

SVOVLISOTOPER – ET VÆRKTØJ TIL AT BELYSE MARINE PROCESSER

Jesper Kresten Nielsen, Mikael Pedersen, Yanan Shen og Adrian J. Boyce

Svovlisotop-systematik i marine sedimenter kan bruges til at belyse biogeokemiske processer helt tilbage til Jordens tidligste historie. I denne artikel introduceres disse processer, og der vises et eksempel på, hvorledes svovlisotoper kan benyttes til at afdække de biologiske og metal-berigende processer, der var aktive igennem dele af Øvre Perm i det østgrønlandske sedimentære bassin. Aflejringen af sedimenterne er samtidig med tilsvarende aflejringer i store dele af Europa og skete under forhold, der vurderes at have omfattet en storstilet afgasning af hydrogen sulfid (H_2S) til biosfæren, hvilket muligvis var en medvirkende årsag til den hidtil størst kendte masseuddøen, nemlig ved grænsen Perm-Trias for ca. 251 millioner år siden (se VARV 2005,1).

STABILE ISOTOPER

Isotoper er atomer med samme atomnummer (dvs. samme antal protoner), men forskellig vægt, hvilket skyldes et varierende antal neutroner i kernen. Der kan være en relativ stor vægtforskel på lette og tunge isotoper af samme grundstof. Det er denne vægtforskel, der bestemmer de fysiske og kemiske egenskaber af den enkelte isotop. De lette isotoper bindes svagere i en kemisk forbindelse end de tunge, og denne forskel i binding gør, at forholdet mellem lette og tunge isotoper er afhængig af udefrakommende faktorer som forskellige geologiske og biologiske processer. Man siger, at isotoperne fraktionerer.

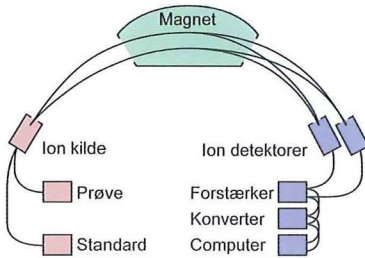
I geologi arbejder man oftest med stabile isotoper af grundstofferne brint (H), kulstof (C), kvælstof (N), ilt (O) og svovl (S). Isotoperne kaldes stabile, da de i modsætning til ustabile isotoper ikke henfalder radioaktivt.

Svovl, der er bundet i sulfater og (metal)sulfider, findes i de fleste bjergarter. Sulfater er mineraler som gips og anhydrit, der indeholder oxiderede svovlforbindelser (SO_4^{2-}). Disse mineraler findes specielt opkoncentreret i inddampningsbjergarter – evaporitter - dvs. bjergarter, der udover gips og anhydrit typisk er rige på stensalt og kalk og dannet ved inddampning af havvand. Sulfider indeholder reduceret svovl (S^{2-}) og findes i mindre mængder i de fleste bjergarter, men er specielt opkoncentreret i malmforekomster. Endvidere forekommer svovl i organiske forbindelser i biosfæren, i marine sedimenter samt som sulfat i havvand. Fordelingen af naturligt forekommende svovlisotoper er: ^{32}S : 95,02 %, ^{33}S : 0,76 %, ^{34}S : 4,22 %, ^{36}S : 0,0136 %,

hvor tallene 32, 33, 34 og 36 angiver vægten af den enkelte isotop. Denne artikel fokuserer på de mest almindeligt forekommende isotoper nemlig ^{32}S og ^{34}S .

MÅLING AF SVOVLISOTOPER

Svovlisotoper måles ved at lede positivt ioniseret svovldioxid-(SO_2^+)-gas igennem et massespektrometer. Svovldioxidgassen dannes ved opvarmning af nedknust prøvepulver eller ved at enkelte mineralkorn afbrændes in-situ i prøven ved hjælp af en laserstråle. I massespektrometeret afbøjes isotoperne i forhold til deres vægt (figur 1) - de lette ^{32}S isotoper afbøjes mere end de tunge ^{34}S isotoper. Hver isotopfraktion bliver opsamlet i separate detektorer og omdannes til elektriske impulser. Korrektion af det opnåede resultat sker i henhold til en intern referencegas og forskellige internationale standarder. Analysen skal endvidere korrigeres for mineralspecifik fraktionering. Analyser af mekanisk eller kemisk separeret svovlholdige mineralfaser kan i dag udføres ved f.eks. Geologisk Institut, Københavns Universitet.



Figur 1. Analyser af stabile isotoper foretages oftest ved brugen af et gas-massespektrometer som skitseret. Inden i massespektrometeret bliver f.eks. forholdet mellem ^{32}S og ^{34}S målt som et resultat af en mere krum bane for den lette isotop ^{32}S i forhold til den tunge ^{34}S .

Svovlisotopværdierne er baseret på forholdet mellem ^{34}S og ^{32}S og beregnes ud fra formelen:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\left(\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{prøve}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{standard}}} \right) - 1 \right] \cdot 1000$$

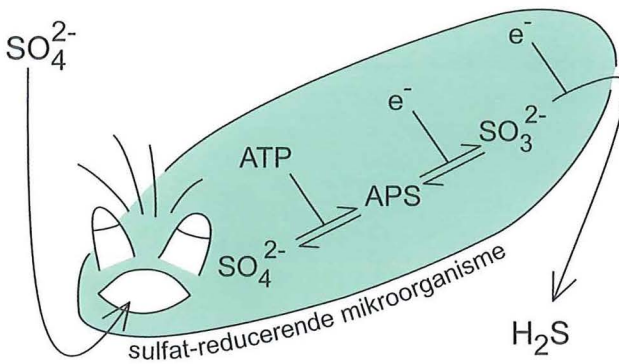
Variationerne i svovlisotopsammensætninger er normalt udtrykt ved den konventionelle δ (delta)-notation angivet i promille (‰), der udtrykker afvigelsen af en prøves svovlisotopforhold i forhold til den anerkendte Cañon Diablo troilit standard, CDT. Standarden definerer nulpunktet på δ -skalaen og repræsenterer meteoritisk svovl, som antages at være tæt på Jordens gennemsnitlige værdi. En ny Vienna Cañon Diablo troilit (V-CDT) skala er defineret ved standarden IAEA-S-1 (sølvulfid, Ag_2S fra International Atomic Energy Authority), da den oprindelige CDT standard er næsten opbrugt.

FRAKTIONERING AF SVOVLISOTOPER I ET MARINT MILJØ

I marine sedimenter forekommer det meste sulfat-svovl i mineralerne gips og anhydrit, mens sulfid-svovl hovedsageligt findes i pyrit. Svovlisotopsammensætningen af sulfatminerale afspejler isotopforholdene i det havvand, der var til stede, da sedimenterne blev aflejret. En afvigelse af isotopforholdene i samtidige sulfidminerale vidner om fraktionering i forbindelse med de processer, der har omdannet havvandsulfat til sulfid. Størrelsen af fraktioneringen kan anvendes til belysning af aflejningsmiljøet ud fra et kendskab til naturlige svovl-fraktionerende processer. Disse processer vil blive belyst nedenfor.

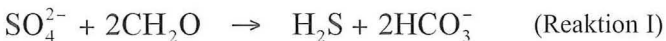
SVOVLCYKLEN

I iltfattige marine aflejningsmiljøer findes der mikroorganismer, der er i stand til at fraktionere svovlisotoper således, at der sker en ændring i forholdet mellem ^{32}S og ^{34}S og dermed $\delta^{34}\text{S}$ -værdien. Mikroorganismene, der f.eks. tilhører slægten *Desulphuvibrio*, foretrækker den lette isotop (^{32}S) og sørger dermed for en berigelse i ^{32}S i forhold til sulfatkilden. Processen, der kaldes mikrobiel sulfatreduktion, er energigivende og bidrager til organismens vækst ved at organisk kulstof eller brint (H_2) oxideres, mens sulfat reduceres igennem følgende overordnede reaktioner (figur 2):

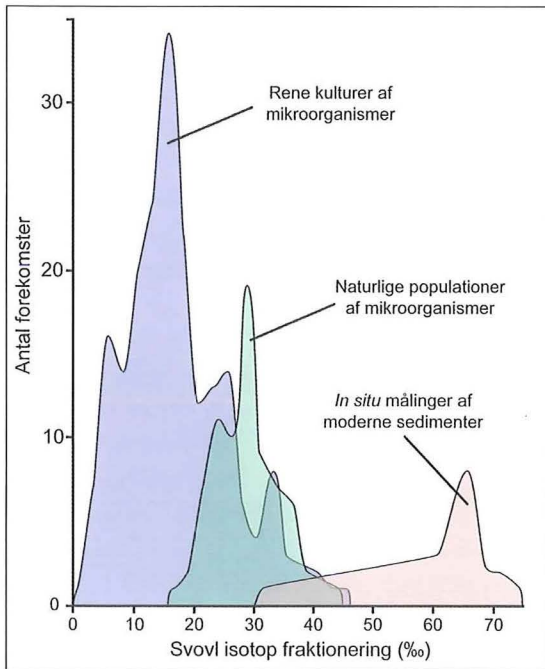


Figur 2.

Sulfat bliver reduceret til hydrogensulfid inden i en sulfat-reducerende mikroorganisme. Den største svovlisotopiske fraktionering sker ved udskillelsen af hydrogensulfid til porevandet, som er en irreversibel proces. ATP står for adenosin trifosfat og APS for adenosin-5'-fosfosulfat, som er bestanddele af organismernes enzymer.



Tilgængeligheden af organisk materiale (repræsenteret ved CH_2O) og sulfat (SO_4^{2-}) bestemmer sulfatreduktionens hastighed. Processen fører til dannelse af hydrogensulfid (H_2S), som frigives til porevandet og kan danne pyrit (FeS_2), samt bikarbonat (HCO_3^-), der kan lede til en udfældning af tidlig diagenetisk calcit (CaCO_3).

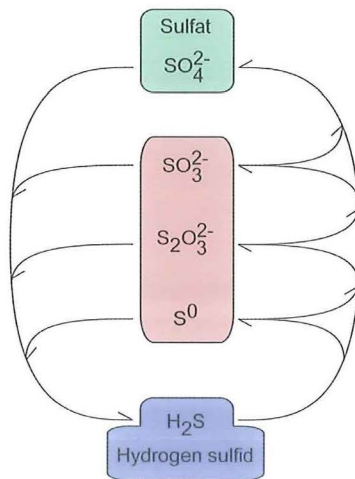


Figur 3. Svovlisotopisk fraktionering udført af rene kulturer og naturlige populationer af sulfat-reducerende mikroorganismer samt ved in-situ målinger i moderne marine porevandsmiljøer.

Laboratorieforsøg har vist, at mikrobiel sulfatreduktion kan forårsage fraktionering af sulfat til sulfid fra -2 ‰ til -49 ‰. Imidlertid kan der observeres helt op til ca. -70 ‰ fraktionering i moderne marine sedimenter (figur 3).

Dette kan forklares ved gentagne repetitioner af en svovlcyklus, der omfatter svovlreduktion, reoxidation af dele af det reducerede svovl og efterfølgende fornyet reduktion.

Figur 4. De oxidative og reductive dele af svovlcyklen i marine miljøer: Sulfid kan reoxideres til gedient svovl (S^0) (og andre svovl forbindelser i en mellemtilstand som f.eks. sulfat (SO_3^{2-}) og thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$)) efterfulgt af disproportionering (både en oxidation og reduktion) til f.eks. sulfat og sulfid, hvor den sidstnævnte kan fældes sammen med jern til et metalsulfid, der i reglen er pyrit (Fe_2S).



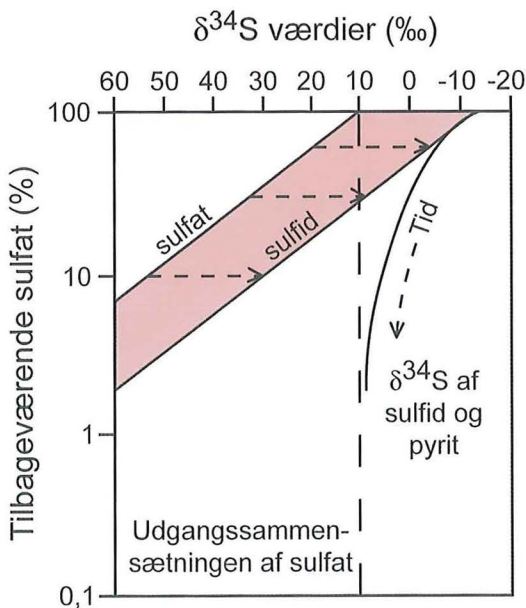
Reduktion Disproportionation Oxidation

Da oxidationen ikke involverer nævneværdig fraktionering, vil sulfidfraktionen efterhånden forarmes mere og mere på tunge isotoper og $\delta^{34}\text{S}$ -værdierne vil følgelig blive lavere. Man har fundet ud af, at op til 90 % af hydrogensulfiden (H_2S) bliver reoxideret i et marint sediment, og kan derfor potentielt indgå i de gentagne repetitioner af svovlcyklen (figur 4).

RAYLEIGH-DESTILLATION

Undertiden finder man $\delta^{34}\text{S}$ værdier for pyrit-svovl, der er større end eller tæt på den samtidige havvandssammensætning. Sådanne små forskelle mellem sulfid og sulfat kan forklares ved en såkaldt Rayleigh-destillation (figur 5), der forekommer i et lukket porevandssystem, hvor mængden af havvandssulfat er begrænset. Den begrænsede sulfatmængde bevirker, at der med tiden bliver en mindre mængde sulfat, mens sulfidmængden øges ved hjælp af mikrobiel sulfatreduktion. Sulfatreduktionen bevirker, at sulfat bliver forarmet på ^{32}S og dermed, at $\delta^{34}\text{S}$ -værdien for den tilbageværende sulfat stiger. Sammensætningen af både sulfid og pyrit ændres med tiden, således at det ender med en samlet $\delta^{34}\text{S}$ værdi, der nærmer sig til udgangssammensætningen for havvandssulfat.

Framvaren Fjord i det sydlige Norge er usædvanlig rig på sulfider og er et moderne eksempel på berigelse af ^{34}S i sulfid i bundvandet, hvor udvekslingen med det åbne hav er forhindret af en undersøisk tærskel og af et låg af overfladevand med lav saltholdighed.



Figur 5.
Dette Rayleigh-diagram viser, hvorledes den isotopiske sammensætning ændres i de udfældende og residuale faser med tiden. Hvis der er tale om et lukket system uden tilførsel af sulfat vil isotopsammensætningen af den sidst udfældende mineralfase være beriget på ^{34}S i forhold til udgangssammensætningen af havvandssulfat-svovl.

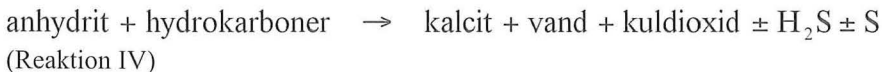
TERMOKEMISK SULFATREDUKTION

Termokemisk sulfatreduktion omfatter reduktion af sulfat til sulfid under indflydelse af varme frem for biologisk aktivitet. Dette kan ske under sen diagenese ved indsynkning af sedimenter til flere kilometers dybde og dermed ved temperaturer, der generelt er højere end 120-140°C. Nogle studier har vist, at den termokemiske sulfatreduktion kan starte ved 85°C.

Termokemisk sulfatreduktion er karakteriseret ved en fraktionering af svovliso- toperne på mindre end ca. -20 %. Udover svovl isotopsignaturen vil påvisning af termokemisk sulfatreduktion altid være betinget af petrografien, der som regel viser forstørrede porerum og indeslutninger af hydrokarboner (olie og gas) i diagenetisk cement (f.eks. kalcit og kvarts) foruden tilstedeværelsen af bl.a. gedigent (rent) svovl (S⁰) og metalsulfider (f.eks. galena (PbS), pyrit (FeS₂) og sphalerit (ZnS)). Termokemisk reduktion af sulfat under indflydelse af hydrokarboner på fast, fly- dende eller gasform i dybt begravede sedimenter kan forløbe over mange tusinde til millioner år efter den overordnede reaktion:

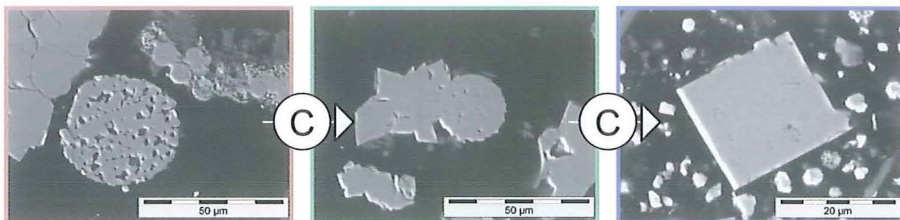
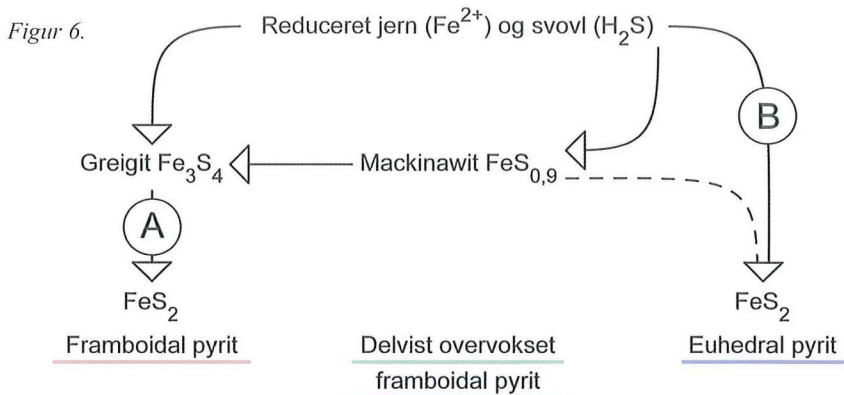


Et konkret eksempel er opløsning og reduktion af anhydrit-sulfat (afledt fra dehydret gips) i varmvandskarbonater som f.eks. sabkha-aflejringer (saltslette-aflejringer), hvilket giver følgende generaliserede reaktion:



PYRITDANNELSE I MARINE MILJØER

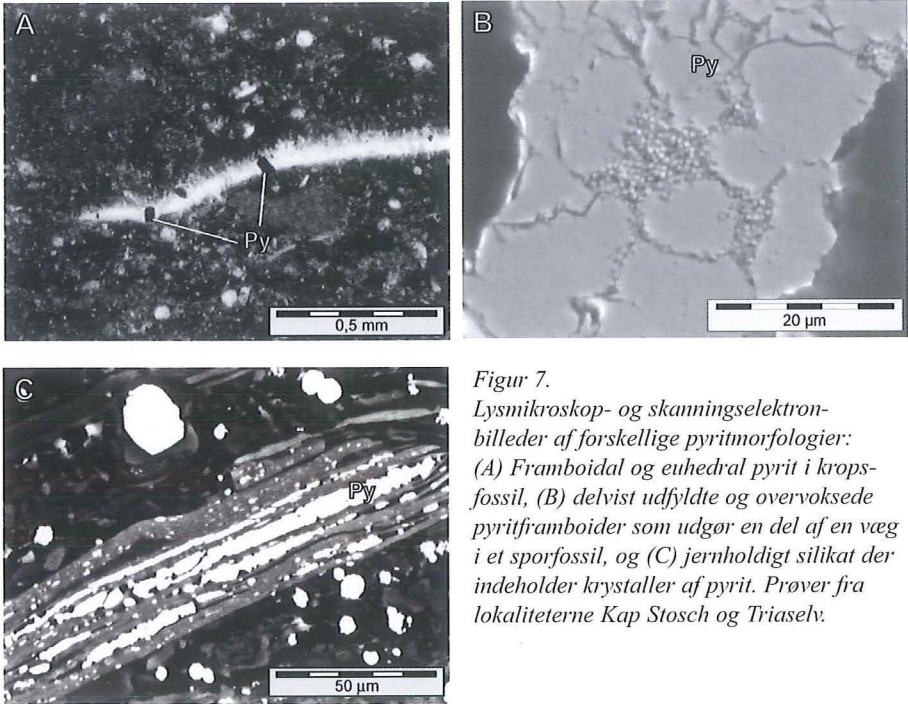
Svovl forekommer ofte i mineralet pyrit (FeS₂), der i marine miljøer dannes ved reaktioner mellem jern og mikrobielt reduceret sulfid (figur 6). Jernet stammer ofte fra jernoxyhydroxider og -oxider, der kan nedbrydes i løbet af få minutter til timer, samt de mere krystallografisk set ordnede mineraler (goethit, magnetit og hæmatit) med en nedbrydningshastighed af størrelsesorden måneder til år. Derimod reagerer jernsilikater (f.eks. biotit og amfibol) relativt langsomt med sulfid i porevandet. Nogle jernsilikater (de såkaldte reaktive silikater) har en nedbrydningshastighed på et par hundrede år, mens den for andre er væsentligt længere (>100.000 år).



Udfældningen af framboidal og euhedral pyrit sker ved henholdsvis indirekte (A) eller direkte (B) reaktion mellem opløst reduceret jern og svovl. Den indirekte reaktion involverer metastabile mineralfaser såsom mackinawit og greigit. Framboidal pyrit kan omdannes til euhedral pyrit (i reglen terningsformet) ved en kontinuerlig pyrit udfældning (C) i og uden på den framboidale pyrit.

I marine sedimenter vil den første pyrit typisk udfældes som kugleformede krystalaggregater (framboidal pyrit) under selve sedimentationen. Dannelsen af framboidal pyrit fortsætter under den tidlige diagenese (omfatter tiden og de processer der foregår efter aflejring af sedimentet og inden en væsentlig kompaktion), hvor også krystallisation af enkeltstående terningformede pyritkrystaller (euhedral pyrit) finder sted (figur 6). Framboidal og euhedral pyrit kan både findes spredt i sedimentet, og som udfyldninger i krops- og sporfossiler eller udfældet i sprækker i jernsilikater (figur 7A, B og C).

Selve krystallisationen af pyrit leder ikke til en markant isotopfraktionering (<1 ‰), og en analyse af svovlisotoper i pyrit vil direkte bidrage med information om, hvorvidt svovlet har undergået mikrobiel reduktion, og om det eventuelt har involveret den oxidative del af svovlcyklen.



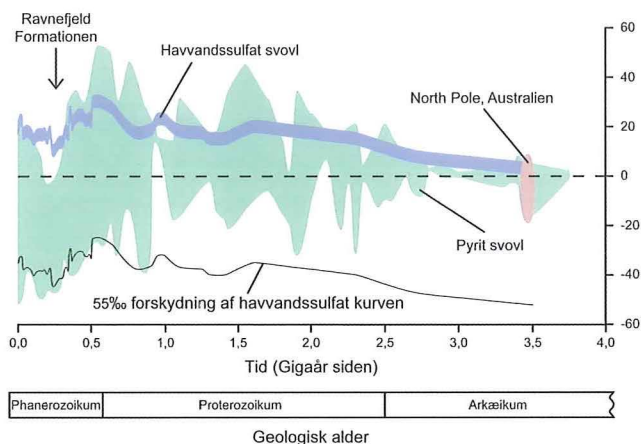
Figur 7.
 Lysmikroskop- og skanningselektronbilleder af forskellige pyritmorfologier: (A) Framboidal og euhedral pyrit i kropsfossil, (B) delvist udfyldte og overvoksede pyritframboider som udgør en del af en væg i et sporfossil, og (C) jernholdigt silikat der indeholder krystaller af pyrit. Prøver fra lokaliteterne Kap Stosch og Triaselv.

DE FØRSTE SULFATREDUCERENDE MIKROORGANISMER

Der findes mange forskellige typer sulfatreducerende mikroorganismer, og visse grupper har dybe rødder i 'livets træ' og udgør sandsynligvis nogle af de ældste livsformer på Jorden. De lever under økologiske forhold, der strækker sig fra ekstrem kulde til varme aktive hydrotermale kilder. Morfologisk set er de meget simple – enten simple sfærer eller trådformede filamenter – og kan derfor i fossil form vanskeligt adskilles fra andre mikrobielle fossiler. Den biologiske evolution og stofskifte i sulfat-reducerende mikroorganismer er – ud fra selve mikroorganismene og mineralisering af disse - kendt fra andre stofskifte systemer såsom ilt-producerende fotosyntese, men dette er dårligt kendt fra prækambriske sedimenter. Derfor er brugen af svovlisotoper til påvisning af deres eksistens essentiel.

Mikrobiel sulfatreduktion er en proces, der allerede kendes fra Tidlig Arkæikum (ca. 3,47 milliarder år) og er for nyligt blevet påvist i sedimenter fra et arkæisk lagunalt aflejringsmiljø. Sedimenterne repræsenterer Dresser Formationen, Warrawoona Gruppen, ved North Pole i det nordvestlige Australien.

En mikrobiel fraktionering på op til -21,1 ‰ (med et gennemsnit på -11,6 ‰) kan påvises igennem en forarmelse i ^{34}S i pyrit svovl i forhold til samtidigt havvands-sulfat repræsenteret ved baryt, BaSO_4 (figur 8). Dette betyder, at mikrobiel sulfatreduktion som biologisk proces kan føres 750 millioner år længere tilbage, end man hidtil har troet. I modsætning til de afgrænsede marine forhold i lagunen, udtrykker en mindre fraktionering (falder til nær 0 ‰) i de åbne marine forhold på samme tid en sulfiddannelse i et sulfatfattigt ocean. Tilstedeværelsen af sulfat i den arkæiske lagune skyldtes en lokal oxidering af vulkansk sulfid grundet sollys. Dette tolkes som resultatet af et relativt lavt iltindhold i den arkæiske atmosfære. Senere i Jordens historie foregik der en større fraktionering mellem havvandsulfat og pyrit svovl (figur 8), der kan forklares ved et højere iltniveau i atmosfæren.

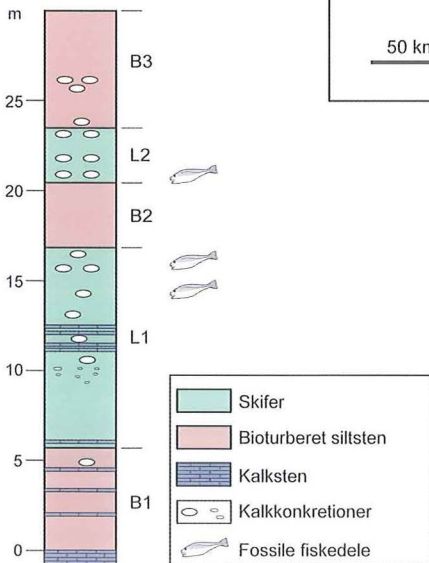
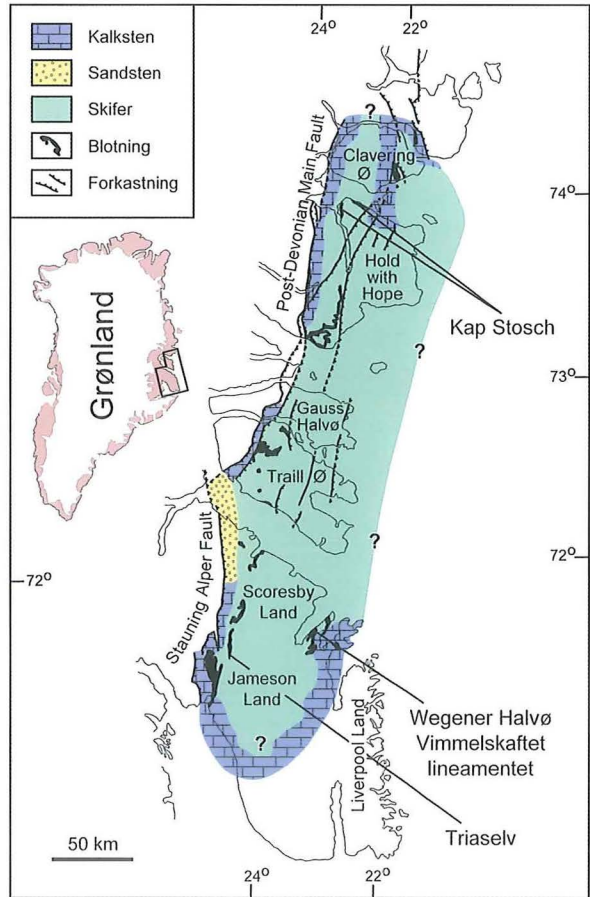


Figur 8. Variationen i $\delta^{34}\text{S}$ -værdier af havvands-sulfat (repræsenteret ved analyser af bl.a. evaporitter) og pyrit-svovl gennem Jordens historie. Analyser af prøver fra North Pole er markeret med rød cirkel.

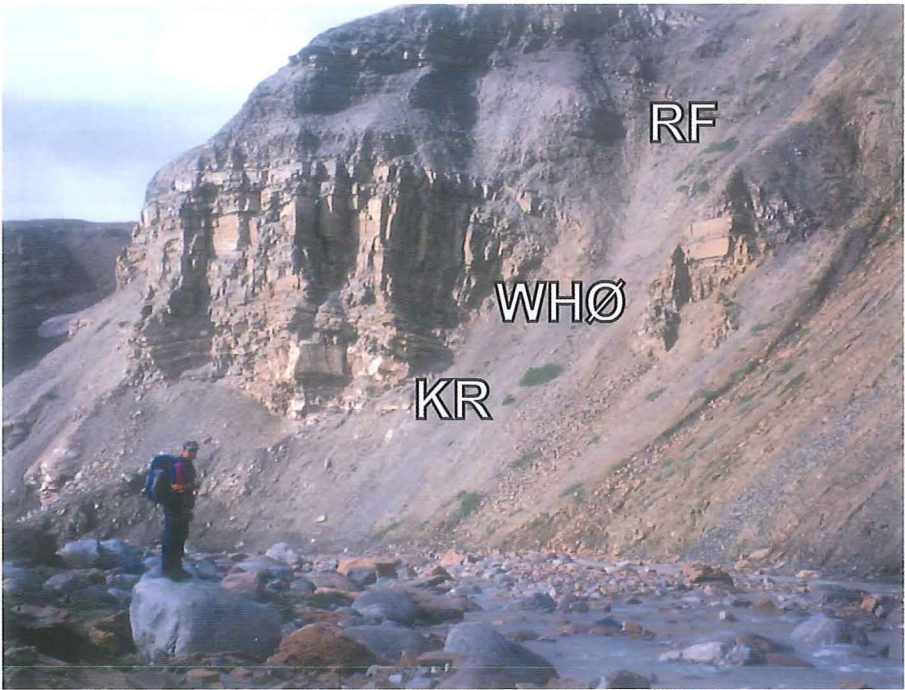
SVOVLISOTOPER I PYRIT I RAVNEFJELD FORMATIONEN I ØSTGRØNLAND

Undersøgelser af krystalformer og svovlisotoper i pyrit fra Ravnefjeld Formationen (Øvre Perm) i Østgrønland er et aktuelt eksempel på, hvorledes man forsøger at afdække marine sedimenters aflejningsforhold. Prøverne til studiet blev indsamlet under feltarbejde ved Triaselv i det vestlige Jameson Land, på Wegener Halvø i øst og på Hold With Hope i nord (figur 9). Undersøgelser af karbonatrev fra den samtidige Wegener Halvø Formation viser, at to laminerede skifferenheder i Ravnefjeld Formationen blev aflejret under et relativt højt havniveau, mens tre bioturberede siltstensenheder (gennemgravede af dyr) blev aflejret under et lavt havniveau. De fem enheder er udbredt i hele det 80 x 400 kilometer store Østgrønlandske Bassin (figur 9, 10 og 11). Under aflejringen af Ravnefjeld Formationen befandt det, vi i dag kalder for Østgrønland, sig på omkring 35°N .

Figur 9.
Lokalitetskortet viser fordelingen af skiffer og siltsten (Ravnefjeld Formation) og karbonatrev (Wegener Halvø Formation) i det Østgrønlandske Bassin. Undersøgte lokaliteter er Kap Stosch, Triaselv og Wegener Halvø.



Figur 10.
En sedimentologisk log der viser den typiske litologiske fem-delning af Ravnefjeld Formationen. Der blev ofte fundet fossiler af fisk inden i de mange kalkkonkretioner.

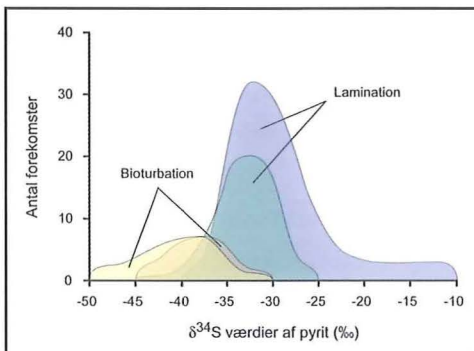


Figur 11.

Ravnefjeld Formation (RF) i den øvre del af billedet overlejrer evaporitter og kalksten af henholdsvis Karstryggen (KR) og Wegener Halvø (WHØ) Formationerne. Skala Bo Møller Nielsen (GEUS) under feltarbejde i Triaselv, sommeren 1998.

Aflejringen af de tre grå sandede bioturberet siltstensenheder skete i oxiske (ilttrige) bundvandsforhold, hvilket illustreres ved en overordnet homogen sedimentær struktur og sommetider tilstedeværelsen af sporfossiler. De to sorte laminerede skifferenheder er derimod ikke blevet bioturberet, hvilket skyldes sulfidiske (iltfrie forhold med H_2S) bundvandsforhold. Opløst sulfid virker som gift for de fleste makroorganismer. Tilstedeværelsen af sulfidiske bundvandsforhold er konstateret ud fra størrelsesfordelingen af framboidal pyrit. Framboiderne er relativt små i diameter (op til ca. 5 μ meter, μ meter = 1/1.000 millimeter) og forekommer fint fordelt i de sorte skifre. De små framboider blev dannet ved overgangen mellem det sulfidiske bundvand og de ovenliggende oxiske vandmasser, og da framboiderne nåede en vis størrelse og dermed vægt, dalede de ned i gennem bundvandet og indlejrtes i sedimentet uden at fortsætte krystalvæksten. I modsætning hertil indeholder de bioturberede sediment relativt store framboider (op til ca. 35 μ meter), der ofte forekommer i pyritiserede gravegange (figur 7B). De store framboider havde længere tid til at vokse i porevandet. Dannelsen af framboiderne kan ske relativt hurtigt - fra få timer til dage.

Andre pyrit-krystalformologier (figur 6 og 7) forekommer i væsentligt mindre mængder end den framboidale pyrit. Samtidigt med dannelsen af framboiderne er enkeltstående krystaller af terningsformet pyrit udfældet i porevandet. Endvidere findes der pyrit med en gradvis morfologisk overgang fra framboid, udfyldt framboid, overvokset framboid til euhedral pyrit. Dette afspejler en mere eller mindre kontinuerlig udfældning af pyrit med et skift fra reaktionsvej A til B i figur 6C. Disse krystalformologier findes også i væggene til pyritiserede gravegange. Organismernes aktivitet i gravegangene fungerede som en biologisk pumpe, som tilførte gravevæggene og det omkringliggende sediment frisk havvandssulfat og organisk materiale. Det organiske materiale blev oxideret under mikrobiel sulfatreduktion med det resultat, at der blev udfældet pyrit (figur 7B). I sedimentet forekommer der kropsfossiler af f.eks. bryozoa og gastropoder (figur 7A). Disse blev pyritiseret da store mængder af opløst reduceret jern (Fe^{2+}) i porevandet reagerede med sulfidholdigt porevand fra lokal mikrobiel oxidering af det organiske materiale i fossilerne. Derimod kan pyritiseringen af jernholdige silikater (figur 7C) forklares ved diffusion af opløst sulfid fra det omgivende porevand mod jernkilden i silikaterne. En halveringstid på mere end 80.000 år er estimeret for reaktionen mellem de almindeligst forekommende jernsilikater og opløst sulfid i porevandet.



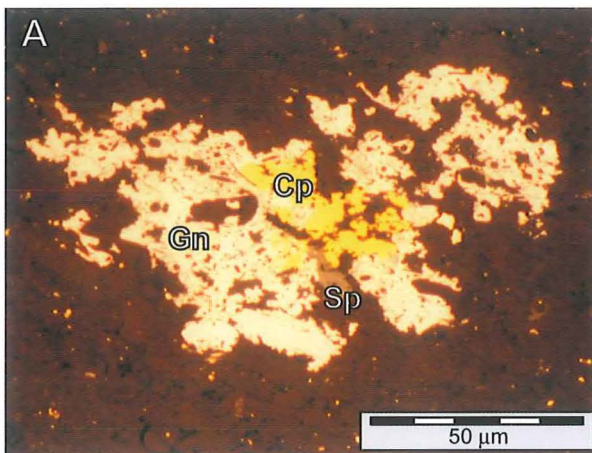
Figur 12. Variationen i $\delta^{34}\text{S}$ -værdier af pyrit i laminerede og bioturberede sediment (henholdsvis grøn og rød kurve) samt konkretioner (blå og gul kurve) fra Ravnefjeld Formation. Analyser fra Kap Stosch og Triaselv.

Svovlisotopværdierne viser, at mikrobiel sulfatreduktion skete under tidlig diagenese i et åbent porevandssystem med fri tilgængelighed af havvandssulfat (Figur 8 og 12). Den mikrobielle sulfatreduktion vises ved, at den isotopiske fraktionering mellem havvandssulfat og pyrit-svovl var fra ca. -21 ‰ til -49 ‰. Prøver med $\delta^{34}\text{S}$ værdier lavere end ca. -35 ‰ viser, at større isotopisk fraktionering (op til ca. -60 ‰) har fundet sted. Dette betyder, at gentagne cykler af sulfatreduktionen og disproportionering (omfatter både en oxidation og reduktion af svovl), har fundet sted som forklaret tidligere (figur 4). Samlet set omfattede den isotopiske fraktionering både en biologisk faktor, som styrede sulfatreduktionen og en miljømæssig faktor, der styrede oxidering og disproportionering.

En forklaring på de ensartede isotopværdier for bioturberede og laminerede sedimenter (figur 12) kan findes ved isotopanalyser af pyrit-svovl i tidlig diagenetiske kalkkonkretioner fra Ravnefjeld Formationen. Disse viser, at der er relativt lave negative $\delta^{34}\text{S}$ værdier i de bioturberede sedimenter, mens der er høje negative værdier i de laminerede sedimenter (figur 12). Værdierne kan alene forklares ud fra mikrobiel sulfatreduktion i de laminerede sedimenter, mens der i tillæg skete oxidering og disproportionering af sulfiden i de bioturberede sedimenter. Endvidere må mængden af sen diagenetisk pyrit have været begrænset i de tidlige diagenetiske kalkkonkretioner, som har fungeret som lukkede systemer uden tilførslen af porevand mættet med hensyn til pyrit. Sen diagenetisk pyrit er i reglen beriget på ^{34}S eftersom tilgængeligheden af havvandssulfat mindskes (Raleigh destillation). De ensartede isotopværdier kunne derfor afspejle en større mængde af sen diagenetisk pyrit i forhold til mængden af tidlig diagenetisk.

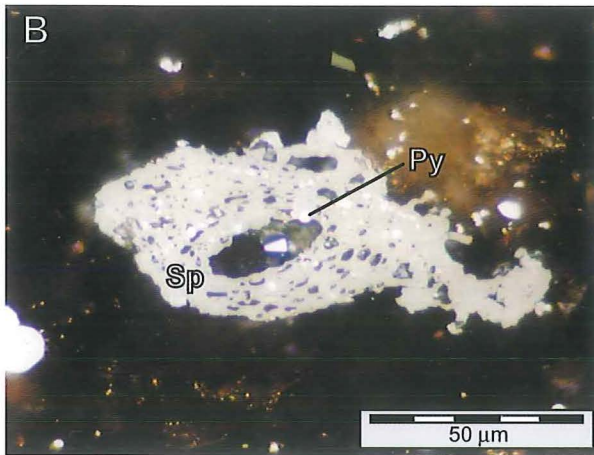
SVOVLISOTOPER I BLY-, ZINK- OG KOBBER-SULFIDER I RAVNEFJELD FORMATIONEN

Forekomster af bly-, zink- og kobber-sulfider i Ravnefjeld Formationen har siden 1968 været kendt fra et ca. 50 kvadratkilometer stort område i Wegener Halvø området (figur 9). Forekomsterne har været undersøgt af bl.a. Nordisk Mineselskab A/S og Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS). Mineraliseringen findes oftest i de nederste meter af Ravnefjeld Formationen og er specielt koncentreret omkring et N-S orienteret strukturelt element kaldet Vimmelskafte lineamentet. De mineraliserede sedimenter indeholder metalsulfiderne chalcopyrit (CuFeS_2), galena (PbS) og sphalerit (ZnS) i tillæg til pyrit (Figur 13). Disse metalsulfider forekommer i sedimenterne og indeni kalkitkonkretioner, der blev dannet under tidlig diagenese inden signifikant kompaktion af sedimenterne.



Figur 13.

A: Forekomst af metalsulfider (chalcopyrit = Cp, galena = Gn, pyrit = Py og sphalerit = Sp) i konkretioner fra Ravnefjeld Formationen.



Figur 13.
 B: Prøver fra Wegener
 Halvøen er vist i reflekteret
 lys.

Undersøgelserne af Ravnefjeld Formationen i dette område viser, at aflejringen af sedimenterne fandt sted i en sulfid-domineret vandsøjle i de dybere vande imellem karbonatrev af Wegener Halvø Formationen. Analyser af syn-sedimentær og tidlig diagenetisk pyrit viser markant højere $\delta^{34}\text{S}$ værdier (ca. -30 ‰ til 2 ‰) end observeret i prøver af Ravnefjeld Formationen fra Triaselv og Kap Stosch (se forrige afsnit). De forholdsvis høje $\delta^{34}\text{S}$ værdier kan forklares ved mikrobiel sulfat reduktion i længerevarende sulfidiske bundvandsforhold imellem karbonatrevne, hvor udveksling med frisk havvandsulfat var begrænset. Svovlet i bly-, zink- og kobber-sulfiderne er generelt tungere (ca. -12 ‰ til -4 ‰) end i pyritten og menes at repræsentere udfældning i sulfid-domineret porevand, der har været beriget i ^{34}S på grund af den foretrukne fjernelse af ^{32}S af sulfat-reducerende mikroorganismer og udfældningen af tidlig diagenetisk pyrit i nær havbundsmiljøet. Forekomsten af metalsulfider i konkretioner dannet inden kompaktionen af sedimenterne vidner om, at mineraliseringen er af tidlig diagenetisk karakter. Det menes, at varmt, bly, zink- og kobber-beriget grundvand blev introduceret fra dybereliggende dele af bassinet via Vimmelskaflet lineamentet og kanaliseret ud igennem syn-sedimentære forkastninger og sprækker i karbonater i Wegener Halvø Formationen. Udfældningen af metalsulfiderne fandt sted da disse fluider mødte det sulfidisk porevand i de nedre dele af Ravnefjeld Formationen.

Karbonaterne fra den samtidige Wegener Halvø Formation indeholder også bly-, zink- og kobber-sulfider, men svovlet i disse er lidt tungere end i de sorte skifre, og der er petrografiske indikationer på, at disse sulfider er dannet i forbindelse med termokemisk sulfatreduktion under dyb begravelse af lagpakken sidst i Kridt og Tidlig Tertiær under tilstedeværelse af migrerede hydrokarboner (olie). Den isotopiske