

Starost evaporita u području Sinj—gornji tok Une

Dubravko ŠIFTAR

Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, YU — 41000 Zagreb

Podaci izotopne analize sumpora upućuju na permsku starost gipsa u području između Sinja i gornjeg toka Une.

The sulfur isotope data are indicating Permian age of gypsum in the zone between Sinj and upper Una valley (N of Split).

UVOD

Nesuglasje o starosti i okolnostima postanka evaporitnih naslaga u južnoj Hrvatskoj može biti svedeno na manju mjeru iznošenjem rezultata novih istraživanja i uvažavanjem već prije utvrđenih. U ranijem članku (Šiftar, 1982) sažeto su prikazana mišljenja s odgovarajućom argumentacijom o starosti evaporitnih naslaga u Vanjskim Dinaridima. Razmatrajući posebno promjenljive i zamršene odnose pojavljivanja evaporita u području između Sinja i Srba, Herak (1973) je istaknuo mogućnost da se zbivanja i stanja u vezi s evaporitima i njihovim okvirom shvate cjelovito uvažavajući uzajamnu ovisnost litostratigrafskih, geodinamskih i strukturnih elemenata.

Uz ove elemente treba pri razmatranju starosti evaporita uzeti u obzir i važnu značajku njihova kemizma. Naime, evaporitni sulfati marinskog porijekla nose u sebi dokaze o vremenu svoga postanka. To je odnos lakših i težih atoma sumpora (izotopa sumpora) u sulfatnoj komponenti evaporitnih naslaga, ukratko, to je izotopni sastav sulfatnog sumpora. On se prikazuje odnosom količina sumpornih atoma s masama 34 i 32, jer se s obzirom na najveće udjele ovih izotopa (od ukupno četiri stabilna) promjene tog odnosa mogu najtočnije izmjeriti. Izotopni sastav izražava se promilima relativnog odstupanja od izotopnog sastava izabranog referentnog (standardnog) sumpora meteoritskog porijekla i bilježi kao $\delta^{34}\text{S}$.

Mogućnost određivanja i uspoređivanja starosti evaporita zasniva se na činjenici o promjenljivosti izotopnog sastava sumpora u oceanskim sulfatima tokom Zemljine geološke povijesti. Taj je sastav poprimao vrijednosti karakteristične za pojedina razdoblja. Sulfati mora i odgovarajućih evaporita imaju praktički isti izotopni sastav sumpora što je provereno ispitivanjem evaporita koji nastaju u današnje vrijeme.

Zbog relativno brzog miješanja oceanskih vodenih masa danas je izotopni sastav njihova sumpora ujednačen, te se može pretpostaviti da je

tako bilo i u prošlosti, iako uz drugačiji raspored kopna i mora. Srednja vrijednost $\delta^{34}\text{S}$ današnjih oceana iznosi 20,0 ‰, s uskim rasponom između 19,62 ‰ i 20,32 ‰ (Sasaki, 1972). Homogenost izotopnog sastava sumpora u sulfatima oceana pokazala su i novija ispitivanja uzoraka morske vode od površine do dubine od kojih 5000 m (Rees & al., 1978).

Spoznaja o različitom izotopnom sastavu sumpora u marinskim evaporitima različite starosti potječe još iz najranije faze primjene sumporno-izotopne analize u geologiji (Thode & al., 1949). Na temelju većeg broja analiziranih evaporita mogli su Thode & Monster (1964) prikazati u osnovnim crtama kretanje izotopnog sastava sumpora u sulfatima oceana od prekambrija do današnjice. Tek je nakon dobivanja veoma velikog broja izotopnih podataka postalo mogućim to kretanje prikazati relativno kontinuiranom »izotopno-starosnom krivuljom« (Nielsen, 1978; Claypool & al., 1980). Podaci sintetizirani tom krivuljom svjedoče da su jednako usmjerene promjene izotopnih vrijednosti oceanskih sulfata bile globalnih razmjera. Stoga se takva usmjerenost (obogaćivanje lakšim ili težim izotopima) zapaža duž geološkog stupa naslaga i u širem stratigrafskom rasponu na geografski udaljenim mjestima Zemlje, pa naslage iste starosti imaju sulfate s identičnim ili vrlo sličnim izotopnim sastavom sumpora. Izotopno-starosna krivulja predstavlja tek srednje vrijednosti za evaporacijske bazene pri čemu je uzeta u obzir disperzija izotopnih podataka i pouzdanost podataka o vremenu postanka odgovarajućih naslaga. Opći tok krivulje pokazuje pad od kambrijskog maksimuma ($\delta^{34}\text{S}$ oko 30 ‰) do permskog minimuma ($\delta^{34}\text{S}$ oko 10 ‰), prekinut intervalom povišenih vrijednosti dijelom gornjeg devona; nakon permskog minimuma vrijednosti naglije porastu do kraja donjeg trijasa i održavaju se kroz mezozoik uglavnom na razini od 14 ‰ do 18 ‰, uz nešto izraženiji pad u donjoj kredi, potom rastu uz manje oscilacije do današnje vrijednosti (20 ‰).

Promjene izotopnih vrijednosti u oceanskim sulfatima odgovaraju promjenama količinskih odnosa spojeva (minerala) s višim i nižim oksidacijskim brojevima sumpora (prvenstveno sulfata i sulfida) u sedimentacijskom ciklusu. Bakterijskom redukcijom sulfata nastaje izotopno lakši sulfidni sumpor koji se obično veže u morskom mulju kao pirit. Dok sulfati pri tom neznatno ili pak znatno otežaju ovisno o uvjetima redukcije (otvoreni ili zatvoreni sistem). Oksidativnim trošenjem stijena na kopnu njihovi izotopno lakši sulfidi daju odgovarajuće sulfate koji se unose u more. Vulkanskim erupcijama ubacuju se u oceane promjenljive količine sumpornih spojeva s različitim izotopnim vrijednostima. Kristalizacijom evaporita uklanjaju se sulfati iz mora, a trošenjem starijih evaporitnih naslaga unose se u more nove količine sulfata drugačijeg izotopnog sastava. Odstupanja od općeg toka izotopno-starosne krivulje upućuju na geološka zbivanja u više ili manje ograničenim prostorima, pa i na ona sasvim lokalnih razmjera. Može se smatrati da izotopne vrijednosti sumpora u evaporitima vjerno odražavaju one iz morskih sulfata ako su ispitivani evaporiti posve marinskog postanka i nemaju izotopno lakšeg sulfata kontinentalnog porijekla te ako u sedimentacijskom bazenu nije bilo bakterijske redukcije širih razmjera ni tokom evaporacije a ni kasnije u naslagama evaporita.

Bez obzira na stupanj primjenljivosti izotopno-starosne krivulje za određivanje starosti evaporita, već i samo postojanje izotopnih razlika može u nejasnim ili dvojbjenim slučajevima pripomoći paralelizaciji odgovarajućih naslaga.

IZOTOPNI SASTAV SUMPORA U GIPSU I RAZMATRANJE DOBIVENIH PODATAKA

S obzirom na izložene mogućnosti iskorištavanja sumporno-izotopne analize provedena su određivanja izotopnog sastava sumpora u uzorcima gipsa sabranima na području od Orašca u gornjem toku Une do Sinjskog polja. Uzorci potječu većinom s izdanaka; svi sadrže i malene količine anhidrita što je ustanovljeno određivanjem udjela kristalne vode, kalcija, sulfata i netopljivog. Udio anhidrita iznosi do 5 %. Izotopne analize izvedene su na već opisani način (Siftar, 1982). Rezultati analiza prikazani su na tabl. 1.

Izotopni sastav sumpora u analiziranim uzorcima veoma je ujednačen.

Od 17 uzoraka (iz 12 lokacija) izotopne vrijednosti za njih 15 pokrivaju uski raspon od svega 3 ‰; srednja vrijednost je 10,7 ‰. Takvi podaci upućuju na izotopno homogen sulfat u sedimentacijskom bazenu i na ujednačene uvjete prilikom postanka evaporitnih naslaga. Nešto povišena vrijednost u jednom uzorku (15 ‰) može biti posljedica i nekog postgenetskog zbivanja na ograničenom području; za neke od uzoraka s nešto nižim vrijednostima ne bi trebalo isključiti moguću prisutnost stanovitog udjela izotopno lakšeg sumpora koji nije morskog porijekla.

Izotopne vrijednosti jasno upućuju svojom veličinom na permsku starost analiziranih evaporita. Takav se zaključak nameće usporedbom dobivenih izotopnih vrijednosti s onima iz velikih sedimentacijskih bazena srednje i zapadne Evrope, Ruske platforme, zapadnih dijelova USA i drugih nekih područja (Thode & Monster, 1964; Eremenko & Pankina, 1971; Nielsen, 1978; Claypool & al., 1980). Poznata je značajka permskih evaporita da je raspon izotopnih vrijednosti u svakoj skupini uzoraka malen, a izotopni sastav mijenja se unutar granica koje su gotovo identične za svaku skupinu uzoraka uzetu iz bilo kojeg velikog sedimentacijskog područja. Takva izotopna ujednačenost u permskim evaporitima može imati nekoliko međusobno povezanih uzroka: velike dimenzije sedimentacijskih bazena s visokom koncentracijom otopljenih soli koja inhibira ili potpuno isključuje aktivnost bakterija, aridna klima i relativna kratkoća permskog razdoblja (Eremenko & Pankina, 1971).

Iako to vrijedi za izotopne vrijednosti onćenito, permske su po svom značenju na jslučnije značenju provodnih fosila u stratigrafskoj geologiji.

Izotopni podaci uzoraka gipsa u skladu su s paleontološkim i petrografsko-sedimentološkim nalazima prema kojima su evaporiti ovog područja nastali pri kraju perma. Današnji položaj i mineralni oblik posljedica su tektonike, erozije pokrovnih naslaga i hidratizacije. Treba napomenuti da promjena mineralnog oblika anhidrit — gips ne izaziva promjene izotopnog sastava sumpora.

Izotopni podaci iz duboke bušotine u rubnoj zoni prema Unutrašnjim Dinaridima u jugozapadnoj Bosni također upućuju na permsku starost

Tablica 1. Izotopni sastav sumpora u gipsu
Table 1. Sulfur isotope composition of gypsum

Broj uzorka Sample No.	Nalazište i opis uzorka Sample location and description	$\delta^{34}\text{S}$ ‰
1.	Orašac Drobljivi sivkasti gips — Crumbly, greyish gypsum	10,6
2.	Orašac — Kulen-Vakuf Bijeli šećerasti gips — White sugary gypsum	10,5
3.	Breščići — Rajinovci Gips-dolomitna breča, gusti bijeli gips Gypsum-dolomite breccia, massive white g.	12,8
4.	Neteka Čvrsti šećerasti svjetlo-sivi gips Compact, sugary, light-grey gypsum	10,9
5.	Srb Čvrsti sitnozrnati sivkasti gips Compact, fine-grained, greyish gypsum	9,8
6.	Lička Kaldrma Drobljivi šećerasti sivkasti gips Crumbly, sugary, greyish gypsum	10,0
7.	Gornji — Donji Tiškovac Krupnokristalasti sivi gips Coarse-grained grey gypsum	10,8
8.	isto nalazište — the same location Gusti sitnokristalasti gips Massive fine-grained gypsum	9,4
9.	Veliki Kukor, Kosovo polje Bijeli krupnokristalasti gips White coarse-grained gypsum	11,1
10.	isto nalazište — the same location Čvrsti sitnozrnati sivkasti gips Compact, fine-grained, greyish gypsum	15,0
11.	Vrlika — Sinj Drobljivi šećerasti svjetlo-sivi gips Crumbly, sugary, light-grey gypsum	11,4
12.	Suvač, Sinj Gusti bijeli gips — Massive white gypsum	10,0
13.	isto nalazište — the same location Ulomci gustog sivog gipsa u bijelom (br. 12) Fragments of massive grey gypsum in white gypsum (No. 12)	10,2
14.	Karakašica, Sinj Gusti sitnozrnati sivkasti gips Massive, fine-grained, greyish gypsum	9,3
15.	isto nalazište — the same location Tamni proslojak u svjetlom gipsu (br. 14) Dark-gray band in greyish gypsum (No. 14)	11,9
16.	Slane Stine, Sinj Gusti sivi laminirani gips Massive, grey, laminated gypsum	8,9
17.	isto nalazište — the same location Gips nešto krupnijeg zrna — Medium-grained gypsum	9,4

nabušenih evaporitnih naslaga. Na dubini od 425 m odnosno 565 m analizirani evaporiti imali su izotopne vrijednosti 9,9 ‰ odnosno 11,4 ‰. Iz ovih podataka proizlazi da su permske evaporitne naslage Vanjskih Dinarida nastale na širem prostoru, što je dakako već otprije poznato. Nabrajajući zajedničke značajke anhidritske regije na području zapadne Bosne pa Hercegovine i Hrvatske, Podubsky (1963) navodi da se na evaporite nailazi u istim geološkim prilikama, između verfenskih i permskih (ili permokarbonskih) naslaga, po smjerovima snažnih dislokacija.

Izotopne vrijednosti za evaporite iz područje Sinj — gornji tok Une i za one iz duboke bušotine u Ravnim Kotarima kod Zadra (Šiftar, 1982) s rasponom $\delta^{34}\text{S}$ od 14 ‰ do 18 ‰ bitno su različite. Može se opravdano reći, da se razlikuju povijesti njihova postanka. U obzir dolazi različitost izotopnog sastava izvornog morskog sulfata (dakle i različita starost), a i drugačije okolnosti prilikom izlučivanja evaporita. Prema podacima izotopne analize anhidritske naslage iz te bušotine bile bi mlađe od perma.

Vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ za evaporite iz bušotine na otoku Visu pokrivaju raspon od 14 ‰ do 17 ‰, te se također jasno razlikuju po tome od gipsnih naslaga u području Sinj—Una. Podrobnije analize pokazat će stupanj sličnosti s evaporitima iz drugih dubokih bušotina.

Iz dosadašnjih sumporno-izotopnih analiza proizlazi da evaporitne naslage Vanjskih Dinarida vjerojatno nemaju jedinstvenu starost. To je u suglasnosti s mišljenjem da u tom prostoru postoje dvije različite faze karbonatno-evaporitne sedimentacije (Oluić & al., 1972; Grandić, 1974). Daljnja istraživanja vjerojatno će pokazati koliko je zapravo širok raspon mezozojske faze.

ZAKLJUČAK

Podaci o izotopnom sastavu sulfatnog sumpora u gipsu na području od gornjeg toka Une do Sinja upućuju na permsku starost tih evaporita. Izotopne vrijednosti ovih naslaga jasno se razlikuju od onih za anhidrit iz nekih dubokih bušotina u jadranskom obalnom i otočnom pojasu, te se čini opravdanom tvrdnja o dvjema fazama evaporitne sedimentacije na prostoru Vanjskih Dinarida u južnoj Hrvatskoj.

ZAHVALA

Zahvaljujem radnoj organizaciji INA-Naftaplin na dozvoli za objavljivanje rezultata, a dipl. inž. Rajki Tončić-Gregl za pribavljanje uzoraka gipsa.

Samoupravnoj interesnoj zajednici za znanstveni rad III zahvaljujem na novčarjoj pomoći kojom je pokriven dio troškova laboratorijskog rada.

Primljeno 20. 12. 1985.

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.
- Eremenko, N. A., Pankina, R. G. (1971): Variaciji δS^{34} v sulfatatah sovremennyh i drevnih morskikh vodoemov Sovetskogo Sojuza. *Geohimija* (No. 1), 81—91.
- Grandić, S. (1974): Neke naftogeološke karakteristike Vanjskih Dinarida. *Nafta*, 25 (3), 111—120, Zagreb.
- Herak, M. (1973): Some tectonical problems of the evaporitic area in the Dinarides of Croatia (Neki tektonski problemi pojasa s evaporitima u Dinaridima Hrvatske). *Geol. vjesnik*, 26, 29—40, Zagreb.
- Nielsen, H. (1978): The Changes in $\delta^{34}S$ of Oceanic Sulfate with Age. In: *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/2 (K.-H. Wedepohl, Editor) 16-B-20. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- Olučić, M., Grandić, S., Haček, M., Hanich, M. (1972): Tektonska građa Vanjskih Dinarida Jugoslavije. *Nafta*, 23 (1—2) 3—16, Zagreb.
- Podubsky, V. (1963): Regionalne karakteristike geneze i geotektonskog položaja gips-anhidritskih ležišta zapadne Bosne, Hercegovine i Hrvatske. *Geol. glasnik*, 7, 161—167, Sarajevo.
- Rees, C. E., Jenkins, W. R., Monster, J. (1978): The sulphur isotope composition of ocean water sulphate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 377—381.
- Sasaki, A. (1972): Variation in sulphur isotopic composition of oceanic sulphate. *Int. Geol. Congr.*, 24th, Montréal, Sect. 10 Geochemistry, 342—345.
- Šiftar, D. (1982): Izotopni sastav sumpora i starost evaporita, s primjerima iz područja Dinarida u južnoj Hrvatskoj. *Nafta*, 33(4), 177—183, Zagreb.
- Thode, H. G., Macnamara, J., Collins, C. B. (1949): Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Can. J. Research*, B 27, 361—373.
- Thode, G., Monster, J. (1964): Rasprostranjenost izotopov sery v evaporitah i drevnih okeanah. *Trudy geohim. konf. »Himija zemnoj kory«* tom II, 589—600, Moskva.

The age of evaporites in the zone Sinj — upper Una valley

D. Šiftar

In a relatively narrow zone following the dislocation line from Sinj to the upper Una valley there are numerous outcrops of gypsum of various size being in contact with the rocks of different stages of the Mesozoic and Tertiary. The sulfur isotope composition with mean $\delta^{34}S$ 10,7‰ of the gypsum samples (containing up to 5% anhydrite) is indicating that the examined evaporites were of Permian age. These results are clearly different from those estimated for the anhydrites from deep wells in Adriatic coastal and insular belt ($\delta^{34}S$ values ranging from 14‰ to 18‰). According to the sulfur isotope data one can suppose that two phases of evaporitic sedimentation existed in the External Dinarides of southern Croatia.