



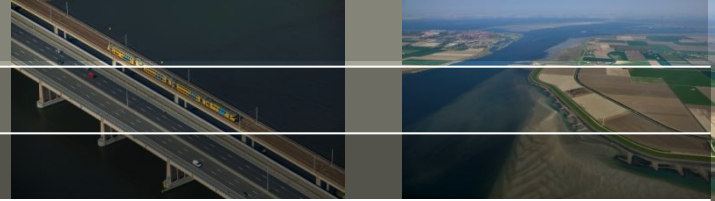
SKB Project

Kunnen $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ gebruikt worden om fosfaatbronnen te herkennen

Marc Verheul

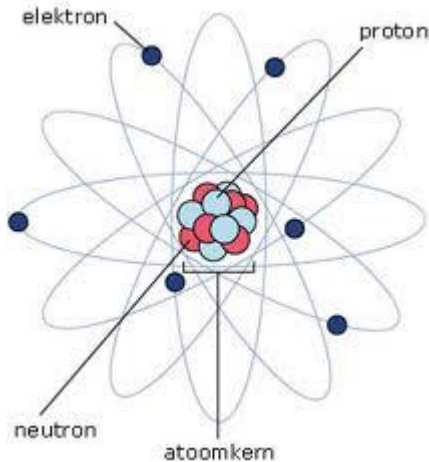
16 januari 2015

Indeling



- Inleiding
 - wat zijn isotopen?
 - gedrag van fosfaat
- Fosfaatbronnen karakteriseren
- Pilotgebieden
- Conclusies
- Discussie toepasbaarheid/ vervolg stappen

Wat zijn isotopen?



- Protonen in een atoomkern = element
- Protonen + neutronen = massa element
- P- 1 stabiel isotoop
- O- 3 stabiele isotopen (2 worden er gemeten)

Manier van noteren (deltanotatie):

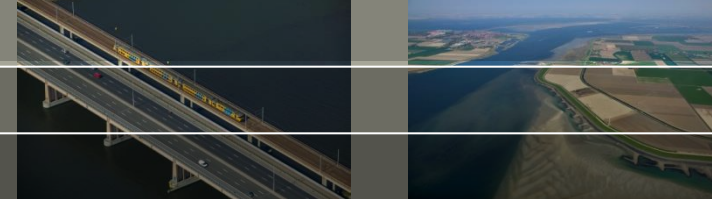
$$\delta^{18}O = 1000 * \left(\frac{{}^{18}O/{}^{16}O_{monster}}{{}^{18}O/{}^{16}O_{standaard}} - 1 \right)$$

${}^{18}O/{}^{16}O_{standaard} = \text{SMOW}$

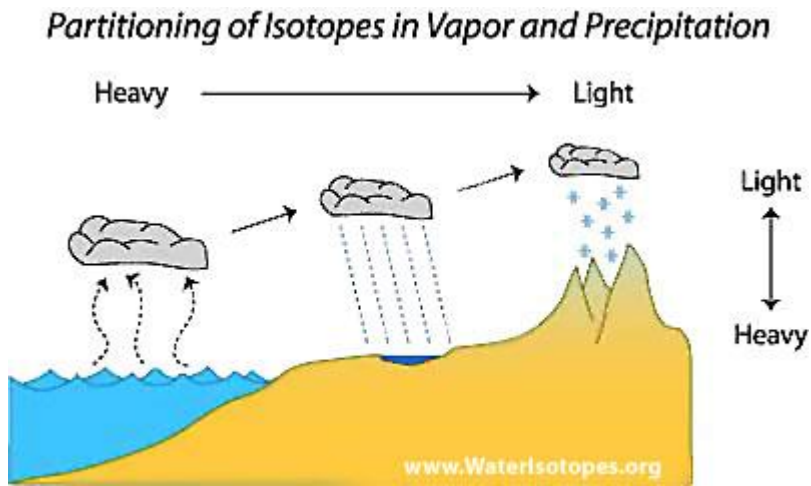
Zuurstofisotopen

Atoom	Symbol	Massa	Voorkomen
${}^{16}O$	O	16	99,76 %
${}^{17}O$	P	17	0,04 %
${}^{18}O$	Q	18	0,2 %

Zuurstofisotopen, water



Fractioneren= veranderen van isotoopsamenstelling

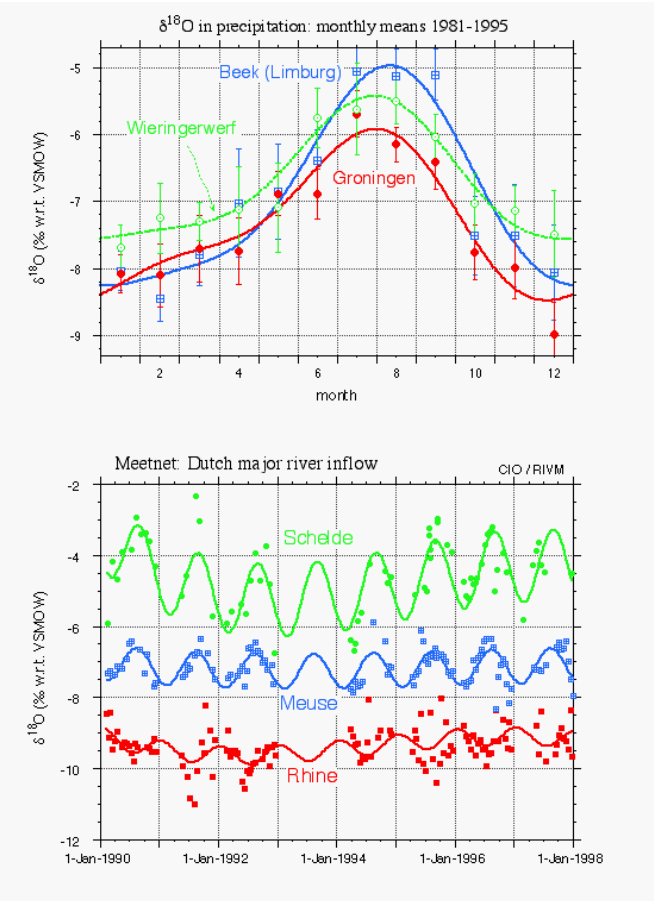


In de winter “zwaar”water en in de zomer “licht”water.

Isotopen: “You are what you eat”

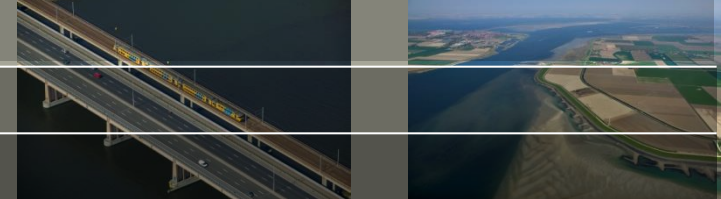
In dit project wordt er specifiek gekeken naar de

$\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$ ratio.



Bron: Mook 2000

Fosfaatdynamiek



1. Bronnen karakteriseren
2. Invloed bodem processen
3. Pilot, herkennen fosfaatbron

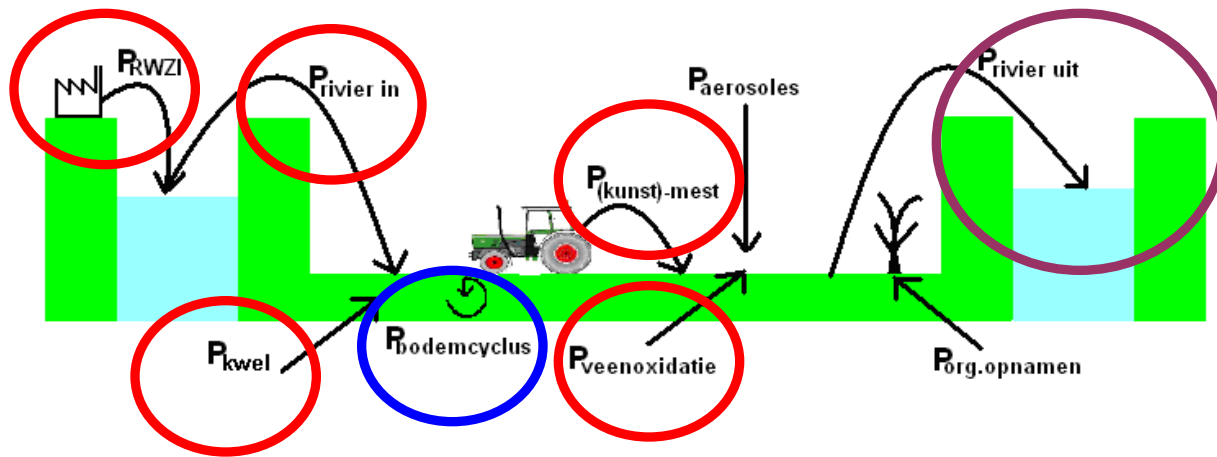
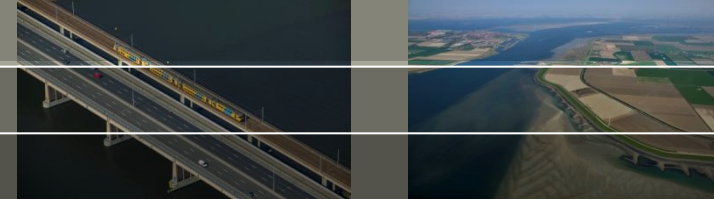


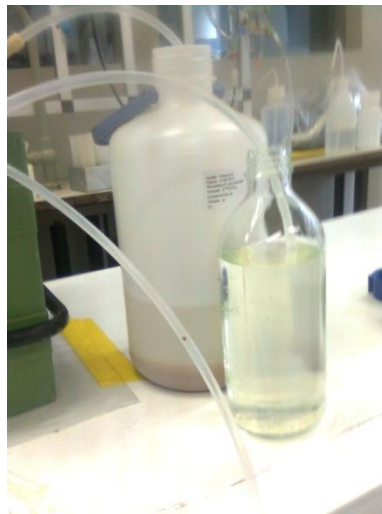
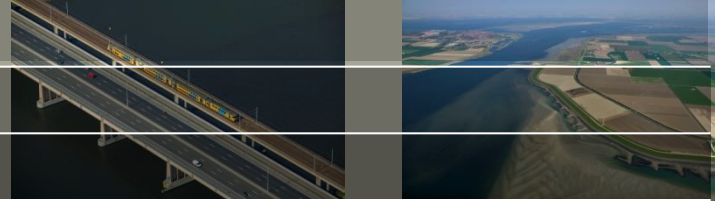
Fig 1 Schematische weergave van de fosfaatstromen in een (polder)gebied

Locaties Mestmonsters



Dierlijke mest			
	Type	Locatie	bijzonderheid
1	Melkkoe	Noord Nederland, nabij Laurensmeer	Voornamelijk gras
2	Melkkoe	Zuid Nederland, nabij Helmond	Voornamelijk maïs en krachtvoer
3	Biologische melkkoe	Midden Nederland, nabij Bennekom	Alleen gras
4	Vleesvarkens	Midden Nederland, nabij Bennekom	krachtvoer
5	Vleesbiggen	Midden Nederland, nabij Bennekom	krachtvoer
6	Gesloten systeem varkens	Midden Nederland, nabij Bennekom	Wisselend krachtvoer
7	Legkippen (scharrel)	Midden Nederland, nabij Bennekom	krachtvoer
8	Vleeskippen	Midden Nederland, nabij Bennekom	krachtvoer
9	Vleeskalveren	Midden Nederland, nabij Bennekom	-

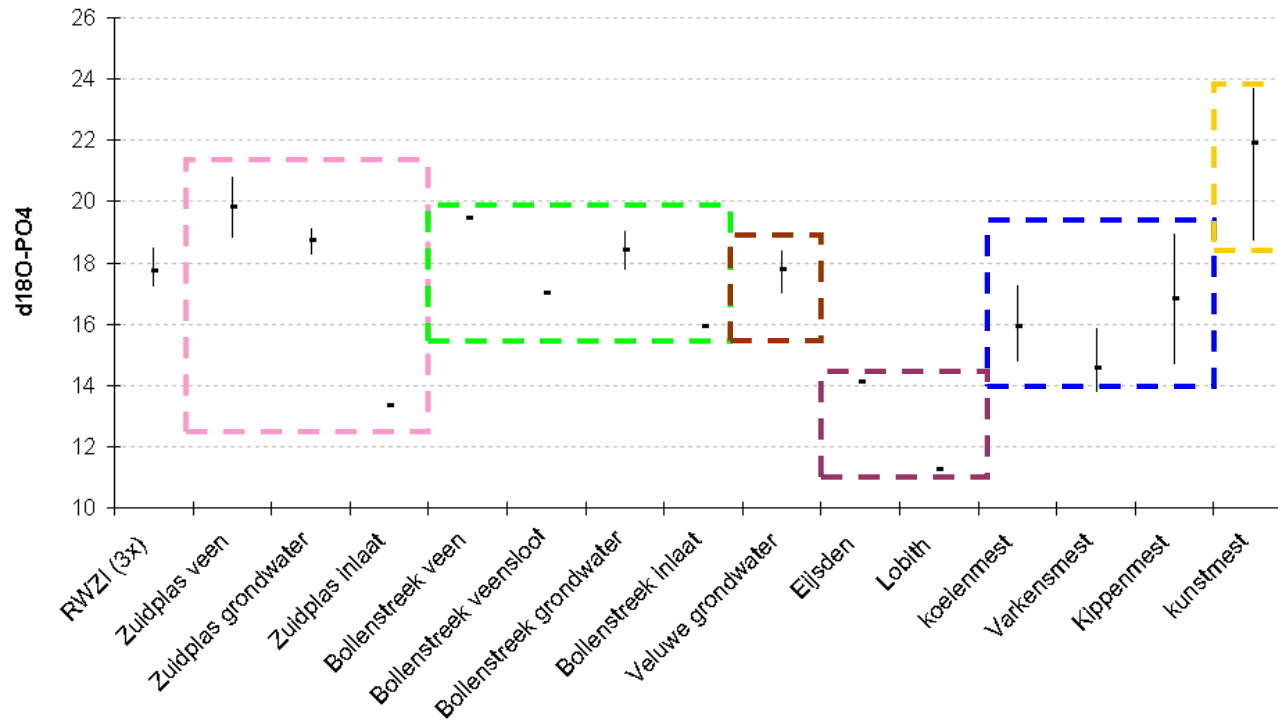
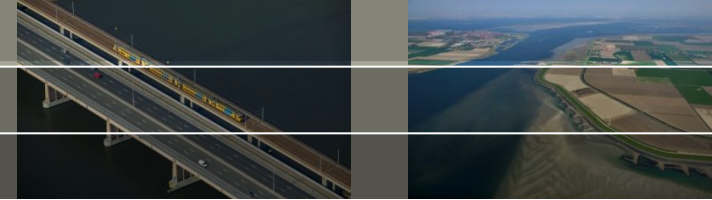
Veldfoto's



16 januari 2015

Deltares

Resultaten overzicht



- Relatief grote variatie in mestmonster

- Rivier en inlaat locatie lichte δ 18O-PO4

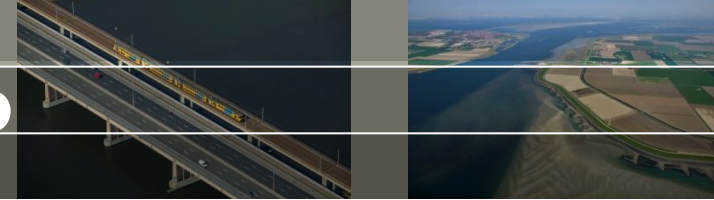
- Veen/grondwater te onderscheiden van koeien/varkensmest en eventueel kippenmest

vragen

- te verminderen door specifiek naar 1 type te kijken?

- Welke kunstmest is dominant

Wat beïnvloed de isotoopratio

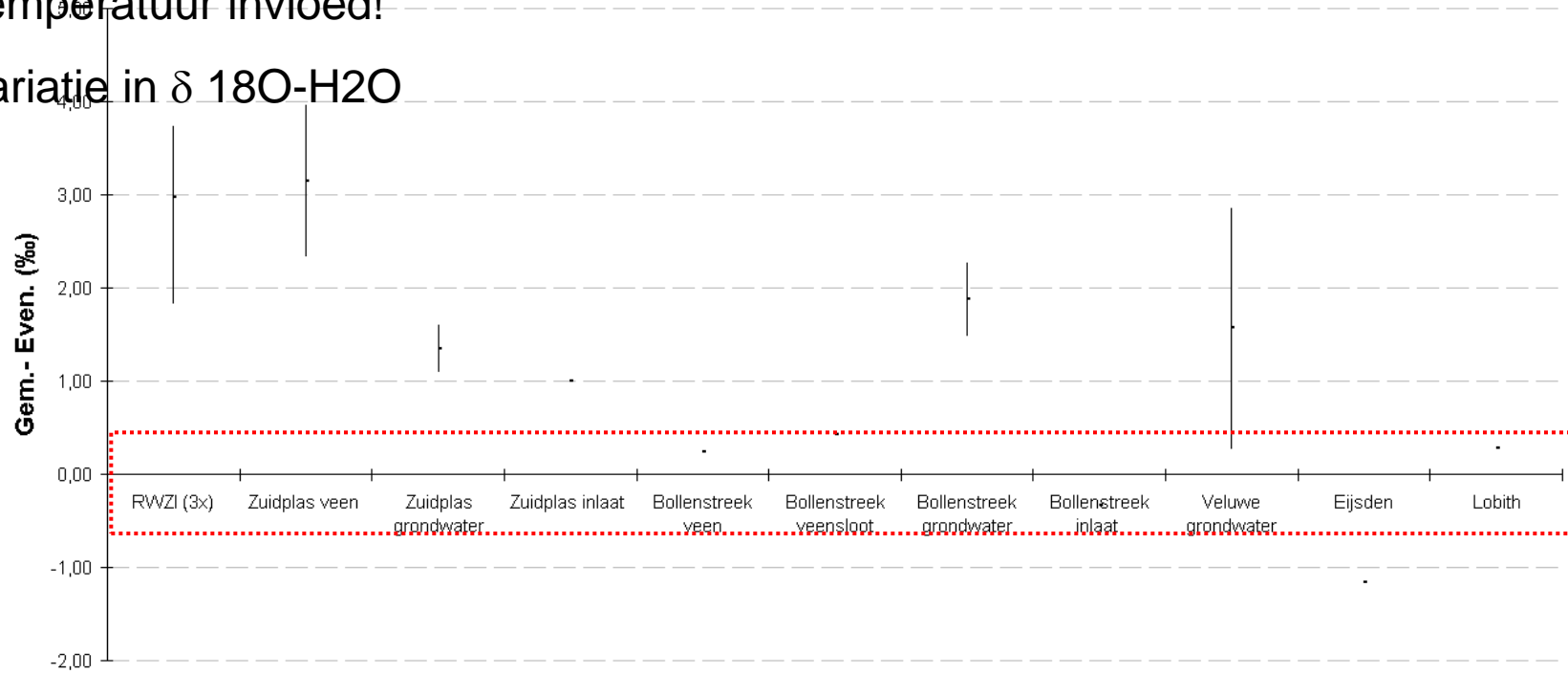


$$\delta^{18}O - PO_4^{even} = \left(\frac{111.4 - T_w}{4.3} \right) + \delta^{18}O - H_2O$$

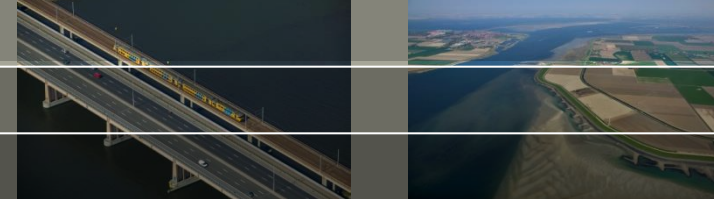
Probleem:

- Temperatuur invloed!
- Variatie in $\delta^{18}O - H_2O$

- **Geen** invloed geochemische processen
- (micro) biologische processen fractioneren
- Meerderheid van de watermonsters is uit evenwicht
- Positieve waarden, alleen bekend in planten

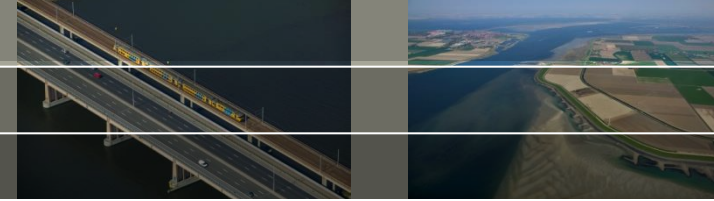


Conclusie fase 1



- Maximale gemeten verschil tussen de bronnen $\sim 13\text{‰}$
- De $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ (‰) in mest voornamelijk beïnvloed door voeding en leefomgeving i.p.v. geografische ligging, water
- Binnen de verschillende mestgroepen worden grote verschillen gemeten, hierdoor in elk studiegebied lokale mestmonsters mee analyseren
- Meerderheid van de bemonsterde watermonsters zijn niet in evenwicht met omgeving (positieve waardes)
- Temperatuur en $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ variatie zijn een reden tot zorg, bij bronherkenning → maar temperatuur variatie wel te onderzoeken
- De resultaten geven aanleiding om door te gaan met fase 2 van het project!

Pilot gebieden



5 locaties geselecteerd

- Veluwe, omgeving Putten
- Krimpenerwaard, Vlist, Nooitgedacht en Stolwijk
- Bollengebied, Voorhout

Overige analyses:

- Anionen, Kationen
- PO₄ concentratie
- REE (Gd –anomalie, La-anomalie)
- [B], B-isotopen
- $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$
- Waarmogelijk:
 - $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$
 - $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{34}\text{S-SO}_4$

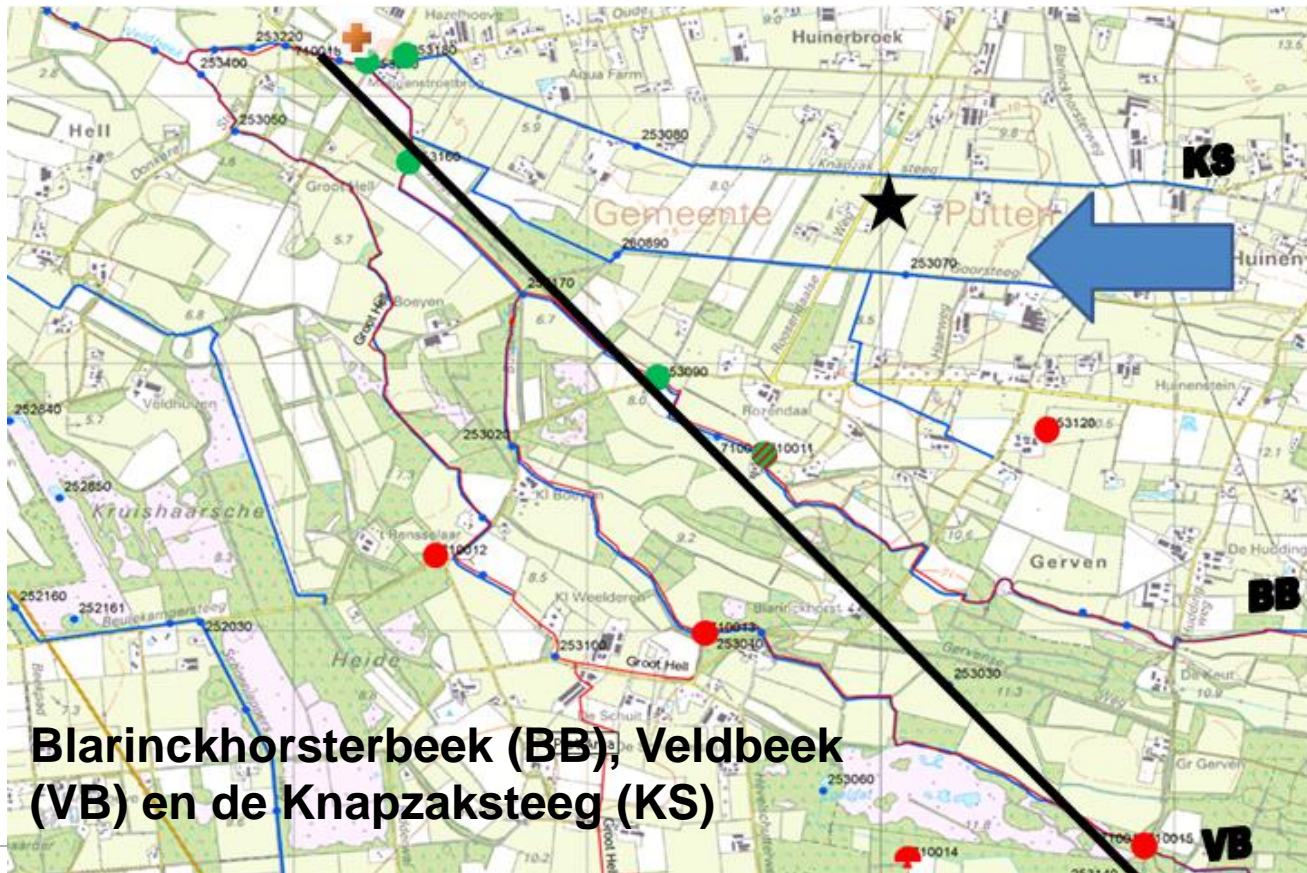
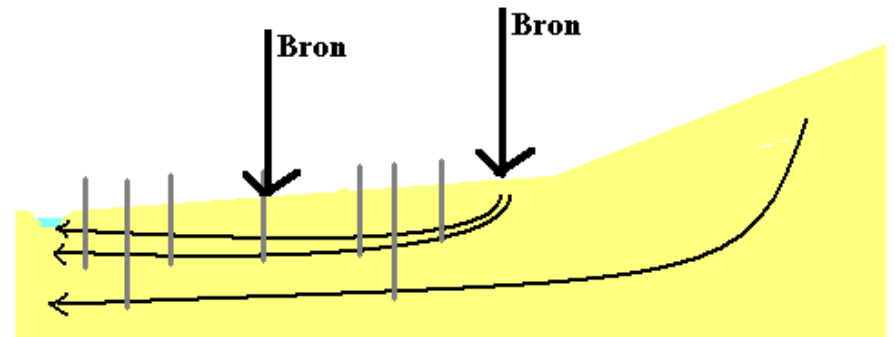
Veluwe

Pilotlocatie 1

Veluwe (zand)

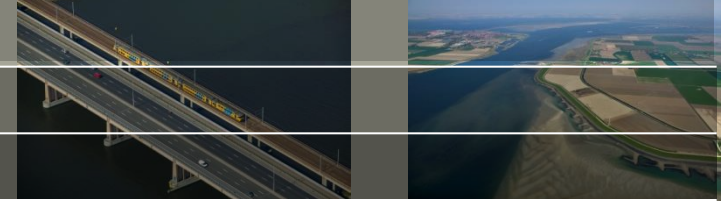
Doel:

- Invloed hydrologische processen op de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ isotoopratio
- herkennen van de meest significante fosfaatbron

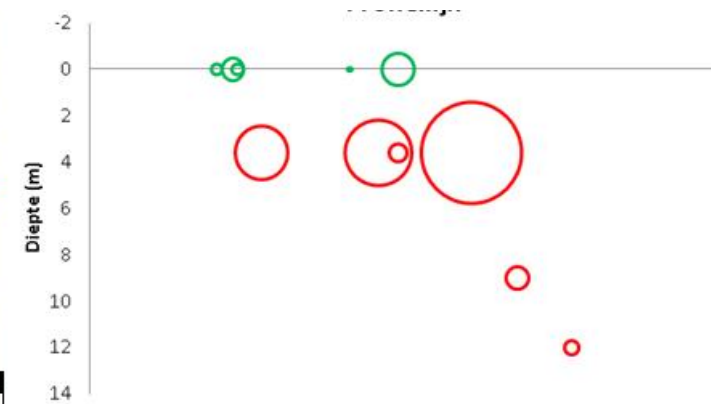
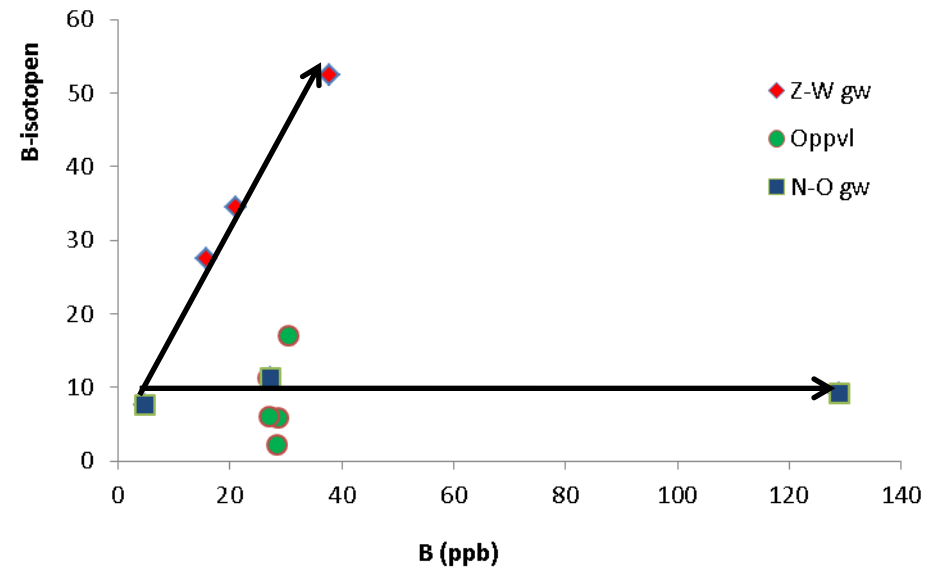
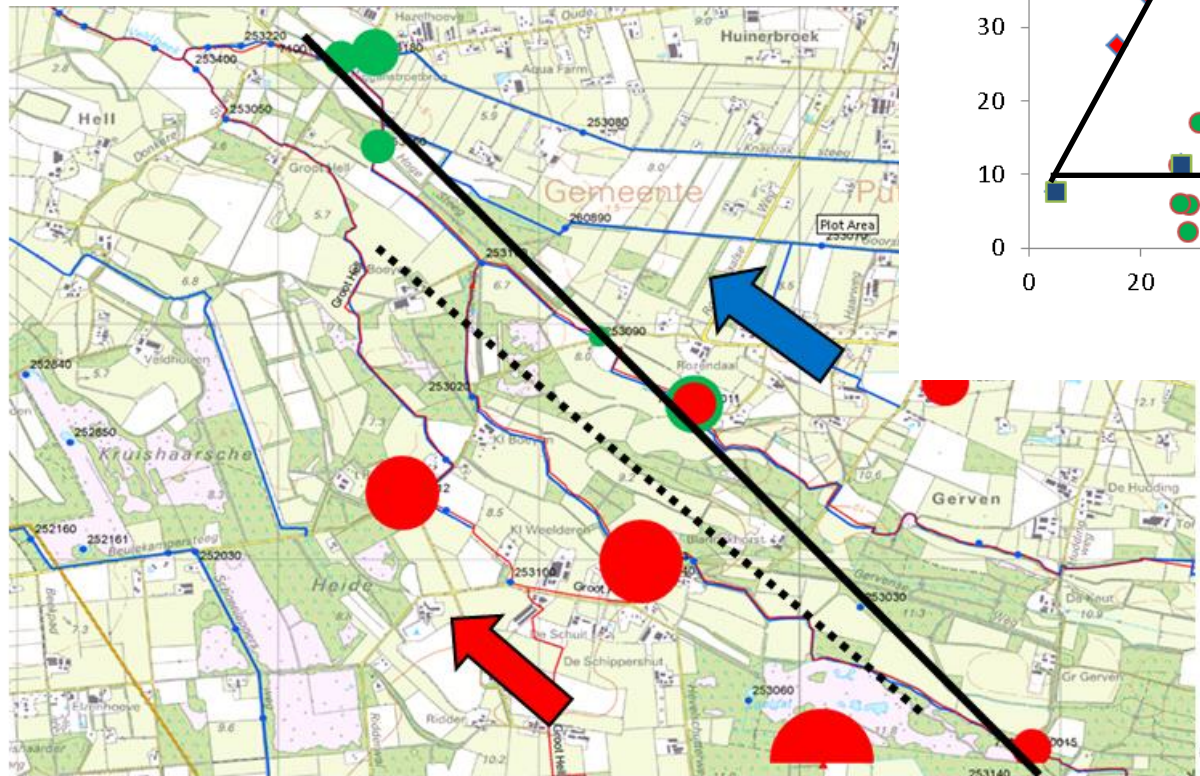


Blarinckhorsterbeek (BB), Veldbeek (VB) en de Knapzaksteeg (KS)

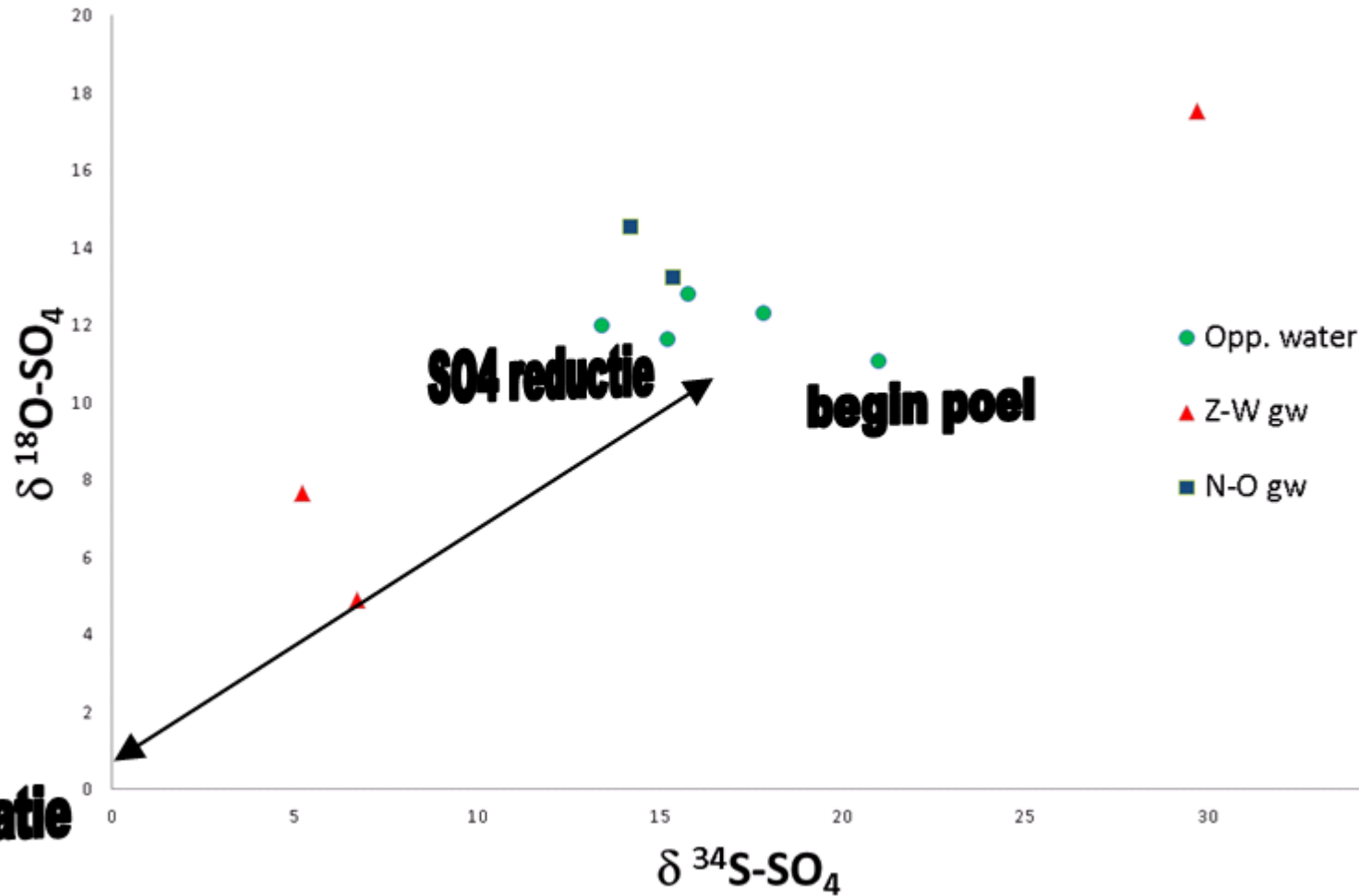
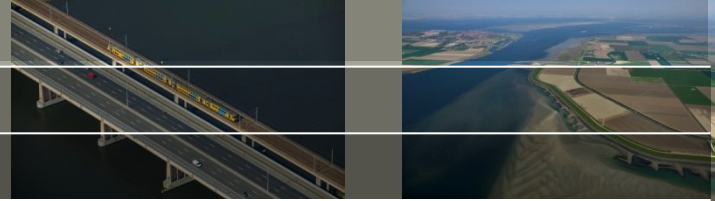
Veluwe



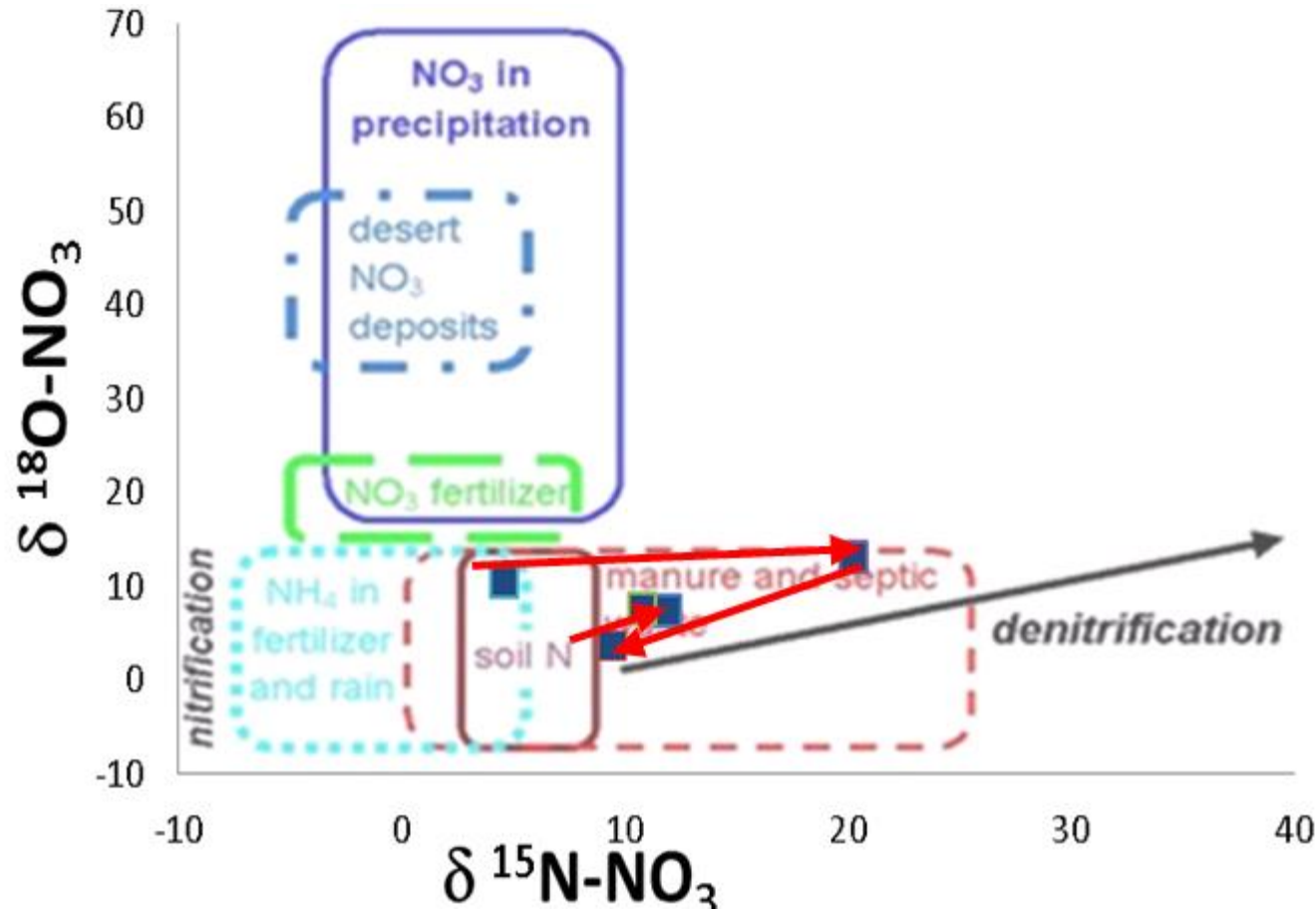
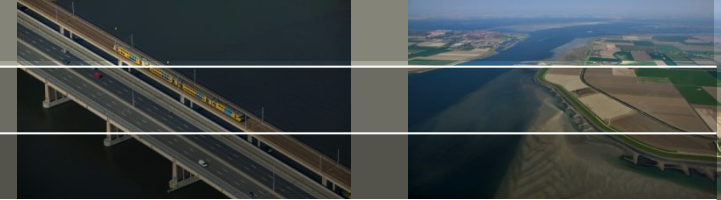
Boorisotopen: twee grondwaters



Veluwe

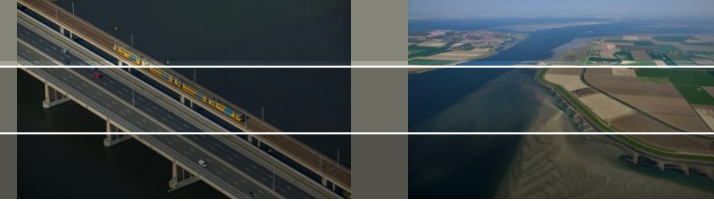


Nitraat isotopen



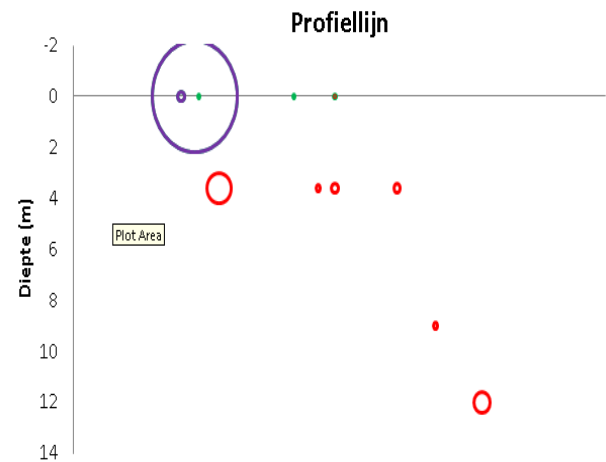
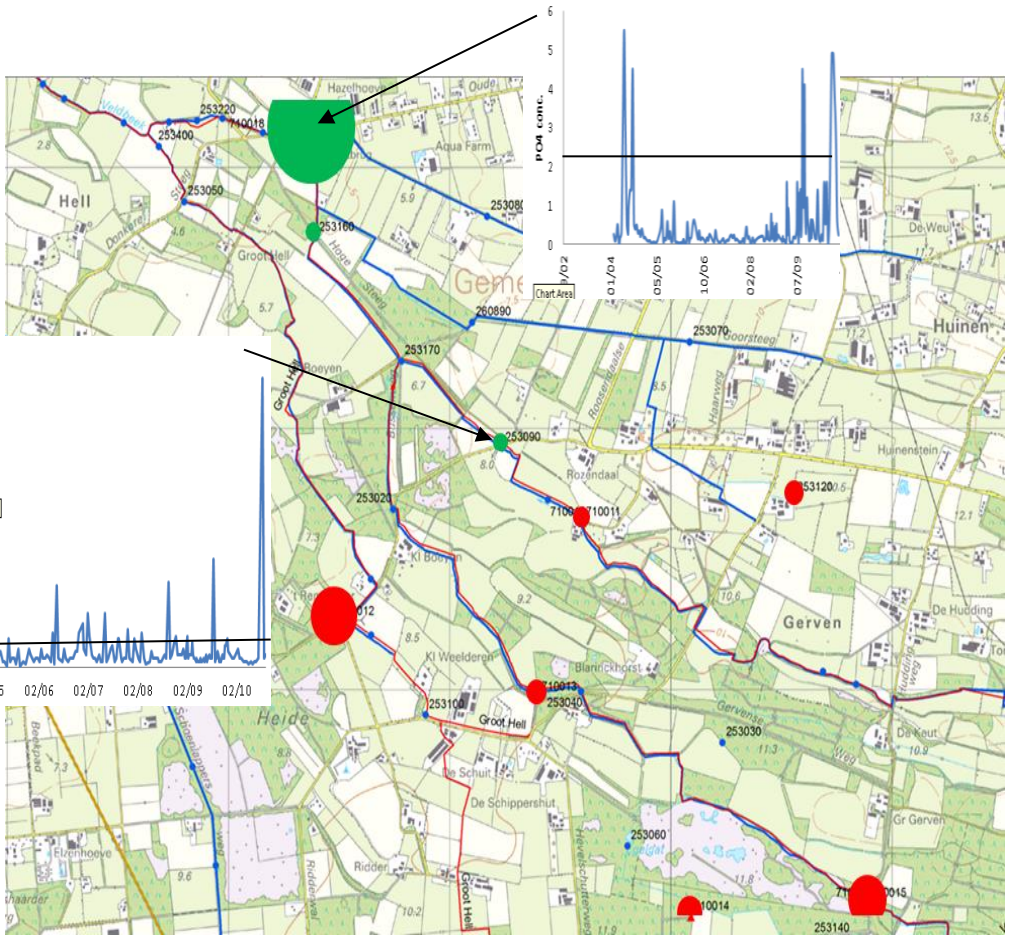
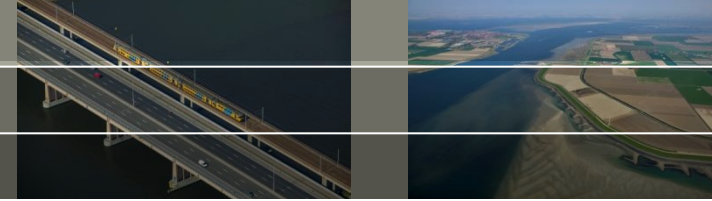
Alleen Nitraat in oppervlakte water
Geen Gd-anomalie aanwezig!

Korte samenvatting

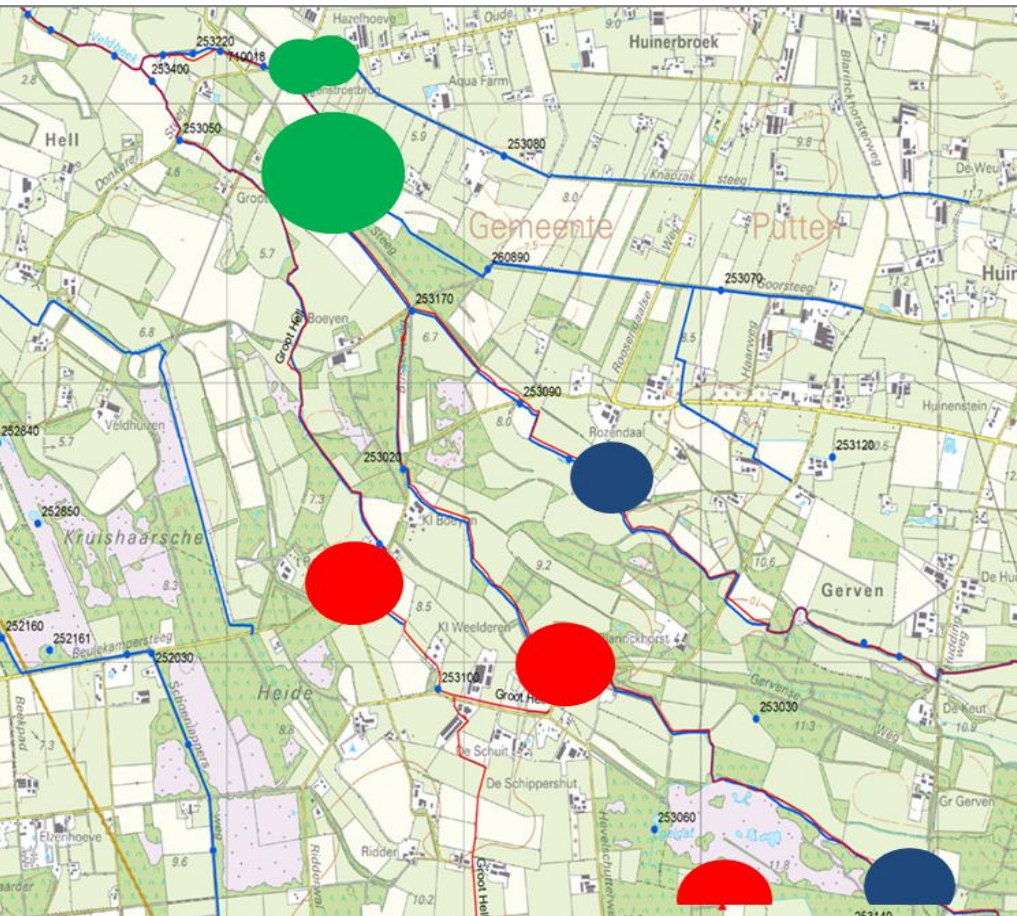
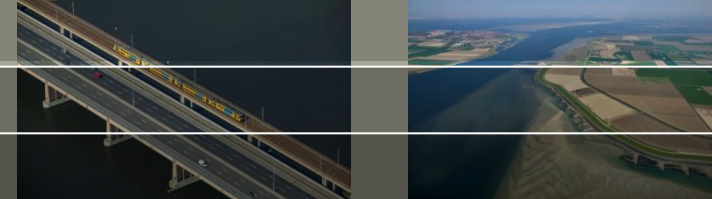


- Boorisotopen geven aan 2 duidelijk onderscheidbare grondwaterstromingen.
- Oppervlaktewater VB (bijna) uitsluitend gevoed door NO-Grondwater
- Sulfaat in oppervlaktewater beïnvloed door sulfaat reductie, toch nitraat aanwezig.
- Sulfaat moet van “ver” komen en nitraat van “dichtbij”
- Nitraat aan het begin “natuurlijk” (of kunstmest), daarna mest als bron

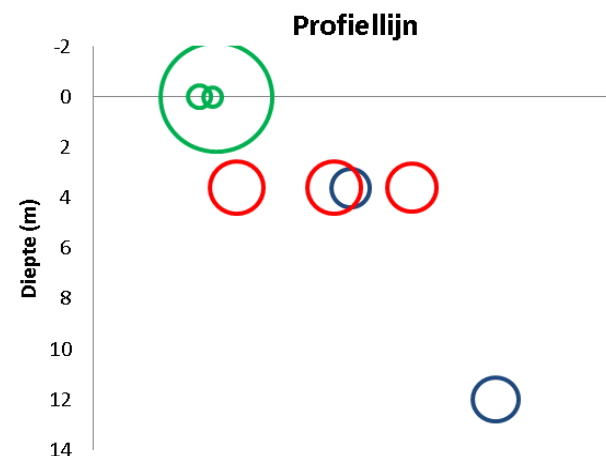
PO4 isotopen, Veluwe



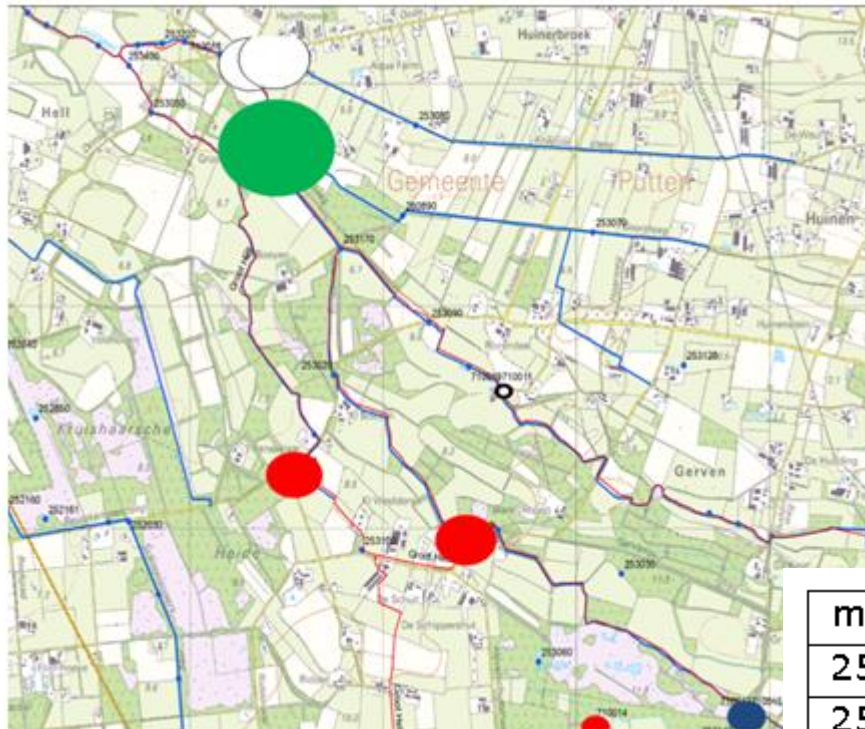
PO4 isotopen



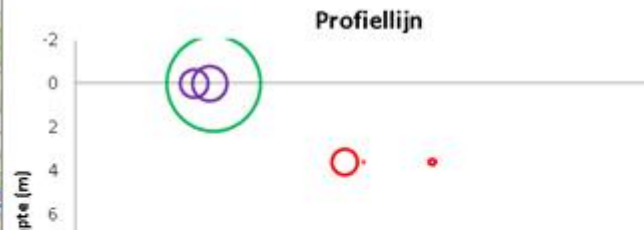
- Waterbodemmonster:
 - Water 17.9 ‰
 - HCl 16.3 ‰
- Mestmonster
 - Water 16.3 ‰
- Grondwater
 - NO 15,9 tot 16,7‰
 - ZW 17,3 tot 17,9 ‰
- Oppervlaktewater:
 - 253160 +26 ‰
 - 253220-180 12-13 ‰



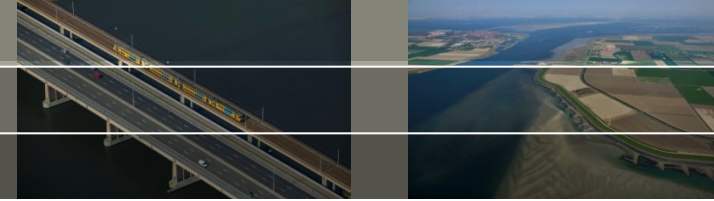
PO4- Isotopen diff.



$$\delta^{18}O - PO_4^{even} = \left(\frac{111.4 - T_w}{4.3} \right) + \delta^{18}O - H_2O$$

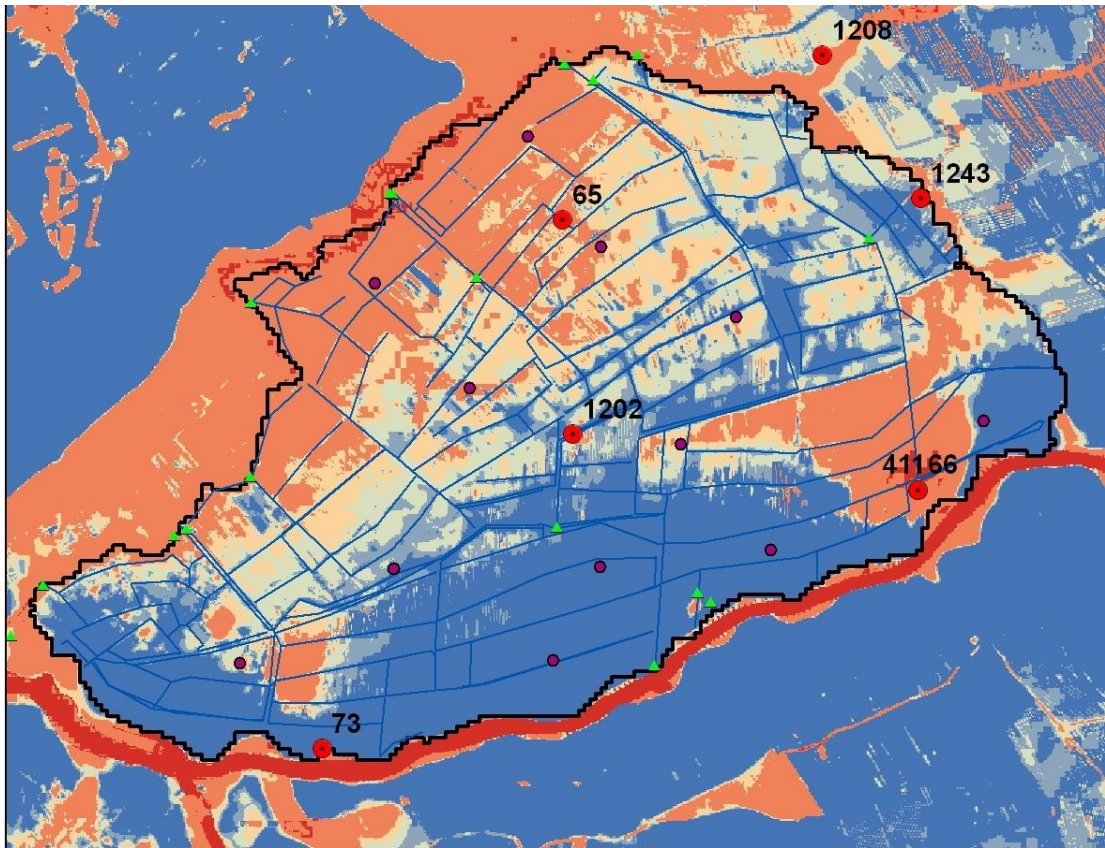
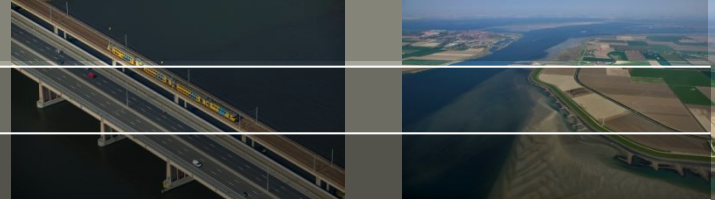


monsterlocatie	Even. temp. (°C)
253220, beekwater VB	24
253180, beekwater KS	28
253160, beekwater VB	-33
710012 (32EL9008) grondwater	5
710013 (32EL9007)	4
710011 (32EL9006)	14
710015 (32EP96)	6
710014 (32EL9003)	10

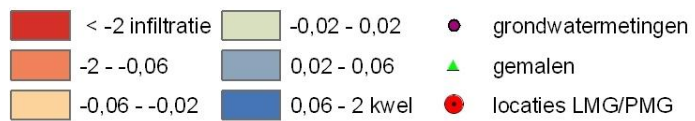


- De $\delta^{18}\text{O}$ - PO_4 van het grondwater lijkt te worden bepaald door de HCl en water extraheerbare fosfaat fracties.
- De $\delta^{18}\text{O}$ - PO_4 in het NO_3 - grondwater komen overeen met het genomen mestmonster
- Het fosfaat in het oppervlaktewater komt niet uit het grondwater
- Andere fosfaatbron in de Knapzaksteeg (geen koeienmest) dan in de Veldbeek/Blarinkhorsterbeek (evt kunstmest)
- De oppervlaktewatermonsters zijn niet microbiëel in evenwicht, dus er is sprake van een bronsigitaal, bron kan niet goed worden geïdentificeerd

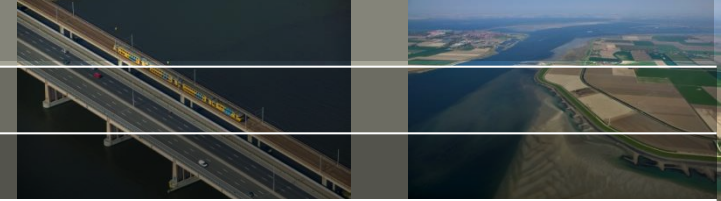
Krimpenerwaard



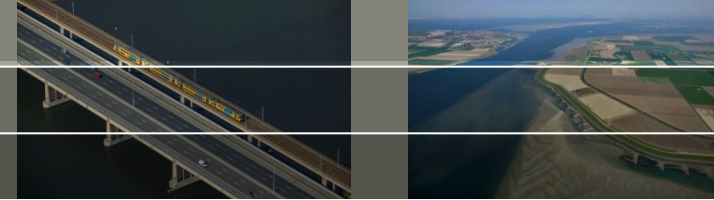
kwel-infiltratie (mm/dag)



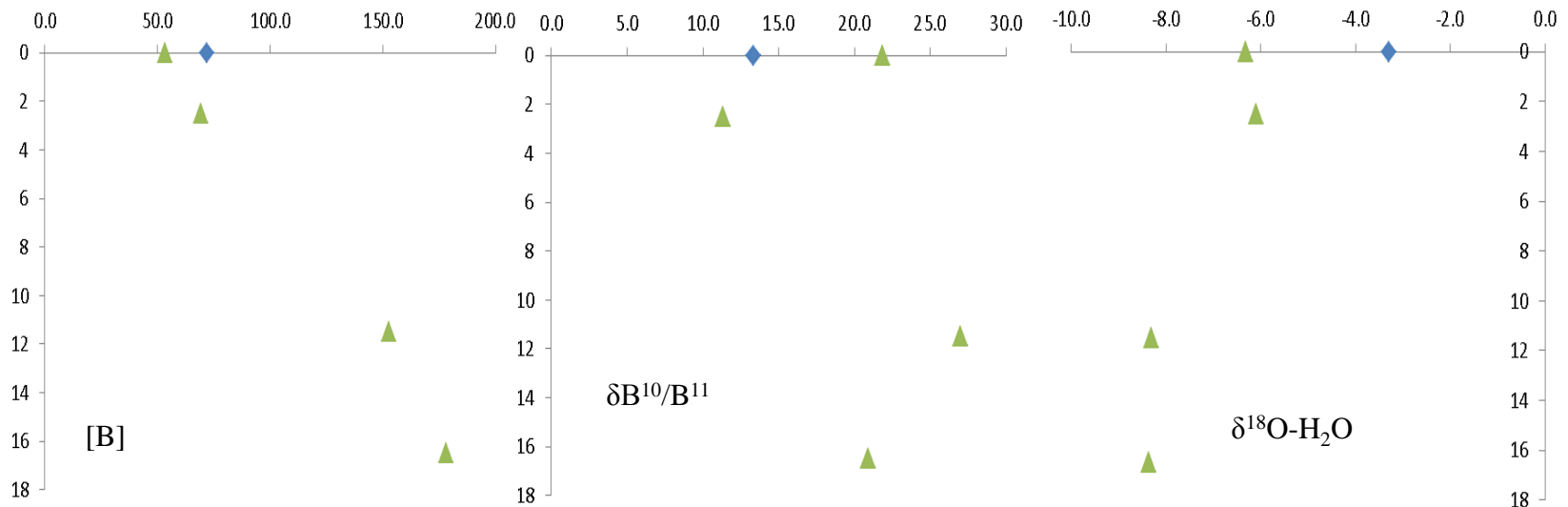
Krimpenerwaard, nabij Vlist



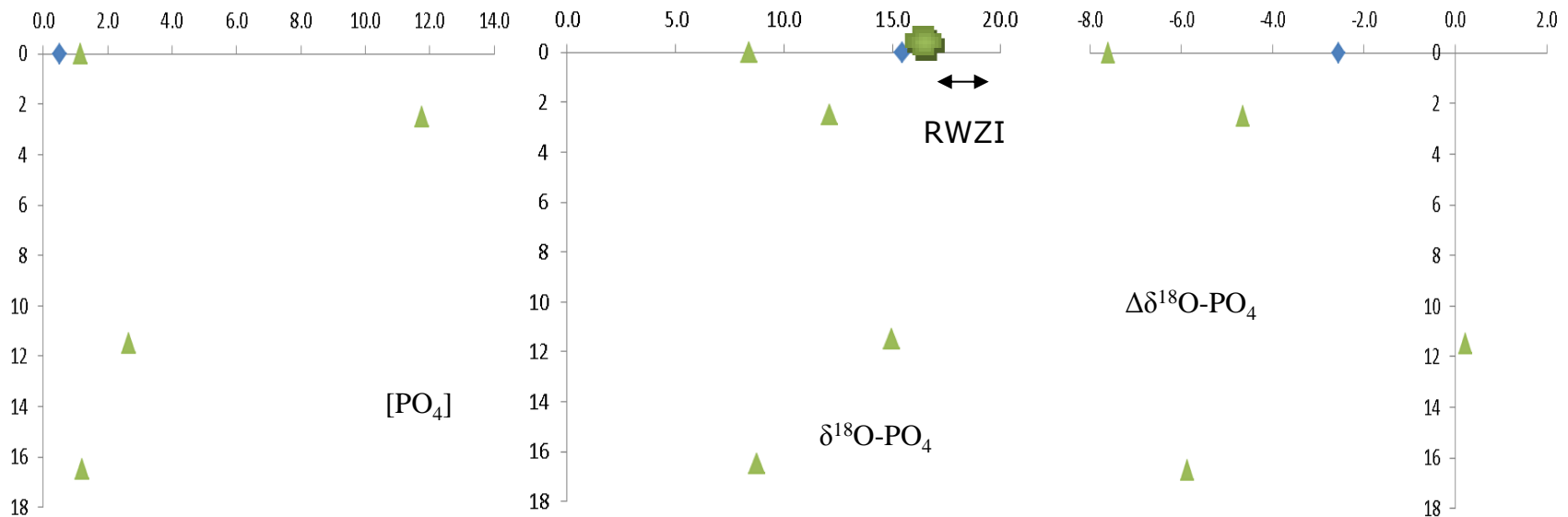
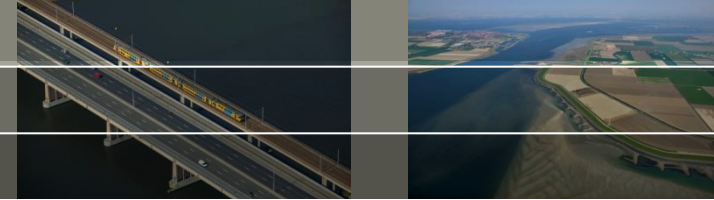
Krimpenerwaard, nabij Vlist



In de twee oppervlaktewatermonsters was een Gd- anomalie aanwezig → RWZI beïnvloeding?



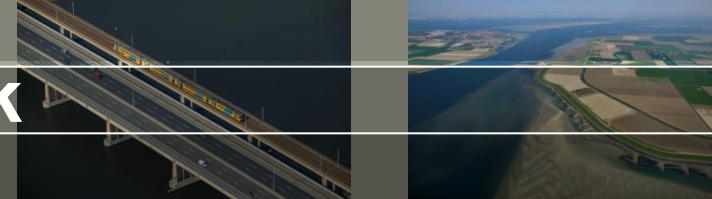
Krimpenerwaard, nabij Vlist



- Fosfaat in de kopsloot moet komen van diep
- Vlist minder duidelijk, mengsel tussen RWZI, mest en veen?
- Alleen 12m diep grondwater in evenwicht, de rest heeft een bron signaal.

Monsterlocatie	Even. temp. (°C)
Vlist	31
kopsloot nabij 1243	48
PB 1243, 2-3 m	33
PB 1243, 11-12m	11
PB 1243, 16-17 m	38

Krimpenerwaard, nabij Stolwijk

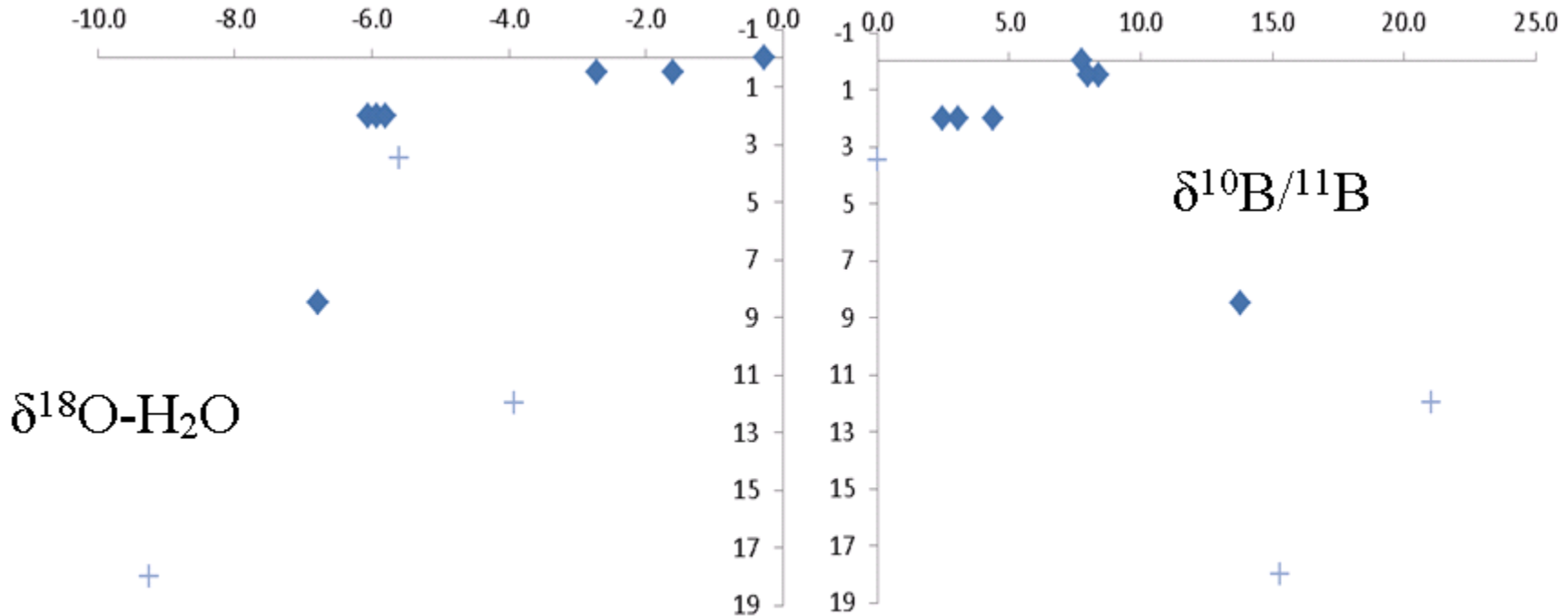


PB 1202



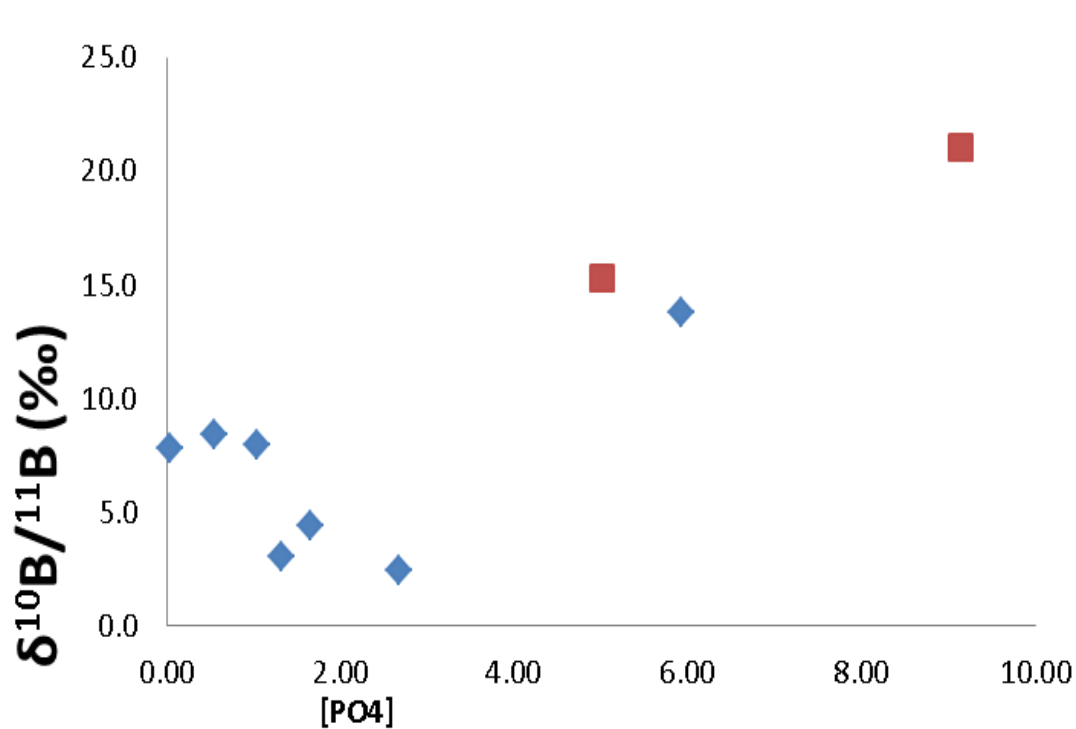
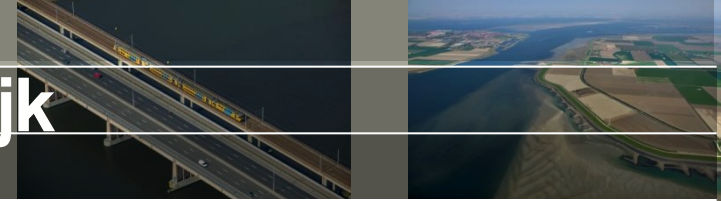
Problemen tijdens bemonstering.
 Peilbuizen hadden niet de aangegeven diepte
 Drie peilbuizen gaven heel beperkt (stationair) water (bevestigd door de aanwezigheid van sulfaten)
 Van de locatie zelf geen PO₄ conc. Trends

Krimpenerwaard, nabij Stolwijk



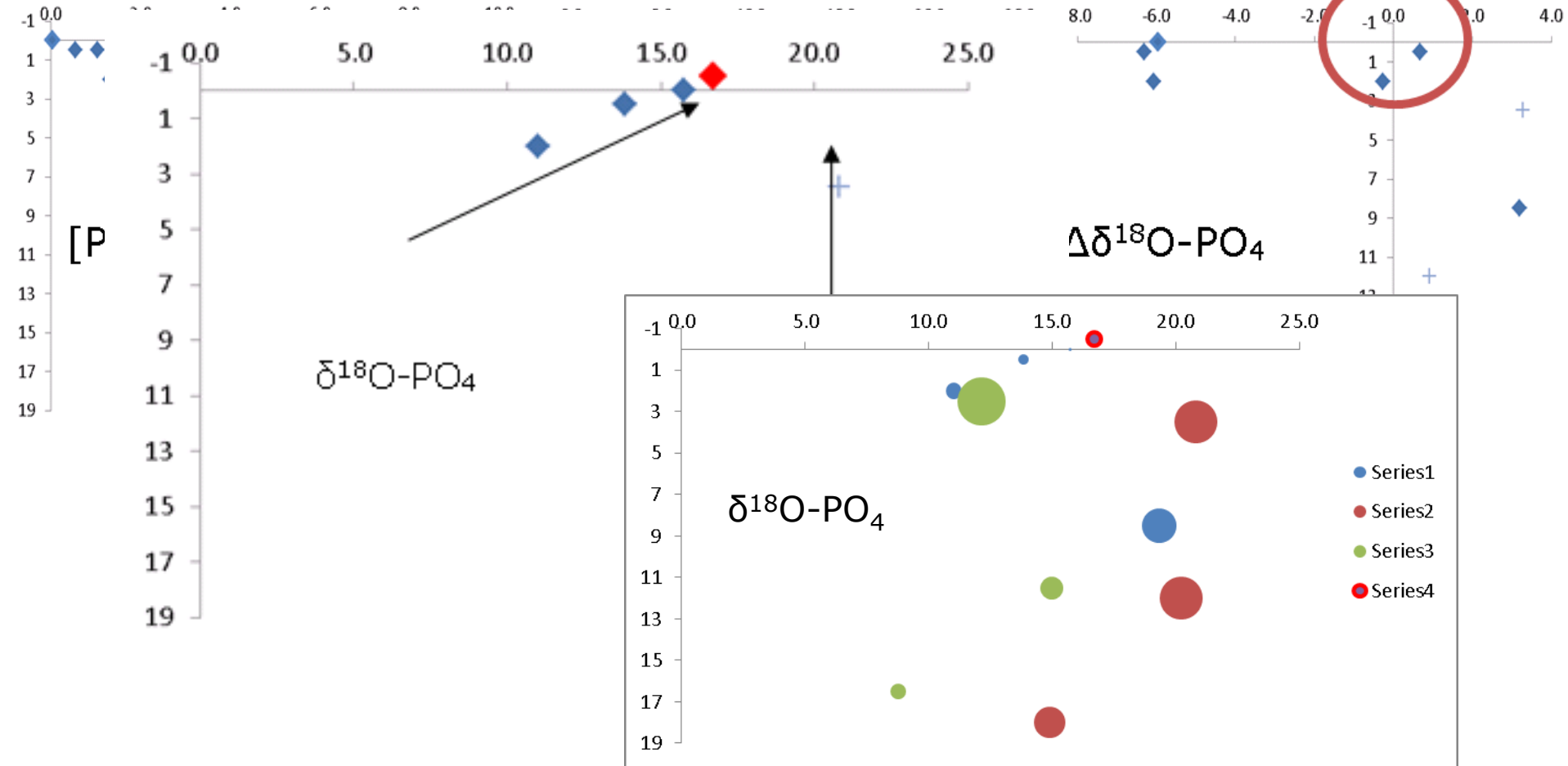
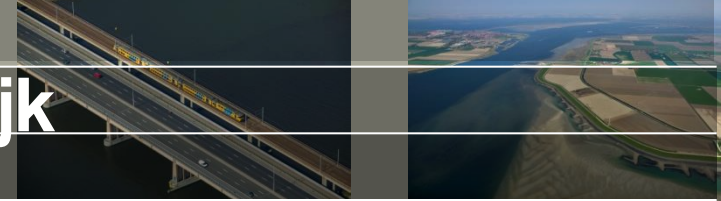
- $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ laat infiltratie van oppervlaktewater zien in drainage buizen, om deze waarden te bereiken moet water extreem zijn ingedampt. Dus GEEN lokaal oppervlaktewater
- $\delta^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ geeft “vreemde” waarden op 2m diepte, kunstmest beïnvloeding?

Krimpenerwaard, nabij Stolwijk

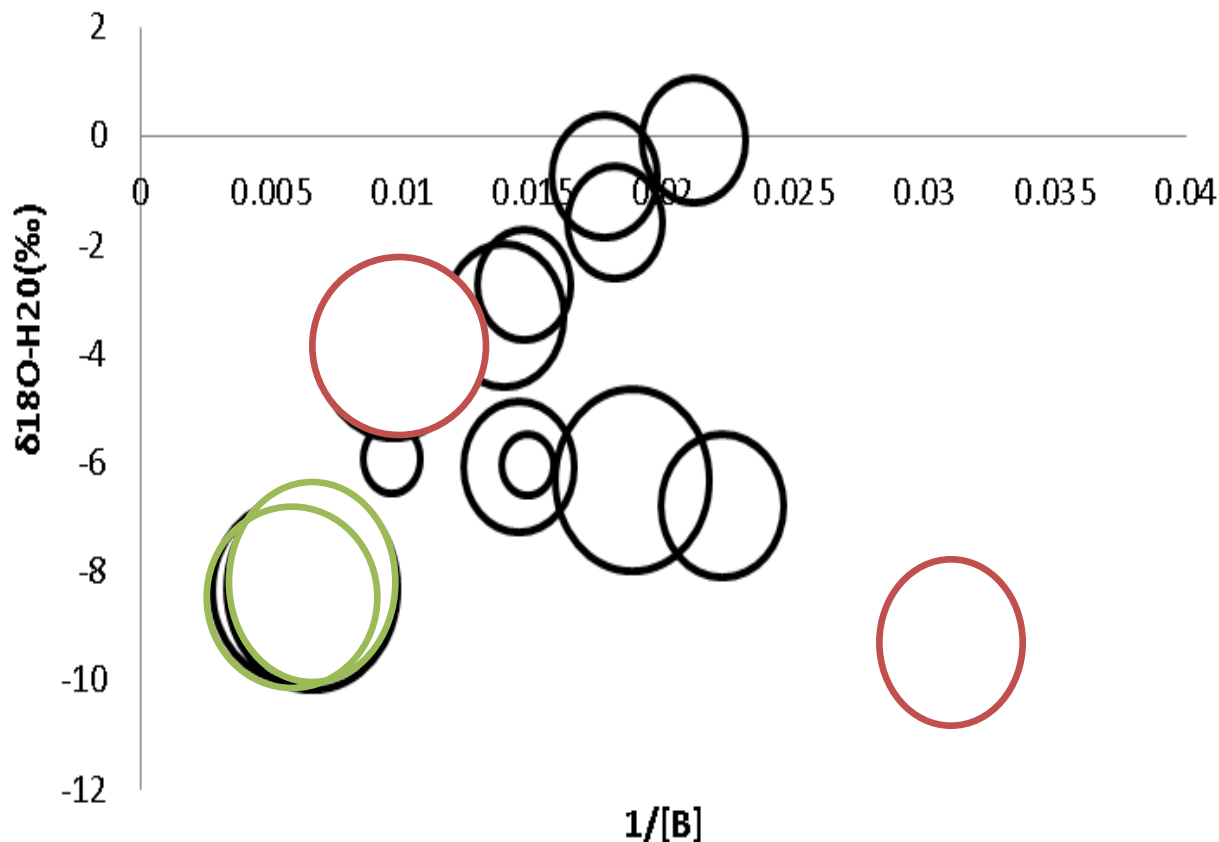


Geen correlatie tussen de lage $\delta^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ en fosfaat concentratie!

Krimpenerwaard, nabij Stolwijk

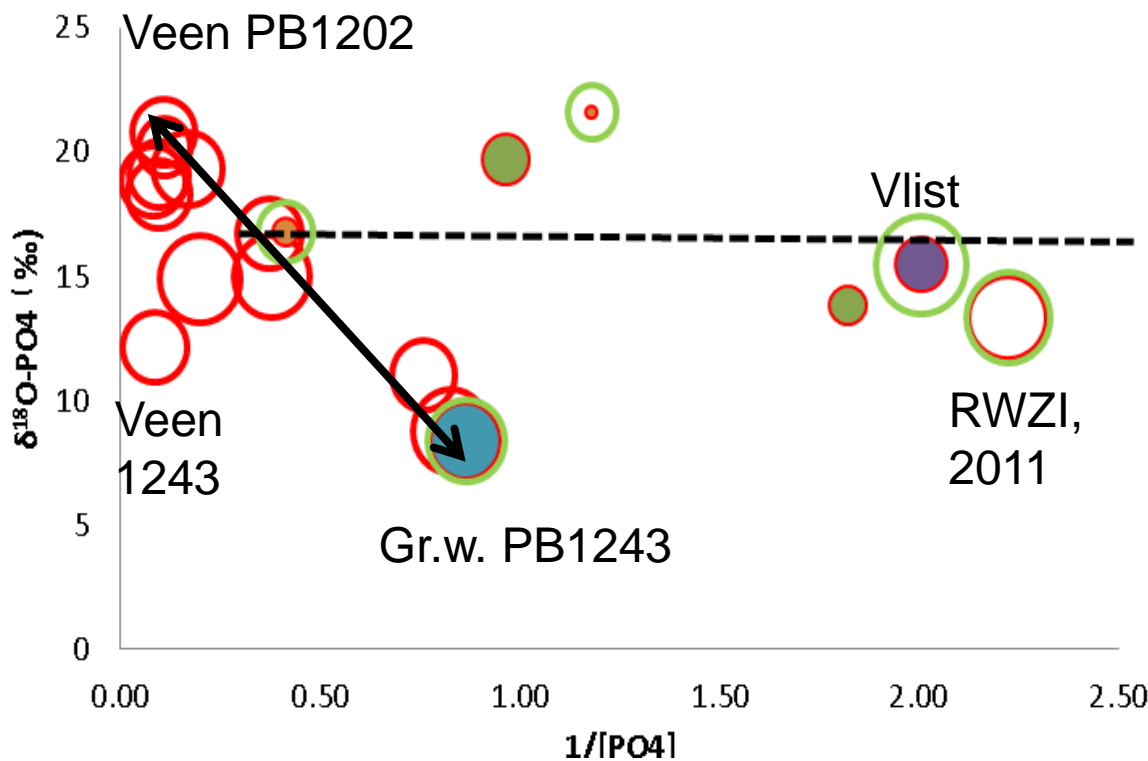
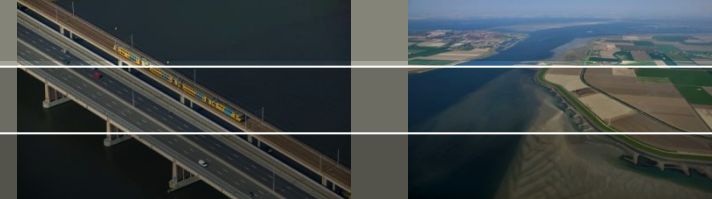


Krimpenerwaard, alle data



overzicht alle genomen monsters in de Krimpenerwaard $1/[B]$ uitgezet tegen de $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ isotoopratio. De groene bollen zijn het diepegrondwater in PB1202, de rode bollen zijn het diepegrondwater PB1243. De locaties met een $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} \sim 0$ zijn de oppervlaktewater monsters. De grote van de bollen is de boorisotoopratio in de desbetreffende monsters.

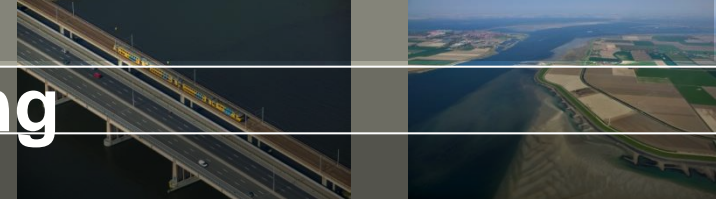
Krimpenerwaard, alle data



Alle data 2011 en 2012
KW
Alleen mogelijk bij
conservatief gedrag

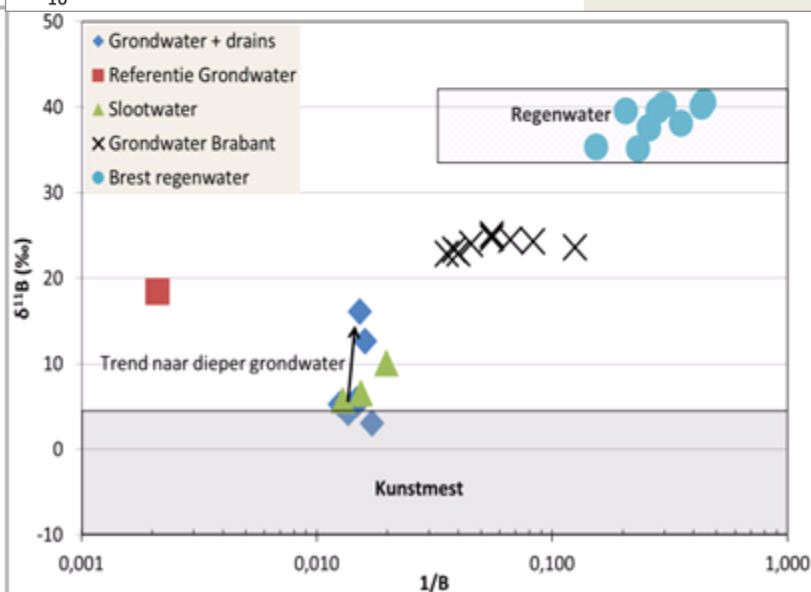
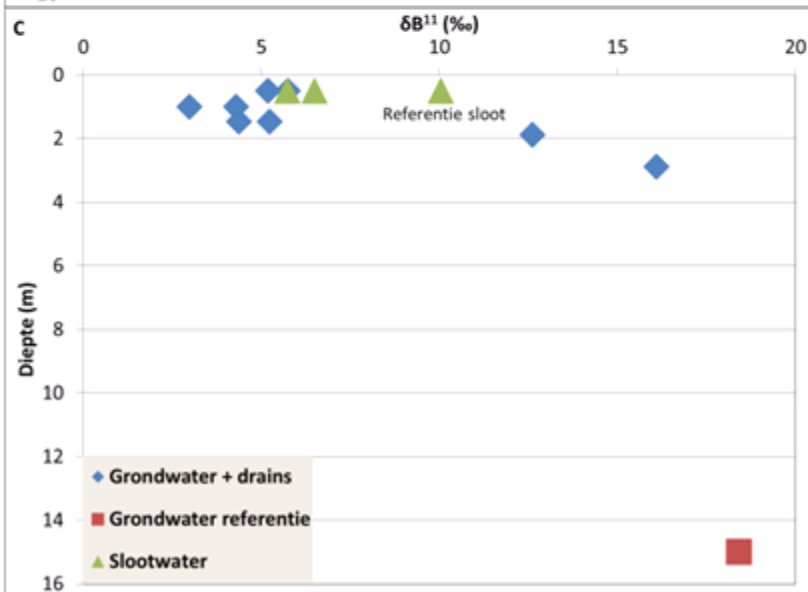
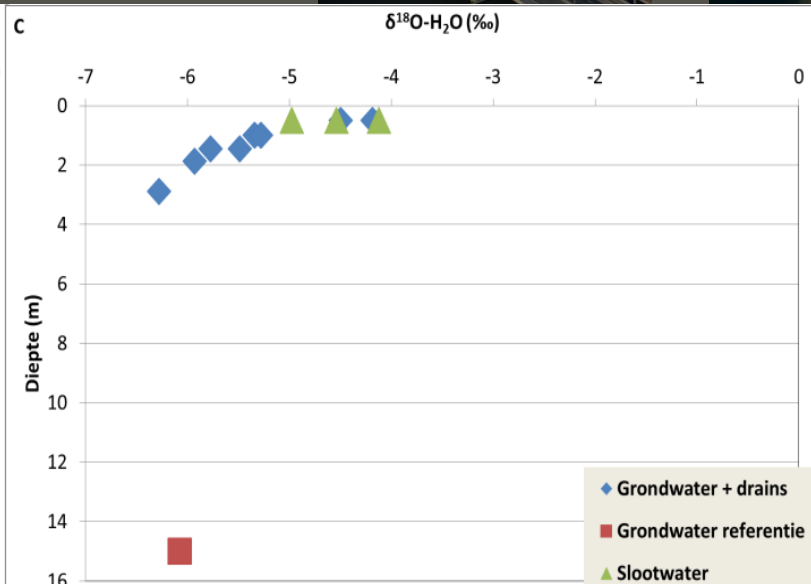
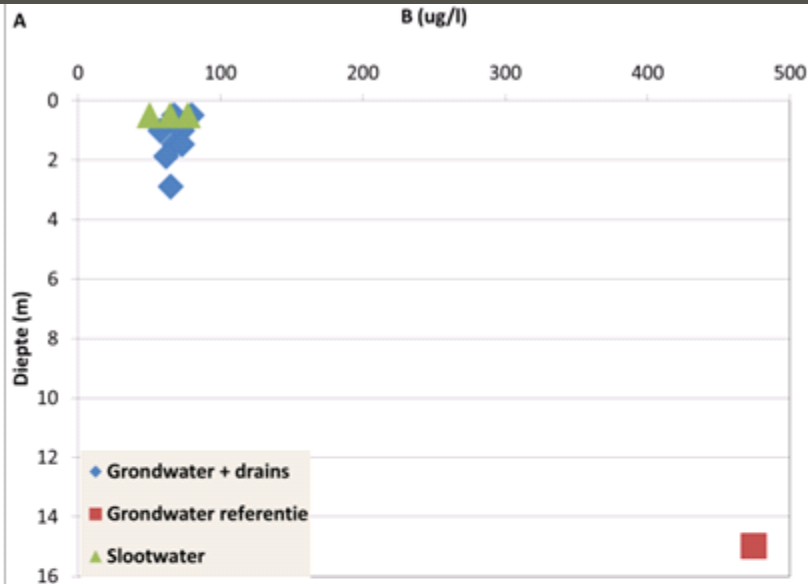
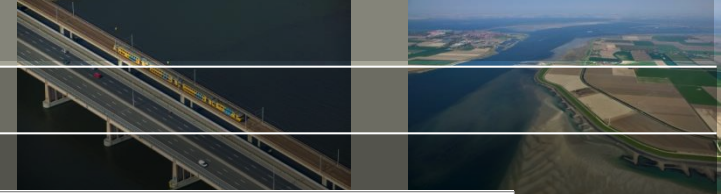
Fig xxx, De meerderheid van de monsters bevindt zich op de zogenaamde mixlijn. Aan de onderkant van de mixlijn is diepkwelwater met een fosfaatconcentratie van ~1ppm, linksboven is veenwater op de locatie nabij PB 1202. De twee monsters aan de onderkant van de lijn zijn de veenwatermonsters nabij PB 1243. De Grote van de rodebollen geeft de $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ weer, de groenebollen de grote van de gadoliniumanomalie. Ter verduidelijking zijn de oppervlaktewatermonsters in een solide bol weergegeven. Lichtblauw voor de sloot nabij Vlist, donkerblauw voor de Vlist zelf, groen voor de locatie nabij Stolwijk en oranje voor Nooitgedacht. De horizontale lijn geeft de isotoopratio van het mestmonster weer.

Krimpenerwaard, samenvatting

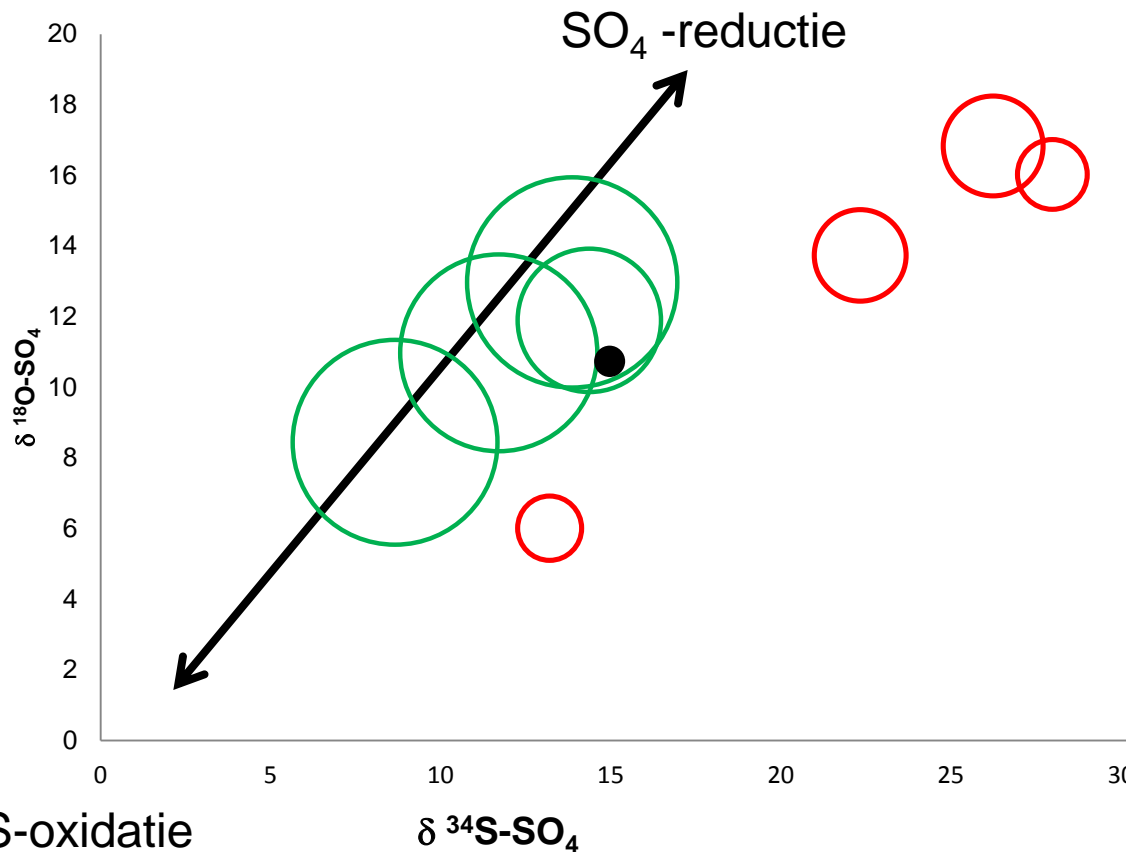
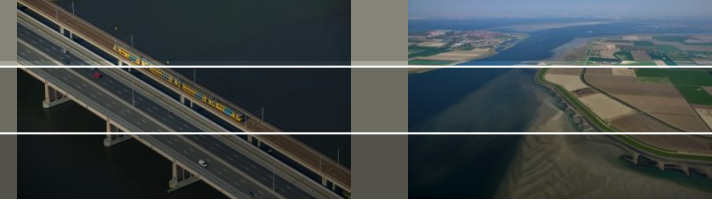


- $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ laat zien dat er actief kwel optreedt naar de kopsloot, het water in de Vlist is wel beïnvloed door verdamping.
- Gd-anomalie laat zien dat de kopsloot alswel de Vlist beïnvloed zijn door een RWZI.
- De fosfaatbron kan bepaald worden in de kopsloot in de Vlist minder duidelijk.
- Locatie nabij Stolwijk, wordt beïnvloed door infiltratie van oppervlaktewater, compliceert de data interpretatie
- Bij de bemonstering is van alles mis gegaan.
- Op 2m diepte beïnvloeding van kunstmest, correleert niet met fosfaat
- Om de $\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$ isotoopratios te verklaren moet de data van PB1243 gebruikt worden.
- Of $\delta^{18}\text{O}-\text{PO}_4$ tegen $1/[\text{PO}_4]$ gebruikt kan worden is twijfelachtig

Rijnland, Voorhout



Rijnland, Voorhout



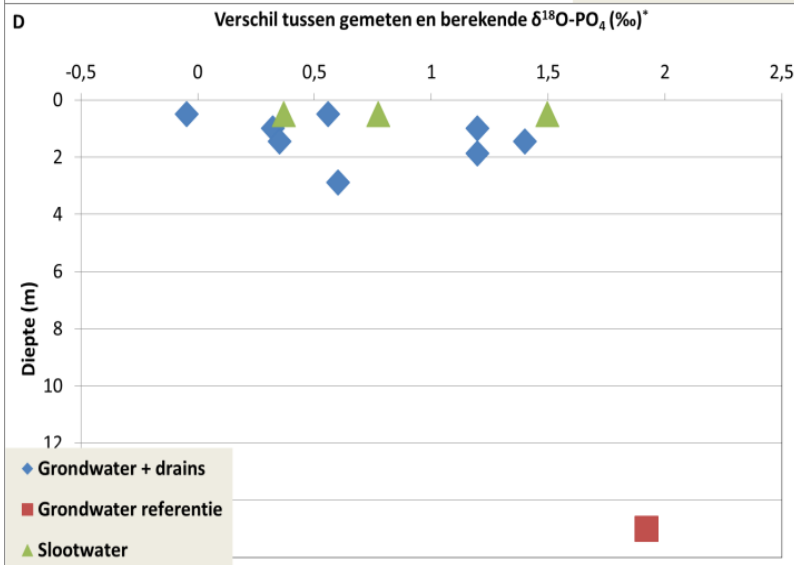
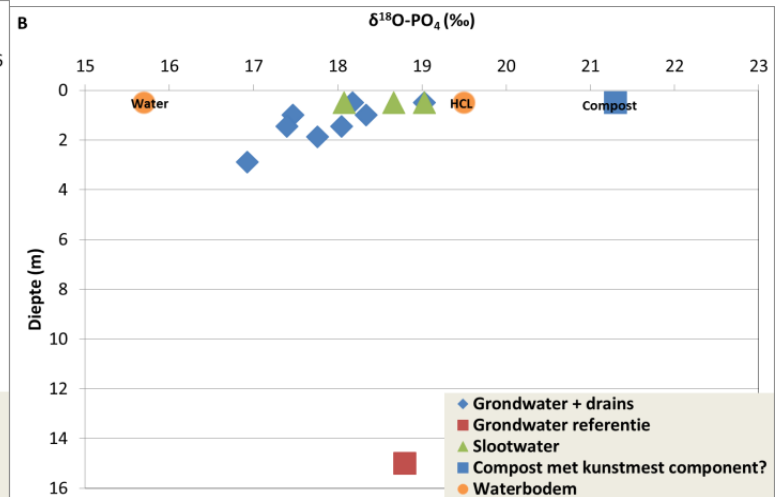
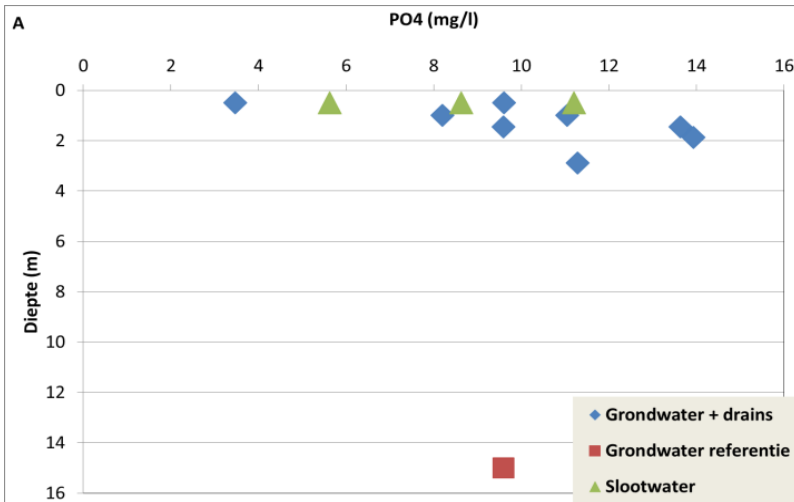
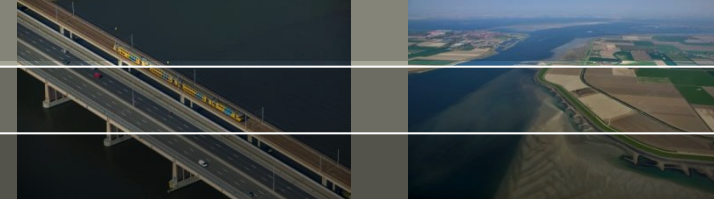
In opp. Water heel positief, in ondiep gr. Water (0.5-1.5m) minder positief, in diep gr.water(>1.5m) is sulfaat verdwenen zonder fractionering.

Is hier een barriere?
Op ~1.5m diepte

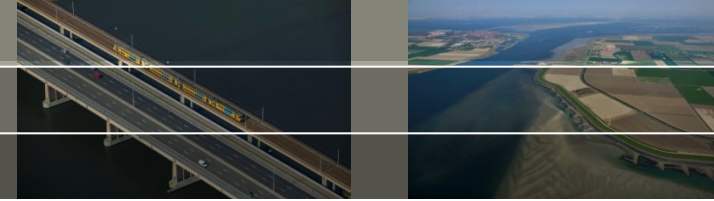
Groenebollen grondwater, rodebollen oppervlaktewater, zwartebol diep grondwater (>1.5)

De grote van de bollen geeft de sulfaat concentratie weer

Rijnland, Voorhout

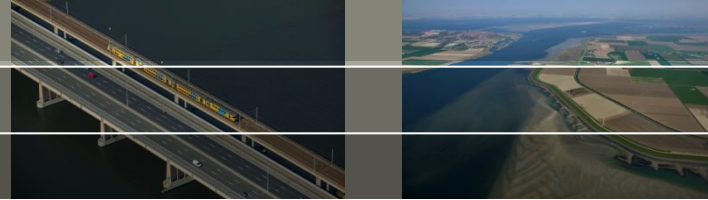


	Even. Temp. (0C)
RGP103 verzamel drain; bemest land	11.6
RGP080-1	13.3
RGP080-4	13.0
RGP080-2	9.5
RGP081-1	9.8
RGP081-4	9.0
RGP100 verzamel drain; onbemest land	13.9
RGP080-3	11.6
PB 3458	4.4
Opvang compartiment RGP103	10.1
Centrale sloot	12.3
Doodlopende sloot west zijde	13.4



- Variatie in de $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ isotoopratio's in het grondwater liggen tussen de Waterextraheerbare en HCl extraheerbare fosfaatwaardes
- Waardes lijken niet op kunstmest, of compost.
- Geen bron signaal in de isotoopratio van fosfaat.
- Lijkt iets vreemds te gebeuren onder 1.5 m diepte, lijkt niet verbonden te zijn (B-iso, Sulfaat iso, maar ook K, Mg, etc)

Conclusies/ aanbevelingen



- $\delta^{18}\text{O-PO}_4$ isotoopratijs kunnen met wisselend succes worden toegepast om de bron van het fosfaat vast te stellen.
- De bronnen zijn nog niet voldoende gekarakteriseerd, ook voor overige isotopen uitvoeren
- Bij kwelzones gaat het vaststellen beter, dan bij infiltratiezones
- Ondersteunende analyses (B-iso, REE, SO_4 -iso, NO_3 -iso) geven veel en nuttig inzicht in de processen die spelen in een gebied
- In meer detail kijken naar de (water-)bodem als buffer, kan wellicht goed gebruikt worden voor proces begrip ipv snap waterbemonstering
- Het kijken naar tijdstrends kan veel meer informatie opleveren
- De potentiële bronnen moeten beter in kaart gebracht worden





16 januari 2015

Deltares