

MARIENE GEOCHEMIE; HET OCEANISCHE BUFFERSYSTEEM

door

R. D. Schuiling,

Vening Meinesz Laboratorium,
Rijksuniversiteit,
Utrecht.

Schuiling, R. D. Mariene geochemie; het oceanisch buffersysteem (Marine geochemistry; the oceanic buffer system) - Meded. Werkgr. Tert. Kwart. Geol., 11 (2): 37 - 52, 3 figs., juni 1974.

Contrary to some current views, the ocean system is not undergoing an unidirectional development. The chemical composition of the oceans must have remained constant within rather narrow limits during geologic time. All dissolved substances which are transported towards the sea sooner or later become part of oceanic sediments; residence times for any substance are short with respect to the age of the oceans.

The behaviour of NaCl, and its fluctuations with geological time are discussed.

Human impact, and its probable consequences for the oceanic buffer system is mentioned. Knowledge of the behaviour of an element in the steady-state situation can give insight in the behaviour of such an element if it is added to the system in large quantities by human action.

Prof. Dr. R. D. Schuiling, Vening Meinesz Laboratorium voor Geofysica en Chemie, Rijks Universiteit, Lucas Bolwerk 6, Utrecht, The Netherlands.

INHOUD: Samenvatting, p. 38
Inleiding, p. 38
Mechanismen voor verwijdering uit zee, p. 42
Carbonaatevenwichten, het buffermechanisme voor Calcium, p. 43
Andere stoffen waaraan de zee verzadigd is, p. 45
Buffers met kleimineralen, p. 45
Vorming van indampingszouten, p. 48
Zoutafzettingen in de ondergrond van de Middellandse Zee, p. 49
Gedrag van spore-elementen in zee, p. 50
De invloed van de mens, p. 51
Bronnen, p. 52

SAMENVATTING

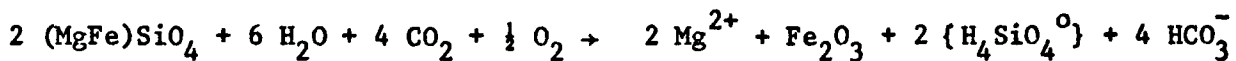
Volgens een nog steeds vrij gangbare geochemische theorie is er een soort eenmalige, gerichte ontwikkeling van de oceanische samenstelling in de geologische tijd geweest.

De samenstelling van zeewater moet evenwel in de loop der geologische geschiedenis redelijk constant geweest zijn. Alle opgeloste stoffen, die met rivieren naar zee worden getransporteerd, worden na korte of lange tijd in mariene sedimenten vastgelegd; de mineralen op de zeebodem vormen buffers, die de samenstelling van het oceanwater binnen vrij nauwe grenzen bepalen. De reactietijden zijn evenwel lang tot zeer lang en plotselinge veranderingen in de toevoer, zoals veroorzaakt door het optreden van de mens, worden nu al merkbaar in de chemische samenstelling van delen van de oceaan.

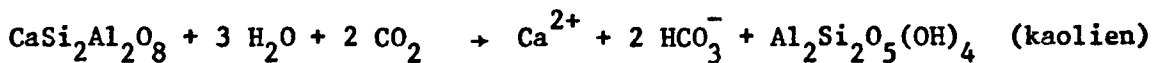
INLEIDING

Een wat primitieve, maar nog altijd zeer populaire manier om de grote geologische processen die zich aan het aardoppervlak afspelen te beschrijven is als volgt. Ergens in de loop van de geschiedenis komt door opheffing een stollingsgesteente bloot te liggen, dat bestaat uit materiaal dat nog nooit aan het aardoppervlak is geweest. Zulk materiaal wordt juveniel genoemd. Dit gesteente begint onder invloed van de atmosfeer te verweren, en het verweerde materiaal wordt door de rivieren naar zee gevoerd. Een gedeelte van dit materiaal wordt als mineraalkorrels of als slib in suspensie vervoerd, en een ander gedeelte gaat in opgeloste vorm naar zee. De oorspronkelijke stollingsgesteenten bestaan voornamelijk uit Fe-Mg-silikaten (bijvoorbeeld olivijn, pyroxeen en amfibool), veldspaten (Na-K-Ca-aluminiumsilikaten) en kwarts (SiO_2). De meeste mineralen zijn watervrij en kunnen bij verwerking worden omgezet in hydroxylhoudende kleimineralen en ijzeroxides.

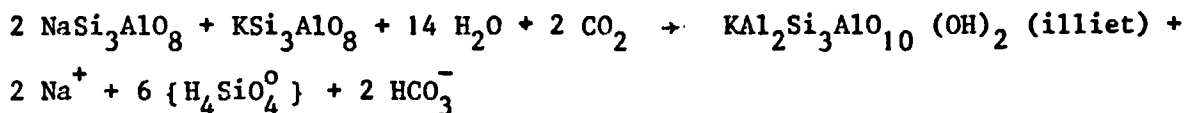
Enkele geschematiseerde vergelijkingen voor verweringsreacties zijn bijvoorbeeld:



(verwerking van olivijn)



(verwerking van Ca-veldspaat)



(verwerking van albiet en orthoklaas)

Zonder verder in de details van de verweringsprocessen te treden, kunnen we opmerken dat steeds de inwerking van CO_2 -houdend regenwater op de

mineralen de beslissende factor is, waarbij een groot gedeelte van de metaal-ionen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ en in mindere mate K^+) in oplossing gaat, naast een niet onaanzienlijk deel van het silicium.

Wat zich in de loop der geologische geschiedenis heeft afgespeeld aan het oppervlak van de aarde zouden we dus kunnen samenvatten met de reactie:

gemiddeld stollingsgesteente + H_2O + CO_2 + gemiddeld sediment + opgeloste stoffen in de oceanen
(zie figuur 1)

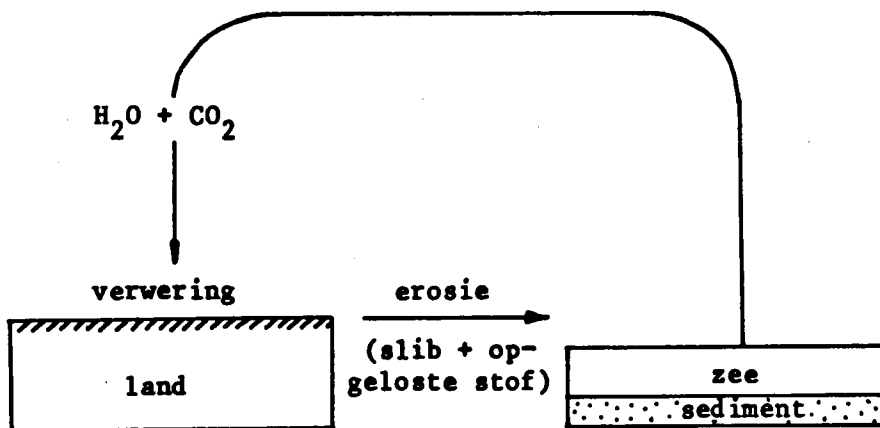
In deze zienswijze zou de hoeveelheid sediment steeds toenemen en de zee steeds zouter worden. We zouden zelfs een berekening van de ouderdom van de oceanen kunnen maken door te kijken hoeveel zout (NaCl) er per jaar door de rivieren wordt aangevoerd. Als we de totale hoeveelheid zout in de oceanen delen door de jaarlijkse toevoer krijgen we de maximale ouderdom van de oceanen. Een berekening als deze zou een ouderdom van 80 miljoen jaar opleveren, wat gezien de ouderdom van de aarde (rond 4,6 miljard jaar) en het feit dat we al uit de vroegste geologische geschiedenis afzettingsgesteenten kennen die in zee gevormd zijn, duidelijk een te lage waarde geeft.

Zonder dat men zich al te grote zorgen om deze discrepantie maakte, gebruikte men de hoeveelheid zout in de oceanen ook om de daarbij horende hoeveelheid sedimenten te berekenen. Dit is namelijk een eenvoudige berekening, indien men het gemiddelde Na-gehalte van stollingsgesteenten en van sedimenten kent; het verschil daartussen is de hoeveelheid zout in zee. Zo kwam men op een laag van 600 m sediment, die over de gehele aarde gevormd zou zijn, sinds het begin van de geologische geschiedenis. Als we nu bedenken dat de oceanen ver van land al bedekt zijn met een sedimentlaag van 500 - 1.000 meter en dat iedere blik op een geologische kaart of een reis door een gebergte al sedimentseries van vaak meer dan 10 km dikte laat zien, en als we bovendien bedenken dat een groot gedeelte van de metamorfe gesteenten ook sedimenten geweest zijn, dan is ook deze schatting veel te laag. Tegen de opvatting van de geologie als een soort eenrichtingsverkeer, een voortschrijdende "omzetting" van stollingsgesteente in sediment zijn dus grote bezwaren aan te voeren.

Laten we daarom de zaak nog eens van een andere kant bekijken. We hebben hierboven al gezien dat een gedeelte van het gesteentemateriaal in opgeloste vorm getransporteerd wordt door rivierwater, dat dus een verdunde oplossing vormt. Deze oplossing stroomt naar zee, waar het water weer verdampt en de opgeloste zouten achterblijven.

De damp keert terug naar land, valt als regen en haalt een nieuwe lading opgeloste stoffen. Reeds in de Bijbel verwondert men zich erover dat de zee niet vol wordt: "Alle beken stromen naar de zee, nochtans wordt de zee niet vol" (Prediker 1, vers 7).

Waarom dit is, begrijpen we nu wel, maar onze verwondering zou zich moeten verleggen naar de vraag: "waarom wordt de zee niet zouter?". Als steeds de opgeloste stoffen in zee achterblijven, dan zou men de zee kunnen beschouwen als een soort ingedikt rivierwater; de concentraties in zee zouden veel hoger zijn, maar de verhoudingen tussen de opgeloste stoffen zouden dezelfde moeten zijn als in gemiddeld rivierwater. We beschikken over voldoende analyses van zeewater en rivierwater om deze veronderstelling te kunnen toetsen (zie tabel 1).



Figuur 1. De exogene cyclus. De complete geochemische cyclus komt tot stand doordat het gevormde sediment weer deel uit gaat maken van nieuwe landmassa's boven zeeniveau.

	<u>rivier</u>	<u>zee</u>	<u>conc. factor</u>
Na ⁺	6,3 ppm	10.760 ppm	1.709
K ⁺	2,3	387	168
Mg ²⁺	4,1	1.294	315
Ca ²⁺	15,0	413	27
HCO ₃ ⁻	58,4	142	2,4
Cl ⁻	7,8	19.353	2.480
SO ₄ ²⁻	11,2	2.712	242

Als zeewater alleen maar ingedikt rivierwater zou zijn, zouden alle concentratiefactoren gelijk moeten zijn. Nu dit evident niet het geval is, moeten we tot de conclusie komen, dat minstens een gedeelte van de opgeloste stoffen de zee na korte of langere tijd weer moet verlaten. Voor sommige stoffen is het ook duidelijk hoe dat in zijn werk gaat. Zo wordt bijvoorbeeld het element Calcium, een van de hoofdelementen in zee, door de neerslag van CaCO₃ aan de zee onttrokken. Biochemische precipitatie (kalkskeletjes van organismen) is dus het voornaamste verwijderingsmechanisme voor het element Calcium, waardoor kalkstenen ontstaan. Voor allerlei andere stoffen moeten er ook mechanismen bestaan, waardoor ze aan de zee worden onttrokken. Dat de zee dus niet de uiteindelijke vergaarbak is van alle stoffen die van land worden toegevoerd, maar alleen fungeert als een doorgangshuis, waaruit de verschillende stoffen na korte of langere tijd weer verdwijnen, kan als volgt duidelijk worden gemaakt. Voor iedere substantie kunnen we de totale hoeveelheid in het oceaanstelsel bepalen en ook de hoeveelheid die er jaarlijks door de rivieren aan toegevoegd wordt. We kunnen dus uitrekenen hoe lang het zou duren om de totale hoeveelheid die in de oceanen aanwezig is, aan te voeren. Voor ieder element blijkt de op deze manier berekende tijd veel korter te zijn dan de leeftijd van de oceanen, die we op minstens 3,3 miljard jaar (ouderdom van de oudst bekende mariene sedimenten) moeten stellen. Als de zee dus inderdaad niet van samenstelling verandert, moet er een soort evenwicht heersen, dat gekenmerkt wordt door de eigenschap, dat de jaarlijks aan het oceaanstelsel toegevoerde hoeveelheid van een bepaalde stof gelijk is aan de hoeveelheid die er ook jaarlijks weer door sedimentatie uit verdwijnt. Een dergelijke toestand van dynamisch evenwicht staat bekend als "steady state".

Nu worden verschillende stoffen door verschillende mechanismen, ofwel verschillende geochemische processen aan de oceanen onttrokken, waarbij het ene mechanisme veel effectiever werkt dan het andere. Bij een zeer effectief mechanisme zal een deeltje van een opgeloste stof gemiddeld slechts zeer kort in de oceanen vertoeven, bij een ineffectief mechanisme zal de gemiddelde verblijftijd van een deeltje in de oceaan groot zijn. Deze verblijftijd (τ_i) kunnen we als volgt definiëren:

$$\tau_i = \frac{A_i}{dA_i / dt}$$

waarbij we onder A_i de totale hoeveelheid van stof "i" verstaan, die in zee aanwezig is en onder dA_i/dt de totale hoeveelheid die per tijdseenheid (b.v. per jaar) aan de zee wordt toegevoegd, respectievelijk door sedimentatie aan de zee

wordt onttrokken. In een steady state waren immers die beide grootheden aan elkaar gelijk.

We kunnen bijvoorbeeld eens kijken naar de gemiddelde verblijftijd van een watermolecuul in zee. Hierbij moeten we verwaarlozen de hoeveelheid water die uit zee verdampt en dan als regen weer in zee terug valt. Jaarlijks voeren de rivieren een hoeveelheid van $3,6 \times 10^{19}$ gram water aan. De zee zelf bevat 1.350×10^{21} gram water. Vullen we deze grootheden in de formule hierboven in, dan krijgen we:

$$\tau_{\text{water}} = \frac{1.350 \times 10^{21}}{3,6 \times 10^{19} / \text{jaar}} = 37.500 \text{ jaar}$$

Zelfs de meest effectief verwijderde elementen hebben verblijftijden in zee van minstens 100 jaar (wat erg kort is, geologisch gesproken). Voor andere elementen, bijvoorbeeld Natrium, bedraagt de verblijftijd miljoenen tot tientallen miljoenen jaren. Laten we als voorbeeld eens het element Lood nemen. In gemiddeld rivierwater heeft lood een concentratie van 3 ppb (parts per billion, waarbij bedacht moet worden dat het Engelse billion ons miljard betekent).

In zee is de Pb-concentratie nog lager en bedraagt 0,03 ppb. Dit levert een verblijftijd in zee op van slechts 375 jaar, hetgeen betekent, dat Lood zeer effectief aan de oceanen onttrokken wordt. Voor elementen met verblijftijden tot enkele duizenden jaren geldt, dat ze ook niet homogeen door de oceanen verspreid voor zullen komen.

De mengtijd van de oceanen (ruwweg de tijd die nodig is om de oceanen eenmaal om te roeren) bedraagt ongeveer duizend jaar. Als ergens door een bepaalde rivier een element wordt aangevoerd met een verblijftijd die van dezelfde orde van grootte is als de mengtijd van de oceanen, dan is het element alweer onttrokken aan de oceanen voordat het goed doorgeroerd is en tot een homogene verspreiding heeft kunnen komen. Voor deze elementen zullen we dan ook in het sediment op de oceaانبodem een afspiegeling kunnen zien van de geochemische bijzonderheden van het continentale achterland.

MECHANISMEN VOOR VERWIJDERING UIT ZEE

We hebben nu op allerlei wijzen wel moeten concluderen dat stoffen die aan zee worden toegevoerd, daar ook weer uit verdwijnen, maar het is nog niet duidelijk op welke manieren dit gaat. Met behulp van 'normale' scheikunde kunnen we ons bijvoorbeeld wel voorstellen, dat bepaalde stoffen verzadigd zijn in zee en daarom bij stijgende concentratie neer moeten slaan. In de praktijk gebeurt neerslag niet op het moment dat het verzadigingspunt bereikt is, maar eerst bij een zekere mate van oververzadiging. We kunnen nu het oplosbaarheidsproduct van allerlei stoffen vergelijken met het product van de samenstellende ionconcentraties in zee. Het feit dat de zee vrij hoge concentraties vooral aan Natrium en chloride bevat, maakt dat we bepaalde correcties moeten aanbrengen t.o.v. de oplosbaarheidsproducten van allerlei stoffen in zoet water, maar deze technische details veranderen aan het principe niets. Van een aantal bekende stoffen blijkt dan dat de zee inderdaad min of meer verzadigd of zwak oververzadigd is. De bekendste hieruit is wel calciet (CaCO_3), dat dan ook een

zeer belangrijk bestanddeel is van mariene sedimenten.

CARBONAATEVENWICHTEN, HET BUFFERMECHANISME VOOR CALCIUM

De carbonaatevenwichten in de oceanen zijn om meer dan één reden van bijzonder belang. Niet alleen behoren carbonaatgesteenten tot de belangrijkste sedimenten, maar het carbonaatsysteem in de oceaan fungeert tevens als een buffermechanisme om snelle variaties in de pH van de oceanen op te vangen.

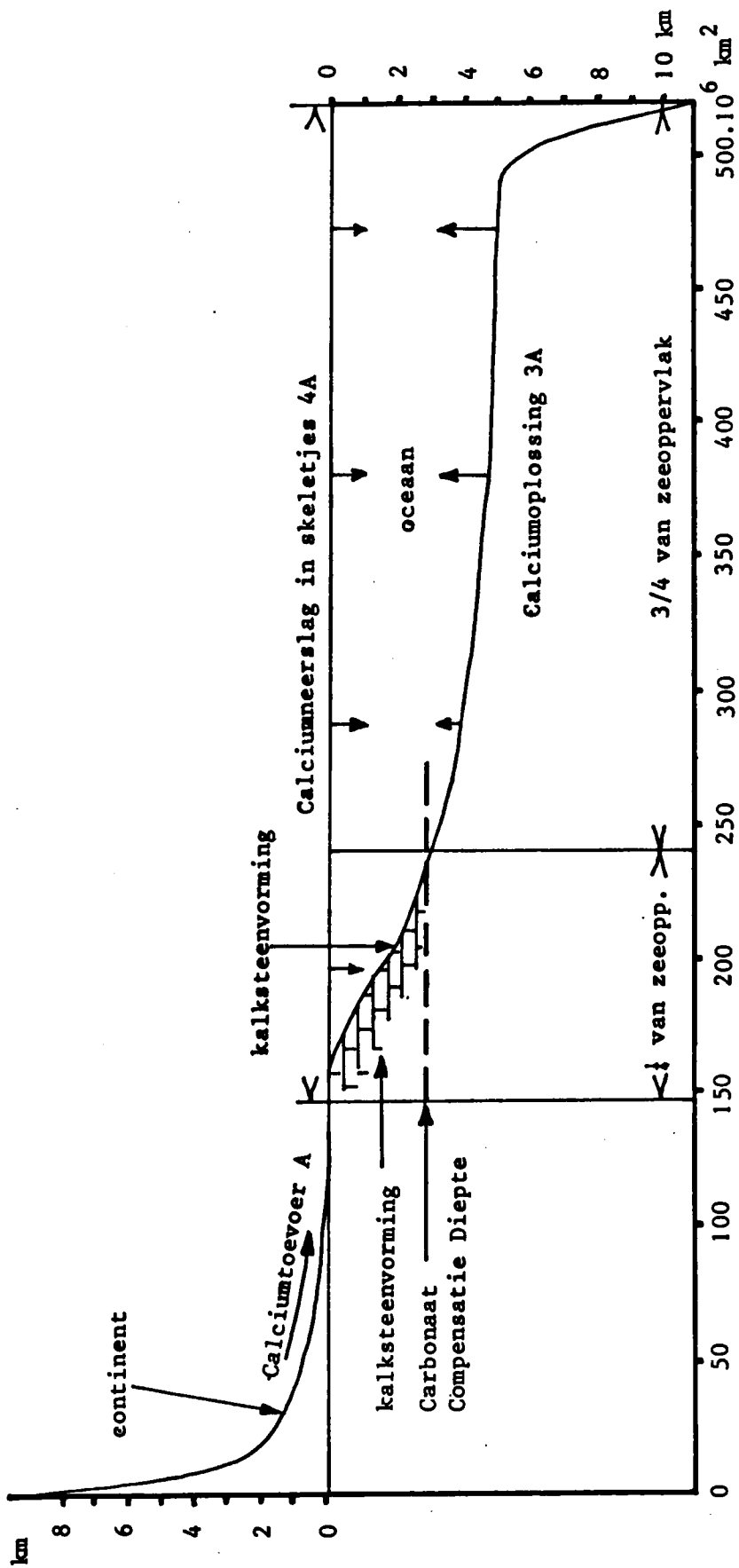
We hebben al eerder gezien, dat het handhaven van een steady state betekent, dat per jaar evenveel van een bepaalde stof aan de zee moet worden onttrokken als van dezelfde stof per jaar van land wordt aangevoerd. Het is dan ook in eerste instantie vreemd dat per jaar ongeveer viermaal zoveel Calcium in kalkskeletjes van organismen wordt vastgelegd dan van land wordt aangevoerd. Noemen we deze laatste hoeveelheid A, dan verbruikt het leven in zee dus een hoeveelheid van $4 \times A$ per jaar. Om niet tot een onderverzadiging aan calciumcarbonaat te komen, moet dus de ontbrekende $3 A$ worden aangevuld uit een andere bron. De enige bron die dat kan leveren is eigenlijk de oplossing van kalkskeletjes van de afgestorven organismen. Om te weten hoe deze situatie inwerkt op de verdeling van carbonaatsedimenten op de zeebodem, moeten we ons verdiepen in de variatie van de oplosbaarheid van CaCO_3 als functie van druk en temperatuur. De meeste verbindingen lossen beter op in warm water dan in koud, maar calciëet is juist een van de uitzonderingen. Calciëet lost beter op in koud water, hetgeen verband houdt met de oplosbaarheid van CO_2 -gas in water. Hoe hoger het CO_2 -gehalte, hoe beter calciëet oplost en omdat gassen in koud water beter oplossen dan in warm (denk aan het schuimen van een warm flesje bier !) lost ook de calciëet beter op in de kou. Aangezien de bodem van de oceanen op lage temperatuur is (ongeveer $1,9^\circ \text{C}$) lost calciëet daar beter op dan aan het oppervlak. Deze tendens wordt nog versterkt door het feit dat drukverhoging ook tot een hogere oplosbaarheid van calciëet leidt.

Als we nu aannemen, dat de hoeveelheid leven per m^2 van de oceanen overal even groot is en we dus een homogene productie van kalkskeletjes hebben, dan is het duidelijk dat wanneer $3/4$ van de kalkskeletjes weer moet oplossen, dit zal gebeuren in het diepste $3/4$ deel van de oceanen en dat het ondiepste $1/4$ deel bedekt zal worden met een kalksediment (zie figuur 2). Hierboven hebben we de aanname gemaakt dat de hoeveelheid leven (de biomassa) homogeen verdeeld zou zijn over de bovenste laag van de oceanen, waar het licht nog door kan dringen. Nu is de beperkende factor voor de hoeveelheid leven de hoeveelheid Fosfor die aanwezig is. Aangezien Fosfor niet homogeen verdeeld is over de oceanen, zal ook de verhouding tussen aangevoerd en ter plaatse verbruikt Calcium van oceaan tot oceaan verschillen.

De diepte tot waar we kalksteenvorming kunnen verwachten (dus waar calciëetoplossing en -neerslag elkaar in evenwicht houden) wordt de Carbonaat Compensatie Diepte (het CCD-niveau) genoemd.

Deze diepte is dus niet van een of ander magisch chemisch evenwicht afhankelijk, maar uitsluitend van de verhouding tussen van land aangevoerd Calcium en door het mariene leven verbruikt Calcium.

Nu leven we kort na of misschien nog in een orogene periode, de alpiene plooiingsfase, waarin gebergten als de Alpen, de Himalaya, de Andes en de



Figuur 2. Aanvoer en verbruik van Calcium in de oceanen, met Carbonaat Compensatie Diepte.

Rocky Mountains gevormd zijn. Geologisch gesproken is het dus een periode van uitgesproken reliëf en sterke erosie. Normaliter zal de erosie minder hevig zijn en zullen dus de hoeveelheden van land afgevoerd materiaal ook geringer zijn. Als de hoeveelheid Calcium, die van land wordt aangevoerd vermindert, zal dit bij een gelijkblijvende hoeveelheid leven in zee gecompenseerd moeten worden, doordat meer kalkskeletjes in oplossing gaan. De Carbonaat Compensatie Diepte zal dan hoger komen te liggen. Een uitbreiding van de zee, door transgressie over vlakke landgedeelten zal eenzelfde effect hebben. De oppervlakte waarover marien leven kan voorkomen wordt groter, het landoppervlak dat het benodigde Calcium kan leveren wordt kleiner.

Zo kunnen stratigrafen aan het niveau, waarop in de geologische geschiedenis zich de carbonaat compensatie diepte bewoog, een historie van reliëf van het achterland en transgressies van de zee reconstrueren.

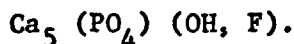
Een enkele maal heeft onze aarde reeds een ernstige milieucrisis door- gemaakt. Aan het einde van het Krijt-tijdperk, nu ongeveer 65 miljoen jaar geleden, hield de carbonaatsedimentatie zelfs in de ondiepe zeeën op; het CCD-niveau kwam boven zeeniveau te liggen, zou men kunnen zeggen. Deze periode ging met een massale sterfte van vele soorten gepaard en slechts weinige soorten overleefden in ecologisch gunstige nissen de overgang Krijt-Tertiair.

Juist door het ontbreken van carbonaatsedimenten en dus het ontbreken van fossielen, zijn we slecht geïnformeerd over dit tussentijdperk. Het duurde tot in het Eoceen, voor de evolutie weer een vergelijkbare diversiteit in soorten had geproduceerd als voor deze milieucrisis. Waaraan deze te wijten is geweest is onduidelijk, maar het feit dat omstreeks deze periode grote fosfaatafzettingen zijn gevormd, terwijl we net gezien hebben dat Fosfor een zeer belangrijke stof voor het leven is, doet vermoeden dat het gedrag van de carbonaten en van de fosfaten beide met deze revolutie in het leven (Drooger, 1971) samenhangen.

Na deze zijsprong, via het buffermechanisme voor Calcium, kunnen we weer naar ons hoofdthema terugkeren.

ANDERE STOFFEN WAARAAN DE ZEE VERZADIGD IS

Ook apatiet (het mineraal waaruit b.v. haaiantanden en het gebeente van vertebraten bestaat) blijkt ongeveer in evenwicht met zeewater te zijn. Apatiet is een complex fosfaat met als geïdealiseerde formule:



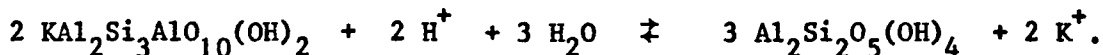
Een minder belangrijk mineraal, waaraan de zee verzadigd is, is het BaSO_4 (bariet, ofwel zwaarspaat). Nu is de concentratie van SO_4^{2-} -ionen in zee zeer veel groter dan die van de Barium-ionen, en daarom kunnen we zeggen, dat de concentratie van Ba^{2+} in zee vastgelegd ("gebufferd") wordt door de sulfaat-ionen concentratie. Verderop zullen we nog meerdere van deze buffersystemen tegenkomen.

BUFFERS MET KLEIMINERALEN

Een iets ingewikkelder manier waarop de concentratie van bepaalde elementen in zeewater vastgelegd ("gebufferd") wordt, gaat via de kleimineralen.

Kleimineralen zijn plaatvormige silicaten, die ontstaan bij de verwerking vooral van veldspaten. De mica's (muscoviet en biotiet) zijn aan de kleimineralen verwant qua structuur.

Enkele van de bekendste kleimineralen zijn kaolien, illiet en montmorilloniet. Nu kunnen we b.v. een reactie schrijven tussen illiet en kaolien:

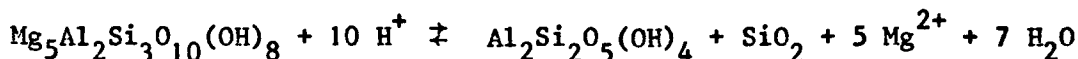


Deze reactie kunnen we min of meer als een uitwisselingsreactie beschouwen, hoewel de feitelijke omzetting van de ene structuur in de andere wel meer om het lijf heeft dan een eenvoudige uitwisseling. Als beide kleimineralen aanwezig zijn in een systeem, dan wordt door hun aanwezigheid de verhouding K^+/H^+ vastgelegd. We kunnen uitrekenen wat de K-concentratie zou moeten zijn in zeewater, dat in evenwicht is met de beide kleimineralen, bij een pH van 8,2, zoals in de oceaan. Deze concentratie is 10^{-2} , wat in goede overeenstemming is met de gevonden K-concentratie. Als de pH door andere evenwichten wordt vastgelegd (b.v. door carbonaatevenwichten en evenwicht tussen CO_2 in de atmosfeer en opgelost CO_2 in zee) dan ligt ook de Kalium-concentratie vast.

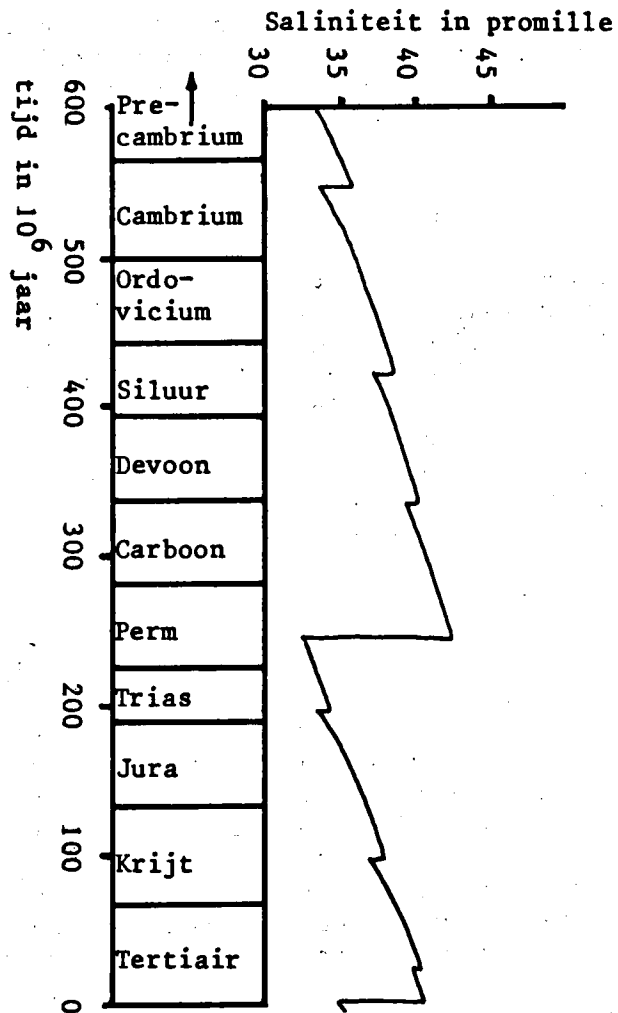
Als we teruggaan in de tijd, dan zien we dat in zee afgezette kleiïge sedimenten ook vroeger zowel kaolien als illiet bevatten en we kunnen dan de conclusie trekken, dat de samenstelling van de oceaan ook vroeger door dezelfde evenwichten bepaald werd. Dit is het soort overwegingen die ons er toe brengen om aan te nemen dat de oceanische samenstelling niet erg veel veranderd kan zijn in de loop der geologische geschiedenis, omdat zelfs betrekkelijk onbelangrijke veranderingen in de samenstelling zouden leiden tot stabilisering van andere mineralen dan we in feite vinden in oude mariene sedimenten.

We hebben nu de buffermechanismen bekeken van twee van de vier belangrijkste kationen in zee, namelijk Ca en K. Hoe zit het met de twee andere, Natrium en Magnesium? Laten we maar eens met de laatste beginnen. Magnesium vinden we op twee manieren in mariene sedimenten, namelijk in dolomiet (= $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) en in het kleimineraal montmorilloniet of chloriet (geïdealiseerde formule $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$).

Als we naar het oplosbaarheidsprodukt van dolomiet kijken, dan zien we tot onze verbazing, dat de zee flink oververzadigd is aan dolomiet. Nu weten we uit onze geologische ervaring en uit experimenten over dolomietvorming dat dolomiet inderdaad erg moeilijk groeit. Hoewel er een uitgebreide dolomietliteratuur bestaat (of juist daarom) is er bepaald geen eenstemmigheid over de manier waarop dolomiet zich dan wel vormt. Grote dolomietafzettingen zijn vrijwel zeker gevormd door een transformatie van oorspronkelijke kalksteen onder invloed van Mg-rijke oplossingen. Hoewel Magnesium dus wel onttrokken wordt aan zee voor dolomietvorming, is dit blijkbaar niet het proces dat de magnesiumconcentratie bepaalt. Laten we daarom eens naar chloriet kijken. We kunnen weer een evenwicht opschrijven tussen twee kleimineralen, als volgt:



In een zee, waarvan de bodem bedekt is met een sediment, waarin chloriet, kaolien



Figuur 3. Verloop van het zoutgehalte van de oceanen in de geologische tijd, zoals berekend uit de volumes van afzettingen van indampingszouten.

en kwarts voorkomen, wordt het magnesium-gehalte weer gebufferd. Omdat sommige gegevens niet erg goed bekend zijn, is het moeilijk de evenwichtsconcentratie precies uit te rekenen, maar bij benadering kan men vaststellen dat de gevonden magnesiumconcentratie in zeewater goed overeenstemt met de evenwichtsconcentratie voor bovengenoemd evenwicht.

Van de belangrijkste kationen in zee blijft dus alleen nog Natrium over. Er is geen enkel natrium-mineraal, dat neerslaat onder normale mariene omstandigheden, maar er vindt wel een zekere mate van inbouw plaats in andere mineralen. Ook is het natuurlijk zo dat in het poriënwater van sedimenten meer Natrium wordt opgesloten, naarmate de zee zouter wordt. We kennen uit de geologische geschiedenis enkele tijden, waarin op grote schaal steenzout gevormd is. Hoe gaat dat in zijn werk ;

VORMING VAN INDAMPINGSZOUTEN

Men moet zeewater tot ongeveer 10% van zijn oorspronkelijke volume indampen, voordat steenzout (NaCl , ons gewone keukenzout) neerslaat. Nu zijn de zoutlagen, zoals die bijvoorbeeld uit het Zechstein bekend zijn in de ondergrond van Nederland en N.W.Duitsland vaak een kilometer of meer dik. Om een kilometer zout te krijgen uit indamping van zeewater, zou de zee 80 kilometer diep geweest moeten zijn. Het zal duidelijk zijn, dat dergelijke excessieve zeediepten ook in het verleden niet bestaan hebben en we moeten dus een ander proces bedenken dan de simpele indamping van een diepe kom zeewater. In zijn meest eenvoudige vorm is de gang van zaken als volgt geweest. Ergens is een randzee, een relatief ondiep bekken, dat door een ondiepe drempel gescheiden wordt van de open oceaan. Het klimaat en het debiet van de rivieren, die in dit randbekken uitmonden, moeten zodanig zijn dat de totale verdamping de aanvoer van zoetwater overtreft. Dat betekent, dat het verschil aangevuld moet worden met zeewater, dat over de drempel stroomt. De drempel is zo ondiep, dat een meer geconcentreerde onderstroom niet terug kan vloeien naar de oceaan. Dat is namelijk het geval bij de huidige Middellandse Zee, waar het bovenwater van west naar oost merkbaar zouter wordt, maar waarbij dit zoutere water als een onderstroom via de Straat van Gibraltar weer naar de Atlantische Oceaan terugvloeit.

Wat gebeurt er nu in zo'n randbekken, waar de concentratie steeds toeneemt? De zee is al verzadigd aan CaCO_3 , dus indamping zal eerst leiden tot kalksteenafzetting. Aan de fauna daarvan is al vaak te zien, dat de zee zouter wordt dan normaal; het aantal soorten fossielen neemt af en de overblijvenden vertonen vaak dwergvormen of andere aberranties. Aangezien ook de Mg-concentratie toeneemt, zal al gauw dolomietvorming beter verlopen dan in normale zeeën. Na verloop van tijd raakt de zee ook verzadigd aan gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), dat begint neer te slaan als de zee ongeveer viermaal zo zout is geworden als oorspronkelijk. In een verder stadium, bij een tienmaal zo hoog zoutgehalte als oorspronkelijk, wordt de verzadiging van keukenzout bereikt. Aangezien dit de stof is, die het meest in zee aanwezig is, krijgen we nu een snelle sedimentatie van zout, waarin vaak jaarringen van 3 - 10 cm dikte worden gevonden, hetgeen overeenkomt met een netto verdamping van enkele meters water per jaar, afhankelijk van de voorconcentratie die het water heeft ondergaan. In dit stadium sedimenteert het bekken snel dicht; bij zeer ver voorschrijdende indamping kunnen zelfs de zeer oplosbare kalium- en magnesium-chlorides en -sulfaten neerslaan, die vaak waardevolle afzettingen vormen van deze elementen. Op bepaalde plaatsen zijn deze indampingszouten in de Nederlandse ondergrond ook aangetroffen.

Wat betreft het natriumgehalte van de oceanen, moeten we ons voorstellen dat de oceanen geleidelijk zoeter worden in periodes dat er geen zoutafzetting plaatsvindt, om dan een plotselinge vermindering van zoutgehalte te ondergaan, wanneer door een combinatie van klimatologische en geologische omstandigheden op grote schaal zoutafzetting plaatsvindt. Iets dergelijks heeft zich op dramatische wijze in een vrij recent geologisch verleden voorgedaan.

ZOUTAFZETTINGEN IN DE ONDERGROND VAN DE MIDDELLANDSE ZEE

In het begin van de jaren zestig begonnen enkele geofysici te speculeren, dat een bepaalde laag, die zij met seismische technieken in de ondergrond van de Middellandse Zee aangetoond hadden, wel eens een laag gips en steenzout kon zijn. De laag vertoonde karakteristieke diapiere structuren, die niet geassocieerd waren met magnetische anomalieën. De laag was over vrijwel de gehele Middellandse Zee te vervolgen en bereikte diktes tot meer dan 2 km. De ouderdom was in het geheel niet bekend en men speculeerde dat het zouten uit het Trias-tijdperk konden zijn, zoals rondom de Middellandse Zee vaak worden aangetroffen. Achteraf verwondert men zich dat er twijfel kon bestaan aan de bovenmiocene ouderdom van deze laag, omdat op zeer veel plaatsen (Spanje, Algerië, Italië, Sicilië, Kreta etc.) een zout- en gipslaag van deze ouderdom op land gevonden wordt, op plaatsen waar sinds het Boven-Mioceen opheffing plaats gevonden moet hebben. De bevestiging kwam, toen de Glomar Challenger, het boorschip waarmee men boringen in de diepe oceaانبodem kan verrichten, een aantal boringen in de Middellandse Zeebodem plaatste. Hier werden, onder enkele honderden meters normaal Pleistoceen en Pliocene sediment de gips- en zoutlagen van het Boven-Mioceen aangetroffen, die gevormd zijn in een periode die 7,3 - 5 miljoen jaar achter ons ligt. Het geologische probleem van deze zoutafzettingen is groot. Sommige delen liggen onder de Tyrreense Zee, die zelf meer dan 3.000 m diep is. De enorme hoeveelheid zout die neergeslagen is, maakt wel duidelijk dat er een verbinding met de oceaan geweest moet zijn om de aanvoer van het oceaانwater mogelijk te maken. Allerlei eigenschappen van de zoutafzetting maken duidelijk, dat het zout onder zeer geringe waterbedekking werd gevormd en dat het bekken zelfs af en toe droog viel. De vraag is nu: werd het zout gevormd in een diepe pan met maar een klein laagje water op de bodem, of in een ondiepe pan, die later door enorme verticale bewegingen gedeeltelijk tot oceanische diepten verzonk, voor een ander gedeelte boven de zeespiegel werd opgeheven.

De eerste mogelijkheid heeft aanleiding gegeven tot fantastische voorstellingen van enorme oceanische watervallen bij Gibraltar, waar watermassa's gelijk aan tien Amazone-rivieren zich over 3 km hoogteverschil naar beneden stortten. De andere mogelijkheid, vorming van oceanische bekkens in een tijdsbestek van 5 miljoen jaar heeft geologisch gezien ook allerlei verbijsterende consequenties, al zijn er inmiddels wel tectonische modellen voorgesteld, die dit mogelijk maken.

Dat er vermoedelijk een verbinding met de Atlantische Oceaan bestond, wordt gedemonstreerd door het feit, dat men in sedimenten tussen de gipslagen een fossiele volwassen paling heeft gevonden. De paleontologen nemen aan dat ook in die tijd de levenscyclus van de paling analoog was aan de huidige, dus dat de volwassen palingen na hun hele leven in het zoete water te hebben doorgebracht, naar zee trekken om in de Sargassozee te paaien. Vanuit de Middellandse Zee kan dit natuurlijk uitsluitend als de Straat van Gibraltar of een analoge open verbinding met de oceaan bestaan.

Als we kijken naar de enorme hoeveelheid zout die er in die tijd is afgezet, dan representeert die bij de meest conservatieve schatting 15% van het totaal in de oceanen aanwezige zout. We moeten daarom wel tot de conclusie komen dat tussen 7 en 5 miljoen jaar geleden de wereldzeeën minstens 15% zoeter geworden zijn. In hoeverre dit invloed gehad heeft op het klimaat (hoe zouter het water is, hoe lager zijn vriespunt en zijn dampspanning) valt niet te zeggen, maar het is natuurlijk wel intrigerend dat kort daarna de ijstijden begonnen. Al met al hebben we hiermee nu ook een model voor het gedrag van Natrium in de oceanen, waarvan figuur 3 het verloop schetst in de tijd.

GEDRAG VAN SPORE-ELEMENTEN IN ZEE

Tot nu toe hebben we ons vooral bezig gehouden met enkele hoofdelementen, maar waardoor worden nu de gehalten aan allerlei spore-elementen in zee bepaald? Ook hier geldt weer, dat als de zee verzadigd is aan een verbinding van dat element, dat dan iedere hoeveelheid die extra wordt aangevoerd weer neerslaat als de betreffende verbinding. Voor een groot aantal stoffen is de oceaan evenwel niet een verzadigde oplossing. Meestal worden deze gehalten dan bepaald door de vorming van z.g. "vaste oplossingen", waarbij een spore-element in een zekere concentratie ingebouwd wordt in een mineraal van een hoofdelement. Zo hebben bijvoorbeeld Strontium en Lood eigenschappen, die lijken op Calcium. Daardoor is calciëet eigenlijk een mengsel van een aantal eindleden, zoals in dit voorbeeld CaCO_3 , SrCO_3 en PbCO_3 , waarbij normaliter de CaCO_3 enorm overheerst, zodat we bijvoorbeeld zouden kunnen schrijven $\text{Ca}_{0,9998} \text{Sr}_{0,0001} \text{Pb}_{0,0001} \text{CO}_3$.

Hoeveel Strontium en Lood nu ingebouwd worden, hangt vooral af van de verhouding in de oplossing van Calcium : Strontium : Lood. Als het Strontiumgehalte in zee zou stijgen, dan wordt er vanzelf meer uit de oplossing verwijderd, doordat de gevormde calciëet in dat geval meer Strontium uit de oplossing wegvangt.

Allerlei elementen worden op deze manier in kleimineralen, carbonaten en hydroxides ingebouwd, waardoor eigenlijk ieder mineraal, waarbij in het kristalrooster andere elementen kunnen worden ingebouwd als een soort buffersysteem kan werken.

Voor Nikkel, Koper, Cobalt en Lood vormen de mangaanknollen een belangrijke buffer. De mangaanknollen (dat zijn concentrisch opgebouwde concreties van mangaan- en ijzerhydroxiden) bedekken grote delen van de diepere oceanenbodem. Over hun vormingsmechanismen bestaat bepaald nog geen eenstemmigheid. Sommigen denken dat ze direct uit zeewater neerslaan, anderen dat ze het gevolg zijn van submariene vulkanisme. Weer anderen schrijven hun vorming toe aan een soort onderzeese verwerking van vulkanisch materiaal, misschien onder invloed van hete oplossingen, die in deze vulkanische gesteenten zouden circuleren. De auteur houdt het erop, dat de belangrijkste factor bij de vorming (zonder de hierboven genoemde te willen uitsluiten) een mobilisatie is van Mangaan uit de bovenste lagen van het sediment, onder invloed van het feit dat het sediment op een zekere diepte een reducerend milieu vertoont. Mangaan is onder reducerende omstandigheden veel meer oplosbaar dan in oxyderende omstandigheden. Het zal dus van plaatsen waar het goed oplosbaar is (in het sediment) willen migreren naar een plaats waar het slecht oplosbaar is (in contact met het oxyderende oceaanoewater) en daar neerslaan.

Bij deze neerslag, onafhankelijk van welk proces dit gebeurt, kunnen

er aanzienlijke gehalten van Nikkel, Cobalt, Koper en Lood worden ingebouwd, zondanig dat, nu de rijke ertsen op land van deze elementen hun uitputting naderen, er ernstig overwogen wordt om deze mangaanknollen in exploitatie te gaan nemen. De eerste proef-exploitatie, waarbij de knollen met een soort enorme stofzuiger van de oceaانبodem worden opgezogen heeft inmiddels reeds plaats gehad.

DE INVLOED VAN DE MENS

Nu we toch begonnen zijn over de mijnbouw van de bodemschatten van de zee, kunnen we ook wel eens kijken naar het effect van een veranderende toevoer van een element op zijn gehalte in zee. Zo'n verandering kan bijvoorbeeld tot stand komen, doordat de geïndustrialiseerde mens grote hoeveelheden van een bepaald element in korte tijd in omloop brengt. Vrijwel alle metalen die door ons gebruikt worden vinden na korte of langere tijd hun weg naar de oceaan, het grootste vuilnisvat waarover we beschikken. In onze beschouwing over de verblijftijden van elementen in zee, is een van de premissen voor de berekening eigenlijk een constante toevoer voor de verschillende elementen geweest. Nu is dat bepaald niet het geval met een aantal elementen, waarvan de industriële productie de hoeveelheid die door natuurlijke erosie in omloop komt vaak reeds in belangrijke mate overtreft. Als dus de toevoer door menselijk toedoen in belangrijke mate toeneemt, kan dit door de oceanen op twee manieren worden opgevangen. De eerste en voor ons aangenaamste manier is een snellere precipitatie, dus een verkorting van de verblijftijd van een gemiddeld deeltje. De andere is de verhoging van het gehalte van het element in de oceaan, bij gelijkblijvende verblijftijd. Nu hangt het van het verwijderingsmechanisme uit zee af, welke van de twee gevallen zich zal voordoen. Als het een element betreft, dat een verbinding vormt waaraan de zee verzadigd is, dan kan het gehalte in zee niet verder stijgen en een verhoogde toevoer kan dan alleen maar een versnelde neerslag tot gevolg hebben, dus een verkorting van de verblijftijd. Van de industrieel belangrijke elementen geldt dit helaas alleen voor Fosfor. Dit element, waarvan de industriële productie de natuurlijke met een veelvoud overtreft, vormt het mineraal apatiet, en we mogen aannemen dat er langzamerhand meer apatiet gevormd wordt op de zeebodem om onze fosfor-afval uit kunstmest en wasmiddelen op te vangen.

Voor de meeste andere industriële elementen zijn de verwijderingsmechanismen evenwel afhankelijk van de concentratie en een verhoogde toevoer kan dan ook pas weer goedgemaakt worden door een eveneens verhoogde afvoer, wanneer de concentratie in zee evenredig gestegen is. We kunnen de regel formuleren:

Indien een element door een concentratie-afhankelijk mechanisme uit zee verwijderd wordt, zal een verdubbeling van de jaarlijkse aanvoer tot een verdubbeling van zijn concentratie in zee leiden; pas dan is er opnieuw evenwicht ontstaan tussen aan- en afvoer.

Hoewel de nieuwe evenwichten natuurlijk nog nergens ingesteld zijn, zijn de eerste tekenen al merkbaar. Zo is het loodgehalte in de open zee voor de kust van Californië reeds het tienvoudige van het oorspronkelijk gehalte; dit is ongetwijfeld het gevolg van het loodgehalte in de benzine. Een van de manieren, waarop Lood verwijderd wordt is via inbouw in calcië. Een onderzoek aan Nederlandse schelpen van bepaalde locaties voor en na de oorlog leidde nog niet tot de vaststelling van duidelijk hogere loodgehalten in de schelpen, maar een *Ostrea* voor de kust van Californië vertoonde reeds een meer dan twintigvoudige verhoging van het loodgehalte t.o.v. zijn soortgenoten uit gebieden, die minder met autorijkdom gezegend waren.

In zekere zin is dit geruststellend; het betekent dat de natuur zijn afweermecanismes, die de gehalten aan bepaalde elementen in toom moeten houden, reeds in werking heeft gezet. Zo blijkt de mariene geochemie, de bestudering van de interacties tussen oceaanwater en sediment, ons ook inzicht te kunnen verschaffen in de gevolgen van lozingen van afvalstoffen in zee. Dit, en de kennis van de erfvormende processen op de zeebodem maken mariene geochemie niet alleen tot een wetenschappelijk boeiend, maar ook maatschappelijk interessant onderwerp.

BRONNEN

Veel van de hierin samengevatte stof wordt behandeld in:

Drooger, C. W., 1971. De revolutie in de geschiedenis van het leven, ongeveer 65 miljoen jaar geleden. - Versl. Gew. Verg. Afd. Natuurk. Kon. Ned. Akad. Wetensch. Amsterdam, 80 (2): 30 - 34.

Schuiling, R. D., 1970. Milieuvervuiling op wereldschaal, geochemisch beschouwd. - Chem. Weekblad, 16.

Schuiling, R. D. & A. A. Vergouwen, 1974. An introduction to geochemistry. In: Standaarddiktaat afdeling geochemie, Rijks Universiteit Utrecht, hoofdstuk 8.

Schuiling, R. D. & C. H. v.d. Weijden, 1970. De Zee: opvangcentrum en doorgangshuis van opgeloste stoffen. - Chem. Weekblad, 36.