

Rechten voorbehouden

Van interne verslagen zijn nadruk of aanhalingen
slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming
van het NIOZ.

Over sulfaatreductie en het voorkomen
van Fe in het wad

door

R.J. Hamer

(intern verslag)

over

werkzaamheden verricht als doctorale studie

in het tijdvak april - juni 1968

aan

het NIOZ te Den Helder

voor

Prof. Dr. P. Groen

Vrije Universiteit Amsterdam

Onder supervisie van

J.H. Vosjan

januari 1970

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN:

nummer 1970-1

Over sulfaatreductie en het voorkomen

van Fe in het wad

door

R.J. Hamer

(intern verslag)

Inhoud

I.	Samenvatting.....p.	1
	Summary.....p.	2
II.	Inleiding en literatuurbespreking van het experimentele gedeelte.....p.	2
III.	Vraagstelling, proefopstelling en proefopzet...p.	7
IV.	Bespreking proeven.....p.	8
V.	Resultaten en discussie.....p.	15
VI.	Inleiding en literatuurbespreking van het..... p.	19
	beschrijvende gedeelte.....	
VII.	Vraagstelling.....p.	23
VIII.	Bespreking sedimentonderzoek.....p.	23
IX	Resultaten en discussie.....p.	26
	Literatuur.....p.	30

I. Samenvatting

Er is experimenteel nagegaan of Fe uit, met Fe verrijkt, zeewater o.i.v. sulfaatreductie wordt vastgelegd in sediment.

Hiertoe is zeewater gepercoleerd door sediment in aerob en anaerob milieu, onbeënt en beënt met *Desulfovibrio desulfuricans*.

De Fe-concentratie in het zeewater werd gemeten m.b.v. atoomabsorptieapparatuur.

Ondanks buffering bleef de Fe-concentratie in het zeewater afhankelijk van de pH.

Een beschrijvend onderzoek betrof de zônering van het wadden-sediment in verticale doorsnee.

De zônering is afhankelijk van de toestand van Fe; in de bovenste laag is het geoxydeerd (bruine oxydatielaag), in de volgende laag is het door aanwezigheid van H_2S , ontstaan door sulfaatreductie, als FeS neergeslagen (zwarte reductielaag), in de onderste laag is het FeS_2 geworden (grijze reductielaag).

De dikte van de oxydatielaag is bepaald met:

A. verzilverde koperplaten, die verkleuren bij aanwezigheid van H_2S

B. een doorzichtige wadboor

A. De methode is aangepast aan zeewater en het bleek, dat deze methode alleen te gebruiken is gedurende de zomermaanden in slikkige wadden.

B. Naast de 3 zônes is op het hoogwad een 4e onderscheiden, n.l. een gemengde, geoxydeerd/gereduceerde laag, die ontstaat door de activiteit van de zeepier (*Arenicola*). Verder is dicht bij de goel de dikte van de oxydatielaag afhankelijk van erosie en sedimentatie.

Summary:

Sulfate reduction and the occurrence of iron in mudflats.

II. Inleiding en literatuurbespreking van het experimentele gedeelte

Marine bacteriologie

Het belang van de marine bacteriologie voor de oceanografie is in kort het volgende: eigenschappen van het zeewater worden door bacteriën beïnvloed; en evenzo voor de geologie: eigenschappen van de zeebodem; en tenslotte voor de marine biologie: eigenschappen van het milieu voor de marine organismen.

Een belangrijk voorbeeld hiervan is de afbraak van organisch materiaal door (heterotrophe) bacteriën.

Het organisch materiaal is afkomstig van afgestorven marine organismen. Er zou een geweldige accumulatie van dit materiaal op de zeebodem plaatsvinden, als het niet o.i.v. bacteriën geoxydeerd werd tot voedingszouten, die vrijkomen in het zeewater. Van deze voedingszouten (NO_3^- , PO_4^- , NH_3 , CO_2) kunnen assimilerende organismen afhankelijk zijn (OPPENHEIMER, 1966).

Estuariën

Een bekend gegeven is, dat het aantal bacteriën afhankelijk is van de hoeveelheid organisch materiaal of zoals ZOBELL (1946) het zegt: de verdeling van bacteriën is primair afhankelijk van het N-gehalte. Omdat van de oceaen de littorale zône het rijkst is aan organisch materiaal, vinden wij daar de meeste bacteriën (ZOBELL, 1963).

Zeer rijk aan organisch materiaal en dus aan bacteriën is de

bovenste laag van het sediment in ondiep water (ZOBELL, 1963),
b.v. in estuariën.

Een estuarium kan gekarakteriseerd worden door een grote
variabiliteit in vele eigenschappen, zoals bijv. zoutgehalte,
temperatuur, O_2 -gehalte, pH. (BAAS BECKING, 1955).

De fysische en chemische veranderingen van zeewater en-
bodem, zijn grotendeels van biologische aard (BAAS BECKING, 1955)
en vooral van bacteriologische aard.

Verder kan het sediment van een estuarium door wind en getij
geërodeerd en geaccumuleerd worden, zodat op de bodem over kleine
afstanden zeer verschillende milieus kunnen optreden, die ook in
de tijd sterk kunnen wisselen.

Bacteriën in sediment

Een sediment is in het algemeen chemisch stabiel, maar o.i.v.
bacteriën treden er velerlei chemische veranderingen op. De afbraak
van organisch materiaal door bacteriën in sediment is afhankelijk
van seizoen en korrelgrootte van sediment (OPPENHEIMER, 1960).

Voor de beschrijving van een sediment is de korrelgrootte van
primair belang; met de korrelgrootte variëren namelijk vele andere
zaken:

omgekeerd evenredig met de korrelgrootte zijn:

de hoeveelheid organisch materiaal

(ZOBELL, 1946; POSTMA, 1954; VAN STRAATEN, 1954)

de hoeveelheid bacteriën (ZOBELL, 1946; OPPENHEIMER, 1960)

de hoeveelheid Fe (LÖNEBERG, 1957)

evenredig met de korrelgrootte zijn:

het aantal soorten bacteriën (OPPENHEIMER, 1960)

de grootte van de interstitiële ruimtes (OPPENHEIMER, 1960)

Een gedeeltelijke verklaring voor het bovenstaande kan gezocht worden in het volgende: kleine deeltjes hebben een relatief groter oppervlak, blijven dus langer zweven en kunnen relatief meer aan oppervlak adsorberen.

Aan het oppervlak van kleine deeltjes worden organisch materiaal, bacteriën en anorgan. ionen geadsorbeerd (OPPENHEIMER, 1960).

De hoeveelheid bacteriën in sediment kan oplopen tot 10^8 bacteriën/gr. sediment, d.i. 1 mg bacteriën/gr. sediment (OPPENHEIMER, 1960), dus 1^o/oo.

Anaeroob milieu

Wij hebben gezien dat de bovenste laag van het sediment in estuariën veel organisch materiaal bevat, omdat op die bovenste laag het organisch materiaal sedimenteert.

Bij afbraak van organisch materiaal wordt O_2 geconsumeerd tengevolge van anorganische, maar vooral bacteriële oxydatie.

Als de O_2 -consumptie de O_2 -toevoer (door O_2 -rijk zeewater) en de O_2 -productie (door assimilerende organismen) overtreft, wordt de omgeving gereduceerd; er ontstaat dan een anaeroob milieu. Dit vinden wij vooral in de bovenlaag van sedimenten, omdat daar de O_2 -toevoer beperkt wordt, de O_2 -productie nul is door afwezigheid van licht en de O_2 -consumptie groot is.

Zo is slechts een zeer klein gedeelte van de oceanen anaeroob; op het continentale plat is juist veel anaeroob sediment aanwezig (OPPENHEIMER, 1966).

De meeste bacteriën in het sediment zijn facultatief aeroob, een klein gedeelte obligaat anaeroob (ZOBELL, 1946).

Anaerobe bacteriën in sediment

Organisch materiaal kan ook in anaeroob milieu afgebroken worden; deze afbraak vindt plaats door fermentatie, maar in belangrijker mate door sulfatreductie. In dit O_2 -vrije milieu is niet O_2 de H-acceptor (O_2 zou gereduceerd worden tot H_2O), maar sulfaat; sulfaat wordt gereduceerd tot H_2S . Deze reactie wordt bewerkstelligd door sulfatreducerende bacteriën (aerobe, heterotrophe bacteriën moeten volgens deze terminologie zuurstofreducerende bacteriën genoemd worden).

Sulfatreducerende bacteriën, waaronder bacteriën van het genus *Desulfovibrio* worden verstaan, komen vooral voor in het sediment en zijn zeldzaam in zeewater. Het aantal in de bovenste lagen van het sediment beloopt 10^3 - 10^4 bacteriën/gram sediment; met de diepte neemt het aantal sterk af, zoals met alle bacteriën (ZOBELL, 1946).

Desulfovibrio desulfuricans, de belangrijkste soort, komt voor in zout en zoet water - is voor het eerst geïsoleerd uit Delfts grachtwater door Beyerinck (ZOBELL, 1946) - en in de grond.

De bacterie is actief beweeglijk door één of meer polaire flagellen (ZOBELL, 1948); een migratie van 3 cm per dag in voedselhoudend milieu is hierdoor mogelijk (aangehaald door OPPENHEIMER, 1960).

Sulfatreductie treedt bij kamertemperatuur al binnen 12 uur op in zeezand, dat geheel afgedekt is met een laag algen (BAAS BEKKING, 1955). Dit is dan te merken aan de kwijlijke reuk van H_2S en te zien

van de zwarte kleuring van het zand door neerslag van FeS .

Kationenconcentratie

De vorming van H_2S door sulfatreducerende bacteriën heeft belangrijke gevolgen voor het sediment en het zeewater boven het sediment. In sommige gebieden (b.v. in de Walvisbaai, in de zee van Asov) kan de H_2S -productie in de bodemsedimenten zo groot zijn, dat flora en fauna van het bovenstaande water te gronde gaan (aangeh. door ZOBELL, 1946). H_2S komt ook vrij bij afbraak van S-houdende proteïnen; de hoeveelheid is echter klein vergeleken bij de anaerobe H_2S -productie (ZOBELL, 1948).

De gevolgen in het sediment zijn van chemisch-geologische aard; met zwaarmetaal-kationen vormt H_2S zeer onoplosbare zouten, zoals FeS , FeS_2 , Cu_2S en MnS . Deze kationen worden dus gefixeerd, daar waar H_2S aanwezig is.

Hierdoor kunnen sedimentaire sulfide-ertsen ontstaan (ZOBELL, 1948; OPPENHEIMER, 1963; experimenteel bewezen door SUCKOW, 1968), zoals bijvoorbeeld pyriet (FeS_2), koperglans (Cu_2S), koperkies (CuFeS_2), loodglans (PbS), kobaltglans (CoS).

De meest algemene sulfide is het zwarte FeS , voorkomend in het sediment van sommige afgesloten zeeën van sommige fjorden, van sommige baaien en van slikkige wadden (ook in de bodems van vijvers en sloten die daardoor volledig zwart gekleurd zijn).

Veel ijzer moet in deze sedimenten reeds aanwezig zijn. De hoeveelheid wordt misschien verhoogd vanuit zeewater o.i.v. sulfatreductie.

Met de laatste veronderstelling zal het experimentele onderzoek zich bezig houden.

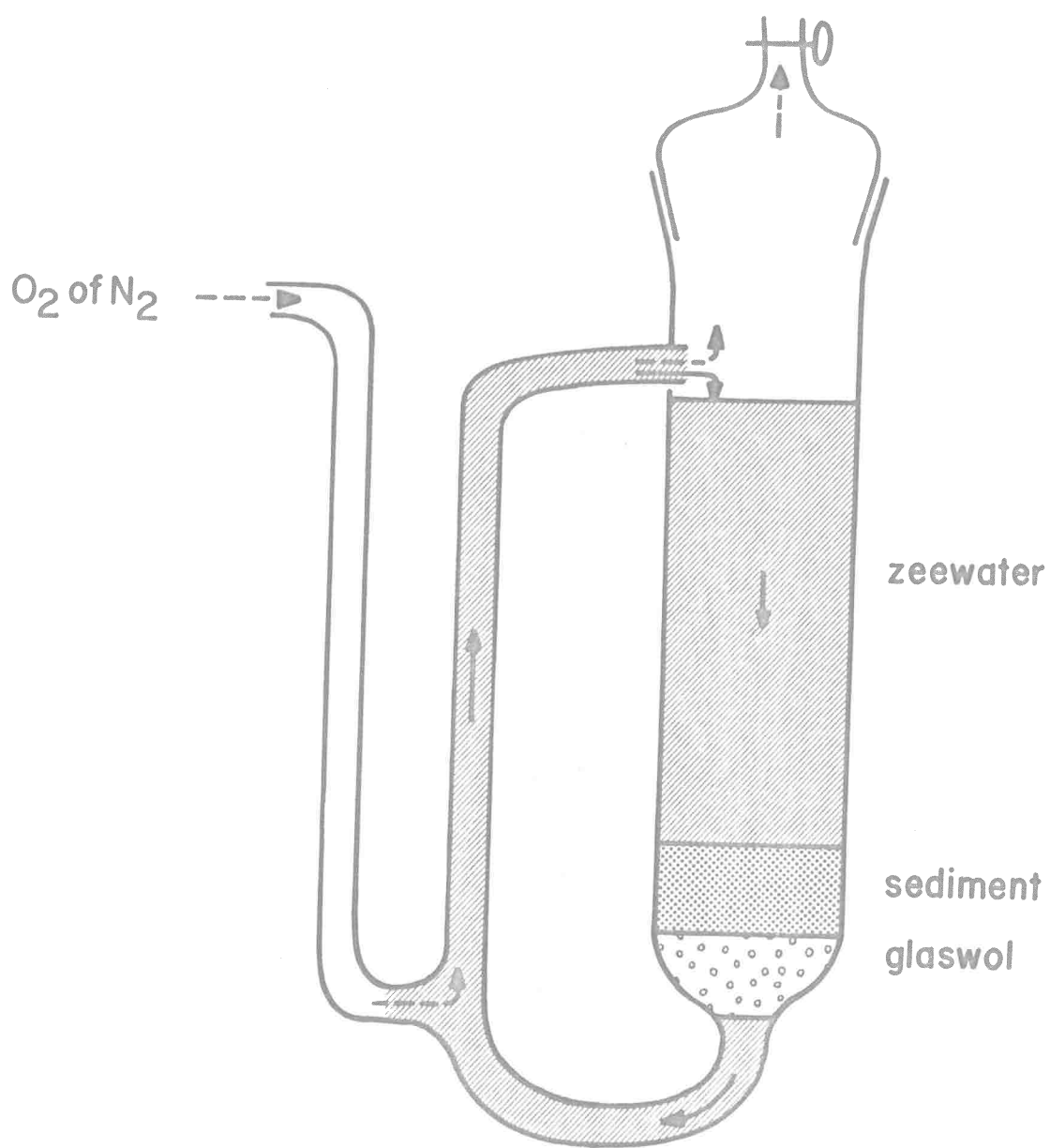


fig.1 percolatiezuiltje

III. Vraagstelling, proefopstelling en proefopzet

Vraagstelling

Wordt Fe uit zeewater vastgelegd in het sediment o.i.v. sulfatreductie?

OPPENHEIMER (1960) spreekt over een "scavenging effect" van H_2S , waardoor concentratie van kationen kan plaatsvinden of ook over H_2S als val voor kationen.

EISHA (1966) veronderstelt de mogelijkheid dat Fe wordt neergeslagen o.i.v. micro-organismen.

Het is even interessant als belangrijk om te weten of sulfatreducerende bacteriën een directe invloed kunnen uitoefenen op de Fe-ionenconcentratie in zeewater.

Indirecte beïnvloeding van de ionconcentratie door bacteriën vindt plaats d.m.v. pH-variaties of doordat geconcentreerde ionen in organismen bij afbraak door bacteriën vrij komen in sediment of zeewater.

Proefopstelling

In zuiltjes wordt met Fe verrijkt zeewater geperculeerd door een laagje sediment onder zowel aerobe als anacrobe condities.

Aan het zeewater is organisch materiaal toegevoegd, zodat er bacteriegroei kan optreden. Toename of afname van het Fe-gehalte in het geperculeerde zeewater wordt gemeten met behulp van atoomabsorptietechniek.

Een percolatiezuiltje bestaat uit een glazen cilinder van ± 21 cm lengte ($\varnothing$ 2,5 cm), waarin nauwere glazen buisjes, zoals weergegeven is in Fig. 1.

Doordat een gas naar binnen geblijven wordt, wordt het zeewater in het nauwe buisje naar boven gedrukt. Zo ontstaat er een voortdurende percolatie van het zeewater.

Proefopzet

Er wordt steeds een groep van 4 zuiltjes gebruikt 2 aeroob (doorgeblazen door lucht), 2 anaeroob (doorgeblezen door N_2).

Van elk paar wordt er één beënt met sulfatreducerende bacteriën. Wanneer er zwarting in het sediment is opgetreden, worden er monsters van het zeewater van de 4 zuiltjes genomen en wordt daarvan de Fe-concentratie bepaald.

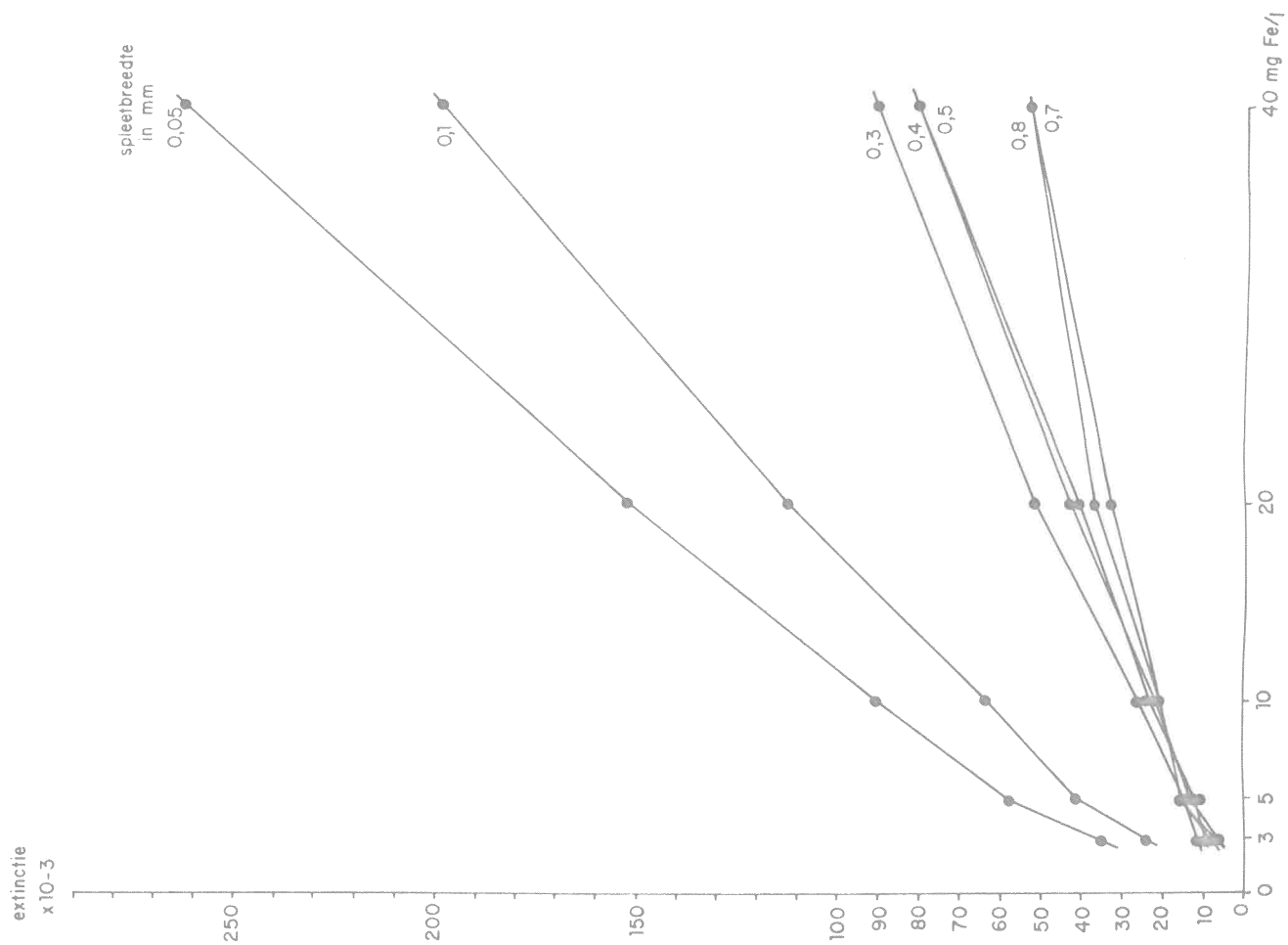
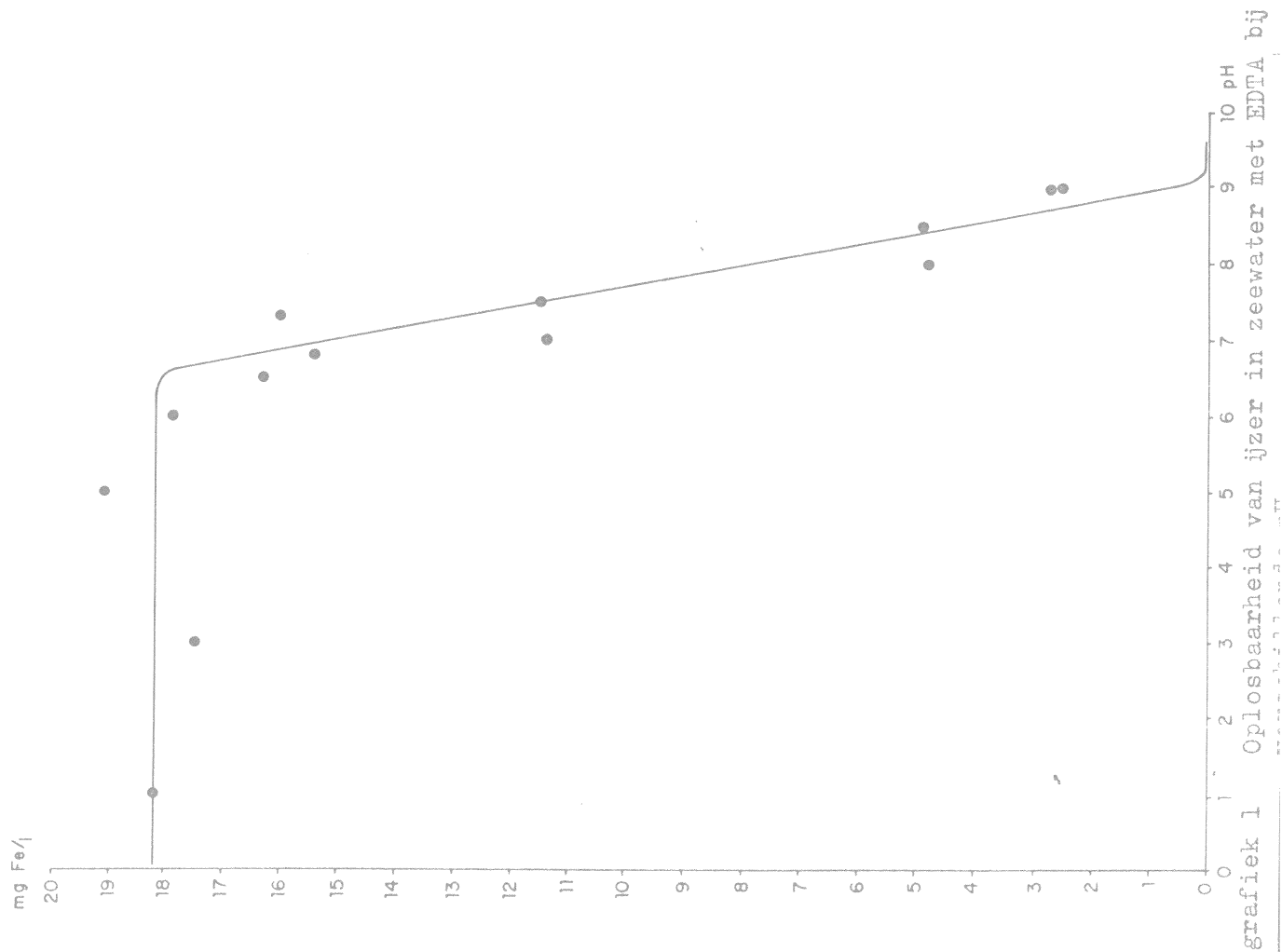
Of de veranderingen in de oorspronkelijke Fe-concentraties veroorzaakt worden door de activiteit van sulfatreducerende bacteriën, kan men te weten komen door een beënt zuiltje met een onbeënt zuiltje te vergelijken. Uit de vergelijking van een anaeroob zuiltje met een aeroob kan men de invloed van het anaerobe milieu op de Fe-concentratie bepalen.

In een anaeroob milieu wordt neergeslagen ijzer mobiel (ferri wordt ferro). Omdat sediment in het algemeen veel Fe bevat, zou dat Fe in dit milieu in het zeewater vrijkomen.

Bij H_2S -productie zal eerst met het Fe in het sediment FeS gevormd worden, dan pas zal eventueel Fe uit zeewater als FeS worden vastgelegd.

IV. Bespreking proeven

Het oplosbaarheidsproduct van $Fe(OH)_3$ is zeer klein (10^{-36}), zodat boven pH 5-5,5 bijna al het ijzer neerslaat. Om ijzer bij een



grafiek 1 Oplosbaarheid van ijzer in zeewater met EDTA bij

hogere pH in vrij grote hoeveelheid in oplossing te houden, wordt het gecheleerd met EDTA (d.i. ethyleendiaminetetra-azijnzuur).

Als concentratie van het Fe in zeewater is 20 mg/l gekozen. Deze concentratie ligt binnen de analytische range van het atoom-absorptieapparaat; het is ± 2000 x de concentratie in oceaanwater.

Volgens de grafiek in het artikel van DUURSMA (1966) komt de Fe-concentratie, na chelering met EDTA, theoretisch bij pH 10-10,5 en experimenteel bij pH 9,5-10 onder de 20 mg/l door het neerslaan van $\text{Fe}(\text{OH})_3$; bij lagere pH kan de concentratie dus hogere waarden aannemen.

Na een aantal proeven werd het echter duidelijk dat de pH, hoewel altijd onder pH9, van belang was voor de Fe-concentratie.

Om dit na te gaan, werden een groot aantal oplossingen van 20 mg Fe/l + EDTA in zeewater gemaakt met verschillende pH. De oplossingen bleven minstens 12 uur staan alvorens tot meting over te gaan.

De oplossingen met pH 7; 7,3; 7,5; 8; 8,5; 9 gaven direct of na een aantal dagen (bij de lagere pH) een roodbruine $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -neerslag.

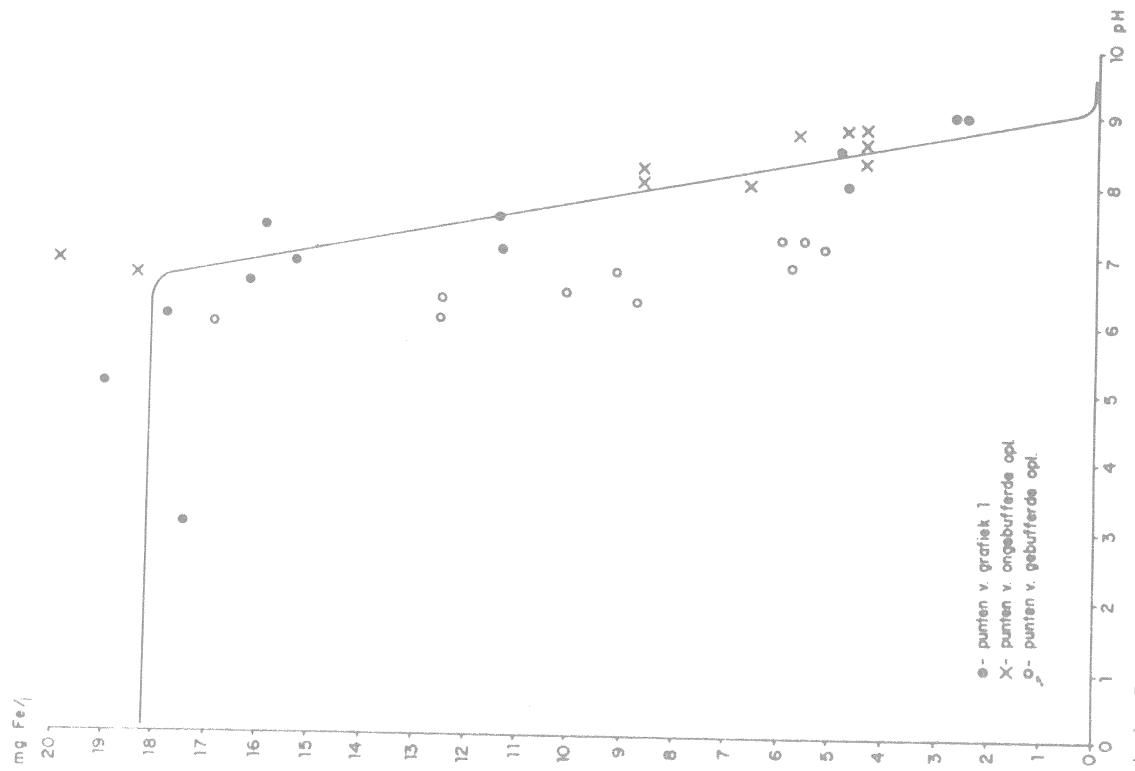
Uit de meting van de Fe-concentratie van bovenstaande oplossingen bij de verschillende pH (zie grafiek 1) volgt, dat bij pH 6,5 begint neer te slaan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ heeft na chelering met EDTA een schijnbaar oplosbaarheidsproduct van 10^{-25} - 10^{-22} .

Proef I

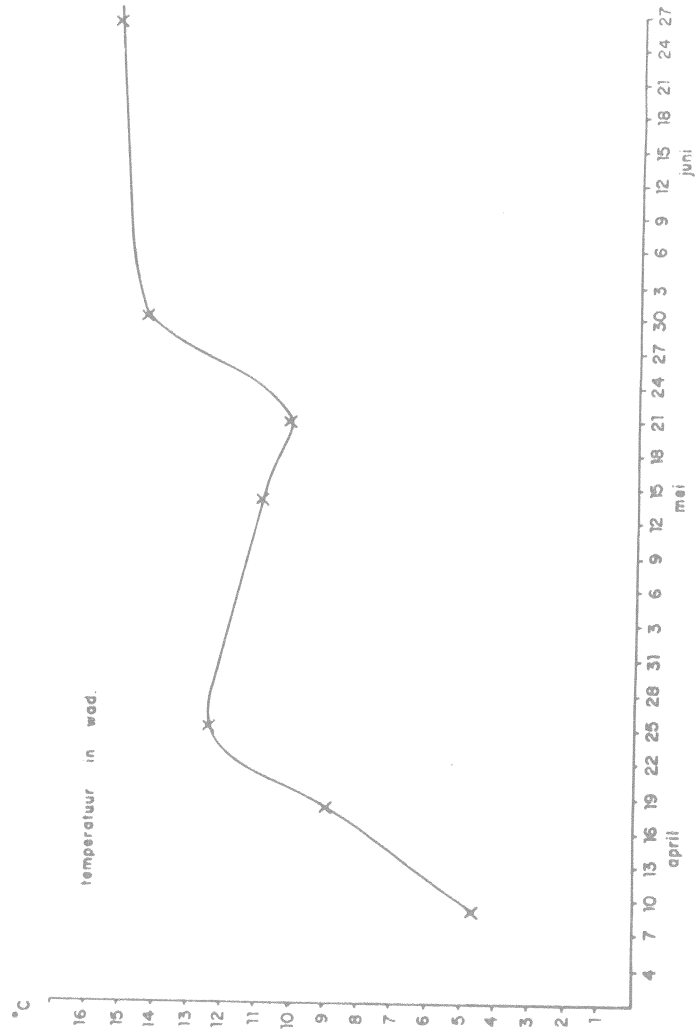
In de zuiltjes: 10 gr. sediment (zand van 2000-250 μ)

100 cc. zeewater (Cl van 16 à 17 $^{\circ}$ /oo) +

20 mg Fe/l + 2 gr. Li-lactaat/l



grafiek 3 Oplosbaarheid van ijzer in zeewater bij verschillende pH.



grafiek 4 Temperatuur in het wad op ongeveer 20 cm diepte.

- zuiltjes 1A en 1B worden aerob gepercoleerd

2A en 2B worden anaerob gepercoleerd

1 zuiltjes 1B en 2B worden beënt met 1 cc suspensie van
sulfaatreducerende bacteriën (Desulfovibriodesulf.)

Na 5 dagen: oplossing in aerobe zuiltjes is troebel en het sediment
is verstopt door bacteriegroei; restoplossing is ook troebel
(restoplossing is de rest van de zeewateroplossing, bewaard
in een afgesloten stopfles); er is nog geen zwarting.

Er worden monsters genomen, daarvan de pH gemeten en na aanzuring
met 1 cc geconc. HCl per 100 cc de Fe-concentratie bepaald.

Resultaat:

	pH	mgFe/l
zuiltje 1A	8,0	8,7
1B	8,0	6,6
2A	8,7	5,7
2B	8,6	4,4
restoplossing	6,8	20,0

De pH van de zuiltjes blijkt opgelopen te zijn (beginpunt was $\pm$ pH7)
door bacteriële activiteit.

De Fe-concentratie is afgenomen en wel afhankelijk van de toename
van de pH (zie xx in grafiek 3).

Na 12 dagen: nog geen zwarting opgetreden; ook bacteriegroei in
anaerobe zuiltjes.

Misschien in het milieu niet anaerob genoeg in de anaerobe zuiltjes.

Monsters genomen en gemeten.

Resultaat:

	pH	mgFe/l
zuiltje 1A	8,4	4,3
1B	8,2	8,7
2A	8,8	4,3
2B	8,8	4,6
restplossing	6,6	18,5

De pH is nog iets verder opgelopen; de Fe-concentratie nog iets afgenomen.

Na 16 dagen in restoplossing zwarting.

Uit proef I blijkt dat de volgende verbeteringen in de opzet noodzakelijk zijn:

1. het anaerobe milieu moet in sterkere mate O_2 -vrij zijn. Hiertoe wordt in de volgende proeven het N_2 -gas door een alkalische pyrogallol-oplossing geleid, waarin O_2 gebonden wordt. Met de gasuitgang van de zuiltjes wordt een waterslotje verbonden, zodat binnendringen van O_2 langs die weg onmogelijk gemaakt wordt.
2. de zeewateroplossing moet gebufferd worden, zodat de pH onder 6,5 blijft en de Fe-concentratie niet, afhankelijk van pH, afneemt. De buffer mag niet organisch zijn anders kan hij afgebroken worden door bacteriën, mag niet giftig of groeiremmend zijn, mag geen neerslagen geven met zeewaterionen en met Fe. De keuze van de buffer is dus zeer beperkt.

Proef II

In de zuiltjes: 10 gr. sediment (zand van 200-250 μ)

100 cc. synthetische zeewateroplossing *

met een KH_2PO_4 -NaOH-buffer bij pH6

* recept:	$CaCl_2$	0,06 g/l
	$MgCl_2$	0,10 g/l
	NaCl	20,00 g/l
	$(NH_4)_2SO_4$	2,50 g/l

(Ca en Mg geven neerslagen met fosfaten; daarom in synthetisch zeewater weinig Ca en Mg)

+ 20 mgFe/l + 3 gr. Li-lactaat/l + 0,1 gr. gistextract/l

1A en 1B aeroob, 2A en 2B anaeroob

1B en 2B beënt met 1 cc. bacteriesuspensie

Na 2,5 dag: aerobe zuiltjes zijn troebel door bacteriegroei, anaerobe zijn helder.

Na 7,5 dag: zwarting in sediment van zuiltje 2B.

Monsters genomen, pH bepaald, monsters gefiltreerd door milliporefilter (bacteriën en FeS afgefiltreerd), aangezuurd en Fe-concentratie gemeten.

Resultaat:

		pH	mgFe/l
zuiltjes	1A	6,8	5,8
	1B	7,1	5,2
	2A	6,3	12,9
	2B	6,4	10,2
restoplossing		5,9	17,0

De pH is toch nog enigszins opgelopen, vooral van aerobe zuiltjes, ondanks buffering.

De Fe-concentratie is afgenomen, min of meer afhankelijk van toename van pH.

Zuiltjes 2B (anaerobe en beënt), geeft zwarting te zien in sediment.

Zuiltje 2A (anaeroob en onbeënt) geen zwarting.

Tech is er geen duidelijk verschil in Fe-concentratie van zuiltjes 2A en 2B.

Proef III

geheel als proef II

Na 7 dagen: aerobe zuiltjes troebel

anaerobe zuiltjes helder

sediment in 2B pikzwart

Monsters genomen en gemeten.

Resultaat:

		pH	mgFe/l
zuiltje	1A	7,2	5,6
	1B	7,2	6,0
	2A	6,3	8,8
	2B	6,7	9,2
restoplossing		6,0	12,6

De pH enigszins opgelopen; de Fe-concentratie afgenomen.

Meting met atoomabsorptieapparatuur

Atoomabsorptie is een zeer moderne en in Nederland nog weinig gebruikte techniek.

Het principe is als volgt: een metaallamp zendt licht uit met een specifieke λ en de absorptie van de lichtbundel door een in een vlam verstoven en sterk verhitte metaaloplossing (het buitenelectron van het metaal wordt aangeslagen) wordt gemeten.

In ons geval werd een Fe-lamp gebruikt en gemeten bij een golflengte van 248,3 nm.

De ijkoplossingen waren oplossingen van gefiltreerd zeewater (met 0,45 μ milliporefilter) met ferroammoniumsulfate als Fe-bron, waaraan toegevoegd evenveel grol. EDTA en aangezuurd met 1 cc geconc. HCl per 100 cc.

De concentraties 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 en 40 mgFe/l werden gebruikt en de metingen werden verricht t.o.v. gefiltreerd zeewater en voor en na elke meting ten opzichte hiervan op nul gesteld. Daar de schaal nogal bewoog, werd die waarde afgelezen, waar de schaal, na opgelopen te zijn, voor het eerst duidelijk terugliep. Elke serie metingen werd t.o.v. 3 verschillende ijkcurves bepaald en de uitkomsten gemiddeld.

De spleetopening werd minimaal gekozen, terwijl dan de versterking maximaal was.

In de loop van de tijd moest de spleetopening steeds groter gekozen worden, omdat blijkbaar de intensiteit van de Fe-lamp afnam (ook werd elke dag van meting begonnen met een kleine spleet en geëindigd met een grotere). Een gevolg van de toename van de spleetopening en dus van de bandbreedte is dat de gevoeligheid van de meting afneemt (zie grafiek 2).

Om de juistheid van de metingen met de atoomabsorptietechniek te controleren, werd de Fe-concentratie van de monsters van proef III ook getoetst m.b.v. lichtabsorptie na kleuring van het Fe met KCNS (volgens de methode beschreven in het artikel van DUURSMA, 1966).

Als standaard werd een oplossing van 20 mgFe/l genomen, die gemeten volgens de atoomabsorptietechniek 18,0 mgFe/l bevatte.

monster atoomabsorptie lichtabsorptie verschil
bij spleetopen.

v. 0,35;0,4;0,5

1A	5,6 mgFe/l	7,9 mgFe/l	+ 2,3
1B	6,0	8,2	+ 2,2
2A	8,8	10,5	+ 1,7
2B	9,2	11,3	+ 2,1
restopl.	12,6	13,6	+ 1,0

Er is verschil tussen beide metingen.

Het verschil is tamelijk constant, d.w.z. dat de tendens in beide metingen ± dezelfde is.

Met lichtabsorptie wordt blijkbaar meer Fe aangetoond dan met atoomabsorptie, hoewel men het tegengestelde verwacht.

V. Resultaten en discussie

resultaten

1. onder laboratoriumcondities is geen directe invloed gemeten van sulfatreducerende bacteriën op de Fe-concentratie in het zeewater, zodat niet bewezen is of directe invloed mogelijk is; evenmin is het tegendeel bewezen.

Als er directe invloed op de Fe-concentratie is, dan is deze waarschijnlijk zeer klein en zou het alleen gemeten kunnen worden bij zeer goede buffering.

De invloed van de bufferfosfaten op de Fe-concentratie volgt uit grafiek 3, n.l. de concentratie van het ijzer in de gebufferde oplossingen is lager dan te verwachten valt uit de pH; dit komt door neerslag van FePO_4 .

2. onder laboratoriumcondities is indirecte invloed zowel van aerobe als anaerobe bacteriën op de Fe-concentratie, n.l. via de pH, gemeten.

Discussie

Eerst zal het voorkomen van ijzer in zeewater en sediment behandeld worden.

Fe in zeewater

I opgelost ijzer

- a. ferri-ionen; de hoeveelheid is zeer klein, omdat het oplosbaarheidsproduct van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 10^{-36} is
- b. colloidaal $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ - veel meer
- c. complex gebonden ferri-ionen, vooral aan organisch materiaal (in experimenten uitgevoerd door DUURSMA, 1966, was het niet aantoonbaar)

a, b en c samen geven dat er 10^7 x meer opgelost Fe aanwezig is, dan volgens oplosbaarheidsproduct.

II. niet-opgelost ijzer

- a. colloïdale en complexe Fe-ionen direct geadsorbeerd aan zwevende klei- en zanddeeltjes
- b. colloïdale en complexe Fe-ionen geadsorbeerd aan organisch materiaal (dit kan weer geadsorbeerd zijn aan klei- en zanddeeltjes)
- c. vlokken $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en FePO_4 (kunnen weer geadsorbeerd zijn aan klei- en zanddeeltjes)

Opgelost Fe is vaak de helft van de totale hoeveelheid Fe, maar soms minder dan $\frac{1}{10}$ (Strickland, 1965).

De concentratie van Fe in de open oceaan is 0,01 mgFe/l; in kustgebieden is de concentratie veel hoger, vooral in verontreinigd water (140 mgFe/l in de haven van Baltimore, aangeh. door BIGGS, 1967).

Ila en IIb zijn de grootste fracties in kustgebieden. LUNEBERG, 1954, heeft vastgesteld voor de Wesermonding en in het algemeen voor het waddengebied, dat de Fe-concentratie in het zeewater

evenredig is met de concentratie van het gesuspendeerde materiaal en dat Fe primair geadsorbeerd wordt aan organisch materiaal (1957).

Fe in sediment

1. anorganisch Fe, neergeslagen als oxyde in de bruine coatings op de sedimentkorrels (in anaeroob milieu is Fe oplosbaar).
2. Fe geadsorbeerd aan organisch materiaal (de Fe-concentratie in fijnkorrelig sediment bedraagt 10% van de concentratie van organisch materiaal, naar LUNEBERG, 1957).
3. biogene ijzersulfiden, alleen in anaeroob milieu.

a. hydrotroiliet: - $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SH})$ volgens BAAS BECKING, 1956

$\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ volgens BERNER, 1964

- het is zwart, oxydeert gemakkelijk aan de lucht, is oplosbaar in zuur

b. pyriet - FeS_2

- het ontstaat uit hydrotroiliet, is ongekleurd, oxydeert gemakkelijk, niet oplosbaar in zuur

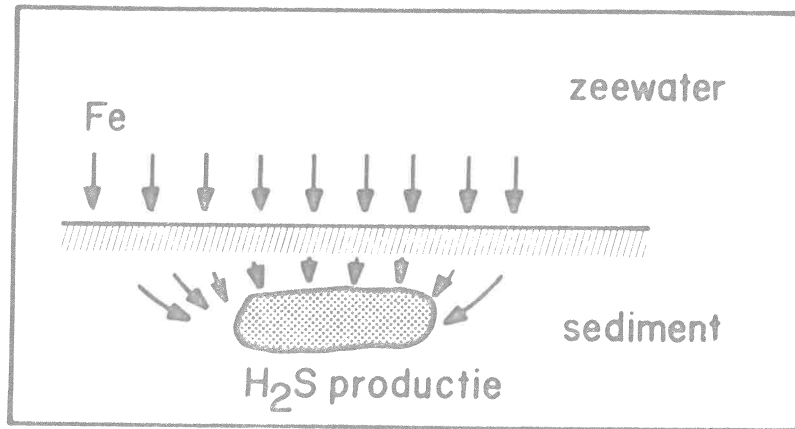
Naar LUNEBERG, 1957, is de hoeveelheid Fe in het sediment van buitenwadden $1-2^{\circ}/\text{oo}$ (gem. $1,5^{\circ}/\text{oo}$), van kust nabije wadden $3-10^{\circ}/\text{oo}$ (gemiddeld $5^{\circ}/\text{oo}$).

Naar EICHA, 1964, heeft het sediment van 250-315 u in de kuststrook van de Noordzee een Fe-concentratie van $2-4^{\circ}/\text{oo}$.

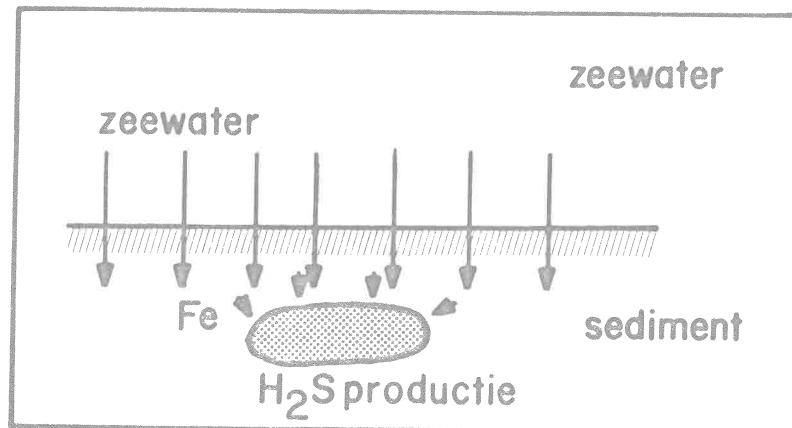
In het sediment is dus veel meer Fe aanwezig dan in het zeewater.

Hieruit volgt dat alleen bij overmaat aan H_2S , n.l. als alle beschikbare Fe uit het sediment reeds als FeS is vastgelegd, Fe uit zeewater kan worden neergeslagen o.i.v. H_2S . De overmaat heeft slechts plaatselijk te zijn.

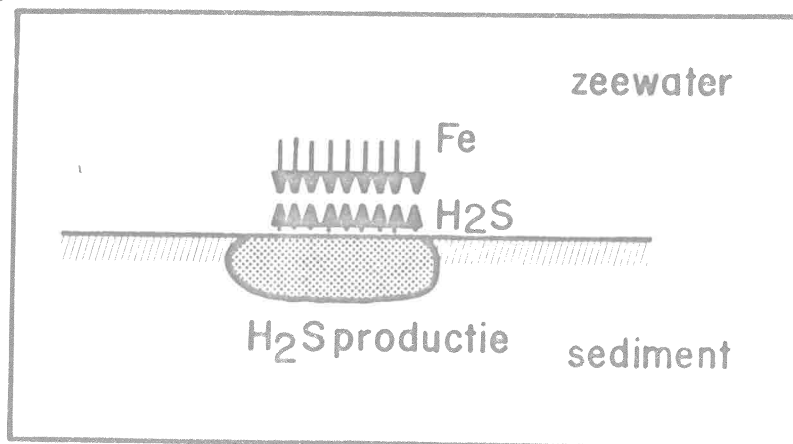
a



b



c



figuur 2 Concentratie van Fe uit zeewater in het sediment

Concentratie van Fe uit zeewater in het sediment, daar waar sulfatreductie aanwezig is, is mogelijk op de volgende manieren:

1. sulfatreductie beïnvloedt de Fe-concentratie in het zeewater niet direct.

Fe slaat uit zeewater neer door oververzadiging of adsorptie aan sediment of omdat kleideeltjes neerslaan, waaraan Fe geadsorbeerd is.

Dan volgt er concentratie van Fe, omdat het o.i.v. het anaerobe milieu oplosbaar en mobiel wordt, behalve waar H_2S aanwezig is (zie figuur 2a).

2. sulfatreductie beïnvloedt de Fe-concentratie in het zeewater direct.

Zeewater percolleert door de bovenste laag van het sediment, opgelost Fe slaat neer waar H_2S aanwezig is.

Zo is ook o.i.v. sulfatreductie de concentratie van de totale S in pyriet - en H_2S houdend sediment hoger dan te verwachten valt uit diffusie uit zeewater (BERNER, 1964a). Zie figuur 2b.

3. sulfatreductie beïnvloedt de Fe-concentratie in zeewater direct.

H_2S diffundeert in zeewater, opgelost Fe slaat neer (alleen bij geweldige H_2S -productie, als er geen aerobe laag in sediment aanwezig is). Zie figuur 2c.

Omdat in kustsedimenten sulfatreductie het meest voorkomt en omdat het Fe in kustwater voor het grootste gedeelte geadsorbeerd is aan gesuspendeerd materiaal, zal de concentratie van Fe uit zeewater o.i.v. sulfatreductie vooral op de manier 1 (figuur 2a) plaatsvinden.

VI. Inleiding en literatuurbespreking van het beschrijvende gedeelte

Het voorkomen van FeS

Door FeS zwart gekleurd sediment komt b.v. voor in delen van de Zwarte Zee, in bekkens van de Oostzee, in sommige Noordse fjorden, in sommige Californische baaien en bekkens.

In al deze gebieden in het water min of meer afgesloten en zonder verticale circulatie, zodat er geen zuurstoftoevoer plaats kan vinden.

FeS komt verder voor in ondiepere slikrijke sedimenten. De zuurstoftoevoer wordt hier belemmerd in de bovenste laag van het sediment. Voor het voorkomen van, door FeS zwart gekleurd, sediment is nodig:

- een anaeroob milieu
- veel organisch materiaal; hiermee is het aantal bacteriën evenredig, dus de O_2 -consumptie en het aantal sulfatred. bacteriën
- sulfaten (aanwezig in zeewater en als gips)
- ijzer

het voorkomen van FeS in het wadengebied

Onder wadden verstaat men het gebied tussen gemiddeld hoog- en laagwater, gelegen in een zee, waar duidelijke getijverschillen optreden.

Het sediment van deze wadden kan in verticale sectie in 3 zônes verdeeld worden:

a. de <u>bruine oxydatielaag</u>	$(Fe(OH)_3)$	boven
b. de <u>zwarte reductielaag</u>	(FeS)	
c. de <u>grijze reductielaag</u>	(FeS_2)	onder

Zône a. is aeroob, het sediment is bruingrijs tot oranjegrijs gekleurd door ijzeroxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Zône b. is anaeroob, het sediment is zwart gekleurd door $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dat bij geringe concentratie nog duidelijk zichtbaar is.

De vorming van $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ uit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ duurt maximaal enkele dagen.

Zône c. is anaeroob, het sediment heeft zijn natuurlijke kleur, n.l. grijs; het ijzer is geconcentreerd in pyrietkristalaggregaatjes.

De vorming van FeS_2 uit $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ duurt gemiddeld 1 à 2 eeuwen (minimaal 50 jaar) volgens VAN STRAATEN, 1954.

VERHOOP, 1940, heeft in anaeroob milieu zwavel in laten werken op ferrosulfide in vloeibare media.

Na $7\frac{1}{2}$ maand kon zij in sommige media pyriet aantonen. Aan het begin van de proef is de afwezigheid van pyriet niet onderzocht, hoewel beënting met b.v. slootmodder plaatsvond. OPPENHEIMER, 1960, slaagde er niet in experimenteel pyriet te verkrijgen uit FeS . Volgens BAAS BECKING, 1956, is het een langdurig oxydatieproces en volgens BERNER, 1964, wordt het proces beperkt door te hoge pH en de hoeveelheid zwavel.

De oxydatielaag is afwezig in het sediment van de diepere zeeën, zoals de Zwarte Zee, omdat het water zelf door stagnatie zuurstofarm is.

De oxydatielaag en de zwarte reductielaag zijn afwezig in sommige sedimenten van de Golf van Californië, omdat daar de sedimentatiesnelheid klein is t.o.v. de omzettingssnelheid van FeS tot FeS_2 (BERNER, 1964a).

dikte van de oxydatielaag

De diepte van de zwarte reductielaag, d.w.z. de dikte van de

oxydatielaag is van belang voor de oecologie van organismen, die geen verbinding hebben met het oppervlak van het sediment via een gang of sipho. Deze organismen zullen de reductielaag mijden, omdat daar de ademhaling onmogelijk is. De wormen *Scolelepos* armiger en *Eteone longa*, die geen permanente gangen hebben, zijn zulke organismen (VADER, 1964).

Volgens RICHTER, 1964, heeft de dikte van de oxydatielaag betekenis voor de verspreiding van bepaalde benthonische foraminiferen in het waddengebied.

Als factoren, die de dikte van de oxydatielaag bepalen worden genoemd:

- door Van STRAATEN, 1954: - porousheid van het sediment
 - activiteit van gravende dieren
 - snelheid van sedimentatie
- door LUNEBERG, 1954: - droogligtijd van het sediment
 - seizoen

(hij vindt dat de lijnen van gelijke dikte van de oxydatielaag $\pm$ parallel lopen met de isobathen, waaruit de conclusie volgt: hoe langer droog, hoe minder het sediment doorlucht wordt)

- door RICHTER, 1964: - topografie; bij hoogwaterlijn
 is de dikte het kleinst

(bij HVL: porenvolume van sediment kleiner, gedurende kortere tijd menging met porenwater, meer organisch materiaal)
 - seizoen

In het volgende is een poging gedaan om de factoren in logisch verband bijeen te zetten.

De dikte van de oxydatie laag kan bepaald worden door:

- I. de manier en mate van de bepierking van de O₂-toevoer
 - a. in, met water bedekt, sediment: vermenigjing van zeewater met porenwater
 - beinvloedende factoren: waterbedekkingstijd, porenvolume, snelheid van waterbeweging
 - b. in, niet met water bedekt, sediment: diffusie van O₂ in de porenruimte
 - factoren: waterbedekkingstijd, porenvolume, mate van uitdroging
- II. de mate van O₂-opname
 - d.i. de O₂-consumptie door biologische oxydatie
 - factoren: temperatuur (seizoen), hoeveelheid organisch materiaal, bacteriële activiteit
- III. de activiteit van gravende organismen
- IV. de fysische verplaatsing van het sediment
 - factoren: sedimentatie- en erosiesnelheid

I en II bepalen de vorming van het anaerobe milieu

III en IV bepalen de verstering van het anaerobe milieu

Van de topografie afhankelijk zijn de factoren:

waterbedekkingstijd; snelheid van waterbeweging, van sedimentatie en erosie; en korrelgrootte.

Afhankelijk van de korrelgrootte zijn:

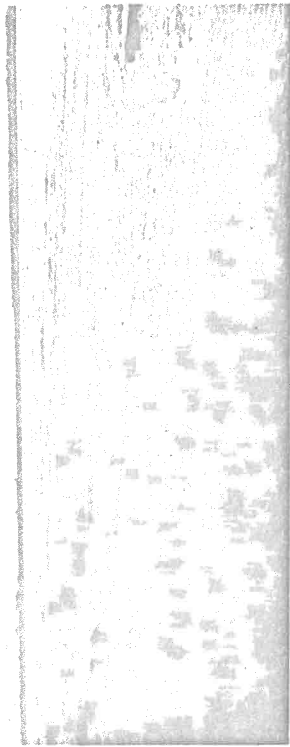
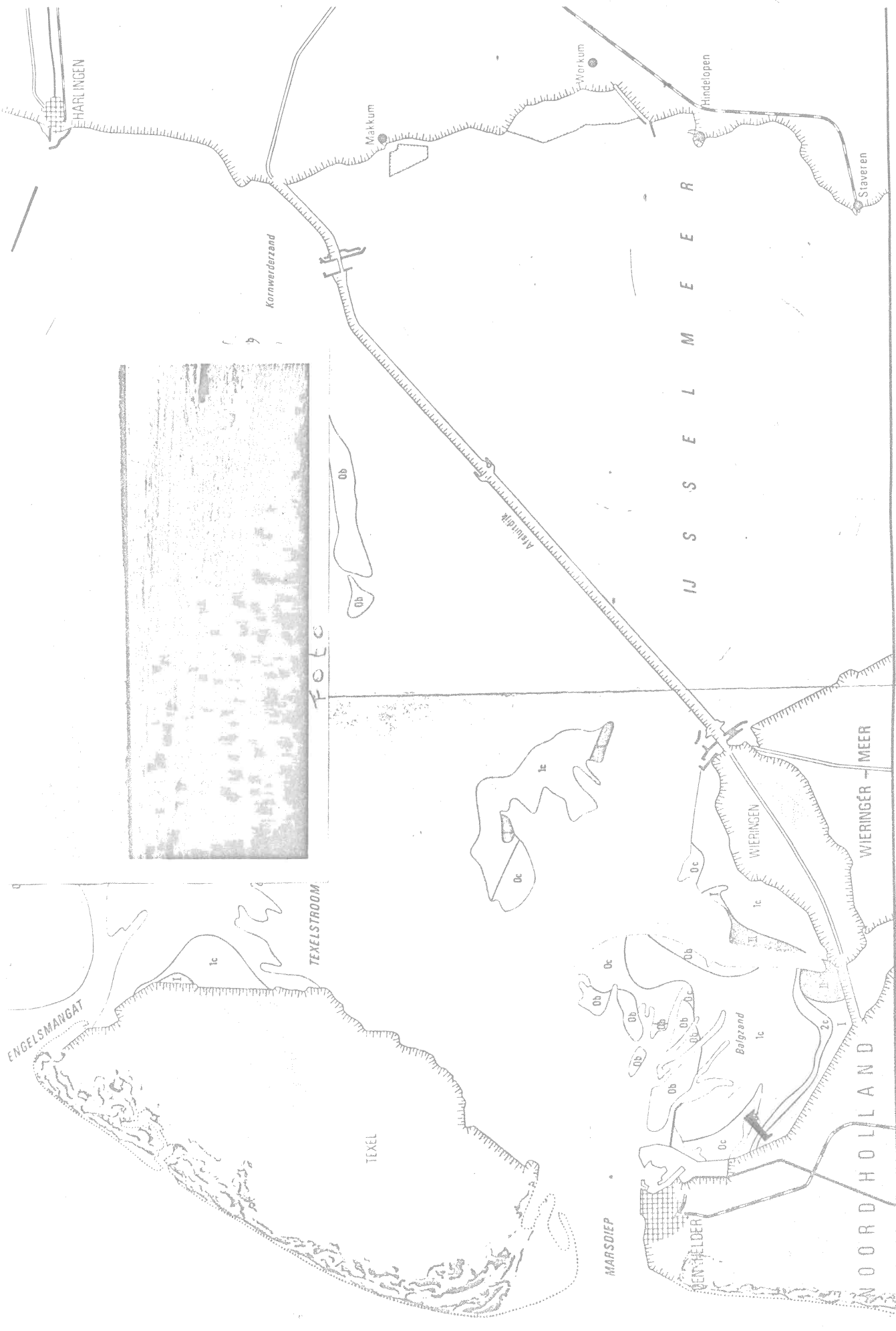
porenvolume, hoeveelheid organisch materiaal

(dus de bacteriële activiteit) en mate van uitdroging.

Afhankelijk van seizoen zijn:

temperatuur en hoeveelheid organisch materiaal.

Een min of meer onafhankelijke factor is de activiteit van gravende organismen.



Foto

VII. Vraagstelling

Is het mogelijk, door in een wadraai de diktes van de zônes te meten en te kijken naar de factoren, enig inzicht te krijgen welke factoren in dat wad de belangrijkste zijn?

Hiertoe is een wadraai uitgezet, met monsterpunten om de 100 meter, $\pm$ loodrecht op de dijk (in N.O.-richting) in het wadongebied Balgzand ten Z.O. van Den Helder (zie kaartje). De wadraai is bijna 1300 meter lang, beginnend 20 meter uit de kwelder, $\pm$ 150 meter van de dijk, en loopt tot aan de eerste geul. De monsterpunten zijn aangegeven door betonstalen paaltjes en genummerd van 1 tot 13 (no. 1 aan de kant van de dijk). Tussen no. 6 en 7 en tussen no. 10 en 11 bevinden zich twee prielzônes (zie foto ).

VIII. Bespreking sedimentonderzoek

De dikte van de oxydatielaag is op 2 manieren bepaald:

A. met verzilverde koperplaten

B. met een doorzichtige wadboor

A. Bij aanwezigheid van H_2S krijgt men een verkleuring van het zilver tot bruin of zwart door vorming van Ag_2S . De reductielaag kan dus op deze manier op de zilverlaag zichtbaar worden.

Deze methode om de verspreiding van sulfiden te bepalen is door GRQUART, 1966, beschreven en toegepast in veengrond.

Bij ons onderzoek werden koperplaten van 15 bij 20 cm gebruikt.

Deze zijn, na vele niet-electrolytische zilverbaden uitgetoetst te hebben, gegalvaniseerd met een zilverplaatje als anode en de koperplaat als kathode.

De zilveroplossing was samengesteld uit AgNO_3 (30), thioureum (70) en gedestilleerd water (1000).

Gedurende 2 à 3 minuten werd bij 2,5V en $30-32^\circ\text{C}$ gegalvaniseerd.

Het procédé van het verzilveren was als volgt:

a. koperplaat ver- en oxydevrij maken

- met een watje met HNO_3
- met een huishoudschuurmiddel

(hierna contact met vingers vermijden)

b. voedingsbron aanzetten, koperplaat in bad plaatsen en voortdurend bewegen

c. voeding uitzetten, koperplaat afspoelen met leiding-

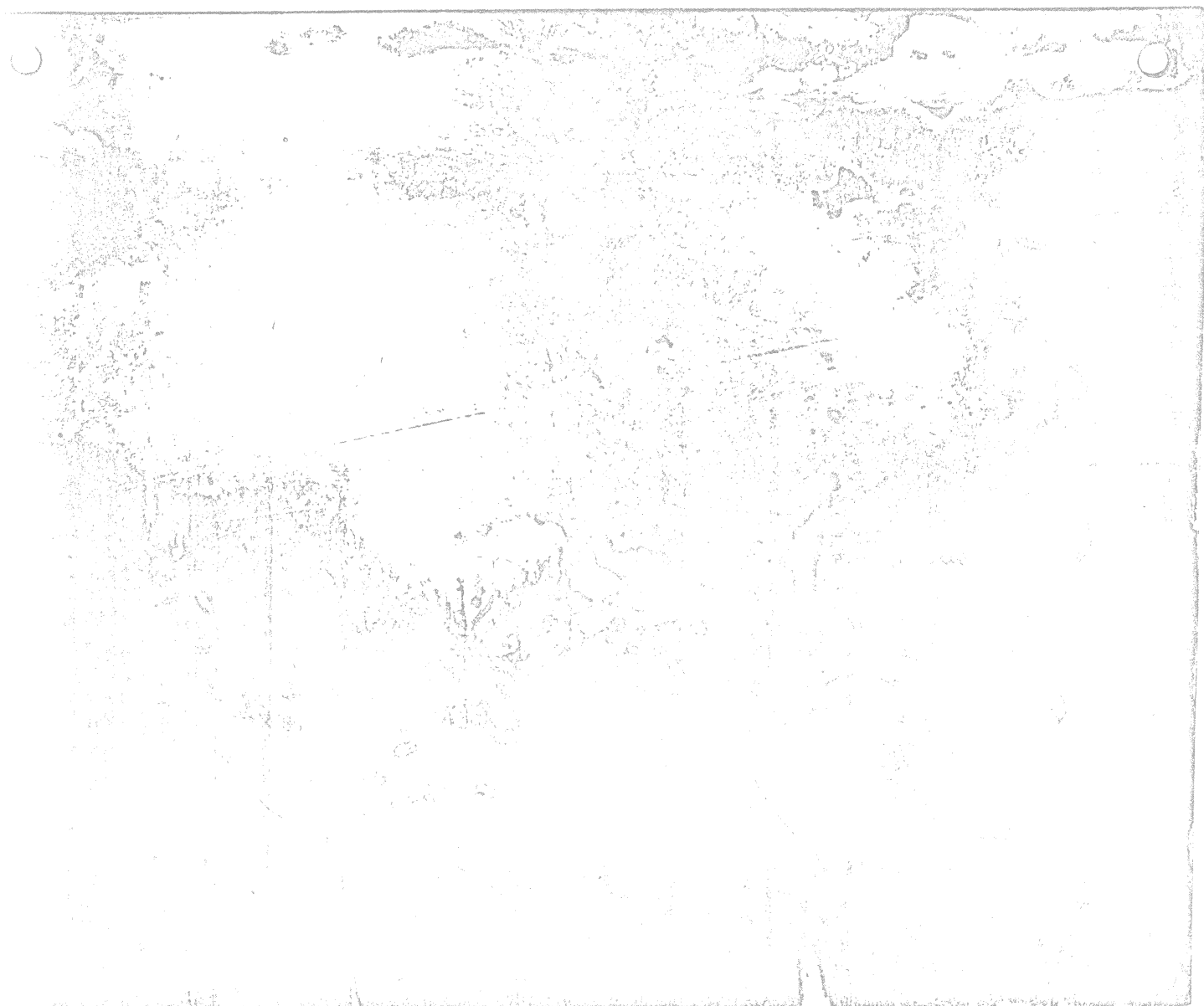
water, vervolgens zeer goed met aqua dest., dan afdrogen

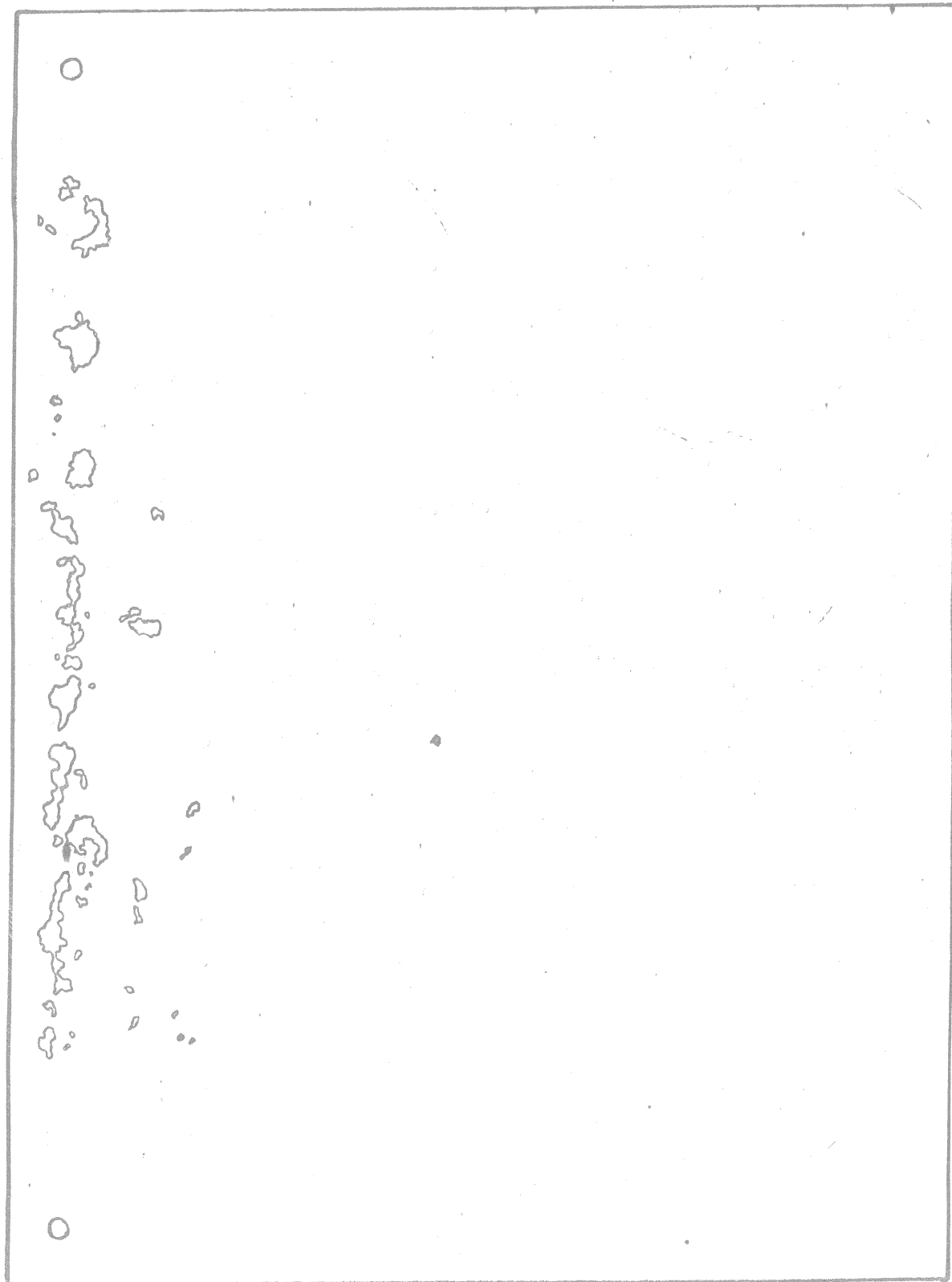
De zilverlaag kon later gemakkelijk weer verwijderd worden met een watje met HNO_3 en schuurmiddel.

Deze platen zijn in het wad geplaatst gedurende 90 minuten, daarna afgespoeld met A.D. en gedroogd. Nadat de platen uit het wad genomen waren, ontstonden na $\pm \frac{1}{2}$ uur blauwe, paarse en groene vlammen op de zilverlaag.

Dit gebeurde niet als de platen geplaatst waren in droog sediment. Door deze vlammen werden alle eventuele verkleuringen o.i.v. H_2S onzichtbaar. De vlammen verdwenen na behandeling van de zilverlaag met HNO_3 en in mindere mate met NH_3 . Hieruit volgde de conclusie dat de vlammen ontstaan waren door vorming van Ag_2O . Om de vlammen te voorkomen werd de volgende behandeling uitgedacht en met succes toegepast: als de platen uit het wad komen, worden ze, na afspoelen met A.D. en afdrogen, 2x afgewreven met een watje gedrenkt in een vrij geconcentreerde NH_3 -oplossing (NH_3 lost Ag_2O wel en Ag_2S niet op).

FOTOCOPIE 1





plaat 8
monsterpunt 1

De methode voor het bepalen van H_2S met verzilverde koperplaten bleek geen gevoelige te zijn; pas bij te ruiken, dus grote hoeveelheden H_2S en bij hogere temperaturen in het wad werden er afdrukken op de verzilverde platen zichtbaar.

Resultaten.

In het sediment langs de kwelderrand kwamen er goede afdrukken op de platen (zie fotocopie 1 ~~en 2~~); daar rook het dan ook naar H_2S .

In het wad zelf werden slechts lichte en kleine plekken zichtbaar, toen de temperatuur in het sediment genoeg opgelopen was, n.l. in het laatst van juni. Het vrijkomen van H_2S is afhankelijk van de temperatuur (VAN STRAATEN, 1954). De temperatuur werd op ongeveer 20 cm diepte in het sediment bepaald, waar een dagelijkse temperatuursvariatie niet meer waarschijnlijk is. In grafiek 4 is de temperatuur uitgezet tegen de datum.

De aanwezigheid van H_2S kon aangetoond worden bij de monsterpunten 1, 2, 3, 4, en 5 (zie en tekening 1 ~~en 2~~).

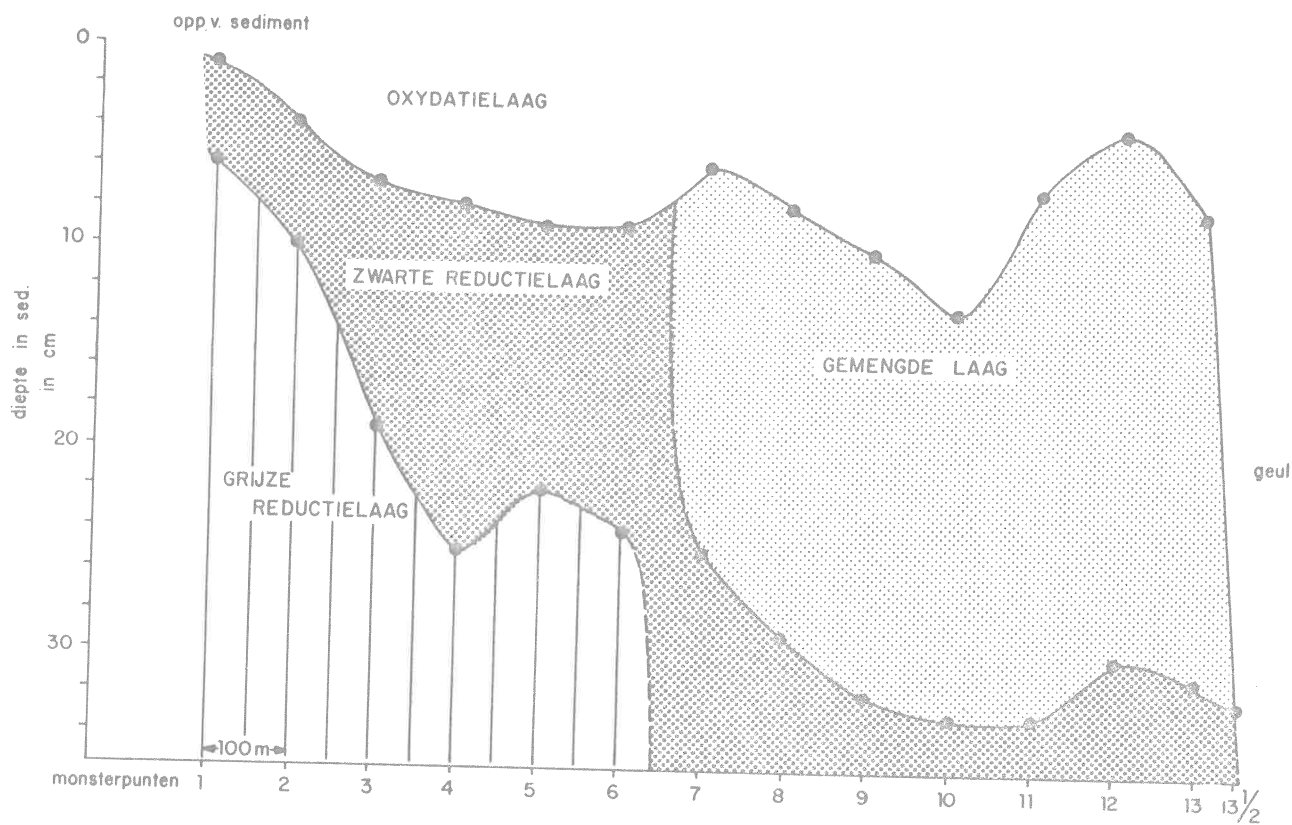
Conclusie.

Deze methode is alleen in de zomermaanden in zeer slikrijk sediment toe te passen.

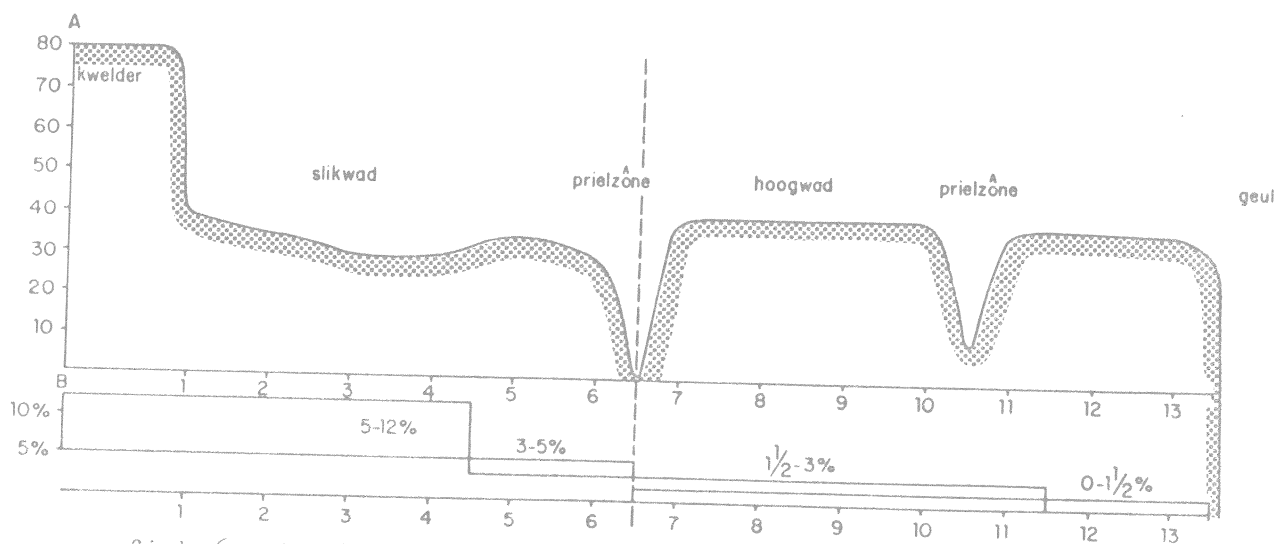
B. De gebruikte perspex wadboor was bijna 40 cm lang, de diameter 9 cm en op de buitenkant was een centimeterverdeling aangebracht. Om elk monsterpunt werden minstens 3 monsters genomen met de wadboor en van elk monster de dikte van de zônes afgelezen op de centimeterverdeling. De monsters zijn genomen in april en mei.

Resultaat.

Naast de drie voornoemde zônes werd nog een 4^{de} onderscheiden, n.l. een laag, waar geoxideerd sediment gemengd was met zwart gekleurd, gereduceerd sediment. Als bovengrens van deze zône werd



grafiek 5 Dikte van de oxydatielaag in de wadraai



grafiek 6 Profiel van de wadraai (in cm tegen 100 m) en het lutum gehalte van het sediment in %.

het punt genomen, waar voor het eerst in het verticale vlak zwart sediment voorkwam en als benedengrens, waar voor het laatst geoxydeerd sediment aanwezig was.

Alle gevonden waarden zijn gemiddeld en in tabel 1 uitgezet. Voor het ruimtelijke inzicht zijn de waarden in grafiek 5 uitgezet.

Een ruwe meting aan het profiel van de wadraai is op de volgende manier verricht: bij kalm weer en het wad nog bedekt met een dunne laag water, is bij de verschillende monsterpunten de dikte van de waterlaag gemeten.

Het resultaat is weergegeven in grafiek 6a. DE GLOPPER, 1967, geeft bij zijn artikel "Over de bodemgesteldheid van het Waddengebied" een kaart van de Waddenzee, waarop de samenstelling van de bovenste 25 cm van het sediment wordt aangegeven. Voor de wadraai van dit onderzoek is het lutum- of kleigehalte van deze kaart afgelezen en in grafiek uitgezet (grafiek 6b).

In dezelfde grafiek is ook weer de zôneverdeling van het sediment uitgezet (grafiek 6c).

IX. Resultaten en discussie

Bespreking grafiek 6

Op grond van deze grafiek kunnen er bepaalde gebieden in de wadraai onderscheiden worden:

1. een slikkig, lager gelegen wad

(punt 1 t/m 6)

Hier kan over de zôneverdeling opgemerkt worden dat:

- de oxydatielaag zeeinwaarts dikker wordt
 - de zwarte reductielaag zeeinwaarts dikker wordt
 - de grijze reductielaag zeeinwaarts dieper komt te liggen
- (als voorbeeld van een monster, zie foto 4)

Tabel I

Monster- punt	dikte oxydatielaag	dikte gemengde laag	dikte zwarte reductielaag	dikte grijze reductielaag
no. 1	1 cm	-	5 cm	rest van monster
no. 2	4 cm	-	6 cm	rest
no. 3	7 cm	-	12 cm	rest
no. 4	8 cm	-	17 cm	rest
no. 5	9 cm	-	13 cm	rest
no. 6	9 cm	-	15 cm	rest
no. 7	6 cm	19 cm	rest	-
no. 8	8 cm	21 cm	rest	-
no. 9	10 cm	22 cm	rest	-
no. 10	13 cm	20 cm	rest	-
no. 11	7 cm	26 cm	rest	-
no. 12	4 cm	26 cm	rest	-
no. 13	8 cm	23 cm	rest	-
no. 13 $\frac{1}{2}$	32 cm	-	rest	-

2. een prielzône (zie foto 5)

(tussen punt 6 en 7, en punt 10 en 11)

Een prielzône wordt gekenmerkt door erosie en sedimentatie o.i.v. het zijwaarts verleggen van de priel. Vaak zijn er mosselbanken aanwezig, wat gepeerd gaat met slikrijkheid.

Opmerkingen over zôneverdeling:

- deze zal variabel zijn

3. een hoogwad

(punt 7-10, 11-13)

Opmerkingen over zôneverdeling:

- de oxydatielaag varieert in dikte, is gemiddeld 8 cm
- er treedt een gemengde laag op
- de grijze reductielaag komt niet voor in het monster

4. een geulzône(punt 13 $\frac{1}{2}$)

Opmerkingen over zôneverdeling:

- de oxydatielaag is zeer dik

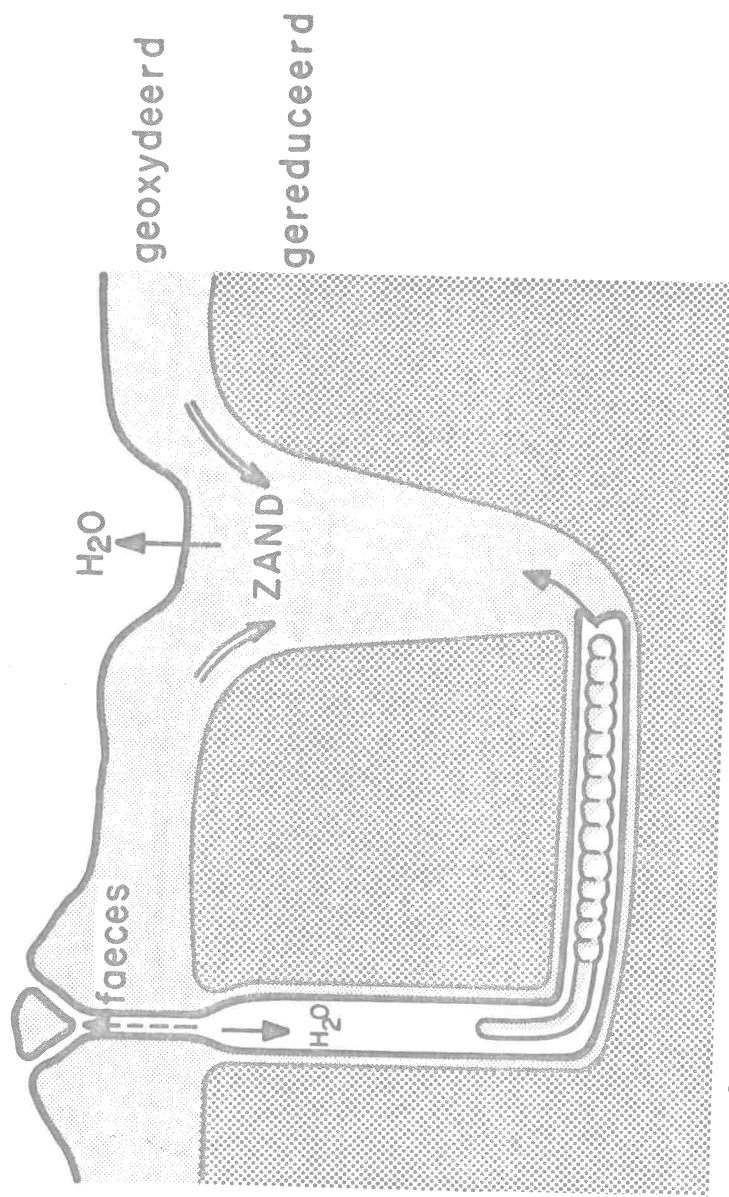
bespreking factoren

a. waterbedekkingstijd

Het slikwad ligt lager dan het hoogwad en is dus langer bedekt met water; echter de gemiddelde dikte van de oxydatielaag van de eerste is 6 cm, van de laatste 8 cm. De dikte van de oxydatielaag in het hoogwad varieert van 4 tot 13 cm; toch is hier nauwelijks of geen verschil in hoogte, dus in bedekkingstijd.

b. porenvolume en hoeveelheid organisch materiaal

Het porenvolume is kleiner en de hoeveelheid organisch materiaal groter, hoe hoger het lutumgehalte. De dikte van de oxydatielaag in het slikwad neemt zeeinwaarts toe evenals het porenvolume, terwijl de hoeveelheid organisch materiaal afneemt. Dit is met elkaar in overeenstemming. Hieruit volgt de aanwijzing dat porenvolume en hoeveelheid organisch materiaal belangrijke factoren zijn dan waterbedekkingstijd.



figuur 3 *Arenicola marina* in het sediment

c. activiteit van gravende organismen

Er is een ruwe meting gedaan naar het aantal zeepieren (*Arenicola marina*) in het wad, n.l. door het al of niet aanwezig zijn van de zeepier in een monster in procenten van het totaal aantal monsters uit te drukken.

Punten 1-6: 5% van de monsters bevatten *Arenicola*'s

Punten 7-10: 50% " " " " " "

Arenicola vormt semi-permanente gangen in het sediment.

In horizontale positie gelegen, eet de zeepier grote hoeveelheden zand, dat voordurend naar het niveau van de pier zakt (zie figuur 3).

Deeltjes groter dan zandkorrels kunnen niet opgenomen worden, zodat er geleidelijk een concentratie van deze deeltjes op het eedniveau optreedt. Zulke concentraties van voedselmateriaal, schelpdeeltjes en wadslakjes (*Hydrobia ulva*) zijn waargenomen op de grens van de gemengde laag en de zwarte reductielaag. In slikachtig sediment is er een grote samenhang tussen de sedimentdeeltjes, zodat zij moeilijk naar beneden zakken, daarom komen in slik weinig of geen zeepieren voor (VAN STRAATEN, 1964). De gemengde laag van de punten 7-10 en 11-13 wordt dus vooral veroorzaakt door *Arenicola marina*.

d. sedimentatie- en erosiesnelheid

Punt 13 $\frac{1}{2}$ heeft een zeer dikke oxydatielaag, die veroorzaakt kan zijn door snelle erosie en vervolgens sedimentatie of alleen sedimentatie.

Literatuur

- Baas Beeking, L.G.M. and E.J. Ferguson Wood, 1955:
 Biological processes in estuarine environment I,
 II, Ecology of the sulphur cycle.
 Proc. Kon. Ned. Akad. Wet., B 58, 160-181.
- Baas Beeking, L.G.M., 1956: Biological processes in estuarine
 environment VI.
 The state of the iron in the estuarine mud,
 Iron sulphides. Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. B 59,
 181-189.
- Berner, R.A., 1964a: Distribution of sulphur in some sediments
 from the Gulf of Californië. Marine Geology 1,
 117-140.
- Berner, R.A., 1967: Diagenesis of iron sulphides in recent
 marine sediments. In: Estuaries ed. G.H. Lauff
 (Washington),, 268-272.
- Biggs, R.B., 1967: The sediments of Chesapeake Bay. In: Estuaries,
 ed. G.H. Lauff (Washington), 239-260.
- De Glopper, R.J., 1967: Over de bodemgesteldheid van het
 waddengebied. Van zee tot land, 43, 1-66. (Tjeenk
 Willink, Zwolle)
- Baarsma, E.K. and W. Sevenhuysen, 1960: Note on chelation and
 solubility of certain metals in sea water at
 different pH-values. Neth. J. of Sea Res., 3,
 95-106.
- Eisma, D., a.o., 1966: Iron and trace elements in Dutch coastal
 sands. Neth. J. of Sea Res., 3, 68-94.

- Lüneberg, H., 1954: Beiträge zur Hydrographie der Wesermündung III. Vergleichende Wattuntersuchungen im Bereich der Wesermündung. Veröff. des Inst. für Meeresforschung in Bremerhaven, 3, 66-125.
- Lüneberg, H., 1957: Die oberflächenbeschaffenheit bestimmter Watttypen der Wesermündung. Veröff. des Inst. für Meeresforschung in Bremerhaven, 5, 63-102.
- Oppenheimer, C.H., 1960: Bacterial activity in sediments of shallow marine bays. Geochim. Cosmochim. Acta, 19, 244-260.
- Oppenheimer, C.H., 1966: Marine Microbiology. In: Encyclopedia of oceanography. Ed. R.W. Fairbridge.
- Oppenheimer, C.H., 1963: Symposium on Marine Microbiology, 1-769 (C.S. Thomas, Springfield).
- Postma, H., 1954: Hydrography of the Dutch Wadden Sea. Arch. Néerl. de Zoölogie, 10 (4), 1-106.
- Richter, V., 1964: Zur Ökologie der Foraminiferen Natur und Museum, 94 (11), 421-430.
- Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons, 1965: A manual of sea water analysis. Fish. Res. Board of Canada, Bull. No. 125 (2e edition).
- Suckow, R., und W. Schwartz, 1968: Geomikrobiologische Untersuchungen. X. Zur Frage der Genese des Mansfelder Kupferschiefers.
- Urquhart, C., 1966: An improved method of demonstrating the distribution of sulphide in peat soils. Nature 211, 550.
- Vader, W.J.M., 1964: A preliminary investigation into the

reactions of the infauna of the tidal flats to tidal fluctuations in water level. *Neth. J. of Sea Res.* 2, 189-222.

Van Straaten, L.M.J.U., 1954: Composition and structure of recent marine sediments in the Netherlands. *Leidse Geol. Mededel.*, 19, 1-108.

Van Straaten, L.M.J.U., 1964: De bodem der Waddenzee. In: *Het Waddenboek*, 75-151. (N.V. W.J. Thieme & Cie, Zutphen)

Verhoop, J.A.D., 1940: Chemische en microbiologische omzettingen van ijzersulphiden in de bodem. Proefschrift, pp. 116. H. Veenman & Zn., Wageningen.

Wilson, D.P., 1951: Life on the shore and shallow sea. Nicholson and Watson Ltd., London.

Zobell, C.E., 1946: Marine Microbiology. A monograph on Hydrobacteriology. Waltham, Mass. U.S.A.

Zobell, C.E. and G.C. Rittenberg, 1948: Sulfatereducing bacteria in marine sediments. *J. Marine Res.* 7, 602-617.

Zobell, C.E., 1963: Domain of the marine microbiologist. In: *Symposium on Marine Microbiology*. Ed. Oppenheimer, 1963.