

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.