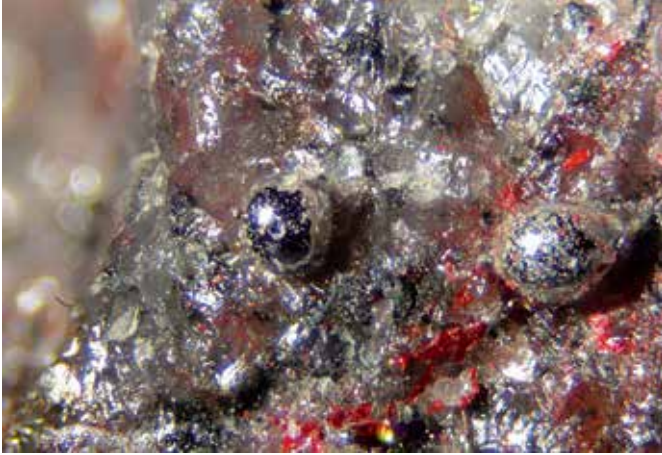


De evolutie van kwikmineralen

A.J. (Tom) van Loon

Geologisch Instituut, Adam Mickiewicz University, Poznan, Polen

e-mail: tom.van.loon@wxs.nl; tvanloon@amu.edu.pl



Afb. 1. Bolletjes van gedegen kwik op cinnaber.

In het interstellaire stof waaruit ons zonnestelsel ontstond, kwamen waarschijnlijk slechts twaalf mineralen voor. Daarnaast kwamen veel meer mineralen in zeer kleine hoeveelheden voor. Toch zijn er op aarde nu in totaal zo'n 4500 verschillende mineralen bekend. Die moeten dus op aarde zijn ontstaan. Daarvoor waren bijzondere ontwikkelingen nodig die buiten de aarde niet lijken te zijn voorgekomen. Zo zijn er in de talrijke meteorieten die zijn gevonden slechts twee vormen van kwik aangetroffen: gedegen (= zuiver) kwik en het mineraal cinnaber (HgS). Op aarde zijn er wel 90 verschillende kwikmineralen, waarbij cinnaber al voorkomt in gesteenten van drie miljard jaar oud.

Dat de aarde zo rijk is aan mineralen moet voor een belangrijk deel worden toegeschreven aan geochemische en biologische activiteit. Het is hierbij van belang dat duidelijke levensvormen pas zo'n 600 miljoen jaar bestaan, maar dat primitief leven zich al veel eerder in de geologische geschiedenis ontwikkelde, in ieder geval meer dan drie miljard jaar geleden. Recent onderzoek naar de evolutie van de ca. 90 voorkomende kwikmineralen op aarde is gepubliceerd in het julinumnummer van *American Mineralogist*.

De onderzoekers gingen na wanneer die mineralen onge-



Afb. 2. Cinnaber (HgS), het meest voorkomende kwikmineraal, op dolomiet.

veer ontstaan moeten zijn. Op basis van literatuurstudie bepaalden ze wat de oudst gerapporteerde voorkomens van kwikmineralen zijn. Veel van de momenten waarop nieuwe kwikmineralen ontstonden, bleken samen te vallen met drie perioden waarin grote supercontinenten zijn ontstaan: tussen 2,8 - 2,6 miljard, 1,9 - 1,8 miljard en 430 en 250 miljoen jaar geleden (respectievelijk Kenoland of Superia, Columbia of Nuna, en Pangea). In de tussenliggende perioden - waarin de supercontinenten min of meer stabiel waren of uiteen waren gevallen - werden veel minder nieuwe kwikmineralen gevormd. Het literatuuronderzoek wees uit dat van de 60 kwikmineralen die tussen 2,8 miljard en 65 miljoen jaar geleden ontstonden, er maar liefst 50 moeten zijn ontstaan tijdens de vorming van de drie grote supercontinenten die in die periode ontstonden (en die later weer uiteenvielen).

De oorzaak is naar alle waarschijnlijkheid dat de botsingen van de landmassa's leidden tot gebergtevorming en daarmee gepaard gaand vulkanisme en hydrothermale activiteit. Een uitzondering op de regel is de periode tussen 1,8 miljard en 800 miljoen jaar geleden, toen het supercontinent Rodinia werd gevormd. Uit deze periode zijn geen vondsten bekend van kwikmineralen die niet al uit oudere gesteenten bekend zijn. De onderzoekers kunnen dit alleen verklaren door bijzondere chemische omstandigheden die de vorming van kwikertsen zouden hebben verhinderd. Ze denken daarbij aan een oceaan die zeer rijk was aan sulfiden, waardoor het kwik direct gebonden werd tot cinnaber, een van de eerste kwikhoudende mineralen op aarde.



Afb. 3. Het zeldzame kwikmineraal luanheite (Ag₃Hg).

De rol van biologische activiteit bij het ontstaan van nieuwe mineralen (inclusief kwikmineralen) is al veel langer bekend. Hoewel kwik nauwelijks direct betrokken is bij biologische processen (behalve bij sommige bacteriën), is dat indirect wel degelijk het geval. Kwik bindt zich namelijk zeer gemakkelijk aan organische koolstofverbindingen, zoals steenkool, olie en gas. Dit blijkt onder meer uit het feit dat 87 van de bekende 90 kwikmineralen voorkomen in gesteenten van minder dan 400 miljoen jaar oud: de periode waarin de bio-

sfeer zich snel verder ontwikkelde en het land door nieuwe levensvormen werd gekoloniseerd. De grote variatie van kwikmineralen op aarde is blijkbaar te danken aan een combinatie van biologische en geologische processen, alsmede aan de geochemie van het zeewater. Dit maakte het mogelijk dat in de loop van de geologische geschiedenis door een toename van de interactie tussen de diverse processen steeds meer kwikmineralen konden ontstaan. Daarbij moet sprake geweest zijn van pulsen. Zo ontstonden sinds de inslag van een meteoriet op (of omstreeks) de overgang van Krijt naar Tertiair door deze interacties nog

eens zo'n 30 nieuwe kwikmineralen.

Referentie:

Hazen, R.M., Golden, J., Downs, R.T., Hystad, G., Grew, E.S., Azolini, D. & Sverjensky, D.A., 2012. Mercury (Hg) mineral evolution: a mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere. *American Mineralogist* 97, 1013-1042.

Pyriet van groot belang voor zuurstof in de atmosfeer

A.J. (Tom) van Loon
Geologisch Instituut, Adam Mickiewicz University, Poznan, Polen
e-mail: tom.van.loon@wxs.nl; tvanloon@amu.edu.pl



Afb. 1. Pyriet vormt vaak kubusvormige kristallen.
Foto: Vassil, Wikimedia Commons.

Net als sommige andere elementen doorloopt zwavel continu een kringloop door de vaste aarde, de oceanen en de atmosfeer. Daarbij vormt het chemische verbindingen die vaak direct verband houden met twee andere elementen die soortgelijke kringlopen doormaken, namelijk koolstof en zuurstof. Daarom zijn deze drie elementen van belang voor de concentratie van zuurstof in de atmosfeer, maar de rol van zwavel daarbij werd tot nu toe zeer klein geacht. Dat blijkt nu onterecht.

Dat bleek uit onderzoek naar de zwavelkringloop gedurende de laatste 550 miljoen jaar, dat in juli jl. in het wetenschappelijk tijdschrift *Science* is gepubliceerd. Bij dit onderzoek werd gebruik gemaakt van een database met gegevens waaruit kan worden afgeleid hoe zwavel in het geologische verleden uit zeewater in mariene sedimenten werd opgenomen. Dat gebeurt bijvoorbeeld in de vorm van gips, CaSO_4 , dat bij verdamping van het zeewater in ondiepe bekkens op de

bodem neerslaat (net als andere evaporieten, zoals steenzout, NaCl).

Gedurende de laatste 550 miljoen jaar blijken zwavelhoudende evaporieten zeer onregelmatig te zijn gevormd en begraven onder andere mariene sedimenten. Ook bleek, tot ieders verrassing, dat het proces waarbij zwavelhoudende evaporieten werden gevormd, slechts een klein deel vertegenwoordigt van de zwavelkringloop in zeewater. Daarentegen bleek de vorming - en opname in het bodemsediment - van een ander zwavelhoudend mineraal, pyriet (FeS_2), juist veel belangrijker te zijn.

De reden hiervoor is dat veel micro-organismen op en in de zeebodem zwavel uit het zeewater opnemen in de vorm van (opgeloste) sulfaten (SO_4^{2-} ; de sulfaat-ionen bestaan uit een zwavelatoom dat gebonden is aan vier zuurstofatomen) en de zwavel - na gebruik voor hun stofwisseling - weer uitscheiden in de vorm van sulfiden (S^{2-} ; het sulfide-ion bestaat alleen uit een elektrisch geladen zwavelatoom). Dat betekent dat er bij de omzetting van sulfaat naar sulfide vier zuurstofatomen vrijkomen. Die zuurstof komt vrij als gas dat deels in het zeewater opgelost blijft en deels ontsnapt naar de atmosfeer. Het vrijgekomen sulfide-ion bindt zich vooral aan ijzer, waarbij pyriet wordt gevormd. Dit proces van pyrietvorming werd tot nu toe als veel kleinschaliger - en daarom van veel minder betekenis - beschouwd dan de mate waarin zwavel bij evaporietvorming in de bodem wordt vastgelegd, maar die opvatting moet nu worden herzien.

Het onderzoek maakt duidelijk dat ruim 80% (en niet 30 tot 40%, zoals eerder gedacht) van alle zwavel die uit het zeewater verdwijnt, neerslaat als pyriet. Deze vorm van zwavelonttrekking blijkt, in tegenstelling tot evaporietvorming, gedurende de laatste 550 miljoen jaar vrijwel constant te zijn geweest. Dat maakt de cirkel rond: de meeste zwavel die in zee terecht komt is afkomstig van op het land verweerde pyriet, dat daar aanwezig is in aan de atmosfeer blootgestelde mariene sedimenten; pyriet verweert voornamelijk als gevolg van de hoge zuurstofconcentratie in de atmosfeer, die weer een gevolg is van het vrijkomen van zuurstof uit de oceanen.

Referentie

Halevy, I., Peters, S.E. & Fischer, W.W., 2012. Sulfate burial constraints on the Phanerozoic sulfur cycle. *Science* 337, 331-334.