

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Nenad R. Grba

GEOHEMIJSKA KARAKTERIZACIJA
SEDIMENATA IZ PALEOSLANE SREDINE
LOPARSKOG BASENA
(BOSNA I HERCEGOVINA)

Doktorska disertacija

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Nenad R. Grba

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION
OF SEDIMENTS FROM PALEOSALINE
ENVIRONMENT OF THE LOPARE BASIN
(BOSNIA AND HERZEGOVINA)

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Mentor i Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

Mentor:

Dr Branimir Jovančičević,
redovni profesor, Hemijski fakultet,
Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Ksenija Stojanović,
vanredni profesor, Hemijski fakultet,
Univerzitet u Beogradu

Dr Aleksandra Šajnović,
naučni saradnik, Centar za hemiju,
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu

Dr Vladimir Simić,
vanredni profesor, Rudarsko-geološki fakultet,
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija je urađena na Katedri za primenjenu hemiju, Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Ovim putem želim da se srdačno zahvalim mentoru dr Branimiru Jovančićeviću i članu komisije dr Aleksandri Šajnović na nesebičnoj pomoći, podršci i na ukazanom poverenju, profesionalizmu i korisnim sugestijama koje su značajno doprinele da ova disertacija poprimi svoju konačnu formu. Takođe, želeo bih da im se zahvalim na snažnoj podršci u ključnim trenucima istraživačkog i teorijskog dela u procesu nastajanja doktorske disertacije i snažnog uticaja koji su imali na dalji tok mog usavršavanja kako u inostranstvu tako i u domaćim okvirima.

Posebnu zahvalnost takođe dugujem dr Kseniji Stojanović koja osim velike stručne pomoći i iskrene zainteresovanosti za uspeh doktorske disertacije je pokazala nesevakidašnji stepen metodičnosti, sistematičnosti i profesionalizma, ali u istoj meri ljudskosti i iskrenog razumevanja.

Zahvalnost dugujem i dr Vladimiru Simiću, članu Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije, na stručnoj podršci, savetima i na sugestijama koje su mi pomogle prilikom pisanja teze i posebno razumevanja geološkog aspekta iste.

Posebnu zahvalnost dugujem kolegama iz RIO TINT-a Nenadu Grubinu i Vladislavu Eriću na nesebičnoj podršci od same ideje, ustupanja uzoraka i dokumentacije kao i iskrenog interesovanja za postignute rezultate pri izradi doktorske disertacije.

Takođe, koristim ovu priliku da se zahvalim dr Olgi Cvetković, naučnom savetniku Centra za hemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na stručnim sugestijama i podršci tokom nastajanja doktorske disertacije.

Zahvaljujem se Mr Sanji Mrkić, istraživaču saradniku Centra za hemiju, Univerziteta u Beogradu, na dobronamernim sugestijama i velikoj pomoći u ključnim trenucima finalizacije doktorske disertacije.

Nikoli Vukoviću, Danijeli Milijanović, Tamari Perunović i Vladimiri Hrepić dugujem zahvalnost za svu pomoć tokom istraživanja.

Tehničarima Peri Arsiću i Nikoli Jovanoviću zahvaljujem se za pomoć tokom izrade eksperimentalnog rada.

Takođe bih želeo da se zahvalim Gordani Gajici na razumevanju i tehničkoj logistici tokom apliciranja za naučno-istraživački boravak u inostranstvu.

Supruzi Jeleni posvećujem ovaj doktorat kao izraz beskrajne zahvalnosti na nesvakidašnjem optimizmu, energiji i bezgraničnoj veri u moj uspeh.

Moja deca, Aleksa i Lenka, najjači su motiv uspeha i njima sam zahvalan na ogromnoj ljubavi koja mi je dala snage da istrajem do finalizacije doktorata. Hvala mojoj mami, tati i sestrama što su uvek uz mene. Hvala i svima koji su mi davali podršku i verovali u mene tokom svih ovih godina, a naročito zahvaljujem mojoj tašti, Gordani Kovačević i zetu, Nenadu Pašćan na nesebičnoj podršci i vremenu koje su mi obezbedili kako bih se posvetio naučnom radu.

Geohemijska karakterizacija sedimenata iz paleoslane sredine Loparskog basena (Bosna i Hercegovina)

Izvod

Proučavanja sedimenata imaju ekonomsku važnost i na njima se temelje geohemijska i geološka istraživanja. Međutim, iako su Neogene formacije najrasprostranjenije geološke formacije na Balkanskom poluostrvu i nosioci značajnih ležišta uglja, gasa i drugih mineralnih sirovina, geohemijski su nedovoljno proučene. To se posebno odnosi na istovremeno ispitivanje njihovog neorganskog i organskog dela.

U ovom radu analizirana su 46 uzorka Loparskog basena (Bosna i Hercegovina) iz dve istražne bušotine POT 1 (dubina do 193 m) i POT 3 (dubina do 344 m). Loparski basen je tokom Oligocena i donjeg i srednjeg Miocena bio deo istog sedimentacionog prostora kao i Tuzlanski basen koji sadrži slanu formaciju koja se eksploatiše već decenijama. Nedavna geološka istraživanja pokazala su da se iste geološke jedinice javljaju u Tuzlanskom i Loparskom basenu. Za sada komercijalni depoziti halita nisu pronađeni u Loparama. Međutim, s fundamentalnog aspekta proučavanje Loparskog basena je značajno, budući da je on pogodan model za geohemijsku karakterizaciju sedimenata iz slane sredine sedimentacije. Zbog visokog nivoa saliniteta, slana/hiperslana okruženja se često odlikuju karakterističnim mikrobiološkim zajednicama koje mogu da tolerišu veliki sadržaj soli. Kao rezultat toga, postoje biomarkeri tipični za slana/hiperslana okruženja. Dosadašnja geološka i prospekciona istraživanja neogenih sedimenata unutrašnjih Dinarida, odnosno Loparskog basena, nisu obuhvatala istovremeno detaljno geohemijsko ispitivanje neorganskog i organskog dela.

U ovom radu su ispitivani uzorci sedimenata iz dve istražne bušotine u cilju rekonstrukcije uslova koji su vladali tokom taloženja, odnosno tokom stvaranja sedimenata. Pored toga, cilj rada je bio da se utvrdi koji su biomarkeri najosetljiviji na promene u sedimentacionoj sredini. Proučavan je i potencijalni uticaj istražnog područja na životnu sredinu, a posebno na vodu i zemljište.

Odredjena je količina i detaljno je ispitan sastav neorganskog dela, kao i količina, sastav, tip i stepen maturisanosti organske supstance sedimenata. Kvalitativni sastav mineralnog dela sedimenta je određen rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD), a sadržaj makro-, mikroelemenata i elemenata retkih zemalja, atomskom emisijom spektrometrijom sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-AES). Grupni

organsko-geohemijski parametri su određeni elementarnom analizom, dok su za određivanje sadržaja bitumena i ugljovodonika primenjene ekstrakcija po Soksletu (Soxhlet) i hromatografija na koloni. U alkanskim frakcijama gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom (GC-MS) tehnikom analizirani su biomarkeri tipa *n*-alkana, izoprenoidea, policikličnih alkana, sterana i terpana, β -karotan, monoaromatični i diaromatični karotenoidi i dr.

Ispitivani sedimenti sadrže umerenu količinu nezrele algalne organske supstance staložene u promenljivim uslovima, koji su se kretali od redukcionih ka anoksičnim i od slanih ka hiperslanim. U većini uzoraka β -karotan je prisutan u relativno velikoj količini, a u nekima je i najobilniji ugljovodonik. Prisustvo β -karotana i drugih njegovih dijagenetskih proizvoda u organskoj supstanci sedimentnih stena indikator je anoksičnih sredina sedimentacije. Utvrđeni su dominantni putevi aromatizacije β -karotena u uslovima različitog saliniteta i redoks potencijala. U nešto manje redukcionoj slanoj sredini, cepanje C-C veza u polienskom lancu β -karotena je dominantno, što dovodi do formiranja monoaromatičnih karotenoida. Ciklizacija i aromatizacija polienskog izoprenoidnog lanca, pri čemu terminalne grupe ostaju kao glavni obrazac, je dominantan put aromatizacije β -karotena u anoksičnim hiperslanim okruženjima, dok aromatizacija terminalne 1,1,5 – trimetilcikloheksen-5-enil grupe i istiskivanje toluena i *m*-ksilena su tipične za redukcione do anoksične slane sredine.

Takodje, rezultati ispitivanja u ovom radu omogućili su nov način sagledavanja nativno povišenih koncentracija Cr i Ni u regionu istočne Posavine. Povećan sadržaj Ni i Cr najverovatnije je posledica ofiolitskog porekla (okeanske ploče koje su obično bogate pojedinim teškim metalima, kao što su Cr i Ni). One nastaju u susedstvu, odnosno u Dinarskom ofiolitskom pojasu. Dokazano je da je sadržaj teških metala u sedimentima, zemljištu i podzemnim vodama pretežno kontrolisan geohemijskim procesima, odnosno atmosferskim delovanjem na stene.

Ključne reči: Loparski basen, neogeni sedimenti, rekonstrukcija paleoslova u sredini sedimentacije, slani/hiperslani uslovi taloženja, anoksični sedimenti, β -karotan, diaromatični karotenoidi, proces atmosferskog delovanja na stene, zagađenje

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Hemija životne sredine (geohemija). **UDK:** 504

Geochemical characterization of sediments from Paleosaline environment of the Lopare basin (Bosnia and Herzegovina)

Abstract

The sediments studies have economic importance, and they are the basis for the geochemical and geological investigations. Although the Neogene formations are the most widespread geological formations of the Balkan Peninsula and also carrier of significant deposits of coal, gas and other mineral resources, they are insufficiently studied from geochemical point of view. In particular, this applies to detailed simultaneously investigation of their inorganic and organic part.

In this paper, the 46 samples of Lopare Basin (Bosnia and Herzegovina) from two exploration boreholes POT 1 (depth up to 193 m) and POT 3 (depth up to 344 m) were analyzed. Lopare Basin during the Oligocene and Lower and Middle Miocene was part of the same sedimentary area as well as Tuzla basin that contains salt formation, that has been exploited for decades. Recent geological studies have shown that the same geological units occurring in Tuzla and Lopare Basin. So far, the commercial halite deposits are not found in Lopare. However, fundamental investigation of the Lopare Basin is important, because it is a suitable model for the geochemical characterization of sediments from the saline sedimentation environment. Due to high levels of salinity, saline/hypersaline environments are often characterized by typical microbial communities that can tolerate high salt content. As a result, there are parameters typical for the saline/hypersaline environments. Previous geological and prospection studies of Neogene sediments from Internal Dinarides and also from the Lopare Basin, are not also included detailed geochemical investigation of inorganic and organic part.

In this paper the sediments samples from two exploration boreholes were investigated, in order to reconstruct the conditions that prevailed in the depositional environment, during the period of its creation. In addition, the aim of this study was to determine which biomarkers and biomarker parameters are most sensitive to changes in sedimentation environment. The potential impact from the investigative areas on the environment, especially water and soil, was also investigated.

The qualitative composition of the mineral part of the sediment was determined by X-ray diffractometer analysis (eng. X-Ray Diffraction, XRD), and the content of macro-, trace- and rare earth elements by atomic emission spectrometry with inductively

coupled plasma (ICP-AES). Bulk organic geochemical parameters are determined on the basis of the results of elementary analysis, while for the determination of the content from bitumen and hydrocarbons have been applied by the Soxhlet extraction (Soxhlet) and column chromatography. Biomarkers, such as, *n*-alkanes, isoprenoids, polycyclic alkanes type of sterane and triterpanes, β -carotane, monoaromatic and diaromatic carotenoids and others, were analyzed in detail, by gaschromatography–mass spectrometry (GC–MS) technique in the alkane fractions.

The investigated sediments contain moderate amounts of immature algal organic matter deposited under variable conditions, which have ranged from reducing to anoxic and saline to hypersaline. In most of the samples β -carotane is present in relatively high amount, and in some it was the most abundant compound in the total distribution of hydrocarbons. The presence of β -carotane and other its diagenetic products in the organic matter of sedimentary rocks is an indicator for anoxic sedimentation environments. The dominant pathways of aromatization of β -carotene in the conditions of different salinity and redox potential were determined. In the slightly reducing saline environment, the cleaving of C-C bonds in polyene chain of β -carotene is favoured, leading to formation of monoaromatic carotenoids. Cyclization and aromatization of polyene isoprenoid chain, whereby terminal groups remain the main pattern, is the main pathway of β -carotene aromatization in anoxic hypersaline environments, whereas aromatization of terminal 1,1,5-trimethylcyclohexen-5-enyl groups and expulsion of toluene and *m*-xylene are typical for the reduced to anoxic saline environments.

The investigation results are enabled the novel insights into the elevated geogenic levels of Cr and Ni in the Eastern Posavina region. Elevated Ni and Cr contents may result from ophiolite source (ocean floors on land, which are usually rich in some heavy metals, like Cr and Ni). They arise in the Dinaric ophiolite belt. It is proved that the heavy metals contents in river sediments, soil and groundwater are mainly controlled by geochemical processes.

Key words: Lopare Basin, neogene sediments, reconstruction of paleoconditions from the sedimentation environment, saline/hypersaline depositional environment, anoxic sediments, β -carotane, diaromatic carotenoids, weathering process, environmental pollution.

Scientific Field: Chemistry

Specific Scientific Field: Environmental Chemistry (geochemistry). **UDK: 504**

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. SREDINE SEDIMENTACIJE	4
2.1.1. Sredine sedimentacije kontinentalnog područja	5
2.2. JEZERSKI SEDIMENTI.....	9
2.2.1. Nastanak jezerskih sedimentnih stena	11
2.2.1.1. Površinsko raspadanje (faze 1. i 2.).....	12
2.2.1.2. Transport i sedimentacija rastvorenog ostatka (3. i 4. faza).....	15
2.2.1.3. Dijageneza (litifikacija, cementacija – faza 5.)	16
2.3. MINERALNI SASTAV SEDIMENTNIH STENA	18
2.3.1. STRUKTURE SEDIMENTNIH STENA	18
2.3.2. TEKSTURE SEDIMENTNIH STENA.....	19
2.3.3. Klastične sedimentne stene.....	19
2.3.3.1. Psefiti i psefitoliti	20
2.3.3.2. Psamiti i psamitoliti.....	21
2.3.3.3. Alevriti i alevroliti	21
2.3.3.4. Peliti i pelitoliti	22
2.3.4. Hemijske i organogene sedimentne stene.....	23
2.3.5. Vulkanoklastične stene	25
2.3.6. Klasifikacija piroklastičnih stena.....	25
2.4. JEZERSKE DEPOZICIONE SREDINE.....	26
2.4.1. Jezerske zone	28
2.4.2. Podela jezera na osnovu režima mešanja	30

2.4.3. Sastav jezerskih sedimenata	32
2.4.3.1. Evaporiti	34
2.5. POREKLO SEDIMENTNIH STENA (NEOGENI NEORGANSKI PARAMETRI).....	35
2.5.1. Distribucija neorganskih elemenata kao indikatora porekla.....	37
2.5.2. Neorganski parametri kao indikatori porekla	38
2.5.2.1. Kompatibilni i nekompatibilni elementi.....	41
2.5.2.2. Mobilnost elemenata	43
2.5.3. Koncentracije konstitutivnih elemenata Zemljine kore.....	47
2.5.3.1. Ce i Eu anomalije	52
2.5.3.2. Vrednosti REE gornje kontinentalne kore (UCC) za sedimentne stene i indikatori porekla.....	54
2.5.4. Indikatori porekla	55
2.5.4.1. Ostali indikatori porekla	60
2.6. ORGANSKI PARAMETRI KAO INDIKATORI POREKLA.....	62
2.6.1. <i>n</i> -Alkani	62
2.6.2. Sterani.....	63
2.6.3. Policiklični alkani tipa terpana	64
2.6.3.1. Gamaceran	66
2.6.4. Steran/hopan odnos	67
2.6.5. β - karotan.....	67
2.7. KLIMATSKI I FAKTORI ATMOSFERSKOG DELOVANJA NA STENE	68
2.7.1. Neorganski parametri	70
2.7.2. Organski parametri	74
2.7.3. Redoks uslovi	76

2.7.3.1. Neorganski parametri	76
2.7.3.2. Organski parametri	77
2.8. INDIKATORI SALINITETA	82
2.8.1. Neorganski parametri	83
2.8.2. Organski parametri	84
2.8.2.1. Gamaceran	84
2.8.2.2. Policiklični alkani tipa sterana.....	85
2.8.2.3. β -karotan.....	86
3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LOPARSKOG BASENA	89
3.1. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISTRAŽNOG PROSTORA	91
3.2. POROZNOST GEOMEHANIČKIH STRUKTURA LOPARSKOG REGIONA ...	93
4. PRETHODNA SAZNANJA	94
5. PLAN ISTRAŽIVANJA	97
6. EKSPERIMENTALNI DEO	99
6.1. PRIPREMNA ISTRAŽIVANJA	99
6.2. PRIPREMA UZORAKA I PREGLED PRIMENJENIH METODA	99
6.2.1. Priprema uzoraka.....	99
6.2.2. Primenjene metode	100
6.2.2.1. Određivanje elementarnog sastava	100
6.2.2.2. Određivanje sadržaja bitumena	100
6.2.2.3. Izolovanje ugljovodoničnog koncentrata iz bitumena.....	101
6.2.2.4. Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza (GC-MS).....	102
6.2.2.5. Mikrotalasna digestija.....	104
6.2.2.6. Indukovana kuplovana plazma sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP-OES).....	105

6.2.2.7. Određivanje kvalitativnog sastava mineralnog dela sedimenata rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD).....	106
6.2.2.8. Primena statističkih modela, kao što su korelaciona i faktorska analiza, u interpretaciji rezultata.....	106
7. REZULTATI I DISKUSIJA	107
7.1. Grupni organsko-geohemijski parametri.....	107
7.2. Molekulski sastav organske supstance	110
7.3. Neorganska geohemija	119
7.3.1. Poreklo sedimentnih stena.....	127
7.3.2. Paleoredoks uslovi.....	130
7.3.3. Paleosalinitet i klimatski faktori.....	134
7.3.4. Atmosfersko delovanje na stene.....	138
7.4. OČUVANJE DIJAGENETSKIH PROIZVODA B-KAROTENA U SEDIMENTNIM STENAMA LOPARSKOG BASENA.....	140
7.4.1. Dijagenetski proizvodi β -karotena – β -karotan i aromatični karotenoidi...	142
7.4.2. Uslovi za očuvanje dijagenetskih proizvoda β – karotena.	145
7.4.2.1. Prekursorski materijal i sadržaj organske materije.....	145
7.4.2.2. Karakteristike sredine taloženja.....	153
7.4.2.3. Putevi transformacije β - karotena u Loparskom basenu	159
7.4.3. Sažetak.....	160
7.5. NOV PRISTUP U INTERPRETACIJI POVIŠENIH GEOGENIH VREDNOSTI TEŠKIH METALA SA POSEBNIM OSVRTOM NA SADRŽAJ Cr i Ni (LOPARSKOG BASENA KAO DELA ŠIREG DEPOZICIONOG SISTEMA)....	162
7.5.1. Sadržaj teških metala u lokalnim, nativnim sedimentima.....	165
7.5.2. Distribucija teških metala u istočnoj Posavini.....	168
7.5.3. Računanje prirodnih i antropogenih nivoa kontaminacije.....	169

7.5.4. Geohemijski parametri značajni za atmosferko delovanje na karbonatne stene i rečni transport neorganskih elemenata.....	172
7.5.5. Sažetak.....	174
8. ZAKLJUČAK	175
9. LITERATURA.....	179

BIOGRAFIJA

PRILOZI

Prilog A

Litološki profil bušotina POT 1 I POT 3

Prilog B

Mehanizmi nastajanja jedinjenja II – XV u uzorku POT 3 8

Prilog C

Struktura aromatičnih karotenoida (*m/z* 120, *m/z* 221 i *m/z* 223)

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

1. UVOD

Geohemija je multidisciplinarna nauka koja kombinuje aspekte analitičke organske i neorganske hemije i hemije prirodnih proizvoda sa aspektima geologije, petrologije i okeanografije u praćenju sudbine organskog i neorganskog materijala u različitim delovima geosfere tokom geološke istorije.

Kako dosadašnja geološka i prospekciona istraživanja Neogenih sedimenata Unutrašnjih Dinarida, odnosno Loparskog basena nisu obuhvatala istovremeno detaljno geohemijsko ispitivanje neorganskog i organskog dela, kao i mineraloškog sastava ovih sedimentata, primenom savremenih instrumentalnih metoda, ova disertacija je imala za cilj multiparametarski i interdisciplinarni prikaz paleorekonstrukcije ispitivanog područja. Ovaj „up to date“ naučni pristup je integrisao više naučnih disciplina i najnovijih trendova i na taj način dobijeni rezultati predstavljaju nedvosmisleni i egzaktni geohemijski opis datog regiona. Jedan od glavnih ciljeva ove disertacije je da se doprinese razvoju novih naučnih pristupa u tumačenju neogenih jezerskih sedimenata. Za tu svrhu koriste se analize biomarkera i aromatičnih ugljovodonika (primenom gasnohromatografsko-masenospektrometrijske (GC-MS) tehnike) za određivanje porekla, stepena maturanosti i karakterizaciju depozicione sredine. Sadržaj makro-, mikroelemenata i elemenata retkih zemalja je detektovan indukovanom kuplovanom plazmom atomskog emisionog spektrometra (ICP-AES) i kvalitativan sastav mineralnog dela je određen pomoću rendgenske difraktometrije (XRD). Numerička i statistika obrada eksperimentalnih podataka urađena je korišćenjem statističkog modela (R software (Package "GcDkit")) i korelacione analize. Svi ovi rezultati, kombinovani sa rezultatima geoloških analiza pružili su značajne podatke na osnovu kojih je izvršena rekonstrukcija paleouslova u sredini sedimentacije i njihova karakterizacija. Kombinovani pristup u rekonstrukciji uslova sedimentacije na osnovu organskih i neorganskih geohemijskih parametara predstavlja najnoviji trend u svetu i znatan doprinos naučnoj zajednici, posebno ako se uzme u obzir mali broj radova u vrhunskim naučnim časopisima za datu problematiku.

U ovom radu ispitivani su uzorci neogenih jezerskih sedimenata Loparskog basena (Bosna i Hercegovina) iz dve istražne bušotine POT 1 (dubina do 193 m) i POT 3 (dubina do 344 m) koje se nalaze u karakterističnom depozicionom prostoru na

prelazu južnog oboda Panonskog basena u ofiolitske zone Dinarida (OZD), na vrhu rastuće dinarskog orogenog klina. Ovaj jedinstveni sistem formiran kao „Piggy – back“¹ basen poseduje neobičan hemijski sastav koji potiče od najmanje dva različita izvora. Prvi izvor su ofioliti (okeanskog porekla) koji se javljaju u okruženju i uzrok su visoke koncentracije Cr, Ni i Fe, dok je drugi izvor povećan sadržaj alkalnih elemenata kao što je litijum koji je kontinentalnog porekla, obogaćen evaporitima jezerskog sistema. Zbog neobičajno velike koncentracije teških metala (Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, As, Hg) obrađen je i aspekt impakta geohemijskih procesa na medije životne sredine. Ispitivan je uticaj atmosferskog delovanja na stene, erozije i razblaživanja gornjih slojeva sedimenta (peščar) koji su veoma tanki i pod dejstvom datih procesa imaju signifikantan uticaj na zemljište, vodene ekosisteme odnosno nivo kontaminacije (geohazarda) datog područja.

Tokom većeg dela miocenske evolucije, ovaj basen je predstavljao delimično hiperslano jezero verovatno formiranom u Ranom Miocenu tokom Miocenskog Klimatskog Optimuma.

Primenom novih savremenih instrumentalnih metoda i pristupa u geohemijskoj interpretaciji, na osnovu detaljne analize 46 uzoraka sedimenata iz celog vertikalnog profila sedimenata iz obe bušotine, rekonstruisani su uslovi koji su vladali u sredini taloženja tokom stvaranja ispitivanih sedimenata, definisane su količine i sastav neorganskog dela, kao i količine, sastav, tip i stepen maturisanosti organske supstance sedimenata. Pored toga, cilj rada je bio da se utvrdi koji su biomarkeri i biomarkerski parametri najosetljiviji na promene u sedimentacionoj sredini. Na kraju, procenjen je potencijalni uticaj istražnog područja na medije životne sredine, naročito vodu i zemljište, na osnovu atmosferskog delovanja na stene.

U teorijskom delu teze, dat je pregled literaturnih podataka o primeni biomarkerskih i neorganskih parametara sedimentnih stena u karakterizaciji odgovarajućih oksido-redukcionih uslova sredine taloženja, potpunije razumevanje geneze i geološke evolucije neogenih sedimenata u ovom delu Balkana.

¹ „Piggy-back“ bazen je manji, satelitski bazen koji nastaje reverznom tektonikom i sedimentacijom u proksimalnom delu jednog dugačkog i relativnog uskog podnožja (foreland) bazena. Sami sedimenti ovog tipa basena ostaju relativno ne deformisani.

2. TEORIJSKI DEO

Jezeru su, kao jedinstveni vodno-sedimentacioni sistemi, direktno ili indirektno povezani sa svojom okolinom i kao takvi vrlo osetljivi na njene promene. Jezerski i morski baseni predstavljaju najznačajnije akumulacione basene. U poređenju sa morskim basenima, jezerski su manji, plići i odlikuju se većom brzinom sedimentacije. Po definiciji jezero je prirodno udubljenje, depresija, na kopnu ispunjeno vodom, koje nije direktno povezano sa svetskim morem, a koje je relativno velikih dimenzija. Zvanično u klasifikaciji se ne primenjuje minimalna površina koju treba da zahvata jezero, ali se često pominje da jezero ne bi trebalo da ima površinu ispod 1 hektara. Jezera mogu imati pritoke i odlive, a jezero koje ima i pritoku i odliv zove se protočno jezero. Najveći broj prirodnih jezera vode poreklo od različitih tektonskih aktivnosti tokom proteklih nekoliko miliona godina (Likens, 2010).

U daljem tekstu navedena su neka od najkarakterističnijih jezera prema njihovim dimenzijama i zastupljenosti:

- Najveće jezero (po površini i količini vode) jeste Kaspijsko jezero.
- Najniže jezero predstavlja Mrtvo more (oko 400 m ispod nivoa mora).
- Najdublje je Bajkalsko jezero (1 620 m).
- Najbrojnija jezera su lednička jezera.

Termin jezero takođe se koristi za opisivanje prirodnih obeležja poput najvećeg australskog slanog jezera Kati Thanda–Lake Eyre koje je većinu vremena suvo, ali se napuni tokom sezonskih obilnih kiša. Po načinu nastanka korita ili po hidrografskim, fizičkim, hemijskim i biološkim osobinama, postoji sledeća podela jezera:

🚩 Podela po mestu i načinu nastanka:

- **meteorska** (kosmična) - nastala usled udara meteorita,
- **tektonska** - nastala usled tektonskih pokreta (zemljotresi),
- **lednička** - nastala glacijalnim procesom, radom lednika, nakon čijeg topljenja su nastala uglavnom uska i duboka jezera sa strmim obalama,
- **vulkanska** - nastala radom vulkana (u kraterima vulkana ili pregrađivanjem reka potocima lave),

- **priobalna** - nastala povlačenjem mora iz zaliva,
 - **kraška** - nastala u depresijama u kraškim terenima,
 - **rečna** - nastala menjanjem toka reke (napuštanjem starog korita) i
 - **eolska** - nastala radom vetra (u depresijama nastalim eolskim procesom i naknadno ispunjeno vodom).
- ✚ **Podela po hemijskim osobinama:** prema koncentraciji soli u vodi jezera se dele na: **slatkovodna i slana jezera.**

Jezerski sedimenti, nalaze se van morskih sredina, a obuhvataju vodene i kopnene sredine. U okviru vodenih razlikuju se rečne, močvarne, jezerske, a u okviru kopnenih pustinjske i ledničke sredine sedimentacije. Sedimenti nastali u ovim sredinama nazivaju se kontinentalnim sedimentima. Sedimentacija na kopnu po svojim karakteristikama je veoma raznovrsna. Primarno je određena klimom, geologijom i morfologijom regiona, a sekundarno na nju utiče vegetacija. Usled toga ona se odvija kao rezultat mnogih specifičnih procesa (Likens, 2010).

U daljem tekstu biće reči o sedimentacionim sredinama sa posebnim akcentom na jezerske sedimentacione sredine.

2.1. SREDINE SEDIMENTACIJE

Sedimentne ili taložne stene predstavljaju jednu od tri glavne grupacije stena (zajedno sa magmatskim i metamorfnim stenama) i formiraju se na četiri glavna načina: taloženjem ostataka drugih stena nastalih tokom procesa atmosferskog delovanja na stene (poznatih kao "klastične" sedimentne stene); akumulacijom i konsolidacijom sedimenata; od procesa taloženja kao rezultata biogenih aktivnosti (ostataka biljnog i životinjskog sveta) i precipitacijom iz rastvora.

Sedimentne stene u svoju strukturu uključuju uobičajene tipove stena poput krede, krečnjaka, peščara, gline i škriljca. Sedimentne stene pokrivaju 75% površine Zemlje (http://www.sciencedaily.com/articles/s/sedimentary_rock.htm).

Nakon taloženja i uz prapratne hemijske procese dolazi do stvrdnjavanja (diageneze i litifikacije) sedimenata. Struktura i sastav sedimenata zavise od niza faktora: sastava okolnih stena i vode, klimatskih faktora, biljnog i životinjskog sveta,

brzine sedimentacije (horizontalne i vertikalne promene), vulkanske aktivnosti, tektonskih pokreta, tipa basena (otvoreni ili zatvoreni tip), i dr. Geohemijske i mineraloške analize su značajne, jer omogućavaju da se na osnovu kvalitativnog i kvantitativnog sastava sedimenata otkriju faktori koji su imali najviše uticaja. Kako većina autora primenjuje podelu sredina sedimentacije na osnovu njihovog odnosa prema površini svetskog mora (Grubić *et al.*, 1996; Nikolić, 1984), sedimentacione sredine možemo podeliti na: kontinentalne, morske i prelazne ili mešovite.

2.1.1. Sredine sedimentacije kontinentalnog područja

Ove sredine se nalaze izvan morskih sredina (regionalno iznad nivoa mora), a obuhvataju vodene i kopnene sredine. Mogu se razlikovati **kopnene** (eolske i glacijalne) i **vodene** (potočne i rečne, jezerske i močvarne) sredine.

Eolske sredine - karakteristične su naročito za aridna područja, pustinje, polupustinje i stepe. Materijal se transportuje vetrom na različite udaljenosti u zavisnosti od snage vetra i veličine (težine) čestica. U datoj sredini preovlađuju klastični sitnozrni sedimenti, klasirani po veličini. Zbog promene pravca vetra moguća je pojava kose ili ukrštene slojevitosti. Hemijski i organogeni sedimenti gotovo potpuno izostaju u ovoj sredini.

Glacijalne sredine - obuhvataju regione sa nivalnom klimom (polarne oblasti i visoke planine) u kojima su temperature konstantno ispod 0 °C. U ovoj sredini hemijski procesi i organske aktivnosti su svedene na minimum. Sedimentni materijal se transportuje lednikom, a do taloženja dolazi na visinama na kojima se zbog porasta temperature led otapa. Fragmenti koje lednik transportuje su veoma različitih dimenzija - od pelitskih, pa sve do stenskih blokova koji mogu da teže i do nekoliko tona. Produkti sedimentacije u glacijalnoj sredini su klastični sedimenti koji se odlikuju malim rasprostranjenjem i odsustvom klasiranosti.

Potočni i rečni sedimenti - su produkti taloženja u koritima površinskih tokova i u vodoplavnim područjima. Klastični materijal se transportuje snagom vodenih tokova, koja zavisi od nagiba terena i količine vode, a taloži se u momentu kada snaga vodenog toka oslabi. Klastični sedimenti koji se talože u rečnom koritu su klasirani po veličini, zbog razlike u težini čestica koje snaga vode može da pokrene, dok se u vodoplavnim

područjima, po povlačenju vode u korito, taloži materijal raznovrsan po veličini, tako da je u tom slučaju klasiranje slabo. Osim klastičnih, u potočnim i rečnim sredinama se talože i neki biohemijski sedimenti.

Jezerska sredina sedimentacije predstavljaju rezultat nanosa materijala iz sliva i jezerske produktivnosti. Promene u sedimentaciji mogu biti uzrokovane naglim oscilacijama u klimatskim uslovima, tektonikom datog područja kao i ljudskom aktivnošću. Mineralni sastav jezerskih sedimenata uglavnom je regulisan navedenim procesima i primarno zavisi od mineralnog sastava slivnog područja i klimatskim faktorima, koji utiču na vrstu trošenja primarnih minerala.

Karakter jezerskih sedimenata kao što je već napomenuto zavisi i od veličine jezera, njegove dubine, prozračnosti, temperature i pH vredosti vode. U priobalnim područjima, u kojim se oseća mehanički uticaj talasa, preovlađuju klastični sedimenti, pri čemu veličina njihovih fragmenata opada sa povećanjem dubine. U većim dubinama formiraju se hemijski (iz pravih ili koloidnih rastvora, ostatak fosila u čiju ljušturu je ugrađen kalcijum) i organogeni (biogene i biohemijski) sedimenti (Tabela 1).

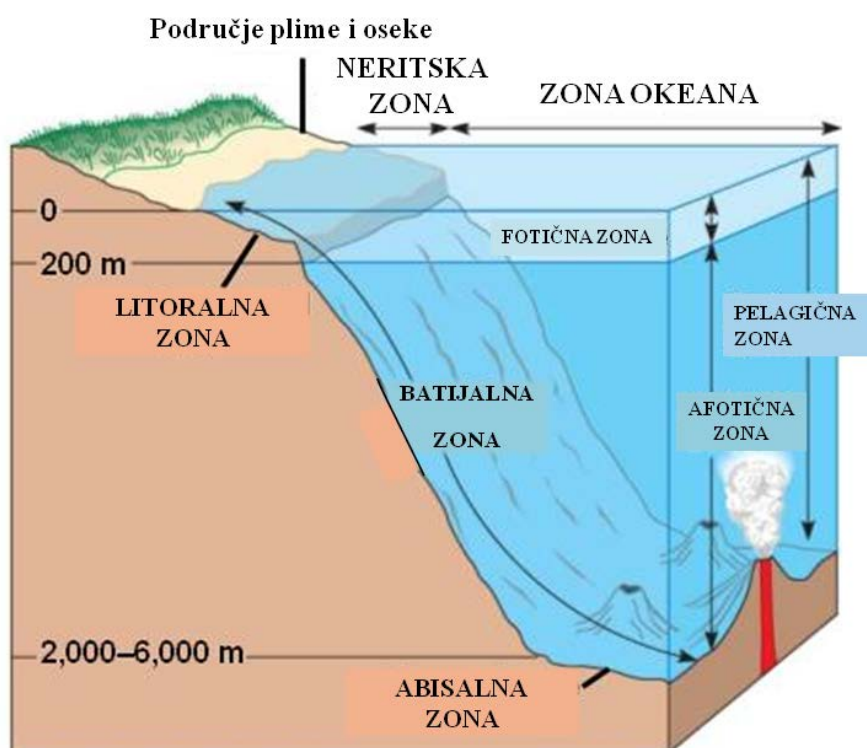
Tabela 1. Podela hemijskih sedimenata prema sastavu
(<http://csmres.jmu.edu/geollab/fichter/SedRx/sedclass.html>)

HEMIJSKE		ORGANOGENE
Krečnjaci	Karbonatne stene	Organogeni krečnjak
Dolomiti		Dijatomejska zemlja
Bigar		Rožnaci
Mermerni oniks		
Laporci – kalcit + glina		
Evaporati - soli		
Gvoždeviti sedimenti		
Siliciklastiti		

Močvarne sredine sedimentacije odlikuju se niskim vodenim stubom, to su plitke stajaće vode koje mogu da se prihranjuju atmosferskim vodama (visoke), podzemnim vodama (niske) ili na oba načina (mešovite močvare). Javljaju se u

humidnim terenima najčešće ispunjavanjem i oplićavanjem jezerskih vodenih sredina. Voda u njima je stajaća i bez cirkulacije. Ovakva sredina pogoduje intenzivnom razvoju organskog (pre svega biljnog) sveta, pa će se u močvarama taložiti upravo ostaci izumrlih biljaka. Na ovaj način nastaju **tresetišta**. Sedimentacija je ograničena na stvaranje mulja, koji najčešće pokriva humusnu i tresetnu materiju od koje nastaju razne vrste ugljeva.

Morske sredine sedimentacije - u marinskim basenima formiraju se sedimenti velike rasprostranjenosti i debljine. Obično su dobro uslojeni i klasirani. Vrsta sedimenta koji će nastati zavisi pre svega od dubine, pa je tako i izvršena klasifikacija marinskih sredina sedimentacije (Slika 1).



Slika 1. Podela marinske sredine sedimentacije sa prikazom zona (http://bio1152.nicerweb.com/Locked/media/ch52/aquatic_zonation.html).

Litoralna sredina - obuhvata područje malih dubina, odnosno između maksimalne plime i minimalne oseke. Ovde se oseća intenzivan rad morskih talasa, koji

svojom snagom otkidaju delove stena na obali i talože ih klasifikujući ih po veličini. U ovoj sredini formiraće se krupnozrni (psamitski i psamitski) sedimenti, ali i glinoviti materijal koji se prinosi sa kopna. Takođe, u plitkim priobalnim područjima mogu da se formiraju biohemijski sedimenti (koralni krečnjaci, oolitni krečnjaci i drugi). Dalje od obale se talože peskovi i gline. **Neritska (sublitoralna) sredina** - prostire se do dubine od oko 200 m. Ova dubina je i granica prostiranja svetlosti. Tipično za ovu sredinu je taloženje sitnozrnih (psamitski do pelitski) klastičnih sedimenata i krečnjaka.

Batijalna sredina - obuhvata prostrana područja u kojima je dubina između 200 i 2000 m. Ovde se talože karbonati, zatim glinoviti i organogeni silicijski sedimenti.

Abisalna sredina - se prostire u dubinama preko 2000 m. I u ovom području se talože dubokomorske gline i silicijski sedimenti, ali je, usled smanjenog priliva materijala, ova sedimentacija jako spora.

Sredine ostrvskih lukova su oblasti koje se nalaze između unutrašnjih mora i okeana, u kojima se talože najčešće plitkovodni sedimenti klastičnog porekla, zatim sprudni krečnjaci, terigeni karbonatni materijal, kao i razni muljevi.

Sredine sedimentacije kontinentalno-marinskog područja - ove sredine obuhvataju regione u kojima se mešaju slane i slatke vode. Ovde spadaju područja delti i laguna.

U **deltama** preovlađuju klastični sedimenti, različitih veličina fragmenata, neklasirani i sa čestom ukrštenom slojevitošću.

Lagune su priobalni baseni, odvojeni od otvorenog mora nekom prirodnim preprekom (npr. peščanim ili koralnim sprudom), tako da je priliv sveže morske vode u njima ograničen. Usled povećanog isparavanja, ova sredina pogoduje stvaranju naslaga soli (evaporata), a površinske vode sa kopna prinose glinoviti materijal.

Prelazne ili mešovite sredine sedimentacije predstavljaju zone dodira kopna i mora i karakterišu se složenom geografijom. To su najčešće obalski delovi morske sredine u kojima su intenzivni procesi delovanja plime i oseke i priliv slatke vode iz površinskih tekućih voda. Samim tim što su u ovim sredinama česte promene strujanja vode, pomeranja obalskih linija i mešanje morskih i kontinentalnih uslova sedimentacije, sedimenti koji nastaju u ovoj prelaznoj ili mešovitoj sredini nose obeležja

mešovitim morsko-kontinentalnih uslova sedimentacije. Ovde se ubrajaju: kamenite morske obale, šljunkovite obale, peskovite plaže, obale sa glinovitim talogom, delte, lagune, limani i druge vodene sredine na periferijama mora. U takvim heterogenim sredinama sa čestim promenama uslova sedimentacije nastaju sedimenti dvojakog porekla: ili su nastali radom abrazije mora ili su posledica geološkog rada i erozije površinskih tekućih voda, pre svega reka. Ovde nastaju grubozrni sedimenti: konglomerati, breče, šljunkovi, peskovi i drugi proizvodi intenzivnih kretanja i razaranja i akumulacije materijala. Takođe nastaju finoizrni materijali: gline, krečnjaci, kao i soli, anhidrit, gips i drugi sedimenti koji se uglavnom deponuju u lagunskim sredinama.

2.2. JEZERSKI SEDIMENTI

Jezeru formirana u bliskoj geološkoj prošlosti pokazuju širok varijabilitet u pogledu fizičko-hemijskih karakteristika: porekla, veličine morfologije, hemizma vode trofičkog stanja, veličine sliva, interakcije podzemnih voda i regionalne klime, što sve utiče na prirodu i brzinu sedimentacije u različitim jezerskim okruženjima. Ova velika raznovrsnost u promeni uslova, kreira izvanredan niz mogućih tipova jezerskih sedimenata koja su stvorena pre nekoliko miliona godina, kao i ona koja su formirana u bliskoj geološkoj prošlosti.

Rezultat sedimentacije u jezerskim basenima su jezerski sedimenti koji mogu biti klastični, hemijski i organogeni. Vrsta jezerskih sedimenata zavisi od veličine basena, intenziteta kretanja i prozračnosti vode, stepena prinosa materijala, kao i od klimatskih uslova i fizičko-hemijskih osobina vode. U priobalnim delovima sedimenti su gruboklastični i peskoviti, dok su u dubljim delovima hemijski i biohemijski. U jezerima aridnih oblasti formiraju se i soni sedimenti. Najvažniji minerali sonih ležišta su halit (kuhinjska so), gips i anhidrit koji se najčešće javljaju kao slojevi ili proslojci koji se smenjuju sa glinama. Proces koji direktno ili indirektno utiču na stvaranje i sastav jezerskog sedimenta su:

- **Fizički procesi** koji se odvijaju pod uticajem struja i talasa, uticanjem pritoka jezera ili unutar samog jezera. Za kretanje i taloženje sedimenta odgovorne su vertikalne i horizontalne struje u jezeru i struktura vodenog stuba.

- **Biološki procesi** mogu direktno uticati na nastajanje sedimenta ili mogu uticati na njegovo akumuliranje i stabilizaciju.
- **Hemijski procesi** važni su za hemijsko taloženje sedimenata od kojih su najbitniji taloženje kalcitnih sedimenata u slatkim jezerima i evaporitnih u slanim jezerima. Isto tako organska materija (OM) jezerskih sedimenata nastaje tokom geohemijskih procesa koji se odigravaju u zavisnosti od dinamike njihovog hemizma odnosno uslova sredine i stepena očuvanja.
- **Hidrotermalni procesi** su važni za jezera koja prihranjuju hidrotermalni izvori. Dati proces nastaje kada podzemne vode čiji termički gradijent raste u Zemlji (ponekad sadrže hlorid i fluor), difunduju kroz pukotine i rastvaraju minerale u stenama. Hidrotermalni fluidi su većinom po poreklu od meteorske ili morske vode (Ellis i Mahon, 1964). Mnogi hidrotermalni sistemi sadrže varirajuće koncentracije magmatskih isparljivih supstanci (Arnorsson *et al.*, 2007).
- **Tektonski procesi** uzrok su nastajanja starih velikih jezera (najveća jezera nalaze se u tektonskim rovovima, npr. Bajkalsko jezero) koja se formiraju u bazenima, a tektonika može uticati i na samu akumulaciju sedimenta u takvim jezerima.

Navedeni procesi često su u interakciji, a jedan od najvažnijih primera je taloženje kalcitnih sedimenata što predstavlja hemijski proces koji je u mnogim prirodnim sistemima iniciran i/ili pojačan fotosintezom (biološki proces) i isparavanjem (fizički proces) (Barešić, 2009).

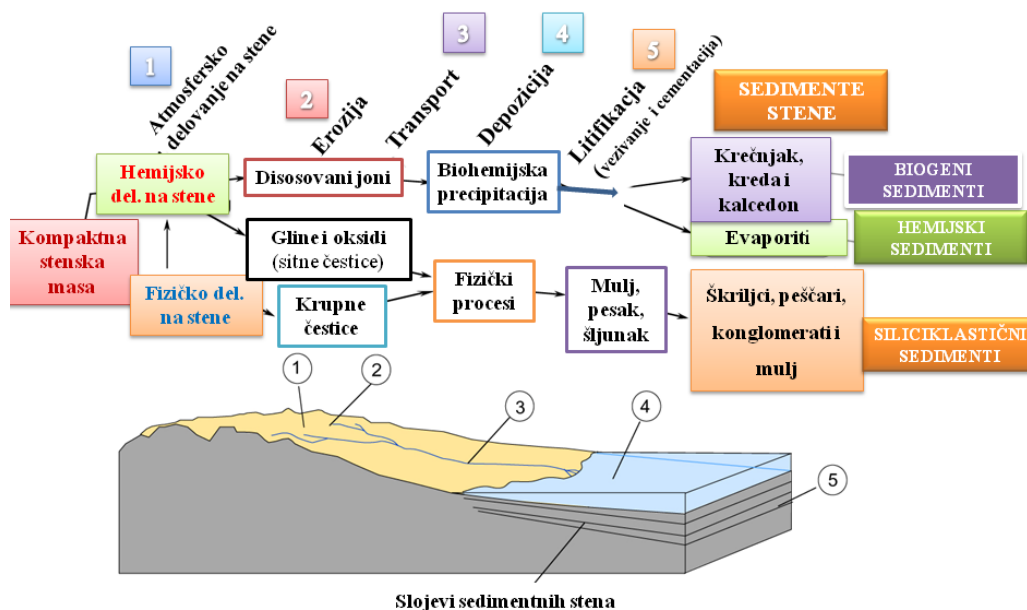
Takođe, zbog kratkog vremena postojanja jezera i visoke stope sedimentacije, promene u ulaznim parametrima mogu proizvesti nagle promene u sedimentologiji na jezerskim sedimentnim paketima i na intervalima već od nekoliko centimetara (Talbot i Allen, 1996). Nagle smene i raznovrsne kompozicije u jezerskim sedimentima čine ih lako prepoznatljivima u odnosu na srodne morske, dok se posebna pažnja poklanja jezerskoj klasifikaciji. Kao dinamički reaktivni sistemi, jezera su skup ekoloških, klimatskih i tektonskih uticaja koji u kontinuitetu deluju i predstavljaju jedan vid zapisa visokog stepena sofisticiranosti lokalnih i regionalnih promena (Gierlowski-Kordesch i Kelts, 2000). Njihov karakter zavisi od veličine jezera, njegove dubine, prozračnosti, temperature i pH vode. U priobalnim područjima, u kojim je dominantan uticaj talasa,

preovlađuju klastični sedimenti, pri čemu veličina fragmenata opada sa povećanjem dubine. U većim dubinama formiraju se hemijski i organogeni sedimenti.

Nakon formiranja npr. posle perioda glacijacije topljenjem ledene mase ili od vulkanskih erupcija, jezera akumuliraju taložne materije. Njihovi dominantni izvori su klastiti i organska materija kao posledica priliva vode iz sliva (alohtone sedimentne materije), direktan ulaz organske materije iz okolnog rastinja i bioprodukcije u samom vodenom telu (autohtoni sedimentne materije, npr. iz makrofita biljaka, algi i bakterija). Primer visoke stope sedimentacije je Bajkalsko jezero u Sibiru, gde je debljina sedimenata oko 7500 m (Hutchinson *et al.*, 1992).

2.2.1. Nastanak jezerskih sedimentnih stena

Sedimentne ili taložne stene su geološke tvorevine površinskog dela zemljine kore, postale od produkata fizičko-mehaničke i hemijske prerade već postojećih stena ili/i ostataka biljnog i životinjskog sveta, kao i produkata vulkanske aktivnosti u procesu taloženja odnosno sedimentacije. Sam proces sedimentacije, odnosno stvaranja sedimentnih stena, odigrava se u opštem slučaju u pet faza, s tim što neke od njih mogu i da izostanu (Slika 2).



Slika 2. Nastanak sedimenata u jezerskim sistemima

(Weathering and Rock Cycle05, rev.1/2009).

2.2.1.1. Površinsko raspadanje (faze 1. i 2.)

Površinsko raspadanje je razaranje stena pod uticajem atmosferilija i drugih procesa koji deluju na površini Zemlje kao zbir egzogenih procesa (fizičkih i hemijskih) usled koji dolazi do izmena stenske mase. To je skup procesa koji dovode do formiranja rastresitog materijala od čvrstih stena. Kako je za stvaranje nove stene potrebno "obebediti materijal" prva faza je površinsko raspadanje (atmosfersko delovanje na stene – weathering, erozija i razblaživanje). Brzina površinskog raspadanja zavisi od: karaktera stene, vrste uticaja kome je izložena i dužine trajanja tih uticaja.

Razlikujemo dva osnovna tipa površinskog raspadanja: **mehaničko** ili fizičko (dezintegracija) i **hemijsko** (dekompozicija), dok **biogeno** (bakterije i kiseline nastaju truljenjem, rastom korenja i sl.) može da se svede na mehaničko ili hemijsko. Ukoliko zanemarimo samu prirodu stena, presudan uticaj na intenzitet i brzinu površinskog raspadanja imaju klimatski uslovi. Od njih zavise i količina padavina, kao i stepen ogoljenosti terena, koji su značajni faktori za raspadanje. Na osnovu datih premisa razlikuju se četiri glavna regiona:

- **Regioni sa nivalnom klimom** (polarna područja i područja visokih planina - preko 3000 m): temperatura ispod 0 °C, padavine u obliku snega, pa je fizičko raspadanje svedeno na mehaničko usitnjavanje stena pri kretanju lednika, a hemijskog gotovo da nema.
- **Regioni sa humidnom klimom** (tajge i tropske šume): veća količina padavina od količine vode koja ispari, pa je vegetacija bujna, a humusni pokrivač debeo. Hemijsko raspadanje je intenzivno, a fizičko slabo.
- **Regioni sa aridnom klimom** (pustinjski i polupustinjski region): količina vodenog taloga je manja od one koja može da ispari, a temperature su visoke. Vegetacija je slaba, kao i humusni pokrivač. Fizičko raspadanje je slabijeg intenziteta.
- **Regioni sa sezonskom klimom**: odlikuju se najčešće polugodišnjim smenjivanjem perioda sa mnogo padavina i perioda sa malo padavina, pa se smenjuju i vidovi raspadanja (<http://www.pmf.ni.ac.rs/pmf/predmeti/5103/predavanja/sedimentne%20stene.doc>).

2.2.1.1.1 Mehaničko površinsko raspadanje

Mehaničko raspadanje je vrsta površinskog raspadanja koja dovodi do drobljenja, usitnjavanja i dezintegracije stena bez izmena hemijske strukture. Osnovni činioci fizičkog raspadanja su: dnevne i godišnje temperaturne promene, mržnjenje vode u pukotinama, kristalizacija i hidratacija soli u pukotinama i dr. Faktori koji uslovljavaju mehaničko raspadanje su raznovrsni. Osim kolebanja dnevnih i sezonskih temperatura, tu su još i dejstvo mraza, zamrzavanje vode u pukotinama, rast korenja biljaka, kristalizacija i hidratacija soli u pukotinama stena, kao i procesi uslovljeni delovanjem egzogenih geoloških faktora (spoljašnjih sila), kao što su vetar, tekuće vode, sila morskih talasa, glečera itd. Raspadanje stenskih masa najintenzivnija je na ogoljenim delovima terena, bez humusa i vegetacije.

Minerali koji učestvuju u građi stene nejednako se linearno i zapreminski šire usled zagrevanja, što dovodi do stvaranja nehomogenog naponskog polja, što ima za posledicu slabljenje kohezionih sila između zrna ili fragmenata od kojih je stena izgrađena. Ponavljanje ciklusa zagrevanja i hlađenja dovodi do stvaranja mikroprslina u stenama. Intezitet raspadanja usled dnevnih kolebanja temperature, zavisen je od vrste stenskih masa, nadmorske visine, pokrivenosti terena, temperaturnih razlika i dr. U našim klimatskim uslovima dnevna kolebanja temperature su do dubine od nekoliko desetina centimetra. Pod dejstvom termičkih diletacija gde usled postojanja velikih temperaturnih razlika u kratkom vremenskom periodu (dnevne oscilacije u pustinjskim oblastima i do 80 °C) dolazi do mehaničkog raspadanja većeg intenziteta.

Različite fizičke osobina minerala, kao sastojaka stene (boje ili sjajnosti od kojih zavisi upijanje sunčeve toplote, različito širenje, odnosno skupljanje minerala u zavisnosti od kristalografskih pravaca itd.), dolazi do slabljenja kohezionih sila između kristala i stvaranja pukotina koje se vremenom šire, što dovodi do degradacije površinskih delova stene koja je dalje izložena dejstvu temperaturnih promena i time dolazi do ljuaskanja stene (deskvamacije). Ovaj proces je najintezivniji u aridnim oblastima dok u ostalima dolazi do izražaja na terenima bez vegetacije i humusnog pokrivača. Područja sa sezonskom klimom (naglim smenjivanjem vrlo niskih i srednjih temperatura), izraženo je raspadanje stena pod uticajem smrzavanja vode u prslinama.

Kristalizacija soli u pukotinama stena uslovljava proces koji je vrlo sličan po svom mehanizmu dejstvu mraza. Javlja se kada u pukotinama i prslinama stena dođe do

kristalizacije soli koje pri tom, usled hidratacije, povećavaju zapreminu i tako vrše pritisak na zidove pukotina. Naponi koji se ovom prilikom stvaraju manji su nego pri smrzavanju vode, ali još uvek dovoljno veliki da izazovu drobljenje stene.

2.2.1.1.2. Hemijsko površinsko raspadanje

Hemijsko raspadanje je vrsta površinskog raspadanja koja dovodi do pretvaranja primarnih mineral u sekundarne minerale. Osnovni uzročnici hemijskog raspadanja su: kišnica, kiseonik, ugljena i organske kiseline. Značajnost hemijskog raspadanja je mnogo veća od mehaničkog. Hemijski procesi bitni su za formiranje zemljišta, a takođe su značajni i kao faktori koji dovode do nastanka sedimentogenih (egzogenih) ležišta, pri relativno niskim temperaturama (max. do 50 °C) i pritiscima koji odgovaraju atmosferskom ili eventualno pritisku vodenog stuba prilikom njihovog formiranja u vodenoj sredini. Izvesno je, u svakom slučaju, da su procesi hemijskog raspadanja raznovrsniji od mehaničkih. Odmaklo mehaničko raspadanje, međutim, u mnogome će uticati na brzinu i intenzitet hemijskih procesa (ukoliko su, naravno, zadovoljeni ostali uslovi). Na intenzitet hemijskog raspadanja utiču osobine vode: pH, sadržaj ugljene i organskih kiselina, kiseonika, temperature, karakter stenske mase, veličina i karakter kontakta stene i vode (uglačanost stenske mase na kontaktu, upravno ili paralelno sa direkcionim teksturama, odnos prema strukturi i dr.), rastvorljivost komponenti (minerala) i Goldihova shema (Goldich, 1938) koja je obrnuta Bovenovoj shemi. Goldihova shema je shema gradacije intenziteta atmosferskog delovanja na mineraloške promene stena (najskloniji ovom procesu su Ca obogaćeni plagioklasi, olivin i piroksen; umereni: amfibol, biotit i Na bogati plagioklasi i najmanje osetljivi na atmosfersko delovanje na stene su: K – feldspat, muskovit i kvarc). Voda kao glavna dinamička sila koja deluje na stene u prirodi nikad nije potpuno čista, najčešće sadrži rastvoreni ugljen dioksid i ponaša se kao vrlo blaga ugljena kiselina. Blago kiseli ili blago alkalni mediji puno lakše rastvaraju minerale i komponente stena u njihovim površinskim delovima nego neutralna voda. Na brzinu i intenzitet raspadanja sem osobina vode utiču i njena temperatura, kiselost, obogaćenje nekim rastvorenim komponentama i sl. Treba napomenuti da se sve komponente stena (minerali) ne rastvaraju podjednako, pa intenzitet i brzina hemijskog raspadanja zavise i od mineralnog sastava stena. Najlakše su rastvorni hloridi (halit, silvin itd.), dok se neki kao što su karbonati (kalcit, dolomit

itd.) rastvaraju tek posle dužeg delovanja rastvarača, a postoje minerali, kao što je kvarc, koji su praktično rezistentni na hemijsko delovanje vode. Step en glatkoće površine stene takođe utiče na hemijsko raspadanje, tako što se one stene koje imaju neravne površine lakše i brže raspadaju nego one sa uglačanim. Od vrste raspadanja zavisiće i karakter sedimentnog materijala. Ukoliko je primarna stena bila zahvaćena mehaničkim raspadanjem, posledica će biti samo mehanički zdrobljen materijal bez ikakvih ili sa minimalnim hemijskim promenama. Ukoliko je došlo do hemijskog raspadanja, odnosno do rastvaranja pojedinih minerala, posledica će biti dve vrste materijala, rastvor raspadanja (deo stene koji je rastvoren i odlazi sa rastvaračem) i ostatak raspadanja ili mehanički detritus (nerastvorni deo stene koji zaostaje na mestu raspadanja ili može kasnije biti pretaložen).

2.2.1.2 Transport i sedimentacija rastvorenog ostatka (3. i 4. faza)

Transport rastvorenog materijala se vrši u vidu **jonskih** (pravih) **rastvora** (K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) i **koloidnih rastvora** (Fe, Al i Si). Fragmenti stena raspadnutih na padinama biće pod uticajem gravitacione sile pomereni niz padinu. Ovako se formiraju na padinskim stranama **sipari**. Ukoliko u podini sipara postoji raskvašena podloga nastaju **plazine**. Materijal transportovan na ovakav način putuje relativno kratko i taloži se na samoj padini ili u njenom dnu. Površinskim tokovima, odnosno potocima i rekama, može se prenositi kako čvrsti fragmentirani materijal, tako i hemijski rastvor. Fragmenti mogu da budu vučeni ili kotrljani po dnu ili da lebde u sredini matice. Naravno, dužina transporta klastičnog materijala zavisiće od veličine fragmenata, njihovog oblika i snage toka. Površinski tokovi će fragmente koje nose istaložiti u meandrima, zatim u obliku ada i na svojim ušćima u veće reke, jezera ili mora, znači, upravo tamo gde snaga vodenog toka slabi. Rastvoreni materijal nošen površinskim ili podzemnim vodama, može da se istaloži pod različitim okolnostima. Iz pravih, odnosno jonskih rastvora do taloženja dolazi usled prezasićenja rastvora, isparavanja rastvarača (evaporacije) ili poremećaja ravnoteže usled gubitka neke komponente iz rastvora ili privođenja nove materije u rastvor. Taloženje iz koloidnih rastvora prouzrokovano je procesom koagulacije: uklanjanjem zaštitnog naelektrisanog omotača koji se nalazi oko koloidne čestice isušivanjem ili razbijanjem naelektrisanog omotača što podrazumeva dovođenje suprotno naelektrisanih koloidnih čestica, delovanjem jakih elektrolita iz

rastvora, naglim isušivanjem, mehaničkim razbijanjem naelektrisanog omotača. **Eolskim** transportom su zahvaćene sitnije čestice koje vetar svojom snagom može da pokrene. Trajektorija eolskog transporta zavisi od brzine i snage vetra i veličine čestica. Fragmentirani materijal se vetrom transportuje i na veće distance. Do taloženja će doći kada vetar oslabi, odnosno kada naiđe na neku prepreku. Predeli sa nivalnom klimom (gde se temperatura ne penje iznad 0 °C, polarnim oblastima ili na visokim planinama) nagomilavaju velike naslage snega i leda. Pod težinom gornjih slojeva snega doći će do prekrystalizacije u podini i stvaranja zrnastih agregata leda (**firnova**). Usled poremećaja statike ledena masa klizi niz padinu i usput mehanički otklanja komade stena od podloge. Ovaj klastični materijal (morene) glečcer transportuje po podlozi, što dovodi do daljeg raspadanja stena. Ovako se mogu prenositi i sasvim sitni fragmenti raspadnutih stena, ali i blokovi težine i po nekoliko tona.

U slučaju spuštanja glečcerske mase visine sa temperaturama iznad 0 °C, dolazi do njenog otapanja i sav materijal koji je glečcer nosio momentalno se taloži.

2.2.1.3. Dijageneza (litifikacija, cementacija – faza 5.)

Dijagenetska konsolidacija je niz procesa pri kojima se rastresiti sediment prevodi u kompaktnu stensku masu, pri čemu se temperatura i pritisak ne povećavaju znatnije.

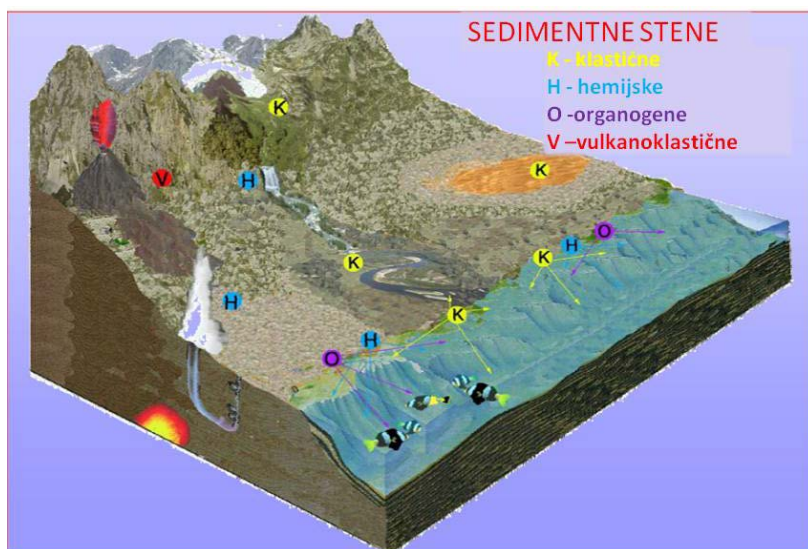
Materijal kojim su čestice vezane zove se vezivo ili cement, a proces vezivanja zove se cementacija. Taloženjem fragmenata raspadnutih stena dobija se rastresita nevezana stenska masa. U sledećoj fazi procesa stvaranja sedimentnih stena, **dijagenezi** (litifikaciji, cementaciji) od rastresitih, nastaju čvrste stene, odnosno prevodi akumulirani materijal (sediment) u sedimentnu stenu (Slika 2).

Proces cementacije podrazumeva sledeće etape:

1. **razlaganje jednih zrna**, što uslovljava porast i srastanje drugih zrna,
2. **delimično rastvaranje** pojedinih mineralnih komponenti i kasnije taloženje tog istog materijala između zrna,
3. **dovođenje supstance** koja vezuje fragmente “spolja”,
4. **isušivanje** plastičnih stenskih masa i koagulacija gela i

5. međusobna reakcija komponenti u steni, naročito posle zbijanja.

Sam proces dijageneze može da traje dosta dugo, tako da danas nalazimo sedimentne stene različitog stepena vezivanja. Kod sedimentata nastalih taloženjem iz rastvora dijageneza se uglavnom odvija sinhrono sa sedimentacijom, osim kod nekih nastalih koagulacijom iz koloidnih rastvora, kod kojih je za dijagenezu potreban i dodatni pritisak ili povišena temperatura, kako bi se odstranio višak vode. Vezivanje sedimentata istaloženih u čvrstom stanju najjednostavnije se obavlja taloženjem neke materije iz rastvora koji su cirkulisali kroz stenu. Ova istaložena materija predstavlja cement, odnosno vezivo koje spaja fragmente i tako prouzrokuje nastanak čvrste stene. Rastvoreni materijal može da potiče sa strane, ali isto tako voda može da rastvori i delove već istaloženih fragmenata. Prema načinu postanka, sedimentne stene se dele na **mehaničke ili klastične** koje nastaju taloženjem čvrstih fragmenata, **hemijske** nastale taloženjem iz hemijskih rastvora i **organogene** ili **biogene** koje su formirane taloženjem nerastvornih organskih ostataka. Posebnu kategoriju predstavljaju **vulkanoklastične** stene nastale taloženjem vulkanoklastičnog materijala. Na Slici 3 je prikazana podela sedimentnih stena prema njihovoj genezi.



Slika 3. Podela sedimentnih stena prema genezi

(<http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/GO/III%20semestar/Petrologija/Predavanja/08-sedimentne-klasifikacija.pdf>).

U daljem delu teksta biće reči o mineralnom sastavu, teksturi i strukturi sedimentnih stena.

2.3. MINERALNI SASTAV SEDIMENTNIH STENA

Minerale sedimentnih stena možemo da podelimo u dve grupe. To su **alotigeni** sastojci, oni minerali koji su već ranije formirani i na mesto sedimentacije dospevaju u čvrstom stanju i **autigeni**, minerali koji nastaju prilikom nastanka same stene. Tako su, na primer, fragmenti u klastičnim stenama alotigeni, a cementna masa je autigena.

U izgradnji sedimentnih stena učestvuju, kako minerali koje smo sretali u magmatskim stenama, kao što je kvarc, muskovit, feldspati, tako i minerali koji se formiraju u hidatogenom² ciklusu, kao što su kalcit, dolomit, minerali glina, razni sulfati, haloidi i sl.

2.3.1. STRUKTURE SEDIMENTNIH STENA

Svaki od osnovnih genetskih tipova sedimenata ima i svoje karakteristične strukturne odlike. Klastične sedimentne stene imaju **klastičnu** strukturu. Njihova je odlika da se stena sastoji od fragmenata alotigenih zrna, koji mogu, ali i ne moraju da budu vezana nekom cementnom materijom. Prema veličini fragmenata, klastične strukture se mogu podeliti na:

- **Psefitske** - sa veličinom zrna preko 2 mm,
- **Psamitske** - za zrnima 2-0,05 mm,
- **Alevritske** - 0,05-0,005 mm i
- **Pelitske** sa zrnima ispod 0,005 mm.

Uz veličinu fragmenata, kao faktor strukture može se još tretirati i stepen, odnosno način vezivanja, koji se ogleda u odnosu fragmenata i veziva. Hemijski sedimenti najčešće imaju **kristalastu** strukturu, koja se odlikuju sraslim zrnima autigenih minerala. Ovakve strukture, prema veličini zrna mogu biti **mikrokristalaste**, kada se kristali ne vide golim okom ili **makrokristalaste**, kada se mogu videti golim okom.

² Proces kristalizacije iz hladnih vodenih rastvora

Takođe, ovde se javljaju varijeteti kao što su **amorfna** ili **kriptonkristalasta** struktura. Interesantan vid strukture hemijskih sedimenata su **oolitske**. Njihova odlika je pojava sferoidnih oblika, koncentrične građe. U centru oolita se nalazi neki odlomak stene ili mineralnog zrna oko koga se materijal iz (najčešće koloidnog) rastvora koncentrično taloži. Krupniji ooliti (preko 2 mm u prečniku) nazivaju se **pizolitima**. Kod organogenih sedimenata možemo da govorimo o **organogenim** (zoogenim ili fitogenim) strukturama.

2.3.2. TEKSTURE SEDIMENTNIH STENA

Teksturni oblik karakterističan za sedimentne stene je **slojevitost**. Sloj, preme definiciji, predstavlja **geološko telo homogenog sastava, velikog horizontalnog i malog vertikalnog rasprostiranja**. Sloj je ograničen dvema paralelnim površinama, gornjom (**povlatnom**) i donjom (**podinskom**). Debljina slojeva je različita. Mogu biti tanki svega nekoliko milimetara (liske), pa sve do 2 m. Ako debljina slojeva pređe granicu od 2 m, govorimo o masivnim stenama.

Svaki sloj odslikava određene uslove sedimentacije, a tokom taloženja može da dođe do varijacija u materijalu koji se deponuje ili do malih promena dubine sedimentacionog basena. Tada se unutar jednog sloja javlja **laminacija**, odnosno mogu se zapaziti lamine (slojići) koje su paralelne slojnim površinama, kose ili talasaste. Ukoliko se tokom deponovanja klastičnog materijala menja dubina basena (zbog transgresije, regresije i sl.), u okviru jednog sloja može se konstatovati promena veličine fragmenata. Ovakvu pojavu nazivamo **gradaciona slojevitost**. Kod hemijskih sedimenata, usled promene primesa u rastvoru iz koga se taloži materijal, smenjuju se trake različitih boja. Ovakva tekstura je **trakasta**. Izumiranjem biljnih organizama oko kojih se taloži materija iz rastvora u steni zaostaju šupljine, te se pojavljuje **šupljikava tekstura**.

2.3.3. Klastične sedimentne stene

Kod klastičnih sedimenata klasifikacija se zasniva na veličini fragmenata od kojih je stena izgrađena, kao i na stepenu dijageneze. Podela klastičnih sedimentnih stena može da bude sledeća (Tabela 2):

Tabela 2. Podela klastičnih sedimentnih stena po veličini fragmenata od koje je stena izgrađena

NEVEZANE	POLUVEZANE	VELIČINA	VEZANE
PSEFITI			PSEFITOLITI
Drobina		preko 2 mm	Breča
Šljunak		preko 2 mm	Konglomerat
PSAMITI			PSAMITOLITI
Pesak		2-0,05 mm	Peščar
ALEVRITI			ALEVROLITI
Prah		0.05-0,005 mm	Alevrolit Les
PELITI			PELITOLITI
Mulj	Glina	ispod 0,005 mm	Glinac

2.3.3.1. Psefiti i psefitoliti

Nastaju drobljenjem stena na padinama. Predstavljaju ostatak raspadanja (mehanički detritus), često u obliku fragmenata čija veličina prelazi 2 mm. Ovaj materijal, ukoliko se taloži na mestu raspadanja ili posle kraćeg transporta gravitacijom ili bujicama ostaće uglast, odnosno nezaobljen. Nevezana (rastresita) stena izgrađena je od uglastih fragmenata psefitske veličine, naziva se **drobinom**. Kako fragmenti nisu udaljeni od mesta raspadanja, sastav drobine je uglavnom homogen (monomiktan), odnosno izgrađuju je odlomci jedne vrste stena. Često se nalaze u krečnjačkim terenima. Dužim transportom odlomaka stena, najčešće vodenim tokovima, dolazi do njihovog zaobljavanja. Ovako zaobljeni materijal nazivamo **šljunkom**. S obzirom da se ovi fragmenti prikupljaju sa velikog prostora, velika je verovatnoća da potiču od različitih vrsta stena. Šljunak je, prema tome, po svom sastavu heterogen.

Breča (*breccia* (lat.) - *lomljen kamen*) je stena koja nastaje cementovanjem drobine. Možemo je definisati kao drobinu koja je vezana materijalom “spolja” ili nastalim rastvaranjem samih fragmenata. Vezivo, pri tom, može da bude prineto spolja, ali i da nastane delimičnim rastvaranjem samih fragmenata. Kao i droбина, breča je

pretežno monomiktne sastava, a naziv često dobija prema sastavu fragmenata od kojeg je izgrađena: mermerna, serpentinska, dolomitska, krečnjačka itd. Po načinu (mestu) postanka postoje padinske, obalske, tektonske, vulkanske i kontaktne breče.

Konglomerati (*conglomerare* (lat.) što znači *nagomilavati*) nastaju vezivanjem šljunka. Najčešće su heterogenog sastava (polimiktne), masivni i neslojeviti. Vezivo im je karbonatno, silicijsko i laporovito.

2.3.3.2. *Psamiti i psamitoliti*

Pesak predstavlja nevezan klastični materijal usitnjen do veličine između 0,05 i 2,00 mm. Dugi transport prouzrokuje zaobljenost zrna. Učestvuje izgradnji tercijarnih i recentnih naslaga. U većini slučajeva je heterogen (polimiktan, polimineralan), ali može biti i homogen (monomineralan). Najčešći minerali su kvarc, muskovit, cirkon, rutil, apatit, turmalin, granat i magnetit. U podeli prema sredini stvaranja mogu biti: eolski, rečni, jezerski, marinski i vulkanski. Prisustvo feldspata ukazuje na njihov kratak transport. Kako su fragmenti stena ili mineralna zrna često prenošeni površinskim vodama, pri čemu može doći do njihovog rastvaranja, u pesku nalazimo uglavnom samo minerale otporne na hemijsko raspadanje. Tako su peskovi pretežno izgrađeni od kvarca, muskovita, granata, turmalina, eventualno nekih feldspata i sl. Vezivanjem (cementovanjem) peska nekim prirodnim vezivom nastaje **peščar**. Kao i pesak, peščar je izgrađen od zrna otpornih minerala. Psamitske je strukture, a tekstura mu je slojevita ili masivna. U pogledu sastava vezivnog materijala, peščari mogu da budu vapnoviti (CaCO_3), glinoviti, silicijski, bituminozni i sl.

Rezidualna ili nanosna ležišta (placer) su dobila ime nanosna zato što su nanosna, odnosno transportovana sa primarnog mesta na drugo, sekundarno mesto, manje ili više udaljeno od primarnog mesta nastanka. To su nanosi u aluvijumu, eluvijumu, nanosi plaža i paleoplaceri. Transportovani minerali spadaju u grupu teških minerala, težih od kvarca, odnosno $2,65 \text{ g/cm}^3$, koji su otporni na površinsko raspadanje kao što su: zlato, magnetiti, hematit, ilmenit, monacit, rutil, cirkon, hromit, volframit, kasiterit i drugi.

2.3.3.3. *Alevriti i alevroliti*

U grupi alevrolita je najvažniji **les**. Nastaje vezivanjem eolskog materijala (vezana sedimentna stena eolskog porekla) u stepskim područjima sa bujnom

vegetacijom. Pokriva 7% površine Evrope i 4% površine Zemlje. Prah (nevezana stena) oblaže biljke i vremenom može dati debele naslage lesa (u Vojvodini do 150 m, a u Kini i 400 m).

Zbog ovakvog porekla les ima cevastu građu, pa je vrlo porozan. Kroz šupljine, koje zaostaju nakon truljenja biljaka cirkulišu površinske vode i rastvaraju deo karbonatne materije i vremenom je talože na dnu cevčice. Tako nastaju **lesne lutkice**, druga važna teksturna odlika lesa. Iako je les slabo vezana stena (nizak stepen cementacije), zbog svoje poroznosti, odnosno cevaste gradje predstavlja tlo na kom se može graditi jer podnosi velika opterećenja.

2.3.3.4. Peliti i pelitoliti

Nevezani materijal od kojeg se sastoje je mulj, a poluvezan, plastični materijal je glina. Proces vezivanja se vrši isušivanjem ili istiskivanjem vode pod pritiskom gornjih slojeva. Izgrađeni su od minerala glina (kaolinit, ilit, monmorionit) i raznih primesa (kvarc, apatit, cirkon, granati, primese oksida i hidroksida gvožđa, organska materija i mangan). Nastaju transportom i taloženjem mulja u vodenoj sredini, mada postoje i rezidualne ili sedentarne gline koje su postale i ostale na mestu raspadanja primarnih stena. Potpunim gubljenjem vode gline prelaze u čvrstu stenu - glinac, koja nema plastičnost. Prema sredini formiranja gline delimo na marinske, barske i jezerske.

- **Barske gline** su sočivastog oblika i sadrže šljunak, pesak i organsku materiju.
- **Jezerske gline** su slojevite, nekad znatno rasprostranjene čiji sadržaj krupnije frakcije opada sa dubinom. U velikom broju slučajeva to su vatrostralne kaolinitske gline.
- **Marinske gline** se javljaju i u priobalnom delu (slabije sortirane) i u dubokomarinskim regionima, ujednačene su granulacije i imaju veliko horizontalno pružanje.

Ledničke gline (šljunkovita ilovača) sadrže dosta krupnog detritusa koji je slabo sortiran. **Monmorijonitske gline** imaju veliku moć apsorpcije organskih materija pa primenu nalaze u tekstilnoj industriji i industriji šećera. Ovde spadaju i **bentonitske gline** koje nastaju raspadanjem tufova (Petrovac na moru, Vrdnik).

Crvenica ili terra rossa nastaje raspadanjem krečnjaka i odošenjem karbonatne komponente (CaCO_3) i koncentrišu se oksidi i hidroksidi gvožđa i aluminijuma, pa dolazi do stvaranja boksitnih mineral i ležišta boksita. Kod nas ih ima u krečnjačkim terenima Crne Gore i Dalmacije (boksiti Nikšića).

Uljni škriljci su pelitske stene sa preko 10 % organske materije - kerogena. Tamno su mrke boje i nastaju u jezerima, močvarama i plitkovodnim delovima šelfa.

2.3.4. Hemijske i organogene sedimentne stene

Hemijske sedimentne stene nastaju iz pravih ili koloidnih rastvora i većim delom su autigeni sastojci. Organogene (biogene, biohemijske) sedimentne stene nastaju akumulacijom ljuštura makro- i mikroorganizama i ostataka biljaka. Karbonatni sedimenti, kao najveća grupa sedimenata su vrlo zastupljeni u konstituisanju Zemljine kore i preovlađuju krečnjaci koji po načinu postanka mogu biti hemijski, klastični i organogeni. Izgrađeni su od kalcita, ali skoro redovno sadrže primese koje ih različito boje i na osnovu kojih razlikujemo laporovite, glinovite, gvožđevite, peskovite krečnjake itd. Prepoznajemo ih lako jer reaguju sa hlorovodoničnom kiselinom.

U opštoj podeli minerala izdvojili su se najpoznatiji predstavnici: kalcit (CaCO_3), aragonit (stabilna forma CaCO_3 pri visokim pritiscima), dolomit ($\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$), magnezit (MgCO_3) i siderit FeCO_3 . Hemijski krečnjaci su kristalaste strukture, klastični krečnjaci su nastali preradom ranijih karbonatnih stena, organogeni krečnjaci imaju organogenu strukturu i ime dobijaju prema vrsti fosila (na primer - cefalopodski, hipuritski, brahiopodski). Vrlo su rasprostranjeni u Dinaridima, Alpima, Istočnoj Srbiji, a eksploatišu se na mnogo mesta u našoj zemlji.

Karbonatni sediment sledećeg sastava: kalcit (ređe dolomit) i glina (odnos: 35-65 %) nazivamo **laporac**. Redovno su slojeviti, sa slojevima male debljine. Nastaju u marinskim i jezerskim basenima istovremenim taloženjem gline i karbonata. Kao cementni laporci eksploatišu se za proizvodnju cementa u Beočinu (Fruška Gora), Kosjeriću, Popovcu, zatim kod Pljevalja, u Ralji kod Beograda.

Dolomiti su karbonatne sedimentne stene izgrađene od minerala dolomita. Čisti dolomiti su veoma retki i sadrže oko 45 % MgCO_3 . Slični su krečnjacima od kojih se razlikuju jer reaguju sa toplom HCl . Nastaju najčešće metasomatskim putem, delovanjem magnezijumom bogatih rastvora na krečnjake tokom dijagenese, ali i kao

hemijski sedimenti direktnim precipitacijom iz rastvora u sonim ležištima. Struktura im je kristalasta, a tekstura slojevita ili masivna.

Bigar ili siga je karbonatni sediment koji nastaje oko hladnih slatkih voda (sa bujnom vegetacijom) sa sadržajem bikarbonata. Biljke iz vode bogate kalcijum bikarbonatom apsorbiraju CO_2 , a oko njih se taloži CaCO_3 i oblaže ih. Truljenjem biljaka, slično kao kod lesa, nastaje šupljikava stena koju zovemo i karbonatni tuf. Stena slična bigru trakasti i kompaktni varijetet naziva se **travertin**. Može biti raznih boja i veoma je interesantan kao arhitektonski kamen. Stalagmiti i stalagtiti su takođe varijeteti bigra.

Mermerni oniks nastaje izlučivanjem iz voda, bogatih $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ u blizini toplih i hladnih izvora. Izgrađen je od kalcita ili aragonita, makrokristalaste trakaste strukture. Različitih je boja u zavisnosti od primesa (žuta, žutozelena, boja ćilibara) u tanjim pločama je proziran.

Pisaća kreda je karbonatni sediment izgrađen od mikroskopski sitnih ljušturica (veličine oko 0,008-0,1 mm) foraminifera, istaloženih u morima ili ređe u slatkim jezerima. Bele je boje, jako porozna, higroskopna stena sa primesama zrna peska, minerali glina i organskih materija. Najveće pojave formirane su u periodu krede. Kod nas je malo rasprostranjena i lošeg je kvaliteta. Tercijarne je starosti i stvarana je u jezerskim basenima u okolini Užica i Kragujevca.

Rožnac je stena izgrađena od SiO_2 . Nastaje najčešće u vreme submarinskih izlivanja bazične ili intermedijarne lave. Tom prilikom se oslobađa izvesna količina slobodnog SiO_2 , koji biva istaložen iz rastvora kao pravi hemijski sediment ili biva ugrađen u ljuštore nekih organizama (radiolarija ili silikatnih sunđerica), pa se taloži po njihovom izumiranju. U početku to je opalska stena, ali zbog nestabilnosti, opal vremenom prekrystalise u kalcedon i kvarc. Sastav rožnaca je sledeći: opal, kalcedon, kvarc i ostaci fosila (radiolarija ili silikatnih sunđerica). Struktura rožnaca je amorfna, kriptokristalasta ili organogena dok je tekstura masivna, trakasta. Boje su veoma raznovrsne, mada najčešće srećemo crvene ili zelene, ređe šarene. Zbog načina postanka, pojavljuju se kao proslojci i sočiva unutar submarinskih vulkanita, sa kojima grade dve značajne vulkanogeno-sedimentne serije: dijabaz-rožnačka formacija (jura), porfirit-rožnačka formacija (trijas).

2.3.5. Vulkanoklastične stene

Nastaju od materijala magmatskog (vulkanskog) porekla i čine posebnu grupu jer materijal za njihovo stvaranje potiče direktno iz vulkana (bez faze raspadanja, i sa specifičnim transportom). Taloženje, dijageneza, način pojavljivanja i morfološke karakteristike ovih stena su iste kao kod klastičnih sedimenata.

Njihov natanak je vezan za "Plinijske erupcije" – eksplozivne erupcije koje formiraju ogromne crne oblake pepela i gasa do visine i preko 11 km (stratosfera) i sa viskoznim magmama (lavom) koje su bogate lakoisparjivim komponentama. Od krupnijih fragmenata preovlađuju **vulkanski blokovi** (uglastog oblika >32 mm) i **vulkanske bombe** koje su nastale od delova nekonsolidovane lave koji krećući se kroz vazduh zadobijaju aerodinamične kapljičaste oblike (>32 mm). Vezivanjem vulkanskih blokova nastaju **vulkanske breče** (mogu da budu vezane novim izlivom lave, pa su to onda **lavobreče**), dok se dijagenezom vulkanskih bombi i nešto sitnijih fragmenata vulkanskih **lapila** (lapillus-mali kamen) dimenzija od 32 do 4 mm formiraju **vulkanski aglomerati**. Najinteresantnije vulkanoklastične stene nastaju cementovanjem sitnijeg materijala - vulkansko peska, pepela i prašine (<4 mm) i poznate su pod nazivom **tufovi** (<0,25 mm). Tufovi su veoma podložni izmenama. Ukoliko se taloženje vulkanoklastičnog materijala odvija u vodenoj sredini, može da dođe do mešanja sa nekim drugim sedimentima i tada nastaju **tufiti**.

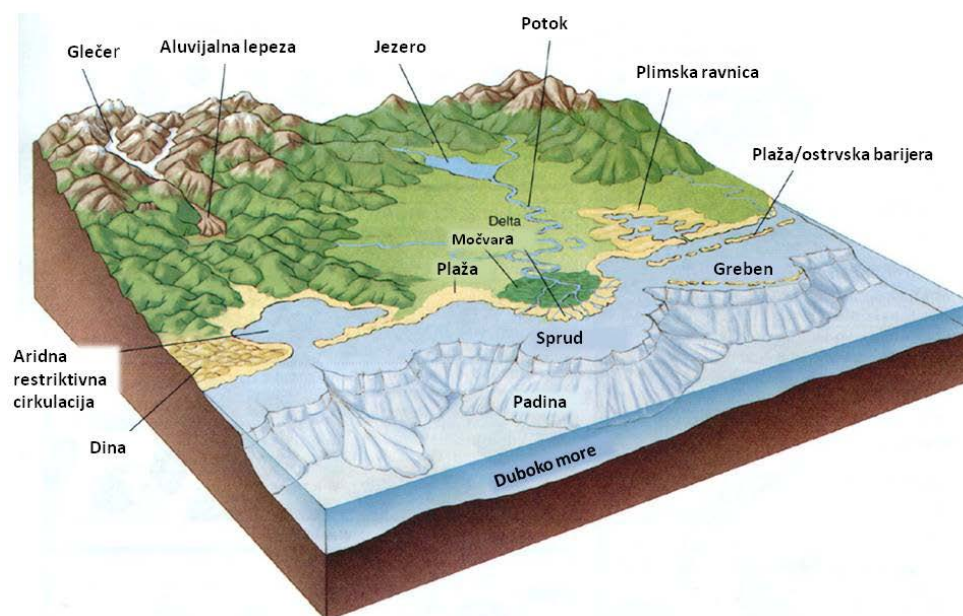
2.3.6. Klasifikacija piroklastičnih stena

Tufovi prema sastavu mogu biti: andezitski, riolitski, dacitski i sl., a prema učešću pojedinih komponenata **vitroklastični** (preovladjuju fragmenti stakla), **litoklastični** (fragmenti stena) i **kristaloklastični** (preovladjuju fragmenti minerala). Zeleni tufovi Severne Crne Gore (između Visitora i Ljubišnje) i Crnogorskog primorja (između Bara i Budve), su poznati pod imenom "**pietra verde**". Vezani su za trijaski magmatizam Dinarida. Tufovi su podložni promenama i vremenom prelaze u bentonitske gline koje se mogu eksploatisati (Petrovac na moru). Magma sa sadržajem silicijuma većim od 65 % (kisele magma) koje imaju veliku viskoznost i kapacitet da zarobe gasove koji su prisutni i na taj način izbijaju pod izuzetno velikim pritiscima i stvaraju stratovulkane i piroklastične tokove sa temperaturama do 1200 °C dovode do

formiranja **ignimbrita**. Kao i sve kisele stene, imaju različite sadržaje natrijuma, kalijuma, kalcijuma i manje količine gvožđa i magnezijuma. Lakoisparljivi sastojci pri porastu temperatura mogu da podstaknu topljenje istaloženog materijala. Naglim hlađenjem stopljenog materijala formira se vulkansko staklo. Na taj način ignimbriti se razlikuju od tufova po kompaktnosti koja je nastala termičko-hemijskim procesima, nehomogene su građe, bogate sitnijim ili krupnijim sočivima vulkanskog stakla koje nazivamo **fjame**. Minerali koji su konstituenti ignimbrite su: biotit, kvarc ili drugi alkalni kao što su feldspat, povremeno amfibol, retko piroksen.

2.4. JEZERSKE DEPOZICIONE SREDINE

Tipične depozicije sredine su prikazane na Slici 4. Kod jezerskih depozicionih sredina u odnosu na pritek vode razlikuju se hidrološki otvorena i hidrološki sistem zatvorenih jezera. Važni izvori vode u oba slučaja su padavine i priliv vode iz sliva reke. Ovi izvori su izbalansirani i kontrolisani evaporacijom i odlivom.



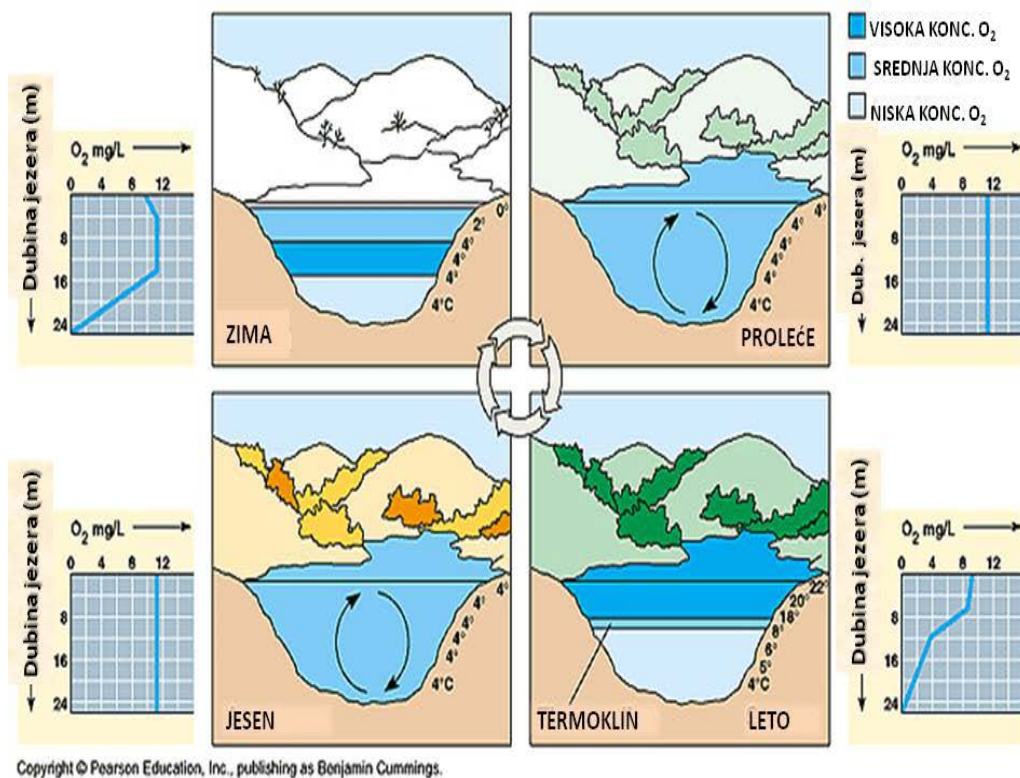
Slika 4. Tipične depozicije sedimentacione sredine

(<http://figuringthisworldout.tumblr.com/post/27076399556/picture-of-different-typical-sedimentary>).

Otvorena jezera imaju stalne površinske pritoke, a obično i otoke. Količina vode u njima je određena balansom između priliva vode, evaporacije i njenog oticanja. Zbog

toga su to većinom jezera sa relativno stalnim nivoom i konstantnim hemijskom sastavom. Zatvorena jezera nemaju stalnih pritoka već se prihranjuju atmosferskim padavinama, a često i podzemnim vodama (Grubić *et al.*, 1996).

Zatvoren jezerski sistem nemaju stalan odliv i na taj način efikasnije se odvija proces akumulacije organske materije. Vodno telo se obično stratifikuje u tri različita sloja koji se odlikuju različitim temperaturnim gradijentima (Slike 5 i 6.).



Slika 5. Jezerske sezonske varijacije

(http://www.bio.miami.edu/dana/160/160S09_19.html).

Najviši sloj se nazva **epilimnion** koji je pod direktnim, jakim uticajem atmosferske temperature. On je visoko homogene strukture i poseduje veliku količinu kiseonika. Debljina ovog sloja dostiže i do 20 m. Preko epilimniona jezero razmenjuje materije i energiju s okolinom. Najniži sloj je nazvan **hipolimnion** nije direktno pod atmosferskim uticajem i samim tim je hladniji (sa temperaturom od oko 4 °C) i predstavlja sredinu sa manje kiseonika ili anoksičnu sredinu. Njegova temperatura vode je generalno niža nego u epilimnionu. Između njih, treći sloj, nazvan je **metalimnion** i

obeležava granicu između dva glavna sloja vode. Odlikuje se visokim temperaturnim gradijentom (temperatura naglo opada i do 10 °C). Ovaj sloj ima direktan uticaj na floru i faunu jezera i sprečava direktan dodir s atmosferom. Različite je debljine i na različitim dubinama, a može i u potpunosti da izostane.

2.4.1. Jezerske zone

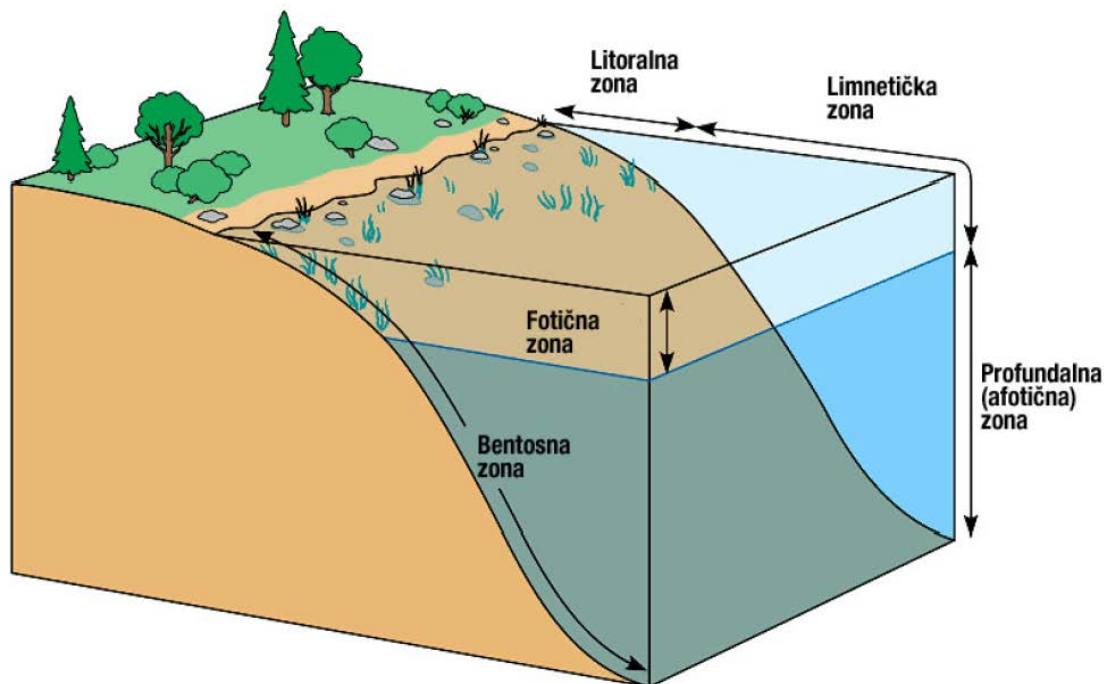
Litoralna zona je područje u kojem Sunčevi zraci dopiru do samog dna jezera, tj. potpuno je eufotična, a karakterišu je vodeni makrofiti. Ova zona se najčešće prostire od 6 do 20 metara dubine i odlikuje se izraženim dnevnim i sezonskim kolebanjima temperature vode i uvek dobrom prosvetljenošću kao i stalnim pokretanjem vode, najčešće u vidu talasa. Takođe, ova zona se karakteriše raznolikošću karaktera i izgleda dna (stenovito, šljunkovito, peščano). Ovu zonu karakteriše bogatija vegetacija tako da su populacije planktona gušće i često se javlja cvetanje.

Sublitoralna zona je najdublja zona na kojoj biljke rastu, i predstavlja prelaz između litoralne i dubinske zone. Ova zona se najčešće nalazi između 20 i 50 metara. Svetlosni intenzitet je znatno oslabljen pa se, u odnosu na taj faktor, sublitoral naziva zonom sumraka. Na njegovoj gornjoj granici zaustavlja se razviće makrofitske vegetacije.

Dubinska ili nefotična (afotična) zona okarakterisana je malom količinom svetlosti koja nije dovoljna za fotosintezu, pa je dominantan proces u ovoj zoni respiracija. Dubina na kojoj je količina kiseonika koja se proizvede fotosintezom jednaka onoj koja se utroši respiracijom, odnosno dubina na kojoj su brzine fotosinteze i respiracije jednake, naziva se ravnotežna dubina (Slika 6).

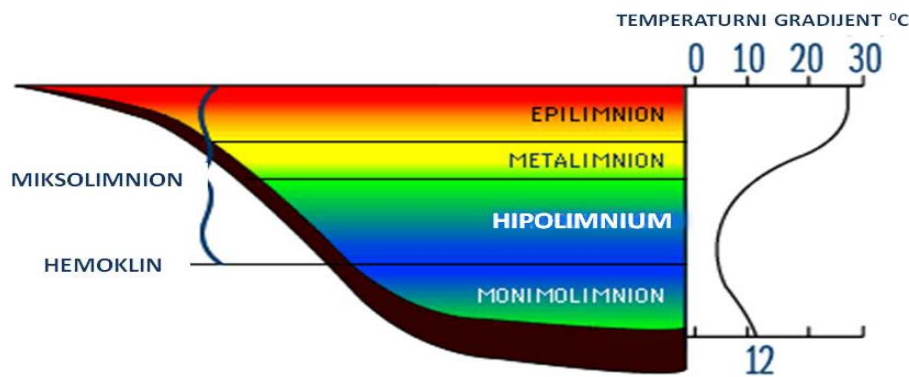
Limnetička zona sastoji se od **eufotične zone** u kojoj se odvija fotosinteza i **pelagične zone** koja je smeštena ispod eufotične i u koju više ne dopire svetlo potrebno primarnim proizvođačima za fotosintezu. Ove zone u jezeru obično su određene strukturom vodenog stuba, tj. dubinom termoklina. **Eufotična zona** nalazi se iznad termoklina i odgovara epilimnionu, a pelagična odgovara hipolimnionu. U zavisnosti od stepena intenziteta primarne produkcije jezera eufotična zona može iznositi od 2 do 40 m. Fizički uslovi u eufotičnoj zoni vrlo su nestabilni, i moguće su nagle promene temperature i energije samim tim i drastične fluktuacije u koncentraciji CO₂. U vrlo oligotrofnim jezerima, eufotična zona može se prostirati unutar celog vodenog stuba, a

to znači i da se fotosinteza odvija i u epilimniju i u hipolimniju (<http://waterontheweb.org/under/lakeecology/index.html>).



Slika 6. Zone sedimentacije u jezerskim basenima (vertikalna i horizontalna zonalnost) (Pearson Education, Inc, publishing as Pearson Benjamin Cummings).

Struktura vodenog stuba (Slika 7) zavisi od mešanja u jezeru koje je u funkciji od vetra i talasa, razlike u gustini između pojedinih slojeva vode. Plitka jezera konstantno su izložena stresu pod uticajem vetra (*Wind stress*), dobro su izmešana, dok kod dubokih jezera na mešanje veći uticaj od vetra ima razlika u gustini pojedinih slojeva. Na gustoću vode slanih jezera utiče i sastav sedimenata, sadržaj soli dok u slatkovodnim jezerima presudna je temperatura. Voda postiže maksimalnu gustinu na 4 °C. U letnjem periodu površinska voda se zagreje i zbog razlike u gustoći dolazi do stratifikacije. Formira se sloj toplije vode koji se naziva **epilimnion** u kojem je temperatura zbog mešanja vode vetrom konstantna. U području ispod epilimniona nalazi se **termoklin** ili metalimnion kojeg karakteriše brzi pad temperature s dubinom.



Slika 7. Stratifikacija jezera

(http://microbewiki.kenyon.edu/images/8/89/Meromictic_Lake_Strat.gif).

Hipolimnionski sloj je donji hladni sloj konstantne temperature. Razlika u gustoći, odnosno temperaturi onemogućuje međusobno mešanje epilimniona i hipolimniona. Snižanjem atmosferske temperature, početkom jeseni, temperatura epilimniona se smanjuje, a time i razlika u gustini između stratifikovanih slojeva tako da pod dejstvom vetra i oluja počinje mešanje (*turnover*) i voda postaje izotermalna. Zimi se opet može javiti stratifikacija ako se površina jezera zamrzne, pa je situacija obrnuta: na površini je temperatura najniža, a odmah ispod površine temperatura vode iznosi stabilnih 4 °C. Zimska stratifikacija razbija se u prolećnom mešanju nakon kojeg opet zagrevanjem površine nastaje termoklin, tj. letnja stratifikacija. U stratifikacijskom periodu, u zavisnosti od stepena trofije jezera, u hipolimnionu može nastupiti potpuna anoksija (Teranes, *et al.*, 1999) i shodno tome prema količini kiseonika, razlikujemo anoksična i oksična jezera.

2.4.2. Podela jezera na osnovu režima mešanja

Na osnovu režima mešanja, jezera mogu biti monomiktična, što znači da imaju samo jedan period mešanja godišnje, dimiktična koja se mešaju dva puta godišnje i amiktična kod kojih ne dolazi do mešanja. Polimiktična jezera karakteristična su za tropska područja i ona se mešaju nekoliko puta godišnje. Meromiktična jezera mešaju se vrlo retko, svakih nekoliko godina, dok ispod hipolimniona obično imaju još jednu zonu koja se nikad ne meša, monimolimnion.

Monimolimnion je od hipolimniona odvojen hemoklimom koja je posledica gradijenta koncentracije soli, a karakteristična je uglavnom za slana duboka jezera.

Prema stepenu trofije jezera mogu biti oligotrofna, mezotrofna i eutrofna. Uopšteno rečeno **oligotrofna jezera** karakteriše vrlo bistra voda i duboka eufotična zona, niske koncentracije nutrijenata, mala algalna biomasa i vrlo mala primarna produktivnost. **Eutrofna jezera** su zbog vrlo velike koncentracije nutrijenata vrlo produktivna, pa nastaju velike količine organske materije za čiju razgradnju obično nema dovoljno kiseonika u hipolimnionu, tj. nastupa anoksija (Dodds, 2002). Eutrofikacija se obično povezuje sa antropogenim uticajem i povećanjem nutrijenata posredstvom otpadnih voda od npr. ispiranja poljoprivrednog zemljišta ili atmosferskim deponovanjem. U tom slučaju govori se o kulturnoj eutrofikaciji (Neumann, 2002). Međutim, eutrofikacija može biti inicirana klimatskim promenama, jer povećanje temperature pogoduje rastu i razvoju organizama koji učestvuju u primarnoj produkciji (Hodell i Schelske, 1998). Količina padavina, područje u kojem se jezero nalazi (vegetacija i geološki sastav tla), dubina i površina jezera takođe su elementi koji mogu uticati na stepen trofije, a u slučaju pojave eutrofikacije govori se o prirodnoj eutrofikaciji (Hodell i Schelske, 1998). Mezotrofna jezera se prema svojim karakteristikama nalaze između oligotrofnih i eutrofnih. Fotosintezu i primarnu produkciju sprovode primarni proizvođači: makrofiti, tj. vodno bilje koje raste u litoralnoj zoni i neke velike alge i mikrofiti. Mikrofite čine suspendovane alge (fitoplankton) i alge pričvršćene na neku podlogu (sediment ili sedru), perifiton. Poseban skup čine cijanobakterije, koje se nazivaju i modrozelenim algama zbog sposobnosti fotosinteze, čak i pri vrlo malom sadržaju nutrijenata. Primarni proizvođači za proces fotosinteze trebaju svetlo, vodu i CO₂, te mineralne nutrijente (kiseonik i fosfor), glavne elemente (Ca, Mg, Na i K) i neke elemente u tragovima (Fe, Mo, Mn, Cu, Zn i Co) (Drever, 1982). Soli azota i fosfora smatraju se glavnim nutrijentima jer su u nezagađenim vodama prisutni u vrlo malim količinama pa na taj način ograničavaju primarnu produkciju. Kako ne bi došlo do eutrofikacije, u ekosistemu jezera bitna je ravnoteža između primarne produkcije i respiracije/razgradnje. Kiseonik nastao fotosintezom vodena fauna troši za disanje, a mikroorganizmi ga troše za razgradnju biomase, OM (organske materije), pri čemu nastaje CO₂. U zavisnosti od toga nastaje li više kiseonika ili više CO₂ u jezeru, jezera mogu biti netto heterotrofna ili

netto autotrofna, tj. ako je intenzivnija fotosinteza, CO₂ ulazi u jezero – autotrofno, a ako je intenzivnija razgradnja, CO₂ izlazi iz jezera - heterotrofno.

Oligotrofna jezera u većini slučajeva su heterotrofna (Dodds i Cole, 2007), jer je primarna produkcija manja od respiracije, ali mogući su razni scenariji zbog čega Dodds (Dodds, 2002) posebno definiše stepen trofije u autotrofnim, a posebno u heterotrofnim jezerima. (Barešić, 2009).

2.4.3. Sastav jezerskih sedimenata

Kada se govori o jezerskim sedimentima polazna tačka su svakako sedimentne stene. Njihova podela prema veličini zrna u sedimentima i stenama može biti sledeća: mineralna zrna (nastala od pojedinih minerala), odlomci stena, skeleti ili ljuštore organizama i bioklasti (delovi skeleta). Poreklo minerala može biti dvojako: autigeni (od matičnih stena) i alotigeni (kristalizacijom iz rastora). Najčešći minerali su: kvarc, muskovit, kalcit, dolomit i minerali glina. Prema veličina zrna podela je sledeća: blokovi, valutice, šljunak, pesak, prah i glina. Oblik zrna može biti: uglast do dobro zaobljen (u zavisosti od transporta), sferičan, štapićast, pločast itd.

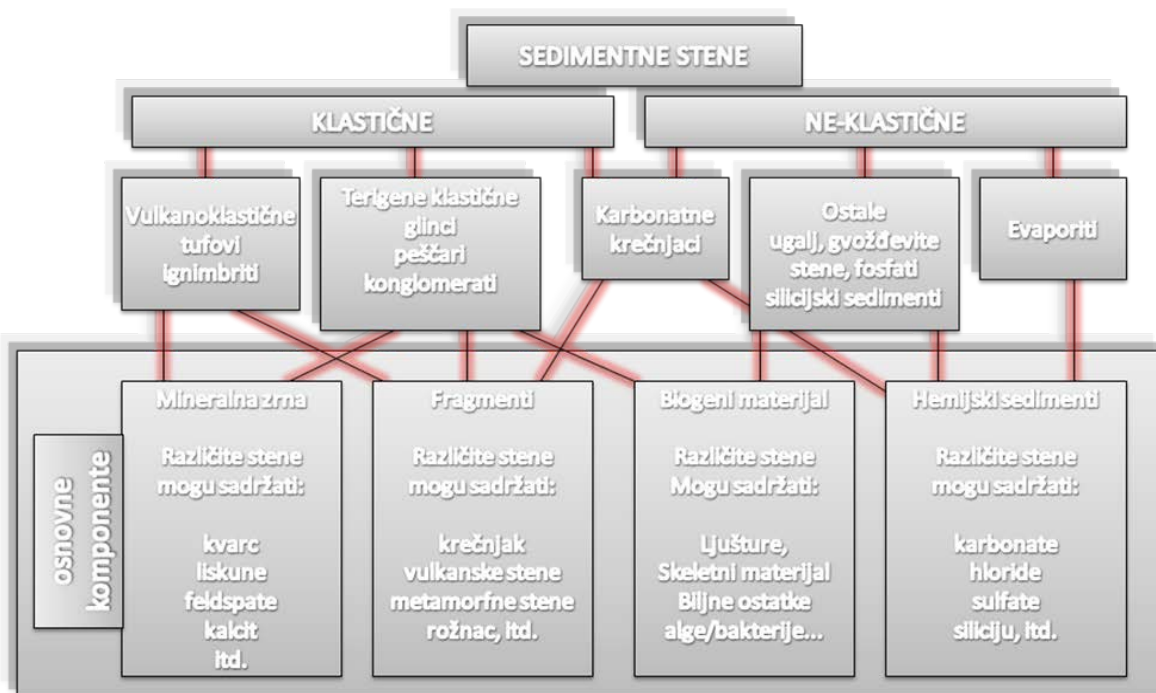
Razmatrajući komponente koje izgrađuju jednu sedimentnu stenu razlikujemo dve vrste sastojaka (Slike 8 i 9):

(a) Stene koje su građene od fragmenata - **klasta** nastalih trošenjem starijih stena (magmatskih, metamornih ili sedimentnih) zovu se **klastične** sedimentne stene. Najčešći klastični minerali su kvarc, muskovit, feldspat i cirkon, dok su najčešći autigeni minerali alumosilikati, oksidi i hidroksidi, gline, karbonati, sulfati i sulfidi.

(b) Stene formirane precipitacijom – izlučivanjem minerala iz rastvora podjednako organskim ili neorganskim procesima zovu se **hemogene i biogene** sedimentne stene. Njihovi minerali su karbonati (kalcit, dolomit) i kvarc.

Klastični sedimenti su sastavljeni od izolovanih zrna generalno alohtonog porekla (kvarcna zrna, zrna od vulkanskog pepela) kao rezultat depozicionih uslova koji su vladali tokom fizičkih procesa sedimentacije (vazdušnih strujanja, podvodnih struja). Klastična komponenta jezerskih sedimenata može služiti kao parametar pri monitoringu pejzažnih promena, dajući signale promenljivih stopa basinalnog pejzaža, regionalnih

procesa deflacije, dinamike vegetacije i/ili tektonske aktivnosti. Klastične komponente takođe predstavljaju važan deo zapisa stratifikacije.



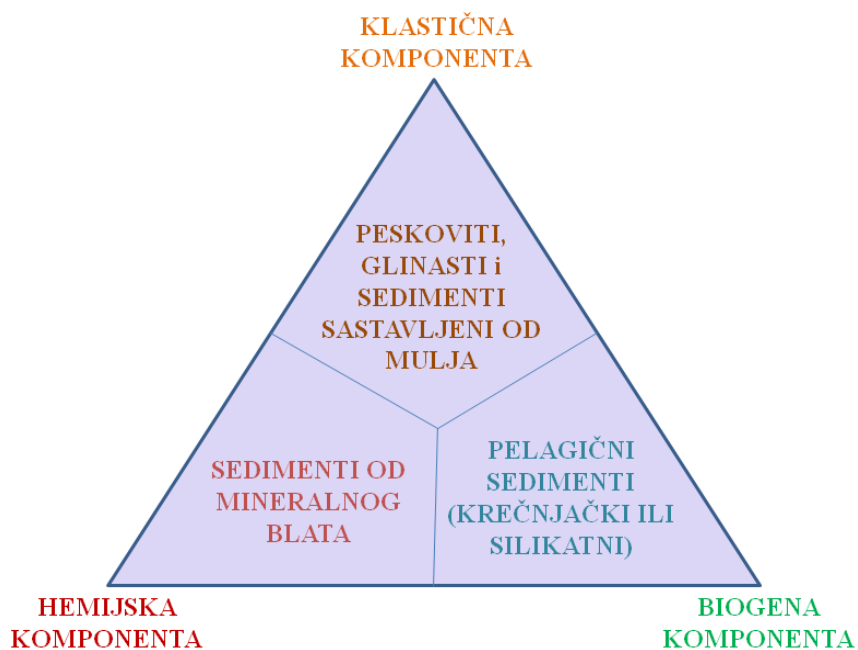
Slika 8. Podela sedimentnih stena (www.rgf.bg.ac.rs).

Hemijski sedimenti nastaju iz pravih ili koloidnih rastvora, najčešće imaju kristalaste strukture i pretežno su autigeni sastojci. Primeri hemijskih komponenti su kalcit, halit, pirit i gips. Podkategorije hemijskih sedimentata su **evaporitne** i karbonatne sedimentne stene.

Biogeni sedimenti su nastali posredovanjem mulja kao posledica nagomilavanja organske materije (treset, ugalj, nafta i ćilibar) ili taloženjem neorganskih skeletnih delova (krečnjaci, dolomiti, rožnaci i muljevi (foraminiferski i dijatomejski itd.). Ovi elementi mogu sadržati različitu mineralogiju (npr. CHO, CaCO, SiO), ali svi su u suštini fosilni ostaci nekadašnjih živih organizama (ostrakoda, diatomskih frustula, mekušaca) koji su u jezerskim sedimentima u prirodi zastupljeni.

U većini jezerskih sedimentata najzastupljenija komponenta (cca. 50 %) definiše glavno ime (npr. pesak, karbonatno blato, treset), koji definiše klasu sedimentata

(klastični, biogeni, hemijski) (Slika 9). Glavne i sporedne karakteristike definisane su komponentama sedimenata koji čine veliki (25-50 %) ili manji (15-25 %) udeo u njima. Dijagnostičke komponente se javljaju u tragovima ili malim udelima koji se ipak mogu koristiti pri klasifikaciji istih.



Slika 9. Opšta podela jezerskih sedimenata po klasama (Schnurrenberger *et al.*, 2003).

2.4.3.1. Evaporiti

U evaporitnoj sredini slab je priliv vode u basen, a u slučajevima gde dominira rečni priliv, slab priliv površinske vode je nezavisan od grebena. U basenima sa visokim grebenima često se talože evaporitne sedimentne stene. Evaporitne sredine su pogodne za obilan rast algi sa idealnim uslovima za očuvanje organske supstance. Hranljivi sastojci se koncentrišu pri isparavanju, a život organizama koji bi koristili alge za svoju ishranu je ograničen zbog visokog saliniteta. Usled velike produktivnosti smanjuje se količina kiseonika, a velika količina vodonik-sulfida, koji postaje, otrovna je za različite tipove heterotrofnih organizama. Rezultat ovakvih uslova je taloženje tanjih slojeva bogatih u organskoj supstanci u evaporitnim sredinama ili po grebenima evaporita (Vitorović i Jovančičević, 2005).

Evaporitne stene su sedimentne stene nastale hemijskom drenažom iz prirodno visoko koncentrisanih rastvora - soli zbog isparavanja ili evaporizacije vode. Nastaju taloženjem iz rastvora u sredinama sa aridnom klimom, u rubnim delovima slanih jezera, u priobalnim delovima sa visokom koncentracijom soli ili u zatvorenim basenima i lagunama budući da je isparavanje višestruko brže od dotoka vode. Najvažniji minerali u evaporitnim stenama su gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), anhidrit (CaSO_4), halit (NaCl), silvin (KCl), hloridi i sulfidi K i Mg.

Veliki raspon mineralošskog sastava potiče iz veoma promenljivog saliniteta (od 10 do 10^5 mg TDS³), pH vrednosti (od 1,5 do 11,0), (Armenteros i Corrochano, 1994) i širokog spektra jonskih kompozicija. Možda više nego u drugim jezerskim sistemima, sedimentologija slanih jezerskih sistema može biti jedan od, ako ne i najveći, parametar za praćenje regionalne dinamike životne sredine i klime.

2.5. POREKLO SEDIMENTNIH STENA (NEOGENI NEORGANSKI PARAMETRI)

Poreklo sedimentnog materijala vezuje se za magmatske, starije sedimentne i metamorfne stene. Razmatrajući komponente koje izgrađuju jednu sedimentnu stenu razlikujemo dve vrste sastojaka: terigene (klastične) sastojke, koji predstavljaju odlomke drugih stena koji su nastali u nekom ranijem magmatskom, sedimentnom ili metamorfnom procesu stvaranja (pre nastanka ispitivane sedimentne stene), i autigene sastojke koji su vezani za samu stenu, odnosno stvoreni su onda kada je i ona formirana. Najčešći klastični minerali su kvarc, muskovit, feldspat i cirkon, dok su najčešći autigeni minerali alumosilikati, oksidi i hidroksidi, gline, karbonati, sulfati i sulfidi.

Terigeni sedimenti su proizvod fizičkog i hemijskog atmosferskog delovanja i procesa erozije izloženih gornjih kontinentalnih stena na površini Zemlje. Tokom ovih procesa, velike promene u mineralogiji i hemijskoj strukturi se javljaju, jer se formiraju primarne vulkanske i metamorfne stene koje u procesu uravnoteženja pri povišenim temperaturama i pritiscima su termodinamički nestabilne na atmosferskim (površinskim) uslovima. Terigeni sedimenti su veoma zastupljeni u kontinentalnom

³ Total dissolved solids (TDS) - ukupna rastvorena čvrsta materija

delu, posebno u blizini rečnih slivova kao i u dubinskim zonama okeana. Sastav terigenih sedimenata zavisi od klime i atmosferskog delovanja na stene koje je karakteristično za dati region, kao i distribucije ovih sedimenata u zavisnosti od geografske determinisanosti pravca taloženja reka i preovlađujućih vetrova. Reke i glečeri nose velike čestice i depozicioni kapacitet je oko 10^{10} tona godišnje, dok su vetrovi reda veličine 10^8 tona godišnje sa količinom čestica manjih dimenzija. Terigeni sedimenti nose informacije o intezitetu rečnog fluksa, poreklu materijala koji su nastali atmosferskim delovanjem na stene i zemljište, intenziteta i pravca delovanja vetra, kao i veličini lokaciji glacijalne sedimentacije.

Biogeni sedimenti su nastali kao rezultat proizvodnje, očuvanja i dijagenetske transformacije minerala koji su inicijalno nastali od živih organizama.

Sedimenti sa povećanim koncentracijama metala mogu biti ofioliti, koji predstavljaju delove okeanske litosfere koji su u toku zatvaranja okeanskih prostora obdukovani na kontinent. Primer takvih sedimenata su Unutrašnji Dinaridi.

Tri glavne grupe podataka mogu se determinisati u procesu istraživanja sedimentnih stena. Prva grupa obuhvata znanja o poreklu sedimentnih konstituenata. U tom kontekstu, posebno, hemijski i mineraloški podaci su korisni za dobijanje informacija o primarnom karakteru izvornih stena. Opis sastava i strukture organske materije, a na kraju identifikacija fosilizovanog biološkog materijala, takođe su korisni za procenu prirode nekadašnje biosfere.

Druga grupa podataka odnosi se na sedimentno okruženje gde su stene formirane. U ovom slučaju možemo govoriti o hidrodinamičkim uslovima sedimentnog okruženja, oksido – redukcionim uslovima koji su vladali u sedimentnim basenima, i/ili stanju atmosfere tokom vremena sedimentacije. Podaci o granulometrijskom sastavu, odnosima između minerala, i u nekim slučajevima neo - formiranim cementima, kao i informacije o očuvanju organske materije su glavni elementi identifikacije porekla sedimenata. Treća velika grupa podataka se odnosi na transformacije nakon perioda sedimentacije (dijageneza). Ovaj proces se odigrava na malim dubinama pri povišenoj temperaturi i pritisku koji su manji nego za vreme nastajanja metamorfih stena i pod dejstvom mikroorganizama. Kada se određeni hemijski, strukturni i izotopski sastav minerala, organskih materija i/ili celih stena utvrdi, onda se može govoriti o proceni uslova pod kojim je došlo do procesa dijagenetske transformacije.

Elementarni sastav stena se određuje primenom savremenih metoda analize kao što je indukovano kuplovana plazma - masena spektrometrija (ICP - MS), na osnovu koje se identifikuju elementi u tragovima (REE) koji su od krucijalne važnosti za identifikaciju porekla sedimentnog materijala. Elementi u tragovima mogu da formiraju seskvioksidi opšte formule RE_2O_3 koji su po svojoj prirodi polimorfni i karakteriše ih dobra termička stabilnost i na temperaturama do približno 2000 °C. U poslednjih dvadeset godina, analize pomoću izotopa su takođe dobro razvijene i predstavljaju izuzetno moćan metod karakterizacije geomaterijala. Ovo se odnosi kako na stabilne (C, S, O, N, itd.) tako i na nestabilne izotope (radionuklide).

Geohemijske karakteristike jezerskih sedimenata zavise od mnogih faktora, uključujući poreklo hemijskog sastava, fizički i hemijski aspekt procesa atmosferskog delovanja na stene, tektoniku, sortiranje tokom transporta sedimenata i dinamike sedimentacije, kao i dijagenetskih promena (Fralick i Kronberg, 1997). Jezerski baseni sadrže skoro kontinuirani zapis sedimentacije od neogena do danas, što predstavlja odličan arhiv klimatskih i ekoloških promena (Brown i Stephenson, 1986).

2.5.1. Distribucija neorganskih elemenata kao indikatora porekla

Više od jednog veka poznato je da kontinentalna kora ima prosečnu sastav aproksimativno kao andezit (kao magmatski tip stena) (Clarke, 1889; Clarke i Washington, 1924). Mnogobrojne studije o sastavu kontinentalne kore sprovedene proteklih godina su imale za cilj da definišu sastav kore, posebno za elemente u tragovima.

Na osnovu seizmičkih istraživanja kontinentalne kore, ovaj deo zemljine površine se može podeliti u : gornji, srednji i donji sloj. Gornja kora je najpristupačniji region čvrste zemlje i njena kompozicija je procenjena na osnovu preseka površinskih uzoraka i studija škriljaca i lesni. Većina definisanih koncentracija makro elemenata gornje kontinentalne kore spada u 20 % standardne devijacije njihovih srednjih vrednosti i može se konstatovati da je dati opseg veoma zadovoljavajući i pokriva veći deo datih prosečnih vrednosti za gornju kontinentalnu koru.

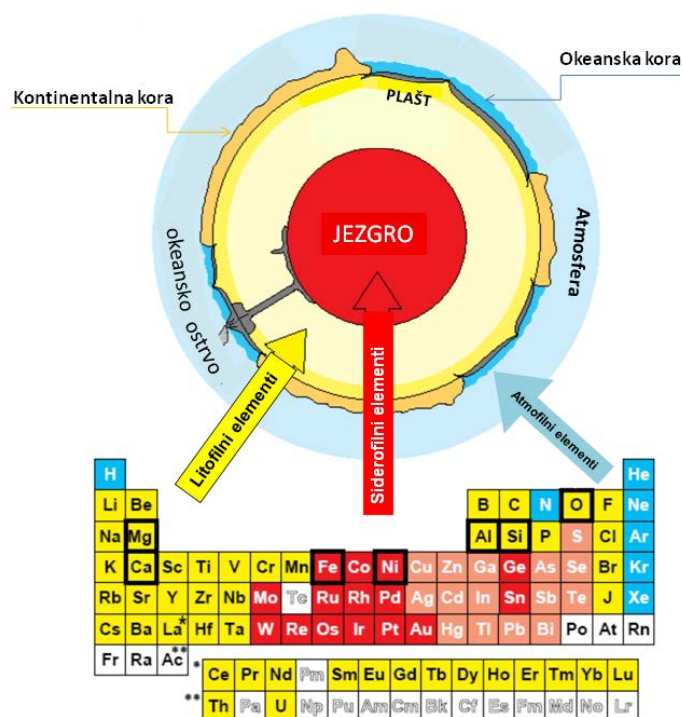
U sledećem poglavlju biće reči o identifikaciji i klasifikaciji sedimenata na osnovu procene porekla, koncentracija REE i ostalih neorganskih elemenata i karakterističnih anomalija (Ce i Eu anomalije).

2.5.2. Neorganski parametri kao indikatori porekla

U procesu identifikacije sedimentnog materijala bitno je klasifikovati sledeće elemente: njegovo poreklo prema mestu nastanka (okeansko, kontinentalno ili vulkansko poreklo), vrstu i koncentraciju neorganskog dela (npr. prosečne vrednosti gornjeg sloja zemljine kore (UCC), posebno elemente retkih zemalja (REE).

Podela prema mineraloškom sastavu na osnovu dominantnog anjona odnosno anjonske grupe (podela u mineralne razrede) tako da imamo sedimentne stene sledećeg porekla: karbonate, silikate, nitrata, borate, fosfate, hromate, samorodne elemente, organske minerale i mnoge druge.

Zemljina kora (Slika 10) je izrazito heterogenog sastava i sadrži veliki broj inkompatibilnih elemenata (Cs, Rb, K, Ba, Pb, La, Ce, U, Th, Ta, Nb i P) koji imaju jonske poluprečnike i/ili jonske naboje takve da ne dozvoljavaju njihovim jonima da se lako izmenjuju i uključuju u glavne kristalizovane faze plašta tako da su pri diferencijacijskim procesima, za vreme topljenja zaostali u magmi.



Slika 10. Podela elemenata po zastupljenosti u specifičnim delovima Zemljine kore (<http://www.geo.tu-freiberg.de/tektono/privatesites/pfaender/lectures/tem.pdf>).

Ponašanje mikroelemenata u procesu sedimentacije je veoma složen process koji se odvija pod uticajem više faktora: atmosferski uticaj na stene, fizičko sortiranje, adsorpcija, poreklo, diageneza i metamorfizam (Garrels i Mackenzie, 1971; Krönberg *et al.*, 1979; Nesbitt *et al.*, 1980; Taylor i McLennan, 1985; Wronkiewicz i Condie, 1987).

Geneza elemenata u tragovima, kao najbitnijih indikatora porekla, tokom niza procesa koji se dešavaju u pravcu i smeru od Zemljinog jezgra do njene kore odnosno od magmatskog dela do samih sedimenata uključujući i mineraloški deo, pa do površinskih procesa kojim su izloženi prikazana je na slikama 10 i 11.



Slika 11. Elementi retkih zemalja tokom procesa frakcione kristalizacije.

Proces frakcione kristalizacije, je proces kojim magma u toku hlađenja, usled sukcesivne separacije kristala iz rastopa, daje različite produkte. Podela konstitutivnih elemenata Zemljine kore je izvršena na osnovu njihovog afiniteta ka vezivanju sa gvoždem, kiseonikom, bakrom, sumporom zatim reaktivnosti, stabilnosti i ostalim fizičko-hemijskim karakteristikama:

- **Siderofilni elementi** (Au, Co, Fe, Ir, Mn, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru) su metali visoke gustine i vezuju se za gvožđe u čvrstom i u rastopljenom stanju. Siderofilan znači “ima afinitet prema gvožđu”. Većina siderofilnih elemenata praktično nema nikakav afinitet prema kiseoniku. Formiraju metalne veze sa gvoždem u Zemljinom jezgru gde su pritisci dovoljno jaki i gvožđe je u čvrstom stanju. Kako koncentrisani u gustom jezgru, siderofilni elementi su retki u Zemljinoj kori. Mnogi su

zato poznati kao plemeniti metali. Iridijum na primer, je najređi element u Zemljinoj kori u masenom odnosu jedan prema milijardu.

- **Halkofilni elementi** (Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Pb, Po, S, Sb, Se, Sn, Te, Tl, Zn) su metali (ponekad se nazivaju siromašnim metalima) i teži nemetali koji imaju nizak afinitet prema kiseoniku i prave jedinjenja sa sumporom formirajući “nerastvorne sulfide”. Halkofilni doslovno znači “imaju afinitet prema bakru” od grčkog Χαλκός - bakar, ali u stvari u geološkoj i rudarskoj terminologiji ima značenje “afiniteta prema sumporu” ili “rudni elementi” (podrazumevajući isključivo silfidne rude metala ne i oksidne). Kako su sulfidi mnogo gušći od silikata (litofilnih jedinjenja) halkofilni elementi su koncentrisani ispod litofilnih u Zemljinoj kori u vreme primarne kristalizacije Zemljine kore.

- **Litofilni elementi** (Al, Na, B, Ba, Be, Br, Ca, Cl, Cr, Cs, F, I, Hf, K, Li, Mg, Na, Nb, O, P, Rb, Sc, Si, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Y, Zr, W, lantanidi) se uglavnom sastoje od visoko reaktivnih metala. Oni takođe uključuju mali broj reaktivnih nemetala, i reaktivnih metala, kao što su titan, cirkon i vanadijum. Litofilni doslovno znači “imaju afinitet prema stenama”. Zbog velikog afiniteta prema kiseoniku većina litofilnih elemenata je jako koncentrisana u Zemljinoj kori.

- **Atmofilni elementi** (H, C, N, inertni gasovi) nalaze se isključivo u obliku gasova. Plemeniti gasovi se nalaze u obliku monoatomnih gasova. Azot iako nema stabilnu konfiguraciju za svoje pojedinačne atome, veze u dvoatomskim molekulima su toliko jake da su svi oksidi azota termodinamički nestabilni. Ugljenik je klasifikovan kao atmofilan jer formira jake višestruke veze sa kiseonikom praveći ugljen monoksid (koji se polako oksiduje u atmosferi u ugljen dioksid). Vodonik se takođe svrstava u atmofilne iako je uglavnom prisutan u vidu vode koja je u tečnom stanju.

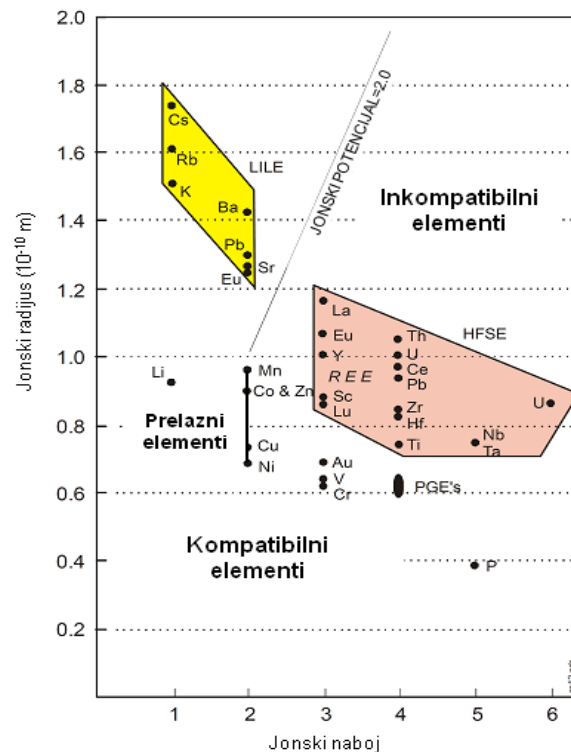
- **Refraktorni elementi** (Al, V, Ta, Be, Nb, Ti, Hf i Zr) Refraktorni elementi mogu biti podeljeni na litofilne i siderofilne elemente, ali je najbitnija podela prema temperaturnim razredima kondenzacije (temperature na kojoj će 50 % od elementa biti u obliku čvrste supstance (stene) pod pritiskom od 10⁴ bara). Ovi elementi kondenzuju u visokotemperaturnim uslovima i obuhvata elemente i jedinjenja kao što su metali i silikati (obično se nalaze u literaturi pod nazivom “rock” (stene)) koji čine najveći deo mase kopnenog dela planeta i asteroida. Suprotno od njih su volatilni elementi.

- **Refraktorni elementi** mogu biti podeljeni u sledeće kategorije:
 - Super-refraktorni elementi koji imaju temperaturu kondenzacije veću od 1426,9 °C (Re, Os, W, Zr i Hf);
 - Refraktorni elementi koji imaju temperaturu kondenzacije od 1226,9°C do 1426,9 °C (Al, Sc, Ca, Ti, Th, Lu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ir, Ru, Mo, U, Sm, Nd i La);
 - Umereni refraktorni elementi koji imaju temperaturu kondenzacije od 1026,9°C do 1226,9 °C (Nb, Be, V, Ce, Yb, Pt, Fe, Co, Ni, Pd, Mg, Eu, Si i Cr);
- **Volatilni elementi** (Rb, Cs, Pb, Li) Grupa hemijskih elemenata i hemijskih jedinjenja sa niskim tačkama ključanja koje su povezane sa korom Zemlje i/ili njene atmosfere. Azot, voda, ugljen dioksid, amonijak, vodonik, metan i sumpor-dioksid su neki od predstavnika ove grupe.
 - Umereni volatilni elementi koji imaju temperaturu kondenzacije od 826,85°C do 1026,9 °C (Au, P, Li, Sr, Mn, Cu i Ba);
 - Volatilni elementi sa temperaturom kondenzacije od 426,85 °C do 826,85 °C (Rb, Cs, K, Ag, Na, B, Ga, Sn, Se i S) i
 - Visoko volatilni elementi sa temperaturom kondenzacije manjom od 426,85 °C (Pb, In, Bi i Tl). Ova temperatura je blizu temperature kondenzacije troilita (FeS).

2.5.2.1. Kompatibilni i nekompatibilni elementi

Razlika afiniteta elementa ili grupe elemenata ka čvrstoj ili tečnoj mineralnoj fazi se može objasniti na nivou jona. **Kompatibilni elementi** imaju preferenciju ka čvrstoj fazi u sistemu čvrsto - tečno (npr. minerali se rastapaju u dvofazni sistem čvrsto - tečno) dok nekompatibilni elementi u tragovima imaju preferenciju ka tečnoj fazi u sistemu čvrsto- tečno. Sa povećanjem jonskog radijusa i jonskog naboja raste stepen nekompatibilnosti. Njihov odnos je presudan za klasifikaciju ovih elemenata (Slika 12) kao i niz pojava koje impliciraju dalje ponašanje ovih elemenata (proces atmosferskog delovanja na stene, erozija, rastvorljivost elemenata, promena u mineralnom sastavu itd.).

- **Kompatibilni elementi** su elementi malih elektro valenci koji lako ulaze u petrogene minerale. Njihovi predstavnici su: Fe i Mg kao makroelementi i sledeći mikroelementi: Ni, Cr, Cu, Ti, V, Co, W, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, i Au.



Slika 12. Grafik odnosa jonskog radijusa i jonskog naboja elemenata u tragovima (Rollinson, 1993).

- **Inkompatibilni elementi** su znatno veći i/ili previsokog naboja da bi ušli u kristalnu rešetku petrogenih minerala koji kristalizuju iz magme. Podeljeni su u dve podgrupe elemenata:
 - Veliki jonski litofilni elementi (**LILE** - *Large ion lithophile elements*), klasifikovani prema veličini jona: Rb^+ , Cs^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{2+} , Ba^{2+} , (K^+). Značajno za ove elemente je da su mobilni ukoliko je uključena fluidna faza.
 - Elementi koji su manji, ali sa visokim jonskim potencijalom (**HFSE** - *High-field strength elements*): Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ta^{4+} , Nb^{5+} , Th^{4+} , U^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} i elementi retkih zemalja (posebnu pažnju zauzima Eu^{+3}). Ovi elementi su inkompatibilni zbog

visokog jonskog naboja. Na višim temperaturama kristali su tolerantiji prema stranim jonima kao što je primer visokotemperaturnog sfalerita (ZnS) koji može da sadrži i preko 10% Fe²⁺.

Sve ove navedene podele imaju za cilj da opišu genezu neorganskih elemenata zemljine kore, njihove afinitete prema određenim grupama elemenata odnosno mineralima kao i hemijsko-fizičke osobine, čije je razumevanje neophodno za dalje proučavanje sedimentnih stena njihovog porekla i uslova taloženja.

Za geohemijska istraživanja sedimenata uopšte, a naročito njegovog neorganskog dela na dubinama gde ne dolazi do atmosferskog delovanja na stene, erozije, površinske alternacije, hemijskih i ostalih procesa nakon procesa dijageneze odnosno litifikacije, veoma je bitan udeo imobilnih elemenata u njima. U nasavku teksta navodimo osnovnu podelu elemenata koju ulaze u sastav zemljine kore na osnovu jonskog naboja i jonskog radijusa.

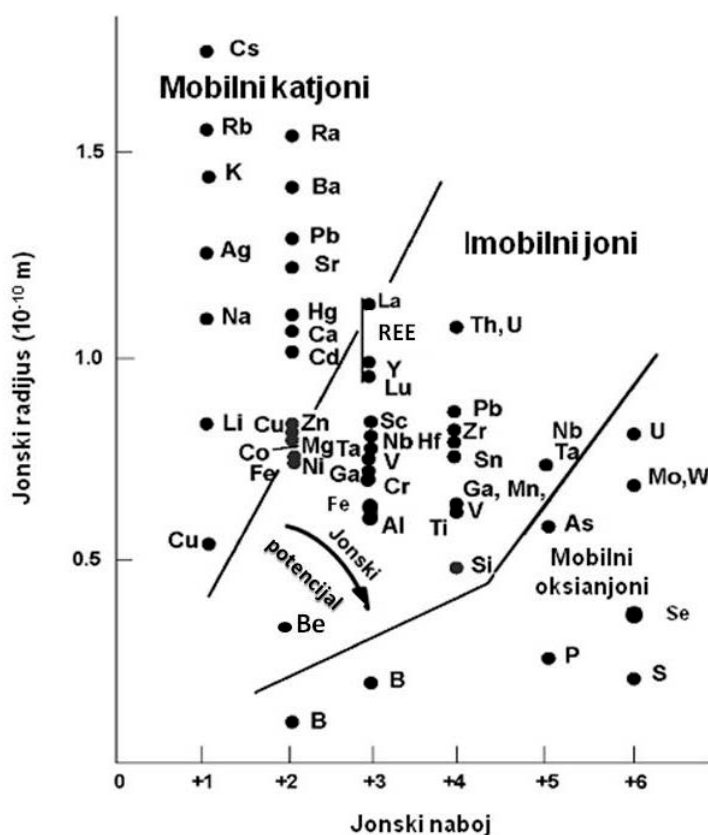
2.5.2.2. Mobilnost elemenata

Mobilni elementi se veoma brzo disperguju u geohemijskom okruženju, dok imobilni su generalno stabilni i tokom atmosferskog delovanja na stene. Koncentracija ovih elemenata su konstantne kod nepokretnih elemenata tokom niskog do srednjeg razreda metamorfizma. Fe, Mn, Ni i Li mogu imati dualnu prirodu u zavisnosti od prirode geohemijskih procesa (Abell *et al.* 1985).

Jonski potencijal se definiše kao količnik jonskog naboja i jonskog radijusa. U zavisnosti od dobijenih vrednosti imamo sledeću podelu prema mobilnost elemenata u gornjem sloju zemljine kore (Slika 13):

- grupa: 0,5 - 2,5; evaporati, hidratizirani joni, kompleksni joni, mobilni katjoni,
- grupa: 2,5 - 6 do 9; hidrolizati, na primer Fe(OH)₃, nemobilni i
- grupa: > 9; mobilni oksianjoni, SO₄²⁻, PO₄³⁻, (UO₂)²⁻.

Jonska zamena u kristalima je determinisana Goldšmidtovim pravilima zamene (Jonske zamene u kristalima). Joni jednog elementa mogu zameniti jone drugog elementa u jonskim kristalima ukoliko se njihovi jonski radijusi ne razlikuju za više od 15 %. Joni čiji se naboji razlikuju za jednu jedinicu mogu se zamenjivati uz uslov da je sačuvana elektroneutralnost kristala.



Slika 13. Mobilnost elemenata u gornjem sloju zemljine kore u funkciji jonskog naboja i jonskog radijusa (Mason i Moore, 1985).

Kada dva različita jona imaju afilijaciju za isto mesto u kristalnoj rešetci, zauzeće ga onaj s većim jonskim potencijalom (naboj/radijus). Zamena može biti znatno ograničena čak i kada su zadovoljeni kriterijumi veličine i naboja jona, ali je razlika u elektronegativnosti jona koji se zamenjuju velika kao kod Na^+ i Cu^+ koji imaju isti naboj i slične radijuse, ali Cu ne zamenjuje Na u NaCl i albitu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Mobilnost nekih od najvažnijih elemenata je predstavljena u Tabeli 3 tokom niza hemijskih procesa transformacije.

Dijagenaza, hidrotermalna izmena, atmosfersko delovanje na stene, metamorfizam i metasomatizam spadaju među glavne procese koji su odgovorni za modifikaciju hemijskog sastava originalne stene. Tabela 3 je delimična, ali sistematična i korisna lista relativne mobilnosti elementi tokom nekih od datih procesa.

Tabela 3. Mobilnost elemenata tokom atmosferskog delovanja na stene, hidrotermalne izmene i metamorfizma (Pavlidis, 1981)

Element	Marinsko atmosfersko delovanje na stene							Hidrotermalna izmena		Metamorfizam minerala iz grupe zeolita		Metamorfizam facija zelenih škriljaca					Metamorfizam amfibolit facija	
	Reference	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
Si	-		-							-			+			-		
Al	0		(-)							-			-					
Fe	+		(-)					+					+					
Mg	-	-	-							-								
Ca	-	-	-						-				-	-				
Na	+		-									+	+			-		
K	+	+	+				+	-		+	0	-		-	x		(-)	
Ti	+						-	0		0				0	x		0	
P	+		+					0		0								
Mn	+		(-)															
Rb				+			+	-		0				-			(-)	
Ba				+				-										
Sr								-	-	+	0			-	x			
Th								0										
Zr				(+)			0	0	0	0	0			0	0		0	
Hf								0		0								
Nb							0	0		0	0			0	0		0	
Ta										0								
Cu				+						-								
Li				+														
Cr									0									
Ga				-														
B				+														
Zn				+														
V									0									
LREE ²					-	-		0										
HREE ³					0	0		0										
Y							0		0		0			0	0			
Simboli	+ obogaćeni; - osiromašeni; (+/-) minorno obogaćeni ili osiromašeni; 0 imobilni; x mobilni																	

Simboli:1. Amfibolitni stepen metamorfizma sa aspekta izohemije i izovolumetrije., **2.** Laki elementi retkih zemalja: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm i

3. Teški elementi retkih zemalja: Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Ova kompilacija pokazuje da većina makro i veliki broj elemenata u tragovima su mobilni pod različitim procesima transformacije. Samo nekoliko elemenata, kao što su cirkonijum, hafnijum, niobijum, tantal, teški elementi retkih zemalja (HREE) i delom, Al_2O_3 , titanijum i fosfor su imobilni ili relativno mobilni. Za LREE elemente je primećeno da mogu imati karakteristike mobilnih elemenata pod određenim procesima alteracije⁴ stena (Pavlides, 1981).

Mobilnost aluminijuma je moguća tokom regionalnog metamorfizma (Masters i Ague, 2005). U isto vreme elementi (REE, Th, Sc, Co i Cr) nisu podležni procesu mobilizacije (Cullers *et al.*, 1997; Masters i Ague, 2005). Imobilni elementi kao što su Zr, Y, Nb i Cr su uglavnom nepokretni tokom procesa alternacije kroz metamorfizam facija zelenih šista⁵ (Pearce i Cann 1971, 1973). Pokazalo se takođe da je Zr imobilan element (Masters i Ague, 2005). Elemente kao što su Sr (Pearce i Cann, 1973), P (Winchester i Floyd, 1976), K (Pearce *et al.*, 1975), Mg, Br, i Na (Pearce, 1996) i Ti (Ague, 2003) pokazuju više mobilnosti tokom procesa alternacije i metamorfizma. Visoke vrednosti Cr i prisutnosti detrita hromita takođe su indikatori aktivne kontinentalne margine sa bazičnim komponentama (McLennan *et al.*, 1993; Hofmann, 2005; Al-Juboury *et al.*, 2009).

Više vrsta dijagrama su kreirani kombinacijom stabilnih ili mobilnih elemenata, kako bi se okarakterisale tektonske promene u kojima se formiraju različite relativno nepromenjene bazaltne vulkanske skupine (Pearce i Cann, 1973, Winchester i Floyd, 1977). Na osnovu karakteristika elemenata može se utvrditi i razlika između kiselog-felsičnog (zbog velikog udela aluminijevih silikata (Feldspata), (stariji naziv je SiAl) i SIC, što ukazuje na veći procenat silicijuma) i porekla od bazičnih stena na osnovu razlike između elemenata kao što su Th i La (koji ukazuju na kisele izvore) i Sc i Cr (koji ukazuju na izvore od bazičnih stena) (McLennan *et al.*, 1980). Termin bazične

⁴Proces alteracija stena, koji je u osnovi metasomatskog karaktera, započinje sa formiranjem hidrotermalnog sistema i kontinuirano se odvija u prerudnoj, rudnoj i postrudnoj fazi. (Simić, 2004).

⁵Zeleni šist su metamorfne stene koje se formiraju pod najnižim temperaturama i pritiscima obično nastali od regionalnog metamorfizma, pod temperaturama oko 300-450 °C i pritiskom od 1-4 kilobara. Ime dolazi od najčešće zastupljenih zelenih minerala kao što su hlorit, serpentin i epidot. Ostali česti minerali su kvac, ortoklas, talk, karbonatni minerali i amfibol.

(mafic engl.) se koristi za silikatne minerale, magme i stene, koji su relativno visoko zastupljene u sadržaju težih elemenata. Termin je izveden iz upotrebe MA iz magnezijuma i FIC od latinske reči za gvožđe, ali takođe bazična magma je relativno obogaćena kalcijumom i natrijumom. Stene kiselog porekla sadrže manji procenat težih elemenata i ujednačeno su obogaćene lakšim elementima, kao što su silicijum, kiseonik, aluminijuma i kalijuma (<http://jersey.uoregon.edu/~mstrick/AskGeoMan/geoQuery11.html>). U daljem tekstu biće navedeni odnosi ovih struktura kao i grafici diskriminacije koji se koriste pri analizi porekla stena.

2.5.3. Koncentracije konstitutivnih elemenata Zemljine kore

Veoma mali broj istraživanja su urađena za utvrđivanje vrednosti koncentracija elemenata gornje kontinentalne kore (UCC – upper continental crust) kao što su halogeni elementi, sumpor, germanijum, arsen, selen i indijum. U nedostatku vrednosti većeg broja prirodnih uzoraka sedimenata gornje kontinentalne kore, sastav duboke kore se utvrđuje indirektno. Protok toplote i brzina seizmičkog talasa su neposredni parametri aproksimacije. Posredstvom protoka toplote definisane su granice za kalijum, torijum i sadržaj uranijuma u kori, dok brzina seizmičkog talasa se koristi pri tumačenju, sa izvesnim anomalijama, određenih tipova stena od čije kompozicije su izvedene prosečne koncentracije elemenata u uzorcima odgovarajuće duboke - kontinentalne litologije.

Srednja kontinentalna kora (ACC - Average Continental Crust) je najmanje okarakterisana od ove tri kontinentalne regije. To je zbog nedostatka sistematskih geohemijskih studija amfibolitne facije⁶ kontinentalne litologije. Nasuprot tome, donja kontinentalna kora (LCC- Lower Continental Crust) je bila meta brojnih geohemijskih istraživanja, gde postoji širok pojas varijacija u različitim procenama njenog sastava zbog heterogenog sastava ovog dela zemljine kore.

Međutim, i pored navedenih poteškoća moguće je doneti opšti obrazac procene koncentracija datih elemenata. Proizvodnja toplote se sa dubinom smanjuje i seizmička

⁶Srednje građe metamorfne facije povezane sa regionalnim orogenim metamorfizmom.

brzina se povećava sa dubinom u kori tako da je niža kora u proseku bazične strukture i osiromašena je termničkom distribucijom elemenata.

Sastav andesitne kontinentalne kore je teško objasniti, ako se kora generiše jednostepenim topljenjem peridotita⁷ stene, a dodatni procesi moraju zato biti uključeni u njegovu identifikaciju. Svaki od ovih procesa podrazumeva povratak bazičnih ili ultrabazičnih materijala zemljine kore (koji je komplementaran sa kontinentalnom korom) odnosno sa konvektivnim omotačem. Proces reciklaža zemljine kore, u različitim oblicima, bio je bitan element tokom istorije Zemlje i može se dovesti u vezu sa tektonskim ciklusom kontinentalnih ploča na našoj planeti.

U svakom modelu za sastav gornjeg dela kontinentalne ploče (UCC), podaci o makro elementima su izvedeni iz proseka vrednosti elemenata kompozicije površinskih uzoraka (Tabela 4).

Vrednosti dobijene iz nekoliko studija su takođe definisale prosečnu koncentraciju elemenata u tragovima (Tabela 5). Za rastvorljive elemente koji su frakcionisani tokom atmosferskog delovanja na stene (npr. natrijum, kalcijum, stroncijum, barijum, itd), ovo je jedini način na koji se mogu dobiti pouzdana procena njihovih zastupljenosti. Za većinu nerastvorljivih elemenata izračunati su prosečne vrednosti površinskih kompozita iz vrednosti sedimenata ili derivata lesni i time su izvedene kompozicije za gornju kontinentalnu ploču (Tabela 5).

Kolone od 1 do 4 predstavljaju prosečne vrednosti površinskog dela kore. Za kolone od 5 do 7 podaci su izvedeni za sediment i ledničke gline. Podaci iz kolone 8 su izvedeni iz studija izloženosti površinskog dela kore. Kompozicija elemenata gornje kontinentalne kore (UCC) (Tabela 5) ima veoma slične parametre sa opšte prihvaćenim vrednostima Taylor i McLennan (1985), ali se takođe, mogu pojaviti i izvesne anomalije (odstupanja od datih vrednosti).

⁷Dominantne stene u gornjem delu Zemljinog omotača. Krupnozrna magmatska stena, velike zapreminske težine, koja se sastoji od olivina i piroksena. Peridotit sadrži više od 90% bojenih minerala odnosno ne sadrži salične, svetle minerale i on je ultrabazična stena, (manje od 45% SiO₂). Bogat je magnezijumom (Mg), što se odražava u velikom udelu magnezijom bogatih olivina.

Tabela 4. Procentni udeo oksida makroelemenata gornje kontinentalne kore (UCC)

Makro elementi (%) ^a	Clarke (1889)	Clarke i Washington (1924)	Goldschmidt (1933)	Shaw <i>et al.</i> (1967)	Fahrig i Eade (1968)	Ronov i Yaroshevskiy (1976)	Condie (1993)	Gao <i>et al.</i> (1998)	Borodin (1998)	Taylor i McLennan (1985)	Wedepohl (1995)
SiO₂	60,2	60,30	62,22	66,8	66,2	64,8	67,0	67,97	67,12	65,89	66,8
TiO₂	0,57	1,07	0,83	0,54	0,54	0,55	0,56	0,67	0,60	0,50	0,54
Al₂O₃	15,27	15,65	16,63	15,05	16,10	15,84	15,14	14,17	15,53	15,17	15,05
FeO_T ^b	7,26	6,70	6,99	4,09	4,40	5,78	4,76	5,33	4,94	4,49	4,09
MnO	0,10	0,12	0,12	0,07	0,08	0,10	/	0,10	0,00	0,07	0,07
MgO	4,59	3,56	3,47	2,30	2,20	3,01	2,45	2,62	2,10	2,20	2,30
CaO	5,45	5,18	3,23	4,24	3,40	3,91	3,64	3,44	3,51	4,19	4,24
Na₂O	3,29	3,92	2,15	3,56	3,90	2,81	3,55	2,86	3,21	3,89	3,56
K₂O	2,99	3,19	4,13	3,19	2,91	3,01	2,76	2,68	3,01	3,39	3,19
P₂O₅	0,23	0,31	0,23	0,15	0,16	0,16	0,12	0,16	0,00	0,20	0,15

^aVrednosti glavnih elemenata računatih na osnovu udela u suvoj materiji, ^b Ukupno gvožđe Fe_T izraženo kao FeO.

Većina ovih elemenata varira u vrednostima i preko 20 %. To su elementi za koje su novi podaci dostupni tek od nedavno (na primer: berilijum, arsen, selen, molibden, kalaj, antimon, renijum, osmijum, iridijum, talijum i bizmut). Odstupanja od eksperimentalnih podataka u ispitivanju srodnih sedimentnih stena u odnosu na date vrednosti (Tabela 5) sugerišu različito geomorfolosko poreklo.

Veliki broj elemenata ima veoma malu rastvorljivost u vodi, što u odnosu na gore navedene elemente implicira drugačiji pristup. Njihova koncentracija u sedimentnim stenama može imati za posledicu velike oscilacije u proceni prosečnog sastava matičnog regiona (tj. prosečne vrednosti gornje kontinentalne kore).

Tabela 5. Procene sastava elemenata u tragovima gornje kontinentalne kore (UCC)

Mikro elementi (1000ppm) ^a	Jedinica	Shaw <i>et al.</i> (1967, 1976)	Eade i Fahrig (1973)	Condie (1993)	Gao <i>et al.</i> (1998)	Sims <i>et al.</i> (1990)	Peucker- Eherenbrink i Jahn (2001)	Taylor i McLennan (1985, 1995)	Wedepohl (1995)
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Li	ppm	22			20			20	[22]
Be		1,3			1,95			3	3,1
B		9,2			28			15	17
N									83
F		500			561				611
S		600			309				953
Cl		100			142				640
Sc		7	12	13,4	15			13,6 ^c	[7]
V		53	59	86	98			107 ^c	[53]
Cr		35	76	112	80			85 ^c	[35]
Co		12		18	17			17 ^c	[12]
Ni		19	19	60	38			44 ^c	[19]
Cu		14	26		32			25	[14]
Zn		52	60		70			71	[52]
Ga		14			18			17	[14]
Ge					1,34			1,6	1,4
As					4,4	5,1		1,5	2
Se					0,15			0,05	0,083
Br									1,6
Rb		110	85	83	82			112	110
Sr		316	380	289	266			350	[316]
Y		21	21	24	17,4			22	[21]
Zr		237	190	160	188			190	[237]
Nb		26		9,8	12			12 ^c	[26]
Mo					0,78	1,2		1,5	1,4
Ru	ppb						0,34		
Pd					1,46		0,52	0,5	
Ag					55			50	55
Cd	ppm	0,075			0,079			0,098	0,102
In								0,05	0,061
Sn					1,73			5,5	2,5
Sb					0,3	0,45		0,2	0,31
I									1,4
Cs					3,55			4,6 ^c	5,8
Ba		1070	730	633	678			550	668
La		32,3	71	28,4	34,8			30	[32,3]

Tabela 5. - nastavak

Mikro elementi (1000ppm) ^a	Jedinica	Shaw <i>et al.</i> (1967, 1976)	Eade i Fahrig (1973)	Condie (1993)	Gao <i>et al.</i> (1998)	Sims <i>et al.</i> (1990)	Peucker- Eherenbrink i Jahn (2001)	Taylor i McLennan (1985, 1995)	Wedepohl (1995)
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Ce		65,6		57,5	66,4			64	[65,7]
Pr								7,1	6,3
Nd		25,9		25,6	30,4			26	
Sm		4,61		4,59	5,09			4,5	4,7
Eu		0,937		1,05	1,21			0,88	0,95
Gd				4,21				3,8	2,8
Tb		0,481		0,66	0,82			0,64	[0,5]
Dy		2,9						3,5	[2,9]
Ho		0,62						0,8	[0,62]
Er								2,3	
Tm								0,33	
Yb		1,47		1,91	2,26			2,2	[1,5]
Lu		0,233		0,32	0,35			0,32	[0,27]
Hf		5,8		4,3	5,12			5,8	[5,8]
Ta		5,7		0,79	0,74			1,0 ^c	1,5
W					0,91	3,3		2	1,4
Re	ppb						0,198	0,4	
Os							0,031	0,05	
Ir		0,02					0,022	[0,02]	
Pt							0,51		
Au		1,81			1,24			[1,8]	
Hg	ppm	0,096			0,0123				0,056
Tl		0,524			1,55			0,75	0,75
Pb		17	18	17	18			17 ^c	17
Bi		0,035			0,23			0,13	0,123
Th		10,3	10,8	8,6	8,95			10,7	[10,3]
U		2,45	1,5	2,2	1,55			2,8	[2,5]

^aWedepohl – ove vrednosti za gornju koru su većim delom preuzete od vrednosti za kanadski štit (Shaw *et al.*, 1967, 1976).

^bVrednosti direktno preuzete od Shaw *et al.* su prikazane u zagradama.

^c Aktuelizovane vrednosti (McLennan, 2001).

2.5.3.1. Ce i Eu anomalije

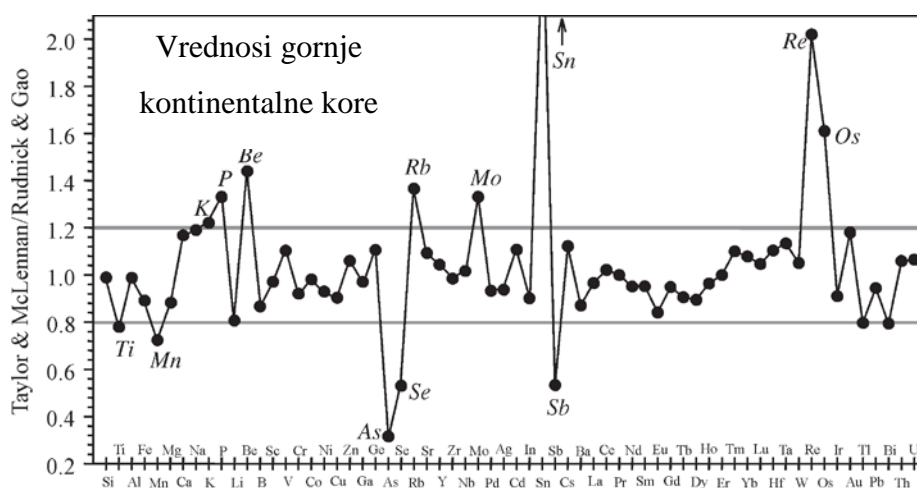
Najpoznatije pojave odstupanja od REE vrednosti su cerijumova i europijumova anomalija. Upotrebu cerijumove anomalije su prvi predložili Elderfield i Greaves (1982) kao posledica promene jonskog stanja cerijuma u funkciji oksidacionog stanja. Cerijum se razlikuje od ostalih REE elemenata i u morskoj sredini se oksiduje u četverovalentni cerijum (Ce^{4+}). U kontinentalnim sedimentnim i magmatskim stenama se pretežno javlja u Ce^{3+} oksidacionom stanju, slično kao i drugi REE elementi. Cerijum zadržava dato oksidaciono stanje tokom atmosferskog delovanja na stene i tokom transporta (npr. rekama) do većih vodenih sistema. U vodenim sredinama kao što su okeanska, on intenzivno frakcioniše od strana trovalentnih REE elemenata i prelazi u visoko nerastvorno četverovalentno stanje Ce^{4+} . Europijum može da bude zastupljen u obliku Eu^{3+} i Eu^{2+} oksidacionom stanju u vulkanskim sedimentima. U sedimentnim stenama se javlja u trovalentnom stanju.

Od elemenata retkih zemalja samo Ce i Eu pokazuju potencijalne varijacije kao posledica promene oksido-redukcionih uslova koje se pojavljuju u prirodnim sedimentnim i okeanskim sredinama. Vrednosti REE se u većini slučajeva prikazuju u obliku dijagrama zavisnosti koncentracija i atomskog broja datih elemenata. Koncentracije su normalizovane u odnosu na referentne vrednosti nekog standarda kao što su vrednosti hondrita izraženih kao logaritam sa osnovom 10. Položaj Ce i Eu vrednosti u odnosu na opšti trend REE elemenata može biti dvojak. Ukoliko Ce i Eu vrednosti se nalaze iznad linije generalnog REE trenda onda govorimo o pozitivnoj, dok ukoliko su ispod datog REE trenda onda je to negativna Ce odnosno Eu anomalija. Taylor i McLennan (1985) su valorizovali date vrednosti i postavili standard za elemente retkih zemalja (REE), itrijum, skandijum, torijum i kobalt koji kao pogodan nerastvorljiv element na taj način pruža korisne informacije o sastavu gornje kore. Ostali elementi koji nisu podložni procesu rastvaranja uključuju elemente visokog jonskog potencijala (HFSE: titan, cirkonijum, hafnijum, niobijum, tantal, molibden, volfram), berilijum, aluminijum, galijum, germanijum, indijum, kalaj, olovo i niz prelaznih metala (hrom, kobalt, nikl, bakar i cink).

Novija istraživanja su pokazala da niobijum, tantal i cirkonijum i hafnijum koji se nalaze u frakcijama, zbog procesa sortiranja teških minerala se nalaze samo u lesu (Barth *et al*, 2000; McLennan, 2001).

2.5.3.2. Vrednosti REE gornje kontinentalne kore (UCC) za sedimentne stene i indikatori porekla

Vrednosti REE za post – Arheozoične škriljce, pokazuju sličnost u svetskim okvirima: oni su malo obogaćeni sa LREE elementima, sa negativnom Eu anomalijom i relativno ujednačenim vrednostima za REE elemente. Ova izuzetna zakonitost je dovela do konstatacija da REE vrednosti u škriljcima odražavaju prosečne vrednosti gornje kontinentalne kore (UCC) (Taylor i McLennan, 1985) (Slika 15). Balans masa je zasnovan na odnosima različitih tipova sedimentnih stena, oni potiču od REE sadržaja gornje kore koja čini 80 % od prosečnog sadržaja post – Arheozoičnih škriljaca.



Slika 15. Prikaz kompozicije gornje kontinentalne kore (Taylor i McLennan, 1995; McLennan, 2001; Rudnick i Gao, 2003).

Horizontalne linije (ordinatna osa sa vrednostima 0,8 i 1,2 oko vrednosti 1,0) prikazuju varijaciju u opsegu od $\pm 20\%$. Većina elemenata izvan ovih granica su označeni jer predstavljaju anomaliju koju treba pojasniti. Od elemenata koji se razlikuju preko 20 %, kalijum i rubidijum su verovatno najznačajniji, jer ovi elementi su obično analizirani sa visokom preciznošću u kontinentalnim stenama. Koristeći vrednosti odnosa elemenata La/Th i La/Sc kao konstantne koeficijente (vrednosti za La su poznate) koji su elaborirani kao vrednosti škriljaca (McLennan *et al.*, 1980 i Taylor i McLennan, 1985), procenjeno je da su vrednosti gornje kore za torijum i skandijum 11 ppm i 10,7

ppm respektivno. Vrednost skandijuma je neznatno povećana (na 13,7 ppm) dok vrednost za torijum, je ostala nepromenjena (McLennan, 2001).

2.5.4. Indikatori porekla

Zbog različitih geohemijskih ponašanja tokom erozije, površinskog raspadanja i taloženja, neki elementi u tragovima kao što su Sc, Ga, Th, Pb, Cr, Zr, Rb, Sr, i elemenata retkih zemalja (REEs) su korisni pokazatelji geoloških procesa, porekla i tektonskih dešavanja u sedimentnim basenima (Taylor i McLennan, 1985; Last i Smol, 2001; Jin *et al.*, 2001; Das, 2002; Jin *et al.*, 2003; Das i Haake, 2003; Rose *et al.*, 2004). Elementi retkih zemalja (REE ili lantanidi) i elementi visokog jonskog potencijala (HFSE, uključujući Y, Zr, Ti, Nb, Ta, Th, Sc, Hf, i Co) su najpogodniji elementi za određivanje porekla, zbog njihove relativno niske mobilnosti tokom atmosferskog delovanja na stene, transporta, dijageneze i metamorfizma. Prikaz najčešće korišćenih indikatora porekla dobijenih iz odnosa makro i mikro elemenata dat je u Tabeli 6.

Koeficijenti nekompatibilnih i kompatibilnih elemenata su korisni za diskriminaciju kiselog ili bazičnog porekla datih komponenata. Pored toga, vrednosti elemenata retkih zemalja su takođe korišćeni za istraživanje izvora sedimentnih stena i njihovog porekla, jer osnovne stene sadrže niske LREE/HREE koeficijente i ne sadrže negativnu Eu anomaliju (Cullers i Graf, 1983). REE strukturni obrazci izvornih stena mogu biti sačuvani u sedimentnim stenama (Taylor i McLennan, 1985; Wronkiewicz i Condie, 1987). Imobilni elementi kao što su La i Th su više zastupljeni u kiselim nego u bazičnim stenama, dok za Co i Sc važi obrnuto pravilo (Taylor i McLennan, 1985; Wronkiewicz i Condie, 1987). Dosadašnja istraživanja su pokazala da koeficijenti porekla kao što su La/Sc, Th/Sc, Co/Th, Cr/Th, i Eu/Eu* u silikaklastičnim sedimentima imaju vrednosti iznad ACC (Cullers *et al.*, 1988; Wronkiewicz i Condie, 1987; Cox *et al.*, 1995). Stoga, koncentracije ovih elemenata i odgovarajućih molarnih odnosa datih elemenata u sedimentima, mogu biti korisni za određivanje porekla sedimentnih stena. Geohemijske razlike između elemenata kao što su Th i La (koji ukazuju na kisele izvore) i Sc i Cr (koji ukazuju na izvore baznih stena) su korišćeni kako bi se napravila razlika između kiselog i bazičnog porekla (McLennan, 1989; McLennan i Taylor, 1991; McLennan *et al.*, 1980; Wronkiewicz i Condie, 1990).

Tabela 6. Najšešće korišćeni indikatora porekla

PARAMETAR	KOMENTAR
Na, Ca i K	Natrijum, kalcijum i kalijum su najreprezentativniji parameri za karakterizaciji porekla sedimenata (Nesbitt i Young, 1982).
K₂O/Al₂O₃	Odnos minerala gline i feldspata imaju različite vrednosti K ₂ O/Al ₂ O ₃ parametra (od 0,0 do 0,3, od 0,3 do 0,9, respektivno) (Cox <i>et al.</i> , 1995).
Cr	Visoke vrednosti Cr i prisutnosti detrita hromita takođe su indikatori aktivne kontinentalne margine sa bazičnim komponentama (McLennan <i>et al.</i> , 1993).
Cr/Th	Povećan Cr/Th odnos sa visokim koncentracijama Cr u uzorcima se takođe može pripisati varijacijama u glinovitim i peskovitim frakcijama detrita i odnosi se na sortiranost sedimentnog materijala (Condie i Wronkiewicz, 1990).
Cr/Th i Th/Sc	Sedimenti sa višim Cr/Th vrednosti i nižim Th/Sc ukazuju više na izvor od primitivnog plašta (ostrvski luk), i obrnuto niže vrednosti Cr/Th i više Th/Sc vrednosti dolaze iz izvora većeg stepena maturacije (pasivna margina) sa kontinentalnim lukom (Spencer <i>et al.</i> , 2011).
Cr, MgO, Fe₂O₃ i HFSE	Visoke koncentracije Cr , zajedno sa povećanim sadržajem MgO i Fe ₂ O ₃ i niskim sadržajem elemenata visokog jonskog potencijala HFSE (high field strength elements) ukazuju na značajnu bazičnu do ultrabazičnu komponentu u izvoru.
REE, Th, Hf i La/Sc, Th/Sc, La/Cr, Th/Cr i Ba/Sc	Sedimenti koji imaju niske sadržaje Sc, Fe, Cr i Co i visoke koncentracije REE, Th, Hf i La/Sc, Th/Sc, La/Cr, Th/Cr i Ba/Sc odnosa, ukazuju na poreklo od kiselih stena (Cullers <i>et al.</i> , 1987, 1988).
Th, La, Sc i Cr	Geohemijske razlike između elemenata kao što su Th i La (koji ukazuju na kisele izvore), Sc i Cr (koji ukazuju na bazične izvore) se koriste kako bi se napravila diskriminacija između porekla od kiselih ili bazičnih stena od strane različitih autora (McLennan, 1989; McLennan i Taylor, 1991; McLennan <i>et al.</i> , 1980; Wronkiewicz i Condie, 1990).
Th/Sc i Zr/Sc; TiO₂/Zr	Grafici diskriminacije Th/Sc i Zr/Sc pokazatelji su korisni za identifikaciju reciklaže sedimenata. Zbog kvantitativnog značaja cirkona u teškim mineralima, tokom reciklaže, odnos Zr/Sc se povećava nezavisno od promena u Th/Sc odnosu. Zbog ovih frakcija zavisnih od transporta, TiO ₂ /Zr odnos se ne preporučuje kao dobar pokazatelj prirode izvornih stena (McLennan, 1989 i McLennan i Taylor, 1991).
Rb/Sr	Definiše poreklo i objašnjava istoriju atmosferskog delovanja na stene različitog tipa depozicionih sredina uključujući i duboka mora , aluvijale, jezerske sedimente, les i paleoreljef (Gallet <i>et al.</i> , 1998).
Ca, Sr i Rb/Sr	Viši Ca i Sr , niži Rb /Sr odnos , u uzorcima prikupljenim na većoj dubini vodenog stuba, može biti indikator prisustva karbonatnih autigenih minerala (Jin, 2006.).
Ba	Raspodela detrita Ba-bogatog K-feldspasa zavisi od koncentracije Ba. Nelitogeni višak Ba se interpretira kao paleoindikator bioprodukcije (Dymond <i>et al.</i> , 1992).

Uprkos intenzivnom atmosferskom delovanju na sedimente La, Th i Sc mogu ostati imobilni. Sedimenti koji imaju niske sadržaje Sc, Fe, Cr i Co i visoke koncentracije REE, Th, Hf i La/Sc, Th/Sc, La/Cr, Th/Cr i Ba/Sc odnosa, ukazuju na poreklo od kiselih stena (Cullers *et al.*, 1987, 1988). Poznato je da su La i Th više koncentrisani u silikatnim nego u izvornim magmatskim stenama gde su Co, Sc, i Cr više zastupljeni. Koeficijenti odnosa La ili Th prema Co, Sc, i Cr su dobri pokazatelji sastava izvorne stene. Vanadijum i molibden se lako uklanjaju iz minerala u rastvorima sa dovoljnim oksidacionim kapacitetom. U vodenoj sredini sa višim valentnim stanjima V^{5+} umesto V^{3+} i Mo^{5+} i Mo^{6+} umesto Mo^{4+} su stabilni u ovim specifičnim uslovima. Ovi elementi se ispiraju iz izvornih stena tokom atmosferskog delovanja na iste u vodenom okruženju sa dosta kiseonika i mogu da se talože iz morske vode u redukcionim uslovima. Kod škriljaca koji su bogati organskim ugljenikom primećena je pozitivna korelacija organskog ugljenika (C_{org}) sa V i Mo. Silikatne magmatske stene odlikuje se negativnom Eu anomalijom (normalizovano u odnosu na hondrit⁸); osnovne magmatske stene imaju malo ili nimalo Eu anomalije. Primećeno je da ovi odnosi ostaju nepromenjeni u finim sedimentnim strukturama.

Proučavanje sastava površinskih sedimenata nam omogućava da razumemo sudbinu terestrijalnih materijala koji su transportovani u basen, kao i faktore koji kontrolišu distribuciju i geochemiju sedimenata (Bianchi *et al.*, 2002).

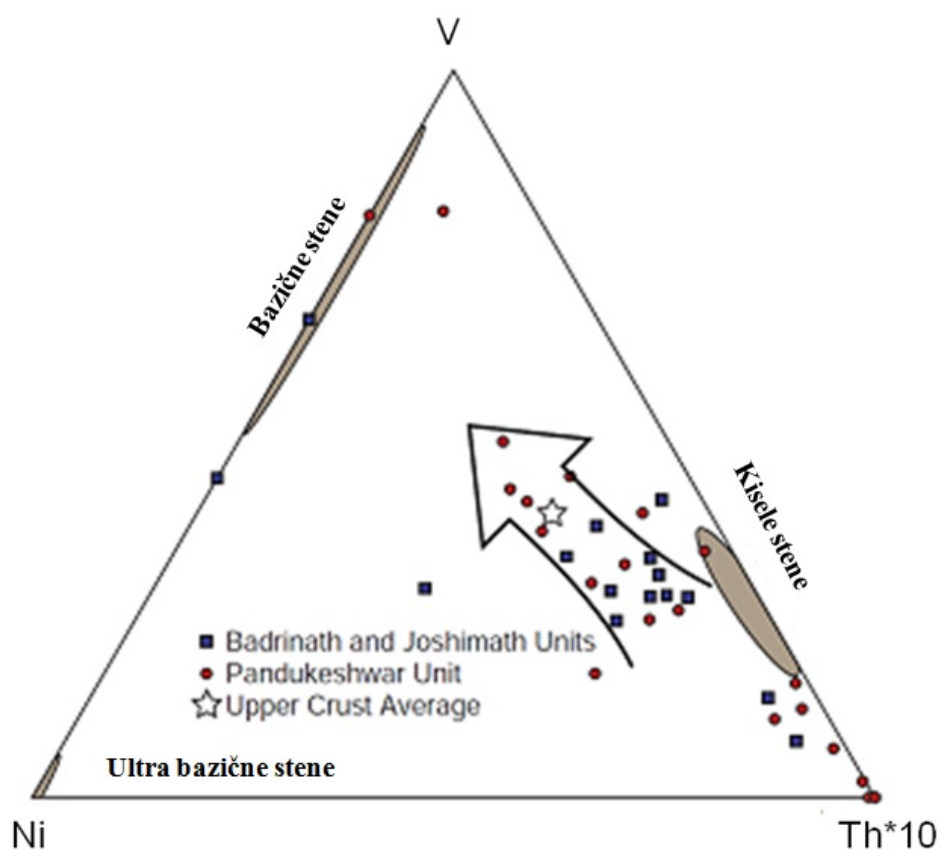
Za dobro razumevanje geochemijskih zapisa sačuvanih u jezerskim sedimentima važno je determinisati sledeće procese: raspodelu i distribuciju sedimenata, poreklo organske i neorganske materije, efekte hemijskog delovanja na stene, raspadanje i sortiranje već postojećih stena. Sedimentne stene mogu se podeliti na: stene kiselog, bazičnog ili ultrabazičnog porekla. Kako bi se odredilo kojem tipu pripada data stena, definisan je trojni na osnovu vrednosti V, Ni i $Th*10$ (Slika 16) i binarni na osnovu vrednosti Cr/Th

⁸Hondriti su kameniti (nemetalni) meteoriti koji nisu izmenjeni usled topljenja ili diferencijacije matičnih tela. Ova forma primitivnih asteroida su najčešći tip meteorita koji pada na Zemlju (ukupni udeo oko 86 %). Njihova studija pruža važne podatke za razumevanje porekla i starosti Solarnog sistema, sinteza organskih jedinjenja, poreklo života ili prisustvo vode na Zemlji.

(<http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php?code=5064>).

i Th/Sc dijagram diskriminacije (Slika 17). Na ternarnom dijagramu uzorci sekvenci Velikih Himalaja (Greate Himalayan Sequence) se nalaze dominantno u blizini kiselih stena sa izrazitim trendom mešanje ka bazičnim kompozicijama (Slika 16). Sem datih dijagrama potrebno je dodati i da visoke koncentracije Cr , zajedno sa povećanim sadržajem MgO i Fe₂O₃ i niskim sadržajem elemenata visokog jonskog potencijala HFSE (high field strength elements) mogu da ukažu na značajnu bazičnu do ultrabazičnu komponentu u izvoru.

Diskriminantom molarnog odnos Cr/Th nasuprot Th/Sc identifikuju se različiti sedimenti koji su nastali različitim tektonskim procesima (Bracciali *et al.*, 2007).

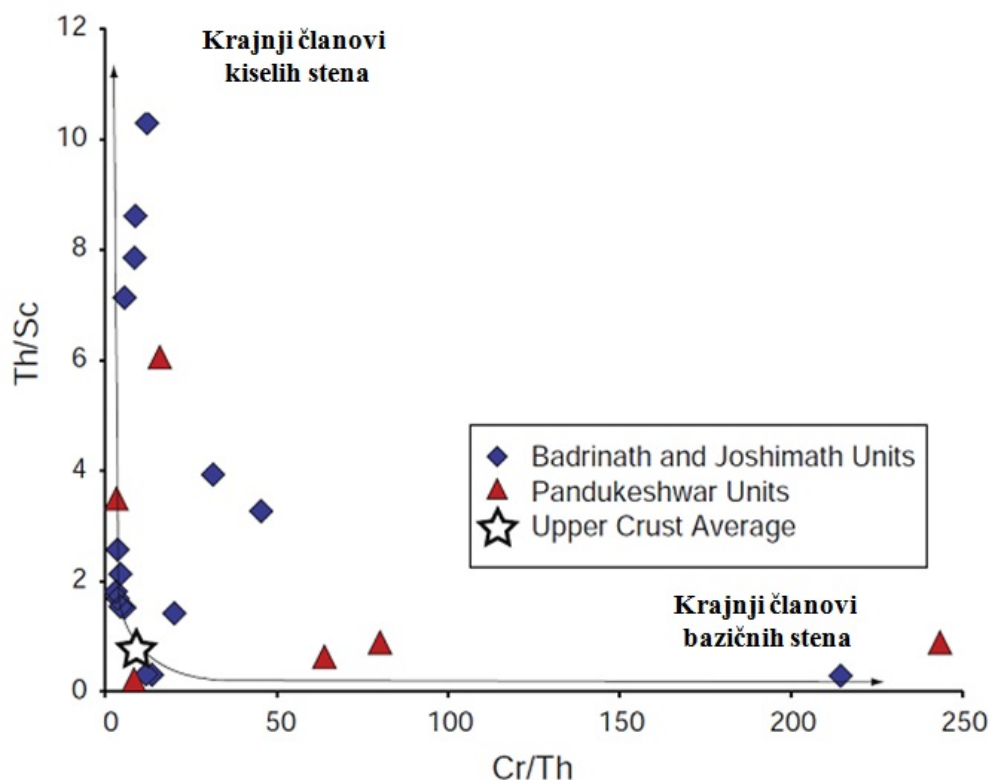


Slika 16. V–Ni–Th*10 ternarni dijagram sa poreklom od bazičnih, ultrabazičnih i kiselih stena (Bracciali *et al.*, 2007).

Sedimenti sa višim Cr/Th vrednostima i manjim Th/Sc odnosom ukazuju na više primitivnih izvora (islands arc) i obrnuto, niže vrednosti Cr/Th i povišen Th/Sc odnos dolaze iz više izvora pasivne kontinentalne margine sa kontinentalnim lukom i aktivne

kontinentalne margina i leže duž prelaznih trendova između dve periferne vrednosti. Date sekvence se nalaze u širokom opsegu vrednosti ($Cr/Th = 0,2-214,5$ i $Th/Sc = 0,2-10,3$) koji prikazuje mešoviti izvor i potencijalno aktivnu kontinentalnu marginu (Slika 17).

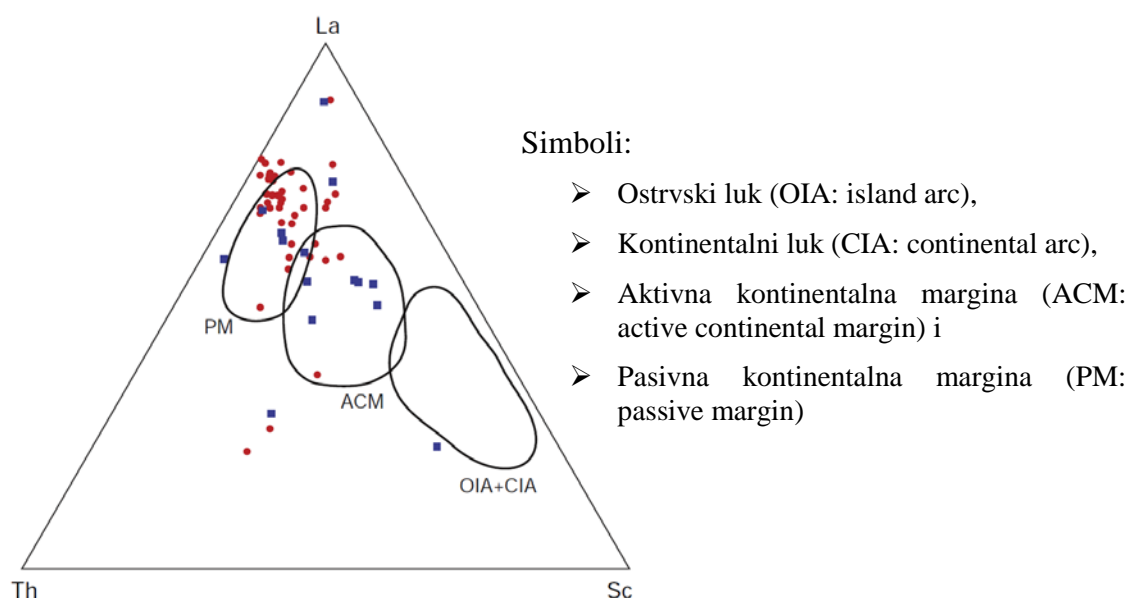
U područjima subdukcionih zona, zbog intenzivnih tektonskih pokreta, javljaju se i **aktivne kontinentalne margine**. Imaju izraženu morfologiju, malo područje sedimentacije (uzan kontinentalni šelf), bez široke kontinentalne padine i abisalne zaravni. **Pasivna kontinentalna margina** se javlja daleko od zona subdukcije, u području bez tektonske aktivnosti, i praktično je bez vulkanizma i zemljotresa (Istočne obale Severne i Južne Amerike). Pasivna kontinentalna margina ima širok kontinentalni šelf, kontinentalnu padinu i abisalnu zaravan na kojima se stvaraju flišni, odnosno turbiditni sedimenti.



Slika 17. Diskriminantni Cr/Th - Th/Sc binarni dijagram.

Na primeru La-Th -Sc diskriminatorsnog dijagrama (Slika 18), može se utvrditi da data struktura stena pripada pre svega bazaltnim okeanskim ostrvima (ocean island

basalt) i luku kontinentalnih ploča (continental arc fields). U trojnom V - Ni -Th*10 dijagramu (Slika 16), polja koja predstavljaju poreklo od bazičnih, ultrabazičnih i kiselih stena su posebno predstavljani u poljima uglova trojnog dijagrama (Bracciali *et al.*, 2007, Spencer *et al.* 2011).



Slika 18. La–Th–Sc ternarni diagram porekla.

Dati prikaz projekcije porekla stena je samo jedan od mogućih scenarija. Jezerski baseni koji su imali specifičnu zonu, dinamiku i stepen akumulacije organskih i neorganskih komponenata kao što su “Piggy back” baseni mogu ponekad da imaju i kontradiktorne klasifikacije na osnovu gore navedenih dijagrama, što zahteva dodatnu analizu i interpretaciju.

2.5.4.1. Ostali indikatori porekla

Koristeći neke geohemijske pokazatelje kako bi se došlo do zaključka o depozicionoj sedimentacionoj sredini, naročito za silikatne frakcije, podaci o izvornim stenama i procesu sortiranja sedimentnog materijala moraju biti uzeti u razmatranje. Sa druge strane, hemijske komponente u karbonatnim autigenim mineralima su bolji indikatori za paleorekonstrukciju.

Sastav primarnih/izvornih sedimenata je, pod uticajem fizičkom sortiranja transportovanih čestica u vodi . Ovo rezultira progresivnim obogaćivanjem teškim mineralima. Grafici diskriminacije Th/Sc i Zr/Sc pokazatelji su korisni za identifikaciju paleo atmosferskog delovanja na stene. Zbog kvantitativnog značaja cirkona u teškim mineralima, tokom preraspodele , odnos Zr /Sc se povećava nezavisno od promena u Th/Sc odnosu. Zbog ovih frakcija zavisnih od transporta, TiO_2/Zr odnos se ne preporučuje kao dobar pokazatelj prirode izvornih stena.

Nizak Rb/Sr odnos u jezerskim sedimentima odgovara većem intenzitetu hemijskog delovanja na stene, što za posledicu ima veću koncentraciju Sr u basenu (Jin *et al.*, 2001). Visoke koncentracije Sr i samim tim nizak Rb/Sr odnos u jezerskim sedimentima javlja se kao posledica nagomilavanja glinovitih čestica u procesu sortiranja na većim jezerskim dubinama. Količina organske i neorganske supstance se vezuje za gline u većem obimu. Minerali glina imaju najizraženija adsorpciona svojstva i zato su veoma značajni i kao katalizatori promena organske supstance. U glinama se kao po pravilu nalazi više organske i neorganske supstance u poređenju sa alevrolitsko-peščarskim sedimentima. Adsorpciona sposobnost glinovitih čestica se povećava u vodenoj emulziji. Takav način sedimentacije omogućava da se supstanca ravnomerno raspoređi u glinovitoj osnovi. Povećan sadržaj organske supstance u sedimentima glinovitog tipa može biti praćen i sa značajnim koncentracijama urana.

Viši Ca i Sr, niži Rb/Sr odnos, u uzorcima prikupljenim na većoj dubini vode može biti indikator prisustva karbonatnih autigenih minerala (Jin *et.al.*, 2006). Povećan Cr/Th odnos sa visokim koncentracijama Cr u uzorcima se takođe može pripisati varijacijama u glinovitim i peskovitim frakcijama detrita i odnosi se na sortiranost sedimentnog materijala (Condie i Wronkiewicz, 1990). Prisustvo detrita plagioklasa i kalcita u sedimentima, pored visoke vrednosti Al_2O_3 , ukazuje na dominantno fizičku eroziju u ranoj fazi hemijskog delovanja na minerale. Hemijski sastav klastičnih sedimenata je rezultat brojnih geoloških faktora. Ovo uključuje, između ostalog, sastav izvorne stene i intenzitet atmosferskog delovanja na stene (fizičkog i hemijskog), brzinu sedimentacije i sortiranje (mineraloška i teksturalna karakterizacija uzorka) tokom transporta i taloženja, i na kraju post depozicionog atmosferskog delovanja na stene (McLennan, 1989; Cox *et al.*, 1995). Svaki od ovih faktora je bitan pre donošenja zaključaka o prirodi izvornih stena (porekla sedimenata) i tektonike regiona koji

proizilaze iz hemije klastičnih sedimenata. Na, Ca i Sr se generalno uglavnom sadržani u mineralima čija je brzina atmosferskog delovanja na stene rapidno velika, posebno kod plagioklasa u poređenju sa onima koji sadrže Rb, Ba i K (White *et al.*, 2008). Manji katjoni kao što su Na, Ca i Sr u odnosu na veće katjone kao što su K, Cs, Rb i Ba su preferencijalno imobilizirani preko razmene i adsorpcijskih procesa na mineralnim glinenim površinama (Nesbitt *et al.*, 1980; Wronkiewicz i Condie, 1990).

2.6. ORGANSKI PARAMETRI KAO INDIKATORI POREKLA

Informacije o izvoru različitih organskih jedinjenja mogu se dobiti proučavanjem sastava organske supstance sedimentnih stena koja je raznovrsna po sastavu, načinu postanka i starosti i sastoji se od nerastvornog i rastvornog dela. Najveći deo organske supstance nalazi se u obliku nerastvornog kerogena, složene, homogene, makromolekulske supstance, različitog sastava i strukture. Nerastvorljivost kerogena je posledica veličine i strukture njegovih molekula, čije molekulske mase mogu biti i do nekoliko hiljada. Manji deo organske supstance sedimentnih stena čini bitumen, koji predstavlja njen rastvorni deo. Deo organskog ugljenika koji je predstavljen bitumenom najčešće iznosi svega 0,1 – 0,2 %. Međutim, i pored toga, bitumen je u organsko-geohemijskim ispitivanjima značajan, jer sadrži biološke markere koji su po svojoj strukturi isti ili slični jedinjenjima koji su izolovani iz živog sveta (Tissot i Welte, 1984; Jarvie, 1991). Prisustvo i raspodela organskih jedinjenja, u prvom redu biomarkera, u jezerskim sedimentima mogu dati informacije o salinitetu, alkalitetu, redukcionalnoj sredini i drugim fizičko-hemijskim i biološkim osobinama sredine u kojoj su stvarani (<http://www.igilttd.com/ig.NET%20Sample%20Pages/266.html>).

Najpoznatiji biomarkeri su *n*-alkani, izoprenoidni alkani, policiklični alkani tipa sterana i terpana i aromatični steroidi. Pregled biomarkera i biomarkerskih odnosa koji se koriste kao indikatori porekla, prikazani su u Tabeli 7. U narednom poglavlju izdvojeni su samo najvažniji indikatore porekla.

2.6.1. *n*-Alkani

n-Alkani su najzastupljenija i najobilnija klasa jedinjenja u bitumenima starih sedimenata i naftama. Osim *n*-alkana direktno nasleđenih iz biosfere, prekursori ovih

bioloških markera su: voskovi, zasićene i nezasićene masne kiseline, viši alkoholi, aldehidi i ketoni. Najveća količina *n*-alkana u naftama nastaje tokom katageneze degradacijom makromolekulskog kerogena. U organsko-geohemijskim ispitivanjima bitumena i nafti najčešće se upotrebljava opseg *n*-alkana C₁₂–C₃₅. *n*-Alkani sa manje od 12 C-atoma su relativno lako isparljivi i u značajnoj meri se gube tokom uobičajenih laboratorijskih procedura. S druge strane, analiza *n*-alkana sa više od 35 C-atoma, zahteva primenu posebne opreme, visokotemperaturnih gasnih hromatografa.

Pri organsko-geohemijskim ispitivanjima najčešće se koriste raspodela *n*-alkana, *n*-alkanski maksimum i odnos *n*-alkana sa neparnim i parnim brojem C-atoma, označen kao CPI (prema engleskom Carbon Preference Index). U literaturi je predloženo nekoliko načina za izračunavanje CPI.

Bray i Evans su 1961. godine izračunavali CPI u opsegu *n*-alkana C₂₄-C₃₄ prema sledećoj jednačini:

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left(\frac{\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33}}{\text{C}_{24} + \text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32}} + \frac{\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33}}{\text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32} + \text{C}_{34}} \right)$$

Neki autori za izračunavanje CPI-a koriste i ceo opseg *n*-alkana.

Relativna zastupljenost *n*-alkana zavisi istovremeno od prekursorske organske supstance (na primer, nafte nastale iz jezerskih izvora karakterišu se velikim udelom dugolančanih *n*-alkana u opsegu od C₂₅ do C₃₅) i termičke maturanosti (veća relativna zastupljenost kratkolančanih *n*-alkana je prisutna u uzorcima koji su na većem stepenu maturanosti). U uzorcima koji sadrže nematurisanu organsku supstancu raspodelu *n*-alkana karakteriše veći udeo neparnih *n*-alkana u poređenju sa parnim, dok je velika količina *n*-C₁₅ i *n*-C₁₇ u takvim, nematurisanim uzorcima tipična za algalno/cijanobakterijsko poreklo (Gelpi *et al.*, 1970).

2.6.2. Sterani

Steranska jedinjenja nastaju sukcesivnim transformacijama sterola u sedimentima, najčešće oksido-redukcionim reakcijama. U bitumenima sedimentnih

stena i naftama najzastupljeniji su C_{27} - C_{29} sterani, usled čega se oni najčešće upotrebljavaju za njihovu karakterizaciju.

Takođe, pokazano je da osim C_{28} regularnog sterana, i C_{27} regularni steran je zastupljen u relativno velikoj količini, većoj od 30%, u hiperslanim jezerskim facijama, što ukazuje da su u takvim sedimentacionim sredinama alge dominantan izvor organske supstance (Peters *et al.*, 2005).

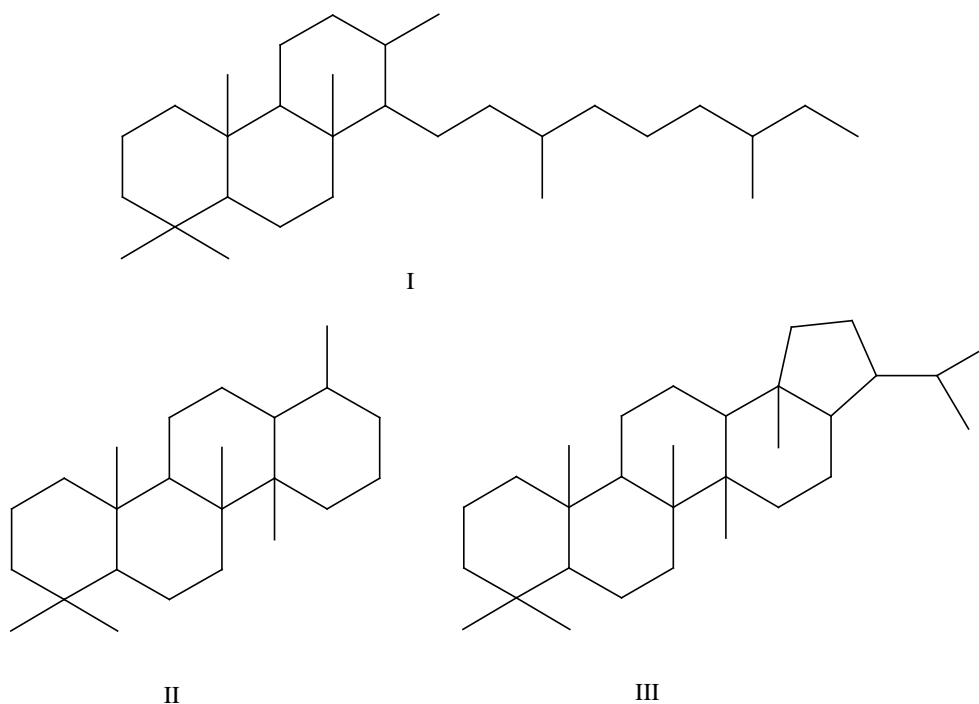
Relativan udeo regularnih $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, 20R C_{27} , C_{28} i C_{29} sterana koristi se u proceni učešća izvornih organizama. Najčešće se smatra da dominacija C_{27} regularnog sterana ukazuje na alge kao izvorni materijal, dominacija C_{28} sterana ukazuje na gljive, dok se dominacija C_{29} povezuje sa značajnim udelom viših biljaka. Pri upotrebi ove karakterizacije treba biti obazriv, jer postoje podaci da neke alge mogu stvarati sve C_{27} , C_{28} i C_{29} sterole. Pokazano je da su crvene alge prekursori C_{27} sterana, dok C_{28} i C_{29} sterani potiču od zelenih algi (Schwark i Empt, 2006). Raspodela steranskih biomarkera se upotrebljava i u proceni zrelosti organske supstance. U tu svrhu najčešće se koristi odnos termodinamički stabilnijih izomera sa sterohemijskom konfiguracijom $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$, 20S, i manje stabilnih izomera sa $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, 20R konfiguracijom, koja je karakteristična za biološke prekursore. Takođe, C_{28} regularni steran može se koristiti kao indikator za organsku supstancu formiranu u slanim jezerskim facijama (Yangming *et al.*, 2005), a njegovo poreklo dovedeno je u vezu sa *Halophilic* mikroalgama (Volkman *et al.*, 1998).

Raspodela regularnih sterana se često, u organsko-geohemijskoj interpretaciji, koristi za procenu relativnog udela planktona (dominacija C_{27}) i viših kopnenih biljaka (dominacija C_{29}). Međutim, upotreba raspodele regularnih sterana kao izvornih indikatora ima dosta ograničenja, s obzirom da je poznato da marinske alge proizvode sterole sa 27 – 29 ugljenikovih atoma (Peters *et al.*, 2005). Pored toga, neka istraživanja su pokazala da C_{27} sterani potiču od crvenih algi, a da su glavni izvori C_{28} i C_{29} sterana zelene alge (Huang i Meinschein, 1979; Schwark i Empt, 2006).

2.6.3. Policiklični alkani tipa terpana

Terpani se u bitumenima i naftama nalaze u vrlo malim koncentracijama. U naftama su identifikovani tri-, tetra- i pentaciklični terpani (Slika 19). Najzastupljeniji terpani u alkanskoj frakciji nafte i bitumena su pentaciklični terpani.

Glavni prekursori terpana su biolipidi prokariotskih organizama, bakterija i algi. Glavni prekursor pentacikličnih terpana je tetraoksibakteriohopan, učvršćivač ćelijskih membrana različitih vrsta mikroorganizama, koji u dijagenetskoj fazi učestvuju u razgradnji organske supstance.



Slika 19. Strukturne formule tricikličnih (I), tetracikličnih (II) i pentacikličnih (III) terpana.

Pored toga, mogući prekursori pentacikličnih terpana su hopanoidne kiseline, gradivne komponente viših biljaka (Tissot, Welte, 1984).

Povišen nivo tricikličnih terpana predstavlja indikator plitkih jezerskih basena zatvorenog tipa (Underfilled lake basins) (Powell, 1986). Ukoliko je C_{26}/C_{25} odnos triciklični terpani >1 može se pretpostaviti da je on ndikator prisustva jezerskih škrljaca (Zumberge, 1987) (Tabela 7).

U alkanskim frakcijama recentnih sedimenata triciklični terpani nalaze se, u tragovima, ili ih uopšte nema. Najveća količina ovih ugljovodonika ugrađena je u kerogen ili je u obliku polarnih frakcija bitumena, smola i asfaltena, iz kojih se oslobađa u toku termičke degradacije sedimenta. Zbog toga su tek u alkanskim frakcijama mnogih maturisanih sedimenata i nafti nađeni triciklični terpani u opsegu od $C_{19}H_{34}$ do $C_{45}H_{86}$.

Tabela 7. Biomarkeri i njihovi prekursorski organizmi

BIOMARKERI	KOMENTAR
Steran/hopan odnos	Indikator sastava organske supstance. Visok steran/hopan odnos (≥ 1) ukazuje na algalni izvor i karakterističan je za mnoge marine i evaporitne sedimente (Fu <i>et al.</i> , 1990). Nizak steran/hopan odnos indikator je terestrijalne i/ili mikrobiološki prerađene organske supstance (Tissot, Welte, 1984).
Gamaceran	Najznačajniji prekursor gamacerana je tetrahimanol (gamacer-3 β -ol)
β -karotan	Cijanobakterije i karotenoidi, kao što su β -karoten, ehinenon, kantaksantin i zeaksantin se u literaturi navode kao izvor β -karotana (Peters <i>et al.</i> , 2005).
Sq-skvalan	Izvorni biomarker za Halophilic archaea, i kao indikator hiperslanih sredina taloženja (ten Haven <i>et al.</i> , 1988; Grice <i>et al.</i> , 1998).
Oleanan, lupan, tarakseran	Biomarkeri koji ukazuju na učešće viših kopnenih biljaka kao prekursora (Ekweozor, Udo, 1988).
Bikadinan	Derivat smola <i>Dipterocarpaceae</i> (Cox <i>et al.</i> , 1986).
Reten, kadalen	Biomarkeri koji ukazuju na konifere kao izvor organske supstance (Noble <i>et al.</i> , 1985).
Tetraciklični diterpani	Biomarkeri koji ukazuju na konifere kao izvor organske supstance (Noble <i>et al.</i> , 1985).
C ₂₇ , C ₂₈ i C ₂₉ sterani	C ₂₇ sterani potiču od crvenih algi, dok su glavni izvori C ₂₈ i C ₂₉ sterana zelene alge (Huang i Meinschein, 1979; Schwark i Empt, 2006).

2.6.3.1. Gamaceran

Najznačajniji prekursor gamacerana je tetrahimanol (gamacer-3 β -ol), koji je rasprostranjen u marinskim sedimentima (ten Haven *et al.*, 1989; Venkatesan, 1989), kao i u slatkim vodama (Holz i Conner, 1973). Smatra se da su glavni izvor tetrahimanola bakterije. Nađen je i u fotosintetičkim sumpornim bakterijama (*photosynthetic sulphur bacteria*, Kleemann *et al.*, 1990), kao i u papratima (Zander *et al.*, 1969). Gamaceran nastaje dehidratacijom, a zatim hidrogenizacijom tetrahimanola (ten Haven, 1989).

Smatra se da je prekursor C₁₉-C₃₀ tricikličnih terpana C₃₀-tricikloheksaprenol. Ovaj alkohol nije nađen u živim organizmima, pa se pretpostavlja da je postao abiogenim ciklizacijom heksaprenola, koji ulazi u sastav ćelija i membrane algi i

bakterija. Prekursori C₃₀-C₄₅ triikličnih terpana najverovatnije su viši nezasićeni izoprenoidni alkoholi. Primer je solanesol (C₄₅), izoprenoidni alkoholi viših suvozemnih biljaka. Analizom triikličnih terpana u velikom broju geoloških uzoraka došlo se do zaključaka da organska supstana iz slanih jezerskih sredina i marinska organska supstana sadrže obično veću količinu triikličnih terpana, pri čemu je C₂₃ terpan najzastupljeniji (Vitorović i Jovančičević, 2005).

2.6.4. Steran/hopan odnos

Niska vrednost steran/hopan odnosa karakteristična je za uzorke iz jezerskih izvornih stena (Moldowan *et al.*, 1985). Niska vrednost hopan/steran odnosa je karakteristična za umerenu raznovrsnost primarnih proizvođača i odličnih združenih (kontinualnih) sin-depozicionih (syndepositional *eng.* – diferencijalno sleganje sa sedimentacionom stopom koja je dovoljno visoka da kompenzuje posledice sleganja sedimentata, tako da pravac transporta i sedimentne facija ostaju nepromenjene, ali debljina taloga u određenim vremenskim intervalima neznatno varira) uslova očuvanja organske supstance (Bohacs *et al.*, 2000). Nizak hopan/steran odnos u skladu je sa restriktivnom produkcijom i veoma povoljnim prezervacionim uslovima. (Tabela 7).

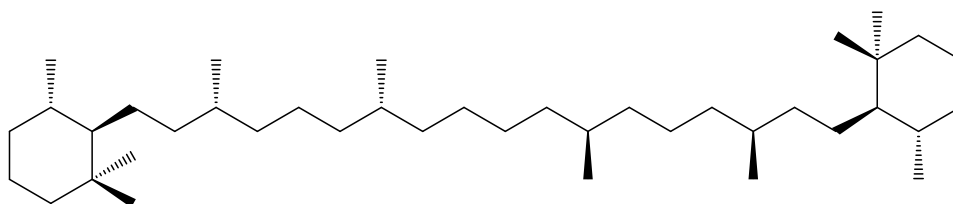
Odnos sterana i hopana često se koristi kao indikator sastava organske supstance. Visok steran/hopan odnos (≥ 1) ukazuje na algalni izvor i karakterističan je za mnoge marinske i evaporitne sedimente (Fu *et al.*, 1990). Nizak steran/hopan odnos indikator je terestrijalne i/ili mikrobiološki prerađene organske supstance (Tissot i Welte, 1984). Ovaj odnos može da se računa na dva načina. Prvi, podrazumeva da se uključe svi C₂₇, C₂₈ i C₂₉ $\alpha\alpha\alpha(20S + 20R)$ i $\alpha\beta\beta(20S + 20R)$ steranski homolozi i 17 $\alpha(H)$ hopani u opsegu od C₂₉ do C₃₃ uključujući 22S i 22R epimere C₃₁ - C₃₃ hopanskih homologa (Peters *et al.*, 2005). Drugi predloženi način za računanje ovog parametra je odnos 5 $\alpha(H)$, 14 $\alpha(H)$, 17 $\alpha(H)$, 20R – C₂₉ sterana i 17 $\alpha(H)$, 21 $\beta(H)$ – C₃₀ hopana (Yangming *et al.*, 2005).

2.6.5. β - karotan

Mnoge sedimentne stene sadrže visoke koncentracije karotana. Najistaknutiji od ovih jedinjenja je β - karotan (perhidro - β - karoten), potpuno zasićena forma

β – karotena (Slika 20). β -Karotani i srodni karotenoidi su veoma specifični za jezerske uslove taloženja i imaju karakteristične m/z 558 (M^+) i/ili m/z 125 fragmentograme. Karotenoidi obuhvataju širok spektar viših zasićenih jedinjenja C_{40} koja uglavnom nastaju radom fotosintetskih organizama. Cijanobakterije i karotenoidi, kao što su β -karoten, ehinenon, kantaksantin i zeaksantin se u literaturi navode kao izvor β -karotana (Peters *et al.*, 2005).

β -Karotani se mogu pojaviti zajedno sa odgovarajućim aromatičnim ugljovodonicima koji su formirani tokom dijageneze. Oni su identifikovani u uzorcima Green River Shale i pretpostavlja se da nastaju ciklizacijom i aromatizacijom polien izoprenoidnog lanca i aromatizacijom terminalnih β -cikloheksanilnih grupa formirajući 1,2 metilbenzilne grupe. β –karotan je karakterističan za jezersku sredinu sedimentacije (Jiang i Fowler, 1986). Njegovo dominantno prisustvo može poslužiti kao indikator plitkih jezerskih basena zatvorenog tipa (Underfilled lake basins) (Powell, 1986).



Slika 20. Molekul perhidro- β -karotana.

2.7. KLIMATSKI I FAKTORI ATMOSFERSKOG DELOVANJA NA STENE

Klimatski faktor zavisi od količine padavina, temperature, stepena ogoljenosti terena i jedan je od najvažnijih činilaca u procesu stvaranja sedimentnih stena. Klima neposredno utiče na atmosferske padavine i količinu taloga, od koga pak zavisi i količina vode u akumulacionim sredinama, a samim tim i stvaranje taloga u njima. Klimatski režim i klimatske zone utiču na izdvajanje osnovnih tipova litogeneze⁹.

⁹ litogeneza – proces obrazovanja sedimentnih stena.

Organska supstanca jezerskih sedimenata vodi poreklo od viših kopnenih biljaka i vodenih organizama. Bioprodukcija i rasprostranjenost ovih organizama zavisi, pre svega, od temperature i hranjivih materija koje su određene klimatskim faktorom. Aridni tip litogeneze odlikuje specifična klima sa povišenom temperaturom i negativnim bilansom vlage, odnosno prevladavanjem isparavanja nad masom atmosferskog taloga.

Visoka temperatura i veliko isparavanje odražavaju se u specifičnim sedimentacionim procesima. U aridnim oblastima jezera i kontinentalna mora su slana, a količina soli se vremenom povećava. Usled nakupljanja soli (na primer: NaCl, MgSO₄, MgCl₂, CaSO₄ i drugih) dolazi do izumiranja organizama. U takvim basenima mogu se taložiti sulfati i hloridi natrijuma, kalcijuma, magnezijuma, kao i druge soli. Sedimentacija se odvija u etapama. Prvo se talože rastvorni karbonati kalcijuma i magnezijuma (kalcit, dolomit i magnezit), sa njima se ponekad javljaju sepioliti i keroliti (silikati magnezijuma), zatim se talože gips, tenardit¹⁰, mirabilit¹¹, a kada je salinitet vrlo visok halit i kalijum-magnezijumske soli.

Mikroelementi kao što su: V, Cr, Co, Ba, Cu, Sr, Pb i drugi, imaju tendenciju da se adsorbuju na koloidima. Alkalni i zemnoalkalni elementi, haloidi i bor nalaze su u obliku prostih soli čija je koncentracija daleko niža od zasićenog rastvora, tako da njihovo taloženje hemijskim putem nije moguće.

Minerali glina u sedimentima su često korišćeni kao indikatori paleoklimatskih promena (Singer, 1984). Depozicioni sedimenti u basenima sa zatvorenim hidrološkim sistemom, silicijum dioksid i katjoni nemaju mogućnost lakog transporta u odnosu na depozicionu sredinu. Reverzibilni proces silifikacije će dovesti do akumulacije više složenih glinenih minerala kao što su montmoriloniti (alumosilikatni minerali) koji su nezavisni od parametara klime.

¹⁰ tenardit – Na₂SO₄

¹¹ mirabilit – Na₂SO₄ x 2H₂O

2.7.1. Neorganski parametri

U toplim periodima za jezerske uslove taloženja je karakteristična povećana koncentracija SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O , Rb i Sr , koja je praćena smanjenjem TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO i CIA vrednosti (Chemical Index of Alteration)¹².

Povećane vrednosti SiO_2 utiču na trend povećanja limničke produktivnosti. Mnogi drugi elementi kao i CIA indikator u ovim uslovima koji su praćeni i povećanjem hidrološke aktivnosti koincidiraju sa porastom sadržaja krupnog peska i mulja i smanjenja minerala gline. U hladnim periodima, kod višegodišnjih jezera pod ledenim pokrivačem dolazi do stratifikacije vodenog stuba i anoksije, u donjim jezerskim delovima, dešava se suprotna pojava. Dolazi do smanjenja hidrološke aktivnosti i povećanja postdepozicione hemijske alteracije (izmene). Ove pojave su kontrolisane biogenom produkcijom u jezerskom sistemu, atmosferskim delovanjem na stene i procesom sedimentacije rečnog sliva.

Skup sedimentoloških, organsko geohemijskih indikatora i mineroloških tumačenja (Nowaczyk *et al.* 2002; Asikainen *et al.* 2007; Cherepanova *et al.* 2007a) pojašnjavaju odnose između promena u limnologiji i regionalnoj klimi. Mikroelementi kao što su stroncijum i elementi sa manje rasvetljenim klimatskim indicijama: cirkonijum i rubidijum veoma su korisni kao indikatori klimatske, hidrološke i paleorekonstrukcije sedimenata. Vulkanske stene koje okružuju jezero mogu biti direktni izvori stroncijuma, rubidijuma, i cirkonijuma u sedimentima. Visoke koncentracije stroncijuma i rubidijuma, i niske koncentracije cirkona, su karakteristika toplijih režima (Melles *et al.*, 2007), dok za vreme hladnijeg perioda karakteristična je pojava njihovih nižih koncentracija.

Sedimenti su uglavnom obogaćeni Cr i Ni tokom hladnijih perioda klime i generalno su osiromašeni ovim elementima u toplim klimatskim intervalima. Kako hladnije periode odlikuje visoka zastupljenost ukupnog organskog ugljenika (Melles *et al.*, 2007) i viši sadržaj gline pretpostavlja se da Cr i Ni mogu biti apsorbovani od strane organske materije (Sharma *et al.*, 2004) ili minerala gline (Pistolato *et al.*, 2006). Geohemijskom analizom površinskih sedimenata utvrđeno je da su izvori Cr i Ni bazaltne i andezitne stene (Wennrich *et al.*, 2013). Povećane

¹² CIA - Kvantitativni indikator stepena promene atmosferskog delovanja na silikatni deo stene.

koncentracije feldspata u površinskom delu sedimenata su povezane sa većom zastupljenošću muljeva i peska (Wennrich *et al.*, 2013).

Hemijsko atmosfersko delovanje na stene, u toplim i vlažnim klimatima generalno ima trend porasta, ali takođe ovaj proces može biti aktivan i tokom hladnih perioda (Darmody *et al.*, 2000; Hall *et al.*, 2002), dok su temperature i padavine striktno određeni ovim procesom (White i Blum, 1995). Potoci su glavni činioci nošenja klastičnih materijala na slivu tokom proleća i leta , pod aktuelnim klimatskim uslovima (Fedorov *et al.*, 2013).

Tokom procesa atmosferskog delovanja na stene, minerali i stene su fizički dezintegrisani i disosovani. Oni se transformišu u rastvorne supstance i zemljište, i na kraju na sedimente i sedimentne stene. Stabilnost minerala i njihova rastvorljivost u vodi variraju i pod kontrolom su faktora kao što su slobodna energija reakcije atmosferskog delovanja na stene, pH i Eh vrednosti, koncentracija različitih jona u vodi i naravno temperature. Poznato je, da stabilnost opada u datoj seriji nastajanja minerala sedimentnih stena: feldspat - amfibol - piroksen - olivin. U ovoj seriji reakcija slobodne energije (Gibsonove slobodne energije izračunata za jedinicu aktivnosti pri standardnom pritisku i temperaturi) se sistematski smanjuje . To znači, na primer, da je verovatnoća pronalazjenja olivina u škriljcima ili peščarima blizu nule.

Ukoliko govorimo o prirodi i stopi atmosferskog delovanju na stene, ono je primarno kontrolisano različitom strukturom stena i promenom klime. Poznavanje datog procesa, njegovog intenziteta i geoloških struktura koje nastaju u tom procesu, može da pomogne u paleorekonstrukciji datih uslova koj su vladali u datom basenu: njegovoj istoriji, sastavu, poreklu, oksido-redukcionim uslovima i promenom klime (Krishnamurthi *et al.*, 1986; Fontes *et al.*, 1993; Mullins, 1998; Villemse i Tornkvist, 1999; Smol, 2001; Jin *et al.*, 2001, 2003; Laird *et al.*, Rose *et al.*, 2004). Hemijski zapis jezerskih sedimenata zavisi od faktora kao što su izvorne karakteristike stena, atmosferskog delovanja na stene pod uticajem vodenog režima (npr. rečni slivovi), sortiranje i procesi koj nastaju tokom transporta geološkog materijala, sedimentacija i postdepozicione reakcije. Reakcije atmosferskog delovanja na stene za silikatne minerale su determinisane i njihovi putevi su jasni. U zavisnosti od prirode matičnih stena i hidrauličnih režima, razni sekundarni minerali se formiraju kao proizvod datih reakcija.

Proizvodi gore navedenih reakcija dominiraju u sastavu mnogih terigenih sedimentnih stena. Redistribucija elemenata u profilu stena je pod jakim uticajem interakcije između vode i minerala, oksidacione sredine (isključujući mikrobnu aktivnost), i organskih kiselina, tako da proces atmosferskog delovanja na stene odnosno zemljište u nezasićenoj zoni iznad nivoa podzemne vode može biti efektivniji nego ispod ovog nivoa (Slika 21). Data interakcija će biti intenzivnija na manje stabilnim i manje otporni mineralima, zbog čega će doći do njihovog rastvaranja i oslobađanja specifičnih elemenata vezanih za njihovu stensku strukturu.

Mineral je čvrst element ili jedinjenje sa regularnom cikličnom kristalnom strukturom i određenim hemijskim sastavom (Nesse, 2000). Kristalne rešetke se formiraju putem jonske, kovalentne ili metalne veze između atoma, i obično sa van der Valls-ovim i vodoničnim vezama. Neke studije su definisale stepen lakoće sa kojom joni napuštaju matičnu stenu tokom procesa hemijskog delovanja na njih i uspostavljaju sledeći stepen dinamike na osnovu Polinove jonske serije mobilnosti . I faza je veoma mobilna dok faza V je relativno imobilna (Hudson, 1995):

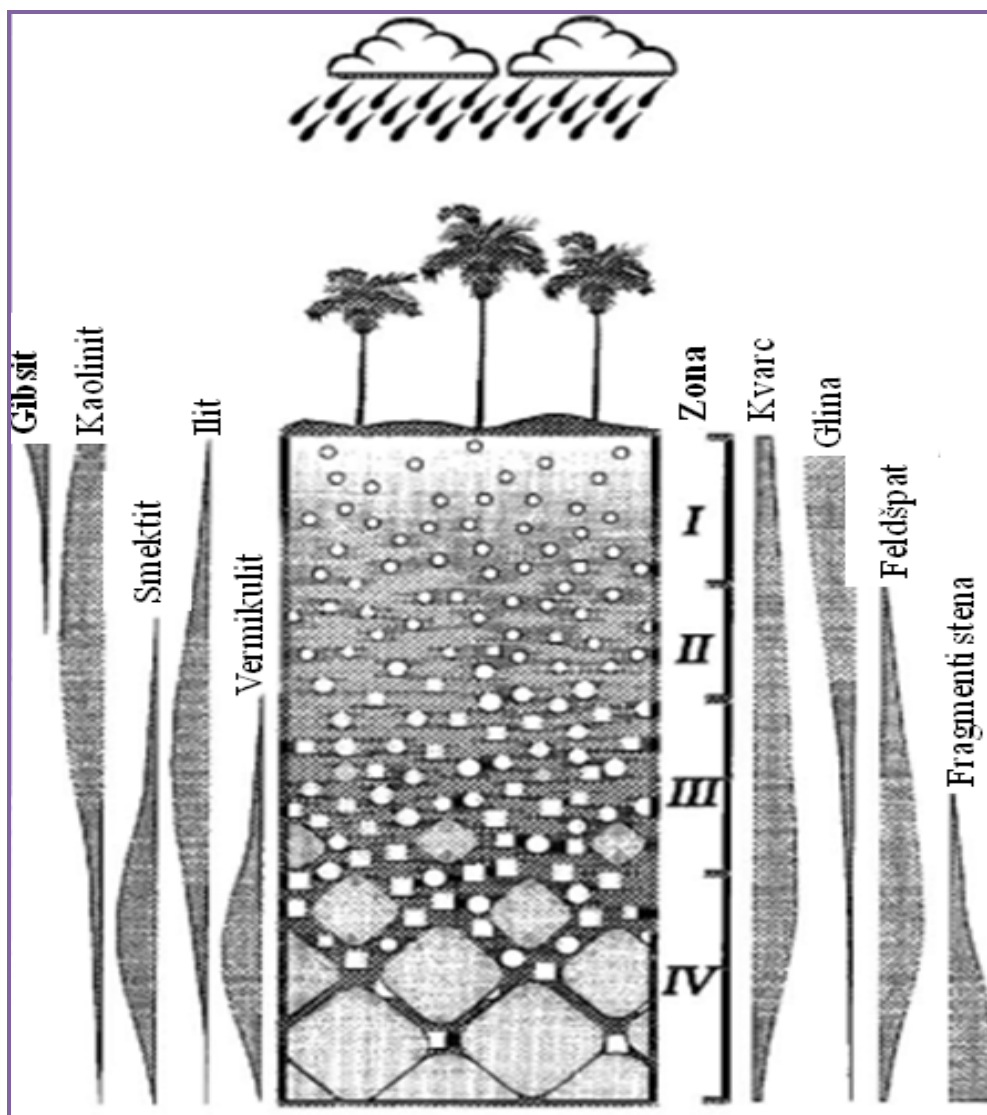


— faza I → ← II → ← III → ← IV → ← V —

Neki minerali sadrže REE elemente koji imaju generalno veći stepen mobilnosti tokom atmosferskog delovanja na stene zbog jačih jonskih veza i malog stepena vezivanja (Cramer i Nesbitt, 1983). Kako dolazi do usitnjavanja minerala oni veoma lako mogu da adsorbuju minerale koji sadrže HREE elemente. Elementi sličnog jonskog potencijala će se adsorbovati dok ostali će kao imobilni ostati u mineralnom kompleksu.

Kada minerali formirani pod specifičnim gore navedenim uslovima budu transportovani na površinu erozijom tokom dugog vremenskog perioda javljaju se brojne istovremene geohemijske reakcije tokom uzdizanja i procesa atmosferskog delovanja na stene. Opšta jednačina bi mogla da bude sledeća (Nesse, 2000) :





Slika 21. Idealizovani profil procesa hemijskog delovanja na stene u slučaju granitne osnove. Gradacija je napravljena u četiri zone, gde zona IV je najmanje pod uticajem (Nesbitt *et al.*, 1997).

Rastvaranje minerala može da teče u dva procesa: kongruentan (gde se mineral javlja potpuno u rastvorenom obliku bez preostalog taloga) ili inkongruentan (kada se mineral rastvara i otpušta jone koji će formirati nerastvorljive nove minerale). Aluminosilikatni minerali će se obično rastvoriti inkongruentno , odnosno potpuno, a zatim ponovo taložiti kao drugi mineral. Ovo dovodi do postojanja niza fizičko-

hemijskih međufaza, što prvenstveno zavisi od hemijskog sastava polaznog minerala, kao i elemenata u okruženju (Birkeland, 1999).

Za određivanje stepena atmosferskog delovanja na stene koristi se odnos Al_2O_3 i Na_2O (Tabela 8). Hemijski indeks promene, $CPA = [\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O})] \times 100$ predstavlja geohemijski indeks mere intenziteta atmosferskog delovanja na stene. On u svojoj formuli ne uključuje silikatni CaO čiji je sadržaj teško proceniti u kalcifikovanim sedimentima, kao i natrijumov sadržaj, zbog njihove nekonzistentne prirode tokom procesa atmosferskog delovanja na stene. Opseg vrednosti za CPA se kreće od 0 do 100 (Buggle *et al.* 2011).

2.7.2. Organski parametri

Količina i sastav sačuvane organske supstance zavisi od više faktora, kao što je redoks potencijal vodene sredine, i drugih paleo uslova i osobina, pa se na osnovu parametara izračunatih na osnovu sastava organske materije može rekonstruisati paleoklima i okruženje koji su vladali tokom stvaranja sedimenta u basenu.

Odnos C/N je jedan od najčešće korišćenih parametara koji ukazuje na tip organske supstance i klimatske uslove u plitkim i termički nezrelim sedimentnim stenama (Silliman *et al.*, 1996). Visoke vrednosti ovog parametra, obično preko 20 (Mayers, 1994) povezuju se sa velikim doprinosom viših kopnenih biljaka, kao prekursora organske supstance.

Međutim, visoke vrednosti C/N odnosa mogu biti posledica i lakše biogeochemijske bakterijske razgradnje organske supstance algalnog porekla tokom dijageneze (Mayers, Ishiwatary, 1993). Velike oscilacije u vrednostima ovog parametra, kao i u sadržaju količine organske supstance može da ukazuje da su dijagenetski procesi u specifičnim zonama bili intenzivni. Odnos C/S može biti korišćen i kao indikator izvora organske supstance u akvatičnim sedimentima.

Tabela 8. Organski i neorganski indikatori klime

KLIMATSKI I PARAMETRI ATMOSFERSKOG DELOVANJA NA STENE	BIOMARKERI	KOMENTAR
	C/N i C/S	Ukazuju na cikličnost klimatskih uslova, promenu tipa organske supstance u plitkim sredinama taloženja (Mayers, 1994).
	B	Povišeni sadržaj bora u sedimentnim stenama je najčešće povezan sa glinovitim facijama i zavisi od količine i tipa prisutnih minerala (Aggarwal <i>et al.</i> , 2000; Helvacı i Alonso, 2000). Hidratirani borni minerali akumuliraju se u evaporitnim sedimentima koji se formiraju u zatvorenim basenima i u uslovima aridne klime (Floyd <i>et al.</i> , 1998).
	Mn/Ca	Predstavlja značajan parametar čije oscilacije su u jakoj interakciji sa paleoklimatskim promenama. Pored toga, postoji korelacija između Mn/Ca odnosa i redoks uslova u sedimentima (Wei <i>et al.</i> , 2009).
	Ba/Al	Paleoproduktivitet se može pratiti iz Ba/Al odnosa (Dymond <i>et al.</i> , 1992; Francois <i>et al.</i> , 1995; Dymond i Collier, 1996; McManus <i>et al.</i> , 1999) i ima nizak vrednost indeksa tokom hladnih izotopskih faza. Topliji period je označen povećanjem trenda fluksa ugljenika kojeg prati Ba/Al odnos.
	Na, Ca i Sr	Na, Ca i Sr se generalno sadržani u mineralima čija je brzina atmosferskog delovanja na stene ekstremno velika, posebno kod plagioklasa u poređenju sa onima koji sadrže Rb, Ba i K (White i Blum, 1995).
	$[\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O})] \times 100$ (Chemical Proxy of Alteration (CPA)) za paleoslane i lesne sedimente	Imajući u vidu ponašanje elemenata tokom dijagenetskih procesa i atmosferskog delovanja na stene, hemijski indeks promene (CPA) je najprimereniji za atmosfersko delovanje na silikatnu frakciju stena (Bugge <i>et al.</i> 2011) u karbonatnim sedimentima.
	Sr/Ca i Sr/Ba	U jezerskim sedimentima stepen evaporacije se može objasniti i preko Sr/Ca i Sr/Ba odnosa koji je regulisan salinitetom (Zhu <i>et al.</i> , 2002). Tokom suve, aridne klime količina padavina je smanjena dok salinitet jezerske vode postepeno raste.
	Rb/Sr	Definiše poreklo i objašnjava istoriju atmosferskog delovanja na stene različitog tipa depozicionih sredina uključujući i duboka mora, aluvijale, jezerske sedimente, les i paleoreljef (Gallet <i>et al.</i> , 1998). Visok Rb/Sr indeks u kompoziciji karbonatnih jezerskih sedimenata je indikator slabog hemijskog atmosferskog delovanja na stene (Jin <i>et al.</i> , 2006). Sr kao mobilni element se može izgubiti tokom atmosferskog delovanja na stene, tako da odnos Rb/Sr u ovim uslovima raste (Dasch, 1969).

Brzina redukcije sulfata direktno zavisi od koncentracije metabolizirane organske supstance. Stoga visok udeo viših kopnenih biljaka može biti uzrok visoke vrednosti za C_{org} , a niske vrednosti za sumpor pošto ovakva organska supstanca skoro da ne podleže mikrobiološkoj degradaciji.

2.7.3. Redoks uslovi

Sedimenti mogu biti vrlo složeni organsko-mineralni kompleksi, i koji se odlikuju različitim mineralnim sastavom. Taloženje rastvorenih supstanci zavisi od čitavog niza fizičko-hemijskih faktora, pri čemu su od posebnog značaja oksidaciono-redukциони uslovi sredine taloženja. O redoks karakteristikama sedimentacione sredine moguće je govoriti na osnovu poznavanja stabilnosti minerala pri različitim vrednostima oksidacionog potencijala. Tako se, mineraloški i hemijski sastav sedimentnih stena često koristi kao senzitivni indikator porekla i uslova u sredini taloženja, a samo u nekim slučajevima za rekonstrukciju tektonskih uslova (Cox *et al.*, 1995).

2.7.3.1. Neorganski parametri

Biogeochemijski ciklus mnogih elemenata u tragovima kontrolisani su redoks reakcijama. Ovi elementi imaju ključnu ulogu kao redoks indikatori zbog jedinstvenog geohemijskog ponašanja (tedencija promene valence ili precipitacije kao oksida ili sulfida) pod različitim uslovima okoline (Calvert i Pedersen, 1993).

Kao dobro poznati redoks senzitivni elementi gvožđe i mangan reaguju nešto drugačije na promene u oksičnim i anoksičnim uslovima. Odnos Mn/Fe ili Fe/Mn se koriste kao indikatori paleo-redoks uslova (Davison, 1993).

Ostali redoks senzitivni elementi su: Cu, Cr, Cd, Mo, Re, U, i V. Mn, Fe, Ba, Ni, Pb, Zn, Co, Ti i Al. Razlike koncentracija u sedimentima elemenata kao što su Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, U, V i Zn su povezane sa promenom koncentracije kiseonika u dnu vodenog stuba i redoks uslovima površinskih sedimenata. Tipični odnosi elemenata sa aluminijumom su korišćeni za procenu biogeochemijskog obogaćenja ili osiromašenja u odnosu na koncentraciju detrita (Nameroff *et al.*, 2002).

U oksičnoj sredini odnos Cd, Fe, Re, U i V prema Al je na nivou odnosa u kontinentalnoj kori dok je odnos Mn i Mo povećan. Suprotno, pod anoksičnim (sulfidnim) uslovima vrednosti Fe i Mn se smanjuju dok vrednosti Cd, Mo, Re, U i V se

povećavaju i bliske su vrednostima kontinentalne kore. Mo je više zastupljen pod anoksičnim nego oksičnim uslovima. Kao primer može se navesti povećanje vrednosti Cd i U u anoksičnim sedimentima pod anoksičnim vodenim stubovima, primer je Crno more i u anoksičnim sedimentima pod suboksičnim vodenim stubom (hemipelagični sedimenti u zoni sa minimalnom količinom kiseonika u istočnom Meksičkom delu Pacifika). Sumarno posmatrajući povećana koncentracija Mn i smanjena koncentracija Cd i U u sedimentima su jasni pokazatelji da dno vodenog stuba nije anoksično (Calvert i Pedersen, 1993). Priroda ponašanja elemenata u tragovima u oksičnim i anoksičnim uslovima je relativno dobro okarakterisana (Calvert i Pedersen, 1993). Prava evaluacija redoks elemenata i njihovih indikatora bi trebala da se zasniva na sedimentima koji su prošli kroz potpuni process dijageneze. U Tabeli 9 prikazani su najbitniji indikatori oksido-redukcionih uslova taloženja sa opisom njihovih karakteristika i koeficijenta odnosa koji impliciraju date uslove.

2.7.3.2. Organski parametri

Biomarkeri su grupa ugljovodonika koji se nalaze u naftama i ekstraktima sedimentnih stena, odnosno bitumenima. Biomarkeri su dijagenetski promenjeni proizvodi i strukturno su slični sa specifičnim prirodnim proizvodima, odnosno jedinjenjima koja proizvode živi organizmi.

Najznačajniji izoprenoidi za geohemijska istraživanja u bitumenima su pristan (Pr) i fitan (Fit). Njihov međusobni odnos koristi se kao indikator redoks uslova sredine taloženja jer pristan nastaje iz fitola u oksidacionoj, a fitan u redukcionoj sredini (Tabela 10).

Izoprenoidni alkani C₁₈ (norpristan) i homologni članovi niza od C₂₁ do C₂₅ nalaze se u naftama i bitumenima sedimentata u relativno maloj količini. Odnos relativnih koncentracija izoprenoidnih alkana pristana i fitana u organsko-geohemijskoj interpretaciji se koristi za procenu oksido-redukcionih uslova sredine taloženja, prekursorskih organizama koji su učestvovali u formiranju organske supstance i stepena maturanosti organske supstance. Varijacije ovog parametra sa dubinom ukazuju na relativno česte promene redoks potencijala tokom taloženja organske materije. Tokom procesa katageneze količina *n*-alkana C₁₇ i C₁₈ raste u značajnijoj meri od količine

pristana i fitana, te se vrednosti ovih parametara kod uzoraka staloženih pod sličnim redoks uslovima sa porastom stepena zrelosti (maturacije) snižavaju.

Tabela 9. Neorganski idikatori oksido redukcionih uslova taloženja

	BIOMARKERI	KOMENTAR
OKSIDO REDUKCIONI USLOVI TALOŽENJA	Fe	Doprinos dinamici oksido-redukcionih i hiperslanih uslova u sedimentacionoj sredini (Canfield <i>et al.</i> , 1992). Osetljiv je na redukcione rastvore i može da se nađe u sedimentima u obliku pirita.
	V	Vanadijum je vezan za organsku materiju inkorporacijom u porfirine, i koncentriše se u sedimentima deponovanim pod redukcionim uslovima (Jones i Manning, 1994).
	Ni/Co	Vrednosti ovog parametra ispod 5 su indikatori oksičnih uslova, vrednosti preko 5 sugerišu da je u pitanju suboksična do anoksična sredina (Jones i Manning, 1994).
	V/Cr	Vrednosti iznad 2 ukazuju na anoksične uslove, dok vrednosti ispod 2 više oksidacione ili oksične uslove (Jones i Manning, 1994).
	V/(V/Ni)	Koriste se za identifikaciju anoksičnih uslova zbog mogućeg obogaćenja oba metala kao i metalizacije porfirina koji je obogaćen fino zrnastim sedimentima plitkih voda koje imaju anoksični sedimenti siromašni vodom, ali ne nužno deponovani u anoksičnim vodama (Piper i Calvert, 2009).
	V/(V + Ni) PORFIRINI	Ovaj parametar u euksiničnim uslovima bi trebao da bude veći od 0,5 (Lewan, 1984). Hatch i Leventhal (1992) su uporedili V/(V + Ni) odnos sa drugim geochemijskim redoks indikatorima, uključujući i stepen piralizacije i zaključili sledeće: > 0,84 auksinični uslovi, 0,54–0,82 anoksične vode i 0,46–0,60 disoksični uslovi. Visok odnos je indikator anoksičnih uslova (Lewan, 1984).
	Mn	Anoksični baseni deluju kao efikasne „klopke” za Mn, koji je uveden u takav sistem pretežno zbog fluvijalnog unosa, bilo u rastvorenom obliku ili u obliku čestica ili od sedimentnih faza suboksičnih sedimentnih šejlova (Guieu <i>et al.</i> , 1998).
	U/Al	Veće vrednosti ovog indikatora sugerišu anoksične do sulfidične uslove na dnu vodenog sistema. Uranijum se ponaša ne reaktivno u oksičnim sredinama i difunduje u osiromašene sedimente gde se taloži na većim dubinama (Breit i Wanty, 1991).

Pristan/fitan odnos manji od jedan tipičan je za organsku supstancu formiranu u anoksičnim uslovima, dok je veća relativna zastupljenost pristana u odnosu na fitan karakteristika oksidacione sredine taloženja i terestrijalne prekursorske biomase (Tabela 10). U relativno nematurisanoj organskoj supstanci, pristan i fitan primarno nastaju od fitola hlorofila a, fototrofnih organizama.

Drugi mogući izvori fitana mogu biti lipidi *Halophilic archaea* (Anderson *et al.*, 1977). Takođe, postoje dokazi da je tokoferol jedan od mogućih izvora pristana (Goossens *et al.*, 1984). Arhaeol (difitanilglicerol) je jedan od najčešće prisutnih lipida u *Archaea* i takođe jedan od važnih izvora sedimentnog fitana, pogotovo kod uzoraka iz “ekstremnih” sredina taloženja, kao što su oni sa visokim salinitetom. Recentni sedimenti sadrže širok opseg različito funkcionalizovanih sterola, prema poziciji i broju dvostrukih veza, hidroksilnih grupa, alkil- i drugih supstituenata.

Tabela 10. Biomarkeri kao indikatori anoksične sredine taloženja

	BIOMARKERI	KOMENTAR
ANOKSIČNA SREDINA TALOŽENJA	C ₃₅ homohopani	Visoko relativno učešće u odnosu na ukupne hopane u uzorcima taloženim u anoksičnim sredinama (Peters <i>et al.</i> , 2005). Količina C ₃₅ homohopana je u korelaciji sa vodoničnim indeksom izvornih stena (Dahl <i>et al.</i> , 1994).
	Pristan/fitan	<1,0 ukazuje na anoksične uslove, ali na vrednost ovog odnosa mogu uticati različiti faktori, dati odnos je karakterističan za doprinos bakterijskih organizama. Prisustvo ovog indikatora je karakteristično za plitke jezerske basene zatvorenog tipa (Underfilled lake basins) (Powell, 1986).
	Izoreniratan i slična jedinjenja, hlorobakterija	Prisustvo ukazuje na anoksične zone za vreme taloženja, inače ova jedinjenja vode poreklo iz zelenih sumpornih bakterija (Grice <i>et al.</i> , 1998).
	β – karoten	Sačuvan u redukcionim uslovima (Grice <i>et al.</i> , 1996; Koopmans <i>et al.</i> 1997).

U redukcionim uslovima, karotenoidni ugljenični skelet može biti sačuvan u sedimentima, jer se nezasićeni karotenoidi lako oksiduju. Nematurisani do umereno maturisani bitumeni i nafte iz Fanerozoika sa visokim koncentracijama karotenoida

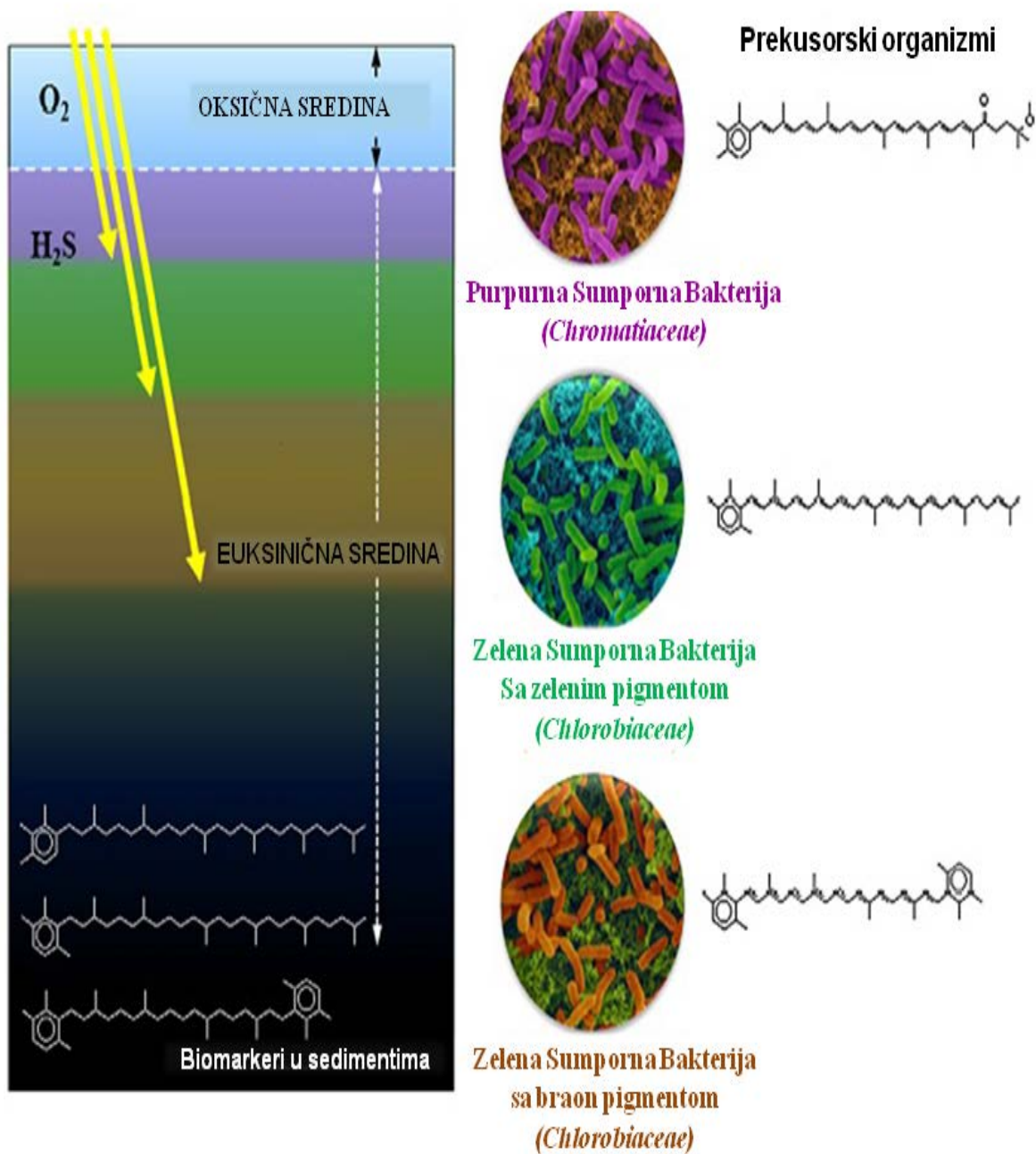
često sadrže širok spektar karotenoidnih produkata ciklizacije i degradacije (Grice *et al.*, 1996; Koopmans *et al.* 1997). Njegova prisutnost ukazuje na postojanje slane jezerske ili vrlo redukcionne morske sredine sedimentacije.

Jedan od prvih biomarkera koji su identifikovani bili su β – karotani, koji se povezuju prvenstveno sa anoksičnim, slanim jezerskim ili morskim sredinama sa veoma oskudnim uslovima za živi svet, gde organizmi kao što su jednoćelijske alge *Dunaliella*, cvetaju i razvijaju se kao dominantna biota (Irwin i Mayer, 1990). Ove *halotolcrant* alge sintetišu velike količine β – karotena (do 10 % od njihove ćelijske mase) kako bi sprečile fotoinhibiciju. Preferencijalno uklanjanje ksantofila u odnosu na ugljovodonične karotenoide rezultuje dramatičnim promenama u relativnom odnosu ovih jedinjenja u vodenom stubu i recentnim sedimentima (Villanueva *et al.*, 1994).

U redukcionim uslovima, karotenoidni ugljenički skelet može biti sačuvan u sedimentima. Najistaknutiji od ovih jedinjenja je β - karoten (perhidro - β - karoten), potpuno zasićena forma β – karotena. Njegovo prisustvo se povezuje sa jezerskim sedimentima (Jiang i Fowler, 1986) (Tabela 10). Ukoliko je dominantan onda predstavlja indikator plitkih jezerskih basena zatvorenog tipa (Underfilled lake basins) (Powell, 1986).

Zelene sumporne bakterije (Slika 22) su anoksični fototrofni organizmi koji vezuju ugljen-dioksid koristeći reverzni ciklus trikarboksilne kiseline (Krebsov ciklus), što dovodi do biomase koja je bogata ^{13}C (Koopmans *et al.*, 1996). Kada se izorenieratan i srodna jedinjenja obogaćena sa ^{13}C detektuju u ekstraktu stena ili sirovog ulja, oni ukazuju na fotičnu zonu anoksije tokom taloženja izvorne stene (Summons i Powell, 1987).

Ova jedinjenjima su bogatija sa ^{13}C u poređenju sa biomarkerima od fitoplanktona reda veličine oko 15 ‰ (Summons i Powell, 1986; Summons i Powell, 1987). Karbonati starosti oko 1640 miliona godina (Barney Creek Formation (BCF), McArthur Basin, Australia), sadrži više od 22 različitih derivata karotenoida C_{40} , uključujući likopan, γ -karotan, β -karotan, hlorobaktan (chlorobactane), izorenieratan, β -izorenieratan, renieratane, β -renierapurpuran, renierapurpuran i monoaromatične karotenoide okenane. Ovi biomarkeri održavaju geološki zapis derivata karotenoida više od 1000 miliona godina.



Slika 22. Simplifikovan profil deponicione sredine koji odlikava interval gde zelena i purpurna sumporna bakterija opstaju, karotenoide koje sintetišu i njihove biomarkere (Gustavo R. *et al.*, 2013).

Okenan nastaje kao produkt dijageneze od ne aromatičnih alifatičnih prekursora i verovatno ima biološko poreklo dok crvena boja potiče od aromatičnog karotenoida okenona. Na osnovu detaljnih istraživanja ekologije i fiziologije svi postojećih vrsta za koje se zna da sadrže okenone, možemo ga po poreklu interpretirati kao fosilni okenan biomarker iz planktonske **sumporno ljubičaste bakterije** porodice *Chromatiaceae*. Okenan je biomarker čije prisustvo se strogo vezuje za anoksične i sulfidne uslove u prisustvu svetlosti (eufotična zona *euksinia*) i ukazuje na anoksično/oksidacioni prelaz (privremeni) i nalazi se na manje od 25 m dubine, a sa velikom verovatnoćom, na manje od 12 m dubine.

Renierapurpuran, renieratan i β -renierapurpuran su *Chromatiaceae* biomarkeri sa mogućim uticajem cianobakterija sinekoksantin (*cyanobacterial synechoxanthin*) iz porodice renierapurpurana. Iako izorenieratan može, u principu, biti izvedene iz *actinobacteria*, u ovim BCF biomarkera skoro sigurno proizlaze iz sulfid-oksidacione fototrofične zelene sumporne bakterije (*Chlorobiaceae*).

Do nedavno, jedino poznati prekursori karotenoida renierapurpuran-a i renieratan-a su diaromatični karotenoidi renierapurpurin i renieraten izolovani iz morskih organizama (Schaeffle *et al.*, 1977).

2.8. INDIKATORI SALINITETA

Kako se jezerska sredina odlikuje relativno niskim vodenim stubom, slabim promenama u strujanju vode i velikim površinama na kojima se odvija sedimentacija, u nekim slučajevima ona može da sadrži izvestan salinitet, po čemu se približava odlikama morske sedimentacione sredine. Jezera su najčešće slatka (sadržaj soli do 0,10 ‰), mada mogu biti i zaslanjena (sadržaj soli od 0,10 do 0,35 ‰) i slana (sadržaj soli preko 0,35 ‰). Kod zaslanjene i slane jezerske vode postoje vertikalne razlike sa porastom saliniteta po dubini. Jezera se odlikuju potpuno specifičnim uslovima sedimentacije, koji uslovljavaju zonarni raspored klastičnog materijala, pesak i šljunak uz obalu, a sedimenti finijeg sastava su u dubljim delovima basena. Jezerska slojevitost jasno je ispoljena, kako u pogledu sortiranosti materijala, tako i u pogledu granica između slojeva. Najčešće se obrazuju serije sedimenata malih debljina, sačinjene od konglomerata, raznih vrsta peščara, glina i alevrolita, kao i karbonatne stene, pre svega

laporci, a ređe i krečnjaci. Stene organskog porekla znatno su manje zastupljene nego u morskim sredinama. Jezerske sredine su veoma pogodne za akumulaciju biljnog materijala i postanak ugljeva, tako da je najveći broj današnjih ugljonosnih basena jezerskog porekla.

2.8.1. Neorganski parametri

U jezerskim sedimentima stepen evaporacije se može objasniti preko Sr/Ca i Sr/Ba odnosa koji su regulisani salinitetom (Zhu *et. al.*, 2002). Smanjenje stope evaporacije je povezano sa Sr/Ba odnosom koji zavisi od saliniteta fluida. Tokom suve, aridne klime količina padavina je smanjena dok salinitet jezerske vode postepeno raste.

Ako govorimo o epikontinentalnim basenima interesantni su sledeći indikatori stepena evaporacije. Flor je indikator umerene evaporacije koji je vezan za dolomitne – sulfatne facije u mnogim epikontinentalnim basenima. BaSO₄ komponenta sa celezitom je post remobilisuća kao rezultat diagenetskih i epigenetskih procesa pod povećanim redukcionim uslovima. Mg, Ca, F, Cl, S, Sr i Ba su najznačajniji elementi za karakterizaciju evaporacije u epikontinentalnim basenima.

Trendovi La/Lu odnosa definišu slanu do hiperslanu sredinu taloženja. Salinitet raste u sulfatnim dolomitnim sedimentima i pokazuju male vrednosti u silikaklastičnim i organskim sedimentima.

Triplet elemenata Zn, Cu i Pb pružaju bolji prikaz redoks režima i njegove tranzicije od evaporita do organske materije u facijama. Cink i gvožđe u prirodi su isključivo u bivalentnim stanjima i imaju oštre pikove u redukcionim i oksidacionim režimima respektivno. Bakar je inkorporiran u izvesnoj meri u disulfide dok su oksidi gvožđa i olova vezani za sulfide i karbonatne minerale. Ovakva pojava je zabeležena u morskim kopnenim sredinama gde je do tranzicije došlo zbog promene u redoks uslovima i stepena mobilizacije. U hemijsko-fizičkim mirnim režimima (npr. hladnim močvarama) bazični metali su fiksirani. Fluvijalna drenaža i fluktuirajući nivo vode su povezani sa remobilizacijom elemenata ka povećavanju koncentracije Cu i Pb više nego Zn (Brookins, 1987). pH vrednost ne varira mnogo i uglavnom se kreće preko 7 kao indikator prisustva karbonatnih i sulfatnih minerala. Ovo je takođe indikator prisustva Fe, Cu, Zn i Pb. Ovaj pH režim nije vezan samo za hemijske već i za detritne materijale gde illit–smestit slojevi su jedini filosilikati. Smestit se razvija zasebno u evaporativno-

karbonatnim sekvencama gde su kaolin i ilit u neposrednoj blizini (Dill *et al.*, 2005). Smestit se formira pod više alkalnim uslovima dok kaolin se pojavljuje u više kiselim režimima osiromašenih fluida (Weaver, 1989).

2.8.2. Organski parametri

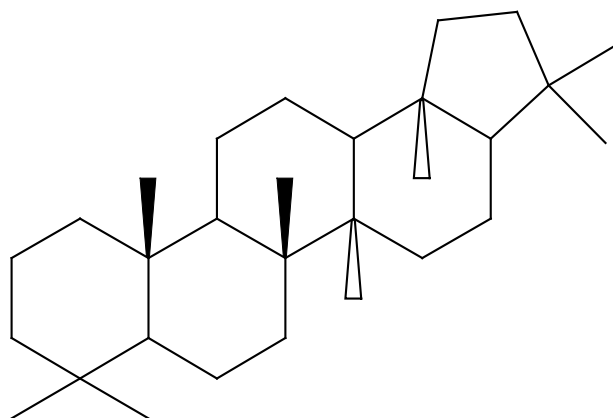
Pod hiperslanim sredinama podrazumevaju se sredine taloženja u kojima salinitet iznosi preko 350 ‰ i za njih su karakteristične zajednice *Halophilic Archaea*, kao što su *Halobacterium*, *Haloferax*, *Haloarcula* i *Halococcus* (Oren, 1993).

C/S odnos je bitan indikator paleosaliniteta. Kako su u slatkoj vodi koncentracije sulfata mnogo manje nego u slanoj, morskoj vodi, to C/S odnos ima veće vrednosti u slatkovodnim sedimentima u poređenju sa marinskim (Berner i Raiswell, 1984).

Neka istraživanja su pokazala da je u raspodeli steranskih biomarkera, u uzorcima formiranim u sredinama taloženja sa povećanim salinitetom, dominantan C₂₈ regularni steran, sa zastupljenošću više od 30 % u ukupnoj raspodeli C₂₇-C₂₉ sterana. U sedimentima formiranim u hiperslanim sredinama i C₂₇ regularni steran je zastupljen u relativno velikoj količini, većoj od 30 %, što ukazuje da su u takvim sedimentacionim sredinama alge dominantan izvor organske materije (Peters *et al.*, 2005). Takođe, C₂₈ regularni steran može se koristiti kao indikator za organsku materiju formiranu u slanim jezerskim facijama (Yangming *et al.*, 2005), a njegovo poreklo dovedeno je u vezu sa *Halophilic* mikroalgama (Volkman *et al.*, 1998).

2.8.2.1. Gamaceran

Gamaceran je C₃₀ pentaciklični terpan (Slika 23) koji je često prisutan u uzorcima iz hiperslanih marinskih i nemarinskih sredina taloženja (Peters *et al.*, 2005), pa se u organsko-geochemijskoj interpretaciji koristi kao indikator hiperslanih sredina taloženja (de Leeuw i Sinnighe Damsté, 1990).



Slika 23. Struktura gamacerana.

Relativno velika količina gamacerana najčešće se dovodi u vezu sa hiperslanim sredinama taloženja, mada postoje podaci da u nekim sedimentima koji su staloženi u hiperslanim uslovima gamaceran nije identifikovan što se objašnjava činjenicom da prekursorski organizmi nisu opstali u takvim hiperslanim uslovima (Brassel *et al.*, 1988; ten Haven *et al.*, 1989). Gamaceran je identifikovan u uzorcima koji su formirani u slatkim vodama, što se posebno odnosi na jezerske sedimente. Tokom formiranja sedimentata u jezerima može doći do stratifikacije vodenog stuba usled razlike u temperaturi, naročito u toku letnjih meseci, pa se značajna količina gamacerana u takvim sredinama povezuje sa izraženom stratifikacijom vodenog stuba (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995).

2.8.2.2. Policiklični alkani tipa sterana

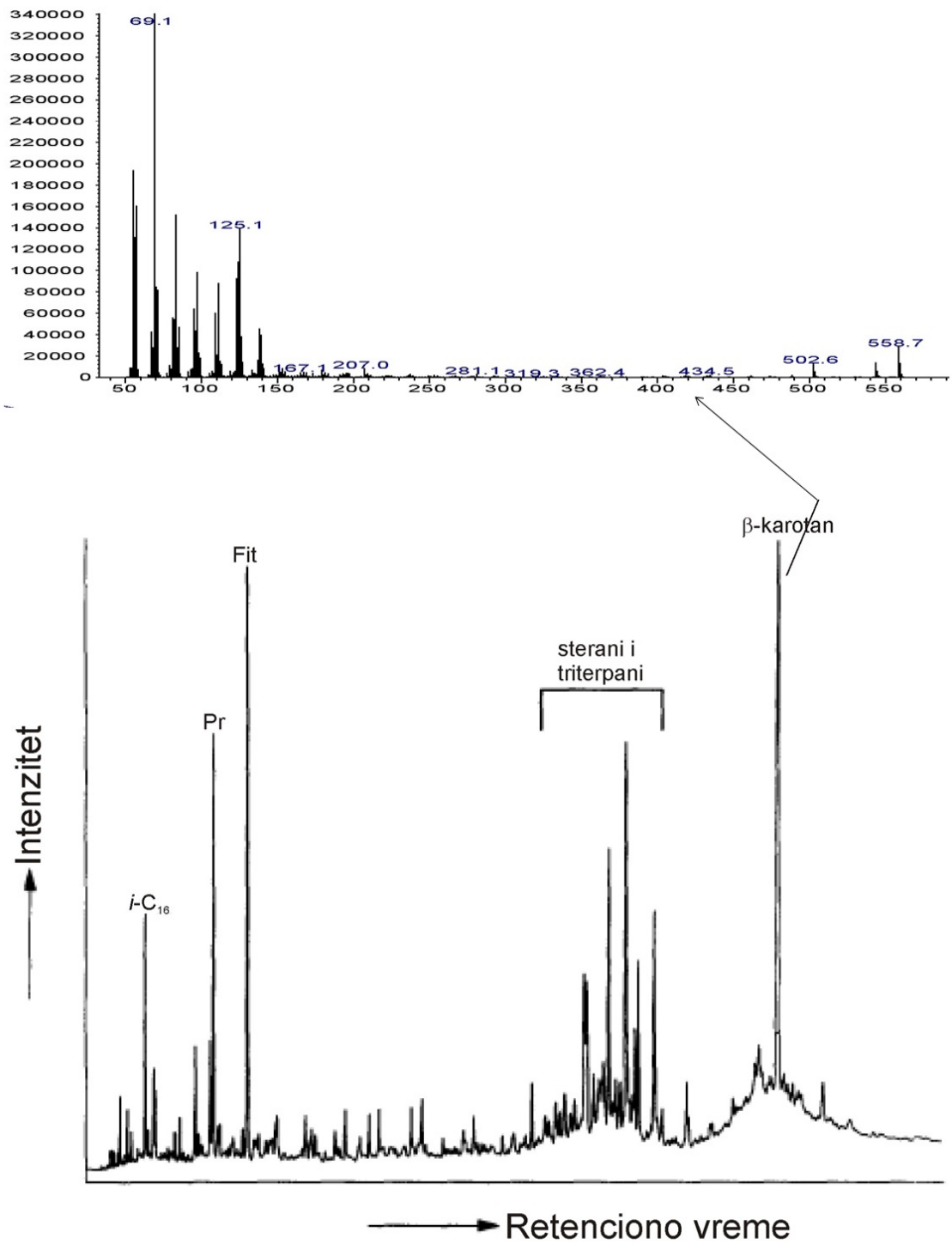
Relativno učešće regularnih C_{27} , C_{28} i C_{29} steranskih homologa, osim kao izvornih indikatora, mogu da se koriste u proceni sredine taloženja. Neka istraživanja su pokazala, da je u raspodeli steranskih biomarkera, u uzorcima formiranim u sredinama taloženja sa povećanim salinitetom, dominantan C_{28} regularni steran, sa zastupljenošću više od 30% u ukupnoj raspodeli C_{27} - C_{29} regularnih sterana.

Vrlo poznata i često prisutna komponenta u bitumenima i naftama je neregularni izoprenoidni alkan **skvalan**. Skvalan se sastoji od dve C₁₅ izoprenske jedinice povezane rep-rep vezom. Logični prekursori skvalana nalaze se u mnogim organizmima, mada se u organsko-geohemijskoj literaturi *Archaea* navodi kao glavni izvor ovog jedinjenja. Skvalan je prisutan u neutralnim lipidnim frakcijama mnogih *Archaea*, a posebno u *Halophilic archaea* i njegova količina je najveća u uzorcima bitumena sedimenata ili nafti koji su nastali u slanim jezerima. Stoga se skvalan najčešće interpretira kao izvorni biomarker za *Halophilic archaea*, i kao indikator hiperslanih sredina taloženja (ten Haven *et al.*, 1988; Grice *et al.*, 1998).

2.8.2.3. β -karotan

β -karotani i srodni karotenoidi su veoma specifični za jezerske uslove taloženja. U većini uzoraka sedimentnih stena β – karotan je prisutan u tragovima i po obilnosti je sličan tipičnim cikličnim biomarkerima. Njegova prisutnost (Slika 24) ukazuje na postojanje slane jezerske sredine (Tabela 11) ili vrlo redukcionu morskou (Tabela 10).

Za prekursore β -karotena i očuvanje karotenoidnog skeleta najpogodnije su izrazito redukcionu do anoksične mirne, karbonatne sredine taloženja sa povišenim salinitetom, ali ne hiperslane. To ukazuje da je hiperslana anoksična sredina manje povoljna za prekursore β -karotena i/ili očuvanje njegovog skeleta (Grba *et al.* 2013).



Slika 24. Hromatogram zasićene frakcije ugljovodonika u kojem dominira β-karotan sa masenim spektrom β-karotana.

Tabela 11. Biomarkeri i neorganski indikatori slane do hiperslane sredine taloženja

	BIOMARKERI	KOMENTAR
SLANE DO HIPERSLANE SREDINA TALOŽENJA	Gamaceran	<p>Visoko relativno učešće u odnosu na C₃₀ hopan je karakteristično za hiperslane sredine taloženja.</p> <p>Visoke vrednosti za gamaceranski indeks ukazuju na izraženu stratifikaciju vodenog stuba za vreme taloženja (Sinninghe Damste <i>et al.</i>, 1995; Fu <i>et al.</i>, 1990).</p> <p>Indikator je plitkih jezerskih basena zatvorenog tipa (Underfilled lake basins) (Powell, 1986).</p>
	Pristan/fitan	<p>Veoma niske vrednosti (< 0,5) u uzorcima nafte i ekstrakata stvaranih u hiperslanim uslovima taloženja (zbog doprinosa <i>halophilic</i> bakterija kao izvora fitana) (ten Haven <i>et al.</i>, 1988).</p> <p>Veoma niske vrednosti (< 0,1) su karakteristične za većinu hiperslanih jezerskih sredina taloženja (ten Haven <i>et al.</i>, 1988).</p> <p>Vrednosti < 0,6 su tipične za anoksične često hiperslane jezerske sredine taloženja (Peters <i>et al.</i> 2005).</p>
	β-karoten	Prisustvo – slana sredina taloženja (Jiang i Fowler, 1986).
	Sq	<p>Skvalan je tipčan indikator slane do hiperslane sredine taloženja.</p> <p>Vrednosti odnosa Sq/n-C₂₆ oko 2 ukazuju na sredine sa veoma velikim sadržajem soli (Wang i Fu, 1997; Yangming <i>et al.</i>, 2005).</p>
	C ₂₂ n-alkan	Obično se veća zastupljenost C ₂₂ n-alkana povezuje sa hiperslanim sredinama (ten Haven <i>et al.</i> , 1988).
	C ₂₈ regularni steran	Ako je zastupljenost veća od 30 % u ukupnoj distribuciji C ₂₇ –C ₂₉ regularnih steranskih homologa (Wang i Fu, 1997; Yangming <i>et al.</i> , 2005).
	C/S	C/S odnos ima veće vrednosti u slatkovodnim sedimentima u poređenju sa marinskim (Berner i Raiswell, 1984).
	Li/Na	Porast odnosa Li/Na potvrđuje prisustvo duboke podzemne vode u prihrani slanih jezerskih sredina (Volkova, 1998).
	B/Al	Ukoliko dati parametar prelazi vrednost od 0,005 indikator je slane sredine sedimentacije (Moine <i>et al.</i> 1981).
	Na ₂ O/K ₂ O	Postepeno povećanje ovog paramera može biti posledica povećanja saliniteta sredine sedimentacije.
	Sr/Ca i Sr/Ba	Odnosa zavisi od stepena saliniteta (Zhu <i>et al.</i> , 2002).
	Sr/Ca	Za identifikaciju slanih vodenih sredina koristi se Sr/Ca odnos.

3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LOPARSKOG BASENA

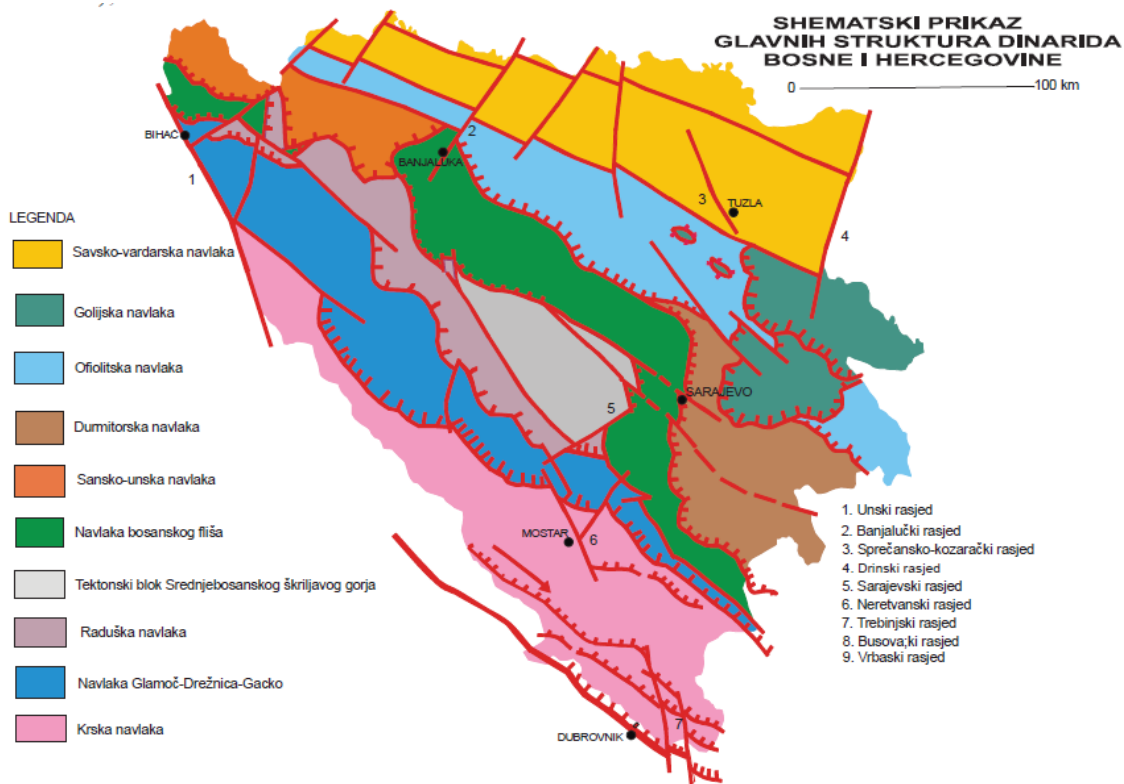
U strukturi Dinarida značajnu ulogu imaju neogene marinske do slatkovodne naslage nastale nakon izdizanja Dinarida za vreme eocenske deformacijske faze. Neogeni bazeni Unutrašnjih Dinarida, nastali između Dinarske ofiolitske i Savskovardarske zone (Tuzlanski Basen, Gračanica, Banjalučki Basen. i dr.) prikazani su na Slici 25.

Dinaridska ofiolitna zona pokriva najveći deo Unutrašnjih Dinarida, a izgrađena je od sledećih jedinica (Pamić, 1982; Pamić *et al.*, 1998, 2000):

- a) Radiolaritna formacija, srednje/gornjo trijaske do donjokredne starosti, predstavlja sloj-na-sloj sekvencu izgrađenu pretežito od radiolarita i šejlova s podređenim mikritima i bazaltima.
- b) Gornjojurski olistostromski ofiolitni melanž ili divlji fliš («wildflysch»), u starijoj literaturi poznat kao dijabaz-rožna formacija, ima debljinu veću od 1 km. Ova formacija predstavlja haotičnu tvorevinu izgrađenu od siltno-glinovitog matriksa sa fragmentima grauvaka, ofiolita i podređeno rožnjaka, glinaca, škriljaca i egzotičnih vapnenaca koji su uglavnom trijaske starosti. Gornji deo melanža je metamorfiran kao rezultat konduktivne toplote nastale obduciranjem vrućih i mladih ultrabazičnih geoloških tela. Ovaj metamorfizam je gornjojurske starosti.
- c) Ultrabazični masivi su sačuvani kao relikv okeanske kore koja pliva na debelom ofiolitnom melanžu (delovi planina Konjuh, Ozren). Delovi ultramafita (lerzolit i harzburgiti) su serpentinirani. Gornji delovi ofiolitnih sekvenci su bili erodirani kada se stvara kora raspadanja serpentinita obogaćena kobaltom i niklom (područje Gornjih Živinica). Preko kore raspadanja talože se mlađe sedimentne kontinentalne i marinske formacije.
- d) Sedimentne formacije koje leže transgresivno preko ofiolita mogu se izdvojiti u dve glavne formacije: Pogarska formacija (Jovanović, 1957) i platformni vapnenci kod Olova i na Vijencu kod Lukavca.

Litofacijalne funkcije ovih bazena su, zbog intenzivnih orogenih delovanja u tom razdoblju i cikličnih izmena uslova sedimentacije, veoma raznovrsne, ali generalno dominiraju klastiti svih tipova (glina, lapori, peščari, konglomerati i dr.) sa karbonatnim

sekvencama (vapnenci) i izraženim fazama formiranja ugljenih naslaga. Navlake proizašle kretanjem dinarskog dela Tetisa, koje se karakterišu kompleksnom geometrijom i značajnom daljinom transporta (Bosanskog fliša, Ofiolitna i Savsko-varždarska zona).



Slika 25. Glavne strukture Dinarida Bosne i Hercegovine.

Savsko-varždarska zona je prostor između južne Tisije i unutrašnjih Dinarida (Severna Bosna), koji je uglavnom pokriven neogenim sedimentima Panonskog bazena. Pre-neogene formacije su sačuvane na području Trebovca i Majevice. U Savsko-varždarskoj zoni su prisutne gornjokredne do paleogene flišne jedinice koje su intrudirane paleogenim granitoidima, zatim ofiolitne jedinice, tektonizirani melanž i bimodalni vulkanizam.

Post-orogene oligocenske, neogene i kvartarne formacije. U sadašnjoj strukturi Dinarida važnu ulogu imaju oligocensko-miocenske marinske do slatkovodne naslage nastale nakon finalnog strukturiranja Dinarida za vreme eocenske deformacijske

faze. U Bosni i Hercegovini ima preko 150 malih i velikih slatkovodnih bazena sa naslagama uglja, od čega su u Federaciji Bosne i Hercegovine najpoznatiji Sarajevsko-zenički, Bugojanski, Kamengradski, Livanjski, Tuzlanski i Mostarski.

U okviru područja Federacije Bosne i Hercegovine, u izdvojenim slatkovodnim neogenim bazenima, izdvojene su naslage predstavljene laporovito-glinovitim sedimentima, ređe konglomeratima, pešćarama, vapnencima i ugljevima koji se eksploatišu. Najčešće, kao pokrovne naslage, u okviru ovih bazena konstatirani su plio-kvartarni peščari i glinoviti peščari sa šljunkovima.

3.1. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISTRAŽNOG PROSTORA

Istražni prostor smešten je u depresiji između glavnog grebena Majevice na jugu i severne Majevice, na severu (izgrađen od ranopaleogenih sedimenata). Ovde su jezerski sedimenti otkriveni na većoj površini (oko 230 km²), nego u drugim područjima. Mlađim sedimentima prekriveno je samo oko 10 km² površine. U hidrogeografskom pogledu prostor predviđen za istraživanje predstavlja, u krajnjoj liniji, slivno područje reke Save. Najveći rečni tok i glavna reka koja drenira vode sa ovog terena je reka Gnjica, sa svojim pritokama Šibošničkom i Jablaničkom rekom. Reka Gnjica zahvata 70 % navedenog područja i pokriva centralni i zapadni deo basena. Druga po značaju je reka Janja sa svojom pritokom Labuckom (drenira vode istočnog dela basena).

Ovo područje u literaturi se naziva "Loparski" ili ređe, "Šibošničko-Loparski basen". Tvorevine pretpostavljene *oligocenske starosti (Ol)* kontinuirano se iz tuzlanskog nastavljaju u loparsko područje i skoro su identičnih litoloških osobina (http://fmpvs.gov.ba/texts/177_665_283_b.pdf).

Ako posmatramo geološki profil Loparskog basena (Prilog A) može se napraviti sledeća podela:

Tvorevine pretpostavljene *oligocenske starosti (Ol)* kontinuirano se iz tuzlanskog nastavljaju u loparsko područje i skoro su identičnih litoloških osobina uz varijacije pomenute kod prethodnog prikaza.

Lipovački krečnjaci predstavljaju ekvivalent Slavinovičkim krečnjacima u tuzlanskom području. Ova formacija počinje sa 15 m (konkordantno preko oligocenske jedinice) peščara i konglomerata, zatim sledi paket deo 40 m izgrađen od peščara,

laporaca i glinaca, zatim 25 m laporaca, krečnjaka i listastih laporaca, pa 45 m sivih laporaca, slojevitih pločastih krečnjaka i dolomita.

Ugljunosna formacija razvijena je u krajnjem istočnom (Tobut, Mezgraja i Peljave) i ograničeno u zapadnom delu područja. To je jedinica koja nije razvijena u tuzlanskom području.

Podinski neproduktivni klastični sedimenti predstavljaju do 80 m debelu jedinicu pretežno masivnih raznobojnih konglomerata, peščara, alevrolita i glina. Sledi **zona sa ugljem** različite debljine, maksimalno do 100 m, sa ugljenim slojem, takođe, varijabilne debljine, od 1 do skoro 30 metara.

Preko ugljunosne jedinice leže povlatni laporci i glinci, sa retkim pločastim krečnjacima i peščarima, a mestimično i slojevima uglja. Debljina ovog dela formacije može biti i do 300 metara. Kao i u tuzlanskom području i ovde preko jedinica Lipovačkih krečnjaka i Ugljunosne formacije dolazi Sona formacija sa svojim članovima (serijama).

Crvena serija predstavlja jedinicu debljine od 80-350 m raznobojnih konglomerata i peščara (granulometrijskih karakteristika širokog raspona), zatim glinaca i laporaca, ređe tufitičnih peščara (fragmenti dacita, zrna kvarca, plagioklasa i biolita) i alevrolita, retko laporovitih krečnjaka i krečnjaka.

Trakasta serija ima debljinu do oko 400 m. Ovde je, u odnosu na tuzlansko područje, manje hemogenih, a više terigenih sedimenata. Na profilu u potoku Gnjice, najnižih 90 m stuba izgrađeno je od dolomitskih laporaca i laporaca, pri vrhu paketa ima filarenita i proslojaka tufova (analcimoliti) i retko sirlezita. Narednih 160 m stuba predstavljaju listasti i laminirani "bobičavi" oomikriti, oospariti, dolomitski laporci i laporci sa sirlezitom - proslojci do 10 cm. Završni deo stuba (55 m) grade konglomerati, peščari, peskovite gline i laporci.

Šarena serija i ovde predstavlja pretežno bočni ekvivalent Trakastoj seriji, ali ima znatno veće razviće nego u tuzlanskom području. U istočnom delu loparskog područja ova jedinica uglavnom gradi gornji deo stuba, dok na zapadu predstavlja jedini član Sone formacije. Izgrađena je od 70 - 200 m krupnozrnih do sitnozrnih peščara, konglomerata, glinovitih laporaca, alevrolita, glina i mestimično zelenih bentonitskih glina.

Jedinica "pločasti hemogeni krečnjaci" predstavlja završni član Sone formacije. Ovde počinje peščarima i sitnozrnim konglomeratima preko kojih dolaze laporci i pseudooolitični tankopločasti krečnjaci (oko 20 m), ukupne debljine do 100 m.

Nema novih podataka u odnosu na Tuzlansko područje. Prema ostacima sisara u ugljonoj formaciji susednih terena ista se tretira u rasponu gornji oligocen - donji miocem, a prema ostacima flore kao stariji miocem.

Crvena serija leži preko ugljonoj formacije dok preko najgornjeg člana Sone formacije tj. "pločastih hemogenih krečnjaka" kontinuirano leže sedimenti marinskog tortona. Najveći deo područja generalno predstavlja asimetričnu (južno-jugozapadno krilo je znatno strmije od suprotnog) sinklinalu, uz pojavu plikativnih formi nižeg reda (u oligocenskoj jedinici mestimično sa većim indeksima nabiranja).

Južni obod Loparskog basena ima markantan rased, duž kojeg se izdizao greben Majevice u posttortonskom periodu. Metarska do dekametarska kretanja duž raseda zapažena su kod istraživanja u ugljonoj formaciji u istom području. Jezerske tvorevine nisu pretrpele značajnije tektonsko sažimanje, izuzev na južnom-jugozapadnom krilu sinklinale. (Erić i Grubin, 2004).

3.2. POROZNOST GEOMEHANIČKIH STRUKTURA LOPARSKOG REGIONA

Tereni sa akviferima intergranularne i pukotinske poroznosti predstavljaju terene koje izgrađuju miocenski i oligomiocenski kompleksi u kojima se naizmenično smenjuju gline, peskovi, šljunkovi, peščari, konglomerati, laporci i vapnenci koji grade podinski deo neogenskih sedimenata. U okviru ovog hidrogeološkog kompleksa ostvareni su pretežno diskontinualni akviferi sa različitim, uglavnom niskim koeficijentom transmisibiliteta, te su pretežno niske vodopropusnosti, osim delova severne Majevice koji su izgrađeni od miocenskih vapnenaca. Ova kategorija terena predstavlja južne delove Panonskog bazena na granici sa unutrašnjom regijom - severno područje Majevice i Sarajevsko-zenički bazen.

4. PRETHODNA SAZNANJA

Severne padine Majevice privlačile su pažnju mnogih istraživača zbog pojava slanah voda i sličnog litostratigrafskog razvoja sedimentata sa sedimentima Tuzlanskog basena u kome se nalaze znatne naslage kamene soli. Prvi značajni podaci o geologiji ovog područja datiraju iz 1903. godine, kada je istraživač Katzer izneo konstataciju da dati lokalitet pripada sonoj formaciji donjo-miocenske starosti. Smatralo se da slano vrelo kod Šibošnice ukazuje na postojanje jednog dubljeg, srednjeeocenskog ležišta soli. Katzer ne izdvaja "sononosnu" seriju u ovom basenu. Po njemu "oligocen" Loparskog basena liči na fliš, i za odvajanje eocena od oligocena smatra da su pogodni glinci sa sitnim kuglicama gipsa od kojih stene izgledaju belo istačkane.

Katzer (1907) je publikovao geološku kartu razmere 1:75.000, list "Janja" kojom je obuhvaćena SI Majevice i deo Semberije. Iste godine daje niz podataka o geološkoj građi, tektonici i ekonomskoj vrednosti pojedinih ležišta uglja Ugljevičkog Basena.

Katzer je 1918. godine u okviru eocenskog sedimentnog kompleksa izdvojio 3 horizonta: (1) škrljavi, (2) izgrađen pretežno od lapora i (3) predstavljen peščarima.

Oppenheim (1908) je detaljno obradio eocensku faunu sa lokaliteta: Debelac, Arapovići, Uzunovići, Nikolića kuća i Anića konak. On je sa ovih lokaliteta opisao 33 vrste od kojih je 16 novih. Većina ovih formi odgovaraju vrstama iz srednjeg eocena Francuske, Italije i Z. Majevice, mada neke odgovaraju i gornjem eocenu.

Katzer (1918) opisuje ugljeve na severnim padinama Majevice i ugljene slojeve kod Lamešića. Na osnovu izvesnih litoloških karakteristika kao i superpozicionih odnosa, smatra ih oligocenskim.

Laskarev (1925) smatra, na osnovu određene vrste *Atracotherium minus* CUV., da ugljonosna serija Ugljevika pripada gornjem oligocenu-hatjanu. Luković (1929) se ne slaže sa Katzerovom podelom eocena i u okviru eocena izdvaja pet horizonata. Prema ovom autoru eocenske naslage započinju sa grubim peščarima i konglomeratima (I horizont) preko kojih leže sedimenti II horizonta, a predstavljeni su glincima i laporcima znatne debljine. Sledeći, III horizont izgrađuju flišni sedimenti sa brojno očuvanom faunom i pojavama ugljenih slojeva. Banke sivog liskunovitog peščara koji leže preko flišnih sedimentata Luković izdvaja kao IV horizont. Po istom autoru na

ovom prostoru eocen se završava serijom glinaca i laporaca dobro uslojenih sa čestim pojavama globulica gipsa.

Loparski basen je tokom Oligocena i donjeg i srednjeg Miocena bio deo istog sedimentacionog prostora kao i Tuzlanski Basen koji sadrži slanu formaciju koja se eksploatiše već decenijama. Prethodna i nedavna geološka istraživanja pokazala su da se iste geološke jedinice javljaju u Tuzlanskom i Loparskom basenu, ali za sada komercijalni depoziti halita nisu pronađeni u Loparama.

„Detaljnim geološkim istraživanjima sone formacije ležišta Tetima kod Tuzle u periodu 1971-1983 god. (Jovanović i Jovanović, 1984) konstatovali su da ova formacija ne sadrži nikakve mikropaleontološke ostatke. Na osnovu tog podatka Jovanović (1980) i Čičić i Jovanović (1987) smatraju da sona formacija predstavlja produkt sedimentacije u slanom jezeru tokom gornjeg burdigala-helveta odnosno donjeg miocena.

Tokom srednjeg miocena morski režim sedimentacije na prostoru Bosne i Hercegovine egzistirao je jedino u severnoj Bosni. To more predstavljalo je južni obod Centralnog Paratetisa koji je početkom sarmata izolovan od svetskog mora zbog čega je došlo do njegovog oslađivanja. Sarmatski sedimenti različitih facijalnih obelžja pružaju se između Centralne ofiolitske zone na jugu, reke Drine, Save i Une. Litofacijalne i biofacijalne odlike ovih sedimenata istražene su kako na izdancima tako i u profilima dubokih bušotina na osnovu čega je izvršena rekonstrukcija osobina sarmatskog mora. Ustanovljeno je da je obalska linija tog mora bila dosta razučena i da je pored poluostrva u moru bilo i nekoliko krupnijih ostrva. Salinitet morske vode je opadao od starijeg ka mlađem volinu, a krajem donjeg sarmata iznosio je svega oko 16 promila. More je bilo toplo sa temperaturom koja je slična subtropskim morima. Pored delova mora koji su imali povoljan hidrodinamički režim i oksidaciona svojstva, bilo je i sedimentacionih prostora sa redukcionim obeležjima odnosno mirnom vodom (delovi Tuzlanskog Basena, severno Potkozarje, okolina Ugljevika). Dubina mora kretala se uglavnom u okvirima plićeg sublitorala odnosno nije prelazila 100 m.

Nalaskom mikroforaminifera u sonoj formaciji na izdancima kod Gradine u Tuzli (Vrabac, 1991) dokazano je njeno morsko poreklo. Novi rezultati mikropaleontoloških istraživanja terena Hrvatske (Ćorić *et al.*, 2008) i Tuzlanskog Bazena (Vrabac i Ćorić, 2008) svedoče da početak transgresije Paratetisa na prostoru

severne Bosne nije vezan za donji miocen (karpata) nego za srednji miocen odnosno donji baden.

Tuzlanski basen je tokom miocena predstavljao južni obod Centralnog Paratetisa. U ovom bazenu su paleontološki dokazane naslage karpata, badena, sarmata, panona i ponta ukupne debljine oko 2300 m. Karpata je u istočnom delu Tuzlanskog bazena predstavljen sonom formacijom, dok u zapadnom delu bazena klastičnim sedimentima koji odgovaraju foraminiferskoj zoni *Globigerinoides bisphericus* i *Pappina primiformis* (Petrović, 1979.). U ovoj formaciji zastupljeni su: kamena so, trakasti laporci, anhidrit, gips i slojevi tufova. Proslojci trakastih laporaca sadrže vrlo retke foraminifere (Vrabac, 1991) i nanoplankton (Ćorić i Vrabac *et al.*, 2006), što je omogućilo definisanje geneze sone formacije. Debljina sone formacije iznosi oko 600 m. Panon čine glinoviti laporci i slabo vezani kvarcni peščari. Od fosilnih ostataka najveći biostratigrafski značaj imaju kongerije koje su omogućile izdvajanje starijeg i mlađeg panona. Rezultati ovih i napred navedenih mikropaleontoloških istraživanja predstavljaju osnovu za korekcije postojećih geoloških i paleogeografskih karata kao i za izradu novih detaljnih geoloških i paleogeografskih karata severne Bosne”.

(http://www.geologija.ba/index.php?option=com_content&view=section&layout=blog&id=11&Itemid=57)

5. PLAN ISTRAŽIVANJA

Iako su sedimenti na području Loparskog neogenog basena bili predmet mnogobrojnih ispitivanja (videti prethodno Poglavlje), dosadašnja istraživanja nisu obuhvatala istovremeno detaljno geohemijsko ispitivanje neorganskog i organskog dela sedimentata primenom savremenih instrumentalnih metoda. Sa fundamentalnog aspekta proučavanje Loparskog basena je značajno budući da je on pogodan model za geohemijsku karakterizaciju sedimentata iz slane sredine sedimentacije. Zbog visokog nivoa saliniteta, slana/hiperslana okruženja se često odlikuju karakterističnim mikrobiološkim zajednicama koje mogu da tolerišu visok sadržaj soli. Kao rezultat toga, postoje biomarkeri tipični za slane/hiperslane sredine. Osim navedenog, takve sredine odlikuje stratifikacija vodenog stuba sa izraženom anoksijom, što pogoduje očuvanju organske supstance i pruža mogućnost za identifikaciju različitih organskih molekula, a posebno onih koji su osetljivi prema kiseoniku i zbog toga imaju nizak potencijal za očuvanje u sedimentima.

Ispitivanje uzoraka sedimentata iz celog vertikalnog profila bušotina POT 1 i POT 3 daje mogućnost paleorekonstrukcije uslova koji su vladali u sredini taloženja tokom stvaranja ispitivanih sedimentata i u tom cilju planirano je da se ispita količina i sastav neorganskog dela, kao i količina, sastav, tip i stepen maturisanosti organske supstance. Pored toga, cilj rada je bio da se utvrdi koji su biomarkeri i biomarkerski parametri najosetljiviji na promene u sedimentacionoj sredini. Na kraju, procenjen je potencijalni uticaj istražnog područja na medije životne sredine, naročito vodu i zemljište, na osnovu atmosferskog delovanja na stene.

U cilju realizacije postavljenih zadataka sačinjen je sledeći plan rada.

- Priprema HCl koncentrata radi uklanjanja neorganskog ugljenika prisutnog u obliku karbonata i hidrogenkarbonata,
- Određivanje ukupnog organskog ugljenika iz HCl koncentrata,
- Izolovanje rastvorne organske supstance, bitumena ekstrakcijom po Soksletu,
- Razdvajanje bitumena hromatografijom na koloni na frakcije zasićenih i aromatičnih ugljovodonika i polarnih NSO jedinjenja (jedinjenja sa azotom, sumporom i kiseonikom),

- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska (GC-MS) analiza *n*-alkana i izoprenoidnih alifatičnih alkana na osnovu fragmentograma jona m/z 71,
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza sterana i diasterana na osnovu fragmentograma jona m/z 217,
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza terpana na osnovu fragmentograma jona m/z 191,
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza β -karotana na osnovu fragmentograma jona m/z 125,
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza monoaromatičnih i diaromatičnih karotenoida na osnovu fragmentograma jona m/z 119+120; m/z 133+134,
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza diaromatičnih karotenoida sa jednim ili dva dodatna aromatična prstena na osnovu fragmentograma jona m/z 221 i 223; m/z 237,
- Određivanje sadržaja metala indukovanom kuplovanom plazmom sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP-OES),
- Određivanje kvalitativnog sastava mineralnog dela sedimenata rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD) i
- Primena statističkih modela, kao što su korelaciona i faktorska analiza, u interpretaciji rezultata (R software (Package "GcDkit").

6. EKSPERIMENTALNI DEO

6.1. PRIPREMNA ISTRAŽIVANJA

Program osnovnih geoloških istraživanja evaporita na području Lopara izvršen je u periodu od 27.12.2002. do 03.02.2004. od strane preduzeća RIO SAVA MINING doo iz Lopara, ul. Braće Gligorevića 2, Republika Srpska, BiH.

Preduzeće Rio Sava Mining iz Lopara, kao nosilac istraživanja na istražnom prostoru dobijenom od Ministarstva energetike i rudarstva Republike Srpske (rešenje broj Up/I-05-310-199/02 od 08.07.2002.), otpočelo je sa geološkim istraživanjima u drugoj polovini 2002., da bi krajem iste godine počelo i istražno bušenje, koje je završeno sredinom februara 2004. Istražni prostor obuhvata područje severno od planine Majevice, između mesta Humci na zapadu i Priboja na istoku sa najvećim mestom Lopare, koje se nalazi u središnjem delu basena, po kome je basen i dobio ime. Ukupna površina prostora predviđenog za istraživanje iznosila je 89,23 km². Pored početnih istraživanja u fazi rekognosciranja terena, kada je prikupljen jedan broj uzoraka, sva istraživanja (obilazak terena, prikupljanje uzoraka za hemijska i geohemijska istraživanja i istražno bušenje) izvršena su u periodu od oktobra 2002 do februara 2004.

Hemijske analize kompozitnih uzoraka iz bušotina i analize uzoraka sa površine terena rađene su u laboratoriji Lakefield Research Ltd. u Kanadi, a rezultati analiza su stigli zaključno sa aprilom 2004. Istražno bušenje je vršeno na 5 lokacija (bušotine POT 1 do POT 5). U okviru ovog rada ispitivanje je obuhvatilo 46 neogenih jezerskih sedimenata Loparskog basena (Bosna i Hercegovina) iz istražne bušotine POT 1 i POT 3 sa dubina do 196, odnosno 344 m respektivno.

6.2. PRIPREMA UZORAKA I PREGLED PRIMENJENIH METODA

6.2.1. Priprema uzoraka

Priprema uzoraka je rađena na Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu. Iz bušotina je uzimana četvrtina jezgra tačkastim metodom. Materijal svake probe je homogenizovan, a zatim je izdvojen

srednji uzorak za ispitivanja. Uzorak je osušen na 105 °C, grubo usitnjen mlinom (trostepeno sukcesivno drobljenje do GGK 2,36 mm) zatim je naknadno urađena pulverzacija do krupnoće - 63 µm.

6.2.2. Primenjene metode

Grupni organsko-geohemijski parametri su određeni na osnovu rezultata elementarne analize, dok za određivanje sadržaja bitumena i ugljovodonika je primenjena ekstrakcija po Soksletu (Soxhlet) i hromatografija na koloni. U frakciji zasićenih i aromatičnih ugljovodonika gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom tehnikom (GC-MS) detaljno su analizirani sledeći biomarkeri: *n*-alkani, izoprenoidni alifatični alkani, policiklični alkani tipa sterana i terpana, β-karotan, monoaromatični i diaromatični karotenoidi i dr. Na nekoliko reprezentativnih uzoraka stena izvršena su petrografska ispitivanja optičkim mikroskopom na tankom sloju. Kvalitativni sastav mineralnog dela sedimenta je određen rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD), a sadržaj makro-, mikroelemenata i elemenata retkih zemalja atomskom emisijom spektrometrijom sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-AES).

6.2.2.1. Određivanje elementarnog sastava

Sadržaj organskog ugljenika (C_{org}), sumpora (S) i azota (N) određen je elementarnom analizom spraćenog suvog uzorka sedimenata nakon uklanjanja karbonata pomoću razblažene hlorovodonične kiseline (1:3 v/v). Merenja su obavljena na aparatu Vario EL III, CHNOS Elemental Analyzer, Elementar Analysen systeme GmbH.

6.2.2.2. Određivanje sadržaja bitumena

Rastvorna organska supstanca (bitumen) izolovana je iz sedimenata ekstrakcijom po Soxhlet-u azeotropnom smešom metilen-hlorida i metanola ($1850\text{ cm}^3 : 145\text{ cm}^3$, tačka ključanja $T = 37\text{ °C}$). Ekstrakcija je trajala do obezbojavanja rastvora u Soxhlet-ovom nastavku. Po završetku ekstrakcije najveća količina rastvarača iz balona je udaljena pomoću rotacionog vakuum-uparivača. Ostatak je kvantitativno prenešen u vegeglase poznate mase i sušen u struji vazduha u digestoru, a zatim je masa

ustaljena sušenjem u eksikatoru. Dobijena masa predstavlja količinu slobodnog bitumena u uzorcima sedimentnih stena.

6.2.2.3. Izolovanje ugljovodoničnog koncentrata iz bitumena

Princip izolovanja ugljovodoničnog koncentrata iz bitumena podrazumeva primenu hromatografije na stubu (Slika 26). Frakcije se eluiraju prema rastućoj polarosti.

Odmereno je 30 mg bitumena. Odmereni uzorak rastvori se u čašici u minimalnoj količini hloroforma, a zatim prekrije tankim zaštitnim slojem silikagela i ostavi da rastvarač ispari u struji vazduha. Za formiranje adsorpcionog stuba, na 30 mg bitumena, odmeri se 8,65 g silikagela i 6,35 g Al_2O_3 , prethodno aktiviranih na 150-160 °C. Hromatografski stub se formira tako što se unosi suspenzija silikagela u *n*-heksanu u staklenu kolonu sa teflonskom slavinom na čijem je dnu komadić pamuka (vate), prethodno ispran (odmašćen) pomoću *n*-heksana. Na silikagel dodaje se Al_2O_3 . Uzorak bitumena se zatim na kolonu nanosi „na čvrsto”.

Eluiranje se uzvodi sledećim rastvaračima: 30 cm³ *n*-heksana (odnosno onoliko ml koliko je mg bitumena), 90 cm³ smeše *n*-heksan/benzen u odnosu 3:1 (odnosno 3 puta više cm³ od *n*-heksana), 90 cm³ smeše *n*-heksan/benzen u odnosu 1:1 (odnosno 3 puta više cm³ od *n*-heksana) i benzena čija se zapremina određuje pomoću formule: $V=2r\pi h$, gde je *r* poluprečnik kolone, a *h* visina stuba adsorbensa. Svi eluati se sakupljaju zajedno u balon od 500 cm³.

Pošto su frakcije eluirane, najveća količina rastvarača iz balona se ukloni pomoću rotacionog vakuum-uparivača. Ostatak se kvantitativno prenese u vegeglas poznate mase. Poslednji tragovi rastvarača uklone se na sobnoj temperaturi u struji vazduha. Iz razlike masa vegeglasa sa ugljovodonicima i praznog vegeglasa odredi se količina ovih frakcija. Izdvojeni koncentrat je analiziran primenom gasnohromatografsko-masenospektrometrijske tehnike.



Slika 26. Hromatografske kolone sa formiranim adsorpcionim stubom i nanetim uzorkom bitumena.

6.2.2.4. Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza (GC-MS)

U ugljovodoničnim koncentratima izolovanim iz bitumena ispitivanih sedimentnih stena gasnohromatografsko-masenospektrometrijski (GC-MS) analizirani su *n*-alkani, izoprenoidni alifatični alkani i policiklični alkani tipa sterana i terpana.

Upotrebljeni GC-MS sistem sastojao se od gasnog hromatografa Agilent 7890A GC (kapilarna kolona 30 m x 0,25 mm; stacionarna faza HP5-MS, debljine filma 0,25 μ m; noseći gas helijum brzine protoka 1,5 cm³/min) kuplovanog sa kvadripolarnim masenim detektorom Agilent 5975C (energija jonizujućih elektrona 70 eV) (Slika 27). Kolona je zagrevana u temperaturnom intervalu od 80 °C do 300 °C, brzinom 2 °C u minuti. Temperatura od 300 °C održavana je još 25 minuta. Ubrizgavano je 1 μ L uzorka rastvorenog u *n*-heksanu (koncentracije 0,1mg/ μ L).



Slika 27. Gasnohromatografsko- masenospektrometrijski (GC-MS) sistem.

Rastvorna organska supstanca (bitumen) izolovana je iz sedimenata ekstrakcijom po Soxhlet-u azeotropnom smešom metilen-hlorida i metanola (88:12 volume %), u trajanju od 42 časa. Za izolovanje ugljovodoničnog koncentrata, frakcije zasićenih i aromatičnih ugljovodonika, primenjena je hromatografija na koloni (adsorbensi: SiO_2 i Al_2O_3 , eluenti: *n*-heksan i benzen). U frakciji zasićenih i aromatičnih ugljovodonika primenom gasnohromatografsko-masenospektrometrijske (GC-MS) tehnike analizirani su *n*-alkani, izoprenoidni alifatični alkani, kao i policiklični alkani tipa sterana i terpana, β -karotan, monoaromatični i diaromatični karotenoidi. GC-MS sistem, kao što je već rečeno, sastojao se od gasnog hromatografa Agilent 7890A GC (kapilarna kolona 30 m x 0,25 mm; stacionarna faza H5-MS, debljine filma 0,25 μm ; noseći gas helijum brzine protoka 1,5 cm^3/min) kuplovanog sa kvadripolarnim masenim detektorom Agilent 5975C (energija jonizujućih elektrona 70 eV). Kolona je zagrevana u temperaturnom intervalu od 80 °C do 300 °C, brzinom 2 °C u minuti. Temperatura od 300 °C održavana je još 25 minuta. *n*-Alkani i izoprenoidi su

identifikovani na osnovu fragmentograma jona m/z 71, sterani i diasterani na osnovu fragmentograma jona m/z 217, terpani na osnovu fragmentograma jona m/z 191, β -karotan na osnovu fragmentograma jona m/z 125, monoaromatični i diaromatični karotenoidi na osnovu fragmentograma jona m/z 119+120, a diaromatični karotenoidi sa jednim ili dva dodatna aromatična prstena na osnovu fragmentograma jona m/z 221 i 223. Jedinjenja u odgovarajućim fragmentogramima jona identifikovana su poređenjem sa podacima iz literature (Philp, 1985; George *et al.*, 1998; Koopmans *et al.*, 1997; Sinnige Damsté i Koopmans, 1997; Sinnige Damsté *et al.*, 1997; Zhang, *et al.*, 2011), kao i na osnovu biblioteke masenih spektara NIST5a. Brojni specifični parametri su izračunati iz GC - MS odnosa površina hromatografskih maksimuma (software GCMS Data Analysis). Iz raspodela i obilnosti *n*-alkana, izoprenoida, sterana i hopana izračunati su specifični parametri koji se najčešće koriste u organsko-geohemijskim korelacionim studijama.

6.2.2.5. Mikrotalasna digestija

Uzorci sedimentnih stena su pripremani i mikrotalasnom digestijom. Homogenizovani materijala je digestovan sa azotnom kiselinom (HNO_3 , 65 %), hlorovodoničnom kiselinom (HCl , 37 %), ortofosfatnom kiselinom (H_3PO_4 , 85 %) i fluorovodoničnom kiselinom (HF , 50 %) respektivno (p.a. čistoće, Carlo Erba, Italy) (Slika 28).



Slika 28. Mikrotalasni digestor MILESTONE ETHOS 1.

6.2.2.6. Indukovana kuplovana plazma sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP-OES)

Određivanje sadržaja metala rađeno je indukovanom kuplovanom plazmom sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo instrument, Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK) (Slika 29).



Slika 29. ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo instrument, Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK.

Sadržaj makro-, mikroelemenata i elemenata retkih zemalja je određen Induktivno spregnutom plazmom atomskom emisionom spektroskopijom (ICP-AES). ICP-AES merenje je izvedeno korišćenjem Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom). Spektrometar je opremljen RACID86 (Charge Injector Device - CID) detektorom, koncentričnim pneumatskim raspršivačem (eng. Nebulizer), kvarcnim gorionikom i aluminijumskim injektorom, što nam je omogućilo da se otkriju uzorci koji sadrže HF u maloj količini. Optički sistem je pročišćen sa argonom i Echelle polihromatski termostat na 38 °C. Instrumentalni uslovi su optimizovani kako bi se dobila dovoljna osetljivost i preciznost. Azotna kiselina (HNO₃, 65 %), hlorovodonična kiselina (HCl, 37 %), fluorovodonična kiselina (HF, 50 %) i ortofosfatna kiselina (H₃PO₄, 85 %) su korišćeni za digestiju, respektivno. Dva multielementrana plazma standardna rastvora (Multi-Element Plasma Standard

Solution 4, Specpure®, 1000 µg/ml and Semiquantitative Standard 1, Specpure®, 10 µg/ml) i tri single elementarna plazma standardna rastvora (Silicon, Specpure®, 1000 µg/ml; Vanadijum, Specpure®, 1000 µg/ml i Titanijum, Specpure®, 1000 µg/ml) sertifikovana od Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany, su korišćeni za pripremu kalibracionih rastvora za ICP-AES merenja.

Dva tipa proba su primenjena za analizu svakog pripremljenog uzorka. Za svaku probu, uzorci su pripremljeni u dva originalna primerka, i ICP-AES merenje za svaki uzorak posle digestije je sproveden triput. Nekoliko makro elemenata (Al, Si, K, Fe, Ca, Mg i Na) i 40 elemenata u tragovima (B, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Bi, As, Se, Sr, Cd, Ba, Pb, Ag, Ce, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hg, Ho, In, La, Li, Lu, Nd, Pr, Rb, Sc, Sm, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, Y, Yb,) su određeni.

Kvalitativan sastav mineralnog dela je određen pomoću difraktometra tipa Philips 1710 PW. Korišćena cev sa X -zracima ima sledeće karakteristike : Cu LFF, 40kV, 30 mA. Merenje je obavljeno u sledećim uslovima : $\lambda=1.54060-1.54438$ nm, sa podeocima od 0,020 i vremenskim periodom od 0,50 s. Relativno učešće pojedinih minerala je kvantitativno procenjeno na osnovu refleksije najfrekventijih pik-ova i poređenjem sa bazom podataka (JCPDS-International Centre for Diffraction Data).

6.2.2.7. Određivanje kvalitativnog sastava mineralnog dela sedimenata rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD)

Data metoda služi za identifikaciju minerala i mineraloškog dela sedimenata kao i njihovog sastava.

6.2.2.8. Primena statističkih modela, kao što su korelaciona i faktorska analiza, u interpretaciji rezultata.

U svrhu numeričke i statističke obrada eksperimentalnih podataka korišćen je statistički model (R software (Package "GcDkit")) kao i korelaciona i faktorska analiza, koje su upotrebljene za interpretaciju velikog broja parametara dobijenih na osnovu detaljnog ispitivanja neorganskog dela sedimenata.

7. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom radu kombinovana neorganska i organska geohemijska studija je sprovedena na sedimentima iz Loparskog basena sa teritorije Bosne i Hercegovine. Ukupno je analizirano 46 uzoraka iz dve istražne bušotine POT 1 (19 uzoraka sa dubina do 193 m) i POT 3 (27 uzoraka sa dubina do 344 m).

7.1. Grupni organsko-geohemijski parametri

Sadržaj organskog ugljenika, C_{org} kreće se u opsegu od 0,25 do 1,94 %, sa prosečnom vrednošću 0,86 % za bušotinu POT 1 (Tabela 12) i od 0,15 do 1,59 % sa prosečnom vrednošću 0,80 % za bušotinu POT 3 (Tabela 13). Količine rastvorne organske supstance, bitumena nalaze se u relativno širokom opsegu od 160 do 5589 ppm sa prosečnom vrednošću 1750 ppm za bušotinu POT 1 (Tabela 12) i od 143 do 4941 ppm sa prosečnom vrednošću 2054 ppm za bušotinu POT 3 (Tabela 13). Iako je sadržaj bitumena u većini uzoraka relativno visok, sadržaj zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u uzorcima iz obe bušotine je relativno nizak. Relativno mala količina ugljovodonika, manja od 20 % (Tabela 12 i 13), može biti pokazatelj niskog stepena maturisanosti organske supstance ispitivanih uzoraka (Peters *et al.*, 2005).

Odnos C/N je jedan od parametara koji ukazuje na tip organske supstance i klimatske uslove u plitkim sedimentacionim sredinama. Velike oscilacije u vrednostima ovog parametra mogu da ukažu na intenzivne dijagenetske procese i/ili na cikličnu promenu klime, što se odražava i na cikličnu promenu sadržaja organske supstance (Tabele 12 i 13). Varijacije C/N odnosa u širokom opsegu (od 1,50 do 49,00 za POT 1 i od 1,66 do 173,84 za POT 3), mogu se objasniti činjenicom da ovaj parametar zavisi od velikog broja faktora: prekursorske OM (Mayers i Ishiwatari, 1993), mikrobiološke aktivnosti (de Lange, 1992), mineraloškog sastava (Lehmann *et al.*, 2002) i intenziteta dijagenetskih procesa (Mayers, 1994). Vrednosti C/N odnosa preko 20 (Tabele 12 i 13), mogu se smatrati indikatorom ili ukazuju na veći doprinos viših kopnenih biljaka prekursorskoj organskoj materiji, ali mogu biti i posledica lakše biogeohemijske bakterijske razgradnje organske supstance algalnog porekla tokom dijageneze (Mayers, Ishiwatary, 1993).

Tabela 12. Biomarkerski odnosi uzoraka iz bušotine POT 1

Uzorak	Dubina (m)	C _{org} (%)	Bitumen (ppm)	C/N*	C/S*	CPI	n-C ₁₇ /n-C ₂₇	Pr/Fit	i-24/n-C ₂₁	i-25/n-C ₂₂	Sq/n-C ₂₆	C ₃₁ SR	C ₂₉ SR	C ₂₇ (%)	C ₂₈ (%)	C ₂₉ (%)	S/H	C ₂₉ /C ₃₀ H	C ₃₀ M/ C ₃₀ H	10*G/ (G+C ₃₀ H)	BK (%)
1	11,85	0,37	225	6,17	0,49	1,40	0,15	0,11	ND.	0,07	0,90	0,42	0,10	18,59	24,15	57,26	5,24	0,36	0,71	3,92	N.D.
2	18,55	0,68	1675	15,87	2,35	1,41	2,20	0,28	0,42	0,18	8,05	0,39	0,12	14,17	37,18	48,64	22,42	0,09	0,38	1,40	1,37
3	23,85	1,18	3019	17,21	1,85	1,92	3,72	0,29	0,66	0,42	8,24	0,35	0,15	16,07	45,52	38,41	18,30	0,09	0,27	2,28	1,50
4	31,45	0,61	1489	14,23	2,14	1,30	1,03	0,21	0,05	0,07	3,29	0,34	0,09	19,60	30,32	50,08	7,94	0,08	0,51	2,02	18,25
5	43,65	0,76	1664	1,50	2,28	1,35	2,13	0,13	0,22	0,18	8,17	0,40	0,16	18,58	33,70	47,72	8,99	0,08	0,34	1,09	5,53
6	49,65	0,48	554	11,20	0,74	1,37	0,52	0,08	0,15	0,22	4,68	0,35	0,16	28,12	25,63	46,25	15,46	0,20	0,59	1,35	1,49
7	52,45	1,94	5589	25,15	2,77	1,85	0,70	0,68	2,51	1,26	2,64	0,34	0,15	16,73	46,54	36,73	11,91	0,11	N.D.	1,59	0,67
8	62,55	0,65	1711	15,17	1,70	1,42	1,29	0,37	1,05	0,47	6,24	0,36	0,12	15,07	36,92	48,01	14,26	0,09	0,52	1,98	2,23
9	68,55	0,75	2089	17,50	1,94	1,42	2,44	0,20	0,15	0,16	5,28	0,32	0,10	19,46	35,63	44,92	19,74	0,13	0,34	2,81	12,34
10	76,75	1,22	2892	17,79	4,40	1,31	0,93	0,18	0,10	0,15	2,14	0,37	0,11	17,68	30,51	51,82	10,70	0,16	0,57	1,52	12,50
11	90,35	1,43	2959	20,85	3,89	1,15	0,51	0,07	N.D.	0,13	0,82	0,62	0,07	22,87	22,28	54,85	6,59	0,07	0,57	2,84	13,59
12	99,65	0,64	1759	12,44	1,82	2,88	5,77	0,52	3,16	1,17	3,99	0,33	0,11	25,03	27,61	47,36	7,84	0,10	0,22	0,96	1,05
13	113,45	0,99	1844	19,25	2,02	1,65	2,29	0,56	0,35	0,26	4,74	0,39	0,10	17,35	34,13	48,52	6,43	0,06	0,19	1,59	24,96
14	119,40	0,98	1772	19,06	4,02	1,37	1,27	0,09	0,03	0,07	0,46	0,39	0,06	31,14	25,76	43,10	7,88	0,14	0,29	2,37	12,76
15	132,55	0,42	165	49,00	0,94	1,25	0,57	0,19	0,04	0,02	1,22	0,13	0,13	37,25	20,54	42,21	3,81	0,49	1,17	5,75	0,19
16	141,55	1,00	1398	23,33	3,65	1,41	0,72	0,37	0,06	0,07	0,20	0,32	0,11	34,34	20,40	45,26	3,91	0,11	0,24	0,82	13,79
17	150,90	1,15	1685	22,36	4,26	1,18	0,92	0,15	0,04	N.D.	0,21	0,34	0,09	34,94	26,39	38,66	3,46	0,08	0,30	2,25	3,37
18	171,50	0,77	600	22,46	9,33	1,28	3,18	0,34	0,01	0,03	0,29	0,37	0,16	62,38	21,19	16,42	2,98	0,19	0,21	3,08	2,39
19	193,10	0,25	160	7,29	2,47	1,09	1,74	0,93	0,01	0,02	0,27	0,15	0,28	24,12	32,53	43,35	1,47	0,36	0,35	2,81	N.D.
Minimum		0,25	160	1,50	0,49	1,09	0,15	0,07	0,01	0,02	0,20	0,13	0,06	14,17	20,40	16,42	1,47	0,06	0,19	0,82	0,19
Maksimum		1,94	5589	49,00	9,33	2,88	5,77	0,93	3,16	1,26	8,24	0,62	0,28	62,38	46,54	57,26	22,42	0,49	1,17	5,75	24,96
Srednja vrednost		0,86	1750	17,78	2,79	1,47	1,69	0,30	0,53	0,28	3,25	0,35	0,12	24,92	30,36	44,71	9,44	0,16	0,43	2,23	7,53

* molarni odnos, CPI – Carbon Preference Index određen jednačinom Brajana i Evansa (Tissot i Welte, 1984) za ceo opseg *n*-alkana; Pr – pristan; Fit – fitan; Sq – skvalan; *i*-24 – C₂₄ regularni izoprenoidi; *i*-25 – C₂₅ regularni izoprenoidi; %C₂₇ – C₂₇5α(H)14α(H)17α(H)20R-steran/Σ(C₂₇–C₂₉)5α(H)14α(H)17α(H)20R-steran; %C₂₈ – C₂₈5α(H)14α(H)17α(H)20R-steran/Σ(C₂₇–C₂₉)5α(H)14α(H)17α(H)20R-steran; %C₂₉ – C₂₉5α(H)14α(H)17α(H)20R-steran/Σ(C₂₇–C₂₉)5α(H)14α(H)17α(H)20R-steran; S/H = [Σ(C₂₇–C₂₉)5α(H)14α(H)17α(H)(20R + 20S)-steran]/[Σ(C₂₉–C₃₃)17α(H)21β(H)-hopan]; G – gamaceran; H – 17α(H)21β(H) hopan; C₃₁H(S)/C₃₁H(R+S) = 17α(H)21β(H)22S-hopan/17α(H)21β(H)(22R + 22S)-hopan; M – 17β(H)21α(H) moretan; BK – relativna zastupljenost β-karotanu ukupnoj raspodeli ugljovodonika; N.D. – nije detektovan

Tabela 13. Biomarkerski odnosi uzoraka iz bušotine POT 3

Uzorak	Dubina (m)	C _{org} (%)	Bitumen (ppm)	C/N*	C/S*	CPI	n-C ₁₇ /n-C ₂₇	Pr/Fit	i-24/n-C ₂₁	i-25/n-C ₂₂	Sq/n-C ₂₆	C ₃₁ SR	C ₂₉ SR	C ₂₇ (%)	C ₂₆ (%)	C ₂₉ (%)	S/H	C ₂₉ /C ₃₀ H	C ₃₀ M/C ₃₀ H	10*G/(G+C30H)	BK (%)
1	27,8	0,53	662	8,83	1,64	2,67	2,67	0,86	0,13	0,07	0,74	0,12	0,00	41,50	11,45	47,05	5,68	0,65	1,27	225,80	0,00
2	43,25	0,24	559	4,00	3,05	1,95	1,95	0,66	0,02	0,02	0,78	0,15	0,24	66,14	12,76	21,10	2,33	0,64	0,98	202,16	0,00
3	59,35	0,38	667	6,33	0,66	1,87	1,87	0,17	0,03	0,06	0,87	0,22	0,44	37,95	17,38	44,67	2,15	0,41	1,79	97,82	0,00
4	73,4	1,20	3828	17,50	3,77	4,89	4,89	0,72	0,78	0,52	1,83	0,43	0,08	16,29	58,80	24,91	1,86	0,00	0,14	49,44	5,26
5	85,15	0,67	2084	11,17	2,08	3,85	3,85	0,44	0,16	0,10	5,88	0,37	0,07	15,44	38,24	46,32	21,29	0,12	0,25	22,67	5,76
6	92,15	1,49	3658	173,84	4,68	1,34	1,34	0,20	0,03	0,05	0,49	0,19	0,08	20,21	16,73	63,06	5,1	0,06	0,26	25,14	5,89
7	106,65	0,45	661	7,50	0,78	3,35	3,35	0,16	0,02	0,04	1,25	0,02	0,11	38,28	18,75	42,97	8,8	0,20	1,31	53,90	0,75
8	119,5	0,46	321	8,94	0,62	2,29	2,29	0,10	0,00	0,05	0,80	0,21	0,07	19,46	25,02	55,52	5,68	0,24	0,12	4,77	0,00
9	130,85	0,78	1794	18,20	2,14	5,20	5,20	0,22	0,36	0,01	9,84	0,33	0,14	15,55	40,90	43,55	13,47	0,08	0,12	5,93	1,98
10	139,65	0,80	2400	18,67	1,48	11,05	11,05	0,12	0,34	0,30	7,22	0,33	0,11	19,27	42,10	38,62	14,3	0,11	0,15	10,07	3,48
11	149,75	0,67	1715	1,66	2,67	4,37	4,37	0,16	0,25	0,11	7,34	0,36	0,08	21,48	23,61	54,91	7,89	0,06	0,10	4,71	3,57
12	160,5	0,55	964	16,04	0,78	2,26	2,26	0,09	0,20	0,22	11,31	0,36	0,09	26,78	26,43	46,79	29,71	0,15	0,63	9,57	1,69
13	164,6	1,45	4178	18,80	5,86	2,51	2,51	0,24	0,19	0,15	2,03	0,44	0,08	17,16	31,06	51,78	5,69	0,12	0,10	14,89	12,39
14	177,75	1,59	4941	23,19	8,31	4,06	4,06	0,36	0,43	0,26	5,80	0,57	0,00	20,94	35,57	43,48	8,55	0,11	0,11	6,21	1,75
15	186,75	0,81	2631	18,90	2,20	2,62	2,62	0,29	0,96	0,42	13,74	0,57	0,22	11,14	40,02	48,84	36,13	0,09	0,16	12,77	18,35
16	196,35	1,25	3245	24,31	3,88	2,56	2,56	0,32	0,47	0,27	6,33	0,25	0,14	20,87	35,46	43,66	11,89	0,08	0,13	33,43	24,21
17	208,95	0,43	1366	10,03	1,42	2,07	2,07	0,27	1,44	0,68	7,20	0,40	0,07	29,51	26,30	44,18	14,29	0,19	0,13	9,88	1,75
18	224,5	0,69	2259	16,10	2,14	0,97	0,97	0,54	0,99	0,54	4,08	0,38	0,08	17,17	34,86	47,97	17,87	0,11	0,13	8,59	8,79
19	228,65	1,21	3791	20,17	4,96	0,67	0,67	0,11	0,00	0,09	0,46	0,37	0,10	16,59	25,56	57,84	7,15	0,14	0,37	18,62	6,51
20	253,25	0,23	401	6,71	6,13	0,54	0,54	1,05	0,49	0,10	0,16	0,37	0,07	23,40	28,51	48,08	1,62	0,54	0,65	31,55	0,52
21	273,5	0,15	143	2,50	0,89	2,20	2,20	0,49	0,00	N.C.	0,01	0,40	0,11	21,70	27,41	50,89	0,65	0,45	0,42	11,68	0,00
22	274,55	0,33	730	6,42	0,84	0,29	0,29	0,64	1,32	0,56	1,08	0,41	0,00	44,18	13,57	42,24	1,47	0,19	0,09	7,47	0,27
23	290,5	1,08	1666	18,00	2,77	0,98	0,98	0,17	0,00	N.D.	N.D.	0,42	0,90	36,20	19,52	44,28	1,09	0,17	0,06	15,19	8,19
24	304,95	0,80	2720	18,67	4,03	2,94	2,94	0,26	0,38	0,28	1,33	0,42	0,14	26,54	33,96	39,50	6,12	0,08	0,09	12,28	13,61
25	318,45	0,94	2959	21,93	5,45	0,51	0,51	0,31	0,16	0,14	1,55	0,43	0,17	27,28	27,09	45,63	4,37	0,18	0,20	12,18	9,26
26	331,65	0,81	1731	13,50	2,14	0,35	0,35	0,22	0,04	0,10	1,11	0,16	0,16	27,31	21,47	51,22	2,43	0,19	0,37	10,20	9,57
27	343,75	1,42	3383	23,67	4,03	0,49	0,49	0,13	0,01	0,06	0,26	0,44	0,15	31,58	19,69	48,73	1,20	0,16	0,25	15,25	6,72
Minimum		0,15	143	1,66	0,62	0,29	0,29	0,09	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	11,14	11,45	21,10	0,65	0,00	0,06	4,71	0,00
Maksimum		1,59	4941	173,84	8,31	11,05	11,05	1,05	1,44	0,68	13,74	0,57	0,90	66,14	58,80	63,06	36,13	0,65	1,79	225,80	24,21
Srednja vrednost		0,79	2054	19,84	2,94	2,55	2,55	0,34	0,34	0,20	3,60	0,34	0,14	26,29	27,86	45,84	8,84	0,20	0,38	34,52	5,57

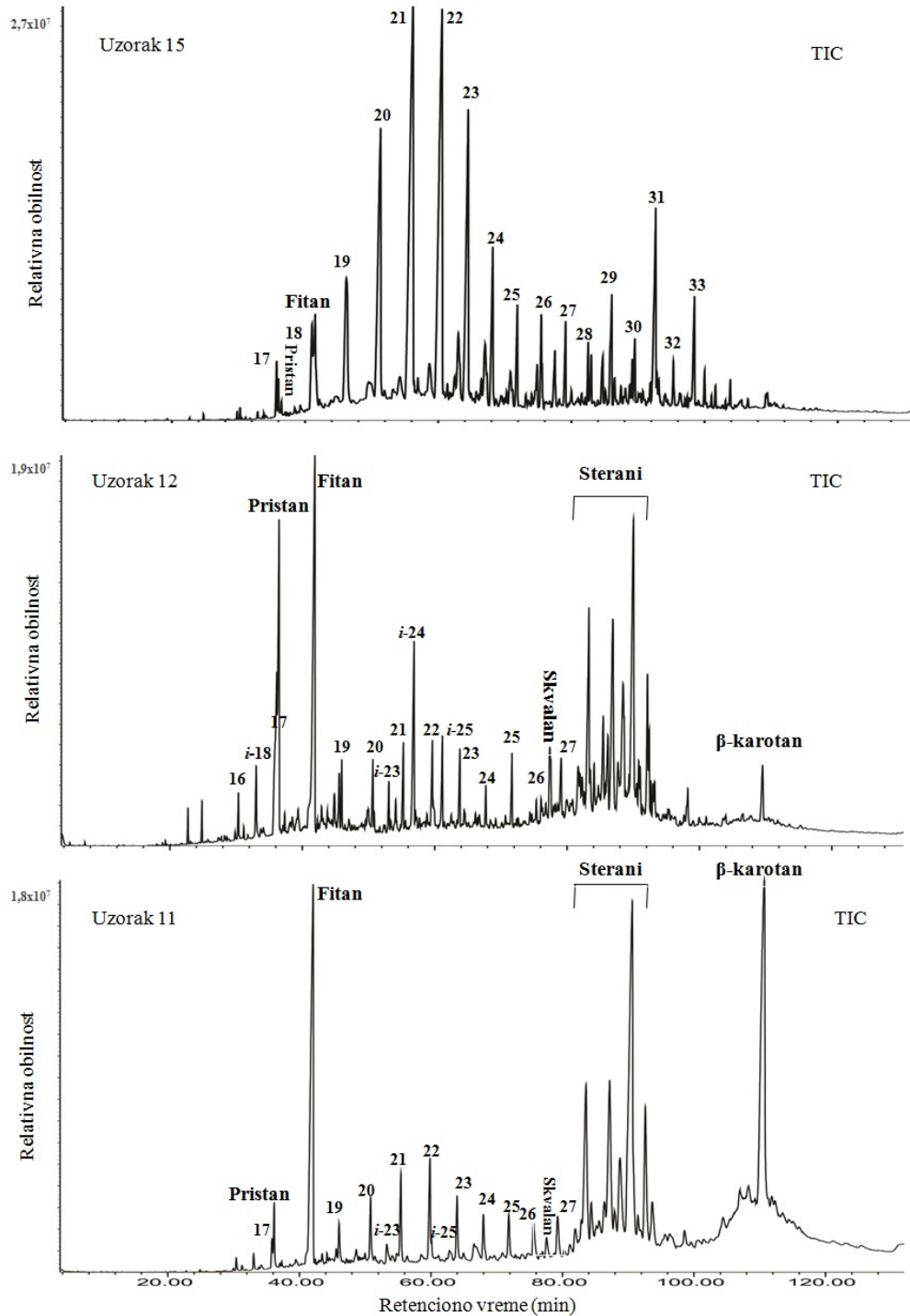
Videti legendu Tabele 12

C/S odnos je indikator paleosaliniteta. C/S odnos ima veće vrednosti u slatkovodnim sedimentima u poređenju sa marinskim (Berner i Raiswell, 1984). Niska koncentracija sumpora u poređenju sa C_{org} tipična je za sumporom osiromašenu jezersku sredinu taloženja (Berner i Raiswell, 1984). Oscilacije vrednosti ovog parametra u ispitivanim uzorcima se kreću od 0,49 do 9,33 za POT 1 i sa nešto manjim opsegom za POT 3 od 0,62 do 8,31 (Tabele 12 i 13), ukazujući na promene u salinitetu vode, odnosno na povremeno veći priliv slatkovodne vode sa manjom koncentracijom sulfata u sredini sedimentacije. Maksimalne vrednosti ovog parametra su zabeležene u uzorcima na većim dubinama (Tabele 12 i 13), što može da implicira promenu saliniteta vode, odnosno na veći priliv slatkovodne vode sa manjom koncentracijom sulfata. Pored toga, C/S odnos reflektuje intenzitet mikrobiološke redukcije sulfata prilikom razgradnje organske supstance, dajući naznaku o redoks uslovima u sredini sedimentacije. Ovaj metod je zasnovan na kovarijansi organskog ugljenika i sumpora, koja rezultira istovremenom redukcijom sulfata pomoću sulfatnih redukujućih bakterija do H_2S koji potom reaguje sa gvožđem formirajući pirit u sedimentima (Leventhal, 1987). Sedimenti stvarani u oksičnim uslovima generalno imaju C/S odnos 2,77 (Berner, 1984), dok su anoksične sredine sedimentacije okarakterisane sa C/S odnosom većim od 2,77 i sa pozitivnim interceptom na S osi u C/S dijagramu (Leventhal, 1987). Kako znatan broj uzoraka iz Loparskog basena ima vrednosti ovog parametra iznad 2,77 (Tabele 12 i 13), može se pretpostaviti da su stvarani u anoksičnim uslovima sedimentacije. Odnos C/S može biti korišćen i kao indikator izvora organske supstance u akvatičnim sedimentima. Brzina redukcije sulfata direktno zavisi od koncentracije metabolizirane organske supstance. Stoga visok udeo viših kopnenih biljaka može biti uzrok visoke vrednosti za C_{org} , a niske vrednosti za sumpor (uzorci iz bušotine POT 1 10, 14, 17 i 18 i uzorci iz bušotine POT 3 6,13,14,19, 20 i 25 (Tabele 12 i 13) pošto ovakva organska supstanca skoro da ne podleže mikrobiološkoj degradaciji.

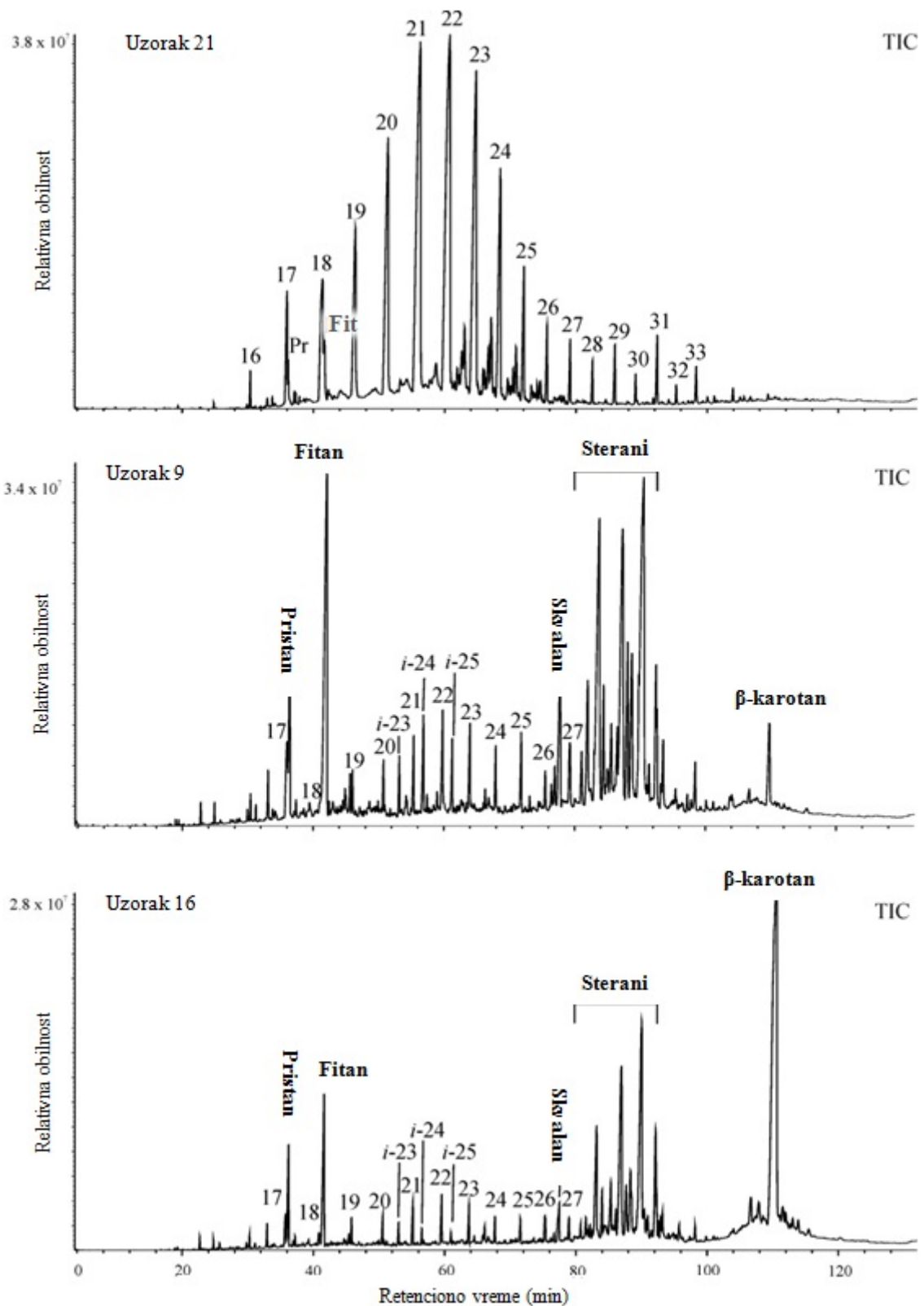
7.2. Molekulski sastav organske supstance

U raspodeli zasićenih ugljovodonika dominiraju fitan, β -karotan i regularni (C_{27} – C_{29}) $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ -sterani (Slike 30 i 31), ukazujući na nizak stepen maturisanosti organske supstance (Peters *et al.*, 2005) i u saglasnosti je sa sadržajem

ovih jedinjenja u bitumenu (Tabele 12 i 13). Samo osam od 46 ispitivanih uzoraka kao najdominantniju grupu ugljovodonika sadrži *n*-alkane (uzorci 15, 18 i 19 iz bušotine POT 1 i 1, 2, 3, 20 i 21 iz bušotine POT 3, Slike 30 i 31).



Slika 30. Karakteristične raspodele ugljovodonika (TIC) u sedimentnim stenama Loparskog basena bušotine POT 1.



Slika 31. Karakteristične raspodele ugljovodonika (TIC) u sedimentnim stenama Loparskog basena bušotine POT 3.

Generalno, ispitivane sedimente karakteriše uglavnom *n*-alkanska raspodela u kojoj dominiraju niži *n*-alkanski homolozi (*n*-C₁₇, *n*-C₂₀, *n*-C₂₁, *n*-C₂₂) sa manjim učešćem viših neparnih *n*-alkana (parametar *n*-C₁₇/*n*-C₂₇, Tabela 12 i 13, Slike 30 i 31). Ovakva raspodela u nematurisanoj organskoj supstanci ukazuje na alge kao dominantne prekusorske organizme sa malim doprinosom viših kopnenih biljaka (Peters *et al.*, 2005). U većini uzoraka vrednosti parametra CPI su iznad 1, što je posledica niskog stepena zrelosti organske supstance ispitivanih sedimenata i relativno velike zastupljenosti *n*-C₁₇ i *n*-C₂₁ (Tabele 12 i 13).

Dominacija fitana u najvećem broju uzoraka i vrednosti pristan/fitan (Pr/Fit) odnosa < 0,60, a za veliki broj uzoraka čak ispod 0,20 (Tabele 12 i 13), ukazuje na redukcione do anoksične uslove za vreme taloženja organske supstance. Jedini izuzetak predstavlja uzorak sa oznakom 20 iz bušotine POT 3, u kome je Pr/Fit odnos nešto iznad 1 (Tabela 13), što je najverovatnije posledica nešto izraženijih oksidacionih uslova pri formiranju pomenutog sedimenta. U ovako izrazito redukcionim uslovima u jezerskoj sredini sedimentacije, moguće je očuvanje ugljovodoničnih struktura koje su osetljive na oksidaciju, a i generalno bolje je očuvanje organske supstance. Pored navedenog, izuzetno niske vrednosti odnosa pristan/fitan (<0,1) su karakteristične za hiperslana okruženja (ten Haven *et al.*, 1988). Redukcioni uslovi u slanim jezerskim sredinama su povezani sa visokim salinitetom vode i stratifikacijom po gustini koja onemogućava vertikalno mešanje slojeva, što ima za posledicu ekstremno anoksične uslove u sredini taloženja (Peters *et al.*, 1996). U relativno nematurisanim sedimentima, smatra se da pristan i fitan vode poreklo od *fitola hlorofila a* fototrofnih organizama. Međutim, postoje i drugi izvori fitana, kao što su lipidi *Methanogenic* ili *Halophilic archaea* (Anderson *et al.*, 1977; Volkman i Maxwell, 1986a).

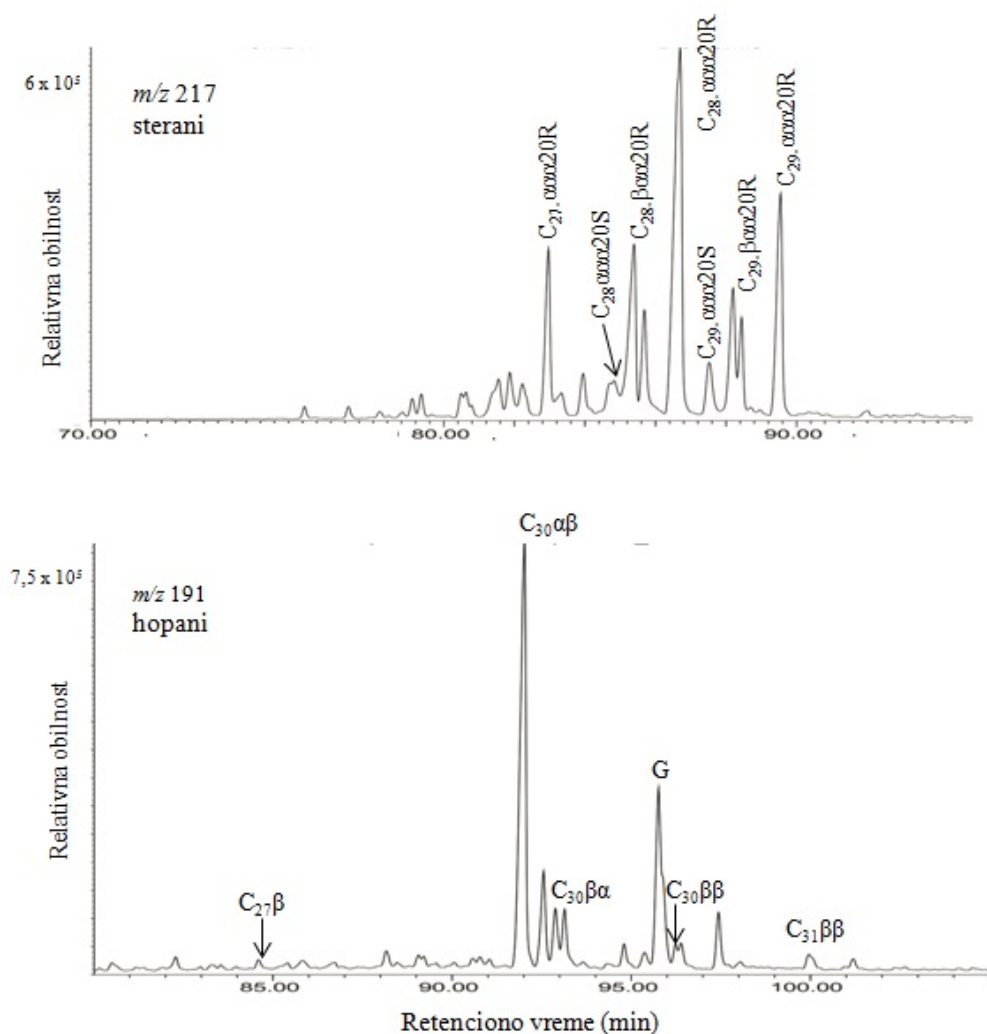
Izoprenoidni alkani u opsegu C₂₁-C₂₅ identifikovani su u većini sedimenata, dok je u svim ispitivanim uzorcima identifikovan skvalan. Njihovo prisustvo se najčešće vezuje za sedimente formirane u slanim/hipersalnim sredinama sedimentacije (Grice *et al.*, 1998). Pored toga, izoprenoidni alkan C₂₅ može biti indikator i za alkalnu sredinu taloženja (Tissot i Welte, 1984). Najčešći prekursori pomenutih izoprenoidnih alkana su lipidi *Archaea haloalkaliphiles* (de Rosa *et al.*, 1986; Grice *et al.*, 1998). Pokazatelj slanih/hiperslanih uslova je i C₃₀ regularni izoprenoid, skvalan, koji je identifikovan u gotovo svim ispitivanim uzorcima (Tabele 12 i 13). Kao što je rečeno, skvalan se koristi

kao biomarker za halofilne organizme i hiperslana depoziciona okruženja (ten Haven *et al.*, 1988). Relativno visoke koncentracije prekursora skvalana su pronađene u postojećim halofilnim organizmima (Tornabene, 1978). Glavni prekursor skvalana su *Halophilic archaea* (Grice *et al.*, 1998). Takođe je poznato da takvi organizmi biosintetišu dve glavne glicerol-dietar grupe membranskih lipida (Teixidor *et al.*, 1993) jedna sa drugim C₂₀ regularnim izoprenoidnim lancem i drugi sa C₂₀ i C₂₅ regularnim izoprenoidnim lancem, su verovatni izvori C₂₁ do C₂₅ izoprenoida. Generalno, može se zaključiti da su u određenim dubinskim intervalima fizičko-hemijske karakteristike vodene sredine pogodovale razvoju određenih živih organizama kao što su *Halophilic archaea* (Anderson *et al.*, 1977). Pod ovim fizičko-hemijskim karakteristikama misli se na povećan salinitet i alkalitet vodene sredine koji su najverovatnije uslovljeni dužim periodima suve, aridne klime koja je dovela do pojačane evaporacije vode, odnosno povećanja koncentracije soli u jezerskoj sredini.

Često primenjivan specifični parametar je odnos Sq/n-C₂₆, čije vrednosti oko 2 ukazuju na sredine sa veoma velikim sadržajem soli (Wang i Fu, 1997; Yangming *et al.*, 2005). Prosečne vrednosti parametra Sq/n-C₂₆ su 3,25 za bušotinu POT 1 i 3,6 za bušotinu POT 3 (značajan broj uzoraka ima vrednosti ovog parametra iznad 5, Tabele 12 i 13). Budući da su C₂₁-C₂₅ izoprenoidi i skvalan identifikovani gotovo u svim ispitivanim uzorcima, kao i da vrednost parametra Sq/n-C₂₆ varira u širokom opsegu, a da značajan broj ispitivanih sedimenata ima vrednosti znatno iznad 2 (Tabele 12 i 13), može se pretpostaviti da su oni stvarani u izrazito slanim do hiperslanim uslovima.

Relativni udeli C₂₇ – C₂₉ regularnih sterana i odnos steran/hopan su promenjivi (Tabele 12 i 13), ukazujući na različite prekursorke organizme (izvore organske materije), što je najverovatnije posledica promene uslova (redoks potencijala i saliniteta) u sredini sedimentacije (Peters *et al.*, 2005). Steran/hopan odnos veći je od 1 u svim uzorcima, izuzev uzorka 21 iz bušotine POT 3 (Tabela 13). Visok steran/hopan odnos (veći od jedan) vezuje se za akvatične alge i karakterističan je za većinu marinskih i evaporitskih sedimenata, dok niske vrednosti ovog odnosa ukazuju na terigenu i/ili mikrobiološki prerađenu organsku supstancu (Fu *et al.*, 1990). Odnosno, vrednosti odnosa S/H znatno više od 1 ukazuju na dominaciju eukariotskih organizama (pretežno algi) u odnosu na prokariote u prekursorskoj organskoj supstanci ispitivanih uzoraka.

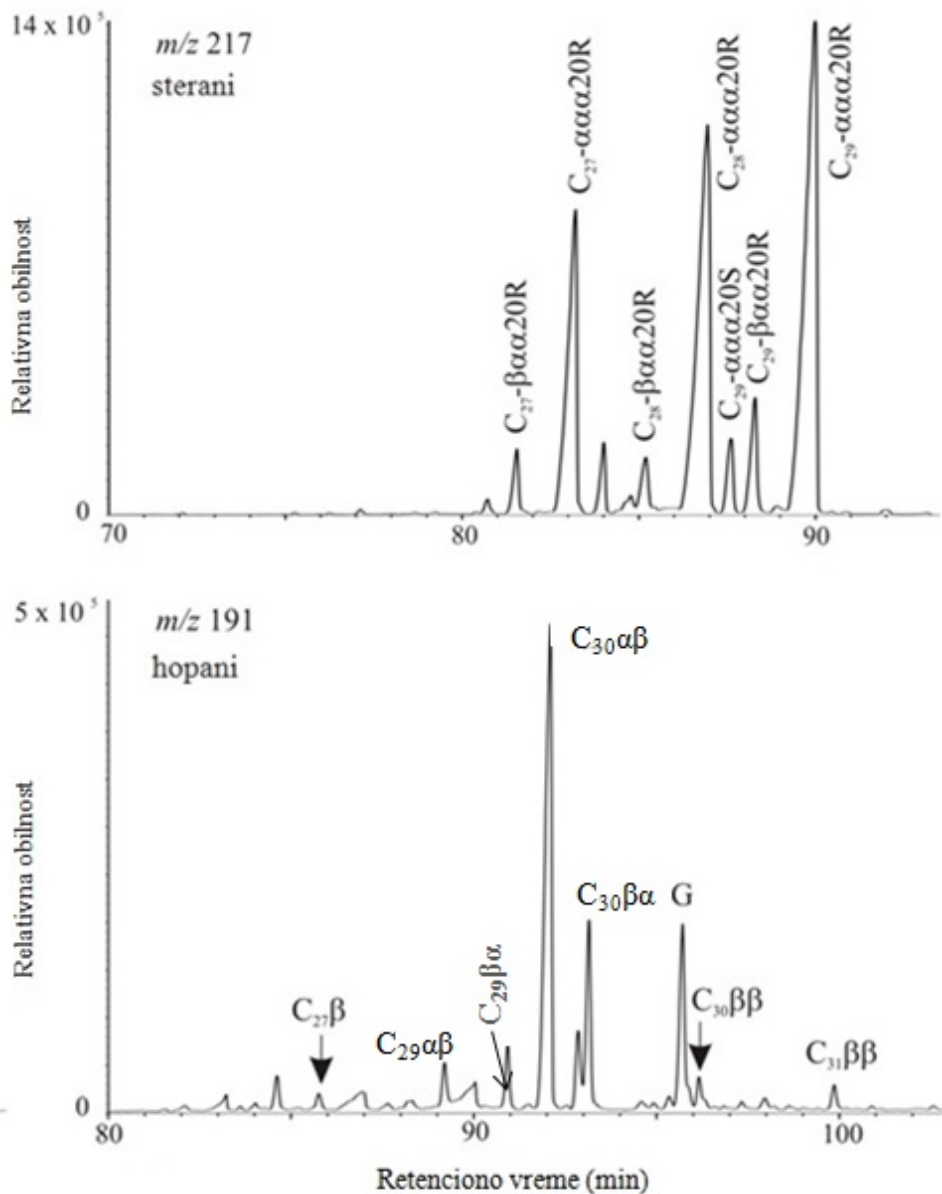
Značajan broj uzoraka karakteriše zastupljenost C_{28} regularnog sterana preko 30 % u raspodeli regularnih sterana (Tabele 12 i 13, Slike 32 i 33), što je karakteristika jezerskih sredina taloženja sa povišenim salinitetom (Wang i Fu, 1997; Yangming *et al.*, 2005).



Slika 32. Tipična raspodela sterana (m/z 217) i hopana (m/z 191) za bušotinu POT 1.

Zastupljenost C_{29} regularnog sterana je dominantna i u većini uzoraka je preko 40% (Tabele 12 i 13, Slike 32 i 33). Huang i Meinschein (1979) su konstatovali da su C_{27} -sterani biomarkeri crvenih algi dok zelene alge preferencijalno proizvode C_{28} - i C_{29} -sterane. Stoga, pretpostavljeno je da su kao prekursorski organizmi dominantne zelene alge, zbog velike zastupljenosti C_{28} - i C_{29} -sterana (Huang i Meinschein, 1979; Schwark i Empt, 2006) u uzorcima POT 1 i POT 3, što je u dobroj saglasnosti sa

raspodelom *n*-alkana. Shodno tome može se zaključiti da je u formiranju sedimenata iz bušotina POT 1 i POT 3 izrazitu dominaciju imala algalna prekursorska biomasa.



Slika 33. Tipična raspodela sterana (*m/z* 217) i hopana (*m/z* 191) za bušotinu POT 3.

Međutim, upotreba raspodele regularnih sterana kao izvornih indikatora ima dosta ograničenja, s obzirom da je poznato da marinske alge proizvode sterole sa 27 – 29 ugljenikovih atoma (Peters *et al.*, 2005). Pored toga, neka istraživanja su

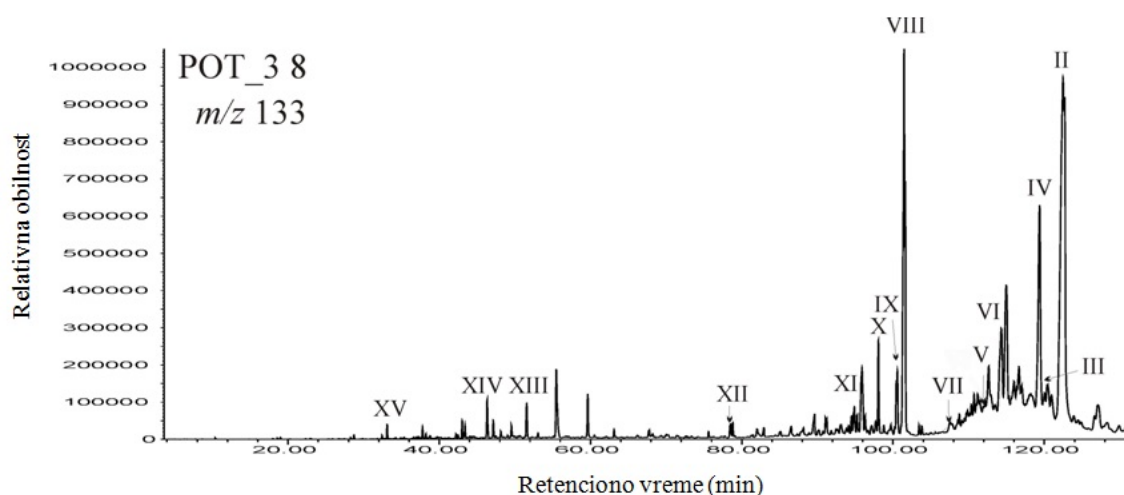
pokazala da C₂₇ sterani potiču od crvenih algi, a da su glavni izvori C₂₈ i C₂₉ sterana zelene alge.

Raspodela policikličnih alkana tipa sterana i hopana su okarakterisane dominacijom termodinamički manje stabilnih izomera koji su karakteristični za nematurisanu organsku supstancu, što je u saglasnosti sa prethodno diskutovanim raspodelama biomarkera u TIC-u (Slike 32 i 33) i ukupnim sadržajem ugljovodonika u rastvornoj organskoj supstanci (Tabele 12 i 13). Tako, u raspodeli policikličnih alkana steranskog tipa (m/z 217, Slike 32 i 33) dominiraju sterani sa biološkom, 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-20R- konfiguracijom, dok raspodelu policikličnih alkana terpanskog tipa u ispitivanim sedimentima karakteriše prisustvo homologa sa $\beta\alpha$ (moretani) i $\beta\beta$ konfiguracijom na 17 i 21 ugljenikovom atomu (m/z 191, Slike 32 i 33). Vrednosti maturacionih parametara, $C_{31}(S)/(C_{31}(S+R)) < 0,40$; $C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(\alpha\alpha\alpha S+\alpha\alpha\alpha R) < 0,30$ (Tabele 12 i 13) ukazuju da ispitivani uzorci sadrže organsku supstancu koja se nalazi u fazi dijageneze ili na kraju dijageneze i prelasku u katagenezu. Parametar $C_{30}M/C_{30}H$ u većini uzoraka ima vrednosti veće od 0,3 (Tabele 12 i 13). Viši moretan/hopan odnos karakterističan je za nezrelu organsku supstancu bez obzira na litologiju sedimenata (Wang, 2006). Međutim, parametar $C_{30}M/C_{30}H$ u značajnom broju uzoraka ima vrednosti manje od 0,15 (Tabele 12 i 13). Anomalije u vrednostima hopanskih maturacionih parametara za nezrele sedimente iz redukcionih slanih/hiperslanih sredina sedimentacije zapažene su i u ranijim istraživanjima, usled hidrogenizacije hopena u hopane sa termodinamički stabilnijim konfiguracijama (ten Haven *et al.*, 1986).

β – Karotan, čiji relativni udeo u ukupnoj raspodeli ugljovodonika iznosi do 25 %, i mnogi drugi dijagenetski proizvodi β – karotena su identifikovani. Pomenuta jedinjenja se povezuju prvenstveno sa anoksičnim, slanim jezerskim ili morskim sredinama sa veoma oskudnim uslovima za živi svet, gde organizmi kao što su jednoćelijske alge *Dunaliella*, cvetaju i razvijaju se kao dominantna biota (Irwin i Meyer, 1990). Ove alge, koje su tolerantne na veliku količinu soli, u mogućnosti su da sintetišu velike količine β – karotena (i do 10 % od njihove ćelijske mase) kako bi sprečile fotoinhibiciju (Ben-Amotz, Avron, 1983; Ben-Amotz *et al.*, 1989; Ye *et al.*, 2008). Osim β -karotana, tokom dijageneze i katageneze od β -karotena mogu da nastanu mnogobrojni aromatični karotenoidi sa tri- ili di-metil supstituianim benzenovim

jezgrom. Dimetil supstituisani diaromatični karotenoidi od β -karotena nastaju redukcijom dvostrukih veza u molekulu β -karotena (i) ciklizacijom i aromatizacijom polienskog izoprenoidnog lanca (ii) ekspulzijom (istiskivanjem) toluena i *m*-ksilena iz polienskog izoprenoidnog lanca i (iii) aromatizacijom 1,1,5-trimetilcikloheks-5-enil motiva što vodi stvaranju 1,2-dimetil supstituisanih benzenovih krajnjih grupa (Koopmans *et al.*, 1997; Damsté i Koopmans, 1997; Hopmans *et al.*, 2005).

Neki od ispitivanih uzoraka sadrže dijagenetske proizvode izoreniratena kao što su izoreniratan i diaromatični karotenoidi sa 40 ugljenikovih atoma, C₃₃ i C₃₂ jedinjenja i kratkolančane arilizoprenoide (Slika 34, Prilog B). Prisustvo pomenutih jedinjenja ukazuje na učešće zelene sumporne bakterije (*Chlorobiaceae*) u prekursorskoj biomasi taložene u fotičnoj zoni anoksije (Photic Zone Anoxia - PZA) (Schwark i Frimmel, 2004). Ovi organizmi mogu da vrše fotosintezu uz prodiranje svetlosti u vodu zasićenu sa H₂S. (Schwark i Frimmel, 2004).



Slika 34. Raspodela aromatičnih karotenoida uzorka POT 3 8.

Mogući prekursori izoreniratana su izoreniraten i β -karoten. Pošto uzorak 8 iz bušotine POT 3 ne sadrži β -karoten, može se zaključiti da je izoreniratan nastao najvećim delom hidrogenizacijom izoreniratena. Strukture identifikovanih aromatičnih karotenoida, njihovi mehanizmi nastanka dati su u Prilogu B.

7.3. Neorganska geochemija

Sadržaji makro- i mikroelemenata određivanih u ispitivanim uzorcima sedimenata iz dve istražne bušotine POT 1 i POT 3 Loparskog basena dati su Tabelama 14 i 15.

U analiziranim uzorcima sadržaji makroelemenata variraju u širokom opsegu (Tabele 14 i 15). Najdominantniji je SiO_2 , koji je praćen sa CaO , Al_2O_3 , FeO , Na_2O , MgO i K_2O . Relativno velika koncentracija CaO i Na_2O može da ukaže da su sedimenti stavrani u toplim klimatskim uslovima (Minyuk, *et al.*, 2014). Prosečne srednje vrednosti Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO i TiO_2 u obe bušotine su veoma slične, dok su prosečne vrednosti SiO_2 , FeO i Na_2O veće u bušotini POT 3 (Tabele 14 i 15). Samo uzorci 1, 2, 3 i 21 iz bušotine POT 3 sadrže preko 30 % SiO_2 , a njih u mineraloškom smislu karakteriše kvarc kao dominantan mineral (Slika 35).

Sadržaj neorganskih komponenti obe bušotine koje ukazuju na klastični materijal (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , K_2O i TiO_2) imaju tendenciju blagog pada, dok se udeo karbonatne komponente (CaO , MgO) u proseku povećava sa dubinom (Slike 36 i 37). Kao tipični indikator paleosaliniteta, Na_2O sadržaj ima nešto više vrednosti u odnosu na vrednosti za UCC (Tabele 14 i 15). Na dubinama do 50 m za POT 1 i na dubinama od oko 106 do 160 m za POT 3 (Tabele 15 i 16, Slike 36 i 37) prisustvo Na_2O parametra, može se objasniti prisustvom minerala sirlezita (Prilog A) i analcima koji je identifikovan mineraloškom analizom (Slika 35), dok visoke vrednosti za B na dubinama do 32 m u bušotini POT 1 i na dubinama od 120 do 140 m i na dubini od oko 186 m u bušotini POT 3 vezuju se za sirlezit (Prilog A).

Natrijum i kalcijum su tipični predstavnici mobilnih elemenata tokom atmosferskog delovanja na stene, dok je kalijum relativno stabilan element tokom datog procesa i obično učestvuje u izgradnji sedimenata tokom procesa transporta i taloženja. Takođe, natrijum, kalcijum, i kalijum su najkorisniji elementi u karakterizaciji porekla sedimenata (Nesbitt i Young, 1982).

Tabela 14. Koncentracija glavnih oksida (%) i odabranih elemenata u tragovima (ppm) u bušotini POT 1

Uzorak	Dubina (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Sr	Li	As	B	U	Ni	Co	V	Cr	Th	Ba	Bi	Cd	Ce
1	11,85	27,36	18,84	4,77	5,72	3,50	2,06	7,69	0,33	157,54	218,04	18,20	3.292,6	53,05	151,27	25,94	95,06	207,7	2,83	39,77	18,02	1,86	5,07
2	18,55	25,93	8,05	8,90	5,23	2,07	4,15	6,39	0,23	368,58	307,04	0,84	3.079,2	53,97	149,83	22,09	97,62	198,6	4,04	22,48	17,24	1,17	3,15
3	23,85	20,36	4,84	11,35	4,80	2,45	5,29	4,17	0,21	505,49	311,54	3,50	1.240,7	51,46	188,83	23,87	78,51	211,5	5,51	27,15	16,98	0,98	0,18
4	31,45	22,75	7,30	10,17	5,19	1,90	5,51	4,51	0,21	364,25	219,60	1,73	116,7	54,28	225,33	26,87	90,71	234,7	1,87	30,98	16,53	0,87	0,00
5	43,65	24,00	8,08	10,06	5,34	2,35	4,43	5,10	0,23	417,18	195,45	0,00	228,4	55,54	151,04	22,52	95,67	199,2	1,57	25,37	15,40	0,47	0,00
6	49,65	24,49	8,16	9,56	4,86	2,88	3,93	4,28	0,24	384,95	163,88	183,10	113,1	52,04	143,87	17,77	85,78	179,4	2,72	32,81	13,14	6,08	1,20
7	52,45	14,55	8,98	12,61	1,82	0,91	4,61	2,65	0,09	837,20	788,45	3,21	126,1	23,38	39,53	4,31	37,47	51,2	0,69	54,27	6,44	1,46	12,94
8	62,55	18,10	7,07	8,67	4,70	1,56	5,12	4,33	0,20	430,75	244,89	6,84	125,1	80,90	164,75	17,93	81,46	186,0	1,82	32,36	14,14	0,91	18,75
9	68,55	19,97	10,57	9,79	4,26	1,84	4,48	3,60	0,18	419,06	208,17	18,91	313,7	72,37	175,50	18,58	70,29	182,3	1,52	71,04	12,02	1,04	18,35
10	76,75	17,97	5,98	10,57	3,90	2,03	4,91	3,16	0,17	480,09	235,19	2,09	122,4	68,76	140,03	17,19	68,56	162,5	1,78	17,59	12,52	0,87	16,95
11	90,35	15,34	5,32	10,57	3,49	2,11	5,38	2,87	0,15	657,74	227,14	3,71	351,0	61,48	134,41	15,04	65,32	141,9	1,64	19,66	10,15	0,80	17,28
12	99,65	20,33	7,03	8,46	3,89	2,13	5,22	3,10	0,17	613,11	449,15	8,37	353,6	69,91	179,58	17,90	71,25	177,9	1,89	25,25	12,01	1,22	15,54
13	113,45	19,77	5,69	9,32	4,17	1,57	4,68	3,47	0,18	513,75	308,55	12,25	76,6	77,22	182,96	19,40	72,12	198,4	2,72	19,60	11,75	1,23	17,41
14	119,4	18,21	8,47	7,91	3,46	1,74	5,40	3,43	0,18	759,22	303,52	95,56	40,8	63,79	90,77	12,53	69,02	121,2	2,87	32,56	9,62	2,30	19,11
15	132,55	26,43	9,15	7,98	3,64	1,85	1,58	4,41	0,26	217,37	88,50	44,31	0,0	69,18	158,04	13,70	59,37	176,0	4,23	17,59	9,06	1,48	24,41
16	141,55	17,86	11,87	9,03	3,60	1,43	5,41	3,51	0,16	567,04	159,80	8,79	23,9	65,58	163,55	16,22	64,06	172,6	2,40	61,56	11,58	0,99	17,76
17	150,9	13,74	11,70	10,92	2,62	1,42	6,16	2,69	0,12	760,45	189,77	8,24	0,00	46,60	88,29	8,96	47,78	98,8	1,88	70,41	8,67	0,74	14,89
18	171,5	13,91	7,11	12,46	2,57	1,13	4,56	2,85	0,13	681,48	73,79	19,52	22,6	44,37	69,48	8,52	48,54	93,1	1,99	20,25	7,94	0,50	15,33
19	193,1	14,67	8,14	12,07	1,95	0,83	4,68	1,70	0,07	643,52	46,33	45,92	0,00	33,82	21,30	1,81	17,15	68,9	1,94	14,10	4,71	1,32	10,62
Minimum		13,74	4,84	4,77	1,82	0,83	1,58	1,70	0,07	157,54	46,33	0,00	0,00	23,38	21,30	1,81	17,15	51,24	0,69	14,10	4,71	0,47	0,00
Maximum		27,36	18,84	12,61	5,72	3,50	6,16	7,69	0,33	837,20	788,45	183,10	3292,56	80,90	225,33	26,87	97,62	234,66	5,51	71,04	18,02	6,08	24,41
Prosečne vrednosti		19,78	8,54	9,75	3,96	1,88	4,61	3,89	0,18	514,67	249,41	25,53	506,67	57,78	137,81	16,38	69,25	161,13	2,42	33,41	12,00	1,38	12,05
Standardna dev.		4,38	3,16	1,86	1,14	0,65	1,12	1,39	0,06	183,37	161,27	44,64	985,03	14,57	52,91	6,86	20,96	51,35	1,14	17,92	3,77	1,22	7,86
Vrednosti za UCC ¹³		65,89	15,17	4,19	4,49	3,39	2,20	3,89	0,50	350,00	20,00	1,50	15,00	2,80	44,00	17,00	107,00 ^a	85,00 ^a	10,70	550,00	0,13	0,098 ppm	64,00

¹³ Prosečne vrednosti za gornju kontinentalnu koru: Taylor i McLennan (1985) za makro elemente i Taylor and McLennan (1985, 1995) za mikro elemente.

^a Nove prosečne vrednosti za gornju kontinentalnu koru (McLennan, 2001).

Tabela 14. – nastavak

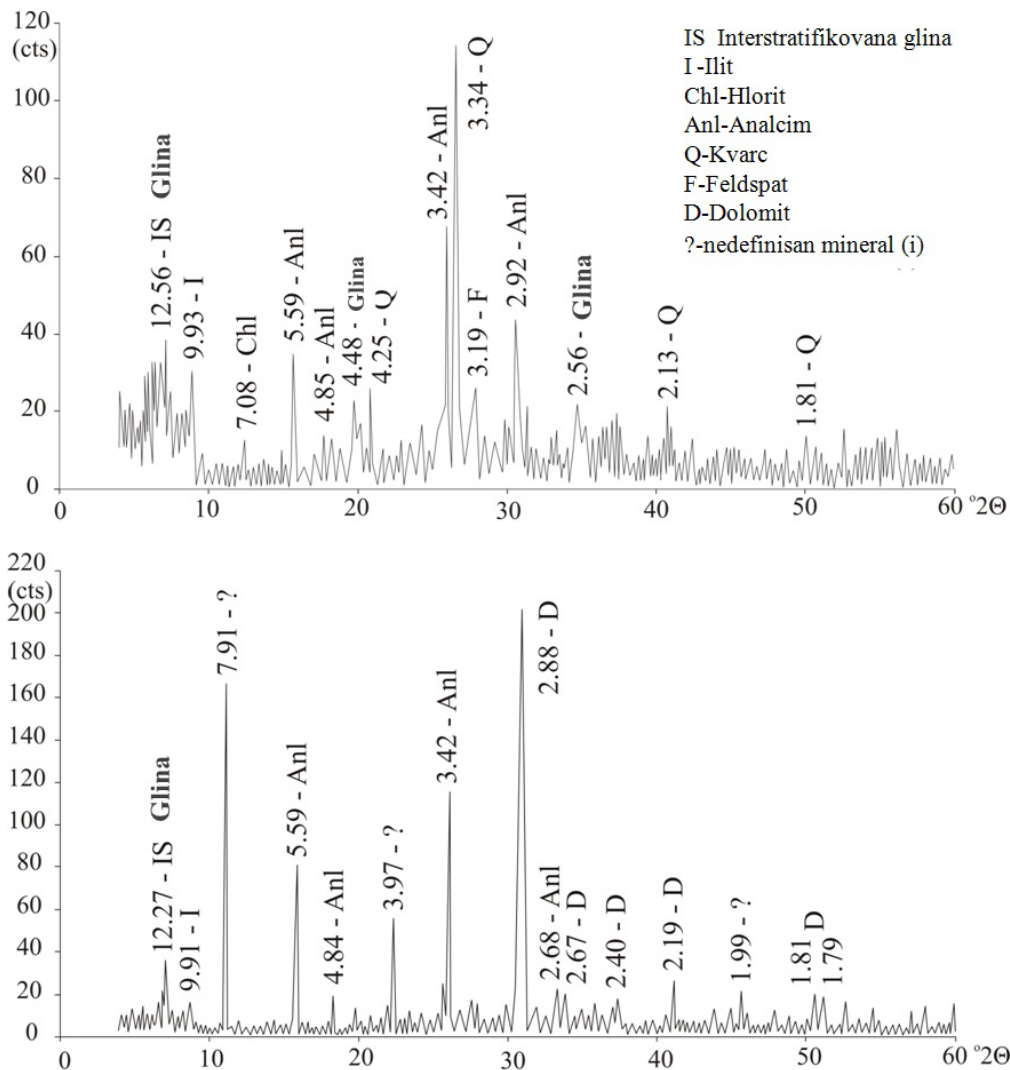
Uzorak	Dubina (m)	Cu	Mn	Pb	Zn	Ga	Gd	Nd	Pr	Rb	Sc	Se	Sm	Y	Yb	Tb	Tl	Tm	Hg	Eu	Ho	In	La	Lu	Dy	Er
POT 1 1	11,85	30,65	401,60	200,81	96,28	16,19	8,58	9,19	13,07	46,33	14,79	3,49	1,00	6,71	1,56	4,70	0,00	0,00	0,00	0,46	4,75	0,00	7,36	0,00	1,17	1,01
POT 1 2	18,55	38,54	628,44	186,92	70,01	11,82	9,16	11,84	15,68	0,00	14,44	2,64	1,55	11,16	1,95	4,69	0,00	0,06	0,00	0,60	4,37	0,41	9,73	0,00	1,17	1,70
POT 1 3	23,85	32,81	668,59	140,54	63,27	11,51	8,99	11,27	14,20	0,00	14,27	2,07	1,79	13,29	2,05	4,10	0,56	0,05	0,00	0,59	3,88	0,95	9,91	0,05	1,20	1,78
POT 1 4	31,45	34,10	683,28	165,89	64,49	12,46	8,82	7,99	12,32	7,25	14,93	1,74	0,93	9,50	1,67	3,94	2,22	0,00	0,00	0,44	3,43	0,43	8,76	0,00	0,55	1,51
POT 1 5	43,65	40,97	760,33	178,48	69,13	13,18	9,07	8,72	13,66	13,84	16,45	2,96	0,51	9,21	1,70	4,40	0,00	0,00	0,00	0,45	3,50	0,00	9,26	0,10	0,52	1,40
POT 1 6	49,65	31,35	535,39	192,57	59,52	11,86	8,98	11,32	14,35	6,68	15,36	1,89	1,17	9,84	1,74	5,22	0,00	0,04	0,00	0,49	3,63	0,00	10,01	0,14	1,11	1,54
POT 1 7	52,45	13,77	287,11	117,83	20,28	6,47	4,02	4,56	10,83	33,10	5,86	2,15	0,22	6,07	0,80	4,32	14,36	0,22	2,52	0,20	0,49	0,00	8,31	0,00	0,70	1,26
POT 1 8	62,55	35,57	613,09	158,32	52,43	16,09	8,48	8,70	12,26	0,00	12,41	1,44	0,39	8,26	1,42	3,40	20,96	0,12	0,92	0,42	2,64	0,00	8,68	0,00	0,79	1,40
POT 1 9	68,55	33,52	666,32	169,79	44,65	14,37	7,95	8,37	12,17	8,64	10,84	1,63	0,65	5,63	1,17	3,09	30,82	0,00	0,48	0,41	2,75	0,00	9,86	0,00	0,35	1,33
POT 1 10	76,75	37,24	580,60	144,66	40,04	14,81	7,23	7,43	11,93	0,00	10,48	2,24	0,35	7,86	1,33	4,29	23,82	0,09	0,28	0,42	2,14	0,00	7,92	0,00	0,48	1,53
POT 1 11	90,35	33,37	482,91	120,74	33,42	12,07	7,10	7,38	12,11	0,00	9,39	2,33	0,45	7,57	1,24	3,67	19,94	0,11	0,46	0,41	1,86	0,00	8,20	0,00	0,69	1,65
POT 1 12	99,65	36,06	576,45	166,51	38,56	13,20	7,40	6,04	10,77	0,01	10,22	2,33	0,55	7,27	1,27	3,13	20,56	0,01	0,58	0,33	2,48	0,00	7,38	0,00	0,57	1,54
POT 1 13	113,45	34,39	561,95	161,34	38,96	15,13	8,06	7,99	11,58	0,00	10,59	3,30	0,81	8,25	1,42	3,94	20,82	0,20	0,37	0,45	2,85	0,00	7,95	0,00	0,79	1,65
POT 1 14	119,4	29,46	402,38	146,92	37,53	16,07	7,06	7,77	12,41	0,00	10,11	3,13	0,56	7,30	1,26	4,49	16,17	0,00	0,45	0,38	2,65	0,00	8,72	0,00	0,96	1,61
POT 1 15	132,55	22,36	469,82	234,79	50,57	17,20	7,93	12,35	14,98	7,94	11,22	2,43	1,69	11,59	1,81	3,96	20,54	0,13	0,19	0,65	3,92	0,00	10,89	0,00	1,94	2,15
POT 1 16	141,55	34,02	515,23	145,05	32,31	13,35	7,02	7,73	11,52	1,28	9,77	3,20	1,03	8,25	1,32	4,06	18,29	0,00	0,39	0,43	2,59	0,00	8,40	0,00	0,69	1,71
POT 1 17	150,9	20,81	381,22	105,48	21,75	10,99	5,60	5,86	11,08	20,06	6,71	3,04	0,53	6,22	0,99	4,16	18,35	0,00	0,69	0,32	1,52	0,00	7,98	0,00	0,56	1,66
POT 1 18	171,5	27,08	427,10	108,05	24,68	10,06	5,86	6,49	10,82	0,0	6,85	3,14	0,44	6,86	1,09	4,84	20,33	0,17	0,49	0,35	1,51	0,00	7,81	0,00	0,59	1,78
POT 1 19	193,1	10,77	726,52	116,29	9,63	5,91	4,86	4,94	8,95	14,16	2,19	4,22	0,40	7,39	0,89	4,62	29,42	0,23	0,44	0,33	1,20	0,00	7,04	0,00	0,06	2,16
Minimum		10,77	287,11	105,48	9,63	5,91	4,02	4,56	8,95	0,00	2,19	1,44	0,22	5,63	0,80	3,09	0,00	0,00	0,00	0,20	0,49	0,00	7,04	0,00	0,06	1,01
Maximum		40,97	760,33	234,79	96,28	17,20	9,16	12,35	15,68	46,33	16,45	4,22	1,79	13,29	2,05	5,22	30,82	0,23	2,52	0,65	4,75	0,95	10,89	0,14	1,94	2,16
Prosečne vrednosti		30,36	545,70	155,84	45,66	12,78	7,48	8,21	12,35	8,38	10,89	2,60	0,79	8,33	1,41	4,16	14,59	0,08	0,43	0,43	2,75	0,09	8,64	0,02	0,78	1,60
Standardna dev.		8,10	129,35	34,27	21,23	3,05	1,50	2,23	1,66	12,78	3,72	0,73	0,47	2,02	0,35	0,57	10,57	0,08	0,57	0,11	1,13	0,25	1,05	0,04	0,41	0,27
Vrednosti za UCC ¹³		25,00	700,00	17,00	71,22	17,00	3,80	26,00	7,10	112,00	13,60	0,05	4,50	22,00	2,20	0,64	0,75	0,33	/	0,88	0,80	0,05	30,00	0,32	3,50	2,30

Tabela 15. Koncentracija glavnih oksida (%) i odabranih elemenata u tragovima (ppm) u bušotini POT 3

Uzorak	Dubina (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Sr	Li	As	B	Ni	Co	V	Cr	Th	Ba	Bi	Cd	Ce
1	27,8	34,18	10,47	2,40	6,88	3,02	3,38	4,07	0,46	89,12	316,19	103,28	421,97	173,61	24,04	116,45	261,33	6,18	18,81	56,07	1,62	16,62
2	43,25	36,21	16,42	1,81	7,39	3,54	2,40	5,23	0,48	92,15	291,88	5,95	399,91	147,61	23,59	128,41	247,09	6,54	27,64	58,91	0,01	20,65
3	59,35	33,30	9,24	4,00	6,84	3,08	2,08	5,51	0,43	240,25	296,53	12,87	285,26	170,50	23,06	117,53	258,56	6,45	17,53	55,39	0,17	20,20
4	73,4	19,40	10,21	15,47	3,46	2,51	7,35	2,64	0,18	1036,75	508,82	5,74	304,22	124,95	11,94	57,59	141,75	0,89	33,07	30,68	0,25	15,59
5	85,15	23,21	6,22	9,18	5,83	3,19	4,93	5,17	0,28	480,61	349,73	1,75	277,13	161,45	19,85	103,64	210,85	3,21	19,58	48,23	0,00	21,15
6	92,15	23,58	6,30	13,52	5,13	2,87	5,61	3,61	0,22	555,39	568,33	7,34	492,60	153,28	18,82	88,13	190,27	2,22	26,70	44,11	0,07	20,35
7	106,65	29,73	6,05	8,52	6,60	2,70	3,15	5,91	0,32	268,27	281,76	5,52	300,44	243,89	25,97	100,81	280,15	2,24	16,27	53,86	0,00	20,15
8	119,5	29,67	11,52	8,12	6,05	3,45	2,00	7,52	0,36	314,70	281,42	28,02	1662,95	170,66	20,38	94,84	222,86	0,66	21,49	48,91	0,11	19,20
9	130,85	25,93	5,38	8,85	5,56	2,25	4,51	8,34	0,26	449,73	235,23	10,91	3692,19	156,58	18,02	94,24	193,84	0,91	21,05	45,29	0,10	24,45
10	139,65	24,22	8,52	10,29	5,33	2,12	5,00	8,93	0,22	391,78	203,13	16,82	4670,23	263,15	21,88	75,59	219,45	0,98	24,17	45,14	0,14	25,59
11	149,75	27,22	10,91	9,83	5,37	2,46	4,80	6,24	0,28	521,61	202,47	0,00	445,79	197,32	19,18	100,52	199,97	2,90	46,21	44,32	0,13	24,71
12	160,5	27,14	10,56	9,04	6,60	3,06	3,79	6,65	0,31	449,51	266,56	29,50	1252,93	160,29	19,32	104,70	219,64	3,05	34,49	50,83	0,01	23,84
13	164,6	19,63	7,41	14,89	4,66	3,64	7,56	2,80	0,21	559,94	457,25	2,28	236,92	154,37	17,06	79,11	176,52	2,24	49,55	37,22	0,00	15,54
14	177,75	18,77	8,69	15,09	4,49	2,65	6,88	3,86	0,19	633,31	288,65	3,29	317,47	198,54	16,24	70,57	175,54	0,75	24,22	33,35	0,00	14,75
15	186,75	22,66	11,53	9,29	5,38	2,21	4,32	8,32	0,23	370,06	223,72	0,09	2343,16	182,24	19,21	86,38	221,48	1,19	60,44	38,26	0,41	19,80
16	196,35	19,98	4,81	12,56	5,19	1,60	5,57	5,53	0,19	542,36	283,33	10,58	622,32	140,64	21,93	80,21	205,87	2,05	22,32	18,19	1,55	0,00
17	208,95	26,19	4,77	8,62	5,78	2,49	4,60	5,61	0,25	437,16	361,73	0,00	712,63	198,66	27,05	99,65	231,49	3,00	19,67	18,15	1,37	0,00
18	224,5	22,29	7,29	10,52	5,04	2,01	5,79	5,15	0,21	650,25	373,40	0,00	378,89	181,04	24,44	91,07	215,87	2,61	32,57	17,90	1,44	0,00
19	228,65	23,07	8,93	11,96	5,01	1,86	5,44	4,77	0,19	591,11	350,34	7,39	221,75	223,40	26,60	79,02	237,99	2,24	41,02	16,43	1,59	1,59
20	253,25	21,74	8,22	13,55	3,18	1,61	6,97	3,65	0,18	807,43	239,57	27,84	100,33	132,31	12,46	47,97	163,90	0,27	31,48	11,45	2,33	1,47
21	273,5	31,07	10,25	4,61	6,43	2,61	1,93	7,72	0,35	95,07	177,06	111,24	169,68	232,13	28,88	98,04	276,20	3,81	22,15	18,60	4,94	0,00
22	274,55	29,57	5,65	3,88	6,25	1,82	4,22	6,25	0,32	208,85	374,82	116,16	223,39	219,93	26,63	104,20	245,63	3,47	15,69	19,78	5,16	4,05
23	290,5	21,39	8,65	11,17	4,23	1,86	6,87	4,72	0,19	666,35	539,26	43,54	448,45	158,56	18,60	73,85	173,60	1,67	47,35	14,51	2,81	0,64
24	304,95	19,94	7,15	12,93	4,42	1,53	6,37	4,39	0,18	581,42	250,94	2,61	116,59	175,11	20,59	67,03	192,79	1,81	21,87	14,92	1,04	0,00
25	318,45	21,19	7,35	11,17	4,57	1,55	7,06	4,79	0,18	534,61	683,29	9,01	347,88	241,51	26,41	78,88	233,73	1,34	27,46	15,97	1,19	0,00
26	331,65	20,19	6,30	12,37	4,39	1,87	6,39	4,40	0,19	578,66	349,45	39,94	97,44	172,06	20,19	75,05	189,39	2,62	21,22	15,30	2,53	0,00
27	343,75	20,41	11,11	13,38	4,62	2,11	6,30	4,90	0,17	1056,91	433,91	15,48	559,54	199,34	22,69	73,69	205,65	3,28	54,62	16,42	1,62	0,23
Minimum		18,77	4,77	1,81	3,18	1,53	1,93	2,64	0,17	89,12	177,06	0	97,44	124,95	11,94	47,97	141,75	0,27	15,69	11,45	0,00	0,00
Maximum		36,21	16,42	15,47	7,39	3,64	7,56	8,93	0,48	1056,91	683,29	116,16	4670,23	263,15	28,88	128,41	280,15	6,54	60,44	58,91	5,16	25,59
Prosečne vrednosti		24,88	8,52	9,89	5,36	2,43	5,01	5,43	0,26	489,01	340,32	22,86	781,56	182,71	21,30	88,41	214,50	2,54	29,58	32,90	1,13	11,50
Standardna dev.		4,99	2,64	3,83	1,05	0,64	1,72	1,66	0,09	245,43	123,01	33,73	1107,47	35,88	4,27	18,66	34,33	1,68	12,45	16,27	1,43	10,23
Vrednosti za UCC ¹³		65,89	15,17	4,19	4,49	3,39	2,20	3,89	0,50	350,00	20,00	1,50	15,00	44,00	17,00	107,00	85,00	10,70	550,00	0,13	0,098 ppm	64,00

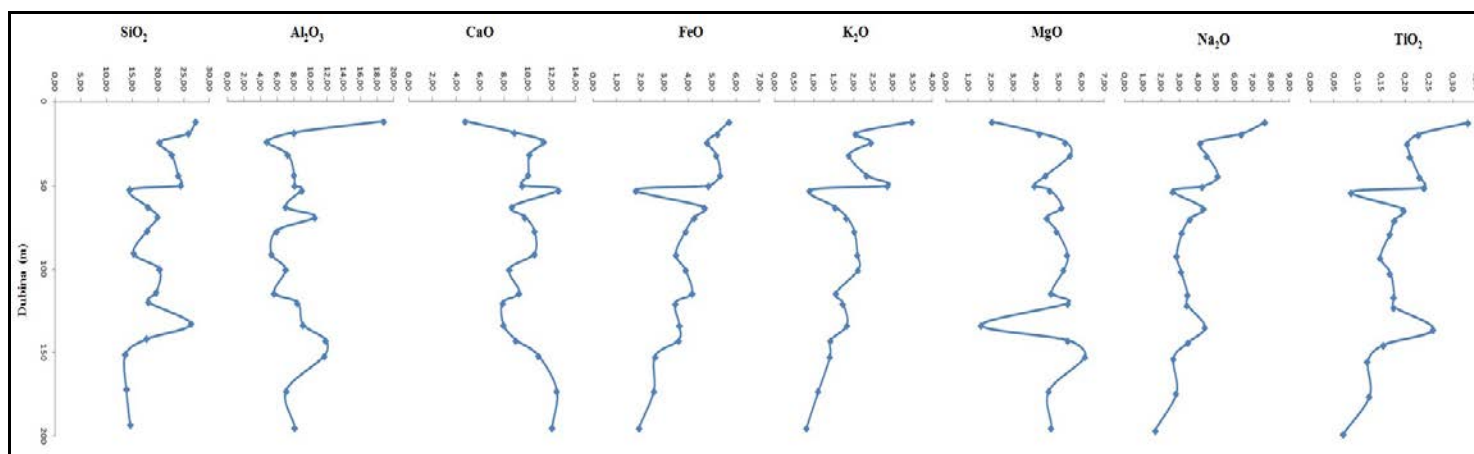
Tabela 15.– nastavak

Uzorak	Dubina (m)	Cu	Mn	Pb	U	Zn	Ga	Gd	Nd	Pr	Rb	Sc	Se	Sm	Y	Yb	Tb	Th	Ti	Tm	Hg	Eu	Ho	In	La	Dy	Er
1	27,8	27,45	420,60	255,03	119,30	107,80	23,55	11,24	7,56	9,96	9,20	21,64	1,47	1,78	8,87	2,28	6,84	6,18	0,00	0,02	1,12	0,52	1,41	0,00	3,35	1,91	1,39
2	43,25	30,15	238,52	77,38	130,17	94,13	24,92	12,38	8,07	10,50	25,47	22,01	0,81	1,53	9,02	2,47	7,06	6,54	0,00	0,04	1,02	0,53	1,95	0,00	2,96	2,28	1,38
3	59,35	30,17	327,01	262,55	118,04	85,45	24,20	11,49	9,51	12,00	18,57	21,48	0,85	1,67	9,35	2,29	7,11	6,45	0,00	0,00	0,96	0,52	0,00	0,00	4,96	1,95	0,80
4	73,4	24,45	492,89	129,30	53,77	46,41	10,01	6,18	5,54	11,94	11,89	10,42	0,22	0,51	7,22	1,21	3,60	0,89	2,08	0,02	0,03	0,34	0,00	0,00	8,24	0,44	0,39
5	85,15	37,88	699,94	161,37	97,84	78,23	17,42	9,93	9,34	13,28	5,58	17,53	0,08	0,92	10,23	1,98	4,35	3,21	1,25	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	8,33	0,84	1,04
6	92,15	38,66	562,57	161,95	84,03	67,47	14,74	8,59	8,10	13,31	6,91	14,82	1,01	0,74	9,01	1,65	3,66	2,22	2,96	0,00	0,33	0,40	0,00	0,00	8,67	0,74	0,95
7	106,65	36,76	670,36	211,73	110,87	89,07	20,40	10,48	8,80	13,00	8,93	18,85	0,93	0,58	7,93	1,75	4,60	2,24	0,00	0,00	0,23	0,49	0,00	0,00	7,02	0,56	0,62
8	119,5	28,28	512,42	211,29	99,73	95,86	19,68	9,64	7,52	11,29	27,56	16,29	0,15	0,53	5,76	1,50	5,73	0,66	2,35	0,01	0,42	0,41	0,00	0,00	6,19	0,68	0,54
9	130,85	34,76	601,38	177,32	93,24	73,13	16,20	9,32	10,95	14,26	2,72	14,93	1,11	0,54	9,66	1,86	4,61	0,91	0,06	0,18	0,00	0,49	0,00	0,00	11,13	0,89	0,84
10	139,65	28,77	678,26	168,32	89,30	58,72	13,59	9,56	10,72	14,32	6,69	13,41	0,53	0,74	9,43	1,52	3,89	0,98	0,00	0,36	0,00	0,47	0,00	0,00	11,99	0,69	0,79
11	149,75	39,21	622,05	207,44	89,17	75,28	16,65	9,65	11,57	14,64	6,20	16,25	0,87	0,93	9,50	1,77	4,58	2,90	0,81	0,00	0,14	0,48	0,00	0,00	10,81	0,97	0,88
12	160,5	37,42	619,81	205,45	113,10	82,95	18,79	11,19	10,65	13,92	11,53	17,53	0,40	1,08	10,17	1,99	5,33	3,05	0,00	0,00	0,48	0,49	0,00	0,00	8,85	1,03	1,15
13	164,6	33,79	686,26	141,34	75,48	60,69	12,89	8,35	7,02	12,95	49,64	14,25	0,55	0,45	12,73	1,99	2,99	2,24	3,09	0,18	1,71	0,44	0,00	0,00	7,55	0,92	1,00
14	177,75	30,06	625,59	125,69	64,66	58,91	10,95	7,30	7,23	11,78	12,56	12,90	1,36	0,00	6,78	1,27	3,13	0,75	0,68	0,03	2,03	0,32	0,00	0,00	7,07	0,28	0,13
15	186,75	31,10	662,87	157,09	80,48	67,12	14,91	8,45	8,92	13,10	25,82	13,57	0,94	0,12	5,77	1,34	3,18	1,19	2,39	0,00	2,66	0,32	0,00	0,00	10,79	0,40	0,27
16	196,35	37,85	656,36	141,62	53,32	56,95	11,04	8,05	7,62	12,38	0,00	13,27	0,89	0,41	8,24	1,52	4,31	2,05	0,00	0,14	5,65	0,40	3,56	1,54	8,00	0,48	1,36
17	208,95	44,51	745,34	189,50	57,43	72,61	12,21	9,75	9,65	14,68	0,00	16,30	1,08	0,75	8,77	1,62	4,61	3,00	0,00	0,06	2,03	0,45	4,25	0,83	10,09	0,52	1,17
18	224,5	35,04	662,45	162,07	51,42	63,45	10,23	8,40	8,41	12,51	3,80	14,70	1,81	0,89	9,10	1,62	4,36	2,61	0,00	0,00	1,27	0,44	3,39	0,33	7,84	0,61	1,33
19	228,65	35,79	574,32	171,76	50,26	63,58	9,01	8,48	9,33	14,45	11,69	12,93	2,70	0,63	8,02	1,47	3,38	2,24	0,00	0,00	0,36	0,38	3,03	0,00	11,75	0,51	1,25
20	253,25	21,24	427,35	160,31	34,38	50,69	7,50	6,15	8,36	12,13	5,30	12,45	2,12	0,73	7,11	1,12	4,87	0,27	0,00	0,04	0,23	0,32	1,97	0,00	9,97	0,62	1,29
21	273,5	39,60	690,62	238,54	59,60	92,81	16,19	10,26	8,52	12,20	18,37	18,14	2,56	1,34	9,33	2,04	4,28	3,81	0,00	0,11	0,00	0,52	5,17	0,02	4,41	1,28	1,22
22	274,55	29,31	354,62	224,55	55,63	84,47	14,81	9,49	8,43	12,28	0,00	16,26	2,55	0,81	7,45	1,75	4,24	3,47	0,00	0,00	0,00	0,39	4,93	0,67	6,64	1,28	1,13
23	290,5	27,22	472,98	146,64	40,17	57,09	8,53	7,13	7,95	12,32	3,09	12,02	2,21	0,38	8,18	1,40	4,40	1,67	0,00	0,00	0,00	0,36	2,87	0,00	8,91	0,73	1,27
24	304,95	29,41	593,47	141,29	43,03	54,11	8,90	7,64	7,53	12,64	0,00	11,60	2,03	0,74	8,66	1,54	3,87	1,81	0,27	0,05	0,00	0,37	2,74	0,00	8,27	0,48	1,30
25	318,45	28,84	592,16	150,35	43,13	49,77	9,86	7,51	6,83	12,10	0,00	12,18	1,40	0,57	7,70	1,35	4,03	1,34	3,32	0,00	0,00	0,37	2,52	0,51	8,18	0,44	1,16
26	331,65	30,15	571,51	138,07	43,72	55,45	8,61	7,55	7,83	12,66	0,00	12,80	2,61	0,52	8,81	1,51	4,40	2,62	0,00	0,09	0,00	0,37	3,27	0,62	8,96	0,76	1,26
27	343,75	35,91	554,88	143,20	50,01	52,35	9,73	7,70	7,68	12,81	1,22	12,28	2,35	0,75	10,01	1,74	4,10	3,28	0,26	0,00	0,51	0,37	2,91	0,22	9,33	0,72	1,29
Minimum		21,24	238,52	77,38	34,38	46,41	7,50	6,15	5,54	9,96	0,00	10,42	0,08	0,00	5,76	1,12	2,99	0,27	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	2,96	0,28	0,13
Maximum		44,51	745,34	262,55	130,17	107,8	24,92	12,38	11,57	14,68	49,64	22,01	2,7	1,78	12,73	2,47	7,11	6,54	3,32	0,36	5,65	0,53	5,17	1,54	11,99	2,28	1,39
Prosečne vrednosti		32,73	567,28	172,64	74,12	70,17	14,28	8,96	8,51	12,72	10,10	15,22	1,32	0,76	8,62	1,69	4,50	2,54	0,72	0,05	0,78	0,42	1,63	0,18	8,16	0,85	1,01
Standardna dev.		5,36	125,45	42,79	28,54	16,62	5,11	1,60	1,38	1,18	11,47	3,18	0,82	0,42	1,46	0,34	1,10	1,68	1,14	0,08	1,23	0,07	1,77	0,37	2,36	0,50	0,36
Vrednosti za UCC ¹³		25,00	700,00	17,00	2,80	71,22	17,00	3,80	26,00	7,10	112,00	13,60	0,05	4,50	22,00	2,20	0,64	10,70	0,75	0,33	/	0,88	0,80	0,05	30,00	3,50	2,30

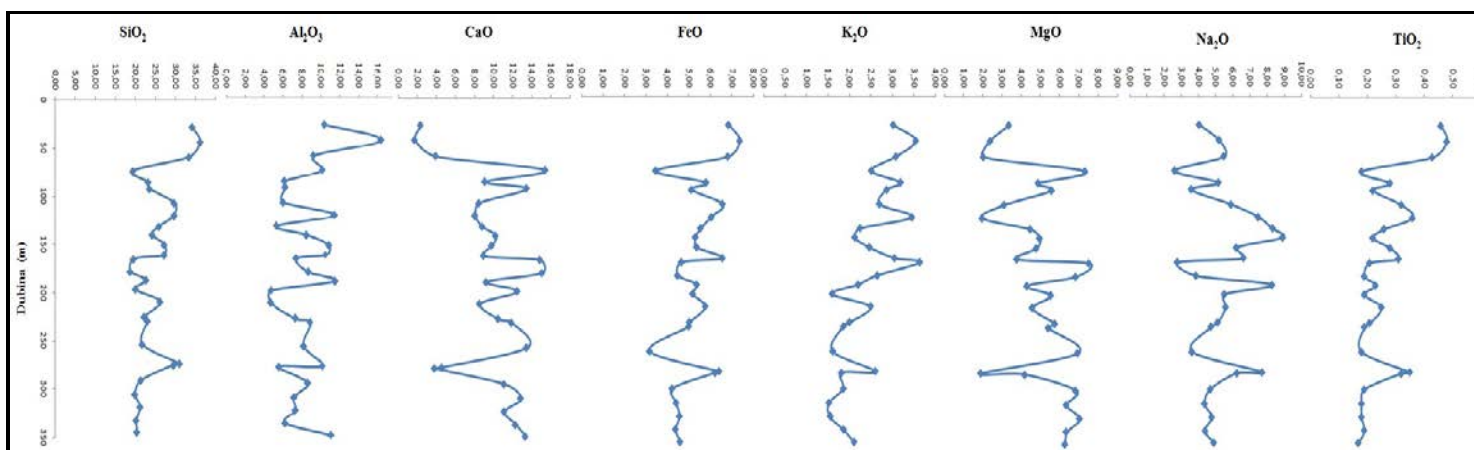


Slika 35. Karakteristični rendgenski difraktogrami uzoraka sedimentnih stena (Loparskog basena) sa označenim d-vrednostima.

Povišeni sadržaj bora u sedimentnim stenama je najčešće povezan sa glinovitim facijama i zavisi od količine i tipa prisutnih minerala (Aggarwal *et al.*, 2000). Na primer, hidratirani borni minerali akumuliraju se u evaporitnim sedimentima koji se formiraju u zatvorenim basenima i u uslovima aridne klime (Floyd *et al.*, 1998; Alonso, 1999). Takođe, u aridnim prostorima bor ima tendenciju koprecipitacije na hidroksidima Mg i Ca formirajući fini sloj, i može se naći u obliku natrijum metaborata.

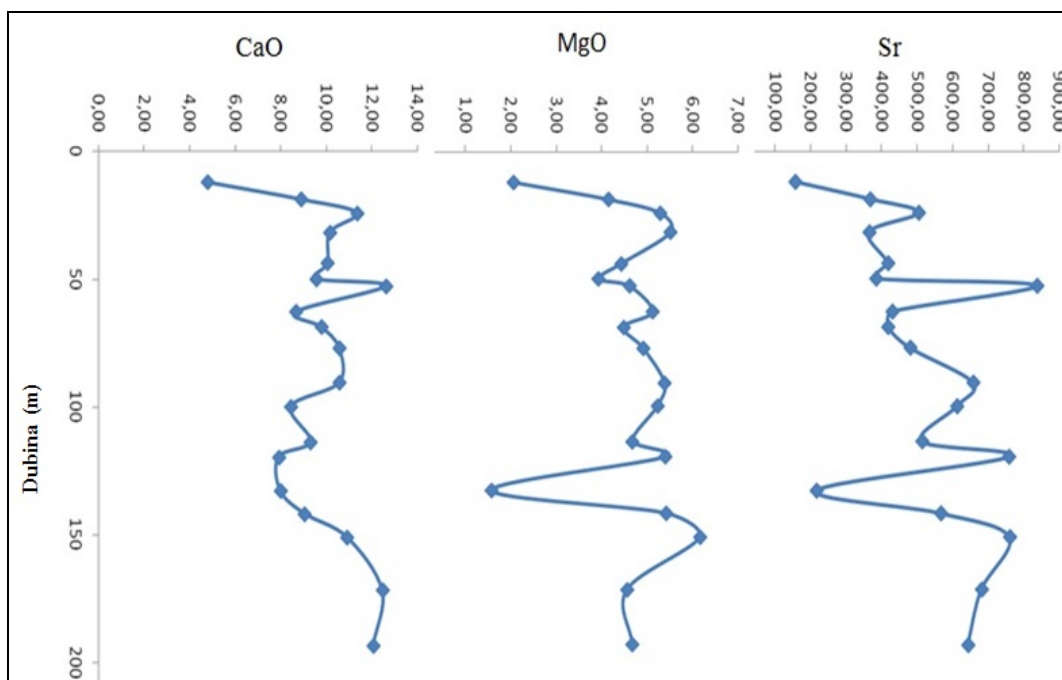


Slika 36. Varijacije u sadržaju makroelemenata (wt%) sa dubinom za bušotinu POT 1.

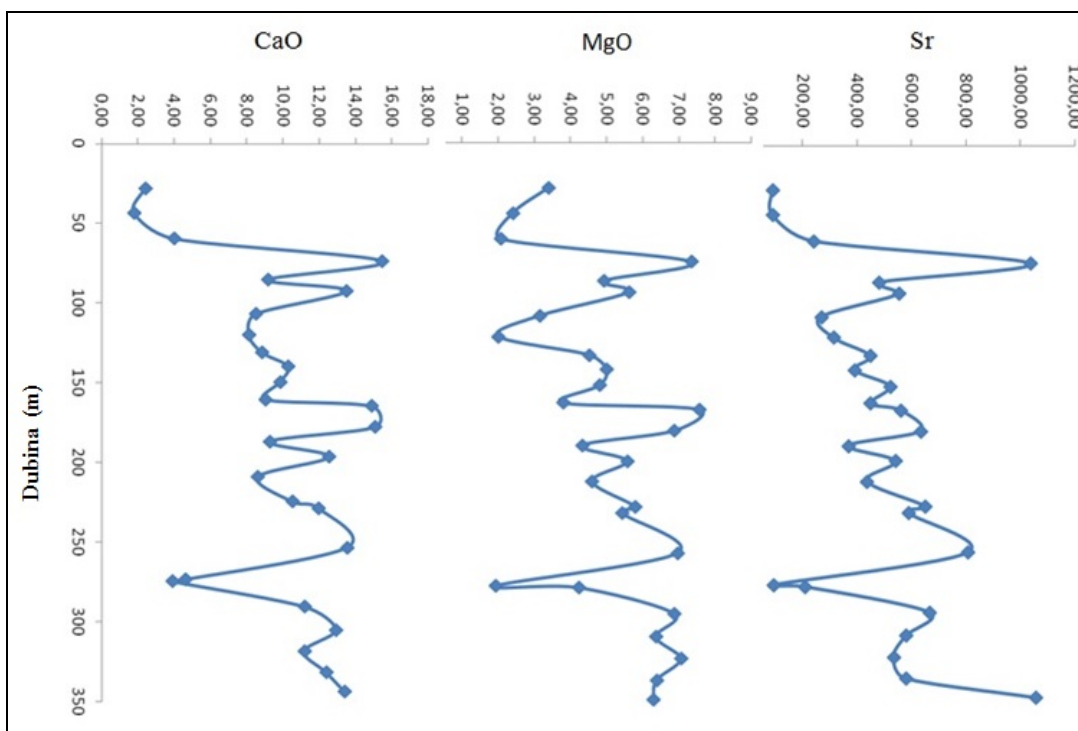


Slika 37. Varijacije u sadržaju makroelemenata (wt%) sa dubinom za bušotinu POT 3.

Promena sadržaja Sr sa dubinom slična je promenama u sadržaju CaO i MgO (Slika 38 i 39.), što ukazuje da je ovaj element vezan za karbonatnu frakciju.



Slika 38. Promena sadržaja CaO, MgO i Sr sa dubinom POT 1.



Slika 39. Promena sadržaja CaO, MgO i Sr sa dubinom POT 3.

Osim ostalih makro – i mikroelemenata (K_2O , TiO_2 , U, Rb, Ce, Tb i Pb), vrednosti sadržaja Ni, FeO, Cr i Li u ispitivanim uzorcima su mnogo veće od prosečnih vrednosti za gornju kontinentalnu koru (Taylor i McLennan, 1985) (Tabele 14 i 15).

Povišen nivo sadržaja Ni, FeO i Cr može voditi poreklo iz ofiolita (okeanske ploče koja je obično bogata pojedinim teškim metalima, kao što su Cr i Ni) koji nastaju u susedstvu, odnosno u Dinarskom ofiolitskom pojasu dok povećan nivo Li može da ima kontinentalno poreklo obogaćeno evaporacijom jezerske vode (Grba *et al.*, 2014).

7.3.1. Poreklo sedimentnih stena

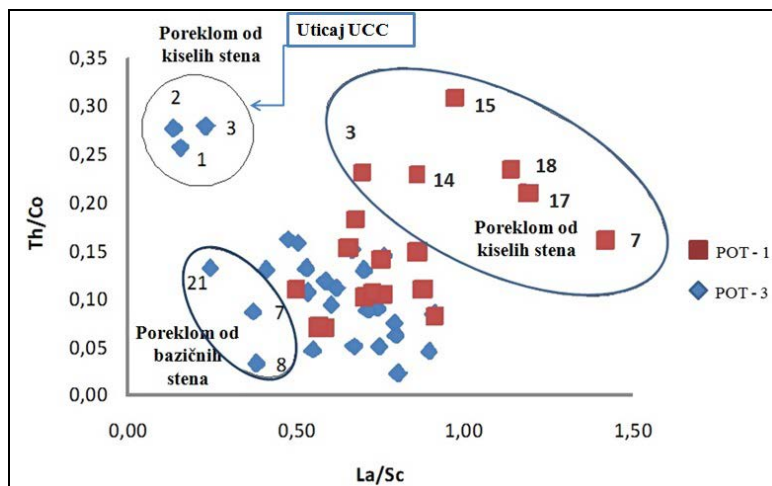
Analiza porekla sedimenata ima za cilj rekonstrukciju sastava bazičnih stena od kojih su oni formirani, kao i klimatskih uslova koji su u vreme stvaranja sedimenta vladali. Odnosi imobilnih mikroelemenata, kao što su Cr/Th, Th/Sc, Th/Co, La/Sc i La/Co, su pouzdani pokazatelji provenijencije (Wronkiewicz and Condie, 1987; Garver *et al.*, 1996).

U ovoj studiji, korišćeni su Th/Co, La/Sc i La-Sc-Th ternarni dijagram za procenu porekla u oblasti kompozicije datih elemenata. La i Th kao nemobilni elementi su više obilni u kiselim nego u bazičnim stenama, dok su Sc i Co više koncentrisani u bazičnim nego u kiselim stenama.

Th/Co i La/Sc dijagram, kao i ternarni La-Sc-Th dijagram rađeni su na osnovu podataka za POT 1 i POT 3 uzorke, bliski su podacima za bazične do ultrabazične stene. Dakle, poreklo uzoraka 3, 7, 14, 15, 17 i 18 bušotine POT 1 je od kiselih stena, dok uzorci bušotine POT 3 7, 8 i 21 su od bazičnih stena (Slika 40), što ukazuje na uticaj ofiolita, to potvrđuju i male vrednosti La i Th. Za uzorke 1, 2 i 3 bušotine POT 3 može se pretpostaviti takođe poreklo od kiselih stena obogaćeno sa Th, što ukazuje na uticaj gornjeg kontinentalne kore (UCC).

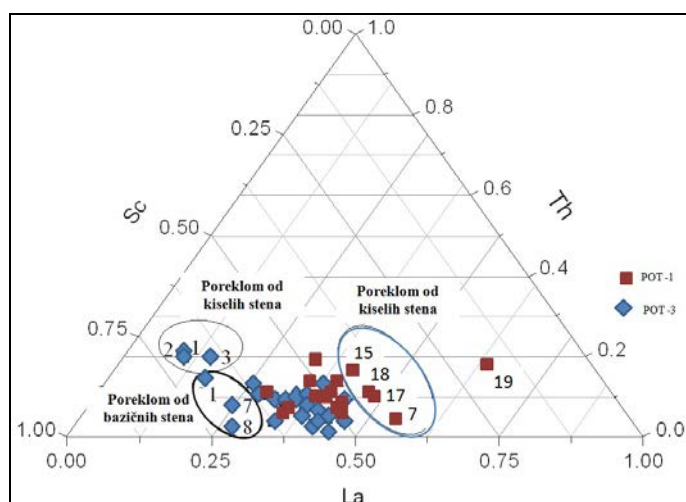
Na Slici 40 uzorci 7,8 i 21 imaju položaje porekla od bazičnih stena, dok su ostali uzorci elemenata bušotina POT 1 i POT 3 poreklom od kiselih stena. Uzorci koji potiču od bazičnih i ultrabazičnih stena imaju povećan sadržaj Ni i Cr što je dokazano i tokom ove studije. Visoke koncentracije Cr zajedno sa povećanim sadržajem MgO i FeO i relativno niskim sadržajem HFSE elemenata (Tabele 14 i 15) ukazuju na značajnu bazičnu do ultrabazičnu komponentu u izvoru (Christopher *et al.*, 2011). Uzorci

bazičnih stena imaju povećan sadržaj V koji visoko koreliše sa Fe ($r=0,96$ za POT 1, $r=0,95$ za POT 3) i Co ($r=0,93$ za POT 1 i $r=0,54$ za POT 3).



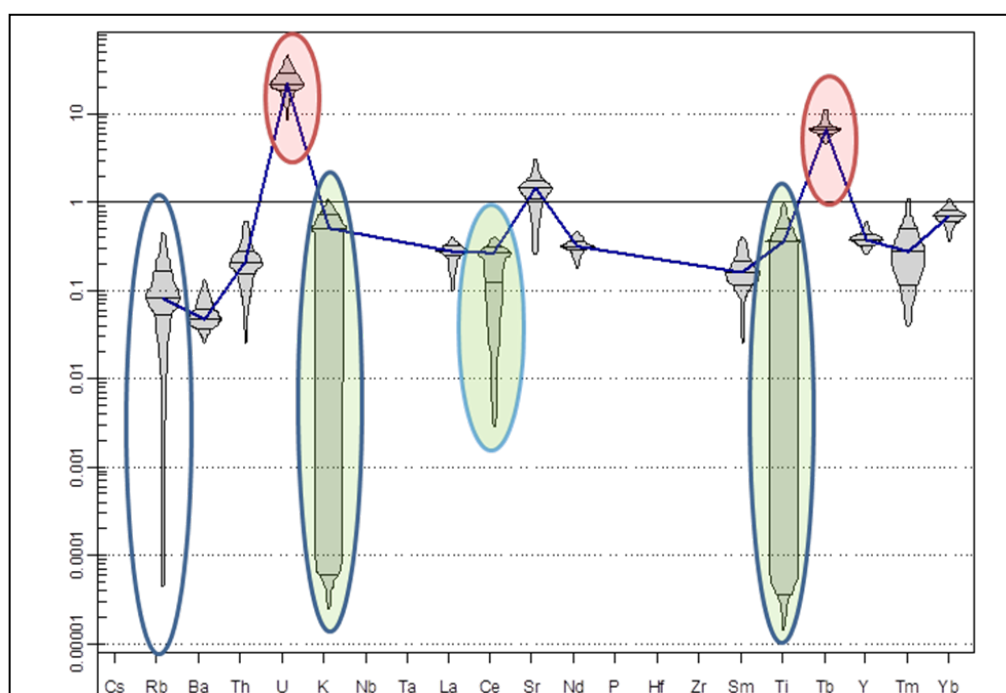
Slika 40. Zavisnost parametara La/Sc i Th/Co za procenu porekla stena iz bušotina POT 1 i POT 3.

Na osnovu La/Sc i Th/Co i ternarnog dijagrama (Slika 41) za uzorke iz bušotine POT 1 i POT 3 može se konstatovati da je određeni broj uzoraka poreklom od bazičnih i kiselih stena, dok je većina njih poreklom od bazičnih stena.



Slika 41. La–Th–Sc ternarni diagram porekla sedimenata POT 1 i POT 3.

Kocentracija elemenata retkih zemalja (REE) je prikazana u Tabelama 14 i 15 i ilustrovana Slikom 42 sa vrednostima uzoraka istražnih bušotina normalizovanih u odnosu na vrednosti UCC (Taylor i McLennan, 1995). REE obrazac se često koristi da se zaključi izvor sedimentnih stena, pošto bazične stene sadrže nizak LREE/HREE odnos, dok za silikatne stene važi obrnuto. U i Tb imaju nadprosečne vrednosti, dok Rb, K, Ce i Ti veoma niže vrednosti u odnosu na vrednosti gornje kontinentalne kore UCC (Taylor i McLennan, 1995).



Slika 42. Vrednosti uzoraka istražnih bušotina normalizovanih u odnosu na vrednosti UCC (Taylor i McLennan, 1995).

Velika odstupanja i oscilacije uočene su za elemente Rb, K i Ti (Slika 42). Povišene vrednosti navedenih elemenata su geogenog porekla. U ovoj oblasti aktivne kontinentalne margine, uvučenog reljefa sa nekoliko tektonskih uzdizanja i spuštanja došlo je do nagomilavanja olistostroma i nanošenja prvih prestupnih sekvenci, u kojoj je Ofiolitski materijal ponovo deponovan. Sedimentacija je održana u nekim oblastima u plitkim vodenim-okruženjima dok su u predelima sa tektonskim uzdizanjem ofioliti podпали pod uticaj atmosferskog delovanja na stene prema modelima geodinamičke evolucije Centralnih Dinarida (Fralick i Kronberg, 1997).

7.3.2. Paleoredoks uslovi

U mnogim studijama u proceni paleoredoks uslova korišćeni su parametri elemenata u tragovima Ni/Co, V/Cr i V/(V+Ni) (Hatch i Leventhal, 1992; Jones i Manning, 1994), međutim sadržaji Cr, Co i Ni mogu biti pod velikim uticajem unosa detrita u sedimentima, koji zbog toga mogu značajno da utiču na interpretaciju paleoredoks uslova (Jacobs *et al.*, 1987). U tabelama 16 i 17 izdvajamo najznačajnije paleoredoks parametre koji su korišćeni pri interpretaciji dobijenih rezultata u ovoj doktorskoj disertaciji.

Tabela 16. Paleo-redoks parametri bušotine POT 1

Uzorak	Dubina (m)	Ni/Co	V/Cr	V/(V+Ni)	U/Al	U/Th	Cr/Th
1	11,85	5,83	0,46	0,39	5,32	18,74	73,37
2	18,55	6,78	0,49	0,39	12,66	13,37	49,21
3	23,85	7,91	0,37	0,29	20,10	9,34	38,37
4	31,45	8,39	0,39	0,29	14,05	29,04	125,56
5	43,65	6,71	0,48	0,39	12,98	35,27	126,47
6	49,65	8,10	0,48	0,37	12,05	19,17	66,05
7	52,45	9,17	0,73	0,49	4,92	33,87	74,21
8	62,55	9,19	0,44	0,33	21,61	44,41	102,09
9	68,55	9,44	0,39	0,29	12,93	47,68	120,10
10	76,75	8,15	0,42	0,33	21,73	38,57	91,15
11	90,35	8,94	0,46	0,33	21,83	37,40	86,29
12	99,65	10,03	0,40	0,28	18,80	36,90	93,87
13	113,45	9,43	0,36	0,28	25,62	28,35	72,83
14	119,4	7,25	0,57	0,43	14,22	22,22	42,21
15	132,55	11,53	0,34	0,27	14,29	16,36	41,62
16	141,55	10,08	0,37	0,28	10,44	27,27	71,79
17	150,9	9,86	0,48	0,35	7,52	24,83	52,63
18	171,5	8,15	0,52	0,41	11,79	22,28	46,72
19	193,1	11,77	0,25	0,45	7,85	17,42	35,47
Minimum		5,83	0,25	0,27	4,92	9,34	35,47
Maksimum		11,77	0,73	0,49	25,62	47,68	126,47
Srednja vrednost		8,78	0,45	0,35	14,25	27,60	74,85

Tabela 17. Paleo-redoks parametri bušotine POT 3

Uzorak	Dubina (m)	Ni/Co	V/Cr	V/(V+Ni)	U/Al	U/Th	Cr/Th
1	27,8	7,22	0,45	0,40	21,52	19,30	42,29
2	43,25	6,26	0,52	0,47	14,97	19,91	37,79
3	59,35	7,39	0,45	0,41	24,13	18,29	40,07
4	73,4	10,46	0,41	0,32	9,95	60,21	158,73
5	85,15	8,13	0,49	0,39	29,71	30,48	65,69
6	92,15	8,14	0,46	0,37	25,20	37,82	85,63
7	106,65	9,39	0,36	0,29	34,62	49,50	125,07
8	119,5	8,37	0,43	0,36	16,35	151,56	338,69
9	130,85	8,69	0,49	0,38	32,74	102,79	213,71
10	139,65	12,03	0,34	0,22	19,80	90,94	223,47
11	149,75	10,29	0,50	0,34	15,44	30,77	69,00
12	160,5	8,30	0,48	0,40	20,23	37,08	72,01
13	164,6	9,05	0,45	0,34	19,24	33,68	78,77
14	177,75	12,22	0,40	0,26	14,05	85,98	233,43
15	186,75	9,49	0,39	0,32	13,18	67,74	186,43
16	196,35	6,41	0,39	0,36	20,94	26,02	100,47
17	208,95	7,34	0,43	0,33	22,74	19,15	77,19
18	224,5	7,41	0,42	0,33	13,32	19,72	82,80
19	228,65	8,40	0,33	0,26	10,63	22,45	106,29
20	253,25	10,62	0,29	0,27	7,90	126,41	602,59
21	273,5	8,04	0,35	0,30	10,98	15,65	72,55
22	274,55	8,26	0,42	0,32	18,60	16,05	70,87
23	290,5	8,52	0,43	0,32	8,77	24,10	104,14
24	304,95	8,51	0,35	0,28	11,37	23,84	106,81
25	318,45	9,14	0,34	0,25	11,09	32,14	174,17
26	331,65	8,52	0,40	0,30	13,11	16,69	72,29
27	343,75	8,79	0,36	0,27	8,50	15,24	62,68
Minimum		6,26	0,29	0,22	7,9	15,24	37,79
Maksimum		12,22	0,52	0,47	34,62	151,56	602,59
Srednja vrednost		8,72	0,41	0,33	17,37	44,20	133,47

V/Cr odnos je korišćen kao paleoredoks parametar u mnogim studijama (Bjorlykke, 1974; Dill, 1986; Dill *et al.*, 1988). Cr je uglavnom ugrađen u frakcije detritusa sedimenata i može biti zamena za Al u strukturi gline (Bjorlykke, 1974).

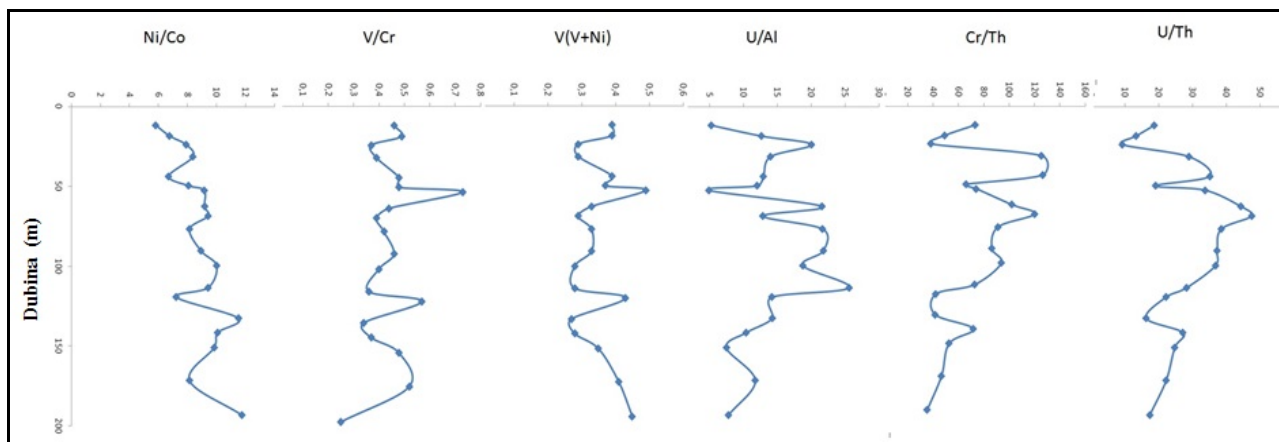
Cr može često biti inkorporiran u frakcijama klastičnih sedimenata gde se nalazi kao zamena za Al u glinama, gde može biti apsorbovan kao hromit. Vanadijum može biti vezan za organsku materiju inkorporacijom V^{4+} jona u porfirin i generalno se nalazi u sedimentima deponovanim u redukcionim uslovima (Shaw *et al.*, 1990; Jones i Manning, 1994).

Sadržaj Cr u ispitivanim uzorcima varira u širokom opsegu od 51,2 do 234,7 ppm (bušotina POT 1) i 141,75 do 280,15 ppm (bušotina POT 3), i kao što je već naglašeno mnogo su veće od prosečnih vrednosti za gornju kontinentalnu koru (Tabela 14 i 15). Vrednosti parametra V/Cr iznad 2 ukazuju na anoksične uslove, dok vrednosti ispod 2 sugerišu više oksidacione uslove (Jones i Manning, 1994).

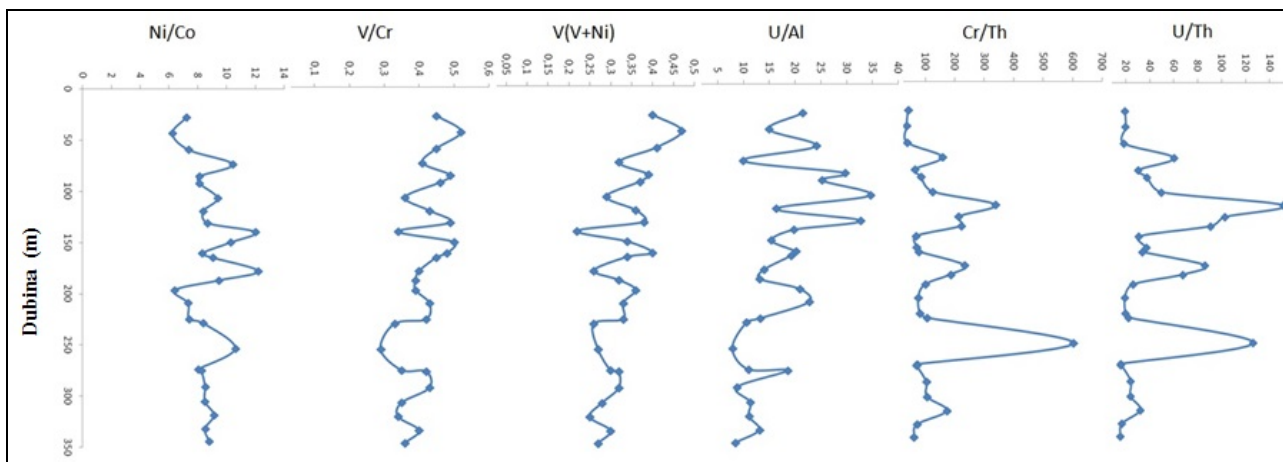
U uzorcima bušotina POT 1 i POT 3, V/Cr odnosi svih uzoraka variraju između 0,25 i 0,73 (Slike 43 i 44, Tabele 16 i 17), što bi impliciralo pretežno na oksidaciono depoziciona okruženja. Međutim, dobijene vrednosti su u suprotnosti sa vrednostima parametra Pr/Fe (Tabela 12 i 13) koji je ukazao na izrazito redukcionu sredinu. Stoga, možemo zaključiti da u ovoj studiji nije moguća primena parametra V/Cr u interpretaciji redoks uslova, pošto bi dovela do pogrešnih zaključaka usled povišenih vrednosti za Cr (Poglavlje 7.5).

Ni/Co odnos ispod 5 je indikator oksičnih uslova, dok dati odnos preko 5 sugeriše suboksične do anoksične uslove taloženja (Jones i Manning, 1994). Opseg vrednosti ovog parametra za uzorke iz bušotine POT 1 pokazuju manje oscilacije Ni/Co odnosa (5,83 – 11,77) kao i uzorci bušotine POT 3 (6,26 – 12,22) (Tabela 16 i 17, Slike 43 i 44), što potvrđuje da su ovi sedimenti deponovani u suboksičnim do anoksičnim uslovima. Rezultati organsko-geohemijskih ispitivanja ukazali su da je organska supstanca svih ispitivanih uzoraka taložena u sredini koju su odlikovali izrazito redukciono, gotovo anoksični uslovi sa povećanim salinitetom i alkalitetom što je u konzistentnosti i sa Ni/Co parametrom.

Vrednosti parametra $V/(V + Ni)$ veće od 0,5 su tipične za euksinične uslove (Lewan, 1984). Hatch i Leventhal (1992) su poredili $V/(V + Ni)$ odnos sa drugim geohemijskim redoks indikatorima, i predložili su sledeće koeficijente: za euksinične uslove vrednosti veće od 0,84, za anoksične uslove 0,54–0,82 i 0,46–0,60 za disoksične uslove.



Slika 43. Varijacije paleoredoks parametara odnosa sa dubinom u bušotini POT 1.



Slika 44. Varijacije paleoredoks parametara sa dubinom u bušotini POT 3.

Pored navedenih parametara, odnos uranijuma i torijuma može se koristiti kao redoks indikator. Ovaj parametar je veći u blatima bogatim organskom materijom (Jones i Manning, 1994). U/Th odnos preko 1,25 je indikator suboksičnih i anoksičnih uslova depozicije (Nath *et al.*, 1997). U svim ispitivanim uzorcima iz Loparskog basena vrednosti ovog parametra su iznad 1,25 (Tabela 16 i 17) što implicira anoksično okruženje, odnosno sredinu taloženja.

Povećan Cr/Th odnosi sa visokim koncentracijama Cr u uzorcima se takođe mogu pripisati varijacijama u glinovitim i peskovitim facijama detrita kao posledica sortiranja sedimenata (Condie i Wronkiewicz, 1990). Bušotina POT 1 ima visoke prosečne vrednosti Cr/Th odnosa oko 74,85 (od 35,47 do 126,47) i bušotina POT 3 sa prosečnom vrednošću od 133,47 (od 37,79 do 602,59) u odnosu na vrednosti UCC (Taylor i McLennan, 1995). Slaganje sa rasporedom po dubini sa redoks indikatorom U/Th može takođe da indicira suboksične do anoksične uslove depozicije.

7.3.3. Paleosalinitet i klimatski faktori

Neorganski parametri osetljivi na promene saliniteta u sredini taloženja su: sadržaji Na₂O, Sr, MgO, B i odnosi Li/Na, Na₂O/K₂O, Sr/Ca i Ba/Sr, dok odnosi Rb/Sr i Mn/Ca se često koriste za rekonstrukciju paleoklimatskih uslova (Dasch, 1969; Zhu *et al.*, 2002; Wei *et al.*, 2009; Collier, 1996) (Tabele 18 i 19).

Nešto više vrednosti za sadržaj Na₂O na dubinama do 50 m (POT 1) i od 100 do 160 m (POT 3) mogu da se objasne prisustvom minerala analcima koji je identifikovani mineraloškom analizom (Slika 35) i sirlezita (Prilog A), dok visoke vrednosti za B vezuju se za sirlezit. Treba naglasiti da izrazito veliki sadržaj bora (Tabele 18 i 19) se nalazi na dubinama do 32 m (POT 1) i od 120 do 140 m i na dubini od oko 186 m (POT 3). Povišeni sadržaj bora u sedimentnim stenama je najčešće povezan sa glinovitim facijama i zavisi od količine i tipa prisutnih minerala (Aggarwal *et al.*, 2000). Na primer, hidratirani borni minerali akumuliraju se u evaporitnim sedimentima koji se formiraju u zatvorenim basenima i u uslovima aridne klime (Floyd *et al.*, 1998; Alonso, 1999).

Izneti rezultati pokazuju da su ispitivani sedimenti gornjeg sloja obe bušotine, taloženi u uslovima aridne klime u sredini koja je bila reduktivnija, alkalnija, mirnija, i

znatno većeg saliniteta u poređenju sa sedimentima na većoj dubini. Pod ovim fizičko-hemijskim karakteristikama misli se na povećan salinitet i alkalitet vodene sredine koji su najverovatnije uslovljeni dužim periodima suve, aridne klime koja je dovela do pojačane evaporacije vode, odnosno povećanja koncentracije soli u jezerskoj sredini.

Tabela 18. Geohemijski parametri osetljivi na promenu saliniteta i klimatskih faktora za bušotinu POT 1

Uzorak	Dubina (m)	INDIKATORI PALEO SALINITETA								KLIMATSKI INDIKATORI	
		Na ₂ O (%)	MgO (%)	Sr (ppm)	B (ppm)	Li/Na	Na ₂ O/K ₂ O	Sr/Ca	Ba/Sr	Rb/Sr	Mn/Ca
1	11,85	7,69	2,06	157,54	3,292,6	38,24	1,97	46,26	0,25	0,29	91,39
2	18,55	6,39	4,15	368,58	3,079,2	64,75	2,76	57,99	0,06	0,00	76,63
3	23,85	4,17	5,29	505,49	1,240,7	100,77	1,52	62,38	0,05	0,00	63,95
4	31,45	4,51	5,51	364,25	116,7	65,60	2,12	50,19	0,09	0,02	72,96
5	43,65	5,10	4,43	417,18	228,4	51,63	1,94	58,06	0,06	0,03	82,01
6	49,65	4,28	3,93	384,95	113,1	51,64	1,33	56,42	0,09	0,02	60,82
7	52,45	2,65	4,61	837,20	126,1	401,50	2,59	93,01	0,06	0,04	24,72
8	62,55	4,33	5,12	430,75	125,1	76,28	2,48	69,56	0,08	0,00	76,73
9	68,55	3,60	4,48	419,06	313,7	77,91	1,75	59,97	0,17	0,02	73,91
10	76,75	3,16	4,91	480,09	122,4	100,25	1,39	63,61	0,04	0,00	59,61
11	90,35	2,87	5,38	657,74	351,0	106,82	1,21	87,12	0,03	0,00	49,57
12	99,65	3,10	5,22	613,11	353,6	195,45	1,30	101,54	0,04	0,00	73,99
13	113,45	3,47	4,68	513,75	76,6	119,84	1,98	77,20	0,04	0,00	65,44
14	119,4	3,43	5,40	759,22	40,8	119,23	1,76	134,40	0,04	0,00	55,21
15	132,55	4,41	1,58	217,37	0,00	27,07	2,13	38,13	0,08	0,04	63,88
16	141,55	3,51	5,41	567,04	23,9	61,32	2,19	87,90	0,11	0,00	61,90
17	150,9	2,69	6,16	760,45	0,00	94,92	1,70	97,49	0,09	0,03	37,88
18	171,5	2,85	4,56	681,48	22,6	34,89	2,26	76,62	0,03	0,00	37,21
19	193,1	1,70	4,68	643,52	0,00	36,70	1,84	74,66	0,02	0,02	65,33
Minimum		1,70	1,58	157,54	0,00	27,07	1,21	38,13	0,02	0,00	24,72
Maksimum		7,69	6,16	837,20	3292,56	401,50	2,76	134,40	0,25	0,29	91,39
Srednja vrednost		3,89	4,61	514,67	506,67	107,30	1,91	74,53	0,08	0,03	62,80

Tabela 19. Geohemijski parametri osetljivi na promenu saliniteta i klimatskih faktora za bušotinu POT 3

Uzorak	Dubina (m)	INDIKATORI PALEO SALINITETA								KLIMATSKI INDIKATORI	
		Na ₂ O (%)	MgO (%)	Sr (ppm)	B (ppm)	Li/Na	Na ₂ O/ K ₂ O	Sr/Ca	Ba/Sr	Rb/Sr	Mn/Ca
1	27,8	4,07	3,38	89,12	421,97	104,71	1,20	52,01	0,21	0,10	190,22
2	43,25	5,23	2,40	92,15	399,91	75,22	1,32	71,31	0,30	0,28	143,04
3	59,35	5,51	2,08	240,25	285,26	72,54	1,60	84,12	0,07	0,08	88,74
4	73,4	2,64	7,35	1036,75	304,22	259,79	0,94	93,86	0,03	0,01	34,58
5	85,15	5,17	4,93	480,61	277,13	91,18	1,45	73,33	0,04	0,01	82,76
6	92,15	3,61	5,61	555,39	492,60	212,20	1,12	57,53	0,05	0,01	45,17
7	106,65	5,91	3,15	268,27	300,44	64,26	1,96	44,10	0,06	0,03	85,40
8	119,5	7,52	2,00	314,70	1662,95	50,44	1,95	54,28	0,07	0,09	68,50
9	130,85	8,34	4,51	449,73	3692,19	38,02	3,31	71,17	0,05	0,01	73,76
10	139,65	8,93	5,00	391,78	4670,23	30,66	3,77	53,32	0,06	0,02	71,55
11	149,75	6,24	4,80	521,61	445,79	43,74	2,27	74,32	0,09	0,01	68,69
12	160,5	6,65	3,79	449,51	1252,93	54,03	1,94	69,64	0,08	0,03	74,42
13	164,6	2,80	7,56	559,94	236,92	220,12	0,69	52,67	0,09	0,09	50,03
14	177,75	3,86	6,88	633,31	317,47	100,79	1,30	58,78	0,04	0,02	45,00
15	186,75	8,32	4,32	370,06	2343,16	36,24	3,37	55,79	0,16	0,07	77,45
16	196,35	5,53	5,57	542,36	622,32	69,06	3,09	60,48	0,04	0,00	56,72
17	208,95	5,61	4,60	437,16	712,63	86,91	2,01	71,03	0,05	0,00	93,85
18	224,5	5,15	5,79	650,25	378,89	97,73	2,29	86,57	0,05	0,01	68,35
19	228,65	4,77	5,44	591,11	221,75	99,00	2,29	69,22	0,07	0,02	52,12
20	253,25	3,65	6,97	807,43	100,33	88,47	2,03	83,46	0,04	0,01	34,23
21	273,5	7,72	1,93	95,07	169,68	30,91	2,64	28,88	0,23	0,19	162,61
22	274,55	6,25	4,22	208,85	223,39	80,83	3,07	75,39	0,08	0,00	99,21
23	290,5	4,72	6,87	666,35	448,45	154,00	2,27	83,55	0,07	0,00	45,96
24	304,95	4,39	6,37	581,42	116,59	77,05	2,57	62,98	0,04	0,00	49,82
25	318,45	4,79	7,06	534,61	347,88	192,28	2,76	67,03	0,05	0,00	57,54
26	331,65	4,40	6,39	578,66	97,44	107,05	2,10	65,52	0,04	0,00	50,15
27	343,75	4,90	6,30	1056,91	559,54	119,36	2,08	110,63	0,05	0,00	45,01
Minimum		2,64	1,93	89,12	97,44	30,66	0,69	28,88	0,03	0,00	34,23
Maksimum		8,93	7,56	1056,91	4670,23	259,79	3,77	110,63	0,30	0,28	190,22
Srednja vrednost		5,43	5,01	489,01	781,56	98,39	2,13	67,81	0,08	0,04	74,63

Već je konstatovano da su se ispitivani sedimenti taložili u izrazito redukcionim uslovima (Poglavlje 7.3.2.). Takvi uslovi u jezerskim sredinama u kombinaciji sa aridnom klimom povezuju se sa visokim salinitetom vode i stratifikacijom po gustini koja onemogućava vertikalno mešanje slojeva, usled čega je i bolje očuvanje organske supstance i jedinjenja koja su osetljiva na pozitivan redoks potencijal.

Tokom suve, aridne klime količina padavina je smanjena dok salinitet jezerske vode postepeno raste. U jezerima zatvorenog tipa paleosalinitet zavisi od klimatskih uslova jer nemaju stalnih pritoka već se prihranjuju atmosferskim padavinama, a često i podzemnim vodama. Rb/Sr je veoma senzitivni indikator promena paleoklime u jezerskim sedimentima (Hu *et al.*, 2012) dok Mn/Ca parametar pokazuje i slaganje sa redoks uslovima (Wei *et al.*, 2007).

Parametri Rb/Sr i Mn/Ca se često koriste za rekonstrukciju paleoklimatskih uslova (Hu *et al.*, 2012). Značajna korelacija Rb/Sr i Mn/Ca parametara u bušotini POT 3 ($r=0,69$) može da se koristiti za rekonstrukciju paleo klimatskih uslova koji su vladali u zonama sedimentacije ispitanih neogenih sedimenata Loparskog basena. Za bušotinu POT 1 dati stepen korelacije je znatno manji ($r=0,37$).

Biljno – životinjskog svet jezera sličan je morskoj sredini što svedoči i Rb/Sr odnos koji ima maksimalnu vrednost od 0,29 za bušotinu POT 1 i 0,28 za bušotinu POT 3 i u mnogim aspektima organska materija očuvana u jezerskim sedimentima može biti slična po kompoziciji onoj iz morskih sedimenata sa algama, bakterijama i višim biljkama. Međutim, jezerski depozicioni sistemi variraju po karakteru, sa promenljivim stepenom postojanosti, saliniteta (slatkovodna, brakična, slana do hiperslana sredina), alkaliteta itd. (Gallet *et al.*, 1998) s toga i velike oscilacije se javljaju pri tumačenju uslova depozicije i porekla organske materije.

Ba/Sr takođe predstavlja značajan parametar čije oscilacije su visokokorelisane sa paleoklimatskim promenama. U jezerskim sedimentima stepen evaporacije se može objasniti i preko Sr/Ca i Ba/Sr odnosa koji je regulisan salinitetom (Zhu *et al.*, 2002). Pretpostavka da je organska supstanca taložena u redukcionoj sredini sa visokim salinitetom potvrđuje i stepen korelacije između Mn/Ca i vrednosti Ba/Sr ($r=0,81$) za bušotinu POT 3. Tokom suve, aridne klime količina padavina je smanjena dok salinitet jezerske vode postepeno raste što svedoči i Ba/Sr odnos (0,25 za bušotinu POT 1 i 0,30 za bušotinu POT 3).

Skup sedimentoloških, organsko geohemijskih indikatora i mineraloških tumačenja (Cherepanova *et al.* 2007b) pojašnjavaju odnose između promena u limnologiji i regionalnoj klimi. Mikroelementi kao što su stroncijum i elementi sa manje rasvetljenim klimatskim indicijama: cirkon i rubidijum veoma su korisni kao indikatori klimatske, hidrološke i paleorekonstrukcije sedimenata. Vulkanske stene koje okružuju jezero mogu biti direktni izvori stroncijuma rubidijum, i cirkonijum u sedimentima. Visoke koncentracije stroncijuma i rubidijuma, i niske koncentracije cirkona, su karakteristika toplijih režima (Melles *et al.* 2007), dok za vreme hladnijeg perioda karakteristična je pojava njihovih nižih koncentracija (Minyuk *et al.*, 2014).

7.3.4. Atmosfersko delovanje na stene

Parametar Rb/Sr definiše poreklo i objašnjava istoriju atmosferskog delovanja na stene različitog tipa depozicionih sredina uključujući i duboka mora, aluvijale, jezerske sedimente, les i paleoreljef (Gallet *et al.*, 1998). Sr kao mobilni element se može izgubiti tokom atmosferskog delovanja na stene, tako da odnos Rb/Sr u ovim uslovima raste (Dasch, 1969). Nizak Rb/Sr odnos u kompoziciji karbonatnih jezerskih sedimenata je indikator slabog hemijskog atmosferskog delovanja na stene (Jin *et al.* 2006). U sedimentima Loparskog basena ima smisla govoriti o procesu atmosferskog delovanja na stene samo za uzorak bušotine POT 1 1 (Rb/Sr = 0,29 na 11,85m dubine). Iz razloga što ovaj uzorak ima glineno peskovitu strukturu, dok uzorci sa većih dubina su generalno laporovite strukture (Rb/Sr odnos od 0,00 do 0,04) i nisu podležni procesu atmosferskog delovanja na stene.

Geohemijski Indeks atmosferskog delovanja na stene je CPA (Chemical Proxy of Alteration), $CPA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)] \times 100$ (Buggle *et al.*, 2011) je geohemijski indeks mere istog. On ne uključuje silikatni CaO kog je teško proceniti u karbonatnim i kalijumom bogatim sedimentima zbog inkonzistencije tokom datog procesa. Vrednost gornjih slojeva bušotine POT 1 (uzorak na dubini od 11,85 m; Tabela 14, sa vrednostima od 18,8% za Al_2O_3 i 7,7 % za Na_2O) za CPA je 60, i predstavlja umereni intenzitet delovanja na stene. Ova vrednost je reprezentativna vrednost za Neogene sediment Severo-istočne Bosne i Hercegovine. Na većim geo -morfološkim površinama, reke su prirodni integratori ovih procesa kao i procesa erozije i na taj način sedimentni material se transportuje preko njihovih drenažnih sistema (Buggle *et al.*,

2011) i imaju tendenciju da proizvode sedimente sa različitih hemijskih kompozicijama (Nesbitt i Young, 1989).

Zbog specifičnog depozicionog sistema i tektonskih kretanja kao i gore navedenih delovanja na sedimente, vrednosti neorganskih elemenata Loparskog basena su neuobičajeno velike (Tabela 14), i veoma specifične za paleorekonstrukciju datog područja.

U ovom radu ispitivano je 46 uzoraka sedimenta (sedimentnih stena) iz slane formacije Loparskog basena. Uzorci potiču iz istražnih bušotina POT 1 (do 193 m) i POT 3 (do 344 m). Organsko-geohemijskim ispitivanjima utvrđeno je da sedimenti sadrže umerenu količinu nezrele algalne organske supstance staložene u promenljivim uslovima, koji su se kretali od redukcionih ka anoksičnim i od slanih ka hiperslanim. U većini uzoraka β -karotan je prisutan u relativno velikoj količini, a u nekima je i najobilnije jedinjenje u ukupnoj raspodeli ugljovodonika. Prisustvo β -karotana i drugih dijagenetskih proizvoda β -karotena u organskoj materiji sedimentnih stena indikator je anoksičnih sredina sedimentacije.

Vrednosti sadržaja mikroelemenata (npr. Cr, Ni, Pb i Li) u ispitivanim uzorcima su mnogo veće od prosečnih vrednosti za gornju kontinent alnu koru (Taylor i McLennan, 1995; McLennan, 2001) (Tabele 14 i 15), a naročito Ni i Cr koji mogu voditi poreklo iz ofiolita (oceanske ploče koja je obično bogata pojedinim teškim metalima, kao što su Cr i Ni) koji su nastali u Dinarskom ofiolitskom pojasu (Brown i Rushmer, 2008). Odstupanja i oscilacije uzoraka elemenata metala u istražnim bušotinama POT 1 i POT 3 kao što su: Rb, K_2O , Ce i TiO_2 u odnosu na komparativne vrednosti (Taylor i McLennan, 1995, McLennan, 2001) nalaze se i na terenu.

U dolini gde su istražne bušotine locirane je dolazilo i do periodičnih umereno intenzivnih procesa alteracije i atmosferskog delovanja na stene (Chemical Proxy of Alteration value (CPA) vrednost 60). Dati proces je bio intenziviran od strane prirodne konfiguracije terena i faktora okoline i uslovio je znatne oscilacije u koncentracijama neorganskih elemenata.

7.4. OČUVANJE DIJAGENETSKIH PROIZVODA B-KAROTENA U SEDIMENTNIM STENAMA LOPARSKOG BASENA

U Poglavlju 7.2. je rečeno da prisustvo β -karotana i drugih dijagenetskih proizvoda β -karotena u sedimentnim stenama često ukazuje na anoksične sredine sedimentacije. Razlog tome je što je β -karoten jako reaktivan i osetljiv prema kiseoniku, pa su za očuvanje karotenoidne strukture neophodni izrazito redukcionni uslovi.

U ovom poglavlju, prikazani su rezultati ispitivanja 27 sedimentnih stena Loparskog basena iz istražne bušotine POT 3 sa dubina do 344 m (Tabela 20). Kako je β -karotan u uzorcima bušotine POT 3 više zastupljen i ima bolju ukupnu raspodelu u odnosu na ostale organske parametre kao i dobre korelacione odnose i sa specifičnim neorganskim elementima u odnosu na bušotinu POT 1, u daljem tekstu biće prikazana rekonstrukcija paleoslova na osnovu uzoraka bušotine POT 3. Takođe treba napomenuti da su maksimalne vrednosti neorganskih makro- i mikro elemenata za većinu uzoraka bušotine POT 3 veće od vrednosti bušotine POT 1 (Tabela 14 i 15) i vrednosti za UCC (Taylor and McLennan 1985, 1995), što ide u prilog kompleksnijem geohemijskom sastavu lokacije POT 3 (veći uticaj ofiolita i veća stopa evaporacije).

U većini uzoraka bušotine POT 3, β -karotan je prisutan u relativno velikoj količini, a u nekima je i najobilnije jedinjenje u ukupnoj raspodeli ugljovodonika. Stoga, Loparski basen je bio dobar model za proučavanje i utvrđivanje uslova koji pogoduju prekursorima i/ili očuvanju karotenoidnog ugljovodoničnog skeleta. U interpretaciji su korišćeni mnogobrojni geohemijski parametri, kao i mineraloški sastav sedimenta.

β -karotan je identifikovan u velikom broju sedimentnih stena i nafte širom sveta (Brassell *et al.*, 1988; Peters *et al.*, 1989; Philp *et al.*, 1992; Keely *et al.*, 1993; Yawarajah *et al.*, 1993; Koopmans *et al.*, 1997; Chen *et al.*, 2003; Hopmans *et al.*, 2005). Međutim, i pored te činjenice, u organskoj geohemiji karotenoidi su dugo smatrani nedovoljno korisnim biomarkerima, pre svega zbog njihove osetljivosti prema kiseoniku i niskog potencijala za očuvanje u sedimentima.

Stoga, da bi se karotenoidni ugljenični skelet očuvao u sedimentima potrebni su izrazito redukcionni uslovi, pa se najčešće, ova jedinjenja interpretiraju kao specifični indikatori anoksičnih jezerskih ili morskih sredina sa veoma oskudnim uslovima za živi svet. U takvim sredinama, organizmi kao što su jednoćelijske alge *Dunaliella salina*, cvetaju i razvijaju se kao dominantna biota (Hall i Douglas, 1983; Irwin i Meyer, 1990).

Tabela 20. Relativni sadržaji/zastupljenosti β -karotana u distribuciji ukupnih ugljovodonika (TIC) i aromatičnih karotenoida u ukupnoj raspodeli (m/z 120, m/z 221 i m/z 223)

Grupa	Uzorak	Dubina (m)	BC (%)	AH (%)	CAHa (%)	CAHb (%)	ETX (%)	CCC (%)	
A	1	27,80	0,00	12,81	6,87	1,20	0,00	79,12	
	2	43,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	
	3	59,35	0,00	49,10	25,72	0,00	0,00	25,18	
	7	106,65	0,75	28,65	11,16	6,08	26,08	28,03	
	8	119,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	20	253,25	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	
	21	273,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	22	274,55	0,27	7,07	0,97	4,75	0,00	87,21	
	Minimum			0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Maksimum			0,75	49,10	25,72	6,08	26,08	100,00
Srednja vrednost			0,19	12,20	5,59	1,50	3,26	52,44	
B	9	130,85	1,98	20,51	0,00	57,78	0,00	21,71	
	10	139,65	3,48	45,15	6,26	26,72	20,37	1,50	
	11	149,75	3,57	44,08	0,00	50,15	0,00	5,77	
	12	160,5	1,69	0,00	0,00	71,77	0,00	28,23	
	15	186,75	3,59	0,00	0,00	91,23	0,00	8,77	
	17	208,95	1,75	36,37	2,50	17,90	35,32	7,91	
	Minimum			1,69	0,00	0,00	17,90	0,00	1,50
	Maksimum			3,59	45,15	6,26	91,23	35,32	28,23
	Srednja vrednost			2,68	24,35	1,46	52,59	9,28	12,32
C	4	73,4	5,26	44,03	5,34	5,21	39,69	5,73	
	5	85,15	5,76	51,64	2,88	12,96	29,67	2,85	
	6	92,15	5,89	48,19	8,18	7,83	33,52	2,28	
	13	164,6	12,39	35,76	3,94	22,62	33,07	4,61	
	14	177,75	18,35	32,46	6,92	18,76	38,33	3,53	
	16	196,35	24,21	26,58	7,37	23,69	36,55	5,81	
	18	224,50	8,79	39,63	4,87	20,89	30,50	4,11	
	19	228,65	6,51	25,94	8,48	24,02	38,79	2,77	
	23	290,50	8,19	31,18	12,85	13,55	34,70	7,72	
	24	304,95	13,61	53,65	5,07	9,97	28,87	2,44	
	25	318,45	9,26	31,07	8,90	16,71	36,47	6,85	
	26	331,65	9,57	43,73	7,11	16,55	25,07	7,54	
	27	343,75	6,72	25,45	14,17	14,34	38,41	7,63	
	Minimum			5,26	25,45	2,88	5,21	25,07	2,28
	Maksimum			24,21	53,65	14,17	24,02	39,69	7,72
Srednja vrednost			10,35	37,64	7,39	15,93	34,13	4,91	

BC – relativna zastupljenost β -karotana, formiran je u procesu hidrogenizacije β -karotena, u ukupnoj raspodeli ugljovodonika; AH – relativna zastupljenost jedinjenja II (Prilog C), koje je formirano aromatazacijom 1,1,5-trimetilcikloheksena-5-enil terminalnih grupa β -karotena [$\text{II}/\Sigma(\text{II-XV})$]; CAHa – jedinjenja formiranih ciklizacijom i aromatazacijom polien izoprenoidnih lanaca i aromatazacijom 1,1,5-trimetilcikloheksena-5-enil terminalnih grupa β -karotena [$\Sigma(\text{III-IX})/\Sigma(\text{II-XV})$]; CAHb – jedinjenja formiranih ciklizacijom i aromatazacijom polienskog izoprenoidnog lanca bez aromatazacije 1,1,5-trimetilcikloheksena-5-enil terminalnim grupama β -karotena [$\Sigma(\text{X-XI})/\Sigma(\text{II-XV})$]; ETX – jedinjenja formirana ekspulzijom toluena i *m*-ksilena iz β -karotena [$\Sigma(\text{XII-XIII})/\Sigma(\text{II-XV})$]; CCC – jedinjenja formirane cepanjem C-C veze u polienskom lancu i aromatazacijom 1,1,5 - trimetilcikloheksena-5-enil terminalnih grupa u β -karotanu [$\Sigma(\text{XIV-XV})/\Sigma(\text{II-XV})$]; H – hidrogenizacija.

Ove alge, koje su tolerantne na veliku količinu soli, u mogućnosti su da sintetišu velike količine β - karotena (i do 10 % od njihove ćelijske mase) kako bi sprečile fotoinhibiciju (Ben-Amotz, Avron, 1983; Ben-Amotz *et al.*, 1989; Ye *et al.*, 2008).

Osim β - karotana, tokom dijageneze i katageneze od β -karotena mogu da nastanu mnogobrojni aromatični karotenoidi sa tri- ili di-metil supstituisanim benzenovim jezgrom. Dimetil supstituisani diaromatični karotenoidi od β -karotena nastaju redukcijom dvostrukih veza β -karotena (i) ciklizacijom i aromatizacijom polienskog izoprenoidnog lanca, (ii) istiskivanjem toluena i *m*-ksilena iz polienskog izoprenoidnog lanca, i (iii) aromatizacijom 1,1,5-trimetilcikloheks-5-enil grupa koje potiču od 1,2-dimetilbenzen krajnjih članova (Koopmans *et al.*, 1997, Sinnighe Damsté i Koopmans, 1997; Hopmans *et al.*, 2005) (Pilog C).

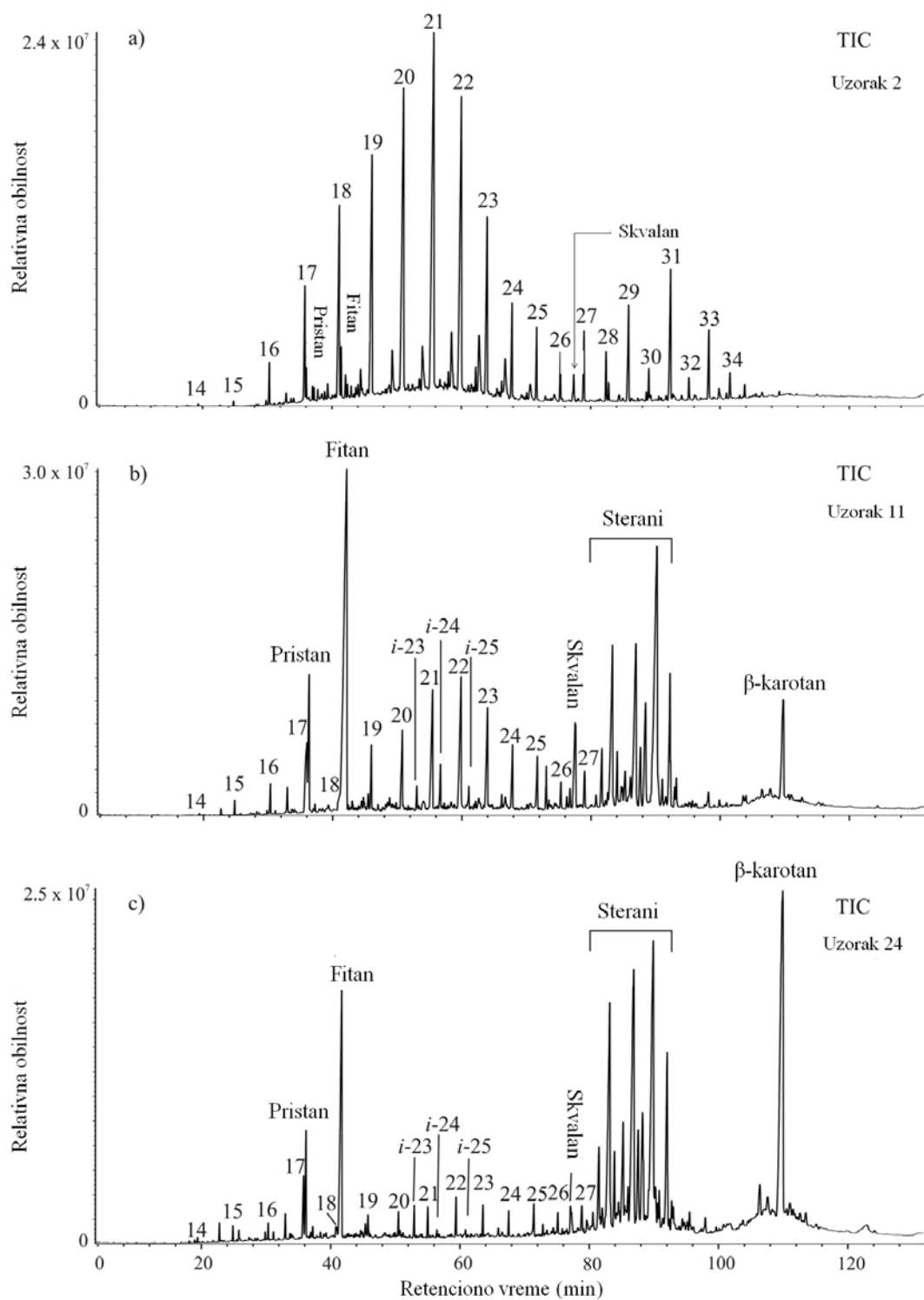
7.4.1. Dijagenetski proizvodi β -karotena – β -karotan i aromatični karotenoidi

U uzorcima sedimentnih stena bušotine POT 3 Loparskog basena dijagenetski proizvodi β -karotena (β -karotan i aromatični karotenoidi sa 1,2-dimetil supstituisanim aromatičnim prstenom) su identifikovani u relativno velikoj količini. To se posebno odnosi na β -karotan koji je u nekim uzorcima i najdominantnije jedinjenje u ukupnoj raspodeli ugljovodonika (Tabela 20, Slika 45).

Relativni sadržaj β -karotana je izračunat na osnovu njegove zastupljenosti u ukupnoj raspodeli ugljovodonika (TIC), i varira u širokom opsegu od 0 do 25 % u ukupnoj raspodeli ugljovodonika (Tabela 20, Slika 45). Na osnovu relativnog sadržaja β -karotana ispitivane sedimentne stene iz bušotine POT 3 su podeljene u tri grupe (A, B i C).

Prvu grupu karakteriše relativni sadržaj β -karotana ispod 1 % u ukupnoj raspodeli ugljovodonika (Grupa A, Tabela 20 i Slika 45a), druga sadži između 1 i 5 % β -karotana (Grupa B, Tabela 20, Slika 45), dok treća grupa sadži preko 5 % β -karotana (Grupa C, Tabela 20 i Slika 45c) u ukupnoj raspodeli ugljovodonika.

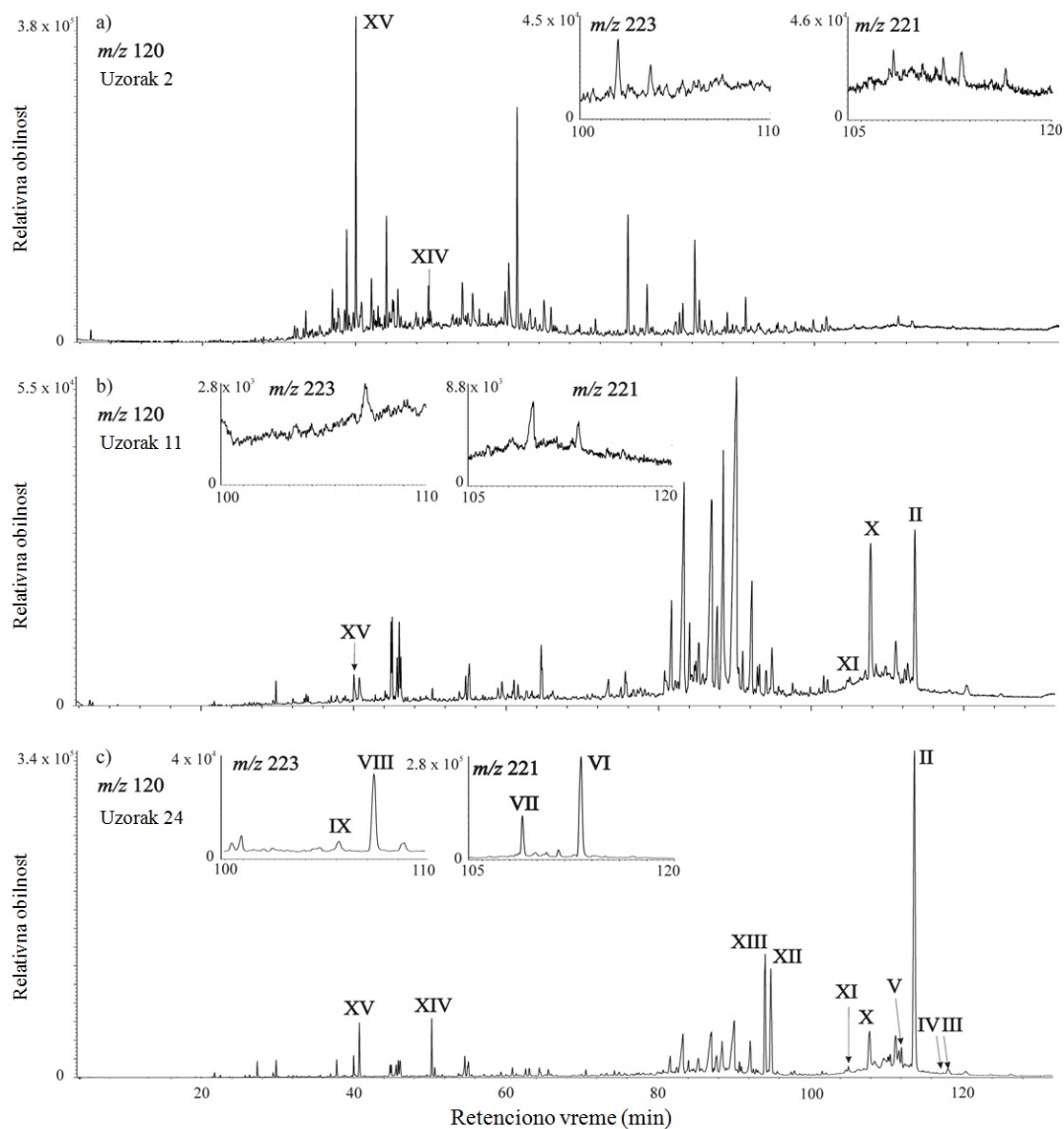
Aromatični karotenoidi su identifikovani i kvantifikovani na osnovu fragmentograma jona m/z 119 + 120, m/z 221 i m/z 223 (Slika 46). Struktura identifikovanih jedinjenja (II–XV) data je u Prilogu C, a njihova relativna zastupljenost u Tabeli 20.



Slika 45. Karakteristične raspodele ugljovodonika (TIC) u sedimentnim stenama Loparskog basena za grupe A (a), B (b) i C (c).

n-alkani su obeleženi u skladu sa njihovim brojem ugljenika; *i*-23 – C₂₃ regularni izoprenoidi; *i*-24 – C₂₄ regularni izoprenoidi; *i*-25 – C₂₅ izoprenoidi.

Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri (sadržaj ugljovodonika, $22S/(22S + 22R)\alpha\beta$ - C_{31} -homohopani, $20S/(20S + 20R)\alpha\alpha\alpha$ - C_{29} -sterani; Tabele 21 i 23.) ukazuju da stepen maturisanosti organske supstance ispitivanih uzoraka odgovara dijagenezi ili kraju dijageneze i prelasku u katagenezu.



Slika 46. GC–MS fragmentogram aromatičnih karotenoida, m/z 120, m/z 221 i m/z 223 tipičnih za ispitivane uzorke (struktura ovih jedinjenja je data u Prilogu C).

Shodno tome, pretpostavlja se da su razlike u obilnosti dijagenetskih proizvoda β - karotena (Tabela 20) rezultat razlike u prekursorskom materijalu i depozicionom okruženju (redoks potencijalu, salinitetu, pH vrednosti i mineralnom sastavu).

7.4.2. Uslovi za očuvanje dijagenetskih proizvoda β – karotena.

7.4.2.1. Prekursorski materijal i sadržaj organske materije

Brojne studije pokazale su da prekursorska biomasa ima veliki uticaj na sastav i raspodela biomarkera u recentnim, pa čak i u starim sedimentima (Bechtel *et al.*, 2003; Volkman, 2003; Schwark i Empt, 2006).

Grupa A. Grupa A, koja se odlikuje relativnim sadržajem β -karotana sa manje od 1 % u ukupnoj raspodeli ugljovodonika, čine pretežno uzorci iz gornjeg dela bušotine POT 3 (1-3, 7, 8) i uzorci 20, 21 i 22 sa dubinskog intervala od 253 do 274 m. Sedimenti iz grupe A imaju najmanji sadržaj organskog ugljenika (C_{org}) i rastvorne organske materije (bitumen) u poređenju sa sedimentima B i C grupe (Tabela 21) ukazujući na nepovoljnije uslove za njegovo očuvanje. Sadržaj zasićenih i aromatičnih ugljovodonika je relativno nizak (Tabela 21). Relativno mala količina ugljovodonika, manje od 20 %, ukazuje na nisku zrelost organske materije (Peters *et al.*, 2005). Odnos C/N je jedan od parametara koji ukazuje na tip organske materije i klimatske uslove u plitkim sedimentacionim sredinama (Mayers, 1994, Mackie, 2005). Svi ispitivani uzorci Grupe A pokazuju vrednosti ovoga odnosa niže od 10 (Tabela 21), što implicira da organska materija uglavnom potiče iz nižih organizama koje imaju visok sadržaj proteina (Mayers i Ishivatari, 1993). Sedimenti grupe A se ralikuju od ostalih uzoraka po dominaciji *n*-alkana u distribuciji ugljovodonika (Slika 45a). U uzorcima 1, 2, 3, 20, 21 i 22 (Slika 45a), *n*-alkani su dominantni ugljovodonici, dok uzorci 7 i 8 imaju veoma sličnu distribuciju, osim što je fitan najzastupljenije jedinjenje. Generalno u *n*-alkanskoj distribuciji grupe A dominiraju niži *n*-alkanski homolozi ($n-C_{17}$, $n-C_{20}$, $n-C_{21}$, $n-C_{22}$), dok je udeo viših neparnih *n*-alkana relativno nizak (Slika 42a parametar $n-C_{17}/n-C_{27}$, Tabela 22). U svim uzorcima CPI vrednosti za ukupan *n*-alkanski opseg ($C_{14}-C_{34}$) i CPI vrednosti za opseg nižih *n*-alkana ($C_{14}-C_{22}$) su nešto veći od 1 najverovatnije zbog relativno visokog sadržaja $n-C_{17}$ i $n-C_{21}$ alkana (Tabela 22, Slika 45a). CPI vrednosti viših *n*-alkana ($C_{24}-C_{34}$) su u rasponu od 2 do 3, što ukazuje na doprinos terestrijalne organske materije. Velika sličnost između CPI Indeksa vrednosti za kompletan opseg i CPI vrednosti za niže *n*-alkane rezultira primetnom kasnijom dominacijom. Prosečna dužina lanca (ACL, Eckmeier i Viesenberg, 2009) za ceo *n*-alkanski opseg ($C_{14}-C_{34}$), niže ($C_{14}-C_{22}$) i više ($C_{24}-C_{34}$) *n*-alkane dostiže 22,5; 20,1 i 27,8, respektivno.

Tabela 21. Grupni organsko-geohemijski parametri

Grupa	Uzorak	Dubina (m)	C _{org} (%)	Bitumen (mg/g suvog sedimenta)	UV (µg/g suvog sedimenta) (% proporcija bitumena)	C/N*	C/S*	
A	1	27,80	0,53	0,662	48 (7,32)	8,83	1,64	
	2	43,25	0,24	0,559	20 (3,57)	4,00	3,05	
	3	59,35	0,38	0,667	58 (8,63)	6,33	0,66	
	7	106,65	0,45	0,661	26 (3,90)	7,50	0,78	
	8	119,5	0,46	0,321	22 (6,95)	8,94	0,62	
	20	253,25	0,23	0,401	30 (7,46)	6,71	6,13	
	21	273,50	0,15	0,143	22 (15,29)	2,50	0,89	
	22	274,55	0,33	0,730	38 (5,20)	6,42	0,84	
	Minimum			0,15	0,143	20 (3,57)	2,50	0,62
	Maksimum			0,53	0,730	58 (15,29)	8,94	6,13
	Srednja vrednost			0,35	0,518	33 (7,29)	6,40	1,83
B	9	130,85	0,78	1,794	231 (12,90)	18,20	2,14	
	10	139,65	0,80	2,400	339 (14,11)	18,67	1,48	
	11	149,75	0,67	1,715	59 (3,42)	1,66	2,67	
	12	160,5	0,55	0,964	64 (6,65)	16,04	0,78	
	15	186,75	0,81	2,631	210 (7,97)	18,90	2,20	
	17	208,95	0,43	1,366	127 (9,30)	10,03	1,42	
	Minimum			0,43	0,964	59 (3,42)	1,66	0,78
	Maksimum			0,81	2,631	339 (14,11)	18,90	2,67
	Srednja vrednost			0,67	1,812	172 (9,06)	13,92	1,78
C	4	73,4	1,20	3,828	392 (10,24)	17,50	3,77	
	5	85,15	0,67	2,084	195 (9,36)	11,17	2,08	
	6	92,15	1,49	3,658	519 (14,20)	173,84	4,68	
	13	164,6	1,45	4,178	351 (8,40)	18,80	5,86	
	14	177,75	1,59	4,941	486 (9,84)	23,19	8,31	
	16	196,35	1,25	3,245	269 (8,28)	24,31	3,88	
	18	224,50	0,69	2,259	254 (11,26)	16,10	2,14	
	19	228,65	1,21	3,791	514 (13,56)	20,17	4,96	
	23	290,50	1,08	1,666	325 (19,53)	18,00	2,77	
	24	304,95	0,80	2,720	409 (15,05)	18,67	4,03	
	25	318,45	0,94	2,959	355 (12,00)	21,93	5,45	
	26	331,65	0,81	1,731	254 (14,70)	13,50	2,14	
	27	343,75	1,42	3,383	484 (14,30)	23,67	4,03	
	Minimum			0,67	1,666	195 (8,28)	11,17	2,08
	Maksimum			1,59	4,941	519 (19,53)	173,84	8,31
Srednja vrednost			1,12	3,111	370 (12,36)	30,83	4,16	

C_{org} – sadržaj organskog ugljenika; UV-sadržaj zasićenih i aromatičnih ugljovodonika; * molarni odnos.

Tabela 22. Specifični organsko-geohemijski parametri izračunati na osnovu raspodela i obilnosti *n*-alkana i izoprenoidnih alkana

Grupa	Uzorak	Dubina (m)	CPI (C ₁₄ -C ₃₄)	CPI (C ₁₄ -C ₂₂)	CPI (C ₂₄ -C ₃₄)	ACL (C ₁₄ -C ₃₄)	ACL (C ₁₄ -C ₂₂)	ACL (C ₂₄ -C ₃₄)	<i>n</i> -C ₁₇ / <i>n</i> -C ₂₇	Pr/Fit	<i>i</i> -24/ <i>n</i> -C ₂₁	<i>i</i> -25/ <i>n</i> -C ₂₂	Sq/ <i>n</i> -C ₂₆
A	1	27,80	1,42	1,35	3,17	21,9	19,8	28,0	2,67	0,86	0,13	0,07	0,74
	2	43,25	1,18	1,19	3,16	21,7	20,2	28,5	1,95	0,66	0,02	0,02	0,78
	3	59,35	1,18	1,20	2,25	22,0	20,2	28,1	1,87	0,17	0,03	0,06	0,87
	7	106,65	1,17	1,13	2,37	21,9	19,9	28,1	3,35	0,16	0,02	0,04	1,25
	8	119,5	1,19	1,24	2,74	22,0	20,2	28,3	2,29	0,10	0,00	0,05	0,80
	20	253,25	1,47	1,46	2,37	24,1	20,2	27,4	0,54	1,05	0,49	0,10	0,16
	21	273,50	1,06	1,29	2,74	21,8	20,6	25,9	2,20	0,49	0,00	0,00	0,01
	22	274,55	1,36	1,17	2,37	24,7	20,0	28,1	0,29	0,64	1,32	0,56	1,08
	Minimum		1,06	1,13	2,25	21,7	19,8	25,9	0,29	0,10	0,00	0,00	0,01
	Maksimum		1,47	1,46	3,17	24,7	20,6	28,5	3,35	1,05	1,32	0,56	1,25
	Srednja vrednost		1,25	1,25	2,65	22,5	20,1	27,8	1,90	0,52	0,25	0,11	0,71
B	9	130,85	1,65	2,39	1,74	21,8	19,8	27,4	5,20	0,22	0,36	0,17	9,84
	10	139,65	3,02	5,61	1,75	21,7	18,0	28,9	11,05	0,12	0,34	0,29	7,22
	11	149,75	1,45	1,84	2,36	22,0	19,9	27,3	4,37	0,16	0,25	0,11	7,34
	12	160,5	1,31	1,40	3,05	21,9	19,8	28,0	2,26	0,09	0,20	0,22	11,31
	15	186,75	1,77	1,19	1,69	22,5	19,2	28,3	2,62	0,29	0,96	0,42	13,74
	17	208,95	1,99	2,66	2,77	23,9	19,2	28,3	2,07	0,27	1,44	0,68	7,20
	Minimum		1,31	1,19	1,69	21,7	18,0	27,3	2,07	0,09	0,20	0,11	7,20
	Maksimum		3,02	5,61	3,05	23,9	19,9	28,9	11,05	0,29	1,44	0,68	13,74
	Srednja vrednost		1,87	2,52	2,23	22,3	19,3	28,0	4,60	0,19	0,59	0,32	9,44
C	4	73,4	1,71	1,95	2,18	22,5	18,9	28,8	4,89	0,72	0,78	0,52	1,83
	5	85,15	1,26	1,28	2,76	21,5	19,8	27,7	3,85	0,44	0,16	0,10	5,88
	6	92,15	1,16	1,17	2,01	23,0	20,0	27,9	1,34	0,20	0,03	0,05	0,49
	13	164,6	1,53	1,65	2,35	22,6	19,5	27,5	2,51	0,24	0,19	0,15	2,03
	14	177,75	2,08	2,03	3,23	22,2	18,6	28,1	4,06	0,36	0,43	0,26	4,33
	16	196,35	1,88	1,91	3,43	23,1	19,2	28,2	2,56	0,32	0,47	0,27	5,89
	18	224,50	1,46	1,21	2,07	24,7	18,9	28,8	0,97	0,54	0,99	0,54	4,08
	19	228,65	1,29	1,79	1,59	24,2	20,1	28,1	0,67	0,11	0,00	0,09	0,46
	23	290,50	1,40	1,77	1,90	23,8	19,8	28,1	0,98	0,17	0,00	0,00	0,00
	24	304,95	1,91	1,90	2,77	23,4	18,6	28,4	2,94	0,26	0,38	0,28	1,33
	25	318,45	1,36	1,25	2,18	24,3	20,3	27,8	0,51	0,31	0,16	0,14	1,55
	26	331,65	1,45	1,40	2,28	24,3	20,4	27,7	0,35	0,22	0,04	0,10	1,11
	27	343,75	1,25	1,30	1,84	23,8	20,3	27,5	0,49	0,13	0,01	0,06	0,26
	Minimum		1,16	1,17	1,59	21,5	18,6	27,5	0,35	0,11	0,00	0,00	0,00
	Maksimum		2,08	2,03	3,43	24,7	20,4	28,8	4,89	0,72	0,99	0,54	5,89
Srednja vrednost		1,52	1,59	2,35	23,3	19,6	28,1	2,01	0,31	0,28	0,20	2,25	

CPI – Carbon Preference Index; $CPI (C_{14}-C_{34}) = 1/2 \times [\Sigma \text{neparan}(n-C_{15} - n-C_{33})/\Sigma \text{paran}(n-C_{14} - n-C_{32}) + \Sigma \text{neparan}(n-C_{15} - n-C_{33})/\Sigma \text{paran}(n-C_{16} - n-C_{34})]$; $CPI (C_{14}-C_{22}) = 1/2 \times [\Sigma \text{neparan}(n-C_{15} - n-C_{21})/\Sigma \text{paran}(n-C_{14} - n-C_{20}) + \Sigma \text{neparan}(n-C_{15} - n-C_{21})/\Sigma \text{paran}(n-C_{16} - n-C_{22})]$; $CPI (C_{24}-C_{34}) = 1/2 \times [\Sigma \text{neparan}(n-C_{25} - n-C_{33})/\Sigma \text{paran}(n-C_{24} - n-C_{32}) + \Sigma \text{neparan}(n-C_{25} - n-C_{33})/\Sigma \text{paran}(n-C_{26} - n-C_{34})]$; Prosečna dužina lanca (ACL - Average Chain Length); $ACL (C_{14}-C_{34}) = \Sigma(Zn \times n)/\Sigma(Zn)$, sa Zn kao relativna atomska masa *n*-alkana sa *n* ugljenikovim atomomima (*n* = 14–34); $ACL (C_{14}-C_{22}) = \Sigma(Zn \times n)/\Sigma(Zn)$, sa Zn kao relativna atomska masa *n*-alkana sa *n* ugljenikovih atomomima (*n* = 14–22); $ACL (C_{24}-C_{34}) = \Sigma(Zn \times n)/\Sigma(Zn)$, sa Zn kao relativna atomska masa *n*-alkana sa *n* ugljenikovim atomomima (*n* = 24–34); Pr – pristan ; Fit – fitan; *i*-24 – C₂₄ regularni izoprenoidi; *i*-25 – C₂₅ regularni izoprenoidi; Sq – skvalan.

Dobijeni rezultati pokazuju veoma slične izvore *n*-alkana i deponovanje organske materije pod jednakim uslovima.

Prekursori kratkolančanih i srednjelančanih *n*-alkana su: morske alge koje sintetišu *n*-alkane u *n*-C₁₇-*n*-C₂₃ opsegu, sa maksimumom na *n*-C₁₇; cijanobakterije koje sintetišu *n*-alkane u istom opsegu kao i marinske alge, ali sa maksimumom na *n*-C₁₇ ili *n*-C₁₉, fotosintetičke bakterije koje sintetišu *n*-alkane u opsegu od *n*-C₁₄ do *n*-C₂₃ i nefotosintetičke bakterije koje su izvori *n*-alkana u opsegu od *n*-C₂₀ do *n*-C₂₇ (Neto *et al.*, 1998). Uzimajući u obzir navedene činjenice, da kratkolančani i srednjelančani *n*-alkani mogu poticati i od eukariotskih i prokariotskih organizama, i da steran/hopan odnos (S/H) ima najniže vrednosti za sedimente grupe A (Tabela 23), može se zaključiti da su bakterije imale značajniju ulogu u formiranju organske materije u poređenju sa grupama B i C.

Upotreba distribucije 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20(R) C₂₇-C₂₉ regularnih sterana u proceni porekla organske materije se zasniva na činjenici da C₂₇ sterani potiču dominantno iz marinskih organizama: planktona i crvenih algi (Huang i Meinschein, 1979; Schwark i Empt, 2006), C₂₈ sterani iz kvasaca, gljiva, algi i planktona (Volkman, 2003), i C₂₉ sterani iz viših biljaka (Volkman, 1986b), braon i zelenih algi (Volkman, 2003).

Većinu sedimenata grupa A odlikuje dominacija C₂₉ homologa koga sledi C₂₇ steran, dok je u dva uzorka distribucija sterana pokazuje sledeći trend C₂₇ > C₂₉ > C₂₈ (Tabela 23). Dobijeni rezultati ukazuju na dominaciju algalne organske materije (verovatno braon, zelene i crvene alge), sa niskim uticajem terestrijalne biomase.

Dominacija regularnih sterana sa biološkom 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20R konfiguracijom (Slika 47), kao i vrednosti maturacionih parametara 22S/(22S+22R) $\alpha\beta$ -C₃₁-homohopana, C₃₀moretan/C₃₀hopan i 20S/(20S+20R)-C₂₉-sterana (Tabela 23) (Peters *et al.*, 2005) ukazuju da organska materija sedimentna grupe A je u diagenetskoj fazi i u skladu je sa ugljovodoničnim sadržajem rastvorljive organske materije (Tabela 21).

Tabela 23. Specifični organsko-geohemijski parametri izračunati na osnovu raspodela terpanskih i steranskih biomarkera

Grupa	Uzorak	Dubina (m)	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	C ₂₉ ααα 20S/ (20S+20R)	S/H	10xG/ (G+C ₃₀ H)	C ₃₁ αβ 22S/ (22S+22R)	C ₃₀ M/C ₃₀ H	
A	1	27,80	41,50	11,45	47,05	0,00	5,68	6,93	0,12	1,27	
	2	43,25	66,14	12,76	21,10	0,24	2,33	6,69	0,15	0,98	
	3	59,35	37,95	17,38	44,67	0,35	2,15	4,95	0,22	1,79	
	7	106,65	38,28	18,75	42,97	0,08	8,80	3,50	0,43	1,31	
	8	119,5	19,46	25,02	55,52	0,07	5,68	0,46	0,37	0,12	
	20	253,25	23,40	28,51	48,08	0,08	1,62	2,40	0,19	0,65	
	21	273,50	21,70	27,41	50,89	0,11	0,65	1,05	0,02	0,42	
	22	274,55	44,18	13,57	42,24	0,07	1,47	0,70	0,21	0,09	
	Minimum			19,46	11,45	21,10	0,00	0,65	0,46	0,02	0,09
	Maksimum			66,14	28,51	55,52	0,35	8,80	6,93	0,43	1,79
Srednja vrednost			36,58	19,36	44,07	0,13	3,55	3,34	0,21	0,83	
B	9	130,85	15,55	40,90	43,55	0,14	13,47	0,56	0,33	0,12	
	10	139,65	19,27	42,10	38,62	0,11	14,30	0,92	0,33	0,15	
	11	149,75	21,48	23,61	54,91	0,08	7,89	0,45	0,36	0,10	
	12	160,5	26,78	26,43	46,79	0,09	29,71	0,87	0,36	0,63	
	15	186,75	11,14	40,02	48,84	0,08	36,13	1,13	0,44	0,16	
	17	208,95	29,51	26,30	44,18	0,00	14,29	0,90	0,42	0,13	
	Minimum			11,14	23,61	38,62	0,00	7,89	0,45	0,33	0,10
	Maksimum			29,51	42,10	54,91	0,14	36,13	1,13	0,44	0,63
	Srednja vrednost			20,62	33,23	46,15	0,08	19,30	0,81	0,37	0,22
C	4	73,4	16,29	58,80	24,91	0,22	1,86	3,31	0,40	0,14	
	5	85,15	15,44	38,24	46,32	0,14	21,29	1,85	0,25	0,25	
	6	92,15	20,21	16,73	63,06	0,07	5,10	2,01	0,40	0,26	
	13	164,6	17,16	31,06	51,78	0,08	5,69	1,30	0,38	0,10	
	14	177,75	20,94	35,57	43,48	0,10	8,55	0,59	0,37	0,11	
	16	196,35	20,87	35,46	43,66	0,07	11,89	2,51	0,37	0,13	
	18	224,50	17,17	34,86	47,97	0,11	17,87	0,79	0,40	0,13	
	19	228,65	16,59	25,56	57,84	0,00	7,15	1,57	0,41	0,37	
	23	290,50	36,20	19,52	44,28	0,22	1,09	1,32	0,42	0,06	
	24	304,95	26,54	33,96	39,50	0,14	6,12	1,09	0,42	0,09	
	25	318,45	27,28	27,09	45,63	0,17	4,37	1,09	0,43	0,20	
	26	331,65	27,31	21,47	51,22	0,16	2,43	0,93	0,16	0,37	
	27	343,75	31,58	19,69	48,73	0,15	1,20	1,32	0,44	0,25	
	Minimum			15,44	16,73	24,91	0,00	1,09	0,59	0,16	0,06
	Maksimum			36,20	58,80	63,06	0,22	21,29	3,31	0,44	0,37
Srednja vrednost			22,58	30,62	46,80	0,13	7,28	1,51	0,37	0,19	

%C₂₇ – C₂₇/(C₂₇+C₂₈+C₂₉) od 5α(H)14α(H)17α(H)20R-sterani;

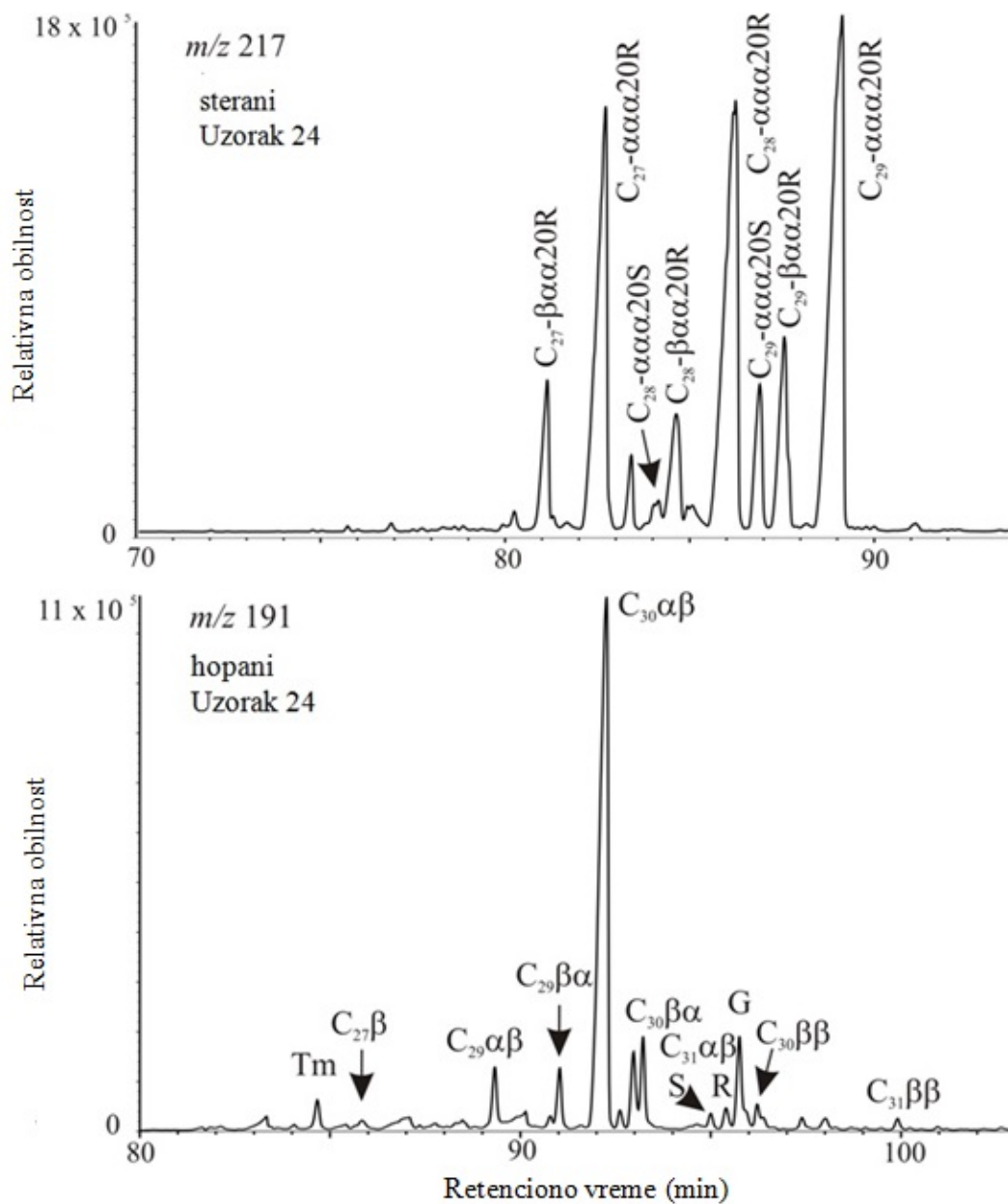
%C₂₈ – C₂₈/(C₂₇+C₂₈+C₂₉) od 5α(H)14α(H)17α(H)20R-sterani;

%C₂₉ – C₂₉/(C₂₇+C₂₈+C₂₉) od 5α(H)14α(H)17α(H)20R-sterani;

C₂₉ααα 20S/(20S+20R) = C₂₉5α(H)14α(H)17α(H)20S-steran/C₂₉5α(H)14α(H)17α(H)(20S + 20R)-sterani;

S/H = [Σ(C₂₇-C₂₉)5α(H)14α(H)17α(H)(20S + 20R)-sterani]/[Σ(C₂₉-C₃₃)17α(H)21β(H)-hopani];

G – gamaceran; C₃₀H – C₃₀17α(H)21β(H) hopan; C₃₁αβ 22S/(22S+22R) = C₃₁17α(H)21β(H)22(S)-homohopan/C₃₁17α(H)21β(H)(22S + 22R)-homohopan; C₃₀M – C₃₀17β(H)21α(H) moretan.



Slika 47. Tipična distribucija sterana (m/z 217) i hopana (m/z 191) u uzorcima Loparskog basena za bušotinu POT 3.

$\alpha\alpha\alpha$ i $\beta\alpha\alpha$ označava $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)$ i $5\beta(H)14\alpha(H)17\alpha(H)$ konfiguraciju u steranima; Tm – $C_{27}17\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisorhopan}$; $C_{27}\beta$ – $C_{27}17\beta(H)\text{-}22,29,30\text{-trisorhopan}$; $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ označava $17\alpha(H)21\beta(H)$, $17\beta(H)21\alpha(H)$ i $17\beta(H)21\beta(H)$ konfiguracije u hopanima, (S) i (R) pridodata konfiguracija na C_{22} u hopanima.

Grupe B i C. Sadržaj β - karotana u ukupnoj distribuciji ugljovodonika za uzorke iz grupe B (9-12, 15 i 17) je u opsegu od 1 do 5 % (Tabela 20, Slika 46b). Grupa C se sastoji od uzoraka 4-6, 13, 14, 16, 18, 19 i 23-27 koji sadrže više od 5 % β - karotana u ukupnoj raspodeli ugljovodonika (Tabela 20, Slika 46c).

Sadržaj C_{org} i količina bitumena je veća nego u grupi A ($> 0,43$ % i $> 0,964$ mg/g respektivno, Tabela 21). Iako sadržaj bitumena u ovim uzorcima je relativno visok, sadržaj zasićenih i aromatičnih ugljovodonika je relativno nizak, manji od 20 % (Tabela 21).

Vrednosti C/N odnosa su u opsegu od 10 do 19 za sedimente grupe B (sa izuzetkom uzorka 11, Tabela 21), dok značajan broj uzoraka grupe C ima vrednosti C/N odnosa blizu ili preko 20 (Tabela 21). Izražene varijacije u vrednostima ovog parametra ukazuju na intenzivne dijagenetske procese i/ili cikličnu promenu klime, koja se takođe odražava na cikličnu promenu sadržaja organske materije (Tabela 21). Varijacije C/N odnosa u širokom opsegu, mogu se objasniti činjenicom da ovaj parametar zavisi od nekoliko faktora: izvora organske materije (Mayers i Ishivatari, 1993), mikrobiološke aktivnosti (de Lange, 1992), sastava (mineraloški Lehmann *et al.*, 2002) i intenziteta dijagenetskih procesa (Mayers, 1994). Vrednosti C/N odnosa preko 20 mogu se smatrati kao indikator većeg doprinosa terestrijalnog materijala, odnosno viših biljaka, kao prekursora za organsku materiju, ali oni takođe mogu biti posledica lakše biogeoheimijske bakterijske razgradnje algalne organske materije tokom dijageneze.

Raspodelu ugljovodonika u sedimentima grupe B i C karakteriše dominacija izoprenoidnih alkana, kao što je fitan (Fit), β - karotan ili steranskih biomarkera (Slike 45b, c). U n - alkanskoj raspodeli dominiraju kratkolančani n - alkanski homolozi ($n - C_{17}$, $n - C_{20}$, $n - C_{21}$, $n - C_{22}$), dok je udeo dugolančanih neparnih n - alkana relativno nizak (Tabela 22, Slika 43b, c, parametri $n - C_{17}/n - C_{27}$). CPI vrednosti za tri različita opsega grupe A i C su uporedivi, dok uzorci grupe B karakterišu blago povišene CPI vrednosti za pun opseg n -alkana i kratkolančanih homologa (Tabela 22). Ovi rezultati se mogu pripisati visokoj obilnosti $n - C_{17}$ (Slika 42b). Prosečna dužina lanca sva tri opsega n -alkana (ceo, kratkolančani i dugolančani) je slična za sve grupe (Tabela 22). Međutim, veće vrednosti S/H odnosa za grupe B i C u odnosu na sedimente grupe A ukazuju na veći doprinos eukariotskih organizama (pretežno algi) u poređenju sa

prokariotima u odnosu na prekursorsku organsku materiju (Tabela 23). Većinu uzoraka grupe B i C karakteriše dominacija C₂₉ regularnih sterana. Međutim, sedimenti ove dve grupe generalno pokazuju povišen sadržaj C₂₈ homologa u odnosu na grupe iz uzoraka A, što ukazuje na određene razlike u prekursorskoj biomasi (Tabela 23). Vrednosti maturacionih parametara $22S/(22S+22R)\alpha\beta$ -C₃₁-homohopana, C₃₀moretana/C₃₀hopana i $20S/(20S+20R)\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉ sterana (Tabela 23) pokazuju da sedimenti B i C grupe su na sličnom nivo maturisanosti koji odgovara kraju dijageneze i prelasku u katagenezu.

Relativno niske vrednosti parametra C₃₀moretan/C₃₀hopan (C₃₀M/C₃₀H) za značajan broj uzoraka (< 0,15, Tabela 23) može se pripisati hidrogenizacijom hopena u hopane sa termodinamički stabilnijom 17 α (H),21 β (H) konfiguracijom, što je uobičajeno za redukcione slane/hipersaline sredine (ten Haven, *et al.*, 1986).

Izoprenoidni alkani sa C₂₁-C₂₅ opsegom i C₃₀ regularni izoprenoid, skvalan su identifikovani u gotovo svim uzorcima (Tabela 22, Slika 42). Glavni prekursori ovih izoprenoidnih alkana su lipidi iz roda *haloalkaliphilic archaea* (de Rosa *et al.*, 1986; Grice *et al.*, 1998). Gammaceran je identifikovan u svim ispitivanim uzorcima (Slika 45, Tabela 23). Glavni prekursor ovog jedinjenja je protozoa *Tetrahymena* (Brassell *et al.*, 1988).

Sažetak. Razlike u grupnim parametrima (Tabela 21) i zastupljenosti pojedinih klasa biomarkera u ukupnoj raspodeli ugljovodonika (Slika 45) između uzoraka grupe A i grupa B i C pokazuju različite izvore organske materije. Na osnovu prethodne diskusije, utvrđeno je da sedimenti Loparskog basena sadrže srednje količine nezrele do neznatno zrele organske materije, uglavnom algalnog porekla, sa promenljivim doprinosom prokariotskih organizama i terestrijalne biomase (*n* - alkanska distribucija, S/H odnos, Tabele 22-23, Slika 45).

Glavni biološki izvori β - karotena su alge i cijanobakterije (Jiang i Fowler, 1986; Koopmans *et al.*, 1997; Killops i Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005). Imajući u vidu da je, uprkos relativno uniformnoj *n*-alkanskoj raspodeli i vrednosti odgovarajućih parametara (Tabela 22), zabeležen značajno veći sadržaj β - karotana u sedimentima grupe B i C, koje karakteriše dominacija sterana u TIC-u (Slika 45) i veći S/H odnos (Tabela 23), pretpostavljeno je da su alge, u ovom slučaju, verovatno dominantan izvor β - karotena.

7.4.2.2. Karakteristike sredine taloženja

Poznato je da β - karotan nastaje hidrogenizacijom β -karotena. Iako je proces hidrogenacije od suštinskog značaja za očuvanje organske materije u anoksičnim sedimentima i dovodi do formiranja fosilnih biomarkera iz biomolekula, ovi procesi još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni. Nedavne studije sa laboratorijskim eksperimentima su pokazale da sumporne vrste kao što su H_2S su donori vodonika koji učestvuju u datim redukcionim procesima (Hebting *et al.*, 2006.).

Poznato je da je proces očuvanja ugljovodoničnog skeleta koji je osetljiv na oksidaciju, favorizovan u datim redukcionim jezerskim sredinama sedimentacije, i očuvanje organske materije pod takvim uslovima je generalno bolje (Koopmans *et al.*, 1996, 1997).

Grupa A. Pristan/fitan (Pr/Fit) odnos se široko koristi kao indikator za redoks depozicione uslove (Didyk *et al.*, 1978). Svi uzorci osim jednog (uzorak 20; Pr/Fit = 1,05) imaju Pr/Fit vrednosti manje od 1 (Tabela 22). Vrednosti ovog parametra u grupi A su najviše u poređenju sa grupama B i C sugerišući neznatno redukcione, ali ne anoksične uslove (Tabela 22., Slika 45, Pr/ Fit).

C/S odnos je pokazatelj palaeosaliniteta (Hasegawa *et al.*, 2010). C/S odnos je veći u slatkovodnim jezerskim sedimentima nego u marinskim . Najniža koncentracija sumpora u poređenju sa C_{org} je tipična za sumporom osiromašena jezerska okruženja (Berner i Raiswell, 1984). Varijacije ovog parametra u ispitivanim uzorcima (Tabela 21) ukazuju na promene u salinitetu vode , kao i povremeno veći priliv sveže vode sa nižim koncentracijama sulfata u depozicionim sredinama.

Osmi toga, varijacije ovog parametra mogu se smatrati kao pokazatelji čestih promena redoks potencijala tokom taloženja organske materije (Berner i Raiswell, 1984; Yan *et al.*, 2012). Uprkos značajnim varijacijama C/S odnosa, uzorci grupe A imaju prosečan C/S odnos sličan uzorcima grupe B (Tabela 21), što ukazuje da su neki drugi faktori doprineli malom sadržaj β - karotana u grupi A (Tabela 20). Ovo se prvenstveno odnosi na poreklo OM i/ili manje povoljnim redoks potencijalom. S druge strane, uporedive prosečne vrednosti C/S odnosa u grupama A i B, koje su znatno niže nego u sedimentima grupe C mogu se pripisati najnižem sadržaju C_{org} u sedimentima grupe A, i najvećim sadržajem sumpora u uzorcima grupe B (Tabela 21). Ovo zapažanje može da implicira da su sedimenti grupe B deponovani u više slanom okruženju.

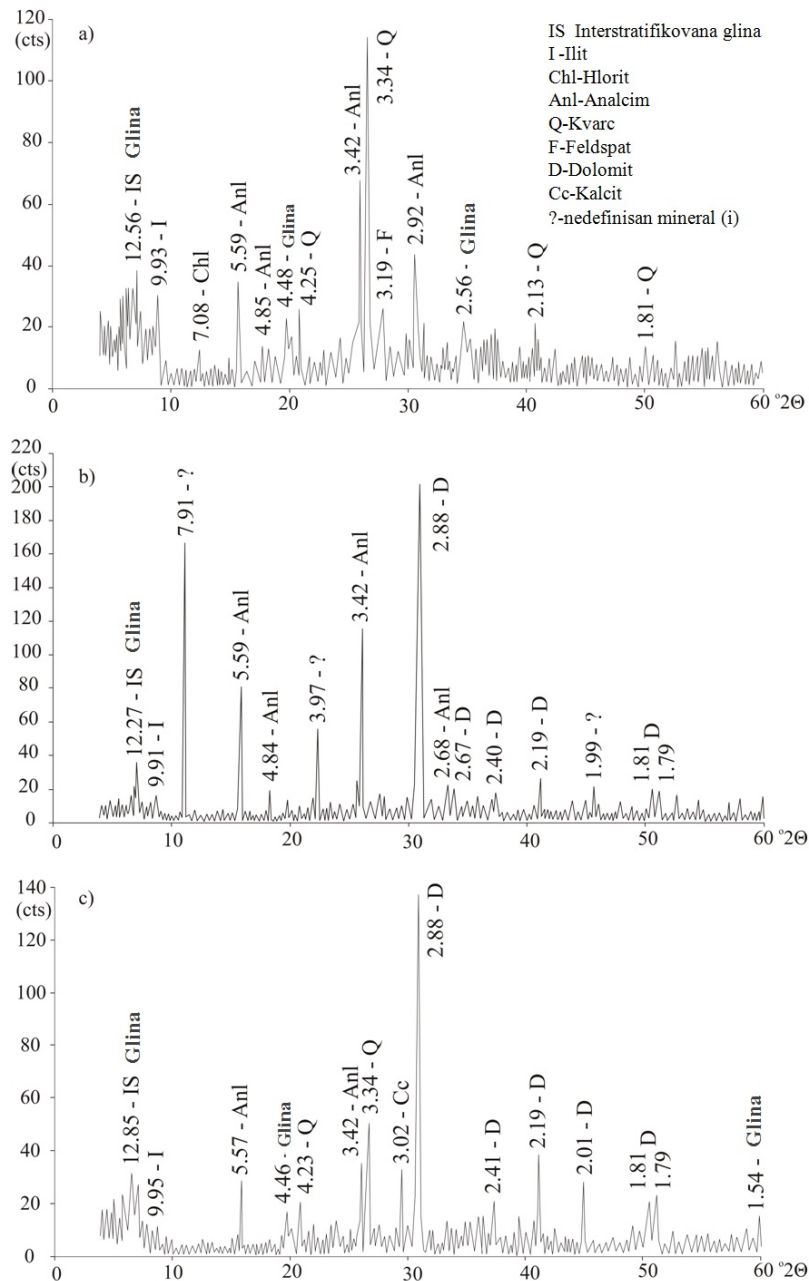
Tipični indikatori za slana do hiperslana depoziciona okruženja su: izoprenoidni alkani u opsegu od C₂₁-C₂₅, C₃₀, regularni izoprenoid skvalan (Wang i Fu, 1997; Grice *et al.*, 1998; Yangming *et al.*, 2005), gamaceran (Fu *et al.*, 1990, Peters *et al.*, 1996) i C₂₈ steran kojeg ima preko 30 % u ukupnoj distribuciji C₂₇ - C₂₉ regularnih steranskih homologa (Wang i Fu, 1997; Yangming *et al.*, 2005). Kao što je već napomenuto C₂₅ alkan može biti indikator alkalne depozicione sredine (Tissot, Welte, 1984). Dok sedimenti grupe A imaju najniže *i*-₂₄/*n*-C₂₁, *i*-₂₅/*n*-C₂₂, Sq/*n*-C₂₆ vrednosti i relativno nizak sadržaja C₂₈ regularnog sterana (Tabele 22 i 23) pretpostavlja se da su uslovi sedimentacije u ovom delu bili umereno slani. Iako su vrednosti gamaceranskog indeksa 10xG/(G+C₃₀hopane) najviše za sedimente grupe A (Tabela 23) to ne implicira da su uslovi bili hiperslani, jer je poznato da visok sadržaj gamacerana je takođe prisutan u uzorcima slatkovodnih jezerskih okruženja, koji su deponovani pod stratifikovanim anoksičnim vodenim stubom (Sinninghe Damste *et al.*, 1995).

U sledećem delu teksta biće reči o prosečnim kao i ekstremno povišenim vrednostima parametara za istražne bušotine (POT 1 i POT 3) (Tabela 24).

Tabela 24. Minimalne, maksimalne i prosečne vrednosti nekih geohemijskih parametara za grupe A, B i C

Parametri		A	B	C	Parametri		A	B	C
Al ₂ O ₃ (%)	Minimum	5,65	4,77	4,81	Pb (ppm)	Minimum	77,00	157,00	126,00
	Maksimum	16,42	11,53	11,11		Maksimum	263,00	207,00	172,00
	Sr. vrednost	9,73	8,61	7,72		Sr. vrednost	205,00	184,00	147,00
SiO ₂ (%)	Minimum	21,74	22,66	18,77	Gd (ppm)	Minimum	6,00	8,00	6,00
	Maksimum	36,21	27,22	23,58		Maksimum	12,00	11,00	10,00
	Sr. vrednost	30,68	25,56	21,00		Sr. vrednost	10,00	10,00	8,00
TiO ₂ (%)	Minimum	0,18	0,22	0,17	Zn (ppm)	Minimum	51,00	59,00	46,00
	Maksimum	0,48	0,31	0,28		Maksimum	108,00	83,00	78,00
	Sr. vrednost	0,36	0,26	0,20		Sr. vrednost	88,00	72,00	59,00
FeO (%)	Minimum	3,18	5,33	3,46	Cr (ppm)	Minimum	164,00	194,00	142,00
	Maksimum	7,39	6,60	5,83		Maksimum	280,00	232,00	238,00
	Sr. vrednost	6,20	5,67	4,70		Sr. vrednost	245,00	214,00	196,00
CaO (%)	Minimum	1,81	8,62	9,18	Sc (ppm)	Minimum	12,00	13,00	10,00
	Maksimum	13,55	10,29	15,47		Maksimum	22,00	18,00	18,00
	Sr. vrednost	5,86	9,32	12,63		Sr. vrednost	18,00	15,00	13,00
MgO (%)	Minimum	1,93	3,79	4,93	Sm (ppm)	Minimum	0,53	0,12	0,00
	Maksimum	6,97	5,00	7,56		Maksimum	1,78	1,08	0,92
	Sr. vrednost	3,27	4,50	6,32		Sr. vrednost	1,12	0,69	0,58
Na ₂ O (%)	Minimum	3,65	5,61	2,64	Ga (ppm)	Minimum	8,00	12,00	9,00
	Maksimum	7,72	8,93	5,53		Maksimum	25,00	19,00	17,00
	Sr. vrednost	5,73	7,35	4,36		Sr. vrednost	19,00	15,00	11,00
B (ppm)	Minimum	100,00	446,00	97,00	V (ppm)	Minimum	48,00	76,00	58,00
	Maksimum	1663,00	4670,00	622,00		Maksimum	128,00	105,00	104,00
	Sr. vrednost	445,00	2186,00	340,00		Sr. vrednost	101,00	94,00	78,00
Sr (ppm)	Minimum	89,00	370,00	481,00	Dy (ppm)	Minimum	0,56	0,40	0,28
	Maksimum	807,00	522,00	1057,00		Maksimum	2,28	1,03	0,92
	Sr. vrednost	265,00	437,00	651,00		Sr. vrednost	1,32	0,75	0,61

U mineraloškom sastavu sedimenta grupe A dominira kvarc, dok je sadržaj Si, Ti, Fe, Pb, Gd, Zn, Cr, Sc, Sm, Ga i V, elementa koji su uglavnom povezani sa klastičnim, terigenim komponentama, najviši. Sadržaj Ca, Mg i Sr, koji se odnose na karbonatu frakciju je najmanji, što ukazuje na povećanu erozivnu aktivnost (Tabela 24, Slika 48a).



Slika 48. Karakteristični rendgenski difraktogrami uzoraka sedimentnih stena Loparskog basena za grupu A (a), B (b) i C (c) sa označenim d-vrednostima.

Grupa B. Organske materije sedimenta grupe B, je deponovana pod anoksičnim uslovima (prosečna vrednost parametra Pr/Fit je 0,19, Tabela 22). Sedimenti grupe B u poređenju sa sedimentima grupama A i C značajno se razlikuju u vrednostima parametara koji su indikatori saliniteta. Najčešće korišćen specifični parameter je $Sq/n-C_{26}$ odnos, čija vrednost oko 2 ukazuje na sredinu sa visokim salinitetom (Wang i Fu, 1997; Yangming *et al.*, 2005).

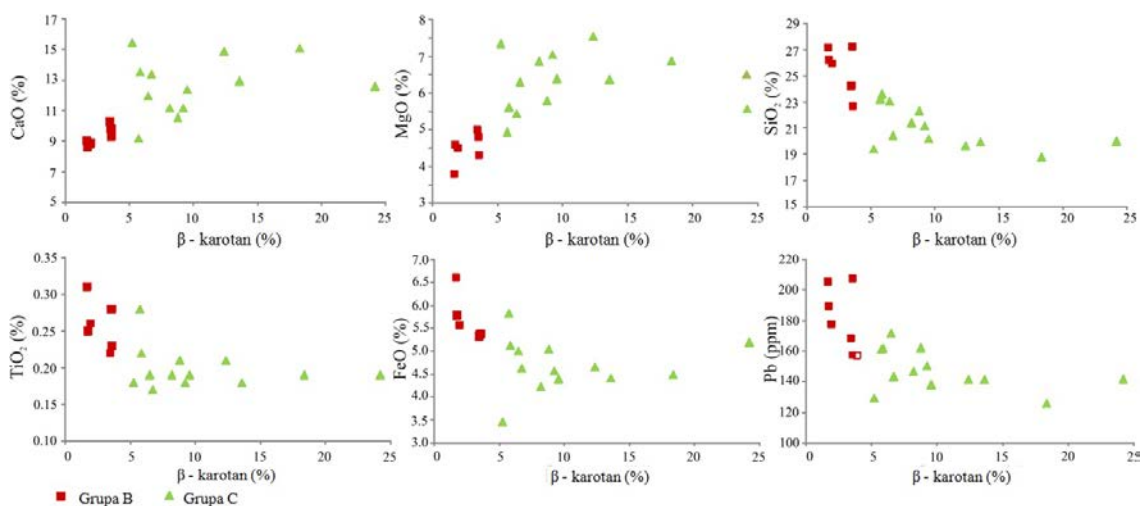
U svim uzorcima Grupe B $C_{21} - C_{25}$ izoprenoidi i skvalan su identifikovani. To zajedno sa činjenicom da su vrednosti $Sq/n-C_{26}$ odnosa iznad 7 (Tabela 22) i pojave gamacerana (Tabela 23), mogu da ukažu da su sedimenti grupe B formirani u hiperslanim uslovima. Kako u značajnom broju uzoraka, C_{28} steran čini preko 30% u ukupnoj distribuciji $C_{27} - C_{29}$ regularnih steranskih homologa (Tabela 23), što je karakteristika veoma slanijih jezerskih depozicionih sredina (Wang i Fu, 1997; Yangming *et al.*, 2005). Ova grupa sedimenta odlikuje se najvišim vrednostima $i-24/n-C_{21}$, Na_2O sadržaja (Tabele 22 i 24) i najnižom vrednosti C/S odnosa (Tabela 21), odnosno parametara koji su indikatori hiperslanijih uslova u sedimentnom okruženju (Berner i Raiswell, 1984; Wang i Fu, 1997; Grice *et al.* 1998; Yangming *et al.*, 2005).

Ostali geohemijski parametri, takođe ukazuju na značajne promene u sedimentnom okruženju tokom taloženja sedimenta grupe B u poređenju sa uzorcima grupe A. Sadržaj klastičnog materijala opada, dok sadržaj elemenata vezanih za karbonatu frakciju koja ukazuje na mirnu depoziciju sredinu raste (Tabela 24). Mineraloškim sastavom sedimenta grupe B dominira dolomit i analcim (Slika 48b). Analcim je uglavnom povezan sa marinskim ili jezerskim sedimentima koji se formiraju u uslovima povećanog saliniteta i alkalnosti (Remy i Ferrel, 1989).

Treba napomenuti da sedimenti grupe B imaju najveći sadržaj bora (Tabela 24). Povećana sadržaj bora u sedimentnim stenama je obično povezan sa ilovasto-glinovitim facijama i odnosi se na količinu i tip prisutnih minerala (Aggarwal *et al.*, 2000). Hidratirani minerali borata akumuliraju se kao evaporitni depoziti u aridnim, zatvorenim basenskim okruženjima (Floyd *et al.*, 1998; Alonso, 1999). Takođe, u aridnim oblastima, veća je verovatnoća da će se bor taložiti na Mg i Ca hidroksidima koji se javljaju u obliku prevlaka na delovima sedimenta, a takođe može da nastane i kao natrijum - metaborat.

Prikazani rezultati pokazuju da su sedimenti grupe B, formirani u uslovima aridne klime u okruženju koje je više redukciono, alkalno, mirno i sa mnogo većim salinitetom u odnosu na sedimente grupe A.

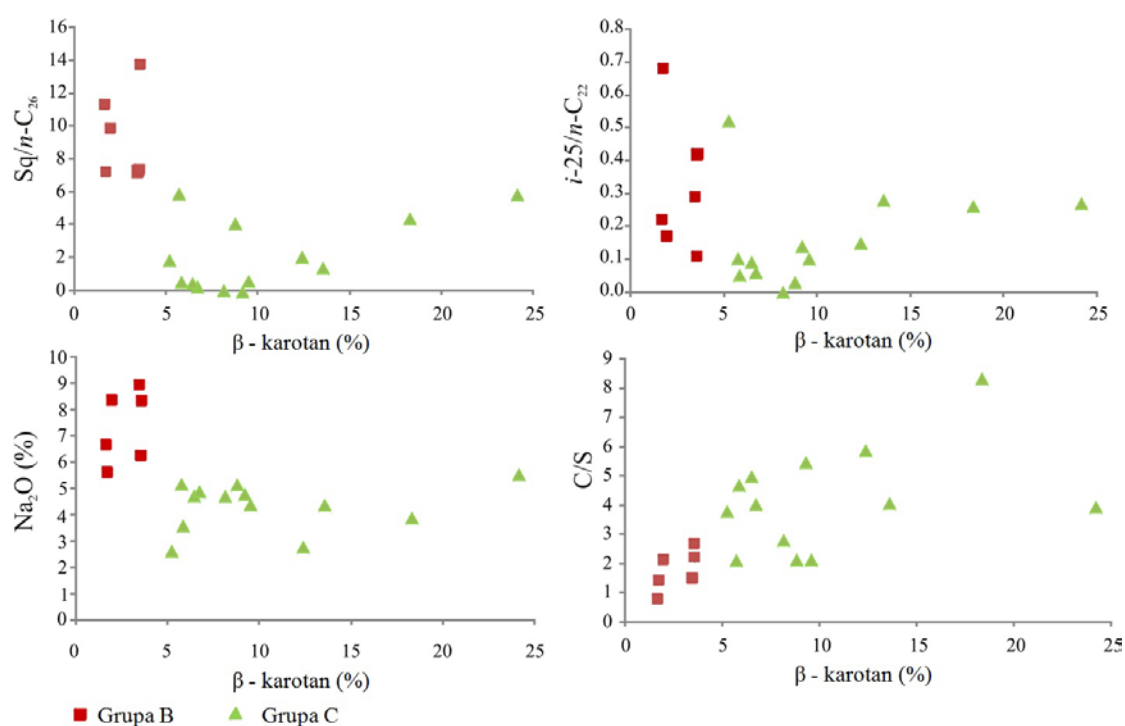
Grupa C. Pr/Fit (Tabela 22) odnos pokazuje da je ova grupa sedimentata deponovana u redukcionim da anoksičnih uslovima, što je rezultiralo visokim vrednostima C_{org} i sadržajem bitumena (Tabela 21). Vrednosti C/S , $Sq/n-C_{26}$ i $i-25/n-C_{22}$ odnosa, relativnog sadržaja C_{28} regularnog sterana i Na_2O sadržaja (Tabele 21-24) ukazuju na to da su sedimenti C grupe formiranu u slanoj sredini. Sedimente grupe C karakteriše najveći sadržaj elemenata koji se odnosi na karbo natne frakcije Ca, Mg i Sr, dok je najniži sadržaj elemenata vezanih za terigene frakcije sedimentnih stena sledići: Si, Fe, Ti, V, Cr, Pb, Zn, Ga, Gd, Sc, Sm i Dy (Tabela 24, Slika 49). U mineraloškom sastavu najzastupljeniji mineral u sedimentima Grupe C je dolomit (Slika 48c). Prikazani rezultati ukazuju da je došlo do taloženja u mirnom okruženju sa aridnim klimatskim uslovima. Dakle, može se zaključiti da se velika promena dogodila tokom taloženja sedimentata Grupe C u poređenju sa uzorcima grupe B koja se ogleda u smanjenju saliniteta i erozivnim aktivnostima.



Slika 49. Korelacija relativne zastupljenosti β -karotana sa sadržajem elemenata vezanih za karbonatnu (CaO , MgO) i terigenu (SiO_2 , TiO_2 , FeO , Pb) frakciju sedimentnih stena.

Kao što je već rečeno, sedimenti grupe B su poreklom iz hiperslane, dok sedimenti iz grupe C slane sredine. Takođe, sedimenti C grupe imaju najveći udeo karbonata i najniži udeo terigene frakcije. U cilju bolje identifikacije uslova koji

pogoduju očuvanju dijagenetskih produkata β - karotena, sadržaj β - karotana je korelisan sa parametrima saliniteta (Slika 50) i sadržajem makro-, mikro- i elemenata retkih zemalja (Slika 49) koji su u vezi sa karbonatnom i terigenom frakcijom. Rezultati su pokazali da sadržaj β - karotana negativno koreliše sa parametrima saliniteta (Slika 50), i u pozitivnoj je korelaciji sa elementima vezanim za karbonatnu frakciju (Slika 49). Na osnovu ovih rezultata, utvrđeno je da su za prekursore β - karotana i za očuvanje karotenoidnog skeleta najpogodniji redukcionni do anoksičnih uslovi mirne karbonatne sredine taloženja sa visokim salinitetom, ali ne hiperslane.



Slika 50. Korelacija relativne zastupljenosti β -karotana sa specifičnim organsko geohemijskim parametrima indikatora saliniteta.

Sažetak. Organske materije sedimenata su taložene u sredini promenljivih redoks uslova (neznatno redukcionih uslova (grupa A), redukcionih (grupa C) i anoksičnih (grupa B) uslova) i saliniteta (blago slani (grupa A), slani (grupa C) i hiperslani (grupa B) uslovi), sa promenljivom erozivnom aktivnosti. Erozivna aktivnost je najizraženija u sedimentima grupe A, a najniža u sedimentima grupe C, koji se odlikuju mirnom karbonatnom sredinom. Najprikladnija sredina za očuvanje

karotenoidog skeleta je redukciona do anoksična slana (ali ne hiperslana) mirna karbonatna depoziciona sredina.

7.4.2.3. Putevi transformacije β - karotena u Loparskom basenu

Na osnovu prethodne diskusije definisani su dominantni putevi transformacije β - karotena pod različitim redoks i uslovima saliniteta, koji dovode do formiranja aromatičnih karotenoida.

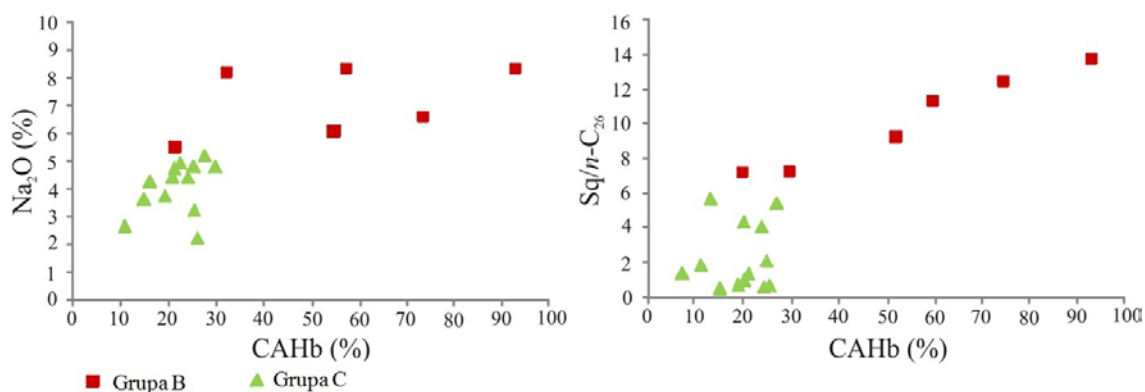
Grupa A. Najobimniji aromatični karotenoidi u grupi A uzoraka su C_{24} i C_{18} 1,2 - dimetilaryl izoprenoidi (jedinjenja XIV i XV, Slika 46a; Prilog C), formirani cepanjem C-C veza u izoprenoidnom lancu (CCC, Tabela 20). Ovaj rezultat je u skladu sa zaključkom da niska obilnost β - karotena u uzorcima iz grupe A, uprkos razlikama u prekursorskoj organskoj materiji, značajno je pod uticajem manje povoljnih redoks uslova u kojima je favorizovana degradacija visoko reaktivnog polienskog lanca (Koopmans *et al.*, 1997; Sinninghe Damsté i Koopmans, 1997).

Grupa B. U distribuciji aromatičnih karotenoida u uzorcima grupe B dominiraju C_{40} jedinjenja sa dve terminalne 1,1,5 - trimetilcikloheksil grupe u izoprenoidnom lancu i grupe sa benzenovim (X) ili naftalenovim motivom grupe (XI) (Slika 46b; Prilog C), koje su formirane ciklizacijom i aromatizacijom polienskog izoprenoidnog lanca, pri čemu terminalne grupe ostaju kao glavni obrazac, što ukazuje da ovaj put aromatizacije β -karotena je favorizovana u anoksičnim hiperslanim okruženjima. Kao potvrda ovog zaključka je statistički značajna pozitivna korelacija između relativne obilnosti jedinjenja X i XI u distribuciji aromatičnih karotenoida (CAHb, Tabela 20) i pokazatelji saliniteta, poput Na_2O sadržaja i $Sq/n-C_{26}$ odnosa (Slika 51).

Grupa C. U raspodeli aromatičnih karotenoida u sedimentima grupe C najzastupljeniji su C_{38} (II), C_{31} (XII) i C_{30} (XIII) diaril izoprenoidi (Slika 46c; Prilog C, parametri AH i ETX, Tabela 20). Dobijeni rezultat pokazuje da su dominantni putevi aromatizacije β -karotena u redukcionoj slanoj (ali ne hiperslanoj) sredini, aromatizacija terminalne 1,1,5- trimetilcikloheksen - 5 - enil grupe i istiskivanje toluena i *m*-ksilena.

Diaril isoprenoidi sa 38 C – ugljenikovih atoma (III - IX, Prilog C) pored terminalne aromatične grupe imaju jedan ili dva dodatna prstena formirana ciklizacijom i aromatizacijom polienskog lanca. Ova jedinjenja su prisutna u sve tri grupe uzoraka (A-C) u relativno maloj količini (CAHa, Tabela 20). Ovaj rezultat je očekivan, budući

da se aromatizacija nezrele organske materije odvija pod dejstvom mikroorganizama (Wolff *et al.*, 1989; Jacob *et al.*, 2007), čiji je doprinos prekursorskoj biomasi bio manji od algalnog.



Slika 51. Korelacioni dijagrami relativnog sadržaja aromatičnih karotenoida (CAHb) sa sadržajem Na₂O (%) i odnosom Sq/n-C₂₆.

CAHb – jedinjenja formiranih ciklizacijom i aromatizacijom polienskog izoprenoidnog lanca bez aromatizacije 1,1,5- trimetilcikloheksen-5-enil terminalnim grupama β-karotena [$\Sigma(X-XI)/\Sigma(II-XV)$]

7.4.3. Sažetak

Sedimenti Loparskog basena sadrže umerenu količinu nezrele do neznatno zrele uglavnom algalne organske materije taložene pod blago redukcionim do anoksičnih uslovima promenljivog saliniteta, mineralološkog sastavu i erozivne aktivnosti.

U većini uzoraka β-karotan (I) je prisutan u relativno visokoj količini, a u nekim to je najobilnije jedinjenje u ukupnoj raspodeli ugljovodonika. Pored β-karotana, u ispitivanim sedimentima su identifikovani brojni aromatični karotenoidi (II-XV). Shodno svemu do sada navedenom, Loparski basen pruža mogućnost istraživanja i utvrđivanja uslova koji su odgovarali prekursorskim organizmima i očuvanju karotenoidnog ugljovodoničnog skeleta.

Na osnovu sadržaja β-karotana, ispitivane sedimentne stene su podeljeni u tri grupe. Grupa A ne sadrži ili sadrži malu količinu β-karotana, do 1%, grupa B sadrži između 1 i 5% β-karotana, dok grupa C ima više od 5% β-karotana u ukupnoj raspodeli ugljovodonika.

Organska materija sedimenata grupe A razlikuju se od grupe B i C u poreklu. Sedimenti grupe A su taloženi pod umereno slanim redukcionim uslovima, sa povećanom erozivnom aktivnošću. Ovi uslovi nisu pogodni za prekursore β -karotena i/ili očuvanje karotenoidne strukture. Organska materija sedimenata grupe B i C je slična, pretežno algalnog porekla taložena u redukcionoj do anoksičnoj mirnoj sredini, čiji salinitet se menjao od hiperslanog do slanog. Na osnovu rezultata korelacione analize sadržaja β -karotana sa brojnim geohemijskih parametrima za uzorke grupa B i C, utvrđeno je da za prekursore β -karotana i za očuvanje karotenoidnog skeleta, najprikladniji su redukcionim do anoksičnim mirnim karbonatnim uslovima sredine taloženja sa visokim salinitetom, ali ne hiperslanim.

U ovoj disertaciji su utvrđeni dominantni putevi aromatizacije β -karotena u uslovima različitog saliniteta i redoks potencijala. U nešto manje redukcionoj slanoj sredini, cepanje C-C veza u polienskom lancu β -karotena je dominantno, što je dovelo do formiranja monoaromatičnih karotenoida. Ciklizacija i aromatizacija polienskog izoprenoidnog lanca, pri čemu terminalne grupe ostaju kao glavni obrazac, je dominantan put aromatizacije β -karotena u anoksičnim hiperslanim sredinama, dok aromatizacija terminalne 1,1,5 – trimetilcikloheksen-5-enil grupe i istiskivanje toluena i *m* - ksilena su tipične za redukcione do anoksične slane sredine.

7.5. NOV PRISTUP U INTERPRETACIJI POVIŠENIH GEOGENIH VREDNOSTI TEŠKIH METALA SA POSEBNIM OSVRTOM NA SADRŽAJ Cr i Ni (LOPARSKOG BASENA KAO DELA ŠIREG DEPOZICIONOG SISTEMA)

Uticao geohemijskih procesa (atmosferskog delovanja na stene, erozije i razblaživanja) sedimenata Loparskog basena, Unutrašnjih Dinarida, na region Neogenog basena Posavine i njihove implikacije na zagađenje sedimenata reke Save, predstavljaju poseban aspekt proučavanja ovog specifičnog depozicionog basena. U ispitivanim neogenim basenima, dreniranih od strane reke Drine i Bosne, Neogenog basena istočne Posavine, primećen je značajan uticaj regionalnih i lokalnih hidrogeoloških odnosa u okviru sistema cirkulacije podzemnih voda. Istražni prostor, odnosno prostor na kojem je došlo do geogenih implikacija, predstavlja četiri lokacije u istočnoj Posavini (Županja, Brčko, Bosanska Rača i Sremska Mitrovica), Loparski basen i sliv reka Drine i Bosne (Slika 52). Ovaj jedinstveni region predstavlja deo Unutrašnjih Dinarida koji su formirani između Dinarskog Ofiolitskog pojasa i Savsko - Vardarske zone. Sa geološkog i hidro-geološkog aspekta dati region pripada jedinstvenoj Savsko-Vardarskoj navlaci i terenu sa izdani intergranularne poroznosti (http://aoa.ew.eea.europa.eu/tools/virtual_library/bibliography-details-each-assessment-assessment/answer_0519986588/w_upload/index_html?as_attachment:int=1).

Formiran je tokom kasne faze orogeneze Dinarida ekstenzijskim tektonskim procesima i smatra se da je deo šireg Panonskog basena i zarobljenih sedimenata iz okolnih Alpsko - Karpatsko - Dinarskog područja.

Loparski basen je depresija između glavnog grebena Majevice ka jugu, koji deli Loparski i Tuzlanski basen i severnog grebena Majevice, koji je prirodna granica sa Posavskim basenom (Slika 52).

Ispitivani lokaliteti (duž reke Save), Brčko i Bosanska Rača se nalazi u severoistočnom (SI) delu Bosne i Hercegovine; Županja se nalazi u SI delu Hrvatske i Sremska Mitrovica, se nalazi u severozapadnom delu Srbije (Slika 52).

Procena zagađenja teškim metalima u rečnim sedimenata je složen proces, za koji su potrebni fizički, hemijski i biološki podaci.



Slika 52. Mapa Bosne i Hercegovine sa lokacijom Loparskog basena i četiri lokaliteta uzorkovanja duž reke Save (Županja, Brčko, Bosanska Rača i Sremska Mitrovica).

Dok u mnogim oblastima nisu dostupni potrebni biološki podaci, u geochemiji životne sredine procena statusa kontaminacije obično se zasniva na smernicama za kvalitet sedimenta (Sediment Quality Guidelines (SQGs)) ili kvantitativnim pokazateljima kao što su faktor obogaćivanja u odnosu na referentne vrednosti kao što su regionalne/lokalne, native vrednosti ili prosečne koncentracije škriljca, kontinentalne kore ili gornje kontinentalne kore i tome slično (Ho *et al.*, 2010).

Ključni problem u vezi sa životnom sredinom u slivu reke Save često je pripisivan oslobađanju kontaminiranih netretiranih otpadnih voda iz opštine i industrijskih objekata. Međutim, naša nedavna istraživanja pokazala su da sedimentne stene iz Loparskog basena sadrže relativno visok nivo koncentracije teških metala (Grba *et al.*, 2014.). Kako erozivna aktivnost transportuje ove stene ka lokalnom i regionalnom zemljištu, visok sadržaj teških metala predstavlja, značajnu geogenu opasnost i može potencijalno predstavljati opasnost za površinske i podzemne vode (Grba *et al.*, 2014). Poznato je da je većina klastičnog materijala transportovana u region istočne Posavine rekama i potocima sa bosanskih planina (Mutić, 1993). To potvrđuje i mineraloški sastav rečnih sedimenata, koji potiče iz zona serpentina u Bosni (Mutić, 1993). Glavni pravac transporta od juga ka severu je u korelaciji sa redukcijom dimenzija tih krupnozrnastih klastita i smanjenju veličine njihovih zrna (Urumović, 1978). Na ovaj način, u južnom delu, duž reke Save, pretežno se deponuje šljunak, dok se u severnom delu deponuje pesak (Miletić *et al.*, 1986).

Slivovi reke Drine i Bosne su mnogo veći nego slivovi reka sa planine Papuk na severu posavinskog basena (Slika 52). Shodno tome, sedimenti sa juga bi trebali da budu dominantni sedimenti u ovom delu reke Save odnosno Posavine. U ovom delu doktorske disertacije biće prikazan uticaj geochemijskih procesa sedimenata iz Loparskog basena, koji se drenira od strane reke Drine i Bosne, ka istočnom delu neogenog posavskog basena (istočna Posavina). Sadržaj osam teških metala (Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, As i Hg) istočne Posavine (Županja, Brčko, Bosanska Rača i Sremska Mitrovica) su preuzeti kao referentne publikovane vrednosti (Milačić *et al.*, 2010).

Za lokalne, native vrednosti, uzeta je prosečna koncentracija osam teških metala (Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, As i Hg) iz dve sedimentne bušotine POT 1 (dubine od 18,5 do 93 m) i POT 3 (dubine od 27,8 do 344 m) Neogenog Loparskog basena (Slika

52, Tabela 25). Ovi sedimenti se smatraju nezagađenim, nativnim i kao takvi reprezentativni za ovaj specifični i jedinstveni geološko-hidrogeološki sistem.

Indeksi geo - akumulacije (I_{geo}) (Müller, 1979) i ukupan faktor obogaćenja (R) (Adami, 2000) su izračunati kako bi se izvršila procena koja bi potvrdila da su uočene povišene koncentracije teških metala u istočno Posavinskom regionu prirodnog/geogenog, a ne antropogenog porekla. Najvažniji akviferi u okviru aluvijalnih formacija se nalaze na terenima severne Bosne. S obzirom na debljinu šljunkovito peščanih-formacija i prostornog položaja u odnosu na reke, može se izvući zaključak da je prisustvo izdani gotovo redovno u direktnom hidrauličnom kontaktu sa obnovljivim količinama podzemnih voda. Kvalitet vode je direktno zavisna od litološkog sastava zaleđa. (http://aoa.ew.eea.europa.eu/tools/virtual_library/bibliography-details-eachassessment/answer_0519986588/w_assessment-upload/index_html?as_attachment=1).

Prema karakteristikama izdani, prva i delimično druga hidrogeološka grupa je prisutna u ispitivanom regionu. Grupa I (u severnom delu) predstavlja izdani sa visokim sadržajem vode sa visokim koeficijentom transmisije (veći od $10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Grupa II, u južnom delu (region Majevice; Slika 52) je srednje vodom bogat akvifer koji se karakteriše srednjim intenzitetom koeficijenta transmisije ($10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Ovo je veoma važan faktor u vezi sa procesima kao što su razblaženja od strane pritoka, erozija brda od bosanskih planina u gornjem delu sedimenata pritoka reke Save, odnosno sa planine Majevice, reka Bosne i Drine ka istočnoj Posavini. Aspekti atmosferskog delovanja na stene i zemljište kao potencijalni geohazard za površinske i podzemne vode u ovom regionu su takođe ispitivani.

7.5.1. Sadržaj teških metala u lokalnim, nativnim sedimentima

Nativne referentne vrednosti teških metala u sedimentima bušotine POT 1 i POT 3 imaju uniformnu raspodelu sa dubinom (Tabela 25). Sadržaj gotovo svih teških metala je generalno visok u poređenju sa standardnim vrednostima (Tabele 25 i 26). Prema njihovoj litološko - homogenoj kompoziciji i uniformnoj raspodeli metala (Tabela 25), može se zaključiti da su uglavnom izvedeni iz izvora homogenih, prirodnih sedimenata, i kao takvi mogu se koristiti za referentni nivo površinskih sedimenata reke Save u istočno Posavinskom basenu kako bi se utvrdila razlika između

geogenih i antropogenih izvora zagađenja. Za native referentne vrednosti teških metala u sedimentima Loparskog basena, korišćena je prosečna smanjena vrednost u odnosu na iznos razblaženog kalcijum karbonata (Wehausen i Brumsack, 1998) dve bušotine POT 1 i POT 3 (Tabela 25).

Tabela 25. Lista uzoraka sedimenata Loparskog basena sa sadržajem teških metala

Bušotina	Uzorak	Dubina (m)	Litologija	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)	Hg (ppm)
POT 1	1 ^a	11,85	Peskovita glina	200,81	96,28	30,65	151,27	207,7	1,86	18,20	0,00
	2	18,55	Laporac	186,92	70,01	38,54	149,83	198,6	1,17	0,84	0,00
	3	23,85	Laporac	140,54	63,27	32,81	188,83	211,5	0,98	3,50	0,00
	4	31,45	Laporac	165,89	64,49	34,10	225,33	234,7	0,87	1,73	0,00
	5	43,65	Laporac	178,48	69,13	40,97	151,04	199,2	0,47	0,00	0,00
	6	49,65	Laporac	192,57	59,52	31,35	143,87	179,4	6,08	183,10	0,00
	7	52,45	Laporac	117,83	20,28	13,77	39,53	51,2	1,46	3,21	2,52
	8	62,55	Laporac	158,32	52,43	35,57	164,75	186,0	0,91	6,84	0,92
	9	68,55	Laporac	169,79	44,65	33,52	175,50	182,3	1,04	18,91	0,48
	10	76,75	Laporac	144,66	40,04	37,24	140,03	162,5	0,87	2,09	0,28
	11	90,35	Laporac	120,74	33,42	33,37	134,41	141,9	0,80	3,71	0,46
	12	99,65	Laporac	166,51	38,56	36,06	179,58	177,9	1,22	8,37	0,58
	13	113,45	Laporac	161,34	38,96	34,39	182,96	198,4	1,23	12,25	0,37
	14	119,4	Laporac	146,92	37,53	29,46	90,77	121,2	2,30	95,56	0,45
	15	132,55	Laporac	234,79	50,57	22,36	158,04	176,0	1,48	44,31	0,19
	16	141,55	Laporac	145,05	32,31	34,02	163,55	172,6	0,99	8,79	0,39
	17	150,9	Laporac	105,48	21,75	20,81	88,29	98,8	0,74	8,24	0,69
	18	171,5	Peskovito laporoviti materijal	108,05	24,68	27,08	69,48	93,1	0,50	19,52	0,49
	19	193,1	Peskovito laporoviti materijal	116,29	9,63	10,77	21,30	68,9	1,32	45,92	0,44
POT 1 Srednja vrednost				153,34	42,85	30,34	137,06	158,54	1,36	25,94	0,46
POT 3	1	27,8	Laporac	255,03	107,80	27,45	173,61	261,33	1,62	103,28	1,12
	2	43,25	Laporac	77,38	94,13	30,15	147,61	247,09	0,01	5,95	1,02
	3	59,35	Laporac	262,55	85,45	30,17	170,50	258,56	0,17	12,87	0,96
	4	73,4	Laporac	129,30	46,41	24,45	124,95	141,75	0,25	5,74	0,03
	5	85,15	Laporac	161,37	78,23	37,88	161,45	210,85	0,00	1,75	0,00
	6	92,15	Laporac	161,95	67,47	38,66	153,28	190,27	0,07	7,34	0,33
	7	106,65	Laporac	211,73	89,07	36,76	243,89	280,15	0,00	5,52	0,23
	8	119,5	Laporac	211,29	95,86	28,28	170,66	222,86	0,11	28,02	0,42
	9	130,85	Laporac	177,32	73,13	34,76	156,58	193,84	0,10	10,91	0,00
	10	139,65	Laporac	168,32	58,72	28,77	263,15	219,45	0,14	16,82	0,00
	11	149,75	Dolomitični laporac	207,44	75,28	39,21	197,32	199,97	0,13	0,00	0,14
	12	160,5	Laporac	205,45	82,95	37,42	160,29	219,64	0,01	29,50	0,48
	13	164,6	Laporac	141,34	60,69	33,79	154,37	176,52	0,00	2,28	1,71
	14	177,75	Laporac	125,69	58,91	30,06	198,54	175,54	0,00	3,29	2,03
	15	186,75	Laporac	157,09	67,12	31,10	182,24	221,48	0,41	0,09	2,66
	16	196,35	Laporac	141,62	56,95	37,85	140,64	205,87	1,55	10,58	5,65
	17	208,95	Laporac	189,50	72,61	44,51	198,66	231,49	1,37	0,00	2,03
	18	224,5	Laporac	162,07	63,45	35,04	181,04	215,87	1,44	0,00	1,27
	19	228,65	Laporac	171,76	63,58	35,79	223,40	237,99	1,59	7,39	0,36
	20	253,25	Laporac	160,31	50,69	21,24	132,31	163,90	2,33	27,84	0,23
	21	273,5	Peskovita glina	238,54	92,81	39,60	232,13	276,20	4,94	111,24	0,00
	22	274,55	Laporac	224,55	84,47	29,31	219,93	245,63	5,16	116,16	0,00
	23	290,5	Laporac	146,64	57,09	27,22	158,56	173,60	2,81	43,54	0,00
	24	304,95	Laporac	141,29	54,11	29,41	175,11	192,79	1,04	2,61	0,00
	25	318,45	Laporac	150,35	49,77	28,84	241,51	233,73	1,19	9,01	0,00
	26	331,65	Laporac	138,07	55,45	30,15	172,06	189,39	2,53	39,94	0,00
	27	343,75	Peskovita glinaLaporac	143,20	52,35	35,91	199,34	205,65	1,62	15,48	0,51
POT 3 Srednja vrednost				172,63	70,7	32,73	182,71	214,50	1,13	22,86	0,78

^a Uzorci su korišćeni za kalkulaciju hemijskog indeksa promene, CPA.

Količina razblaženog kalcijum karbonata se izračunava iz CaO sadržaja u sedimentima (Grba *et al.*, 2014). Najblići uzorak iz bušotine POT 1, koji ima peščano-glinenu kompoziciju i pod uticajem je procesa atmosferskog delovanja na stene (uzorak na dubini od 11,85 m; Tabela 25) je isključen iz proračuna nativnog sadržaja metala u sedimentima. U tabeli 26 prikazane su povećane koncentracije elemenata u sedimentima reke Save (do 15 cm) u skladu sa referentnim vrednostima za sedimente i zemljište u svetu.

Tabela 26. Ukupne koncentracije elemenata u sedimentima reke Save (do 15 cm) (Milačić, 2010) kao studijske vrednosti i nativne referentne vrednosti

Mesto uzorkovanja	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)	Hg (ppm)
Županja	33,9	134,0	31,1	212,0	381,0	0,47	19,80	0,27
Brčko	52,0	165,0	43,4	185,0	312,0	0,62	16,70	0,30
Bosanska Rača	122,0	184,0	47,1	186,0	273,0	0,66	17,90	0,37
Sremska Mitrovica	79,0	275,0	44,9	177,0	276,0	0,84	23,60	0,44
Nativne referentne vrednosti ^a	136,8	49,4	26,2	135,8	159,4	1,02	20,63	0,53
ÖNORM S 2088-2 ^b	100,0	300,0	100,0	60,0	100,0	1,00	20,00	1,00
ISQG ^c	30,2	124,0	18,7	/	52,3	0,70	7,24	0,17
FBiH 7209 ^d	125,0	250,0	100,0	62,5	125,0	1,88	25,00	1,88
PEL ^e	112,0	271,0	108,0	/	160,0	4,20	41,60	0,49

^a Prosečna smanjena vrednost u odnosu na količinu razblaženog kalcijum karbonatom dve bušotine POT 1 i POT 3 (Wehausen i Brumsack, 1998). Najblići uzorak iz bušotine POT 1 sa peščano-glinovitom kompozicijom je isključen iz računanja zbog potencijalnih erozivnih i procesa atmosferskog delovanja na stene;

^b Austrijski Standardi (Contaminated Land Management general protocol and generic criteria (ključne – inicijalne doze) za procenu rizika u pogledu ljudske izloženosti i uzimanja od strane biljnog sveta (ÖNORM S 2088-2) za uzorke zemljišta od 0 do 20 cm dubine);

^c Privremene vrednosti za sedimente: Interim Sediment Quality Guideline (ISQG), vrednosti odgovaraju pragu efekata ispod kojih se ne očekuju različite biološke promene na subjektu (Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life)

(https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf);

^d Pravilnik o utvrđivanju dozvoljenih količina štetnih i opasnih tvari u zemljištu i metode njihovog ispitivanja (Službene novine Federacije Bosne i Hercegovine, broj: 72/09) (<http://www.uip-zzh.com/files/zakoni/poljoprivreda/72-09.pdf>) i

^e Verovatna doza: Probable Effect Level (PEL) karakteriše koncentracije zagađujućih materija ko je mogu da utiču na život u vodenom ekosistemu (Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life).

7.5.2. Distribucija teških metala u istočnoj Posavini

Većina koncentracija teških metala u sedimentima istražnog prostora je veća u odnosu na vrednosti koje su propisane preporukama: Interim Sediment Quality Guideline (ISQG), ali su znatno niže u odnosu na vrednosti iz austrijskih normi, ÖNORM S 2088-213 i Bosansko-hercegovačkih Smernica za određivanje dozvoljenih količina štetnih i opasnih supstanci u zemljištu i metoda za njihovo ispitivanje, FBiH 72/0914 vrednosti (Tabela 26). Stepenn gradacije kontaminacije povećava se u smeru od Županje do Sremske Mitrovice, sa izuzetkom Ni i Cr. Na svim ispitivanim lokacijama uzorkovanja, koncentracije Cr su veće od onih propisanih PEL vrednostima (Probable Effect Level), PEL (160,0 ppm za Cr) (Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, *Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation*, 2007), ISQG (52,3 ppm za Cr), ÖNORM S 2088-213 (100,0 ppm za Cr) i takođe FBiH 72/0914 (125,0 ppm za Cr) vrednostima. Međutim, zanimljivo je, da native referentne vrednosti od 159,4 ppm za Cr takođe su mnogo veće nego referentne iz ISQG, ali su veoma slične sa PEL i bliže su ÖNORM S 2088-213 i FBiH 72/0914 vrednostima (Tabela 26). Slično zapažanje odnosi se na sadržaj Ni i Pb.

Vrednosti sadržaja Cr i Ni su mnogo veće od prosečnih vrednosti za kontinentalni glinac (Brown *et al.*, 2008). Takođe je očigledno da u odnosu na standardne vrednosti propisane Evropskim ÖNORM S 2088-213 i lokalnim FBiH 72/0914 pravilnikom, za sediment i zemljište, dobijene su najreprezentativniji komparativni rezultati, jer ove vrednosti su najviše slične vrednostima koncentracija elemenata u sedimentima reke Save i njihovih lokalnih vrednostima. Povišen nivo sadržaja Ni i Cr može voditi poreklo iz ofiolita (oceanske ploče koja je obično bogata pojedinim teškim metalima, kao što su Cr i Ni) koji nastaju u susedstvu (Dinarski ofiolitski pojas) (Ustaszewski *et al.*, 2009). Aluvijalne poplave nastale od reke Bosne, koja drenira Centralni Dinaridski Ofiolitni pojas (CDOP - Central Dinaridic Ophiolite Belt) od centralne Bosne, rezultirale su abnormalno visokim koncentracijama Cr (502 ppm) u istočnom delu Posavine. Najviši sadržaj Cr u uzorku sa lokacije Županje (381,0 ppm za Cr; Tabela 26) takođe potvrđuju ovu hipotezu. U odsustvu industrijskih zagađivača u širem području, sve povišene koncentracije Cr u Panonskoj

regiji bi trebalo da budu geogenog porekla (Halimić *et al.*, 2012). Uzroci iz Bosanske Rače i Sremske Mitrovice imaju u proseku više koncentracije teških metala nego uzorci iz Županje i Brčkog (Tabela 26) u skladu sa količinom materijala koji potiče iz reke Drine koja teče u blizini tih lokaliteta i koja je pritoka reke Save. Tokom geološkog vremena, Drina je promenila svoj tok ka Mačvanskoj niziji od istoka ka zapadu i formirala prostrane lesne terasaste oblasti. Tok reke Save ima direktan uticaj na dreniranje i poplave u aluvijalnoj ravni i snabdevanju manjih tokova i izdani podzemnih voda, ispod prosečnog nivoa reke tokom maksimalnog vodostaja (Gajić i Vujadinović *et al.*, 2009).

7.5.3. Računanje prirodnih i antropogenih nivoa kontaminacije

Upotreba ukupne koncentracije kao kriterijuma za procenu potencijalnog efekta zagađenja sedimenta, vode i zemljišta, podrazumeva da sve forme posmatranog metala imaju jednak uticaj na životnu sredinu, međutim, takva pretpostavka je neodrživa (Tessier *et al.*, 1979). U ovom radu korišćen je Indeks geo - akumulacije (I_{geo}) i ukupan faktor obogaćenja (R) kao alatke za razumevanje geogenih nasuprot antropogenih hazarda. Indeks geoakumulacije (I_{geo}) je prvobitno definisan od strane Müller-a (1979) za nativne referentne vrednosti metala u frakciji sedimentnog praha ($< 2 \mu m$). Dati indeks se takođe može računati i za sedimentne frakcije manje od 63-65 μm (Rubio *et al.*, 1979). Isti pristup je primenjen i u ovom istraživanju.

I_{geo} je razvijen kao globalna vrednosti sa standardnom skalom, koja je izražena na sledeći način:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5 \times B_n) \quad (1)$$

gde je C_n izmerena koncentracija u sedimentu za n-ti metal, koja je uzeta iz referentne publikacije (Milačić *et al.*, 2010). B_n predstavlja lokalnu geohemijsku vrednost za n-ti metal (nativne referentne vrednosti teških metala u sedimentu, Tabela 26), dok je faktor 1,5 pridodat kako bi se izvršila korekcija za slučaj mogućih varijacija u lokalnim vrednostima za sedimente usled litoloških efekta.

Skala Indeksa geoakumulacije (I_{geo}) se sastoji od sedam stepenova (0 do 6) koji predstavljaju raspon od nezagađenih do veoma jako zagađenih vrednosti za sedimente (Tabela 27) (Müller, 1979). I_{geo} vrednosti ispitivanih sedimenata dati su u Tabeli 27.

Tabela 27. Indeks geoakumulacije (I_{geo}) skala (prema Müller-u, 1979)

I_{geo}	Klasa	Intenzitet zagađenja
>5	6	Veoma jako zagađeno
4-5	5	Snažno do vrlo snažno zagađeno
3-4	4	Snažno zagađeno
2-3	3	Umereno do jako zagađeno
1-2	2	Umereno zagađeno
0-1	1	Nezagađeno do umereno zagađeno
0	0	Nezagađeno

Analitički podaci pojedinačnih ispitivanih lokacija mogu da se koriste za računanje faktora obogaćivanja (R), koji se definiše kao odnos (Müller, 1979):

$$r = (C_{sed} - C_{back})/C_{back} \quad (2)$$

gde C_{sed} je sadržaj metala u svakoj pojedinačnoj tački uzorkovanja (vrednosti su preuzete iz publikovanog istraživanja) (Milačić *et al.*, 2010), dok C_{back} je lokalna odnosno regionalna srednja koncentracija za iste metale (srednje vrednosti koncentracija metala iz sedimentnih bušotina POT 1 i POT 3) (Tabela 26). Vrednosti r za uzorke sedimenata sa lokaliteta reke Save su prikazani u Tabeli 28. Metali sa $r > 1,0$ mogu se smatrati indikatorima antropogenog zagađenja i ti metala se koriste za procenu stepena zagađenja površinskih sedimenata i učestvuju u formuli za računanje ukupnog faktora obogaćenja (R), za svako pojedinačno mesto, računajući prosek za r vrednosti svih (n) indikatora metala prema sledećoj formuli:

$$R = (\sum r)/n \quad (3)$$

Vrednosti R veće od 1,5 ukazuju na visok stepen zagađenja. R vrednosti između 1,5 i 1 predstavljaju umereno zagađenje, dok uzorci sa vrednostima R ispod 1 se smatraju nezagađenima, ili izloženim niskim zagađenjem (Adami, 2000). Kao sintetički multi - parametar indikator R može se smatrati integrisanim indeksom lokalnog zagađenja metalima za sledeća mesta uzorkovanja: Županja, Brčko, Bosanska Rača i Sremska Mitrovica (Tabela 28).

Tabela 28. Vrednosti indeksa geo akumulacije (I_{geo}), faktora obogaćenja (r) i ukupnog faktora obogaćenja (R) za uzorke iz sedimenata reke Save

Mesto uzorkovanja	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	Cd	As	Hg
I_{geo}								
Županja	-2,60	0,86	-0,34	0,06	0,67	-1,70	-0,64	-1,56
Brčko	-1,98	1,16	0,14	-0,14	0,38	-1,30	-0,89	-1,41
Bosanska Rača	-0,75	1,31	0,26	-0,13	0,19	-1,21	-0,79	-1,11
Sremska Mitrovica	-1,38	1,89	0,19	-0,20	0,21	-0,87	-0,39	-0,86
Prosečne vrednosti	-1,68	1,30	0,07	-0,10	0,36	-1,27	-0,68	-1,23
r								
Županja	-0,75	1,71	0,19	0,56	1,39	-0,54	-0,04	-0,49
Brčko	-0,62	2,34	0,66	0,36	0,96	-0,39	-0,19	-0,44
Bosanska Rača	-0,11	2,73	0,80	0,37	0,71	-0,35	-0,13	-0,30
Sremska Mitrovica	-0,42	4,57	0,71	0,30	0,73	-0,18	0,14	-0,17
Prosečne vrednosti	-0,48	2,84	0,59	0,40	0,95	-0,37	-0,05	-0,35
R								
Županja	0,25							
Brčko	0,33							
Bosanska Rača	0,46							
Sremska Mitrovica	0,71							

Generalno posmatrajući, u skladu sa vrednostima R ispod 1, vrednosti za posmatrana mesta uzorkovanja se mogu smatrati kao mesta niskog zagađenja. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti $r = 1,0$ kao validne za dalju procenu, Zn na svim lokacijama i Cr na lokaciji kod Županje mogu se smatrati kao sintetički indikatori antropogenog zagađenja metalima, i dalje mogu se koristiti za procenu stepena zagađenja površinskih sedimenata. Na osnovu srednje vrednosti za r , sedimenti su obogaćeni metalima prema sledećem redosledu: $Zn > Cr > Cu > Ni > As > Hg > Cd > Pb$. Za razliku od Zn i Cr, ostali elementi imaju vrednosti ispod 1. Povišene vrednosti za Zn i Cr najverovatnije su posledica antropogenih aktivnosti, s obzirom da ovi metali imaju sadržaj najmanje dva puta veći u odnosu na nativne referentne vrednosti sedimenta (Tabela 26). Dobijeni rezultati jasno pokazuju da povećane koncentracije Ni se ne odnose na antropogeni izvor zagađenja u svim ispitivanim sedimentima reke Save (Tabela 28).

Gradijent povećanja srednje vrednosti za I_{geo} ima sledeći redosled: $Zn > Cr > Cu > Ni > As > Hg > Cd > Pb$. Vrednost I_{geo} indeksa za Zn pokazuju nezagađen do

umereno zagađen stepen za lokalitet Županje i umeren stepen zagađenja za druge lokacije. Povećanje ovog parametra za Zn vrednosti prati tok reke Save i zbog uticaja njene pritoke Drine, dostiže najviši nivo u sedimentima od 1,89 kod Sremske Mitrovice (Tabela 28). U grupi nezagađenih do umereno zagađenih lokacija, I_{geo} za Cr varira od 0,19 do 0,67, ali u suprotnom smeru od vrednosti gradijenta za Zn . Veće vrednosti za indekse r i I_{geo} za Zn i Cr mogu se objasniti kao posledica geohemijskih procesa , koji će biti razmatran u sledećem poglavlju.

7.5.4. Geohemijski parametri značajni za atmosferko delovanje na karbonatne stene i rečni transport neorganskih elemenata

Atmosfersko delovanje na stene i erozivni procesi dolaze do izražaja u hemijskoj kompoziciji takozvane "Kritične zone" koja se pruža od nerastvornog dela sedimenta kroz zemljište sve do atmosfere (S.L. Brantley i M. Lebedeva, 2011).

Hemijski indeks promene (CPA - Chemical Proxy of Alteration), $CPA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)] \times 100$ (Buggle *et al.*, 2011) je geohemijski indeks za merenje intenziteta atmosferskog delovanja na stene. On ne uključuje silikatni CaO čiji je sadržaj teško proceniti u krečnjačkim sedimentima i kalijum zbog svoje inkonzistentnosti tokom atmosferskog delovanja na stene. Indeks je definisan kao geohemijski parametar silikatnog atmosferskog delovanja na stene za les i paleo - zemljišta. Kao parametar intenziteta silikatnog atmosferskog delovanja na stene za gornji deo bušotine POT 1 (uzorak 1 na dubini od 11,85 metara, Tabela 25, sa vrednostima od 18,8 % za Al_2O_3 i 7,7 % za Na_2O), CPA ima vrednost 60, što ukazuje na relativno visok intenzitet promene (McKee *et al.*, 2004). Na većim prostornim razmerama, reke su prirodni integritori datih pojava atmosferskog delovanja na stene i erozivne aktivnosti kao i njihovih produkata i protoka u područjima drenažnih regija (McKee *et al.*, 2004). Različiti hidrološki procesi koji utiču na sastav rečnih sedimenata u kombinaciji sa izvornim sastavom stena i hemijskog atmosferskog delovanja na stene imaju tendenciju da proizvode sedimentne sa različitim hemijskim sastavom (Nesbitt i Young, *et al.*, 1989).

Kao što je već rečeno, povišene vrednosti Cr i Ni su geogenog porekla i takođe posledica anomalija registrovane u istočnom delu Posavine zbog aluvijalnih poplava od strane reke Bosne, koja drenira Centralni Dinaridski Ofiolitni pojas.

U oblasti aktivne kontinentalnog margine, razveden reljef sa nekoliko uzvišenja i dolina olakšavaju prisustvo olistostroma i taloženje prvih sekvenci, u kojima je Ofiolitni materijal ponovo deponovan. Sedimentacija je održana u pojedinim plitkim vodenim oblastima i pojavila su se izdizanja i ofioliti su bili izloženi uticaju atmosferskog delovanja na stene u skladu sa modelima geodinamičke evolucije Centralnih Dinarida (Fralick i Kronberg, 1997).

To je verovatno jedan od nekoliko razloga povišenog sadržaja metala u Posavini. Imajući u vidu ukupan faktor obogaćenja (R) koji je veoma nizak, može se konstatovati da nema antropogenog zagađenja toka reke Save od Županje do Sremske Mitrovice. Kada se govori o rečnom transportu teških metala, zanimljivo je napomenuti da je više od 97 odsto masenog transporta teških metala u okeanima povezano sa rečnim sedimentima (Jain i Sharma, 2001). Najverovatnije je da su geološki aspekti atmosfersko delovanje na stene i rečni transport (reka Bosne i Drine) odgovorni faktori za povećanje koncentracija datih teških metala u ovom delu istočne Posavine.

Zn predstavlja hemijski element koji se uglavnom uvodi u prirodno okruženje atmosferskim delovanjem na ležišta ruda. U Panonskom regionu, i dalje se javlja transport finih frakcija i rezultati u koncentraciji ove grupe elemenata je viši nivo u gorjem sloju zemljišta. Takođe, topografske depresije koje se javljaju u područjima ovih kraških evaporita su često skloni poplavama bilo koncentracije površinskog oticanja ili poplavama izazvanim od strane podzemnih voda, kada nivo vode poraste iznad površine zemlje (Gutiérrez *et al.*, 2008) i time intenzivira proces razblaživanja sedimenta.

Uvidom podataka iz hidrograma poplava može se utvrditi da intenzivne poplave se javljaju na ograničenom prostoru. Najveće plavno područje je oblast nazvana Donje Posavlje, nizvodno od Županje. Trajanje poplava zavisi od obima poplava (mereno hidrogramom) i veličine sliva. Trajanje poplava reke Save u blizini mesta uzetih uzoraka kod Sremske Mitrovice je od 40 do 70 dana (http://www.savacommission.org/dms/docs/dokumenti/srbmp_micro_web/backgroundpapers_final/no_9_background_paper_integration_of_water_protection_in_developments_in_the_sava_rb.pdf).

Istorijski ili periodično posmatrano poplavljena područja Panonske regije imaju prosečne koncentracije Cd (1,7 ppm – gornji sloj zemljišta; 1,2 ppm – dublji sloj

zemljišta), Pb (170,0 ppm - gornji sloj zemljišta; 130 ppm - dublji sloj zemljišta) i Zn (470 ppm - gornji sloj zemljišta; 390 ppm - dublji sloj zemljišta) (Šajn *et al.*, 2011) slične onima u ovoj studiji (Tabela 26).

7.5.5. Sažetak

Ova studija je dokazala da native referentne vrednosti za teške metale u sedimentnim stenama igraju važnu ulogu u tumačenju nivoa geohemijskog hazarda ispitivanog regiona.

Analizom značaja Indeksa geoakumulacije (I_{geo}), faktora ukupnog obogaćenja (R) i hemijskog indeksa promene (CPA) dolazi se do zaključka da atmosfersko delovanje na stene, erozija i proces razblaženja prilikom vodenog transporta, su glavni faktori uticaja na različite medije životne sredine (sedimente, zemljište, površinske i podzemne vode). Atmosfersko delovanje na stene je potencijalna opasnost za površinske i podzemne vode u istočnom Posavini. Na osnovu geoloških procesa u vezi sa transferom sedimenata od izvora do ušća, geohemijski principi igraju glavnu ulogu u definisanju poreklo nivoa zagađenja teškim metalima u regionu.

Geogeni hazard je generisan primarno procesom obogaćenja sa derivatima stena, procesima atmosferskog delovanja na stene i erozijom padina brda, kao faktora koji određuju izvor zagađenja u ispitivanom regionu. U ovom radu, na osnovu evropskih (austrijskih) ÖNORM S 2088-2 i bosanskohercegovačkih FBiH 72/09 vrednosti, jasno je pokazano da visoke native, geogene referentne vrednosti isključuju dominantan antropogenog uticaja na visok sadržaj teških metala (na primer Cr i Ni) u rečnim sedimentima ovog regiona.

8. ZAKLJUČAK

Ispitivani uzorci Neogenih jezerskih sedimenata Loparskog basena (Bosna i Hercegovina), istražne bušotine POT 1 (dubina do 193 m) i POT 3 (dubina do 344 m) se nalaze u karakterističnom depozicionom prostoru na prelazu južnog oboda Panonskog basena u Ofiolitske Zone Dinarida (OZD), na vrhu rastuće g dinarskog orogenog klina. Sistem je formiran kao „Piggy – back“ basen što i potvrđuje znatno povišen hemijski sastav (za neke mikroelemente i višestruko veći od vrednosti za UCC (Prosečne vrednosti za gornju kontinentalnu koru: Taylor i McLennan (1985 i 1995) i McLennan (2001), koji potiče od najmanje dva različita izvora . Prvi izvor su ofioliti (oceanskog porekla) koji se javljaju u okruženju i uzrok su visoke koncentracije Cr , Ni i Fe, dok je drugi uzrok povećani sadržaj alkalnih elemenata kao što je litijum koji je kontinentalnog porekla, obogaćen evaporitima jezerskog sistema.

Dosadašnja geološka i prospekciona istraživanja Neogenih sedimenata Unutrašnjih Dinarida, odnosno Loparskog basena nisu obuhvatala istovremeno detaljno geohemijsko ispitivanje neorganskog i organskog dela primenom savremenih instrumentalnih metoda. U ispitivanjima u ovom radu, utvrđeno je da sedimenti Loparskog basena sadrže umerenu količinu nezrele pretežno algalne organske supstance staložene u redukcionoj do anoksičnoj sredini promenljivog saliniteta, mineraloškog sastava i erozione aktivnosti.

Organska supstanca ispitivanih sedimentnih stena je generalno mešanog, algalno-kopnenog porekla, sa većim doprinosom algalnih prekursorskih organizama. Ona je na izrazito niskom stepenu maturisanosti, što je zaključeno na osnovu dominacije izoprenoidnih alkana, sterana i β -karotana, kao i prisustva C_{30} hopena, $\alpha\alpha$ - C_{30} hopana, $\beta\alpha\alpha(R)$ i regularnih $\alpha\alpha\alpha(R)$ sterana u ukupnoj raspodeli ugljovodonika.

Budući da nema značajnijih razlika u raspodeli i obilnosti biomarkera uzoraka iz dve istražne bušotine, može se zaključiti da je u vreme stvaranja ispitivanih sedimenata jezerska sredina bila mirna sa sličnim fizičko-hemijskim karakteristikama.

Kao najspecifičnije jedinjenje u većini uzoraka β -karotan je prisutan u relativno velikoj količini, a u nekima je i najobilnije jedinjenje u ukupnoj raspodeli ugljovodonika. Pored β -karotana, u ispitivanim sedimentima identifikovani su i

aromatični karotenoidi. Iz navedenih razloga, Loparski basen je bio dobar primer za proučavanje i utvrđivanje uslova koji pogoduju prekursorima i/ili očuvanju karotenoidnog ugljovodoničnog skeleta.

U ovom radu zapažena je i zavisnost dominantnog puta aromatizacije β -karotena od redoks potencijala i saliniteta u sredini taloženja. Definisani su i dominantni putevi (načini) aromatizacije β -karotena u sredinama različitog redoks potencijala i saliniteta (u zavisnosti od redoks potencijala i saliniteta sredine taloženja).

U blago redukcionoj slanoj sredini favorizovano je cepanje C-C veza u polienskom nizu β -karotena pri čemu postaju monoaromatični karotenoidi. Ciklizacija i aromatizacija polienskog izoprenoidnog lanaca, pri čemu terminalne grupe zadržavaju osnovni motiv je utvrđena kao dominantan način aromatizacije β -karotena u anoksičnoj hiperlanoj sredini, dok su za izrazito redukcione do anoksične slane sredine tipični aromatizacija terminalnih 1,1,5-trimetilcikloheks-5-enil grupa β -karotena, i istiskivanje toluena i *m*-ksilena.

Pri konstruisanju opšte slike sedimenata Loparskog basena može se konstatovati da su oni uglavnom obogaćeni Cr i Ni tokom hladnijih perioda klime (POT 1 na dubini oko 31m ili POT 3 na oko 106 m) i generalno su osiromašeni u toplim klimatskim intervalima (kao na dubini POT 1 oko 52 m ili POT 3 na 73 m). Date oscilacije su praćene i naglim prelazima u odnosima C/S kao indikatora slanih uslova, što je uslovljeno povremeno većim prilivom slatkovodne vode sa manjom koncentracijom sulfata u sredinu sedimentacije i čestih promena redoks potencijala tokom taloženja organske materije, C/N promena klime u plitkim sedimentacionim sredinama što je u skladu sa konstatacijom da je depoziciona sredina prvobitno bila plitka jezerska sredina dubine do 100 m na njegovom obodu. Kako hladnije periode odlikuje visoka zastupljenost ukupnog organskog ugljenika (Melles *et al.*, 2007, 2012) i viši sadržaj gline pretpostavlja se da su Cr i Ni biti apsorbovani od strane organske materije (Sharma *et al.*, 2004) ili minerala gline (Haake, 2003; Pistolato *et al.*, 2006). U datim intervalima primećeno je i povećanje Pb i U koncentracije koji se vezuju za organsko poreklo. Geohemijskom analizom površinskih sedimenata utvrđeno je da su izvori Cr i Ni bazaltne i andezitne stene (Wennrich *et al.*, 2013). Povećane koncentracije feldspata

u površinskom delu sedimenata su povezane sa većom zastupljenošću muljeva i peska (Wennrich *et al.*, 2013) što je očigledno i kod POT 1 i POT 3 uzoraka.

Svi ovi navedeni rezultati su omogućili: potpunije razumevanje geneze i geološke evolucije neogenih sedimenata u ovom delu Balkana; rekonstrukciju paleoslova u sredini sedimentacije i upotpunile saznanja o prirodnom ciklusu ugljenika u geosferi.

Zbog visokog nivoa saliniteta, slana/hiperslana okruženja se često odlikuju karakterističnim mikrobiološkim zajednicama koje mogu da tolerišu visok sadržaj soli. Kao rezultat toga, postoje biomarkeri tipični za slana/hiperslana okruženja kao što su: β -karotan, skvalan, gamaceran i neorganski parametri: Sr, Ba, Na, Ca i njihovi odnosi. Takođe je izvršena i mineraloška identifikacija uzoraka gde je dokazano da dati sedimenti su evaporitnog porekla sa zonama hiperslanog okruženja. Osim navedenog, date sredine se odlikuju stratifikacijom vodenog stuba sa izraženom anoksijom, što pogoduje očuvanju organske supstance i pruža mogućnost za identifikaciju različitih organskih molekula i minerala, a posebno onih koji su osetljivi prema kiseoniku i zbog toga imaju nizak potencijal za očuvanje u sedimentima.

U ovom radu je, takođe, dokazano da sadržaj teških metala u rečnim sedimentima, zemljištu i podzemnim vodama zavisi od geohemijskih procesa, naročito atmosferskog delovanja na stene (Chemical Proxy of Alteration, ima vrednost 60). Vrednosti sadržaja Cr i Ni kako u bušotinama POT 1 i POT 3 Loparskog basena tako i u sedimentima Reke Save u blizini istražnog prostora su mnogo veće od prosečnih vrednosti za UCC. Date vrednosti su veoma bliske Austrijskim normama za sediment i zemljište (ÖNORM S 2088-213) koje su najreprezentativnije za studiju komparativnosti datih rezultata istraživanja. Vrednosti ovog standarda su najviše slične vrednostima koncentracija elemenata u slivovima reka i njihovih lokalnih vrednostima sedimenata. Visoke koncentracije Cr zajedno sa povećanim sadržajem MgO i FeO i relativno niskim sadržajem HFSE elemenata, ukazuju na značajnu bazičnu do ultrabazičnu komponentu u izvoru (Spencer *et al.*, 2011).

Mikroelementi, a naročito Ni i Cr mogu voditi poreklo iz ofiolita (okeanske ploče koja je obično bogata pojedinim teškim metalima, kao što su Cr i Ni) koji su nastali u Dinarskom ofiolitskom pojas (Brown, M. *et al.*, 2008). Odstupanja i oscilacije

uzoraka elemenata metala u istražnim bušotinama POT 1 i POT 3 kao što su: Rb, K₂O, Ce i TiO₂ u odnosu na komparativne vrednosti (Taylor i McLennan, 1995; McLennan, 2001) nalaze se i na terenu. U dolini gde su istražne bušotine locirane je dolazilo i do periodičnih umereno intenzivnih procesa alteracije i atmosferskog delovanja na stene (Chemical Proxy of Alteration value (CPA) ima vrednost 60). Dati proces je bio intenziviran od strane prirodne konfiguracije terena i faktora okoline. Neuobičajeno visoke koncentracije Cr (502 ppm) u istočnom delu Posavine su posledica aluvijalnih poplava od strane reke Bosne, koja drenira Centralni Dinaridski Ofiolitni pojas (CDOP) od centralne Bosne. Dokazano je da povišene koncentracije Cr i Ni kao i drugih neorganskih elemenata (npr. Pb, Zn, Cu, Cd, As i Hg) (Nenad Grba *et al*, 2014) u južnoj Panonskoj regiji su isključivo geogenog porekla i nisu uslovljene antropogenim uticajima posebno ako se uzme u obzir i mala industrijska aktivnost u istočnoj Posavini kao i u većem toku reke Save od izvora do ušća.

Na osnovu analiza organskog i neorganskog dela sedimenata konstatovano je da Loparski basen spada u grupu „Underfilled“ basena. Ove basene karakteriše povećan alkalitet i/ili salinitet, smanjena količina organske materije i prisustvo sledećih biomarkera: C_{org} od 0,5 do 20%, Pr/Fit odnos <1, semiaridna klima, dominacija β-karotana (Bohacs *et al*, 2000), povišene koncentracije gamacerana i nizak hopan/steran odnos, koji je u skladu sa ograničenom raznovrsnosti organske produkcije i odličnim sindepozicionim prezervacionim uslovima. Sve navedeno sugeriše da Loparski basen spada u grupu „Underfilled“ basena. Takvo jezero je povezano sa evaporativnim facijama, plitkim i zatvorenim sedimentacionim sredinama sa niskim vodenim stubom i organskom materijom koja tokom sedimentacije nije zasićena sa vodom (Bohacs *et al*, 2000).

9. LITERATURA

Abell, P.I., McClory, J., Martin, A., Nisbet, E.G. and Kyser, T.K. ,1985. Petrography and Stable Isotope Ratios from Archean Stromatolites, Mushandike Formation, Zimbabwe. *Precambrian Research* **27**, 385-398.

Adami G., Barbieri P., and E. Reisenhofer, 2000, An improved index for defining metal pollution in surface sediments, *Toxicology and Environmental Chemistry*, **77**, 189-197.

Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, T.D., Arnórsson, S., Ragnarsdóttir, K.V., 2000. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. meteoric water charged systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 579–585.

Ague, J.J., 2003. Fluid infiltration and transport of major, minor, and trace elements during regional metamorphism of carbonate rocks, Wepawaug Schist, Connecticut, USA. *American Journal of Science* **303**, 753–816.

Al-Juboury, A.I., Ghazal, M.M., McCain, T.M., 2009. Detrital chromian spinels from Miocene and Holocene sediments of northern Iraq: provenance implications. *Journal of Geosciences* **54**, 289–300.

Alonso, R.N., 1999. On the origin of La Puna Borates. *Acta Geologica Hispanica (Geologica Acta)* **34**, 141–166.

Anderson R., Kates M., Baedeker M.J., Kaplan I.R., Ackman R.G.,1977. The stereoisomeric composition of phytanyl chains in lipids of Dead Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 1381-1390.

Armenteros I. and Corrochano A., 1994. Lacustrine record in the continental Tertiary Duero Basin (northern Spain). In: Gierlowski-Kordesch E. and Kelts K. , Global Geological Record of Lake Basins,1. *World and regional geology* **4**., 47–52.

Arnórsson, S., Stefansson, A. and Bjarnason, J.Ö. ,2007. Fluid-fluid interaction in geothermal systems, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **65**, 229-312.

Asikainen CA, Francus P, Brigham-Grette J, 2007. Sediment fabric, clay mineralogy and grain-size as indicators of climate change since 65 ka from El'gygytgyn Crater lake, Northeastern Siberia. *Journal of Paleolimnology* **37**, 105–122.

Barešić J., 2009. Primjena izotopnih i geokemijskih metoda u praćenju globalnih i lokalnih promjena u ekološkom sustavu plitvičkih jezera. Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Barth M., McDonough W. F. and Rudnick R. L., 2000. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chemical Geology* **165**, 197–213.

Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2003. Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes. *International Journal of Coal Geology* **53**, 153–180.

Ben-Amotz, A., Shaish, A., Avron, M., 1989. Mode of action of the massively accumulated β -Carotene of *Dunaliella bardawil* in protecting the alga against damage by excess irradiation. *Plant Physiology*. **91**, 1040–1043.

Ben-Amotz, A., Avron, M., 1983. On the factors which determine massive β -carotene accumulation in the halotolerant alga *Dunaliella bardawil*. *Plant Physiology* **72**, 593–597.

Berner R.A., Raiswell R., 1984. C/S methods for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* **12**, 365-368.

Bianchi, T. S., S. Mitra, and B. A. McKee , 2002. Sources of terrestrially derived organic carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: Implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin, *Marine Chemistry - Journal* **77**, 211– 223.

Birkeland, Peter W. Soils and Geomorphology, 1999. Third Edition. New York, New York: Oxford University Press.

Bjorlykke, K.,1974. Geochemical and mineralogical influence of Ordovician island arcs on epicontinental clastic sedimentation: a study of Lower Palaeozoic sedimentation in the Oslo region, Norway. *Sedimentology* **21**, 251-272.

Borodin L. S.,1998. Estimated chemical composition and petrochemical evolution of the upper continental crust. *Geochemistry International Journal* **37**, 723–734.

Buggle. B., Glaser B., Hambach U., Gerasimenko N., Marković S., 2011. An evaluation of geochemical weathering indices in loess–paleosol studies. *Quaternary International - Journal*, **240**, 12-21.

Bracciali, L., Marroni, M., Pandolfi, L., Rocchi, S., 2007. Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source areas to configuration of margins. Geological Society of America Special Paper 420.

Brantley S.L., Lebedeva M., 2011. Learning to Read the Chemistry of Regolith to Understand the Critical Zone, *Earth and Planetary Sciences*, **39**, 387–416

Brassell S.C., Sheng G., Fu J., Eglinton G.,1988. Biological markers in lacustrine Chinese oil shales. In: Lacustrine Petroleum Source Rocks (Edited by Fleet A. *et al.*) Blackwell, 299-308.

Breit, G.N.,Wanty, R.B.,1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks. A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology* **91**, 83–97.

Brookins, D. G. 1987. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag.

Brown M., Rushmer T., Evolution and Differentiation of the Continental Crust, 2008. Cambridge University Press, New York, USA.

Brown, M., Stephenson, A. E., 1986. Murray Basin, southeastern Australia: subsurface stratigraphic database. Report 262. Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, Canberra.

- Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology* **113**, 67– 88.
- Canfield, D. E., R. Raiswell, and S. Btrel. 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science* **292**, 659-683.
- Chen, J., Liang, D., Wang, X., Zhong, N., Song, F., Deng, C., Shi, X., Jin, T., Xiang, S., 2003. Mixed oils derived from multiple source rocks in the Cainan oilfield, Junggar Basin, Northwest China. Part I: genetic potential of source rocks, features of biomarkers and oil sources of typical crude oils. *Organic Geochemistry* **34**, 889–909.
- Cherepanova MV, Snyder J, Brigham-Grette J, 2007a. Diatom stratigraphy of the past 250 ka from El'gygytgyn Lake sediments, northeastern Russia. *Journal of Paleolimnology* **37**, 1–16.
- Cherepanova M. V., Snyder J. A., and Brigham Grette J., 2007b. Diatom Stratigraphy of the Last 250ka at El'gygytgyn Lake, Northeast Siberia, *Journal of Paleolimnology* **37**, 155–162.
- Clarke F. W. and Washington H. S.,1924. The composition of the Earth's crust. *USGS Professional Paper* **127**, 117.
- Clarke F. W.,1889. The relative abundance of the chemical elements. *Philosophical Society of Washington* **11**, 131–142.
- Condie K. C.,1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results form surface samples and shales. *Chemical Geology Journal* **104**, 1–37.
- Condie, K.C., Wronkiewicz, D.J., 1990. A new look at the Archean- Proterozoic boundary: Sediments and the tectonic setting constraint, in Naqvi, S.M. (ed.), *Precambrian Continental Crust and its Economic Resources*: Elsevier, Amsterdam, 61-84.

Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R.L., 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 2919-2940.

Cramer, J.J. and Nesbitt, H.W., 1983. Mass-balance relations and trace-element mobility during continental weathering of various igneous rocks. Symposium on Petrology of Weathering and Soils, **73**: 63-73.

Cullers, R.L., Bock, B., Guidotti, C., 1997. Elemental distributions and neodymium isotopic compositions of Silurian metasediments, western Maine, USA: redistribution of the rare earth elements. *Geochimica Cosmochimica Acta* **61**, 1847–1861.

Cullers, R.L., Basu, A., Suttner, L., 1988. Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, USA: *Chemical Geology*, **70**, 335-348.

Cullers, R.L., Barrett, T., Carlson, R., Robinson, B., 1987. Rare earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA: *Chemical Geology* **63**, 275-297.

Cullers, R.L. and J. Graf, 1983. Rare Earth Elements in Igneous Rocks of the Continental Crust: Intermediate and Silicic Rocks, Ore Petrogenesis. In: Rare-Earth Geochemistry, Henderson, P. (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 275-312.

Dahl J.E., Moldowan J.M., Teerman S.C., McCaffrey M.A., Sundararaman P., Pena M., Stelting C.E. ,1994. Source rock quality determination from oil biomarkers I. - An example from the Aspen Shale, Scully's Gap, Wyoming. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **78**, 1507-1526.

Darmody, R. G., Thorn, C. E., Harder, R. L., Schlyter, J. P. L., and Dixon, J. C., 2000. Weathering implications of water chemistry in an arctic–alpine environment, northern Sweden, *Geomorphology* **34**, 89–100.

Das, B.K., Haake, B., 2003. Geochemistry of Rewalsar Lake sediment, Lesser Himalaya, India: implications for source-area weathering, provenance and tectonic setting. *Geoscience* **7**, 299–312.

Das, B.K., 2002. Biogeochemistry as an indicator of organic matter sources, paleolimnological and paleoenvironmental change in lacustrine sediments: a study of two Himalayan lakes. *Environmental Geosciences* **9**, 115–126.

Dasch E.J. 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta* **33**: 1521–1552.

Davison, W., 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews* **34**, 119–163.

Davison, W., Grime, G.W., Woof, C., 1992. Characterization of lacustrine iron sulfide particles with proton-induced X-ray emission. *Limnology and Oceanography* **37**, 1770–1777.

de Lange, G.J., 1992. Distribution of exchangeable, fixed, organic and total nitrogen in interbedded turbiditic/pelagic sediments of the Madeira Abyssal Plain, eastern North Atlantic. *Marine Geology* **109**, 95–114.

de Leeuw J.W., Sinnighe Damsté J.S., 1990. Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of palaeosalinity. In: *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels* (Edited by Orr W.L., White C.M.) ACS Symposium series 429, Washington DC, 417–443.

de Rosa, M., Gambacorta, A., Gliozzi, A., 1986. Structure, biosynthesis and physicochemical properties of archaeobacterial lipids. *Microbiology and Molecular Biology* **50**, 70–80.

Dean, W., Doner, L., 2012. A Holocene record of endogenic iron and manganese precipitation and vegetation history in a lake-fen complex in northwestern Minnesota, *Journal of Paleolimnology* **47**, 29–42.

Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* **272**, 216–222.

Dill, H., Ludwig, R.R., Kathewera, A., Mwenelupembe, J., 2005. A lithofacies terrain model for the Blantyre Region: implications for the interpretation of palaeosavanna depositional systems and for environmental geology and economic geology in southern Malawi. *Journal of African Earth Sciences* **41**, 341–393.

Dill, H., Teshner, M., Wehner, H., 1988. Petrography, inorganic and organic geochemistry of Lower Permian Carboniferous fan sequences (Brandschiefer Series) FRG: constraints to their palaeogeography and assessment of their source rock potential. *Chemical Geology* **67**, 307-325.

Dill, H., 1986. Metallogenesis of early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria-Federal Republic of Germany). *Economic Geology* **81**, 889-903.

Dodds, W. K., & Cole, J. J., 2007. Expanding the concept of trophic state in aquatic ecosystems: it's not just the autotrophs. *Aquatic Sciences* **69**, 427-439.

Dodds, W. K. 2002. *Freshwater Ecology: Concepts and Environmental Applications*. Academic Press, San Diego.

Drever, J.I., 1982. *The geochemistry of natural waters: Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc., New Jersey, USA*.

Dymond, J., Collier, R., 1996. Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity. *Deep-Sea Research* **43**, 1283–1308.

Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography* **7**, 163– 181.

Eade K. E. and Fahrig W. F., 1973. Regional, Lithological, and Temporal Variation in the Abundances of some Trace Elements in the Canadian.

Eckmeier, E., Wiesenberg, G.L.B., 2009. Short-chain n-alkanes (C_{16–20}) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning. *Journal of Archaeological Science* **36**, 1590–1596.

Ekweozor C.M., Strausz O.P.,1983. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjorøy M.) Wiley, New York, 746-766.

Elderfield, H., and Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296:214–219. Wilde P, Quinby-Hunt M S and Bredd-Dieter Erdtmann, 1996, The whole-rock cerium anomaly: A potential indicator of eustatic sea-level changes in shale of the anoxic facies; *Sedimentary Geology* **101**, 43–53.

Ellis A. J., 1967. The chemistry of some explored geothermal systems. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. H. L. Barnes 11, 465-514., Holt, Rinehart & Winston.

Ellis A. J. and Mahon W. A. J.,1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **28**, 1323-1357.

Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, *Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation*, 2007, 7, 8.

Erić V. i Grubin N., 2004. Elaborat o rezultatima završenih geoloških istraživanja prema programu osnovnih geoloških istraživanja evaporita na području Lopara., Rio Sava Mining doo, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina.

Fahrig W. F., and Eade K. E.,1968. The chemical evolution of the Canadian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **5**, 1247–1252.

Fedorov, G., Nolan, M., Brigham-Grette, J., Bolshiyarov, D., Schwamborn, G., and Juschus, O., 2013. Preliminary estimation of Lake El'gygytgyn water balance and sediment income, *Climate of the Past* **9**, 1455–1465.

Floyd P.A., Helvaci C., Mittwede S.K.,1998. Geochemical discrimination of volcanic rocks associated with borate deposits: an exploration tool? *Journal of Geochemical Exploration* **60**, 185-205.

- Fontes, J.C., Mélières, F., Gibert, E., Qing, L., Gasse, F., 1993. Stable isotope and radiocarbon balances of two Tibetan lakes (Sumxi Co, Longmu Co) from 13000 B.P. *Quat. Sci. Rev.* **12**, 875–887.
- Fralick, P.W., Kronberg, B.I., 1997. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sedimentary Geology* **113**, 111–124.
- Francois, R., Honjo, S., Manganini, S.J., Ravizza, G.E., 1995. Biogenic barium fluxes to the deep sea: implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochemical Cycles* **9**, 289–303.
- Fu, J., Sheng, G., Xu, J., Eglinton, G., Gowar, A.P., Jia, R., Fan, S., 1990. Application of biological markers in assessment of paleoenvironments of Chinese non-marinesediments. *Organic Geochemistry* **16**, 769–779.
- Gajić, M. i Vujadinović, S., 2009. Razmeštaj i mogućnosti korišćenja termalnih i termomineralnih voda Mačve, *Glasnik srpskog geografskog društva* **89**, 115–125.
- Gallet, S., Jahn, B., Van Vliet Lanoë, B., Dia, A., Rossello, E., 1998. Loess geochemistry and its implications for the particle origin and composition of the uppercontinental crust. *Earth and Planetary Science Letters* **156**, 157 - 172.
- Gao S., Luo T. C., Zhang B.-R., Zhang H. F., Han Y. W., Hu Y. K., and Zhao Z.-D., 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1959–1975.
- Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T., 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. Norton, New York, 387.
- Garver, J. I., Royce, P. R. and Smick, T. A., 1996. Chromium and nickel in shale of the Taconic foreland: a case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source. *Journal of Sedimentary Research* **100**, 100–106.
- Gelpi E., Oro J., Schneider H.J., Bennet E.O., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* **9**, 603-612.

- Gierlowski-Kordesch E.H. and Kelts K., 2000. Lake basins through space and time, *AAPG Studies in Geology* **46**, 141-152.
- Goldich S., 1938. A study in rock weathering, *Journal of Geology* **46**, 17-58.
- Goldschmidt V. M., 1933. Grundlagen der quantitative Geochemie. Fortschritte. Mineralogie Kristallographie und Petrographie **17**, 112.
- Goossens H., de Leeuw J.W., Schenck P.A., Brassel L.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in sediments and crude oils. *Nature* **312**, 440-442.
- Grba N., Neubauer F., Šajnović A., Jovančićević B., Heterogeneous sources of marlstone in a piggy-back basin: the Neogene Lopare basin in Dinarides, in Geophysical Research Abstracts of the European Geosciences Union – General Assembly, Vienna, Austria, 2014, [EGU2014-10850] (in press).
- Grba N., Šajnović A., Stojanović K., Simić V., Jovančićević B., Roglić G., Erić V., 2014. Preservation of diagenetic products of β -carotene in sedimentary rocks from the Lopare Basin (Bosnia and Herzegovina). *Chemie der Erde – Geochemistry* **74**, 107–123.
- Grice, K., Schouten, S., Nissenbaum, A., Charrach, J., Sinninghe Damsté, J., 1998. Isotopically heavy carbon in the C₂₁ to C₂₅ regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. *Organic Geochemistry* **28**, 349–359.
- Grice K., Schaeffer P., Schwark L., Maxwell J., 1996. Molecular indicators of paleoenvironmental conditions in an immature Permian shale (Kupferschiefer, Lower Rhine Basin, north-west Germany) from free and S-bound lipids. *Organic Geochemistry* **25**, 131-147.
- Grubić, A., Obradović, J., Vasić, N., 1996. Sedimentologija, Univerzitet u Beogradu, Zavod za grafičku tehniku Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd.
- Guieu, R., Dussol, B., Halimi, G., Bechis, G., Sampieri, F., Berland, Y., *et al.* 1998. Adenosine and the nervous system: pharmacological data and therapeutic perspectives. *General Pharmacology* **31**, 553–561.

Gustavo R. Sousa Júnior, Antônia L.S. Santos, Sidney G. de Lima, José A.D. Lopes, Francisco A.M. Reis, Eugênio V. Santos Neto, Hung K. Chang, 2013. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe–Alagoas Basin, northeastern Brazil, *Organic Geochemistry* **63**, 94-104.

Gutierrez, F.; Cooper, A. H.; Johnson, K. S., 2008. Identification, prediction, and mitigation of sinkhole hazards in evaporite karst areas. *Environmental Geology* **53**, 1007-1022.

Halamić J., Peh Z., Miko S., Galović L., Šorša A., 2012. Geochemical Atlas of Croatia: Environmental implications and geodynamical thread, *Journal of Geochemical Exploration* **115**, 36–46.

Hall, K., Thorn, C. E., Matsuoka, N., and Prick, A., 2002. Weathering in cold regions: some thoughts and perspectives, *Progress in Physical Geography* **26**, 577–603.

Hall, P.B., Douglas, A.G., 1983. The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits. In: Bjorøy, M. *et al.* (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. J. Wiley and Sons, New York, pp. 576–587.

Hasegawa, T., Hibino, T., Hori, S., 2010. Indicator of paleosalinity: Sedimentary sulfur and organic carbon in the Jurassic–Cretaceous Tetori Group, central Japan. *Island Arc* **19**, 590–604.

Hatch, J. R., and Leventhal, J. S., 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology* **99**, 65–82.

Hebting, Y., Schaeffer, P., Behrens, A., Adam, P., Schmitt, G., Schneckenburger, P., Bernasconi, S.M., Albrecht, P., 2006. Biomarker Evidence for a Major Preservation Pathway of Sedimentary Organic Carbon. *Science* **312**, 1627–1631.

Helvaci C., Alonso R.N., 2000. Borate Deposits of Turkey and Argentina; A Summary and Geological Comparison. *Turkish Journal of Earth Sciences* **9**, 1-27.

Ho, H. H., Swennen, R., and Van Damme, A., 2010. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay, Vietnam. *Geologica Belgica* **13**, 37–47.

Hodell, D. A. and Schelske L., 1998. Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. *Limnology and Oceanography* **43**, 200-214.

Hofmann, A., 2005. The geochemistry of sedimentary rocks from the Fig Tree Group, Barberton greenstone belt: implications for tectonic, hydrothermal and surface processes during mid-Archaean times. *Precambrian Research* **143**, 23–49.

Holz G.G., Conner N.L., 1973. The composition, metabolism and roles of lipids in Tetrahymena. In: *Biology of Tetrahymena* (Edited by Elliott A.M.) Downen, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, 99-122.

Hopmans, E.C., Schouten, S., Rijpstra, W.I.C., Sinninghe Damsté, J.S., 2005. Identification of carotenals in sediments. *Organic Geochemistry* **36**, 485–495.

http://www.sciencedaily.com/articles/s/sedimentary_rock.htm

<http://csmres.jmu.edu/geollab/fichter/SedRx/sedclass.html>

http://bio1152.nicerweb.com/Locked/media/ch52/aquatic_zonation.html

<http://www.pmf.ni.ac.rs/pmf/predmeti/5103/predavanja/sedimentne%20stene.doc>

<http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/GO/III%20semestar/Petrologija/Predavanja/08-sedimentne-klasifikacija.pdf>

<http://figuringthisworldout.tumblr.com/post/27076399556/picture-of-different-typical-sedimentary>

http://www.bio.miami.edu/dana/160/160S09_19.html

<http://waterontheweb.org/under/lakeecology/index.htm>

http://microbewiki.kenyon.edu/images/8/89/Meromictic_Lake_Strat.gif
<http://www.geo.tu-freiberg.de/tektono/privatesites/pfaender/lectures/tem.pdf>
<http://jersey.uoregon.edu/~mstrick/AskGeoMan/geoQuery11.html>
<http://www.igild.com/ig.NET%20Sample%20Pages/266.html>
http://fmpvs.gov.ba/texts/177_665_283_b.pdf
http://www.geologija.ba/index.php?option=com_content&view=section&layout=blog&id=11&Itemid=57
https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf
<http://www.uip-zzh.com/files/zakoni/poljoprivreda/72-09.pdf>
http://www.savacommission.org/dms/docs/dokumenti/srbmp_micro_web/backgroundpapers_final/no_9_background_paper_integration_of_water_protection_in_developments_in_the_sava_rb.pdf

Hu, X. F., Liu, Z. J., Liu, R., *et al.*, 2012. Clay Mineral and Inorganic Geochemical Characteristics of Eocene Huadian Formation in Huadian Basin and Their Paleoenvironment Implications. *Journal of China Coal Society* **37**, 416–423 (in Chinese with English Abstract).

Huang, W-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 739-745.

Hudson, B.D., 1995. Reassessment of Polynov's ion mobility series. *Soil Science Society of America Journal* **59**, 1101–1103.

Hutchinson, D.R., Golmshtok, A.J., Zonenshain, L.P., Moore, T.C., Scholz, C.A., Klitford, K.D., 1992. Depositional and tectonic framework of the rift basins of Lake Baikal from multichannel seismic data. *Geology* **21**, 589-592.

Irwin, H., Meyer, T., 1990. Lacustrine organic facies. A biomarker study using multivariate statistical analysis. *Organic Geochemistry* **16**, 176–210.

Jacob, J., Disnar, J-R., Boussafir, M., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A., Turcq, B., 2007. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caçó

reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. *Organic Geochemistry* **38**, 180–197.

Jacobs L., Emerson S., and Huested S., 1987. Trace metal geochemistry on the Cariaco Trench. *Deep-Sea Research* **34**, 965-981.

Jain, C.K. and Sharma, M.K., 2001. Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. *Journal Of Hydrology* **253**, 81 – 90.

Jarvie D. ,1991. Total Organic Carbon (TOC) Analysis. In: Source and migration processes and evaluation techniques (Edited by Merrill K.R.) AAPG Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology, 113.

Jiang, Z. S., Fowler, M. G., 1986. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China, *Organic Geochemistry* **10**, 831—839.

Jin Z, Cao J., Wu J., Wang S., 2006. A Rb/Sr record of catchment weathering response to Holocene climate change in Inner Mongolia. *Earth Surface Processes and Landform* **31**, 285–291.

Jin, Z.D., Wang, S., Shen, J., Wang, Y., 2003. Carbonate versus silicate Sr isotope in lake sediments and its response to the Little Ice Age. *Chinese Science Bulletin* **48**, 95–100.

Jin, Z.D., Wang, S., Shen, J., Zhang, E., Ji, J., Li, F., Lu, X., 2001. Chemical weathering since the Little Ice Age recorded in lake sediments: a high-resolution proxy of past climate. *Earth Surface Processes and Landforms* **26**, 775–782.

Jones, B., Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology* **111**, 111 –129.

Jovanovic R. ,1957. Pregled razvoja mezozoika i neki novi podaci za stratigrafiju NR BiH. II Kongres Geologa Jugoslavije, Sarajevo, 38-63.

Katzer, F., 1918. Die fossilen Kohlen Bosniens und der Hercegovina. Erster Bd. Selbstverlag, 1–403.

Katzer, F., 1907. Die Fahlerz und Quecksilbererzlagertstätten Bosniens und der Herzegovina.– Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch d. Montan. Hochschule zu Leoben u. Pibram. Wien, Bd., 55.

Keely, B.J., Sinninghe Damsté, J.S., Betts, S.E., Ling, Y., de Leeuw, J.W., Maxwell, J.R., 1993. A molecular stratigraphic approach to palaeoenvironmental assessment and the recognition of changes in source inputs in marls of the Mulhouse Basin (Alsace France). *Organic Geochemistry* **20**, 1165–1186.

Kelts K., 1988. Environments of deposition of lacustrine petroleum source rocks: an introduction. In: Fleet A., Kelts K. and Talbot M.R. (eds), Lacustrine Petroleum Source Rocks. *Geological Society Special Publication* **40**, 3–26.

Killops, S., Killops, V., 2005. Introduction to Organic Geochemistry, 2nd Ed. Blackwell Publishing, Oxford.

Kleemann G., Poralla K., Englert G., Kjoson H., Liaaen-Jansen N., Neunlist S., Rohmer M., 1990. Tetrahymanol from the photrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: First report of a gammacerane triterpene from a prokaryote. *Journal of General Microbiology* **136**, 2551-2553.

Koopmans, M.P., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1997. Novel cyclised and aromatized diagenetic products of β -carotene in the Green River Shale. *Organic Geochemistry* **26**, 451–466.

Koopmans, M.P., Köster, J., van Kaam-Peters, H.M.E., Kenig, F., Schouten, S., Hartgers, W.A., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1996. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4467–4496.

Krishnamurthy, R.V., Bhattacharya, S.K., Kusumgar, S., 1986. Palaeoclimatic changes deduced from $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and C/N ratios of Karewa Lake sediments, India. *Nature* **323**, 150–152.

Krönberg, B. I., Fyfe, W. S., Leonardos, O. H. and Santos, A. M. ,1979. The chemistry of some Brazilian soils: element mobility during intense weathering. *Chemical Geology* **24**, 211–229.

Laird, K.R., Cumming, B.F., Wunsam, S., Rusak, J.A., Oglesby, R.J., Fritz, S.C., Leavitt, P.R., 2003. Lake sediments record large-scale shifts in moisture regimes across the northern prairies of North America during the past two millennia. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 2483–2488.

Laskarev, V., 1925. Sur la trouvaille des Anthracotherides en Serbie et en Bosnie. *Annales Geologiques de la Peninsule Balkanique* **8**, 32–50.

Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), 2001. Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Lehmann, M., Bernasconi, S.M., Barbieri, A., McKenzie, J.A., 2002. Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3573–3584.

Leventhal, J. S., 1987. Carbon and sulfur relationships in Devonian shales from the Appalachian Basin as an indicator of environment of deposition. *American Journal of Science*, **287**, 33-49.

Lewan, M. D.,1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2231–2238.

Likens E. Gene, 2010. Lake ecosystem ecology: a global perspective, 1st ed. Academic Press, London.

Luković, M.,1929. Geološki sastav i petrolejske pojave planine Majevice. Rudarsko-topioničarski vesnik, Beograd, 1, 49-58

Mackie, A.V.E, Leng, J.M., Lloyd, M.J., Arrowsmith, C., 2005. Bulk organic $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios as palaeosalinity indicators within a Scottish isolation basin. *Journal of Quaternary Science* **20**, 303–312.

- Masters, R.L., Ague, J.J., 2005. Regional-scale fluid flow and element mobility in Barrow's metamorphic zones, Stonehaven, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **150**, 1–18.
- Mayers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* **114**, 289–302.
- Mayers P.A., Ishiwatary R. ,1993. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diageneses in lake sediments. *Organic Geochemistry* **20**, 867-900.
- McKee, B.A., Aller R.C., Allison M.A., Bianchi T.S., and Kineke G.C., 2004. Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: benthic boundary layer and seabed processes. *Continental Shelf Research* **24**,899-926.
- McLennan S. M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **2**, American Geophysical Union and the Geochemical Society, New York.
- McLennan, S. M., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. In: Johnson, M.J., Basu, A., Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments. *Geological Society of America Special Paper* **284**, 21–40.
- McLennan, S. M., Taylor, S.R., 1991. Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends: *Journal of Geology* **99**, 1-21.
- McLennan, S. M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes, in Lipin, B.R., McKay, G.A. (eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy* **21**, 169-200.

McLennan, S. M., Taylor, S.R., Eriksson, K.A., 1983. Geochemistry of Archaean shales from the Pilbara Supergroup, Western Australia: *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 1211-1222.

McLennan, S. M., W.B. Nance and S.R. Taylor, 1980. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks and the composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1833-1839.

McManus, J., Berelson, W.M., Hammond, D.E., Klinkhammer, G.P., 1999. Barium cycling in the North Pacific: implications for the utility of Ba as a paleoproductivity and paleoalkalinity proxy. *Paleoceanography* **14**, 53–61.

Melles M, Brigham-Grette J, Glushkova OYu, Minyuk P, Nowaczyk N, Hubberten H-W, 2007. Sedimentary geochemistry of a pilot core from Lake El'gygytgyn—a sensitive record of climate variability in the East Siberian Arctic during the past three climate cycles. *Journal of Paleolimnology* **37**, 89-104.

Milačić R., Ščančar J., Murko S., Kocman D., Horvat M., 2010. A complex investigation of the extent of pollution in sediments of the Sava River. Part 1: Selected elements. *Environmental Monitoring Assessment* **163**, 263–275.

Miletić, P., Bačani, A., Mayer, D., Capar, A., 1986. Prilog poznavanju hidrogeoloških značajki prve hidrogeološke zone na području istočne Slavonije. *Geološki vjesnik* **39**, 137-150.

Minyuk P. S., Borkhodoev V. Y., and Wennrich V., 2014. Inorganic geochemistry data from Lake El'gygytgyn sediments: marine isotope stages 6–11, *Climate of the Past* **10**, 467–485.

Moine, B., Sauvan, P. and Jarousse, J., 1981. Geochemistry of evaporite-bearing series: A tentative guide to the identification of metaevaporites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **76**, 401-12.

Müller, G., 1979, Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seitt 1971, *79*, 778-783.

Mullins, H.T., 1998. Environmental change controls of lacustrine carbonate, Cayuga Lake, New York. *Geology* **26**, 443–446.

Mutić R., 1993. Korelacija kvartara istočne Slavonije na osnovipodataka mineraloško–petrografskih analiza (Istočna Hrvatska), Slavonsko–srijemska potolina. *Acta Geologica* **23**, 89–119.

Nameroff, T.J., L.S. Balistrieri & J.W. Murray. 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochim cosmochim acta journal* **66**, 1139-1158.

Nath, B.N., Bau, M., Ramalingeswara Rao, B., Rao, Ch. M.,1997. Trace and rare earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2375-2388.

Nesbitt, H.W., Fedo, C.M. and Grant, M.Y. ,1997. Quartz and feldspar stability, steady and non-steady-state weathering, and petrogenesis of siliciclastic sands and muds. *The Journal of Geology* **105**, 173-191.

Nesbitt HW and Young G.M.,1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *The Journal of Geology* **97**,129–147.

Nesbitt, H. W., and Young, G. M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* **299**, 715–717.

Nesbitt, H. W., Markovic, G. and Price, R. C.,1980. Chemical processes affecting alkalis and alkali earths during continental weathering. *Geochim cosmochim acta journal* **44**, 1659–1666.

Nesse, W. D., 2000. Introduction to Mineralogy. Oxford University Press, New York.

Neto, E.V.D.S., Hayes, J.M., Takaki, T., 1998. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Organic Geochemistry* **28**, 361–381.

Neumann, T., Fennel, W., Kremp, C., 2002. Experimental simulations with an ecosystem model of the Baltic Sea: a nutrient load reduction experiment. *Global Biogeochemical Cycles* **16**, 7-19.

Nikolić P., 1984. Osnovi geologije I – Opšta geologija, Naučna knjiga, Beograd.

Noble R.A., Alexander R., Kagi R.I., Knox J., 1985. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 2141-2147.

Nowaczyk NR, Minyuk P, Melles M, Brigham-Grette J, Glushkova O, Nolan M, Lozhkin AV, Stetsenko TV, Andersen P, Forman SL, 2002. Magnetostratigraphic results from impact crater Lake El'gygytgyn, Northeastern Siberia: a 300 kyr long high-resolution terrestrial paleoclimatic record from the Arctic. *Geophysical Journal International* **150**, 109-126.

ÖNORM S 2088-2: Austrian Standards on Contaminated Land Management: Risk assessment for polluted soil concerning impacts on surface environments (2000).

Oren A., 1993. Availability, uptake and turnover of glycerol in hypersaline environment. *Microbiology Ecology* **12**, 15-23.

Origin of the Earth (eds. H. E. Newsom, J. H. Jones, and J. H. Newsom). Oxford University Press, Oxford, 291–317.

Pamić, J., Gušić, I. and Jelaska, V., 2000. Basic geological features of the Dinarides and South Tisia. In: Pamić, J. & Tomljenović, B. (Eds.), Pancardi 2000 Fieldtrip Guidebook. *Vijesti* **37**, 9–18.

Pamić, J., Gušić, I. and Jelaska, V., 1998. Geodynamic evolution of the Central Dinarides. *Tectonophysics* **297**, 251-268.

Pamić, J., 1982. Some geological problems of the Dinaridic ophiolites and their associations. *Earth Evolution Sciences* **2**, 30–35.

Pavlidis, L., 1981. The central Virginia volcanic-plutonic belt; an island arc of Cambrian(?) age. United States Government Printing Office, Washington.

Pearce, T.H., Gorman, B.E., Birkett, T.C., 1975. The TiO_2 - K_2O - P_2O_5 diagram: a method of discriminating between oceanic and non-oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **24**, 419–426.

Pearce, J.A., 1996. A users guide to basalt discrimination diagrams. In: Wyman, D.A. (Ed.), Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulfide Exploration, *Geological Association of Canada, Short Course Notes* **12**, 79–113.

Pearce, J.A., Cann, J.R., 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters* **19**, 290–300.

Pearce, J.A., Cann, J.R., 1971. Ophiolite origin investigated by discriminant analysis using Ti, Zr, and Y. *Earth and Planetary Science Letters* **12**, 339–349.

Peters K., Walters C., Moldowan J., 2005. The Biomarker Guide, Volume 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. University press, Cambridge.

Peters, K.E., Cunningham, A.E., Walters, C.C., Jigang, J., Zhaoan, F., 1996. Petroleum systems in the Jiangling-Dangyang area, Jiangnan Basin China. *Organic Geochemistry* **24**, 1035–1060.

Peters, K.E., Moldowan, J.M., Driscoll, A.R., Demaison, G.J., 1989. Origin of Beatrice oil by co-sourcing from Devonian and Middle Jurassic source rocks, inner Moray Firth, United Kingdom. *Organic Geochemistry* **13**, 1035–1060.
Peters, K.E., Cunningham, A.E., Walters, C.C., Jigang, J., Zhaoan, F., 1996. Petroleum systems in the Jiangling-Dangyang area, Jiangnan Basin, China. *Organic Geochemistry* **24**, 1035–1060.

Petrologija, 1975. Geoloska terminologija i nomenklatura IV. Zavod za geologiju, Beograd, Beograd.

- Peucker-Ehrenbrink B. and Jahn B.-M., 2001. Rheniumosmium isotope systematics and platinum group element concentrations: loess and the upper continental crust. *geochem geophys geosys*.
- Philp, R.P., Chen, J.H., Fu, J.M., Sheng, G.Y., 1992. A geochemical investigation of crude oils and source rocks from Biyang Basin, China. *Organic Geochemistry* **18**, 933–945.
- Piper, D.Z., Calvert, S.E., 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Science Reviews* **95**, 63-96.
- Pistolato, M., Quaia, T., Marinoni, L., Vitturi, L. M., Salvi, C., Salvi, G., Setti, M., and Brambati, A.: Grain Size, Mineralogy and Geochemistry in Late Quaternary Sediments from the Western Ross Sea outer Slope as Proxies for Climate Changes, in: Antarctica: Contributions to global earth sciences, edited by: Fütterer, D. K., Damaske, D., Kleinschmidt, G., Miller, H., and Tessensohn, F., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 423–432, 2006.
- Powell T. 1986. Petroleum geochemistry and depositional setting of lacustrine source rocks. *Marine and Petroleum Geology* **3**, 200-219.
- Remy, R.R., Ferrell, R.E., 1989. Distribution and origin of analcime in marginal lacustrine mudstones of the Green River Formation, south-central Uinta Basin, Utah. *Clays and Clay Minerals* **37**, 419–432.
- Ronov A. B. and Yaroshevsky A. A., 1976. A new model for the chemical structure of the Earth's crust. *Geokhimiya* **12**, 1761–1795.
- Rose, N.L., Boyle, J.F., Du, Y., Yi, C., Dai, X., Appleby, P.G., Bennion, H., Cai, S., Yu, L., 2004. Sedimentary evidence for changes in the pollution status of Taihu in the Jiangsu region of eastern China. *Journal of Paleolimnology* **32**, 41–51.
- Rubio B., Nombela M.A., Vilas F., 2000. Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution Marine Pollution, *Marine Pollution Bulletin* **40**, 968-980.

- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* **3**, 1–64.
- Russell J., Schnurrenberger D, Kelts K., 2003. Classification of lacustrine sediments based on sedimentary components, *Journal of Paleolimnology* **29**, 141-154.
- Šajn, R., Halamić, J., Peh, Z., Galović, L., Alijagić, J., 2011. Assessment of the natural and anthropogenic sources of chemical elements in alluvial soils from the Drava River using multivariate statistical methods, *Journal of Geochemical Exploration*, **110**, 278–289.
- Šajnović, A., Stojanović, K., Jovančičević, B., Cvetković, O., 2008. Biomarker distributions as indicators for the depositional environment of lacustrine sediments in the Valjevo-Mionica basin (Serbia). *Chemie der Erde* **68**, 395–411.
- Schaeffle, J., Ludwig, B., Albrecht, P., Ourisson, G., 1977. Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique. II: Nouveaux Carotanoïdes Aromatiques Fossiles. *Tetrahedron Letters* **18**, 3673–3676.
- Schwark L., Empt P., 2006. Sterane biomarkers as indicator of palaeozoic algal evolution and extinction events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **240**, 225-236.
- Schwark L., Frimmel A., 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. *Chemical Geology* **206**, 231– 248.
- Sharma S., M. Joachimski, M. Sharma, H. J. Tobschall, I.B. Singh, C. Sharma, M. S. Chauhan, and G. Morgenroth, 2004. Lateglacial and Holocene environmental changes in Ganga plain, Northern India, *Quaternary Science Reviews* **23**, 145-159.
- Shaw, T. J., Geiskes, J. M., Jahnke, R. A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water: *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1233-1246.

Shaw D. M., Dostal J., and Keays R. R., 1976. Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 73–83.

Shaw D. M., Reilly G. A., Muysson J. R., Pattenden G. E., and Campbell F. E., 1967. An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian shield. *Canadian Journal of Earth Sciences* **4**, 829–853.

Silliman J.E., Mayers P.A., Bourbonniere R.A., 1996. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Organic Geochemistry* **24**, 463-472.

Simić M., 2004. Geohemijski uslovi stvaranja i razmeštaja Mo-orudnjenja u rudnom polju Mačkatice, *Vesnik - geologija, hidrologija i inženjerska geologija* **54**, 265-284.

Sims K. W. W., Newsom H. E., and Gladney E. S., 1990. Chemical fractionation during formation of the Earth's core and continental crust: clues from As, Sb, W, and M., and In Oppenheim, P., 1908. Über eine Eocänfauna von Ostbosnien und einige Eocänfossilien der Herzegowina. *Jahrbuch der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt* 58, 311-344, pl. 311-315.

Singer A., 1984. Paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments—a review. *Earth-Science Reviews* **21**:251–293.

Sinninghe Damsté, J.S., Koopmans, M.P., 1997. The fate of carotenoids in sediments: An overview. *Pure and Applied Chemistry* **69**, 2067–2074.

Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1895-1900.

Sinninghe Damsté, J.S., Bass, M., Koopmans, M.P., Geenevasen, J.A.J., 1997a. Cyclisation, aromatisation and expulsion reactions of β -carotene during sediment diagenesis. *Tetrahedron Letter* **38**, 2347–2350.

Spencer C., Harris R., Sachan H., Saxena A., 2011. Depositional provenance of the Greater Himalayan Sequence, Garhwal Himalaya, India: Implications for tectonic setting, *Journal of Asian Earth Sciences* **41**, 344–354.

Summons, R.E., Powell, T.G., 1987. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 557–566.

Summons, R.E., Powell, T.G., 1986. Chlorobiaceae in Paleozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature* **319**, 763–765.

Talbot M.R. and Allen P.A. 1996. Lakes. In: Reading H.G., *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*. Blackwell Science, Oxford, 83–124.

Taylor, S. R. and McLennan, S.H., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* **33**, 241–265.

Taylor, S. R. and McLennan, S. H., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 .

Teixidor, P., Grimalt, J.O., Pueyo, J.J., and Rodriguez-Valera, F., 1993. Isopranyl glycerol diethers in non-alkaline evaporitic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4479–4489.

ten Haven H.L., Rohmer M., Rullkötter J., Bissert P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3073-3079.

ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Sinninghe Damsté J.S., Schenk P.A., Palmer S.E., Zumberge J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of paleohypersaline environment. In: *Lacustrine Source Rocks* (Edited by Fleet A. *et al.*) Geological Society Special Publication No. 40, 123-130.

ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Peakman, T.M., Maxwell, J.R., 1986. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 853–855.

- Teranes J. L., McKenzie J. A., Bernasconi S. M., Lotter A. F., Sturm M., 1999. A study of oxygen isotopic fractionation during bio-induced calcite precipitation in eutrophic Baldeggersee, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1981-1989.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* **51**, 844–851.
- Tissot B.P., Welte D.H. ,1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer Verlag, Berlin.
- Tornabene, T.G., Wolfe, R.S., Balch, W.E., Holzer, G., Fox, G.E., Oró, J., 1978. Phytanyl-glycerol ethers and squalenes in the archaeobacterium *Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Journal of Molecular Evolution* **11**, 259–266.
- Urumović K., HERNITZ Z. i ŠIMON J.,1978. O kvartarnim naslagama istočne Posavine (SR Hrvatska). *Geološki vjesnik* **30**, 297-304.
- Ustaszewski K., Schmid S.M., Lugović B., Schuster R., Schaltegger U., Bernoulli D., Hottinger L., Kounov A., Fügenschuh B., Schefer S., 2009. Late Cretaceous intra-oceanic magmatism in the internal Dinarides (northern Bosnia and Herzegovina): Implications for the collision of the Adriatic and European plates, *Lithos* **108**, 106–125.
- Villanueva, Y., V. A. Rakov, M. A. Uman, and M., 1994. Brook, Microsecond-scale electric field pulses in cloud lightning discharges, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **99**, 353–360.
- Vitorović, D., Jovančićević, B., 2005. Osnovi organske geohemije, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* **60**, 496-506.
- Volkman J.K., Barrett S.M., Blackburn S.I., Mansour M.P., Sikes E.L.,1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* **29**, 1163-1179.

- Volkman J.K., Maxwell J.R., 1986a. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Lacustrine and Petroleum Source Rocks (Edited by Fleet A. *et al.*) Geological Society, London, 103-122.
- Volkman, J.K., 1986b. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* **9**, 83–99.
- Volkova, N. I. 1998. Geochemistry of rare elements in waters and sediments of alkaline lakes in the Sadykku depression, East Pamirs. *Chemical Geology* **147**, 265–277.
- Wang, R., Fu, J., 1997. Variability in biomarkers of different saline basins in China. Int. J. Salt Lake Res. *Hydrobiologia* **6**, 25–53.
- Weaver, C.E., 1989, Clays, muds and shales: Amsterdam, Elsevier, Developments in Sedimentology **44**, 819.
- Wedepohl H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1217–1239.
- Wehausen R., Brumsack H-J., 1998, The formation of Pliocene Mediterranean sapropels: Constraints from high-resolution major and minor element studies, Texas A&M University, College Station, USA.
- Wei G., Zou L, Deng W., Li X., Liu Y., Chen J., 2009. Mn/Ca ratio in planktonic foraminifer from ODP Site 1144, the northern South China Sea: a possible paleoclimate indicator. *Chikyukagaku (Geochemistry)* **43**, 235-246.
- Wei, G. J., Deng, W. F., Li, X. H. and Liu, Y., 2007. High-resolution sea surface temperature records derived from foraminiferal Mg/Ca ratios during the last 260 ka in the northern South China Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **250**, 126–138.
- Wennrich, V., Francke, A., Dehnert, A., Juschus, O., Leipe, T., Vogt, C., Brigham-Grette, J., Minyuk, P. S., Melles, M., and El'gygytgyn Science Party: Modern sedimentation patterns in Lake El'gygytgyn, NE Russia, derived from surface sediment and inlet streams samples, 2013. *Climatic Past* **9**, 135-148.

White A. F., Marjorie S. Schulz , Davison V. Vivita, Alex E. Blumb, David A. Stonestrom , Suzanne P. Anderson, 2008. Chemical weathering of a marine terrace chronosequence, Santa Cruz, California I: Interpreting rates and controls based on soil concentration–depth profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 36–68.

White, A. F. and Blum, A. E.: Effects of climate on chemical weathering rates in watersheds, 1995. *Geochim cosmochim acta journal* **59**, 1729–1747.

Willemse, N.W., Tornqvist, T.E., 1999. Holocene century-scale temperature variability from west Greenland lake records. *Geology* **27**, 580–584.

Winchester, J. A., & Floyd, P.A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical geology* **20**, 325-343.

Winchester, J.A., Floyd, P.A., 1976. Geochemical magma type discrimination; application to altered and metamorphosed basic igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **28**, 459–469.

Wolff, G.A., Trendel, J.M., Albrecht, P., 1989. Novel monoaromatic triterpenoid hydrocarbons occurring in sediments. *Tetrahedron* **45**, 6721–6728.

Wronkiewicz, D. J. and Condie, K. C., 1987. Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2401–2416.

Yan, D., Chen, D., Wang, Q., Wang J., 2012. Predominance of stratified anoxic Yangtze Sea interrupted by short-term oxygenation during the Ordo-Silurian transition. *Chemical Geology* **291**, 69-78.

Yangming, Z., Huanxin, W., Aiguo, S., Digang, L., Dehua, P., 2005. Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China. *Applied Geochemistry* **20**, 1875–1889.

Yawanarajah, S.R., Kruge, M.A., Mastalerz, M., Sliwinski, W., 1993. Organic geochemistry of Permian organic-rich sediments from the Sudetes area, SW Poland. *Organic Geochemistry* **20**, 267–281.

Ye, Z-W., Jiang, J-G., Wu, G-H., 2008. Biosynthesis and regulation of carotenoids in *Dunaliella*: Progresses and prospects. *Biotechnology Advances* **26**, 352–360.

Zander J.M., Caspi E., Pandey G.N., Mitra C.R.,1969. The presence of tetrahymol in *Oleandra wallichii*. *Phytochemistry* **8**, 2265-2267.

Zhu, Z., Aller, R.C., Mack, J., 2002. Stable carbon isotope cycling in mobile coastal muds of Amapa, Brazil. *Continental Shelf Research* **22**: 2065-2079.

Zumberge J.E.,1987. Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: A multivariate statistical approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1625-1637.

BIOGRAFIJA

Nenad Grba je rođen 30.03.1978. godine u Novom Sadu. Osnovnu školu i gimnaziju (prirodno-matematički smer) završio je u Novom Sadu. Na Fakultet tehničkih nauka, smer Inženjerstvo zaštite životne sredine upisao se 1999. godine. Diplomirao je juna 2006. godine, sa prosečnom ocenom tokom studija 8,29 i ocenom 10 na diplomskom radu. Naredne godine upisao je doktorske studije na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.

U periodu od novembra 2008. do oktobra 2011. godine bio je zaposlen kao asistent na Fakultetu za ekologiju i zaštitu životne sredine, Univerziteta Union u Beogradu. U Recetox centru, Univerzitet u Brnu, Češka Republika bio je na istraživačkom boravku od septembra 2011. do jula 2012. godine., kao i na šestomesečnom istraživačkom boravku na Katedri za geologiju Univerziteta u Salzburgu, Austrija od novembra 2013. do maja 2014 godine.

Do sada je publikovao 1 rad u časopisu od međunarodnog značaja i jedan rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja. Učestvovao je na nekoliko međunarodnih i nacionalnih naučnih skupova, gde je saopštavao rezultate svojih istraživanja. U proteklom periodu kandidat je bio angažovan i na 4 projekta (2 domaća i 2 međunarodna).

PRILOG A**Detaljni geološki profili bušotina POT 1 i POT 3****Bušotina: POT - 1**Koordinate : **X 49 40 960**
Y 65 70 440

Početak bušenja: 12. 09. 2002

DUBINA	LITOLŠKI OPIS	% JEZGRA
0,00-3,60	Aluvion se prati do dubine od 11,20 m. Posle veoma tankog humusnog sloja ušlo se u manje vise peskovitu glinu sivkasto braon boje.	100%
3,60-5,60	Kompaktna glina žućkasto braon boje.	100%
5,60-8,50	Zelenkasto siva relativno kompaktna peskovita glina.	100%
8,50-8,70	Proslojak plavičasto sivog glinovitog materijala.	100%
8,70-9,10	Plavičasto siva kompaktna glina, koja veoma brzo prelazi u zelenkasto sivu peskovitu glinu.	100%
9,10-10,70	Potpuno rastresit peskovit materijal zelenkasto sive boje.	100%
10,70-11,20	Sredina u kojoj zelenkasto siva peskovita glina prelazi u plavičasto sivu glinu, konglomeratičnu pri dnu intervala.	100%
11,20-12,60	Smenjivanje svetlosivih trakastih laporaca i kompaktnih sivih masivnih laporaca sa obiljem sirlezita, koji se javlja u vidu jako sitnih oolitičnih nagomilanja.	100%
12,60-13,10	Sivi do svetlo sivi trakasti laporac u kome se zapažaju sitne šupljine i nešto manja količina oolita sirlezita. Proslojci sa kompaktnim laporcem su tanki i retki, ali obiluju oolitičnim nagomilanjima sirlezita. Pad lamina je oko 15 ⁰ .	100%
13,10-13,25	Proslojak potpuno nevezanog šljunka u kome dominiraju valutice kvarca (verovatno opal) veličine do 7x5 cm.	100%
13,25-13,70	Kompaktan masivan laporac sive boje sa obiljem oolita sirlezita.	100%
13,70-15,10	Potpuno rastresit peskovit materijal sive boje.	100%
15,10-16,20	Peskovita glina zelenkasto sive boje.	100%
16,20-17,30	Smenjivanje trakastog svetlosivog i kompaktnog sivog laporca, u kome se jasno zapaža prisustvo oolitičnih formi sirlezita.	100%

17,30-24,90	Fino laminirani kompaktni trakasti laporac sa obiljem oolita sirlezita. Katkad nagomilanja i proslojci sirlezita dostižu debljinu i do nekoliko cm. Od ovog intervala se zapaža značajnije prisustvo fino dispergovanog pirita u masi stene. Ugao pada lamina kreće se u granicama od 15-20 ⁰ . Na dubini od 23,90 m zapaža se žica sirlezita debljine 3,5 cm, a pri kraju intervala zapunjena veoma tanka prslina upravna na laminaciju, koja se prati na dužini od oko 40 cm.	100%
Na ovoj dubini se stalo zbog proširivanja i zacevljivanja rupe, koje je izvedeno čeličnim cevima prečnika 160 mm. Posle betoniranja i stezanja betona, bušenje je nastavljeno 17.09.2003.		
24,90-31,50	Zelenkasto sivi, fino laminirani trakasti laporac sa obiljem oolita sirlezita i fino dispergovanim piritom. Ugao laminacije u odnosu na osu bušenja približno iznosi 15 ⁰ . Pri kraju intervala zapaža se nekoliko pukotina dm dužine gotovo upravnih na laminaciju, zapunjenih kalcitom mlečno bele ili ružičaste boje. Reakcija kalcita na HCl jaka, reakcija stene slaba.	100%
31,50-34,70	Zelenkasto tamnosivi laminirani laporac izuzetno bogat oolitima sirlezita. Reakcija na HCl slaba. U osnovnoj masi stene zapaža se prisustvo fino dispergovanog pirita.	100%
34,70-44,20	Tamnosiivi kompaktni, retko slabo laminirani laporac sa fino dispergovanim piritom. Reakcija na HCl slaba. Karakteristika čitavog intervala je jezgro lošeg kvaliteta, komadi dužine svega nekoliko cm, u pojedinim delovima zdrobljeni. Nema pojava oolita sirlezita.	100%
44,20-49,10	Sivi do tamnosivi kompaktni laporac sa fino dispergovanim piritom i fino dispergovanim veoma sitnim oolitima sirlezita u masi stene. Reakcija na HCl slaba.	100%
49,10-51,80	Tamnosiivi kompaktni laporac školjkastog preloma sa fino dispergovanim piritom u masi stene. Reakcija na HCl slaba. U steni su prisutne retke pukotine paralelne osi bušenja zapunjene sekundarnim kalcitom i piritom. Reakcija kalcita na HCl jaka.	100%
51,80-53,20	Alevrolitični zelenkasto sivi trakasti laporac u kome se zapažaju povišeni sadržaji fino dispergovanog pirita i sitnih oolita sirlezita. Na dubini od 52,60 m zapaža se 4 cm širok proslojak svetlosive šupljikave piritisane stene, koja ne reaguje na HCl.	100%
53,20-55,00	Dobrim delom silifikovani trakasti laminirani laporac, braonkasto sive boje, sa malim sadržajem jako sitnih oolita sirlezita. U ovoj zoni, na 53,30 m javlja se kaverna visine oko 50 cm (toliko je propadao pribor prilikom bušenja kroz nju) iz koje je potekla bistra, blago sumporovita, slatka voda, temperature 15 ⁰ . Nakon stabilizacije izmeren je protok, koji iznosi oko 0,5 litara u sekundi.	87%
55,00-61,00	Zelenkasto sivi slabo laminirani kompaktni laporac, bogat sitnim oolitima sirlezita i fino dispergovanim piritom u masi stene. Laminacija je pod uglom od 15 ⁰ na osu bušenja. Reakcija na HCl slaba.	100%

Zbog pojačanog prisustva vode i stalnog razblaživanja zasoljene isplake, 22.09.2003. prekinuto je sa bušenjem. Pristupilo se novom proširivanju rupe na prečnik 131 mm, a zatim je zacevljenje izvedeno sa 60 m čeličnih cevi prečnika 127 mm. Posle cementacije i stezanja betona rad je nastavljen 28.09.2003. Ovim zacevljenjem arterska voda sa 53,30 m je fizički odvojena od isplake i sprovedena cevima u obližnji potok.

61,00-68,00	Tamnosivi masivni, retko slabo laminiran laporac bogat fino dispergovanim piritom i sitnim oolitima sirlezita, koji se javljaju kako uprskani u masi stene, tako i u vidu trakastih nagomilanja. Na dubini od 62 i 65 m zapažene su dve subvertikalne pukotine zapunjene kalcitom (reakcija na HCl burna). Reakcija stene na HCl slaba.	100%
68,00-71,80	Tamnosivi masivni laporac sa fino dispergovanim oolitima sirlezita i zrnima pirita u osnovnoj masi stene. Reakcija na HCl slaba. Od 69,00 do 70,50 m jezgro je slabog kvaliteta, komadi su dužine svega po nekoliko cm.	100%
71,80-74,60	Tamno zelenkasto sivi masivan, kompaktan laporac sa fino dispergovanim piritom ali bez sirlezita. U steni se retko javljaju i kalcitom zapunjene pukotine paralelne osi bušenja. Reakcija stene na HCl slaba.	100%
74,60-81,30	Tamnosivi masivni laporac, kompaktan, retko slabo laminiran, sa obiljem sitnih, fino dispergovanih oolita sirlezita, koji katkad grade nagomilanja. Prsline u steni su tanke, zapunjene su kalcitom (reakcija na HCl burna) i upravne na laminaciju. Reakcija stene na HCl slaba.	100%
81,30-84,20	Zelenkasto sivi kompaktan do slabo laminiran laporac sa uglom laminacije oko 15 ⁰ , sa fino dispergovanim piritom i bez oolita sirlezita. Reakcija stene na HCl slaba.	100%
84,20-88,00	Zelenkasto sivi masivni laporac, retko slabo laminiran, sa obiljem oolita sirlezita i fino dispergovanim piritom. Reakcija na HCl slaba.	100%
88,00-92,60	Zelenkasto tamnosivi fino laminirani laporac sa fino dispergovanim piritom i bez oolita sirlezita. Reakcija na HCl slaba.	100%
92,60-99,70	Isti zelenkasto tamnosivi fino laminirani, kompaktni laporac sa laminama koje u odnosu na osu bušenja stoje pod uglom od 12 ⁰ . U steni je pored fino dispergovanog pirita prisutna i izvesna količina oolita sirlezita, koji na momente prerastaju u nagomilanja, gradeći partije debljine i po nekoliko cm. U delu intervala od 96,70 do 96,90 m javljaju se dva proslojka tamno sive, gotovo crne stene, masivne teksture, koja je prožeta tankim žilicama mlečno belog kalcita. Stena prema svojim makroskopskim karakteristikama podseća na bazalt. Debljina prvog sloja je 7 cm, a drugog jedva 2 cm. Ne reaguje na HCl, osim u delu sa žilicama kalcita.	100%
99,70-104,00	Tamno zelenkasto sivi laporac, fino laminiran i kompaktan, sa obiljem fino dispergovanog pirita. Ugao pada lamina iznosi od 12 - 15 ⁰ . Reakcija stene na HCl slaba.	100%

104,00-116,30	Tamno zelenkasto sivi, fino laminirani, kompaktan laporac, sa velikom količinom fino dispergovanog piritita, ali veoma malo oolita sirlezita. Ugao pada lamina iznosi 12 - 15 ⁰ . Reakcija stene na HCl slaba.	100%
116,30-116,90	Interval u kome su česte promene materijala, od zelenkasto sivog laporovitog, preko zelenkastog alevroliskog do svetlosivog peskovitog. Osnovna stena je i dalje laminirani laporac.	100%
116,90-120,30	Zelenkasto sivi laminirani laporac, u dobroj meri krt i lako se deli po površinama laminacije. Promena u prinosu materijala se jasno zapaža.	100%
120,30-136,80	Zelenkasto sivi laporac postupno prelazi u masivni i kompaktan maslinasto zeleni peskoviti alevrolit. Kroz čitav ovaj interval može se pratiti smena peskovitih i alevrolitičnih partija. Proslojci sa peskovitim materijalom su tanki, svega nekoliko cm i javljaju se na: 122,40; 124,10; 124,30; 127,50; 133,10; 133,40 i 135,20 m. U delu intervala od 127,30 do 131,60 m u alevrolitu se zapaža i izvesna količina laporovitog materijala. Stena ne sadrži sirlezit, pokazuje blagu reakciju na HCl.	95%
136,80-137,80	Prelazna zona izgrađena od slabo laminiranog, zelenkasto sivog alevrolitičnog laporca sa fino dispergovanim piritom. Retke pukotine upravne na laminaciju zapunjene su belim sekundarnim kalcitom. Ugao lamina je 12 ⁰ u odnosu na osu bušenja. Reakcija na HCl slaba.	100%
137,80-140,00	Trakasti, fino laminirani sivi laporac, sa fino dispergovanim piritom. Pad lamina je oko 12 ⁰ . Reakcija na HCl slaba.	100%
140,00-145,90	Tamno zelenkasto sivi slabo laminirani kompaktan laporac sa fino dispergovanim piritom. Pad lamina je pod uglom od oko 10 ⁰ , a na par mesta se zapažaju veoma tanke pukotine upravne na laminaciju. Reakcija na HCl slaba.	100%
145,90-149,10	Zelenkasto sivi, trakasti, fino laminirani laporac sa fino dispergovanim piritom. Pad lamina je oko 11 ⁰ , a pukotine uglavnom zapunjene belim sekundarnim kalcitom su dosta česte i upravne na laminaciju. Reakcija na HCl slaba.	96,80%
149,10-151,60	Braonkasto sivi, trakasti, fino laminirani laporac sa fino dispergovanim piritom. Pad lamina je oko 12 ⁰ . Pukotine su upravne na laminaciju i zapunjene sekundarnim kalcitom. Reakcija na HCl slaba.	88,00%
151,60-154,60	Zelenkasto sivi, kompaktan, masivan, alevrolitičan pešćar, sa čestim žilicama kalcita gotovo paralelnim osi bušenja. U poslednjih 30-tak cm intervala u pešćaru se javljaju valutice šljunka, razno obojene, veličine i do 1,5x2,5 cm. Reakcija stene na HCl srednje jaka.	100%
154,60-157,20	Mešana zona u kojoj sa vrlo brzo smenjuju alevroliti svetlo zelenkasto sive boje sa zelenkasto sivim finoznim pešćarima i braonkasto sivim laporovitim pešćarima. Reakcija na HCl srednje	100%

jaka.

157,20-161,20	Sivi pešćar postupno prelazi u maslinasto zeleni masivni i veoma kompaktan pešćar u kome se na nekoliko mesta javljaju cm proslojci krupnozrnijih pešćara i konglomerata (159,10; 159,50; 160,10; 160,30 i 160,70 m). Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
161,20-164,10	Isti zeleni pešćar, za nijansu svetliji, takođe sa proslojcima krupnozrnijih svetlosivih pešćara na 162,30; 162,50 i 162,70 m. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
164,10-165,30	Zeleno sivi pešćar postupno prelazi u tamno zeleno sivi alevrolitični pešćar, a ovaj dalje u peskoviti laporac. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
165,30-166,00	Zelenkasto sivi laminirani peskoviti laporac sa malom količinom fino dispergovanog pirita i tankim proslojkom svetlosivog finoznog pešćara na 165,60 m. Reakcija na HCl slaba.	100%
166,00-166,60	Zelenkasto sivi laminirani peskoviti laporac postupno prelazi u tamno zeleno sivi masivni pešćar. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
166,60-170,40	Braonkasto sivi finozrni masivni pešćar u kome se od 168,30 do 168,60 m javlja proslojak slabo sortirane breče, a u donjem delu tanki proslojci svetlosivog finoznog pešćara. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
170,40-171,30	Braonkasto sivi finozrni masivni pešćar postupno prelazi u plavičasto zelenkasto sivi pešćar, a ovaj u poslednjih 30-tak cm intervala u alevrolitičnu breču zelenkasto braon boje. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
171,30-172,30	Braonkasto sivi laminirani laporac u kome se pri dnu intervala javljaju veoma fine trake svetlosivog sitnozrnog pešćara. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
172,30-174,30	Svetlosivi do plavičasto sivi, masivni, kompaktan pešćar u kome se na 173,80 m javlja 10 cm debeo sloj konglomerata. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
174,30-179,00	Crvenkasto, braonkasto sivi, kompaktan, masivni pešćar, u kome se na 175,90; 176,80; 177,50 i 178,00 m javljaju cm do dm proslojci konglomerata svetlo sive boje. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%
179,00-190,10	Kompaktni masivni pešćar braon do tamno braon boje u kome često dolazi do promene u sastavu materijala i veličini čestica. To se ogleda u čestoj pojavi proslojaka svetlosivih pešćara, konglomeratičnih pešćara i konglomerata, debljine od nekoliko cm do 1,5 dm. Proslojci pešćara se javljaju na 179,10; 179,30; 179,90; 180,40; 182,90; 183,40; 185,30; 185,80; 186,70; 188,50 i 189,40 m, dok se proslojci konglomerata javljaju na 180,50; 181,70; 184,15 i 185,50 m. Reakcija na HCl srednje jaka.	100%

190,10-192,70	Plavičasto sivi masivnin pešćar u kome se na 191,40 m zapaža kaverna dužine 15 cm, a na 191,90 m proslojak svetlosivog masivnog pešćara dužine oko 20 cm. Reakcija na HCl srednje jaka.	88,50%
192,70-194,00	Peskovito laporoviti materijal braonkasto sive boje u kome se uočavaju i proslojci sivog finoznog pešćara debljine po nekoliko cm. Reakcija na HCl srednje jaka.	84,60%
194,00-195,70	U ovom intervalu je izraženija smena peskovitih laporaca i pešćara. Laporci su kompaktni, gotovo silifikovani, braonkasto sive boje, a debljina proslojaka ide i do 10 sm. Pešćari su sitnozrni, fino sortirani, tamnosive boje. Reakcija na HCl srednje jaka.	76,50%
195,70-197,70	Zelenkasto sivi pešćar postupno prelazi u tamnobraon pešćar. Reakcija na HCl srednje jaka.	90,00%
197,70-198,80	Maslinasto zeleni do zelenkasto sivi masivni alevrolit, koji u donjem delu intervala postaje laporovit. Reakcija na HCl srednje jaka.	91,00%
198,80-199,80	Braonkato sivi do tamno braonkasto sivi, alevrolitično peskoviti laminirani laporac. Ugao pada lamina u odnosu na osu bušenja iznosi oko 20°. Unutar stene se zapažaju tanki proslojci svetlosivog pešćara i žilice kalcita unutar lamina. Reakcija na HCl srednje jaka.	90,00%
199,80-200,40	Kaverna veličine oko 60 cm, iz koje je potekla slatka arterska voda koja se mirisom oseća na sumpor.	0%
200,40-202,60	Veoma kompaktna svetlo siva karbonatna breča sa valuticama različitih boja i različite veličine. Reakcija na HCl srednje jaka do jaka.	91,00%

Kako se bušenjem izašlo iz trakaste serije laporaca, a pretilo je novo zacevljenje zbog jačine samoizliva sa 200 m, odlučili smo da prekinemo sa istražnim bušenjem na ovoj lokaciji, što je 07.10.2003. i učinjeno. Procenat dobijenog jezgra iznosio je 98,37%.

Bušotina: POT - 3

Koordinate : **X 49 42 640**
Y 65 67 000

Početak bušenja: 27.12. 2002

DUBINA	LITOLŠKI OPIS	% JEZGRA
0,00-18,40	Aluvion, izgrađen od nekonsolidovane mrke i smeđe mrke gline sa krupnim valuticama pešćara. Mestimično se pojavljuju tanki proslojci laporovitih glina ili glinovitih lapora.	100%
18.40-20.30	Slojevite laporovite gline, glinoviti laporci. Smeđe do mrke boje sa dosta klastične komponente. U laporcima se javljaju beli vlaknast agregati gipsa u obliku ređih nagomilanja, veličine do 1cm. Reakcija na HCl -.	100%
20.30-21.20	Sivi, kompaktni alevrolitski pešćar sa manjim gnezdima karbonata. (Reakcija na HCl slaba).	100%

21.20-21.55	Tamno sivi, glinovito-alevrolitski sediment u kome se vide gnezdasta nagomilanja belog vlaknastog minerala (gips). Reakcija na HCl -.	100%
21.55-26.60	Glina i glinovito laporoviti, slabije konsolidovan sediment, sive boje, sa mestimičnim gnezdima 0.5x3cm gipsa i jednim proslojkom gipsa debljine 1mm kao i manji sloj krupnoklastične peskovite gline.	18.80%
26.60-27.50	Glinovito-alevrolitski laporac, tamno sive boje. Na 27.10m klizna površina pod uglom 50 ⁰ , a na 27,20, 27,40m i 27.50m proslojci gipsa debljine od 2mm do 1cm.	100%
27.50-28.50	Sivi trakasti laporac - smenjivanje glinca sa peskovitim laporcem.	100%
28.50-31.00	Kompaktni tamnosivi laporac (alevrolitski laporac) sa proslojcima gipsa debljine 1 i 0.5 cm na dubinama 29.85 i 30.30m.	80%
31.00-31.30	Proslojak glinovitog laporca u kome se uočava žica gipsa debljine 1 cm, koja je upravna na slojevitost i izgrađena od sitnih kristala gipsa veličine do 2 mm.	100%
31.30-32.65	Kompaktni tamnosivi alevrolitski laporac sa čestim proslojcima gipsa debljine 1mm do 7 mm.	100%
32.65-34.20	Kompaktni glinoviti laporac sa čestim smenjivanjem proslojaka svetlo sive i tamno sive boje- trakast laporac.	100%
34.20-35.55	Kompaktni masivni, tamno sivi laporac ispresecan sa skoro horizontalnim proslojcima vlaknastog gipsa pod uglom do 10 ⁰ , a debljine proslojaka 1mm do 1cm.	100%
35.55-41.10	Tamno sivi, čvršći, tanko slojeviti (do 3cm) laporac u smenjivanju sa glinovitim laporcem - glincem. Između njih česti proslojci gipsa debljine od po 1mm. Glinoviti lapoprac je jako izlomljen.	93,7%
41.10-42.85	Sivi do sivozeleni glinoviti laporac, mestimično mekan glinac - glina.	62.80%
42.85-43.90	Tamno sivi laporac sa proslojcima gipsa debljine 2-4mm i slojem svetlo sivog glinovitog laporca.	100%
43.90-45.40	Sivi glinoviti, tanko slojeviti laporac, jako izlomljen sa proslojcima gline.	68.00%
45.40-47.40	Intenzivno zaglinjena sredina (mekani laporac) izmešan sa glinom.	85.00%
47.40-51.35	Smenjivanje kompaktnog sivog laporca (debljine do 10cm) sa laminiranim svetlo sivim laporcem. Ugao pada lamina je 18-25°. Između njih se nalaze glinasti zdrobljeni laporci.	75.00%
51.35-52.65	Kompaktni tamno sivi, delimično izlomljen laporac prožet sa žilicama gipsa debljine do 5mm.	96.10%

52.65-54.90	Siva masna glina u smenjivanju sa tamno sivim laminiranim laporcem debljine slojeva 20-30cm.	88.90%
54.90-58.50	Tamno sivi - sivi laminirani laporac mestimično zdrobljen, zagljen. Na 55.15 i 55.75m tanke bele karbonatne žilice. Reakcija na HCl +.	55.55%
58.50-68.00	Tamno sivi laminirani kompaktni laporac. Ugao pada lamina 12-18°. Jezgro se lako cepa po laminama. Na 67.05m žilica gipsa?- vlaknastog Reakcija HCl -. Na 68.0m sočivasto nagomilanje kalcita (HCl+)-4x1cm. Na 67.0 i 67.1m tanke žute žilice. HCl -. Lamine svetlije boje više reaguju na HCl od tamnijih.	100%
68.00-70.60	Masivni kompaktni sivi laporac, HCl blago.	100%
70.60-73.45	Sivi do sivozeleni kompaktni laminirani laporac sa fino dispersnim piritom. Ugao pada lamina 18-20°. Od 73.10-73.45 proslojci max 3cm sa oolitičnim nagomilanjima prečnika do 3mm svetlosive-bledožute boje. HCl -.	87.72%
73.45-75.15	Trakasti laminirani sivi do tamno sivi, kompaktni laporac sa fino dispersnim piritom. HCl slabo.	100%
75.15-77.30	Kompaktni masivni laporac sa dispersnim piritom. Reakcija na HCl veoma slaba.	100%
77.30-81.75	Isti kompaktni masivni laporci, svetlosive do zelenkasto sive boje sa fino dispersnim piritom i saveoma sitnim ali makroskopski vidljivim haotično raspoređenim ljuspicama biotita. U čitavoj ovoj seriji javljaju se sitni ooliti (ispod 1mm u prečniku) svetlosive boje. Reakcija na HCl -.	100%
81.75-83.85	Trakasti laminirani tamnosivi laporci sa fino dispersnim piritom. Pad lamina 15 - 20°. Reakcija na HCl slaba. Lamine svetlije boje jače reaguju na HCl.	83.33%
83.85-85.50	Tamnosivi masivni laporac sa velikom količinom fino dispersnog pirita. Reakcija na HCl jako slaba.	100%
85.50-90.70	Tamnosivi trakasti laporac sa fino dispersnim piritom i velikom količinom oolita bele boje (sirlezita ?). Koncentracija oolita varira, trakasto su ili haotično raspoređeni u masi stene i vidljivi su duž čitavog intervala. Reakcija na HCl slaba. Na 87.40m u pukotoni širine oko 3 cm zapunjenoj kalcitom zapaža se gnezdo sa nekoliko igličastih kristala sirlezita, čija je reakcija na HCl -. Na 89.75m na prelomu vide se: pirit, samородni sumpor, sirlezit.	99.04%
90.70-97.05	Tamnosivi, masivan, laminiran, jedar laporac sa fino dispersnim piritom. Reakcija na HCl jako slaba. Na 93.20m, 93.80m - bela žilica debljine 2mm - sirlezit. Laminacija pod uglom 15-20°. Od dubine 93.6 do 93.80m jezgro puno sitnih oolitičnih formi, a na 96.65m sloj od 5cm sa žlicama sirlezita i oolitima što se javlja i na dubinama 95.90, 96.00, 96.20, 96.25m.	95.00%

97.05-106.70	Tamno sivi do sivozeleni laminirani laporac sa padom lamina od 12 ⁰ . Po jezgru raspoređen finodispersan pirit HCl - veoma slabo. Na 98.7 i 99.1 m tanjni proslojci sa sirlezitom (HCl -). Na dalje je tamno sivi jako laminirani laporac sa tamno braon do crnim laminama 2-3mm širine na 99.55, 99.85 i 100.20m. (Bituminozna ili organska materija). Pad lamina 15 ⁰ .	83.40%
106.70-111.60	Masivni laminirani jedri laporac, tamno sive boje, sa ređim tankim proslojcima crne boje (bituminozni) i sitnim uprskanim piritom. Reakcija na HCl slaba. U sivom trakastom laporcu nalaze se nagomilanja sitnih oolitičnih - kuglastih formi bele boje, veličine ispod 1mm. Debljina tih proslojaka je 10 - 20cm.	81.60%
111.60-112.80	Kompaktni sivozeleni laporac, laminiran, pun sitnih loptastih okruglih formi veličine ispod 1mm, staklastog sjaja, dim- crne boje koji se javljaju u slojevima 1-2 cm na rastojanju od oko 10cm. (sirlezit ili vulkansko staklo). HCl (-). Od 112.70-112.80m na prelomnim površinama, po laminaciji pojavljuju se i krupne oolitične forme, bele boje 2-4mm u prečniku (sirlezit).	79.20%
112.80-116.10	Sivi čvrsti laminirani laporac. Od 112.80, a naročito 113,20m pun sitnih belih oolitičnih - lotastih formi čija je veličina oko 1mm. Retke su tanke bele žilice. HCl -.	100%
116.10-117.30	Kompaktni sivi - tamno sivi laporac u kome se nalaze slojevi sirlezita debljine 0.5 - 3cm. Slojeva u intervalu od 90 cm ima 11. HCl (-). Jezgro od 116.9-117.0m bogato sa belim krupnijim oolitičnim formama 1-2mm u prečniku. Na dubini 117.05 i 117.25 javljaju se tanji slojevi sirlezita debljine 1 i 2cm.	100%
117.30-120.10	Tamno sivi, kompaktni laminirani laporac, lamine su svetlo sive do blede žute boje a ima po neka i crne boje. Debljina lamina je od 1 do 10mm. Sivo žute lamine su jako tvrde, HCl (-), moguće dolomit. Na 117.50m u proslojku žute boje pojavljuju se ponovo crne loptaste oolitične forme veličine oko 1mm. Od 118.15-118.40, 118.50-118.70 i 11.90-119.0 preovlađuje tamno sivi laporoviti pešćar pun finih sitnih šupljinica i belih oolitičnih formi veličine oko 1mm.	100%
120.10-123.70	Smenjivanje laporovitog pešćara - peskovitog laporca i fino laminiranog laporca koji se nalazi na dubinama 120.25-120.40 i 120.80-121.00m. U ovim laminama koje su debljine 1 - 5mm (HCl -) javlja se igličast sirlezi, a pojedini proslojci su šupljikavi. U kompaktnom sivom laporcu, dubine od 122.0-123.50m dominiraju jako sitne bele okroglaste forme (ispod 1mm). Na prelomnim površinama vidi se dosta fino dispersnog pirita. HCl (-).	85.70%
123.70-124.20	Sivi kompaktni laminiran laporac prepun sitnih oolitičnih loptastih sirlezita, veličine oko 1 mm i sa obiljem fino dispersnog pirita. Reakcija na HCl slaba.	100%

124.20-125.10	Smenjivanje trakastih tamnosivih peskovitih laporaca i laporovitih pešćara u kojima se javljaju gnezda i mlazevi sirlezita, veličine i nekoliko cm, a česti su i proslojci sirlezita debljine do 1 cm. U čitavoj masi stene zapaža se fino dispersni pirit. Reakcija na HCl -.	100%
125.10-130.40	Kompaktni sivozeleni laporac pun sitnih belih loptastih formi sirlezita, ali i okruglih crnih, staklastih formi i nagomilanja. Veće koncentracije sirlezita zapažaju se u sledećim intervalima: 126.5-126.65; 128.7-129.1 i 129.4-129.50. Takođe se zapaža i značajna količina fino dispersnog pirita. Reakcija na HCl -.	100%
130.40-134.60	Smenjivanje tamnosivih i braonkasto-zemljastosivih kompaktnih, delimično laminiranih laporaca (u manjoj ili većoj meri zaglinjenih) i sa fino dispersnim piritom, u kojima se javljaju nagomilanja i proslojci sirlezita debljine i do 3 cm, ali i šupljine i kalcitom zapunjene šupljine u obliku "ptičijih nogu". Proslojci sirlezita se javljaju na: 131,15; 131,20; 131,90; 131,95 i 132,00 m. Reakcija na HCl -.	100%
134.60-140.80	Kompaktni tamnosivi laminirani laporac, sa fino dispersnim piritom. U laporcu su često prisutne crvolike žilice, paralelno slojevitosti, zapunjene kalcitom. Maksimalana dužina ovih žilica je oko 3 cm (obično je oko 2 cm), dok debljina ne prelazi 3 mm. Reakcija na HCl burna.	96.65%
140.80-144.60	Kompaktni tamnosivi, masivni dolomitični laporac sa fino dispersnim piritom. Pored crvolikih žilica, prisutna i loptasta nagomilanja, retko i žice sirlezita debljine do 5 mm (na 142 m). Crvolike žilice: reakcija na HCl +. Loptasta nagomilanja i žica sirlezita: HCl jako slaba.	85.52%
144.60-147.85	Smenjivanje tamnosivih i braonkastosivih laminiranih laporaca sa fino dispersnim piritom. Tu i tamo prisutna sitna loptasta nagomilanja sirlezita. Reakcija stene na HCl - jako slaba.	98.46%
147.85-154.10	Kompaktni tamnosivi, masivni dolomitični laporac sa fino dispersnim piritom i čestim crvolikim žilicama, ređe i nagomilanjima belih kristalastih minerala, koji reaguju na HCl.	94.40%
154.10-159.80	Kompaktni tamnosivi masivni slabo laminiran dolomitični laporac sa manjom količinom fino dispersnog pirita. U ovim laporcima javljaju se žice sirlezita debljine od 0.5 - 3 cm i to na: 157.25 m, 157.40 m, 158.45 m i 158.50 m.	95.61%
159.80-162.60	Tamnosivi kompaktni laminirani laporac sa fino dispersnim piritom u kome se na 162.30m javlja proslojak svetlosivog tufa, koji jako slabo reaguje na HCl.	98.21%
162.60-165.30	Braonkasti do braonkasto sivi glinoviti laporac u kome se na oko 163m javlja sloj tufa debljine oko 60cm. U gornjem delu tufa (prvih 10-tak cm), uočavaju se lapili veličine od 0.3 do 2cm.	100%

165.30-169.60	Kompaktni sivi, slabo laminirani, masivni dolomitični laporac, sa malom količinom dispersnog pirita te žicama i nagomilanjima sirlezita debljine do 2 cm i to na: 166.1, 166.9, 167.2, 167.4, 167.7, 167.9, 168.4, 168.6, 169 i 169.4m. Reakcija na HCl +.	95.35%
169.60-174.40	Tamnosivi glinoviti laporci, slabo laminirani, sa fino dispersnim piritom. Često se između slojeva laporca javljaju proslojci gline. U laporcu se uočavaju sitni staklasti crni ooliti u vidu nagomilanja, naročito od 171.9-174.4m. Reakcija na HCl jaka.	64.60%
174.40-190.30	Tamnosivi do braonkasto sivi laminirani laporci, slabo zaglinjeni. U čitavom intervalu uočavaju se šupljikave partije zapunjene beličastim i sivkastim mineralima, koji blago reaguju na HCl. Od 175.7-176.9m javljaju se braonkastosivi laporci, intenzivno laminirani i sterilni, a zatim ponovo tamnosivi laporci ali ovoga puta znatno manje šupljikavi. U delu intervala na 179.00, 179.90 i 181.60m javljaju se cm pukotine zapunjene igličastim kristalima sirlezita. Lamine sa osom bušenja zaklapaju ugao od 12 do 15 ⁰ .	87%
190.30-191.00	Proslojak glinovito-laporovitog materijala, braonkasto sive boje.	80%
191.00-197.10	Isti tamnosivi do braonkasto sivi laminirani laporci, slabo zaglinjeni kao i u intervalu 174.40 do 190.30. U čitavom intervalu uočavaju se šupljikave partije zapunjene beličastim i sivkastim mineralima, koji blago reaguju na HCl. U delu intervala na 191.40, 191.90, 192.90 i 193.40m javljaju se cm pukotine zapunjene igličastim kristalima sirlezita. Lamine sa osom bušenja zaklapaju ugao od 10 do 15 ⁰ .	100%
197.10-201.30	Kompaktni, tamnosivi, laminirani laporac u kome se retko uočavaju veoma tanke žice izgrađene od sirlezita.	100%
201.30-210.20	Tamnobraon do siv laminirani laporac u kome se u većoj ili manjoj meri zapažaju svetlosive ili crne loptice i loptasta nagomilanja.	97.75%
210.20-233.60	Tamnosivi do zelenkasto sivi laminirani laporac u kome se tu i tamo zapažaju sitne crne loptice. Takođe se zapažaju i veoma tanki proslojci gline, glinaca, odnosno zaglinjenih laporaca, koji su obično debljine do 20cm i to na 218.10, 218.80, 222.30, 222.50 i 233.30m. Lamine sa osom bušenja zaklapaju ugao od 12 do 14 ⁰ , a reakcija na HCl je jako slaba. U čitavom intervalu se zapažaju i fino dispergovana zrna pirita.	86.75%
233.60-234.10	Dolomitični laporac zelene boje do tamno zelene sa laminama bele ili svetlo sive boje debljine 1-3cm. Ugao laminacije u odnosu na osu bušenja 12 ⁰ . Reakcija na HCl -.	100%
234.10-234.60	Breča tamno sivo zelena sa svetlo sivim partijama koje reaguju sa HCl i prožeta vertikalnim belim žicama (duž jezgra) koje ne reaguju na HCl.	100%

RIO TINTO INDUSTRIAL MINERALS EXPLORATION

EUROPE / ASIA DISTRICT

234.60-236.10	Kompaktan tamno sivi laporac do laporoviti pešćar po dužini jezgra prožet belim žilicama debljine 2-3mm, liče na kalcit, a ne reaguju sa HCl. Na dubini 235.4 i 235.9 javljaju se proslojci krupnozrnog pešćara do konglomerata sa valuticama veličine do 1 cm.	100%
236.10-237.30	Kompaktan sivi pešćar (jezgro dužine 5cm i 15cm). Između njih tragovi laporca- laporovite gline - glinca.	16.66%
237.30-239.30	Tamnosivi srednjezrni i sitnozrni pešćar. Od 2m jezgra izvađena samo dva komada od 5 i 15cm koji predstavljaju pešćar. Pretpostavljamo da se između ova dva sloja nalazila glina koja je isprana (?).	10%
239.30-242.80	Tamno sivi kompaktni laporac - laporoviti pešćar, a na 240.5 i 240.8 proslojci konglomerata od 5 i 15 cm. HCl +. Na 241.1 i 241.5 i 242.4m krupnozrni pešćar sive boje kod koga je reakcija na HCl slaba.	83.33%
242.80-243.40	Pešćar sive do tamnosive boje sa valuticama do 5mm. Reakcija na HCl - blaga.	100%
243.40-250.80	Kompaktan - masivan dolomitični laporac - sitnozrni laporoviti pešćar, sive do tamno sive boje.	100%
250.80-252.20	Sivi kompaktni pešćar - srednjezrni do sitnozrni.	100%
252.20-252.90	Sivozeleni - šareni, mestimično laminirani laporac, čvrst, kompaktn.	100%
252.90-254.80	Zeleni do sivozeleni kompaktni masivni pešćar.	86.36%
254.80-255.30	Proslojak maslinasto zelenog, brečiziranog laporca.	100%
255.30-258.70	Svetlosivi do sivozeleni alevrolit sa tankim proslojcima sivog pešćara. Reakcija na HCl -.	100%
258.70-261.60	Sivozeleni do tamnozeleni alevrolit sa tankim proslojcima svetlosivog pešćara debljine od 5 do 10cm.	100%
261.60-271.30	Sivi do sivozeleni alevrolit sa tankim proslojcima svetlosivog pešćara, retko i zelenkasto sivih laporaca u donjem delu intervala.	97.94%
271.30-273.40	Masivni, maslinasto zeleni alevrolit u kome se zapaža nekoliko tankih proslojaka svetlobraon laminiranog laporca.	100%
273.40-277.40	Brzo smenjivanje kompaktnih laminiranih laporaca tamnosive, svetlobraon i svetlosive boje.	100%
277.40-279.70	Veoma kompaktn maslinastozeleni do tamnosivi alevrolit do alevrolitični laporac u kome se na u kome se na 278.50m javlja proslojak laminiranog laporca svetlobraon boje i debljine oko 30-tak cm. Reakcija na HCl -.	100%

279.70-282.70	Laporac šarene serije u kome se smenjuju svetlo i tamnobraon lamine. Ponekad se u okviru ove serije uočavaju partije (ne deblje od 20cm) tamnosivog, kompaktnog nelaminiranog laporca.	100%
282.70-284.30	Sivi i braon laminirani laporac. Ugao laminacije u odnosu na osu bušenja uglavnom je od 12-15 ⁰ .	100%
284.30-285.70	Svetlozeleni do braon laminirani laporac u kome se uočavaju segregacije, nagomilanja sitnih crnih kuglica, nalik na vulkansko staklo. Reakcija na HCl -.	100%
285.70-288.20	Sivi do tamnosivi, retko braon, laminirani laporac. Reakcija na HCl veoma slaba.	100%
288.20-290.00	Zelenkasto sivi laminirani laporac u kome se mestimično javljaju cm nagomilanja svetlosive gline.	100%
290.00-297.70	Svetlozeleni do braon laminirani laporac, kod koga laminacija sa osom bušenja stoji pod uglom od 12-14 ⁰ . Takođe se javlja i sistem pukotina upravan ili gotovo upravan na laminaciju, pri čemu su ove pukotine mm veličine i obično zapunjene kalcitom (HCl ++).	91%
297.70-305.70	Šareni laporci, svetlo i tamnobraon boje. Reakcija na HCl veoma slaba. Ugao laminacije u odnosu na osu bušenja uglavnom oko 13 ⁰ , a zapaža se i sistem pukotina upravan ili gotovo upravan na laminaciju, pri čemu su ove pukotine mm veličine i obično zapunjene kalcitom (HCl ++) ili gipsom.	100%
305.70-315.30	Sivozeleni do svetlo maslinasto zeleni alevrolit u kome se uočava 5 proslojaka svetlog sivozelenog peščara, debljine od 20 do 50cm (na: 307.90, 308.80, 309.80, 311.20 i 313.10m). Sistem pukotina upravan ili gotovo upravan na laminaciju obično je zapunjene kalcitom (HCl ++).	100%
315.30-317.50	Tamnosivi i braon, kompaktni, laminirani šareni laporac sa fino dispergovanim piritom u kome se zapaža pukotina oko 40cm dužine i nekoliko cm širine zapunjena sirlezitom. Reakcija na HCl -.	100%
317.50-325.90	Zelenkasti do tamnosivi laminirani laporci sa fino dispergovanim piritom u kojima se duž čitavog intervala u manjoj ili većoj meri javljaju bele do svetlosive kuglice sirlezita. Sporadično se uočavaju i mikroprrsline normalne na laminaciju, zapunjene sirlezitom.	100%
325.90-328.00	Braon do tamnosivi laporac u kome se zapažaju 3 (tri) nezapunjene prsline (kaverne) široke svega po nekoliko cm.	100%
328.00-332.30	Kompaktan, laminirani laporac braon boje, sa fino dispergovanim piritom, koji u donjem delu intervala postaje tamnosiv i postupno prelazi u braon zelenkasti alevrolit.	100%
332.30-337.60	Masivan, kompaktni, maslinasto zeleni alevrolit u kome se uočavaju fino dispergovana zrna pirita po celoj masi stene. Reakcija na HCl +. Alevrolit postupno prelazi u braonkasto zeleni laporac.	100%

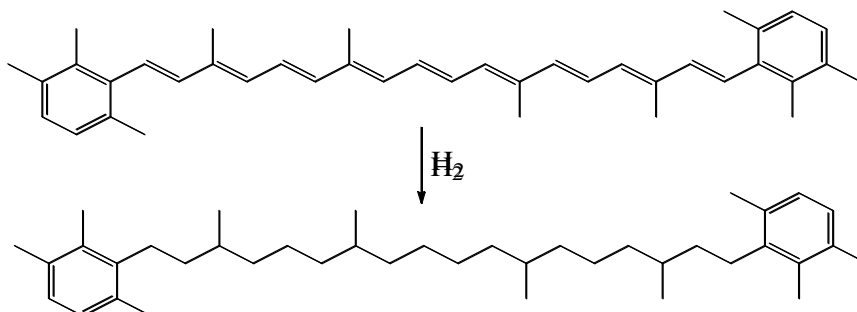
337.60-342.60	Svetlozeleni do braon laminirani laporac sa fino dispergovanim piritom u kome se u gornjem delu intervala zapažaju sitne svetlosive i crne loptice i loptasta nagomilanja. U donjem delu ovog intervala zapaža se pukotina upravna na slojevitost i zapunjena žućkasto-sivim peskovitim materijalom.	100%
342.60-343.60	Metarski proslojak braonkasto-zelenog masivnog alevrolita.	100%
343.60-345.00	Svetlozeleni do braon laminirani laporac sa fino dispergovanim piritom u kome se zapažaju sitne, crne, retko i svetlosive loptice sa sirlezitom. Reakcija laporca na HCl jako slaba.	100%

Bušenje je obustavljeno 01.04.2003. usled stalnih problema koji su nastupili usled neadekvatnog i neblagovremenog zacevljenja bušotine, kao i zbog jakog samoizliva sumporne vode, koji nas je pratio još od 178. metra. Kako je bušotina ostala u Trakastoj seriji, odnosno nije izašla iz formacije jezerskog miocena, ostaje da se u zavisnosti od rezultata bušenja na preostalim lokacijama odluči o tome da li ćemo ponoviti istražno bušenje na ovoj ili nekoj njoj bliskoj lokaciji. Procenat dobijenog jezgra iznosio je 92,22%

PRILOG B

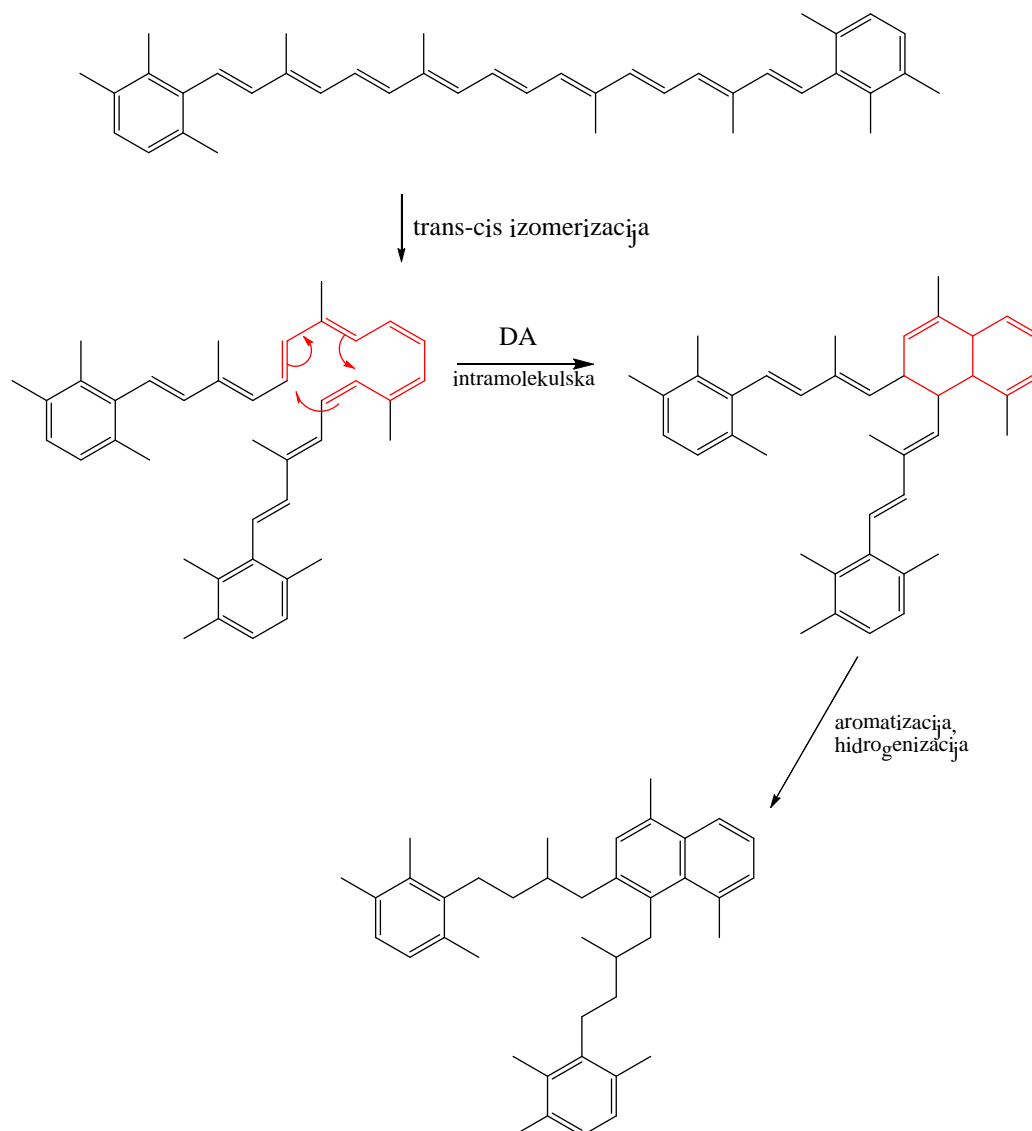
Mehanizmi nastajanja jedinjenja II- XV u uzorku POT 3 8 (Poglavlje 7.2. Molekulski sastav organske supstance)

Jedinjenje II:

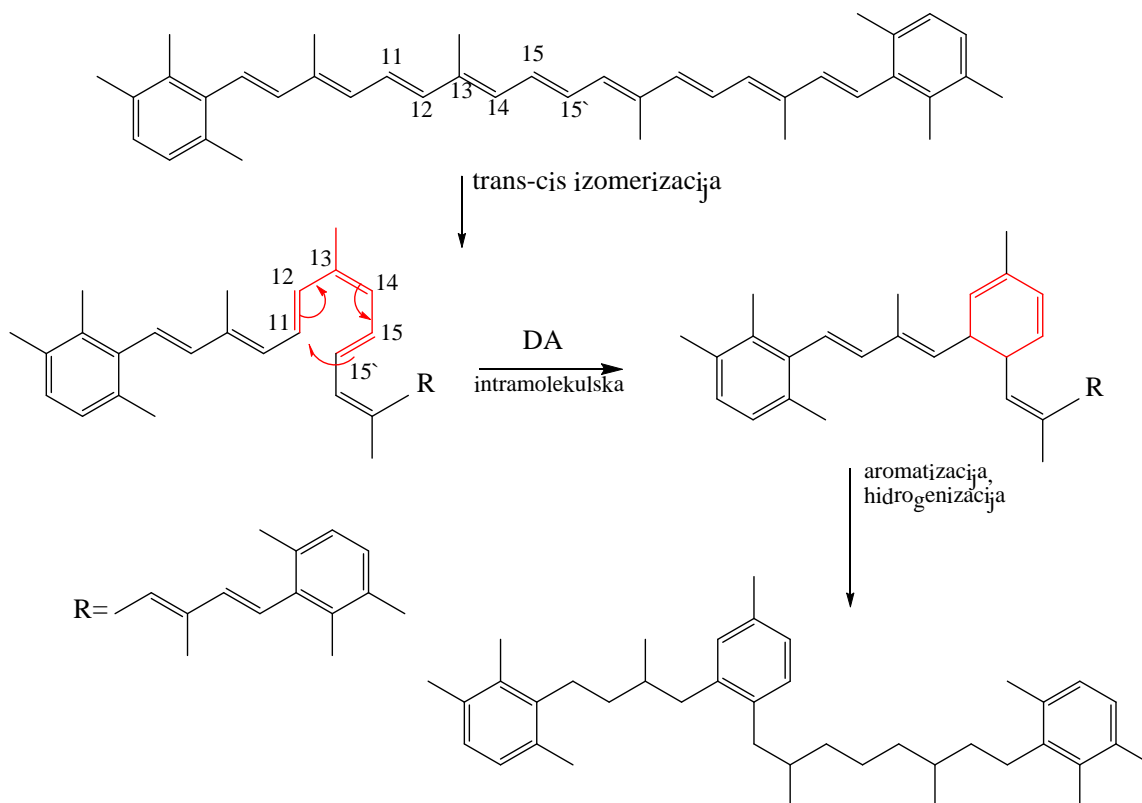


**Mehanizam redukcije izorenirateni nije u potpunosti razjašnjen*

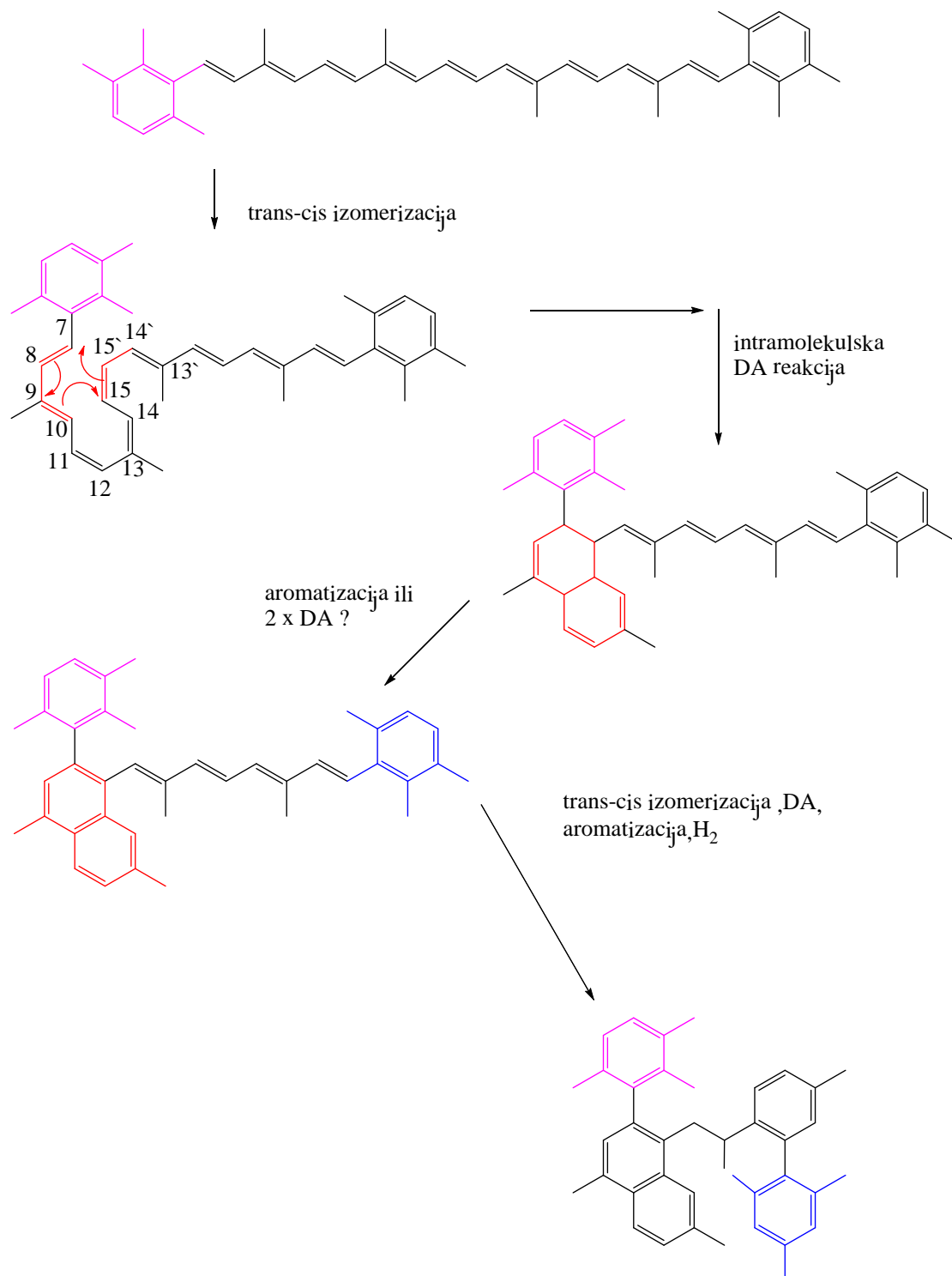
Jedinjenje III:



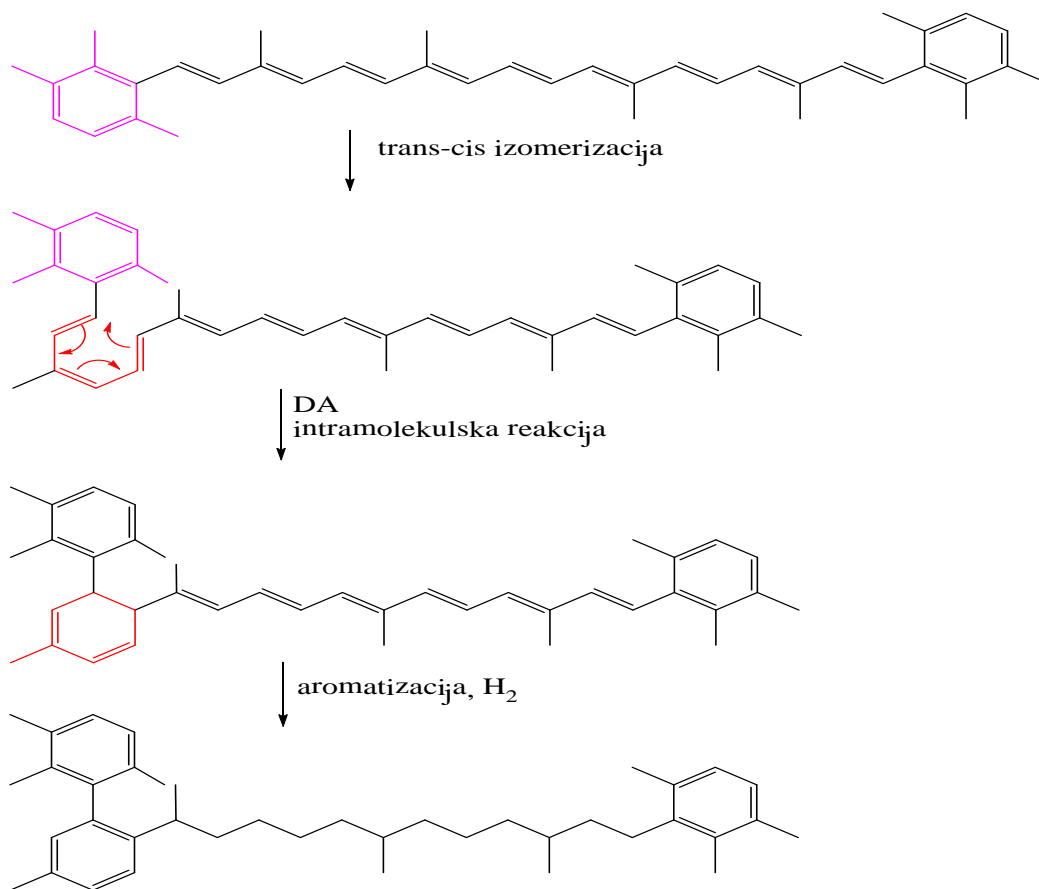
Jedinjenje IV:



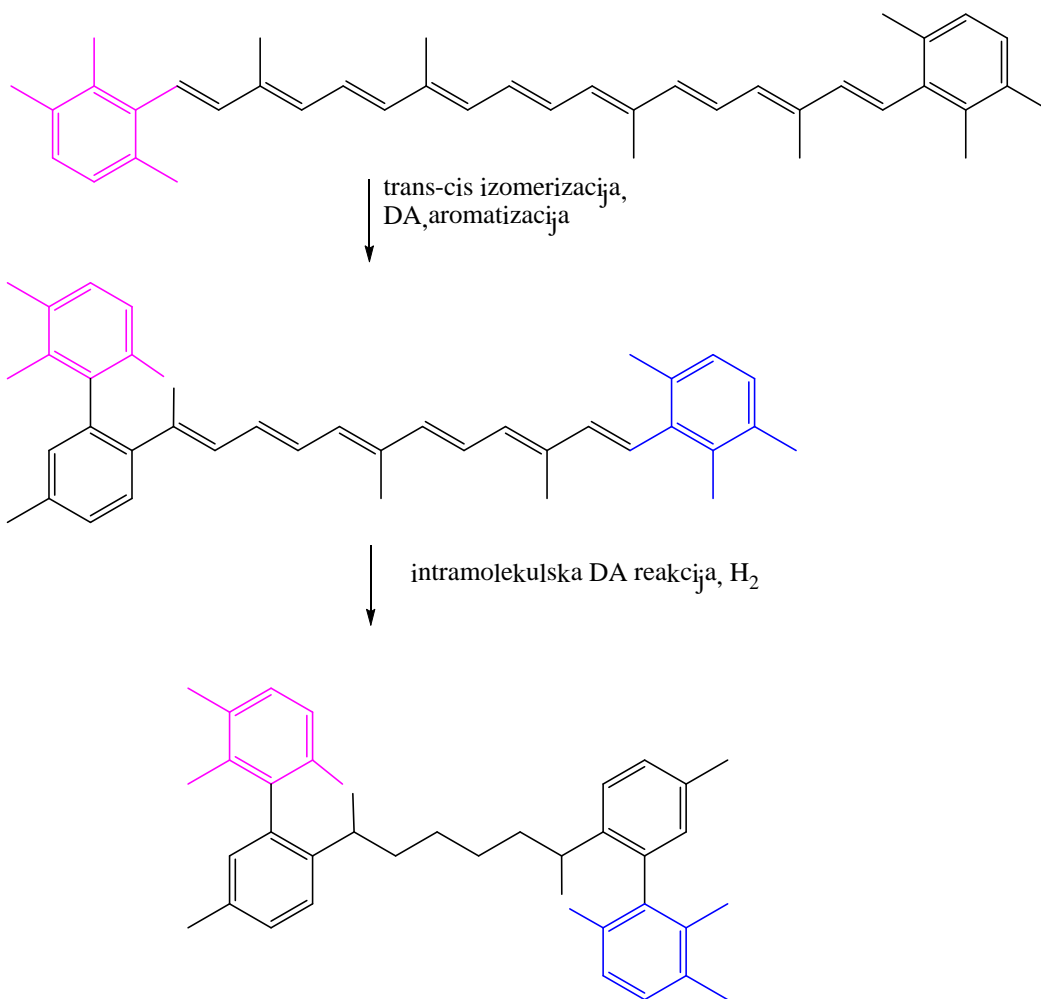
Jedinjenje V:



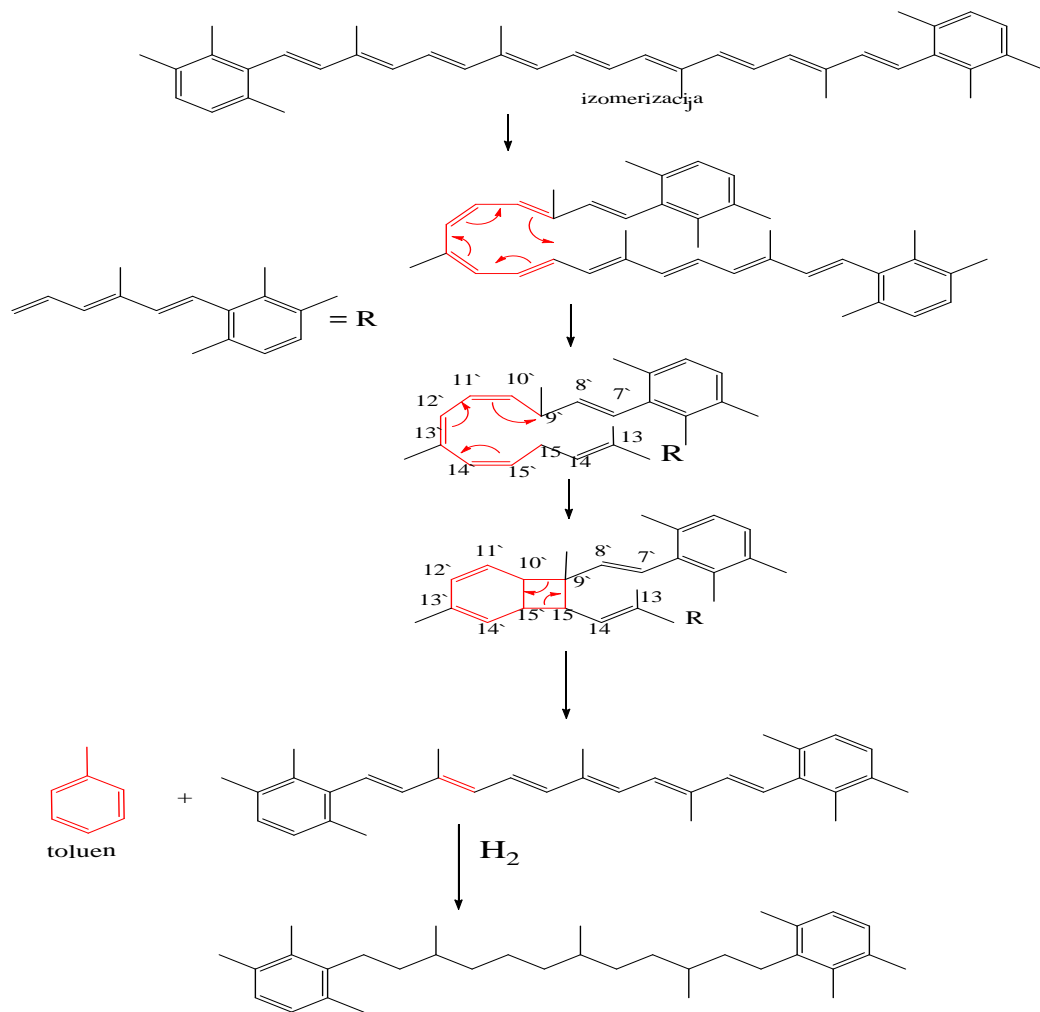
Jedinjenje VI:



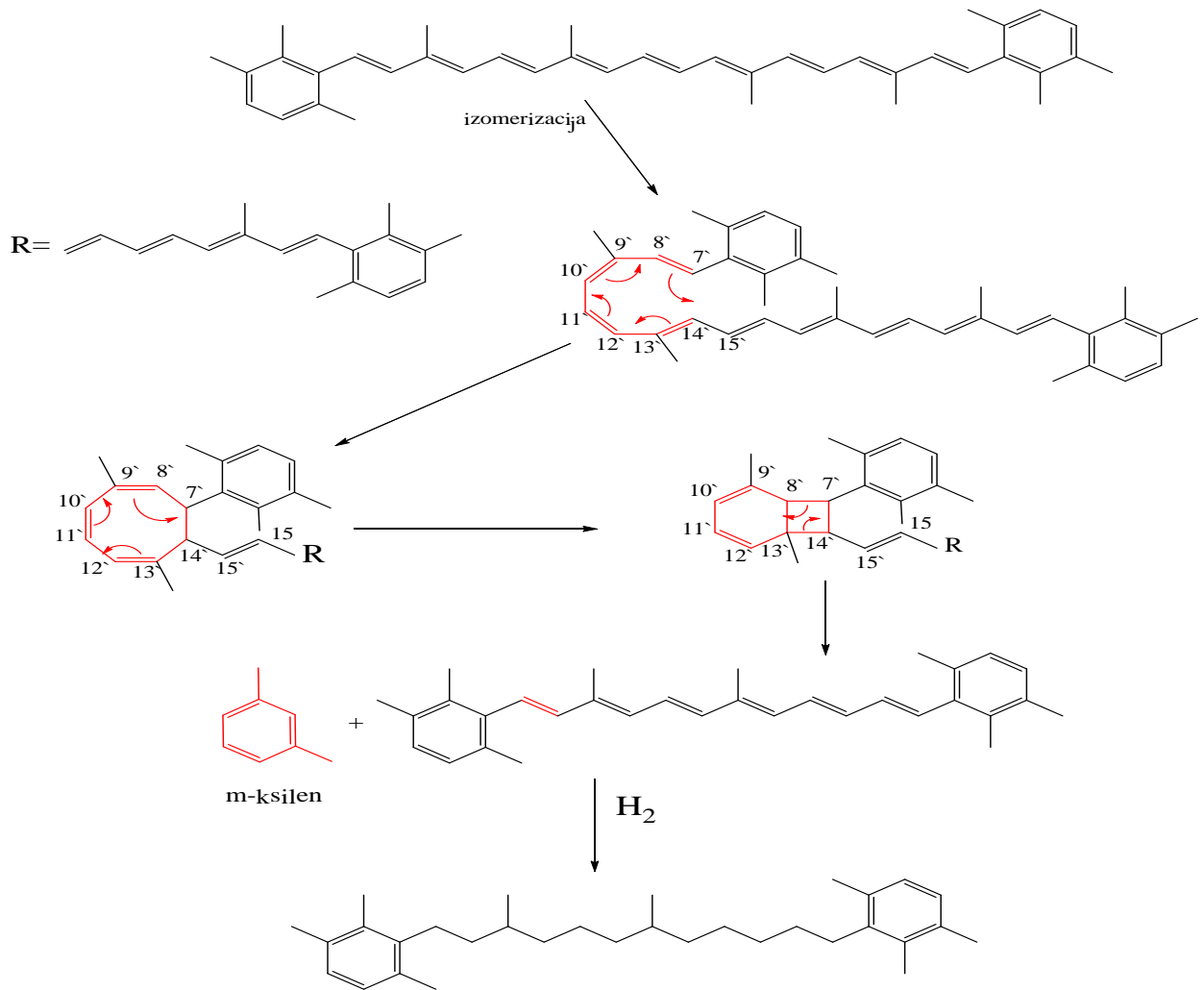
Jedinjenje VII:



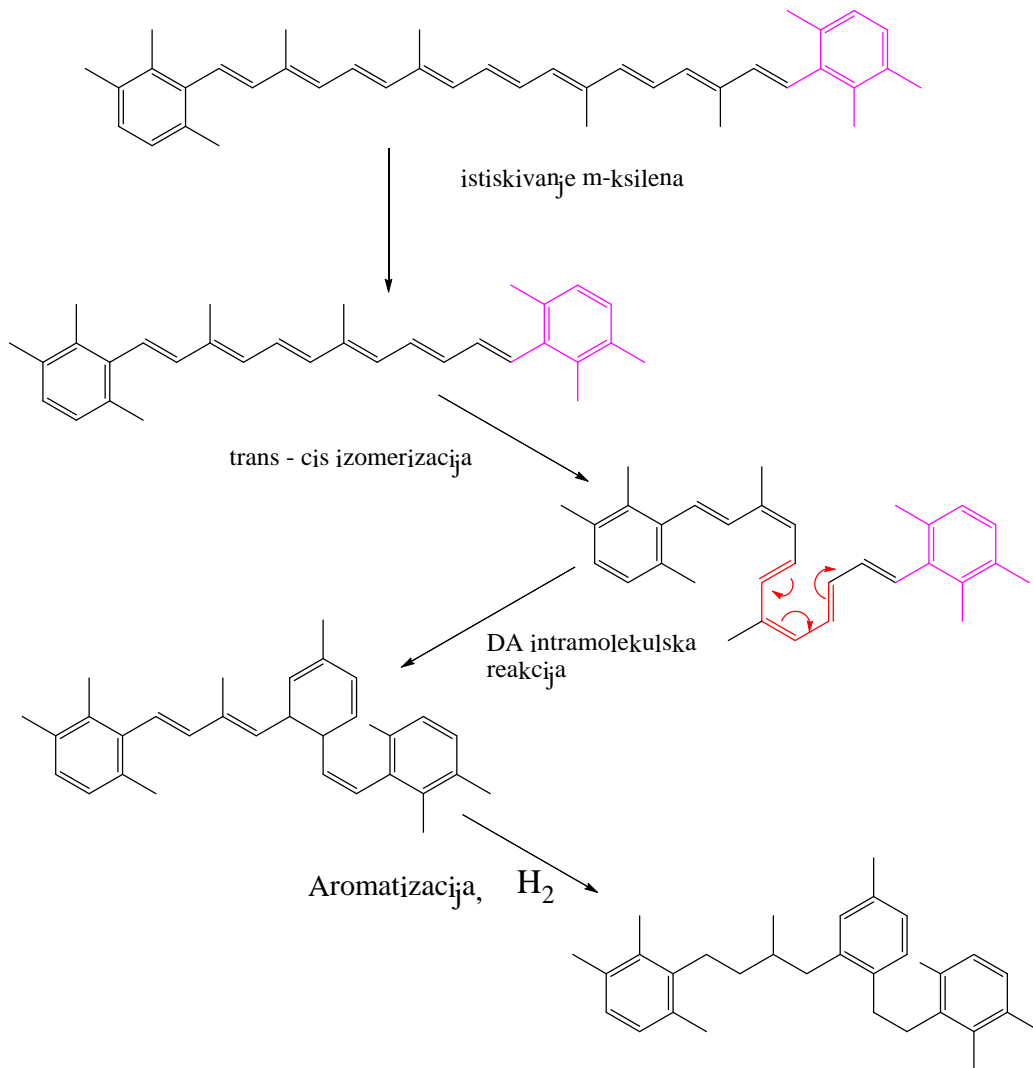
Jedinjenje VIII:



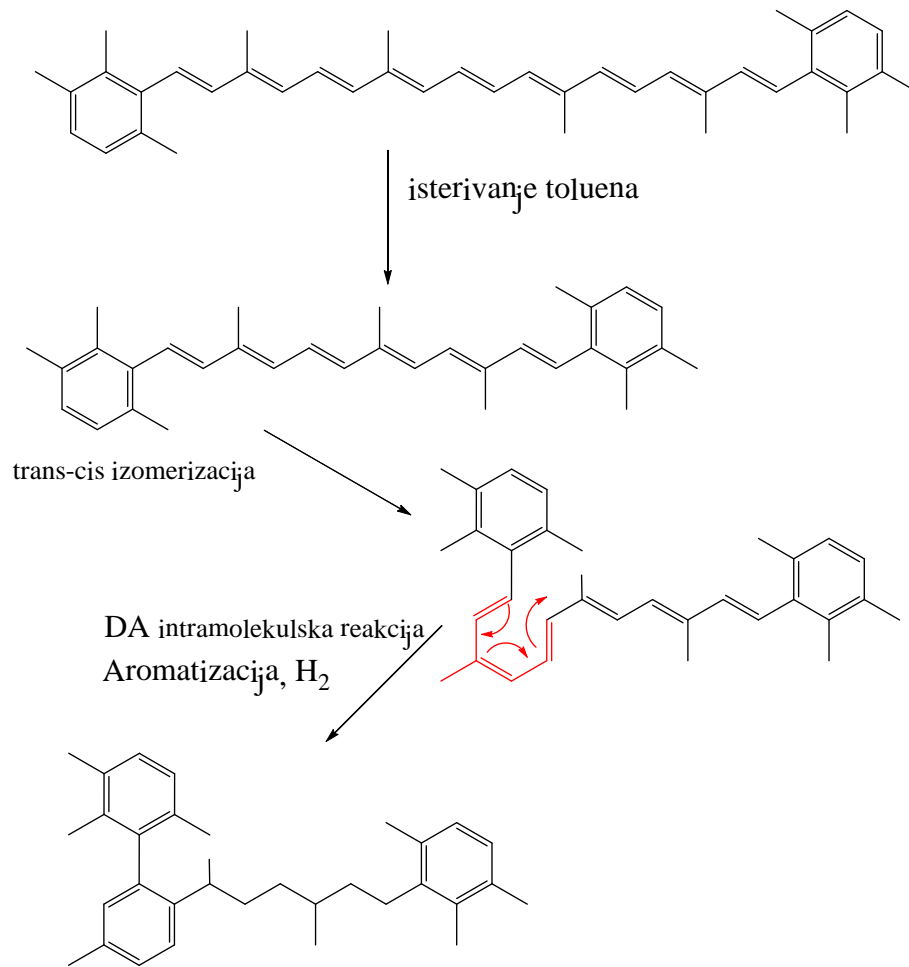
Jedinjenje IX:



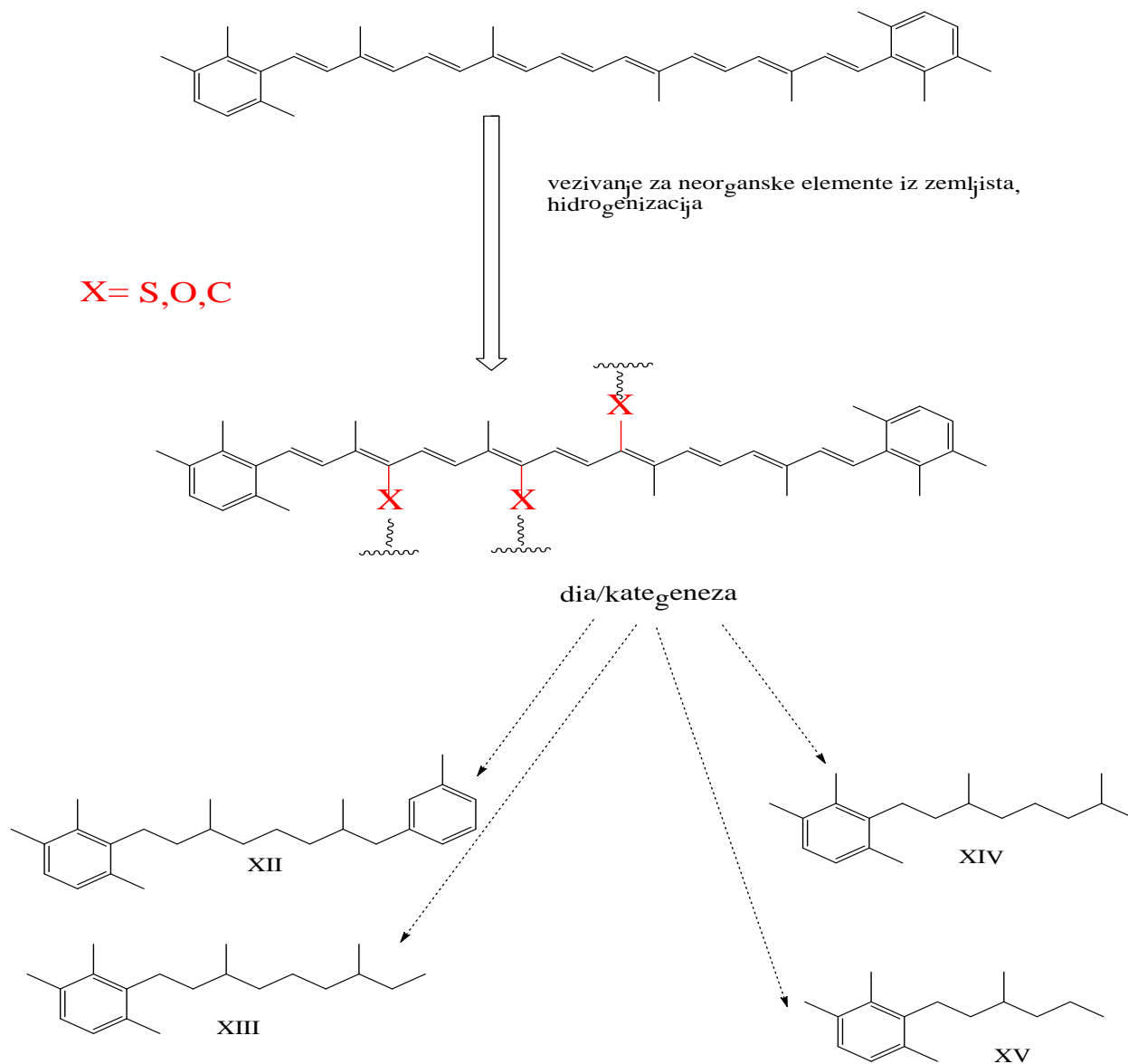
Jedinjenje X:



Jedinjenje XI:



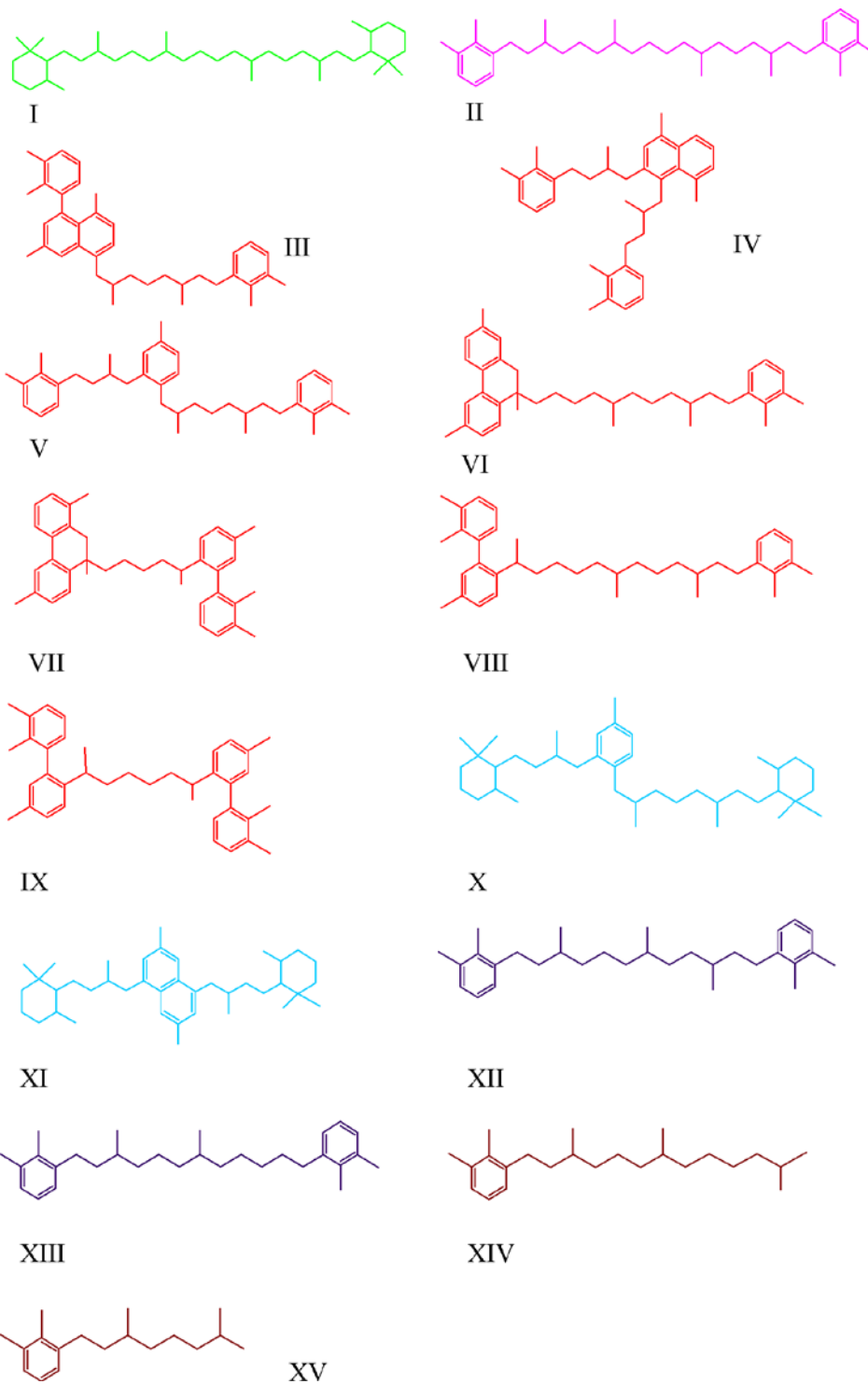
Jedinjenje XI, XIII; XIV i XV:



PRILOG C

Struktura aromatičnih karotenoida (m/z 120, m/z 221 i m/z 223)

(Koopmans et al., 1996; Koopmans et al., 1997; Brocks et al., 2008; Petersen et al., 2012).



Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani Nenad Grba

broj indeksa DH06/2007

Izjavljujem

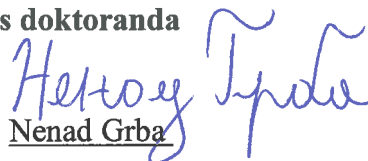
da je doktorska disertacija pod naslovom

**„Geochemijska karakterizacija sedimenata iz paleoslane sredine Loparskog basena
(Bosna i Hercegovina)”**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 12. 09. 2014. godina

Potpis doktoranda


Nenad Grba

Prilog 2.

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije
doktorskog rada**

Ime i prezime autora Nenad Grba

Broj indeksa DH06/2007

Studijski program: "Hemija" (naučna oblast hemija, uža naučna oblast - hemija životne sredine (geohemija)).

Naslov rada:

**„Geohemijska karakterizacija sedimenata iz paleoslane sredine Loparskog basena
(Bosna i Hercegovina)”**

Mentor:

Dr Branimir Jovančićević,
redovni profesor, Hemijski fakultet,
Univerzitet u Beogradu

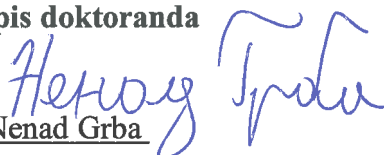
Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 12. 09. 2014. godina

Potpis doktoranda


Nenad Grba

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

„Geohemijska karakterizacija sedimenata iz paleoslane sredine Loparskog basena (Bosna i Hercegovina)”,

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

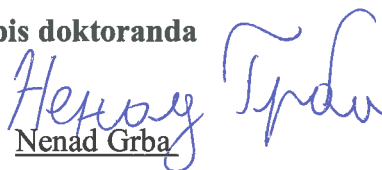
Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

U Beogradu, 12. 09. 2014. godina

Potpis doktoranda


Nenad Grba

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.