

Rechten voorbehouden

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

Transport van reactief silikaat uit Waddenzee sediment
naar het bovenstaande water

M.M. Rutgers van der Loeff

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als doctoraal onderwerp
in het tijdvak van november 1972 tot mei 1973

aan

het NIOZ te Texel

voor

Prof. Dr. H. Postma
onder supervisie van
A.J. van Bennekom

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN:

nummer 1974 - 11

Transport van reactief silikaat uit Waddenzee sediment
naar het bovenstaande water

door

M.M. Rutgers van der Loeff

Intern verslag

Inhoud:

Summary	2
Samenvatting	2
I. Inleiding	4
1. Silikaat: een belangrijke voedingsstof in het aquatisch milieu	4
2. Vormen waarin silikaat voorkomt; oplosbaarheid	4
3. De silikaathuishouding in de natuur	5
3.1. Silikaatverwijderende mechanismen	6
3.2. Silikaat-budget van de ocean	7
3.3. De rol van het sediment	7
II. Aanleiding tot het onderzoek; probleemstelling	9
III. Methode	11
1. Monsternamen	11
2. Verwerking van de kern	12
3. De silikaatbepaling	14
4. De porositeit	14
IV. Resultaten	15
1. Concentratieprofielen	15
2. Moleculaire diffusie	17
3. Turbulente diffusie	18
3.1. Oplosproeven	20
3.2. Doorstroomproeven	25
3.2.1. Opzet en uitvoering	25

3.2.2	Experimenten met lage stroomsnelheden	28
3.2.3.	Vergelijking van de resultaten	29
3.2.4.	Verband tussen silikaatafgifte en stroomsnelheid .	30
3.2.5.	Doorstromen met silikaatrijk water	31
3.2.6.	Konklusies uit 3.2.	32
3.3.	Komputersimulatie	32
4.	Berekening van de silikaatstroom uit het sediment	36
V.	Literatuur	38
	Appendix : Komputerprogramma	
	Tabellen en figuren	

SUMMARY

In this work we have tried to find a value for the upward diffusive flux of dissolved silica from the sediment to the water of the Wadden sea. Some aspects of the diffusion mechanism are discussed, especially the importance of the turbulent diffusion.

Turbulent diffusion was simulated by flushing the sediment very slowly with sea water in the laboratory. For sediment from the Amsteldiep, combination of the silica release found in the flushing experiments with the concentration profile found in situ, gives a silica flux of about $300 \text{ mg SiO}_2/\text{m}^2$, day from the bottom in February at 4°C . In view of the possible disturbances in the subtle equilibria between dissolved and bound silica, caused by flushing, the flux is probably lower under natural circumstances.

For the same sediment the flux caused by molecular diffusion was $4 \text{ mg SiO}_2/\text{m}^2$.day; in shallow areas of the Wadden Sea the flux of dissolved silica from the bottom is mainly caused by turbulent diffusion.

The effect of temperature, and especially the temperature-of-squeezing-effect mentioned by FANNING and PILSON (1971) on the measured

silica concentration is that important that greatest care should be taken in sampling and extraction procedures to avoid serious concentration increases.

There is a delay between the weathering or dissolution of the clay minerals in the sediment on one hand and the occurring of this silica in the free interstitial water on the other hand. (The silica concentration that is measured after extraction of the sediment may therefore not be identical to the one determining the silica dissolution rate, especially if turbulence is strong).

The general shape of the silica concentration profiles, measured far enough offshore to avoid effects from the land, can be reasonably described by a simple model of turbulent diffusion.

SAMENVATTING

In dit onderzoek is geprobeerd een waarde te vinden voor de stroom van opgelost kiezelzuur of silikaat die uit het sediment in het water van de Waddenzee terecht komt. Een aantal aspecten van het diffusiemechanisme dat deze stroom veroorzaakt is bekeken, met name het belang van de turbulente diffusie.

Turbulente diffusie werd benaderd door in het laboratorium sediment langzaam met zeewater door te spoelen. Voor sediment uit het Amsteldiep leidt combinatie van de silikaatafgifte in de doorstroomproeven met het in situ gemeten concentratieprofiel tot een kiezelzuurstroom van rond $300 \text{ mg SiO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{dag}$ uit de bodem in februari bij 4°C . Gezien de onzekerheid of in de doorstroom proeven de subtiele evenwichten tussen opgelost en gebonden silikaat ongestoord blijft, is de flux die onder natuurlijke omstandigheden het sediment verlaat waarschijnlijk kleiner.

Voor dit zelfde sediment is de flux veroorzaakt door moleculaire diffusie $4 \text{ mg SiO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{dag}$; in de ondiepe gedeelten van de Waddenzee is de stroom van opgelost silikaat uit het sediment hoofdzakelijk het gevolg van turbulente diffusie.

Het temperatuureffekt, en vooral het effect van de extraktietemperatuur

op de gemeten silikaatkonzentratie is zo groot dat men in dit opzicht bij monsternamen en -verwerking zeer zorgvuldig te werk moet gaan.

Er bestaat een vertraging tussen het verwerpen of het oplossen van de kleimineralen enerzijds en het werkelijk vrijkomen hiervan in het water dat door het sediment stroomt anderzijds. (Mogelijk is de concentratie die na extractie van een segment wordt gemeten daarom niet geheel bepalend voor de oplossnelheid in dat segment, vooral als er een sterke turbulentie is).

De algemene gedaante van de concentratieprofielen op enige afstand van de kust kan verklaard worden met een eenvoudig model voor de turbulente diffusie.

I. INLEIDING

1. Silikaat: een belangrijke voedingsstof in het aquatisch milieu

Silikaat is een voedingsstof die onmisbaar is voor diatomeeën, een aanzienlijk deel van het fytoplankton. Voor zover bekend heeft de mens vrijwel geen invloed op het voorkomen ervan. Wel is het mogelijk dat de rol die de silikaten spelen verandert a.g.v. de lozingen van andere voedingsstoffen zoals nitraten en fosfaten. Waar deze laatste stoffen vroeger de bloei beperkten kan in een geeutrofiëerd milieu het silikaat een beperkende faktor worden. Dit maakt het interessant om de silikaat-huishouding te bestuderen.

2. Vormen waarin silikaat voorkomt; oplosbaarheid

Onder silikaatkonzentratie zal hier worden verstaan reactief silikaat, d.w.z. de hoeveelheid kiezelzuur H_4SiO_4 die wordt gemeten d.m.v. een kolorimetrische bepaling van het silicium-molybdaat-komplex (STRICKLAND & PARSONS, 1965).

In vaste vorm kan silikaat voorkomen als kwarts, in kleimineralen

3.1. Silikaatverwijderende mechanismen

a) biologische. Silikaat is een belangrijke voedingsstof voor kiezelwieren of diatomeeën, silikoflagellaten, radiolarien en kiezelsponzen. De eerste twee groepen zijn fotosynthetiserende organismen die dus in de bovenste laag van de oceaan leven. Tijdens hun bloei in het voorjaar neemt de silikaatkonzentratie sterk af; deze kan vrijwel nul worden. De dan gemeten waarden liggen beneden de door PAASCHE (1973) gevonden waarden waaronder de groei van de door hem onderzochte diatomeeën beperkt werd ($0.8 - 3.4 \mu\text{M}$). Het is dus waarschijnlijk dat silikaat hier een beperkende faktor is voor de diatomeeëngroei. Dit wordt bevestigd door o.a. de waarneming van GIESKES en van BENNEKOM (1973) tijdens de bloei in de Noordzee dat toevoeging van alleen kiezelzuur de algenbloei versnelt.

De diatomeeën gebruiken silikaat voor de opbouw van hun schildjes die de vorm hebben van petri--schaaltjes. Het silikaat heeft daarin een amorfe structuur. Een gedeelte van deze diatomeeën-schaaltjes wordt opgenomen in de voedselketen en komt dan weer vrij als uitwerpselen. Deze uitwerpselen en de dode diatomeeën zakken naar de bodem toe. In de diepzee lost hiervan onderweg een groot gedeelte op (HURD, 1972), maar de rest wordt in het sediment opgenomen. In zeer produktieve gebieden, o.a. bij Antarctica, is dit zelfs de voornaamste komponent ervan. Zulk sediment heet diatomeeënmodder. Als die fossiel is geworden heet het diatomeeënaarde. Dat is dus de uiteindelijke vorm van het biologisch verwijderde silikaat. Het diatomeeën silikaat kan ook in de bodem omgezet worden in andere mineralen, bijvoorbeeld serpioliet (WOLLAST, 1974).

b) vorming van kwarts of kleimineralen. MACKENZIE en GEES (1971) hebben aangetoond dat onder natuurlijke omstandigheden kwarts zich uit een oververzadigde silikaatoplossing ($> 73 \mu\text{M}$ bij 20°C) kan vormen. Maar

dit is een zeer langzame reactie. Kleimineralen zijn goed in staat silikaat uit een oververzadigde oplossing te binden (MACKENZIE et al., 1967) en mogelijk speelt dit proces zich af in estuaria (LISS & SPENCER, 1970) maar zie ook: FANNING & PILSON, 1973. Maar dit kan toch slechts een zeer gedeeltelijke verklaring geven voor de silikaatverwijdering, gezien het grote verschil tussen de oplosbaarheden van kleimineralen en de in de oceaan voorkomende concentraties.

3.2. Silikaat-budget van de oceaan

Er is in de literatuur verschil van mening over het relatief belang van deze processen voor het silikaat-budget van de oceaan. Volgens sommige schattingen is de biologische silikaatverwijdering alleen al in het produktieve Antarctica (het belangrijkste gebied hiervoor) vergelijkbaar met de totale rivieraanvoer (GREGOR, 1968; CALVERT, 1968). BURTON & LISS (1968) noemen Antarctica juist een bron van silikaten a.g.v. gletschererosie, waarmee het grootste deel van de biologische verwijdering dus gekompenseerd zou zijn. Hiervoor pleit dat de diepe zeestromen uit Antarctica silikaatrijk zijn. Zij nemen daarom aan dat niet- biologische processen voornamelijk voor de verwijdering verantwoordelijk zijn.

In de genoemde berekeningen wordt er steeds van uit gegaan dat de rivieraanvoer ongewijzigd in de oceaan terecht komt. Daarbij wordt voorbijgegaan aan de rol van de estuaria, waar i.h.a. al een belangrijke kiezelzuurverwijdering optreedt door diatomeeën groei.

3.3. De rol van het sediment

Al het silikaat dat uit de oceaan verwijderd wordt, komt in het sediment terecht. In het porienwater van het sediment worden veel hogere kiezelzuur concentraties gevonden dan in de oceaan: tot 1300 μM (SIEVER et al., 1965). Dit is in orde van de oplosbaarheid van amorf SiO_2 ($\pm 1000 \mu\text{M}$),

zeker als de kritiek op de silikaatanalyse van bodemonsters zoals hier werd toegepast (FANNING & PILSON, 1971) in aanmerking nemen. BISCHOFF & SAYLES (1972), die hun methoden aanpasten, vonden geen hogere waarden dan 1000 μM .

Voor de hoge concentraties zijn twee redenen te noemen: De biologische silikaatverwijdering is beperkt tot bodemdiatomeeën, die alleen in de bovenste laag kunnen leven van een sediment waarvan het oppervlak in de eufotische zone ligt. De tweede reden is dat de aanvoer van kiezelzuur groot is omdat het oppervlak van silikaatbevattende mineralen, o.a. diatomeeënschaaltjes, per liter water zeer groot is.

Door de veel hogere concentratie kan het in het porienwater opgeloste silikaat nu goed aan kleimineralen gebonden worden (WOLLAST & de BROEU, 1971). Het hangt van de produktie van de bovenliggende zee af hoeveel amorf SiO_2 aanwezig is, en daarmee volgens FANNING & SCHINK (1969) hoe snel dit in het porienwater oplost en hoe hoog de concentratie is waarbij een steady state wordt bereikt met de binding aan kleimineralen. Zie ook WOLLAST (1974).

Door de hoge porienwaterconcentraties is het sediment zelf weer een bron van silikaat d.m.v. diffusie. Zelden wordt in de discussie over de silikaatbalans deze bijdrage meegerekend, hoewel een ruwe schatting van BISCHOFF & SAYLES (1972) : $1.2 \cdot 10^{14}$ g SiO_2 per jaar, cf. rivieraanvoer: $4.3 \cdot 10^{14}$ g per jaar, (LIVINGSTONE 1963) laat zien dat dit een belangrijke faktor kan zijn. In produktieve gebieden kan het concentratieverval in de bovenste laag van het sediment veel sterker zijn dan de door hen gebruikte $13 \mu\text{M}/\text{cm}$, zie b.v. FANNING & PILSON (1972) en dit verslag. Nauwkeurige concentratieprofielen van b.v. Antarctica-sedimenten ontbreken om hiervan een betere schatting te maken.

II. AANLEIDING TOT HET ONDERZOEK; PROBLEEMSTELLING

Uit metingen van silikaatkonzentraties in de Waddenzee is gebleken dat silikaat zich hier niet konservatief gedraagt.

De silikaatkonzentratie in rivieren is i.h.a. aanmerkelijk hoger dan in de zee waar de rivier in uitmondt. Als in het estuarium alleen van verdunning sprake zou zijn, dan zou dit gelijk op gaan met de menging met zout water, dus de toename van de saliniteit. Als men op een aantal punten in een estuarium silikaat en saliniteit bepaalt, en dan het silikaatgehalte uitzet tegen de saliniteit, dan verwacht men bij konservatief gedrag dus een rechte lijn. Meestal blijken de silikaatwaarden in het estuarium echter lager te liggen, wat erop wijst dat silikaat is verwijderd door een van de in de inleiding genoemde mechanismen (WOLLAST & DE BROEU, 1971; LISS & SPENCER, 1970). In de Waddenzee, waar zoet maar niet erg silikaatrijk water uit het IJsselmeer binnenkomt door de sluizen bij Kornwerderzand en den Oever, vonden VAN BENNEKOM et al. (1974) een omgekeerde situatie in de periode mei tot december. Er moest in de Waddenzee zelf silikaat bijgekomen zijn, dus er moest een bron zijn die meer leverde dan de diatomeeën verbruikten. Hiervoor kwamen in aanmerking:

1. Het oplossen van zwevend materiaal, hetzij dode diatomeeën, hetzij kleimineralen, of
2. Het oplossen van het sediment in het porienwater, waarna silikaat via diffusie het sediment verlaat.

Beide zouden voor de extra input aan opgelost silikaat verantwoordelijk kunnen zijn. Silikaatafgifte uit de suspensie speelt in de zeegaten geen grote rol; hier gedraagt het silikaat zich namelijk wel konservatief. Door de accumulatie van zwevend materiaal in de ondiepe gedeelten van Waddenzee (POSTMA, 1954), kan daar meer silikaat uit de suspensie vrij komen.

Uit vergelijkingen van de oplossnelheid van suspensies in watermonsters met de in situ snelheid van concentratietoename schatten VAN BENNEKOM et al. (1974) dat deze concentratietoename voor ongeveer 15% afkomstig is van gesuspendeerd materiaal; de overige 85% moet dus uit het sediment komen. Zij berekenden dat in de maanden mei t/m december gemiddeld $120 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \text{dag}^{-1}$ uit de bodem moest komen, met een maximum van 220. Vergelijken met de literatuurgegevens over de silikaatstroom uit de bodem zijn dit zeer hoge waarden.

De volgende factoren kunnen deze hoge bijdrage van het sediment veroorzaken:

1. de samenstelling: zeer fijn materiaal (zeker langs de Breehorn en in de Boontjes waar de hoge silikaatkonzentraties werden gevonden),
2. de geringe diepte. Eenzelfde diffusieve flux zal daardoor een groter concentratie-effekt hebben, maar bovendien is de turbulente diffusie hier veel belangrijker dan in diepe zeeën.
3. een grote hoeveelheid sediment wordt bij elk laag water a.h.w. gedraineerd, zodat het silikaatrijke porienwater zelf vrijkomt.
4. De helft van al het water dat door de Waddenzee stroomt wordt gefilterd door de mossels. Daardoor wordt veel fijn materiaal waaronder diatomeeën-schaaltjes, in de vorm van faecal pellets afgezet. Na de voorjaarsbloei zit daardoor in de bovenste laag van het sediment veel goed oplosbaar amorf silikaat. Volgens de berekeningen van VAN BENNEKOM et al. komt dit voor het grootste gedeelte weer vrij in de genoemde periode van mei t/m december.

Probleemstelling

Om de hiervoor genoemde redenen ontstond vooral de vraag: hoe groot is de stroom van silikaten die door het wadden-sediment wordt afgegeven? In dit onderzoek zijn een aantal aspecten van dit probleem bestudeerd:

1. Bepaling van de molekulaire diffusieve flux op zeer uiteenlopende plaatsen van het wad. Hiervoor is het voldoende om de concentratie a.f.v. de diepte te meten.
2. Bestudering van de turbulente diffusie om een indruk te krijgen van de omvang van dit proces. Dit is gedaan op drie manieren:
 - a. Bestudering van de snelheid van silikaatafgifte (oplossnelheid)
 - b. Simulatie van het natuurlijke proces door een modelproef (doorstroomproeven), en
 - c. Simulatie m.b.v. een rekenmodel (komputersimulatie).

III. METHODE

1. Monstername

Voor het bestuderen van de diffusie moest ik weten hoe de concentratie met de diepte veranderde. Daarvoor moet een sedimentmonster genomen worden. Een buis wordt in het zand gestoken, aan een van beide uiteinden afgesloten, en dan weer omhoog getrokken. Met de hand ging dat uitstekend: de buis wordt dan van boven met een rubberstop afgesloten. Bij het in de grond steken gaat het sediment in de buis iets mee omlaag; bij het optrekken blijft het een beetje achter. (Het poriënwater verschuift hierbij niet merkbaar t.o.v. het sediment). Het gevolg is, dat wanneer je b.v. 60 cm diep steekt, de kern maar \pm 50 cm lang is. Om, vooral bij modderig sediment, vervorming te beperken werd behalve met buizen van 3 cm ϕ ook met grotere van 6 cm ϕ gewerkt. Het bezwaar om zo met de hand te werken is dat alleen aan de kust of, met een waadbroek aan, op plaatsen tot 1 m. diepte gemonsterd kan worden. Bovendien kom je niet erg diep in het sediment. In zand kreeg ik kernen van \pm 40 cm, alleen op slibrijker plaatsen tot 80 cm. Met een handgreep die aan de buizen bevestigd kon worden, werd dat niet veel beter. Er zijn enkele apparaten waarmee deze problemen verholpen zouden

worden: met een valpijp werd eenmaal een slibrijke kern opgehaald; het is nergens een tweede keer gelukt. Verder is gewerkt met een pistoncorer, en met een Zenkovich, een apparaat dat door een sterke vibratie de buis langzaam de bodem in drijft. Beide bleken echter niet goed te funktionieren. De boxcorer tenslotte werkte goed, maar hij kwam niet diep genoeg (slechts maximaal ± 25 cm). Bovendien liep het water er tijdens het ophijsen met grote stralen uit, zodat de gemeten concentraties weinig betrouwbaar waren. De enige geschikte methode bleef dus: monsteren met de hand.

2. Verwerking van de kern

Het sediment werd eerst met een zuiger uit de buis geperst. Door de zuiger vast te zetten en de buis hieroverheen te schuiven komt het monster zo in takt mogelijk op tafel te liggen. Soms kwam door de hoge druk het zand zo vast te zitten dat het er op deze manier erg moeilijk uit te persen was. Daarom werd het later met perslucht gedaan. Het water bleek zich nooit merkbaar t.o.v. het sediment te verplaatsen. Door een slang met een kurk bovenaan de buis te bevestigen en het andere einde van de slang tegen een langzaam stromende persluchtkraan aan te houden kon de druk goed in de hand gehouden worden zodat het monster langzaam uit de buis kwam. Dat geldt alleen voor enigszins homogeen materiaal: een keer zat er een veenprop $\varnothing 10$ cm diepte die de wrijving sterk vergrootte. Toen de eruit was volgde een explosie die de bovenste 10 cm modder rondspoot.

Op twee manieren is het porienwater uit het sediment gehaald: afzuigen m.b.v. een vakuumpomp en centrifugeren. Omdat in de literatuur wordt gewaarschuwd, dat een te hoge temperatuur tijdens de extractie de silikaatkonzentratie sterk verhoogt (FANNING & PILSON, 1971), werd de kern tot de extractie in de ijskast gezet. Het was niet te voorkomen

dat tijdens het transport van het monsterpunt naar het laboratorium, de temperatuur tijdelijk opliep.

Omdat de gebruikte centrifuge snel erg warm werd en deze methode bovendien meer tijd kostte heb ik steeds het afzuigen toegepast. Het gebruikte filter was Whatman 542. Een nadeel is dat door de lage druk het opgevangen water vrij snel verdampt. Bovendien bleek eens dat tijdens eenzelfde extractie de silikaatkonzentratie in het opgevangen water in de tijd niet konstant hoeft te zijn: het poriënwater werd in twee frakties opgevangen, en de concentratie van de tweede lag $1/3$ lager dan van de eerste. Dit is niet verder onderzocht; wel is geprobeerd om de fouten zoveel mogelijk konstant te houden door steeds evenlang, nl. 10 min, te extraheren. Op deze manier werd 30-40% van de totale hoeveelheid poriënwater verkregen. Duplo bepalingen konden tot ongeveer 10% verschillen.

Andere methoden zijn:

1. een injectienaald. In zeer grofkorreligemonsters lukt het soms hiermee een milliliter te verkrijgen. Dit zou een zeer eenvoudige methode zijn, maar meestal verstopt de naald. Bovendien wordt het water niet gefilterd, waardoor de gemeten concentratie te hoog kan zijn.
2. persen. Waarschijnlijk is dit de beste en snelste methode. Hiervoor is op het NIOZ een praktisch apparaat gebouwd, maar daarmee heb ik nog niet gewerkt.
3. verdunnen. Dit heeft het voordeel dat goed gehomogeniseerd kan worden. Het nadeel is dat door het verdunnen extra silikaat kan oplossen. Ik vond bij 4°C waarden die ongeveer een kwart te hoog lagen. Om de verdunningsfaktor te bepalen moet het zoutgehalte van voor en na het verdunnen bekend zijn, zodat ook het onverdunde poriënwater nog verzameld moet worden.

3. de silikaatbepaling

De silikaatbepalingen werden uitgevoerd volgens STRICKLAND & PARSONS (1965).

De totaal-silikaat analyse was een gewijzigde vorm hiervan. Alle Si-bevattende mineralen worden opgelost door een HF/ zoutzuur mengsel toe te voegen. Dit oplosproces wordt gevolgd door regelmatig een silikaat-analyse uit te voeren die alleen van de gebruikelijke bepaling verschilt door de aanwezigheid van boorzuur in het molybdaatreagens om de fluoride-ionen te binden, zodat het silicium - molybdaatcomplex kan ontstaan.

Deze bepaling levert behalve het totaal ook de globale samenstelling van de Si- mineralen. De silikaten kunnen nl. worden onderscheiden in een aantal frakties door de snelheid waarmee ze door HF worden aangetast. De amorfe vorm (waaruit de diatomeeënschaaltjes bestaan) lost het snelst op en vormt dus de eerste fractie.

4. De porositeit

De porositeit van de kernen werd bepaald uit de soortelijke massa van het natte sediment en het watergehalte in gewichts %.

De soortelijke massa van segment III (zie 3.2.2.) was 2.08 g/cm^3 .

Het watergehalte van de kernen bedroeg steeds rond 22% (gemeten werd het gewichtsverlies na een nacht drogen op 100°C).

$$\begin{aligned} \text{De porositeit } P = \text{watergehalte (vol. \%)} &= \frac{\text{s.m. sediment}}{\text{s.m. water}} \times \text{watergehalte (gew. \%)} \\ &= \text{s.m. sediment} \times \text{watergehalte (gew. \%)} \end{aligned}$$

Door het konstante gewichtspercentage aan water is steeds gerekend

met een porositeit $P = 2.08 \times 22 = 46 \%$.

IV. RESULTATEN

1. Koncentratieprofielen

Op een aantal zeer verschillend gelegen punten werd het concentratieprofiel bepaald. Omdat ik alleen naar moleculaire en turbulente diffusie wilde kijken moest het effect van de zgn. intertidal pump worden uitgeschakeld. Daarmee wordt bedoeld de waterbeweging in het sediment die het gevolg is van de getijdenwerking. Bij eb loopt een gedeelte van het porienwater uit de drooggevallen gronden terwijl deze bij vloed weer met vers (silikaatarm) water worden gevuld. Dit effect strekt zich uit tot voorbij de laagwaterlijn (RIEDL et al., 1972).

Daarom werd steeds bij laag water en zo ver mogelijk van drooggevallen strand of platen gemonsterd. De monsterpunten zijn aangegeven op een kaartje van de westelijke Waddenzee (Fig. 1). De concentratieprofielen zijn weergegeven in de figuren 2 t/m 4. In figuur 5 zijn 5 profielen op een schaal bijeengebracht.

Het blijkt dat alle monsters die aan de kust genomen zijn sterk verschillen van de rest. Haven, Mokbaai en van Ewijk-sluizen hebben alle drie een maximum op geringe diepte, waaronder de concentraties weer veel lager worden. Het Hors-monster heeft dat niet, maar werd ook ver van de duinen af genomen. De andere, inclusief het Hors-monster, vertonen meer overeenkomst: de concentratie neemt toe met de diepte tot aan een maximale concentratie, als daarvoor diep genoeg gemeten is. Zo'n profiel kan door diffusie veroorzaakt worden; bij de eerste drie moet een ander effect meespelen. Misschien speelt zoete kwel een rol. In elk geval bleken dus alleen de gegevens die ver van de kust verzameld waren, bruikbaar voor een bestudering van de diffusieverschijnselen.

In sommige gevallen wordt voor diepten groter dan 20 à 30 cm een concentratie bereikt die nauwelijks meer verandert met nog verder toenemende diepte. Het is wel aan te nemen dat hier de invloed van

diffusie klein is en dat de interstitiële oplossing min of meer verzadigd is aan kiezelzuur. De waarden die bereikt worden zijn echter heel verschillend, van 800 μM op VL5 tot 200 μM op VL 15.

Ook als we diffusie verwaarlozen, wordt de concentratie opgelost kiezelzuur nog door twee processen bepaald, de afgifte door een of ander gemakkelijk oplosbaar silikaat, bv diatomeeënresten (die inderdaad een oplosbaarheid van ongeveer 800 μM hebben) en het neerslaan van kiezelzuur in andere vormen. Na de afronding van dit onderzoek zijn hierover gegevens gepubliceerd door WOLLAST (1974). Het gevormde mineraal kan bv sepioliet (een Magnesiumsilikaat) zijn maar ook de transformatie van kleimineralen (bv slecht geordend kaoliniet) in kleimineralen met hoger Si-gehalte is mogelijk.

Van de onderzochte Waddenzeesedimenten werd de korrelgrootteverdeling bepaald (fig. 17). Alleen het Hors-monster bevat geen fijn materiaal; in de andere monsters zit, in sterk verschillende hoeveelheden, wel fijn materiaal, dat altijd SiO_2 bevat. De kiezelzuurconcentratie kan hier dus niet beperkt zijn door een tekort aan oplosbare stof. Zij zal echter worden bepaald door de aard van het fijne materiaal en de toestand waarin de oppervlakken van de deeltjes verkeren. Voor ieder geval afzonderlijk zal een "verzadigingswaarde" moeten worden vastgesteld. Hieraan is in het uitgevoerde onderzoek weinig aandacht besteed, enige aanwijzingen dat inderdaad verzadiging kan optreden bij concentraties van 100 tot 200 μM werden wel verkregen.

Hoewel de profielen verschillende verzadigingsconcentraties hebben, is hun vorm goed vergelijkbaar.

2. Moleculaire diffusie

Stel dat de verzadigingsconcentratie in het sediment c_s is, terwijl de concentratie in het bovenstaande water c_o is. De snelheid waarmee silikaat oplost op een bepaald punt wordt gegeven door:

$$S = \frac{dc}{dt} = k (c_s - c)$$

waarin k de reaktiekonstante (waarin hier ook het specifieke oppervlak is opgenomen), en c de concentratie ter plaatse geeft.

Verder geldt voor zuiver moleculaire diffusie:

$$F = -D \frac{dc}{dz} \quad \text{eerste wet van Fick}$$

F is de diffusieve flux

z is de diepte (altijd negatief of nul)

D is de diffusiekonstante

We nemen dus aan dat c alleen in de z -richting verandert.

De concentratieafname door de diffusie is:

$$\frac{dc}{dt}_{\text{diff.}} = - \frac{df}{dz} = D \frac{d^2c}{dz^2}$$

Als een steady state is bereikt geldt dus:

$$\frac{dc}{dt} = k (c_s - c) + D \frac{d^2c}{dz^2} = 0 \quad c = c_s - (c_s - c_o) e^{\sqrt{\frac{k}{D}} \cdot z} \quad (1)$$

De diffusieve flux F in het sediment is dan

$$F = -D \frac{dc}{dz} = (c_s - c_o) \sqrt{kD} e^{\sqrt{\frac{k}{D}} \cdot z} \quad (2)$$

en heeft dus de grootste waarde bij $z = 0$.

In de literatuur wordt daarom de silikaatbijdrage uit het sediment berekend uit het concentratieverval tussen het bovenstaande water en de ondiepste waarde voor de porienwaterconcentratie (FANNING & PILSON, 1972; BISCHOFF & SAYLES, 1972). Er wordt aan toegevoegd dat dit een

onderschatting is, omdat deze lineaire benadering altijd een lagere waarde levert dan het verwachte exponentiële verval. HURD (1972) berekent de flux uit de gemiddelde concentratietoename in de eerste 35 cm. Hij zegt niet hoe de concentratie verloopt. Als de toename exponentieel verloopt, dan is de door hem gevonden waarde een onderschatting, zoals hij zelf zegt. Maar als de toename lineair is, dan is de flux tot 35 cm diepte konstant, m.a.w. de berekende silikaatstroom komt niet uit de bovenste 35 cm, waarop HURD een verdere berekening baseert, maar uit het sediment eronder. ANIKOUCHINE (1967) en HURD (1973) bepalen de flux uit een exponentieel concentratieverloop dat door aanpassing aan een gemeten profiel is berekend. De in de Waddenzee gevonden profielen geven een heel ander beeld te zien. Alleen in de slibrijke monsters in de Vlieter stijgt de concentratie direkt met de diepte. In de andere gevallen blijft de concentratie eerst vrijwel konstant, waarna de toename pas begint. De moleculaire diffusie is dus niet maximaal aan de oppervlakte, maar op zekere diepte. De grootste waarde van de moleculaire diffusieve flux, $F_{\text{mol.}} = -D \left(\frac{dc}{dz}\right)_{\text{max}}$ is voor elk monsterpunt aangegeven in Tabel I. De concentraties in het bovenstaande water zijn hierbij niet gebruikt. Dit zal worden uitgelegd in 3.1. De diffusiekonstante (bij $\pm 5^{\circ}\text{C}$; porositeit 46%) is $0.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (WOLLAST & GARRELS, 1971).

3. Turbulente diffusie

De verschillen in vorm tussen de gevonden profielen enerzijds en wat op grond van moleculaire diffusie verwacht zou worden anderzijds, zou verklaard kunnen worden door turbulente diffusie: In het ondiepe water van de Waddenzee is de golfbeweging ook op de bodem erg belangrijk. De golven veroorzaken in het sediment de zgn. subtidal pump (RIEDL et al., 1972). De waterbewegingen zetten zich voort in de poriën van het sediment

en nemen dan exponentieel af met de diepte. De grootte van dit effect is behalve van de weersomstandigheden afhankelijk van de diepte, het soort sediment (de permeabiliteit) en van de ligging: al of niet beschut. Door een samenspel van deze factoren is het effect bij het Hors-monster het grootst; de Vlieter-monsters waren slibrijk waardoor ze minder doorlatend zijn (vgl. ook het punt van Ewijksluizen) en lagen bovendien dieper. Het verschil met de genoemde literatuurgegevens is nu dat deze van grote diepte komen, waar geen golfbeweging meer bestaat. Op zulke plaatsen is het concentratieprofiel i.h.a. wèl te beschrijven met formule (1) (pag. 17).

De turbulente diffusie wordt ook goed geïllustreerd door de oxidatietoestand van het sediment: de diepte van de RPD-laag (redox potential discontinuity), die het eenvoudigst te zien is aan de kleur-overgang van grijsbruin naar zwart, volgt hetzelfde patroon als het effect op het silikaatkonzentratieprofiel. Het Hors-monster is op 50 cm diepte nog steeds geoxideerd, terwijl bij de van Ewijksluizen nauwelijks een geoxideerde laag bestaat. Toch kan de diepte van de RPD-laag niet goed als maat voor de turbulente diffusie gebruikt worden omdat zuurstof ook door moleculaire diffusie wordt aangevoerd, terwijl het zuurstofverbruik niet konstant is, maar afhangt van het gehalte aan organische stof. Dit is bovendien weer gekorreleerd aan het gehalte aan fijn materiaal en daarmee aan de permeabiliteit. De zuurstofsituatie is dus zeker even gekompliceerd als die van het kiezelzuur.

In het geval van zuivere moleculaire diffusie is de flux van oplost silikaat uit het sediment eenvoudig uit het profiel te berekenen uit de gradient aan het sedimentoppervlak (pag. 17). Bij onze monsters zou dat een ernstige onderschatting zijn. Het Amsteddiep zou dan geen enkele bijdrage leveren, terwijl op 25 cm een sterke gradient bestaat en daarmee dus een belangrijke opwaartse flux (Tabel I). Door de menging in de bovenlaag wordt behalve deze flux uit de diepte ook al

het silikaat naar de oppervlakte gebracht wat in de bovenste lagen oplost. De flux die uit de maximale gradient te berekenen is, is dus maar een gedeelte van de totale flux.

De eerste benadering van de turbulent diffusie was daarom: Hoe groot is deze ekstra-bijdrage d.w.z.: hoe snel lost er silikaat op in de bovenste lagen van het sediment?

3.1. Oplosproeven

De oplossnelheid is bij verschillende temperaturen gemeten, terwijl ook de invloed van enkele andere factoren op de oplossnelheid werd bestudeerd.

A. de temperatuur

1. FANNING & PILSON (1971) waarschuwen voor het temperature-of-squeezing-effekt. Zij toonden aan dat een temperatuursverhoging al binnen enkele uren tot een sterk verhoogde silikaatkonzentratie leidde. Van een monster dat een half jaar op 0°C gestaan had bleken alleen de lage concentraties iets toegenomen, mogelijk a.g.v. diffusie. Kennelijk is de invloed van temperatuur zo groot, dat hier terdege rekening mee moet worden gehouden bij de verwerking van de monsters.
2. BISCHOFF & SAYLES (1972) hebben het temperatuureffekt willen vermijden door op zeebodemtemperatuur te extraheren. Daarbij moesten ze aannemen dat het effect reversibel is. Om dit te onderzoeken nam ik een pot homogene modder van het NIOZ-wad. Deze werd in een koude kamer op 3°C bewaard en ook op die temperatuur geextraheerd. Daarna werd de pot op 21°C gezet. Na 2.8 uur en na 21.5 uur werd geroerd en een gedeelte naar de koele kamer gebracht. Hiervan werd direkt, dus nog op 21°C, en later, bij 3°C, water geextraheerd en silikaat bepaald. Het resultaat staat in Fig. 6. Aangenomen is dat de concentratie niet zou dalen nadat deze 3°C was bereikt. Er was te weinig materiaal over om dat te controleren.

Uit deze proef kunnen we konkluderen dat de gemeten silikaat-koncentratie sterk afhangt van de temperatuur waarbij extraheerd wordt. gedeeltelijk is dit een reversibel effect het eigenlijke temperature-of-squeezing-effect; maar er lost ook irreversibel silikaat op. Na alleen de opwarmtijd was het niets; 19 uur later was de concentratie irreversibel met 15 à 20 μM toegenomen (afhankelijk van de extraktietemperatuur: 21°C resp. 3°C), d.i. $2,5 \times 10^{-4} \mu\text{M/s}$.

3. Op het NIOZ-wad worden naast elkaar twee monsters gestoken. De ene werd direkt gemeten, de tweede stond 3 dagen op kamertemperatuur en werd daarna gemeten. De toename was enorm: De oorspronkelijke concentratie was gemiddeld $\pm 60 \mu\text{M}$; na 3 dagen was dit 300 μM .
4. Om dit proces nauwkeuriger te volgen werd een vers monster (veer van het NIOZ-wad) gehomogeniseerd. De begintemperatuur was 9.5°C. De bak werd in het lab (23°C) gezet en af en toe werd opnieuw gehomogeniseerd, de temperatuur gemeten en silikaat bepaald (Fig. 7). Hoe hoger de temperatuur, des te sneller loopt de concentratie op: de oplossnelheid neemt toe van $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{M/s}$ bij 11°C tot $1.4 \cdot 10^{-2} \mu\text{M/s}$ bij 18°C. In 3 uur tijds is de concentratie bijna verdubbeld. Daarna treedt snel verzadiging op. Deze cijfers zijn veel te hoog omdat het eigenlijke oplossen niet is gescheiden van het temperature-of-squeezing-effect.
5. In het Amsteldiep werden naast elkaar twee monsters genomen, die een nacht op zeevatertemperatuur (5°C) bewaard werden. De ene werd de volgende dag bepaald, de tweede werd 6 weken op 0°C bewaard en daarna in tweeën gesneden. De ene helft werd bepaald als de andere profielen, waarbij aan de bovenkant van het sediment begonnen werd. De andere werd direkt in stukjes van 1 dm. gesneden, die in plastik potjes in de ijskast werden gezet en op die manier koud geextraheerd konden

worden. De drie gevonden profielen staan in Fig. 4. De resultaten komen goed overeen met wat FANNING & PILSON vonden: 6 weken op 0°C heeft alleen een duidelijk effect op de lage concentraties. Een half uurtje op kamertemperatuur komen tijdens de behandeling van de diepere segmenten had een veel groter effect. De toename in de bovenste 20 cm bedroeg $\pm 75 \mu\text{M}$. Een gedeelte hiervan is toe te schrijven aan moleculaire diffusie. De flux op 35 cm diepte is $3.9 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{dag}$ of $65 \mu\text{mol/m}^2 \cdot \text{dag}$ (Tabel I). De concentratietoename in de bovenste 35 cm is daardoor gemiddeld $0.4 \mu\text{M/dag}$ of $16 \mu\text{M}$ in 6 weken. De overige $59 \mu\text{M}$ moet in de bovenste lagen zelf opgelost zijn. De snelheid bedroeg hier, bij 0°C, dus $59 \mu\text{M} / 6 \text{ weken} = 2 \cdot 10^{-5} \mu\text{M/s}$. (Het is mogelijk dat de snelheid groter is geweest, maar dat verzadiging is opgetreden).

6. Een monster van het NIOZ-wad werd op 4°C bewaard. De concentratie was oorspronkelijk $47 \mu\text{M}$ en nam toe met $3.5 \cdot 10^{-4} \mu\text{M/s}$. Na drie dagen werd het monster in twee potten verdeeld. De ene werd in een ijskast op 0°C bewaard, de andere in een donkere ruimte op 20°C (donker om algengroei te voorkomen). De koude pot bereikte snel een konstante waarde ($110 \mu\text{M}$) terwijl de pot op 20°C eerste nog sterk toenam. Merkwaardig was, dat na enige dagen een maximum bereikt werd, waarna weer geleidelijk een afname plaats had tot een konstante waarde van $170 \mu\text{M}$. Een mogelijke oorzaak van deze afname was het feit dat geleidelijk, doordat voor de bepalingen steeds monsters werden genomen, de modder gedeeltelijk geoxideerd was.

B. De redoxpotentiaal

MORTIMER (1941) heeft aangetoond, dat in zoet water de redoxpotentiaal zeer belangrijk is voor het vrijkomen van SiO_2 uit het sediment. Zodra de RPD-laag aan de oppervlakte kwam, d.w.z. dat het hele sediment tot aan de oppervlakte gereduceerd was, begon het silikaatgehalte in het

bovenstaande water te stijgen. De oorzaak hiervan is niet bekend. IJzer is een van de stoffen die diatomeeënschaaltjes tegen oplossen beschermen. In gereduceerd milieu wordt Fe^{3+} in Fe^{2+} omgezet, waardoor het gemobiliseerd wordt, zodat de schaaltes sneller zouden kunnen oplossen (LEWIN, 1961).

In drie potjes heb ik 150 g modder (opgehaald met de boxcorer uit de Vlieter, silikaatgehalte 610 μM) verdund met gedestilleerd water. Door één ervan werd perslucht geleid die eerst een wasflesje gepasseerd was; door de tweede werd N_2 geleid, en de derde werd niet behandeld. De potjes werden in de koele kamer op 4°C bewaard, geroerd met magneetjes en het silikaatgehalte werd steeds bepaald door een kleine hoeveelheid te filtreren. Het is niet gelukt om de redoxpotentiaal te meten. Waarschijnlijk werden de hiervoor gebruikte platinaelektroden door de modder gestoord. In elk geval waren de gemeten waarden niet reproduceerbaar. Na elke bepaling werd weer perslucht resp. N_2 doorgeleid. Het resultaat is weergegeven in Fig. 8. In het onbehandelde potje stijgt de concentratie duidelijk het snelst, en bereikt uiteindelijk ongeveer de oorspronkelijke waarde voor de verdunning. Met stikstof is de oplossnelheid aanvankelijk groter dan met zuurstof maar op den duur blijft in beide gevallen de concentratie evenveel achter op het onbehandelde potje. Het doorleiden van zowel zuurstof als stikstof blijkt het oplossen van silikaat dus te beperken. Dat zou kunnen wijzen op een biologische invloed. Het zou daarom interessant zijn te bekijken wat sterilisatie voor effect heeft. Wanwege de grote temperatuurinvloed is hittesterilisingeschied. Ik heb daarom formaline toegevoegd tot een concentratie van 0.5% wat bij het bestuderen van de stroom van fosfaten uit het sediment succesvol was toegepast (HYNES & GREIB, 1970 hier bleek geen biologisch effect aantoonbaar). Maar formaline bleek de silikaatbepaling sterk te storen. Na toevoegen van het reductiereagens werd de oplossing direct

veel blauwer dan gebruikelijk, terwijl de uiteindelijke kleurintensiteit $\pm 20\%$ te laag lag. Ik heb niet geprobeerd de bepaling met een konstante formalineconcentratie opnieuw te standaardiseren. Ook zouden andere stoffen, b.v. mogelijke stofwisselingsprodukten, toegepast kunnen worden, om in het biologische system in te grijpen.

Konklusies uit 3.1.

Uit de experimenten die in dit hoofdstuk zijn beschreven, is vooral de grote invloed van de temperatuur op de oplosnelheid naar voren gekomen. Bovendien blijkt de extraktietemperatuur van zo direkt belang te zijn voor de gemeten concentratie, dat de voorzorgen die bij de bepaling van de concentratieprofielen werden genomen, onvoldoende zijn geweest. Het is niet erg als de temperatuur van een kern gedurende enkele uren wat oploopt, b.v. tijdens het vervoer naar het lab, maar de extraktie moet bij zeewatertemperatuur geschieden. Dat heb ik niet gedaan, met het gevolg dat:

1. vooral de gemeten concentraties van de diepste segmenten, die meestal het laatst bepaald werden, te hoog liggen zodat ook de profielen vertekend zijn.
2. De gemeten waarden in het porienwater niet kunnen worden vergeleken met de concentratie in het bovenstaande water voor het berekenen van de maximale moleculaire diffusieve flux.

In Tabel II zijn de verschillende waarden voor de oplosnelheid bijeengebracht. Deze resultaten hebben alleen kwalitatieve betekenis, zodat de gezochte waarde voor de oplosnelheid hieruit niet met enige nauwkeurigheid gevonden kan worden. Dit komt door de grote invloed van een aantal factoren die in deze experimenten niet of onvoldoende zijn geëlimineerd:

- konzentratie, $\frac{dc}{dt} = k(c_s - c)$ (zie pag. 17)
doordat c_s , de verzadigingskonzentratie, meestal niet bekend is, kan de term $(c_s - c)$ niet berekend worden.
- redoxpotentiaal. (zie onder B)
- levensvoorwaarden voor mikrofauna.
het doorleiden van gassen (zoals bij B), kan andere gassen, b.v. H_2S of CH_4 verdrijven
- samenstelling van het materiaal.

Een verdere onzekerheid is de reeds genoemde mogelijkheid van kiezelzuur-precipitatie in het sediment; het oplossen gaat wel door, maar de konzentratie verandert niet omdat tegelijk neerslagen worden gevormd.

Voor Vlietermateriaal lijkt dit op te traden bij $\pm 250 \mu M$ (fig. 8), met materiaal van het NIOZ vad bij $110 \mu M$. Het is niet onmogelijk dat de

(Tabel II) zeer lage waarde voor de oplossnelheid $- 2 \cdot 10^{-5} \mu M s^{-1}$... wordt veroorzaakt doordat bij een konzentratie van $190 \mu M$ kiezelzuur wordt gebonden. Tot hiertoe is steeds batch-gewijs gewerkt. Dat had tot gevolg dat:

- de konzentratie veranderde,
- elke meting een verstoring van het sediment nodig maakte, met gevolgen voor de redoxpotentiaal en de levensvoorwaarden,
- de monsters werden verbruikt, zodat steeds met andere monsters en daarmee ook met andere samenstellingen werd gewerkt.

Om deze bezwaren te ondervangen zijn we overgegaan tot de methode die in het volgende hoofdstuk wordt beschreven.

3.2. Doorstroomproeven

3.2.1. Opzet en uitvoering

Bij deze experimenten was het de bedoeling om de natuurlijke situatie zo goed mogelijk te imiteren. Een ongestoorde kern werd heel langzaam doorstroomd met silikaatarm ($0.4 \mu M$) zeewater bij een temperatuur van

4°C (de toen, in februari, heersende zeevatertemperatuur). Alle doorstroomproeven werden daarom bij een temperatuur van 4°C in een koude kamer uitgevoerd. De concentratie van het uitstromende water is afhankelijk van de doorstroomsnelheid. Bij een goed gekozen snelheid blijft de concentratie juist gelijk aan de oorspronkelijke poriënwaterconcentratie, en volgt de silikaatafgifte direct uit de uitstromende flux. Kiest men een te hoge snelheid, dan stabiliseert de concentratie op een lagere waarde. Mogelijk wordt de silikaatafgifte van het sediment verhoogd door deze lagere concentratie. Vergelijken met de methode in het vorige hoofdstuk is het volgende verbeterd:

- de concentratie blijft, als een steady state is bereikt, konstant
- het monster kan met rust gelaten worden
- er kan lang met één monster gewerkt worden, en dus met één vaste samenstelling
- de eventuele invloed van de doorstroming op het oplossen is meegenomen.

Dit soort proeven kan veel informatie over de interactie sediment-poriënwater geven, maar ze duren erg lang, omdat natuurlijke processen geïmiteerd worden die, zeker bij lage temperatuur, zeer langzaam verlopen.

De opstelling, die bij deze experimenten werd gebruikt, is getekend in Fig. 9. Ik nam een monster met een pvc-buis van 5,7 cm ϕ . Hiervan werden stukken van 10 cm. gezaagd. Aan de onderkant van elk segment werd wat zand weggehaald, het werd dan op z'n kop gehouden waarna het sediment werd bedekt met een laagje watten. Dit werd doordrenkt met gedestilleerd water, en nu kon de lucht verdreven worden door de buis af te sluiten met een kurk waar een slangetje doorheen gestoken was. Zodra het water hierdoorheen omhoog kwam (door de druk op de kurk) werd het slangetje afgesloten. De buis werd weer rechtop gedraaid en aan de bovenkant verlengd door een buis van enkele cm met een stuk fietsbinnenband te

bevestigen. Hierin werd met een hevel een konstant niveau gehandhaafd van zeewater. Door het buisje aan de onderzijde werd m.b.v. een vloeistofpomp langzaam water met konstante snelheid afgezogen. Van het opgevangen water werd regelmatige volume en silikaatgehalte bepaald. Nu kan behalve de concentratie (in μM) ook de kumulatief afgevoerde hoeveelheid silikaat (in μmol) tegen de tijd worden uitgezet. (Daarbij is rekening gehouden met de kiezelzuurconcentratie van het gebruikte zeewater). Voor de segmenten 0-10 cm en 10-20 cm van het monster Vlieter 15 (punt 8 op het kaartje, fig. 1; concentratie profiel in fig. 4) zijn die grafieken getekend in fig. 10 t/m 12 (de segmenten I en II). Op de onregelmatigheden in de curves komen we terug in 3.2.4.

Segment I was aeroob tot ± 7 cm. Beneden 7 cm was het anaeroob (zwart). Segment II was geheel gereduceerd, maar is gevouwen met zuurstofrijk water doorstroomd, zodat het waarschijnlijk (gedeeltelijk) geoxideerd is.

Het eerste dat opvalt is dat van een konstante concentratie geen sprake is: de concentraties nemen in alle gevallen steeds verder af, wat erop wijst dat:

a- de doorstroomsnelheid veel te hoog is

b- 1- óf niet lang genoeg is gewacht om een konstante concentratie te bereiken,

2- óf de oplossnelheid is afgenomen, b.v. doordat het makkelijk oplosbare silikaat langzaam aan uitgeput wordt.

b.1. is niet waarschijnlijk omdat de kumulatief afgevoerde hoeveelheid silikaat enkele malen groter is dan de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid (ook aangegeven in fig. 12). Om de tweede mogelijkheid,

b.2, na te gaan is van een kernsegment, Amsteldiep 0-10 cm., (fig. 13 zie 3.2.2.) voor en na het doorstromen een totaal silikaat analyse uitgevoerd om een indruk van het gehalte aan makkelijk oplosbaar silikaat

te krijgen. Hiervan bevatte het zand dat niet doorgespoeld was ca. 5 μmol per 500 mg droog sediment meer; dat zou \pm 1500 μmol zijn voor al het zand in de buis (in dit geval 5 cm lang), terwijl er in werkelijkheid maar 50 μmol is doorgespoeld. Een verklaren hiervoor is misschien dat het bovenste stuk van de kolom is bekeken. Mogelijk is het fijne, en dus het snelst oplosbare, materiaal door de stroom mee naar onder gespoeld. Het kan ook door de watten heen, helemaal verdwenen zijn.

3.2.2. Experimenten met lage stroomsnelheden

Het was duidelijk dat de doorstroomsnelheid verlaagd moest worden. Daardoor zou ook het tweede probleem, het uitspoelen van het sediment, verminderen. Deze snelheid wordt in een vloeistofpomp bepaald door de diameter van slangetjes. De fijnste slangetjes slibden snel dicht (wat er ook op wees dat onopgelost fijn materiaal de buis kon verlaten). Van de buis uit het Amsteldiep (aeroob tot \pm 40 cm diepte) werd de bovenste 10 cm doorstroomd met 11.2 ml/uur (fig. 13, III). Aanvankelijk kwam 1.20 $\mu\text{mol}/\text{uur}$ vrij; na 100 uur was dit 0.5 en na 400 uur 0.3. De concentratie bleef dus afnemen (van 150 tot 26 μM). De snelheid was dus nog steeds niet laag genoeg. Van dezelfde buis werd toen het segment van 13-19.5 cm doorstroomd met 1.6 ml/uur (fig. 14, IV). Na 400 uur is de proef stopgezet vanwege verstopping. De concentratie begint vrij laag omdat de watten met aqua dest. zijn natgemaakt. Na een top van 102 μM daalt de concentratie langzaam naar 66 μM . De afvoer van silikaat is dan 0.10 $\mu\text{mol}/\text{uur}$. De in situ concentratie was gemiddeld rond 140 μM . De stroomsnelheid was dus nog zeker een faktor 2 à 3 te hoog maar in elk geval veel dichterbij de natuurlijke situatie dan in alle andere gevallen. Hierbij moet opgemerkt worden dat de turbulentie vlak aan de oppervlakte sterker is dan op de diepte van dit monster, zie 3.3.

3.2.3. Vergelijking van de resultaten

Om de resultaten van de doorstroomproeven zowel onderling te kunnen vergelijken als ook met de resultaten van de oplosproeven (3.1.) berekenen we de silikaatafgifte S nu in μmol per liter interstitieel water per tijdseenheid.

$$S = \frac{1}{3600} \cdot \frac{b}{a} \cdot c + \frac{dc}{dt} \quad \mu\text{mol/liter} \cdot \text{sec.}$$

S is de silikaatafgifte van het sediment aan het poriënwater. Dit wordt gedeeltelijk uitgespoeld (de eerste term). De rest zorgt voor een concentratieverandering, de tweede term.

b : doorstroomsnelheid (ml/uur)

a : watervolume van het kernsegment (ml); hiervoor is het totale watergehalte genomen; niet bekend is welk percentage niet meedoet, zie 3.2.4.

c : concentratie van het uitstromende water (μM)

$\frac{dc}{dt}$: de concentratie in het poriënwater.

Hiervoor is de toename in het uitstromende water genomen, wat slechts een benadering is omdat vertikaal vrijwel geen menging plaatsheeft.

De zo berekende grafieken staan in figuur 15; De belangrijkste gegevens van de doorstroomproeven staan in Tabel III. Het blijkt dat de silikaatafgifte van de segmenten I, II en III aanvankelijk sterk is gedaald. De afname bij het vierde segment is veel minder groot. De bedoeling van deze experimenten was om het sediment onder natuurlijke omstandigheden te bekijken. De silikaatafgifte had dus konstant moeten blijven. Dat is alleen bij de vierde proef, met de laagste doorstroomsnelheid (1.6 ml/uur) enigszins gelukt. De resultaten van deze proef zijn daarom het meest bruikbaar. De silikaatafgifte lijkt te stabiliseren op rond $40 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol/l} \cdot \text{sec.}$

Het erboven liggende segment, no. III, heeft bij een hogere

doorstroomsnelheid (11.2 ml/uur) een ongeveer tweemaal zo grote silikaatafgifte terwijl in de niet- doorstroomde kern bij 0°C slechts $2 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{mol}/1.\text{sec}$ werd afgegeven (Tabel II). We konkluderen dat de silikaatafgifte door het doorstromen van het sediment sterk wordt verhoogd. Hiervoor vonden we nog meer aanwijzingen:

3.2.4. Verband tussen silikaatafgifte en stroomsnelheid

Het is duidelijk dat de concentratie van het uitstromende water van de stroomsnelheid afhangt. In 3.2.3. bleek al, dat ook de per tijdseenheid afgevoerde hoeveelheid silikaat, die (na korrektie voor de concentratieverandering in de buis) gelijk is aan de snelheid van silikaatafgifte, afhankelijk is van de stroomsnelheid. We kijken nu weer naar figuur 12 waar de kumulatief afgevoerde hoeveelheid silikaat is uitgezet voor de segmenten 0-10 cm en 10-20 cm van de Vlieter-15 kern. (Deze grafieken zijn berekend uit fig. 10 resp. 11). De onregelmatigheden in deze figuur zijn een gevolg van het tijdelijk stopzetten van de waterstroom.

Gebeurt dit maar kort (1 nacht, de eerste "fout" in beide grafieken), dan wordt in de hierop volgende dagen zoveel meer afgevoerd, dat de oorspronkelijke kurve weer wordt ingehaald.

Ofwel: het oplossen is gewoon doorgegaan in de periode dat het water niet stroomde. Dat het uitstromen van deze opgeloste hoeveelheid zo lang duurt, wijst erop dat het in kleine poriën zit waar de stroom niet doorheen gaat. Als alles gelijkmatig in het poriënwater (118 ml) was opgelost, dan zou de concentratietoename $47 \mu\text{M}$ geweest zijn, maar het was maximaal slechts $5.2 \mu\text{M}$ (fig. 10).

Als de waterstroom langer wordt stopgezet, treedt dezelfde vertraagde concentratietoename op, maar de oorspronkelijke kumulatieve kurve wordt niet ingehaald.

De silikaatafgifte blijkt dus bij zeer lage doorstroomsnelheden,

tussen 0 en 10 ml/uur (dit komt overeen met een stroomsnelheid in de buis van 0 tot ± 1 cm/uur), inderdaad sterk van de stroomsnelheid af te hangen. Hoe dit verband ligt valt uit deze metingen niet te berekenen, zodat de gezochte waarde voor de natuurlijke silikaatafgifte niet door extrapolatie berekend kan worden uit de gemeten waarden bij te hoge stroomsnelheden.

Een voor de hand liggende reden voor de gevonden afhankelijkheid is dat de oplossnelheid door de toegenomen concentratie wordt verlaagd. De maximaal gemeten waarde (10.8 μM) ligt weliswaar zeer ver beneden het gebied van de evenwichtskoncentratie, maar wellicht kan dit bij de hogere concentraties in de kleinere poriën wel een rol spelen.

3.2.5. Doorstromen met silikaatrijk water

Om het model waarmee we alle doorstroomexperimenten beschrijven (zie 3.2.1.) op een andere manier te toetsen zijn ook enkele proeven gedaan waarbij met Si-rijk water doorstroomd werd.

1. Twee 5 cm lange segmenten van het Amsteldiep-monster (20-25 cm en 27-32 cm) werden met water van hun eigen concentratie, 250 μM , doorstroomd (zeewater waaraan een gekoncentreerde natriumsilikaatoplossing was toegevoegd). Het opgevangen water werd boven in de kolommen teruggevoerd zodat niet steeds water bijgevuld hoefde te worden. Het diepste segment was gereduceerd, en werd daarom in dit experiment onder een stikstof atmosfeer gehouden om oxidatie te voorkomen. Bij beide verstopte de afvoer door de smalle slangetjes terwijl de fietsbandkonstruktie niet helemaal waterdicht was zodat het water-niveau langzaam daalde. Zelfs als er helemaal geen cirkulatie was geweest, zou toch door verdamping een concentratietoename te verwachten zijn geweest, maar in beide buizen nam de concentratie af van 250 μM tot ± 120 μM .

2. Het segment 69-79 cm van de Amsteldiep-kern was in de tijd van 1 maand met 5 liter silikaatarm water doorstroomd (6 ml/uur). Het bovenstaande water werd nu vervangen door het laatst opgevangen water (127 μM), en dit werd met 0.68 ml/uur door de kolom gepompt. Ook nu nam de concentratie steeds verder af.

Kennelijk kan, als de verblijftijd in het sediment maar groot genoeg is, ook bij 127 μM binding van opgelost kiezelzuur plaatsvinden.

3.2.6. Konklusies uit 3.2.

De meest bruikbare waarde voor de silikaatafgifte S werd in 3.2.3. gevonden uit figuur 15. Deze bedraagt voor het Amsteldiep bij een kiezelzuurconcentratie van $\pm 100 \mu\text{M}$: $40 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol/l} \cdot \text{sec}$.

Uit 3.2.5. en ook uit eerder genoemde moeilijk interpreteerbare resultaten blijkt echter dat de opzet van de doorstroomproeven: het sediment onder natuurlijke omstandigheden bekijken, niet goed is geslaagd. In de eerste proeven was de silikaatconcentratie van het doorgestroomde water lager dan in het wad het geval was, en de pompsnelheid was te hoog. Maar toen die variabelen beter gekozen waren bleek nog geen evenwichtssituatie bereikt te kunnen worden. Kennelijk is er toch steeds iets in de natuurlijke situatie veranderd. Misschien moet dit gezocht worden in de oppervlakken van de deeltjes in het sediment. Als door het doorstromen teveel silikaat wordt afgevoerd, dan verandert daardoor de samenstelling en structuur van die oppervlakken doordat de mineralen niet gelijkmatig oplossen. Daardoor kan de snelheid waarmee silikaat wordt afgegeven, en ook de evenwichtskoncentratie, veranderen.

3.3. Komputersimulatie

We hebben laten zien dat bij zuiver moleculaire diffusie het concentratieverloop exponentieel is (formule (1), pag. 17). De afwijkingen in de

meeste Waddenzeeprofielen van dit verloop werd toegeschreven aan turbulente diffusie. In dit hoofdstuk willen we dat aan de hand van een rekenmodel illustreren.

Door de subtidal pump gaat het porienwater bij elke golf iets op en neer. We kunnen ons dit voorstellen als een schommelende beweging, waarvan de verticale komponent een oscillatie is met een amplitude die exponentieel met de diepte afneemt (RIEDL et al.).

In 3.2.4. werd aangetoond dat er een vertraging is tussen het verwerken van het sediment en het vrijkomen van silikaat in het doorstromende laag op de deeltjes in het sediment. Als zo'n verwerkende laag ook silikaat kan opnemen als het in contact komt met een gekoncentreerdere oplossing, dan kunnen we spreken van een bufferzône tussen sediment en porienwater. Daarmee is het te begrijpen dat de oscillaties van de subtidal pump zorgen voor een menging, en daardoor voor een kiezelzuurstroom van hoge naar lage concentratie. De flux van turbulente diffusie is dus afhankelijk van de concentratiegradient, evenals de moleculaire diffusie, en van de verticale amplitude van de golfbeweging in het sediment:

$$F_t = - K e^{\alpha z} \frac{dc}{dz} \quad \text{en} \quad \frac{dc}{dt}_{\text{turb. diff.}} = \frac{d}{dz} \left(K e^{\alpha z} \frac{dc}{dz} \right)$$

F_t is de turbulente diffusie-flux; K en α zijn konstanten.

Gekombineerd met het oplossen en de moleculaire diffusie levert dit:

$$\frac{dc}{dt} = k(c_s - c) + \frac{d}{dz} \left\{ \left(D + K e^{\alpha z} \right) \frac{dc}{dz} \right\} \quad (3)$$

en voor het geval van een steady state:

$$\frac{dc}{dt} = 0 \quad (4)$$

Deze vergelijking is niet eenvoudig oplosbaar. Bij grote diepte gaat hij over in de moleculaire diffusie. Aan het oppervlak ($z=0$) is het gedrag geheel van K afhankelijk. Als $\frac{dc}{dz}$ zeer klein is, zoals in de Hors,

dan is $K \gg D$; als het profiel daarentegen zuiver exponentieel lijkt (b.v. op de oceaانبodem) dan is K van de grootteorde van D of veel kleiner. Alleen wanneer een uitgebreide serie nauwkeurige profielen bekend was, zou het zin hebben deze vergelijking numeriek op te lossen. Dat is in dit onderzoek niet het geval. Wel kunnen we een waarde voor k uit de vorige hoofdstukken halen en dan met een aantal waarden voor K en v vgl (4) oplossen d.m.v. computersimulatie. We gaan dan uit van een profiel volgens formule (1) (d.w.z. $K = 0$) en berekenen dan op elke diepte (tot b.v. 1 meter) de nieuwe concentratie na een tijdsstap Δt volgens (3). Dit wordt herhaald tot de concentratieveranderingen voldoende klein zijn: dan is een steady state bereikt. Het essentiële deel van het computerprogramma is opgenomen als appendix.

Het beschreven model heeft een aantal belangrijke vereenvoudigende aannames:

- de silikaatafgifte is alleen afhankelijk van de concentratie en niet van de diepte, dus ook niet van de mate van turbulentie
- de bufferzône tussen sediment en porienwater kan silikaat opnemen uit een gekoncentreerde oplossing
- de samenstelling van het sediment is konstant over de diepte.

De laatste aanname is het minst reëel: er is een aantal argumenten tegenin te brengen:

1. de porositeit is niet konstant maar neemt door samendrukking af met de diepte.
 K neemt daardoor sneller af dan exponentieel.
2. De bovenlaag van het sediment is aëroob. Hier komt ijzer en mangaan voor als Fe^{3+} en Mn^{4+} . Deze ionen kunnen de oplosbaarheid van kiezelzuur verlagen.
3. Diepere lagen zijn ouder en kunnen door de tijd veranderd zijn.
In het bijzonder geldt dat voor het Ansteldiep, dat sterk is

veranderd door de afsluiting van de Zuiderzee.

O.a. door 2. en 3. kan ook de verzadigingsconcentratie van de diepte afhangen.

De gekozen getalwaarden:

$c_s = 800 \mu\text{M}$. Dit is de maximale concentratie in het Vlieter-5 monster, terwijl het ook redelijk overeenstemt met de metingen in het Amsteldiep.

$c_o = 20 \mu\text{M}$. Dit getal is weinig kritisch. In de winter ligt de silikaatconcentratie in de Waddenzee in deze orde.

$$k = \frac{S}{c_s - c} = \frac{40 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol}/1 \cdot \text{sec.}}{800 \mu\text{M} - 100 \mu\text{M}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{sec}^{-1} \quad (\text{zie voor } S \text{ 3.2.6.})$$

$$D = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{sec.}^{-1} \quad (\text{VOLLAST \& GARRELS, porositeit } \pm 46 \%)$$

K is de variabel die de sterkte van de turbulente diffusie aangeeft. α werd steeds zó uit K berekend, dat de turbulente diffusie op 30 cm diepte gelijk was aan de turbulente diffusie:

$$K \cdot e^{\alpha \cdot -30} = D \quad \alpha = \frac{\ln \frac{K}{D}}{30} \quad (5)$$

Voor een aantal waarden van K staan de zo berekende profielen in figuur 16.

Als de turbulente diffusie het gevolg is van een gehele menging per golf over een diepte gelijk aan de verticale amplitude van de interstitiele waterbeweging, dan kan K berekend worden uit de metingen van RIEDL et al. Zij vinden verticale stroomsnelheid van maximale $\pm 100 \mu\text{m}/\text{sec}$. Als we een frekwentie aannemen van 0.2 (golftijd 5 sec), dan vinden we een waarde voor K van $5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$. Dat is slechts tweemaal de moleculaire diffusiekonstante D; de invloed ervan is nauwelijks merkbaar.

Om profielen te krijgen die beter lijken op de gemeten profielen in o.a. het Amsteldiep moest de turbulentie sterk geforceerd worden.

Dat betekent dat óf de porienwaterbeweging veel groter is dan bij RIEDL, tenminste bij sterke golfslag, óf het mechanisme van de turbulentie anders verloopt dan is verondersteld, b.v. als een echte uitspoeling van het sediment i.p.v. uitsluitend kleine verticale oscillaties.

In figuur 16 staat voor elk van de grafieken de waarde van de moleculaire en van totale diffusieve flux. Bij sterkere uitspoeling neemt de totale flux toe, de moleculaire flux wordt echter steeds kleiner.

4. Berekening van de silikaatstroom uit het sediment

Bij moleculaire diffusie is de flux aan de oppervlakte eenvoudig te berekenen uit de formules (1) en (2) (pag. 17). Deze flux is gelijk aan de totale hoeveelheid silikaat die in het onderliggende sediment oplost.

In de Waddenzee overheerst de turbulente diffusie aan de oppervlakte, terwijl pas op zekere diepte de moleculaire diffusie de overhand krijgt. Voor deze diepte nemen wij het punt waar de concentratiegradient het grootst is. De bijdrage beneden deze diepte is dus vrijwel alleen van moleculaire diffusie afkomstig, zodat hiervoor formule (2) kan worden toegepast. Deze waarden staan voor alle monsterpunten in Tabel I. De bijdrage van de bovenste laag van het sediment zou uit een zeer nauwkeurig concentratieprofiel berekend kunnen worden als K en α bekend waren. Wij moeten deze bijdrage berekenen door te schatten hoeveel silikaat in deze laag oplost, met de gegevens uit 3.1. en 3.2. Omdat de Amsteldiep-kern het best is onderzocht, zullen we de flux voor dat monsterpunt berekenen:

De beste waarde die ons ter beschikking staat voor oplosnelheid in de bovenste laag van het sediment is $40 \cdot 10^{-5} \mu\text{M}/\text{sec}$. Deze waarde gebruiken we voor de bovenste 20 cm waar de concentratie nagenoeg konstant $120 \mu\text{M}$ bedroeg. De concentratie in het sediment 20-35 cm is

gemiddeld $\pm 250 \mu\text{M}$ en als we weer een verzadigingsconcentratie aannemen van $800 \mu\text{M}$, dan bedraagt de oplosnelheid hier $\frac{550}{700} \cdot 40 \cdot 10^{-5} = 30 \cdot 10^{-5} \mu\text{M}/\text{sec}$.

Op 35 cm diepte geldt de waarde uit Tabel I : $3.9 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dag}$

segment	S ($\mu\text{M}/\text{sec}$)	bijdrage flux ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dag}$)
0- 20 cm	$40 \cdot 10^{-5}$	190
20- 35 cm	$30 \cdot 10^{-5}$	100
35 cm		<u>3.9</u>

totale flux, Amsteldiep in februari: $\pm 300 \text{ mg SiO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{dag}$

Het model van het vorige hoofdstuk is voor deze berekening van de flux niet gebruikt omdat het onbekende variabelen en sterk vereenvoudigende aannames bevat. De berekening is dus, afgezien van de moleculaire diffusie, gebaseerd op de resultaten van de doorstroomproeven die eengrote fout kunnen bevatten. Bovendien kan het gemiddelde voor het Marsdiepbekken aanmerkelijk lager liggen. Op diepe plekken is de turbulente diffusie van veel minder belang, terwijl op zeer zanderige plaatsen vermoedelijk minder oplosbaar silikaat aanwezig is (in elk geval is het specifiek oppervlak hier kleiner), zoals b.v. bij de Hors. Toch zijn deze resultaten moeilijk te rijmen met de budgetberekeningen voor het Marsdiepbekken van VAN BENNEKOM et al., die vonden dat in de periode januari t/m april nauwelijks enig silikaat uit de bodem kwam.

V. LITERATUUR

- ANIKOUCHINE, V.A., 1967. Dissolved chemical substances in compacting marine sediments. - J. geophys. Res. 72 : 505-509.
- BENNEKOM, A.J. VAN, E. KRIJGSMAN VAN HARTINGSVELD, G.C.M. v.d. VEER & H.F.J. van VOORST, 1974. The seasonal cycle of reactive silicate and suspended diatoms in the Wadden Sea. - Neth. J. Sea Res. 8 (2): 174-207.
- BISCHOFF, J.L. & F.L. SAYLES, 1972. Pore fluid and mineralogical studies of recent marine sediments : Bauer depression of east Pacific rise. - J. Sedimentary Petrology 42 (3) : 711-724. Reprinted in: - Woods Hole Oceanographic Institution, collected reprints 1972 (2): contribution number 2792.
- BURTON, J.D. & P.S. LISS, 1968. Oceanic budget of dissolved silicon. - Nature 220 : 905-906.
- CALVERT, S.E., 1968. Silica balance in the ocean and diagenesis. - Nature 219 : 919-920.
- FANNING, K.A. & D.R. Schink, 1969. Interaction of marine sediments with dissolved silica. - Limn. Oceanogr. 14 : 50-68.
- FANNING, K.A. & M.E.Q. PILSON, 1971. Interstitial silica and pH in marine sediments: Some effects of sampling procedures. - Science 173 : 1228-1231.
- _____, 1972. A model for the anoxic zone of the Cariaco Trench. - Deep Sea Res. 19 : 847-863.
- _____, 1973. The lack of inorganic removal of dissolved silica during river-ocean mixing. - Geochim. Cosmochim. Acta 37 : 2405-2415.

- GIESKES, W.V.C. & A.J.v. BENNEKOM, 1973. Unreliability of the ^{14}C method for estimating primary productivity in eutrophic Dutch coastal waters. - *Limn. Oceanogr.* 18 : 494-495.
- GREGOR, B., 1968. Silica balance of the ocean. - *Nature* 219 : 360-361.
- HURD, D.C., 1972. Factors affecting solution rate of biogenic opal in seawater. - *Earth planet. Sci. Lett.* 15 : 411-417.
- , 1973. Interaction of biogenic opal, sediment and seawater in the central equatorial Pacific. - *Geoch. Cosmoch. Acta* 37 : 2257-2282.
- HYNES, H.B.N. & B.J. GREIB, 1970. Movement of phosphate and other ions from and through lake muds. - *J. Fish. Res. Canada* 27 : 653-668.
- LEWIN, J.C., 1961. The dissolution of silica from diatom walls. - *Geoch. Cosmoch. Acta* 21 : 182-198.
- LISS, P.S. & C.P. SPENCER, 1970. Abiological processes in the removal of silicate from sea water. - *Geoch. Cosmoch. Acta* 34 : 1073-1088.
- LIVINGSTONE, D.A., 1963. Chemical composition of rivers and lakes. - *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 440-G.
- MACKENZIE, F.T., R.M. GARRELS, O.P. BRICKER & F. BICKLEY, 1967. Silica in sea water : control by silica minerals. - *Science* 155 : 1404-1405.
- MACKENZIE, F.T. & R. GEES, 1971. Quartz : synthesis at earth-surface conditions. - *Science* 173 : 533-535-
- MORTIMER, C.H., 1941. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. - *J. Ecol.* 29 : 280-329.
- PAASCHE, E., 1973. Silicon and the ecology of marine plankton diatoms. II. Silicate-uptake kinetics in five diatom species. - *Marine Biology* 19 : 262-269.
- POSTMA, H., 1954. Hydrography of the Dutch Waddensea. - *Arch. Néerl. Zool.* 10 : 405-511.

- RIEDL, R.J., N. HUANG & R. MACHAN, 1972. The subtidal pump: a mechanism of interstitial water exchange by wave action. - *Marine Biology* 13 : 210-221.
- SIEVER, R., 1962. Silica solubility, 0°-200°C, and the diagenesis of siliceous sediments. - *J. Geology* 70 : 127-150.
- SIEVER, R., K.C. BECK & R. A. BERNER, 1965. Composition of interstitial waters of modern sediments. - *J. Geology* 73 : 39-73.
- STRICKLAND, J.D.H. & T.R. PARSONS, 1965. A manual of seawater analysis. - *Bull. Fish. Res. Board Can.* 125 : 67-72.
- WOLLAST, R. & F. DE BROEU, 1971. Study of the behavior of dissolved silica in the estuary of the Scheldt. - *Geoch. Cosmoch. Acta* 35 : 613-620.
- WOLLAST, R. & R.M. GARRELS, 1971. Diffusion coefficient of silica in seawater. - *Nature* 229 : 94.
- WOLLAST, R., 1974. The silica problem in E.D. GOLDBERG (ed.). *The Sea* vol. 5 p. 359-392.

Appendix : Komputerprogramma

Hier volgt het essentiële gedeelte van het programma geschreven in Algol, waarmee het effect van de turbulentie op het silikaat concentratieprofiel werd gesimuleerd.

```
"COMMENT" SIMULATIEPROGRAMMA TURBULENTE DIFFUSIE
DIEPTE IN CENTIMETERS
KONCENTRATIE IN MIKROMOL PER LITER
TIJD IN SEKONDEN

N:= -200; TOT := -50; K := 6-7; CS := 800; CNUL:= 20; D:= 2.5-6;

DZ:=TOT/N;
E:=SQRT(K/D);
"FOR" I := -1 "STEP" -1 "UNTIL" N-2 "DO"
C(I) := CS - (CS - CNUL) * EXP(E * I / N * TOT);
ALFA := LN(K/D) / 30;
G := 0;

"FOR" M := 1 "STEP" 1 "UNTIL" 3 "DO"
"BEGIN" A := K * EXP(ALFA * DZ * (-1));
DT := ABS((CNUL - C[-1]) / (2 * (K * (CS - C[-1]) + (D + A) * (CNUL + C[-2] - 2 * C[-1])) /
DZK - ALFA * A * (C[-2] - C[-1]) / DZ) - 1.0);
F := G;
Q := C[-2]; R := C[-1]; S := CNUL;

"FOR" I := -1 "STEP" -1 "UNTIL" N "DO"
"BEGIN" A := K * EXP(ALFA * I / N * TOT);
C[I] := F + DT * (K * (CS - R) + (D + A) * (Q + S - R - R) / DZK + ALFA * A * (Q - S) / (2 * DZ));
S := F; R := Q; Q := C[I - 2];
"END" I-LOOP;

G := C[-50];
"IF" ABS(G - F) "LESS" TOL "THEN" "GOTO" UIT;
"END" M-LOOP;

UIT: NJ KAN ARRAY C UITGEVOERD WORDEN
```


Lijst van parameters

A	turbulente diffusie-konstante
ALFA α	, zie vgl. (3) en (5)
C	rij van berekende concentraties
CNUL	concentratie in bovenstaande water
CS	verzadigingsconcentratie
D	diffusiekonstante
DT	tijdstap
DZ	dz, hoogteverschil tussen twee punten
DZXW	dzxdz
E, F, G	hulpvariabelen
I	teller
K	snelheidskonstante: k
KK	turbulente diffusie-konstante aan het sedimentoppervlak: K_s , zie vgl. (3), pag. 32.
M	teller
N	aantal punten x-1
Q, R, S	hulpvariabelen
TOL	tolerantie; hiermee bepaalt men wanneer de steady state voldoende bereikt is
TOT	diepte tot waar de berekening loopt

Tabel I

De maximale flux door moleculaire diffusie.

Monsterpunt	no.	(dc/dz)max. ($\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-1}$)	flux($\text{mg}\cdot\text{SiO}_2\text{ m}^{-2}\cdot\text{dag}^{-1}$)
Hors	1	1	.13
Mokbaai	2	--	--
NIOZ haven	3	5	.65
B3	4	1.5	.19
T 17	5	5	.65
Vlieter 5	6	30	3.9
Vlieter 15	7	9	1.1
Ansteldiep	8	30	3.9
v. Ewijksluis	9	200	26

Tabel II

Silikaatafgifte volgens de experimenten uit 3.1.

Temperatuur monsterpunt ($^{\circ}\text{C}$)	datum monstername	koncentratie- gebied (μM)	silikaatafgifte ($10^{-5}\mu\text{M}\cdot\text{sec}^{-1}$)	
0	8	7-3	125-200	2 ⁽¹⁾
4	3	28-11	50-100	35
11	3	4-4	90	200 ⁽²⁾
18	3	4-4	120	1400 ⁽²⁾
21	3	6-11	60-300	70 ^(1,2)
21	3	4-4	95-110	25 ⁽¹⁾

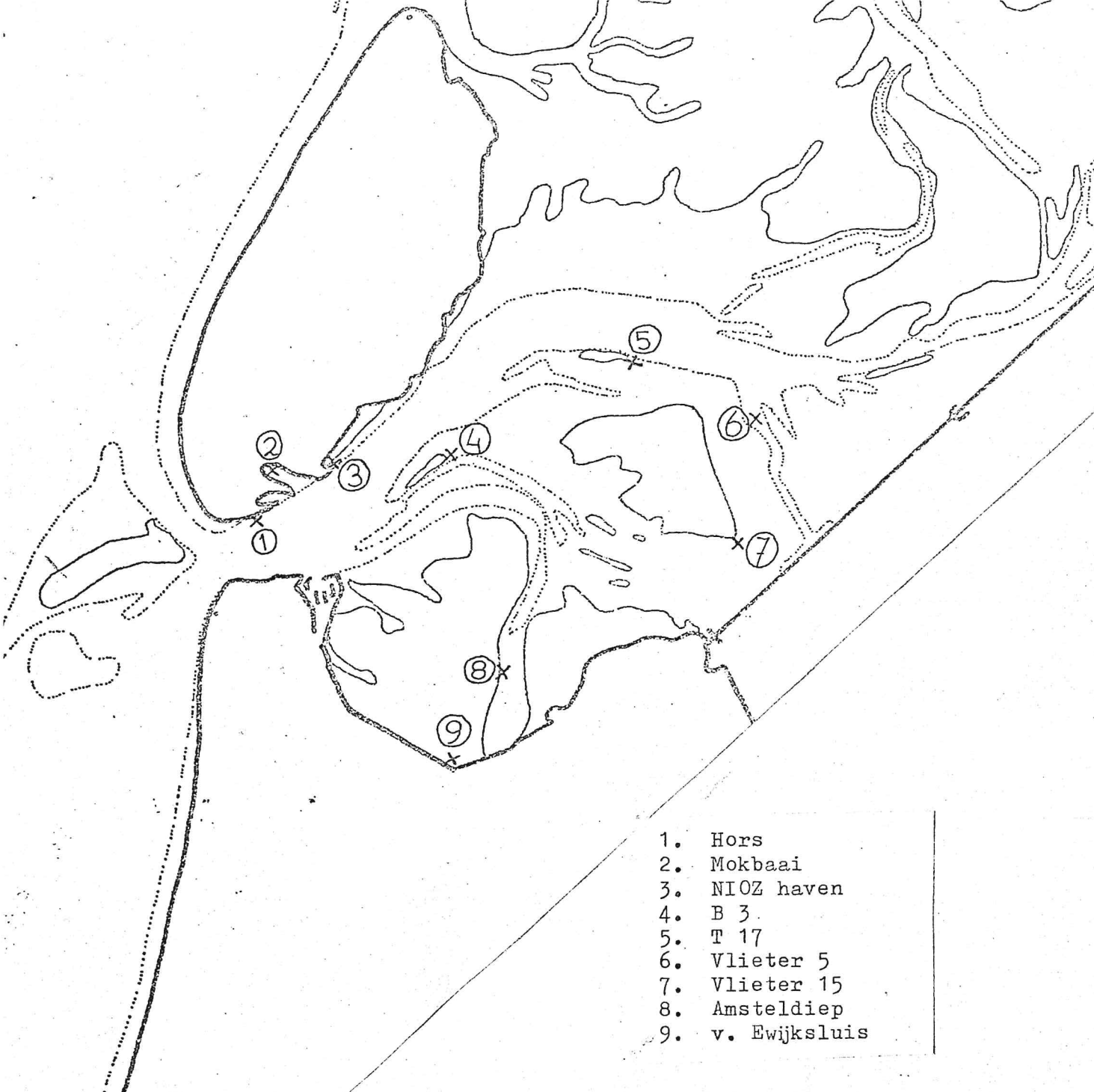
(1) : berekend uit slechts 2 metingen.

(2) : inclusief het effect van de perstemperatuur.

Tabel III

Gegevens doorstroomproeven. De kiezelzuurconcentraties zijn gekorrigeerd voor de hoeveelheid in de ingepompte oplossing. Na 400 tot 500 uur is de concentratieverandering met de tijd in de uitstromende oplossing te verwaarlozen.

Nummer proef	Monster- plaats en diepte	Volume poriën- water (ml)	Pompsnelheid (ml h ⁻¹)	H ₄ SiO ₄ (μM) na 4-500 h	Si-afgifte μM/sec.
I	Vlieter 15 0-10 cm	118	60	2.85	34.10 ⁻⁵
II	Vlieter 15 10-20 cm	118	18	9.5	40.10 ⁻⁵
III	Amsteldiep 0-10 cm	118	11.2	26	69.10 ⁻⁵
IV	Amsteldiep 13-19.5cm	76	1.6	66	39.10 ⁻⁵



- 1. Hors
- 2. Mokbaai
- 3. NIOZ haven
- 4. B 3
- 5. T 17
- 6. Vlieter 5
- 7. Vlieter 15
- 8. Amsteldiep
- 9. v. Ewijksluis

Fig.1. De monsterpunten, aangegeven op een kaartje van het Marsdiepbekken.

————— Lijn van gemiddeld LLWS
 -4 m t.o.v. gemiddeld LLWS

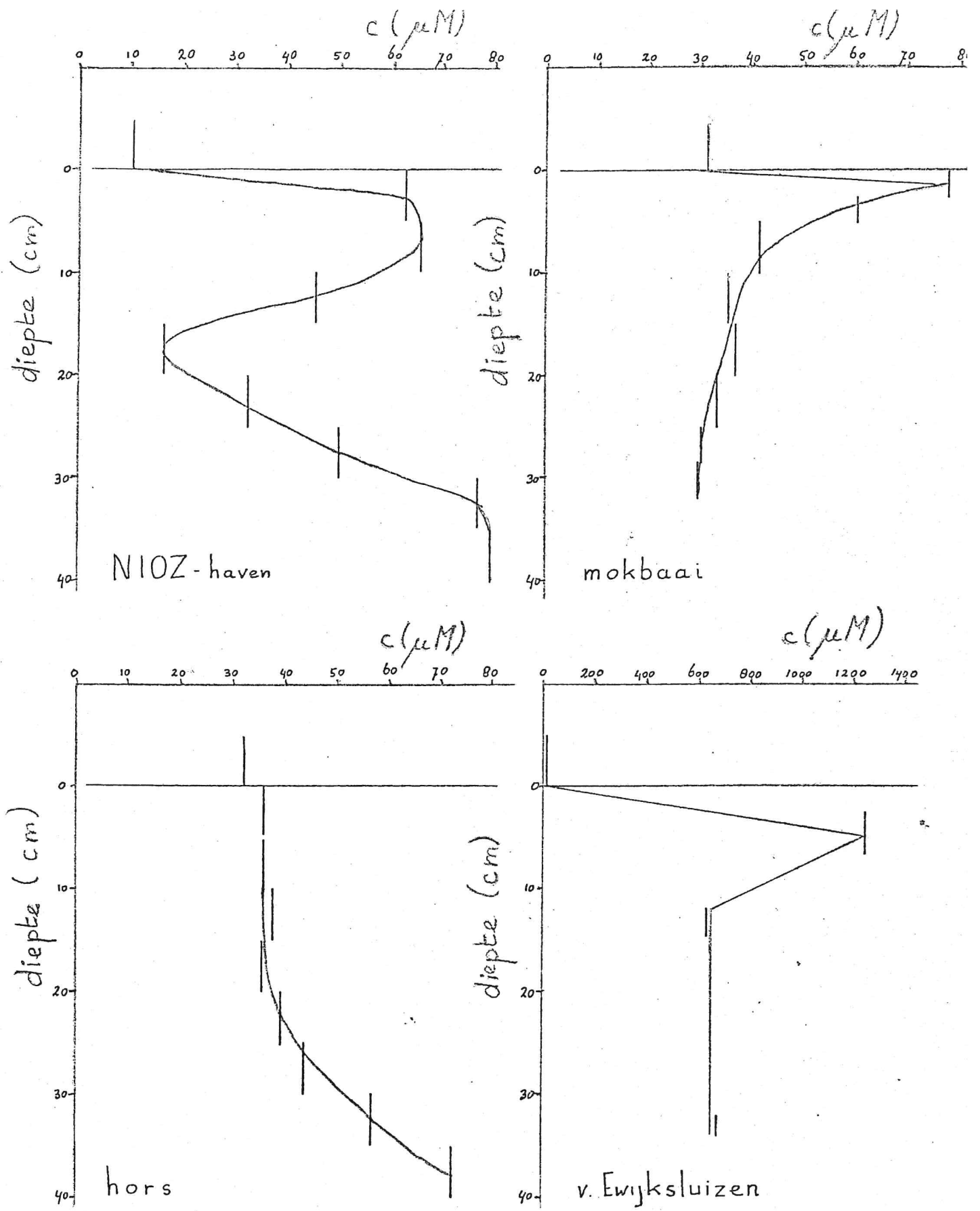


Fig.2. Silikaatkonzentratieprofielen

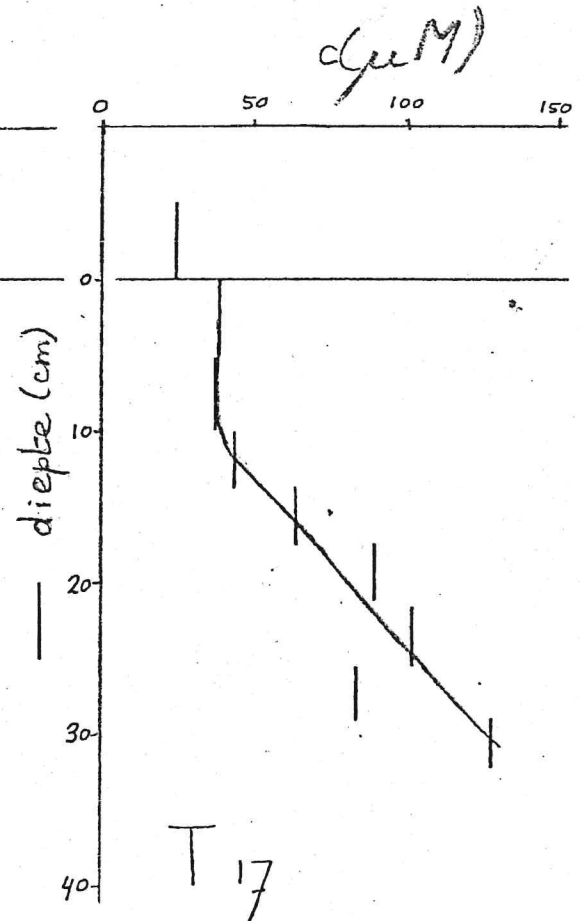
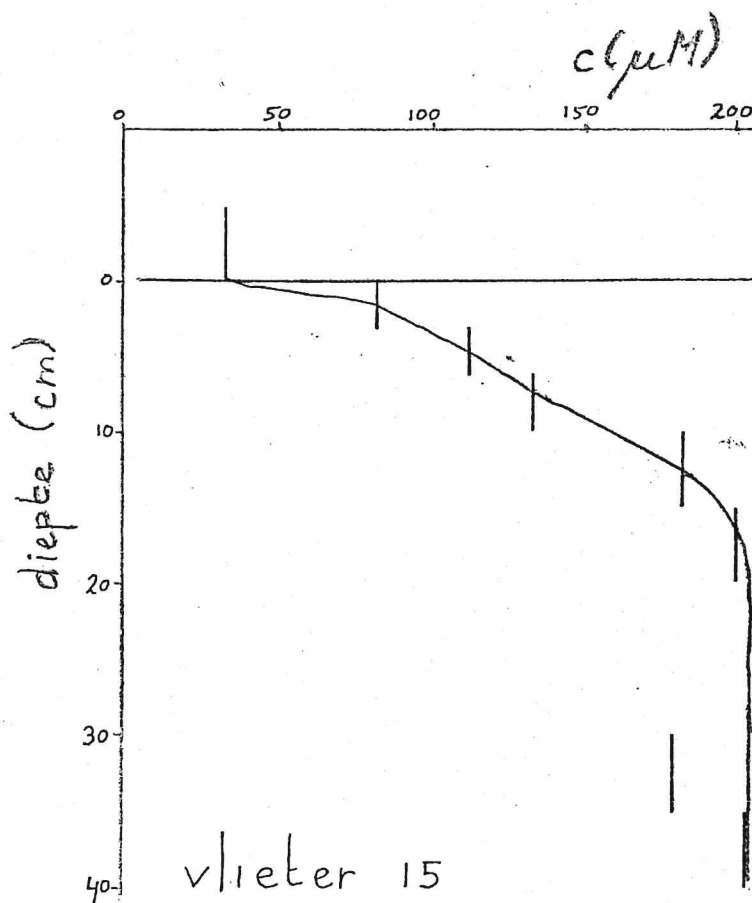
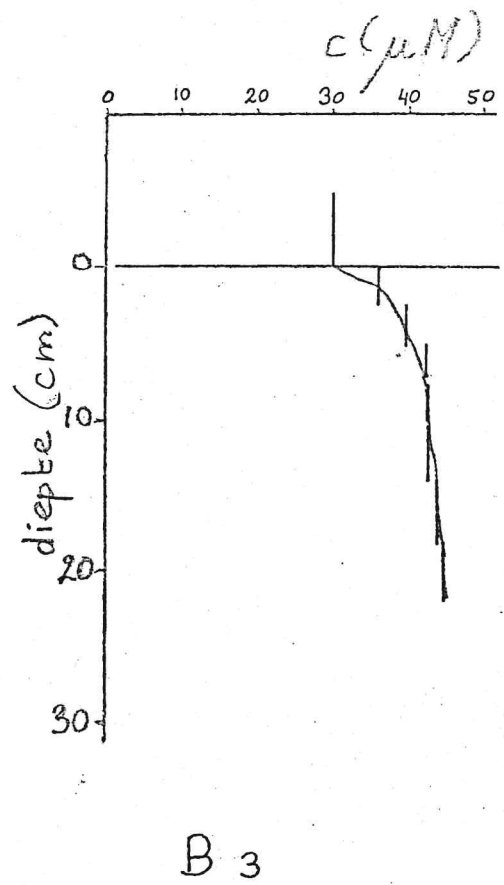
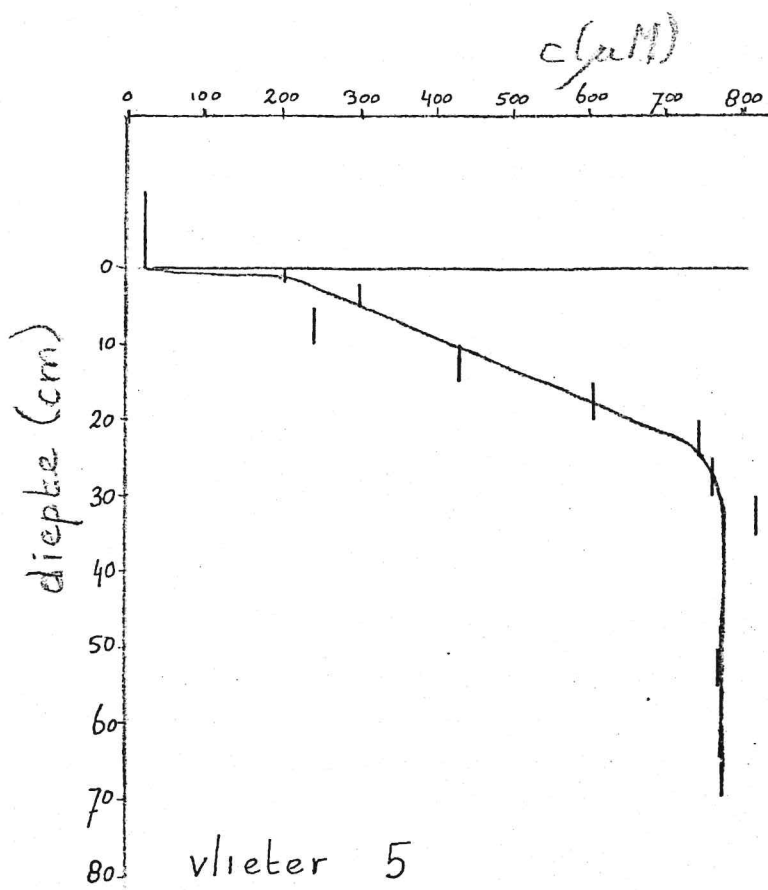


Fig.3. Silikaatkonzentratieprofielen

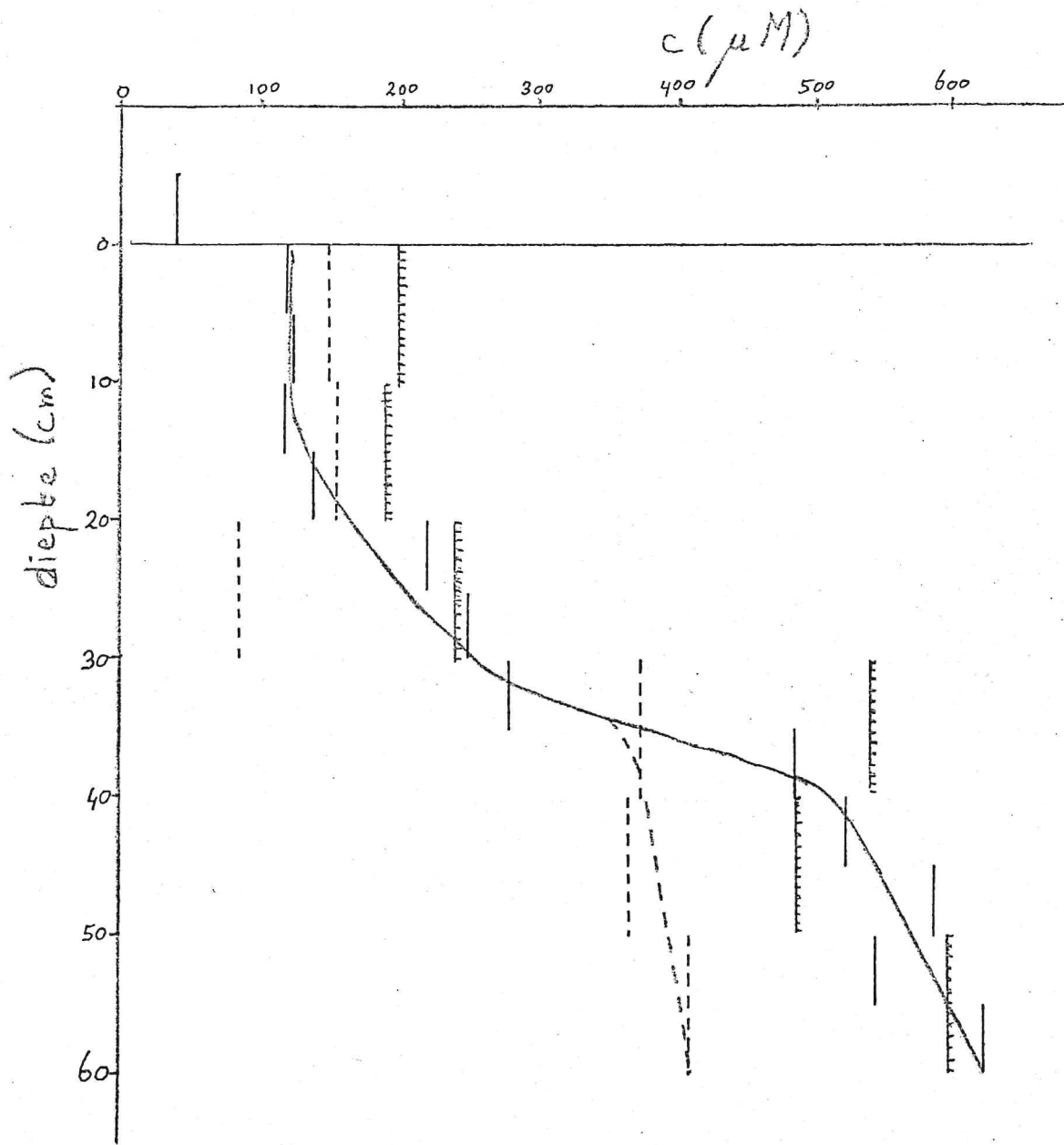


Fig.4. Concentratieprofiel in het Amsteldiep
 —: Op dezelfde manier bepaald als de andere profielen
 ▨: Na 6 weken op 0°C.
 - - -: Na 6 weken op 0°C; koud geëxtraheerd

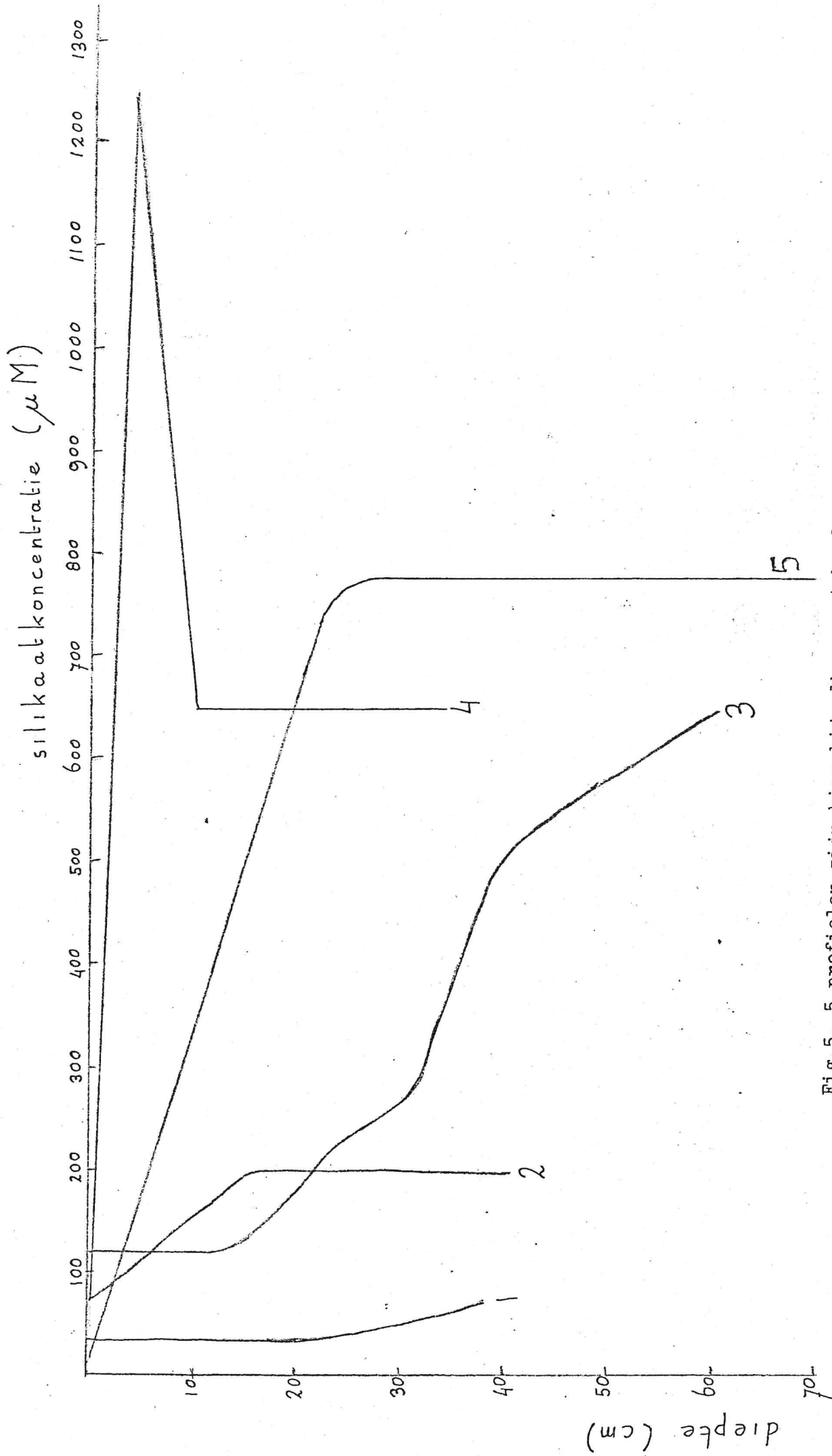


Fig. 5. 5 profielen zijn hier bij elkaar getekend:
 1: Hors, 2: Vlieter 15, 3: Amsteldiep, 4: v. Ewijksluis, 5: Vlieter 5

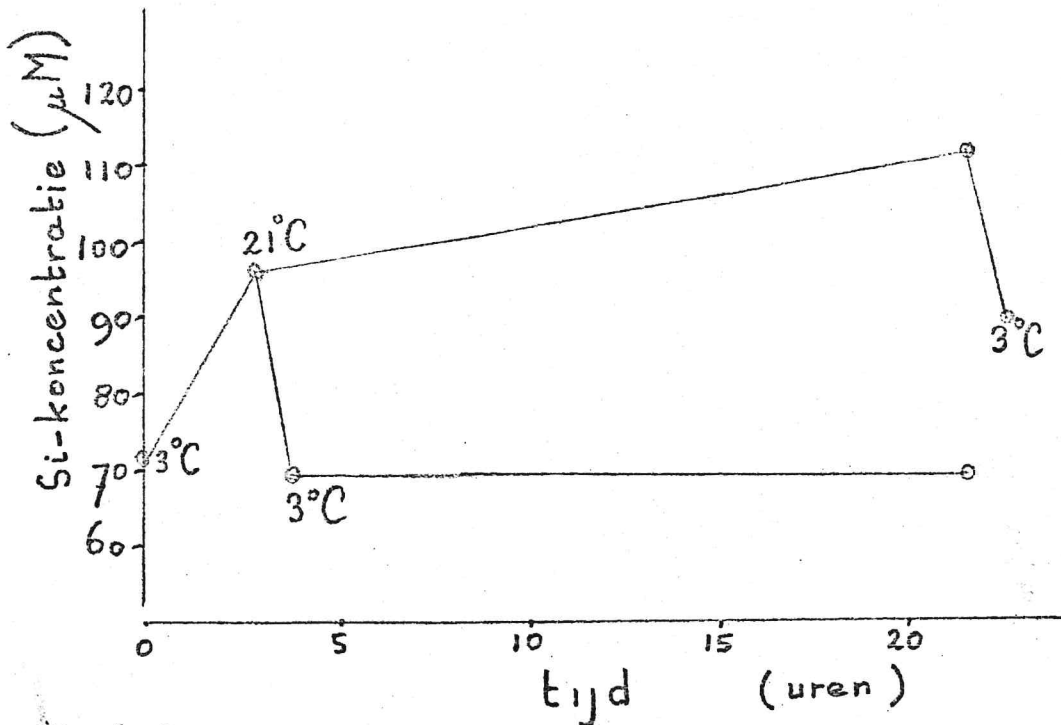


Fig.6. De reversibiliteit van het effect van de perstemperatuur op de gemeten concentratie. In de bovenste grafiek is het sediment op 21°C bewaard; in de onderste op 3°C. Door temperatuurverlaging wordt het temperatureffect direct teniet gedaan. Langer verblijf op kamertemperatuur veroorzaakt wel een concentratietoename.

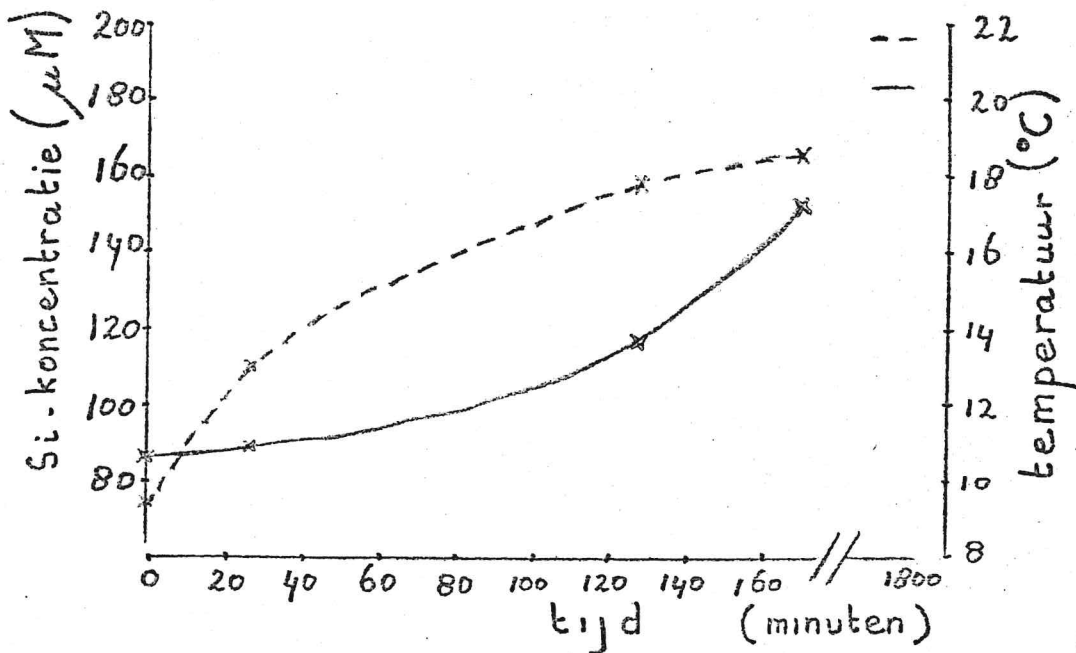


Fig.7. Het verloop van temperatuur (----) en silikaatkonzentratie (—) als een hoeveelheid sediment op kamertemperatuur wordt gebracht.

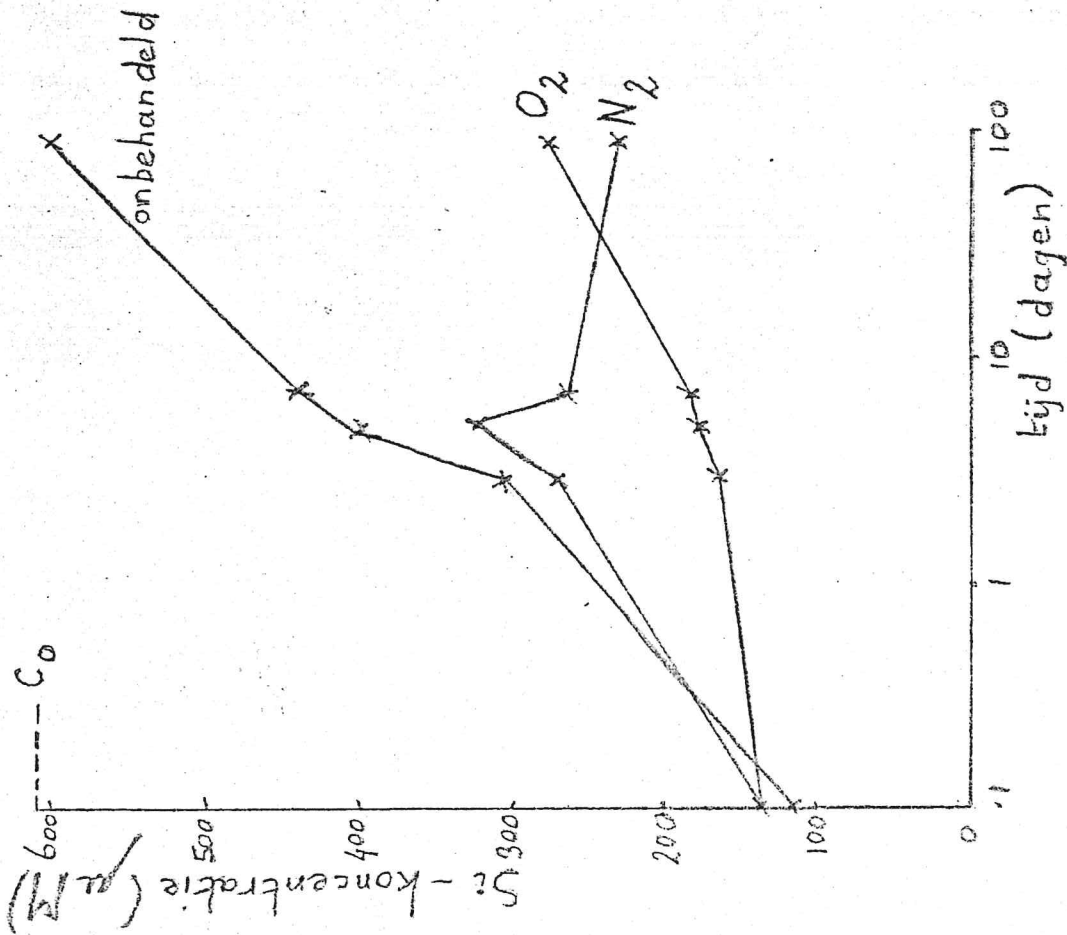


Fig. 8. Het verloop van de silikaatkonzentratie in verdund sediment en de invloed hierop van het doorleiden van stikstof en zuurstof. C_0 is de oorspronkelijke concentratie, voor het verdunnen

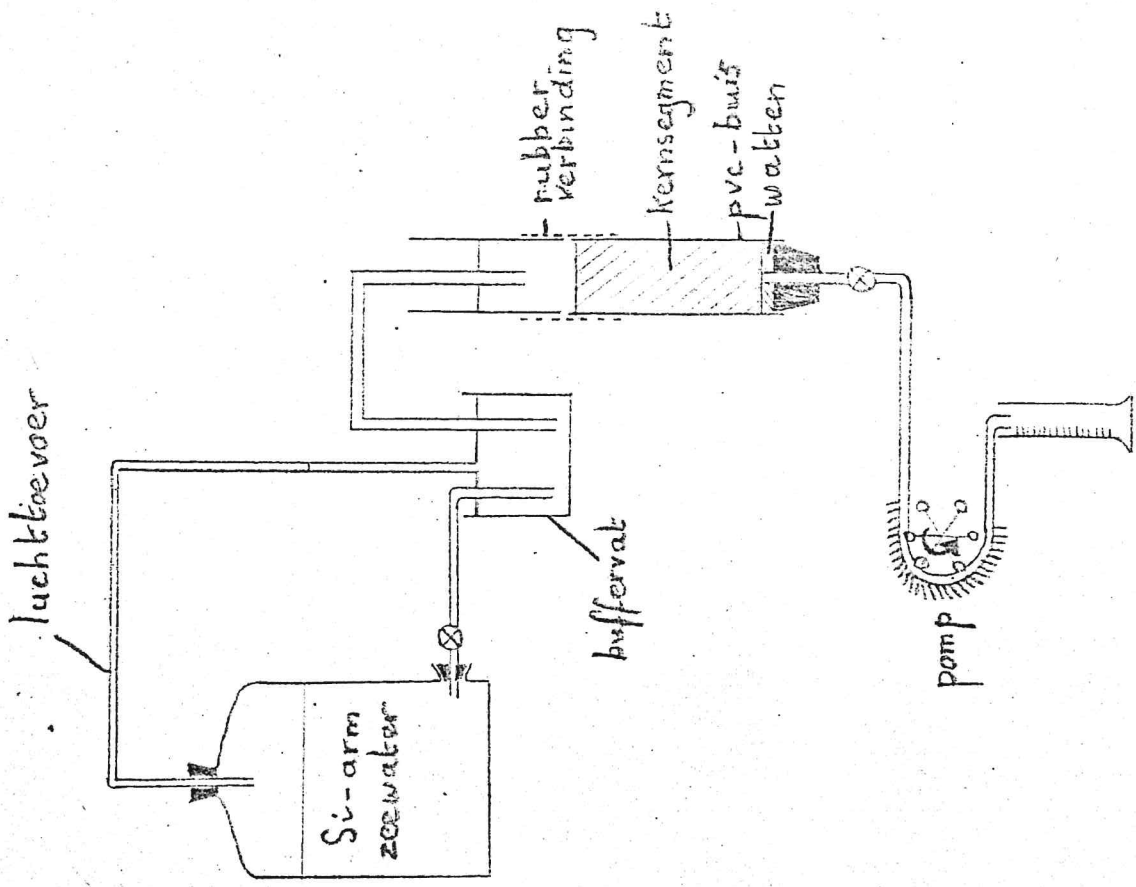


Fig. 9. Opstelling voor de doorstroomproeven

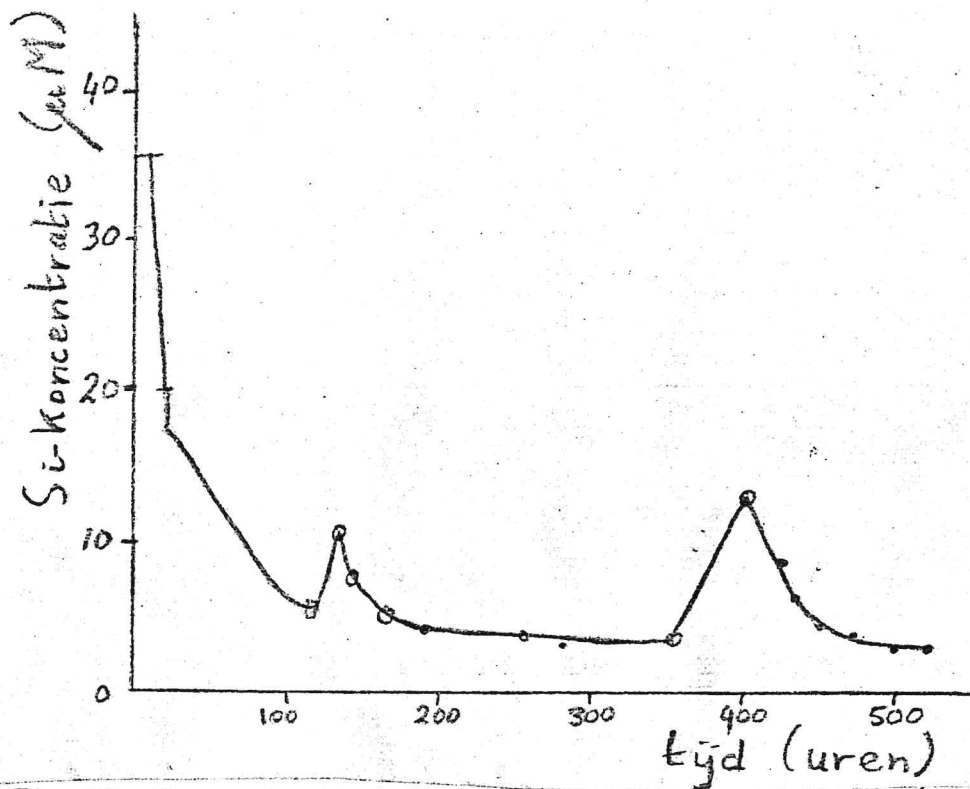


Fig.10. Koncentratieverloop van het door segment I (Vlieter 15: 0-10 cm.) gestroomde water; de pieken zijn het gevolg van tijdelijk stopzetten van de waterstroom.

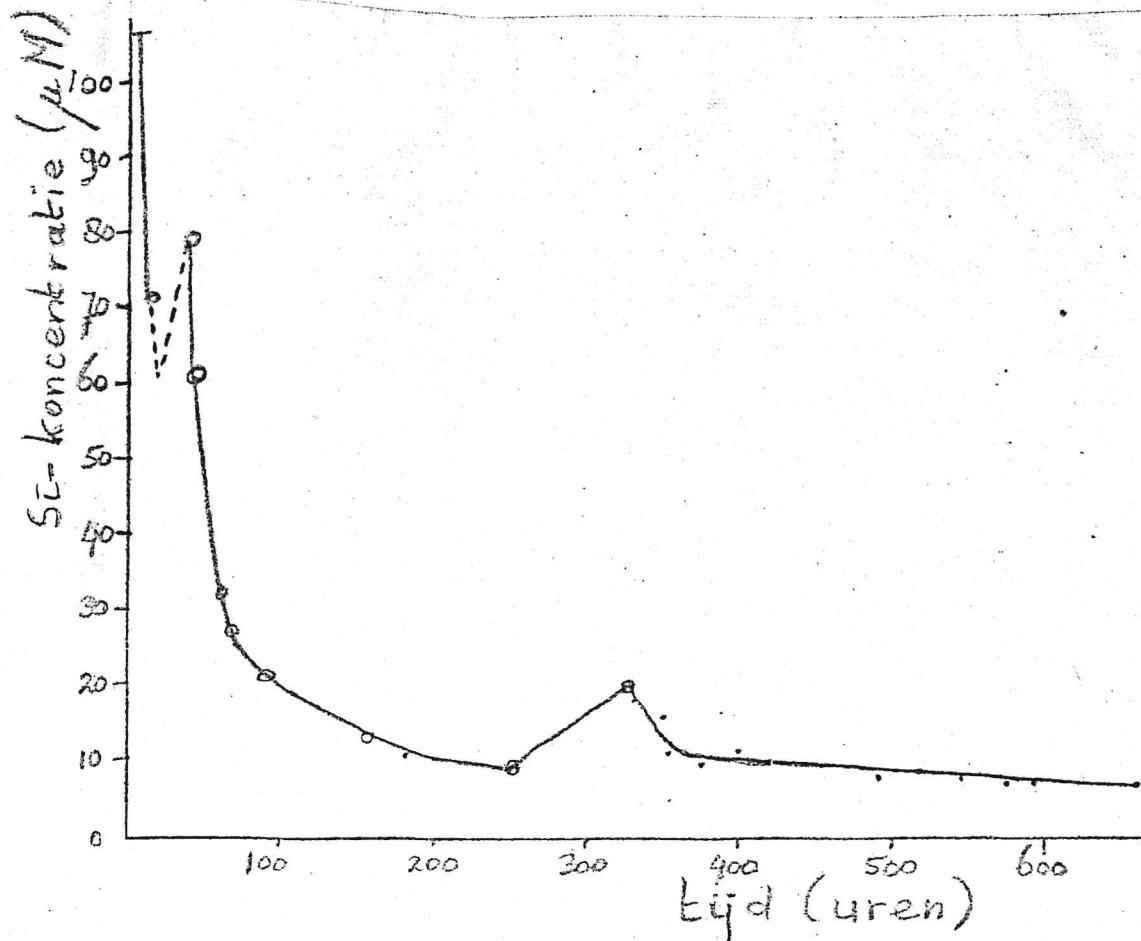


Fig.11. Koncentratieverloop van het door segment II (Vlieter 15: 10-20 cm.) gestroomde water.

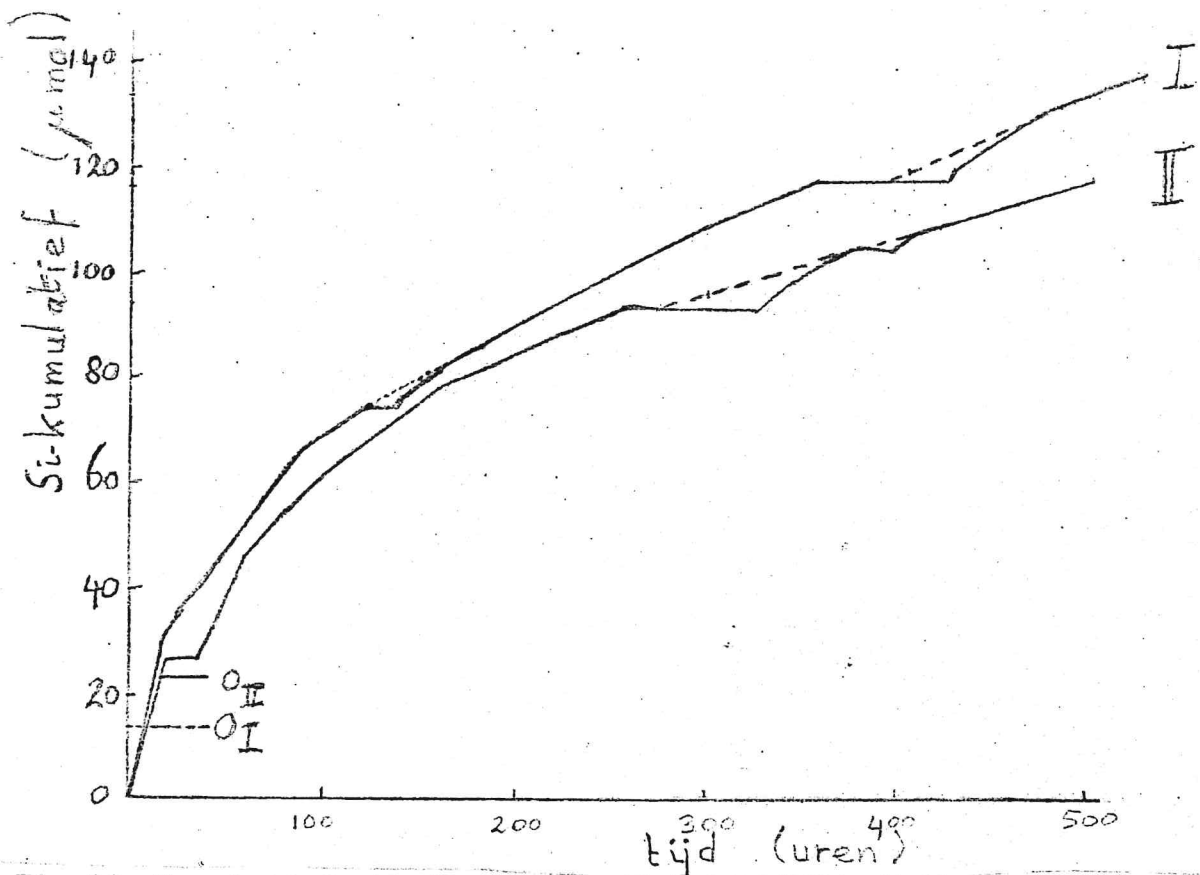


Fig.12. Kumulatief uit de segmenten I en II gestroomde hoeveelheid silikaat; Het gevolg van kort en langer stopzetten van de waterstroom. O_I en O_{II} zijn de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheden opgelost silikaat.

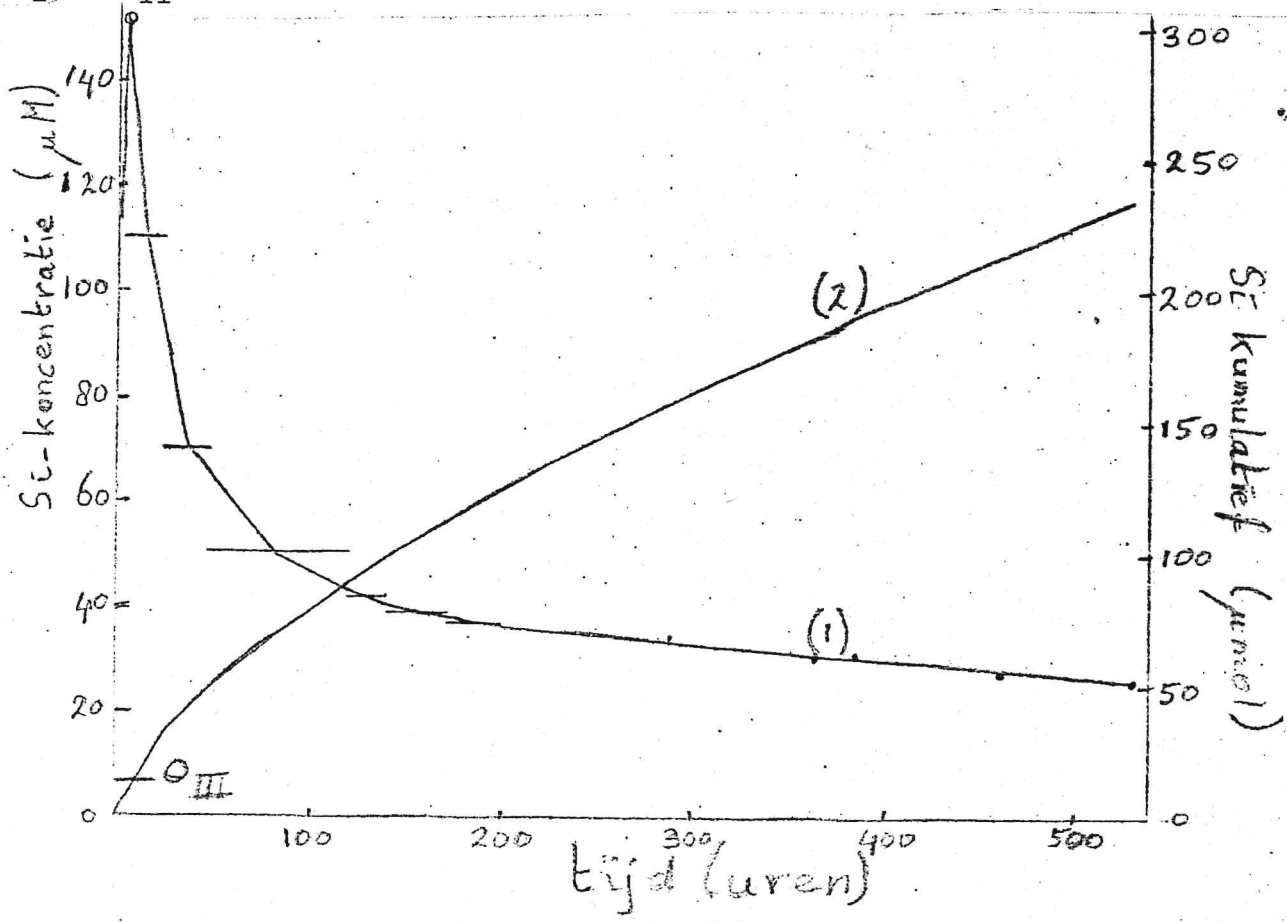


Fig.13. Concentratieverloop van het door segment III gestroomde water (1), Kumulatief uit segment III verwijderde hoeveelheid silikaat (2). O_{III} : oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid opgelost silikaat.

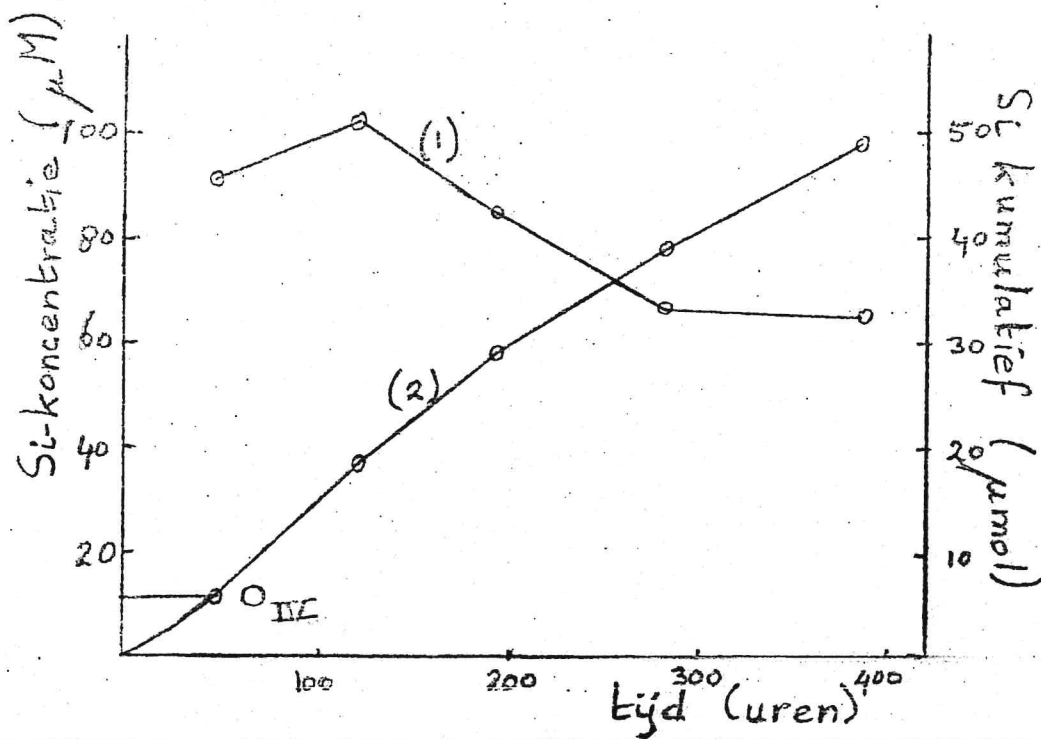


Fig.14. Concentratieverloop van het door segment IV gestroomde water (1), Kumulatief uit segment IV verwijderde hoeveelheid silikaat (2).
 O_{IV} : oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid opgelost silikaat.

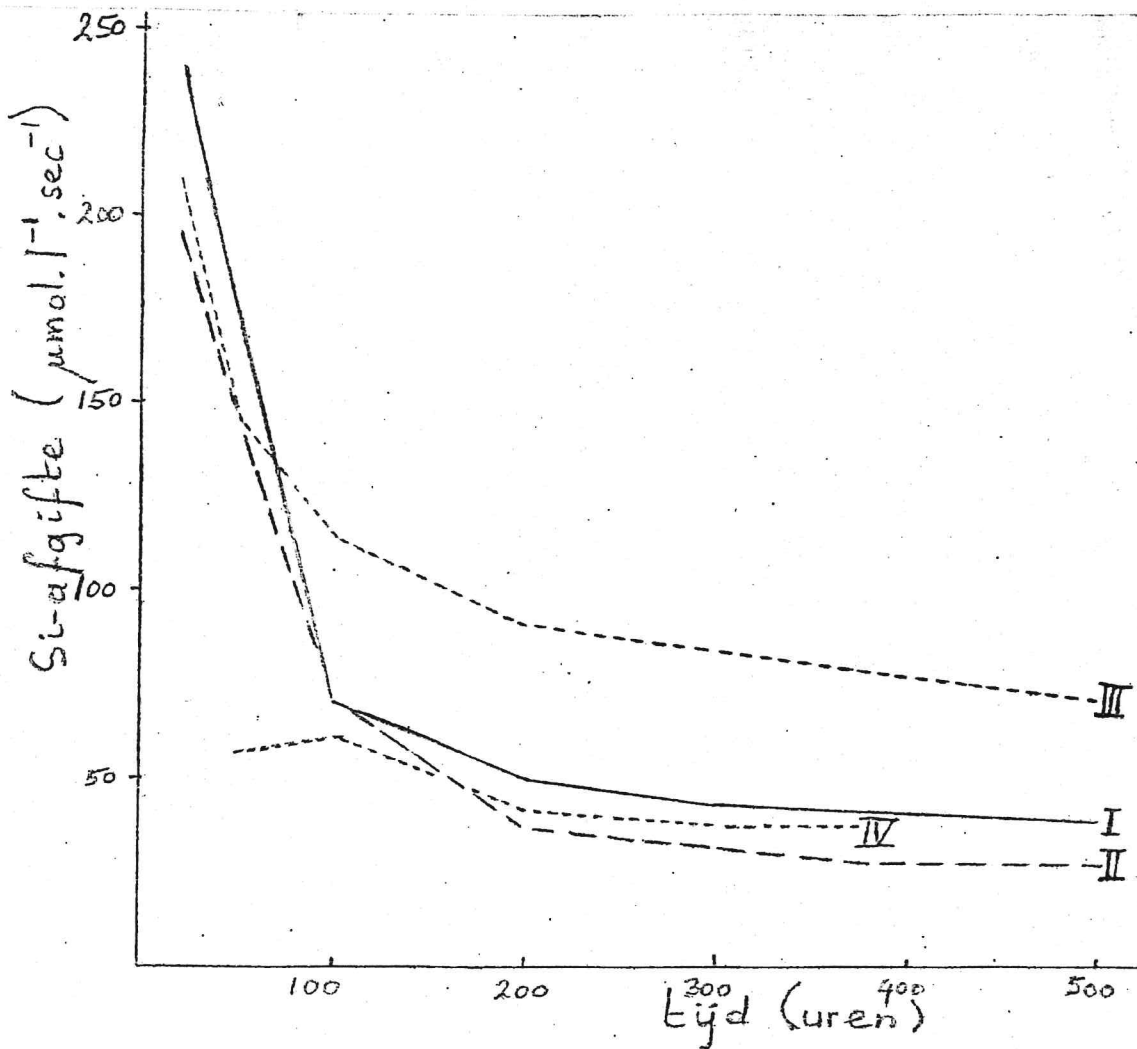


Fig. 15. Silikaatafgifte gedurende de vier doorstroomproeven.

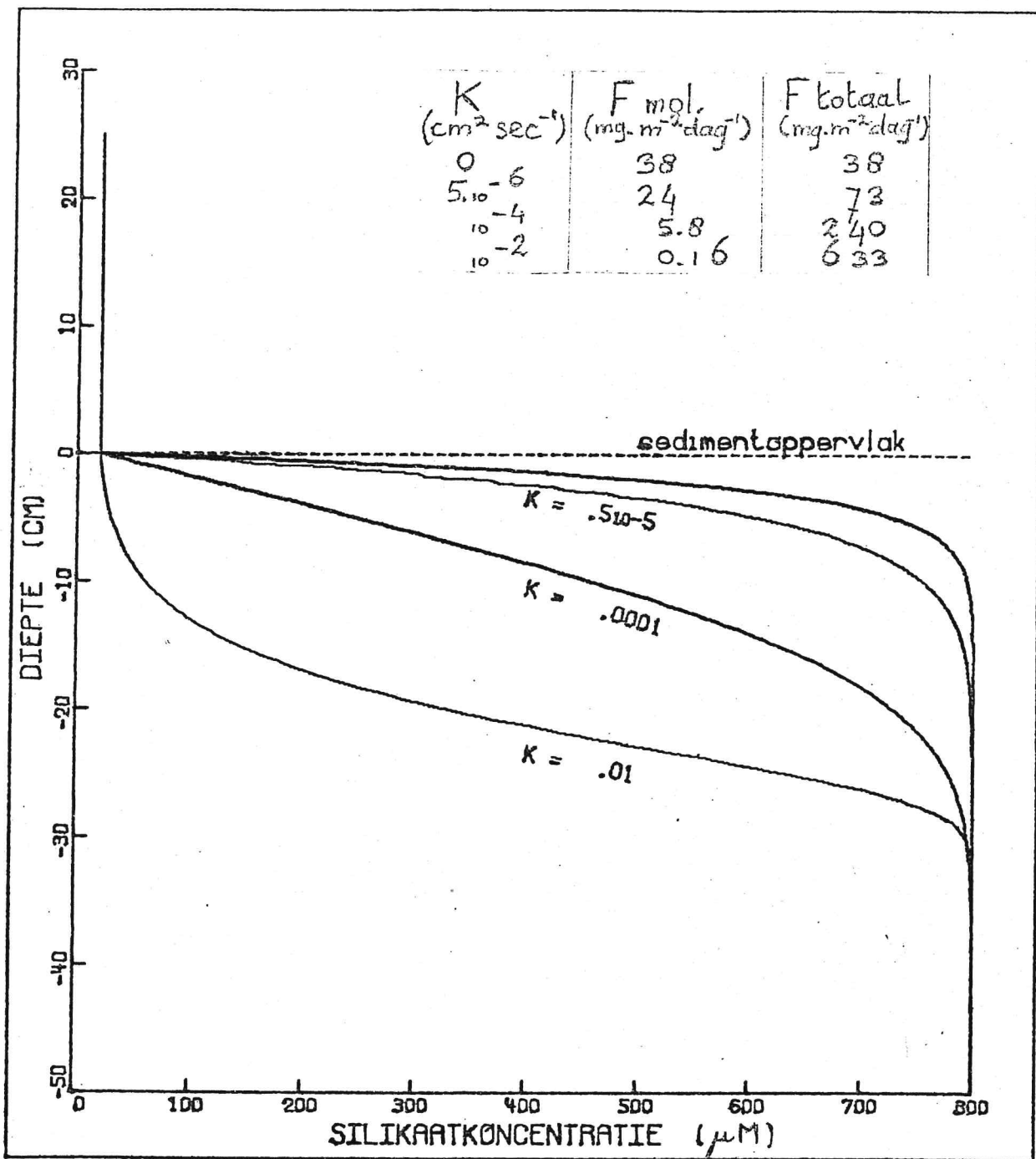


Fig.16. Resultaat van de simulatie van de turbulente diffusie voor vier waarden van de turbulente diffusie-konstante K. In de tabel staan de hierbij behorende moleculaire en totale diffusieve flux

Fig. 17

Korrelgrootteverdeling van 5 verschillende kernen.
Van de Amsteldiep-kern werden twee segmenten, 0-10 cm. en
40-45 cm., onderzocht. Hiertussen blijkt een groot verschil
te bestaan.

