; Geurts e.a. 2010).

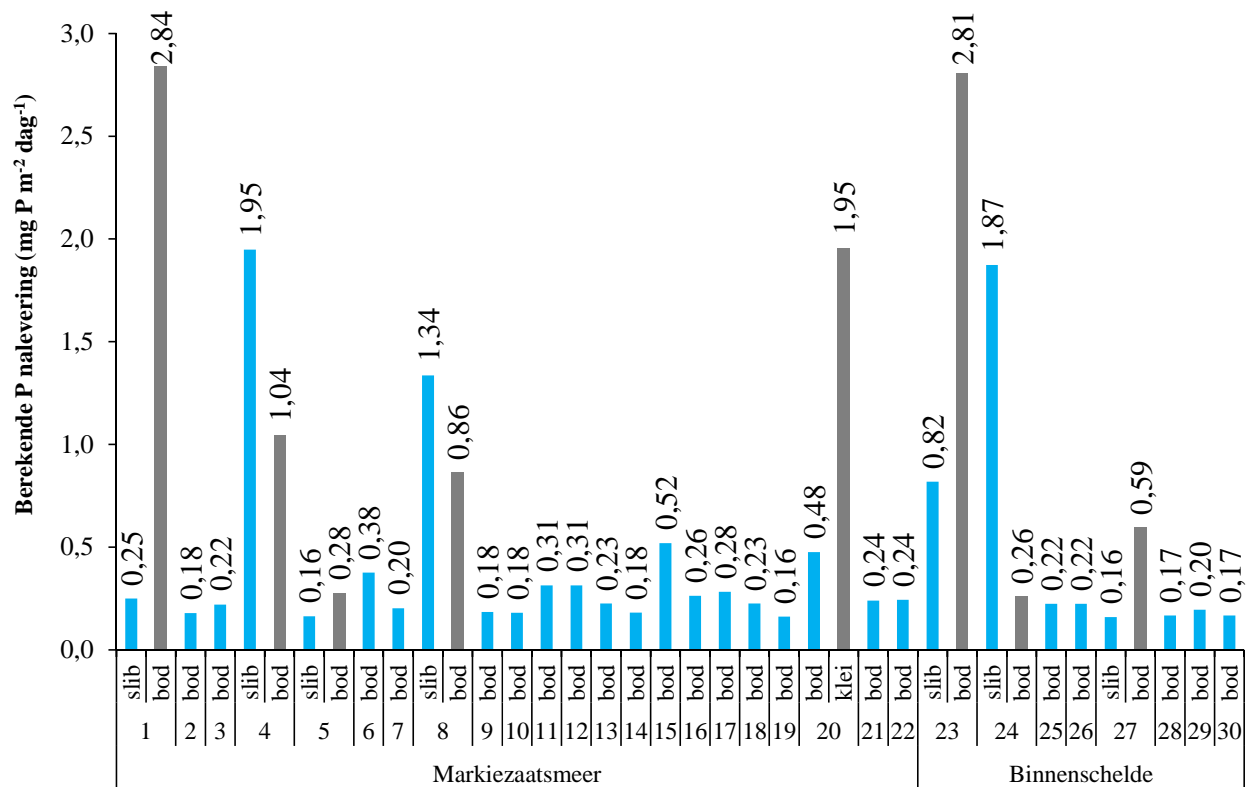


Figuur 16 Fosforconcentratie van het poriewater uitgezet tegen de Ijzer/fosfor ratio van het poriewater voor een aantal onderwaterbodems uit Nederland. De locaties voor de slibbodems en de vaste onderwaterbodems van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde worden apart weergegeven.

Voor de onderwaterbodems van het Markiezaatsmeer zien we dat de Fe/P ratio van het poriewater voor 25 van de 27 onderzochte bodems lager is dan 1 mol/mol (tabel 2). Voor 1 bodem ligt de waarde net boven de 1 mol/mol en voor 1 bodem is deze groter dan 5 mol/mol. Voor de Binnenschelde is de Fe/P ratio van het poriewater voor 6 van de 11 onderwaterbodems kleiner dan 1 mol/mol. Voor de overige vijf bodems is de ratio (veel) hoger dan 5 mol/mol. De gemeten P concentraties in het poriewater variëren sterk en liggen tussen de 1 en 130 $\mu\text{mol L}^{-1}$. We kunnen dus concluderen dat er voor groot deel van de bodems van het Markiezaatsmeer en voor een deel van de bodems van de Binnenschelde geldt dat er in potentie P-nalevering naar de waterlaag mogelijk is, gelet op de ongunstige verhouding tussen ijzer en fosfor in het poriewater.

De grootte van de P-nalevering is sterk afhankelijk van de P concentratie in het poriewater. In het kader van het KRW innovatieproject *MIND-BAGGERNUT* is voor een groot aantal onderwaterbodems de nalevering door diffusie bepaald uit intacte bodemcores. Aan de hand van het verkregen mathematische verband tussen de P concentratie van het poriewater en de nalevering bij 15 °C (Poelen et al., 2012), hebben we voor de onderwaterbodems van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde de potentiële nalevering berekend. Hierbij is gebruikt gemaakt van het experimentele verband dat is gevonden tussen de nalevering van fosfor in cilinderexperimenten en de fosforconcentratie in het bodemvocht van de onderwaterbodems gemeten in het veld (Poelen et al., 2012) volgens de formule (waarbij Ppw staat voor de P concentraties in het poriewater in $\mu\text{mol L}^{-1}$):

$$0,0006*(Ppw)^2 + 0,0105*Ppw + 0,1473.$$



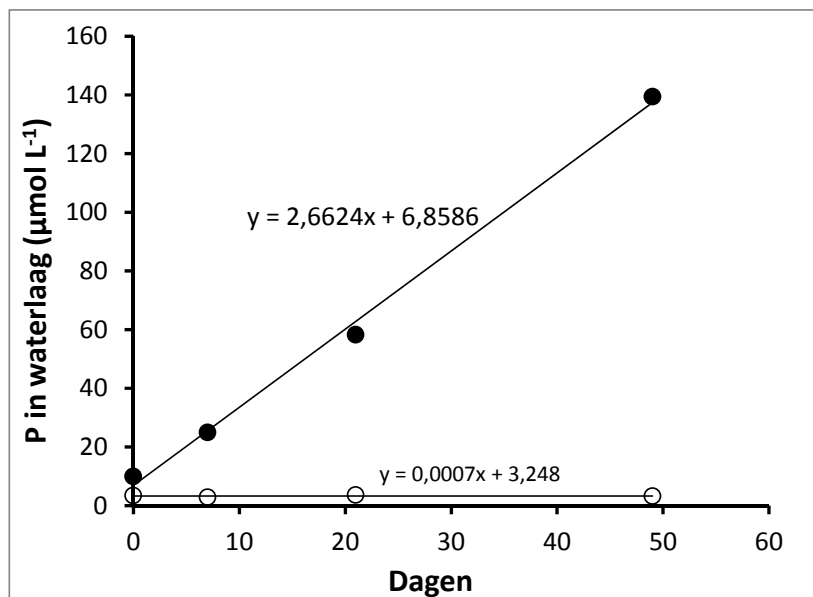
Figuur 17. Berekende nalevering voor de verschillende locaties van het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde volgens de Baggernut formule (Poelen et al., 2012).

Voor het Markiezaatsmeer bedraagt de gemiddelde berekende nalevering op slibarme locaties $0,27 \text{ mg P m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$ voor de monsters die genomen zijn van de toplaag van de bemonsterde locaties (figuur 17). Voor de locaties waar een sliblaag aanwezig was (de diepere delen van het meer; n=5) bedraagt de berekende nalevering voor de dieper liggende bodem $1,4 \text{ mg P m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$ en voor de sliblaag zelf $0,84 \text{ mg P m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$. Voor de Binnenschelde bedraagt de gemiddelde berekende nalevering op slibarme locaties $0,20 \text{ mg P m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$ voor de monsters die genomen zijn van de toplaag van de bemonsterde locaties. Voor de locaties waar wel een sliblaag aanwezig was (de diepere delen van het meer; n=3) bedraagt de berekende nalevering voor de dieper liggende bodem $1,2 \text{ mg P m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$ en voor de sliblaag zelf $1,0 \text{ mg P m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$. Onder zuurstofloze omstandigheden kan de nalevering hoger liggen. Er is overigens ook sprake van een temperatuur-effect, in de winter

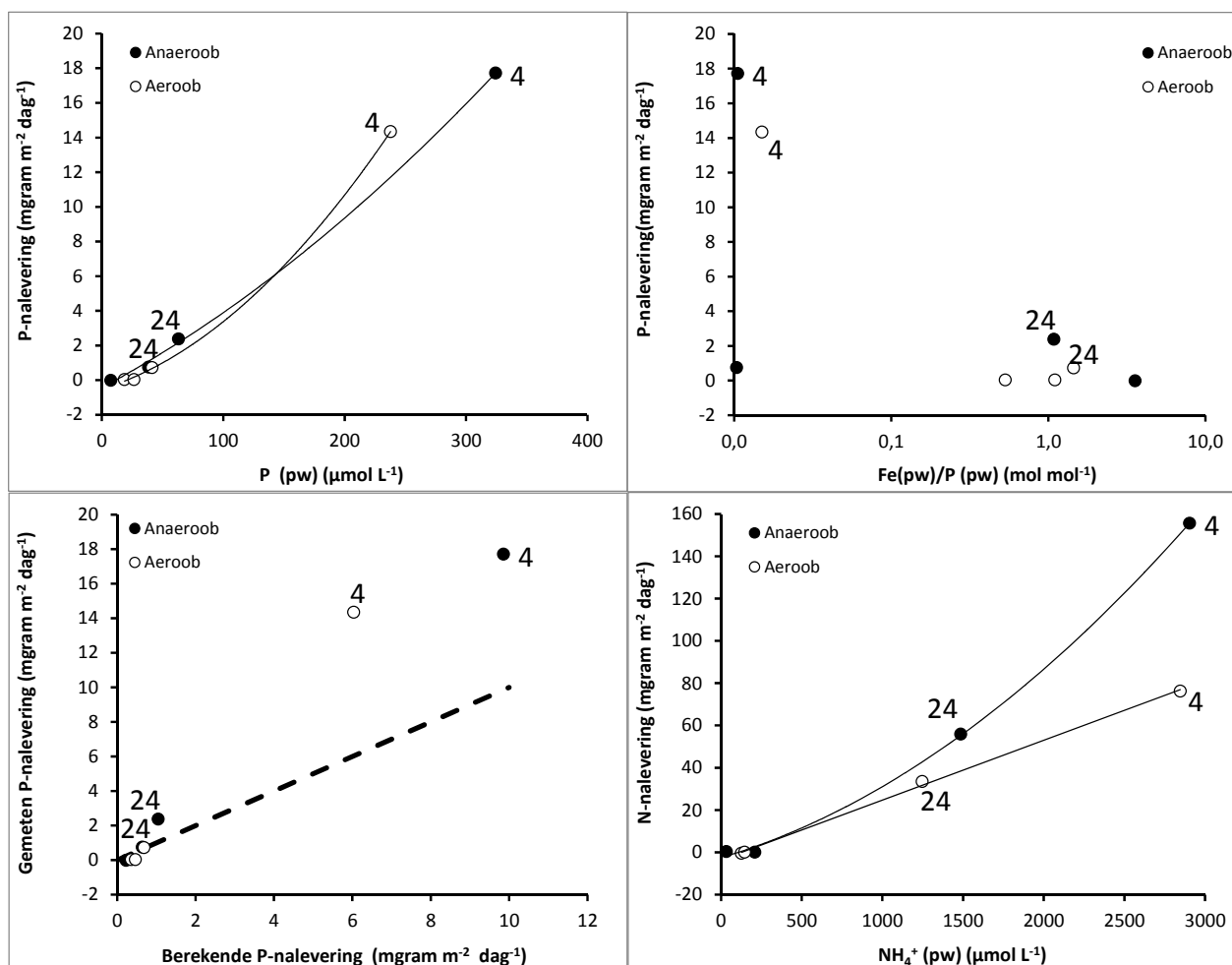
bedraagt de experimentele nalevering maar de helft van de nalevering die gevonden wordt bij 15 °C en bij 25 °C is deze bijna 1,6 maal hoger (Poelen et al., 2012).

Er dient wel opgemerkt te worden dat de uitkomsten voor een aantal bodems, gelet op de Fe/P ratio (>1 mol/mol), op grond van deze formule als onzeker moeten worden getypeerd (Poelen et al., 2012). Daarnaast zijn de bodem begin maart verzameld, terwijl bekend is dat de hoeveelheid reactief organisch materiaal van bijvoorbeeld dode algen (die via afbraakprocessen in belangrijke mate de P beschikbaarheid bepaald) in de (na)zomer een stuk hoger is. Om de nalevering van de onderwaterbodems met meer zekerheid te kunnen inschatten zijn dan ook voor een viertal locaties naleveringsproeven uitgevoerd met materiaal dat aan het einde van het zomerseizoen (24 augustus 2015) is verzameld, waarbij de nalevering zowel onder zowel zuurstofrijke als zuurstofarme condities is bepaald. Hierbij is voor het Markiezaatsmeer en de Binnenschelde steeds één slibrijke locatie bemonsterd waar op grond van de bemonstering in maart 2015 een hoge nalevering zou kunnen worden verwacht en één slibarme locatie waar op grond van de bemonstering in maart 2015 een lage nalevering zou kunnen worden verwacht. In het Markiezaatsmeer ging het hierbij om de locaties 4 (hoge nalevering verwacht) en 9 (lage nalevering verwacht) en in de Binnenschelde om de locaties 24 (hoge nalevering verwacht) en 28 (lage nalevering verwacht).

Het verloop van de fosfaatconcentratie in de waterlaag boven de intacte bodemkolom lieten mooie lineaire verbanden zien (figuur 18). Uit de toename van de fosforconcentraties in de waterlaag konden dan ook betrouwbare P-naleveringssnelheden worden berekend.



Figuur 18. Verloop van de fosforconcentratie in de waterlaag voor twee kolommen uit het naleveringsexperiment.



Figuur 19. De gemeten P-nalevering en N-nalevering in de kolommen uitgezet tegen de gemeten poriewatereigenschappen, en de aan de hand van de P(pw) concentraties in de kolommen berekende P-nalevering.

In figuur 19 worden de resultaten van het naleveringsexperiment gegeven. De nalevering van fosfor en stikstof naar de waterlaag was sterk gecorreleerd met respectievelijk de fosfor- en de stikstofconcentratie in het poriewater van de verzamelde kolommen. Alleen voor stikstof werd een duidelijk verschil gemeten tussen de anaerobe en de aerobe nalevering. In de anaerobe behandeling was de netto nalevering van stikstof lager dan in de aerobe behandeling. Dit komt omdat in de aerobe waterlaag ammonium, dat uit het poriewater diffundeert naar de waterlaag, wordt geoxideerd tot nitraat. Het nitraat wordt vervolgens in de onderwaterbodem gereduceerd tot stikstofgas waardoor er ook een verlies van stikstof optreedt. Netto is hierdoor de gemeten nalevering van stikstof lager wanneer de waterlaag zuurstofhoudend is. De nalevering van fosfor wordt niet significant beïnvloed door het zuurstofgehalte van de waterlaag. Dit komt omdat de ijzer/P ratio van het poriewater overall relatief laag was. Voor de kolom waar deze ratio wat hoger was (3,6 mol/mol) was de P concentratie in het poriewater laag. Ditzelfde geldt voor één van de locaties waarvoor de Fe/P ratio heel laag was. Hierdoor werd de nalevering naar de waterlaag toe dominant bepaald door fosforconcentratie in het poriewater.

Overigens bleek dat voor de bodems van locatie 4 (Markiezaatsmeer) de gemeten P-nalevering fors hoger was dan op grond van de gemeten P-concentratie in het poriewater van de kolommen verwacht werd op basis van de berekende P-nalevering aan de hand van de baggernutformule (tabel 4). De gemeten P-nalevering in de kolommen van deze locatie zijn ook een stuk hoger dan de berekende naleveringen van maart. Voor een gedeelte zou dit verklaard kunnen worden door de heterogeniteit van onderwaterbodems die op relatief korte afstand behoorlijk veel van elkaar kunnen verschillen, waardoor verschillen kunnen zijn ontstaan in de P nalevering tussen maart en augustus maar ook tussen de aerobe en anaerobe kolommen.

Tabel 4. Berekende en gemeten P-naleveringen in $\text{mg P m}^{-2} \text{dag}^{-1}$ voor de onderzochte locaties.

Loc.	Veld Maart	Kolom Augustus 2015				
		Aerob Berekend	Aerob Berekend	Gemeten	Anaerob Berekend	Gemeten
Binnenschelde	24	1,87	0,69	0,73	1,05	2,38
	28	0,17	0,36	0,03	0,23	-0,01
Markiezaatsmeer	4	1,95	6,04	14,34	9,86	17,71
	9	0,18	0,47	0,03	0,64	0,75

Voor de slibrijke locatie 24 van de Binnenschelde is de P(pw) concentratie in augustus, en hiermee ook de berekende P-nalevering naar de waterlaag, voor zowel de aerobe als de anaerobe kolom lager dan in maart. De gemeten nalevering is voor de aerobe kolom ook lager, maar is voor de anaerobe kolom hoger dan de berekende P-nalevering op basis van de monsternamen in maart (tabel 4). Voor locatie 28 is de berekende nalevering wel wat hoger in augustus, maar de gemeten nalevering is nihil en lager dan de berekende nalevering voor maart (tabel 4). Voor de Binnenschelde kunnen we op grond van de naleveringssproeven (let op het gaat slechts om twee locaties) concluderen dat onder aerobe omstandigheden (zuurstofhoudende waterlaag) de nalevering voor de meeste locaties waarschijnlijk gelijk (locaties met veel P in poriewater) of lager (locaties met weinig P in poriewater) is dan de nalevering die is berekend voor de in maart bemonsterde bodems. Onder anaerobe condities kan deze voor slibrijke bodems met veel P in het poriewater circa 2 maal hoger zijn dan berekend.

Voor het Markiezaatsmeer was voor locatie 4 de berekende P-nalevering in augustus veel hoger dan in maart. Zoals aangegeven, heeft dit te maken met het feit dat de P concentratie in het poriewater (zowel voor de anaerob als voor de aerob behandelde kolom) op deze locatie in augustus veel hoger was dan in maart. Hoewel heterogeniteit van de bodem een rol zal spelen bij de gevonden verschillen, is het toch wel waarschijnlijk dat op locatie 4 de P concentratie in het poriewater in augustus veel hoger was dan in maart. Het gaat hier om een diep deel van de plas waar zich slib verzameld. Gedurende het groeiseizoen wordt veel dode algenbiomassa gevormd in het meer, die mogelijk preferent zal bezinken in de diepere delen van de plas. Verder is het nog eens zo dat de gemeten nalevering gemiddeld nog eens twee maal hoger is dan de voor augustus berekende P-nalevering. Dit betekent dat in ieder geval aan het einde van het groeiseizoen de P-nalevering voor dit deel van de plas veel hoger is dan we berekend hebben op grond van de bemonstering in maart (7 tot 9 maal hoger). De gemeten P-naleveringen van $14,3 \text{ mg P m}^{-2} \text{dag}^{-1}$ voor de aerobe kolom en $17,7 \text{ mg P m}^{-2} \text{dag}^{-1}$ voor de anaerobe kolom zijn zeer fors en kunnen mogelijk een significant effect hebben op de P belasting van de waterlaag. Ook voor locatie 9 van het Markiezaatsmeer (lage P

concentratie in het poriewater in maart) is de berekende nalevering voor augustus hoger dan voor maart. We meten hier echter alleen een nalevering van P voor de anaerobe behandeling. Voor de aerobe behandeling is de gemeten P-nalevering zeer laag.

Voor het Markiezaatsmeer kunnen we concluderen dat de P(pw) concentraties en hiermee samenhangend de berekende-P nalevering (veel) hoger zijn in augustus dan in maart. Voor de P rijke locaties is bovendien de gemeten nalevering gemiddeld 2 maal hoger dan de berekende nalevering. Dit betekent dat de bijdrage van de (diepere) P-rijke locaties aan de P belasting van het Markiezaatsmeer significant kan zijn. Voor de onderzochte P armere locatie 9 is de gemeten nalevering laag onder aerobe omstandigheden. Onder anaerobe condities komt deze ongeveer overeen met de berekende nalevering.

Discussie

De resultaten laten zien dat de berekende P-naleveringen vanuit de onderwaterbodems voor de meeste locaties relatief laag zijn. Voor het Markiezaatsmeer is de gemeten nalevering voor de nazomer situatie echter extreem hoog voor de diepere slibrijke locaties, die tevens P rijk zijn. Onder aerobe condities leveren eigenlijk alleen de P rijke locaties na. Deze nalevering van deze P-rijke bodems is zeer waarschijnlijk fors hoger dan we op grond van de bemonstering in maart hebben berekend. Onder anaerobe omstandigheden leveren ook de P armere bodems wat fosfaat na naar de waterlaag.

De P-nalevering is lager voor de Binnenschelde dan voor het Markiezaatsmeer. In de Binnenschelde is de sulfaatconcentratie ($520 \mu\text{mol L}^{-1}$) van het oppervlaktewater veel lager dan voor het Markiezaatsmeer ($1300 \mu\text{mol L}^{-1}$). Hierdoor wordt er in het sediment minder sulfide geproduceerd waardoor de ijzerbeschikbaarheid (Fe^{2+}) in het poriewater ($\text{Fe}(\text{pw})$) en hiermee samenhangend de $\text{Fe}(\text{pw})/\text{P}(\text{pw})$ ratio van het poriewater op veel locaties hoger is dan voor het Markiezaatsmeer. Als gevolg hiervan is de P nalevering naar de waterlaag lager (figuur 20). Overigens kunnen algen ook direct stikstof en fosfor uit het sediment opnemen wanneer algen(matten) zich direct ontwikkelen op de onderwaterbodem.

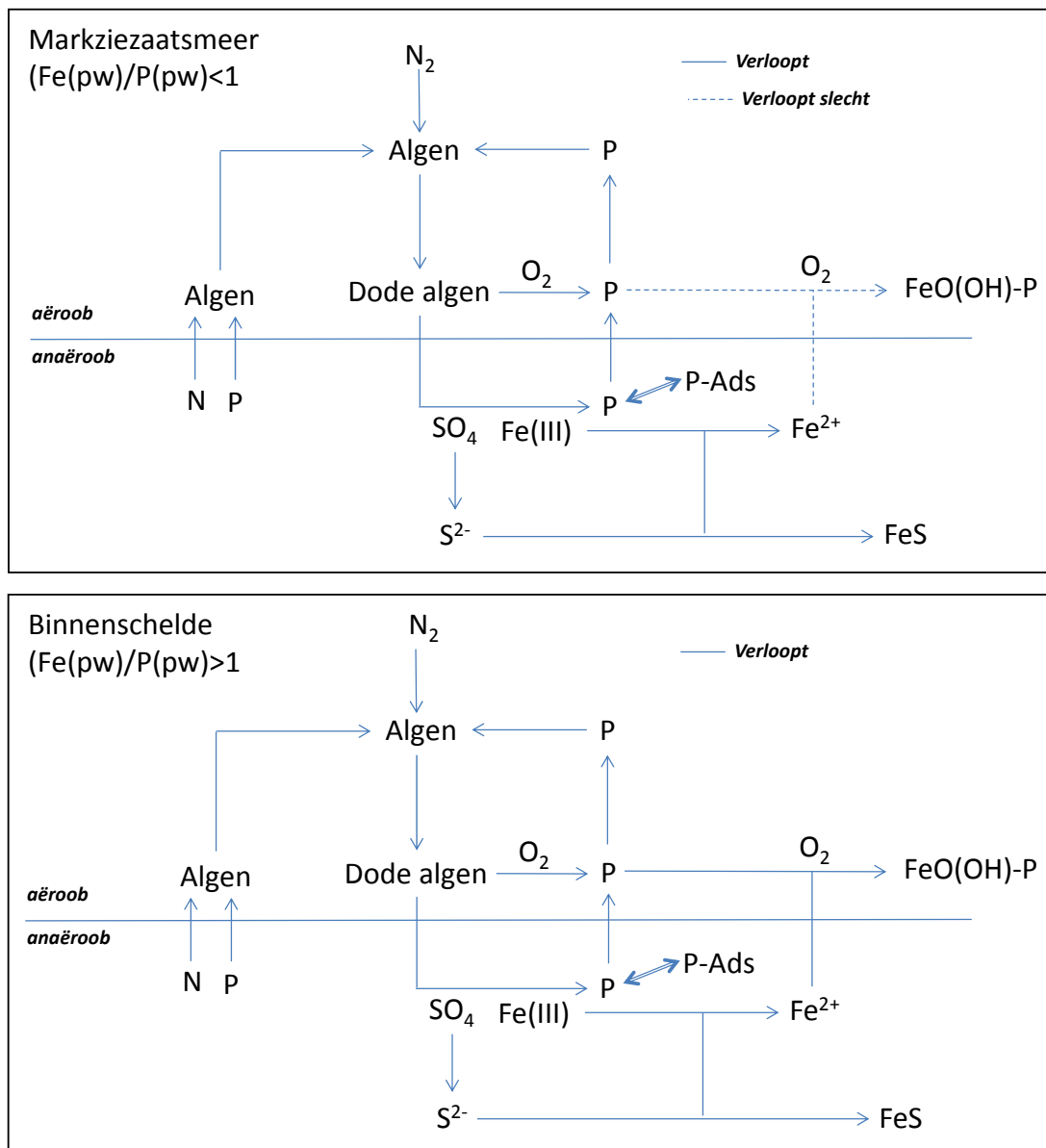
Een ander effect van een afname van de sulfaatconcentratie van het oppervlaktewater boven zwavelrijke bodems is recent beschreven door van Diggelen e.a. (2014). Oxidatieprocessen in het toplaagje van onderwaterbodems kunnen er voor zorgen dat ijzersulfide wordt geoxideerd waardoor ijzer vrijkomt voor de binding van fosfor. Dit zijn processen die over het algemeen plaatvinden in de bovenste millimeters van de onderwaterbodem, waardoor deze niet te meten zijn door het verzamelen van poriewater. Zwavelrijke bodems die in het onderzoek van van Diggelen e.a. (2014) werden blootgesteld aan een hoge sulfaatbelasting (brak water) bleken netto sulfaat uit de waterlaag vast te leggen terwijl bodems die werden blootgesteld aan een lage sulfaatbelasting (zoet water) netto sulfaat bleken na te leveren (van Diggelen, 2014). De processen die hierbij betrokken zijn worden weergegeven in figuur 21.

Wanneer de waterlaag boven de bodem zuurstofhoudend is zal zuurstof in de toplaag van de bodem reageren met gereduceerde verbindingen. Dit kan Fe^{2+} zijn dat boven in de bodem wordt geoxideerd tot ijzer(III) hydroxide. Wanneer er gereduceerd zwavel in de vorm van sulfide aanwezig is zal zuurstof echter in eerste instantie reageren met sulfide waarbij sulfide wordt geoxideerd tot sulfaat. Hierbij komt tweewaardig ijzer dat aan ijzersulfide gebonden is vrij. Dieper in de bodem waar geen zuurstof doordringt zal sulfaat worden gereduceerd tot sulfide. Bij een dalende sulfaatconcentratie in

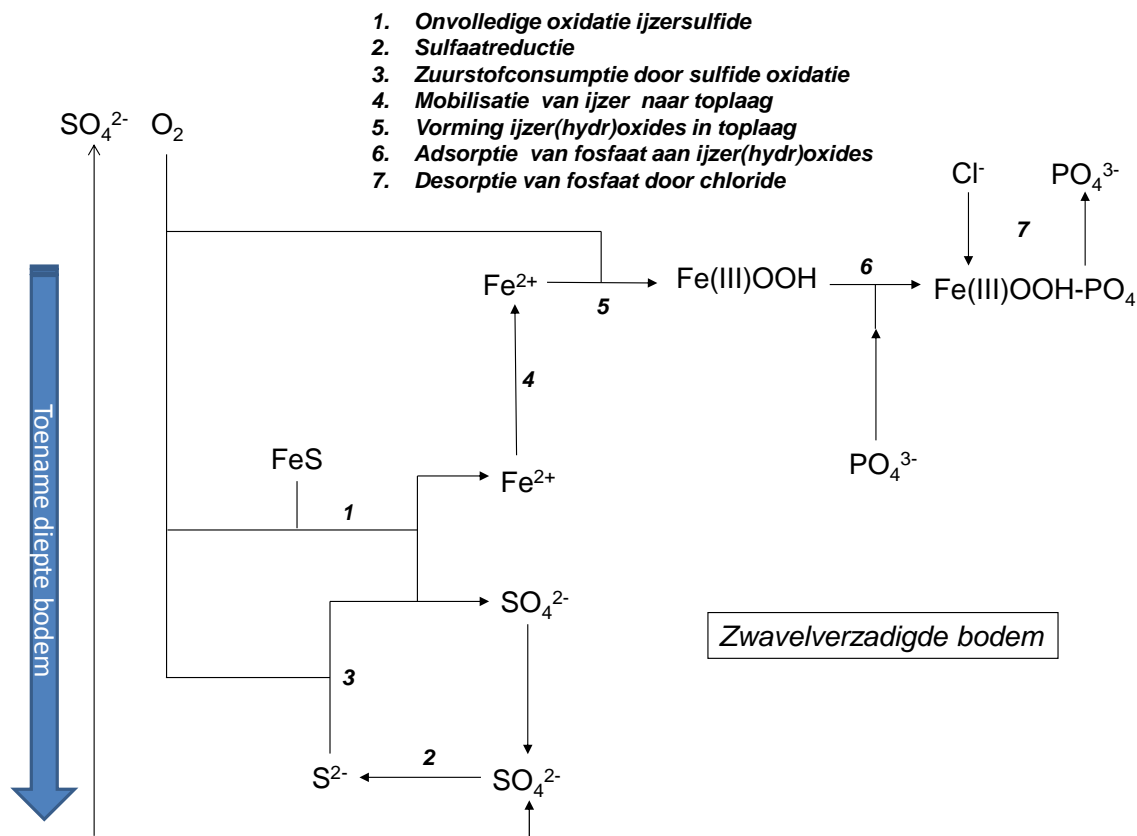
het oppervlaktewater, waarvan sprake is geweest in de Binnenschelde en in minder mate in het Markiezaatsmeer als gevolg van verzoeting, kan in het toplaagje van de onderwaterbodem oxidatie de overhand krijgen over sulfaatreductie waardoor de bodem beter fosfaat vasthoudt. Tevens zal bij afnemende chlorideconcentraties de binding van fosfaat aan ijzer(hydr)oxides verbeteren omdat er minder desorptie plaatsvindt door verdringing van fosfor door chloride.

Daarnaast kan een afname van de sulfaatconcentratie in het oppervlaktewater ook leiden tot een minder snelle anaerobe afbraak van organisch materiaal. Sulfaat is immers een belangrijke alternatieve elektronenacceptor voor de afbraak van reactief organisch materiaal.

Al met al valt te verwachten dat de nalevering van fosfor vanuit de bodems door een verdere verzoeting zal afnemen. Verbrakking, hetgeen wordt overwogen, zal naar verwachting weer leiden tot een toename van de nalevering van fosfor vanuit de onderwaterbodems.



Figuur 20. Schematische voorstelling van de situatie op de overgang van de bodem naar de waterlaag in het Markiezaatsmeer (boven) en grote delen van de Binnenschelde (onder).



Figuur 21. Schematische voorstelling van de interacties tussen zuurstof en het toplaagje van zwavelverzadigde bodems (naar Van Diggelen e.a., 2014).

Freatische grondwater langs de oevers

In tabel 5 wordt de waterkwaliteit gegeven van het freatische grondwater dat in mei 2015 werd bemonsterd aan de oevers van het Markiezaatsmeer. Het grondwater is bemonsterd in de zandlaag die boven de kleilaag ligt en tussen de 60 en 130 cm dik is. Hieronder ligt een kleilaag die tussen de 1 en de 2 meter dik is. De kleilaag ligt weer op een veenlaag. Het freatische grondwater boven de kleilaag wordt gekenmerkt door zeer hoge ionenconcentraties. Het gaat om zeer brak water. De kleilaag en de veenlaag die onder de zandlaag liggen laten lagere waterextraheerbare ionenconcentraties zien (onderste tabel). Wel is op locatie 4 het zoutgehalte van de kleilaag hoger dan op locatie 6 en dit komt overeen met de zoutgehalten die op deze locaties gemeten worden in de zandlaag boven de kleilaag. Het is onduidelijk waar het zout vandaan komt, maar waarschijnlijk gaat het om fossiel zout water dat opgesloten ligt in de bodem en 'drijft' op de kleilaag.

Er moet in ieder geval rekening mee worden gehouden dat dit zoute water, dat mogelijk ook ingesloten ligt tussen de aanwezige kleilaag/veenlaag en het zoete oppervlaktewater, bijdraagt aan de zoutbelasting van het Markiezaatsmeer en de verzoeting afremt. Dit water kan maar moeilijk infiltreren door de kleilaag (mogelijk mede omdat er sprake is van een positieve kweldruk), terwijl het zoetere oppervlaktewater een lens vormt in de toplaag van de (onderwater)bodems. Poriewatermetingen in een dieptegradiënt in de onderwaterbodems zouden hier meer inzicht in kunnen geven. De hogere zoutconcentraties die in het poriewater werden gemeten in de diepere delen van het Markiezaatsmeer (figuur 11) zouden ook samen kunnen hangen met de aanwezigheid van in de onderwaterbodems ingesloten brak water. Mogelijk zou de verzoeting van het

Markiezaatsmeer versneld kunnen worden wanneer dit brakke grondwater boven de kleilaag actief zou kunnen worden weggepompt.

Tabel 5. *Freatische grondwaterkwaliteit in de bovenste zandlaag aan de oevers van het Markiezaatsmeer (zie figuur 4 voor de ligging van de locaties) (boven) en voor twee locaties waterextraheerbare ionconcentraties voor de hieronder liggende kleilaag en veenlaag.*

Locatie	Diepte cm	mequiv L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹											
		pH	Alkal	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	Fe	P	NH4	NO3
Markiezaatsmeer													
1	80	7,3	19,67	12058	29671	155347	4706	168779	34799	2,4	11,7	64,1	7,1
2	90	7,4	19,97	14606	31963	157022	5118	169173	31587	6,6	29,5	686,5	3,1
3	90	7,0	19,62	16255	34716	156851	4545	169042	34581	13,0	15,0	109,2	0,3
4	90	7,2	17,13	18216	43868	206607	5335	201893	45900	44,9	2,8	93,9	1,0
5	80	7,1	13,92	14394	25156	131684	3923	122971	26635	13,7	4,2	20,3	3,9
6	50	6,9	14,17	12193	8449	38392	1677	35310	16084	370,8	3,1	11,2	1,7
7	100	6,9	16,86	14800	24938	142475	3593	144005	30437	148,0	2,4	82,3	1,1

	pH	μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹ μmol L ⁻¹								
		Na	Cl	K	S	Ca	Mg	NH4	P	
4 klei	8,0	65408	66940	5977	7358	2768	2851	550	19,4	
4 veen	6,4	10234	11981	1211	3376	2144	1370	1121	3,6	
6 klei	7,7	15979	12187	4507	7137	4501	2208	377	7,9	
6 veen	6,4	3442	3117	444	2779	2699	842	230	1,3	

Literatuur

Geurts J.J.M., Smolders A.J.P., Banach A.M., van de Graaf J.P.M., Roelofs J.G.M. & L.P.M. Lamers. 2010. The interaction between decomposition, N and P mineralization and their mobilization to the surface water in fens. *Water Research* 44: 3487-3495.

Lathouwers M., 2010. Waterbodemonderzoek: Binnenschelde te Bergen op Zoom. Rapport 269073.ehv.220.R001, Grontmij, Eindhoven.

Poelen M.D.M., Van den Berg L.J.L., Ter Heerdt G, Bakkum R., Smolders A.J.P., Jaarsma N.G., Brederveld R.J. & Lamers L.P.M. 2012. WaterBODEMbeheer in Nederland: Maatregelen Baggeren en Nutriënten (BAGGERNUT) -Metingen Interne Nutriëntenmobilisatie en Decompositie (MIND-BAGGERNUT) Eindrapportage 2012. Onderzoekcentrum B-WARE, Nijmegen. Rapport 2012-18.

Smolders A.J.P., Lamers L.P.M., Moonen M., Zwaga K. & Roelofs J.G.M., 2001. Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds. *Biogeochemistry* 54: 219-228.

Smolders A.J.P., Moonen M., Zwaga K., 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: 372-383.

Smolders A.J.P. & Poelen M. 2009. Oriënterend fosfaatonderzoek bodems Markiezaatsmeer en Binnenschelde . Onderzoekcentrum B-WARE, Nijmegen. Rapport 2009-06.

Smolders A., Van den Broek T., Lucassen E. & Spanjers B. 2012. Monitoring proefsloten Lopikerwaard: hoe werkt een boerensloot in het veenweidegebied? *H2O* 2012(17): 30-32.

Smolders A.J.P., Van Diggelen J.H.M., Geurts J.J.M., Poelen M.D.M., Roelofs J.G.M., Lucassen E.C.H.E.T. & Lamers L.P.M. 2013. Waterkwaliteit in het veenweidegebied; De complexe interacties tussen oever, waterbodem en oppervlaktewater. *Landschap* 30(3): 145-153.

Van der Heide T., Smolders A.J.P., Lamers L.P.M., Van Katwijk M. & Roelofs J.G.M. 2010. Nutrient mobility correlates with bicarbonate accumulation in marine and freshwater sediment – empirical evidence from pore water analyses. *Applied Geochemistry* 25: 1825-1829.

Van Diggelen J.M.H., Lamers L.P.M., van Dijk G., Schaafsma M.J., Roelofs J.G.M. & Smolders A.J.P. 2014. New insights into phosphorus mobilisation from sulphur-rich sediments - Time-dependent effects of salinisation. *PLOS One* 9(11): e111106.

Waterschap Brabantse Delta (2014a) Feitenoverzicht Kaderrichtlijn Water. Waterschap Brabantse Delta, Breda.

B-ware

www.b-ware.eu