



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

The mobility of aluminium, iron and organic matter in acidic

Jansen, B.

Publication date
2003

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Jansen, B. (2003). *The mobility of aluminium, iron and organic matter in acidic*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam]. IBED, Universiteit van Amsterdam.

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Samenvatting

Organische stof in bodems speelt een sleutelrol in belangrijke processen zoals bodemverzuring, de verwerking van mineralen en pedogenese. Verder beïnvloedt organische stof de mobiliteit en biobeschikbaarheid van andere stoffen, zoals organische vervuilingen, (sporen)metalen en nutriënten, door aan deze stoffen te binden. Organische stof kan worden onderverdeeld in vaste organische stof (SOM) en opgeloste organische stof (DOM). DOM vertegenwoordigt per definitie alle organische stof in oplossing die kleiner is dan $0.45 \mu\text{m}$. Onder SOM wordt naast deeltjes groter dan $0.45 \mu\text{m}$ ook organische stof die geadsorbeerd is aan mineralen verstaan. Een alternatieve indeling van organische stof is de onderverdeling in humine, humuszuren (HA) en fulvozuren (FA). Volgens de meest gangbare definitie is humine de fractie organische stof die bij kamertemperatuur onoplosbaar is in 0.1 M NaOH . HA is de fractie die wel in NaOH oplost maar neerslaat bij $\text{pH} = 1.0$, terwijl FA de fractie is die ook bij $\text{pH} = 1.0$ in oplossing blijft. Omdat organische stof in staat is tot het vormen van sterke coördinatieve bindingen via zijn zure functionele groepen, reageert het sterk met de meervoudig geladen metaalkationen Al^{3+} , Fe^{2+} en Fe^{3+} en hun geladen gehydrateerde species. Wanneer Al en Fe in bodems op deze manier aan organische stof binden, heeft dit grote invloed op de mobiliteit van zowel de metalen als de organische stof zelf. Als opgelost Al en Fe aan SOM binden of als de binding van opgeloste Al en Fe leidt tot het neerslaan van de gevormde organometaalcomplexen, heeft dit uiteraard immobilisatie als gevolg. Anderzijds kan de binding van Al en Fe aan DOM leiden tot mobilisatie van Al en Fe, indien opgeloste organometaalcomplexen gevormd worden. Dit voorkomt namelijk dat Al en Fe aan SOM binden, waardoor het oplosevenwicht van Al en Fe met secundaire minerale fasen zoals gibbsiet en ferrihydriet verschuift. De binding van Al en Fe aan organische stof wordt beïnvloed door een aantal bodemchemische variabelen, waaronder de pH, de redoxpotential en de verhouding metaal tot opgeloste organische koolstof in het systeem (M/C verhouding). Veranderingen in de waarde van deze variabelen beïnvloeden zowel de mate waarin Al en Fe met organische stof complexeren, als het type complex

dat gevormd wordt (opgelost of neergeslagen). Dientengevolge leiden veranderingen in de pH, redoxpotentiaal en M/C verhouding tot veranderingen in de mobiliteit van Al, Fe en organische stof in bodems. De invloed van veranderingen in deze variabelen op de mobiliteit van Al, Fe en organische stof is echter nog onvoldoende gekwantificeerd. Dit blijkt onder andere uit feit dat er geen wetenschappelijke overeenstemming is over welke mechanismen verantwoordelijk zijn voor het proces van podzolering. Hierbij worden Al en Fe in een uitspoelingshorizont (E) in de bodem gemobiliseerd, waarna Al en in de meeste gevallen ook Fe in de onderliggende inspoelingshorizonten (B) worden afgezet. Er bestaan verschillende theorieën om dit bodemvormingsproces te verklaren. De klassieke fulvaattheorie stelt dat Al en Fe gemobiliseerd worden doordat FA mineralen verweert en de vrijgekomen Al en Fe vervolgens bindt in de vorm van opgeloste organometaalcomplexen. Naarmate deze opgeloste complexen dieper in de bodem doordringen, bindt er meer en meer Al en Fe aan, waardoor op een gegeven moment de negatieve lading op de moleculen voldoende gecompenseerd wordt om ze te doen neerslaan. De imogoliettheorie daarentegen stelt dat organisch materiaal helemaal geen rol speelt in het transport van Al en Fe in podzolen, maar neemt aan dat (proto)imogoliet sols met daarin insluitingen van Fe hiervoor verantwoordelijk zijn. Immobilisatie van Al en Fe vindt vervolgens plaats door neerslag van imogoliet, terwijl inspoeling van organische stof te wijten is aan adsorptie van DOM aan Al en Fe in de vaste fase. Weer andere theorieën nemen aan dat de vorming van opgeloste organische Al en Fe complexen weliswaar verantwoordelijk zijn voor de mobilisatie van deze metalen, maar stellen dat de immobilisatie op een andere manier plaatsvindt dan door neerslag van organische Al/Fe complexen. Dit kan bijvoorbeeld adsorptie van opgeloste organische Al/Fe complexen zijn, of neerslag van anorganische complexen zoals $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, meteen of na microbiële afbraak van de organische moleculen. Sommige wetenschappers menen dat bij verschillende klimaten, verschillende podzoleringsmechanismen overheersen.

Het hoofddoel van deze studie was de invloed van de interacties van Al en Fe met organische stof op hun mobiliteit in zure zandige bodems in Nederland te onderzoeken. Dit proefschrift bestaat uit twee delen. Het eerste deel (Hoofdstuk

2-4) richt zich op het analyseren van de interacties van Al en Fe met organische stof in oplossing. Het tweede deel (Hoofdstuk 5-7) behandelt de invloed van vast bodemmateriaal op de associatie van Al en Fe met organische stof en de implicaties hiervan voor hun respectievelijke mobiliteit. Voor het onderzoek zijn twee podzol(ige) bodems uit de Veluwe in Nederland gekozen: Bodem 1, een jonge beginnende podzol (Fimic Anthrosol) en Bodem 2, een oude meer ontwikkelde podzol (Haplic Podzol).

In Hoofdstuk 2 is de relatief nieuwe analytisch chemische methode Diffusive Gradients in Thin films (DGT) in combinatie met de gangbare APA hydrogel en Na⁺-verzadigde chelatiehars getest op zijn toepasbaarheid om 'vrij' Al en Fe van opgeloste organische Al/Fe complexen in bodemoplossingen te onderscheiden. Hierbij wordt de 'vrije' fractie gedefinieerd als de gehydrateerde metaalkationen plus hun opgeloste anorganische complexen. De met DGT verkregen resultaten werden vergeleken met resultaten van analyses met de meer gevestigde, maar ook meer tijdrovende techniek van evenwichtsdi dialyse met een Molecular Weight Cut-Off (MWCO) van 1000 Da. Naast Al en Fe, is als extra test ook het belangrijke 'milieumetaal' Zn meegenomen. Als testoplossingen zijn vier waterextracten van de Oh horizont van Bodem 1 gebruikt. Deze zijn door toevoegen van zuur of loog en door concentratie of verdunning, op een pH van 4.0 of 7.0 en DOM concentraties van 20 of 75 mg C/l gebracht. Voor Al en Fe(III) vonden we in geen van de testoplossingen een significant verschil tussen de 'vrije' metaalfractie zoals bepaald door DGT en door evenwichtsdi dialyse, mits DGT 16 uur of langer werd toegepast in een volume van minimaal 500 ml. Aangezien de analyse met evenwichtsdi dialyse ruim 2 weken duurde, geeft dit aan dat DGT in vergelijking met evenwichtsdi dialyse een snel alternatief is om 'vrij' Al en Fe(III) in zure bodemoplossingen te meten. Bij pH = 7.0 werden met DGT echter hogere 'vrije' Zn concentraties gevonden dan met evenwichtsdi dialyse. Waarschijnlijk is dit het gevolg van de detectie van opgeloste labiele organische Zn verbindingen die niet met dialyse gemeten werden.

In Hoofdstuk 3 hebben we de toepasbaarheid van DGT verder getest voor de detectie van 'vrij' Al, Fe(II) en Fe(III) bij de laagst voorkomende pH van 3.5. Vrij Al en Fe(III) kon probleemloos worden gemeten bij deze lage pH. De gemeten

'vrije' Fe(II) gehalten waren echter systematisch 40% te laag, waarvoor een correctie nodig was. Bij hogere pH waarden (≥ 4.0) werd 'vrij' Fe(II) wel correct gemeten. Vervolgens hebben we DGT toegepast om de invloed van veranderingen in de pH en M/C verhoudingen op de complexering van Al, Fe(II) en Fe(III) met DOM in oplossing te onderzoeken. Hiervoor zijn opnieuw waterextracten van de Oh horizont van Bodem 1 gebruikt, die vervolgens bij een constante DOM concentratie van 30 mg C/l, op pH = 3.5, 4.0 of 4.5 werden gebracht. Aan deze oplossingen hebben we Al, Fe(II) en Fe(III) toegevoegd om een range van M/C verhoudingen in oplossing te creëren. Bij alle drie de pH waardes vertoonde Fe(III) de hoogste mate van binding aan DOM, terwijl Fe(II) het minst bond. Bij lage M/C verhoudingen was de 'vrije' metaal fractie voor alle drie de metaalspecies het hoogst bij de laagste pH waarde. Een verklaring hiervoor is de kleinere hoeveelheid gedeprotoneerde zure, metaalbindende functionele groepen bij lagere pH. Bij hogere M/C verhoudingen sloegen in het geval van Al en Fe(III) steeds meer organo-metaalcomplexen neer, waarbij de meeste neerslag bij de hoogste pH werd gevormd. Omdat hierdoor minder DOM in oplossing over bleef om metalen te binden, was het pH effect op de complexering in oplossing bij hogere M/C verhoudingen precies omgekeerd. Ook bevond zich hierdoor bij hogere pH meer metaal in de 'vrij' metaal fractie. Tijdens de experimenten waarbij Fe(III) werd toegevoegd trad reductie van Fe op, terwijl in de experimenten waar Fe(II) werd toegevoegd, sprake was van oxidatie. Alles bij elkaar bevestigen en kwantificeren deze experimenten de belangrijke invloed van de drie bodemchemische variabelen: pH, M/C verhouding en redoxpotentiaal op de interacties van Al en Fe met DOM.

In Hoofdstuk 4 hebben we de metaalbindingsdataset die we in Hoofdstuk 3 hebben verzamelt gebruikt om de 'vrije' metaalfracties zoals met DGT gemeten te vergelijken met berekeningen met de speciatiemodellen Model V en Model VI. Beide zijn deterministische modellen die specifiek zijn ontworpen om de interacties tussen metalen en organische stof te modelleren. Samen met een anorganisch speciatie model vormen ze de volgende twee speciatiemodellen voor de opgeloste fase: WHAM-W 1.0 en WHAM-W 6.0. Vergelijking van de modellen

met DGT stelde ons in staat de interne consistentie van beide methoden te testen. We hebben Model V en VI toegepast met de standaard parameter set, maar hebben wel de fractie DOM die inert is voor metaalbinding geoptimaliseerd (24%). Deze waarde komt overeen met de waarde die in andere studies gevonden is. De door Model V en VI berekende speciatie van Al kwam over het algemeen goed overeen met de DGT resultaten. Bij lager Al/C verhoudingen, waren de DGT resultaten echter systematisch hoger dan de modelberekeningen. Dit komt waarschijnlijk door de bijdrage van kleine, labiele, opgeloste organische Al complexen die snel genoeg door de DGT diffusiegel diffunderen om door DGT mee gemeten te worden. Een dergelijk verschil deed zich niet voor bij Fe, waarschijnlijk omdat kleine opgeloste organische Fe complexen die door de diffusiegel heen kwamen niet labiel genoeg waren om door DGT gemeten te worden. De berekeningen voor Fe door Model V kwamen dan ook verrassend goed overeen met de DGT resultaten, zeker als men bedenkt dat er extra onzekerheid geïntroduceerd werd door de gemeten Fe(II)/Fe(III) speciatie in oplossing als invoer voor het model te gebruiken. Model VI berekende wel de trends van de binding van Fe aan DOM goed, maar overschatte de 'vrije' Fe fractie systematisch. Omdat zowel Model V als Model VI aangaven dat veruit het meeste Fe(III) ten alle tijden aan DOM gebonden zat, werd de overschatting door Model VI waarschijnlijk veroorzaakt door een te hoog geschatte 'vrije' Fe(II) fractie. De bindingsconstante voor Fe(III) in Model VI is onlangs aangepast zodat Fe(III) sterker aan DOM bindt. We stellen echter voor om ook de bindingsconstante voor Fe(II) in Model VI kritisch te evalueren.

In Hoofdstuk 5 ligt de nadruk op de implicaties van de interacties van Al en Fe met DOM in bodemoplossingen op hun mobiliteit in zure zandige bodems. Hiervoor is de verdeling van Al, Fe(II) en Fe(III) over 'vrij' opgelost metaal, opgeloste organo-metaalcomplexen en neergeslagen organo-metaalcomplexen beschouwd. Er is hierbij opnieuw gebruik gemaakt van waterextracten van de Oh horizon van Bodem 1 bij pH = 3.5, 4.0 en 4.5 en een DOM concentratie van 30 mg C/l. Voor alle drie de metalen waren opgeloste organometaalcomplexen dominant bij lagere M/C verhoudingen (< 0.03). Bij hogere M/C verhoudingen was er voor Al een sterk pH effect zichtbaar, waarbij bij pH = 3.5 de 'vrije' Al

fractie dominant was terwijl bij $\text{pH} = 4.5$ de meerderheid van het Al als onoplosbare organische Al complexen aanwezig was. Voor zowel Fe(II) als Fe(III) was het pH effect veel minder duidelijk. Bij hogere M/C verhoudingen was Fe(III) altijd hoofdzakelijk aanwezig in de vorm van onoplosbare organische Fe complexen, ongeacht de pH. Bij Fe(II) vormden zich daarentegen nauwelijks onoplosbare complexen, en hoewel de 'vrije' fractie toenam met stijgende M/C verhoudingen, bleef ook een groot deel als opgeloste organische Fe(II) complexen aanwezig. Deze verschillen tussen Fe(II) en Fe(III) geven aan hoe belangrijk de redoxpotentiaal van de bodemoplossing is voor de mobiliteit van Fe. In uitspoelingshorizonten worden doorgaans hogere pH waarden en M/C verhoudingen gevonden dan in inspoelingshorizonten. Deze verschillen voorspellen dat Al, Fe en DOM gemobiliseerd worden in O, A en E horizonten, doordat daar opgeloste organische Al en Fe complexen worden gevormd, mits de complexen niet teveel door kationbruggen worden vastgelegd. Vervolgens slaan Al, Fe en organische stof neer in inspoelingshorizonten, vooral in de vorm van onoplosbare organische Al en Fe(III) complexen.

In Hoofdstuk 6 en 7 hebben we de voorspellingen uit Hoofdstuk 5 getest door experimenten uit te voeren in aanwezigheid van vast bodemmateriaal uit podzol uitspoelings- (Hoofdstuk 6) en inspoelingshorizonten (Hoofdstuk 7) uit Bodem 1 en Bodem 2. Hierbij hebben we wederom waterextracties van de Oh horizonten gebruikt om DOM oplossingen te maken. Deze oplossingen werden vervolgens respectievelijk op $\text{pH} = 3.5$ en 60 mg C/l ; $\text{pH} = 4.0$ en 30 mg C/l ; en $\text{pH} = 4.5$ en 10 mg C/l gebracht. De eerste oplossing is gebruikt in de experimenten met de uitspoelingshorizonten en de laatste in de experimenten met de inspoelingshorizonten, omdat ze realistische pH waarden en DOM concentraties voor de respectievelijke horizonten vertegenwoordigen. De middelste oplossing is in beide studies gebruikt, om een vergelijking tussen inspoelings- en uitspoelingshorizonten mogelijk te maken. De oplossingen verkregen uit Bodem 1 zijn vervolgens in evenwicht gebracht met bodemmateriaal van de AhE, Bhs en BC horizonten uit deze bodem, terwijl de oplossingen van Bodem 2 aan de AE, Bhs2b en Bsb horizonten uit Bodem 2 zijn toegevoegd. In de aldus verkregen set experimentele uitgangssituaties hebben we een range van M/C verhoudingen

gecreëerd door stijgende hoeveelheden Al en Fe toe te voegen in een onderlinge molverhouding van 3:1. Hierbij werden de pH waarden constant gehouden. Na elke toevoeging van metalen werd de M/C verhouding, het DOC gehalte en de totale en 'vrije' Al en Fe gehalten in oplossing bepaald, evenals de netto hoeveelheid ge(im)mobiliseerde Al, Fe en organische koolstof.

In de uitspoelingshorizonten bleven de M/C verhoudingen en 'vrije' metaalfracties in oplossing laag en relatief constant, zelfs nadat relatief grote hoeveelheden Al en Fe waren toegevoegd. Dit werd veroorzaakt door een kennelijke buffering door de vaste fase en de vorming van opgeloste organometaalcomplexen. De M/C verhoudingen bleven zo laag dat neerslag van organometaalcomplexen ten gevolge van verzadiging met metalen uitbleef. De buffering door de vaste fase kan worden verklaard door het in oplossing gaan van grote hoeveelheden organisch materiaal onder gelijktijdige adsorptie van nog niet gecomplexeerd Al en Fe. Adsorptie van organometaalcomplexen speelde waarschijnlijk slechts een beperkte rol. De resultaten bevestigen de verwachte mobilisatie van Al, Fe en DOM in uitspoelingshorizonten en geven aan dat zelfs als de input van Al, Fe en DOM fluctueert, de M/C verhouding en het percentage Al en Fe dat aanwezig is in opgeloste organometaalcomplexen min of meer constant blijft.

In de inspoelingshorizonten vonden we een beperkte mate van mobilisatie van organische stof in Bodem 1 en immobilisatie van organische stof in Bodem 2. In de Bhs horizont van Bodem 1 werden Al en Fe eerst gemobiliseerd, maar naarmate er meer metaal werd toegevoegd veranderde dit in een netto immobilisatie door directe adsorptie op vaste organische stof. In de BC horizont van Bodem 1 en de beide B horizonten van Bodem 2 leidde bij pH = 4.5 een combinatie van neerslag van zowel organische als anorganische Al en Fe complexen en adsorptie van opgeloste organometaalcomplexen, tot immobilisatie van beide metalen. Deze immobilisatie begon meteen of na de eerste paar metaal toevoegingen. Hierbij werd Fe in sterkere mate geïmmobiliseerd dan Al en lijkt neerslag van anorganische Fe complexen in alle gevallen een rol te hebben gespeeld in de immobilisatie van Fe. Voor Al speelde neerslag van anorganische complexen alleen een rol in de onderste B horizont van beide bodems. Deze

Samenvatting

resultaten bevestigen dat organische stof een belangrijke rol speelt in het transport van Al en Fe om een inspoelings B horizont te vormen die vervolgens verdiept en splits in een Bh en Bs horizont. De resultaten van Hoofdstuk 6 en 7 bevestigen hiermee de verwachtingen uit Hoofdstuk 5, met als uitzondering de rol van neerslag van anorganische Al complexen in de immobilisatie van Al. Daarnaast lijkt de adsorptie van opgeloste organometaalcomplexen, met name middels kationbruggen, een minder belangrijke rol te spelen dan verwacht.

In Hoofdstuk 8 zijn de inzichten uit voorgaande hoofdstukken samengevoegd. Het onderzoek dat in dit proefschrift gepresenteerd wordt heeft onze inzichten met betrekking tot de interacties van Al en Fe met opgeloste organische stof en de invloed hiervan op de mobiliteit van Al, Fe en organische stof in zure zandige bodems vergroot. Verder heeft het een licht geworpen op recente analytische methoden om de interacties van Al en Fe met opgeloste organische stof te onderzoeken. Met betrekking tot de experimentele analyse, is de conclusie dat zowel DGT als WHAM-W 1.0 en 6.0 ondanks een paar onvolkomenheden, zeer goede methoden zijn om de binding van Al en Fe aan DOM in zure zandige bodems te bestuderen. Onderzoek waarbij gebruik gemaakt wordt van een combinatie van DGT en WHAM-W 1.0 en 6.0 lijkt een effectieve manier om beide methoden nog verder te ontwikkelen. De mobiliteit van Al, Fe en organische stof in de bestudeerde zure zandige bodems werd hoofdzakelijk gestuurd door de mechanismen zoals omschreven in de klassieke fulvaattheorie. Een uitzondering hierop vormt het feit dat de oplosbaarheid van Al soms werd bepaald door neerslag van anorganische Al complexen. Deze afwijking van de theorie kan worden verklaard door ons gebruik van recente K_{so} waarden voor $Al(OH)_3(s)$, die hoger zijn dan de waarden die beschikbaar waren toen de klassieke fulvaattheorie opgesteld werd. Daarnaast beschouwt de klassieke fulvaattheorie FA, terwijl wij steeds generiek DOM gebruikt hebben.