

Geochemie van molybdeen in relatie tot (water)bodemkwaliteit, gewaskwaliteit en diergezondheid

Geochemie van molybdeen in relatie tot (water)bodemkwaliteit, gewaskwaliteit en diergezondheid

R.P.J.J. Rietra en J. Harmsen

Alterra-rapport 1281

Alterra, Wageningen, 2005

REFERAAT

R.P.J.J. Rietra en J. Harmsen, Alterra, 2005. *Geochemie van molybdeen in relatie tot (water)bodemkwaliteit, gewaskwaliteit en diergezondheid*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1281. 25 blz.; 1 tab.; 35 ref.

Molybdeen en sulfaat verslechteren de opname van koper bij herkauwers, waardoor kopergebrek bij normale kopergehalten in diervoeders kan ontstaan. Het is van belang om te begrijpen hoe en wanneer dergelijke situaties zich kunnen voordoen. Het onderzoek beschreven in deze rapportage richt zich op het gedrag van molybdeen in de bodem en waterbodem. Onderscheid in deze twee situaties is van belang omdat de redoxpotentiaal van grote invloed is. De verspreiding van baggerspecie, die plaatsvindt bij het onderhoud van de sloot zorgt voor een menging van de bodem met de te verspreiden waterbodem. Molybdeen geaccumuleerd in de waterbodem kan dan weer beschikbaar komen voor opname in de plant.

Trefwoorden: molybdeen, molybdaat, plantopname, diergezondheid, veevoeder, kopergebrek

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door € 15,- over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 1281. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2005 Alterra
Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info.alterra@wur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Voorkomen van molybdeen	13
2.1 Algemeen	13
2.2 Chemie in oplossing	14
2.3 Vastlegging in geoxideerde bodems	14
2.4 Mineralen en effecten van redox op molybdeen	16
2.5 Modelleren van gedrag van molybdeen	17
3 Hypothese over gedrag van molybdeen aan de slootkant	19
4 Conclusies en aanbevelingen	21
Literatuur	23

Woord vooraf

Het onderzoek beschreven in deze rapportage richt zich op het gedrag van molybdeen in de bodem en waterbodem. Molybdeen neemt deel aan een groot aantal chemische processen in bodem, waterbodem en water. Processen die ook samenkomen als de waterbodem als bagger wordt verspreid op aanliggende landbouwpercelen. Molybdeen is een essentieel sporenelement voor planten, maar kan in grotere hoeveelheden door planten worden opgenomen. Het onderzoek is uitgevoerd omdat molybdeen invloed heeft op de beschikbaarheid van koper in veevoeder. Molybdeen kan deze beschikbaarheid sterk beïnvloeden waardoor vee last kan krijgen van kopertekort. Het onderzoek is een onderdeel van het project 'Waterkwaliteit Klein Oppervlaktewater', dat deel uitmaakt van het LNV onderzoeksprogramma 'Waterbeheer' (programma 417) Naast dit onderzoek is door Animal Sciences Group – Nutrition & Food (Jongbloed et al., 2005) onderzoek uitgevoerd naar de koper- molybdaat- en zwavelgehalten in veevoeder.

Samenvatting

Molybdeen en sulfaat verslechteren de opname van koper bij herkauwers, waardoor kopergebrek bij normale kopergehalten in diervoeders kan ontstaan. Het is daarom van belang om te begrijpen hoe en wanneer dergelijke situaties zich kunnen voordoen. Het onderzoek beschreven in deze rapportage richt zich op het gedrag van molybdeen in de bodem en waterbodem. Onderscheid in deze twee situaties is van belang omdat de mate van aërobie van grote invloed is. De belangrijkste factoren die het gedrag van molybdeen bepalen zijn: pH, redoxpotentiaal, organische stof, ijzer en aluminium (hydr)oxiden en zwavel.

Speciale aandacht is besteed aan het effect van het verspreiden van baggerspecie op de aanliggende landbodem. Hierbij wordt de anaërobe waterbodem omgezet in een aërobe grond. De hiermee gepaard gaande veranderingen in eigenschappen kunnen gevolg hebben voor de beschikbaarheid van molybdeen. Dit kan aanleiding zijn voor een tijdelijke verhoging van het molybdeengehalte in veevoeder. Bovendien kan door bijvraat de opname van molybdeen via de grond (tijdelijk) worden verhoogd.

De resultaten van het onderzoek van de Animal Sciences Group – Nutrition & Food (Jongbloed et al., 2005) laten zien dat de beschikbaarheid van koper in veevoeder lager is in gebieden waar de in dit rapport beschreven processen optreden die aanleiding kunnen geven tot verhoogde molybdeengehalten. Het is nog niet duidelijk in hoeverre de verspreiding van baggerspecie hierbij een rol heeft gespeeld. Dit laatste aspect vraagt om nader onderzoek.

1 Inleiding

Aanleiding voor dit onderzoek zijn de door de EU voorgestelde nieuwe maximaal toegelaten gehalten aan o.a. koper in diervoeders. Deze nieuwe gehalten zijn lager dan tot nu toe. In het algemeen zijn deze gehalten voldoende om in de dierbehoefte te voorzien, maar onder speciale omstandigheden kan de kopervoorziening voor met name herkauwers in het minimum verkeren. Molybdeen en sulfaat verslechteren namelijk de opname van koper bij herkauwers, waardoor kopergebrek bij normale kopergehalten in diervoeders kan ontstaan. Het is daarom van belang om te begrijpen hoe en wanneer dergelijke situaties zich kunnen voordoen. Bij vee kunnen toxiciteitsproblemen ontstaan indien de gehalten aan molybdeen in voedingsgewas hoger zijn dan ca. 5 mg/kg droge stof. Gronden met een hoog gehalte aan molybdeen kunnen gewassen voortbrengen die niet toxisch zijn voor vee mits de pH van de bodem voldoende laag is (Davies 1956).

Molybdeen is een essentieel sporenelement voor planten. Tekorten leiden tot verminderde groei, maar toxische effecten bij hogere concentraties komen bij planten niet of nauwelijks voor. Hierdoor kunnen gehalten in gewassen hoog oplopen (soms oplopen tot meer dan 200 mg/kg droge stof) zonder waarneembare negatieve effecten op de plant zelf. Molybdeen is ook voor dieren een essentieel sporenelement. Bij vee kan door gebrek aan molybdeen de ziekte van Whiptail ontstaan. Deze ziekte komt voor op gronden met een laag molybdeen gehalte, maar ook op gronden waar de beschikbaarheid van molybdeen laag is door een hoog ijzergehalte in combinatie met een lage pH. (Goldberg 1996).

Het onderzoek beschreven in deze rapportage richt zich op het gedrag van molybdeen in de bodem en waterbodem. Hiernaast is door Animal Sciences Group – Nutrition & Food (Jongbloed et al., 2005) onderzoek uitgevoerd naar de koper-molybdaat- en zwavelgehalten in veevoeder. Speciale aandacht wordt besteed aan het effect van het verspreiden van baggerspecie op de aanliggende landbodem. Hierbij wordt de anaërobe waterbodem omgezet in een aërobe grond. De hiermee gepaard gaande veranderingen in eigenschappen kunnen gevolg hebben voor de beschikbaarheid van molybdeen. Bovendien kan door bijvraat de opname van molybdeen via de grond (tijdelijk) worden verhoogd.

2 Voorkomen van molybdeen

2.1 Algemeen

Molybdeen (Mo) komt geconcentreerd voor in zuurstofarme en zuurstofloze mariene afzettingen (Bertine en Turekian, 1973). molybdeenertsen bevatten 1 à 76 g molybdeen per kg. Het molybdeen komt in deze afzettingen en zogenaamde “black shales” voor in kristallijne en amorfe vormen van MoS_2 , maar merendeels in andere vormen in relatie met organische stof, ijzer (Fe) en zwavel (S), waarbij de oxidatiegraad tussen IV en VI ligt (Helz et al., 1996).

In Nederland is het gehalte aan molybdeen in grondwater beperkt vastgelegd in de meetnetten van het RIVM. Er zijn metingen in grondwater van 60 landbouwbedrijven op zand, drie bedrijven op klei maar er zijn geen metingen op veengrond uitgevoerd. Een groot deel van de gehalten ligt beneden de detectiegrens van 0,1-0,4 $\mu\text{g/l}$ en de bovengrens van de 90% percentielwaarde is 1,6 $\mu\text{g/l}$ molybdeen (Fraters et al., 2001). In Zuid-Holland bedraagt de 90-percentielwaarde in de veenweidegebieden 23 $\mu\text{g/l}$ Mo (Stoop en Rennen, 1991). Hoge molybdeenconcentraties gaan vaak samen met hoge chloride-concentraties volgens Stuyfzand (1991): $[\text{Mo}] = 0,5 + 0,00049 [\text{Cl}]$ (waarbij Cl in mg/l en Mo in $\mu\text{g/l}$, gebaseerd op molybdeedata van <0,1-6,2 $\mu\text{g/l}$). Aangezien Cl-concentraties in bijvoorbeeld Noord-Holland variëren tussen 100 en 10000 mg/l, suggereert de relatie dat molybdeen zou kunnen variëren van 0,5 tot 5,5 $\mu\text{g/l}$.

Stoop en Rennen (1991) noemen drie provinciale rapporten met vermeldingen van molybdeengehalten in Zuid-Holland: 21-39 mg/kg Mo in klei- en veengebieden, gemiddeld 4 mg/kg Mo in veenweidegebieden en 2 mg/kg Mo in kleigebieden. Het molybdeengehalte in Deense zandgronden en ultisols is gering (<0,5 mg/kg Mo; 58 monsters; 3,8 <pH< 6,9) zo blijkt uit het HNO_3 -extraheerbaar molybdeen (Bibak et al., 1994). Het natuurlijk voorkomen van molybdeen is gerelateerd aan het kleigehalte en het dithioniet extraheerbaar ijzergehalte.

Uit een inventarisatie van koper in veevoeding (Jongbloed et al., 2005) blijkt dat kopertekort (door het vee adsorbeerbaar koper) in veevoeder vooral voorkomt in West- en Noord-Nederland, met name in de kop van Noord-Holland, zuidelijk deel Friesland, het oostelijk deel van Groningen, Goeree-Overflakkee en Walcheren (postcode gebieden 16, 17, 18, 85, 96, 97 en 43). Vooral in diverse grasmonsters zijn hogere molybdeen en zwavelgehalten gemeten, waardoor het vee koper minder goed kan opnemen. De genoemde gebieden voldoen ook (deels) aan bovengenoemde voorwaarden. In hoog Nederland worden nauwelijks lage adsorbeerbare kopergehalten in veevoeder gemeten.

In Ierland komen diergezondheidsproblemen voor met molybdeen in relatie tot kopergebrek. In een Iers onderzoek (Mee en Rogers, 1996) staat dat de gemiddelde

grasmonsters een te hoge molybdeen concentratie hebben: 2,5 mg/kg droge stof (advies 0-2 mg/kg droge stof).

In Groot-Brittannië komen diergezondheidsproblemen voor met molybdeen in relatie tot een bepaalde geologische afzetting, zogenaamde “black shales” (zwart van sulfiden), en in de polders in Suffolk (Smart, 1991; Thornton, 2002). In de Verenigde Staten komen problemen met molybdeen voor in relatie tot bepaalde afzettingen in het westen van het land, waarbij opvallend wordt genoemd dat het hydromorfe bodems betreft (Kubota, 1975). In Zweden komen gezondheidsproblemen voor bij elanden welke volgens Frank (1998) gerelateerd zijn aan de verhoogde beschikbaarheid van molybdeen door het bekalken van bosbodems. In Duitsland komen tenslotte diergezondheidsproblemen voor met molybdeen in relatie tot venige bodems (Männer en Laibin, 1998): de opname van molybdeen ligt boven de adviesnormen.

Molybdeen is een element dat in relatief hoge concentraties voorkomt in verbrandingsassen van huisvuil en gemakkelijk uitspoelt. In Nederland worden deze assen onder wegen gebruikt, waardoor het contact met water zeer beperkt is. De depositie vanuit de lucht van molybdeen is geschat op 0,7 gram per ha. In Zuid-Holland zijn in een korte periode deposities van 3 en 6 g/ha gemeten (Stoop en Rennen, 1991).

2.2 Chemie in oplossing

In geoxideerd milieu komt molybdeen voor als molybdaat (zeswaardig Mo). De belangrijkste species in water zijn: MoO_4^{2-} , HMoO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$, CaMoO_4^0 , MgMoO_4^0 (Essington, 1992). De vormen waarin molybdeen voorkomt in water met sulfiden is recentelijk onderzocht door Erickson en Helz (2000). Onder invloed van sulfiden blijft de zeswaardige oxidatietoestand van molybdaat in stand en worden thiomolybdaten gevormd volgens de evenwichten: $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-} + \text{H}_2\text{S}(aq) = \text{MoO}_{x-1}\text{S}_{5-x}^{2-} + \text{H}_2\text{O}(l)$, $1 \leq x \leq 4$, waarbij de tussenvormen ($\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-}) thermodynamisch minder stabiel zijn dan de uiterste vormen (MoO_4^{2-} en MoS_4^{2-}). Door de trage reactiekinetiek in normale milieuomstandigheden kunnen echter alle vormen voorkomen.

2.3 Vastlegging in geoxideerde bodems

In het bodemmilieu komt molybdeen voornamelijk in de vorm van molybdaat (MoO_4^{2-}) voor.

Dit is een anion dat wat betreft adsorptiegedrag lijkt op sulfaat en selenaat, en voornamelijk adsorbeert aan oxide/hydroxide oppervlakken in de bodem. (Verschillende vormen van ijzer en aluminium oxiden.) Adsorptie aan deze deeltjes is pH-afhankelijk en sterker bij lage pH, deze oppervlakken dan positief geladen zijn. Ook adsorbeert het aan de edge sites van klei mineralen die een vergelijkbaar gedrag vertonen. Bij zeer lage pH (<4) neemt de molybdeen adsorptie aan oxiden en klei randen weer af, omdat onder deze omstandigheden opgelost HMoO_4^{1-} ontstaat, wat

veel minder sterk adsorbeert. Behalve de pH kan ook competitie met andere anionen (zoals sulfaat, fosfaat) de adsorptie van molybdeen beïnvloeden.

Zoals vermeld is de binding van molybdaat aan grond gerelateerd aan het voorkomen van ijzer- en aluminiumhydroxiden en aan de milieuomstandigheden, zoals de zuurgraad, de fosfaatconcentratie en het organische stofgehalte van de bodem. In zure bosbodems (podzolen), zoals die in Nederland voorkomen, is het molybdeen vastgelegd aan de ijzer- en aluminiumhydroxiden. Dit valt op te maken uit de samenhang tussen de hoge Fe-, Al-, en Mo-oxalaatextraheerbare gehalten in de donkere B horizon en de lage gehalten in de A horizon. In de zure podzolen is slechts een geringe hoeveelheid extraheerbaar in water en met uitwisselharsen (<10%; Lang en Kaupenjohann, 1999). De vastlegging van molybdaat aan ijzerhydroxiden en zure gronden, en de effecten van andere ionen is onderzocht voor een aantal bodems (Murali en Aylmore, 1983; Roy et al., 1986). In het algemeen daalt de adsorptie van molybdaat sterk als functie van de pH en als functie van de fosfaatconcentratie.

Bekalking heeft weinig effect op molybdeen (Hayes, 1983; Goldberg et al., 1996), anders dan een effect op de pH. De resultaten van Roy et al. (1986) konden goed beschreven worden met een zogenaamd surface-complexatiemodel (Barrow, 1989). Molybdaat vormt met metaalhydroxiden chemische bindingen (Helz et al., 1996), zogenaamde innersphere bindingen, zoals de meeste oxi-anionen als fosfaat, chromaat en arsenaat. De zeer hoge maximale bindingsniveaus van molybdeen aan oxiden suggereren dat molybdeen als polymeer adsorbeert (Rietra, 2001). In oplossing komen polymeren enkel bij zeer hoge concentraties voor (Cruywagen en Heijns, 1987). De hoge concentraties aan de oppervlakten veroorzaken mogelijk ook polymeren van molybdaat (Cruywagen en Heijns, 1987). Molybdeen kan onder zure omstandigheden ook aan gezuiverde humuszuren binden (Bibak en Borggaard, 1994). Het bindingsmechanisme is onbekend. Het is aannemelijk dat molybdeen aan natuurlijke humus kan binden, o.a. vanwege het voorkomen van gebonden ijzer aan de humus en/of ijzerhydroxiden aan de humus (Kariman en Cox, 1978).

Het effect van organische stof in bodems op de binding van molybdaat is onduidelijk. Sommige auteurs vinden een toename van de molybdeenbinding als functie van het organische stofgehalte (Kariman en Cox, 1978; Bibak en Borggaard, 1994), terwijl anderen geen effect vinden. Kariman en Cox (1978) laten zien dat molybdeen ook bindt aan monsters uit drie zure veengronden, hoewel de binding veel geringer is dan aan metaalhydroxiden. De EXAFS-spectroscopieresultaten van Helz et al. (1996) laten zien dat molybdaat een relatief zwakke chemische binding kan aangaan met humuszuren, waarbij de structuur van molybdaat enigszins verandert. Pas bij toevoeging van sulfiden neemt de binding aan humuszuren (met een geringe hoeveelheid Fe) toe. Erickson en Helz (2000) suggereren dat molybdeen affiniteit heeft voor organische stof in de vorm van thiomolybdaat.

Kariman en Cox (1978) hebben een eenvoudige relatie gevonden welke als volgt was:

$$\text{Mo}_{\text{ads}} = 0.347 - 0.048 \text{pH}_{\text{KCl}} + 0.023 \text{Fe} + 0.001 \text{OM} - 0.0002 \text{P} \quad (R^2=0.93)$$

waarbij Mo_{ads} is de adsorptie (mmol Mo/ 100 gram) bij toevoeging van 0,3 mmol Mo bij een vloeistof/vaste stof verhouding van 10, Fe is oxalaatextraheerbaar Fe(%), P totaal P(mg P/kg). De vergelijking is natuurlijk sterk bepaald door de experimentele opzet en de hoge toegevoegde molybdeenconcentratie, maar geeft numeriek toch de belangrijkste factoren die de binding bepalen. Met behulp van deze vergelijking kan een schatting van een partiticoëfficiënt (K_d) gegeven worden. Het is weliswaar een grove schatting omdat bovenstaande relatie bij een hoge molybdeenconcentratie is bepaald. Sorptiecurven voor molybdeen geven aan dat bij lagere concentraties hogere K_d waarden gelden.

Het voorkomen van molybdeen in sedimenten van een zuurstofrijk zoetwatermilieu (Baikalmeer) in relatie tot het Mangaangehalte geeft aan dat molybdeen sterk verrijkt voorkomt in lagen met mangaanoxides en niet specifiek in lagen met ijzerhydroxiden (Muller et al., 2002).

2.4 Mineralen en effecten van redox op molybdeen

Secundaire mineralen van molybdeen die in het milieu kunnen voorkomen na oxidatie van vormen van MoS_2 zijn $CaMoO_4$ en $Fe_2(MoO_4)_3$ (Vlek en Lindsay, 1977). Bij de concentraties die relevant zijn in bodem zullen dergelijke mineralen waarschijnlijk niet aanwezig zijn (Essington, 1990). Op basis van de saturation index zou loodmolybdaat soms in bodems kunnen voorkomen (Vlek en Lindsay, 1977; Moore en Patrick, 1991). Echter, zelfs bij hoge molybdaat concentraties (10 mg/l) benedenstrooms van een molybdeenmijn blijken geen molybdeenmineralen gevormd te worden (Kabach en Runnells, 1980). In de meeste geoxideerde milieus is dan ook te verwachten dat molybdaat geadsorbeerd aanwezig is. Dat komt ook overeen met de meeste extracties (Lang en Kaupenjohann, 1999).

In gereduceerde omstandigheden en bij een zeer lage pH is de vorming van ilsemanite Mo_3O_8 te verwachten. Bij sterk gereduceerde omstandigheden en met sulfiden, omstandigheden waarbij ook pyriet bestaat, kan theoretisch gezien molybdeniet MoS_2 bestaan (Vlek en Lindsay, 1977). In de praktijk blijkt er zelfs bij zeer hoge concentraties in molybdeenertsen, weinig of geen kristallijn MoS_2 voor te komen. Het zijn deels amorfe vormen van Mo, S en Fe en mogelijk organische stof. In de experimenten van Helz et al. (1996) blijkt met EXAFS-spectroscopie dat je met synthetische suspensies van ijzer, sulfide, humuszuren en molybdeen heel goed de amorfe structuren kunt laten ontstaan zoals die bestaan in de molybdeenertsen. Het blijkt dat de complexe vorm van molybdeen, waarbij molybdeen in gereduceerd milieu voorkomt, snel gevormd kan worden. De oxidatiegraad van molybdeen is niet duidelijk in dit mengsel: waarschijnlijk is het een mengsel van Mo(VI) en Mo(IV), met mogelijk Mo(V). Sterk gereduceerde omstandigheden ontstaan in bodems met veel reactief organisch materiaal en afwezigheid van zuurstof. Zo zou pyriet periodiek kunnen bestaan in zandgronden bij beken (Kemmers, 2001).

De gevolgen van de reductie zijn dat molybdeen sterker wordt gebonden aan de vaste fase en de molybdeenconcentratie in de oplossing daalt, zoals is waargenomen

in kleine Amerikaanse meren (Amrhein et al., 1993). Aan de andere kant kan reductie zorgen voor verminderen van adsorptieplaatsen door het oplossen van ijzer (hydr)oxyden en kan de pH hoger worden. Dit zorgt voor een vergroting van de mobiliteit onder reducerende omstandigheden.

Onder invloed van het onder water zetten van rijstvelden is het verloop van de pH, redox-potentiaal en molybdeen gevolgd (Moore en Patrick, 1991; Nhung en Ponnemperuma, 1966). Dit gaf aanleiding tot een lichte stijging van de molybdeenconcentraties die valt te verklaren op basis van de verhoging van de pH. Molybdeen bleef in een drie weken durend experiment met anaërobe decompositie van organisch materiaal bestaan in de vorm van molybdaat (Bloomfield en Kelso, 1973).

In een recent veldonderzoek van Fox en Doner (2002) met vernatte en gereduceerde bodems bleek dat de helft van de totale hoeveelheid molybdeen wateroplosbaar werd, nadat de grond gedeeltelijk uitdroogde.

Een relatie zoals die door Kariman en Cox (1978) is afgeleid, zou gebruikt kunnen worden om de effecten van de pH, fosfaat, ijzergehalte en organische stofgehalte te voorspellen in geoxideerde omstandigheden.

2.5 Modelleren van gedrag van molybdeen

Zoals eerder vermeld kunnen de adsorptie-isothermen aan grond goed beschreven worden met een zogenaamd surface-complexatiemodel (Barrow, 1989). Meer eenvoudige modellen (competitieve Langmuir-vergelijking) bleken voor een bepaald bereik goede beschrijvingen voor een grond te geven (Roy et al., 1986). De relatie die Kariman en Cox (1978) geven is enkel geldig voor de omstandigheden tijdens het experiment (verhouding vloeistof/vaste stof = 10, hoge molybdeenconcentratie). De parameters in de relatie, en de vorm van de relatie is echter relatief eenvoudig toepasbaar met behulp van een gering aantal experimentele gegevens. Het geeft aan dat de molybdeenbinding relatief sterk afhangt van fosfaat en ijzer in de bagger en relatief weinig afhangt van pH en organische stof (zie Tabel 1). Een dergelijke vergelijking geeft de binding weer voor geoxideerde gronden maar geeft geen inzicht in de specifieke effecten die in de sloten of slootkanten relevant zijn, zoals reductie en hoge sulfaatconcentraties.

Tabel 1. Variatie in bindingsgedrag (K_d) van Molybdeen in geoxideerd milieu, voor typische Nederlandse bodems. Effect op mobiliteit uitgedrukt als snelheid van front (v_{Mo}). Gehalten aan ijzer, organische stof en fosfaat van een vijftal bodems uit Bodemkaart van Nederland.

	v_{Mo} in m/j	Voorspelde K_d in l/kg	pH	Organische stof Gehalte %	Dithioniet extraheerbaar Fe %	Fosfaat mmol/kg
1 weideveengrond	0,04	4	4,8	15,7	3,3	19
2 poldervaaggrond	1	1	7,1	0,5	1,5	10
3 beekerdgrond	0,006	33	5,6	6,6	12	21
4 enkeerdgrond	0,4	1	5,1	7	0,2	17
5 vorstvaaggrond	0,01	13	3,6	1,5	0,3	2,3
6 koopveen	<0,001	>100	5,1	42	14,8	26

3 Hypothese over gedrag van molybdeen aan de slootkant

In de waterbodem in sloten is veelal de zuurgraad en redox ($\text{pH} + \text{pe} < 5$) zodanig zijn dat er reductie kan optreden, gepaard gaand met sulfidenvorming. Het is eventueel mogelijk dat er ook thiomolybdaten gevormd worden. Dit kan leiden tot een sterke vastlegging van molybdeen in de vorm van amorfe vormen van ijzerverbindingen met molybdeen en zwavel, en mogelijk organische stof. Dit leidt tot een verlaging van de molybdeenactiviteit in de bodemoplossing. Indien er aanvoer is van molybdeen uit de zone rondom en onder de sloot, dan kan er accumulatie optreden van molybdeen in de waterbodem in de sloot. Het mechanisme van accumulatie in de zone waar vastlegging het sterkste onder invloed staat van redoxcondities, naast een zone van waaruit aanvoer mogelijk is, is bekend bij Seleen (Tokunaga et al., 1998) en bij cadmium en zink (Harmsen et al., 2005).

Indien nu de bagger uit de sloot op het land gebracht is, wordt de bagger en de hierin aanwezige sulfiden geoxideerd. Afhankelijk van de gehalten Fe, organische stof en P, en de pH, wordt molybdeen meer of minder vastgelegd in de geoxideerde bagger. Bij een geringe vastlegging zal het molybdeen snel uitspoelen naar de ondergrond of via oppervlakkige afstroming naar de sloot. Zolang het molybdeen zich in de wortelzone bevindt, kan dit leiden tot verhoogde gehalten in het gras. Uit het artikel van Fox en Doner (2002) valt op te maken dat een groot deel van het molybdeen in sediment wateroplosbaar kan worden bij het drogen (en waarschijnlijk oxideren) van het sediment en moet na baggeren rekening worden gehouden met het voorkomen van in water opgelost molybdeen.

De wetlandbodem van Sun en Doner (2002) bevatte 2,1 mg/kg Mo, waarbij het wetland water ontving met een molybdeenconcentratie van 0,8-1,6 mg/l Mo. Sedimentmonsters uit de bovenkant van de profielen bevatten resp. 11 en 27 mg/kg Mo, waarbij het Molybdeen waarschijnlijk geaccumuleerd is en afkomstig is uit het bovenstaande water (hoewel dit deels ook veroorzaakt kan zijn doordat dit initieel een andere grond was). Bij het drogen en oxideren van deze sedimenten bleek, zoals eerder vermeld, de helft van het Molybdeen wateroplosbaar. De mogelijkheden van bodems om het Molybdeen te binden dat uit bagger vrijkomt, hangt af van de bindingseigenschappen van een dergelijke bodem. Zoals in Tabel 1 te zien is, hangt de voorspelling van de binding, uitgedrukt als een partiticoëfficiënt (K_d in l/kg), sterk af van het bodemtype.

In Tabel 1 zijn de transportsnelheden gegeven van een molybdeenfront (bij een snelheid van het water van $v=1$ m/jaar en de dichtheid gedeeld door de fractie poriewater, $\rho/\varepsilon = 5$ kg/l). Bij het baggeren van sloten moeten we denken aan perioden van bijvoorbeeld ééns per 7 jaren op het land brengen van bagger. Bij een K_d van 1 l/kg spoelt het Molybdeen gedurende het eerste jaar na het opbrengen van de bagger uit de eerste 10 cm van het bodemprofiel. Bij een K_d van 10 l/kg duurt dat al zo'n 6 à 7 jaren. Op de langere termijn zal Molybdeen alleen in bodems accumuleren met een hoge K_d ($K_d > 10$ l/kg). Bij bodems met een hoge K_d kunnen dus op langere termijn hogere molybdeengehalten optreden in het gras.

In de bodems met een lage K_d spoelt het Molybdeen uit. Dit betekent echter ook dat bij gronden met een lage K_d het molybdeen (dat in de bodem komt nadat het uit de bagger vrijkomt) in de eerste jaren goed opneembaar is in gras. Het molybdeen in de bovenste bodemlaag zal sneller uispoelen, waardoor de opname via bijvraat van grond sneller zal verminderen. Periodiek kunnen zich dus hoge molybdeenconcentraties voordoen in zowel de bodem als gras bij bodems met een lage K_d . Bij bodems met een hoge K_d zal molybdeen accumuleren en zullen op termijn hoge molybdeenconcentraties in de bodem gaan voorkomen. Dit zal ook gaan leiden tot structureel hogere molybdeengehalten in het gras. Dit alles is relevant bij het proberen te traceren van gronden met molybdeenproblemen.

De opname van molybdeen door gras hangt niet alleen af van het molybdeengehalte in de grond en het gemak waarmee het vrijkomt (gerelateerd aan de K_d waarde) maar ook van bijvoorbeeld sulfaat. Sulfaat kan aan de plantenwortels concurreren met de opname van molybdeen. Bovendien kan het molybdeengehalte in gras gedurende het jaar zeer sterk fluctueren (Mee and Rogers, 1996).

De opname van molybdeen door vee geschiedt via het eten van gras, grond en het drinken van water waarbij de opname van gras en grond de belangrijkste bronnen zijn. Als het molybdeen uit de bagger de belangrijkste bron is, dan betreft het met name de strook land die beïnvloed wordt door de bagger. Dit is meestal een deel van het gehele perceel. Gezien de mogelijke invloed op het veevoeder (zie onderzoek Jongbloed et al., 2005) is het mogelijk dat op de door bagger beïnvloede strook hoge molybdeen gehalten voorkomen. Het hoge molybdeengehalte wordt immers niet gecompenseerd door het lagere gehalte in de rest van het perceel. De zure omstandigheden in de maag kunnen bovendien de opneembaarheid van molybdeen vanuit de grond verhogen.

4 Conclusies en aanbevelingen

In gebieden met molybdeen in het grondwater, zou het molybdeen kunnen accumuleren in sloten. Bij het opbrengen op het land van bagger uit de sloten kan het molybdeen uit de bagger vrijkomen en uitspoelen naar de onderliggende bodem en opgenomen worden in het gras. Op basis van processen in sloten en de chemie van molybdeen valt te verwachten dat er zich periodiek (in de eerste jaren na baggeren) problemen met molybdeen kunnen voordoen (hogere molybdeenconcentraties in grond), of dat er op de langere termijn molybdeen accumuleert in de grond. Of het probleem zich periodiek voordoet of op de langere termijn, hangt af van het bodemtype en de eigenschap om molybdeen te binden. Bij het testen van grond of gewas dient rekening gehouden te worden met de periodiciteit van de hogere molybdeenconcentraties in grond en gras.

De door Jongbloed et al (2005) gerapporteerde lage adsorbeerbare kopergehalten in veevoeder in gebieden waar veel molybdeen kan voorkomen laten zien dat het om een werkelijk probleem gaat. Het is van belang te weten of het om een periodiek probleem gaat, wat vooral voorkomt na baggeren of dat het veevoeder hier structureel te weinig koper bevat. Er wordt daarom aanbevolen in deze gebieden het gedrag van molybdeen in relatie met het baggerregiem nader te onderzoeken. Dit in relatie met de kwaliteit van de gewassen. Op basis hiervan kan worden geadviseerd welke maatregelen genomen kunnen worden om kopertekort te voorkomen.

Literatuur

- Amrhein, C., P.A. Mosher, A.D. Brown (1993) The effects of redox on Mo, U, B, V and As solubility in evaporation pond soils. *Soil Sci.* 155, 249-255.
- Barrow, N.J. (1989) Testing a mechanistic model IX. Competition between anions for sorption by soil. *J. Soil Sci.* 40, 415-425.
- Bertine, K.K. en K.K. Turekian (1973) Molybdenum in marine deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1415-1434.
- Bibak, A. en O.K. Borggaard (1994) Molybdenum adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid. *Soil Sci.* 158, 323-328.
- Bloomfield, C. en W. I. Kelso (1973) The mobilization and fixation of molybdenum, vanadium, and uranium by decomposing organic matter. *J. Soil Sci.* 24, 368-379.
- Cruywagen, J.J. en J.B.B. Heyns (1987) Equilibria and UV spectra of mono- and polynuclear molybdenum(VI) species. *Inorg. Chem.* 26, 2569-2572.
- Davies, 1956 Factors affecting Molybdenum Availability in Soils. *Soil Science*, 81: 209-221.
- Erickson, B.E. en G.R. Helz (2000) Molybdenum (VI) speciation in sulfidic water: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 764, 1149-1158.
- Essington, M.E. (1990) Calcium molybdate solubility in spent oil shale and a preliminary evaluation of the association constants for the formation of $\text{CaMoO}_4^0(\text{aq})$, $\text{KMoO}_4^-(\text{aq})$, and $\text{NaMoO}_4^-(\text{aq})$. *Env. Sci. Technol.* 24, 214-220.
- Essington, M.E. (1992) Formation of calcium and magnesium molybdate complexes in dilute aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1124-1127.
- Fox, P.M. en H.E. Doner (2002) Wetlands and aquatic processes - Trace element retention and release on minerals and soil in a constructed wetland. *J. Env. Quality* 31, 331-338.
- Fraters, B., L.J.M. Boumans, H.P. Prins. (2001) Achtergrondconcentraties van 17 sporenmatalen in het grondwater van Nederland. Rapp. nr. 711701017, RIVM, Bilthoven.
- Goldberg, S., H.S. Forster, C. L. Godfrey (1996) Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 425-432.

- Harmsen, J., A. van den Toorn en A.J. Zweers, 2005. Natuurlijke immobilisatie van zware metalen in de Roeventerpeel. Alterra-rapport 1125.
- Hayes, R.J. (1983) Effect of lime and phosphate applications on the adsorption of phosphate, sulfate, and molybdate by a spodosol. *Soil Science* 135, 221-227.
- Helz, G.R., C.V. Miller, J.M. Charnock, J.F.W. Mosselmans, R.A.D. Patrick, C.D. Garner, D.J. Vaughan (1996) Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black scales. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 19, 3631-3642.
- Jongbloed, A.W., P. Tsikakis and J. Kogut Quantification of the effects of copper, molybdenum and sulphur on the copper status of cattle and sheep and inventory of these mineral contents in roughages Animal Sciences Group – Nutrition & Food Report nr. 04/0000637 Nutrition & Food, Lelystad.
- Kabach, D.S. en D.D. Runnels (1980) Geochemistry of molybdenum in some stream sediments and waters. *Geochim. Cosmochim* 44, 447-456.
- Kariman, N. en F.R. Cox (1978) Adsorption and extractability in relation to some chemical properties of soil. *Soil Sci. Soc. Am. J* 42, 757-761.
- Kemmers-R.H. (2002) Bloedarmoede in het Nederlandse landschap: ontijzering van kwelgevoede gronden binnen de EHS en realisatie van natuurdoeltypen. Rapp.nr. 328-10900, Alterra, Wageningen.
- Kubota (1975) Areas of molybdenum toxicity to grazing animals in the western states. *J. Range Management* 28, 252-256.
- Lang, F. en M. Kaupenjohann (1999) Molybdenum fractions and mobilization kinetics in acid forest soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162, 309-314.
- Männer, K. en Ch. Laibin (1998). Energie- und Nährstoffversorgung von Mutterkühen und deren Nachzucht unter extensiven Haltungsbedingungen. *Der Praktische Tierarzt* 79(3), 236-250.
- Mee, J.F. en P.A.M. Rogers (1996) Prevalence of iodine, selenium, copper, and cobalt deficiencies on Irish cattle farms. *Irish Vet. J.* 49, 160-164.
- Moore, Jr., P.A. en W. H. Patrick, Jr. (1991) Aluminium, boron, and molybdenum availability and uptake by rice in acid sulfate soils. *Plant and Soil* 136, 171-181.
- Murali, V. en L.A.G. Aylmore (1983) Competitive adsorption during solute transport in soils 3. A review of experimental evidence of competitive adsorption and an evaluation of simple competition models. *Soil Sci.* 136, 279-290.
- Rietra, R.P.J.J. (2001) The relationship between the molecular structure and ion adsorption on goethite. Proefschrift Wageningen Universiteit, Wageningen.

- Roy, W.R., J.J. Hasset, R.A. Griffin (1986) Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption. *Soil Sci.* 142, 203-210.
- Smart, L. (1991) The agricultural implications of anomalous molybdenum concentrations in reclaimed salt marsh soils along the Suffolk coast. MSc thesis, Centre of Environmental Technology, Imperial College of Science, London.
- Stoop, J. en A.J.M. Rennen (1991) Schadelijke stoffen voor land- en tuinbouw. Molybdeen, CLM, Utrecht.
- Stuyfzand, P.J. (1992) Sporenelementen in grondwater in Nederland, deel 2. H₂O, 25(1), 20-25.
- Thornton, I (2002) Geochemistry and the mineral nutrition of agricultural livestock and wildlife. *App. Geochem.* 17, 1017-1028.
- Tokunaga, T.K., S.R. Sutton, S. Bajt, P. Nuessle, G. Shea-McCarthy (1998) Selenium diffusion and reduction at water-sediment boundary: micro-XANES spectroscopy of reactive transport. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1092-1098.
- Vlek P.L.G. en W.L. Lindsay(1977) Thermodynamic stability and solubility of molybdenum minerals in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 42-46.
- Muller, B., L. Granina, T. Schaller, A. Ulrich, B. Wehrli (2002) P, As, Sb, Mo, and other elements in sedimentary Fe/Mn layers of Lake Baikal. *Environ. Sci. Technol.* 36, 411-420.