

Geol. vjesnik	Vol. 38	str. 101—104	Zagreb 1985.
---------------	---------	--------------	--------------

UDK 550.42(497.13)

Izvorni znanstveni rad

Izotopni sastav sulfatnog sumpora u naslagama donjeg trijasa kod Muća (južna Hrvatska)

Dubravko ŠIFTAR

Geološko-rudarsko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, YU — 41000, Zagreb

Na primjeru donjotrijaskih naslaga kod Muća pokazano je kako izotopni sastav sulfatnog sumpora može uputiti na starost tih naslaga i na neke značajke okoliša pri njihovom postanku.

Geološki stup donjeg trijasa u dolini potoka Zmijavca kod Muća (oko 20 km sjeverno od Splita) dobro je proučen petrografski i sedimentološki (Šćavničar & Šušnjara, 1983) te su na temelju tih istraživanja mogli biti izvedeni zaključci o različitim uvjetima sedimentacije naslaga donjeg i gornjeg skita. Kako je i starost naslaga paleontološki dokumentirana (Herak & al., 1982), izgledalo je uputnim odrediti izotopni sastav sulfatnog sumpora kakav bi mogao odgovarati izotopnom sastavu sumpora u morskom sulfatu donjeg trijasa ili bi mogao poslužiti kao indikator uvjeta u prostoru taloženja.

Uzorci stijena otapani su u razrijeđenoj kloridnoj kiselini uz blago zagrijavanje; otopljeni sulfati istaloženi su kao barij-sulfat iz kojeg je daljnjim postupkom redukcije dobiven sumpor-dioksid za maseno-spektrometrijsku analizu. U ispitanim uzorcima određen je i udio sulfatnog sumpora, CaCO_3 i MgCO_3 . Rezultati analiza prikazani su na tab. 1.

U istraženom geološkom stupu razlikuju se dva litostratigrafska kompleksa; to su pješčenjaci i siltiti s interkalacijama karbonatnih stijena u donjem skitu i vapnenačko-laporovite naslage gornjeg skita (Šćavničar & Šušnjara, 1983).

Izotopne vrijednosti sulfatnog sumpora nisu jednake u naslagama donjeg i gornjeg skita: u donjoskitskim su te vrijednosti međusobno podjednake (uz iznimku uzorka 117 m), dok su u gornjoskitskim izrazito više u znatno širem rasponu.

Sulfati uzoraka gornjoskitskih naslaga izotopno su teži od sulfata otvorenog mora iz kojeg bilo razdoblja geološke povijesti poslije kambrija (Claypool & al., 1980), posebice oni s vrijednostima $\delta^{34}\text{S}$ iznad 30 ‰. Izotopno otežavanje sulfatnog sumpora na niskim temperaturama posljedica je životne aktivnosti bakterija koje reduciraju sulfate, i to u uvjetima nedovoljnog ili posve spriječenog dotoka otopina (mora) sa svježim sulfatom. U naslagama na morskom dnu postoje takvi uvjeti već nekoliko centimetara ispod granice voda/sediment, ovisno o sastavu pridne-nog taloga. Posebno su povoljne prilike na dnu depresija gdje je struja-

Tablica 1. Izotopni sastav sulfatnog sumpora
Table 1. Isotopic composition of sulfate sulfur

Položaj i opis uzorka Sample position and description	CaCO ₃ %	MgCO ₃ %	Sulfatni S, %	δ ³⁴ S ‰
358,4 m Vapnoviti lapor — Limy marl	67,3	3,3	0,011	41,0
293,1 m Pjeskoviti vapnenjak s česticama fosila — Sandy limestone with fossil remains	79,3	2,2	0,167	42,3
275,7 m Glinoviti vapnenjak Argillaceous limestone	88,4	1,1	0,060	38,2
240,3 m Siltozni vapnenjak — Silty limestone	89,8	0,6	0,015	28,7
233,6 m Pjeskoviti vapnenjak Sandy limestone	85,1	2,8	0,026	31,0
216,7 m Vapnenjak s ostacima fosila Limestone with fossil remains	91,1	0,1	0,029	27,3
156,9 m Glinoviti vapnenjak	91,1	4,5	0,026	31,2
Gornji skit — Upper Scythian				
123,8 m Vapnenjački pelit u siltitu Calcareous pelite in siltstone	20,5	2,8	0,014	20,2
117,0 m Siltozni vapnenjak Silty limestone	68,6	2,2	0,021	27,0
73,0 m Pjeskoviti vapnenjak Sandy limestone	52,8	0,1	0,027	22,9
67,0 m Dolomitizirani pjeskoviti vapnenjak — Dolomitized sandy limestone	46,2	27,8	0,009	23,7
49,0 m Pjeskoviti vapnenjak Sandy limestone	73,9	1,0	0,013	22,4
38,0 m Vapnenjak s česticama fosila Limestone with fossil remains	89,8	1,1	0,032	23,3
Donji skit — Lower — Scythian				

nje vode ograničeno ili je potpuno prestalo. U prisutnosti organske tvari neki sojevi anaerobnih bakterija reduciraju sulfate oduzimajući im kisik i proizvodeći sulfidne oblike. Pri takvoj redukciji dolazi do frakcionacije sumpornih izotopa, te se sulfidni proizvodi obogate lakšim, a preostali sulfati težim izotopom sumpora. Ako se redukciona sredina sve više zatvara s obzirom na razmjenu tvari s okolinom, postajat će izotopno sve težima i sulfidni produkti i preostali sulfati. Na takvu sredinu izrazito upućuju izotopne vrijednosti sulfata iz uzoraka 275,7 m, 293,1 m i 358,4 m. U oba potonja uzorka smanjen je udio karbonatne komponente u korist glinovite odnosno laporovite. Sulfidni produkti bakteriogene redukcije sulfata obično dovode do postanka autigenog piritu, a upravo je takav prisutan u svim uzorcima gornjoskitskih naslaga u obliku sitnih kristala i globula (Šćavničar & Šušnjara, 1983).

Dok je za sulfate iz naslaga gornjoskitske starosti očito da im je izotopni sastav sumpora znatno izmijenjen (povišen) u usporedbi s izvornim izotopnim sastavom morskoga sulfata, za sulfate donjoskitskih naslaga može se zaključiti da im je sumpor po izotopnom sastavu znatno bliži onome u sulfatu mora. Jedan od uzoraka (117 m) ima doduše povišenu vrijednost $\delta^{34}\text{S}$ koja se približava najnižim vrijednostima u naslagama gornjeg skita, ali to upućuje na mogućnost postojanja povremenih ili prostorno ograničenih povoljnih prilika za redukciju. Izotopne vrijednosti iz ostalih uzoraka međusobno se vrlo malo razlikuju, a najniža je u uzorku 123,8 m koji ima najmanji udio karbonatne komponente. Stoga se ne smije isključiti mogućnost stanovitog izotopnog otežavanja izvornog morskog sulfata ni u talozima donjoskitskog mora, u ovom području plitkog i uzburkanog. Odsutnost autigenog pirita i očuvanost hematitnog materijala terigenog porijekla upućuje na općenito oksidativne prilike. Iz toga slijedi da je izotopna vrijednost sulfatnog sumpora u ovim naslagama donjeg skita bliska izotopnoj vrijednosti morskoga sulfata tog vremena koja bi mogla iznositi 20 ‰ ili nešto manje. Slične vrijednosti (oko 18 ‰) dobivene su i za sulfatni sumpor donjotrijaskih barita morskog porijekla u Gorskom Kotaru (Šiftar, 1981). Ponovno se pokazalo da izotopne vrijednosti morskoga sulfata nakon permskog minimuma naglo porastu.

Sulfati u karbonatima aridnih područja izotopno su nešto teži od evaporitskih sulfata, pa time i od morskoga sulfata iste starosti. Prema podacima o bilansi izotopnog sastava sumpora koje iznose Grinenko & al. (1973) za sedimente Ruske platforme mogu izotopne razlike između srednjih vrijednosti za sulfate karbonata i evaporita iznositi oko 5 ‰.

Na primjeru donjotrijaskih naslaga kod Muća koje su geološkim metodama podrobno proučene pokazano je kako izotopni sastav sulfatnog sumpora, u skladu s ostalim podacima, svjedoči o oksidacijsko-redukcijskim uvjetima u okolišu sedimentacije, a upućuje i na izotopni sastav izvornog morskog sulfata tog vremena što može poslužiti za uspoređivanje starosti naslaga i u širem području.

Zahvaljujem mr. E. Prohiću za pribavljene uzorke stijena, a Samoupravnoj interesnoj zajednici za znanstveni rad SIZ-III zahvaljujem na financijskoj pomoći za maseno-spektrometrijska određivanja.

Primljeno 10. 9. 1984.

LITERATURA

- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H., Zak, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. — *Chem. Geol.*, 28, 199—260.
- Grinenko, V. A., Migdisov, A. A., Barskaya, N. V. (1973): Izotopi sjery v osadočnom čehle Ruskoj platformy. — *Dokl. AN SSSR ser. geol.* 210 (Nr. 2), 445—448.
- Herak, M., Ščavničar, B., Šušnjara, A., Đurđanović, Z., Krystyn, L., Gruber, B. (1982): The Lower Triassic of Muć — proposed for a standard section of the European Upper Scythian. — *Österr. Akad. d. Wiss., Schriftenreihe d. Erdwissenschaftlichen Kommissionen*, 93—106.

- Šćavničar, B., Šušnjara, A. (1983): The Geologic Column of the Lower Triassic at Muć (Southern Croatia) — Geološki stup donjeg trijasa kod Muća (južna Hrvatska). — *Acta geol. 13/1 (Prir. istr. 47)*, 1—25, JAZU, Zagreb.
- Šiftar, D. (1981): O kemizmu barita i o nekim okolnostima postanka baritnih ležišta Gorskoga Kotara i Like. — *Geol. vjesnik*, 34, 92—107, Zagreb.

The isotopic composition of sulfate sulfur in the sediments of the Lower Triassic at Muć (Southern Croatia)

D. Šiftar

The Lower Triassic deposits at Muć (20 km N of Split) were thoroughly investigated by sedimentological methods as well as paleontologically documented. Within the geologic column one can distinguish the sandstone-siltstone complex with carbonate intercalations of the Lower Scythian and the limestone-marl complex of the Upper Scythian.

The beds of the Lower Scythian were deposited in a shallow turbulent well aerated marine environment. The sulfur isotope values of the sulfates from predominantly carbonate sediments are rather uniform (about + 22‰) indicating somewhat lower $\delta^{34}\text{S}$ values of marine sulfate of the coeval sea. The sulfates from the Upper Scythian carbonate sediments showed distinctly higher isotope values reaching up to + 42‰ in a wide range of 15‰. The isotope values indicate a rather reductive environment of deposition, confirmed by the overall presence of authigenic pyrite.