



Universiteit Utrecht

DE BEGRAVING VAN FOSFAAT IN SEDIMENTEN VAN HET VOLKERAK

Fatimah Sulu-Gambari, Caroline P. Slomp*

Departement Aardwetenschappen, Faculteit Geowetenschappen, Universiteit Utrecht

Budapestlaan 4, 3508 TA, Utrecht

*Contact persoon: c.p.slomp@uu.nl

Januari 2012

Opdrachtgever: Rijkswaterstaat Dienst Zeeland. Financiering: Rijkswaterstaat Dienst Zeeland, Universiteit Utrecht en Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO)

Inhoudsopgave

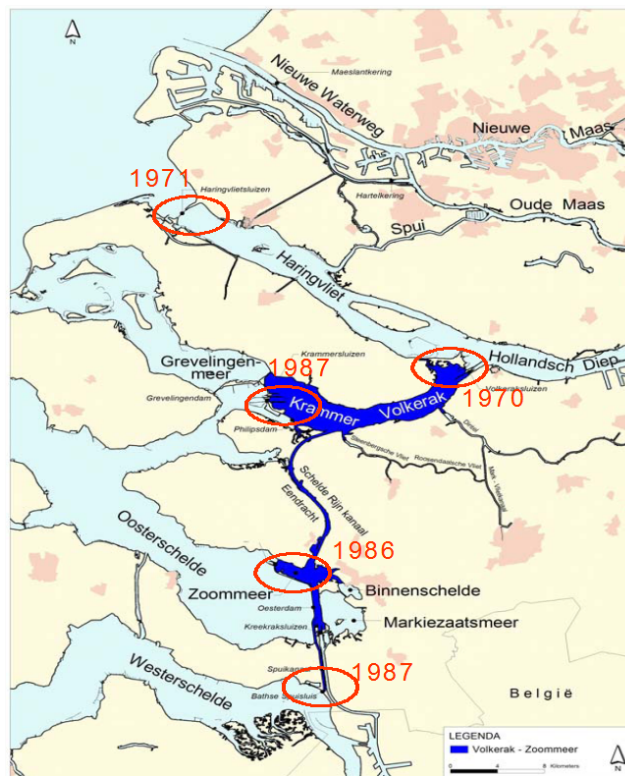
1. Inleiding.....	3
1.1. Gebiedsbeschrijving	3
1.2. Probleem- en Doelstelling van dit onderzoek.....	3
2. Achtergrond: de dynamiek van fosfaat in sedimenten.....	4
3. Materiaal en Methoden	6
3.1. Monstername	6
3.2. Poriewater Analyses.....	7
3.3. Sediment Analyses	7
4. Resultaten	8
4.1. Poriewater.....	8
4.2. Sediment	12
5. Discussie.....	15
6. Conclusies	16
7. Referenties.....	17
8. Appendix	19

1. Inleiding

1.1. Gebiedsbeschrijving

In het kader van de Deltawerken zijn in de 70-er en 80-er jaren van de vorige eeuw in het mondingsgebied van de Rijn en Maas een aantal dammen geplaatst (Figuur 1). Het Volkerak is in 1987 met de plaatsing van de Philipsdam ontstaan. Direct na de afsluiting is het meer doorgespoeld met water uit het Hollandsch Diep, waardoor na ongeveer een jaar een stagnant zoet water meer is ontstaan. Het Volkerak is door een kanaal, De Eendracht, verbonden met het Zoommeer.

Het Volkerak heeft een oppervlakte van 45.7 km² en een gemiddelde waterdiepte van 5 m. Het diepste punt is 22 m. Het Volkerak-Zoommeer vormt een belangrijke transportas voor de beroepsvaart (Schelde-Rijnverbinding). De landbouw benut het meer voor zoetwateronttrekking. Overige gebruiksfuncties zijn visserij en recreatie. Een deel is natuurgebied (De Vries, Smits et al. 2011).



Figuur 1. Het Volkerak-Zoommeer. De Jaartallen geven het moment van plaatsing van de verschillende dammen weer.

1.2 Probleem- en Doelstelling van dit onderzoek

Na de afsluiting in 1987 is de waterkwaliteit in het Volkerak geleidelijk verslechterd. Er zijn met name problemen met jaarlijks optredende bloeien van blauwalgen (*Microcystis*). Rijkswaterstaat Zeeland heeft als waterbeheerder allerlei maatregelen tegen de blauwalgen genomen. Deze hebben er niet toe geleid dat het blauwalgenprobleem is verminderd. Daarom is Rijkswaterstaat in 2002 gestart met een integrale verkenning naar structurele oplossingen voor het waterkwaliteitsprobleem. Daaruit kwam naar voren dat de maatregelen om de overlast tegen te

gaan (bijv. verzilting) zodanig ingrijpend zouden zijn dat een MER-traject is gestart. Voor meer informatie zie: <http://www.volkerakzoommeer.nl/>

Er ligt inmiddels een ontwerp-MER, maar het in procedure brengen van het milieueffectrapport (MER) wordt uitgesteld in afwachting van het resultaat van integrale besluitvorming medio 2012 over de toekomst van het Volkerak-Zoommeer en het Grevelingenmeer. In 2011 is een balansstudie Volkerak-Zoommeer uitgevoerd (De Vries, Smits et al. 2011). Daarin is geconstateerd dat de waterbodem in het Volkerak op dit moment een belangrijke rol kan spelen bij de verwijdering van fosfaat uit het meer. Echter, het mechanisme verantwoordelijk voor die verwijdering is onbekend. Een hypothese die door De Vries, Smits *et al.* (2011) naar voren werd gebracht is dat fosfaat in de bodem een verbinding aangaat met calciumcarbonaat. Daarbij kan het mineraal apatiet ontstaan, dat heel stabiel is. Echter, een alternatief is dat er fosfaat binding aan ijzer-oxiden plaatsvindt of dat er in de bodem gereduceerde ijzer-fosfaat mineralen ontstaan.

Om nader te onderzoeken welke rol de waterbodem speelt in de fosfaatcyclus in het meer zijn in 2011 twee onderzoeken gestart die antwoord moeten geven op de volgende vragen:

- (A) Wat is (door het jaar heen) de actuele P-nalevering van en P-opname door de waterbodem?
- (B) Is er irreversibele opslag in de waterbodem met name door vorming van fosfaatmineralen (Ca/Fe-fosfaten) of evt. andere opslag van deeltjes met hoge P-concentraties?

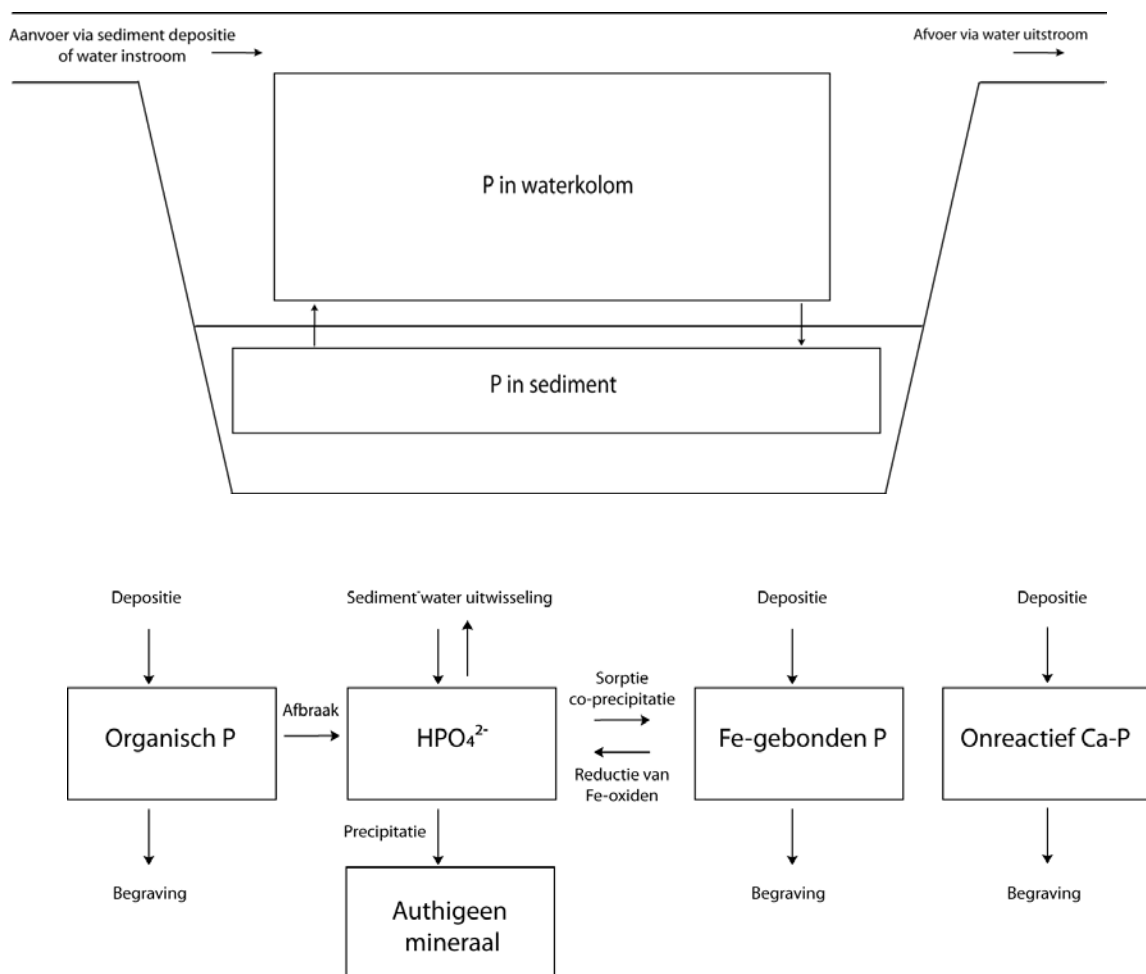
Deltares onderzoekt deelvraag A (Osté 2012). De Universiteit Utrecht (UU) doet hier verslag van onderzoek aan deelvraag B. Tussen Deltares en de UU heeft afstemming over beide deelonderzoeken plaatsgevonden, vooral ten aanzien van locaties, beschikbare informatie en geplande veldwerkzaamheden, en tevens is er in juni 2011 1 dag gezamenlijk veldwerk uitgevoerd.

2. Achtergrond: de dynamiek van fosfaat in sedimenten

Fosfaat is een essentiële voedingsstof voor algen en de beschikbaarheid van fosfaat speelt een belangrijke rol in het bepalen van de hoeveelheid algen in zoetwatersystemen (Caraco, Cole et al. 1990; Blomqvist, Gunnars et al. 2004; Conley, Paerl et al. 2009). De fosfaatbeschikbaarheid bepaalt meestal ook de ontwikkeling van blauwalgen en de daarmee samenhangende verslechtering in waterkwaliteit. De belangrijkste bronnen van fosfaat in meren zijn de directe lozing van afvalwater, afstroming van water van het land en de instroom van water met fosfaat uit rivieren en stroompjes. Verwijdering van fosfaat vindt plaats via uitstroming van water met fosfaat of begraving van fosfaat in het sediment (Figuur 1). In de water kolom is het fosfaat zowel in opgeloste als in vaste vorm aanwezig waarbij zowel organische (biomassa) en anorganische verbindingen een rol spelen. Het meeste fosfaat bereikt het sediment in de vorm van dood algen materiaal (Figuur 2). Ook is er vaak afzetting van deeltjes uit de waterkolom die ijzergebonden fosfaat en niet reactief mineraal fosfaat bevatten. Het organische materiaal breekt in het sediment gedeeltelijk af waarbij opgelost fosfaat vrijkomt in het poriewater. Het opgeloste fosfaat kan via o.a. diffusie en bioirrigatie (het ventileren van gangen die door wormen en andere organismen in de bodem gemaakt zijn) in de bodem getransporteerd worden. Een deel van dit fosfaat kan uit het sediment ontsnappen en in het bovenstaande water terecht komen (via zgn. sediment-water uitwisseling). Een deel van het fosfaat kan ook in het sediment in minerale vorm worden vastgelegd. In de top laag van het sediment waar zuurstof en/of nitraat aanwezig zijn kan het fosfaat gebonden worden aan ijzer-oxiden via

reversibele en niet-reversibele sorptie (Slomp, Epping et al. 1996). Ook kan er precipitatie van verschillende soorten fosfaatmineralen plaatsvinden zoals Ijzer(III)-fosfaat mineralen (Hyacinthe and Van Cappellen 2004), ijzer(II)-fosfaat mineralen (bijv. Vivianiet) en calciumfosfaatmineralen (bijv. apatiet (Ruttenberg and Berner 1993; Slomp, Epping et al. 1996)). De dynamiek van fosfaat in de water kolom en het sediment in meren is sterk afhankelijk van het seizoen: zo is de oxische toplaag van het sediment meestal in de zomer veel dunner dan in de winter vanwege de veel beperktere depositie en afbraak van algenmateriaal.

De begraving van fosfaat in zoetwater sedimenten is meestal efficiënter dan in mariene en estuariene sedimenten (Caraco, Cole et al. 1990). Dit kan het best verklaard worden door het verschil in sulfaatbeschikbaarheid; in zoetwater is minder sulfaat beschikbaar voor sulfaatreductie en zal ook minder sulfide in het poriewater gegenereerd worden. Omdat een deel van de ijzeroxiden in het sediment niet direct door micro-organismen kan worden gebruikt bij de afbraak van organisch materiaal, blijven deze oxiden in de afwezigheid van sulfide bewaard en kunnen worden begraven. Dit verklaart dat ijzeroxiden – en het daarmee geassocieerde fosfaat- en ijzer(III)-fosfaat mineralen in zoetwater sedimenten nog tot op grote diepte (>30 cm) in reducerende sedimenten gevonden worden (Hyacinthe and Van Cappellen 2004; Hartzell, Jordan et al. 2010).

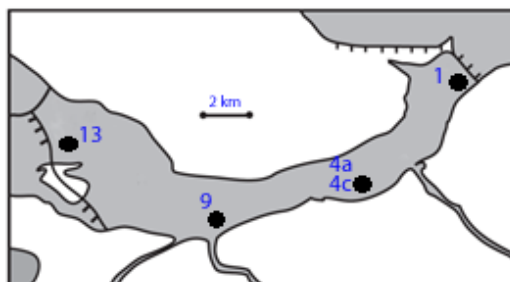


Figuur 2. Schematische weergave van de fosfaatcyclus in meren (boven) en in sedimenten (beneden) (Slomp 2012).

3. Materiaal en Methoden

3.1 Monsternamen

In het kader van dit onderzoek zijn 4 locaties in het Volkerak in Juni 2011 bemonsterd met het schip de Argus van Rijkswaterstaat Zeeland. In Augustus van hetzelfde jaar zijn met het schip de Luctor van het Nederlands Instituut voor Ecologisch Onderzoek (NIOO) vervolgens 3 locaties bezocht (waarvan twee dezelfde locaties als in Juni).



Figuur 3: Monsterlocaties in het Volkerak. De locaties 1, 4c, 9 en 13 werden in Juni 2011 bezocht, terwijl 1, 4a en 9 in Augustus 2011 werden bemonsterd. Details over de monsterlocaties worden in Tabel 1 gegeven.

In Juni werden op iedere locatie met plexi-glazen buizen met een binnen diameter van 6 cm kernen gestoken uit sediment monsters verkregen met een ronde box corer (binnen diameter: 31 cm; maximale lengte 60 cm). Alleen monsters met ca. 10 cm bovenstaand water werden gebruikt. Op station 1 werden monsters van 2 box cores gecombineerd tot 1 profiel. In Augustus werd een hand-corer gebruikt voor alle monsternamen.

Tabel 1: Karakteristieken van de 5 monsterlocaties in het Volkerak.

No.	Coördinaten		Locatie	Diepte (m)	Periode	Poriewater	Sediment	Beschrijving van het sediment
	x	y						
1	86074	411525	NO zijde	12.5	Juni & Augustus	5cm Rhizons/ Centrifugatie	Bemonsterd	Juni: Totale lengte 2 kernen 58 cm. Augustus: Totale lengte kern voor sediment/ poriewater 62 cm, rhizon 84 cm. 0-10 cm lichtbruine modder daaronder zwart sediment met gasbellen
4a	83154	408042	ZO zijde	6.7	Augustus	5cm Rhizons	-	Totale lengte kern: 42 cm 0-9 cm bruin, daaronder zwart
4c	83230	407770	ZO zijde	5.5	Juni	5cm Rhizons	-	Totale lengte kern 32.5 cm
9	77150	406208	Midden	15.2	Juni & Augustus	5cm Rhizons	-	Juni: Totale lengte kern: 26.5 cm. Lichtbruine toplaag van 6-8cm vervolgens 10 cm zwart sediment met daaronder grijs zand. Augustus: Totale lengte kern 35cm; 1 cm lichtbruin sediment, daaronder, 5-6 cm bruin sediment, vervolgens zwart sediment tot een diepte van 24 cm, daaronder zand.
13	71630	409105	NW zijde	7.7	Juni	5cm Rhizons	-	Totale lengte kern: 17 cm. 3-4 cm lichtbruin sediment (fijn materiaal) daaronder grijs zand.

3.2 Poriewater Analyses

In Juni en Augustus werden op alle locaties monsters voor poriewater verkregen door gebruik te maken van zgn. rhizons, poreuze buisjes met een porie-grootte van 0.2 μm die horizontaal via met tape afgesloten gaatjes de kern in werden gebracht (Seeberg-Elverfeldt, Schlüter et al. 2005). Met behulp van 10 ml spuiten werd een vacuüm gecreëerd waardoor het poriewater de spuiten in stroomde.

Op locatie 1 werden in Augustus sediment monsters van 1 kern ook verwerkt in een handschoenenkast onder stikstof. Hiermee werd een poriewater profiel verkregen met een hogere resolutie qua diepte. Het sediment werd gecentrifugeerd (15-30 minuten; 4500 g) en het daarmee verkregen bovenstaande water werd vervolgens gefiltreerd (0.2 μm). Een deel van het poriewater werd aangezuurd met geconcentreerd HCl (10 μl per ml), bewaard bij 4°C en voor fosfaat geanalyseerd met een colorimetrische methode op een autoanalyser (Bran and Luebbe) en voor opgelost ijzer en mangaan met behulp van een ICP-OES (Perkin Elmer Optima 3000). Sulfaat en chloride werden in onaangezuurde monsters gemeten met behulp van ion chromatografie (DIONEX DX-120). Nitraat en ammonium werden in onaangezuurde monsters gemeten met een autoanalyser. Monsters voor sulfide werden gefixeerd met zink-acetaat, bewaard bij 4°C en gemeten met een spectrofotometrische methode.

3.3. Sediment Analyses

Sediment monsters van locatie 1 (Augustus) werden in een handschoenenkast met een stikstof atmosfeer gevriesdroogd en gemalen. De porositeit werd berekend uit het gewichtsverlies tijdens het vriesdrogen. Het totale gehalte aan organisch koolstof werd gemeten met een CNS analyser (Fison Instruments, model NA 1500 NCS), na verwijdering van het carbonaat met behulp van een oplossing van 1 M HCl (Van Santvoort, De Lange et al. 2002). Het totale fosfaat, mangaan, ijzer, aluminium en zwavel gehalte werd gemeten met een ICP-OES, na destructie van het sediment met behulp van een mengsel van HF-HNO₃ (Van Santvoort, De Lange et al. 2002). De verschillende fracties van fosfaat in het sediment werden bepaald met de methode van Ruttenberg (1992) zoals aangepast door Slomp et al. (Slomp, Epping et al. 1996) maar met behoud van de eerste extractiestap. Deze methode maakt onderscheid tussen uitwisselbaar fosfaat, ijzergebonden fosfaat, in-situ gevormd zgn. "authigeen" calciumfosfaat, fosfaat uit inerte mineralen, zgn. "detrital" fosfaat en organisch fosfaat. De eerste twee stappen van deze procedure werden uitgevoerd in een handschoenenkast in een stikstof atmosfeer om oxidatie-artefacten te voorkomen (Kraal, Slomp et al. 2009).

Een sediment core van locatie 1 werd over de gehele lengte bemonsterd met kleinere kernen met een lente van 10 cm en diameter van 1-2 cm. Het poriewater in het sediment werd vervangen door een hars (Jilbert, De Lange et al. 2008). Drie van de delen werden met micro X-Ray Fluorescence (μ -XRF) geanalyseerd voor fosfaat, ijzer, calcium en mangaan. Bij het gebruik van deze bemonsteringstechniek blijft de ruimtelijke orientatie van het sediment bewaard.

4. Resultaten

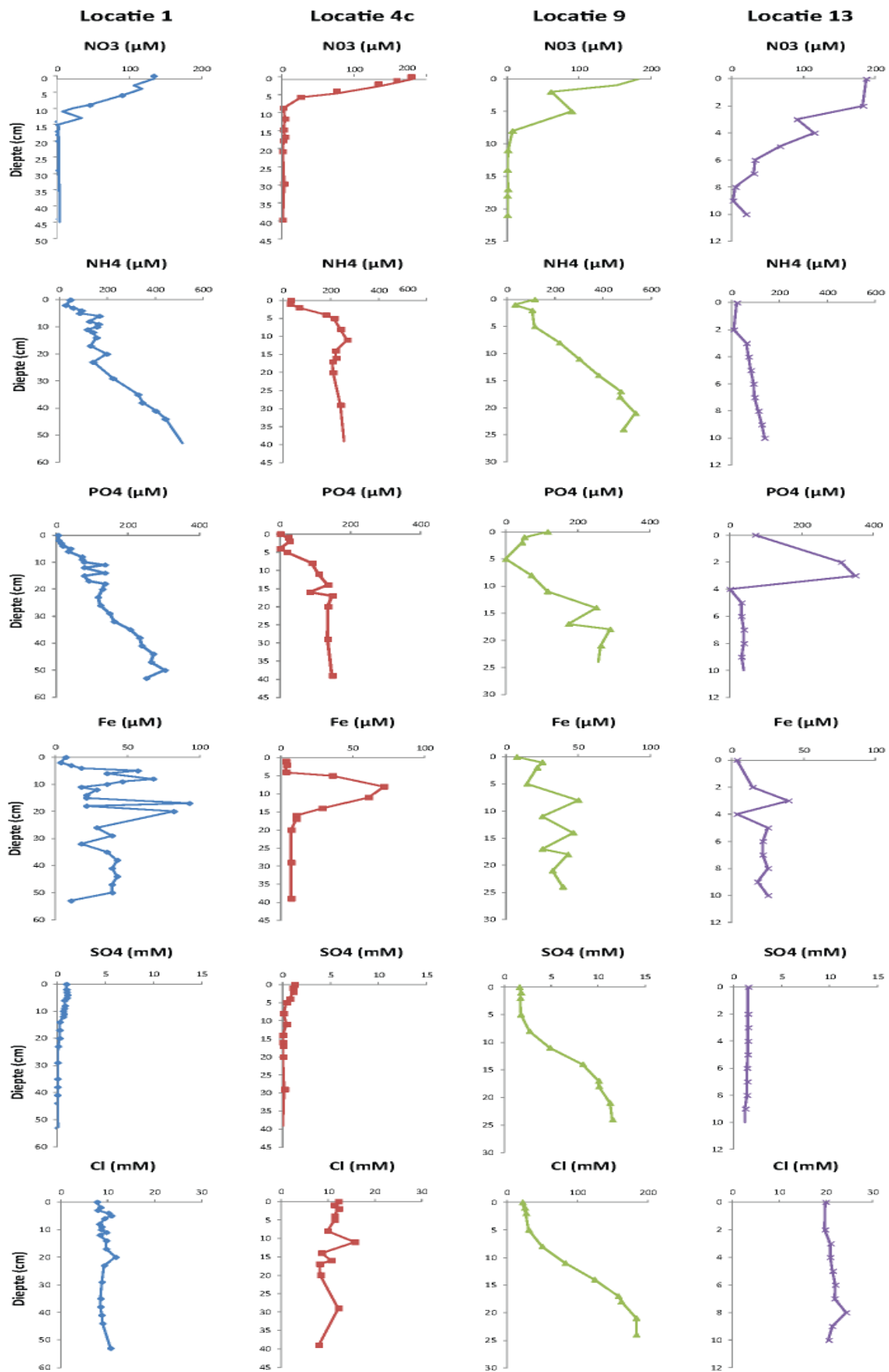
4.1 Poriewater

In juni 2011 is nitraat (NO_3) op alle locaties tot op een diepte van ca. 5 tot 10 cm in het poriewater aanwezig (Figuur 4). Terwijl het nitraat afneemt met de diepte, neemt het ammonium (NH_4) en fosfaat (PO_4) in het poriewater juist toe. Alleen op locatie 13 is de fosfaatconcentratie beneden de 4 cm weer lager. Er is veel ijzer (Fe^{2+}) aanwezig in het poriewater, vooral in het diepere gedeelte van het sediment, maar de resultaten laten veel variabiliteit zien. Sulfaatconcentraties (SO_4^{2-}) in het poriewater van het oppervlaktesediment zijn op alle locaties laag en nemen in het algemeen af met de diepte. Alleen op station 9 is er sprake van een toename in de sulfaatconcentratie beneden een diepte van 10 cm. Chloride (Cl^-) concentraties op de meeste locaties zijn constant en laag. Op station 9 is echter een toename in de chloride concentratie met de diepte zichtbaar die enigszins parallel loopt met die van sulfaat. Trends in mangaanconcentraties in het poriewater zijn over het algemeen vergelijkbaar met die van ijzer, al zijn de concentraties lager (data niet getoond).

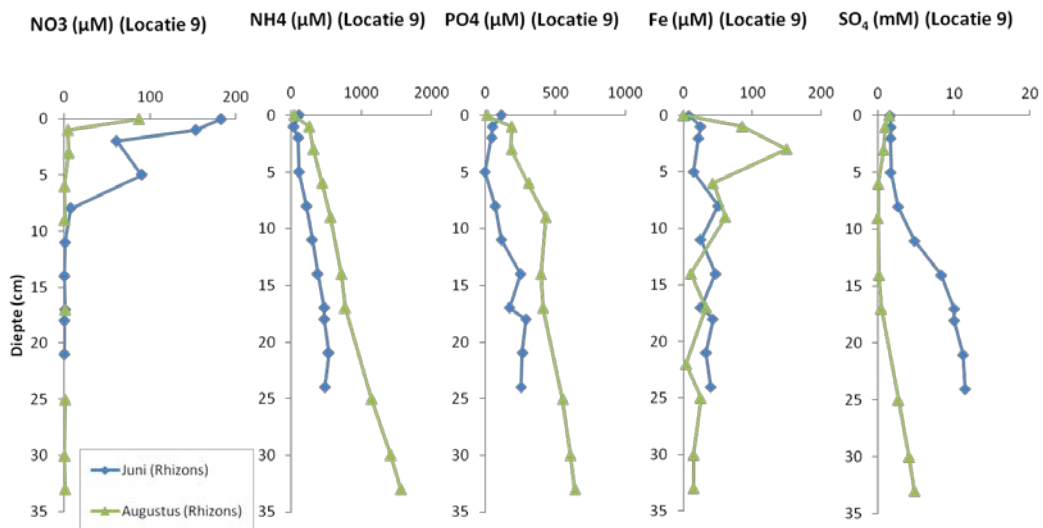
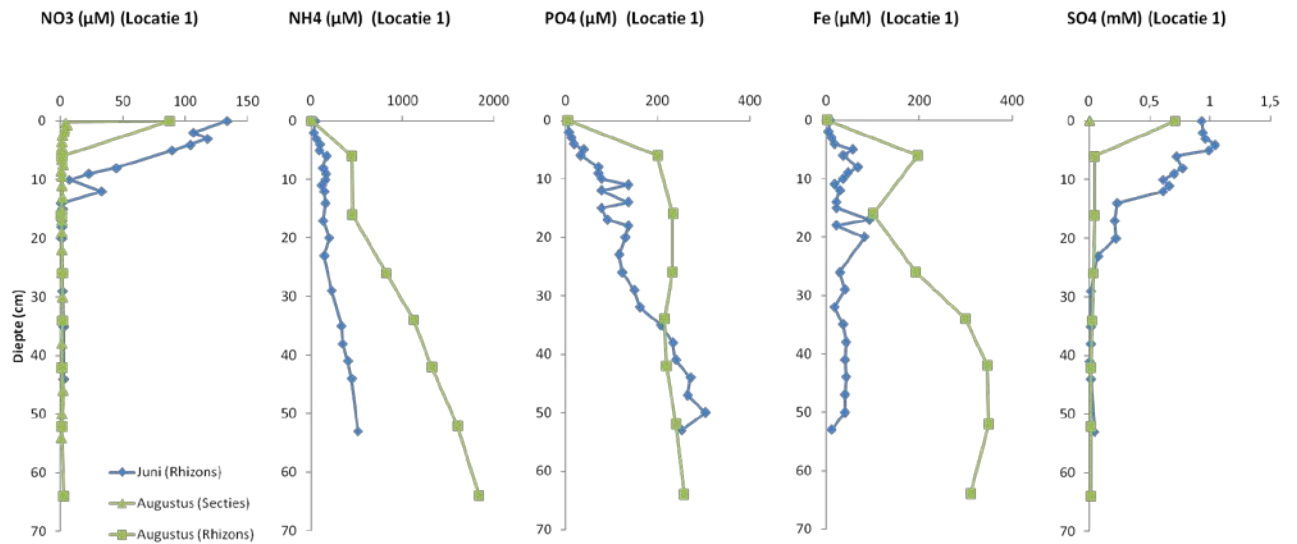
In Augustus is nitraat niet meer detecteerbaar in het poriewater van locatie 1 en 9 (Figuur 5). Ammonium, fosfaat en ijzer concentraties in het poriewater in het oppervlakte sediment zijn in Augustus hoger dan in Juni terwijl sulfaatconcentraties lager zijn. Er zijn verschillen tussen de poriewater resultaten die in Augustus verzameld zijn met rhizons en met centrifugatie (secties) – mogelijk vanwege ruimtelijke variabiliteit.



Foto 1: Bemonstering van sediment in het Volkerak 14^{de} Juni 2011



Figuur 4: Poriewater profielen van NO₃, NH₄, PO₄, Fe²⁺, SO₄²⁻ en Cl⁻ voor de locaties 1, 4c, 9 en 13 in Juni



Figuur 5. Poriewater profielen van NO₃, NH₄, PO₄, Fe²⁺ en SO₄²⁻ voor de locaties 1 en 9 in Juni (rhizons) en Augustus (rhizons en secties). Stippellijn: deze ijzer en fosfaat data voor augustus (secties) zijn mogelijk minder betrouwbaar, zie de tekst.

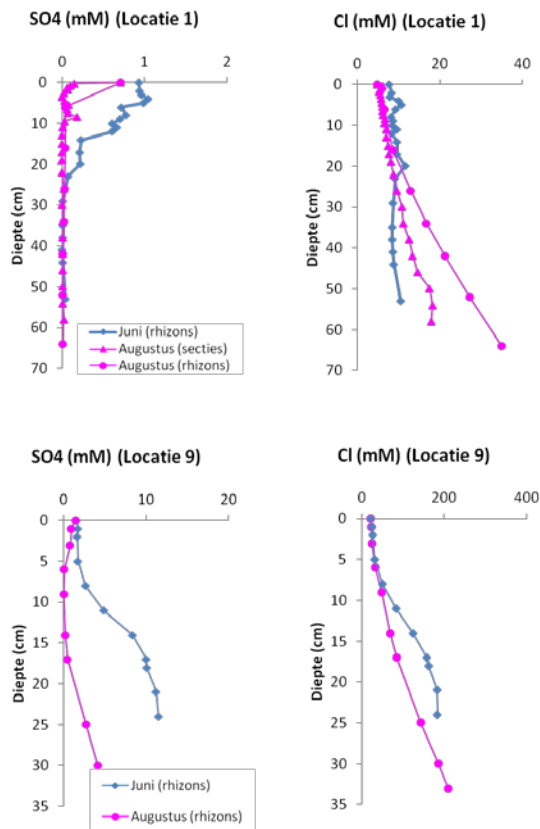
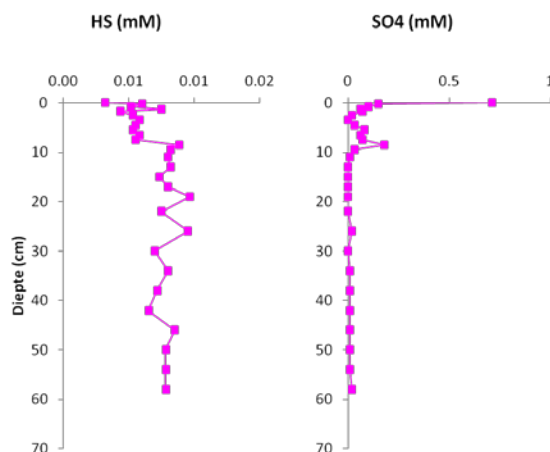


Figure 6: Poriewater profielen van SO₄ en Cl voor locaties 1 en 9 in Juni en Augustus.

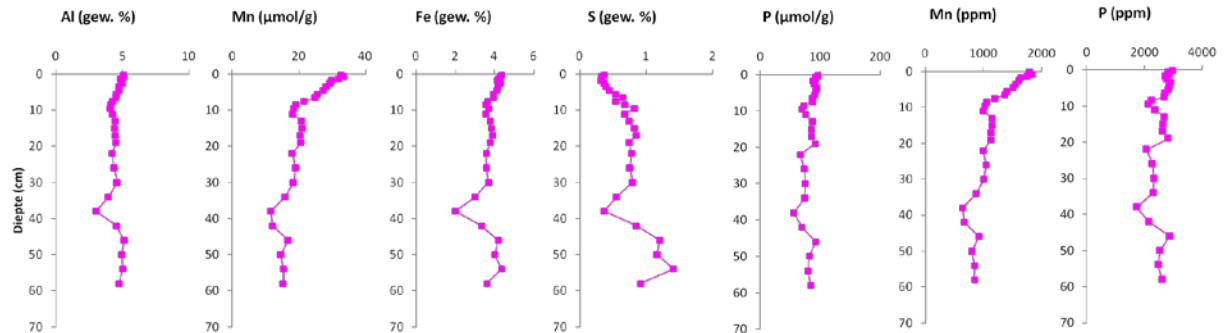
Op twee locaties, locatie 1 en 9, is er op diepte een verhoogde concentratie chloride in het poriewater aanwezig (Figuur 6), zowel in Juni als in Augustus. Voor station 9 geldt dit ook voor sulfaat. Op station 1, echter, neemt de sulfaatconcentratie in de toplaag van het sediment sterk af en is er op diepte geen sulfaat meer waarneembaar. Wel verschijnt er sulfide in het poriewater, maar de concentraties zijn laag (< 10 μM; Figuur 7). Op deze locatie is ook methaan aanwezig in het poriewater, zoals zichtbaar in de vorm van een groot aantal gasbellen.



Figuur 7: Poriewater profiel van sulfide en sulfaat op locatie 1 in Augustus.

4.2 Sediment

Oppervlakte sedimenten op locatie 1 zijn verrijkt in aluminium, mangaan en ijzer ten opzichte van diepere lagen. Zwavel concentraties in het sediment nemen daarentegen toe met de diepte. Fosfaat concentraties zijn relatief constant maar nemen wel iets af met de diepte.

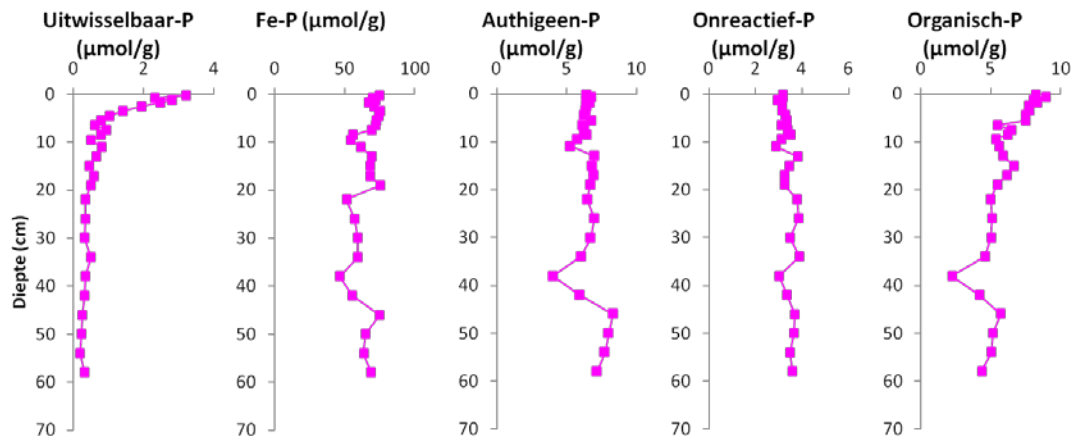


Figuur 8. Diepte profielen van totaalconcentraties van aluminium (gew. %), ijzer (gew. %), fosfaat ($\mu\text{mol/g}$ en ppm), zwavel (gew. %) en mangaan (ppm) in het sediment van locatie 1 in Augustus.

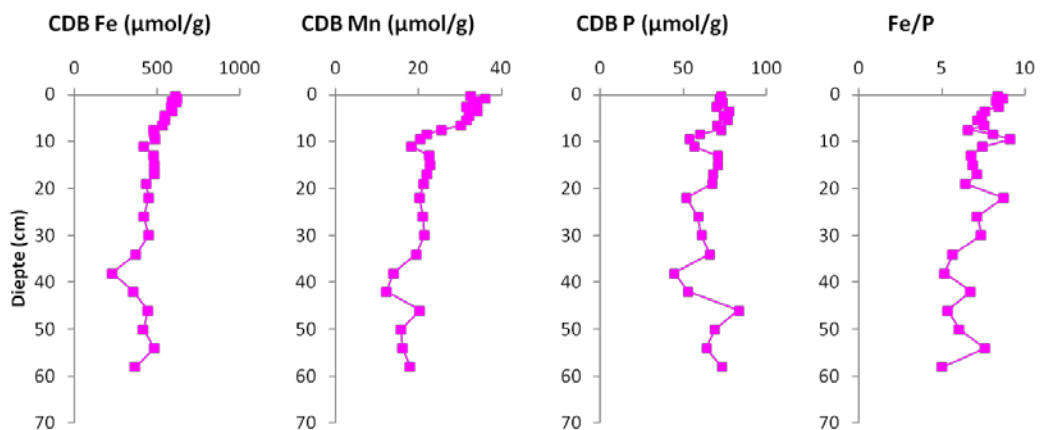
Er is een kleine uitwisselbare fractie van fosfaat in het sediment die afneemt met de diepte (Figuur 9). Deze fractie is waarschijnlijk geadsorbeerd aan ijzeroxiden. Een veel grotere fractie is sterker gebonden en is aanwezig als ijzer-gebonden fosfaat. Organisch fosfaat is de op een na belangrijkste fractie, maar de concentraties in het oppervlakte sediment zijn tenminste een factor 5 lager. De concentratie organisch P neemt af met de diepte. Dit wijst op geleidelijke afbraak van organisch materiaal. Concentraties aan "authigeen" en "detrital" P zijn vrij constant met de diepte en lijken beide te bestaan uit niet-reactieve fosfaatmineralen die van elders zijn aangevoerd. De extractie van ijzergebonden fosfaat wordt uitgevoerd met een zgn. "CDB oplossing". Het ijzer, mangaan en fosfaat dat daarmee wordt geëxtraheerd is weergegeven in Figuur 10. De verhouding tussen het ijzer en fosfaat (Fe/P) in deze fractie neemt af met de diepte van ca. 8 tot <5 . CDB-ijzer, mangaan en zwavel concentraties zijn ook genormaliseerd met aluminium (Appendix). Dit leidt echter tot andere trends met de diepte.

Het sediment is organisch rijk (Figuur 11). Concentraties van organisch C en N vertonen over het algemeen hetzelfde patroon met de diepte als organisch P. Wel is de organisch P fractie in het oppervlakte sediment relatief iets verhoogd (wat resulteert in een wat lagere organische C/P ratio).

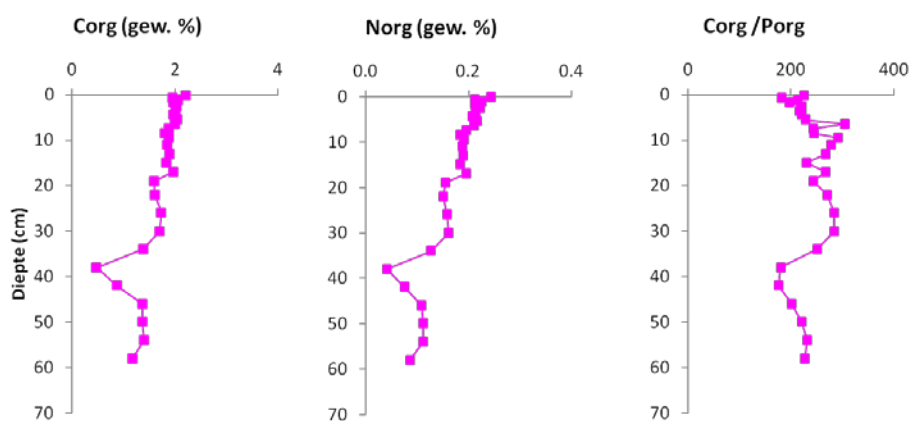
Micro-XRF profielen voor locatie 1 laten zien dat mangaan en ijzer als "hotspots" in het sediment aanwezig zijn en ook op diepte zichtbaar zijn (Figuur 12). Deze hotspots zijn vaak ook geassocieerd met fosfaat. Er is een toename in deze fosfaatconcentraties met de diepte.



Figuur 9. Vormen van fosfaat in het sediment op locatie 1 in Augustus.



Figuur 10. CDB-extraheerbaar ijzer, mangaan en fosfaat en de verhouding tussen het ijzer en fosfaat in de sediment deeltjes voor locatie 1 in Augustus.



Figuur 11. Diepte profielen van organisch koolstof en stikstof voor locatie 1 in Augustus en de ratio tussen organisch C and P (mol/mol).

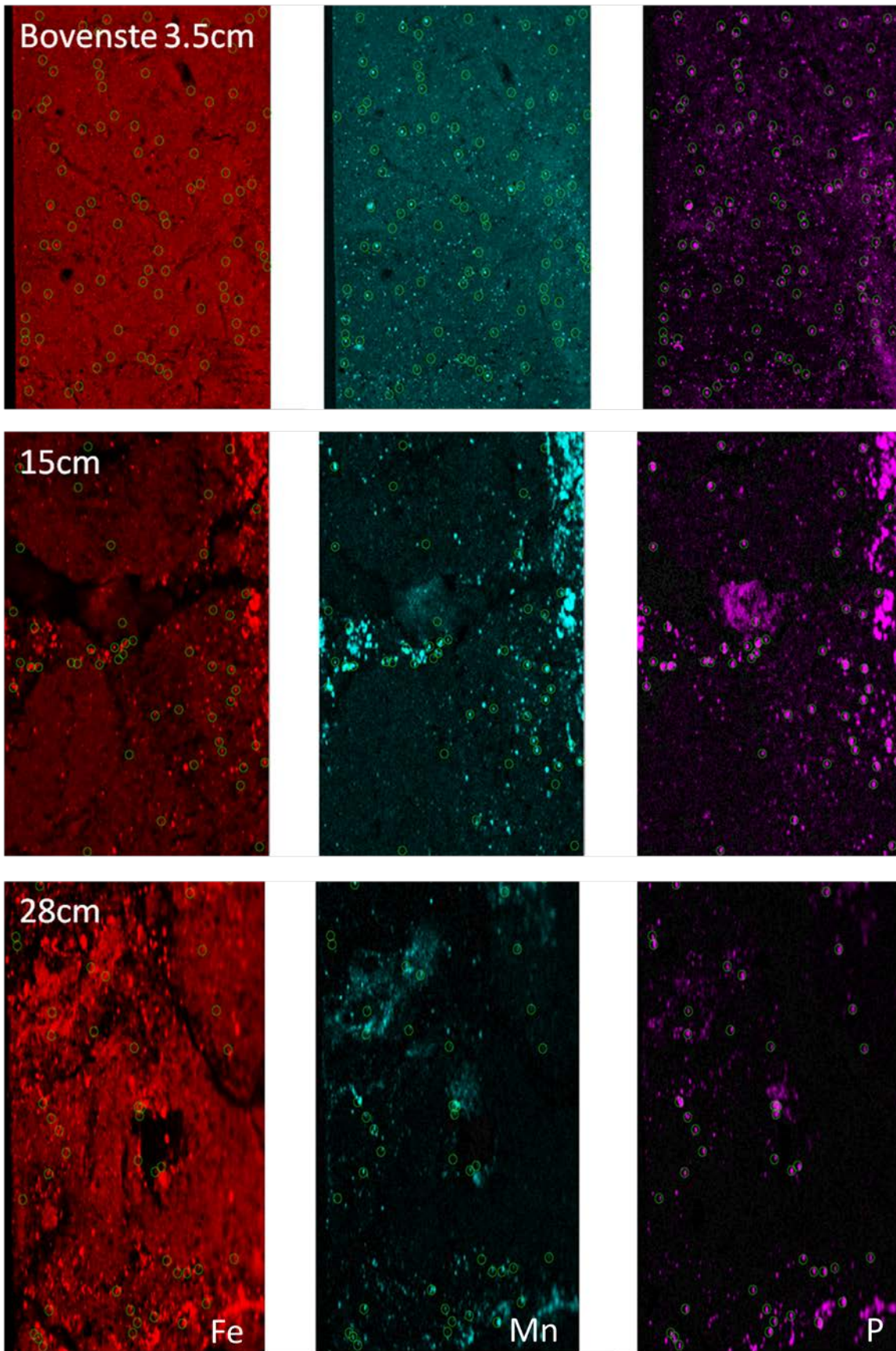


Figure 12. Micro-XRF scans voor locatie 1; correlaties tussen elementen zijn aangegeven met groene cirkels.

5. Discussie

De sedimenten in het Volkerak bestaan uit zand met daarop een laag slib met een dikte die over het algemeen varieert met de waterdiepte (hoe dieper, hoe meer slib). In deze studie, hebben we 4 locaties in het Volkerak bemonsterd met een sliblaag variërend van ca. 5 cm (locatie 13) tot meer dan 50 cm (locatie 1).

De poriewater profielen laten zien dat op alle locaties dezelfde processen optreden: afbraak van organisch materiaal en de daarmee gepaard gaande redox processen leiden tot het verdwijnen van zuurstof en nitraat en het verschijnen van ijzer, mangaan, fosfaat en ammonium in het poriewater. Ook is er overal duidelijk sprake van veranderingen met het seizoen: in juni bevat de toplaag overal nitraat en worden ijzer en fosfaat vastgelegd in het oppervlakte sediment. In Augustus is het sediment vrijwel geheel nitraat-vrij. De verhouding tussen ammonium en fosfaat in het poriewater is meestal <8 (Figuur 13) en is daarmee veel lager dan de waarde van 16 die verwacht zou worden bij afbraak van organisch materiaal. Dit wijst op een andere belangrijke bron van fosfaat in het poriewater: het in diepere lagen in oplossing gaan van ijzer in het sediment en het vrijkomen van het daarmee geassocieerde fosfaat. Alleen in de zomer, als de geoxideerde toplaag van het sediment dun is, zal een significant deel van dit poriewater fosfaat via diffusie uit het sediment ontsnappen. Op basis van onze data is deze sediment-water uitwisseling niet betrouwbaar te schatten. Vooral omdat bioirrigatie ook een rol lijkt te kunnen spelen: er waren veel wormen op diepte in het sediment aanwezig en de totale opname snelheid van zuurstof door het sediment was een factor 3.5 hoger dan de opname die alleen door diffusie verklaard zou kunnen worden (data NIOZ; F. Meysman en D. Seitaj). De poriewater profielen van ijzer zijn erg variabel (met in Augustus bijv. hogere concentraties in de rhizon monsters dan in de gecentrifugeerde monsters). Meer onderzoek is nodig om te achterhalen wat hier de oorzaak van is (ruimtelijke variabiliteit, oxidatie artefact, mogelijke rol van wormgangen). Ook is meer onderzoek (bijv. bemonstering tijdens meerdere seizoenen) noodzakelijk om meer te kunnen zeggen over de seizoensveranderingen in de sediment-water uitwisseling.

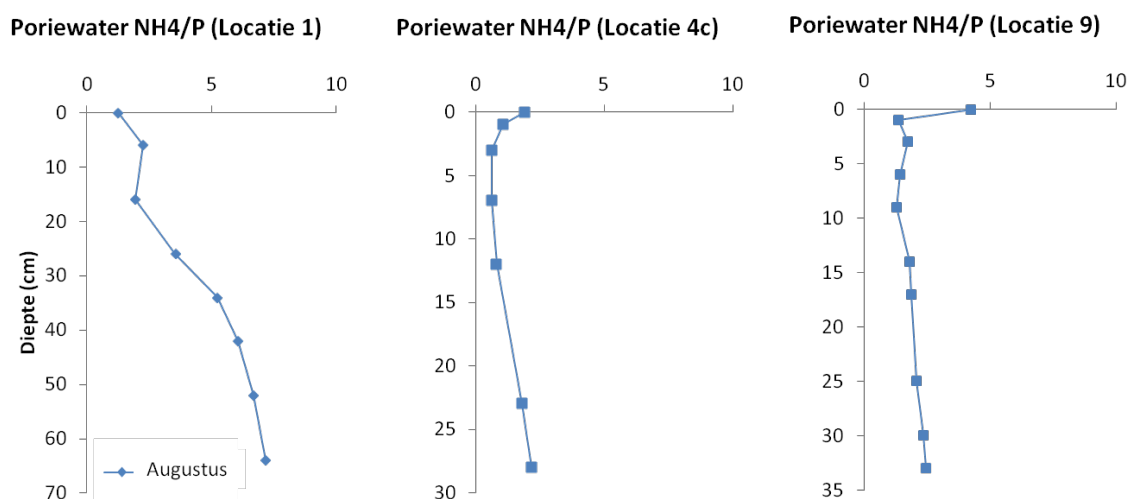


Figure 13. De verhouding van ammonium N en fosfaat (P) (in mol/mol) in het poriewater voor locaties 1, 4c en 9 in Augustus.

De sediment analyses voor locatie 1 bevestigen een belangrijke rol van Fe-P interacties voor de fosfaatcyclus in de waterbodem van het Volkerak. Ijzergebonden fosfaat is verreweg de belangrijkste vorm van fosfaat in het sediment. Van belang is ook dat de concentratie ijzergebonden fosfaat niet sterk afneemt met de diepte. Dit betekent dat het fosfaat als ijzergebonden fosfaat wordt begraven. Micro-analyses van het sediment bevestigen de associatie tussen ijzer en fosfaat zoals die met de extractie van Ruttenberg (Ruttenberg 1992) is bepaald. Opvallend is dat de verhouding tussen ijzer en fosfaat in de extractie stap voor ijzer-fosfaat afneemt met de diepte in het sediment. Dit zou kunnen wijzen op de aanwezigheid van een minerale ijzer(III)-fosfaat fase zoals ook aangetroffen in het Schelde estuarium (Hyacinthe en Van Cappellen, 2004) en het Haringvliet (Canavan, Slomp et al. 2006). Deze minerale fase is vermoedelijk meer stabiel in een reducerend milieu dan ijzeroxiden.

Er zijn geen aanwijzingen voor de vorming van authigene calciumfosfaatmineralen in de sedimenten van het Volkerak: de concentratie “authigene Ca-P” is vrijwel constant met de diepte en de variatie die er is verloopt parallel aan die van aluminium. Dat laatste wijst erop dat veranderingen in sediment samenstelling met de diepte door veranderingen in aanvoer van bijvoorbeeld kleimateriaal verantwoordelijk zijn voor deze variaties. Ook is er geen associatie zichtbaar tussen Ca en fosfaat in de micro-XRF resultaten.

De interne ‘put’ van totaal fosfaat in het Volkerak op basis van massa balans berekeningen varieert tussen de $0.81 \text{ g m}^{-2} \text{ jaar}^{-1}$ (periode 2005-2009) en $1.32 \text{ g m}^{-2} \text{ jaar}^{-1}$ (periode 1996-1999; (De Vries, Smits et al. 2011)). Als we een sedimentatiesnelheid aannemen van 0.5 cm jaar^{-1} , is de begraving van Fe-P op locatie 1 gelijk aan $2.0 \text{ g m}^{-2} \text{ jaar}^{-1}$. Deze waarde is iets hoger dan de schatting op basis van de balans studie. Echter, locatie 1 is relatief rijk aan fosfaat vergeleken met het slib elders in het Volkerak (Table 5.5 (Osté 2012)).

De toename in poriewater Cl, SO_4 , Ca en Na met de diepte op de locaties 1 en 9 wijst op intrusie van zoutwater. Opvallend is dat dit niet op alle locaties optreedt en dat dit alleen in Augustus op locatie 1 werd vastgesteld. Dit suggereert een sterke ruimtelijke variabiliteit in de stromingspatronen van grondwater in het zand pakket dat in het Volkerak onder het slib ligt. Vooral de aanvoer van sulfaat via dit grondwater is van belang: dit kan namelijk leiden tot verhoogde sulfaatreductie en het in oplossing gaan van Fe(III) fasen en het vrijkomen van het geassocieerde fosfaat. Bij een verhoogd zoutgehalte in het Volkerak, als resultaat van een verbinding met de Grevelingen of Oosterschelde, zal dit zelfde proces optreden en zal het vrijkomen van fosfaat uit het sediment bevorderd worden. Dit zal leiden tot een tijdelijk verhoogde mobilisatie van fosfaat in het sediment en een verhoogde sediment-water uitwisseling.

6. Conclusies

Onze analyses laten zien dat fosfaat vooral in de vorm van ijzer-fosfaat mineralen in het sediment van het Volkerak wordt begraven. Er zijn geen aanwijzingen voor de vorming van calciumfosfaatmineralen. Over het algemeen zijn ijzerfosfaten minder stabiel dan calciumfosfaten. Veranderingen in het zoutgehalte of in de redox condities zouden daarom mogelijk kunnen zorgen voor mobilisatie van het fosfaat. De hoeveelheid ijzerfosfaat in het sediment is voldoende om de eerder in een balansstudie berekende verwijdering van fosfaat uit het meer te verklaren (De Vries, Smits et al. 2011). Verder onderzoek, inclusief datering van het sediment en bemonstering en analyse in meerdere seizoenen, is nodig om meer te kunnen zeggen over de mogelijk veranderende rol van het sediment als “put” voor fosfaat.

7. Referenties

Blomqvist, S., A. Gunnars, et al. (2004). "Why the Limiting Nutrient Differs between Temperate Coastal Seas and Freshwater Lakes: A Matter of Salt." Limnology and Oceanography 49(6): 2236-2241.

Canavan, R. W., C. P. Slomp, et al. (2006). "Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization." Geochimica et Cosmochimica acta 70(11): 2836-2855.

Caraco, N., J. Cole, et al. (1990). "A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems." Biogeochemistry 9(3): 277-290.

Conley, D. J., H. W. Paerl, et al. (2009). "Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus." Science 323(5917): 1014-1015.

De Vries, I., J. Smits, et al. (2011). Waterkwaliteit en water- en nutriëntenbalansen Volkerak-Zoommeer 1996-2009, Deltares.

Hartzell, J., T. Jordan, et al. (2010). "Phosphorus Burial in Sediments Along the Salinity Gradient of the Patuxent River, a Subestuary of the Chesapeake Bay (USA)." Estuaries and Coasts 33(1): 92-106.

Hyacinthe, C. and P. Van Cappellen (2004). "An authigenic iron phosphate phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity." Marine Chemistry 91(1-4): 227-251.

Jilbert, T., G. J. De Lange, et al. (2008). "Fluid displacive resin embedding of laminated sediments: preserving trace metals for high-resolution paleoclimate investigations." Limnology and Oceanography: Methods 6: 16-22.

Kraal, P., C. P. Slomp, et al. (2009). "Pyrite oxidation during sample storage determines phosphorus fractionation in carbonate-poor anoxic sediments." Geochimica et Cosmochimica acta 73(11): 3277-3290.

Osté, L. (2012). De bijdrage van de waterbodem in het Volkerak Zoommeer aan de eutrofiëring, Deltares.

Ruttenberg, K. C. (1992). "Development of a Sequential Extraction Method for Different Forms of Phosphorus in Marine Sediments." Limnology and Oceanography 37(7): 1460-1482.

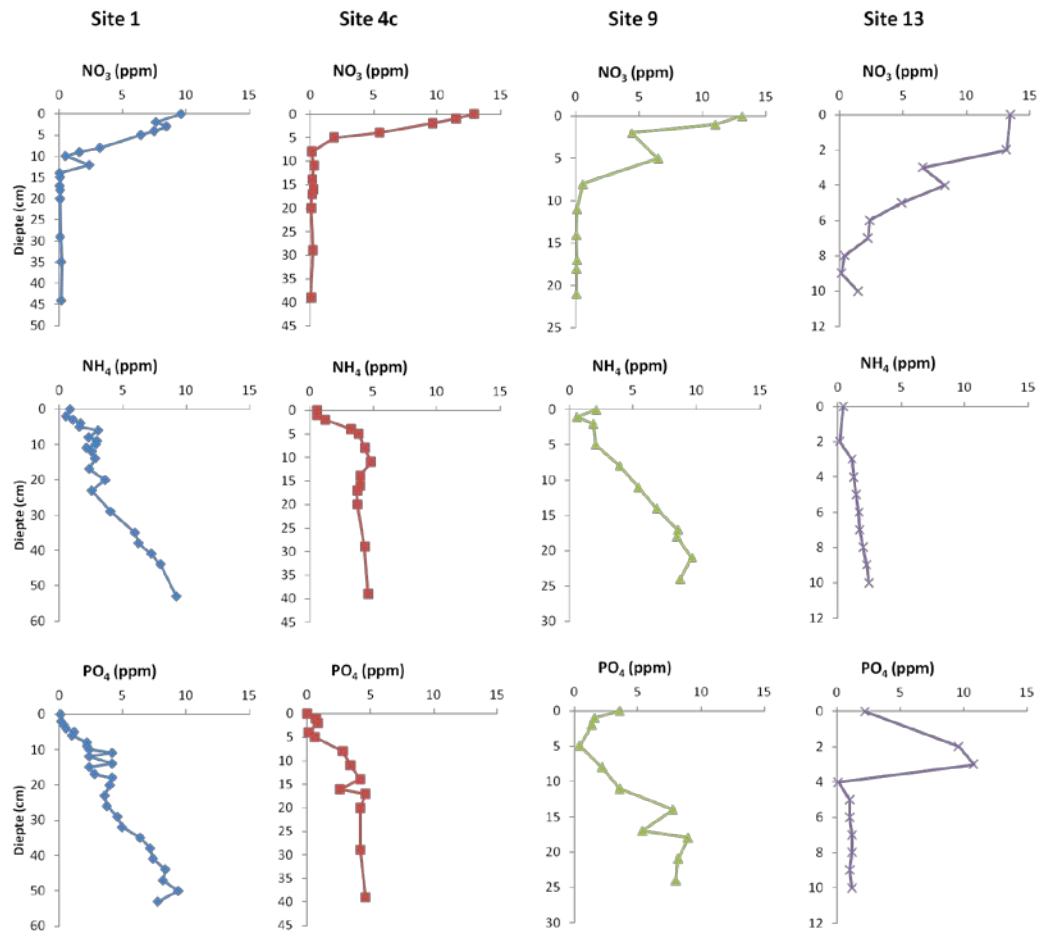
Ruttenberg, K. C. and R. A. Berner (1993). "Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments." Geochimica et Cosmochimica acta 57(5): 991-1007.

Slomp, C.P., E. Epping, et al. (1996). "A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments." Journal of Marine Research 54: 1179-1205.

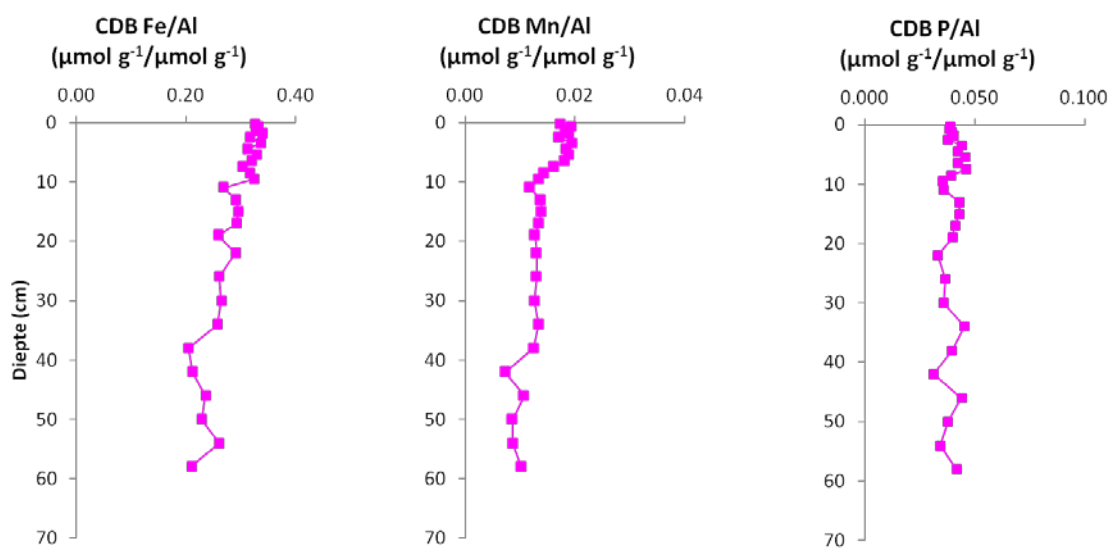
Slomp, C. P. (2012). Phosphorus cycling in the estuarine and coastal zones: sources, sinks and transformations. Treatise on Estuarine and Coastal Science. R. Laane and J. J. Middelburg, Elsevier (In Press). 5.

Van Santvoort, P. J. M., G. J. De Lange, et al. (2002). "Oxidation and Origin of Organic Matter in Surficial Eastern Mediterranean Hemipelagic Sediments." Aquatic Geochemistry 8(3): 153-175.

8. Appendix



Figuur A1. Poriewater profielen van NO_3 , NH_4 en PO_4 voor de locaties 1, 4c, 9 en 13 in Juni



Figuur A2. CDB-extraheerbaar ijzer, mangaan en fosfaat en de verhouding tussen het ijzer en fosfaat in de sediment deeltjes voor locatie 1 in Augustus.