

STABIELE ISOTOPEN VAN KOOLSTOF EN ZUURSTOF IN WATER EN KALK

W.G. MOOK¹⁾

INLEIDING

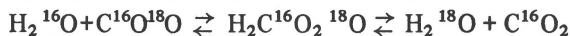
Isotopen van een element gedragen zich fysisch noch chemisch identiek. Tengevolge van de kleine verschillen in het gedrag van stoffen, waarvan de molekulen verschillende isotopen van één element bevatten, treden er in de natuur variaties op in de isotopensamenstelling van diverse verbindingen van dat element, afhankelijk van de aard van de verbinding en van zijn voorgeschiedenis. Hoewel deze natuurlijke variaties slechts gering zijn, te gering voor chemische waarneming met klassieke middelen, overtreffen zij veelal de meetnauwkeurigheid der moderne massaspectrometers ($\sim 0.1\text{‰}$) met enkele orden van grootte.

De processen, waarbij de fraktioneringseffekten, die aan deze variërende isotopenconcentraties ten grondslag liggen, optreden, zijn van tweeërlei aard: thermodynamische evenwichtsprocessen en kinetische niet-evenwichtsprocessen.

Wanneer isotope molekulen in thermodynamisch evenwicht verkeren, worden de isotoopeffekten bepaald door de — kleine — verschillen in intra- en inter-moleculaire bindingsenergieën. Bij normale temperatuur resulteren deze verschillen uit verschuivingen in rotatie- en vibratie-energieniveaus, wanneer in het molecuul één atoom vervangen is door zijn isotoop. Deze verschuivingen en de bezettingsgraden der niveaus zijn temperatuurafhankelijk en kunnen, wanneer voldoende spektroskopische gegevens beschik-

baar zijn, worden berekend. De statistische mechanica levert dan de evenwichtsconstanten van de isotopen-uitwisselingsreacties (Urey, 1947).

De essentiële voorwaarde voor het optreden van een toestand van isotopenevenwicht tussen twee stoffen is het voorkomen van een uitwisselingsmechanisme voor de isotopen. Dit kan bijvoorbeeld een reversibel chemisch evenwicht zijn, zoals:



of een reversibel fysisch proces zoals verdamping en condensatie. Aangezien veel uitwisselingsprocessen langzaam verlopen, is de tijdsduur, waarin de toestand van isotopenevenwicht bereikt wordt, veelal aanzienlijk.

Met een isotopenevenwichtsproces bedoelen wij een proces, dat plaats vindt onder een voortdurende toestand van isotopenevenwicht; m.a.w. geen stof, bij het uitwisselingsproces betrokken, mag met een zodanige snelheid aan het evenwichtsproces worden onttrokken, dat de uitwisseling niet in voldoende mate kan plaats vinden. Voorbeelden van dergelijke processen treft men o.a. aan bij langzame precipitatie van kalk en bij Rayleigh-verdamping van water.

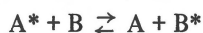
Het tweede type van isotoopeffekt komt voort uit irreversibele fysische of chemische processen, zoals verdamping, waarbij de damp direkt aan contact met de vloeistof wordt onttrokken, absorptie en diffusie van gassen en irreversibele chemische reacties. Deze isotopenfraktioneringen worden bepaald door de massa-afhankelijke bindingsenergieën van de uitgangsstoff(en): bij fysische processen hebben de lichtere molekulen een grotere snelheid; bij chemische processen reageren over het algemeen de lichtere molekulen sneller (Bigeleisen, 1952).

¹⁾ Voordracht gehouden op 25 oktober 1968 voor de Geochemische Kring; W.G. Mook, The geochemistry of the stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands, Diss. R.U. Groningen).

De mate van fraktionering wordt aangegeven door een fraktioneringsfaktor, welke gedefinieerd is als:

$$\alpha_A(B) = R_B/R_A.$$

Hierin stellen R_A en R_B de isotopenverhoudingen voor van een element in de molekuulsoorten of fasen A en B; $\alpha_A(B)$ geeft dan de relatieve verrijking van het — minst voorkomende — isotoop in de verbinding of fase B ten opzichte van A. Voor het geval dat A en B in isotopenevenwicht verkeren, is de fraktioneringsfaktor niets anders dan de evenwichtsconstante van het uitwisselingsevenwicht:



waarbij A^* en B^* meestal die molekulen aanduiden, die het zeldzame isotoop bevatten:

$$K_A(B) = \alpha_A(B) = \frac{[A] \cdot [B^*]}{[A^*] \cdot [B]} = \frac{[B^*]/[B]}{[A^*]/[A]} = R_B/R_A.$$

De fraktionering (verrijking) van stof B ten opzichte van A is gedefinieerd als:

$$\epsilon_A(B) = \alpha_A(B) - 1$$

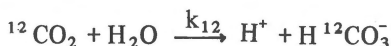
waarbij het gebruikelijk is het — kleine — getal ϵ in ‰ op te geven.

De resulterende isotoopverrijking is bij een niet-evenwichtsproces vaak meer geprononceerd dan bij het vergelijkbare evenwichtsproces. Bovendien is het mogelijk dat, waar bij een kinetisch proces in de ene stof of fase isotoopverarming optreedt, het analoge proces onder evenwichtsomstandigheden in verrijking van hetzelfde isotoop in die stof of fase resulteert.

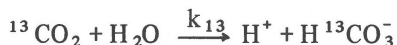
Dit is eenvoudig in te zien door vergelijking van de fraktionering optredend bij een reversibel evenwicht met de (kinetische) fraktioneringen voor de beide tegengesteld gerichte reacties. Als voorbeeld kiezen we het koolzuurevenwicht:



Voor de éézijdige processen



en



zijn de reactiesnelheden:

$$r_{12} = [^{12}CO_2] \cdot k_{12}$$

en

$$r_{13} = [^{13}CO_2] \cdot k_{13}$$

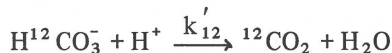
waarbij k_{12} en k_{13} reactieconstanten zijn.

De isotopenverhouding van het gevormde bicarbonaat is:

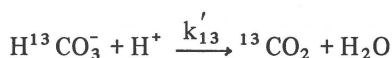
$$R(\Delta HCO_3^-) = \frac{r_{13}}{r_{12}} = \frac{[^{13}CO_2]}{[^{12}CO_2]} \cdot \frac{k_{13}}{k_{12}} = R(CO_2) \cdot \alpha_k$$

waarbij nu α_k de kinetische fraktioneringsfaktor voor deze éézijdige reactie is.

Omgekeerd zijn voor:



en



de reactiesnelheden:

$$r'_{12} = [H^{12}CO_3^-] \cdot k'_{12}$$

en

$$r'_{13} = [H^{13}CO_3^-] \cdot k'_{13},$$

terwijl de isotopensamenstelling van het gevormde CO_2 dan is:

$$R(\Delta CO_2) = \frac{r'_{13}}{r'_{12}} = \frac{[H^{13}CO_3^-]}{[H^{12}CO_3^-]} \cdot \frac{k'_{13}}{k'_{12}} = R(HCO_3^-) \cdot \alpha'_k.$$

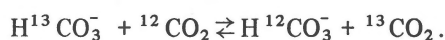
Wanneer een toestand van isotopenevenwicht is ingetreden, moeten de beide isotopeneffecten elkaar in evenwicht houden:

$$R(\Delta HCO_3^-) = R(\Delta CO_2),$$

zodat uit het bovenstaande volgt dat

$$\frac{\alpha'_k}{\alpha_k} = \frac{R(CO_2)}{R(HCO_3^-)} = \frac{[^{13}CO_2][H^{12}CO_3^-]}{[^{12}CO_2][H^{13}CO_3^-]} = \alpha_e,$$

de evenwichtsconstante (fraktioneringsfaktor) voor het isotopenuitwisselingsevenwicht:



Dikwijls verschillen α_k en α'_k aanmerkelijk (enkele

procenten) van 1 (algemeen < 1); het quotiënt α_e echter minder. Bij de snelle verdamping van water (α_k) is de damp aanmerkelijk "lichter" dan die welke in evenwicht (α_e) met de vloeistof is. Uit het afgeleide verband tussen de α_k 's en α_e is nu ook duidelijk dat, terwijl α_k voor een verdamping kleiner is dan één, de α_e wel groter kan zijn. Eén der schaarse voorbeelden hiervan is het systeem: vloeibare of in water opgeloste en gasvormige CO_2 . Het ^{13}C -gehalte van CO_2 dat snel (α_k) aan de vloeibare fase wordt onttrokken zal lager zijn dan dat van de vloeibare fase zelf; onder evenwichtsomstandigheden (α_e) echter is het gasvormige CO_2 , wat betreft de koolstofisotopen, zwaarder dan de vloeibare of opgeloste vorm.

Om praktische redenen wordt, in plaats van een absolute isotopenverhouding R , steeds het relatieve verschil tussen die van een monster en een standaard gebruikt:

$$\delta_s(A) = (R_A - R_s) / R_s$$

Evenals ϵ worden algemeen ook δ waarden in ‰ opgegeven. Uit het bovenstaande volgt:

$$\delta_s(B) - \delta_s(A) = \epsilon_A(B) + \epsilon_A(B) \cdot \delta_s(A)$$

Hierin is dikwijls de laatste term – verwaarloosbaar – klein.

Twee standaarden voor C- en O-isotopen zijn thans in internationaal gebruik: bij watermonsters en soms bij kalk vergelijkt men het ^{18}O -gehalte met de SMOW-standaard (Standard Mean Ocean Water, Craig, 1961), ^{13}C - en ^{18}O -resultaten van de overige monsters worden gegeven als relatieve verschillen ten opzichte van de PDB-standaard (kalk van Peedee Belemnite, Craig, 1957), welke geacht wordt gemiddelde zeekalk te representeren, zodat bijvoorbeeld:

$$\delta_{\text{PDB}}^{13} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{monster}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1$$

en

$$\delta_{\text{SMOW}}^{18} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{monster}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1.$$

In het verdere betoog zullen de variaties van de ^{13}C - en ^{18}O -concentraties in de componenten van het natuurlijke carbonaatsysteem: water, atmosferisch kooldioxide, opgelost bicarbonaat en sedimentair calciumcarbonaat ter sprake komen. Een juist begrip van de geochemische processen, die hierbij een

rol spelen, vereist een bekendheid met de diverse, in het laboratorium bestudeerde, fraktioneringseffecten (fig. 1 en fig. 3).

DE STABIELE ISOTOPEN VAN KOOLSTOF

Het element koolstof bevat twee stabiele isotopen, ^{12}C en ^{13}C , met een relatief voorkomen van ongeveer 98,9% en 1,1%.

Tengevolge van allerlei fraktioneringsprocessen vertoont de isotopenverhouding van koolstof, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, in de natuur een variatie van bijna 100 ‰. In bacterieel methaan (moerasgas) is het ^{13}C -gehalte zeer laag, terwijl in enkele gevallen in het bicarbonaat van grondwater een hoge ^{13}C -concentratie werd aangetroffen. De variaties waarvan in het carbonaatsysteem sprake is, zijn niet groter dan 30 ‰. De fraktioneringen, die betrekking hebben op de verschillende isotopenevenwichten tussen de componenten

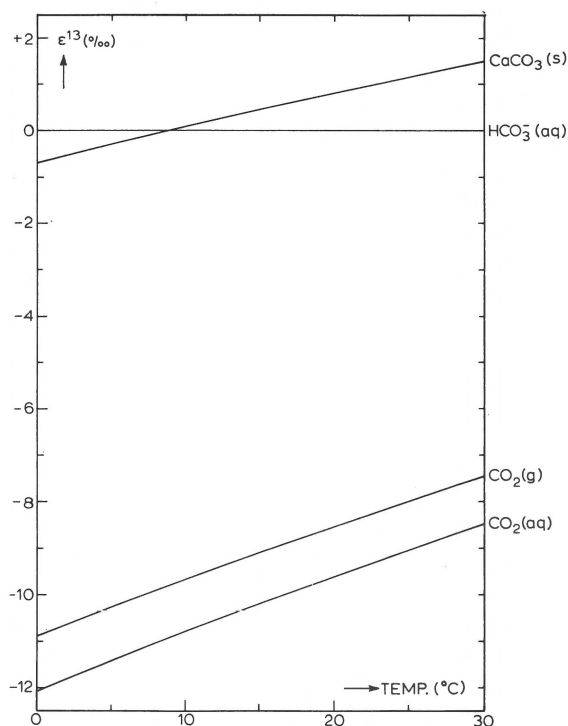


Fig. 1

Fraktionering van koolstofisotopen binnen het carbonaatsysteem: gasvormig CO_2 (g), in water opgelost kooldioxide (aq), opgelost bicarbonaat en vast calciumcarbonaat.

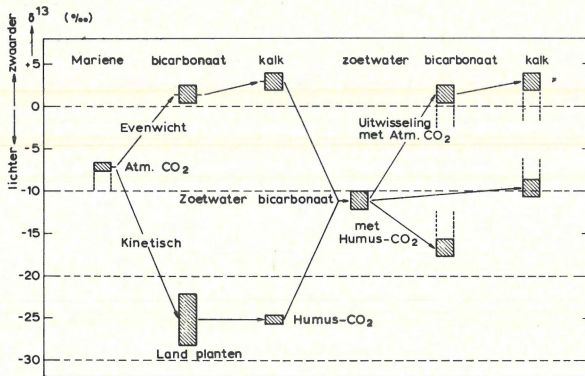


Fig. 2
Natuurlijke variaties in de isotopenverhouding van koolstof (δ t.o.v. P D B).

van dit systeem, zijn afhankelijk van de evenwichtstemperatuur weergegeven in fig. 1 (Emrich et al., 1970).

Hoewel het in de oceanen aanwezige bicarbonaat het grootste reservoir vormt van de bij uitwisseling betrokken anorganische koolstof (ca. 85%) en dus goeddeels bepalend is voor de isotopensamenstelling der overige componenten in de koolstofcyclus, kiezen we om praktische redenen de atmosferische kooldioxide als uitgangspunt van een bespreking der ^{13}C -variates, schematisch weergegeven in fig. 2 (Vogel and Ehhalt, 1963).

Een maximale δ^{13} van atmosferische CO_2 , (-7.0‰) wordt, gecombineerd met een minimale CO_2 -concentratie (312 ppm), aangetroffen in de luchtlagen boven de oceanen. De lagere waarden boven de continenten zijn te wijten aan bijmenging van CO_2 van organische oorsprong (-25.0‰), afkomstig van de ademhaling en verrotting van planten en van verbranding van fossiele brandstof (Keeling, 1958). In steden treft men licht een δ^{13} aan van -16‰ bij een tweevoudige CO_2 -concentratie.

In het algemeen heeft plantaardig materiaal een lager ^{13}C -gehalte dan het atmosferisch kooldioxide, waaruit het is geassimileerd. Bij de opname van het kooldioxidegas door de plant vindt een selectie plaats ten gunste van de lichtere molekulen, een kinetische fraktionering dus, in een mate die afhankelijk is van de plantensoort en vermoedelijk ook van zijn klimatologische omgeving. De gemiddelde δ^{13} van landplanten, enkele uitzonderingen daargelaten, is -25‰ , een waarde die ook geldt voor het CO_2 gevormd in de humuslaag van de bodem.

Deze humus- CO_2 vervult een belangrijke rol bij de vorming van het bicarbonaat, dat in opgeloste toestand in grondwater voorkomt. Opgelost in het in de bodem infiltrerende regenwater is dit kooldioxide in staat de kalk in de bodem, meest van mariene oorsprong (δ^{13} ca. $+1\text{‰}$), op te lossen. Hierbij wordt bicarbonaat gevormd, met een δ^{13} van -12‰ . Deze waarde wordt dan ook veelal gevonden voor grondwater en het nauw verwante rivierwater. Door verschillende oorzaken, waarvan we enkele willen noemen, kunnen δ^{13} -waarden voorkomen, variërend van $+2$ tot -17‰ . Bij afwezigheid van kalk in de bodem zal het bicarbonaatgehalte laag zijn en tevens de δ^{13} , aangezien de koolstof uitsluitend van de humus afkomstig is. Wanneer daarentegen de bodem geen organisch materiaal bevat, zal δ^{13} groot zijn, omdat dan de oorsprong van het opgeloste CO_2 in de atmosfeer moet worden gezocht. Ook andere processen kunnen verantwoordelijk zijn voor de bicarbonaatvorming en daarmee voor bepaalde

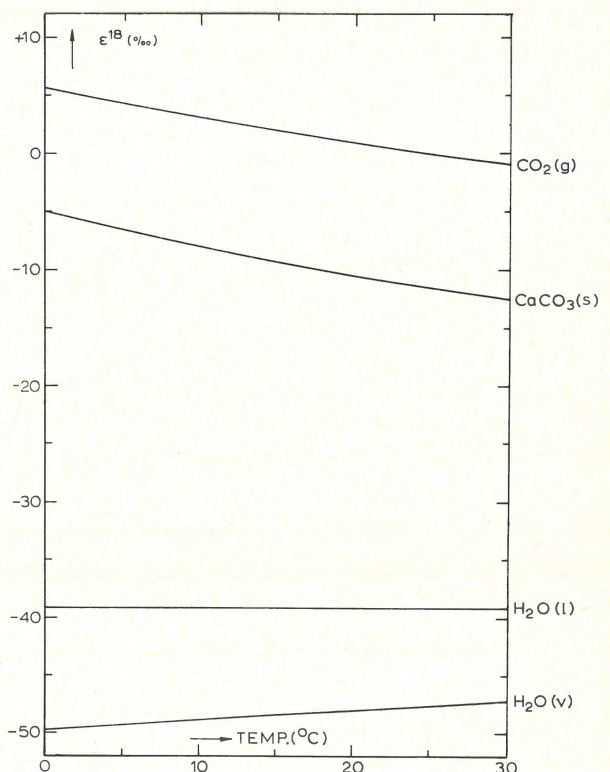


Fig. 3
Fraktionering van zuurstofisotopen binnen het carbonaat-systeem: water (l), waterdamp (v), gasvormig kooldioxide en vast calciumcarbonaat.

δ^{13} -waarden. Gezien het geringere belang zullen we hierop niet verder ingaan.

Afgezien van de genoemde, min of meer bijzondere omstandigheden van de bodemgesteldheid zal dikwijls de „normale” δ^{13} van grondwaterbicarbonaat kunnen afnemen, tot ongeveer -17‰ , door isotopenuitwisseling met een overmaat kooldioxide in de humuslaag. Minder waarschijnlijk, doch niet geheel uit te sluiten is de mogelijkheid, dat het ^{13}C -gehalte toeneemt door het zeer langzame proces van isotopenuitwisseling met de bodemkalk, resulterend in een maximale waarde van ongeveer 0‰ bij volledige uitwisseling.

Uit het voorgaande blijkt, dat een ^{13}C -analyse slechts in combinatie met chemische en eventueel verdere isotopenanalyses zinvolle informatie verschaft omtrent de oorsprong van het grondwater.

De nauwe verwantschap tussen rivier- en grondwater komt ook tot uiting in de isotopenverhoudingen van beide. Een δ^{13} van -12‰ wijst op een „normale” oorsprong van het grondwaterbicarbonaat in het toevloeiingsgebied van de rivier. In stromen van een redelijke omvang zijn, afgezien van een duidelijke seizoenvariatie, geen grote afwijkingen van de gemiddelde waarde te verwachten. De oorzaak van het seizoeneffekt treedt duidelijker aan het licht bij de bestudering van het isotopengedrag in ondiepe meren welke door een rivier worden doorstroomd.

Wanneer een rivier uitmondt in een bekken, waarin het water een relatief lange verblijftijd heeft, zullen verschillende processen het ^{13}C -gehalte van het water doen toenemen. We noemen hiervan als belangrijkste de uitwisseling van koolstofisotopen tussen het opgeloste bicarbonaat en atmosferisch kooldioxide, waarbij uiteindelijk een toestand van isotopenevenwicht wordt bereikt — na een periode van enkele maanden per meter diepte.

Deze evenwichtstoestand wordt, zoals te verwachten is, aangetroffen in de zee, waar δ^{13} van het bicarbonaat $+1.5\text{‰}$ is. Hierbij moeten we bedenken, dat in feite het ^{13}C -gehalte van atmosferische CO_2 bepaald wordt door dat in de oceanen, die immers gezamenlijk het grootste koolstofreservoir vormen.

Hetzelfde uitwisselingsproces zal ten grondslag moeten liggen aan de eerder genoemde seizoenvariatie van δ^{13} in rivieren. Gedurende de relatief warme en droge zomer zal een merkbare isotopenuitwisseling met de atmosfeer optreden van het dan warme en ondiepe rivierwater. In de herfst en de winter zal

enerzijds de lage temperatuur het proces vertragen, terwijl anderzijds de grotere lokale neerslag grondwater in de rivierbedding dringt, dat geen gelegenheid had een noemenswaardige uitwisseling te ondergaan.

In estuaria blijkt de δ^{13} van het bicarbonaat in oplossing eenvoudig bepaald te worden door de menging van het rivier- en zeewater, zodat een bijna lineair verband bestaat tussen het ^{13}C -gehalte en de saliniteit van het water; niet een zuiver-lineaire relatie, omdat de bicarbonaatconcentratie in de rivier ongelijk is aan — dikwijls groter dan — die in de zee.

Primair en in oppervlaktewateren gesedimenteerd calciumcarbonaat kan, wanneer we afzien van metamorfe modificaties, naar het ^{13}C -gehalte worden verdeeld in twee groepen: mariene en fluviatiele kalk. De δ^{13} van kalk wordt bepaald door die van het opgeloste bicarbonaat, waaruit de kalk is gevormd, en wel zodanig, dat het verschil tussen beide gegeven is door de voor het betreffende isotopenevenwicht geldende fraktionering. Deze is slechts van de temperatuur afhankelijk. De normale δ^{13} -waarden voor mariene kalk liggen dientengevolge tussen 0 en $+3\text{‰}$, die voor fluviatiele kalk tussen -10 en -13‰ . Op grond van de in het voorgaande besproken ^{13}C -variëaties in het bicarbonaat van zoet water is gemakkelijk in te zien, dat δ^{13} -waarden van kalk zeer wel buiten deze grenzen kunnen liggen. Meerkalk kan bijvoorbeeld, wat de koolstofisotopenverhouding betreft, soms niet te onderscheiden zijn van mariene kalk; de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -verhouding moet dan uitsluitend geven.

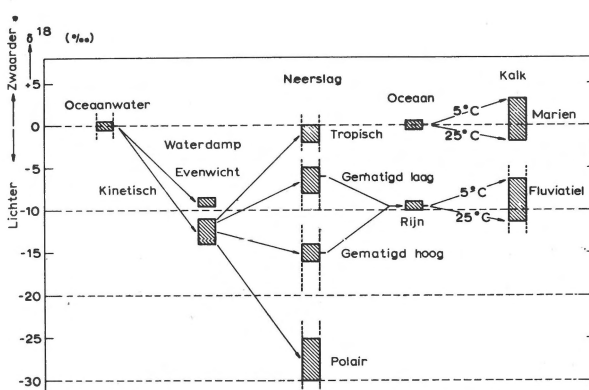


Fig. 4
Natuurlijke variaties in de isotopenverhouding van zuurstof (van water t.o.v. S M O W, van kalk t.o.v. de P D B).

DE STABIELE ISOTOPEN VAN ZUURSTOF

Van het element zuurstof komen drie stabiele isotopen voor, ^{16}O , ^{17}O en ^{18}O , waarvan de concentraties ongeveer 99.8%, 0.04% en 0.2% bedragen. Aangezien er op theoretische gronden een nauwe relatie is te verwachten — $\epsilon^{18} = 2 \epsilon^{17}$ — tussen natuurlijke variaties in ^{17}O - en ^{18}O -concentraties, verschaft een analyse van $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ dezelfde informatie als die van $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. De laatste verdient de voorkeur, gezien het feit dat de bepaling nauwkeuriger kan geschieden en door het grotere massaverschil de isotoopeffekten groter zijn. Wat de isotopenvariaties betreft van zuurstof binnen het carbonaatsysteem, bespreken wij het water en het daarin gevormde calciumcarbonaat afzonderlijk. In fig. 3 zijn, als functie van de evenwichtstemperatuur, enkele fraktioneringen getoond, welke verkregen zijn uit laboratoriumexperimenten.

Het natuurlijke isotopengedrag van water is dermate gecompliceerd, dat een kwantitatief begrip nog gebrekkig moet zijn. Een duidelijker beeld verkrijgt men door de relatie tussen het deuterium- en ^{18}O -gehalte van water te bestuderen (Craig and Gordon, 1965). Niettemin laat de kennis van $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -fraktioneringseffekten bij verdamping en condensatie wel degelijk schattingen toe van te verwachten δ^{18} -waarden in neerslag en, omgekeerd, uit δ^{18} -waarden, van de oorsprong van bijvoorbeeld grond- en rivierwater. In fig. 4 zijn enkele natuurlijke ^{18}O -variaties schematisch weergegeven.

Het ^{18}O -gehalte in de oppervlaktelaag van oceanen is gebleken zeer uniform te zijn, variërend tussen +0.5 en -0.5‰. Slechts in tropische en polaire gebieden worden grotere afwijkingen van de gemiddelde waarde, 0‰, gevonden, respectievelijk veroorzaakt door sterke verdamping, resulterend in meer positieve waarden en door smelting van gletscherijs, resulterend in meer negatieve waarden (Epsstein and Mayeda, 1953).

Wanneer oceanwater onder isotopen-evenwichtscondities verdampt, zal de daarbij gevormde damp, afhankelijk van de temperatuur, 8 tot 10‰ armer zijn aan ^{18}O dan het water. Het blijkt echter dat de waterdamp ongeveer 13‰ lichter is dan het oceanwater, doordat bij het verdampfingsproces de damp te snel aan contact met de vloeistof wordt onttrokken. Bij dit gedeeltelijk kinetische proces zal onder meer de wind een belangrijke rol spelen.

De overgang van de atmosferische waterdamp naar neerslag is van zovele lokale en klimatologische factoren afhankelijk, dat het ^{18}O -gehalte van individuele buien zeer uiteenloopt en bovendien van plaats tot plaats verschilt. Er blijken echter enige algemene regels te gelden. Continentale neerslag is i.h.a. lichter dan die aan de kust en wel zodanig, dat de ^{18}O -verarming toeneemt met de afstand van de kust. Er blijkt bovendien een duidelijk verband te bestaan tussen de gemiddelde δ^{18} van jaarlijkse neerslag en de geografische breedte of, liever, de jaarlijkse gemiddelde luchttemperatuur (Dansgaard, 1964). In de meeste gebieden is een duidelijke seizoensvariatie waarneembaar in de δ^{18} van neerslag, wanneer de maandelijkse gemiddelden over enige jaren worden beschouwd, en wel zo, dat een hogere δ^{18} samengaat met een hogere luchttemperatuur.

Bij de verklaring van de waargenomen isotoopeffekten wordt uitgegaan van een model, dat het precipitatieproces beschrijft als een Rayleigh-kondensatie. Hierbij bestaat op ieder moment gedurende het proces een toestand van isotopen-evenwicht tussen de damp en het condensaat. Het ontstane water zal echter, zoals wordt aangegeven door de (temperatuurafhankelijke) fraktionering, steeds zwaarder zijn dan de damp. De resterende damp is daardoor lichter geworden. Bij voortdurende condensatie zal de dampfase in toenemende mate armer worden aan ^{18}O en dientengevolge eveneens de neerslag.

De voornaamste bron van de atmosferische waterdamp kan men denken rond de thermische equator. Naarmate deze damp zich beweegt naar hogere breedte, dus naar gebieden van gemiddeld lagere temperaturen, zal de neerslag gemiddeld een lagere δ^{18} vertonen. Het is gebleken, dat dit verband tussen de jaarlijkse gemiddelden van temperatuur en δ^{18} lineair is, waar het de neerslag in kustgebieden betreft. De verdere verlaging van het ^{18}O -gehalte landinwaarts werd al vermeld.

Dit breedtegraad-effekt of, liever, temperatuur-effekt geldt slechts voor jaarlijkse gemiddelden. In een bepaald gebied treedt, eveneens voortvloeiend uit de temperatuurvariaties, een seizoeneffect van δ^{18} op, met de laagste waarden in de winter. Men kan echter inzien, dat deze seizoensvariatie geringer is, dan wordt aangegeven door de eerder genoemde lineaire afhankelijkheid van de temperatuur. Een gebied met een zekere gemiddelde wintertemperatuur bevindt zich namelijk dicht bij de thermische equator dan een gebied met dezelfde temperatuur als jaarlijks

gemiddelde.

De grote spreiding in δ^{18} van individuele buien vindt mede zijn oorzaak in processen als verdamping van druppels en isotopenuitwisseling met de atmosferische waterdamp op geringere hoogte. Verdamping van reeds gevallen neerslag zal gedurende perioden van maximale neerslag, dus maximale infiltratie, relatief gering zijn. Het geïnfiltreerde grondwater heeft zodoende een ^{18}O -gehalte representatief voor deze perioden. In een gematigd klimaat zijn dit het voor- en najaar. Hiervan komt de gemiddelde temperatuur ongeveer overeen met het jaarlijks gemiddelde, zodat met behulp van de eerder genoemde lineaire relatie een redelijke voorspelling van de δ^{18} van grondwater in een bepaalde streek mogelijk is. De δ^{18} van rivierwater zal op zijn beurt een aanwijzing vormen omtrent de herkomst ervan.

Het ^{18}O -gehalte van een regenrivier varieert gelijktijdig met dat van de neerslag, die aan de oppervlakte toestroomt. De verdamping, vooral in de zeer warme streken, draagt er nog extra toe bij de δ^{18} van het rivierwater in de zomer groter te doen zijn dan in koude of natte jaargetijden. Gletscherrivieren kunnen daarentegen een tegengestelde variatie vertonen. Zodra de temperatuur stijgt, neemt het percentage (licht) smeltwater in de rivier toe, zodat juist in de zomer de δ^{18} laag is.

Wanneer meren, die door een rivier gevoed worden, aan sterke verdamping onderhevig zijn, kan het ^{18}O -gehalte tot hoge – zelfs positieve – waarden oplopen. In een toestand van evenwicht tussen verdamping en toestrooming van rivierwater kan de δ^{18} van het meerwater hoger zijn dan die van de rivier en wel ten bedrage van de fractionering ϵ^{18} .

In estuaria wordt de δ^{18} van het water eenvoudig bepaald door de mengverhouding van het zoete rivier- en het zoute zeewater. Dientengevolge bestaat er een zuiver lineaire relatie tussen de δ^{18} en de saliniteit.

De precipitatie van calciumcarbonaat in de natuur is over het algemeen een zeer langzaam proces. Daarom is, bijvoorbeeld gedurende de vorming van schelpen, tussen de gevormde kalk en het omringende water een toestand van isotopen-evenwicht waarschijnlijk. De δ^{18} van de kalk wordt dan bepaald door die van het water en de – temperatuurafhankelijke – fraktionering (Epstein et al., 1953). Omgekeerd kan uit de meting van δ^{18} van kalk en water de watertemperatuur worden afgeleid, waarbij de kalk werd gevormd. Hierop berust het principe van de ^{18}O -palaeothermometrie aan fossiele, mariene

schelpen. Het ^{18}O -gehalte van het oceaanwater wordt daarbij verondersteld niet of slechts weinig van het huidige te hebben afgeweken. In fig. 4 zijn de δ^{18} -waarden van kalk aangegeven, die afhankelijk van de temperatuur precipiteert in zeewater enerzijds en in een willekeurig gekozen rivier anderzijds.

^{13}C EN ^{18}O IN WATER EN KALK

Het onderscheid tussen de diverse natuurlijke carbonaatsystemen wordt duidelijker en vollediger, wanneer bij de bestudering ervan zowel de isotopenverhoudingen van de koolstof als die van de zuurstof worden betrokken. In fig. 5 zijn de relaties tussen δ^{18} van water en de δ^{13} van het daarin opgeloste bicarbonaat aangegeven, alsook het temperatuurafhankelijke verband tussen δ^{18} en δ^{13} van de in het water onder isotopenevenwicht gevormde kalk. We kunnen drie extrema onderscheiden (Mook, 1970): (1) Oceaanwater, waarbij de gegeven getallen slechts gelden voor de huidige toestand; ook de carbonaatwaarden hebben betrekking op de recentelijk gevormde kalk. Het ^{18}O -gehalte van oceaanwater is in de loop van het geologisch verleden zeker aan veranderingen onderhevig geweest tengevolge van afwisselend aangroeien en afsmelten van gletscherijs ($\delta^{18} \sim -20\%$) gedurende de glaciële en interglaciële perio-

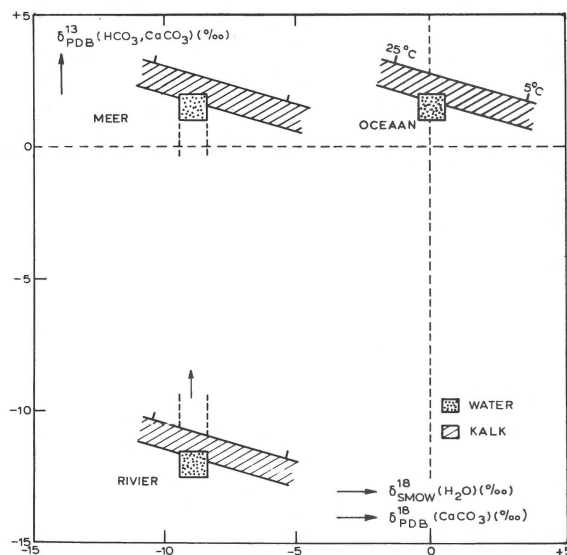


Fig. 5
Verband tussen de isotopenverhoudingen van koolstof en zuurstof in natuurlijk water en de daarin bij verschillende temperaturen gevormde kalk.

den. Er bestaan in de literatuur schattingen van deze fluktuaties. Het ^{13}C -gehalte van het oceaانبicarbonaat heeft zeker gevoeliger gereageerd op allerlei geologische gebeurtenissen; hierover bestaan echter nog geen duidelijke gegevens.

(II) Rivierwater, waarvoor in fig. 5 gemiddelde waarden van de Rijn zijn gekozen. In het algemeen vindt men voor rivieren zeer uiteenlopende δ^{18} -waarden, welke, afhankelijk van het klimaat kunnen variëren van 0 tot -20‰ . De δ^{13} -waarden zullen in niet-aride gebieden daarentegen minder spreiding vertonen en liggen tussen -10 en -14‰ . De δ^{18} en δ^{13} van fluviatiele kalk volgen op de normale wijze uit die van het omringende water door toepassing van de in fig. 1 en 3 gegeven fraktioneringen.

(III) "Stilstaand" water. Zoals reeds eerder werd uiteengezet zal, bij voldoende lange verblijftijd van zoet water in meren, de δ^{13} van het opgeloste bicarbonaat door isotopenuitwisseling met atmosferisch kooldioxide naderen tot een evenwichtswaarde als ook gevonden wordt voor de zee. Uit het ^{18}O -gehalte zal moeten blijken of de kalk van mariene, dan wel van fluviatiele oorsprong is.

Vanzelfsprekend kunnen alle intermediaire waarden van δ^{13} en δ^{18} in kalk worden aangetroffen. In estuaria is de isotopensamenstelling afhankelijk van de saliniteit van het water. Ze wordt in de figuur aangegeven door een punt op de bijna rechte lijn, die de fluviatiele en mariene samenstellingen verbindt. Zelfs kan, onder bepaalde voorwaarden, uit de isotopensamenstelling van het kalkmonster de saliniteit van het water worden afgeleid. In principe bestaat eveneens de mogelijkheid uit isotopenverhoudingen van koolstof en zuurstof in brakwaterschelpen konklusies te trekken over de gemiddelde watertemperatuur tijdens hun vorming (Mook, 1971).

LITERATUUR

- Bigeleisen, J. (1952) — The effects of isotopic substitutions on the rates of chemical reactions. *Science* 110, p. 14.
- Craig, H. (1957) — Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 12, p. 133.
- (1961) — Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen 18 in natural waters. *Science* 133, p. 1833.
- Craig, H. and Gordon, L.I. (1965) — Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. *Proc. Spoleto Conf. on Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Pisa (1965).
- Dansgaard, W. (1964) — Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, p. 436.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A. and Urey H.C. (1953) — Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull. Geol. Soc. Am.* 64, p. 1315.
- Epstein, S. and Mayeda, T. (1953) — Variations of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 4, p. 213.
- Keeling, C.D. (1958) — The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 13, p. 322.
- Mook, W.G. (1970) — Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in The Netherlands. *Proc. I.A.E.A. Conf. and the Use of Isotopes in Hydrology I.A.E.A. Vienna* (1970) (In press).
- (1971) — Paleotemperatures and chlorinites from carbon and oxygen isotopes in shell carbonate. Submitted to *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.
- Urey, H.C. (1947) — The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Am. Chem. Soc.*, p. 562.
- Emrich, K., Ehhalt, D. and Vogel, J.C. (1970) — Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Plan. Science Letters*, in press.
- Vogel, J.C. and Ehhalt, D. (1963) — The use of carbon isotopes in ground water studies. *Proc. IAEA Conf. on Radioisotopes in Hydrology. Tokyo* (1963), p. 383, IAEA, Vienna.