

## Primjena izotopne analize sumpora u određivanju starosti anhidrita iz Jadranskog evaporitskog područja

Dubravko ŠIFTAR

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

Izotopne vrijednosti sulfatnog sumpora upućuju na mezozojsku starost analiziranih anhidrita iz dubokih bušotina u Jadranskom evaporitskom pojasu.

The sulfur isotope data are indicating Mesozoic age of the analyzed anhydrites from deep wells in the Adriatic evaporitic area.

### UVOD

Proučavanje jezgara iz dubokih istražnih bušotina na nekim jadranskim otocima od Oliba do Brača i Visa te iz onih u priobalnom dijelu Ravnih Kotara pokazalo je da u probušenim naslagama nema debelih kompaktnih (homogenih) slojeva evaporitnih sulfata. Utvrđeno je, međutim, postojanje tzv. anhidritno-karbonatnog kompleksa; može se navesti nekoliko prikaza njegovih značajki u pojedinim bušotinama, a one su zajedničke za naslage u čitavom pojasu.

U anhidritno-karbonatnom kompleksu ustanovljeno je izmjenjivanje uslojenih i laminiranih vapnenaca i vapnenih dolomita sa slojevima anhidrita; fauna je oskudna ili je nema, a bituminoznih tvari ima i u karbonatima i u sulfatima (Tončić-Gregl & Prpić, 1971).

Pokazano je podrobnom analizom jedne od dubokih bušotina da se može izdvojiti nekoliko zona; najdublja je od njih zona s anhidritima, anhidritiziranim dolomitima, dolomitima te anhidritiziranim, dolomitiziranim i slabo rekristaliziranim vapnencima. Uočeno je izmjenjivanje stijena u izdvojenim zonama (Šebečić, 1974).

Mnogostruka ciklička izmjena više tipova sedimenata dovela je do složenih facijelnih odnosa. U karbonatno-evaporitnom kompleksu mogu se očekivati dva facijesa, i to pelitskih karbonata u izmjeni s anhidritima i zrnatih karbonata s interkalacijama anhidrita (Miljuš & Pensa, 1978).

Sedimentacijski ciklus karbonata i anhidrita razvijen je od lagunarne sve do nadplimatske zone priobalnih zaravni. Laminirani bituminozni vapnenci nastali su u lagunarnim plićacima, dok su anhidritno-dolomikritni i anhidritno-mikritni sedimenti nastali u nadplimatskoj, a dijelom i međuplimatskoj zoni. Značajke evaporitnog facijesa upućuju na sličnost s recentnim sabkha facijesom (usmeno priopćenje J. Tišljara).

Osim evaporacijskih sulfata prisutne su u probušenim stijenama različite starosti i vrlo malene količine sekundarnog anhidrita koji je izlučen iz cirkulirajućih otopina (ispunjavanje pora, prslina, pukotina, zamjena karbonata).

U pojedinim bušotinama ustanovljena je na određenim dubinama prisutnost sumporovodika (Ibrahim pašić & Spaić, 1981) koji je očito nastao kemijskom redukcijom sulfata.

U istraživanju okolnosti pri postanku sulfatnih minerala na mjestu je primjena i geokemijskih metoda. Zajedno s ostalim metodama one mogu pomoći rješavanju pojedinih problema, mogu potvrditi rezultate istraživanja dobivene na druge načine, ali mogu izazvati i postavljanje novih pitanja.

Sumpor ima nekoliko oksidacijskih stanja, no u prirodi su najčešći, uz elementarni sumpor, sulfatni i sulfidni oblici. Već i samo postojanje ovih ili onih oblika u nekoj sredini svjedoči o oksidacijsko-redukcijskim prilikama, no potpunija slika dobiva se određivanjem izotopnog sastava sumpora u istraženim mineralima odnosno prirodnim sredinama. Prilikom fizikalnih i kemijskih procesa dolazi do veće ili manje frakcionacije izotopa, što znači da se neki sudionici procesa ponešto obogate težim izotopima, a ostali sudionici lakšima.

U prirodi se najveća frakcionacija izotopa zbiva (i zbivala) prilikom redukcije oblika s višim oksidacijskim stanjem, napose sulfata, pri čemu je velika uloga anaerobnih bakterija iz roda *Desulfovibrio*. Ove bakterije oksidiraju kisikom iz sulfata organsku tvar proizvodeći tako energiju za život i razvoj. Nađene su na dubinama i većim od 3000 m; neki sojevi razvijaju se na temperaturama i do 85°C, a visoki tlak olakšava im podnošenje takvih temperatura (Z o B e l l, 1963).

Produkti redukcije (hidrosulfidni odnosno sulfidni oblici, obično sumporovodik) obogaćuju se lakšim izotopima, a još neprerađeni sulfat u odgovarajućoj mjeri težima. Ako se u zonu redukcije stalno unose količine svježeg sulfata koje su znatno veće od onih koje se u isto vrijeme raspadaju (reduciraju), izotopni sastav sulfata praktički se ne mijenja. Nastali sumporovodik bit će izotopno lakši, ali će mu izotopni sastav biti stalan, s određenom istom razlikom prema izotopnom sastavu sulfata. To je značajka redukcije u tzv. otvorenom sistemu. U zatvorenom sistemu, gdje nema dotoka svježih sulfatnih otopina, postupno sve više otežava i sumporovodik i sulfat jer bakterije prerađuju sulfat sa sve većim udjelom težih atoma sumpora. U prirodi se često ostvaruju sistemi s različitim stupnjevima zatvorenosti, uz nagle ili dugotrajne njihove promjene, te je i slika izotopnih odnosa u odgovarajućoj mjeri zamršena i teže objašnjiva.

Izotopni sastav sumpora u marinskim sulfatima može se koristiti i kao tzv. stratigrafski obilježivač. Sulfati oceana pojedinog geološkog razdoblja odlikovali su se određenim izotopnim sastavom sumpora. Prilikom izlučivanja sulfatnih minerala iz mora taj sastav nije pretrpio gotovo nikakvih promjena ako se je radilo o ravnotežnoj evaporaciji. Prema tome, izotopni sastav sumpora u evaporitnim sulfatima upućuje na njihovu starost, pri čemu treba uzeti u obzir da je moglo doći do stanoovitih modifikacija prvotnog izotopnog sastava.

Izložene mogućnosti korištenja izotopne analize sumpora opravdavaju primjenu te metode i u istraživanju okolnosti postanka te starosti anhidrita u dubokim bušotinama, tim više što su i dosadašnja ispitivanja dala stanovitih rezultata.

#### DOBIVANJE IZOTOPNIH PODATAKA I RASPRAVA O NJIHOVU KORIŠTENJU

Izabran je i analiziran po mogućnosti što čišći sulfatni materijal iz pojedinih jezgrovanih intervala u anhidritno-karbonatnom kompleksu stupa bušotinâ. Broj obrađenih uzoraka razlikuje se od bušotine do bušotine, ovisno o gustoći jezgrovanja i raspoloživost materijala. Ispitani su anhidriti iz navedenih bušotina do naznačenih dubina: RK-1 na kopnu blizu Zadra (4442 m), DO-1 na Dugom otoku (3805 m), RK-3 na Dugom otoku (3176 m), Olib-1 (3799 m), RK-4 na otoku Ugljanu (3549 m), Nin-1 (5600 m), Brač-1 (5825 m), Vis-1 (3025 m) i P-1 na otoku Palagruži (1345 m). Prema tome, uzimajući u obzir poznate podatke o dubini bušotina (Ibrahimpaić & Spaić, 1981), analizirani su materijali iz veoma dubokih dijelova bušotina pa i sa samoga dna. U nekoliko slučajeva analizirani su sulfati iz materijala isplaka.

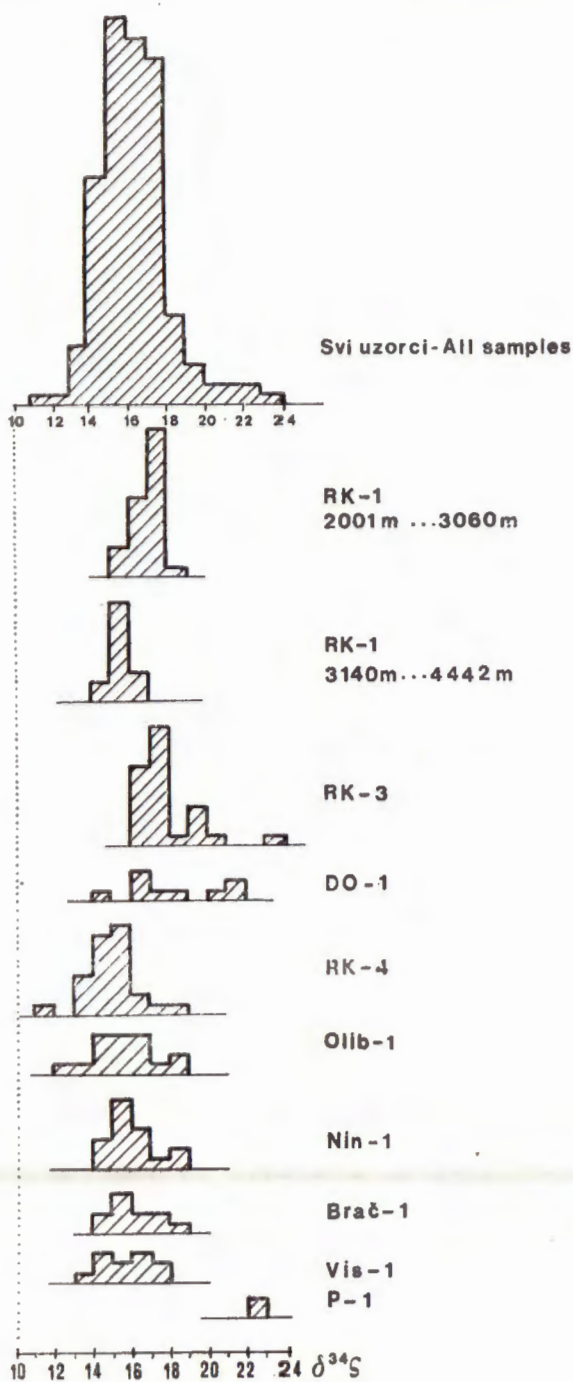
Sumporni dioksid u kojem se mjeri izotopni odnos pripremljen je kemijskom obradom uzoraka sulfata na već opisani način (Siftar, 1982). Mjerenja izotopnog odnosa izvršena su u masenospektrometrijskom laboratoriju Instituta »Ruđer Bošković« u Zagrebu, a za stanoviti broj uzoraka radi kontrole još i u Institutu »Jožef Stefan« u Ljubljani.

Izotopni sastav sumpora izražen je na uobičajeni način:  $\delta^{34}\text{S}/\text{‰} = 1000(R_{uz} - R_{st})/R_{st}$ . Omjer količina izotopa  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  u analiziranom uzorku označen je s  $R_{uz}$ , a oznaka  $R_{st}$  odnosi se na taj omjer u standardnom (referentnom) troilitu iz Canyon Diablo, USA. Standardna devijacija za čitav analitički postupak iznosila je do 0,3‰.

Rezultati izotopnih analiza prikazani su grafički (sl. 1) i to zbirno za sve analizirane uzorke (162) i posebno za uzorke iz pojedinih bušotina. Pri razmatranju slike izotopnih vrijednosti treba imati na umu da postoje praznine u jezgrovanju te da su podjednaki intervali često zastupljeni različitim brojem uzoraka. Analizirano je razmjerno malo uzoraka s izrazito povišenim izotopnim vrijednostima (iznad 18‰) jer su takvi anhidriti nastali u naglašeno reduktivnoj sredini. Izotopni sastav njihova sumpora stoga je otežan u odnosu na onaj koji se može smatrati osnovnim i važnim za stratigrafsku pripadnost evaporita.

Iz bušotine RK-1 potječe najveći broj analiziranih uzoraka. Anhidriti dubljeg dijela anhidritno-karbonatnog kompleksa imaju izotopne vrijednosti pretežno u rasponu između 15‰ i 16‰, dok u gornjem dijelu prevladavaju anhidriti s vrijednostima  $\delta^{34}\text{S}$  između 17‰ i 18‰, pri čemu se u najplićih nekoliko desetaka metara javljaju ponovno nešto niže vrijednosti. U jednom uzorku koji sadrži i karbonate izotopna je vrijednost veća od 18‰.

U bušotini RK-3 izotopne su vrijednosti slične onima u plićem dijelu bušotine RK-1. U najdubljih stotinjak metara bušotine RK-3 nailazi se na izotopne vrijednosti od 16‰ do 17‰, a u ostalom dijelu bušotine pretežu vrijednosti 17‰ ... 18‰. Iz ove bušotine analizirano je i neko-



Sl. 1. Razdioba  $\delta^{34}\text{S}$  u anhidritima  
 Fig. 1.  $\delta^{34}\text{S}$  distribution in anhydrites

liko uzoraka anhidrita s vidljivo otežalim sumporom što upućuje na postanak u reduktivnoj sredini. Podaci o litofacijesu to potvrđuju. Ovi potonji anhidriti nastali su u sredini za koju su karakteristični tanko laminirani bituminozni ostrakodni biomikriti u izmjeni s fosiliferanim mikritima; ovi su karbonati dijelom anhidritizirani izotopno otežalim sulfatom koji je nastao bakterijskom redukcijom primarnog morskog sulfata u sredini s dovoljno organske tvari. Anhidriti s najnižim izotopnim vrijednostima u ovoj bušotini pripadaju facijesu u kojem se izmjenjuju tanke lamine i proslojci anhidrita i dolomikrita; u takvoj sredini bila je redukcija sulfata najslabije izražena ili je nije bilo. Anhidriti se pojavljuju i s mikritom, izmjenjujući se s njima tankim lamelama; izotopne vrijednosti njihova sumpora nešto su povišene (17‰... 18‰) jer su postojale i mogućnosti za stanovitu redukciju. Broj uzoraka s određenim izotopnim sastavom kao indikatorom facijesa ne može se zbog načina uzorkovanja smatrati mjerom za udio pojedinog facijesa u anhidritno-karbonatnom kompleksu. Međutim, veza između skupova izotopnih vrijednosti i okoliša postanka anhidrita, ustanovljena na materijalu iz ove bušotine, vrijedi i za ostale, iako se apsolutne vrijednosti  $\delta^{34}\text{S}$  mogu razlikovati.

Analizirani anhidriti iz bušotine RK-4 ističu se visokim udjelom izotopnih vrijednosti nižih od 15‰.

Iz ostalih bušotina analiziran je razmjerno manji broj uzoraka. Imajući na umu ovu okolnost zapaža se da je razdioba izotopnih vrijednosti slična, da je srednja vrijednost oko 16‰ i da je neznatan broj uzoraka s vrijednostima ispod 14‰. Iz plićeg dijela bušotine Vis-1 (gipsni facijes) potječu svega dva uzorka s  $\delta^{34}\text{S}$  između 14‰ i 15‰, a u dubljem dijelu, ispod 2250 m ima i viših vrijednosti.

Ako na temelju dobivenih izotopnih podataka treba odrediti primarni izotopni sastav sumpora u sulfatnim ionima mora, onda je izvjesno da valja odbaciti izotopne vrijednosti koje su veće od 18‰. Najmanje izmijenjen (ako uopće i jest) izotopni sastav može se očekivati u anhidritima koji nisu izlučeni u reduktivnoj sredini, dakle u onima koji su udruženi s dolomikritima nadplimatske zone te stoga primarnim izotopnim sastavom treba smatrati onaj s vrijednostima između 14‰ i 17‰.

O razmjerima mogućeg izotopnog otežavanja sumpora sulfatnih minerala izlučenih u okolišu priobalnih zaravni u odnosu na primarni sulfat u morskoj vodi svjedoče podaci ispitivanja recentnih evaporita na području lagune Ojo de Liebre; ovo je najveća u nizu laguna na zapadnoj obali Kalifornijskog poluotoka. Laguna je obrubljena širokim pojasom sabkha okoliša u kojem na velikoj površini prevladava halit. U nadplimatskoj zoni i u višem dijelu međuplimatske zone izlučen je gips (Kinsman, 1969). Ispitivanjem izotopnog sastava sumpora obuhvaćeni su morski lugovi različitog stupnja koncentracije i uzorci gipsa iz različitih lokacija i na različitim (nevelikim) dubinama u evaporacijskom sedimentu. Za deset uzoraka sulfatnih minerala dobivena je vrijednost  $\delta^{34}\text{S}$   $21,0 \pm 0,7\%$  (Holser & Kaplan, 1966). Pri tom treba imati na umu da neki uzorci potječu iz mulja ispod algalnog pokrivača, iz crnoga gipsanog pijeska i crnog halita s crvenim mrljama organske tva, ri. Uzmu li se u obzir još i analize sulfata iz pornih otopina sedimenta

(sve do udaljenosti 6 km od lagune) dobiva se vrijednost izotopnog sastava  $\delta^{34}\text{S}$   $20,4 \pm 1,2\%$ . Sulfatni sumpor današnjih oceana ima vrijednost  $20,0\%$ . Iz ovih se podataka može zaključiti da je izotopno otežavanje izlučenih sulfata maleno ili vrlo umjereno u odnosu na sulfate u moru istog doba. Iako su prema opisu neki od uzoraka gipsa nastali u reduktivnoj sredini, do jače redukcije sulfata (iskazane višim vrijednostima  $\delta^{34}\text{S}$ ) nije došlo vjerojatno zbog bržeg protoka otopina (luga). Zaključak o razmjerima izotopne frakcionacije prilikom redukcije sigurniji je ako je prisutan i sulfidni mineral. Primjerice, u jednom sloju naslaga evaporacijskog basena Delaware (Utah, USA) uz sulfat (glauberit) s  $\delta^{34}\text{S} = 9,5\%$  bio je prisutan i pirit s  $\delta^{34}\text{S} = -22,9\%$  (Holser & Kaplan, 1966). Razlika izotopnih vrijednosti od  $32\%$  svjedoči u prilog dovoljno otvorenom sistemu.

U daljnjem toku dijageneze, prilikom eventualnog otapanja i ponovnog izlučivanja sulfatnih minerala, moglo je doći do izotopnog otežavanja u za to povoljnim okolnostima. Nešto o tome može se zaključiti korištenjem podataka za anhidrite iz permskog basena Sjevernog mora. Ispitivanjem bušotinskih jezgara ustanovljeni su jasni znakovi postanka tih naslaga u prilikama sabkha okoliša (Friedman, 1972). Izotopne vrijednosti za anhidrite iz tih bušotina (Claypool & al., 1980) u skladu su s vrijednostima permskih anhidrita drugih basena, a više su za oko  $1\%$  od onih za anhidrite odgovarajućih cehštajnskih naslaga na njemačkom kopnenom području (Holser & Kaplan, 1966).

Starost odnosno stratigrafska pripadnost analiziranih iadranskih evaporita može se ocijeniti usporedbom dobivenih izotopnih vrijednosti s brojnim izotopnim vrijednostima anhidrita koji potječu iz sedimentacijskih basena širom svijeta i kojima je stratigraski položaj dobro definiran. Uz opravdanu pretpostavku da vrijednosti  $14\% \dots 17\%$  pripadaju izvornom morskom sulfatu, za moguće razdoblje (široko, doduše) izlučivanja analiziranih anhidrita dolazi u obzir mezozoik, uz vjerojatni izuzetak donjeg trijasa i završetka krede. Od srednjeg trijasa do uključivo gornje jure marinski sulfati imaju ujednačen izotopni sastav sumpora  $\delta^{34}\text{S} = 16,0 \pm 1,5\%$  (Claypool & al., 1980). Takve se vrijednosti uglavnom nastavljaju i u kedu izuzimajući neka područja, napose oko Meksičkog zaljeva, gdje se u donjoj kedi izotopne vrijednosti spuštaju na  $14\%$  pa i niže. U bušotini RK-4 priličan je udio nižih izotopnih vrijednosti kakvih u drugim bušotinama nema ili ih je malo. To navodi na pomisao o različitom vremenu postanka odnosno o nešto drugačijem izvoru marinskog sulfata za anhidrite ove bušotine. Moguće je, dakako, da u čitavom sedimentacijskom prostoru izlučivanje evaporita nije niti započelo niti završilo posvuda u isto vrijeme, a i tok odlaganja u pojedinim dijelovima tog prostora mogao se odlikovati nekim posebnostima. Nazire se mogućnost korelacije bušotina odnosno njihovih dijelova, no za to bi valjalo u prvom redu popuniti praznine u rasporedu uzoraka.

Nužni oprez u primjeni »globalno važećih« izotopnih vrijednosti opravdava uzdržljivost pri pokušaju određivanja točne starosti istraživanih evaporita (u pojedinim bušotinama ili u cjelini). Ne treba, međutim, zaboraviti da postoji paleontološka dokumentacija koja sužava vrijeme nastanka ovih naslaga na razdoblje gornja jura — donja/gornja krede (Boškov-Štajner, 1971). Važno je ipak napomenuti da treba lu-

čiti evaporacijske anhidrite od sekundarnih, jer ovih potonjih (iako u malim količinama) ima i u naslagama anhidritno-karbonatnog kompleksa i u karbonatnim naslagama izvan toga kompleksa, pa dakako i u bušotinama u kojima nema evaporacijskih anhidrita.

Karakteristične izotopne vrijednosti moraju se naći i u sekundarnim sulfatima. Tako je iz bušotine Krk-1 s dubine od kojih 3000 m analiziran dolomit lijaskе starosti. Određen je izotopni sastav sumpora u sulfatnoj frakciji topljivoj odnosno netopljivoj u razrjeđenoj kloridnoj kiselini te u sulfidnom (piritnom) materijalu. Dobivene su vrijednosti 17,4‰ odnosno 18,2‰ za sulfate, a 6‰ za sulfid. Nevelika razlika između sulfatnih i sulfidnih vrijednosti upućuje na mogućnost stanovitog izotopnog otežavanja. Analiziran je proslojak anhidrita s oko 400 m više razine i nađena je vrijednost 17,1‰. I ova se vrijednost dobro uklapa u raspon kojim su obuhvaćene izotopne vrijednosti za sulfate anhidritno-karbonatnog kompleksa.

Pri razmatranju značajki kemizma i okolnosti postanka evaporitnih naslaga na Jadranskoj karbonatnoj platformi opravdana je usporedba s onima koje su nastale u mezozoiku na karbonatnim platformama južnog dijela Apeninskog poluotoka. Perijadranske karbonatne platforme, s glavnim razvojem u juri i kredi, veoma su slične po geotektonskim zbivanjima, po stratigrafskim i sedimentološkim značajkama proučavanih naslaga; postoje i druge analogije, ali ima i stanovitih razlika (D' A genio & al., 1971).

U dubokim bušotinama mezozojskih karbonatnih platformi juga Italije probušeni su gornjotrijaski anhidriti, nastali u prilikama nalik onima kakve su vladale pri izlučivanju anhidrita uz današnju istočnu obalu Jadrana, kojima se pridaje moguća jursko-kredna starost. Prema postojećim podacima, na Apeninskom poluotoku nisu nađeni anhidriti ovakve starosti.

Objavljeno je malo podataka o izotopnim vrijednostima anhidrita s južnoapeninskih karbonatnih platformi. Navodi se da su analizirani anhidriti noričke i retske starosti; u njima se nalaze interkalacije i alternirajući slojevi dolomita u kojima sporadično ima proslojaka lapora i gline. Izotopne analize dale su slijedeće rezultate (Cortecci & al., 1981): bušotina Fossombrone (pokrajina Marche) 15,4‰ (2095 m), 15,0‰ (2279 m); bušotina Perugia 2 (pokrajina Umbria) 17,4‰ (767 m), 17,0‰ (1070 m); bušotina Foresta Umbra (Monte Gargano, pokrajina Puglia) 16,0‰ (3491 m), 16,0‰ (4831 m).

U gornjem trijasu Južnih Alpa (gornji karnik) ustanovljene su slične vrijednosti za sulfatni sumpor (16,5‰ do 17,4‰).

Uzged spomenuto, gornjopermski gips Južnih Alpa iz belerofonskih naslaga ima izotopne vrijednosti oko 11,5‰, a nešto su niže vrijednosti za sulfate iz gredenske formacije. Takve izotopne vrijednosti odgovaraju onima permskih evaporita iz Dinarida.

Već i samo postojanje gornjotrijaskih anhidrita na karbonatnim platformama Apeninskog poluotoka upućuje na mogućnost postojanja takvih anhidrita i u bušotinama istočne obale Jadrana. U nekim bušotinama zaista su paleontološki dokumentirane i takve i starije naslage, ali bez anhidrita. Izotopni podaci za sumpor međusobno odgovaraju, no to je i razumljivo s obzirom na njihovu ujednačenost od gornjeg trijasa

kroz čitavu juru. Međutim, naslućuje se pitanje o možebitnom gornjotrijaskom porijeklu sulfatne komponente koja je nakon prvotnog taloženja kalcij-sulfata (u gornjem trijasu) otopljena i otopinama dospjela u sedimentacijske basene jure—krede. Pri tom bi izotopni sastav sumpora morao ostati praktički isti. Odmah bi se moglo postaviti pitanje o uzrocima izostanka takvog mehanizma u apeninskim anhidritima, jer u tamošnjim bušotinama nema jursko-krednih anhidrita.

Pretpostavka da je gornjotrijaski sulfat izvor istočnojadranskih anhidrita ne bi mogla vrijediti za sve bušotine. Ako se uzmu u obzir samo bušotine s većim brojem analiziranih uzoraka, onda proizlazi da dobar dio anhidrita iz bušotine RK-4 ne može imati sulfat gornjotrijaske starosti jer je znatan udio izotopnih vrijednosti nižih od 15‰. Nije poznat mehanizam frakcionacije izotopa kojim bi izotopne vrijednosti sulfata (npr. gornjotrijaskih) od vrijednosti 16‰...17‰ pale na 14‰...15‰. Anhidriti bušotine RK-3, naprotiv, mogli bi imati gornjotrijaski sulfat. Trebalo bi, međutim, pokazati zašto su otopine s gornjotrijaskim sulfatima mogle doprijeti u područje bušotine RK-3, a nisu mogle u područje bušotine RK-4 (udaljene dvadesetak kilometara). Slična razmatranja mogla bi se upotrijebiti i za druge bušotine.

Može se uzeti u obzir prodiranje otopina s još starijim sulfatima. Permski sulfati imaju izotopne vrijednosti pretežno između 10‰ i 11‰. Pretpostavivši da se prilikom transporta otopina izotopni sastav sulfata bitno ne promijeni, konačno istaloženi sulfati (na jursko-krednoj platformi) morali bi imati prilično niske izotopne vrijednosti. Stoga bi npr. za anhidrite bušotina RK-1 i RK-3 uz barem podjednake količinske udjele dopremljenog permskog i »autohtonog« jursko-krednog sulfata konačni izotopni sastav izlučenih anhidrita morao biti osjetljivo niži (oko 13,5‰).

O izotopnim vrijednostima donjotrijaskih sulfata treba reći nešto više. Naime, nakon permskih minimalnih vrijednosti ustanovljen je u mnogo slučajeva nagao porast  $\delta^{34}\text{S}$  na 25‰ pa i više. Na takve vrijednosti nailazi se ponegdje već u sulfatima sredine donjeg trijasa, a negdje potkraj donjeg trijasa. U donjotrijaskom gipsu Južnih Alpa vrijednosti su oko 27‰ (Cortecci *et al.*, 1981). Kako je takvih naglih povišenja bilo i u starijim razdobljima, razumljiv je pokušaj objašnjenja toj pojavi nekim izvanrednim događajima (Holser, 1977). Nije potrebno razmatrati kakav bi izotopni sastav morali imati anhidriti istraživanih bušotina kad bi se njihov sulfat sastojao barem s polovičnim udjelom od tako teških donjotrijaskih sulfata.

Sulfat najranijeg donjeg trijasa ne može se mnogo razlikovati od permskoga po izotopnom sastavu, te bi posljedice njegova zamišljenog sudjelovanja u taloženju anhidrita jurskokredne karbonatne platforme morale biti praktički iste.

Sulfati srednjeg trijasa također se ističu povišenim izotopnim vrijednostima, pa ne treba ponavljati prijašnje razmatranje.

Prema izloženom ne čini se vjerojatnim da bi otopine sa starijim sulfatima (ne ulazeći u raspravljanje o mogućim okolnostima njihova postanka) mogle bitno pridonijeti odlaganju evaporacijskih anhidrita u čitavom evaporitnom pojasu. Ne djeluje uvjerljivo ni mogućnost selektivnog obogaćenja pojedinih sedimentacijskih bazena otopinama koje bi donosile sulfate različite starosti. Sve to, dakako, ne znači da ispod



probušenih nema i starijih naslaga s anhidritima. Ne znači, nadalje, da u pukotinama i prslinama mlađih stijena nema izlučenih starijih sulfata pokrenutih iz još nenabušenih dubljih naslaga, ali nije poznat doseg tih pojava.

#### ZAKLJUČAK

Izotopni sastav sumpora u anhidritu iz dubokih bušotina Jadranskog evaporitnog pojasa iskorišten je kao indikator okoliša postanka i starosti evaporacijskih sulfata.

U reduktivnim uvjetima plitkih laguna karbonatne platforme izlučeni su anhidriti s primjetno težim izotopnim sastavom sumpora. Anhidriti nadplimatskih zaravni, udruženi s dolomikritima, očuvali su neizmijenjen ili gotovo neizmijenjen prvotni izotopni sastav morskog sulfata. Te su vrijednosti  $\delta^{34}\text{S}$  između 14‰ i 17‰ uzete kao indikator starosti koji upućuje na mogućnost postanka anhidrita iz mora u cijelom ili u dijelu dugog razdoblja od srednjeg trijasa do potkraj krede.

Uzimajući u obzir poznat izotopni sastav sumpora u sulfatima permške i trijaske starosti zaključuje se da takvi stariji sulfati nisu mogli imati zamjetnog udjela u postanku evaporacijskih jursko-krednih anhidrita. Time se ne osporava mogućnost postojanja starijih evaporitnih naslaga u većim dubinama.

#### ZAHVALA

Zahvaljujemo RO INA-Naftaplin na odobrenju za provođenje istraživanja i objavljivanje rezultata. Za pribavljanje potrebnih uzoraka posebno sam zahvalan dr Kurtu Jenku te dipl. inž. Rajki Tončić-Gregl. Zahvaljujem dr Biserki Šćavničar i dr Josipu Tišljaru na korisnim diskusijama.

Samoupravnoj interesnoj zajednici za znanstveni rad III zahvaljujem na novčanoj pomoći kojom su pokriveni troškovi laboratorijskog rada.

Primljeno: 28. studenog 1986.

#### LITERATURA

- Boškov-Štajner, Z. (1971): Prilog stratigrafiji jadranskog oboda. *Nafta*, 22 (4-5), 270-274, Zagreb.
- 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.
- Cortecci, G., Reyes, E., Bertì, G., Casati, P. (1981): Sulfur and oxygen isotopes in Italian marine sulfates of Permian and Triassic ages. *Chem. Geol.*, 34 (1-2), 65-79.
- D'Argenio, B., Radoičić, R., Sgrosso, I. (1971): A Paleogeographic Section through the Italo-dinaric External Zones during Jurassic and Cretaceous Times. *Nafta*, 22 (4-5), 195-207, Zagreb.
- Friedman, G. M. (1972): Significance of Red Sea in Problem of Evaporites and Basinal Limestones. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.* 56 (6), 1072-1086.
- Holser, W. T. (1977): Catastrophic chemical events in the history of the ocean. *Nature*, 267, 403-408, London.
- Holser, W. T., Kaplan, I. R. (1966): Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.*, 1, 93-135.

- Ibrahimpašić, I., Spaić, V. (1981): Sumporovodik ( $H_2S$ ) — kritičan pokazatelj pri izradi dubokih bušotina na priobalnom području Jadrana (Dinarida). *Simpozij: Kompleksna naftno-geološka problematika podmorja i priobalnih dijelova Jadranskog mora, Split, Zbornik radova, JAZU, Znanstv. savjet za naftu*, 215—237, Zagreb.
- Kinsman, D. J. J. (1969): Modes of Formation, Sedimentary Association and Diagnostic Features of Shallow-Water and Supratidal Evaporites. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 53(4), 830—840.
- Miljuš, P., Pensa, J. (1978): O sedimentaciji jursko-krdnih naslaga i geološkoj građi ravnokotarske i podvelebitske geotektonske jedinice. *Nafta*, 29(1), 9—23, Zagreb.
- Sebečić, B. (1974): Litostratigrafska podjela naslaga duboke istražne bušotine Ravni Kotari 1. *Nafta*, 25(9), 451—458, Zagreb.
- Siftar, D. (1982): Izotopni sastav sumpora i starost evaporita, s primjerima iz područja Dinarida u južnoj Hrvatskoj. *Nafta*, 33(4), 177—183, Zagreb.
- Tončić-Gregl, R., Prpić, N. (1971): Litološke, petrofizičke, biostratigrafske i kronostratigrafske karakteristike dubokih istražnih bušotina Ravni Kotari-3, Dugi otok-1 i Premuda-1. *Nafta*, 22(4—5), 472—482, Zagreb.
- Zobell, C. E. (1963): Organic geochemistry of sulfur. In: Organic geochemistry (I. A. Breger, edit.), Pergamon Press, Oxford, pp. 543—578.

### The use of sulfur isotope analysis in the age determination of the Adriatic evaporitic area anhydrites

D. Siftar

The core specimens of deep boreholes in the evaporitic area on the eastern side of Adriatic Sea are analyzed. The sedimentary features are indicating a sabkha-like environment of the anhydrite and carbonate deposition.

The isotope data for anhydrite sulfur from single boreholes are graphically presented; the distribution is not representative for the whole columns on account of the mode of sampling.

The sulfur isotope values of anhydrites originating on supratidal flats ( $\delta^{34}S$  14‰...17‰) are accepted as stratigraphic markers. With regard to these values the anhydrite could be deposited in a broad interval of Mesozoic, probably excepting Lower Triassic and Upper Cretaceous. The paleontologic evidence is indicating an Upper Jurassic-Lower/Upper Cretaceous time span. The beginning and the end of the evaporite deposition would not have to be the same in all parts of the sedimentary basin.

The higher isotope values ( $\delta^{34}S$  up to 24‰) belong to the anhydrites associated with bituminous ostracode biomicrites.

The existence of much older evaporites, e.g. of Permian age, in the deeper regions of the area should not be excluded.