

jaar oude sedimenten. Samen met de observaties van de dinoflagellatencysten wijst dit erop dat het hele gebied van de *Nordic Sea* rond deze tijd afkoelde en dat daarna het moderne circulatiepatroon ging gelden.

Deze omkering van de stroming door de Beringstraat zou veroorzaakt kunnen zijn door de langzame sluiting van de Panamastraat, een oude zeeverbinding gelegen tussen Centraal- en Zuid-Amerika ter hoogte van het huidige Panama. De Panamastraat verbond de Stille Oceaan met de Caraïbische Zee en de Atlantische Oceaan, maar tussen 4,8 en 4,2 miljoen jaar geleden werd deze langzaam ondieper als gevolg van de geleidelijke botsing van de Centraal-Amerikaanse vulkanische boog met het Zuid-Amerikaanse continent. Hierdoor kon er minder water door deze zeeverbinding stromen en dat werd gecompenseerd door een toename van de stroming van de Stille naar de Atlantische Oceaan via de Beringstraat (afb. 3).

Groenland raakt geïsoleerd

In het Vroeg-Pliocene, toen de atmosferische CO₂-concentratie relatief hoog was (ca. 400 ppm), lag er op Groenland een kleinere ijskap dan tegenwoordig. Wellicht waren er kleine, lokale ijskappen in de hooggelegen berggebieden in het zuidoosten van het land. Tegenwoordig zorgt de koude Oost-Groenlandstroming ervoor dat Groenland afgeschermd wordt van het warme Atlantische water dat de Noorse Zee langs de kust van Noorwegen binnenstroomt. Dit zorgt ervoor dat de temperaturen op Groenland laag blijven en daar een grote ijskap kan blijven bestaan. Dit circulatiepatroon ontwikkelde zich dus reeds

in het Pliocene, rond 4,5 miljoen jaar geleden, en had blijkbaar grote gevolgen voor Groenland. De afkoeling van de *Nordic Seas* en het ontwikkelen van een Oost-Groenland-stroming zorgde voor een stabiel en relatief koud klimaat op Groenland. Dit was één van de factoren die, samen met de verder dalende atmosferische CO₂-concentraties, hebben bijgedragen aan de opbouw van een grote ijskap op Groenland in het Laat-Pliocene en Vroeg-Kwartair, rond 2,6 miljoen jaar geleden.

Dit artikel is gebaseerd op onderzoek in het kader van het Norwegian Research Council project "Pliocene East Greenland Current and Sea Ice Evolution".

*Meer informatie is na te lezen via <http://rdcu.be/kyOL>: De Schepper, S., Schreck, M., Beck, K.M., Matthiessen, J., Fahl, K., and Mangerud, G., 2015, Early Pliocene onset of modern Nordic Seas circulation related to ocean gateway changes. *Nature Communications* 6(8659), doi: 10.1038/ncomms9659.*

Dr. Stijn De Schepper heeft geologie en paleontologie gestudeerd aan de Universiteit van Gent en Universiteit van Luik (België), waarna hij gepromoveerd is aan de Universiteit van Cambridge (UK) met een proefschrift over biostratigrafie en paleoecologie van Pliocene dinoflagellaten. Na postdoctoraal werk aan de universiteiten van Bremen (Duitsland) en Bergen (Noorwegen) werkt hij momenteel als Principal Scientist bij Uni Research en het klimaatonderzoekcentrum Bjerknes Centre for Climate Research in Bergen, Noorwegen.

Natuurlijke MOFs: lang niet herkend

door A.J. (Tom) van Loon
Valle del Portet 17, 03726 Benitachell, Spanje
Geocom.VanLoon@gmail.com

MOFs (Metal/Organic Frameworks) zijn kunstmatige, zeer porieuze verbindingen die tal van toepassingen hebben. In een Russische mijn zijn al lang geleden mineralen gevonden die dezelfde samenstelling hebben als sommige MOFs, maar waarvan dat pas nu bekend is geworden.

Chemici hebben gedurende de laatste tientallen jaren steeds vaker verbindingen weten te fabriceren met eigenschappen waaraan bepaalde industrieën behoefte hebben. Tot die verbindingen behoren de MOFs, die in de jaren '90 van de vorige eeuw werden ontwikkeld. Ze lijken vanwege hun zeer grote poriënvolume, veroorzaakt door grote 'gaten' en 'buisen' in hun kristalstructuur (afb. 1), zeer geschikt om andere vloeibare of gasvormige stoffen voor langere of kortere tijd vast te houden: ze vertonen een soort sponswerking. Daarom worden ze wel beschouwd als geschikte materialen voor de opslag van koolzuurgas, dat bij allerlei groot-schalige processen (vooral verbranding van fossiele brandstoffen) anders in de atmosfeer zou worden uitgestoten.

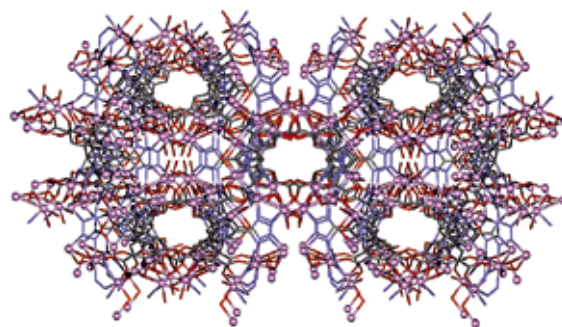
Ook in de natuur blijken nu MOFs te bestaan. Gek genoeg kennen we twee van deze zeldzame mineralen al zo'n zevenig jaar, maar niemand was zich van de bijzondere eigenschappen van deze mineralen bewust. Op een congres van de Geological Society of America (GSA), eerder dit jaar, werd dit in een lezing aangekaart. Inmiddels zijn er al twee publicaties over verschenen.

Kunstmatig en natuurlijk

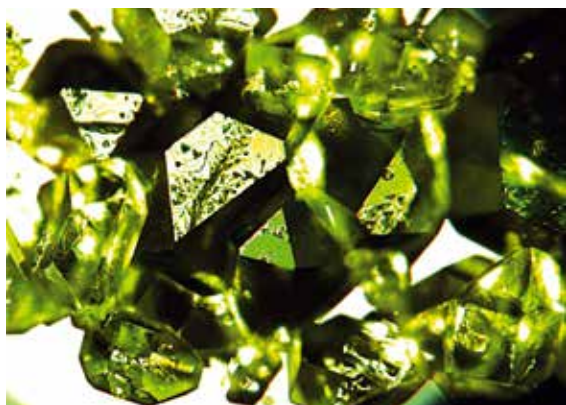
De twee genoemde mineralen werden in de jaren '40 van de vorige eeuw gevonden in een uithoek van de aarde, namelijk een kolenmijn nabij het estuarium van de Lena Rivier in Sakha-

Yakutia, in het oosten van Siberië (Rusland). De mineralen zaten onder de permafrost; die ongunstige omstandigheden leidden ertoe dat er slechts zeer weinig materiaal kon worden verzameld.

De mineralen werden herkend als niet eerder beschreven en als zodanig ook gecatalogiseerd. Ze kregen uiteraard ook namen, die ook beide werden erkend. Ze werden vernoemd naar Russische mineralogen: stepanoviet [NaMgFe³⁺(C₂O₄)₃·8-9(H₂O)] (afb. 2) en (minder gemakkelijk uit te spreken) zhemchuzhnikoviet [NaMgAl(C₂O₄)₃·8-9(H₂O)] (afb. 3). De merkwaardige eigenschappen van deze twee mineralen werden destijds, bij



Afb. 1. Een karakteristiek (driedimensionaal) rooster van een MOF, gekenmerkt door systemen van 'buisen' die voor een grote porositeit zorgen. Bron: Calahorra et al. 2013.



Afb. 2. Kristal van stepanoviet. Bron: *Photographic Guide to Mineral Species*; fotograaf onbekend.

gebrek aan de geavanceerde apparatuur die we nu ter beschikking hebben, echter niet herkend. Niet verwonderlijk: dergelijke eigenschappen waren destijds vrijwel onbekend en er werd dus ook niet naar gezocht.

In 2010 constateerde Tomislav Friščić, hoogleraar aan de McGill Universiteit (Montreal, Canada), dat de structuur van de twee mineralen in veel opzichten gelijkens vertoonde met die van de MOFs die nu in laboratoria worden vervaardigd. Dit viel hem op toen hij een oud artikel in een mineralogisch tijdschrift las. Hij wilde onderzoeken of de twee Russische mineralen inderdaad ook de sponsachtige eigenschappen van de MOFs hadden, maar

het bleek onmogelijk de mineralen voor onderzoek te krijgen: een mijnmuseum in St. Petersburg, waar ze aanwezig moesten zijn, bleek ze niet te kunnen vinden. Ook andere musea, mineralenverkopers en wetenschappers werden tevergeefs benaderd. Een student van Friščić, Igor Huskić, stelde toen voor om te proberen een synthetische versie te maken op basis van de gegevens in het oude artikel. Dat lukte, en de in het universiteitslaboratorium gemaakte stof bleek inderdaad de kenmerkende MOF-eigenschappen te hebben, zoals de

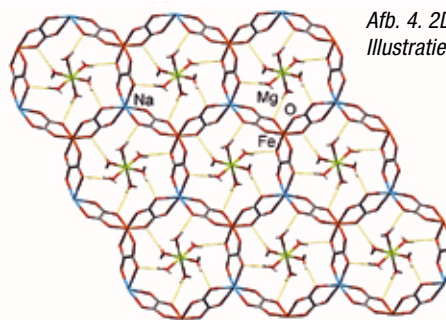


Afb. 3. Kunstmatig gefabriceerde kristallen van zhemchuzhnikoviet. Foto: Igor Huskić.

poreuze structuur die voortvloeit uit hun kristalrooster (afb. 4 en 5). De bevindingen leidden tot een manuscript waarin deze opzienbarende vondst werd beschreven, maar een gerenommeerd tijdschrift (waarvan de naam - terecht - door de onderzoekers niet bekend is gemaakt) weigerde het op basis van de - onterechte - overweging dat de oorspronkelijke beschrijving van de mineralen in een tamelijk onbekend Russisch tijdschrift een onvoldoende basis vormde.

Eind goed, al goed

De grote doorbraak kwam toen de onderzoekers via een ingeschakelde collega uit Venezuela in contact kwamen met twee Russische mineralogen, Sergey Krivovichev (professor aan de Rijksuniversiteit van St. Petersburg) en Igor Pekov (professor aan de Lomonosov Rijksuniversiteit in Moskou). Deze mineralogen wisten de oorspronkelijke mineralen terug te vinden, en de eigenschappen daarvan met moderne hulpmiddelen te onderzoeken. Ze konden zo de eerdere bevindingen, die gebaseerd waren op de kunstmatig vervaardigde 'mineralen', bevestigen

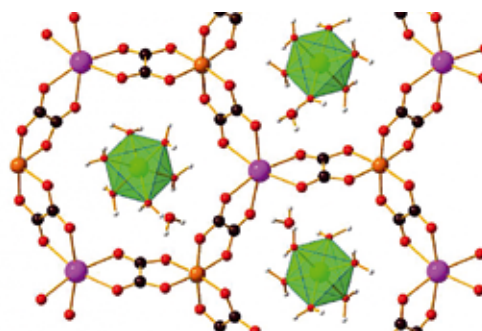


Afb. 4. 2D rooster van stepanoviet. Illustratie: Igor Huskić.

op basis van die natuurlijke exemplaren. Dat leidde tot de presentatie op het GSA-congres. Hun presentatie zorgde voor de nodige opwinding, waarop tal van tijdschriften maar al te graag bereid bleken om een publicatie over deze merkwaardige mineralen op te nemen.

Toepassingen

De belangstelling voor deze mineralen is goed verklaarbaar, want MOFs zijn nogal kostbaar en een natuurlijke vorm in economisch winbare hoeveelheden (waarover overigens nog niets bekend is) zou allerlei mogelijke toepassingen dichterbij kunnen brengen. Daarbij wordt niet alleen gedacht aan de opslag van CO₂ (hoe - vooral politiek - belangrijk tegenwoordig ook geacht), maar ook aan het gebruik als ionenwisselaars (net als zeolieten, maar dan nog efficiënter) en zelfs als ongekend efficiënte brandstofcellen. Dergelijke activiteiten zijn nu betrekkelijk gering in omvang. Volgens de onderzoekers zouden ze nu echter op veel grotere schaal zijn toegepast als men halverwege de vorige eeuw deze kenmerken van stepanoviet en zhemchuzhnikoviet al had gekend.



Afb. 5. 2D rooster van zhemchuzhnikoviet. Illustratie: Luzia Germann en Igor Huskić.

Referenties

- Huskić I., Pekov, I.V., Krivovichev, S.V. & Friščić, T., 2016. Minerals with metal-organic framework structures. *Science Advance* e1600621, 7 pp.
- Krivovichev, S.V., Huskić, I., Pekov, I.V. & Friščić, T., 2016. Minerals with metal-organic framework structures. *Geological Society of America Abstracts with Programs* 48 (7), 191-4.
- Piro, O.E., Echeverría, G.A., GonzálezBaró, A.C. & Baran, E.J., 2016. Crystal and molecular structure and spectroscopic behavior of isotopic synthetic analogs of the oxalate minerals stepanovite and zhemchuzhnikovite. *Physics and Chemistry of Minerals* 43, 287-300.