

Zuurstofloosheid in het Veerse Meer en de rol van het sediment

Eindrapport, december 2022



C.P. Slomp en N.A.G.M. van Helmond
Universiteit Utrecht en Radboud Universiteit



**Universiteit
Utrecht**

Radboud Universiteit



Colofon

Contactgegevens auteurs:

C.P. Slomp^{1,2}, N.A.G.M. van Helmond^{1,2}

¹Departement Aardwetenschappen, Universiteit Utrecht, Princetonlaan 8A, 3584 CB, Utrecht (penvoerder)

²Radboud Institute for Biological and Environmental Sciences, Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen (partner)

Caroline Slomp: c.p.slomp@uu.nl caroline.slomp@ru.nl

Niels van Helmond: n.vanhelmond@uu.nl, niels.vanhelmond@ru.nl

Opdrachtgever: Rijkswaterstaat Zee en Delta

Contactpersoon: Eric van Zanten

Overige financiering: ERC Synergy Marix 854088, NESSC 024.002.001

Inhoudsopgave	Pagina
Samenvatting	3
1. Inleiding	4
2. Probleem- en Doelstelling van dit onderzoek	
2.1 Probleemstelling	6
2.2 Doelen	6
3. Materiaal en methoden	
3.1. Gebiedsbeschrijving	6
3.2. Monsternamen en overzicht metingen	7
3.3. Chemische analysemethoden	9
3.3.1 Waterkolom en poriewater analyses	9
3.3.2 Sediment analyses	9
4. Resultaten en Discussie	
4.1. Zuurstofloosheid in het Veerse Meer	9
4.2. Zuurstofvraag van het sediment	14
4.3. IJzeroxiden als buffer voor waterstofsulfide	22
5. Conclusies en advies voor monitoring	23
6. Referenties	24

Appendix

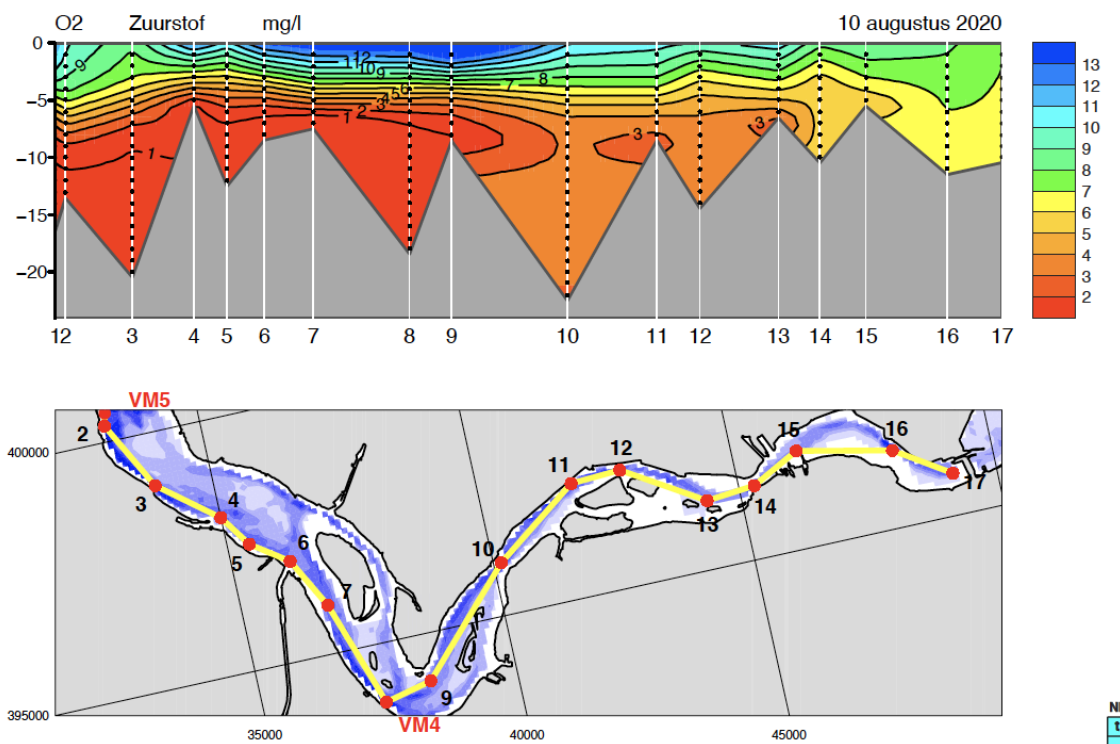
- A1. Waterkolom CTD-, micro- en poriewater profielen VM10 en VM11 juni 2022
- A2. Waterkolom profielen chlorofyl en turbiditeit
- A3. pH profielen sediment
- A4. Poriewater Mn en Fe
- A5. Niskin sampler
- A6. Benthische lander (Unisense)
- A7. Foto's sediment kernen (voorbeelden)
- A8. Monsternamen en meting van waterstofsulfide in watermonsters (Engels)
- A9. Diepte profielen van zuurstof voor de waterkolom en het sediment in μM

Samenvatting

In het westelijke en centrale deel van het Veerse Meer treedt in de zomer vaak zuurstofloosheid op. In 2019 en 2020 was er sprake van vissterfte. De rol van de bodem van het Veerse Meer bij het ontstaan van de zuurstofloosheid en als bron van toxische waterstofsulfide is onbekend. Hier beschrijven wij de gegevens van twee meetcampagnes in juni en juli 2022. Tijdens deze campagnes zijn in totaal op 4 ondiepe en 4 diepe locaties de zuurstof, waterstofsulfide, ammonium en methaanconcentraties in het water en in het sediment in het Veerse Meer bepaald. We laten zien dat de zuurstofvraag van het sediment – die bepaald wordt door de afbraak van organisch materiaal – toeneemt van west naar oost (van ca. 10 tot $>100 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Deze gradiënt in zuurstofvraag van het sediment is tegengesteld aan de gradiënt in zuurstofloosheid in de waterkolom: juist de westelijk en centrale delen van het Veerse Meer hebben sinds de opening van de Katse Heule het meest te lijden van zuurstofloosheid. Dit illustreert dat zuurstofloosheid het resultaat is van de balans van de zuurstofaanvoer en -afvoer. Hoewel de zuurstofvraag aan de westkant relatief laag is, is de menging daar onvoldoende om zuurstofloosheid in de zomer te voorkomen. De uitzonderlijk hoge zuurstofvraag aan de oostzijde leidt niet tot zuurstofloosheid omdat de uitwisseling met de Oosterschelde dat voorkomt. De resultaten voor de waterkolom laten zien dat waterstofsulfide in het zuurstofloze diepere water kan accumuleren. Tevens blijkt uit de saliniteits- en temperatuurprofielen dat de stratificatie van de waterkolom in het westelijk deel van het Veerse Meer in de zomer van 2022 niet stabiel was. Dit betekent dat opwaartse menging van dieper water met waterstofsulfide mogelijk was. De poriewater profielen van waterstofsulfide en sediment profielen voor ijzeroxiden en ijzersulfiden laten zien dat er onvoldoende ijzeroxiden in het sediment zijn om het waterstofsulfide weg te vangen. Als gevolg hiervan zijn er zeer hoge concentraties waterstofsulfide in het poriewater aanwezig (tot 10 mM). We adviseren de meting van waterstofsulfide in de waterkolom op te nemen in de standaard monitoring om een beter inzicht te verkrijgen in het voorkomen van deze zeer toxische stof in het water van het Veerse Meer.

1. Inleiding

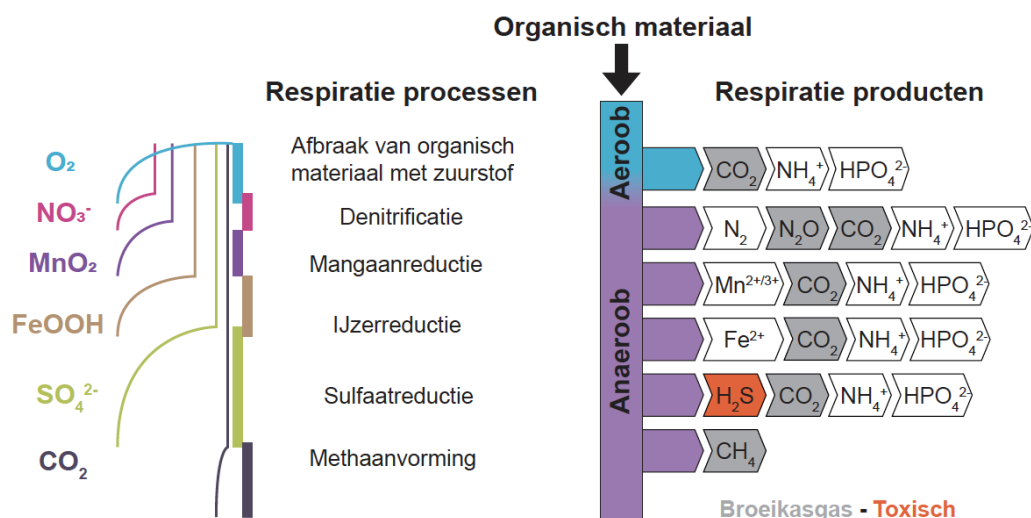
Het bodemwater in het westelijk en centrale deel van het Veerse meer is regelmatig in de zomer zuurstofloos (Figuur 1; Prins et al., 2022). In dezelfde delen van het Veerse Meer is in de zomer van 2019 en 2020 vissterfte opgetreden (Gijzen, 2021). Er is mogelijk een verband tussen de zuurstofloosheid in het diepere water en de vissterfte.



Figuur 1. Zuurstofconcentraties (mg/l) in de waterkolom in het Veerse Meer op 10 augustus 2020 (boven) en overzicht van de 17 locaties van de TSO-metingen (onder). Bron: <https://waterberichtgeving.rws.nl/monitoring/tso-metingen/veerse-meer>

Gebrek aan zuurstof ontstaat als er een onbalans is tussen de zuurstoftoevoer en -vraag. Veranderingen in zuurstoftoevoer in kustsystemen hangen meestal samen met de mate waarin de waterkolom in de zomer gestratificeerd is. De zuurstofvraag wordt met name bepaald door processen in het sediment waarbij aerobe en anaerobe afbraak van organisch materiaal een centrale rol speelt (Box 1). Producten van anaerobe afbraak, zoals methaan, ammonium, en waterstofsulfide, kunnen uit het sediment de waterkolom inleken en daar bijdragen aan een verdere zuurstofafname (Breitburg et al., 2018). Als er in het sediment veel ijzeroxiden aanwezig zijn dan kan dat het vrijkomen van toxisch waterstofsulfide naar het bovenliggende water voorkomen, omdat ijzeroxiden kunnen reageren met het waterstofsulfide. Bij deze reactie worden ijzersulfiden gevormd die een zwarte kleur geven aan het sediment (Seitaj et al., 2015). Wanneer er weinig ijzeroxiden in het sediment aanwezig zijn ten opzichte van de hoeveelheid waterstofsulfide, dan zal waterstofsulfide in het poriewater accumuleren en uiteindelijk de waterkolom inleken.

Box 1. Afbraak van organisch materiaal in sedimenten



Schematische weergave van de opeenvolging van respiratieprocessen en de daarbij gevormde producten bij afbraak van organisch materiaal in aquatische sedimenten.

Aerobe en anaerobe afbraak van organisch materiaal: In aanwezigheid van zuurstof verloopt de afbraak van organisch materiaal aerob. Daarbij wordt o.a. koolstofdioxide, ammonium en fosfaat gevormd. In afwezigheid van zuurstof worden, in plaats van zuurstof, opeenvolgend nitraat, mangaanoxiden, ijzeroxiden en sulfaat gebruikt bij de anaerobe afbraak van organisch materiaal. Afhankelijk van het respiratieproces ontstaan er andere producten. Zo wordt bij denitrificatie zowel het broeikasgas distikstofmonoxide als stikstofgas gevormd. Bij mangaan- en ijzerreductie komt, respectievelijk, opgelost mangaan en ijzer vrij. Sulfaatreductie leidt tot de vorming van het toxische waterstofsulfide. Als sulfaat op is, treedt er methaanvorming op.

Zuurstofvraag: De zuurstofvraag van een sediment (op een plek waar zuurstof in het bodemwater aanwezig is) is hier gedefinieerd als de som van (1) de opname van zuurstof door een sediment en (2) de hoeveelheid zuurstof die nodig is om ammonium, methaan en waterstofsulfide die uit het sediment de waterkolom in lekken te oxideren. Hierbij is per mol ammonium, methaan of waterstofsulfide twee mol zuurstof nodig.

Bronnen: Canfield en Thamdrup (2009), Reed et al. (2016), Laffoley en Baxter (2019)

In de zomer is in het Veerse Meer regelmatig sprake van stratificatie van de waterkolom. Daarbij ligt de spronglaag op ca. 5-10 m diepte. De verschillen in dichtheid met de waterdiepte worden vooral veroorzaakt door de temperatuurgradiënt. Er is voor de periode van 2006-2021 een significant verband tussen de toename in dichtheid met de diepte en de afname in de zuurstofconcentratie in het bodemwater vastgesteld (Prins et al., 2022). Dit wijst op een relatie tussen de mate van stratificatie en het optreden van zuurstofloosheid in het Veerse Meer.

De zuurstofvraag in het Veerse Meer wordt met name bepaald door processen gerelateerd aan de afbraak van organisch materiaal in de waterkolom en in het sediment. Daarbij is de zuurstofvraag van het sediment naar verwachting kwantitatief het belangrijkste. Op dit moment

is er echter geen inzicht in de zuurstofvraag van het sediment in het Veerse Meer. Dit geldt zowel voor de diepere (ca. 15-23 m) als de ondiepere (<6 m) delen. Ook is onbekend of er in perioden van zuurstofloosheid waterstofsulfide uit het sediment de waterkolom in lekt en of ijzeroxiden een rol spelen bij de buffering van waterstofsulfide in de bodem. Kennis hierover is van belang bij het modelleren van de zuurstofdynamiek in het Veerse Meer, bij beheer beslissingen en om te bepalen of verder onderzoek naar de rol van waterstofsulfide als oorzaak voor vissterfte noodzakelijk is.

2. Probleem- en Doelstelling van dit onderzoek

2.1 Probleemstelling:

De zuurstofvraag van het sediment speelt een belangrijke rol bij het ontstaan van zuurstofloosheid en het eventueel vrijkomen van waterstofsulfide uit het sediment. Beide zijn nadelig voor de waterkwaliteit. Echter, het is niet bekend hoe groot de zuurstofvraag van het sediment in het Veerse Meer is, welke processen daarbij een rol spelen en of er waterstofsulfide vrijkomt in de waterkolom.

2.2. Doelen:

In dit onderzoek wilden we

- (1) Een eerste indicatie verkrijgen van de zuurstofvraag van het sediment in zowel diepere als ondiepere delen van het Veerse Meer in de zomer.
- (2) De zuurstofvraag van het sediment in diepere delen van het Veerse Meer in de zomer kwantificeren (als bovengrens voor het systeem) incl. de anaerobe afbraakprocessen die daaraan bijdragen (d.w.z. de rol van ammonium, waterstofsulfide, methaan).
- (3) Bepalen of ijzeroxiden een rol spelen bij het bufferen van waterstofsulfide concentraties in het sediment in de zomer
- (4) Onderzoeken of er waterstofsulfide uit de bodem de waterkolom in lekt.

3. Materiaal en methoden:

3.1 Gebiedsbeschrijving

Het Veerse Meer is een kunstmatig meer dat is ontstaan door de constructie van de Zandkreekdijk (1960) en Veerse Gatdijk (1961) als onderdeel van de Deltawerken (Holland, 2004). Het meer heeft een wateroppervlak van ca. 22 km², een gemiddelde water diepte van 4.8 m en maximale diepte van 24 m. Sinds de opening van het doorlaatmiddel Katse Heule bij de Zandkreekdijk in 2004 heeft het meer zich ontwikkeld van een brak tot een marien systeem (saliniteit 30 of hoger; Craeymeersch en de Vries, 2007). De waterbalans in het meer wordt vooral bepaald door de wateruitwisseling met de Oosterschelde via het doorlaatmiddel in de Zandkreekdijk. Het water uit de Oosterschelde is zuurstofrijk en zouter en zwaarder dan het water in het Veerse Meer. Het water verspreidt zich via de diepere delen in het meer van oost naar west. Modelberekeningen voor het meer laten zien dat de gemiddelde verblijftijd van het diepere water van oost naar west toeneemt terwijl het zuurstofgehalte afneemt (Prins et al., 2022).

De bodem in het meer bestaat uit zand en silt. In het westelijke deel is er sprake van meer zand dan silt, terwijl in het midden en oosten de bodem met name bestaat uit zwart, zwavelrijk silt. Het gebied ten westen van de Zandkreeksluis is tussen 2009-2013 gebruikt als stortlocatie voor baggerspecie (in totaal 20.000 m³; Prins en Vergouwen, 2015).

3.2 Monsternamen en overzicht metingen

Er zijn van 27-29 juni en 28-30 juli 2022 met het NIOZ-onderzoeksschip *Navicula* twee meetcampagnes in het Veerse Meer uitgevoerd.

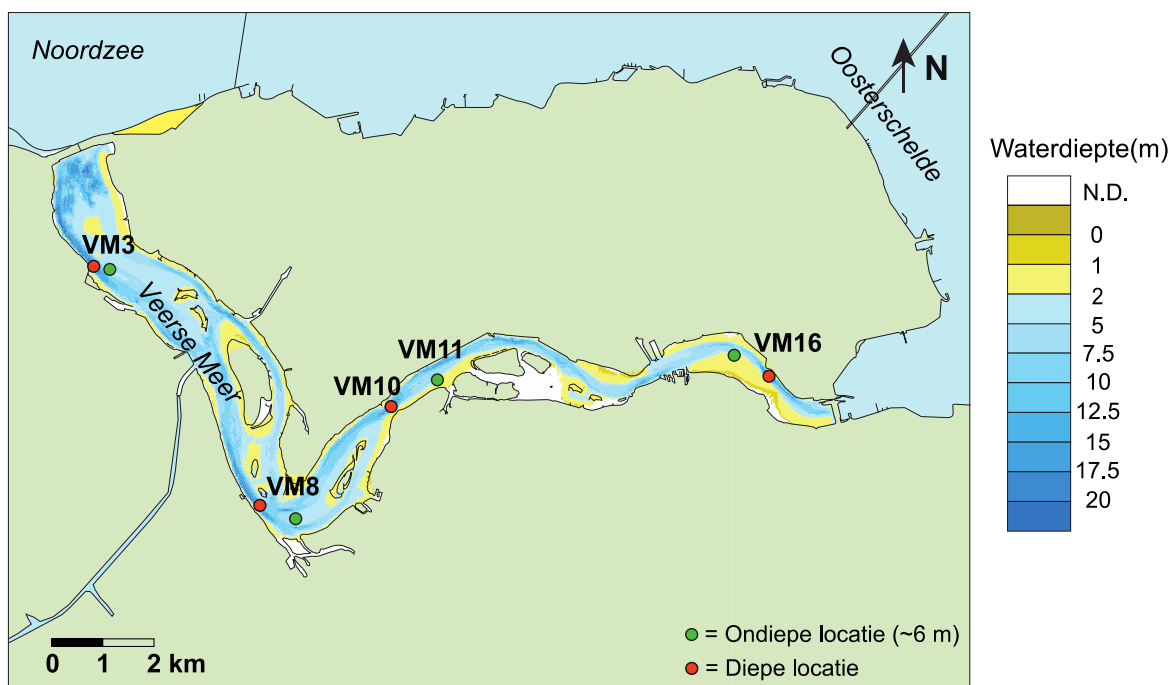
De eerste meetcampagne richtte zich op acht locaties (Tabel 1) en had als doel om een eerste algemene indicatie te krijgen van de zuurstofvraag van het sediment (Figuur 2). De acht locaties waren gekozen om de zuurstofvraag in zowel ondiepe als diepere delen van het Veerse Meer in beeld te brengen, alsmede de ruimtelijke variatie in het meer. De vier ondiepe locaties zijn plekken met een waterdiepte van ca. 6 m in de nabijheid van RWS-monitoringspunten VM3, VM8, VM11 en VM16. De vier diepere locaties hebben een waterdiepte variërend tussen de 16 en 24 m en liggen in de nabijheid van de RWS-monitoringspunten VM3, VM8, VM10 en VM16. De resultaten van VM10 en VM11 zijn grotendeels vergelijkbaar met die van VM8 en zijn te vinden in Appendix A1.

De tweede meetcampagne in juli richtte zich op drie diepe locaties die geselecteerd waren op basis van de resultaten van de eerste meetcampagne (Tabel 1). Dit waren de locaties bij de monitoringspunten VM3, 8 en 16. Tevens is de ondiepe locatie VM11 opnieuw bezocht voor een herhaling van de microprofiel-metingen (zie hieronder).

Op zowel de ondiepe als diepe locaties zijn profielen van de conductiviteit (geleidbaarheid), temperatuur en diepte (CTD) voor de waterkolom bepaald, d.w.z. er zijn met sensoren metingen verricht van de zuurstofconcentratie, temperatuur, saliniteit, turbiditeit en chlorofyl concentratie als functie van de waterdiepte (Hagens et al., 2015). Ook zijn op alle locaties met een sediment corer (UWITEC; 6 cm diameter) monsters genomen voor de bepaling van microprofielen van zuurstof, sulfide en de pH (Unisense microprofiler) in het oppervlakte sediment (0 tot max. 5 cm; Hermans et al., 2019a). Als voorbeeld zijn in aanvulling hierop zijn er monsters genomen van het bodemwater en het oppervlakesediment (bovenste 10 cm) voor het verzamelen van poriewater (via centrifugatie en filtratie van het daarmee verzamelde water over een nylon filter van 0.45 µm) om de sediment-water uitwisseling van waterstofsulfide en nutriënten (zoals ammonium) te kunnen berekenen (Sulu-Gambari et al., 2016; 2018). Hiermee kan een eerste indicatie van de zuurstofvraag van het sediment verkregen worden. Ook zijn er sediment monsters voor macrofauna verzameld. Deze laatste monsters zijn nog beschikbaar voor verdere verwerking. De turbiditeit en chlorofyl profielen voor de waterkolom, de pH profielen voor het sediment en de poriewater profielen voor opgelost ijzer en mangaan zijn beschikbaar in Appendix A2, A3 en A4.

In juli zijn op 3 diepe locaties daarnaast ook met een Niskin sampler monsters van de waterkolom genomen (diepte resolutie van 1 tot 2 meter) (Appendix A5). Ook zijn er met een *in-situ* benthische kamer (Unisense lander; Appendix A6) metingen verricht van de sediment-water uitwisseling van zuurstof (indien aanwezig), methaan, nutriënten en waterstofsulfide. Tenslotte zijn er poriewater en sediment monsters verzameld tot een diepte van 16 (VM3) tot 47 cm (VM16) voor detailmetingen van de chemie van het poriewater (ammonium, fosfaat, nitraat/nitriet, opgelost ijzer en mangaan, waterstofsulfide, alkaliniteit en sulfaat) en het sediment (organisch koolstof en stikstof, ijzeroxiden en ijzersulfiden, totaal concentraties van elementen). De (porie-)watermonsters zijn, afhankelijk van de daarop volgende chemische analyses, op verschillende manieren chemisch behandeld en opgeslagen bij hetzij -20°C, 4°C of kamertemperatuur. De sedimenten op de diepe en ondiepe monsterlocaties verschillen voor wat betreft de kleur aan het sediment-water oppervlak (zwart versus bruin; Appendix A7).

Op 27 juni en 13 juli 2022 zijn door Rijkswaterstaat in het Veerse Meer op 17 locaties profielen van temperatuur en zuurstof in de waterkolom gemeten (<https://waterberichtgeving.rws.nl/monitoring/tso-metingen/veerse-meer>). Deze TSO-metingen worden in dit rapport gepresenteerd als context (Figuur 3).



Figuur 2. Locaties in het Veerse Meer die tijdens de onderzoek bemonsterd zijn. Codes corresponderen met monitoringspunten van Rijkswaterstaat waarbij VM staat voor Veerse Meer.

Tabel 1. Monsterlocaties in het Veerse Meer (in volgorde van bemonstering)

Locatie	Tijdstip monstername	Water- Diepte (m)	Coördinaten (dd°mm,mmm')
VM16 diep	27.06.2022	16	N 51°32, 866' ; O 3°50,772'
VM8 diep	27.06.2022	17	N 51°31, 225' ; O 3°41,652'
VM 3 diep	27.06.2022	24	N 51°33, 965' ; O 3°38,401'
VM 16 ondiep	28.06.2022	5.5	N 51°33, 933' ; O 3°38,843'
VM 3 ondiep	28.06.2022	5.5	N 51°33, 182' ; O 3°50,037'
VM 11 ondiep	28.06.2022	6	N 51°32, 915' ; O 3°44,957'
VM 8 ondiep	29.06.2022	5.5	N 51°31,176' ; O 3°42,134'
VM 10 diep	29.06.2022	24	N 51°32,476' ; O 3°43,891'
VM3 diep	28.07.2022	23	N 51°33, 940' ; O 3°38,448'
VM 8 diep	29.07.2022	18	N 51°31, 250' ; O 3°41,625'
VM 11 ondiep	29.07.2022	6	N 51°32, 915' ; O 3°44,957'
VM 16 diep	30.07.2022	16	N 51°32, 866' ; O 3°50,772'

3.3 Chemische analysemethoden

3.3.1 Waterkolom en poriewater analyses

Concentraties van ammonium, nitraat/nitriet en waterstofsulfide in waterkolom- en poriewater monsters zijn bepaald met behulp van diverse spectrofotometrische technieken (Grasshoff et al., 1999; APHA, 2005; van Helmond et al., 2020; Hermans et al., 2021). Sulfaat (SO_4^{2-}) concentraties in poriewatermonsters zijn bepaald met behulp van ion chromatografie. Poriewater concentraties van fosfaat (HPO_4^{2-}), opgelost ijzer (Fe^{2+}) en mangaan ($\text{Mn}^{2+/3+}$) zijn bepaald via Inductively coupled plasma – optical emission spectrometrie (ICP-OES). Methaan concentraties in (porie-)watermonsters zijn bepaald via gaschromatografie. De alkaliniteit in poriewatermonsters is bepaald via titratie met zoutzuur.

3.3.2 Sediment analyses

Na ontkalking van het sediment met zoutzuur zijn organisch koolstof (C_{org}) en stikstof (N) in het sediment gemeten met behulp van een elemental analyzer. De totaal concentratie van ijzer (Fe) en fosfor (P) in het sediment is bepaald via ICP-OES, na destructie met geconcentreerd perchloorzuur, salpeterzuur en fluorzuur en het oplossen van het residu in verdund salpeterzuur. De hoeveelheden ijzeroxiden en pyriet (FeS_2) zijn bepaald na een sequentiële extractie en meting van de extracten via ICP-OES. Ijzer(mono)sulfide (FeS) is bepaald na vervluchtiging met zoutzuur, vastlegging met behulp van zinkacetaat en uiteindelijk titratie met jodium. Voor meer details verwijzen we naar Van Helmond et al. (2020) en Hermans et al. (2021).

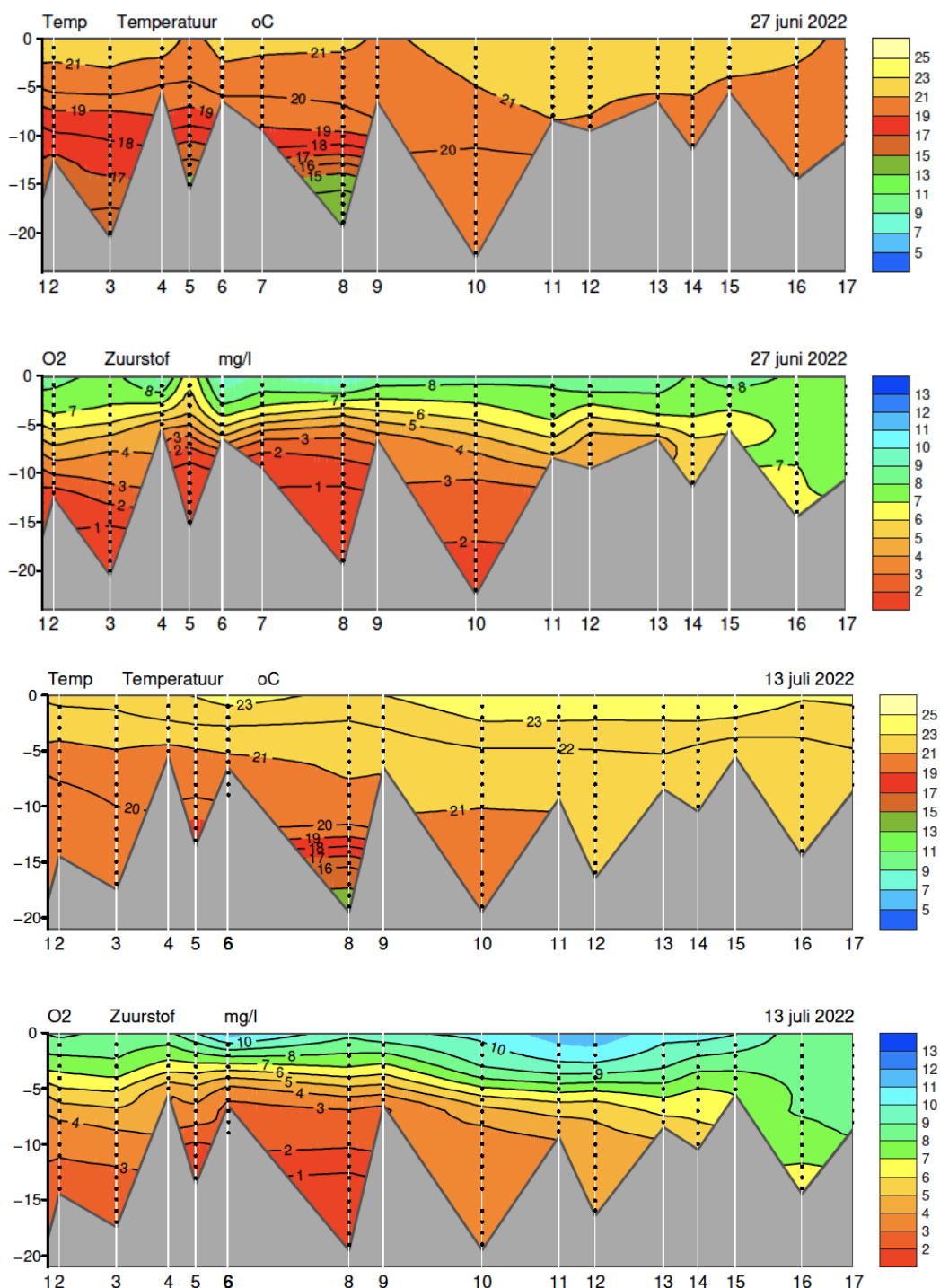
4 Resultaten en discussie

4.1 Zuurstofloosheid in het Veerse Meer

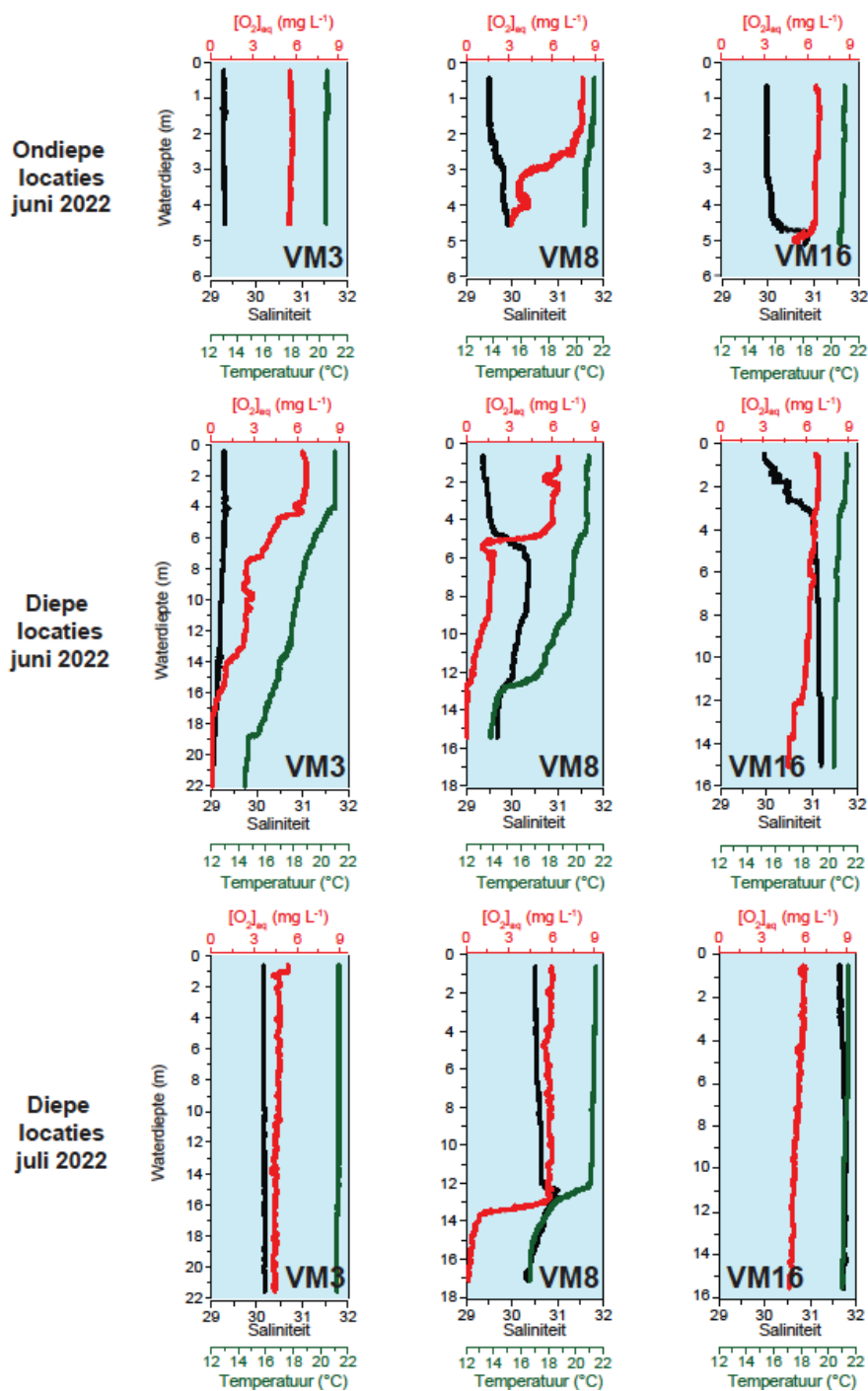
De TSO-metingen laten zien dat de waterkolom in het westelijke en centrale deel van het Veerse Meer op 27 juni gestratificeerd was en dat er sprake was van zuurstofloosheid in het diepere water (Figuur 3). In het oostelijke deel was de waterkolom echter gemengd en bleef het water relatief zuurstofrijk ($>2 \text{ mg/l}$ of $63 \mu\text{M}$; Breitburg et al., 2018). De goede menging van de waterkolom in het oosten is het gevolg van de uitwisseling van water met de Oosterschelde via de Katse Heule (Prins et al., 2022). Op 13 juli 2022, daarentegen, was er alleen nog maar sprake van stratificatie en zuurstofloosheid in het centrale deel van het Veerse Meer. In het westelijke deel was de hele waterkolom opgewarmd naar een temperatuur van ca. 20°C en, hoewel de zuurstofconcentraties nog steeds laag waren, was er geen sprake van zuurstofloosheid. Deze TSO-gegevens illustreren de rol van temperatuurstratificatie bij het ontstaan van zuurstofloosheid in het Veerse Meer. Tevens laten ze zien dat de waterkolom in de zomer niet stabiel is en dat er periodiek sprake kan zijn van sterke verticale menging.

Ook op de ondiepe locaties speelt stratificatie een rol in het bepalen van de zuurstofconcentraties bij de bodem. Op de meest westelijke ondiepe locatie die in juni 2022 bezocht is, in de buurt van VM3, was er sprake van een volledige gemengde waterkolom met zuurstofrijk water bij de bodem (Figuur 4). Op de locaties VM8 en VM16 daarentegen was er dichtbij de bodem sprake van een lichte daling in de zuurstofconcentratie die gerelateerd lijkt te zijn aan een relatief lagere temperatuur en hoger zoutgehalte in het bodemwater. Op alle ondiepe locaties bleef het water bij de bodem relatief zuurstofrijk ($> 2 \text{ mg/l}$ of $63 \mu\text{M}$; Figuur 4).

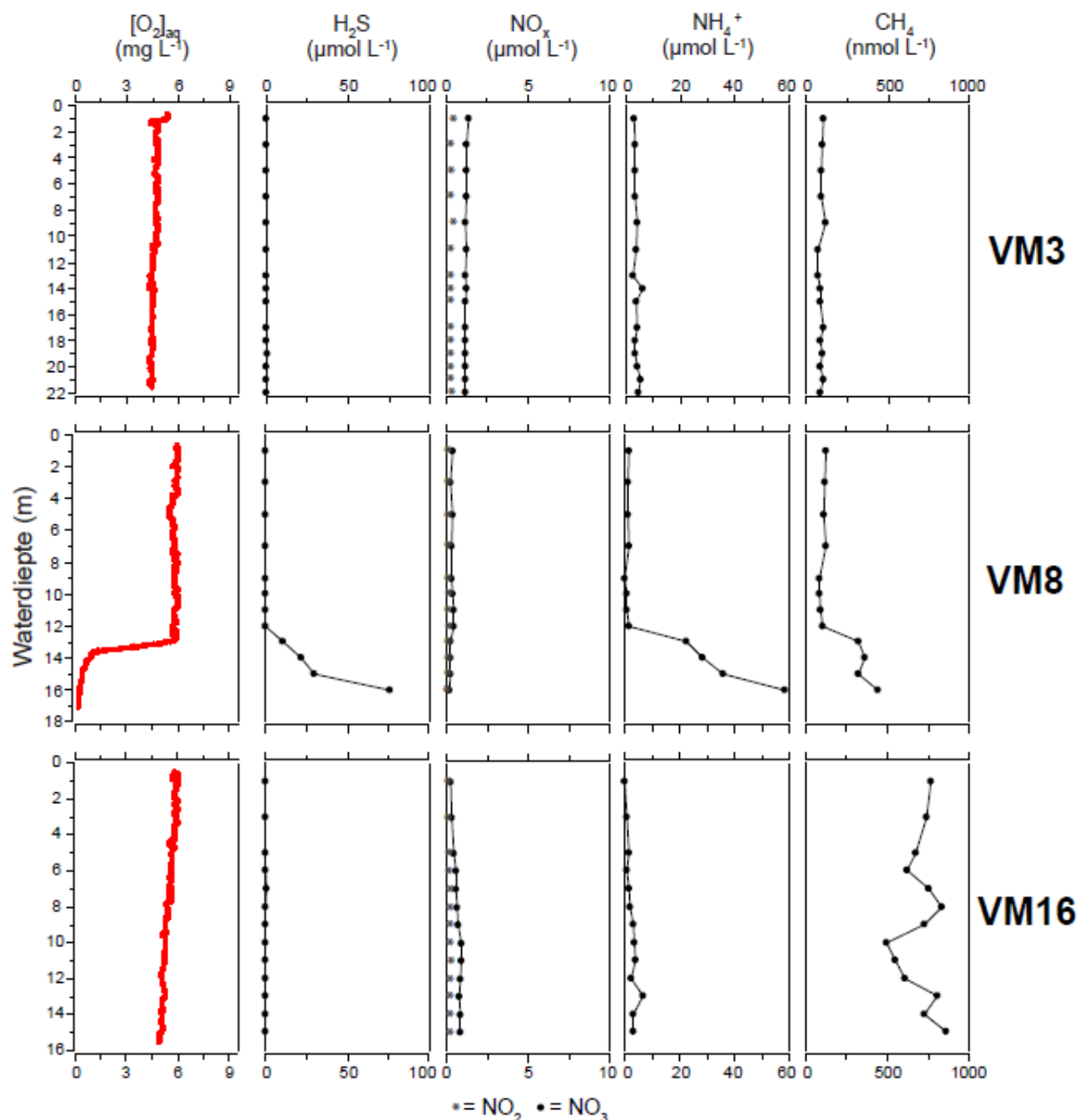
De west-oost trends in de mate van stratificatie en zuurstofloosheid die uit de TSO-metingen naar voren komen zijn ook zichtbaar in de profielen voor de waterkolom zoals gemeten tijdens de tochten met de Navicula. In juni 2022 was er sprake van temperatuurstratificatie en zuurstofloosheid in het diepere water op locatie VM3 en VM8. Op locatie VM16 was er nauwelijks stratificatie en was er sprake van zuurstofrijk water tot de bodem. In juli 2022 was de waterkolom op station VM3 en VM16 volledig gemengd en zuurstofrijk terwijl er sprake is van temperatuurstratificatie en zuurstofloosheid bij de bodem op station VM8



Figuur 3. De temperatuur en zuurstofconcentraties (mg/l) in de waterkolom in het Veerse Meer op 27 juni 2022 en 13 juli 2022 (Bron: TSO-metingen).



Figuur 4. Zuurstofconcentratie (rood), saliniteit (zwart) en temperatuur (groen) in de waterkolom als functie van de waterdiepte op de diepe en ondiepe locaties (bij) VM3, VM8 en VM16 (Tabel 1; Figuur 1) in het Veerse Meer in juni en juli 2022 tijdens de meetcampagne met het schip de Navicula.



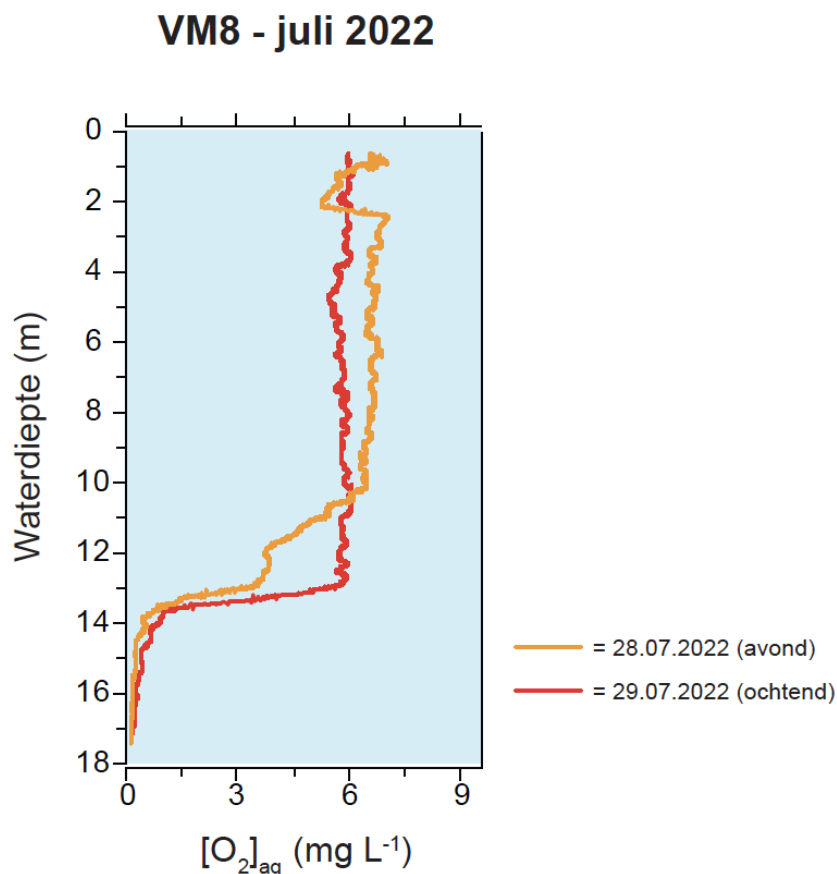
Figuur 5. Diepte profielen van zuurstof, waterstofsulfide, nitraat, nitriet, ammonium en methaan in de waterkolom op de diepe locaties VM3, VM8 en VM16 in het Veerse Meer in juni en juli 2022.

De zuurstofloosheid in de waterkolom op monsterlocatie VM8 ging gepaard met de accumulatie van waterstofsulfide, ammonium en methaan in het diepere water. Vooral de hoge waterstofsulfide en ammonium concentraties (respectievelijk 75 en 60 μM) ten opzichte van de andere locaties in het Veerse Meer zijn opvallend. De overlap tussen de profielen voor waterstofsulfide en zuurstof is onverwacht omdat sulfide in aanwezigheid van zuurstof snel geoxideerd wordt. Deze overlap zou verklaard kunnen worden door sterke, periodieke verticale menging van de waterkolom. Dat er in juli 2022 menging van de waterkolom optrad blijkt ook uit de verschillen tussen de diepteprofielen van zuurstof-, temperatuur- en saliniteit op locatie VM8 op twee opeenvolgende dagen in juli 2022, zoals geïllustreerd door de zuurstofprofielen (Figuur 6). De nitraat- en nitrietconcentraties in de waterkolom in juli waren laag ($<1.5 \mu\text{M}$), waarschijnlijk door een combinatie van opname door phytoplankton in het oppervlaktewater

en denitrificatie in het sediment. De methaanconcentraties in het water op locatie VM16 waren relatief hoog (750 nM) voor een zuurstofrijk milieu (Bange, 2006) en wijzen op een bron van methaan in het systeem.

Samenvattend, waar sterke temperatuurstratificatie optreedt is het diepere water in het Veerse Meer zuurstofloos. De zuurstofloosheid treedt met name op in het westen en midden van het Veerse Meer. In de zomer van 2022 werd de stratificatie in het westen tijdelijk doorbroken (Figuur 3). Dit leidde mogelijk tot opwaartse menging van waterstofsulfide, al zal het meeste snel geoxideerd zijn.

Tijdens de monsternamen in juli 2022 lag de redoxcline, d.w.z. de overgang tussen zuurstofrijk en zuurstofarm water, bij locatie VM8 op een diepte van ca. 13.5 m. In het Veerse Meer bevindt deze redoxcline zich in de zomer regelmatig op een diepte van slechts 5 m (Prins et al., 2022). Of de waterstofsulfide dan ook direct onder de redoxcline aanwezig is, blijft een vraag. Uit onderzoek in o.a. de Zwarte Zee en Oostzee is bekend dat er een zone in de waterkolom kan ontstaan die zuurstofloos is, maar geen sulfide bevat (e.g. Dellwig et al., 2010). Dit blijkt ook uit nog ongepubliceerd onderzoek van de Universiteit Utrecht en Radboud Universiteit in het Grevelingenmeer.



Figuur 6. Waterkolom profielen van zuurstof VM8 op 28 (avond) en 29 juli (ochtend) 2022.

4.2 Zuurstofvraag van het sediment in het Veerse Meer

Op basis van de microprofielen kunnen we vaststellen dat de zuurstofpenetratie in het sediment (d.w.z. de diepte waar geen zuurstof meer detecteerbaar was) op de ondiepe monsterlocaties bij VM3, VM8 en VM16 in juni 2022 ca. 2 mm was (Figuur 7). Op alle ondiepe locaties was macrofauna aanwezig ((borstel)wormen en tweekleppigen – visuele observaties tijdens monsternamen).



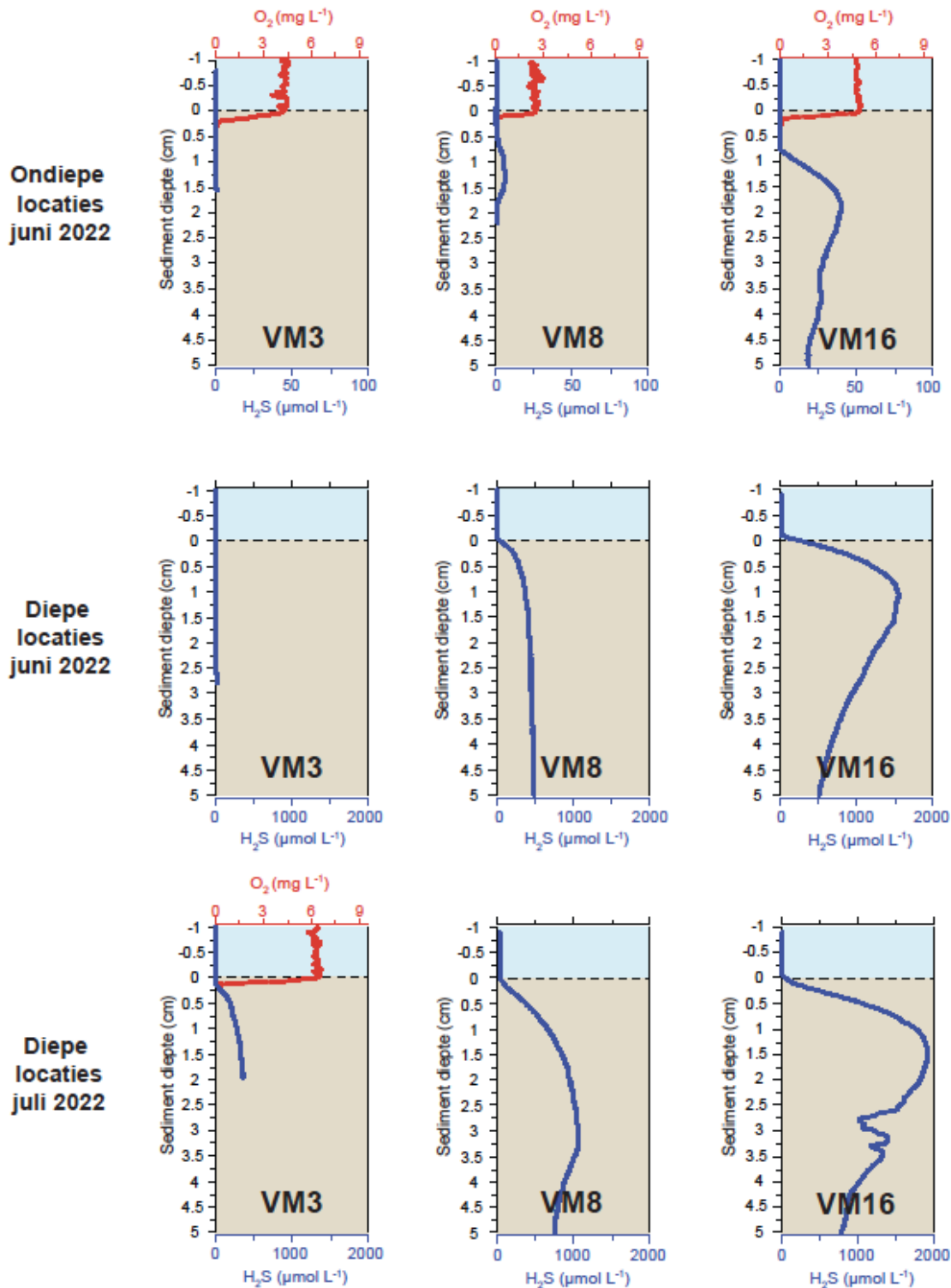
Foto: Diverse soorten wormen (in zeef monsters) zoals aanwezig in sediment op de ondiepe locatie VM8.

Op de diepe locaties was in juni 2022 geen zuurstof in het sediment of bij het sediment-water oppervlak aanwezig. In juli 2022 gold dat ook voor de locaties VM8 en VM16 maar niet voor VM3: hier was er sprake van een zuurstofpenetratie van ca. 1.5 mm. Op geen van de diepe locaties was macrofauna aanwezig.

De waterstofsulfide concentraties in de bovenste 3 tot 5 cm van het sediment namen zowel op de ondiepe als de diepe locaties toe van west naar oost: bij VM3 was geen waterstofsulfide aanwezig, bij VM8 concentraties werden concentraties tot 1 mM gevonden en bij VM16 zelfs concentraties van bijna 2 mM.

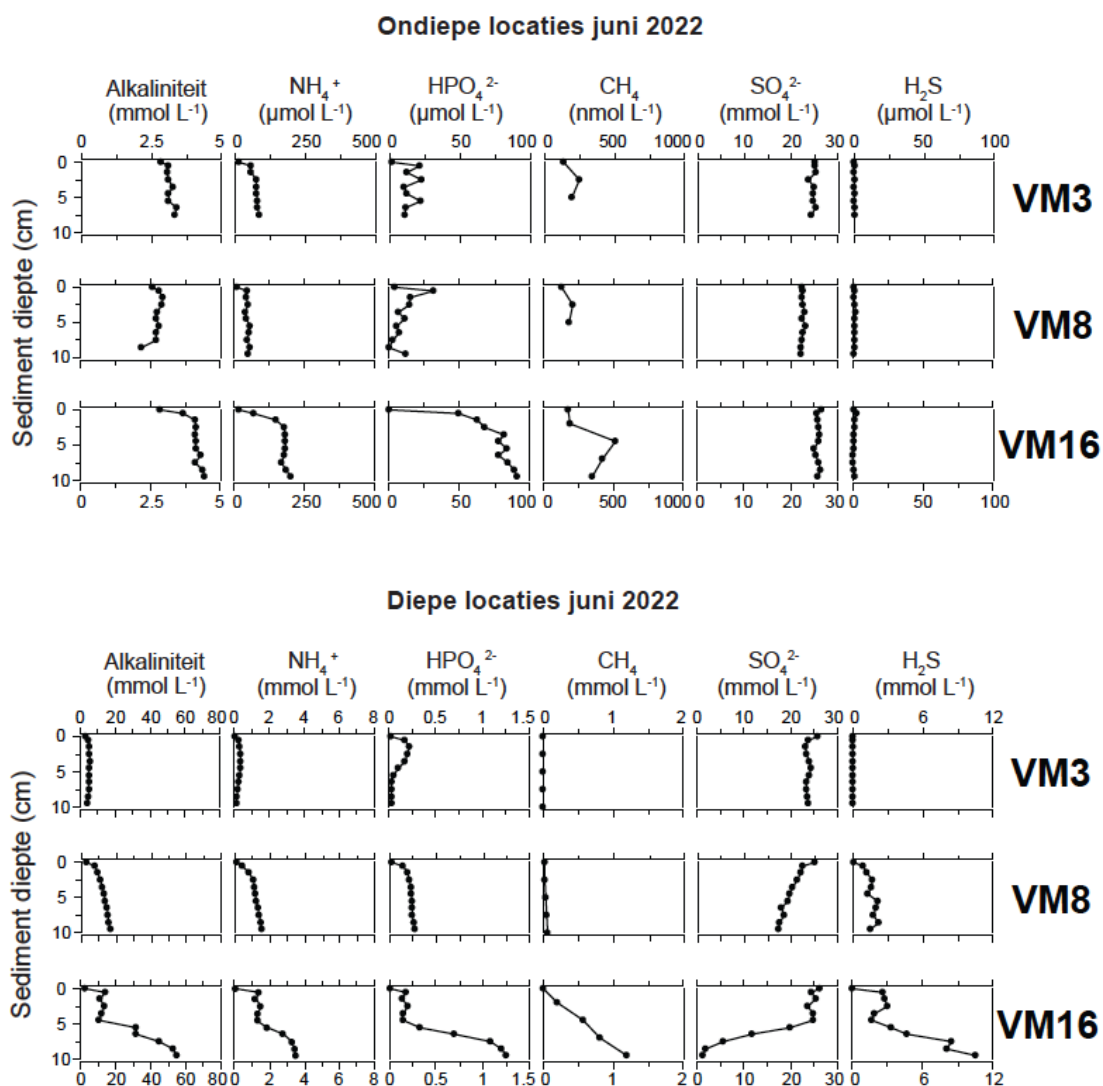
Uit de gradiënt van de zuurstof- en waterstofsulfide concentratie bij het sediment-water oppervlak kan de diffusieve flux over het sediment-water oppervlak berekend worden (Schulz en Zabel, 2006). Op locaties waar macrofauna aanwezig is geeft dit een minimumschatting van de flux omdat macrofauna zorgen voor advectief transport van water en de daarin opgeloste componenten (e.g. Jørgensen et al., 2022). Waar geen zuurstof aanwezig is, is de zuurstof flux vanzelfsprekend nul. De berekende fluxen voor zuurstof voor de ondiepe en diepe locaties variëren van 7.1 tot 26.3 mmol m⁻² d⁻¹ en vallen binnen het bereik van de te verwachten waarden voor eutrofe kustsystemen (e.g. Jørgensen et al., 2022). Op de ondiepe locaties ontsnapt geen waterstofsulfide uit het sediment. Op de diepe locaties is dat anders: daar varieert de flux van waterstofsulfide uit het sediment van 0 en 0.1 mmol m⁻² d⁻¹ op de meest westelijke locatie VM3 tot bijna 30 mmol m⁻² d⁻¹ op de meest oostelijke locatie VM16. Deze waterstofsulfide is het product van sulfaatreductie en, gegeven dat de gemiddelde sulfaatreductiesnelheid in kustgebieden rond de 7.4 mmol m⁻² d⁻¹ ligt (Jørgensen, 2021), is dit

een relatief hoge waarde. Ook zijn de waterstofsulfide fluxen vrij hoog wanneer ze worden vergeleken met die in diepere wateren in andere kustgebieden (bijv. de Oostzee, 1.1-4.2 mmol m⁻² d⁻¹; McGinnis et al., 2011; Hermans et al., 2019b). De relatief hoge benthische fluxen van waterstofsulfide in het Veerse Meer zijn het resultaat van (1) een vrij hoge aanvoer van afbreekbaar organisch materiaal, o.a. blijkend uit de ammonium profielen (2) een hoge sulfaatconcentratie en (3) een gebrek aan ijzeroxiden om het geproduceerde waterstofsulfide te bufferen.

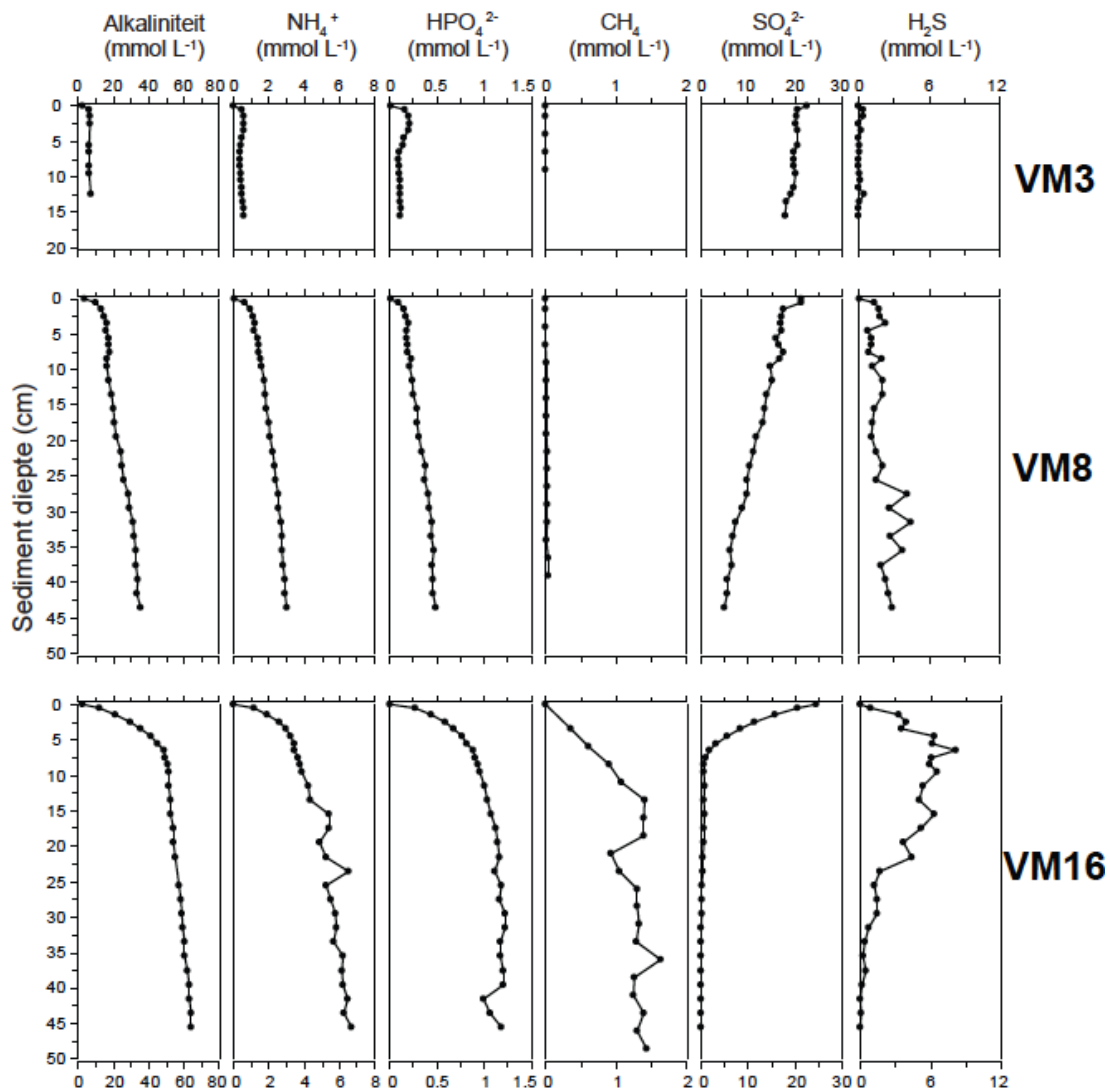


Figuur 7. Diepteprofielen van zuurstof en waterstofsulfide in de bovenste 1.5 tot 5 cm van het sediment op de ondiepe en diepe stations VM3, VM8 en VM16 in juni en juli 2022.

Verder inzicht in de oorzaken van de variatie in zuurstofdynamiek in het sediment op de verschillende stations kan verkregen worden door de poriewatersamenstelling te bestuderen. De alkaliniteit en de ammonium concentratie in het poriewater zijn een goede maat voor de anaerobe afbraak van organisch materiaal, waarbij geldt: hoe hoger de concentratie, des te meer afbraak. Voor de ondiepe locaties is een duidelijk verschil in de alkaliniteit en ammonium concentratie tussen VM3 en VM8 versus VM16 te zien, waarbij de laatste gekarakteriseerd wordt door de hoogste concentraties en daarmee de sterkste signalen voor anaerobe afbraak vertoont. Op de diepe locaties is deze trend in juni en juli nog sterker: hier zien we een toename van de alkaliniteit en de ammonium concentratie van VM3 naar VM8 en vervolgens VM16 (Figuur 8 en 9). Hetzelfde geldt voor de fosfaat- en methaanconcentraties. Ook zien we op de diepe locaties een sterkere afname van sulfaat met de diepte en toename van waterstofsulfide wat wijst op een toename van de sulfaatreductie van het meest westelijke naar het meest oostelijke station. Hierbij valt op dat de waterstofsulfide concentraties in het poriewater op locatie VM16 zelfs de 10 mM bereiken (Figuur 8 en 9). Zulke hoge waterstofsulfide concentraties komen ook voor in sedimenten van zoute moerassen (Hansen et al., 1978) en zijn waargenomen in het bodemwater van een permanent zuurstofloos anoxische kustbekken (Framvaren Fjord; Skei, 1983), maar voor sedimenten in een zuurstofrijk kustwater is het opmerkelijk.



Figuur 8. Poriewater profielen na centrifugatie van alkaliniteit, ammonium, fosfaat, methaan, sulfaat en waterstofsulfide voor de stations bij VM3, VM8 en VM16 in juni 2022 (ondiep en diep).



Figuur 9. Poriewater na centrifugatie profielen van alkaliniteit, ammonium, fosfaat, methaan, sulfaat en waterstofsulfide voor de stations VM3, VM8 en VM16 in juli 2022 (diep).

Opvallend is dat de waterstofsulfide concentraties van de microprofielen (Figuur 7) en zoals verkregen met de centrifugatie techniek (Figuur 8 en 9) niet altijd overeenkomen. Zo werd er bijvoorbeeld op de ondiepe locatie bij VM16 met centrifugatie geen waterstofsulfide gevonden (Figuur 8) terwijl met de microelectrodes een concentratie van 25 μM gemeten werd (Figuur 7). Hierbij moet in het oog gehouden worden dat het bij de ondiepe locaties gaat om heterogene sedimenten met gangen van macrofauna. Menging van geoxideerd en gereduceerd sediment bij de poriewaterverzameling kan leiden tot oxidatie van sulfide en een onderschatting van de werkelijke concentratie.

Net als bij de zuurstof- en waterstofsulfide kan ook de ammonium en methaan flux over het sediment-water oppervlak berekend worden. Als we dit doen voor zowel de ondiepe als de diepe stations zien we dat vooral op de diepe stations veel ammonium uit het sediment ontsnapt (Tabel 2). Voor VM16 geldt dat ook voor methaan. Belangrijk is om op te merken dat we hier alleen de diffusieve methaanflux berekenen. Bij de monsternamen op locatie VM16 zagen we veelvuldig bellen aan het wateroppervlak verschijnen. Dit zou kunnen wijzen op een veel

hogere flux van methaan naar de waterkolom via verticaal transport van methaانبellen (“ebullition”). Waarschijnlijk wordt het meeste methaan in het goed beluchte oppervlaktewater geoxideerd en heeft het dus geen effect op de zuurstofvraag in het diepere water.

De waterstofsulfide, ammonium en methaan die uit het sediment lekt speelt een belangrijke rol in het wegvangen van zuurstof in het bodemwater en de rest van de waterkolom. Hierbij moet er rekening mee worden gehouden dat per mol waterstofsulfide, ammonium of methaan twee mol zuurstof verwijderd wordt (e.g. Reed et al. 2016). Als we op basis van de diffusieve fluxen de zuurstofvraag van het sediment berekenen komen we uit op waarden die variëren van 9 tot 19 mmol m⁻² d⁻¹ op de ondiepe locaties tot 10 tot 131 mmol m⁻² d⁻¹ op de diepe locaties. Opnieuw zien we dat de hoogste waarden gevonden worden op locatie VM16.

De metingen in de lander in juli 2022 leverden helaas voor waterstofsulfide, ammonium en methaan geen duidelijke trends in de tijd op, vermoedelijk vanwege oxidatie met het zuurstof dat in het bodemwater aanwezig was. Deze data worden verder niet gepresenteerd. Op VM8 was het bodemwater zuurstofloos en was de zuurstofopname nul. Op VM16 was er sprake van een duidelijke lineaire afname in de zuurstofconcentratie in de kamer. De bijbehorende flux van zuurstof van 109 mmol m⁻² d⁻¹ ligt verrassend dicht bij de zuurstofvraag van 106 mmol m⁻² d⁻¹ die berekend is op basis van de poriewater profielen (Tabel 2).

De zuurstofvraag (Tabel 2) en zuurstofloosheid in het Veerse Meer (Figuur 1, 3 en 4) vertonen geografisch een tegengestelde trend. Op locatie VM3 en VM8 is de zuurstofvraag van het sediment substantieel lager dan op locatie VM16, terwijl de waterkolom op de eerste twee locaties het meest veelvuldig zuurstofloos is. Dit illustreert hoe belangrijk menging van de waterkolom is: op locatie VM16 zorgt de wateraanvoer via de Katse Heule voor voldoende beluchting waardoor, ondanks de hoge zuurstofvraag van het sediment, er geen zuurstofloosheid in de waterkolom optreedt.

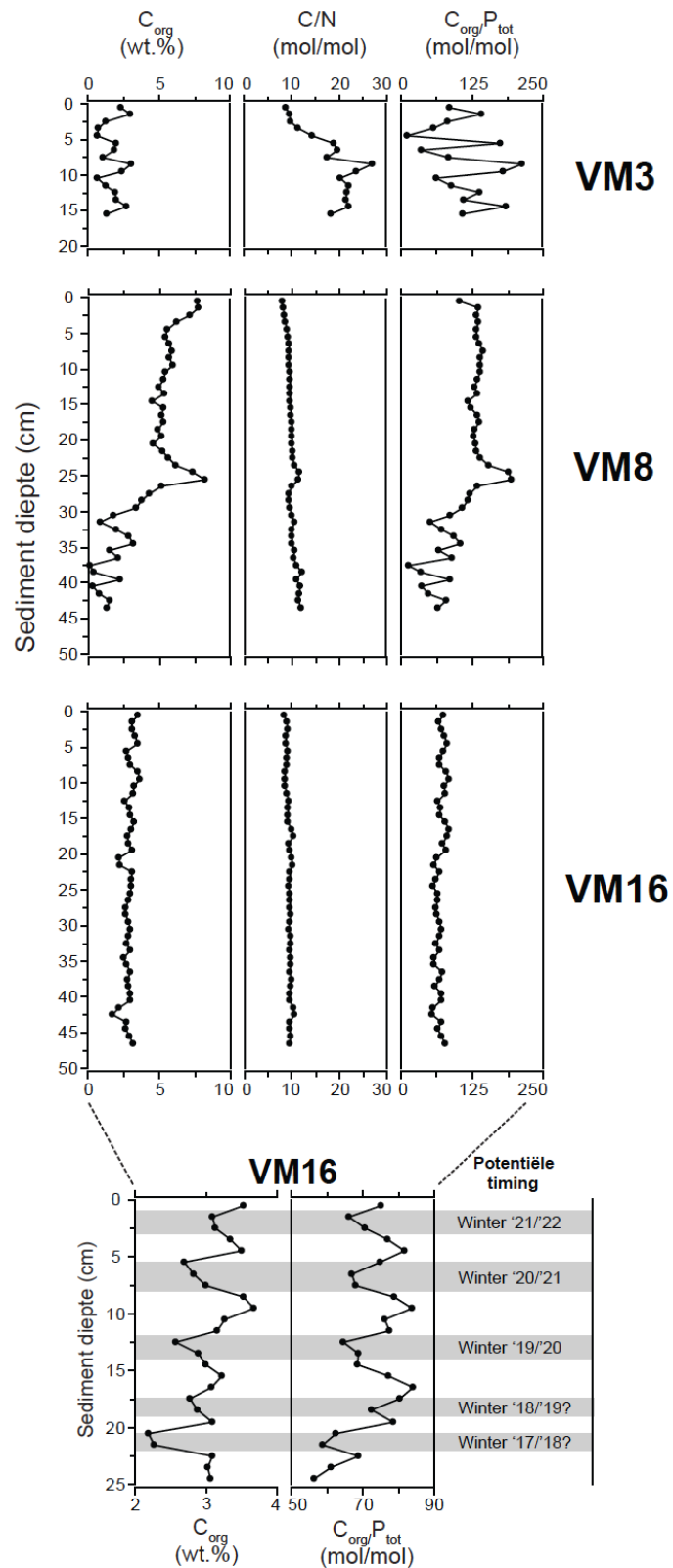
*Tabel 2. Berekende sediment-water uitwisseling voor zuurstof (O₂), waterstofsulfide (H₂S), ammonium (NH₄) en methaan (CH₄) voor de ondiepe en diepe monsterlocaties VM3, VM8 en VM16. Positieve getallen: flux uit het sediment; negatieve getallen: flux het sediment in. *De zuurstofvraag is een schatting en is berekend als de zuurstof flux plus tweemaal de som van de flux van waterstofsulfide, ammonium en methaan (zie Box 1). De zuurstofopname in de kamer van de lander is alleen beschikbaar voor VM8 en VM16.*

	O ₂	H ₂ S	NH ₄	CH ₄	Zuurstof Vraag*	Zuurstof opname lander
Locatie & tijd	mmol m ⁻² d ⁻¹					
VM3 ondiep juni	-7.1	0	0.7	0	9	-
VM8 ondiep juni	-9.9	0	0.6	0	11	-
VM16 ondiep juni	-16.6	0	1.0	0	19	-
VM3 diep juni	0	0.1	5.0	0	10	-
VM3 diep juli	-26.3	0	12.0	0	50	-
VM8 diep juni	0	9.1	7.2	0	33	-
VM8 diep juli	0	7.6	13.9	0	43	0
VM16 diep juni	0	29.6	34.6	1.1	131	-
VM16 diep juli	0	22.5	28.9	1.7	106	109

De nalevering van waterstofsulfide, ammonium, methaan uit de bodem hangt mede af van de dikte van het pakket met organisch-rijk slib. Op locatie VM3 bestaat het oppervlakte sediment uit een mengsel van zand en organisch-rijk slib (met een C_{org} gehalte van ca. 2.5 gewichtsprocent; Figuur 10). Vanwege de toenemende aanwezigheid van zand op diepte was het niet mogelijk om het sediment dieper dan 15 cm te bemonsteren. Op locatie VM8 is er sprake van een sliblaag van tenminste 25 tot 30 cm, terwijl op locatie VM16 het bemonsterde sediment (~45 cm) geheel uit slib bestaat. De organisch C/N ratios van ca. 8-9 voor de sliblaag geven aan dat het hier voornamelijk om marien organisch materiaal gaat (N.B.: terrestrisch organisch materiaal heeft vaak een $C/N > 20$; e.g. Meyers, 1994). In de Grevelingen zien we dat C_{org} gehalten van het sediment op locaties met een hoge sedimentatiesnelheid jaarlijkse cycli vertonen, met hoge waarden in de zomer en lage in de winter (e.g. Egger et al., 2016). Op locatie VM16 lijkt dit ook het geval te zijn (Figuur 10). Dezelfde cycli zijn ook zichtbaar in de $C_{org}/\text{totaal P}$ ratios. Als dit inderdaad jaarlijkse cycli zijn, dan ligt de sedimentatiesnelheid op locatie VM16 rond de 5 cm per jaar.



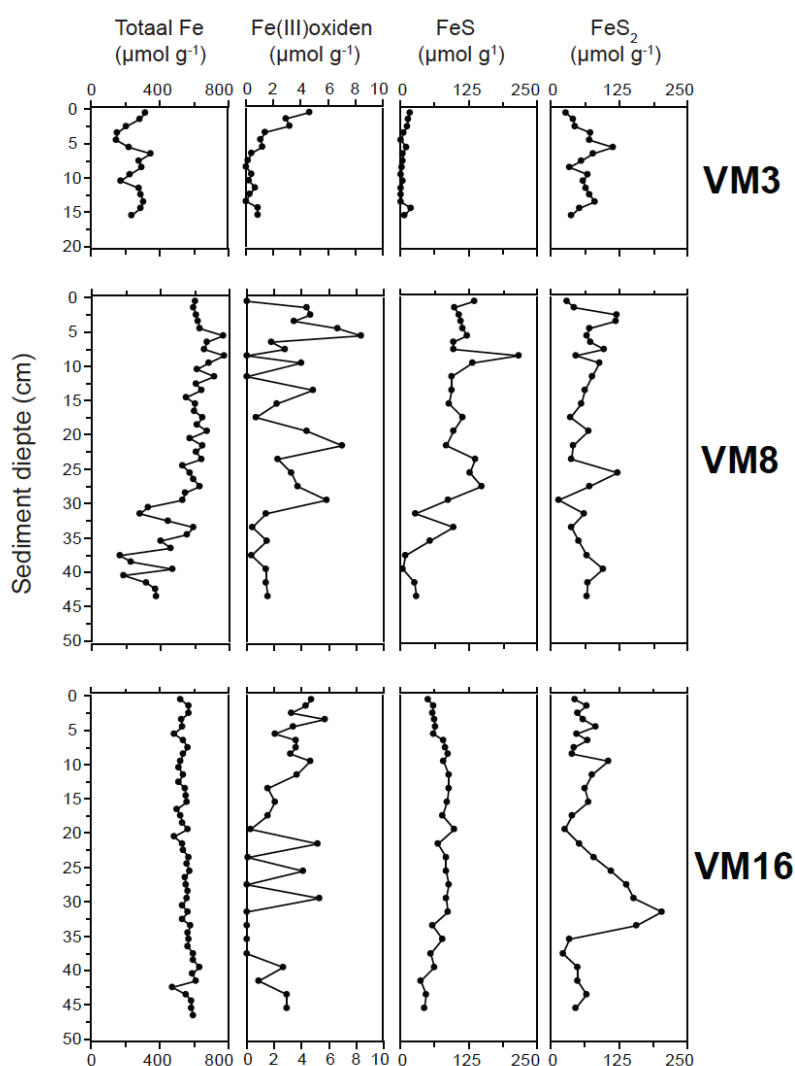
Foto: Oostelijk deel van het Veerse Meer tijdens monsternamen op 28 juni 2022. Aan de horizon is de zendmast in Wolphaartsdijk zichtbaar.



Figuur 10. Organisch C, organisch C/N en organisch C/totaal P in het sediment van de diepe locaties VM3, VM8 en VM16 in juli 2022. Wt%: gewichtsprocent.

4.3 IJzeroxiden als buffer voor waterstofsulfide

In de sedimenten van de diepe locaties VM3, VM8 en VM16 is bij het sediment-water oppervlak waterstofsulfide aanwezig. Dit betekent dat er weinig reactieve ijzeroxiden in het sediment aanwezig zijn die waterstofsulfide bufferen. De resultaten van de Fe metingen voor het sediment bevestigen dit (Figuur 11). We zien op alle drie de diepe locaties dat er, zoals verwacht in dit soort fijnkorrelige sedimenten (Raiswell en Canfield, 2012), aanzienlijke concentraties ijzer in het sediment aanwezig zijn (totaal ijzer tot 800 $\mu\text{mol/g}$). Echter, op alle 3 locaties is de concentratie sterk reactieve ijzeroxides vrijwel te verwaarlozen ($< 9 \mu\text{mol/g}$). We zien wel aanzienlijke hoeveelheden ijzer monosulfide (FeS) en/of pyriet (FeS_2) in het sediment. Het overig ijzer is aanwezig in de vorm van minder reactieve ijzeroxiden en ijzer in klei. Deze resultaten geven aan dat er in het Veerse Meer een onbalans is tussen de aanvoer van ijzeroxiden en productie van waterstofsulfide. Daardoor kunnen er in het sediment grote hoeveelheden waterstofsulfide accumuleren. Deze waterstofsulfide is het resultaat van sulfaatreductie direct of indirect gekoppeld aan de anaerobe afbraak van organisch materiaal.



Figuur 11. Sediment profielen van totaal ijzer, ijzeroxiden (Fe(III)oxiden), ijzer(mono)sulfide (FeS) en pyriet (FeS₂) voor de diepe locaties VM3, VM8 en VM16 zoals bepaald in juli 2022.

5. Conclusies en advies voor monitoring

In deze studie hebben we een 8-tal locaties in het Veerse Meer bestudeerd. Hoewel het aantal stations niet voldoende is voor een kwantitatieve extrapolatie op de schaal van het hele meer, komen er wel duidelijke en onderling consistente trends naar voren.

De sedimenten in het Veerse Meer die hier bemonsterd zijn hebben een zuurstofvraag die varieert van ca. 10 in de ondiepe delen en in het westen tot $>100 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in het oosten. De west-oost gradiënt in zuurstofvraag is tegengesteld aan die van de zuurstofloosheid in de waterkolom in de diepe delen: uit de monitoring blijkt dat juist de westelijke en centrale delen van het Veerse Meer het meest gevoelig zijn voor zuurstofloosheid. Dit illustreert de belangrijke rol van ventilatie van de waterkolom bij het voorkomen van zuurstofloosheid: als er voldoende verticale menging is, zal ook bij een hoge zuurstofvraag geen zuurstofloosheid optreden. Echter, als in het oostelijke deel van het Veerse Meer de menging wegvalt dan zal dat leiden tot grote waterkwaliteitsproblemen.

We vinden in de diepe delen van het Veerse Meer weinig reactieve ijzeroxiden in het sediment. Dit betekent dat er een onbalans is tussen de aanvoer van ijzeroxiden en de productie van waterstofsulfide in het sediment. Daardoor kan bij zuurstofloosheid in het bodemwater waterstofsulfide ontsnappen naar de waterkolom. Vanwege het dikkere slibpakket is het risico daarop in het centrale en oostelijke deel van het Veerse Meer het hoogst. We zien inderdaad in juli 2022 op de locatie in het centrale deel, VM8, waterstofsulfide in het zuurstofloze water verschijnen. Het is niet zo dat zuurstofloosheid in het water altijd leidt tot de aanwezigheid van waterstofsulfide: onderzoek in andere mariene systemen laat zien dat de aanvoer van ijzeroxiden en de buffering van waterstofsulfide met de tijd en plaats kan variëren. Dit geldt bijvoorbeeld voor delen van de Grevelingen (Seitaj et al., 2015).

In het westelijk deel van het Veerse Meer is de stratificatie niet altijd even stabiel. We zien in 2022, bijvoorbeeld, dat een periode van zuurstofloosheid ook midden in de zomer kan eindigen door menging van de waterkolom. Als er waterstofsulfide in de zuurstofloze waterkolom is geaccumuleerd zou dat kunnen leiden tot opwaartse menging van waterstofsulfide-rijk water. Om het risico hierop beter in te schatten is het aan te bevelen om de meting van waterstofsulfide in de waterkolom op te nemen in de standaard monitoring voor het Veerse Meer van mei t/m september omdat dat de periode is met de grootste kans op zuurstofloosheid. Met name op stations VM3 en VM8 zouden verspreid over de waterkolom iedere 1 tot 2 m watermonsters genomen kunnen worden (tot een totaal van 12 tot 15 monsters per locatie). De beschrijving van de daarvoor benodigde monsterprocedure en de chemische analyse via spectrofotometrie is opgenomen in Appendix A8.

Ons onderzoek laat zien dat microprofielen van zuurstof en waterstofsulfide en poriewater profielen van ammonium en, in mindere mate, methaan gebruikt kunnen worden om een beeld te krijgen van de zuurstofvraag van het sediment. De hier gebruikte technieken zijn zeer bewerkelijk en het is de vraag of het haalbaar zou zijn om dit op te nemen in de monitoring. Bij wijzigingen in het beheer zou het wel aan te raden zijn om bijvoorbeeld eens per jaar in de zomer met microprofiel-apparatuur de aanwezigheid van zuurstof en waterstofsulfide dichtbij het sediment-water oppervlak te bepalen (bijvoorbeeld in de bovenste 5 cm van het sediment).

6. Referenties

- APHA, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 11 editors. American Journal of Public Health 51, 940.
- Bange, H.W., 2006. Nitrous oxide and methane in European coastal waters. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 70, 361-374.
- Breitburg, D., Levin, L.A., Oschlies, A., Grégoire, M., Chavez, F.P., Conley, D.J., Garçon, V., Gilbert, D., Gutiérrez, D., Isensee, K., Jacinto, G.S., Limburg, K.E., Montes, I., Naqvi, S.W.A., Pitcher, G.C., Rabalais, N.N., Roman, M.R., Rose, K.A., Seibel, B.A., Telszewski, M., Yasuhara, M., en Zhang, J., 2018. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science* 80, 359.
- Canfield, D.E., en Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology* 7, 385-392.
- Craeymeersch, J.A.M., en De Vries, I., 2007. Waterkwaliteit en ecologie Veerse Meer: het tij is gekeerd. Eerste evaluatie van de veranderingen na de ingebruikname van de ‘Katse Heule’. Rijksinstituuut voor Kust en Zee (RWS RIKZ), Middelburg, RIKZ/2007.008, 86 pp.
- Dellwig O., Leipe T., Marz C., Glockzin M., Pollehne F., Schnetger B., Yakushev E.V., Bottcher M.E., en Brumsack H.J., 2010. A new particulate Mn-Fe-P-shuttle at the redoxcline of anoxic basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 7100–7115.
- Egger, M., Lenstra, W., Jong, D., Meysman, F.J.R., Sapart, C.J., Van Der Veen, C., Röckmann, T., Gonzalez, S., en Slomp, C.J., 2016. Rapid sediment accumulation results in high methane effluxes from coastal sediments. *PloS One* 11, 1–22.
- Van Gijzen, L., 2021. Hypothesen voor de vissterfte in het Veerse Meer. Stageverslag Rijkswaterstaat. 18pp.
- Grasshoff, K., Kremling, K., en Ehrhardt, M., 1999. *Methods of Seawater Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim/Deerfield Beach, Florida, 600 pp.
- Hagens, M., Slomp, C.P., Meysman, F., Seitaj, D., Harlay, J., Borges, A., en Middelburg, J., 2015. Biogeochemical processes and buffering capacity concurrently affect acidification in a seasonally hypoxic coastal marine basin. *Biogeosciences* 12, 1561-1583.
- Hansen, M.H., Ingvorsen, K., en Jorgensen, B.B., 1978. Mechanisms of hydrogen sulfide release from coastal marine sediments to the atmosphere. *Limnology and Oceanography* 23, 68-76.
- van Helmond, N.A.G.M., Robertson, E.K., Conley, D.J., Hermans, M., Humborg, C. Kubeneck, J., Lenstra, W.K., en Slomp, C.P., 2020. Removal of phosphorus and nitrogen in sediments of the eutrophic Stockholm archipelago, Baltic Sea. *Biogeosciences* 17, 2745–2766.
- Hermans, M., Lenstra, W.K., Hidalgo-Martinez, van Helmond, N.A.G.M., Witbaard, R., Meysman, F.J.R., Gonzalez, S., en Slomp, C.P., 2019a. Abundance and biogeochemical impact

of cable bacteria in Baltic Sea sediments. *Environmental Science & Technology* 53, 7494-7503.

Hermans, M., Lenstra, W.K., van Helmond, N.A.G.M., Behrends, T., Egger, M., Seguret, M.J.M., Gustafsson, E., Gustafsson, B.G., en Slomp, C.P., 2019b. Impact of natural re-oxygenation on the sediment dynamics of manganese, iron and phosphorus in a euxinic Baltic Sea basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 246, 174–196.

Hermans, M., Astudillo Pascual, M., Behrends, T., Lenstra, W.K., Conley, D.J., en Slomp, C.P., 2021. Coupled dynamics of iron, manganese and phosphorus in brackish coastal sediments populated by cable bacteria. *Limnology and Oceanography* 66, 2611-2631.

Holland, A.M.B.M., Berrevoets, C.M., Consemulder, J., Peperzak, L., Stikvoort, E.C., Twisk, F., Wetsteyn, L.P.M.J., Wolfstein, K., van der Male, C., Pieters, J.P.F., van der Pluym, A.M., Lievense, P., en Schep, I., 2004. *Veerse Meer aan de Oosterschelde: toestand ecosysteem Veerse Meer vóór ingebruikname doorlaatmiddel*. Rijkswaterstaat, Rijksinstituut voor Kust en Zee & Directie Zeeland, Middelburg, Rapport RIKZ/2004.007, 72 pp.

Jørgensen, B.B., 2019. Sulfur Biogeochemical Cycle of Marine Sediments. *Geochemical Perspectives* 10, 145-307.

Jørgensen, B.B., Wenzhöfer, F., Egger, M., en Glud, R.N., 2022. Sediment oxygen consumption: Role in the global marine carbon cycle. *Earth Science Reviews* 228, 103987.

Laffoley, D. en Baxter, J.M., 2019. *Ocean Deoxygenation: Everyone's Problem. Causes, impacts, consequences and solutions*. IUCN report. 588p.

McGinnis, D.F., Cherednichenko, S., Sommer, S., Berg, P., Rovelli, L., Schwarz, R., Glud, R.N., en Linke, P., 2011. Simple, robust eddy correlation amplifier for aquatic dissolved oxygen and hydrogen sulfide flux measurements. *Limnology and Oceanography: Methods* 9(8), 340-347.

Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289–302.

Prins, T.C., en Vergouwen, S.A., 2015. *Bekkenrapport Veerse Meer 2000-2014*. Deltares, Delft, rapport nr 1220248-000-ZKS-0010, 134 pp.

Prins, T.C., Nolte, A., Buckman, L., en Stolte, W., 2022. *Systeemanalyse Veerse Meer*. Deltares en Rijkswaterstaat (concept).

Raiswell, R. en Canfield, D., 2012. The iron biogeochemical cycle. Past and Present. *Geochemical Perspectives* 1, 1-220.

Reed, D.C., Gustafsson, B.G., en Slomp, C.P., 2016. Shelf-to-basin iron shuttling enhances vivianite formation in deep Baltic Sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 434, 241-251.

Schulz, H.D., en Zabel, M., 2006. *Marine Geochemistry*. 2nd edition. Springer. 574p.

Seitaj, D., Schauer, R., Sulu-Gambari, F., Hidalgo-Martinez, S., Malkin, S., Burdorf, L.D.W., Slomp, C.P., en Meysman, F.J.R., 2015. Cable bacteria in the sediments of seasonally hypoxic basins: a microbial “firewall” against euxinia. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112, 13278-13283.

Skei, J., 1983. Geochemical and sedimentological considerations of a permanently anoxic fjord – Framvaren, South Norway. *Sedimentary Geology* 36, 131-145.

Sulu-Gambari, F.A., Seitaj, D., Behrends, T., Banerjee, D., Meysman, F., en Slomp, C.P., 2016. Impact of cable bacteria on sedimentary iron and manganese dynamics in a seasonally-hypoxic marine basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 192, 49-69.

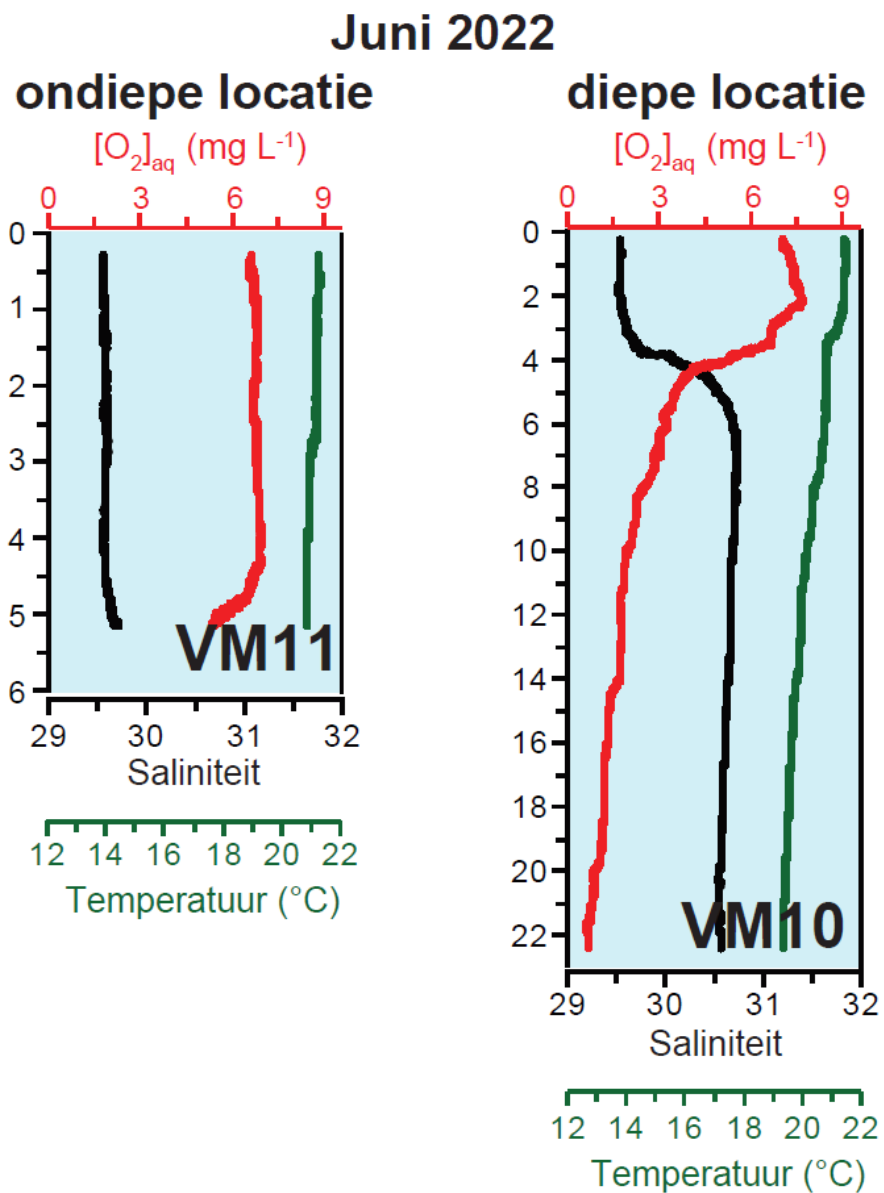
Sulu-Gambari, F., Hagens, M., Behrends, T., Seitaj, D., Meysman, F.J.R., Middelburg, J., en Slomp, C.P., 2018. Phosphorus cycling and burial in sediments of a seasonally hypoxic marine basin. *Estuaries and Coasts* 41, 921-939.



Foto: Veere gefotografeerd vanaf NIOZ-onderzoeksschip Navicula tijdens monstername op 28 juni 2022.

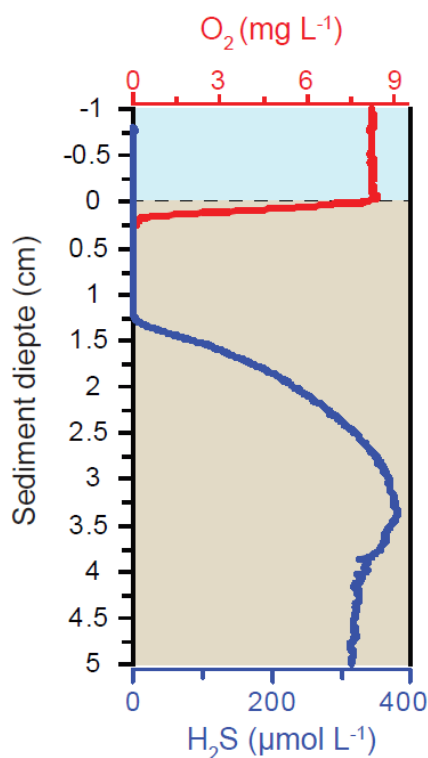
7. Appendix

A1. Waterkolom CTD-, micro- en poriewater profielen VM10 en VM11 juni 2022

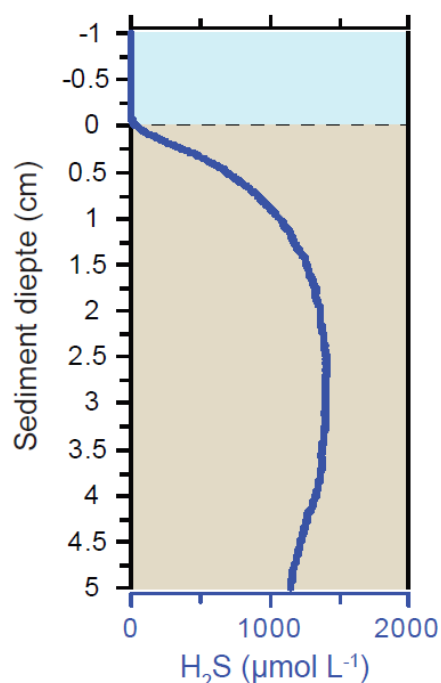


Zuurstofconcentratie, saliniteit en temperatuur als functie van de waterdiepte op de diepe en ondiepe locatie (bij) VM10 en VM11 (Tabel 1; Figuur 1) in het Veerse Meer in juni 2022 tijdens de meetcampagne met het schip de Navicula.

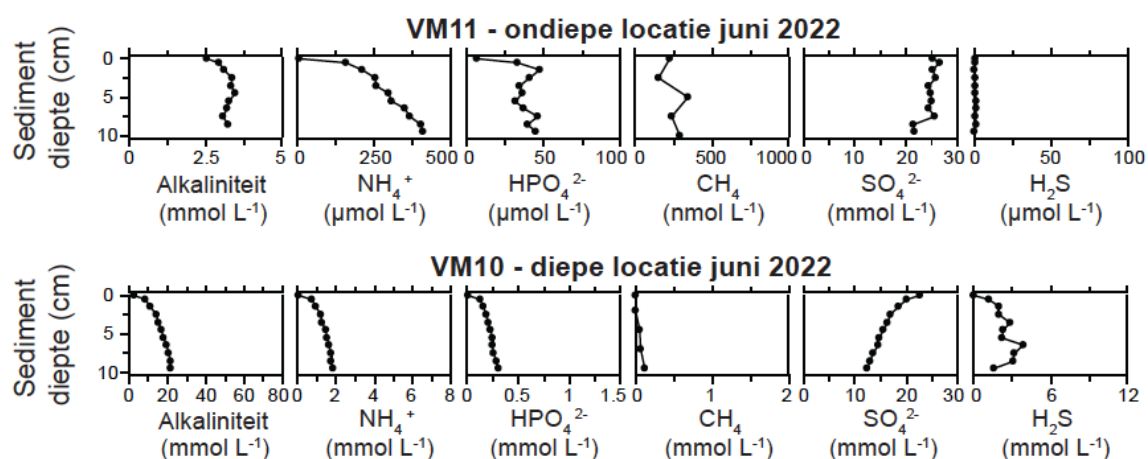
VM11 ondiepe locatie juli 2022



VM10 diepe locatie juni 2022

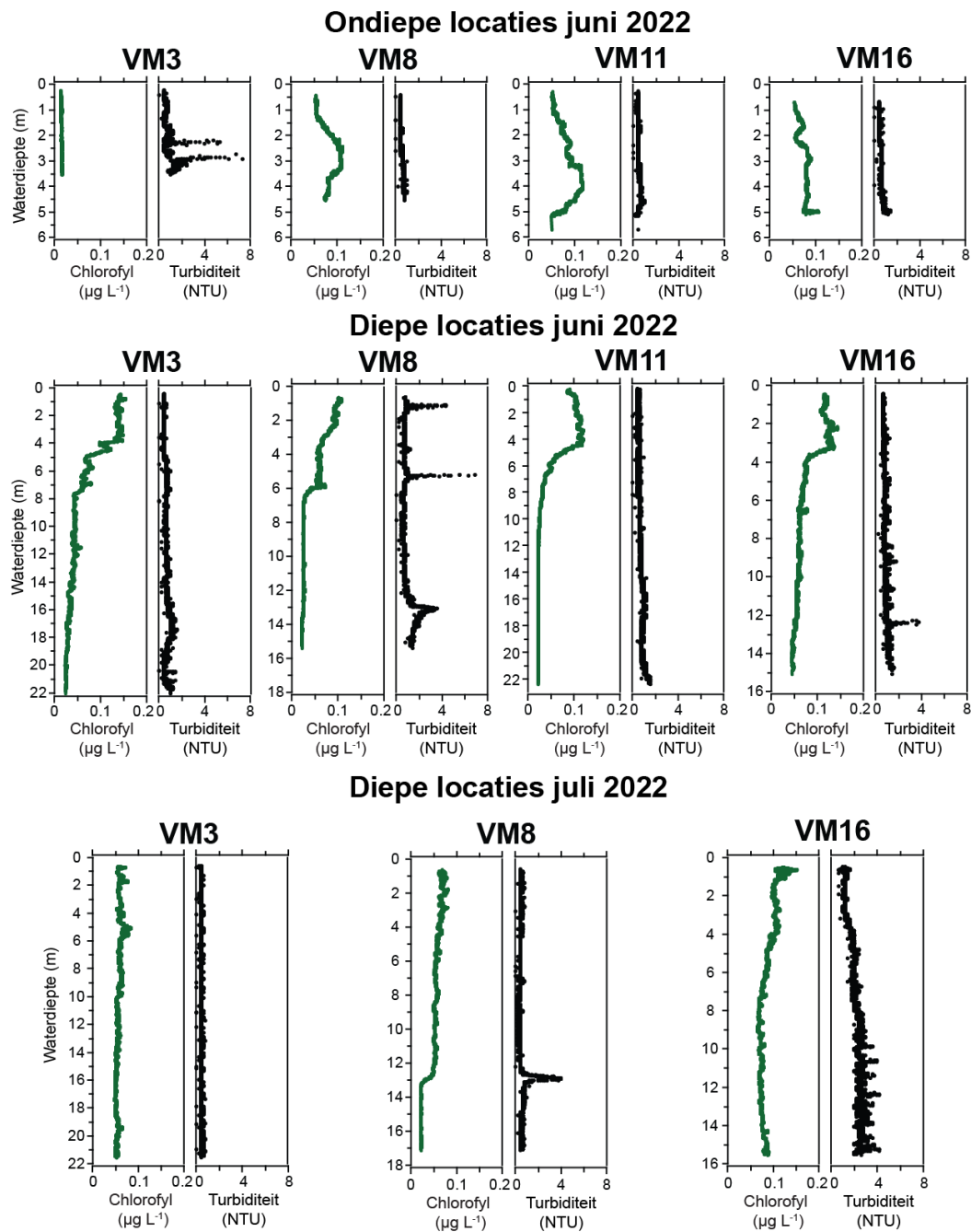


Diepteprofielen van zuurstof en waterstofsulfide in de bovenste 5 cm van het sediment op de ondiepe en diepe locatie (bij VM11 en VM10 (Tabel 1; Figuur 1) in het Veerse Meer in juli (VM11) en juni (VM10) 2022.



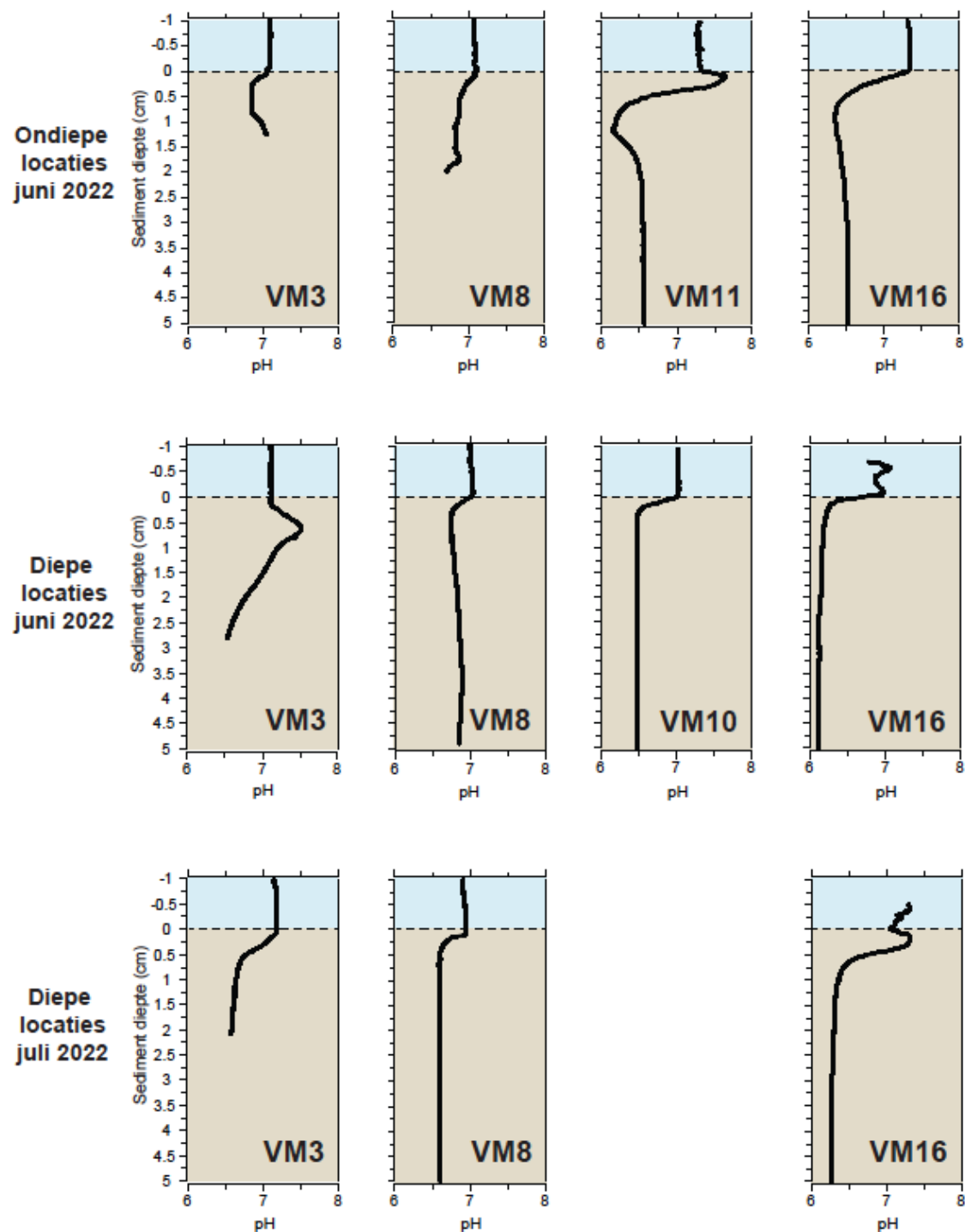
Poriewater profielen van alkaliniteit, ammonium, fosfaat, methaan, sulfaat en waterstofsulfide voor de locaties bij VM11 (ondiep) en VM10 (diep) in juni 2022.

A2. Waterkolom profielen chlorofyl en turbiditeit



Chlorofyl en turbiditeit als functie van de waterdiepte op de ondiepe en diepe locaties (bij VM3, VM8, VM10, VM11 en VM16 (Tabel 1; Figuur 1) in het Veerse Meer in juni en juli 2022 tijdens de meetcampagnes met het schip de Navicula. Op alle locaties (m.u.v. van VM3 in juli) is de chlorofyl concentratie in het bovenste deel van de waterkolom (0 tot 13 m, variërend per locatie) verhoogd ten opzichte van het diepere water. Dit wijst op een bloei van phytoplankton. Bij VM3 is geen trend met de diepte te zien wat in overeenstemming is met de sterkere verticale menging van het water in vergelijking met de overige locaties. Er zijn, m.u.v. VM8, geen duidelijke trends in turbiditeit met de diepte te zien. Een scherpe piek in turbiditeit bij de redoxcline, zoals bij VM8 waargenomen, wijst op de vorming van deeltjes in de waterkolom.

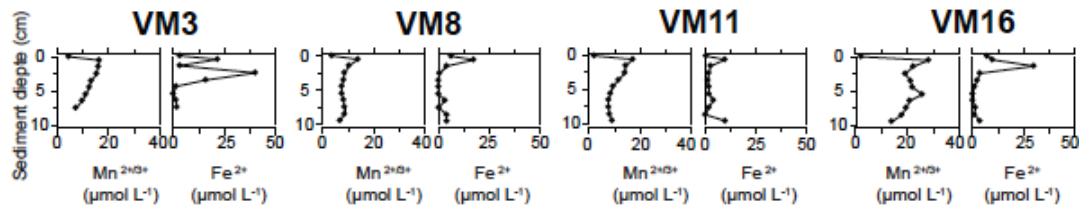
A3. pH profielen sediment



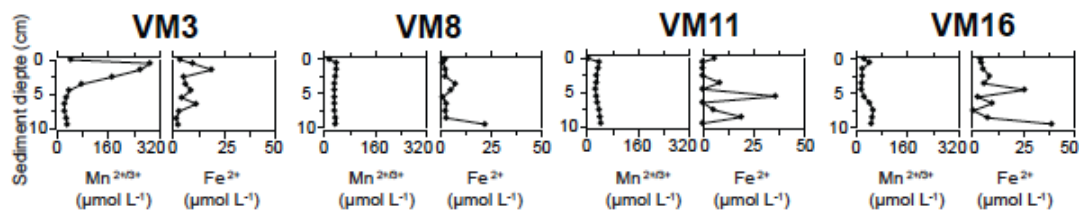
Diepteprofielen van pH in de bovenste 1.5 tot 5 cm van het sediment op de ondiepe en diepe locaties VM3, VM8, VM10, VM11 en VM16 in juni en juli 2022.

A4. Poriewater Mn en Fe

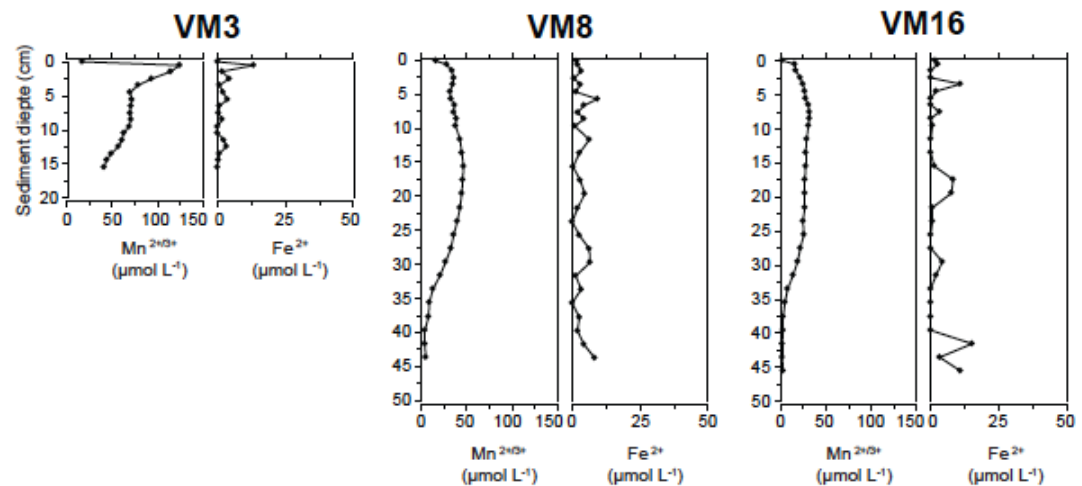
Ondiepe locaties juni 2022



Diepe locaties juni 2022



Diepe locaties juli 2022

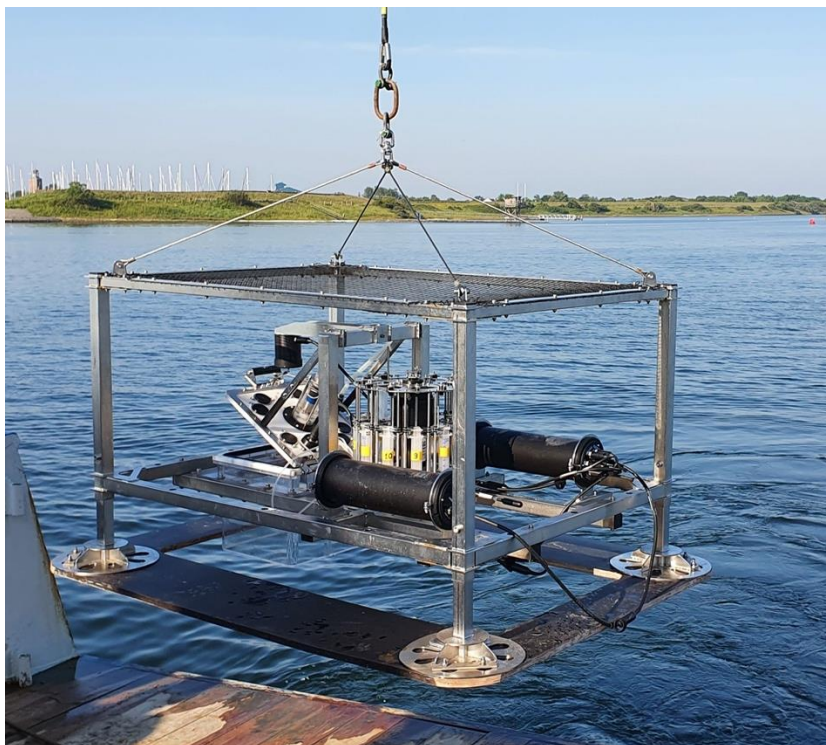


Poriewater profielen van opgelost mangaan ($\text{Mn}^{2+/3+}$) en ijzer (Fe^{2+}) voor de ondiepe en diepe locaties bij VM3, VM8, VM10, VM11 en VM16 in juni en juli 2022.

A5. Niskin sampler



A6. Benthische lander (Unisense)



A7. Foto's sediment kernen (voorbeelden) – juni 2022



VM3 ondiep



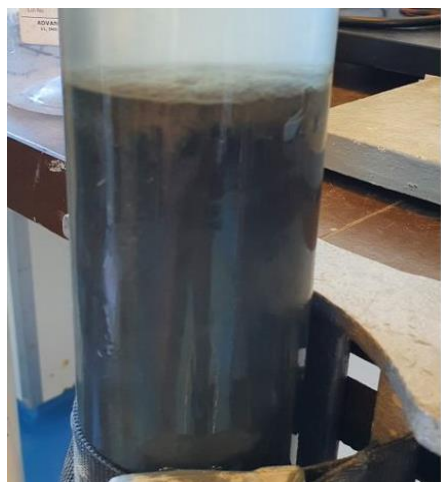
VM3 diep



VM8 ondiep



VM8 diep



VM16 ondiep



VM16 diep

A8. Monsternamen en meting van waterstofsulfide in watermonsters (Engels)

A water sample is taken directly from the Niskin bottle with a 50 ml syringe using clean tubing as a connector, after which a 0.2 μm nylon syringe filter is attached. First a few milliliters are filtered to “rinse” the filter, after which 0.5 ml pore water is added to 2 ml 2% Zinc-acetate for determination of H_2S (storage at 4°C).

H_2S Determination for 0.5 ml porewater or seawater in 2 ml 2% Zinc acetate

Chemicals:

6M HCl:

- Dilute concentrated HCl with an equal amount of demi water.

Diamine reagent:

- Dissolve 0.4 g N,N-dimethyl-1,4-phenylenediamine dihydrochloride (Merck 3067) in about 50 ml 6 M HCl.
- Add 0.6 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- Make up to 100 ml with 6M HCl.

2 % Zinc acetate solution:

- 20 g zinc acetate dihydrate is dissolved in 1000 ml oxygen free water (purged with N_2 for 20 minutes).

Preparing sulphide stocks:

Sulphide stock solution 1: (the solution is not stable, use in a few days, store cool).

- Weigh an empty good closing glass bottle (pyrex 25 ml).
- Fill with oxygen free demi water close and weigh.
- A few crystals $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ are washed quickly with oxygen free demi water. The crystals are immediately dried with filter papers.
- Put the crystals in the pre-weighed glass bottle with demi.water and close the bottle immediately.
- Weigh and dissolve.
- Calculate the concentration. See weighing sheet.

Sulphide working solution 2: Make a solution of 2 mmol S/ L out of the stock solution 1.

- Weigh empty bottle 25 ml.
- Fill with oxygen free demi water add 0.125 ml 2 % zinc acetate solution and weigh.
- Add the calculated amount of the stock solution 1 and weigh.

For higher accuracy, the concentration can be determined by titration.

Calibration:

Make dilutions with the Sulphide working solution 2 in the same matrix as the samples.

- Take 200 ml 2% zinc acetate (same as used for the samples)

- Add 50 ml (Sea)water, the same matrix as for the samples
- Purge this solution with N₂ or Argon

Make standards with concentrations of 0, 4, 8, 16, 32, 55, 80 $\mu\text{mol/L}$.

- Weigh empty bottles for every concentration
- Add about 25 ml purged 2% Zinc acetate/water mixture or less
- Zero the balance with the filled bottle
- Add calculated amount of Sulphide working solution 2
- Weigh
- Repeat for every standard concentration
- Zero the empty balance
- Weigh all the bottles for the total volume

Measurements:

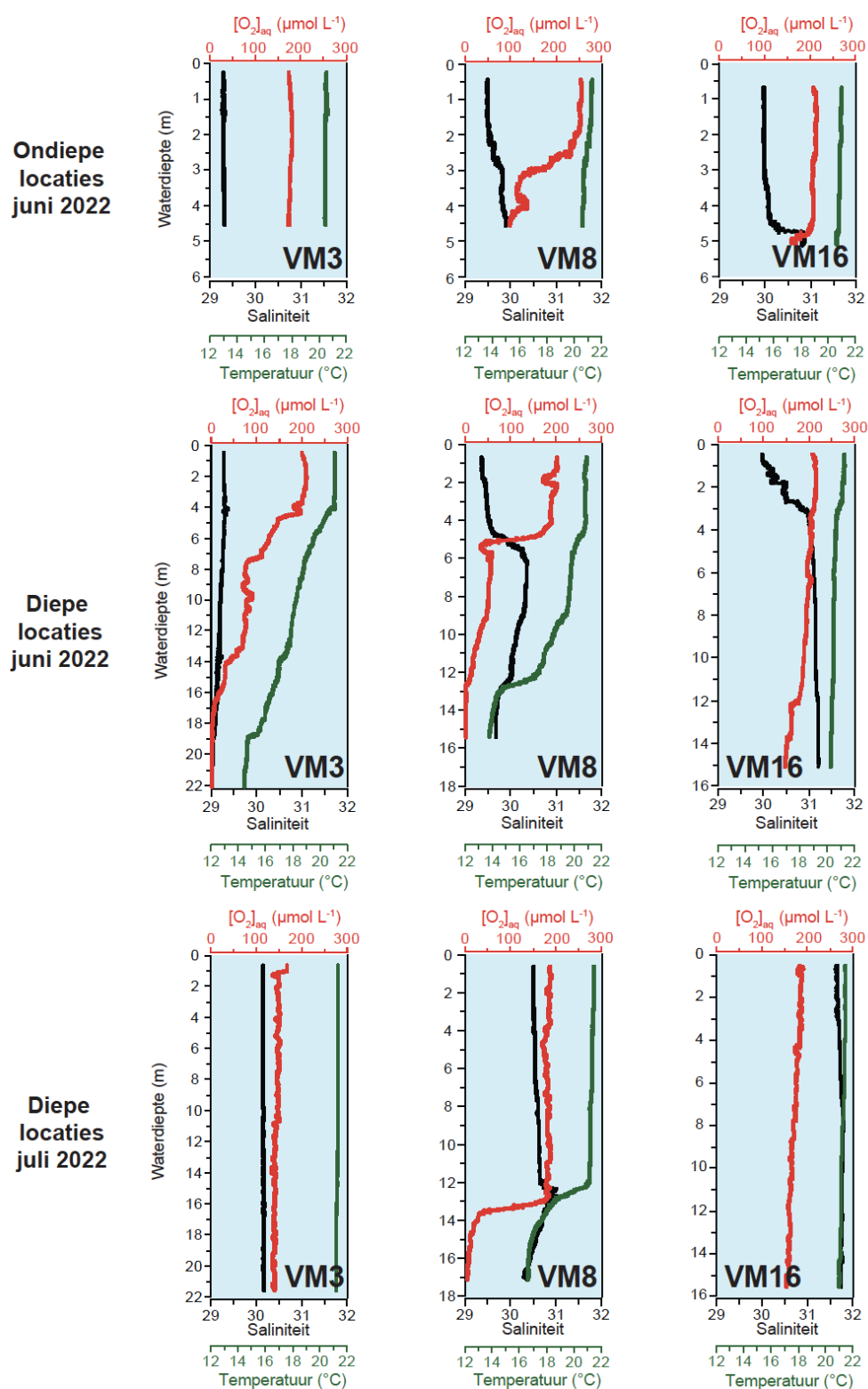
- The precipitated ZnS is carefully resuspended
- Pipet 1.5 ml standard or sample in a disposable cuvette of 2 ml
- Add 0.120 ml Diamine reagent
- Close cuvette immediately to avoid loss of H₂S
- Mix carefully
- The color reaction takes at least 30 minutes. But can be stored up to 24 hours
- The absorption of the blue color is measured at 670 nm. Zero the spectrophotometer with the blank
- Make a polynomial calibration curve and calculate the samples.

If the color blue is darker than the highest standard make a dilution of the sample. For example 10 times: 0.150 ml sample and 1.350 ml of the Zinc acetate water mixture

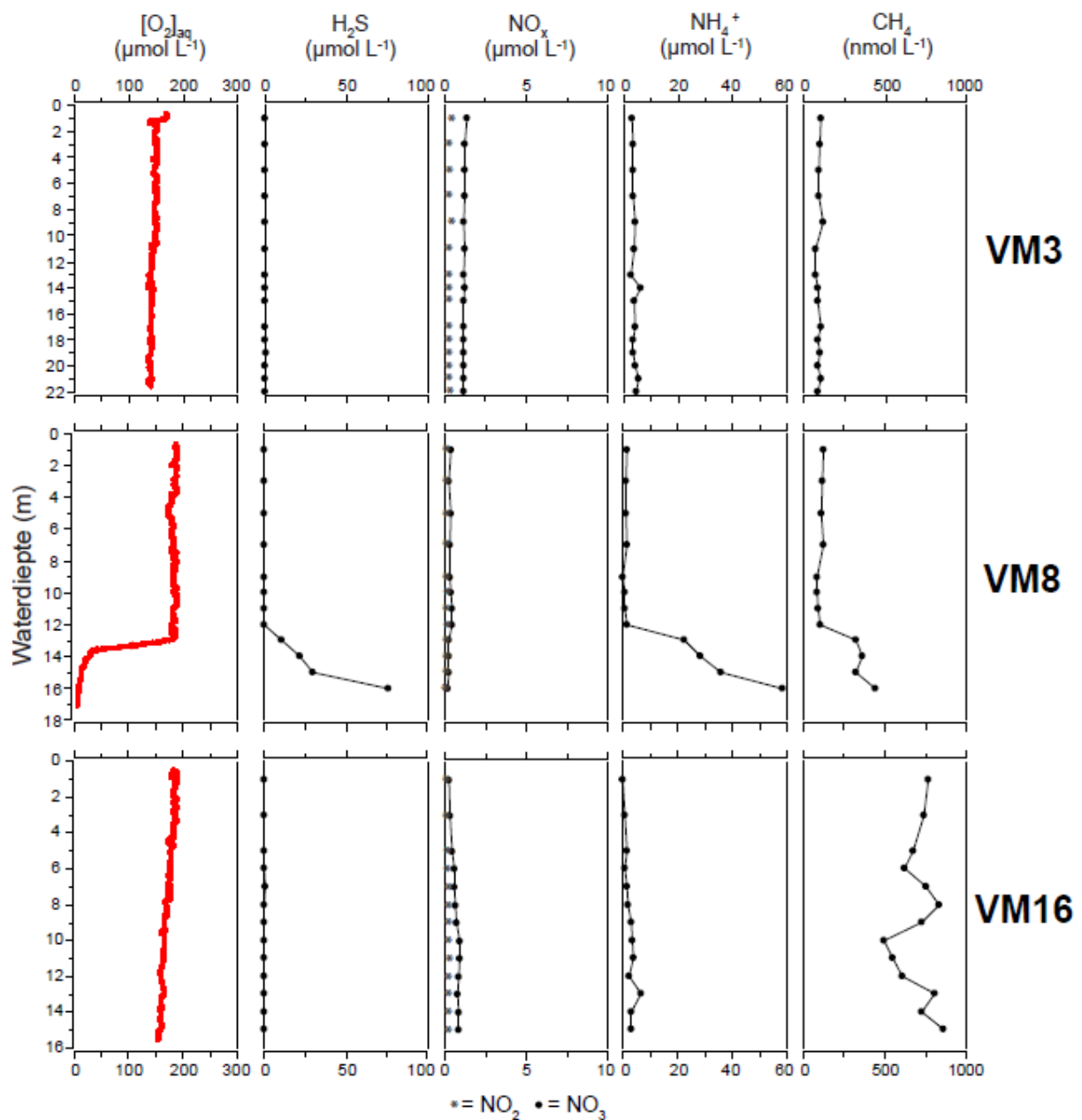
References:

Determination of hydrogen sulphide after Grasshoff et al. (1999).

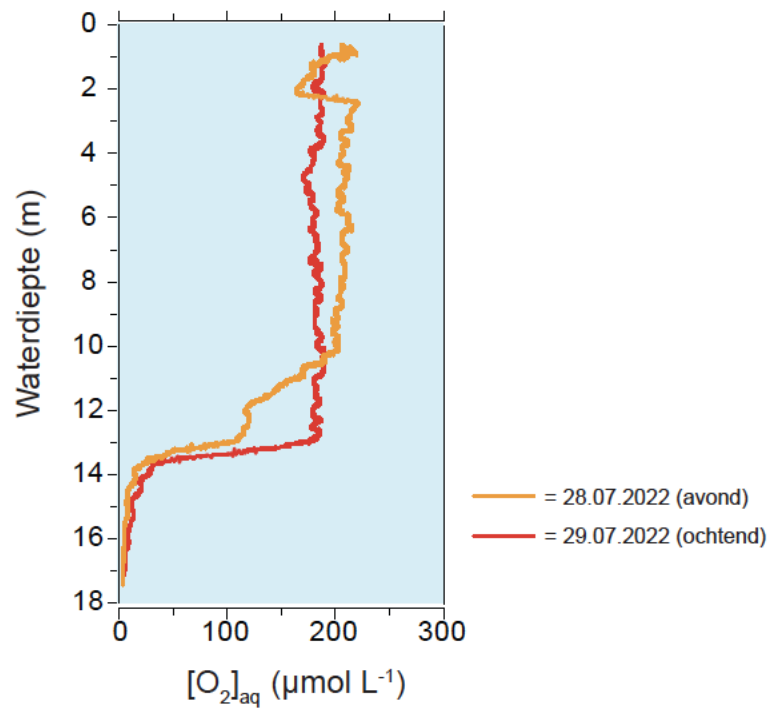
A9. Diepte profielen van zuurstof voor de waterkolom en het sediment in μM



Zuurstofconcentratie (rood), saliniteit (zwart) en temperatuur (groen) in de waterkolom als functie van de waterdiepte op de diepe en ondiepe locaties (bij) VM3, VM8 en VM16 (Tabel 1; Figuur 1) in het Veerse Meer in juni en juli 2022 tijdens de meetcampagne met het schip de Navicula.

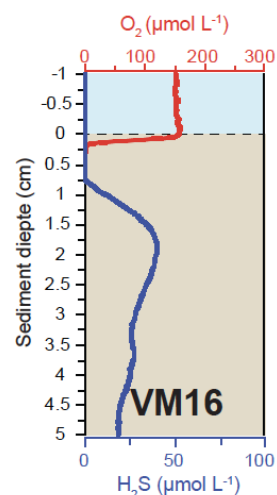
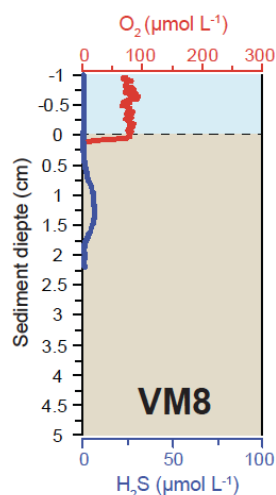
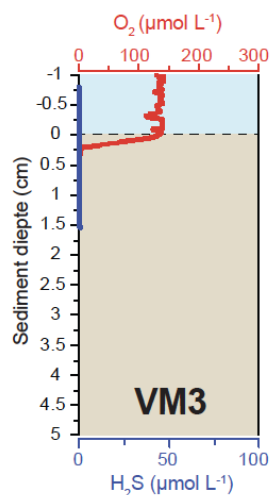


VM8 - juli 2022

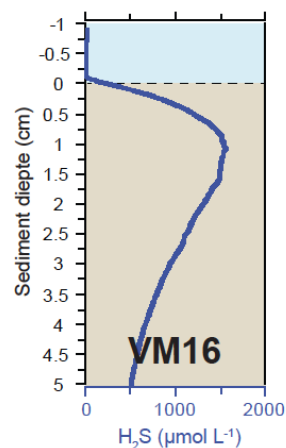
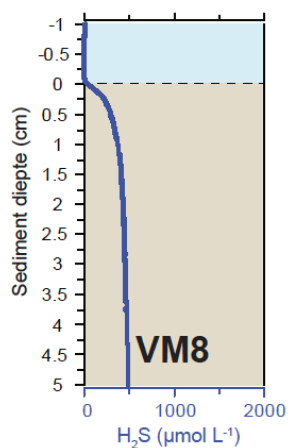
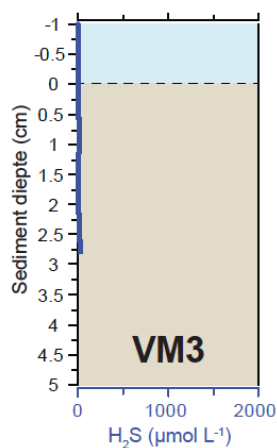


Waterkolom profielen van zuurstof VM8 op 28 (avond) en 29 juli (ochtend) 2022.

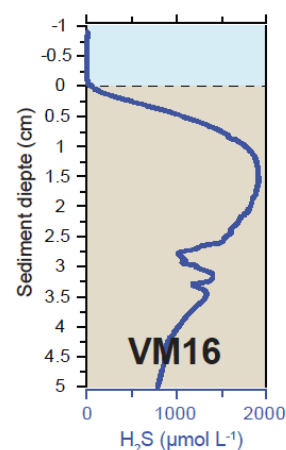
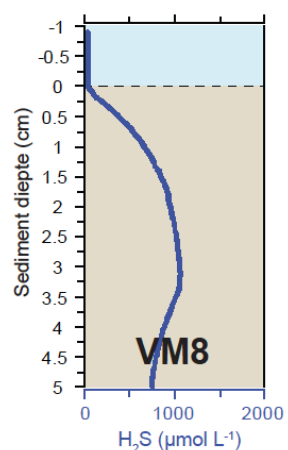
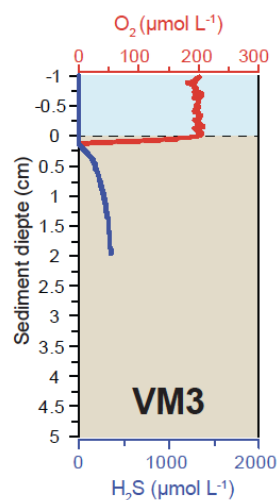
**Ondiepe
locaties
juni 2022**



**Diepe
locaties
juni 2022**



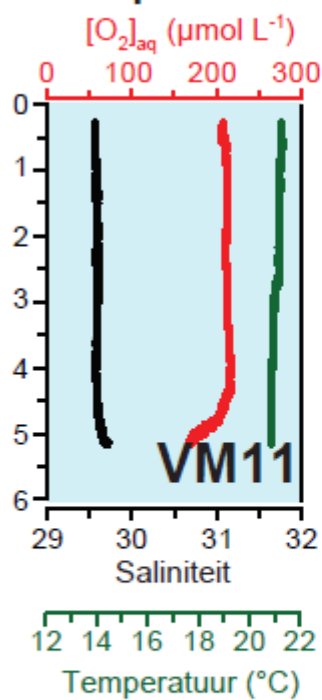
**Diepe
locaties
juli 2022**



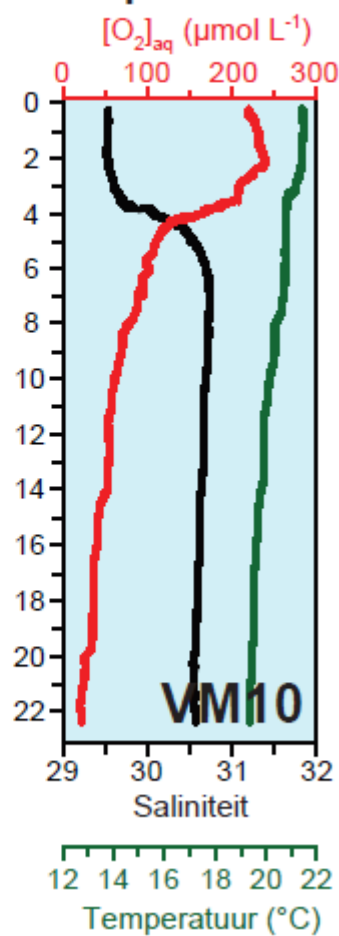
Diepteprofielen van zuurstof en waterstofsulfide in de bovenste 1.5 tot 5 cm van het sediment op de ondiepe en diepe stations VM3, VM8 en VM16 in juni en juli 2022.

Juni 2022

ondiepe locatie

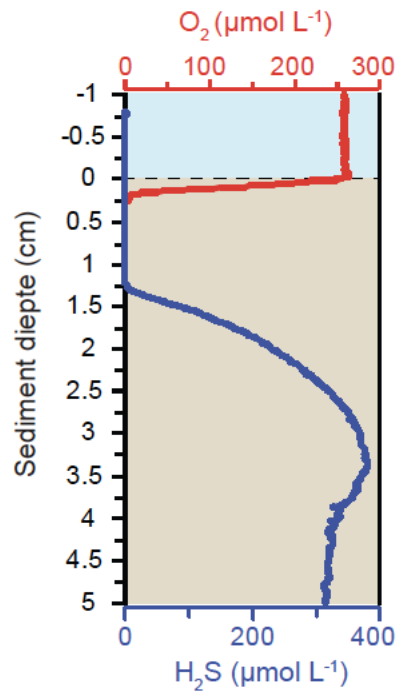


diepe locatie

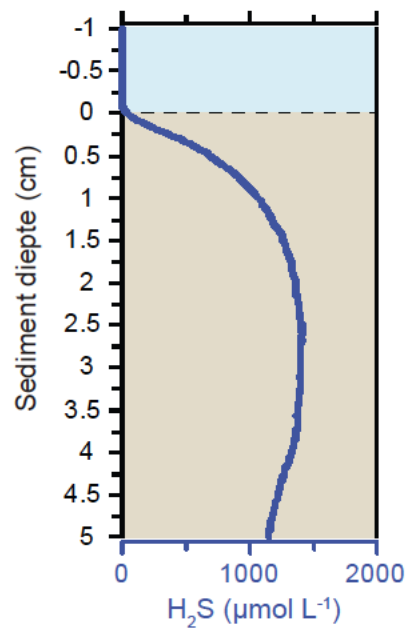


Zuurstofconcentratie, saliniteit en temperatuur als functie van de waterdiepte op de diepe en ondiepe locatie (bij VM10 en VM11 (Tabel 1; Figuur 1) in het Veerse Meer in juni 2022 tijdens de meetcampagne met het schip de Navicula.

**VM11 ondiepe locatie
juli 2022**



**VM10 diepe locatie
juni 2022**



Diepteprofielen van zuurstof en waterstofsulfide in de bovenste 5 cm van het sediment op de ondiepe en diepe locatie (bij) VM11 en VM10 (Tabel 1; Figuur 1) in het Veerse Meer in juli (VM11) en juni (VM10) 2022.