

Fr. De Coninck is Ereprofessor U.G.

Oud medewerker van ANIMAL, werkgroep ad hoc bodemonderzoek

Email: deconinck.frans@skynet.be

Tel. + fax:

Januari 2008-01-07

Aan De heer Peter Verstegen



Waarde heer Verstegen,

Ik heb uw internetbijdrage "De kwaadsteniet is de kwaadste niet! Amoniak neutraliseert verzuring" gelezen. In Vlaanderen maken wij dezelfde toestanden mee. Gedurende jaren ben ik betrokken geweest bij de zogenaamde invloed van de atmosferische aanvoer op de bossen in Vlaanderen. Maar ik heb dit probleem van uit een andere hoek bekeken, namelijk van de voorwaarden nodig om in een natuurlijke omgeving bossen te laten groeien. Twee belangrijke voorwaarden hierbij zijn de nutriënten en de energie voor de ontwikkeling van levende organismen in zulk een biotoop. Daarbij kom ik tot het besluit dat N en S uit de atmosfeer, de andere nutriënten uit zogenaamde Al-silicaten moeten vrijgemaakt worden. Maar dit vrijmaken kan alleen gebeuren door de sterke zuren: salpeterzuur (HNO_3) en zwavelzuur (H_2SO_4). Deze zuren worden gevormd uit de productie van energie door organismen die dode plantenresten ontbinden en daarbij N, S en ook C verbindingen oxideren tot zuren HNO_3 , H_2SO_4 en H_2CO_3 (koolzuur). De sterke zuren HNO_3 en H_2SO_4 reageren met de Al-silicaten, maken de ingesloten kationen (Ca, Mg, K, Na en P) maar ook wel Al vrij. Dit is toxisch en moet afgevoerd worden naar het grondwater om intoxicatie van de gronden te voorkomen, maar dit kan alleen samen met vooral NO_3^- . Vandaar dat natuurlijk bodemwater altijd NO_3^- en Al^{+3} bevat. Maar deze concentraties verhogen automatisch met de intensiteit van de begroeiing: een bos geeft veel meer strooisel dan een heide en dus sterkere aantasting van l-silicaten en automatisch meer NO_3^- en Al^{+3} in het grondwater. De toxiciteit van Al^{+3} vooral voor de organismen die de oude weefsels ontbinden vertraagt de ontbinding en blijven organische zuren in de bodem. De natuur weet dat dit Al moet overgevoerd worden om die toxiciteit zoveel mogelijk te verkleinen. Al^{+3} wordt veel minder sterk dan de andere kationen opgenomen en kan hierdoor veel meer afgevoerd worden. Maar dit gebeurt alleen in

aanwezigheid van NO_3^- of (een beetje) SO_4^{2-} . De afvoer naar het grondwater bevat dus automatisch veel NO_3^- en Al^{+3} , zonder dat de mens daar voor iets tussenkomt:

Maar de milieumensen houden dit potje met alle mogelijke middelen gedekt en zij blijven beweren dat de mens dit NO_3^- veroorzaakt ook onder de bossen.

Ik stel op dit ogenblik een uitgebreid boek samen waarin ik die stellingen wetenschappelijk aantoon. Een ontwerp van tekst werd overgemaakt voor commentaar aan enkele milieuorganisaties en o.a. ook aan Dr. W. DeVries van ALTERRA, bodem van Wageningen, ook enkele profs van Universiteit Gent en KU Leuven kregen deze tekst, maar niemand weerlegt mijn standpunten. Ook de fameuze Dr. W. De Vries van Wageningen blijft sprakeloos, terwijl hij anders in alle vergaderingen over bossen het grote woord voert. Ik heb al die "wetenschappers" op hun zogenaamd specialistenkennis geraakt. Om U een kort beeld te schetsen van wat ik op dit ogenblik neergeschreven heb, voeg ik een tekst van ongeveer 20 pagina's aan deze brief toe. Ik blijf altijd geïnteresseerd in uw commentaar.

Ten gevolge van hartproblemen met het koude en vochtige weer in West-Europa verblijven we van 16 Januari tot 5 Maart in Tenerife. Ik blijf daar echter bereikbaar op het volgende adres:

Hotel Jardin Tropical

El Gran Bretaña 38670 Costa Adeje (Tenerife)

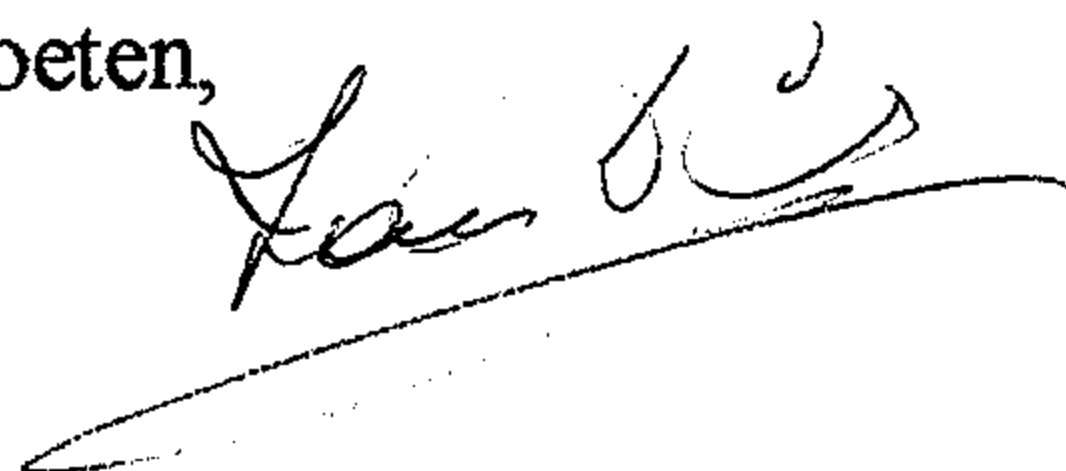
Fax.: 

e-mail: hotel@jardintropical.com

De Coninck hab. 731

Met vriendelijke groeten,

Fr. De Coninck



Bossen en zure regen in Vlaanderen

Voorwoord en standpunten

Het onderwerp van deze verhandeling is tweevoudig:

- (1) De wetenschappelijke benadering van groei en ontbinding van levende organismen in een natuurlijke omgeving. Dit onderzoek werd behandeld als deel van de processen die de scheikundige elementen doormaken bij hun cycli tussen continenten, oceanen en atmosfeer. Deze benadering vereist een theoretische uitleg over de voorwaarden die moeten voldaan worden om dit mogelijk te maken: nutriënten, energie, en bepaalde scheikundige evenwichten. Deze principes worden specifiek toegepast op bodems in het algemeen, op bodems onder bos in Vlaanderen in het bijzonder.
- (2) Voorgaande standpunten worden vergeleken met de beweringen dat menselijke invloed, b.v. langs de atmosfeer, een uitgesproken schadelijk effect heeft op de omgeving en specifiek op de bossen in Vlaanderen. De uitgebreide verhandeling gesteund op talrijke analytische gegevens, samengebracht in een groot aantal tabellen en figuren, werd sinds verschillende maanden voorgelegd aan de belangrijkste milieuorganisaties en professoren van UG en KUL, rechtstreeks betrokken bij het onderzoek op milieueffecten; maar op eind 2007 werden de ontwikkelde standpunten door niemand betwist. Dit is een duidelijke aanwijzing dat de ontwikkelde standpunten correct zijn.

In de korte bijliggende tekst worden alleen de hoofdaspecten samengebracht, zonder diepgaande argumentatie.

Belangrijkste standpunten en epiloog

- (1) Bijna alle bodems in Vlaanderen zijn in natuurlijke voorwaarden aangewezen op stikstof (N) en zwavel (S) uit de atmosfeer. De andere nutriënten moeten minstens gedeeltelijk uit mineralen in de bodems geleverd worden. Dit zijn silicaten, d.w.z. verbindingen van silica met Ca^{+2} (calcium), Mg^{+2} (magnesium), K^{+} (potassium), Na^{+} (sodium), P^{+5} (fosfor), maar ook met Al^{+3} (aluminium) en voor een deel met Fe. Deze mineralen worden alleen afgebroken door salpeterzuur (HNO_3) of zwavelzuur (H_2SO_4).
- (2) Neerslag, doorval en percolaat van de strooisellaag in bossen in Vlaanderen hebben $\text{pH} > 5$, zonder HNO_3 of H_2SO_4 , maar wel met nitraat (NO_3^-) en sulfaat (SO_4^{-2}), evenals HCO_3^- , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} en NH_4^{+} (ammonium). Alleen NH_4^{+} kan bij oxidatie HNO_3 vormen, de andere zijn pH-neutraal.
- (3) De bewering dat veel zuur uit de atmosfeer aangevoerd wordt, is gesteund op de onjuiste opvatting dat NO_3^- (nitraat), SO_4^{-2} (sulfaat) en Cl^- (chloride) zuren zijn. Indien deze opvatting juist zou zijn, zijn sulfaten (zoals plaaster en gips) en chloriden (zoals keukenzout), ook zuren. De reden is dat het fundamentele verschil tussen zuur en base onbekend is bij de verantwoordelijken van dit onderzoek, wat onbegrijpelijk is.

De modellen, opgesteld om de zogenaamde droge zuurdepositie te berekenen, geven zulke hoge resultaten van de aangevoerde zuurheid dat alle leven in Vlaanderen onmogelijk zou zijn.

- (4) Energie wordt door organismen met bladgroen langs fotosynthese opgestapeld in hun weefsels. Organismen zonder bladgroen ontbinden die weefsels tot eenvoudige verbindingen, langs tussenstadia van o.a. NH_4^{+} , en produceren de energie nodig voor hun metabolisme door de C, N en S verbindingen te oxideren tot de zuren H_2CO_3 (koolzuur), HNO_3 en H_2SO_4 . De twee laatste worden gebruikt om de silicaten af te breken.
- (5) Bij de reactie van HNO_3 (en H_2SO_4) met de silicaten worden zij geneutraliseerd tot NO_3^- en SO_4^{-2} en is al hun zuurheid verdwenen, en NO_3^- en SO_4^{-2} zijn noodzakelijk voor de voeding van organismen met bladgroen. Alle kationen en P komen vrij uit de silicaten, dus ook Al^{+3} . Dit moet zoveel mogelijk afgevoerd worden om de toxiciteit voor de organismen zonder bladgroen te beperken. De afvoer is alleen mogelijk met NO_3^- of SO_4^{-2} als compenserend anion. Natuurlijke percolaten hebben dus verplichtend NO_3^- , wat de milieuwetenschap er ook over moge beweren.

- (6) ^{14}C bepalingen op organo-Al verbindingen of de afwezigheid van kalk bewijzen dat de afbraak van de silica⁷n duizenden jaren geleden begonnen is en niets te zien heeft met verzuring door de mens.
- (7) De theorie van de kritische lasten houdt op geen enkele wijze rekening met de noodzakelijke voorwaarden die moeten aanwezig zijn om levende organismen in een volledig natuurlijk milieu te laten groeien en ontwikkelen en laat niet toe de natuurlijke en menselijke invloed te onderscheiden: gans de theorie over kritische lasten beantwoordt aan geen enkele reële behoefte. Zij is alleen bedoeld om buitenstaanders die niet beschikken over de nodige achtergrondkennis door imaginaire gegevens te overtuigen dat atmosferische pollutie op het punt staat alle vegetatie te vernietigen.

Epiloog

De beweringen van de milieuwetenschap dat onze natuur vernietigd wordt door zure regen en droge zure depositie, door verzuring van de bodem, door kritische lasten van zuurheid, stikstof en aluminium werden in een uitgebreide tekst minutieus weerlegd. De nadruk werd hierbij gelegd op de natuurlijke processen volgens de welke de natuur zich zelf sinds onheuglijke tijden in standhoudt.

Inleiding

Het vertrekpunt van een onderzoek op de eventuele invloed van atmosferische pollutie op een natuurlijke biotoop, in dit geval bossen, zijn de voorwaarden waaraan een volledig natuurlijke omgeving moet voldoen om de groei van deze bossen mogelijk te maken: voorziening van nutriënten en energie, evenwicht in elektrische ladingen op elke plaats, vermijden van te grote afwijkingen in pH in de interne omgeving van alle levende organismen. Deze voorwaarden zijn gesteund op vooral scheikundige maar ook fysische processen. De scheikundige processen zijn overwegend zuur-base en oxido-reductie reacties. De fysische processen zijn beperkt tot de aanvoer en afvoer van verbindingen in wateroplossingen of als gassen. Een duidelijk inzicht in de groei van bossen in een natuurlijk milieu is dan ook afhankelijk van de kennis van de principes waarop genoemde scheikundige reacties gesteund zijn: definities van zuren en basen, het verband tussen zuren en basen (conjugate zuur-base paren), de wetenschappelijke uitdrukking van zuur- en basische sterkte, van pH en buffering ; definitie van oxidatie en reductie en het verband van oxido-reductie reacties met vorming of verdwijning van zuren en basen en van productie of opname van energie.

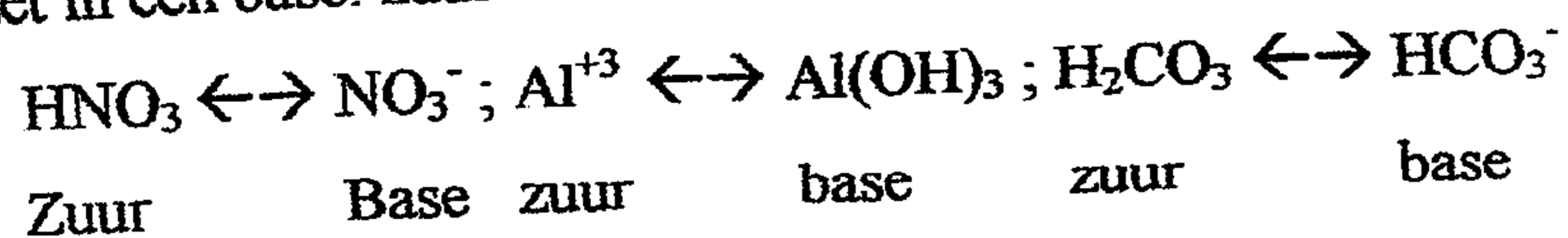
1. Structuur van de chemische elementen

Alle chemische elementen hebben een éénvormige atoomstructuur: een kern met een positieve lading en buiten die positieve kern een aantal electronen (e^-) met negatieve lading, zodat het atoom neutraal is. De electronen van een atoom kunnen zich verplaatsen naar een ander atoom, met dezelfde of met een andere structuur. Het atoom dat electron(en) heeft verloren, is een kation; het atoom dat electron(en) heeft gewonnen wordt een anion.

2. Zuur-base reacties (Bell, 1969)

2.1 Definities

Zuur: verbinding die H^+ kan afgeven. Base: verbinding die H^+ kan opnemen. Zuur kan alleen reageren als een base aanwezig is, die H^+ kan opnemen. Bij reactie van een zuur wordt het omgezet in een base: zuur + base vormen conjugate paar.



Sterkte van zuur is uitgedrukt door pKa; sterkste zuren: negatieve pKa, stijgende pKa = dalende sterkte. Bij conjugate base is het omgekeerd: zwakste basen van sterkste conjugate zuren; sterkste basen van zwakste conjugate zuren.

Enkele belangrijke pKa-waarden:

Tabel 1: pKa-waarden in de natuur van belangrijke zuren en hun conjugate basen

Zuur	pKa	Base	Zuur	pKa	Base
HCl	-7	Cl ⁻	H ₂ S	7	S ⁻²
HNO ₃	-1	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	9,2	NH ₄ OH
H ₂ SO ₄	-2	HSO ₄ ⁻	Fe ⁺²	9,5	Fe(OH) ₂
HSO ₄ ⁻	2	SO ₄ ⁻²	Si(OH) ₄	9,9	SiO ₄ ⁻⁴
H ₃ PO ₄	2	H ₂ PO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	10,3	CO ₃ ⁻²
Fe ⁺³	3	Fe(OH) ₃	HPO ₄ ⁻²	12	PO ₄ ⁻³
Organische zuren	3 à 5	R-COO ⁻	Ca ⁺²	12,6	Ca(OH) ₂
Al ⁺³	5	Al(OH) ₃	Mg ⁺²	11,6	Mg(OH) ₂
H ₂ CO ₃	6,8	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	14,7	NaOH
H ₂ PO ₄ ⁻	7	HPO ₄ ⁻²	K ⁺	14,8	KOH

Bron: Charlot, 1966

De sterkte van de conjugate basen volgt de omgekeerde evolutie: Cl⁻, SO₄⁻² en NO₃⁻ zijn zeer zwakke basen; basische sterkte neemt toe met stijgende pKa: H₂CO₃: relatief zwak zuur, HCO₃⁻: relatief sterke base; Si(OH)₄: zeer zwak zuur, SiO₄⁻⁴: zeer sterke base; HCO₃⁻: zeer zwak zuur, CO₃⁻²: zeer sterke base; HPO₄⁻²: zeer zwak zuur, PO₄⁻³: zeer sterke base; Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ en K⁺: zeer zwakke zuren; Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH en KOH zeer sterke basen.

2.2 Definitie van pH

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) \text{ l}^{-1}$$

2.3 Definitie van buffer

Een buffer is het mengsel van een zuur en zijn conjugate base en houdt de pH constant rond de pKa van het zuur: H₂CO₃ \leftrightarrow HCO₃⁻: actief tussen pH +/- 5,5 tot +/- 7,5.

Al⁺³ \leftrightarrow Al(OH)₃: actief rond pH 5.

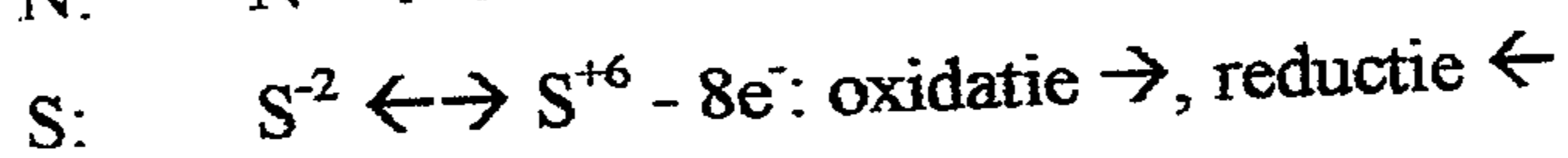
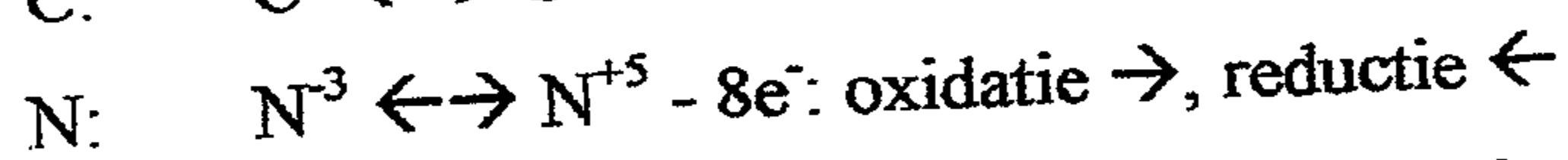
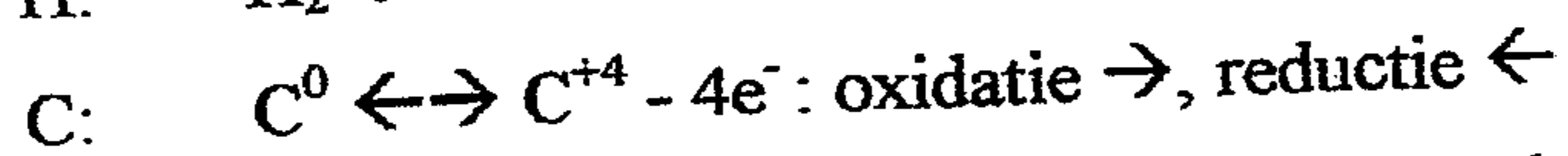
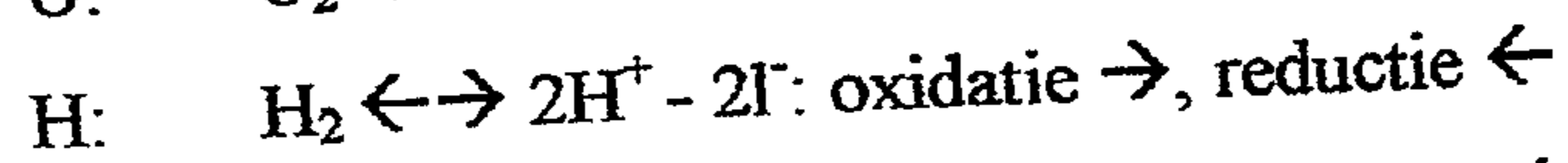
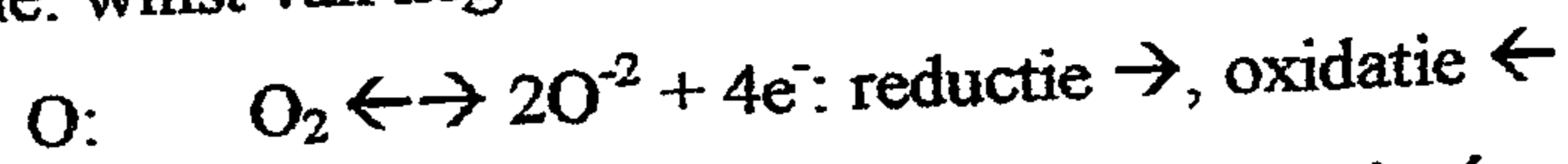
3. Oxido-reductie reacties

Definitie:

Deze reacties steunen op overdracht van electronen (e^-):

oxidatie: verlies van e^- , winst van positieve lading

reductie: winst van negatieve lading.



Oxidatie van één verbinding vereist reductie van een andere verbinding

4. Nutriënten

4.1 Indeling volgens scheikundige eigenschappen

Drie groepen:

1. $\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}^{-2}$; $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+$: alleen twee valenties in de natuur
2. $\text{C}^0 \leftrightarrow \text{C}^{+4}$; $\text{N}^{-3} \leftrightarrow \text{N}^{+5}$; $\text{S}^{-2} \leftrightarrow \text{S}^{+6}$: alle intermediaire valenties mogelijk in de natuur
3. P^{+5} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , Al^{+3} , + andere kationen hebben stabiele valentie in de natuur; alleen $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$; $\text{Mn}^{+2} \leftrightarrow \text{Mn}^{+4}$ veranderen van valentie.

4.2 Mogelijke fysische vormen van de groepen

Groep 1: Gassen, vaste stoffen, oplossingen

Groep 2: Gassen, vaste stoffen, oplossingen

Groep 3: Alleen vaste stoffen en oplossingen

4.3 Mineralen die nutriënten inhouden:

- Neutrale zouten (NZ): zeer zwakke basen (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) + zeer zwakke zuren (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+).
- Mineralen met sterke basische kern (CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-}) (MB)
Met kationen $\text{pK}_a > 7$ (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+) (MB kat > 7)
Met kationen pK_a 0-14: alle kationen met $\text{pK}_a > 0$; vooral Al^{+3} en Fe (MB kat 0-14)
- Mineralen met S^{2-} , S_2^{2-} en Fe^{+2} (FeS)

5. Productie van energie + vorming van zuren

De natuur kent twee vormen van energieproductie:

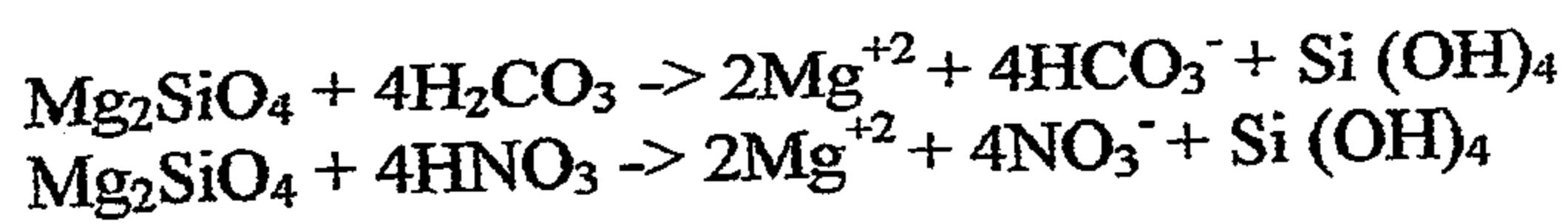
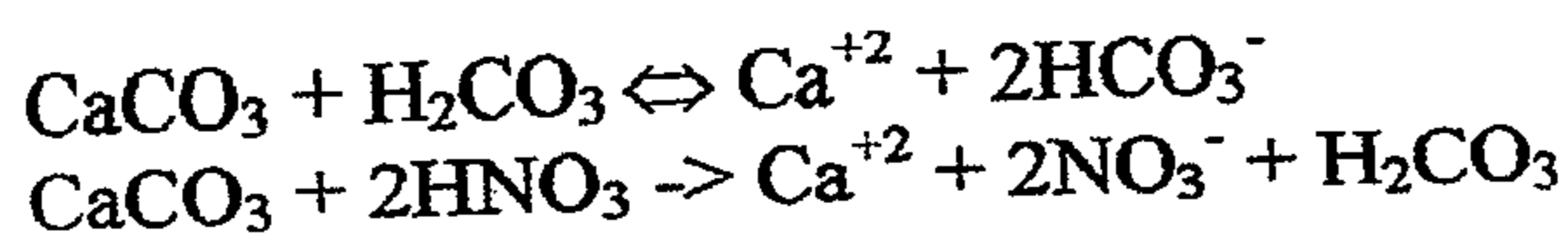
1. omzetting van stralingsenergie in chemische energie: fotosynthese, door organismen met bladgroen met reductie van C^{+4} , N^{+5} , S^{+6} verbindingen.
2. recuperatie van energie, opgeslagen in organische weefsels uit fotosynthese, door oxidatie van gereduceerde C, N en S verbindingen en vorming van zuren, H_2CO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 .

6. Vrijmaken van nutriënten uit mineralen.

6.1 NZ lossen op in water; zij reageren niet met zuren.

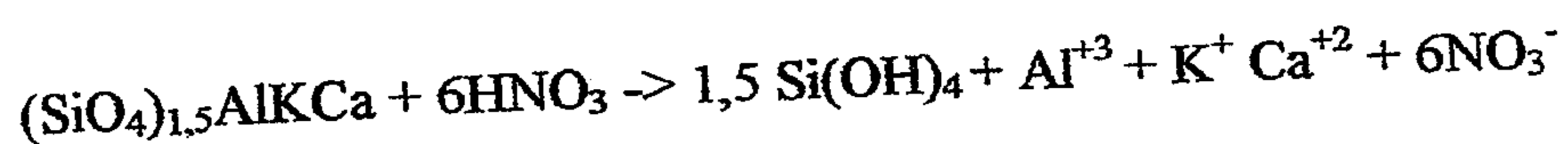
6.2 Bij de MB mineralen neemt de basische kern H^+ op van de aangevoerde zuren en maakt de kationen vrij: de basen worden hierdoor omgevormd in zuren die te zwak zijn om te reageren in de natuur, zodat de aangevoerde zuurheid verdwijnt.

6.2.1 MB kat > 7 reageren met alle zuren van $\text{pK}_a < 7$



6.2.2 MB kat 0-14 reageren met zuren van $\text{pK}_a < 5$

bvb. HNO_3 of organische zuren. Wanneer beide zuren aanwezig zijn, reageert $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ eerst, omdat zijn grote zuursterkte de dissociatie van organische zuren belet. MB kat 0-14 zijn overwegend Al-silicaten; zulk een silicaat kan voorgesteld worden als $(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{AlKCa}$. Met HNO_3 gebeurt de volgende reactie:



In de oplossing verschijnen $\text{Si}(\text{OH})_4$ + nitraten van $\text{Al}^{+3} + \text{K}^+ \text{Ca}^{+2}$

6.3 FeS

Deze mineralen oxideren in contact met zuurstof tot Fe^{+3} en $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2}$. $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2}$ reageert met aanwezige MB mineralen en maakt alle aanwezige kationen vrij als zout van SO_4^{-2} + kationen. Na neutralisatie van $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{-2}$ reageert Fe^{+3} als zuur en in evenwicht met $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en bepaalt het de zuur-base status rond pH 3-3,5.

6.4 Conclusies

- (1) NZ hebben alleen water nodig om nutriënten in oplossing te brengen. MB kat > 7 worden opgelost door zuren van $\text{pKa} < 7$ en omgezet in zouten van zwakke zuren en zwakke basen met mogelijk HCO_3^- ; dit laatste is dan in evenwicht met atmosferisch H_2CO_3 . Met NZ en MB kat > 7 is atmosferisch H_2CO_3 het sterkste zuur en bepaalt met HCO_3^- de zuur-base status. MB kat 0-14 hebben zuren van $\text{pKa} < 5$ nodig, maar ze maken steeds zure kationen vrij, vooral Al^{+3} , dat als sterkste zuur de zuur-base status bepaalt.
- (2) FeS mineralen vormen bij oxidatie SO_4^{-2} zouten met alle vrijgemaakte kationen en onoplosbaar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dat in evenwicht met Fe^{+3} de zuur-base status bepaalt.
- (3) Met NZ hangt de verhouding $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{-2} / \text{Kat} > 7$ af van hun samenstelling; met MB kat > 7 is deze verhouding < 1, omdat H_2CO_3 ook de mineralen afbreekt; met MB kat 0-14 is voornoemde verhouding > 1.

7. Groei en ontbinding van levende organismen in de bodem

Energiewinning maakt het onderscheid tussen organismen met en zonder bladgroen noodzakelijk (Scheffer et al; 1976; Bouma, 1983; Duchaufour, 1984; Robert et Delmon, 1984). Door het verschil in zuur-base status wordt een onderscheid gemaakt tussen bodems

met NZ en/of MB kat > 7 enerzijds, MB kat 0-14 anderzijds. FeS is niet belangrijk in Vlaanderen.

7.1. Bodems met NZ en/of MB kat > 7

7.1.1 organismen met bladgroen

7.1.1.1 opname van nutriënten

- opname van anionen > kationen geeft een overmaat base (HCO_3^-) in de bodemoplossing, overmaat H^+ in het organisme.
- Opname van kationen > anionen geeft een overmaat H^+ in de bodemoplossing, overmaat HCO_3^- in het organisme.

7.1.1.2 Synthese van organische weefsels

Bij deze synthese worden C^{+4} , N^{+5} en S^{+6} gereduceerd met gebruik van energie uit fotosynthese. Hierbij worden (1) energie opgeslagen in deze verbindingen, (2) basiciteit geproduceerd.

De niet vluchtige kationen houden hun positieve lading die negatieve ladingen op de organische verbindingen compenseert.

7.1.1.3 Inwendige buffering

Om de levende organismen inwendig te beschermen tegen pH afwijkingen kunnen verschillende buffersystemen optreden: $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$; H_2PO_4^- ; aminozuren met hun zure groepen ($-\text{COOH}$) of hun basische groepen ($-\text{NH}_2$). (Dondeyne, 1948).

7.1.2 Organismen zonder bladgroen

7.1.2.1 Ontbinding van dode weefsels

Deze organismen oxideren de gereduceerde C, N en S elementen, ontbinden de weefsels en gebruiken de eenvoudige ontbindingsproducten en de vrijkomende energie voor hun eigen metabolisme;

Bij deze oxidatie worden de mineralen zuren H_2CO_3 , HNO_3 en H_2SO_4 gevormd. De kationen houden hun vaste positieve lading.

7.1.2.2 Invloed op de zuur-base status

Indien door de organismen met bladgroen meer anionen dan kationen opgenomen werden, blijft er overmaat van HCO_3^- in de bodemoplossing. Bij de ontbinding van die organismen komt meer H^+ in de bodemoplossing. Met meer kationen dan anionen opgenomen, blijft er een overmaat H^+ in de bodemoplossing, en wordt meer HCO_3^- gevormd bij de ontbinding. In beide gevallen treedt er een neutralisatie van HCO_3^- door H^+ of van H^+ door HCO_3^- op en opname en ontbinding beïnvloeden de zuur-base status niet. De bewering dat zure stoffen de levende organismen schade toebrengen door verzuring wordt door deze argumentatie ontkracht. (Instituut voor Natuurbehoud (2001) MIRA (2002))

7.1.3 Afvoer naar het grondwater en nieuwe opname door organismen met bladgroen

De nutriënten, die afgevoerd worden naar het grondwater, moeten vervangen worden door nieuwe aanvoer uit atmosfeer of het grondwater; indien dit onvoldoende is, moet het ontbrekende gedeelte door de aanwezige mineralen geleverd worden.

7.1.4 Interactie tussen bodemsamenstelling en bosbestanden

Door de afwezigheid van Al^{+3} hebben deze bodems een snelle omzetting van het strooisel (actieve mull met hoge pH). Verhoging van het N-gehalte van de bladeren verhoogt de groei. De snelle omzetting van het strooisel beperkt de opstapeling van nutriënten in deze dode weefsels en vermindert de afbraak van de mineralen. (Froment et al. ;1969 : Duvigneaud & De Nayer –De Smet, 1971 : Ranger, 1981)

7.2 Bodems met alleen MB kat 0-14

7.2.1 Evolutie

Dezelfde stappen treden op, maar bij reactie met MB kat 0-14 komt steeds Al^{+3} en eventueel ook Fe vrij. In de bodemoplossing is Al^{+3} sterker zuur dan H_2CO_3 of Kat > 7, maar te zwak om Al-silicaten af te breken. Het slaat niet ^{er} meer als $\text{Al}(\text{OH})_3$, maar vormt een ionische oplossing met NO_3^- en / of SO_4^{-2} . Het toxisch effect van Al^{+3} veroorzaakt ook accumulatie van

organische zuren en van organo-Al complexen. In alle stappen van de evolutie in deze bodems Al^{+3} daarom bepalend voor zuur-base status.

Fe^{+3} reageert als zuur en vormt vaste colloïden van $Fe(OH)_3$. Deze colloïden hebben een zuur oppervlak, hetgeen erop wijst dat H^+ op het oppervlak geadsorbeerd wordt en uit de oplossing verdwijnt. (Parfitt, 1981).

7.2.2 Interactie tussen bodemsamenstelling en bosbestanden

Specifieke studies op het verband tussen deze bodems en het bosareaal wijzen uit dat de groei en de kwaliteit van het bos rechtstreeks beïnvloed wordt door een toename van de totale hoeveelheid nutriënten aanwezig in deze bodems.

7.3 Algemene conclusies voor zure-base status

Zowel op de bodems met kat > 7 als met kat 0-14 worden de zeer sterke zuren HNO_3 en H_2SO_4 volledig omgezet in NO_3^- en SO_4^{2-} , die geen rol spelen in het zuur-base status: met kat > 7 is dit het bufferpaar H_2CO_3 / HCO_3^- , met kat 0-14 zijn het Al^{+3} en organische zuren.

8. Bodems in Vlaanderen

De geologische afzettingen waarop de overgrote meerderheid van de bodems in Vlaanderen ontwikkeld is, zijn:

- (1) Pleistocene of Onder-Holocene sedimenten (≥ 8000 jaar oud)
- (2) Alluviale sedimenten van recente ouderdom.

De Pleistocene of Onder-Holocene sedimenten hebben, op zeer zeldzame uitzonderingen na, alleen Al-silicaten of Al+Fe-silicaten als vaste voedingsbron. Maar de variatie in textuur gaat van zandgronden in de Noorderkempen tot leemgronden in Centraal België. Mineralogische en radioactieve ^{14}C bepalingen op organo-Al complexen (De Coninck, 1980, 1983) in de Noorderkempen bewijzen dat de afbraak van de silicaten reeds begon rond 8000 jaar geleden in deze mineralogisch zeer arme gronden. Maar ook in de veel rijkere leemgronden startte de afbraak van de silicaten duizenden jaren geleden (Van Ranst, 1981).

De alluviale sedimenten hebben een samenstelling die bepaald wordt door de aangevoerde materialen en de aangevoerde oplossingen.

9. Bosproefvlakken in Vlaanderen

9.1 Samenstelling van de bodems

Oorspronkelijk waren er 10 bosproefvlakken (P11 tot P20) (VandenBerghe et al. 1992). Dit aantal werd later 6: P11, P14, P15, P16, P21, P22. P14, P15, P19 en P20 zijn zandgronden met sterke podzolise: accumulatie horizont van organo-Al complexen. De andere proefvlakken hebben textuur samenstelling variërend van lemig zand tot licht zandleem (P11), licht zandleem (P16, P18), zandleem (P17, P22), leem (P12, P13, P21).

P22 is een recente alluviale grond met NZ en HCO_3^- in de watertafel. De andere proefvlakken hebben geen NZ of MB kat > 7 in de bovengrond en zijn aangewezen op Al + Fe-silicaten als vaste voedselbron. In de 6 officiële proefvlakken (P11, P14, P15, P16, P21, P22) vergroot het gehalte aan deze silicaten met het fijner worden van de textuur of met de toename van de fractie (0-2 μm + 2-50 μm).

9.2 Verband tussen de samenstellingen van bodem en bosstrooisel

Met een fijner worden van de textuur of een toename van de fractie 0-2 μm + 2-50 μm verhoogt de verhouding Kat > 7 / Al in het strooisel: het Al gehalte neemt af met toename van de totale som van de nutriënten in de bodem.

De verhouding N / kat > 7 of N + P / kat > 7 verandert niet eenduidig tussen 1992 en 2001 in het strooisel. Deze gegevens laten niet toe een verandering in de atmosferische aanvoer aan te tonen tussen 1992 en 2001. Deze verhoudingen zijn in de bodems met alleen MB kat 0-14 steeds hoger dan 1, maar op een perceel Corsicaanse pijn daalt N + P / Ca + Mg + K door bemesting van 1,52 tot 1,12.

De rijkdom aan nutriënten in de bodem en de invloed van deze parameter op de verhouding kat > 7 / Al⁺³ in de levende organismen suggereert dat de aanwezigheid van Al⁺³ in de bodemoplossing een rem vormt op de opname van kat > 7 .

Op kalkrijke of verzadigde bodems zijn voornoemde verhoudingen kleiner dan 1, er op wijzend dat in deze bodems H_2CO_3 ook met CaCO_3 reageert, hetgeen in bodems met alleen MB kat 0-14 onmogelijk is. (Froment et al. ; 1969 ; Duvigneaud & De Nayer-De Smet. 1971)

9.3 Samenstelling van neerslag en doorval

9.3.1 Algemeen

1) de natuurlijke pH van regenwater ligt tussen 4.5 en 5 ; 2) de zogenaamde droge depositie wordt samen met de natte depositie naar de opvangcontainers afgevoerd ; 3) NO_3^- en SO_4^{2-} zijn als zuren in de neerslag of de doorval aanwezig als de pH overeenstemt met de concentratie van $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$. Zoniet vormen ze zeer zwakke basen, zonder enig spoor van zuurheid. In zulke oplossingen is alleen NH_4^+ een potentieel zuur, maar met HCO_3^- in de oplossingen reageert deze relatief sterke base met het gevormde zuur.

9.3.2 Samenstelling van neerslag en doorval in Vlaanderen (figuur 1 tot 10) (Van Rompaey, 2005)

pH boven 5.5 en de aanwezigheid van HCO_3^- in gans de periode van het onderzoek sluiten de aanwezigheid van $\text{NO}_3^- + \text{H}^+$ en $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ uit. Er is een trend dat de totale hoeveelheden anionen en kationen lichtjes dalen van 1992 naar 1997-2001, maar de verhoudingen Σ anionen / Σ kationen blijven van dezelfde orde van grootte.

9.3.3 Overgang van atmosferische aanvoer door strooisel naar minerale lagen

De zuurvorming door oxidatie van NH_4^+ , aanwezig in de atmosferische aanvoer, naar $\text{NO}_3^- + \text{H}^+$ uit zich in ieder geval door reactie in het strooisel en de opper minerale laag. In tabel 2 zijn de resultaten van de berekening van zuurheid en pH gegeven.

Tabel 2: zuurheid per liter en pH, berekend uit NH_4^+ en HCO_3^- aanwezig in de doorval, in de zes bosproefvlakken:

<u>Proefvlak 11</u> : 0.29 meq NO_3^- + 0.13 meq M^{+1} + 0.16 meq H^+ ; pH: 3,8
<u>Proefvlak 14</u> : 0.17 meq NO_3^- + 0.16 meq M^{+1} + 0.01 meq H^+ ; pH: 5
<u>Proefvlak 15</u> : 0.24 meq NO_3^- + 0.08 meq SO_4^{2-} + 0.32 meq H^+ ; pH: 3.5
<u>Proefvlak 16</u> : 0.12 meq NO_3^- + 0.08 meq M^{+1} + 0.04 meq H^+ ; pH: 4.4
<u>Proefvlak 21</u> : 0.24 meq NO_3^- + 0.16 meq M^{+1} + 0.08 meq H^+ ; pH: 4.1
<u>Proefvlak 22</u> : geen vorming van H^+ , met overmaat van M^{+1} en pH bepaald door $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$

In tabel 3 worden gegevens van tabel 2 omgezet in $\text{zeq ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$, samen met gegevens van IVN en berekende pH.

Tabel 3: $\text{zeq ha}^{-1} \text{j}^{-1}$ volgens tabel 2, en $\text{zeq ha}^{-1} \text{j}^{-1}$ en pH volgens IVN* in de zes officiële Vlaamse bosproefvlakken

	(1)	(2)	IVN (zuurheid)	IVN (pH)
P11	752	592	11800	2,60
P14	520	44	6700	2,89
P15	1504	1024	6200	2,88
P16	208	148	15600	2,53
P21	256	324	7300	2,64
P22	0	0	15600	2,53

(1) Langouche et al. (2001); (2) Van den Berge et al. (1992)

* Instituut voor Natuurbehoud (2001)

Volgens Neyrinck et al. (1999) varieert de aangevoerde zuurheid in Vlaanderen tussen 3500 en 5300 $\text{zeq ha}^{-1} \text{j}^{-1}$.

Er zijn grote afwijkingen tussen (1) de zuurheid berekend uit de reële analysecijfers; (2) de zuurheid aangevoerd volgens Neyrinck et al.; (3) de zuurheid volgens IVN. Bij Neyrinck et al. is de oorzaak dat zonder meer de som van $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$ gebruikt wordt als zuurheid. De extreem hoge cijfers van IVN zijn het gevolg van een totaal irrealistisch model voor de aanvoer van droge depositie. Met de pH van deze waarden zou geen enkele plant in Vlaanderen groeien.

Uit tabel 3 blijkt dat de reële zuurheid die op het huidige tijdstip aangevoerd wordt, lager is dan de lange termijn doelstelling voor 2030 van het IVN (Dumortier et al., 2005, fig.19.1, p.205)!!

9.3.4 Evolutie in de minerale bodemlagen

9.3.4.1 Zuurheid + Al^{+3} + N (figuren 1 tot 10; Van Rompaey, 2005)

De gemeten pH waarden onder het strooisel variëren tussen +/- 4.9 en 6.4. In de minerale bodemlagen van P11, P14, P15 en P16 zijn de pH-waarden min of meer vergelijkbaar met de berekende cijfers, maar in P21 en P22 is de pH 2 eenheden hoger. Daarentegen is de gemeten zuurheid in de huidige studie veel groter dan de berekende: de gemeten pH is te wijten aan zwakke zuren en niet aan $\text{NO}_3^- + \text{H}^+$: dit zeer sterke zuur heeft gereageerd met de Al-silicaten, heeft Al^{+3} vrijgemaakt en de vorming van zwakkere organische zuren veroorzaakt.

Het patroon van totaal N (figuur 10) is zeer uiteenlopend tussen de zes proefvlakken, met de hoogste concentratie in P21 onder het strooisel en een zeer steile daling dieper. P11, P14, P15 en P16 tonen, integendeel, een min of meer sterke verhoging in de minerale lagen.

Deze gegevens tonen aan dat HNO_3 of NO_3^- gevormd wordt uit 1) oxidatie van aangevoerd NH_4^+ ; 2) ontbinding van dode organische weefsels. De overmaat van HNO_3 reageert met Al-silicaten en vormt NO_3^- . Van de totale hoeveelheid NO_3^- wordt een min of meer belangrijk gedeelte opgenomen door organismen met bladgroen; dit gedeelte neemt toe met de rijkdom aan nutriënten in de bodem. Het resterend gedeelte wordt uitgespoeld, samen met $\text{kat} > 7$ en Al^{+3} . Dit is de oorsprong van Al^{+3} samen met NO_3^- in de oplossingen onder het strooisel.

In tabel 4 worden de gehalten aan NO_3^- en Al^{+3} vergeleken tussen het percolaat onder het strooisel en onder de lager minerale laag. (waarden in mg l^{-1}). Deze gegevens zijn ook grafisch voorgesteld in figuren 3 en 5.

Tabel 4: NO_3^- en Al^{+3} , SO_4^{-2} en Cl^- in mg l^{-1} onder het strooisel (1) en onder de lager minerale laag (2).

	NO_3^-		Al^{+3}		SO_4^{-2}		Cl^-	
	1	2	1	2	1	2	1	2
P11	38	51	0	10	15	80	12	46
P14	20	61	0	20	18	50	7	27
P15	28	40	0	10	20	50	9	18
P16	34	37	0	3	10	30	10	14
P21	38	4	0	+/- 1	12	20	7	15
P22	38	58	0	+/- 1	18	75	11	28

De waarden van P22 voor NO_3^- zijn niet het gevolg van de reactie van HNO_3 met de Al+Fe-silicaten maar zijn afkomstig van het grondwater waar ze in evenwicht zijn met andere, zeer zwakzure kationen (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+).

Het is duidelijk dat dieper dan het strooisel in de andere proefvlakken grote veranderingen in de concentraties gebeuren en dat het vrijmaken van Al^{+3} uit de silicaten alleen in de bodem onder het bosstrooisel plaatsgrijpt. P14 en P15 zijn de armste bodems, P11 is iets rijker, P16 is nog rijker, P21 is een echte leemgrond uit het Zoniënbos: de hier beschreven processen zijn gebonden aan de samenstelling van de bodems.

Deze cijfers wijzen er op dat in drie van de proefvlakken de EU-norm voor drinkwater voor NO_3^- (50 mg l^{-1}) overschreden wordt, in vijf de norm van 30 mg l^{-1} voorgesteld in Vlaanderen.

Ook het Al^{+3} -gehalte overtreft in zeer grote mate de Europese normen voor drinkwater.

De experts die deze normen opstellen kennen duidelijk de natuurlijke bodemprocessen niet.

9.3.4.2 Cl^- en SO_4^{2-} (tabel 4 en figuren 1 tot 10)

Deze twee anionen hebben vanaf het strooisel tot onder de lager minerale laag in elk proefvlak een gelijkaardig patroon, maar de patronen op de figuren en de gehalten weergegeven in voorgaande tabel tonen een volledig andere evolutie in de 6 proefvlakken: de SO_4^{2-} en Cl^- concentraties worden niet bepaald door de aanvoer uit de atmosfeer maar door de aanvoer uit onderliggende sedimenten.

10. Kritische last

Een kritische last is gedefinieerd als een “kwantitatieve schatting van de blootstelling aan de depositie of de concentratie van één of meerdere pollutanten boven de welke significante schadelijke effecten optreden aan bepaalde milieureceptoren volgens de huidige kennis” (Langouche et al. 2001; Van Ranst et al. 1998)

Dit is een onduidelijke, verwarrende definitie. Toegepast op de kritische last van zuurheid, stikstof en aluminium, houdt ze geen rekening met volgende vaststellingen.

- een overmaat aan zuurheid of stikstof wordt automatisch omgezet in een overmaat aan geproduceerd sterk zuur HNO_3 bij de ontbinding. Dit zeer sterk zuur reageert met silicaten en maakt kationen vrij tot het oorspronkelijke evenwicht anionen-kationen hersteld is. Dit sluit ook N-eutrofie uit.
- Het zeer sterke zuur wordt automatisch omgezet in de zeer zwakke base NO_3^- , die een onmisbaar nutriënt vormt.
- Het gebruik van de verhouding $\text{Al} / \text{Kat} > 10$ als aanwijzing voor verzuring is zinloos, vermits Al OH SO_4 niet aanwezig is en kationen uit de onderliggende sedimenten aangevoerd kunnen worden.

Deze vaststellingen maken de theorie van de kritische last waardeloos.

Referenties

- Bell, R. P. (1969). Acids and bases. Their quantitative behaviour. Methuin & Co., Ltd. London, EC 4
- Charlot, G. (1966). Les Méthodes de la chimie analytique. Masson et Cie, Paris VI.
- Bouma, J. (1983). Hydrology and Soil Genesis of Soils With Aquic Moisture Regimes; in "Pedogenesis and Soil Taxonomy". 1. Concepts and Interactions Ed. Wilding, L.P., Smeck, N.E. and Hall, G.F. 252-279. Elsevier.
- De Coninck, F. (1980). Major Mechanisms in formation of spodic horizons. Geodema, 24 (101-128).
- De Coninck, F. (1983). Genesis of Podzols. Academiae Analecta. Klasse der Wetenschappen. 45, 2:65 p. Paleis der Academiën, Brussel.
- Dondeyne. (1948). Fysiologische Scheikunde (Cursus). KUL.
- Duchaufour, Ph. (1984). Pédologie. Masson, 220 p.
- Dumortier, M., Genouw, G., Neiryck, J., Overloop, S., Van Avermaet, P. De Schrijver, A., Devlaeminck. (2005). Natuurrapport 2005: toestand van de natuur in Vlaanderen, cijfers voor het beleid. Hoofdstuk 19: verzuring. Instituut voor natuurbehoud. p. 204-210.
- Duvigneaud, P. et Denayer – Desmet, S. (1971). Cycles des éléments biogènes dans les écosystèmes forestiers d'Europe (principalement forêts caducifoliées). Productivité des écosystèmes forestiers. Unesco, Actes Coll. Bruxelles 1969. p. 527-542.
- Instituut voor Natuurbehoud (2001). Natuurrapport, uitgebreide versie. p. 194 en vlg.
- Froment, A., Tanghe, M., Duvigneaud, P., Galoux, A., Denayer-De Smet, S., Schnock, G., Grubois, J., Mommaerts-Billiet, F. et Van Severen, J.P. (1971). La chenaie mélangée calcicole

de Virelles-Blairmont en Haute Belgique. Productivité des écosystèmes forestiers. Unesco, Actes Coll. Bruxelles 1969; p. 635-665.

Langouche, D., Wiedermann, T., Van Ranst, E., Neyrinck, J. & Langhor, R. (2001). Berekening en kartering van kritische lasten en overschrijdingen voor verzuring en eutrofiëring in boscosecosystemen in Vlaanderen. Vlaams impulsprogramma natuurontwikkeling. 59 p.

MIRA (2002). Milieu- en natuurrapport Vlaanderen. Achtergronddocument 2002, 2.13/verzuring. Van Avermaet P., Brouwers, J. Vlaamse Milieumaatschappij; 53p.

Neyrinck, J., Roskams, P. en Lust, N. (1999). Resultaten van 6 jaar monitoring van de chemische samenstelling van neerslag en bodemwater in het level-II proefvlak te Brasschaat. In: Mededelingen 1. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer; p. 59 - 76.

Parfitt, R.L. (1980). Chemical properties of variable charge soils, in : Soils with variable charge. Editor : Theng, B.K.G., Soil Bureau, lower Hutt, New-Zealand, pp. 167-188

Ranger, J. (1981). Etude de la mineralomasse et du cycle biologique dans deux peuplements de Pin laricio de Corse, dont l'une a été fertilisée à la plantation. Ann. Soc. Forest. 38(1) :127-158.

Robert, M. & Delmas, A.B. (1984). La pédologie expérimentale et les aspects géochimiques et minéralogiques de l'évolution du sol. Dans: Livre jubilaire du cinquanteaire de l'AFES. Association française pour l'Etude du Sol. 195-210.

Scheffer, F. Schatschabel, P., Blume, H.P. Hartge, K.H. & Schwertmann, U. (1976). Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke verlag. Stuttgart, 394 p.

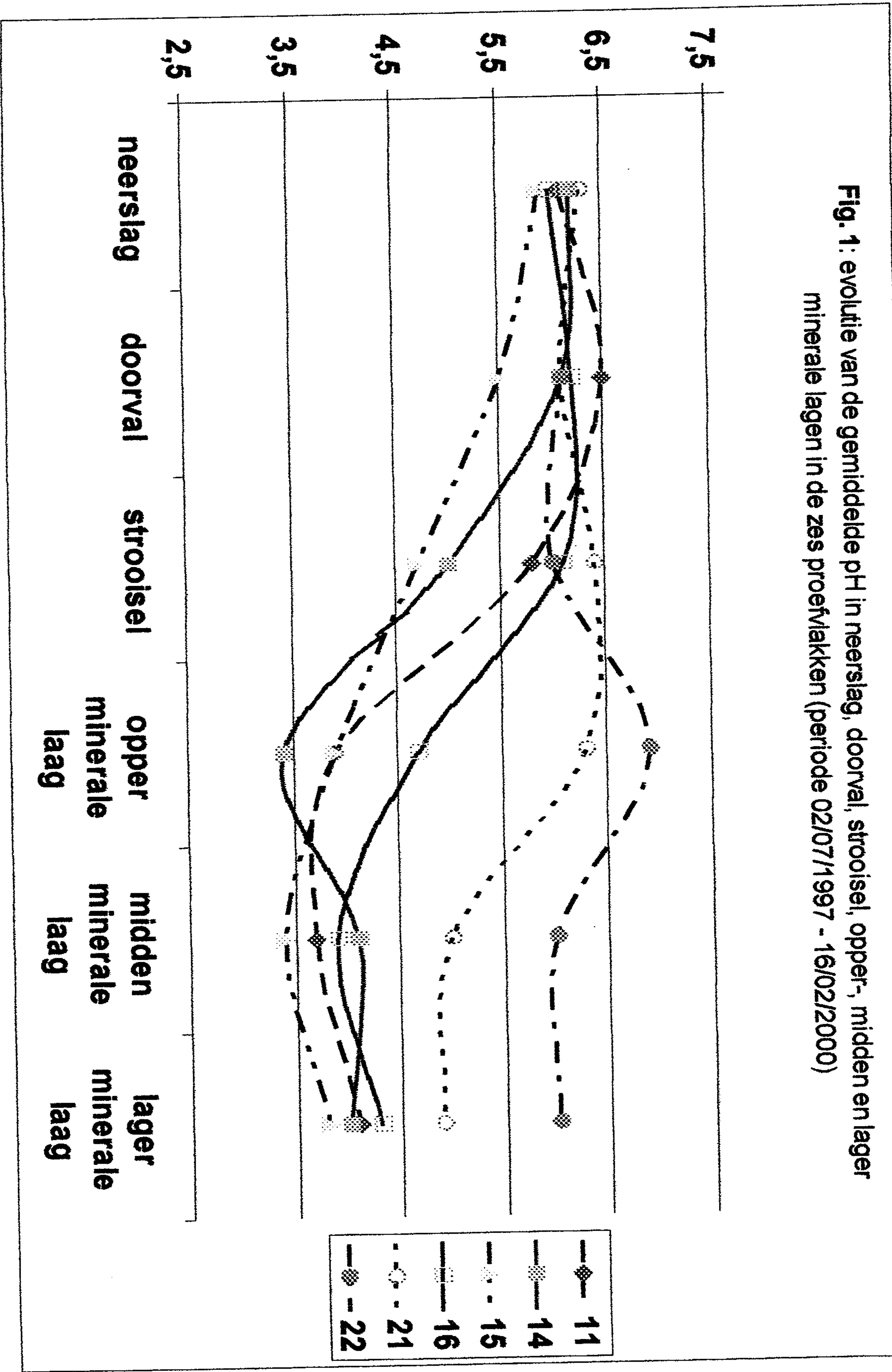
Van Den Berge, K., Maddelein, D., De Vos, B. & Roskams, P. (1992). Analyse van de luchtverontreiniging en de gevolgen daarvan op het boscosecosystem. Ministerie van de

Vlaamse Gemeenschap, Universiteit Gent, Werkgroep Sociale en Economische betekenis van het Bos, rapport nr. 19, 169 p.

Van Ranst, E. De Coninck, F. & Roskams, P. (1998). Acid buffer capacity assessment of acid forest soils in Flanders (Belgium). 16th World Congress of Soil Science, Montpellier, France.

Van Rompaey, K. (2005). Study on the interaction between atmospheric deposition, soil acidification and mineral weathering, using soil solution analysis, laboratory and field experiments. Ph.D. Faculty of Science, U.Gent. 142 p. + annexes.

Fig. 1: evolutie van de gemiddelde pH in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)



1. The first part of the document is a title page. It contains the title "THE HISTORY OF THE UNITED STATES OF AMERICA" and the author "BY JAMES M. SMITH".

2. The second part of the document is a table of contents. It lists the chapters and their corresponding page numbers.

3. The third part of the document is the first chapter, titled "THE DISCOVERY OF AMERICA". It describes the early exploration of the continent by Christopher Columbus and other European navigators.

4. The fourth part of the document is the second chapter, titled "THE SETTLEMENT OF AMERICA". It discusses the early colonial settlements and the challenges faced by the settlers.

5. The fifth part of the document is the third chapter, titled "THE REVOLUTIONARY WAR". It covers the events leading up to the war and the battle of independence.

6. The sixth part of the document is the fourth chapter, titled "THE CONSTITUTION". It explains the formation of the federal government and the principles of the Constitution.

7. The seventh part of the document is the fifth chapter, titled "THE WESTERN EXPANSION". It describes the westward movement of the population and the acquisition of new territories.

8. The eighth part of the document is the sixth chapter, titled "THE CIVIL WAR". It details the conflict between the North and the South and its impact on the nation.

9. The ninth part of the document is the seventh chapter, titled "THE RECONSTRUCTION". It discusses the period following the Civil War and the efforts to rebuild the South.

10. The tenth part of the document is the eighth chapter, titled "THE MODERN UNITED STATES". It covers the period from the end of the Civil War to the present day.

Fig. 2: evolutie van het gemiddelde gehalte zuurheid (meq l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvelden (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)

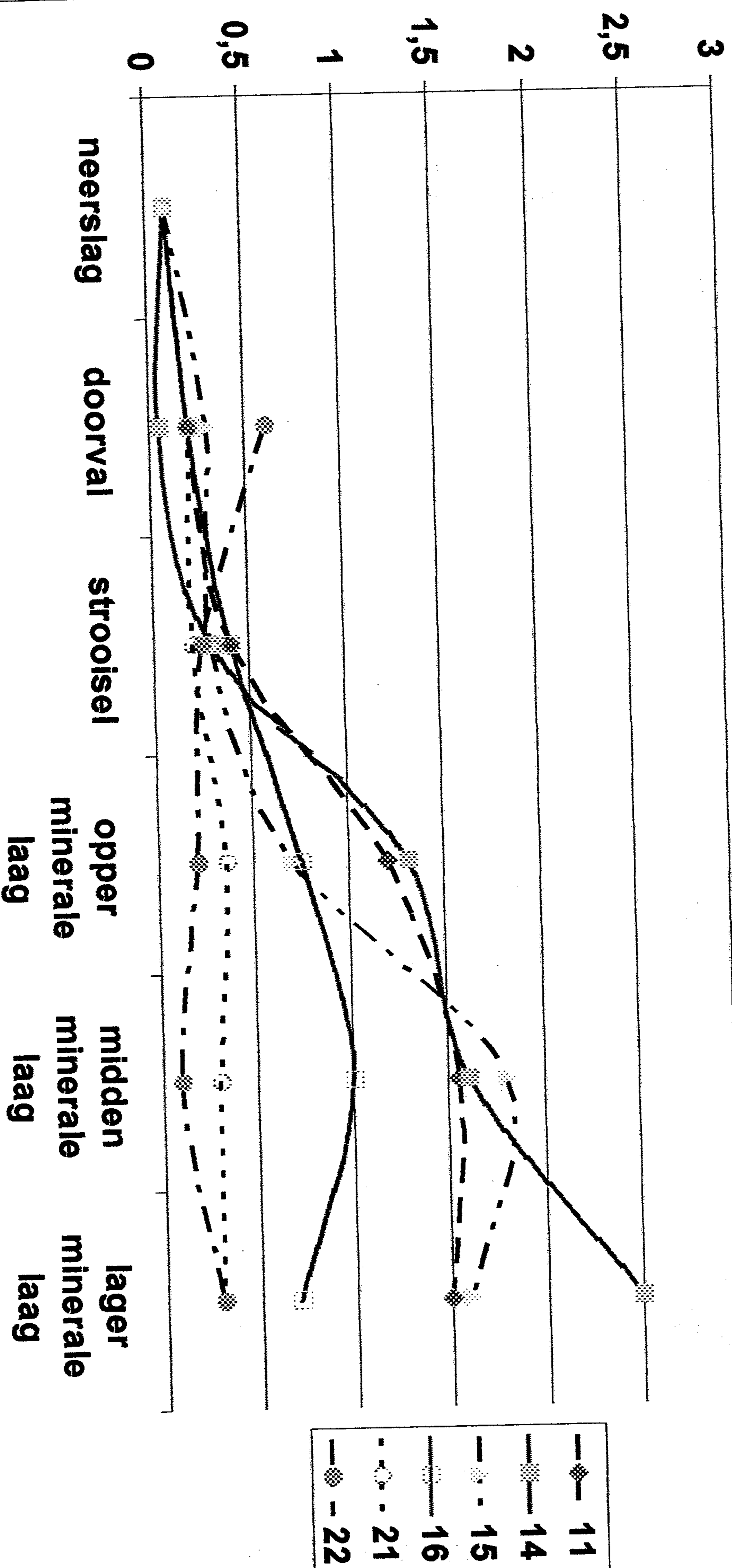


Fig. 1: evolutie van de gemiddelde pH in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)

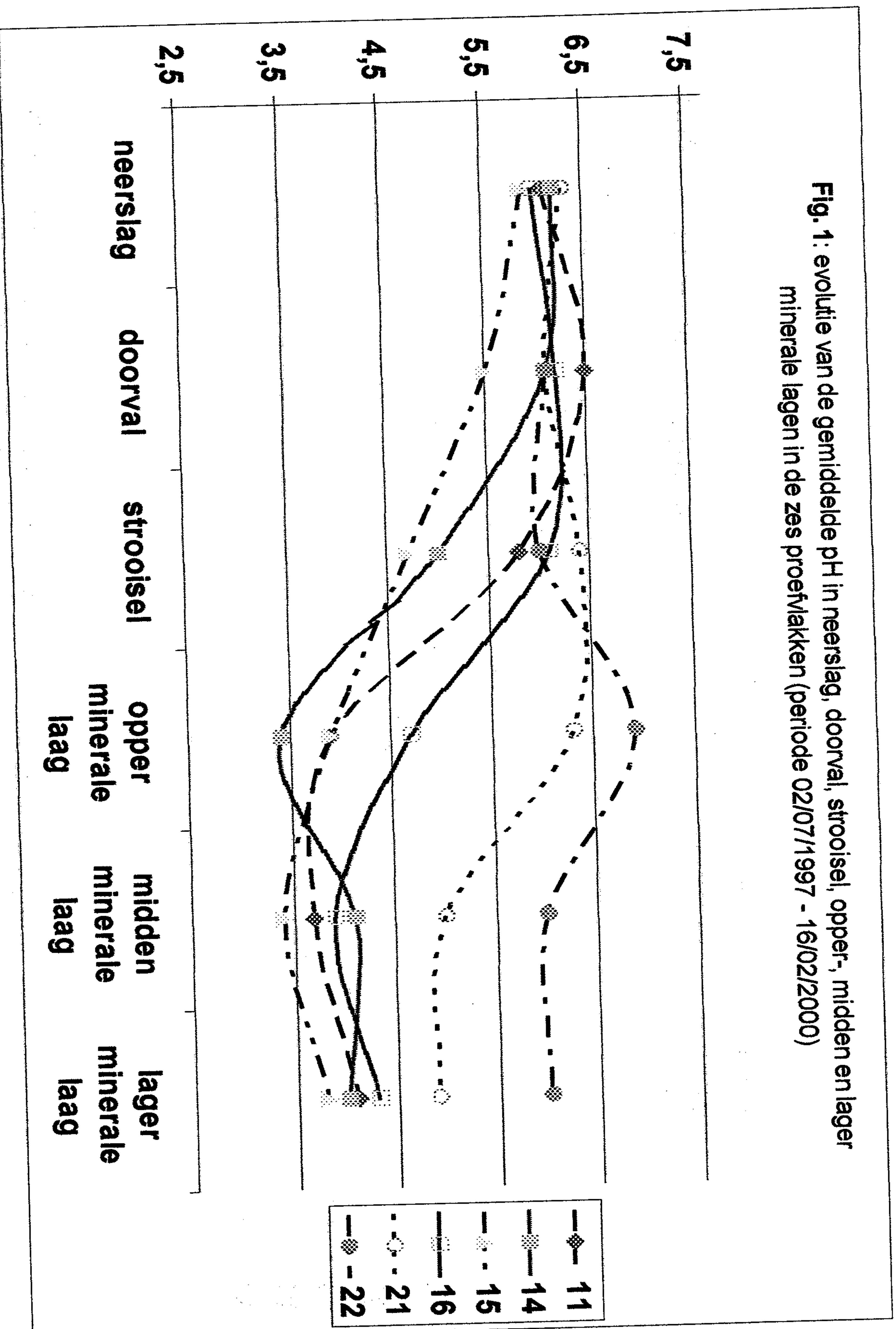


Fig. 3: evolutie van het gemiddelde gehalte aan Al^{+3} (mg l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)

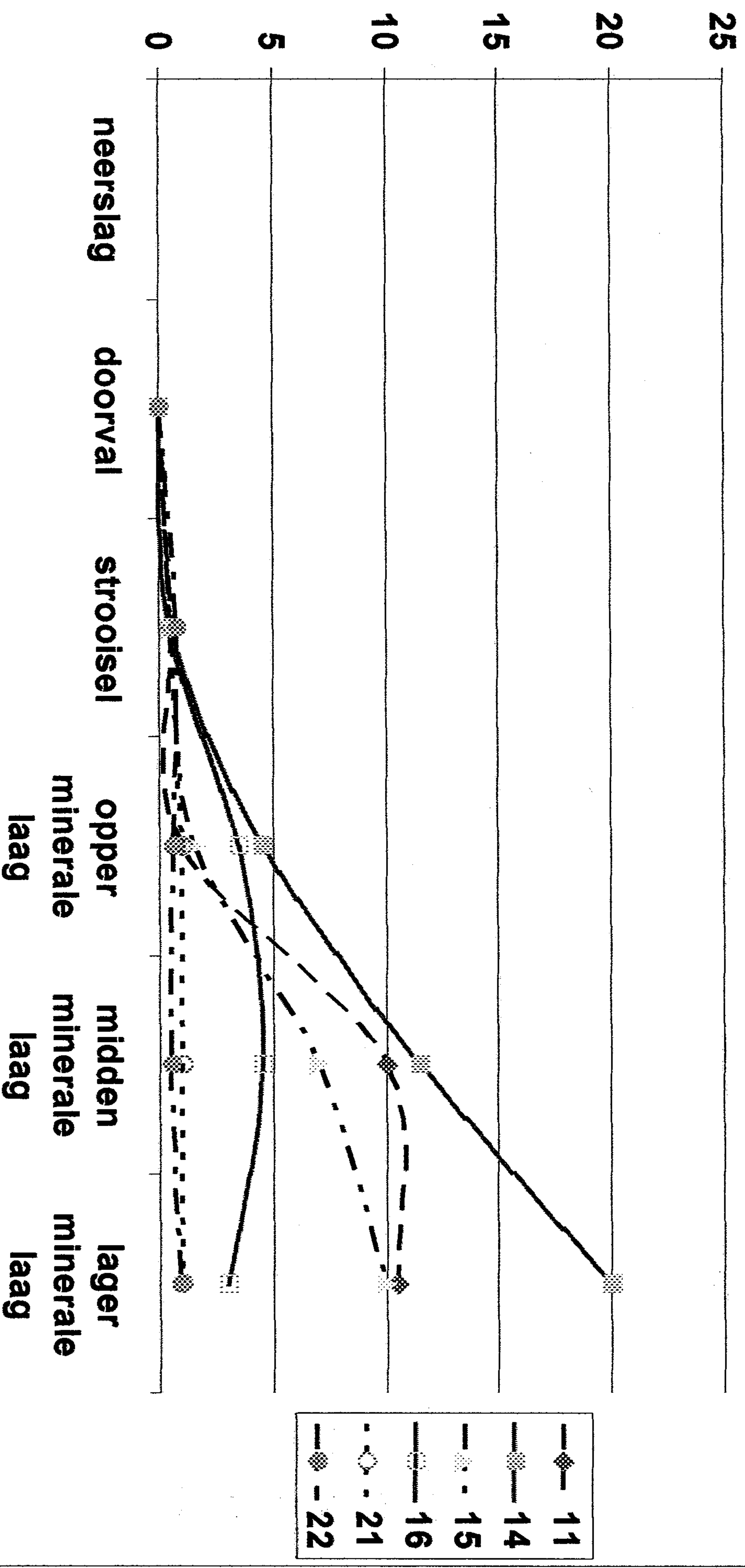


Fig. 6: evolutie van het gemiddelde gehalte aan Cl^- (mg l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)

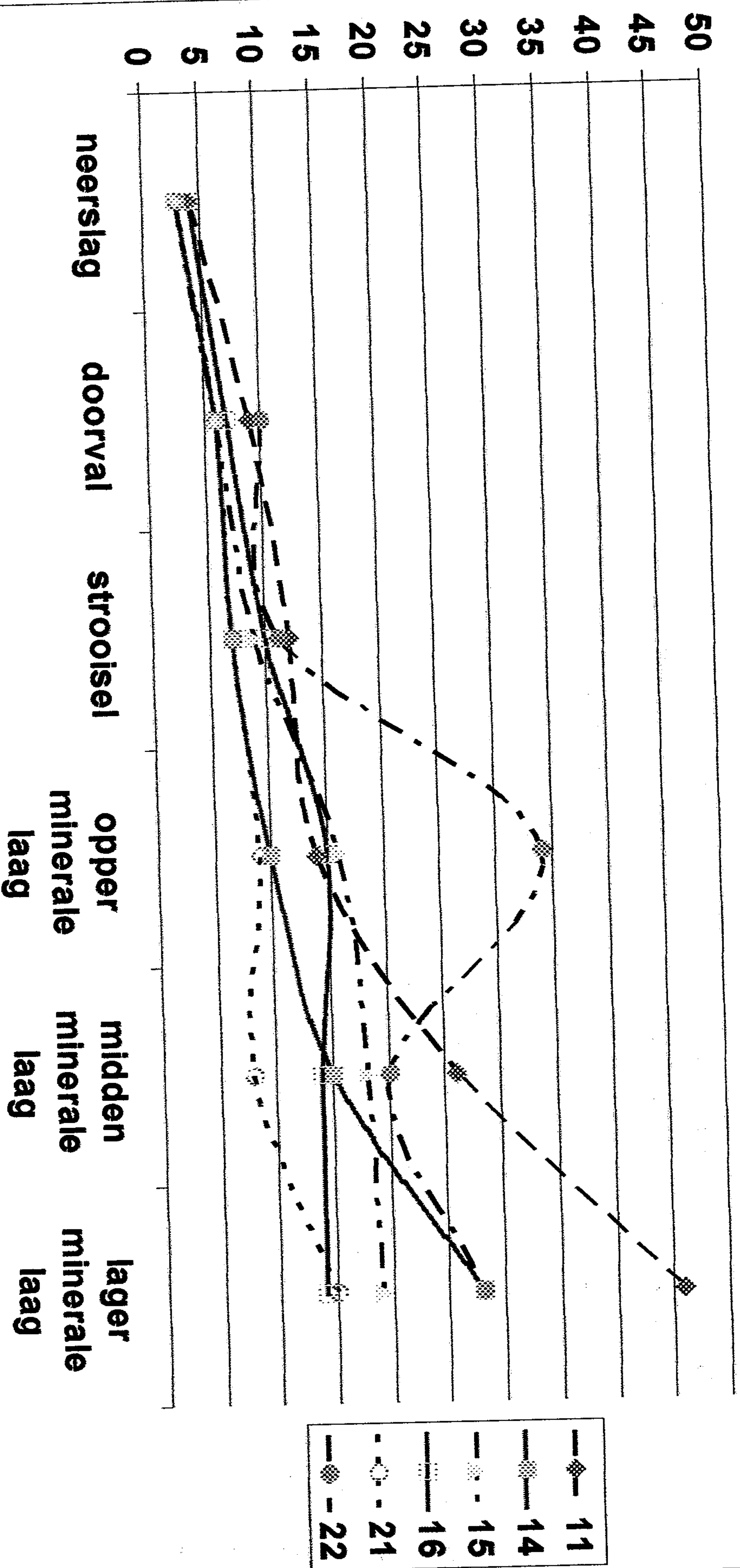


Fig. 5: evolutie van het gemiddelde gehalte aan NO_3^- (mg l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden- en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)

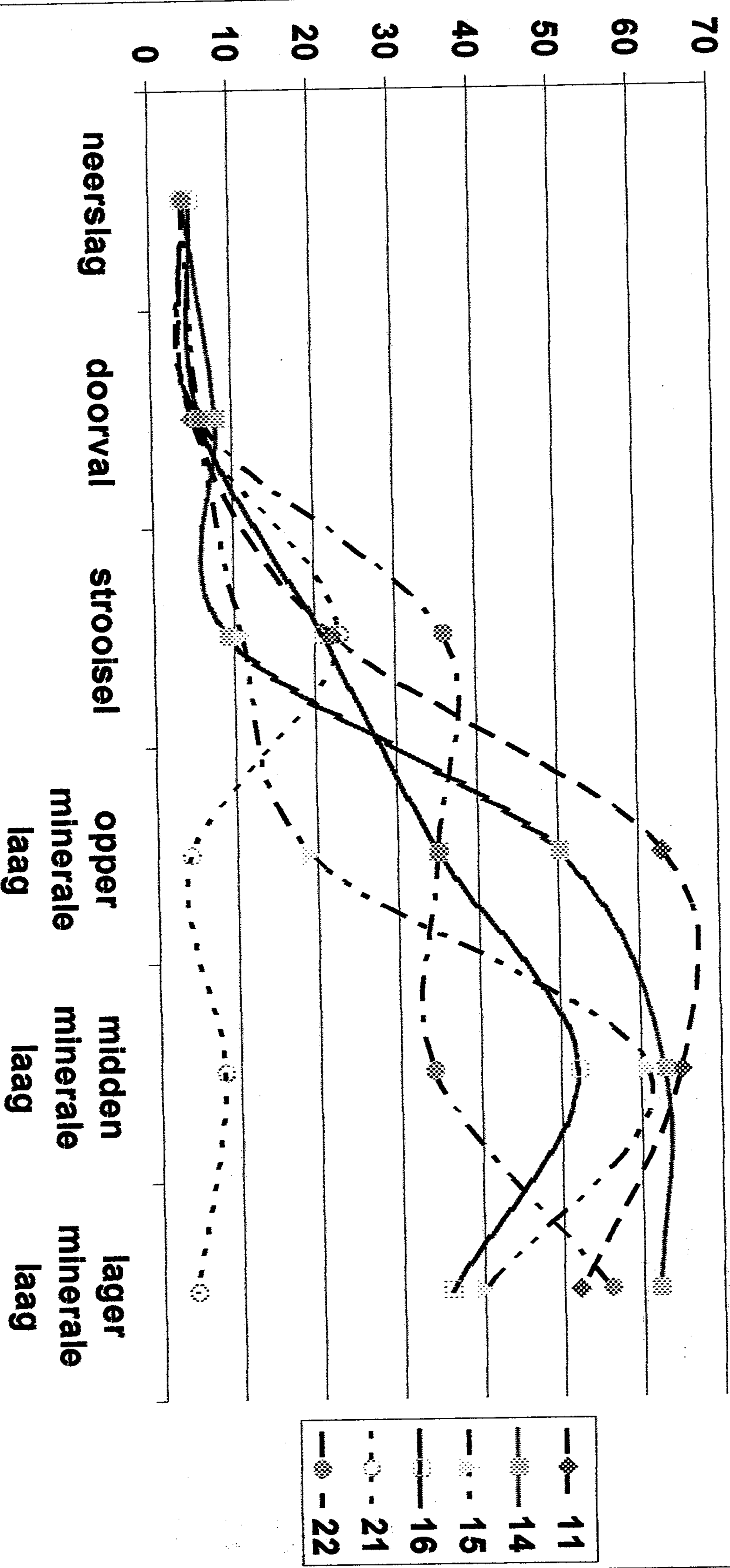


Fig. 8: evolutie van het gemiddelde gehalte aan HCO_3^- (meq l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)

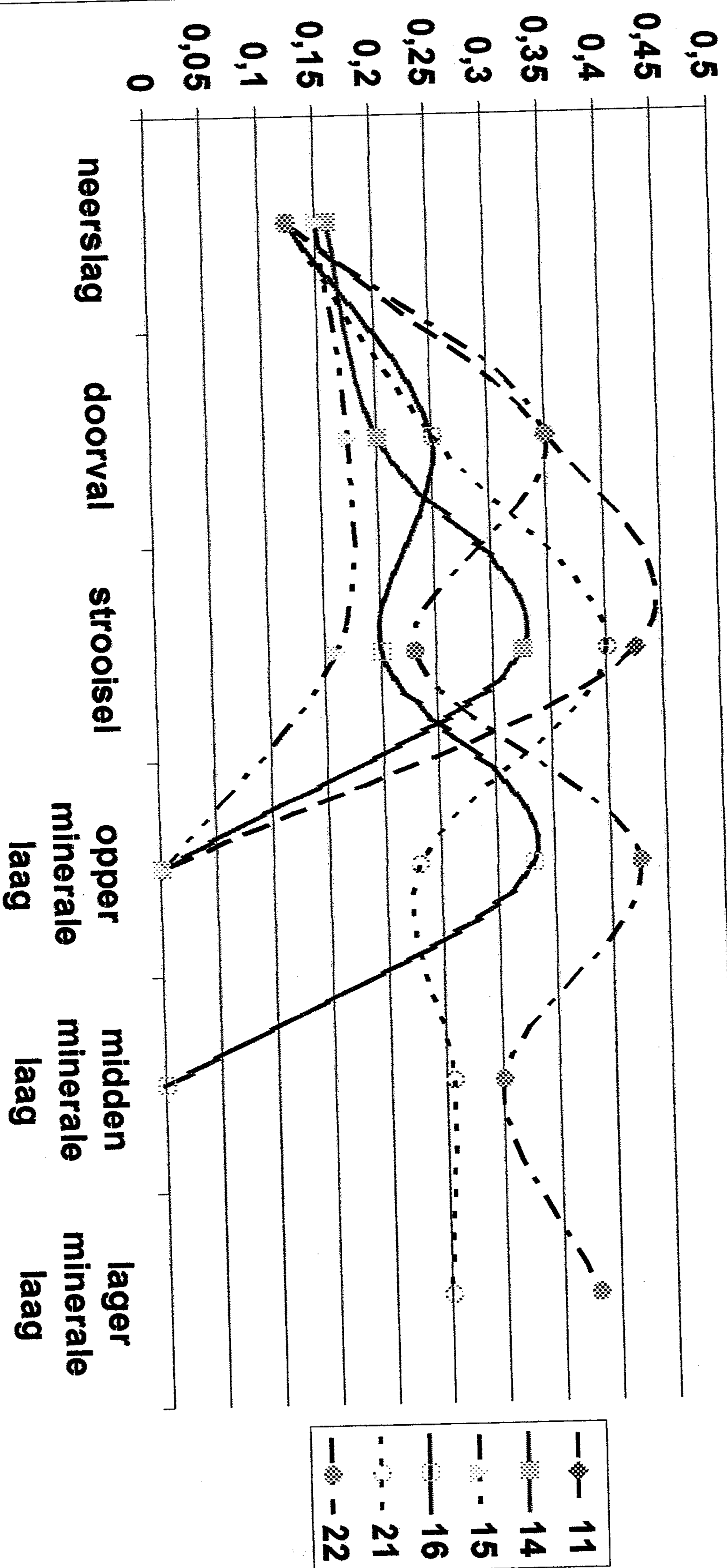
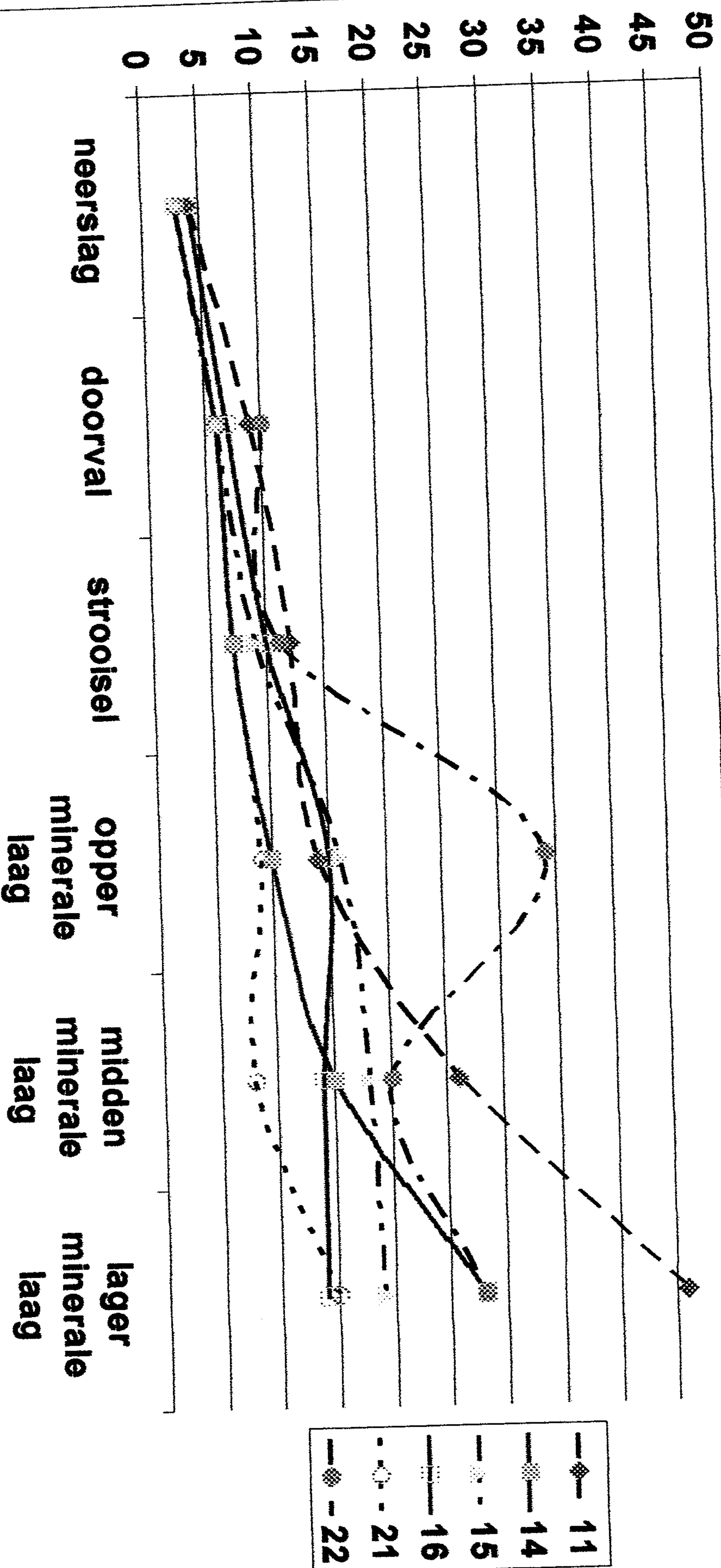
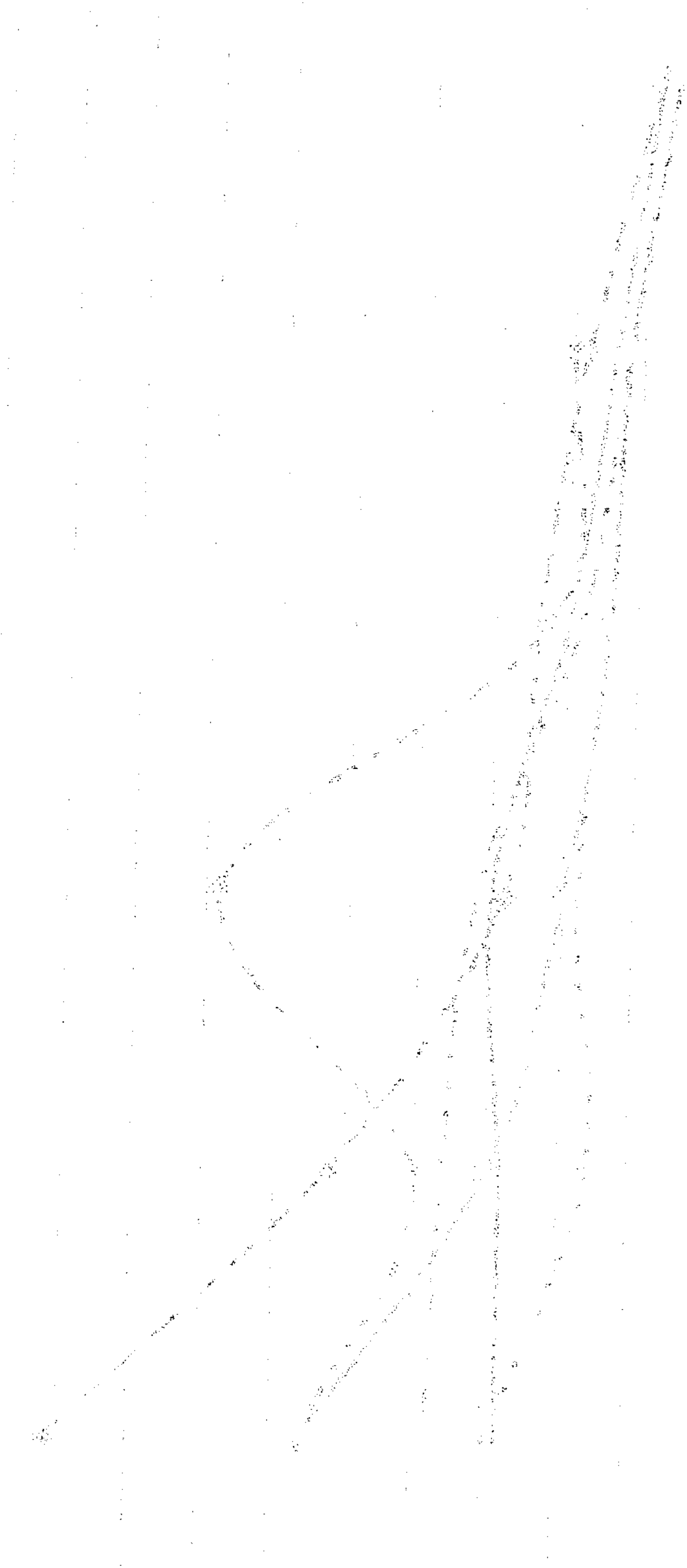


Fig. 6: evolutie van het gemiddelde gehalte aan Cl^- (mg l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)



1. The first part of the report is devoted to a general description of the project and its objectives. It also includes a brief review of the literature on the subject.

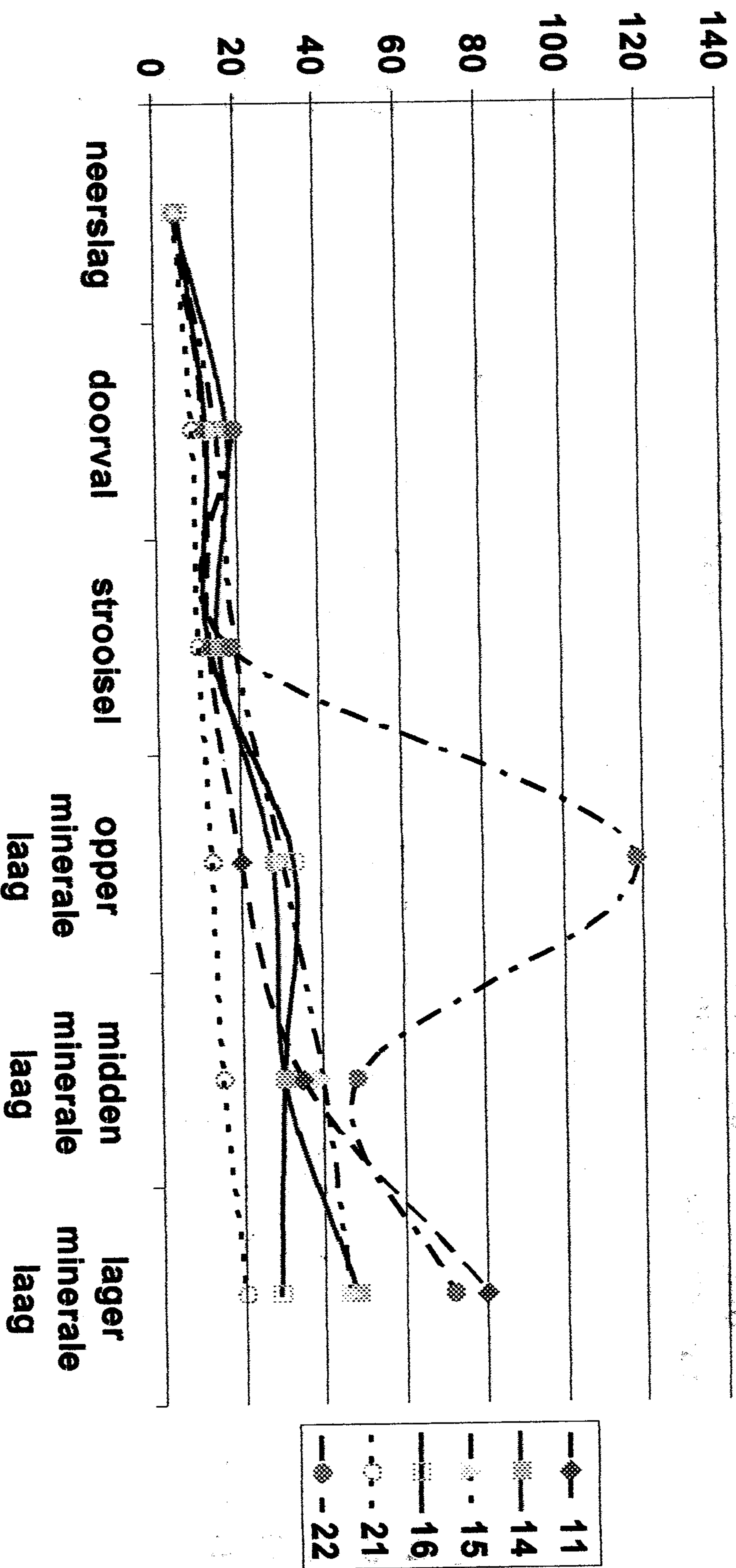
2. The second part of the report describes the methodology used in the study. This includes a detailed description of the experimental design, the data collection procedures, and the statistical methods used for data analysis.



3. The third part of the report presents the results of the study. This includes a detailed description of the data collected, the statistical analysis performed, and the conclusions drawn from the results.

4. The fourth part of the report discusses the implications of the study and suggests areas for future research.

Fig. 7: evolutie van het gemiddelde gehalte aan SO_4^{-2} (mg l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-
midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)



The following table shows the results of the analysis of the samples collected from the different regions of the country. The data are expressed in percentages.

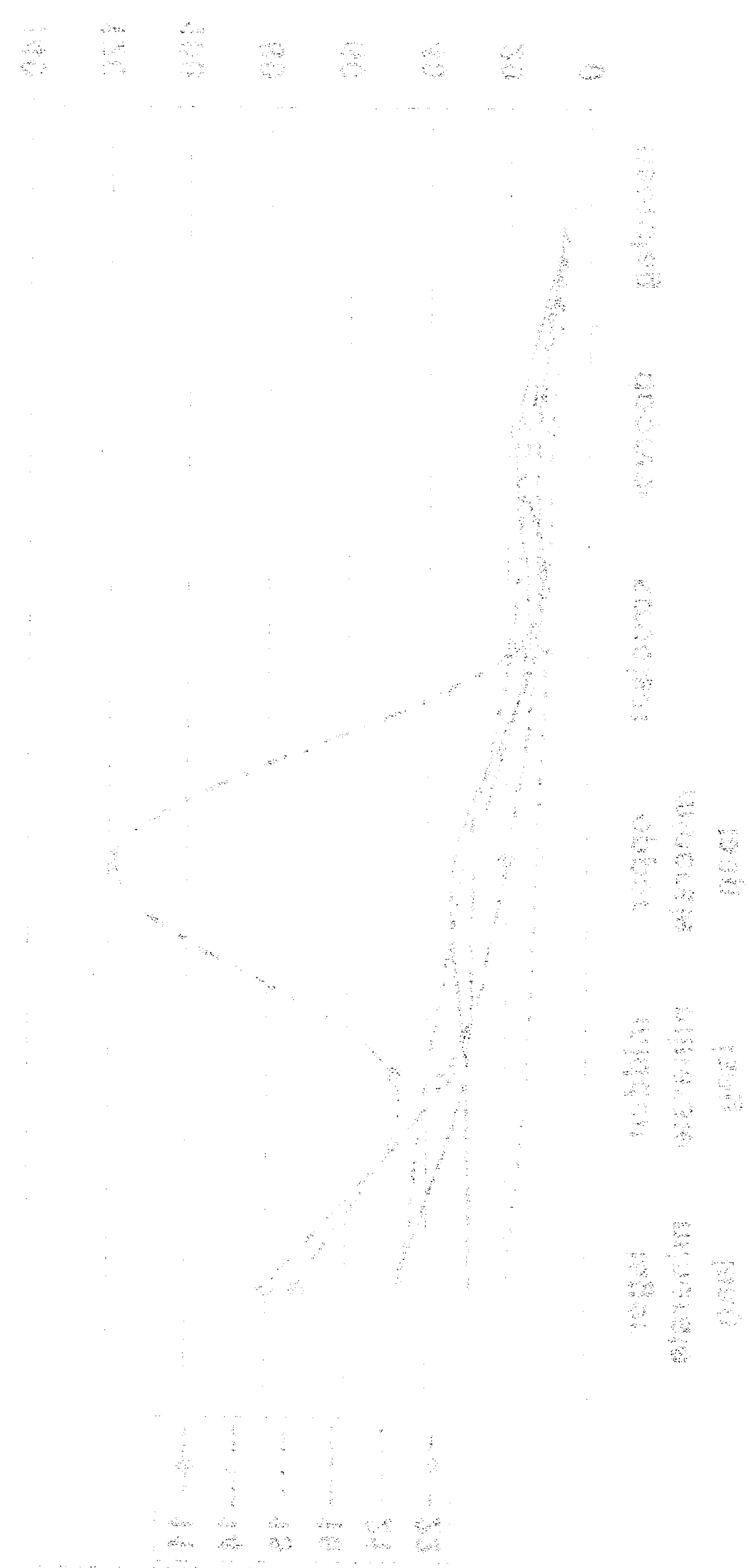
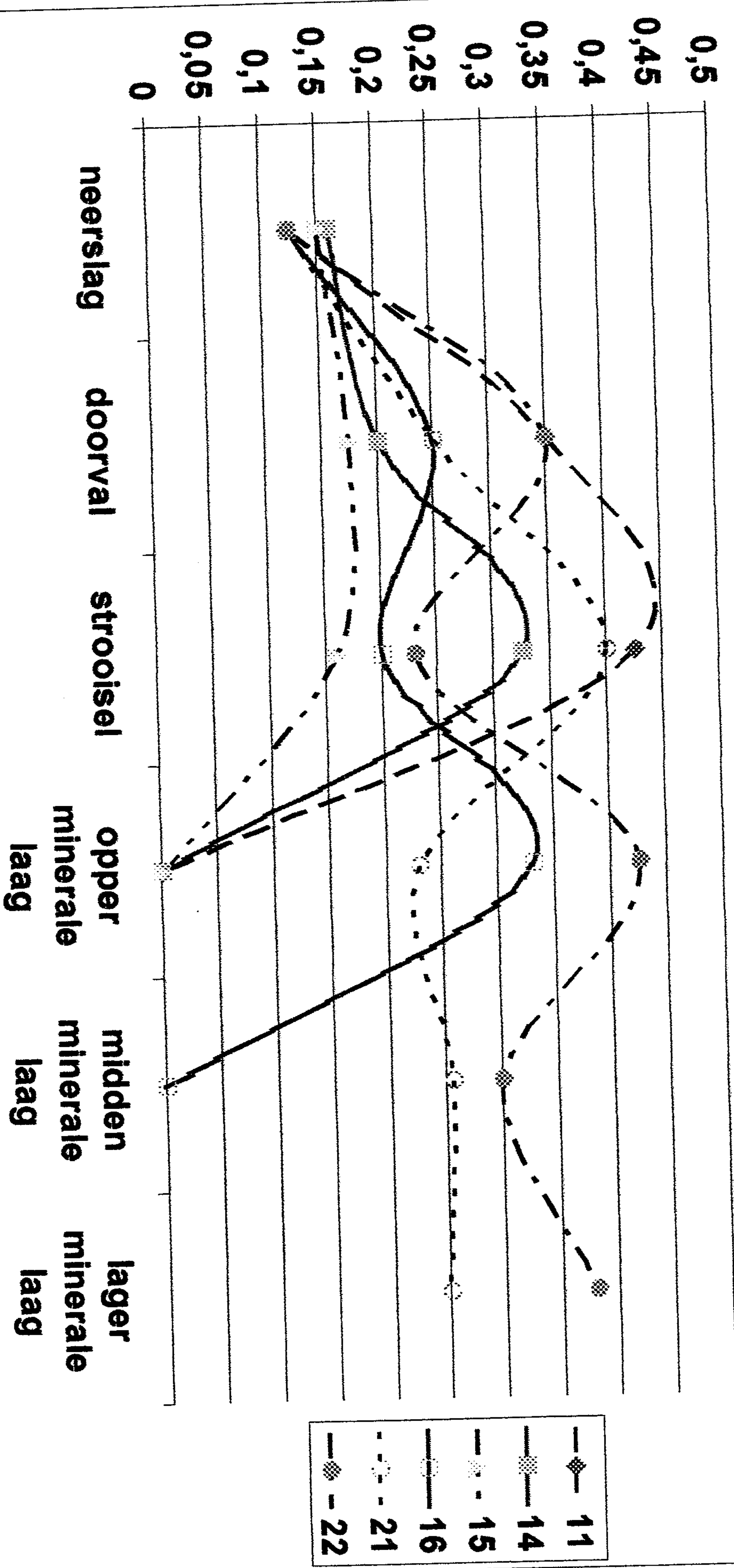


Fig. 8: evolutie van het gemiddelde gehalte aan HCO_3^- (meq l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)



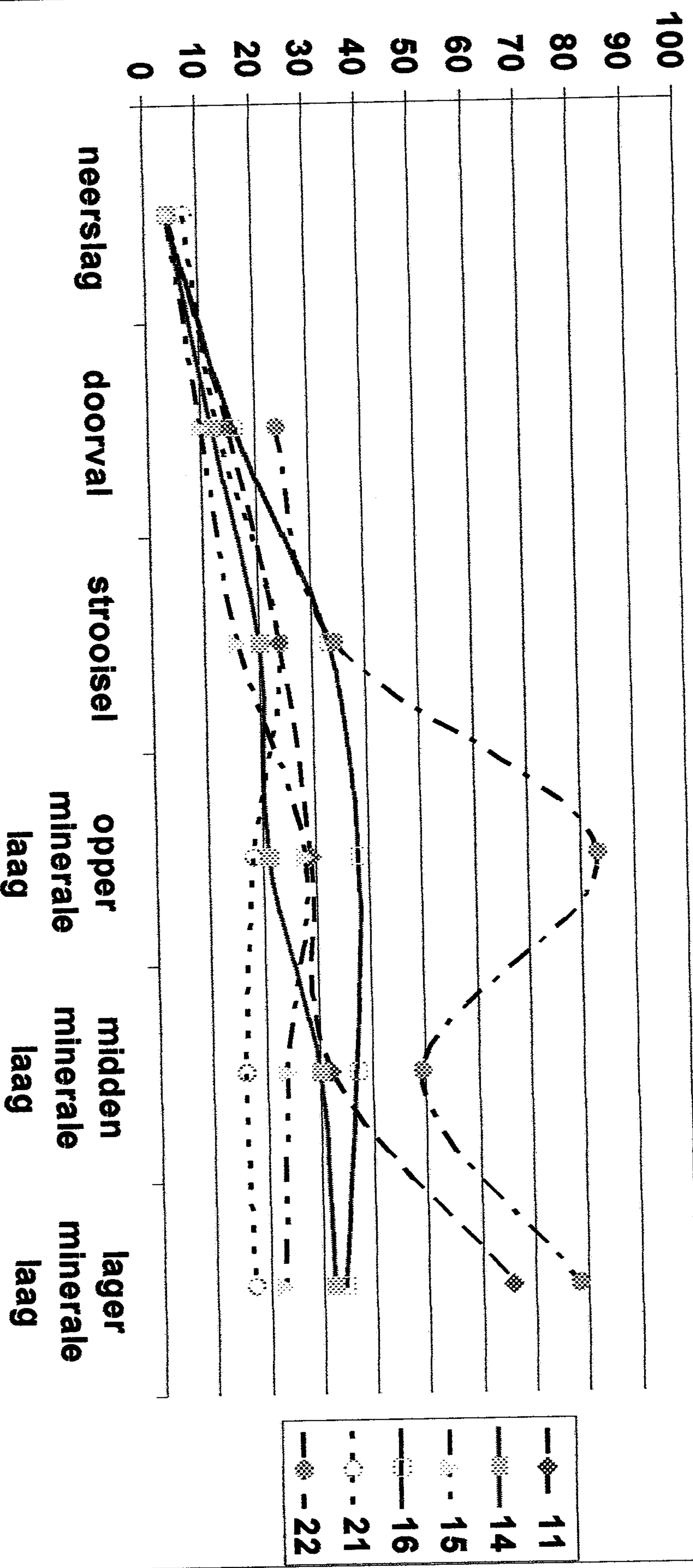
1. The first part of the report is a general introduction to the subject of the study. It discusses the importance of the study and the objectives of the research.

2. The second part of the report is a detailed description of the methodology used in the study. It includes information about the sample size, the data collection methods, and the statistical analysis techniques.

3. The third part of the report is a discussion of the results of the study. It presents the findings of the research and discusses their implications.

4. The fourth part of the report is a conclusion and a list of references. The conclusion summarizes the main findings of the study, and the references list the sources of information used in the research.

Fig. 9: evolutie van het gemiddelde gehalte $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+}$ (mg l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)



**Fig. 7: evolutie van het gemiddelde gehalte aan SO_4^{-2} (mg l^{-1}) in neerslag, doorval, strooisel, opper-
midden en lager minerale lagen in de zes proefMakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)**

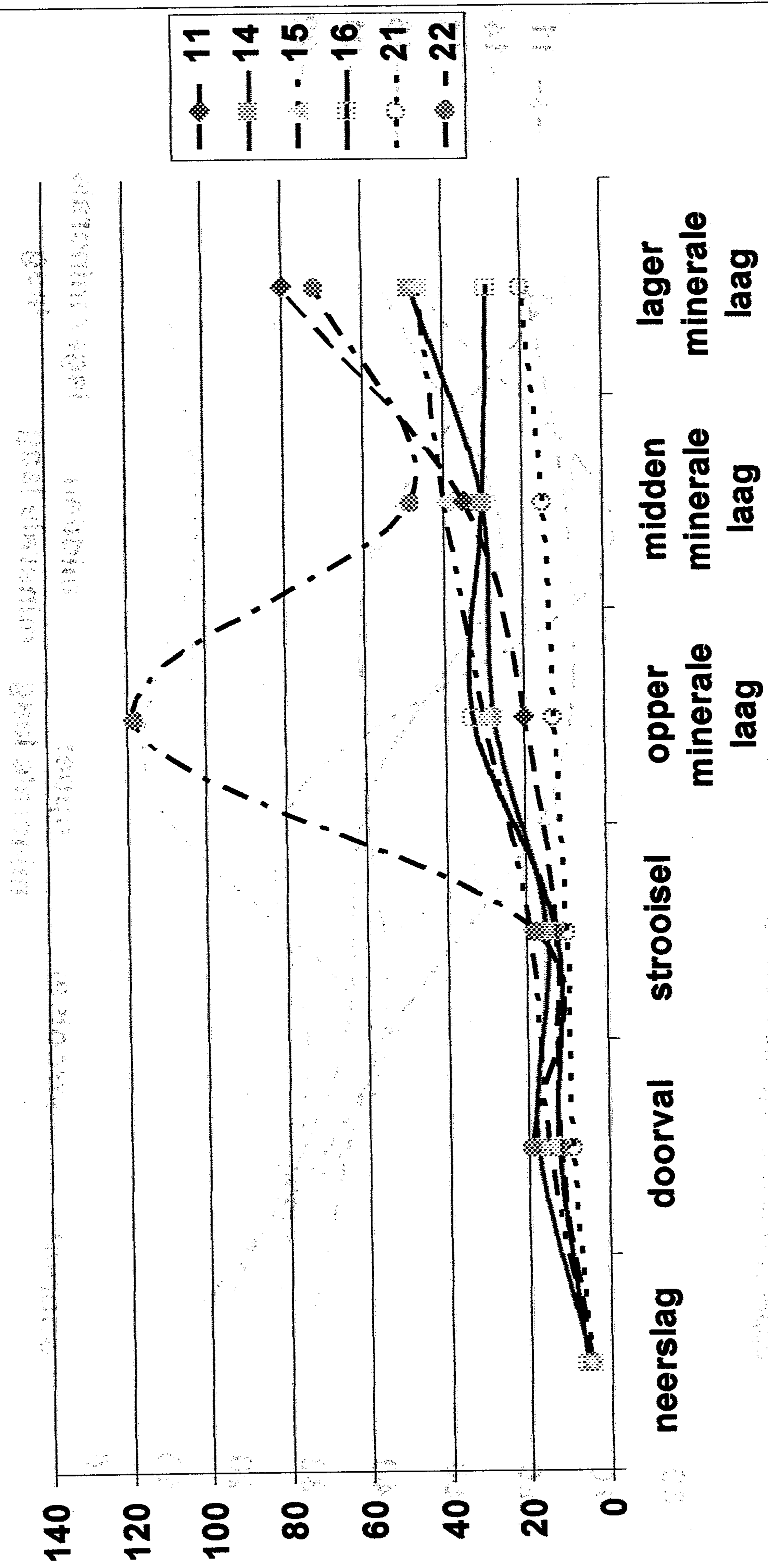
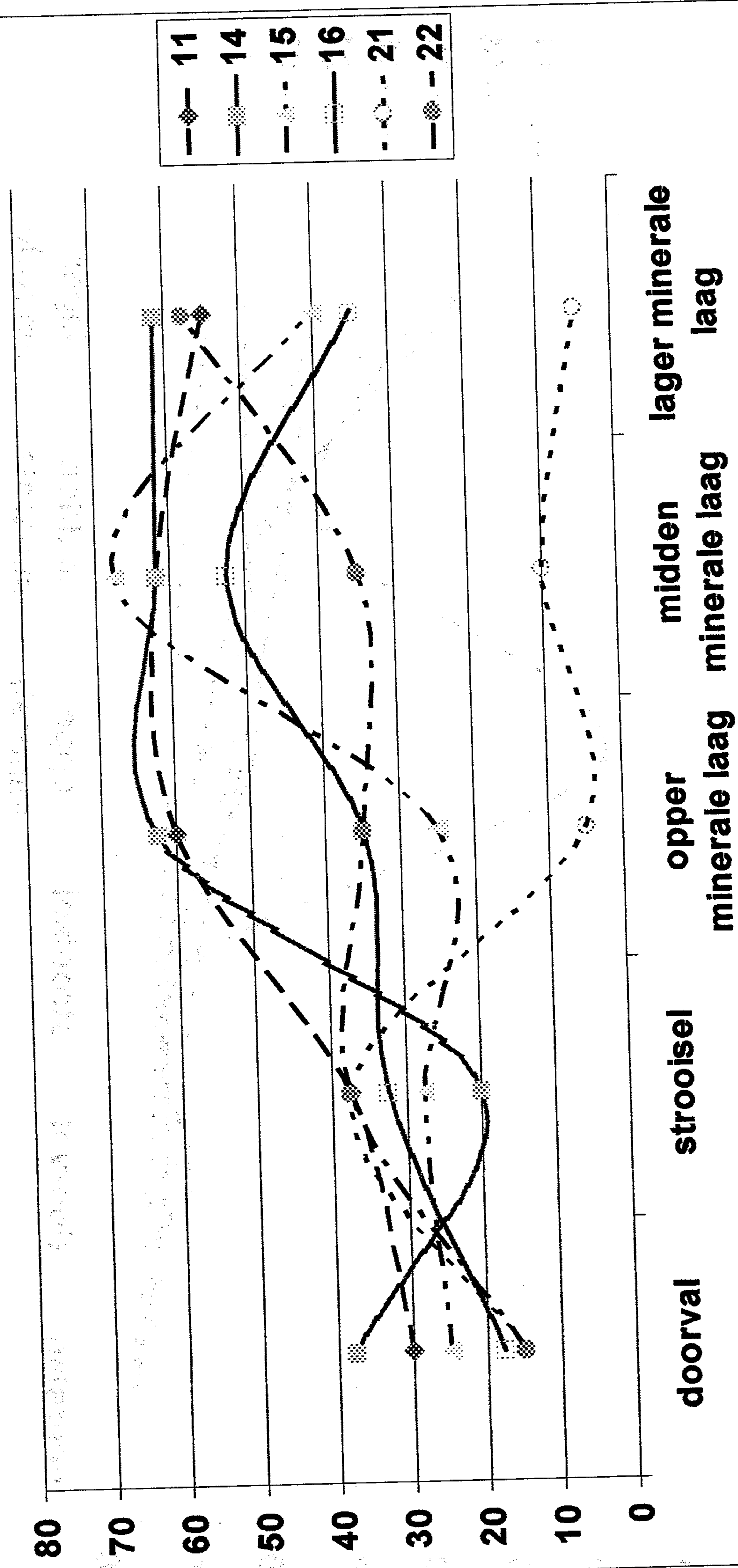


Fig. 10: evolutie van de totale som van ionische N ($\text{NO}_3^- + 3,44 \times \text{NH}_4^+$) (mg l^{-1}) in doorval, strooisel, opper-, midden en lager minerale lagen in de zes proefvlakken (periode 02/07/1997 - 16/02/2000)



Le HET NH₃ (AMMONIAK) PROBLEEM

Prof. FR. DE CONINCK

Samenstelling en eigenschappen

Ammoniak is een gas dat gedurende de vertering van stikstof- houdende verbindingen door alle levende organismen geproduceerd wordt. In gasvorm is het giftig en irriterend. In de atmosfeer reageert dit gas (base) met koolzuur (H₂CO₃) en wordt omgezet in ammonium dat geen giftigheid meer heeft. Het giftige ammoniak is volledig verdwenen.

In contact met zuurstof (O₂) worden het eventueel nog aanwezige ammoniak en in ieder geval ammonium geoxideerd (omgezet) in salpeterzuur (HNO₃). Dit is een sterk zuur, gevaarlijk voor alle levende organismen. Maar in de huidige periode wordt dit zuur geneutraliseerd in de natuur en gedurende die omzetting gaat het over in nitraat (NO₃⁻) dat geen enkele zuurwerking heeft. Dit betekent dat na die reactie (omzetting) van de oorspronkelijke toxiciteit van ammoniak geen spoor meer overblijft maar een nuttig nutriënt geworden is. De milieuwetenschappers wijzen er nergens op dat die zuurheid volledig verdwijnt.

Neutralisatie van salpeterzuur

De neutralisatie van salpeterzuur gebeurt op alle plaatsen in de omgeving. In de atmosfeer reageert het met basen bvb. stofdeeltjes van kalk of van verbranding van organische verbindingen die steeds kationen inhouden zoals van calcium, magnesium, potassium die steeds in dode organische stof aanwezig zijn. In Vlaanderen is het salpeterzuur in de atmosfeer overal volledig omgezet in nitraat. Waarom zou dit juist over de grens in Nederland niet het geval zijn?

In de grond zijn twee mogelijke bronnen van ammonium mogelijk: 1) ammonium dat nog niet geoxideerd was in de atmosfeer; 2) ammonium dat steeds gevormd wordt bij de ontbinding van alle dode resten in de gronden.

Deze twee vormen van ammonium worden normaal geoxideerd tot salpeterzuur. Maar ook dit salpeterzuur wordt geneutraliseerd; a) door de aanwezigheid van bicarbonaat (HCO₃⁻) en van andere componenten aanwezig in de oplossing aangevoerd uit de atmosfeer; deze verbindingen zetten salpeterzuur om in nitraat en koolzuur (H₂CO₃) dat in de atmosfeer verdwijnt; b) door de kationen die als nutriënten in de dode stof aanwezig waren; c) indien het

salpeterzuur niet volledig geneutraliseerd is reageert de overmaat met mineralen die in alle gronden in West-Europa aanwezig zijn.

. Het proces van neutralisatie verschilt volgens de oorspronkelijke samenstelling van de gronden.

Drie verschillende samenstellingen worden onderscheiden

- 1) kalkhoudende gronden, 2) gronden met een grote reserve aan voedingsstoffen bvb. door bemesting, en 3) gronden zonder kalk en met weinig of geen reserve aan voedingsstoffen.

Kalkhoudende gronden

Salpeterzuur reageert met de kalk en wordt omgezet in nitraat en koolzuur (H_2CO_3) of CO_2 dat in de atmosfeer verdwijnt. Dit CO_2 voert de zuurheid van salpeter zuur naar de atmosfeer en geen spoor van zuurheid van salpeterzuur blijft in de grond. Alleen nitraat van calcium blijven achter in de grond. Dit zijn twee belangrijke nutriënten voor gelijk welke vorm van uitbating.

Gronden met grote reserve aan voedingsstoffen

Die reserve bevat een grote hoeveelheid aan kationen calcium, magnesium, potassium en fosfor.

Als zouten of in uitwisselbare vorm. In gronden met een hoog gehalte aan meststoffen is de pH zo hoog dat deze bepaald wordt door de buffer $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$. Er is dus steeds bicarbonaat aanwezig dat automatisch met salpeterzuur reageert en dit laatste omzet in nitraat. Ook hier wordt de zuurheid van salpeterzuur als koolzuur naar de atmosfeer afgevoerd en in de grond blijven alleen nitraten achter.

Gronden zonder kalk en met een kleine of geen reserve aan nutriënten

In deze gronden is de vorming van salpeterzuur absoluut noodzakelijk omdat het de aanwezige mineralen kan afbreken en de ingesloten bestanddelen vrij maakt. Deze mineralen zijn in West-Europa overal silicaten die steeds aluminium bevatten, evenals een aantal nutriënten zoals calcium, magnesium, potassium en ook fosfaat. De zuurheid van salpeterzuur wordt vastgelegd op de SO_4^{2-} kern van de mineralen waardoor deze omgezet wordt in kiezelzuur. Dit kiezelzuur blijft onveranderd in de natuur en spoelt onder die vorm de

zuurheid van salpeterzuur naar het grondwater. De andere componenten worden vrij gemaakt in de bodemoplossing. Het salpeterzuur wordt omgezet in nitraat dat zouten vormt met de vrij gemaakte kationen. Er blijft geen spoor van salpeterzuur achter in de grond. Er wordt ook aluminium vrij gemaakt. Al^{+3} is een relatief sterk zuur dat zuurheid afgeeft en de pH doet dalen. Zijn toxiciteit veroorzaakt de vorming van organische zuren die de totale zuurheid vergroten.

Belangrijke praktische gevolgen

:In alle beschouwde gronden bestaat na de reacties een evenwicht tussen anionen en kationen: er is nooit een overwicht van N-verbindingen over kationen. Er kan dus nooit eutrophie door N-verbindingen ontstaan. Vermits voornoemd evenwicht bestaat kan er ook nooit een overwicht aan N-gehaltes tot stand komen dat aanleiding geeft tot een vermindering van de biodiversiteit.

Wanneer begonnen deze processen van aanvoer van ammoniak en de vorming van salpeterzuur ?

In de oceanen wordt ammoniak gevormd bij de ontbinding van dode organismen en in grote hoeveelheden afgevoerd naar de atmosfeer. Er was dus veel ammoniak in de atmosfeer aanwezig zeer lang vòòr de mens ammoniak in de atmosfeer kon aanvoeren. De ammoniak reageerde aanstonds met het aanwezige koolzuur en vormde ammonium. In contact met zuurstof in de atmosfeer kon het ammonium omgezet worden in salpeterzuur. Dit kon in mindere of meerdere mate omgezet zijn in nitraat.

Maar op de continenten werd gedurende de ontbinding van de dode organische verbindingen in ieder geval ammoniak gevormd dat door oxidatie omgezet wordt in salpeterzuur. Wanneer dit niet volledig geneutraliseerd wordt gedurende de ontbinding van de dode plantenresten, reageert het met de mineralen.

Indien dit Al-silicaten zijn komt veel Al vrij dat zich gemakkelijk verbindt met organische verbindingen en weinig oplosbare organo-Al complexen vormt. Lagen waarin dit gebeurd is komen op vele plaatsen in Vlaanderen en Nederland voor. Ouderdomsbepalingen van radio-actief koolstof in die verbindingen wijzen er op dat de vorming van die complexen duizenden jaren geleden begonnen is. De enige bron van Al zijn de Al-silicaten. Deze mineralen worden dus sinds duizenden jaren afgebroken door salpeterzuur dat in nitraat omgezet wordt,

gedeeltelijk door de levende organismen gebruikt wordt als nutriënt, gedeeltelijk uitspoelt naar het grondwater in de vorm van zouten van alle aanwezige kationen.

Gedrag van ammoniak

In de milieustudies worden veel experimenten op het gedrag van ammoniak vermeld maar al die proeven moeten steeds uitgevoerd worden in een afgesloten ruimte terwijl in de natuur nooit een beperking in de omgeving kan uitgevoerd worden; daarom kan een samenstelling, identiek aan deze van de atmosfeer, onmogelijk bekomen worden bij het uitvoeren van de voorgaande experimenten. Zelfs indien men natuurlijke atmosfeer zou gebruiken brengt het toevoegen van een vreemde verbinding een volledig andere omgeving te weeg. Als voorbeeld wordt het toevoegen van ammoniak aan een bepaald volume van atmosfeer gegeven. In de vrije natuur

kan het toegevoegde ammoniak zich zonder enige beperking in de atmosfeer verspreiden waardoor de concentratie van het gas zeer snel terugvalt op de natuurlijke concentratie en gemakkelijke reacties uitvoert met aanwezige verbindingen bvb. koolzuur (CO_2). Hierdoor wordt het omgezet in ammonium en de hoge pH en de giftigheid verdwijnen. Indien de toevoeging in een beperkt volume gebeurt gaat de ontspanning van het toegevoegde gas veel trager en is ook de reactie met CO_2 veel moeilijker omdat geen vernieuwing van het CO_2 gehalte in de beperkte ruimte plaats vindt. Dit wordt best uitgedrukt door de verhouding ammoniak/ammonium: in open volume blijft die verhouding constant ; in een gesloten volume verhouding verlaagt de verhouding, waardoor de omzetting van ammoniak naar ammonium vertraagd wordt.

Alle zogenaamde studies over de invloed van bepaalde verbindingen op het milieu hebben het zelfde gebrek : zij zijn uitgevoerd in kunstmatige voorwaarden die geen werkelijke weergave zijn van wat in de natuur gebeurt.

Beknopt overzicht van het gedrag van ammoniak in de natuur

Enkele eenvoudige ^vscheikundige principes

Elk chemisch element heeft een specifiek symbool aangeduid door een hoofletter. De elementen die ons hier bezig houden zijn de volgende:

H: waterstof ; O: zuurstof ; C: koolstof ; N: stikstof ; Ca: calcium ; Mg: ^{al}magnesium ; K: pottasium ; Si: silicium ; S: zwavel

magnesium

te

De chemische elementen maken verbindingen met elkaar of met andere elementen waarbij scheikundige reacties optreden.

Twee scheikundige reacties zijn hierbij belangrijk

Zuur-base reacties

Een zuur is een verbinding die H^+ kan afgeven (waterstof met een lading van +1)

Een base is een verbinding die H^+ kan opnemen

Een voorbeeld is de reactie van H_2CO_3 (koolzuur) met NH_3 (ammoniak) die (HCO_3^-) bicarbonaat en NH_4^+ (ammonium) geeft

Oxido-reductie reactions

Deze reactie zijn in principe te wijten aan het binden van zuurstof of het verhogen van zuurstof

Een voorbeeld is de oxidatie van NH_4^+ (ammonium) tot HNO_3 (salpeterzuur) waarbij zuurstof aangehecht of verhoogd wordt

Een andere belangrijke reactie is het neutraliseren van een zuur door een base of omgekeerd

Voorbeeld: het neutraliseren van 2 HNO_3 (salpeterzuur) door $CaCO_3$ (calciumcarbonaat): het zuur reageert met CO_3 , vormt Ca^{+2} en 2 NO_3^- (nitraat) en H_2CO_3 (koolzuur) dat naar de atmosfeer ontsnapt en zo de zuurheid volledig uit de bodem verwijderd

HET GEDRAG VAN NH_3

Dit gedrag gaat in opeenvolgende stappen

- 1) NH_3 wordt, ook in volledig natuurlijke omstandigheden, in de atmosfeer aangevoerd, maar het reageert aanstonds met H_2CO_3 (koolzuur) dat overal in de atmosfeer aanwezig is en wordt omgezet in NH_4^+ (ammonium) waardoor de hoge pH en de giftigheid verdwijnen.
- 2) Oxidatie van NH_4^+ : NH_4^+ komt in de bodem op twee manieren:
 - a. Aangevoerd uit de atmosfeer: oxidatie van deze vorm hangt af van de samenstelling van de oplossing. In de atmosferische oplossing zijn meestal kationen en ook een hoeveelheid bicarbonaat (HCO_3^-) aanwezig. Hierdoor wordt de geproduceerde zuurheid volledig of gedeeltelijk geoxideerd. Er wordt dus HNO_3 en NO_3^- gevormd (nitraat).
 - b. De ontbinding van dode plantenresten, die altijd N-verbindingen bevatten vormt steeds NH_4^+ . Dit wordt ook geoxideerd, maar de aanwezige kationen neutraliseren het gevormde HNO_3 geheel of gedeeltelijk. Er wordt dus opnieuw HNO_3 of/ en NO_3^- gevormd.

- 3) Indien nog HNO_3 aanwezig is, reageert dit met de mineralen in de bodem en wordt opnieuw omgezet in NO_3^- . Met kalk verdwijnt de zuurheid als CO_2 in de atmosfeer. Met silicaten wordt ~~HNO₃~~^{de zuurheid} omgezet in kiezelzuur dat uit de bodem afgevoerd wordt en zodanig uit de grond verdwijnt.

Beide reacties zijn noodzakelijk omdat hierdoor de ontbrekende nutriënten vrijgemaakt worden.

De oxidatie van NH_3 is dus absoluut niet schadelijk, maar zelfs onontbeerlijk, omdat het NO_3^- vrijmaakt voor de voeding.