

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Tamara S. Perunović

**PROUČAVANJE JEZERSKIH  
SEDIMENTATA DONJEG MIOCENA  
PRIMENOM GEOHEMIJSKIH  
PARAMETARA (KREMNA, SRBIJA)**

Doktorska disertacija

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Tamara S. Perunović

**APPLICATION OF GEOCHEMICAL  
PARAMETERS IN STUDYING LOWER  
MIOCENE LACUSTRINE SEDIMENTS  
(KREMNA, SERBIA)**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

## **Mentori i Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije:**

### Mentori:

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

dr Ilija Brčeski,  
vanredni profesor, Hemijski fakultet,  
Univerzitet u Beogradu

### Članovi Komisije:

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

dr Milica Kašanin-Grubin,  
viši naučni saradnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,  
Univerzitet u Beogradu

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

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

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

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

*Pre svega želim da se zahvalim mojim mentorima dr Branimiru Jovančičeviću i dr Iliji Brčeskom, na poverenju i velikoj pomoći koju su mi ukazali tokom svih faza rada ove disertacije.*

*Posebnu zahvalnost izražavam dr Kseniji Stojanović, na ogromnoj požrtvovanosti i stručnoj pomoći prilikom interpretacije svih rezultata.*

*Veliko hvala i dr Milici Kašanin-Grubin na korisnim savetima iz geologije i značajnoj pomoći pri izradi same disertacije.*

*Dr Aleksandri Šajnović i dr Vladimiru Simiću se zahvaljujem na velikoj pomoći pri interpretaciji kao i korisnim sugestijama.*

*Zahvaljujem se i dr Nebojši Vasiću, redovnom profesoru Rudarsko-geološkog fakulteta, čija je pomoć i podrška bila dragocena.*

*Koristim priliku da se zahvalim i kompaniji RIO TINTO, pre svega Nenadu Grubinu i Vladislavu Eriću koji su nam ustupili uzorke za analizu i pomogli pri tumačenju podataka.*

*Hvala i mojim kolegama Nenadu Grbi, Nikoli Vukoviću, Kristini Ilić i Mileni Radojević, na savetima i pomoći tokom istraživanja i izrade eksperimentalnog rada. Veliko hvala drugu Đorđu Novakoviću na tehničkoj pomoći pri izradi disertacije.*

*Neizmernu zahvalnost izražavam dr Vukadinu Leovcu, profesoru i velikom prijatelju, na nesebičnoj pomoći i iskrenoj podršci tokom mog celokupnog studiranja.*

*Puno hvala Milanu, što je znao da osluškuje moje emocije i da na njih pozitivno reaguje. Mom zetu Krci, na neizmernoj podršci. Najviše hvala mojoj mami i sestri koje su mi svojom bezgraničnom ljubavlju omogućile da ostvarim cilj.*

*Ovu disertaciju posvećujem mom tati...mojoj velikoj energiji...*

*Tamara*

## IZVOD

Jezerski baseni pored ekonomskog, imaju pre svega naučni značaj u određivanju evolucije geoloških događaja, klimatskih promena, kao i prisustva tečnih i čvrstih ugljovodonika. Bez obzira na svoj značaj, sa organsko geohemijskog aspekta većina neogenih jezerskih basena u Srbiji još uvek nije detaljno proučena.

U ovom radu ispitivani su neogeni sedimenti Kremanskog basena koji se nalazi u jugozapadnoj Srbiji u Zlatiborskom okrugu. Za ovaj basen je karakteristično da se razvijao na ultramafitskim stenama uz čest prinos vulkanskog materijala što je imalo uticaj kako na mineralni sastav tako i na sastav organske materije u sedimentima. Cilj rada bio je da se utvrde organsko geohemijske osobine sedimenata iz bušotine dubine do 343 m iz centralnog dela Kremanskog basena. To je ostvareno na osnovu ispitivanja karakteristika neorganskog dela, kao i količine, sastava, tipa i stepena maturisanosti organske supstance sedimenata. Urađena je i analiza biomarkera i njihovih parametara koji su najviše podložni promenama u sedimentacionoj sredini. Za ispitivanje neorganskog dela sedimenata primenjene su optička emisiona spektrometrija sa indukovanom kuplovanom plazmom i masena spektrometrija sa indukovanom kuplovanom plazmom, kao i rendgenska difrakcija praha i skenirajuća elektronska mikroskopija. Za karakterizaciju organske supstance vršena su ispitivanja njenog rastvornog i nerastvornog dela. Elementarna analiza i Rok Eval piroliza korišćene su za određivanje grupnih organsko-geohemijskih parametara, a ekstrakcija po Soksletu i hromatografija na koloni za određivanje sadržaja bitumena i ugljovodonika. Gasno-hromatografskom masenom spektrometrijom analizirani su u frakciji zasićenih ugljovodonika biomarkeri *n*-alkani, izoprenoidni alifatični alkani i policiklični alkani tipa sterana i terpana, kao i aromatični ugljovodonici.

Utvrđeno je da ispitivani sedimenti pripadaju intrabasenskoj faciji u okviru kojih se razlikuju dve podzone, donja 343-216 m i gornja 216-13,5 m. Na početku razvoja basena (343-265 m) sedimentacija se odvijala u plitkoj vodi bogatoj Mg jonima. Vremenom je došlo do blagog produbljivanja basena, nakon čega je usledilo hemijsko taloženje karbonata (265-216 m). Najbitnija promena u sedimentacionoj sredini nastupila je taloženjem sedimenata na prelazu između dve podzone (na dubini od oko 200 m).

Sedimenti sadrže različite količine nezrele organske materije. Analiza biomarkera pokazala je razne prekursore sedimentne organske materije: metanogene arheje, fotosintetičke zelene sumporne bakterije (*Chlorobiaceae*), cilijate, razne bakterije, fotosintetičke i nefotosintetičke, jednoćelijske zelene mikroalge, *Botryococcus braunii* tipa A (samo u gornjoj podzoni) i kopnene biljke. Donja podzona sadrži manju količinu organske materije koju prvenstveno čini kerogen II/III i III tipa, što ukazuje na veći doprinos biomase alohtonih kopnenih biljaka iz jezera, naročito u donjem delu. Sedimenti u gornjoj podzoni obogaćeni su autohtonom vodenom organskom materijom koju uglavnom čini kerogen I, I/II i II tipa.

Ogledi vršeni primenom pirolize pokazali su da sedimenti iz gornje podzone, bogati vodenom organskom materijom, u katagenetskoj fazi mogu da budu izvor tečnih ugljovodonika. Vrednosti maturacionih parametara hopana, sterana i fenantrena ukazuju da su uzorci ispitivani pirolizom na 400 °C dostigli vrednost ekvivalenta vitrinitne refleksije koja odgovara oko 0,70 %. Procenjeno je da bi sedimente trebalo naći na dubini od 2300-2900 m da bi postali aktivne izvorne stene. Minimalna temperatura izračunata kao neophodna za katagenetsko formiranje ugljovodonika kreće se između 103 i 107 °C.

Drugi cilj ovog rada bio je da se pokaže da geohemijski podaci o sedimentima moraju biti razmatrani pri utvrđivanju rizika od potencijalnog zagađenja zemljišta. Za tu svrhu izvedeno je poređenje sadržaja teških metala u zemljištu Kremanskog basena sa graničnim standardnim vrednostima, koncentracijama ovih elemenata u referentnim uzorcima zemljišta i sedimenata. Za ova ispitivanja primenjene su atomska emisiona spektroskopija sa indukovanom kuplovanom plazmom i statističke metode. Dobijeni rezultati pokazuju da se područje Kremne nalazi pod blagim do umerenim rizikom od bilo kakve promene načina korišćenja zemljišta, i potvrđuju značaj geohemijskog sastava sedimenata pri interpretaciji zagađivanja teškim metalima.

**Ključne reči:** Kremanski basen, neogeni jezerski sedimenti, organska materija, mineralogija, organsko-geohemijski parametri, biomarkeri, zemljište, teški metali.

**Naučna oblast:** Hemija

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

## ABSTRACT

In addition to their economic significance, lacustrine basins primarily have scientific importance in determining the evolution of geological events, climate change, as well as the presence of liquid and solid hydrocarbons. Regardless of their importance, as far as organic geochemical aspect is concerned, most Neogene basins in Serbia have not yet been studied in details.

In this study, Neogene sediments from Kremna Basin located in southwest Serbia, in Zlatibor area, were analyzed. This basin is interesting since it is developed on ultrabasic rocks with inflow of tuffaceous material that influenced mineral composition and the occurrence of organic matter (OM). The objective of this study was to determine the organic geochemical characteristics of sediments from the borehole depth to 343 m from the central part of the Kremna Basin. This has been achieved by determining the characteristic of inorganic part, quantity, composition, type and degree of maturity of the sediment organic substance (soluble and insoluble part). Analysis of biomarkers and their parameters most susceptible to changes in sediment environment has been conducted as well. In order to analyse inorganic part of sediment, inductively coupled plasma with optical emission spectrometry was applied, as well as inductively coupled plasma with mass spectrometry, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Elementary analysis and Rock Eval pyrolysis were used to determine group organic-geochemical parameters, while Soxhlet's extraction and column chromatography were applied to determine contents of bitumen and hydrocarbons. Gas-chromatography mass spectrometry was used to analyse *n*-alkane biomarkers, isoprenoide aliphatic alkanes and polycyclic alkanes of sterane and terpene type, as well as aromatic hydrocarbons in fraction of saturated hydrocarbons.

It was found that the sediments studied belong to an intrabasinal facies, with two sequences distinguished, the lower sequence (343–216 m) and the upper sequence (216–13.5 m). At the start of basin development (343–265 m) sedimentation took place in shallow alkaline water, rich in Mg ions. Over time, a slight deepening of the basin occurred, followed by chemical deposition of carbonates (265–216 m). The most important change in the sedimentary environment occurred between the sequences (at about 200 m).

The sediments contain different amounts of immature OM. Biomarker analysis shows diverse precursors of the sedimentary OM: methanogenic archaea, photosynthetic green sulfur bacteria (*Chlorobiaceae*), ciliates, various bacteria, both photosynthetic and non-photosynthetic, the green unicellular microalga, *Botryococcus braunii* race A (exclusively in the upper sequence) and terrestrial plants. The lower sequence contains lower amount of OM, composed primarily of kerogen II/III and III types, indicating a higher contribution of the allochthonous biomass of land plants from the lake catchment, particularly in the lower part. The sediments of the upper sequence are enriched in autochthonous aquatic OM, which comprises mostly kerogen I, I/II and II types.

Pyrolytic experiments showed that the sediments of the upper sequence, rich in aquatic OM, at a catagenetic stage could be a source of liquid hydrocarbons. The values of hopane, sterane and phenanthrene maturation parameters indicate that through pyrolysis at 400 °C the samples investigated reached a value of vitrinite reflectance equivalent of approximately 0.70 %. It was estimated that the sediments should be found at depths of 2300–2900 m in order to become active source rocks. The calculated minimum temperature, necessary for catagenetic hydrocarbon generation, is between 103 and 107 °C.

Another aim of this dissertation was to demonstrate that sediment geochemical data must be taken into consideration when determining risks of potential soil pollution. For this purpose, contents of heavy metals in soil of Kremna Basin were compared to standard limit values, reference soil and sediment samples. Inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy and statistical methods were applied in these tests. The obtained results show that Kremna area is under slight to moderate risk if land use change would occur, and prove the importance of knowing the sediment geochemical composition for interpretation of heavy metal pollution.

**Key words:** Kremna Basin, Neogene lacustrine sediments, organic matter, mineralogy, organic geochemical parameters, biomarkers, soil, heavy metals.

**Scientific Field:** Chemistry

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



## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. JEZERSKI BASENI	3
2.2. SEDIMENTNE STENE	8
2.3. MINERALNI SASTAV SEDIMENTNIH STENA JEZERSKIH BASENA	14
2.4. ORGANSKA SUPSTANCA SEDIMENTNIH STENA JEZERSKIH BASENA	20
2.5. GEOHEMIJSKI PARAMETRI U PROCENI JEZERSKIH BASENA	37
2.6. GEOHEMIJSKI PARAMETRI U PROCENI ZAGAĐENJA ZEMLJIŠTA	41
2.7. (NEOGENI) JEZERSKI BASENI U SRBIJI	43
3. GEOGRAFSKE I GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISPITIVANOG PODRUČJA	50
3.1. RANIJA ISTRAŽIVANJA KREMANSKOG BASENA	52
3.2. CILJ ISTRAŽIVANJA	56
3.3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE SEDIMENATA IZ ISTRAŽNE BUŠOTINE ZLT-2	57
4. EKSPERIMENTALNI DEO	59
4.1. PRIPREMNA ISTRAŽIVANJA	59
4.2. PRIPREMA UZORAKA	61
4.3. PRIMENJENE METODE	62
5. REZULTATI	67
5.1. MINERALNI SASTAV I SADRŽAJ MAKROELEMENATA	67

5.2. GRUPNI ORGANSKO-GEOHEMIJSKI PARAMETRI I ROK EVAL PODACI	76
5.3. KARAKTERISTIKE TEČNIH PROIZVODA PIROLIZE – GRUPNI ORGANSKO- GEOHEMIJSKI PARAMETRI	81
5.4. MOLEKULSKI SASTAV ORGANSKE MATERIJE	82
5.5. <i>n</i> -ALKANI I ACIKLIČNI IZOPRENOIDI	85
5.6. HROMANI	90
5.7. ARILIZOPRENOIDI	95
5.8. STEROIDI I HOPANOIDI	96
5.9. ALKILNAFTALENI I ALKILFENANTRENI	101
5.10. SADRŽAJ TEŠKIH METALA U REFERENTNOM UZORKU ZEMLJIŠTA	103
5.11. SADRŽAJ TEŠKIH METALA U SEDIMENTIMA	105
5.12. DISTRIBUCIJA TEŠKIH METALA U UZORCIMA ZEMLJIŠTA IZ KREMANSKOG BASENA	109
5.13. ODREĐIVANJE GEOGENIH I ANTROPOGENIH UTICAJA NA ZEMLJIŠTE	110
6. DISKUSIJA	116
6.1. MINERALNI SASTAV I GEOHEMIJA SEDIMENTATA	116
6.2. SADRŽAJ I PREKURSORI ORGANSKE MATERIJE	119
6.3. KARAKTERISTIKE SREDINE SEDIMENTACIJE	123
6.4. ISTRAŽIVANJE POTENCIJALA GENERISANJA TEČNIH UGLJOVODONIKA I PROCENA USLOVA ZA POSTIZANJE RANE KATAGENEZE	126
6.5. POREKLO TEŠKIH METALA U ZEMLJIŠTU KREMANSKOG BASENA	128
7. ZAKLJUČCI	129
8. LITERATURA	132
BIOGRAFIJA	

## PRILOZI

### **Prilog A.**

Strukture arilizoprenoida identifikovane u uzorcima

### **Prilog 1.**

Izjava o autorstvu

### **Prilog 2.**

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

### **Prilog 3.**

Izjava o korišćenju

## 1. UVOD

Postoje tri osnovna faktora koja utiču na oblike sedimentacije, pa samim tim i na taloženje karbonata u jezerskim basenima: hidrologija (uključujući oticanje i dotok površinskih voda, padavine i podzemne vode), prinos sedimenata i temperaturne promene sredine taloženja (Tucker i Wright, 1990; Platt i Wright, 1991). Klima i tektonika zajednički utiču na ova tri faktora (Bohacs i dr., 2000; 2003). Imajući u vidu složenost sedimentacije u jezerskim basenima, razumevanje istorije sedimentacije iziskuje različita sedimentološka, paleontološka i geohemijska ispitivanja.

Bioproduktivnost u jezerima može da bude i deset puta veća od bioproduktivnosti u morskoj sredini, što pogoduje očuvanju organske materije (Peters i dr., 2005). To doprinosi formiranju sedimenata bogatih organskom materijom (OM).

Analiza rastvorne organske materije (bitumena) sedimenta pokazala se kao korisno sredstvo za rekonstrukciju sedimentnog okruženja. Analiza bitumena zasnovana je na identifikaciji biomarkera – organskih jedinjenja koja strukturom veoma podsećaju na prekusore biomolekula u živim organizmima. Za procenu porekla, depozicione sredine i zrelosti organske materije koriste se mnogobrojni biomarkerski parametri (na primer, Peters i dr., 2005). Osim pomenute analize, puna karakterizacija OM u sedimentnim stenama takođe zahteva i istraživanje kerogena. U slučaju nezrelog uzorka, njegov potencijal se može procenjivati simulacijom zrelosti organske materije u laboratorijskim uslovima, primenom različitih pirolitičkih ogleda (Hiuzinga i dr., 1988; Yoshioka i Ishiwatari, 2002; Parsi i dr., 2007, Budinova i dr., 2014).

Cilj istraživanja koja su obuhvaćena ovom doktorskom disertacijom bio je određivanje organskih geohemijskih karakteristika sedimenata iz centralnog dela Kremanskog basena. Ovaj basen zanimljiv je zbog specifičnog paleoreljefa, geološke podloge izgađene od serpentinita i prinosa vulkanskog matetijala koji su uticali na razvoj organske materije. Kremanski basen je do sada bio predmet isključivo geoloških ispitivanja, tako da dosadašnja istraživanja nisu obuhvatala detaljno geohemijsko ispitivanje neorganskog i organskog dela sedimenata. Na kraju, prikazan je i značaj korišćenja geohemijskih podataka sedimenata pri utvrđivanju potencijalnog zagađenja zemljišta.

Za ispitivanje neorganskog dela sedimenata primenjena je optička emisiona spektrometrija sa indukovanom kuplovanom plazmom, ICP-OES\* Za sadržaj makro elemenata primenjena je masena spektrometrija sa indukovanom kuplovanom plazmom ICP-MS†, za sadržaj mikro elemenata, rendgenska difrakcija praha, XRD‡ i skenirajuća elektronska mikroskopija SEM§ za određivanje mineralnog sastava. Za karakterizaciju organske supstance vršena su ispitivanja njenog rastvornog i nerastvornog dela. Elementarna analiza i Rok Eval (Rock-Eval) piroliza korišćene su za određivanje grupnih organsko-geohemijskih parametara, a ekstrakcija po Soksletu (Soxhlet) i hromatografija na koloni za određivanje sadržaja bitumena i ugljovodonika. Gasno-hromatografskom masenom spektrometrijom (GC-MS)\*\* analizirani su u frakciji zasićenih ugljovodonika biomarkeri *n*-alkani, izoprenoidni alifatični alkani i policiklični alkani tipa sterana i terpana, kao i aromatični ugljovodonici. Iz njihovih raspodela i obilnosti izračunat je veliki broj specifičnih organsko-geohemijskih parametara. S ciljem da se omogući detaljna procena potencijala tečnog ugljovodonika u sedimentima i da se predvide uslovi potrebni za nastajanje aktivne izvorne stene za naftu, vršeni su pirolitički ogledi na uzorcima koji nisu sadržali bitumen.

Da bi se utvrdilo da li koncentracije teških metala u uzorcima zemljišta predstavljaju prirodno stanje ili antropogeno zagađenje, primenjena je atomska emisiona spektroskopija sa indukovanom kuplovanom plazmom. Referentni uzorak je određen statističkom metodom na osnovu sadržaja teških metala šireg područja.

U teorijskom delu disertacije biće dat pregled literaturnih podataka o genezi jezerskih sedimenata, mineralnom i organskom sastavu sedimentnih stena kao i najznačajnijim geohemijskim parametrima u proceni porekla jezerskih basena i proceni zagađenja zemljišta. Takođe, predstaviće se i dosadašnja saznanja o karakteristikama jezerskih basena na teritoriji Srbije.

---

\* ICP-OES – Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry

† ICP-MS – Inductively Coupled Plasma with Mass Spectrometry

‡ XRD – X-ray Diffraction

§ SEM – Scanning Electron Microscope

\*\* GC-MS - Gas Chromatography–Mass Spectrometry

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. JEZERSKI BASENI

Jezerski sedimenti imaju veliki značaj zbog činjenice da se u njima stvaraju sirovine koje za privredu zemlje mogu da predstavljaju jedan od osnovnih energetske resursa. Proučavanje jezerskih sedimenata značajno je ne samo zbog njihove potencijalne ekonomske vrednosti, već i zbog toga što oni pružaju veliki broj podataka o uslovima koji su vladali u sredini taloženja tokom njihovog stvaranja.

Obradović i Vasić (2007), navode da prema Talbotu i Skeltsu (1989) postoje tri osnovna razloga za značajno interesovanje za jezerske sedimente. Prvo je činjenica da jezerske sekvence u nekim tipovima basena mogu sačuvati detaljnu sliku sedimentnih događaja u najranijem stadijumu cepanja kontinenata ili odnosa kontinent/kontinent. Drugo, najnovija otkrića glavnih akumulacija ugljovodonika u starim kontinentalnim basenima (Kina, Afrika i duž margina Afrike i Južne i Severne Amerike) u kojima je moguća znatna akumulacija, ali i očuvanje nafte u sedimentima – rezervoarima. Takođe, korišćenje uljnih škriljaca kao i alternativnog nalazišta tečnog ugljovodonika podstaklo je ekonomski interes za jezerske sedimente. Treće, jezerske sedimentne sekvence imaju važnost kao arhiva kontinentalne i globalne klimatske istorije. Brza depozicija i odsustvo bioturbacije sugerišu da sedimenti nekih anoksičnih jezerskih basena mogu sačuvati elemente klime koja je vladala u prošlosti, odnosno u vreme sedimentacije.

Pored značaja proučavanja jezerskih basena i sedimenata sa aspekta otkrivanja evolucije geoloških zbivanja na kontinentima i klimatskih promena, kao i prisustva tečnih i čvrstih ugljovodonika, značaj ima i pojava velikog broja ekonomski interesantnih sirovina kao što su: sedimentni zeoliti, diatomiti, gline (specijalno bentoniti), magneziti, dolomiti, borati, ležišta uglja, uljni škriljci i dr.

, fizički i hemijski aspekt procesa atmosferskog delovanja na stene, tektoniku, sortiranje tokom transporta sedimenata i dinamike sedimentacije, kao i od dijagenetskih promena (Fralick i Kronberg, 1997).

Delovi površine Zemlje koji se po fizičkim, hemijskim i biološkim osobinama razlikuju od susednih prostora nazivaju se sredine sedimentacije. Jezerski i morski

baseni predstavljaju najznačajnije akumulacione basene. Jezera su, kao jedinstveni vodno-sedimentacioni sistemi, direktno ili indirektno povezani sa svojom okolinom i kao takvi vrlo osetljivi na njene promene. Jezerski baseni su, u poređenju sa morskim, manji, plići i odlikuju se većom brzinom sedimentacije.

Najveći broj autora primenjuje podelu sredina sedimentacije na osnovu njihovog odnosa prema površini svetskog mora (Grubić i dr., 1996; Nikolić, 1984). Prema toj podeli one mogu biti: kontinentalne, morske i prelazne ili mešovite (Tabela 1).

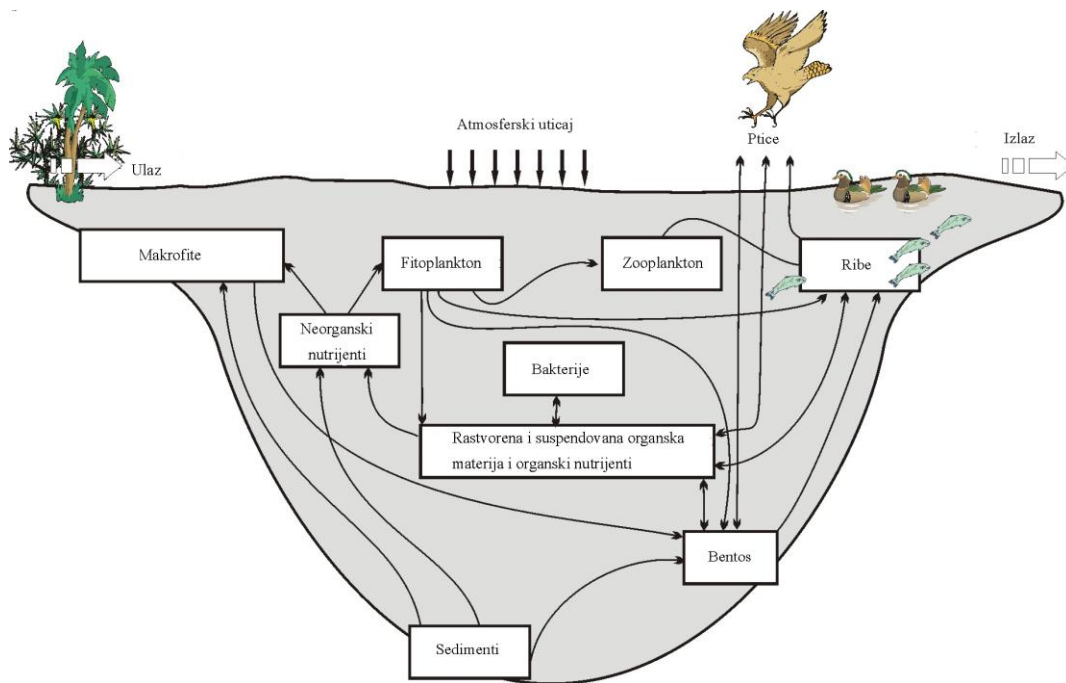
Tabela 1. Sredine sedimentacije i sedimenti koji u njima nastaju (Prikazano u: Šajnović, 2008)

Sredine sedimentacije		Vrsta sedimenata
Kontinentalne	Kopnena	Glečerski sedimenti (morene)
		Eolski sedimenti (les)
	Vodena	Potočni i rečni sedimenti (šljunak i pesak)
		Jezerski sedimenti (gline, laporci i krečnjaci)
		Sedimenti močvara (mulj, treset)
Mešovite (kontinentalno -morske)	Lagunska sredina	Evaporiti i drugo
	Delte, estuari, limani	Šljunak, pesak i mulj
Morske	Litoralna	Pesak
	Neritska	Klastično-terigeni sedimenti i sprudovi
	Batijalna	Finozrni sedimenti
	Abisalna	Muljevi

Kontinentalne sredine sedimentacije obuhvataju vodene i kopnene sredine, a nalaze se van morskih sredina. U okviru vodenih, postoje rečne, močvarne, jezerske, a u okviru kopnenih, pustinjske i ledničke sredine sedimentacije. Sedimenti koji su nastali u ovim sredinama se nazivaju kontinentalnim sedimentima. Sedimentacija je na kopnu vrlo raznovrsna i odvija se kao rezultat mnogih specifičnih procesa. Ona je određena klimom, geologijom i morfologijom regiona, ali uticaj ima i vegetacija.

Jezerski ekosistemi su karakterisani interakcijom sa okruženjem, koje obezbeđuje hranjive materije i energiju, i živim organizmima koji su u međusobnoj vezi sa protokom energije i hranjivih materija (Slika 1). Rečni tokovi i atmosfera

predstavljaju izvore novih materijala koji dospevaju u jezera. Jezera apsorbiraju sunčevu energiju i uglavnom zadržavaju nutrijente i suspendovani materijal (Slika 1).



Slika 1. Primer jezerskog ekosistema (Prikazano u: Šajnović, 2008).

Jezeri se razlikuju po starosti, veličini i obliku. Na osnovu geometrije i geneze postoje različiti tipovi jezera: mala, velika, plitka, duboka, tektonska, vulkanska, karstna, lednička, rečna, eolska, mrtvajska, priobalno-morska, veštačka i drugi. U odnosu na prtok vode jezera mogu biti otvorena i zatvorena. Otvorena jezera imaju stalne površinske pritoke i oke. Količina vode u ovim jezerima određena je balansom priliva vode, evaporacije i njenog oticanja. Zbog toga to su uglavnom jezera sa relativno stalnim nivoom i konstantnim hemijskom sastavom. Zatvorena jezera nemaju stalne pritoke nego se obično prihranjuju atmosferskim padavinama i podzemnim vodama (Grubić i dr., 1996).

Jezeri su jako osetljivi na spoljne promene pa zbog toga jedno jezero u toku postojanja može nekoliko puta da menja karakteristike. Tako na primer, otvorena jezera mogu da pređu u povremeno zatvorena i na kraju u stalno zatvorena i obrnuto. Ovo je



vrlo značajno, jer među nekadašnjim jezerima koja proučavaju geolozi, retko se javljaju jezera koja su tokom celog postojanja stalno imala iste osobine (Grubić i dr. 1996).

Jezerska sredina sedimentacije je rezultat nanosa materijala iz sliva i jezerske produktivnosti. Karakter sedimentacije i postanak raznih mineralnih sirovina zavisi od sledećih faktora: klimatskih promena, veličina jezera, površinskih i podzemnih pritoka vode, kretanja jezerske vode, evaporacije, organskog sveta i drugo. Višegodišnje promene klime značajne su u životu svih jezera. Klimatske promene mogu da dovedu do njihovog potpunog isušivanja u aridnim predelima, dok u periodima humidne klime može doći do obnavljanja jezerskih uslova na istom mestu gde su i ranije postojala. Ali postoji razlika u hemijskom režimu jezerske vode, pa se tako u jezerima sa slatkom vodom javlja druga vrsta sedimentacije, odnosno mineralnih sirovina u odnosu na jezera sa slanom vodom. U jezerima sa slatkom vodom sedimentacija je raznovrsnija, kao rezultat delovanja većeg broja faktora koji uslovljavaju karakter sedimentacije.

Rezultat sedimentacije u jezerskim basenima predstavljaju jezerski sedimenti koji se mogu podeliti na klastične, hemijske i organogene. Vrsta jezerskih sedimenata zavisi od veličine basena, intenziteta kretanja i prozračnosti vode, stepena prinosa materijala, fizičko-hemijskih osobina vode i klimatskih uslova. U priobalnim područjima, u kojima 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 (biogeni i biohemijski) sedimenti (Tabela 2; Grubić i dr., 1996). U jezerima aridnih oblasti se formiraju i soni sedimenti.

Procesi koji direktno ili indirektno utiču na stvaranje i sastav jezerskog sedimenta su: fizički (odvijaju se pod uticajem struja i talasa, uticanjem pritoka jezera ili unutar samog jezera), biološki (mogu direktno da utiču na nastajanje sedimenta ili na njegovo akumuliranje i stabilizaciju), hemijski procesi (važni su za hemijsko taloženje sedimenata od kojih su najbitniji taloženje karbonatnih sedimenata u slatkim jezerima i evaporitskih u slanim jezerima), hidrotermalni (važni su za jezera koja prihranjuju hidrotermalni izvori) i tektonski procesi (uzrok su nastajanja starih velikih jezera

Klimatski faktor je jedan od najvažnijih faktora pri stvaranju sedimentnih stena. Klima utiče na atmosferske padavine i količinu taloga, od koga zavisi i količina vode u

akumulacionim sredinama, a tim i stvaranje taloga u njima. Klimatski režim i klimatske zone utiču na izdvajanje osnovnih tipova litogeneze.

Tabela 2. Model jezeskih basena (Grubić i dr., 1996)

Geometrija	Većinom izometrijski plitak basen ali može da bude i jako izdužen i veoma dubok.
Litologija	Pretežno sitnozrni klastiti, laporci i krečnjaci. Često ima i grubozrnih klastita i evaporita.
Facije i sredine	Po osobinama sedimenata zaključuje se da su razvijene marginalne gruboklastične i deltne tvorevine, zatim fundamentalne finoklastične do karbonatne sa paralelnom laminacijom a nekada turbiditne i olistostromske.
Paleotransport	Pretežno centripetalan i jednosmeran prema najdubljim delovima basena. U marginalnom delu mogući su i dvopolni paleotokovi prema obali ili od nje.
Fosili	Slatkovodni mekušci, ostrakodi, ribe i tetrapodi. Kopnene biljke i kičmenjaci često su naplavljeni u basen. Bogat palinološki materijal. U sitnozrnim marginalnim tvorevinama može biti i uglja.
Tektonika	Jezera su obično u zonama spuštanja i to naročito uz velike gravitacione rasede ili njihove sisteme.

## 2.2. SEDIMENTNE STENE

Sedimentne stene ili taložne stene predstavljaju geološke tvorevine izgrađene od čvrstog materijala akumulirane na ili blizu površine Zemlje, u uslovima niske temperature i niskog pritiska. Nastaju fizičkim i hemijskim raspadanjem ranije stvorenih magmatskih, sedimentnih i metamornih stena, kroz dugi vremenski period. U poređenju sa uslovima nastanka magmatskih ili metamornih stena, fizičko-hemijski uslovi pri kojima se stvaraju sedimentne stene znatno su niži. One se stvaraju na temperaturama od oko  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , do oko  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , i pri relativno malim pritiscima, od 1 bara na površini pa do nekoliko stotina bara u depresijama ispunjenim vodom (Jovanović i Srećković-Batoćanin, 2006).

Sedimentne stene izgrađuju tanak površinski sloj Zemljine kore. Iako debljina tog sloja varira od 0 do 13 km, njihova prosečna debljina iznosi 2,2 km, 1,8 km na kontinentalnom pojasu i od 1,2 do 3 km na dnu okeana (Grubić i dr., 1996). Proces obrazovanja sedimentnih stena naziva se litogeneza.

Od sedimentnih stena u Zemljinoj kori su najviše rasprostranjene pelitske (gline, glinci), psamitske (peskovi, peščari) i karbonatne (krečnjaci, dolomiti) stene. Smatra se da one čine preko 95 % svih sedimentnih stena.

Da bi došlo do stvaranja sedimentne stene potrebno je da se ostvari niz uslova. Čvrste stene Zemljine kore, izložene dejstvu površinskih sila (atmosferilije, temperaturne oscilacije, vetar, flora i drugo) podležu tzv. površinskom raspadanju. Od kompaktnih stena nastaju rastresite mase koje trpe duži ili kraći transport. Transport se najčešće odvija vodom, u manjoj meri vetrom ili ledom. Pri transportu vodom dolazi do delimičnog rastvaranja stena. Rastvorni i nerastvorni deo stena biva istaložen kada oslabi snaga transportnog sredstva. Očvršćavanje ovih istaloženih stena odigrava se kasnije, u stadijumu dijageneze, kada se od nevezanih obrazuju vezani sedimenti. Da bi došlo do stvaranja čvrste sedimentne stene moraju se sukcesivno ostvariti sledeći uslovi (Jovanović i Srećković-Batoćanin, 2006):

- površinsko raspadanje,
- transport,
- taloženje (sedimentacija) i
- dijageneza (litifikacija, očvršćavanje).

### *Površinsko raspadanje*

Površinsko raspadanje je skup procesa pri kojima se stena razara. Vrsta i brzina površinskog raspadanja zavisi od sastava i strukture stene, ali i od karaktera fizičko-hemijskih uticaja kojima je izložena i dužine trajanja tih procesa. Površinsko raspadanje može biti *fizičko*, *hemijsko* i *biološko*. U daljem tekstu će biti prikazano samo fizičko i hemijsko raspadanje. Iako su različiti, ova dva procesa u prirodi najčešće deluju zajedno, pri čemu fizičko raspadanje znatno olakšava hemijske procese i obratno. Fizičko raspadanje je najjače na ogoljenim terenima, bez humusa i vegetacije, dok je hemijsko u pokrivenim terenima, bogatim vodom.

Fizičko raspadanje stena, ili mehaničko raspadanje nastaje (Jovanović i Srećković-Batoćanin, 2006):

- kolebanjima dnevnih temperatura,
- kristalizacijom soli u mikroprslinama stena,
- rastom korenja biljaka,
- zamrzavanjem vode u kapilarima,
- mehaničkim struganjem stena usled kretanja glečera,
- delovanjem talasa duž obala, abrazija,
- lomljenjem i trenjem prilikom transporta vodom.

Prilikom fizičkog raspadanja, koje je uglavnom prouzrokovano kolebanjem temperature, usled različitih vrednosti koeficijenta širenja pojedinih minerala-sastojaka stena, slabi kohezija među sastojcima, stvaraju se prsline i pukotine u koje zalazi voda i širi ih prilikom mržnjenja. Ponavljanjem ovog procesa više puta dolazi do dekompozicije stene. Fizičkom raspadanju, s druge strane, doprinose svojim razaračkim radom mora i reke.

Fizičko raspadanje zavisi i od klime. Razlikuju se četiri regiona:

- regioni sa nivalnom klimom - gde se javljaju padavine u vidu snega a normalna temperatura je ispod 0 °C. Fizičko raspadanje predstavlja mehaničko struganje stena pri pokretima lednika. Razorno dejstvo mraza moguće je u fazama otapanja i zamrzavanja. Ovaj tip klime javlja se u polarnim područjima ili na visokim planinama.

- regioni sa humidnom klimom – gde je veća količina vodenog taloga od količine vode koja ispari. Voda teče po površini terena, prikuplja se u depresijama ili otiče u more. Stvaranje debelog humusnog pokrivača uslovljeno je bujnom vegetacijom. Hemijsko raspadanje je intenzivno, a fizičko podređeno. Ovaj tip klime javlja se u tropskim područjima i područjima tajgi.

- regioni sa aridnom klimom – javljaju se visoke temperature. Količina atmosferskog taloga manja je od količine vode koja ispari. U ovim oblastima tekuće vode ima samo povremeno, vegetacija je slaba, a humusni pokrivač mali ili skroz odsutan. Fizičko raspadanje je intenzivno, hemijsko podređeno. Ovaj tip klime karakterističan je za pustinska i polupustinska područja.

- regioni sa sezonskom klimom - oblasti u kojima se smenjuju periodi sa mnogo padavina, humidni uslovi, i periodi sa malo padavina, aridni uslovi. Fizičko i hemijsko raspadanje se menja i međusobno obnavlja omogućavajući najpotpuniju kombinaciju ova dva tipa raspadanja. Ovaj tip klime zastupljen je u toplim priobalnim pojasevima.

Hemijsko raspadanje stena odvija se rastvaranjem minerala u stenama pod dejstvom vode, kiseonika, raznih kiselina, gasova i organske materije (Jovanović i Srećković-Batoćanin, 2006). Voda je najvažniji rastvarač u prirodi. Rastvaračka sposobnost vode zavisi od njene kiselosti, sadržaja ugljene kiseline, kiseonika, itd. Značajnu ulogu u hemijskom raspadanju imaju i humidne kiseline koje se stvaraju pri razlaganju biljnih ostataka u kori raspadanja. Iako su slabe, ove kiseline napadaju i silikate i u dugom vremenskom periodu vrše njihovo razlaganje.

Za hemijsko raspadanje stena bitna je i temperatura vode. Rastvaračka sposobnost raste sa povećanjem temperature (osim za gasove). Rastvorljivost minerala je različita. Pojedini minerali se brzo i lako rastvaraju, kao na primer kamena so ili sulfati, dok se drugi rastvaranju znatno duži, na primer karbonati, feldspati itd. Postoje minerali koji su veoma otporni na hemijsko raspadanje i koji ostaju nerastvoreni, na primer liskuni, granati itd.

Intenzitet hemijskog raspadanja zavisi i od površine stene koja je izložena dejstvu razaranja. Tako kompaktna i uglačana stenska masa teže podleže hemijskom (i fizičkom) raspadanju nego neravna stenska masa sa prslinama.

Fizičkim i hemijskim raspadanjem od kompaktne stene obrazuju se ostatak raspadanja (ili mehanički detritus) i rastvor raspadanja. Ostatak raspadanja predstavlja odlomke stena nastalih fizičkim razarenjem. On se transportuje zavisno od veličine čestica i snage transportnog sredstva, vode, vetra, gravitacije kada se stvaraju klasti različite veličine drobina, šljunak, pesak, prašina i glina. Rastvor raspadanja čine rastvoreni minerali i koji se mogu transportovati daleko od mesta odakle potiču.

### *Transport*

Odlomci stena i rastvor raspadanja se nakon površinskog i hemijskog raspadanja, transportuju u nova, niža područja (Jovanović i Srećković-Batočanin, 2006). Gravitacijom se transport klastičnog materijala vrši na strmim padinama brda i planina. Komadi stena koji su kratko transportovani gravitacijom nazivaju se eluvijalni nanos.

Transport vodom zavisi od brzine vodenog toka i karaktera fragmentiranog materijala. Krupnozrni materijal se javlja u gornjem toku brzih reka, planinskim potocima i bujicama. Materijal srednjeg zrna nose reke srednje brzine dok najsitniji materijal putuje vrlo daleko (često biva donešen u mora). Materijal transportovan vodom i istaložen na mestu gde snaga transportnog sredstva prestaje naziva se aluvijalni nanos.

Uloga vetra kao transportnog sredstva posebno je značajna u oblastima sa oskudnom vegetacijom i sušnom klimom (pustinje i stepe); dok je značajna i za prenošenje fino zrnog vulkanskog materijala koji je erupcijom izbačen na velike visine. Taloženjem materijala transportovanih vetrom stvaraju se eolski sedimenti.

Ledom se transport izvodi u polarnim oblastima ili na vrlo visokim planinama, preko 3000 m, gde ima glečera. Glečeri transportuju veoma krupne blokove stena, zapremine i do nekoliko desetina kubnih metara koje voda ne može da nosi. Po zaustavljanju, glečera, zajedno se talože blokovi stena, sitniji komadi i glinovita frakcija. Sedimenti nastali kretanjem leda predstavljaju glacijalne sedimente.

## *Sedimentacija*

Taloženjem iz vode ili vazduha sakuplja se sedimentni materijal od koga postaje stena (Protić, 1984).

Iz vode se taloži klastičan materijal i materija koja se nalazi u vidu jonskih ili koloidnih rastvora. Kao jonski rastvori, hidroksidi, karbonati, sulfati putuju kalijum, natrijum, kalcijum, magnezijum, a kao koloidi, u obliku hidroksida, aluminijum, gvožđe, silicijum. Taloženje jonskih rastvora nastaje usled prezasićenja pojedinih komponenti koje se neprekidno dovode u rastvor, promene vrednosti pH i uklanjanjem pojedinih elemenata koji su povećavali rastvorljivost ili isparavanjem rastvarača. Do taloženja može doći i usled promene temperature vode i promene pritiska gasova koji povećavaju rastvorljivost. Izluživanje iz koloidnih rastvora odvija se koagulacijom, pošto se ukloni zaštitni naelektrisani omotač od molekula vode koji sprečava koagulaciju. Ovo se najčešće dešava dovođenjem suprotno naelektrisanih koloidnih čestica ili delovanja jakih elektrolita ako su prisutni u rastvoru. Taloženje koloidnih rastvora nastaje i isušivanjem ili mehaničkim razbijanjem naelektrisanog omotača. Iz vazduha se taloži samo klastičan materijal.

## *Dijageneza (očvršćavanje)*

Dijageneza ili očvršćavanje predstavlja niz procesa u kojima se bez značajnijeg povišenja pritiska ili temperature rastresiti sediment ili hemijski talog prevodi u kompaktnu sedimentnu stenu (Jovanović i Srećković-Batoćanin, 2006). Dijageneza može biti dugotrajan proces zbog čega u prirodi postoje svi prelazi od nevezanih preko poluvezanih do vezanih sedimentnih stena. Očvršćavanje hemijskih sedimenata, jonskih ili koloidnih rastvora dešava se istovremeno sa njihovim obaranjem. Odlomci stena nakon prestanka transporta vezuju se sitnijim materijalom i postaju čvrste stene.

Brzina očvršćavanja zavisi od nekoliko faktora. To su postojanje slabog pritiska koji vrši zbijanje čestica (smanjenja međuprostora zrna a time i manje zapremine sedimenta), istiskivanje vlage ili dehidratacije sedimenta što dovodi do gubitka plastičnosti i vlažnosti u sedimentu i cirkulacija vode sa rastvorenim solima koje se izlužuju u međuprostore vezujući zrna i stvarajući kompaktnu stenu.

Struktura i sastav sedimenata zavise od 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 odrede faktori koji su imali najviše uticaja tokom njihovog nastanka. Zbog činjenice da je organska supstanca geosfere skoncentrisana i sačuvana u sedimentnim stenama, ovaj tip stena je od posebnog interesa za organsko-geohemijska ispitivanja.



### 2.3. MINERALNI SASTAV SEDIMENTNIH STENA JEZERSKIH BASENA

Prema načinu postanka sedimentne stene dele se na tri velike grupe:

- *klastične sedimentne stene*, mehaničke sedimente, ili terigene sedimente koji nastaju od odlomaka stena i minerala;
- *hemijske sedimentne stene*, koje nastaju taloženjem iz rastvora i
- *organogene sedimentne stene* u čijem stvaranju glavnu ulogu imaju biljni ili životinjski organizmi.

#### Klastične (mehaničke) sedimentne stene

Klastične sedimentne stene su najrasprostranjenije sedimentne stene Zemljine kore. One su nastale transportom i sedimentacijom odlomaka stena i minerala. Podela klastičnih sedimentnih stena zasniva se na veličini klasta na osnovu kojih su podeljeni na psefite, čija krupnoća zrna prelazi 2 mm (ovoj grupi pripadaju drobina i breča, šljunak i konglomerat), psamite, krupnoće zrna između 0,05-2 mm (ovoj grupi stena pripadaju pesak i peščar), alevrite, krupnoće zrna od 0,005-0,05 mm (gde spada prah i alevrolit) i pelite, krupnoće zrna ispod 0,005 mm (gde pripada glina i glinci). Posebno mesto zauzimaju piroklastične stene. Poreklo ovog materijala je vulkansko, ali način nastanka je tipičan za klastične sedimentne stene.

#### Hemijske sedimentne stene

Hemijske sedimentne stene nastaju iz pravih ili koloidnih rastvora i većim delom se sastoje iz autigenih sastojaka. Vreme i mesto taloženja hemijskih sedimenata zavisi od koncentracije rastvora, temperature, pritiska i dužine trajanja procesa. U hemijske sedimente spadaju, karbonati, evaporiti, silicijske sedimentne stene i gvožđevite sedimentne stene.

## Organogene sedimentne stene

Organogene (biogene, biohemijske) sedimentne stene nastaju taloženjem ljuštura makro ili mikroorganizama (zoogeni sedimenti) ili od ostataka biljaka (fitogeni sedimenti). Od zoogenih sedimentata najvažniji su krečnjaci i dolomiti. Ovoj grupi stena pripadaju, na primer, pisaća kreda i silicijski sedimenti (rožnaci). U organogene (fitogene) sedimente spada ugalj, a delimično i nafta i asfalt.

Taloženje klastičnih sedimentata zavisi od hidrodinamičkih, odnosno dinamičkih uslova sredine taloženja, dok taloženje rastvorenih materija zavisi od čitavog niza fizičko-hemijskih procesa, koji su određeni salinitetom, temperaturom, vrednostima pH i Eh (oksidoredukcionog potencijala). Sedimentacija karbonata, vrlo rasprostranjenih sedimentnih stena, mnogo je intenzivnija u toplim morima, gde je zasićenost kalcijum karbonatom veća nego u hladnijim vodama.

Sedimenti su složeni organsko-mineralni kompleksi i odlikuju se različitim mineralnim sastavom. Taloženje rastvorenih supstanci zavisi od čitavog niza fizičko-hemijskih faktora, pri čemu su među najznačajnijima oksidaciono-redukциони uslovi sredine taloženja. O redoks karakteristikama sedimentacione sredine može se 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 i dr., 1995; Cullers i Podkovyrov, 2000).

Minerali sedimentnih stena dele se na alotigene i autigene. Alotigeni minerali su već ranije formirani i na mesto sedimentacije dospevaju u čvrstom stanju. Tu spadaju kvarc, muskovit, feldspat i cirkon (Tabela 3). Autigeni minerali nastaju prilikom nastanka same stene. Najčešći autigeni minerali su alumosilikati, oksidi i hidroksidi, gline, karbonati, sulfati i sulfidi (Tabela 3).

Detanjnije su u nastavku prikazane samo stene i minerali koje se javljaju u Kremanskom basenu čiji su sedimenti ispitivani u ovoj disertaciji.

*Laporci* predstavljaju mešovite sedimentne stene izgrađene od čestica gline i karbonata. Procenat karbonata u ovim stenama varira od 35 do 65 % (po nekim autorima od 25 do 75 % (Jovanović, Srećković-Batočanin, 2006). Sa smanjenjem udela

ovog sastojka, laporci prelaze u laporovite gline, a sa povećanjem sadržaja karbonata u laporovite krečnjake. Laporci se stvaraju u morskim i jezerskim basenima uz istovremeno taloženje karbonatnog i glinovitog materijala. Slatkovodni laporci se uglavnom nalaze u malim jezerima, dok se morski laporci najčešće nalaze u asocijaciji sa morskim glinovitim škriljcima i krečnjacima. Tipični laporci su mekani, mnogi od njih se dezintegrišu u vodi, dok dejstvom razblažene hlorovodonične kiseline dolazi do brzog rastvaranja kalcijum karbonata. U nekim laporcima karbonat je prisutan u obliku ljuštura ili finog praha pomešanog sa glinom.

*Minerali glina* su grupa minerala koja je jedan od najzastupljenijih komponenata u izgradnji sedimentnih stena litosfere, u kori raspadanja i u zemljištu na kome rastu biljke. Ova grupa minerala poseduje najizraženija adsorpciona svojstva i zbog toga su veoma značajni kao katalizatori promena organske supstance. Uglavnom nastaju raspadanjem feldspata u površinskim uslovima, ili dejstvom toplih, hidrotermalnih voda na pojedine grupe magmatskih stena. Male su tvrdoće, 1-2, gustine oko  $2,6 \text{ g/cm}^3$ . U grupi minerala glina razlikuje se nekoliko vrsta među kojima su najvažnije: kaolinit, montmorionit i ilit.

Kaolinit po hemijskom sastavu je hidratizirani alumosilikat  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ . Zbog gustog pakovanja jona u rešetki kod ovog minerala ne postoji mogućnost infiltracije vode i drugih materija u rešetku. To je razlog zašto kaolinit ne menja zapreminu, tj ne bubri i ne vrši izmenu jona. On nastaje preobražajem feldspata, ili liskuna koji su bitni minerali magmatskih stena (granita, kvarcmonconita, granodiorita itd.) i metamorfnih stena (gnajseva, mikašista i drugih stena koji sadrže feldspate). Ovaj mineral se takođe stvara i sedimentno, u vlažnim klimatskim uslovima, u kiseloj sredini pa se često prisutan u barskim i jezerskim slatkovodnim sedimentima.

Tabela 3. Najznačajniji alotigeni i autigeni minerali (Prikazano u Šajnović, 2008)

Alotigeni minerali	Autigeni minerali	
Kvarc $\text{SiO}_2$	Kalcit $\text{CaCO}_3$	
Plagioklasi <sup>††</sup>	Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	
K-feldspat $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	Analcim $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	
Liskun <sup>‡‡</sup>	Sirlezit $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$	
Amfiboli <sup>§§</sup>	Ilit – smektit $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$	
Cirkon $\text{ZrSiO}_4$	Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	
Pirokseni <sup>***</sup>	Hlorit $(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$	
Granati <sup>†††</sup>	Evaporiti	Trona $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Anhidrit $\text{CaSO}_4$
Magnetit		Tenardit $\text{Na}_2\text{SO}_4$
		Polihalit $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4$
Sfen		Halit $\text{NaCl}$
Rutil		Silvin $\text{KCl}$
Turmalin		Karnalit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<sup>††</sup> plagioklasi – izomorfne smeše Na i Ca alumosilikata

<sup>‡‡</sup> liskun – opšta hemijska formula liskuna je  $\text{X}_2\text{Y}_{4-6}\text{Z}_8\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$ , gde X može biti K, Na, Ca, ili dosta ređe Ba, Rb, Cs, Y je najčešće Al, Mg, Fe, ili pak Mn, Cr, Ti, Li, dok Z označava Si, Al,  $\text{Fe}^{3+}$  ili Ti.

<sup>§§</sup> amfiboli – minerali složene strukture, najčešće se nalaze u magmatskim stenama.

<sup>\*\*\*</sup> pirokseni – opšta hemijska formula piroksena je  $\text{XY}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$  gde X predstavlja Ca, Na,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg, mada može biti i Zn, Mn, Li, dok Y označava Cr, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , Mg, Mn, Ti, Sc ili V.

<sup>†††</sup> granati – su silikati gvožđa, magnezijuma, kalcijuma, mangana, opšte formule  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$  gde A označava Ca, Mg, Fe, Mn, B može biti Al, Fe, ređe Cr, V, Zr.

Montmorionit je hidratizirani aluminosilikat,  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  pri čemu je deo aluminijuma zamenjen sa Mg i/ili gvožđem. Nastaje površinskim raspadanjem stena, tufova, ili bazičnih magmatskih stena. Montmorionit nastaje u alkalnoj sredini, najčešće u marinskoj sredini iz rastvora bogatih natrijumom, zemnoalkalijama i dvovalentnim gvožđem. Naslage montmorionita nastale alteracijom bazičnih ili neutralnih tufova nazivaju se bentoniti.

Ilit je po strukturi sličan liskunima, po hemijskom sastavu bliži je mineralima glina. Nastaje raspadanjem feldspata i muskovita u alkalnoj sredini ili rekristalizacijom glinovitih minerala. Važan je sastojak glinaca, laporaca i zemljišta.

*Karbonati* predstavljaju značajne petrogene minerale. Najznačajniji minerali među njima su kalcit, dolomit i magnezit.

Kalcit je po hemijskom sastavu karbonat kalcijuma ( $\text{CaCO}_3$ ). Javlja se u pločastim kristalima, ali gradi i agregate u kojima su zrna nepravilnog oblika. Kristališe romboedarski. Bezbojan je i u tankim kristalima staklasto providan. Može biti ružičast, zelen, crven, ako sadrži organsku materiju tamnosiv do crn. Tvrdoće 3, gustine 2,7 do 2,9  $\text{g/cm}^3$ . Staklastog je sjaja i savršene cepljivosti. Burno reaguje sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom, po čemu se lako razlikuje od drugih karbonata. Nastaje taloženjem iz vode koja sadrži lako rastvorljiv  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , snižavanjem temperature ili absorpcijom  $\text{CO}_2$  koje biljke uzimaju apsorbiraju, kristalizacijom iz prezaćenih rastvora sa kalcijum karbonatom, biogeno, gde ulazi u sastav ljuštura životinja ili biljaka. U površinskim uslovima kalcit se lako rastvara i prelazi u kalcijum hidrokarbonat koji se transportuje i obara kada se dostignu povoljni uslovi. Kalcit je bitan sastojak krečnjaka, laporaca i mermera.

Dolomit je po sastavu  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , pri čemu sadržaji kalcijuma i magnezijuma variraju. Ima savršenu cepljivost i staklastog je sjaja. Boje je bele, tvrdoće 3,5-4, gustine oko 2,6  $\text{g/cm}^3$ . Rastvara se tek u zagrejanoj hlorovodoničnoj kiselini, po čemu se razlikuje od kalcita. Postaje na razne načine. Najviše se stvara metasomatski pri dijagenetskim procesima dejstvom Mg rastvora na kalcijum-karbonatske stene. Dolomit gradi stenu koja se takođe naziva dolomit.

Magnezit je magnezijumov karbonat,  $\text{MgCO}_3$ . Značajniji je kao rudni nego petrogeni mineral. Boje je bele, javlja se u sitnozrnim, jedrim agregatima sa karakterističnim školjkastim prelomom. Tvrdoće je 3,5 do 4,5, gustine od 3 do 3,5

g/cm<sup>3</sup>. Nastaje transformacijom ultrabazičnih stena, tj. olivina uz prisustvo CO<sub>2</sub> ili sedimentno. Najčešće gradi žice debljine do nekoliko desetina santimetara u peridotitima (tzv. žični magnezit) ili slojeve, zajedno sa drugim karbonatima i mineralima glina.

*Tuf* ili vezan vulkanski pepeo je najsitniji pirokslastični materijal, sličnog hemijskog sastava odgovarajućoj vulkanskoj steni. Tuf je izgrađen od uglastih fragmenata stena, petrogenih minerala i/ili od fragmenata vulkanskog stakla. Ime nosi prema vrsti stene koja je fragmentirana, na primer: andezitski tuf, kvarclatitski tuf, riolitski tuf. Vezivanje tufova najčešće se vrši zbijanjem čestica pod pritiskom viših masa. Vrlo se često, međutim, događa da se vezivanje vrši slepljivanjem čestica usled preliivanja tufa novodošlom lavom. Tada su kompaktni i teško se razlikuju od normalnih lava te ih mnogi istraživači na terenu determinišu kao lave.

Najčešće promene tufova su silifikacija i pretvaranje u glinovite minerale. Kada vulkanski pepeo i prašina padnu u basen u kojem se vrši normalna sedimentacija tada se meša sa glinovitim materijalom, peskom, šljunkom. Novonastale stene izgrađene od vulkanoklastičnog, a delom i od sedimentnog materijala i nazivaju se *tufiti*. Količina vulkanskog materijala u ovim stenama jako varira, od 30 do 90%.

## 2.4. ORGANSKA SUPSTANCA SEDIMENTNIH STENA JEZERSKIH BASENA

Celokupna organska supstanca sedimentih stena Zemljine kore vodi poreklo od organske supstance iz biosfere. Transformacije organske supstance u biosferi i geosferi čine ciklus ugljenika u prirodi. U geosferi se nalazi oko 2000 hiljade puta više organske supstance nego u biosferi. To je posledica akumulacije organske supstance kroz dugo geološko vreme koje se meri milionima godina. Prosečna količina organske supstance u sedimentnim stenama je svega oko 0,7 % (Tissot i Welte, 1984; Jarvie, 1991).

Organsku supstancu sedimentnih stena čini najvećim delom kerogen, a mnogo manjim delom oblik koje se naziva bitumen. Kerogen je složena, homogena, makromolekulska supstanca, različitog sastava i strukture. Definiše se kao oblik organske supstance geosfere koji je nerastvoran u organskim i neorganskim rastvaračima. Nerastvorljivost kerogena je posledica veličine i strukture njegovih molekula. Njegove molekulske mase mogu biti i do nekoliko hiljada.

Bitumen predstavlja rastvorni deo organske supstance. Deo organskog ugljenika koji je predstavljen bitumenom najčešće iznosi svega 0,1 – 0,2 % (Tissot i Welte, 1984; Jarvie, 1991). Međutim, sa organsko-geohemijskog aspekta on ima veliki fundamentalni značaj: sadrži biološke markere koji su po svojoj strukturi isti ili slični jedinjenjima koja su izolovana iz živog sveta.

Sedimentna organska supstanca može biti:

- *autohtona* - poreklom iz sedimentacione sredine,
- *alohtona* - koja dolazi sa strane, i
- *pretaložena* - potiče od raspadanja starih sedimenata.

Organska supstanca jezerskih sedimenata vodi poreklo od viših kopnenih biljaka i vodenih organizama. U mladim jezerskim sedimentima ona je podložna promenama. Uslovi koji vladaju tokom geološke evolucije basena mogu se u značajnoj meri menjati, a te promene mogu da se utvrde ispitivanjem strukture i sastava sedimenata (Ng i King, 2004). Za tu svrhu najviše se primenjuje analiza biomarkera i parametri koji se izračunavaju iz njihove raspodele i obilnosti. Kada se govori o jezerskim sedimentima, na osnovu prisustva i raspodele pojedinih biomarkera mogu se dobiti informacije o salinitetu, alkalitetu i drugim fizičko-hemijskim i biološkim osobinama sredine u kojoj

su stvarani (Fu i dr., 1990; Lüniger i Schwark, 2002; Ng i King, 2004; Rushdi i dr., 2006; Sari i Aliev, 2006; Lü i dr., 2007).

### *Biomarkeri bitumena*

Kao što je već navedeno, bitumen je rastvorni oblik organske supstance u sedimentim stenama. Predstavlja vrlo složenu smešu organskih jedinjenja (Tabela 4). Bitumen se nalazi u sedimentima u vrlo malim količinama. Međutim, u organsko geohemijskim studijama posvećuje mu se velika pažnja, pošto u sebi sadrži biološke markere (skraćeno biomarkere). To su dijagenetski proizvodi koji su u odnosu na svoj biološki prekursor pretrpeli minimum strukturnih i stereochemijskih promena. Na osnovu njihovog prisustva može da se proceni prekursori materijal, a na osnovu intenziteta promena, može da se proceni stepen zrelosti, odnosno stepen maturisanosti celokupne sedimentne organske supstance. Najviše korišćeni biološki markeri su *n*-alkani, izoprenoidni alkani, policiklični alkani tipa sterana i terpana i aromatični steroidi (Tabela 5; Vitorović i Jovančićević, 2005).

### *n-Alkani*

*n*-Alkani su najzastupljeniji ugljovodonici u većini bitumena recentnih i starih sedimenata i u nafatama. U dosadašnjim organsko-geohemijskim ispitivanjima su najdetaljnije proučeni (Tissot i Welte, 1984; Peters i dr., 2005).

*n*-Alkani u frakcijama zasićenih ugljovodonika bitumena i nafte grade homologe niz u različitim opsezima, a najčešće od C<sub>12</sub> do C<sub>35</sub>. Većina *n*-alkana iz uzoraka različitih, odnosno svih geoloških doba, nastala je od jedinjenja ćelijskih membrana bakterija i algi, (fosfo- i sfingolipidi), od polimetilenskih biopolimera koje biosintetišu mikroalge (Tegelaar, 1989), kao i od voskova iz vaskularnih ostataka biljaka (Hedberg, 1968).



Tabela 4. Frakcije bitumena i njihovi najvažniji sastojci

Frakcija	Sastojci
Zasićeni ugljovodonici	<i>n</i> -Alkani Izoprenoidni alkani i ugljovodonici sa račvastim nizom Aliciklični alkani, uključujući sterane, diterpane i triterpane
Aromatični ugljovodonici	Aromatični ugljovodonici Naftenoaromatični ugljovodonici Manji molekuli sa sumporom
Smole (NSO-polarna frakcija)	Porfirini Više masne kiseline i alkoholi Alifatični i ciklični ketoni Sumporna alifatična i aromatična jedinjenja
Asfalteni	Kondenzovana aromatična jedinjenja sa velikim brojem heteroatoma

Tabela 5. Najvažniji biološki markeri i njihovi biološki prekursori

Biološki markeri	Prekursori
<i>n</i> -Alkani (>C <sub>22</sub> )	Voskovi kopnenih biljaka
<i>n</i> -Alkani (C <sub>17</sub> , C <sub>22</sub> )	Lipidi algi
Izoprenoidi (<C <sub>20</sub> )	Hlorofil
Izoprenoidi (>C <sub>20</sub> )	Lipidi ili hlorofil algi
Porfirini	Hlorofil
Sterani	Steroidi
Triterpani	Bakterijski triterpenoidi
Diterpani	Ugljovodonici biljnih smola
Nafteno-aromatična jedinjenja	Steroidi, triterpenoidi

Na osnovu raspodele pojedinih članova homologog niza *n*-alkana može da se proceni stepen termičke maturanosti i poreklo, odnosno tip prekursorskog organskog materijala, celokupne ispitivane organske supstance. Na primer, nafte nastale iz jezerskih izvora karakterišu se velikim udelom dugolančanih *n*-alkana u opsegu od C<sub>25</sub> do C<sub>35</sub> sa izrazitom dominacijom neparnih homologa. U nematurisanoj organskoj supstanci veći je udeo neparnih *n*-alkana u poređenju sa parnim (Gelpi i dr., 1970). U bitumenima marinskog porekla, i u većini nafti, *n*-alkani imaju ujednačenu raspodelu neparnih i parnih homologa. Maksimum im je na nižim članovima, najčešće C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub>. Parametar koji pokazuje kakva je raspodela između neparnih i parnih homologa *n*-alkana naziva Carbon Preference Index (CPI), i najčešće se izračunava pomoću sledeće jedančine:

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

U literaturi se može pronaći veliki broj primera raspodela *n*-alkana geoloških uzoraka. Tako, na primer, dominacija *n*-alkana sa neparnim brojem ugljenikovih atoma između *n*-C<sub>15</sub> i *n*-C<sub>19</sub> u ordovicijumskim stenama posledica je prisustva marinske cijanobakterije ili alge *Gloeocapsomorpha prisca* (Hoffmann, 1987).

*n*-Alkani u frakciji zasićenih ugljovodonika mogu da se analiziraju primenom gasne hromatografije (GC). Ukoliko se nalaze u manjim količinama, efikasnija je tehnik gasne hromatografije u kombinaciji sa masenom spektrometrijom (GC-MS). U tom slučaju koristi se jon *m/z* 71.

### *Izoprenoidni alkani*

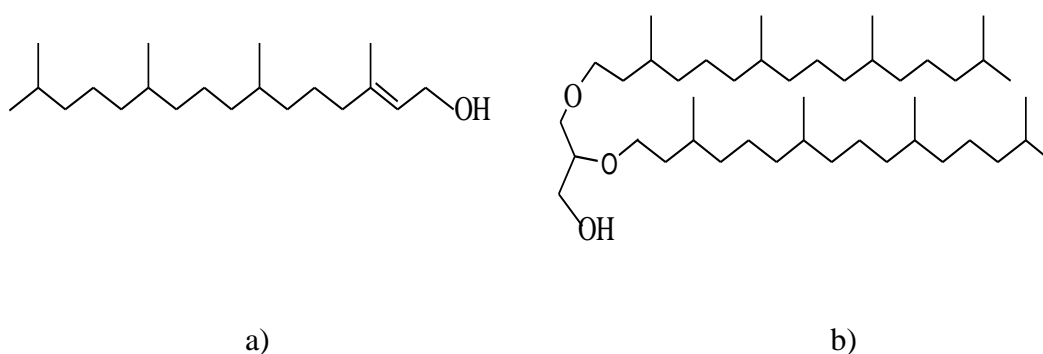
Gasnohromatografskom tehnikom frakcija zasićenih ugljovodonika uspešno se analiziraju u većini bitumena i nafti i izoprenoidni alifatični ugljovodonici. Oni mogu biti regularni i neregularni, zavisno od toga da li su izoprenske jedinice (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) vezane "glava-rep", "rep-rep" ili "glava-glava" izoprenskim vezivanjem.

Najpoznatiji regularni izoprenoidni alkani su pristan (C<sub>19</sub>) i fitan (C<sub>20</sub>). Oni su najzastupljeniji u nafti i u bitumenima. Izoprenoidni alkani C<sub>18</sub> (norpristan) i homolog

članovi niza od C<sub>21</sub> do C<sub>25</sub> nalaze se u naftama i bitumenima sedimenata u relativno maloj količini.

Odnos relativnih koncentracija pristana i fitana koristi se kao pouzdan dijagenetski parametar u cilju procene oksido-redukcionih uslova pri taloženju. Naime, pošto u oksidacionoj sredini od fitola (izoprenoidnog alkohola hlorofila, Slika 2a; Tissot i Welte, 1984; Peters i dr., 2005) pristan postaje brže od fitana, odnos Pr/Fit (veći od jedinice) ukazuje na zaključak da je organska supstanca staložena u pretežno oksidacionoj sredini. Veća količina fitana ukazuje na redukcionu taložnu sredinu.

Prema nekim autorima fitan može da vodi poreklo i od lipida *Methanogenic* (Rowland, 1990), *Halophilic archaea* (Anderson i dr., 1977) i difitanilglicerol, arhaeol (Slika 2b). S duge strane, postoje dokazi da je jedan od mogućih izvora pristana tokoferol (Goossens i dr., 1984).



Slika 2. Strukturna formula fitola (a) i arhaeola (b).

Odnos relativnih koncentracija pristana i fitana (Pr/Fit) koristi se takode i za procenu maturisanosti oranske supstance, budući da u toku maturacije pristan postaje brže od fitana, a i za procenu saliniteta taložne sredine. Naime, poznato je da u takvim sredinama fitan dominira u odnosu na pristan (Vitorović i Jovančićević, 2005).

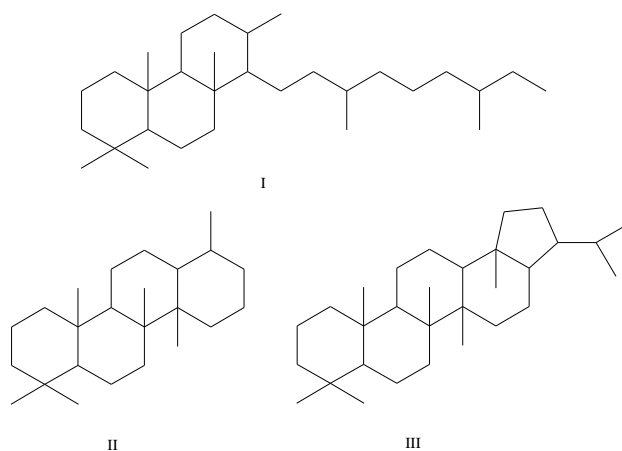
Vrlo poznata i često prisutna komponenta u bitumenima i naftama je neregularni izoprenoidni alkan skvalan. Skvalan se sastoji od dve C<sub>15</sub> izoprenske jedinice povezane rep-rep vezom. U organsko-geohemijskoj literaturi *Archaea* navodi kao glavni izvor ovog jedinjenja (ten Haven i dr., 1988; Grice i dr., 1998).

Ukoliko se izopenoidi u frakcijama zasićenih ugljovodnika nalaze u malim količinama, pa GC analiza se pokaže nedovoljnom za njihovu analizu, onda se primenjuje GC-MS tehnika, i to SIM metoda ( $m/z$  183).

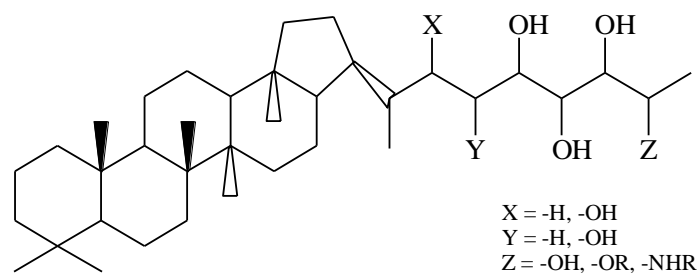
### *Terpani*

Kao što je prikazano u Tabeli 5, u grupu najpoznatijih biomarkera ubrajaju se i terpani. Najzastupljeniji među njima su pentaciklični triterpani. Najveći broj ovih geolipidnih jedinjenja priprada seriji hopana (Slika 3<sub>III</sub>).

Sa biohemijskog aspekta gledano, za hopanoide se može reći da su "najobilniji prirodni proizvod na Zemlji" (Ourisson i Albrecht, 1992). Prokariotski organizmi i biljke su najčešći njihov pekursor i uglavnom vode poreklo od aerobnih bakterija (Farrimond i dr., 1998). Nalaze se i u papratima, mahovinama i gljivama (Mahato i Sen, 1997). Hopanoidi u bakterijama su najčešće u formi bakteriohopanpoliolai (BHP, Slika 4).



Slika 3. Triciklični (I), tetraciklični (II) i pentaciklični terpani (III).

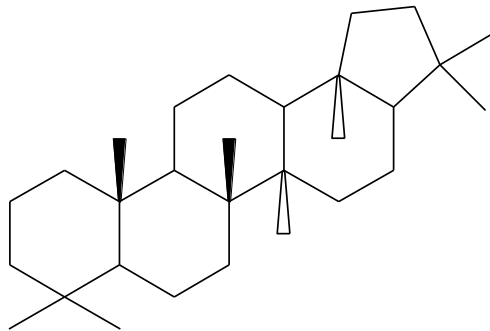


Slika 4. Struktura bakteriohopanpoliola (BHP).

Pored hopana koji se ubrajaju u pentaciklične triterpane, u bitumenima i naftama se nalaze i triciklični i tetraciklični diterpani (Slika 3<sub>I</sub> i 3<sub>II</sub>). Za razliku od triterpana tipa hopana koji su prisutni skoro u svima bitumenima i naftama, prisustvo tri- i tetracikličnih diterpana zavisi od tipa prekursorske biomase (Ekweozor i Strausz, 1983; Aquino Neto, 1983). Ukoliko organska supstanca ima pretežno marinsko poreklo, triciklični terpani u opsegu od C<sub>19</sub> do C<sub>27</sub> će biti prisutni. Ukoliko je organska supstanca pretežno terestrijanog porekla, stvaraju se uslovi da se u alkanskoj frakciji nađu i tetraciklični diterpani u opsegu od C<sub>24</sub> do C<sub>27</sub>.

Raspodela pojedinih hopanskih biomarkera se u organskoj geohemiji upotrebljava za procenu stepena zrelosti organske supstance i starosti. U proceni termičke zrelosti organske supstance koriste se odnosi termodinamički manje stabilnih biolipidnih izomera (17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H), 22R, ili 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H), 22R) i termodinamički stabilnijih izomera (17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H), 22S) koji nastaju u toku katagenetskih transformacija organske supstance geosfere.

U organsko geohemijskim studijama vrlo često se analiziraju i olenan, ursan, lupan i gamaceran. Oni su parametri porekla. Na primer, olenan potiče iz viših kopnenih biljaka, angiospermi i javlja se u uzorcima koji su mlađi od krede (Peters i dr., 2005). Ursan i lupan su indikatori učešća viših kopnenih biljaka kao prekursora. Gamaceran je parametar hiperslanih marinskih i nemarinskih sredina taloženja (Slika 5; Hills i dr., 1966; de Leeuw i Sinnighe Damsté, 1990).



Slika 5. Molekul gamacerana.

U organsko geohemijskoj literaturi kao direktan prekursor gamacerana najčešće se pominje tetrahimanol (gamacer-3 $\beta$ -ol) koji je rasprostranjen u marinskim sedimentima (ten Haven i dr., 1989; Venkatesan, 1989), kao i u slatkim vodama (Holz i Conner, 1973).

Postoje podaci da u nekim basenima koji su formirani u hiperslanim uslovima gamaceran nije identifikovan. To se objašnjava pretpostavkom da u takvim sredinama prekursorski organizmi nisu opstali (Brassel i dr., 1988; ten Haven i dr., 1989).

Konačno, gamaceran je identifikovan i u uzorcima koji su formirani u slatkim vodama. To se posebno odnosi na jezerske sedimente. U takvim sredinama prisustvo gamacerana se povezuje sa izraženom stratifikacijom vodenog stuba (Sinninghe Damsté i dr., 1995).

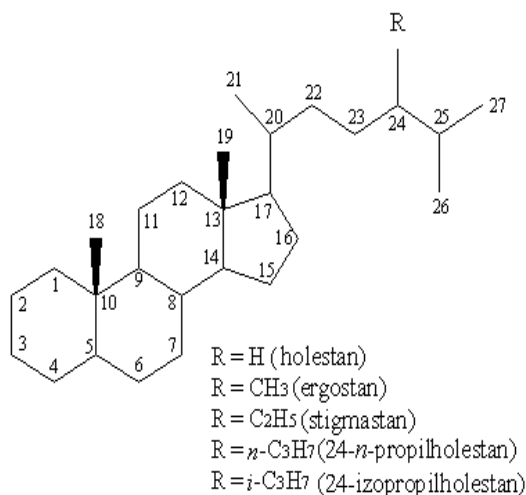
Pošto se u frakcijama zasićenih ugljovodnika nalaze u malim količinama, za analizu terpana se koristi GC-MS tehnika, SIM metoda ( $m/z$  191).

### *Sterani*

Tokom sedamdesetih i osamdesetih godina dvadesetog veka, uporedo sa terpanima, od bioloških markera, u geološkim uzorcima, najviše su se proučavali sterani (Slika 6). Ispitivani su u bitumenima recentnih sedimenata, u starim sedimentima, u izvornim stenama za naftu, u naftama (Tissot i Welte, 1984). Kao što su biološki prekursori terpana, terpenoidi, tako su prekursori sterana, steroidi biolipidnog frakcija marinskih, jezerskih i terestrijalnih sredina (Chen i Summons, 2001; Volkman, 2003, 2005). Bakterije i modrozelenne alge takođe sadrže steroide, ali u znatno manjoj količini.

Transformacioni putevi steroida u geosferi su rasvetljeni (opisano u: Vitorović i Jovančićević, 2005; Slika 7). Naime, u biolipidnim frakcijama steroidi se javljaju sa konfiguracijom  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\alpha(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$ ,  $20\text{R}$ .  $\text{C}_{27}$  steroidi su najviše zastupljeni u marinskim sredinama,  $\text{C}_{28}$  u jezerskim, a  $\text{C}_{29}$  u terestrijalnim. Takođe je dokazano da su crvene alge prekursori  $\text{C}_{27}$  sterana, dok  $\text{C}_{28}$  i  $\text{C}_{29}$  sterani potiču i od zelenih algi (Schwark i Empt, 2006).

U toku dijaganeze, dolazi do dehidratacije molekula (holesterola i stigmasterola), pa sa trećeg ugljenikovog atoma „odlazi” OH-grupa. Dolazi i do hidrogenizacije, što dovodi do gubitka dvogube veze između petog i šestog C-atoma.

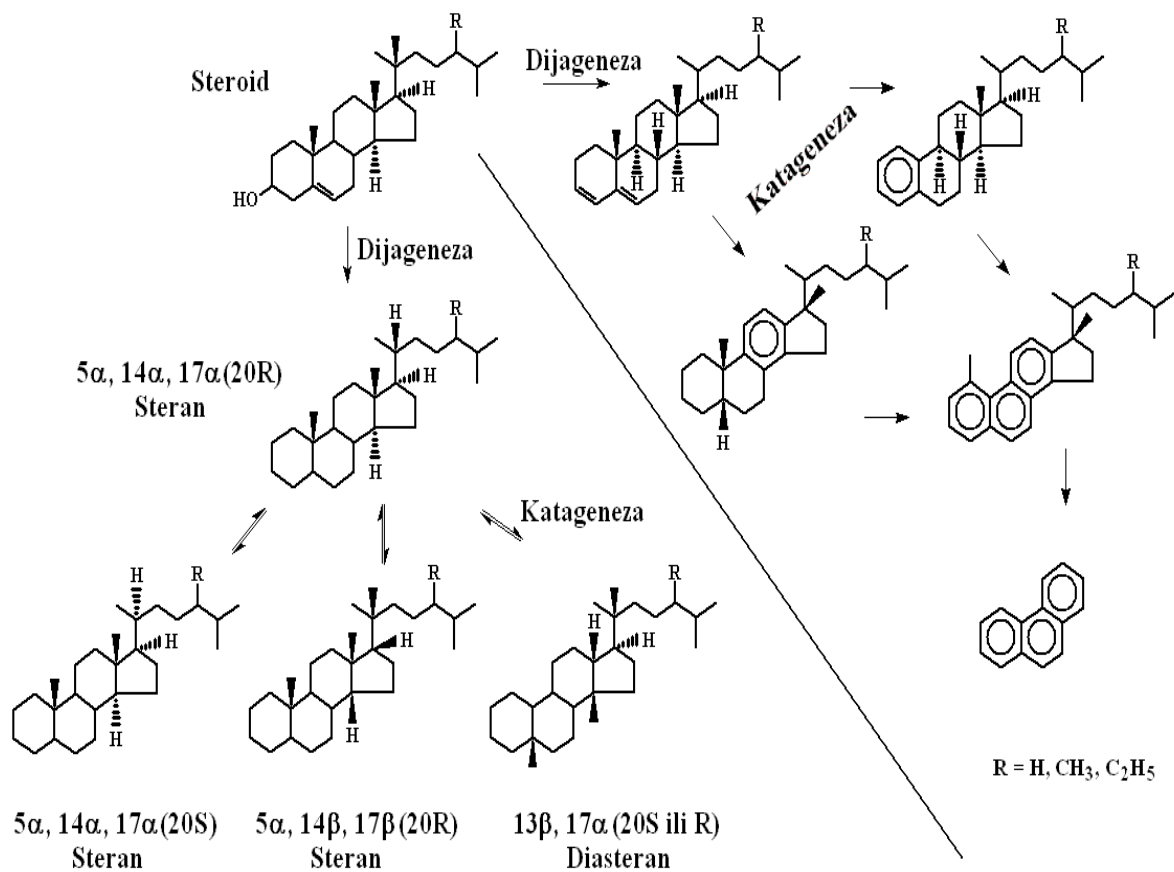


Slika 6. Opšta struktura sterana.

U fazi katageneze, dolazi do stereohemijskih transformacija, pri čemu postaju termodinamički stabilniji  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\beta(\text{H})$ ,  $17\beta(\text{H})$ ,  $20\text{S}$   $\text{C}_{27}\text{-C}_{29}$  izomeri. Sem toga, u toku katageneze, ukoliko se u sedimentima nalaze silikatni minerali kao katalizatori, nastaju i tipični geoizomeri, diasterani:  $13\alpha$  ili  $\beta(\text{H})$ ,  $17\alpha$  ili  $\beta(\text{H})$ ,  $20\text{S}$  ili  $20\text{R}$   $\text{C}_{27}\text{-C}_{29}$ .

Kao što je već rečeno, raspodela  $\text{C}_{27}\text{-C}_{29}$  regularnih,  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\alpha(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$ ,  $20\text{R}$ , sterana koristi se kao parametar porekla bitumena ili nafte. S druge strane, odnosi biolidnih, manje stabilnih  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\alpha(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$ ,  $20\text{R}$  izomera i geolidnih stabilnijih

$5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ ,  $20S$  izomera i diasterana  $13\alpha$  ili  $\beta(H)$ ,  $17\alpha$  ili  $\beta(H)$ ,  $20S$ , koriste se za procenu termičke zrelosti, odnosno maturisanosti rastvorne organske supstance sedimenata ili nafte.



Slika 7. Najvažnije strukturne i stereochemijske transformacije steroida u geosferi (opisano u: Vitorović i Jovančićević, 2005).

Pošto se u frakcijama zasićenih ugljovodnika nalaze u malim količinama, za analizu terpana se koristi GC-MS tehnika, SIM metoda ( $m/z$  217).



### *Nafteno-aromatični ugljovodonici*

Nafteno-aromatični ugljovodonici se takođe ubrajaju u biološke markere, mada se iz raspodele i obilnosti ovih ugljovodonika uglavnom određuju maturacioni parametri. Naime, pošto se u toku dijageneze između trećeg i četvrtog C-atoma uspostavi dvoguba veza, u katagenezi dolazi do aromatizacije prestena A ili C (Slika 7). Na taj način nastaju momoaromatični steroidi, C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub> i C<sub>26</sub>-C<sub>30</sub>. U katagenezi od mnoaromatičnih steroida će zatim nastati triaromatični steroidi C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub> i C<sub>26</sub>-C<sub>28</sub>. Oni su termodinamički stabilniji izomeri od steroida-sterana i od monoaromatičnih steroida. U kasnijim fazama transformacija organske supstance, u kasnoj katagenezi i u metagenezi, doći će do krakovanja bočnog niza, a zatim i do otvaranja petog, petočlanog prstena. Na samom kraju dolazi do stvaranja termodinamički najstabilnijeg fenantrena i njegovih metil, dimetil, trimetil i tetrametil izomera.

Kao što je već rečeno, iz obilnosti i raspodele mono- i triaromatičnih steroida određuju se prvenstveno maturacioni parametri. U tom smislu izračunavaju se odnosi tri- i monoaromatičnih izomera i odnosi viših C<sub>26</sub>-C<sub>28</sub>, tj. C<sub>26</sub>-C<sub>30</sub> i C<sub>20</sub> i C<sub>21</sub> nižih izomera.

U frakcijama aromatičnih ugljovodonika mono- i triaromatični steroidi se analiziraju GC-MS tehnikom (SIM metoda, joni  $m/z$  253 i  $m/z$  231).

### *Aromatični ugljovodonici*

Nafteno aromatični ugljovodonici, opisani u prethodnom poglavlju, nastaju dijagenteskim i katagenetskim transformacijama steroida biolipidnih frakcija. Zbog toga se i ubrajaju biološke markere. Jednim delom, ovim transformacijama će kao krajnji proizvod, nastati i fenatren, najpoznatiji triciklični aromatični ugljovodonik u naftama. Međutim, ovaj policiklični aromatični ugljovodonik, kao i druga aromatična jedinjenja u bitumenima sedimentih stena i u nafti, najvećim delom nastaju krakovanjem kerogena, u fazi katageneze. Ona se ne ubrajaju u biološke markere, i na osnovu raspodele i obilnosti njihovih izomera ne može se donositi procena o poreklu organske supstance, odnosno o tipu prekursora. Međutim, aromatični ugljovodonici, ili skraćeno areni, spadaju u grupu najzastupljenijih jedinjenja u naftama. Njihova koncentracija u naftama

može da bude i do 50 %. Donja granica je oko 15 %. S druge strane, iz raspodele i obilnosti ovih ugljovodonika mogu da se odrede vrlo pouzdani maturacioni parametri (Vitorović i Jovančićević, 2005).

U bitumenima i u nafatama nalaze se mono-, di-, tri- i policiklični aromatični ugljovodonici. Areni najčešće sadrže kraće alkil-supstituente u bočnom nizu. Zbog toga se nazivaju i alkilareni.

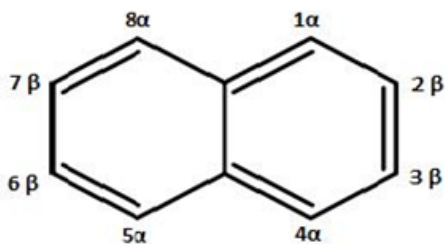
U aromatičnim frakcijama većine bitumena i nafte najzastupljeniji su monoareni (monociklični aromatični ugljovodonici). U aromatičnoj frakciji jednog prosečnog uzorka sirove nafte, na primer, nalazi se oko 67 % benzenskih struktura, 18 % naftalenskih, 8 % fenantrenskih, 3 % hrizenskih i benzfluorenskih, oko 2 % pirenskih i svega oko 1 % antracenskih struktura.

Arenski maturacioni parametri su zasnovani na nekoliko tipova hemijskih reakcija aromatičnih jedinjenja. Prvo, to je izomerizacija alkil-grupa u termodinamički stabilnije položaje na aromatičnom prstenu. Drugi tip reakcija su alkilaciono-delakilacioni procesi. Neki parametri se zasnivaju na krakovanju bočnog niza vezanog za aromatični prsten, pri čemu postaju alkani i aromatični ugljovodonici manje molekulske mase. Neke od navedenih reakcija se odigravaju i u samom kerogenu, a neke, pak, u bitumenu u toku katagetskih promena.

Iako su monociklični aromatični ugljovodonici najzastupljeniji u naftama i u bitumenima, u organsko geohemijskim studijama se zbog veće primenljivosti veća pažnja posvećuje bi- i tricikličnim arenima.

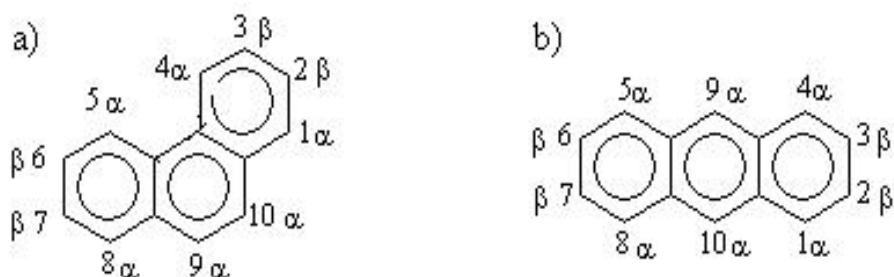
Alkilnaftaleni se u naftama nalaze se u obliku metil- izomera i sadrže jednu do pet  $\text{CH}_3$ -grupa koje su direktno vezane za aromatični prsten. Identifikovani su 1- i 2-metilnaftalen (MN) i izomeri dimetilnaftalena (DMN) i trimetilnaftalena (TMN). Takođe, identifikovano je i 12 izomera tetrametilnaftalena (TeMN) i 4 izomera pentametilnaftalena (PMN). Pored metilnaftalena, u geološkim uzorcima mogu biti prisutni i etilnaftaleni (EN,  $\alpha$  i  $\beta$ ).

U fazi katageneze, tokom degradacije kerogena, najpre postaju  $\alpha$ -metil-naftaleni, (Slika 8). Tokom termičke evolucije metil supstituenti iz  $\alpha$ - prelaze u termodinamički stabilnije  $\beta$ -položaje. Zahvaljujući ovim promenama moguće je izračunati maturacione parametre na osnovu odnosa termodinamički stabilnijih  $\beta$ - i manje stabilnih  $\alpha$ -izomera naftalena.



Slika 8. Strukturna formula naftalena.

Triciklični aromatični ugljovodonici najbolje su proučeni aromatični ugljovodonici. Iz njihove raspodele i obilnosti su proistekli najpouzdaniji i najbrojniji parametri. Strukturne formule fenantrena i antracena date su na slici 9.



Slika 9. Strukturne formule fenantrena (a) i antracena (b).

U tricikličnoj aromatičnoj frakciji najobilniji alkil izomeri su fenantren i njegovi metil-derivati. Od metilfenantrenskih (MP) izomera identifikovani su 1-, 2-, 3- i 9-metilfenantren. Pored metilfenantrena identifikovano je i 16 izomera dimetilfenantrena (DMP), kao i sva 4 izomera etilfenantrena (EP). Identifikovano je i 14 izomera trimetilfenantrena (TMP), ali je njihova upotreba relativno mala zbog teškog razdvajanja u toku GC-MS analize.

Za procenu termičke zrelosti nafte i bitumena različitih tipova sedimentnih stena upotrebljavaju se parametri zasnovani na izomerizacionim ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) i dealkilacionim reakcijama metilfenantrena.

U frakcijama aromatičnih ugljovodnika naftalenski i fenantrenski izomeri se identifikuju GC-MS tehnikom, SIM metodom. Vrednosti  $m/z$  karakteristične za identifikaciju naftalena i fenantrena i njihovih alkil izomera date su tabeli 6.

Tabela 6. Vrednosti  $m/z$  karakteristične za identifikaciju naftalena i fenantrena i njihovih alkil izomera GC-MS-analizom

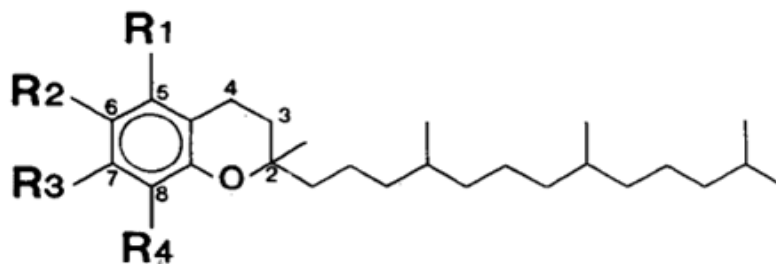
Jedinjenja	$m/z$
Metilnaftaleni	142
Dimetil- i etilnaftaleni	156
Trimetilnaftaleni	170
Tetrametilnaftaleni	184
Pentametilnaftaleni	198
Dimetil-etil- i izopropil-metilnaftaleni	184
Dimetil-izopropilnaftaleni	198
Fenantreni	178
Metilfenantreni	192
Dimetilfenantreni	206
Trimetilfenantreni	220

### *Hromani*

Klasa jedinjenja koja sadrži kiseonik i koja je često prisutna u frakcijama aromatičnih ugljovodnika jesu metilovani izoprenoidni hromani (MTTC).

U određenom broju uzoraka sedimenata kao i uzoraka nafte iz doba pleistocena do perma, identifikovana je serija mono-, di- i trimetil 2-metil-2-(4,8,12 trimetiltridecil) hromana (MTTC). Identifikacija je zasnovana na poređenju masenih spektara i hromatogramskih podataka sintetički metilovanih MTTC sa podacima o MTTC koji se geološki javljaju kao metilovani, a koji su ubrizgavani zajedno sa sintetičkim standardom. Iako su metilovani MTTC strukturno povezani sa tokoferolima, oni ipak nisu njihovi dijagenetski derivati. Pretpostavlja se da zastupljenost metilovanih MTTC u

sedimentu i nafti zavisi od originalne sredine taloženja, pa se oni mogu koristiti kao indikator paleosredine za npr. procenu pojave paleohipersaliniteta.



#### TOKOFEROLI:

$\sigma$ -tokoferol  $R_2=OH$ ,  $R_1=R_3=H$ ,  $R_4=CH_3$

$\beta$ -tokoferol  $R_2=OH$ ,  $R_3=H$ ,  $R_1=R_4=CH_3$

$\gamma$ -tokoferol  $R_2=OH$ ,  $R_1=H$ ,  $R_3=R_4=CH_3$

$\alpha$ -tokoferol  $R_2=OH$ ,  $R_1=R_3=R_4=CH_3$

Slika 10. Struktura tokoferola.

Skelet hromana je prvi put u prirodi prepoznat kroz Fernholcovo objašnjenje strukture  $\alpha$ -tokoferola (vitamin E) (Fernholz, 1938). Tokoferoli (Slika 10) nalaze se u velikom broju viših biljnih vrsta (Janiszowska i Pennock, 1976), algi (Jensen, 1969), cijanobakterija (Newton i dr., 1977) i bakterija (Green i dr., 1959). Oni su prirodni antioksidanti koji štite lipide od prekomerne oksidacije.  $\alpha$ ,  $\gamma$ - i  $\delta$ -tokoferoli se nalaze u velikom broju uzoraka sedimenata (Brassell i dr., 1983; Brassell i Eglinton, 1986). Međutim, njihova iskoristivost kao marker jedinjenja je ograničena njihovom obilnom biološkom rasprostranjenosti. Ali, tokoferoli su sa geohemijskog aspekta značajni u nekom drugom smislu; oni mogu da budu prekursori pristana u starijim sedimentima i nafti (Goossens i dr., 1984).

#### *Kerogen*

Kerogen je najvažniji organski sastojak sedimenata, sa značajnim mestom i ulogom u ciklusu organskog ugljenika na Zemlji, a dobrim delom i kao sedimentni

organski materijal vrlo specifičnih osobina. Kerogenom se naziva deo organske supstance ma kojeg sedimenta koji se ne rastvara u konvencionalnim organskim i neorganskim rastvaračima.

Kerogen je makromolekulske prirode. Nije definisano jedinjenje, već predstavlja vrlo složenu smesu organskih materijala različenog sastava i porekla, pa samim tim i različite hemijske prirode. Obično je, sem u redjim slučajevima, u smesi sa velikom količinom mineralnog materijala.

U sedimentima kerogen čini preko 80% organske materije (OM). Ugljevi sadrže preko 50 % organske supstance, uljni škriljci od nekoliko procenata pa sve do iznad 50 %, (najčešće od 15 do 35 %), dok sedimenti karbonatnog tipa sadrže znatno manje organske supstance od 0,3 %, pa do nekoliko procenata (Tissot i Welte, 1984; Peters i dr., 2005). Kerogen predstavlja direktni prekursor nafte.

Postoje tri referentna tipa kerogena. Kerogen tipa I je pretežno alifatične strukture, algalnog porekla i najčešće je nataložen u dubokim prostranim jezerima. Kerogen tipa II je promenljive alifatične, aliciklične i aromatične strukture, morskog i kopnenog porekla i najčešće je nataložen u plitkim epikontinentalnim morima. Kerogen tipa III je pretežno aromatične strukture, poreklom od kopnenih biljaka (Vitorović i Jovančićević, 2005).

Količina i tip kerogena u sedimentima, određuje njihovu potencijalnost za stvaranje tečnih ugljovodonika. Tako kerogeni tipa I i II imaju veći potencijal za generisanje tečnih ugljovodonika, dok kerogen tipa III ima potencijal za generisanje gasa.

Puna karakterizacija OM u sedimentnim stenama takođe zahteva istraživanje kerogena. U slučaju nezrelog uzorka, njegov potencijal se može procenjivati simulacijom zrelosti organske materije u laboratorijskim uslovima, primenom različitih pirolitičkih oglada (Hiuzinga i dr., 1988; Yoshioka i Ishiwatari, 2002; Parsi i dr., 2007, Budinova i dr., 2014).

Imajući u vidu da je kerogen nerastvorna organska supstanca, za hemičare koji se bave analizom, on predstavlja vrlo težak supstrat. Zbog toga se hemijske metode ređe upotrebljavaju za rutinsku analizu kerogena. Među hemijskim metodama najpoznatije su određivanje elementarnog sastava, i stupnjevita degradacija kerogena pomoću alkalnog rastvora kalijum permanganata. Mnogo više u upotrebi su fizičko hemijske i

fizičke metode kao što su: mikroskopska analiza, refleksija vitrinita, elektron-spin rezonanca, rock-eval piroliza, NMR spektroskopija i dr. (opisano u Vitorović i Jovančićević, 2005).

## 2.5. GEOHEMIJSKI PARAMETRI U PROCENI JEZERSKIH BASENA

Određivanjem i primenom različitih organsko-geohemijskih parametara moguće je proceniti poreklo i karakteristike sedimenata. Organsko-geohemijski parametri mogu se podeliti na grupne i specifične korelacione parametre.

### *Grupni parametri*

Grupni parametri daju opštu sliku o ispitivanim uzorcima, a zavise od skoro svih činilaca koji utiču na sastav sedimenata.

Na primer, sadržaj organskog ugljenika (Corg) koristi se kao indikator paleoproduktivnosti (Meyers, 1997), iako na njega mogu da utiču oksidacioni procesi, koji uključuju degradaciju OM. Sedimenti koji su staloženi pod anoksičnim uslovima uvek sadrže više od 2 %, a nikad manje od 1 % ukupnog organskog ugljenika (Corg). Međutim, i mnogi sedimenti nastali u oksidacionim sredinama mogu da sadrže veliku količinu organskog materijala, pogotovo poreklom od viših biljaka.

Odnos ugljenika i sumpora (C/S) označava indikator paleosaliniteta (Hasegawa i dr., 2010). Odnos C/S je viši u slatkoj vodi jezerskih sedimenata nego u marinskim. Niska koncentracija sumpora tipična je za sumporom osiromašene jezerske sredine (Berner i Raiswell 1984). Varijacija ovog parametra ukazuje na promene u salinitetu vode kao i na povremene veće dotoke slatke vode sa nižom koncentracijom ugljenika u sedimentnom okruženju. Štaviše, varijacije ovog parametra mogu biti shvaćene kao indikator čestih promena u redoks potencijalu tokom odlaganja OM (Berner i Raiswell, 1984; Eusterhues i dr., 2005; Yan i dr., 2012).

Odnos ugljenika i azota (C/N) određuje uslove sedimentacije u sedimentima bogatim organskom materijom (Meyers, 1994, Mackie i dr., 2005). Alge, za razliku od organske materije izvedene iz viših biljaka, sadrže malo celuloze, pa stoga imaju niži odnos C/N (<10) (Meyers i Ishiwatari, 1993). Vrednosti odnosa C/N veći od 20 mogu se smatrati pokazateljima većeg doprinosa materijala viših kopnenih biljaka kao prekursora za formiranje organske materije (Meyers, 1994). Međutim, povećan odnos C/N može da bude i posledica lakše razgradnje algalne organske materije, koja je bogata postojećim azotom, i to za vreme dijageneze (Meyers, 1994).



Pored navedenih, kao grupni parametri u organsko geohemijskim studijama koriste se i niz drugih. Među najpoznatijim su sadržaj asfaltena, grupni sastava bitumena, odnosno nafte (sadržaj alkana, aromata i NSO-jedinjenja), izotopski sastav ugljenika u bitumenu i nafti, odnosno u pojedinim njihovim frakcijama, API gustina bitumena, odnosno nafte i dr. (opisano u Vitorović i Jovančičević, 2005).

### *Specifični parametri*

Specifični korelacioni parametri se određuju na osnovu obilnosti i raspodele pojedinih bioloških markera u bitumenima recentnih i starih sedimenata i u naftama. U poglavlju 2.4. objašnjenja je njihova struktura, njihovi prekursori i njihove promene kroz geološku istoriju.

Iz raspodele i obilnosti *n*-alkana određuju se CPI i najobilniji *n*-alkan. Iz raspodele izoprenoida, odnos pristana (C<sub>19</sub>) i fitana (C<sub>20</sub>), Pr/Fit, kao i odnosi Pr/*n*-C<sub>17</sub> i Fit/*n*-C<sub>18</sub>.

Iz raspodele sterana i terpana odnosi termodinamički stabilnijih izomera i njihovih manje stabilnih biolipidnih prekursora, kao i raspodela C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> regularnih sterana, i prisustvo gamacerana, oleanana, ursana i lupana.

Iz nafteno aromatičnih ugljovodonika najviše se upotrebljavaju za procenu maturisanosti odnosi stabilnijih triaromatičnih i manje stabilnih monoaromatičnih steroida, i odnosi nižih C<sub>20</sub> i C<sub>21</sub> i viših C<sub>26</sub>-C<sub>30</sub>, odnosno C<sub>26</sub>-C<sub>28</sub> izomera.

Najznačajnije biomarkerske specifične korelacione parametre koji se određuju iz raspodela biomarkera i njihovu zavisnost od najvažnijih geohemijskih činilaca najslikovitije su pokazali Vitorović i Jovančičević (2005) (Tabela 7).

Tabela 7. Najznačajniji specifični korelacioni parametri i njihova zavisnost od najvažnijih geohemijskih činilaca

Parametar	Poreklo	Maturisanost	Migracija	Biodegradacija
CPI	+	+	-	+
Pr/Fit	+	+	-	-
Pr/n-C <sub>17</sub>	-	+	-	+
Fit/n-C <sub>18</sub>	-	+	-	+
C <sub>31</sub> hopan – 22S/22S+22R	-	+	+	-
Hopan/moretan	-	+	+	-
Ts/Tm	-	+	+	-
Oleanan/C <sub>30</sub> hopan	+	-	-	-
Gamaceran/C <sub>30</sub> hopan	+	-	-	-
C <sub>29</sub> sterani – 20S/20S+20R	-	+	+	-
C <sub>29</sub> sterani – ββ/ββ+αα	-	+	+	-
C <sub>27</sub> diaster./C <sub>27</sub> ster.	+	+	+	-
C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub> αα 20R -sterani	+	-	+	-
Monoarom. steroidi – (C <sub>20</sub> +C <sub>21</sub> )/(C <sub>26</sub> -C <sub>30</sub> )	-	+	-	-
Triarom. steroidi – (C <sub>20</sub> +C <sub>21</sub> )/(C <sub>26</sub> -C <sub>28</sub> )	-	+	-	-
Σ Triarom./ Σ monoarom. steroidi	-	+	-	-

+ ima uticaja na vrednost parametra, - nema uticaja na vrednost parametra

Iz frakcije bicikličnih aromatičnih ugljovodonika najviše se upotrebljavaju maturacioni parametri na osnovu odnosa termodinamički stabilnijih β- i manje stabilnih α-izomera naftalena. Za procenu termičke zrelosti nafte i bitumena različitih tipova sedimentnih stena upotrebljavaju se i parametri zasnovani na izomerizacionim (α → β) i dealkilacionim reakcijama metilfenantrena. Neki najvažniji naftalenski i fenantrenski maturacioni parametri su dati u tabeli 8 (Vitorović i Jovančičević, 2005).

Tabela 8. Pregled najvažnijih maturacionih parametara biciklične i triciklične aromatične frakcije

Parametar	Skraćenica	Formula
Metilnaftalenski odnos	MNR	$2\text{-MN}/1\text{-MN}$
Dimetilnaftalenski odnos 1	DNR 1	$1,8\text{-DMN}/(\Sigma\text{DMN u bicikličnoj aromatičnoj frakciji})$
Trimetilnaftalenski odnos 1	TNR 1	$2,3,6\text{-TMN}/(1,3,5\text{-}+1,4,6\text{-TMN})$
Trimetilnaftalenski odnos	TMNR	$1,3,7\text{-TMN}/(1,2,5\text{-}+1,3,7\text{-TMN})$
Metilfenantrenski indeks 1	MPI 1	$1,5 \times (2\text{-}+3\text{-MP})/(1\text{-}+9\text{-MP}+P)$
Metilfenantrenski indeks 2	MPI 2	$3 \times 2\text{-MP}/(1\text{-}+9\text{-MP}+P)$
Metilfenantrenski odnos 1	MPR 1	$2\text{-MP}/1\text{-MP}$
Indeks alkilovanja fenantrena 1	PAI 1	$\Sigma\text{MP}/P$
Sadržaj fenantrena u tricikličnoj aromatičnoj frakciji (%)	[P]	$P/(\Sigma\text{MP}+\Sigma\text{DMP}+\Sigma\text{TMP}+\Sigma\text{EP})$

## 2.6. GEOHEMIJSKI PARAMETRI U PROCENI ZAGAĐENJA ZEMLJIŠTA

Teški metali zbog svoje toksičnosti i osobina bioakumulacije predstavljaju opasne zagađujuće materije u životnoj sredini. Međutim, teško je proceniti da li izmerene koncentracije teških metala u uzorcima zemljišta predstavljaju prirodno stanje ili antropogeno zagađenje. U tu svrhu koriste se mnogobrojni geohemijski parametri. Oni su zasnovani su na poređenju sadržaja teških metala u ispitanim uzorcima u odnosu na referentni uzorak.

Među najznačajnijim parametrima je indeks geoakumulacije ( $I_{geo}$ ).

On se izražava se na sledeći način (Müller, 1979):

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 \times B_n)$$

gde  $C_n$  predstavlja izmerenu koncentraciju teškog metala  $n$  u uzorku zemljišta, a  $B_n$  predstavlja koncentraciju elementa  $n$  u referentnom uzorku (vrednost iz sedimenta). Faktor 1,5 unesen je u jednačinu da bi se uračunala eventualna odstupanja u podacima za sedimente usled litoloških efekata.

Skala indeksa geoakumulacije ( $I_{geo}$ ) sastoji se od sedam stepeni, u opsegu od nezagađenog do veoma zagađenog uzorka (Müller, 1979):

$$I_{geo} < 0 \text{ Nezagađen}$$

$$I_{geo} = 0-1 \text{ Nezagađen do umereno zagađen}$$

$$I_{geo} = 1-2 \text{ Umereno zagađen}$$

$$I_{geo} = 2-3 \text{ Umereno do jako zagađen}$$

$$I_{geo} = 3-4 \text{ Jako zagađen}$$

$$I_{geo} = 4-5 \text{ Jako do veoma jako zagađen}$$

$$I_{geo} > 5 \text{ Veoma jako zagađen.}$$

Drugi parametar je indeks pritiska zagađenja ( $PLI$ ) koji je uveo Tomlinson i dr. (1980).

$PLI$  se računa pomoću sledeće jednačine:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

gde je  $CF$  faktor kontaminacije, a  $n$  predstavlja ukupan broj metala čije koncentracije su merene.

Faktor kontaminacije  $CF$  definiše se kao:

$$CF = C_{metal}/C_{background}$$

gde  $C_{metal}$  predstavlja koncentraciju metala u uzorku zemljišta, a  $C_{background}$  predstavlja sedimentnu vrednost za isti metal.

Vrednost  $PLI > 1$  podrazumeva zagađenje, dok  $PLI < 1$  ukazuje da zagađenja nema (Tomlinson i dr., 1980).

Faktor obogaćenja ( $r$ ) definiše se kao odnos (Adami i dr., 2000):

$$r = (C_s - C_{back})/C_{back}$$

gde je  $C_s$  sadržaj metala u uzorku, dok je  $C_{back}$  koncentracija istog metala u referentnom uzorku. Metali čiji je  $r > 1$  mogu se smatrati pokazateljima antropogenog zagađenja metalima, dok oni sa  $r < 1$  ukazuju da zagađenja nema (Adami i dr., 2000).

Faktor ukupnog obogaćenja ( $R$ ), za svaki uzorak ima prosečne vrednosti faktora obogaćenja ( $r$ ) svih ( $n$ ) idikatora metala, i to:

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

$R$  vrednosti koje prelaze 1,5 ukazuju na visok stepen zagađenosti.  $R$  vrednosti koje variraju između 1,5 i 1 ukazuju na umerenu zagađenost, dok se uzorci čije su vrednosti  $R$  ispod jedinice smatraju nezagađenim ili sa veoma malim stepenom zagađenja (Adami *et al*, 2000).

Hakanson (1980) je naveo faktor kontaminacije ( $C_f^i$ ) i stepen zagađenja ( $C_d$ ) da bi opisao zagađenje teškim metalima, i to:

$$C_f^i = \bar{C}_n / C_{Rn}$$

$\bar{C}_n$  predstavlja srednju vrednost teškog metala  $n$  u ispitivanim uzorcima, a  $C_{Rn}$  predstavlja referentnu vrednost teškog metala  $n$ .

$C_d$  predstavlja zbir faktora zagađenja za sve analizirane metale,  $C_d = \sum C_f^i$  (Hakanson, 1980).

$C_f^i < 1$  i  $C_d < 7$  ukazuju na nizak stepen zagađenja;  $C_f^i$  u opsegu od 1 do 3 i  $C_d$  u opsegu 7 do 14 ukazuju na nizak stepen zagađenja;  $C_f^i$  u opsegu od 3 do 6 i  $C_d$  u opsegu od 14 do 28 ukazuju na znatan stepen zagađenja, dok  $C_f^i > 6$  i  $C_d > 28$  oslikavaju veoma visok stepen zagađenja (Hakanson, 1980).

## 2.7. (NEOGENI) JEZERSKI BASENI U SRBIJI

Ispitivanja jezerskih sedimentnih stena u Srbiji započela su određivanjem starosti sedimenata i korisnih naslaga u njima, dok su poslednjih decenija počela sistematska sedimentološka proučavanja jezerskih sedimenata (Obradović i Vasić, 2007).

Sedimentacioni prostor Srbije čine sledeće depresije (Marović i dr., 1999; Anđelković i dr., 1991): Šumadijska, odnosno Beogradska po pojedinim autorima, sa Slanačko-groščanskim basenom; Valjevska sa Valjevsko - mioničkim i Jaderskim basenom (poslednji pojedini autori vezuju za Tuzlanski basen); Čačanska sa Takovsko-milanovačkim, Čačansko-kraljevačkim, Jezevačkim, Kosjeričkim, Dragačevskim i Pranjanskim basenom; Kremanska sa Kremanskim s.s., Kačerskim, Braneškim i basenom Bioske; Ibarska sa Kopaoničkim i Jarandolskim basenom; Velikomoravska - južnomoravska sa Aleksinačkim, Senjsko-resavskim, Niškim, Zaplanjskim, Leskovačkim, Barbeškim, Ražanjskim, Popovačkim, Braničevskim i Mlavskim basenom. Jelašnički basen prema pomenutim autorima vezan je za Velikomoravsko-južnomoravsku depresiju, a po drugim za posebnu depresiju (Obradović i Vasić, 2007).

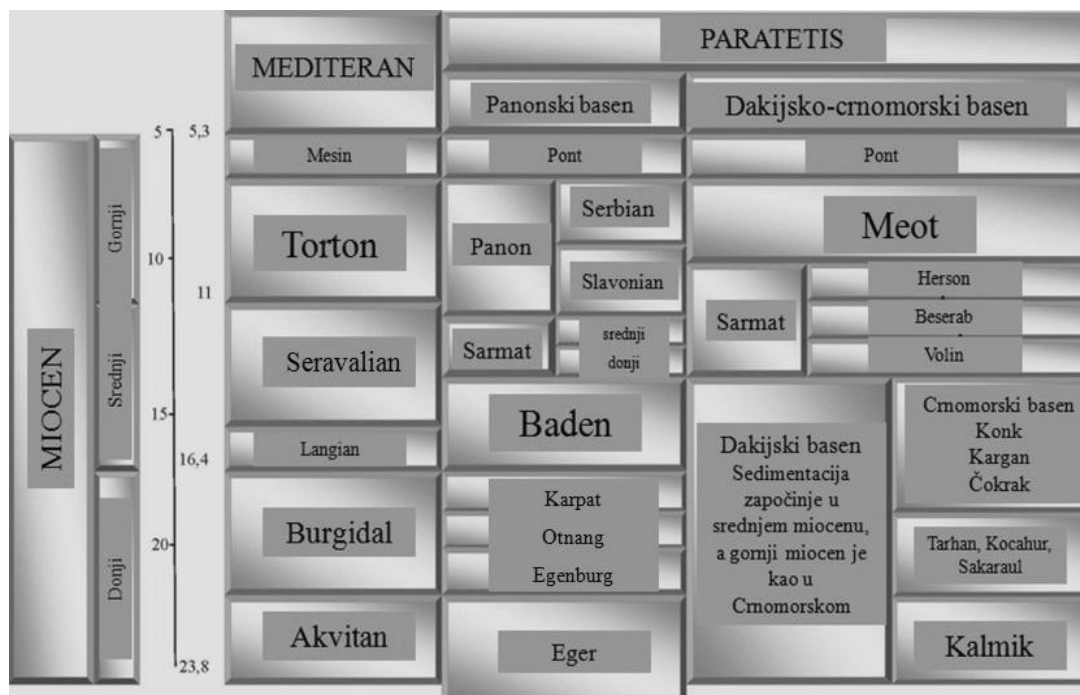
Postoje brojni primeri jezerskih sedimenata neogene starosti. U njih spadaju Kolubarski, Kostolački i Senjsko - resavski baseni, koji sadrže ugalj; zatim Slanački i Vranjanski u kojima se nalazi zeolit; Aleksinački, Valjevsko - mionički, Jaderski, u kom su zastupljeni uljni škriljaci; zatim Jarandolski, Kremanski u kom se nalaze magneziti i Popovački, Beočinski za koje su karakteristični cementni laporaci (Grubić i dr, 1996).

Do danas, samo nekoliko basena je sa sedimentološkog i geohemijskog aspekta potpuno proučeno. Stoga postoji potreba i interes za njihovim detaljnijim ispitivanjem. Pored toga, jezerski baseni u Srbiji su veoma interesantni sa ekonomskog aspekta.

Jezerka sedimentacija u Srbiji je od oligocena do kraja srednjeg pliocena prolazila kroz više tektonskih ili jezerskih ciklusa. Ti ciklusi su se razlikovali po tektonskim fazama, a imali su uticaj na razviće jezerskih basena, vreme njihovog formiranja i na njihovu ispunu. Sedimentacija u mnogobrojnim jezerskim basenima Srbije bila je uslovljena intezivnom tektonikom, vulkanizmom i promenom klime od

humidne ka aridnoj (Obradović i Vasić, 2007). Jezerski baseni u Srbiji imaju karakterističan SSZ-JJI pravac.

Najstariji jezerski ciklus vezan je za oligocen-donji miocen, sledeći za srednji-gornji miocen i najmlađi za gornji miocen-srednji pliocen (Slika 11). U nekim basenima razvijen je samo jedan jezerski ciklus, u drugima dva ili više sa ili bez prekida u sedimentaciji.



Slika 11. Podela miocena (Rabrenović i dr. 2003).

Unutar kopnenih delova Srbije za vreme miocena postojao je veliki broj jezera koja su ispunjavala duboke doline i tektonske depresije između planinskih predela. Glavna faza ispunjavanja ovih basena vezana je za miocen, ali je sedimentacija negde mogla da otpočne i u gornjem oligocenu. Ona se nastavila u većini basena i za vreme pliocena, zbog čega se takvi baseni najčešće izdvajaju kao "neogeni baseni".

U egenburg-otnangu i karpatu razvile su se sledeće paleogeografske oblasti: Karpato-balkanska oblast, Moravska oblast, Šumadijska oblast i Dinarska oblast (Obradović i Vasić, 2007).

Dinarska oblast obuhvatala je zapadne i jugozapadne delove teritorije Srbije u donjem i srednjem miocenu i imala je posebnu paleogeografsku evoluciju, ali je zavisila od opštih geodinamičkih procesa. U Dinarskoj oblasti dinarske tektonske strukture orijentacije SZ-JI su imale glavnu ulogu na razvoj jezerskih depresija i slatkovodnih basena u njima, kao i na sastav sedimenata. U okviru Dinarske oblasti u egenburg-otnangu i karpatu razvile su se sledeće jezerske depresije: Čačanska, Ibarska, Požeška, Kremanska, Pešterska, Valjevska i Savska.

Najveći broj do sada ispitivanih basena u Srbiji, ima dva ili tri, a retko samo jedan ciklus sedimentacije. Jedan ciklus sedimentacije utvrđen je za Kremanski s.s., Kačerski, Braneški basen i basen Bioske, kao i Barbeški, Jelašnički i Leskovački basen egenburg-otnanske starosti. Većina ispitivanih basena imaju dva ciklusa sedimentacije sa ili bez prekida u sedimentaciji, dok je treći-karpatki ciklus konstatovan je u jednom broju basena (Obradović i Vasić, 2007).

Na formiranje jezerskih sedimenata uticali su sledeći faktori: klima, izražena tektonika praćena vulkanskom aktivnošću, hidrološke karakteristike basena, količina prinetog materijala i brzina sedimentacije (Obradović i Vasić, 2007).

Hidrološki sistemi depozicionih basena bili su zatvorenog tipa, sa promenljivom dubinom basena i nekad pojavom evaporita, i otvorenog tipa, sa stabilnijim obalskim linijama i debelim naslagama sedimenata. Pojedina jezera prelazila su iz hidrološki otvorenih do zatvorenih basena, sa taloženjem sedimenata dubljih ili plićih voda. Povremeno su sedimenti bili izlagani subaerskom uticaju (Obradović i Vasić, 2007).

Karakteristika ispitivanih basena je njihova cikličnost. Uočeni su ciklusi vezani za promenu dubine i za stratifikaciju jezera. U vodenom stubu iznad istaloženih sedimenata stvaraju se redukcionni uslovi, a u slučaju hemijske stratifikacije, voda ispod hemokline je zasoljena (Obradović i Vasić, 2007).

Interesantno je da se u jezerskim basenima, koji su locirani u različitim tektonskim jedinicama i različite starosti, javljaju vrlo slični sedimentacioni procesi što ukazuje da su tokom miocena, odnosno u pliocenu, vladali uslovi koji su to omogućavali (tropska do subtropska klima, smena humidnih sa aridnim uslovima, sličan hidrološki režim, hemijska stratifikacija sa zasoljenošću ispod hemokline) (Obradović i Vasić, 2007).



U mnogim jezerskim basenima javlja se ugalj a vezuje se za močvarne, marginalno jezerske facije u kojima se u produktivnoj seriji javlja dva ili više slojeva. Debljina podinskih i povlatnih slojeva je nekad znatna i iznosi do nekoliko stotina metara. Velika debljina sedimenata vezuje se za spuštanje dna basena i veliki pronos materijala. Manje, neekonomske pojave uglja se javljaju u plitkovodnim jezerima, nekad zatvorenim pri aridnim klimatskim uslovima (Obradović i Vasić, 2007).

Karbonatne stene, dolomiti, magneziti i različite laporovite stene veoma su rasprostranjene u većini neogenih jezera u Srbiji. Čisti krečnjaci su relativno retki i najčešće grade prelaze prema dolomitima. Dolomiti sa 50,26-50,81 mol %  $\text{CaCO}_3$  su relativno retki (baseni Bioske, Kremne i Šilopaje) (Obradović i Vasić, 2007). Variranje molarnog odnosa Mg/Ca kod jednog broja ispitivanih dolomita, koji je često veći od 2 ukazuje da je primarni karbonat bio Mg-kalcit. Ujednačenost sadržaja Sr u dolomitima ukazuje na pojavu aragonita, kao primarnog karbonatnog minerala, ali i na relativno zatvoren sistem sa znatnim odnosom voda-stena. Sadržaj Mn u dolomitima ukazuje na redukcionu karakter dijagenetskih fluida, a Na na salinitet (Obradović i Vasić, 2007).

Izotopski sastav ugljenika dolomita ukazuje da su krečnjaci formirani u uslovima slatke vode i da su u toku rane dijageneze dolomitisani (baseni Kremne, Jadra, Jarandola), ali i da većina ispitivanih dolomita je vezana za zasoljenu sredinu sa izraženom evaporacijom. Svi rezultati dosadašnjih ispitivanja su pokazali da se prvo taloži karbonatni mineral aragonit a ređe Mg-kalcit singenetski dolomitisan (Obradović i Vasić, 2007).

Karbonatne stene vezane su za marginalne jezerske facije. Laporovite stene pretežno odgovaraju dolomitskim, kada se javljaju u basenima sa dolomitima, i dolomitsko-magnezitskim vrstama u basenima sa magnezitima. Često su laminirane sa laminama izgrađenim samo od minerala glina i lamina dolomita. Često sadrže i kerogen i pirit (Obradović i Vasić, 2007).

Magnezijum potreban za formiranje dolomita, dolomitskih i magnezitskih laporaca, a specijalno magnezita, vezan je za serpentinite, koji se nalaze po obodu jezera i često čine neposrednu podlogu jezerskim basenima (Jarandolski, Kremanski i Pranjanski basen) (Obradović i Vasić, 2007). Topla voda vulkanskog porekla migrirala je kroz njih donoseći magnezijum u vodu jezera. Magnezijum je, takođe, bio ispiran iz

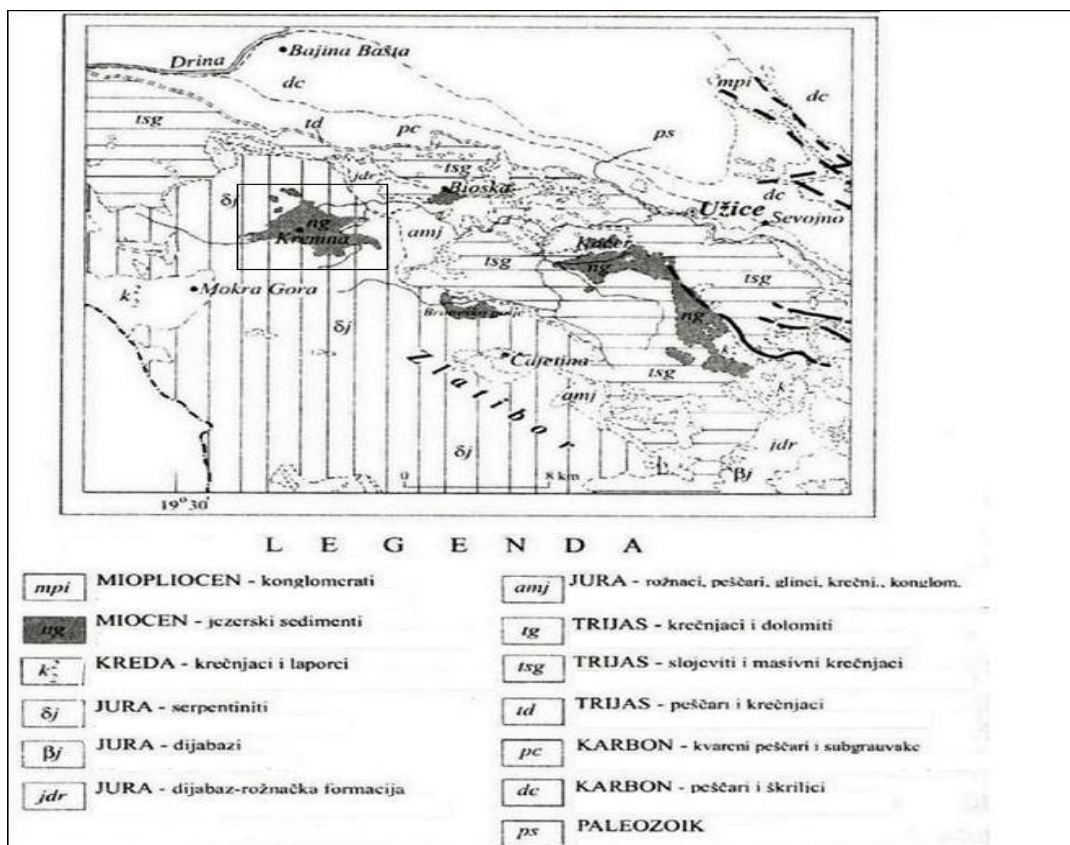
ultramafitskih stena meteoritskim vodama, što je moglo da predstavlja jedan od najvažnijih načina dovođenja magnezijuma u vode jezera (Obradović i Vasić, 2007).

Manje pojave, često slojevitih, magnezita konstatovane su u Kremanskom, Pranjanskom i Takovkso-milanovačkom basenu. U basenima sa magnezitima poznate su pojave minerala glina sepiolita i paligorskita (Kremanski, Pranjanski i Takovsko-milanovački basen-Šilopaj) (Obradović i Vasić, 2007).

Interesantna je pojava bora u basenima u kojima nije pronađen nijedan borni mineral (Kačer, Bioska, Gronjomilanovački-Šilopaj). Prema distribuciji bora mogu se izdvojiti tri grupe sedimenata. Prva grupa, sa malim sadržajem bora, su stene sa mineralima glina, posebno paligorskitom i sepiolitom. Nizak sadržaj bora može ukazati na zanemarljiv prinos vulkanoklastita i slatkovodni karakter jezerske vode. Druga grupa sedimenata sa povećanim sadržajem bora (u odnosu na prvu grupu) i visokim sadržajem rastvornog bora u HCl ukazuje na začetak stvaranja nekog borosilikata. Treća grupa, stene sa visokim sadržajem ukupnog bora, a niskim rastvornim borom su stene bogate mineralima glina – smektitom, što je odnosi na značajan prinos vulkanoklastita i znatan salinitet jezerskih voda u vreme deponovanja sedimenata ove grupe. U vezi sa tim, baseni sa sedimentima u kojima je utvrđeno prisustvo bora, a nije određen nijedan borni mineral, zahtevaju detaljna ispitivanja.

Pošto su u okviru ove disertacije ispitivani jezerski sedimenti Kremanskog basena, u nastavku je detaljnije objašnjen paleogeografski razvoj Kremanske depresije koja se nalazi na Zlatiborskom kompleksu.

Jezerski baseni Zlatiborskog kompleksa formirani su pretežno krajem oligocena ili početkom miocena, a jezerski ciklus završen je krajem miocena ili pliocena (Slika 12) (Obradović i Vasić, 2007). Sedimentacija i dijageneza dešavale su se u uslovima subtropske klime sa smenjvanjem vlažnih i suvih perioda i uz prinos vulkanoklastičnog materijala (Obradović i Vasić, 2007).



Slika 12. Kremanski baseni na zlatiborskom kompleksu. Geološka karta SR Srbije 1:200.000. (Milovanović i Ćirić, 1960-1963 i 1965-1966). (preuzeto iz: Obradović i Vasić, 2007).

U većini basena konstatovano je smenjivanje aluvijalnih, močvarnih i jezerskih, marginalnih i intrabasenskih facija, od kojih pojedine imaju veće ili manje razviće, ili čak izostaju. U basenima oblasti Zlatiborskog ultramafitskog kompleksa uočeno je razviće aluvijalne i jezerske facije sa malim pojavama uglja, razvijenog u marginalno jezerskoj, plitkovodnoj faciji (Obradović i Vasić, 2007).

Kremanski basen, odnosno kremanska depresija, lociran na zlatiborskom kompleksu, čini nekoliko manjih izdvojenih basena: basen Kremne, Bioske, Mačkata, Kačera i Braneša (Slika 12) (Obradović i Vasić, 2007). Podloga i margine Kremanskih basena izgrađeni su pretežno od serpentinita, dijabaz-rožnačke formacije i trijaskih dolomita, kao i od metamorfita i vulkanita. Na razviće jezerskih sedimenata uticala je vulkanska aktivnost u doba njihovog stavanja, kao i subtropska-tropska klima sa smenom vlažnih i suvih perioda (Obradović i Vasić, 2007).

U našoj zemlji, odnosno u neposrednoj okolini, do sada su detaljno primenom organsko-geohemijskih parametara ispitani Aleksinački i Valjevsko-mionički, kao i Loparski basen u BiH. Detaljnim ispitivanjima Aleksinačkog basena utvrđena je pojava uljnih škriljaca, kao i kerogen tipa I, koji preovlađuje, i kerogen tipa II, koji je u manjoj meri prisutan. Organska supstanca vodi poreklo od alge *Batryococcus braunii*, a taloženje je vršeno u redukcionim uslovima. Za ovaj basen karakteristična je i pojava dva sloja izgorelih škriljaca koji ukazuju na subaersku sredinu lokalnog karaktera i pekid u sedimentaciji (Obradović i Vasić, 2007). Ispitivanjem Valjevsko - mioničnog basena zaključeno je da je organska supstanca sedimenata Mioničke formacije očuvana u značajnoj meri i potiče pretežno od algalnih prekursorskih organizama sa ne velikim primesama viših kopnenih biljaka, što uslovljava dobar kvalitet i visok potencijal za generisanje tečnih ugljovodonika (tip kerogena I i mešavina kerogena I/II). Staložena je u redukcionim uslovima i nalazi se na niskom stepenu maturisanosti u fazi intenzivnih dijagenetskih procesa (Šajnović, 2008). Ispitivanjem Loparskog basena utvrđeno je da sedimenti Loparskog basena sadrže umerenu količinu nezrele pretežno algalne organske supstance, niskog stepena maturisanosti, staložene u redukcionalnoj do anoksičnoj sredini promenljivog saliniteta, mineraloškog sastava i eroziona aktivnosti (Grba, 2014).

### 3. GEOGRAFSKE I GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISPITIVANOG PODRUČJA

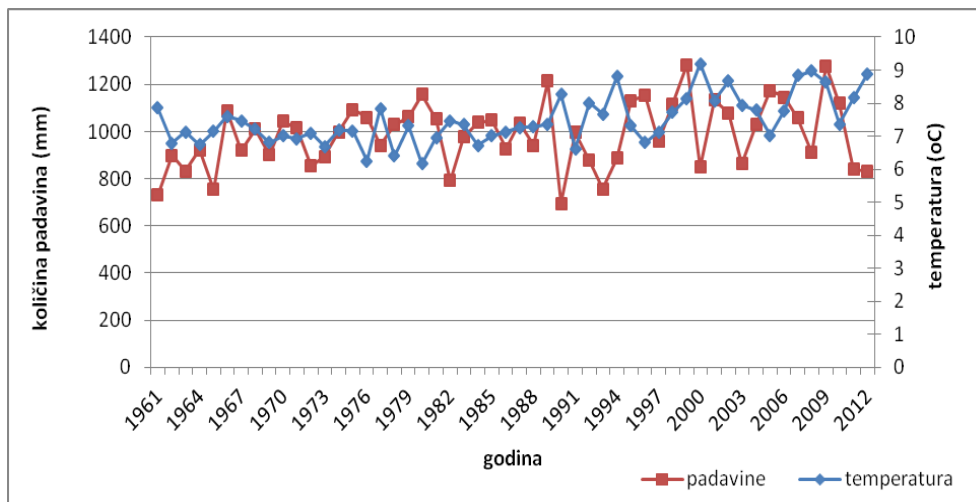
Planina Zlatibor na kojoj se nalazi Kremanski basen, zbog svog geografskog položaja, klime, geologije, flore i vegetacije predstavlja jedan od najinteresantnijih regiona jugoistočne Evrope. Istovremeno to je najveći serpentinski masiv Srbije i Balkana i jedan od vrednijih prostora prirode u Srbiji.

Zlatibor ima subplaninsku klimu. Zime su duge sa niskom prosečnom godišnjom temperaturom vazduha u periodu od decembra do februara i sa prosečnim trajanjem snežnog pokrivača od oko 110 dana u godini. Prosečan broj dana sa pojavom snega je 67 (18,4% od ukupnog broja dana u godini). Na Zlatiboru sneg pada od oktobra do maja, a javlja se, mada retko, u junu i septembru. Prosečna godišnja vrednost relativne vlažnosti vazduha iznosi  $R_{sr}=75,8$  %. Prosečan broj sunčanih časova na Zlatiboru je 2011,6 godišnje što odgovara srednjem trajanju osunčavanja od 5,51 sati dnevno (JP „Skijališta Srbije“, 2013).

Oblačnost na Zlatiboru iznosi u proseku 5,7 desetina pokrivenosti neba. Prosečno godišnje ima 62 vedra dana (oblačnost je  $<2/10$ ) i 112 oblačnih dana (oblačnost je  $<8/10$  pokrivenost neba). Magla se često javlja na Zlatiboru, godišnje oko 110 dana. Najčešći su vetrovi iz pravca jugozapada (SW) sa čestinom javljanja 27,4 % koji se javlja početkom leta i u jesen donoseći kišu, i severa (N), sa čestinom javljanja 11,5 % (JP „Skijališta Srbije“, 2013. godina). Primećeno je da se poslednjih dvadeset godina temperatura povećava a količina padavina znatno smanjuje (Slika 13).

Područje Zlatibora proglašeno je područjem izuzetnih ekoloških odlika sa 960 biljnih vrsta, 280 vrsta insekata, 10 vodozemaca i gmizavaca, 150 vrsta ptica i 54 vrste sisara (LBAP, 2011).

Pejzaž Kremanskog basena je brdsko-planinski sa pašnjacima, livadama i poljoprivrednim kulturama kao dominirajućom vrstom vegetacije (Slika 14). Oblast nije gusto naseljena, uglavnom su to planinska sela koja su udaljena jedna od drugih i uglavnom izolovana. Sela se uglavnom napajaju vodom iz izvora.



Slika 13. Količina padavina i temperatura u periodu 1961-2011. godine (RHMZ).

Pedogeni faktori izvršili su uticaj na formiranje humusnog silikatnog zemljišta na serpentinitima. To zemljište odlikuje se različitošću boja koje variraju od crne do braon, sa dominantnom komponentom nanosa i jedva stabilnim agregatnim mineralima. Humusna silikatna zemljišta u ispitivanom području su plitka, i njihova dubina varira od svega nekoliko do 20-30 cm. Na ovim zemljištima obično se samo razvijaju A-R profili, ali se takođe mogu uočiti i A-AC-R profili.



Slika 14. Pejzaž Kremanskog basena.

### 3.1.RANIJA ISTRAŽIVANJA KREMANSKOG BASENA

Zlatibor je deo kontinentalnog Dinarskog masiva i uglavnom se sastoji od dinarske ofiolitne obloge koja se formirala u doba jure (Ilić i Neubauer, 2005; Dimitrijević, 1996). Sredinom ranog miocena, na Zlatiborsku oblast je uticalo otvaranje dinarskog jezerskog sistema (Krstić i dr. 2001). Prema novijim paleontološkim istraživanjima, starost sedimenta je određena kao donji miocen, odnosno sedimenti su starosti između 19 i 17 miliona godina (Pryszajznjuk i dr., 2000; Krstić i dr., 2001).

Sedimenti miocenske starosti samo su lokalno očuvani (Kremanski, Bioski, Mačkatski, Kačerski i Braneški baseni), i obično se nalaze u pukotinama i pomešani sa finim vulkanskim tufom ili ređe sa ugljem.

Jedini poznati ostaci fosilne flore u Kremanskom basenu tumačeni su kao ostaci iz donjeg miocena (Pantić, 1956). Pronađeni su i ostaci retke fosilne faune (*Planorbis*, *Unio*, *Bithinia*) i ostrakoderma, sugerišući istu starost (Eremija, 1977). Ceo Dinarski masiv je nakon toga bio izložen neogenom i kvarterskom oplićavanju i ogoljavanju (Marović i dr., 1999, 2002).

Kremanski basen je površine od oko 15 km<sup>2</sup> i za njega je specifično da se nalazi na relativno visokim nadmorskim visinama između 750-850 m. Osnovne karakteristike basena date su u tabeli 9.

Kremanski basen, i uopšte Zlatiborski masiv, predstavlja jedan geološki i tektonski objekat izvanredne složenosti i velikog značaja. Kremanski basen je ranije istraživan radi potencijalnih ležišta bora i magnezita, kao i sepiolita i paligorskitne gline (Živković i Stojanović, 1976; Ilić i Rubežanin, 1978; Dedić, 1978; Obradović i dr. 1994, 1995; Kovačević, 1998).

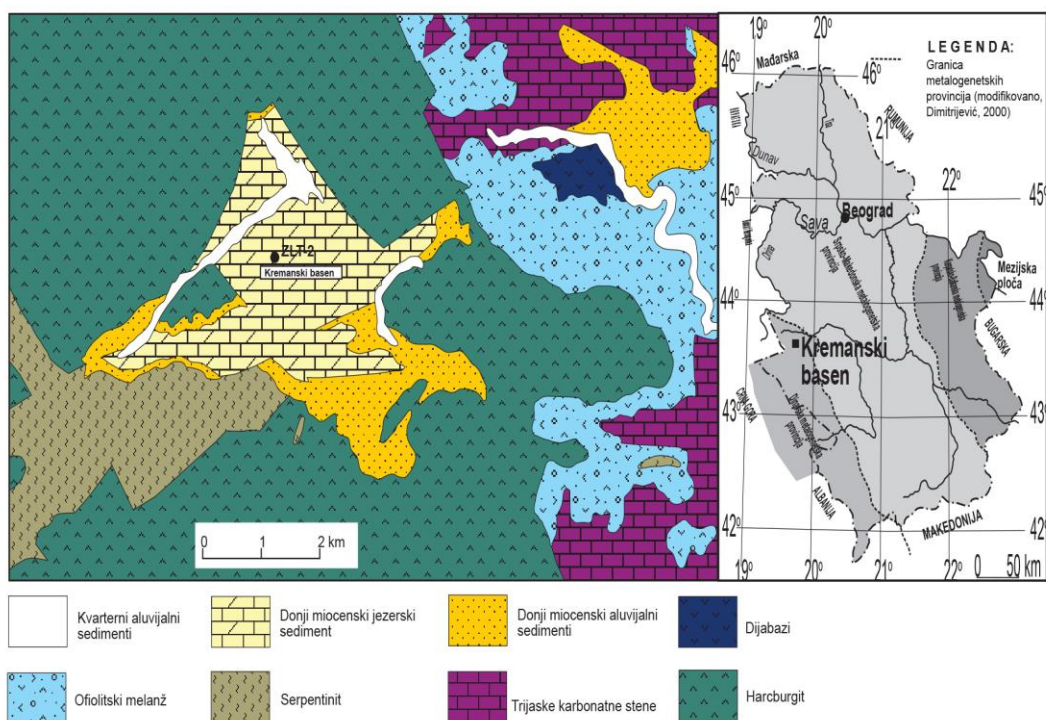
Tabela 9. Osnovne Karakteristike Kremanskog basena (Obradović i Vasić, 2007)

Pripadnost	Kremanska depresija
Veličina	Oko 15 km <sup>2</sup>
Starost	Egenburg-otnang (Anđelković, 1986)
Evolucija basena	Jedan ciklus sedimentacije
Izdvojene facije	Aluvijalno-marginalno jezerska i unutarbasenska facija
Ispuna basena	Krupno i srednjozrni klastiti, tufovi i tufiti; neekonomske pojave uglja, laporci, dolomiti, magneziti, krečnjaci sa proslojcima i sočivima rožnaca
Sirovine i produkti alteracije	Neekonomske pojave uglja, magnezit, sirlezit, sepiolit, paligorskit
Nije određeno	Sedimentološke analize sedimentnih stena izuzev magnezita i dolomita

Kremanski basen je formiran tektonskim kretanjima tokom egenburg-otnanga (21,4-17,7 Ma), a jezero se isušilo tokom otnang-karpata (17,7-16,0 Ma) (Anđelković, 1986; Piller i dr. 2007). Ovo je ravnomerno popunjeni tip basena (Bohacs i dr. 2000, 2003), sa niskim do srednjim sleganjem basena, relativno stabilnim obalama i organskom materijom kojom dominiraju mikroorganizmi.

Porozna podloga basena uglavnom se sastoji od jurskih ultrabazičnih stena, serpentinita i ofiolitnog melanža, kao i trijaskih karbonatnih stena (Slika 15). Intenzivnim atmosferskim uticajem na ultramafitske stene u vreme paleogena formirao se debeli sloj smektitske kore raspadanja (Maksimović, 1996). Atmosferski procesi izazvali su intenzivno proceđivanje MgO, što je kasnije uticalo na formiranje visoko magnezijjskih sedimentnih stena.





Slika 15. Položaj i pojednostavljena geološka karta Kremanskog basena (modifikovano prema Osnovnoj geološkoj karti SFRJ, list Užice, 1:100000) sa pozicijom odabrane bušotine ZLT-2.

Obradović i Vasić (2007) sažimaju rezultate prethodnih studija Kremanskog basena, te na osnovu rezultata koje je predstavio Dedić (1978), razdvajaju aluvijalnu i jezersku seriju, u okviru kojih prave podelu na marginalne i intrabasenske facije. Aluvijalna serija sastoji se od konglomerata i peščara izgrađenih od odlomaka ultramafitskih stena (Obradović i Vasić, 2007). U ovim sedimentima pronađeni su i tanki proslojci uglja, debljine 2-5 cm (Dedić, 1978) (Slika 16). Marginalna jezerska i intrabasenske facije sastoje se od karbonatnih sedimenata – dolomita i/ili magnezita, laporaca i ređe od krečnjaka (Obradović i dr., 1996).



Slika 16. Laminirani beličasti laporci, sa proslojcima bogatim organskom materijom,  
Konjska reka - Kremanski basen.

### 3.2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Osnovni cilj ovog istraživanja je određivanje organskih geohemijskih osobina sedimenta iz centralnog dela Kremanskog basena (bušotina ZLT-2; 343 m dubine, Slika 17). Za tu svrhu, određeni su sadržaji makro i mikroelemenata, grupni i specifični organsko-geohemijski parametri i kvalitativni mineraloški sastav. S ciljem da se omogući detaljna procena potencijala tečnog ugljovodonika u sedimentu i da se predvide uslovi potrebni za nastajanje aktivne izvorne stene za naftu, vršeni su pirolitički ogledi na uzorcima koji nisu sadržali bitumen.

Drugi cilj rada je bio i da se utvrdi da li su potencijalno povišene koncentracije teških metala u uzorcima zemljišta posledica prirodnog stanja ili antropogenog zagađenja, ali i da se pokaže da geohemijski podaci o sedimentima moraju biti razmatrani pri utvrđivanju rizika od zagađenja zemljišta.



Slika 17. Lokacija bušotine ZLT-2, današnje stanje, jun 2014. godine.

### 3.3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE SEDIMENATA IZ ISTRAŽNE BUŠOTINE ZLT-2

Ispitivanjem sedimenata iz jezgra bušotine ZLT-2, koja je izbušena skoro u centralnom delu Kremanskog basena (N 43°50'40,1''; E 19°34'49,3'') na nadmorskoj visini od 826 m, ustanovljeno je da debljina donjomiocenskih sedimenata iznosi preko 340 m (Slika 18). Svrha bušenja bila je da se utvrde moguće zalihe evaporita i prisustvo bora. Bušotina je završena u kori raspadanja serpentinita, koja se karakteriše prisustvom retkih fragmenata serpentinita, sepiolita i male količine kvarca i dolomita.

Na samom dnu bušotine zastupljeni su magnezijски alevriti debljine oko 6 m, sa čestim tankim intervalima alevritskih smektitskih ili sepiolitskih glina, i zaležu direktno preko raspadnutih serpentinita. Iznad njih razvijeni su tankoslojeviti do laminirani alevritski Mg-laporci sa dosta organske materije, u okviru kojih je u intervalu 336,2-336,4 m utvrđeno prisustvo tankih proslojaka uglja. Preko njih leže laporoviti Mg-dolomiti, izgrađeni od dolomita sa viškom Mg, smektitskih i sepiolitskih glina. Debljina ovih sedimenata iznosi oko 70 m. Iznad dolomitskih sedimenata razvijen je paket laminiranih laporovitih magnezita debljine oko 43 m, u kome se nalaze i slojevi sepiolitskih i smektitskih glina, laporovitih dolomita i alevritskih Mg-laporaca. Preko njih je 130 m debeli paket laminiranih do tankoslojevitih laporaca, u kojima se lokalno javljaju i tanji proslojci dolomitskih laporaca. Na njima leži paket dolomitskih laporaca, kojim se završava jezerska faza razvoja Kremanskog basena. Ovaj paket je, kao i prethodni, dosta heterogenog hemijskog sastava koji je posledica smenjivanja dolomitskih laporaca, laporovitih dolomita, laporaca i alevrita. Najviših desetak metara sedimenata predstavljaju aluvijalne alevritske gline sa dosta karbonata.



Slika 18. Litološki stub bušotine ZLT-2.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. PRIPREMNA ISTRAŽIVANJA

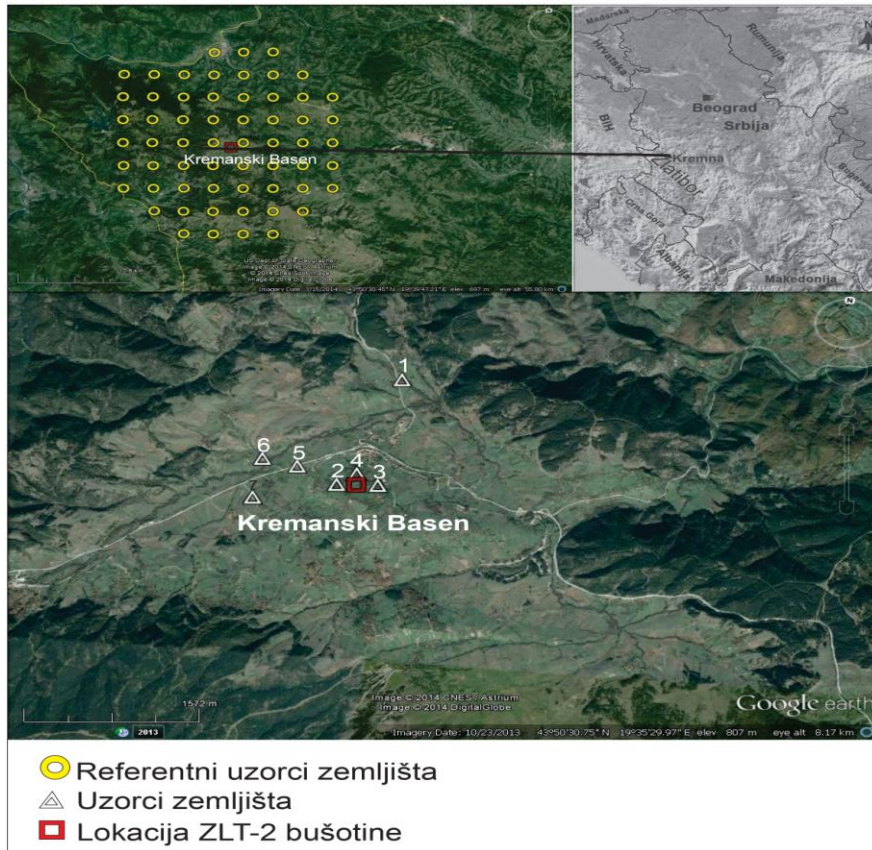
#### Sedimentne stene

Program osnovnih geoloških istraživanja evaporita na području Kremanskog basena izvršen je 2004. godine od strane preduzeća RIO SAVA EXPLORATION doo – Beograd, Srbija.

Istražno bušenje je vršeno na 2 lokacije (bušotine ZLT-1 i ZLT-2). U okviru ovog rada ispitivanje je obuhvatilo 43 uzorka neogenih jezerskih sedimenata, centralnog dela Kremanskog basena iz istražne bušotine ZLT-2, sa dubina do 343 m.

#### Zemljište

Dva osnovna kriterijuma su korišćena za određivanje mesta uzorkovanja zemljišta, i to su blizina bušotine i izdanci sedimentnih stena sa razvijenim zemljištem iznad njih. Sedam lokaliteta na području celog basena je ispunilo jedan ili oba kriterijuma (Slika 19). Uzorak 1 uzet je sa mesta koje se nalazi iznad sloja uglja, na oko 1,4 km severno od bušotine ZLT-2. Na ovom lokalitetu zemljište je veoma tanko, do 10 cm. Uzorci 2, 3 i 4 uzeti su iz centralnog dela basena, u blizini bušotine ZLT-2. Uzorak 2 uzet je na 20 m zapadno od bušotine, uzorak 3 na 30 m istočno, a uzorak 4 na mestu same bušotine. Uzorak 5 uzet je na oko 600 m, a uzorak 6 na oko 1 km severozapadno od bušotine. Obe vrste zemljišta su tanka i svetlo braon boje. Uzorak 7 uzet je na oko 1 km zapadno od bušotine i tamniji je, i sadrži više organske materije.



Slika 19. Lokacije u Kremanskom basenu, bušotine ZLT-2, referentnih uzoraka zemljišta i uzoraka zemljišta (1-7).

## 4.2. PRIPREMA UZORAKA

### Sedimentne stene

Za potrebe ove studije, uzeto je 43 uzorka iz jezgra na različitim dubinama iz bušotine ZLT-2. Priprema uzoraka za hemijsku analizu izvršena je na Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu. Uzorci sedimenta su osušeni na temperaturi od 105 °C. U sledećem koraku uzorci su sukcesivno drobljeni do 2,36 mm u tri faze, koristeći čeljusnu drobilicu, kupastu drobilicu odnosno drobilicu sa valjcima. Nakon toga uzorci su homogenizovani. Grubo usitnjeni uzorci naknadno su fino sprášeni i prosejani na situ sa prečnikom otvora od 63 µm. Uzorci stena za petrografske preparate i snimanje na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) uzeti su posebno iz jezgra bušotine.

### Zemljište

Kao što je već navedeno, uzorci zemljišta su prikupljeni na sedam lokaliteta (Slika 19). Zemljište je uzorkovano malom lopatom sa površine 40x40x10 cm. Svaki uzorak zemljišta je bio težak oko 2,5 kg. U laboratoriji su iz uzoraka prvo uklonjeni ostaci vegetacije i korenja, a zatim su sušeni na sobnoj temperaturi. Osušeni uzorci su dobro izmešani i metodom četvrtanja je dobijen reprezentativan uzorak za analizu. Tako dobijen uzorak zemljišta je zatim usitnjen u ahatnom avanu i prosejan na situ sa veličinom otvora 63 µm.



### 4.3. PRIMENJENE METODE

#### Sedimentne stene

##### *Analiza metodom rendgenske difrakcije*

Analiza metodom rendgenske difrakcije izvršena je u Laboratoriji za kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Srbija. Za određivanje kvalitativnog sadržaja mineralnog dela, korišćen je rendgen generator PHILIPS tip PW 1729 i difraktometar istog proizvođača, tip PW 1710, uz originalnu softversku obradu (Philips APD). Kao izvor zračenja korišćena je rendgenska cev tipa LLF sa bakarnom antikatodom i lučnim grafitnim monohromatorom postavljenim između uzorka i detektora, pa je zračenje bilo  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$ , i na taj način je izbegnuta eventualna rendgenska fluorescencija. Anodno opterećenje cevi iznosilo je 40 kV i 35 mA. Procepi (slitovi) su bili fiksni 1,0 i 0,1 mm. Uzorci su presovani u standardne aluminijumske ramove i snimljeni u području  $2\Theta$  od  $5^\circ$  do  $60^\circ$ . Podaci su prikupljeni tako što je meren svaki  $1/50^\circ$  ( $0,02^\circ$ ) u trajanju od po 0,5 sec. Identifikacija minerala izvedena je poređenjem vrednosti  $d_{hkl}$  sa standardnim vrednostima iz baze podataka (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS-International Centre for Diffraction Data).

##### *Određivanje sadržaja makro i mikroelemenata*

Sadržaj makro i mikroelemenata određen je u AcmeLabs u Kanadi. Pripremljeni uzorci su pomešani u rastvoru  $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Retorte su postavljene u peći. Ohlađene kapljice su rastvorene u azotnoj kiselini. Sadržaj elemenata (ovde izraženi kao oksidi)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  je određen pomoću indukovane kuplovane plazme – Optičke emisije spektrometrije (ICP-OES). Sadržaji Ba, Co, Cs, Rb, Sb, Sr, Th, U, V, Y i Zr određeni su pomoću indukovane kuplovane plazme masene spektrometrije (ICP-MS). ICP-OES analiza je izvršena upotrebom SPECTRO ARCOS instrumenta, dok je za ICP-MS analizu primenjen ELAN 9000 od Perkin Elmer. Nosač za 40 uzoraka na svakom instrumentu ima 36 uzoraka, jedan analitički primerak, jednu repliku uzorka, jedan interni referentni materijal (IRM) i jedan sertifikovani standardni referentni materijal (CRM). Gubitak

žarenjem (LOI) se određuje na osnovu gubitka mase pre i posle žarenja uzorka. Osim toga, u cilju utvrđivanja eventualne pojave B i Li, određen je sadržaj ova dva elementa, kao i sadržaj makroelemenata i Sr (zbog korelacije) u uzorcima sa intervala od 10 m. Ove analize vršene su u *Société Générale de Surveillance* (SGS) laboratoriji u Kanadi, po procedurama opisanim u prethodnim radovima (Šajnović i dr. 2009, 2012).

#### *Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)*

Skenirajuća elektronska mikroskopija primenjena je na ispoliranim uzorcima na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Srbija. SEM je korišćena za prikazivanje i prikupljanje hemijskih podataka primenom Jeol JSM – 6610 LV skenirajućeg elektronskog mikroskopa opremljenog spektrometrom za disperziju energije (EDS). Analize su vršene na akceleratoru pod naponom od 20 kV, i na operativnoj udaljenosti od 10 mm. Uzorci su prethodno obloženi evaporisanom zlatnom prevlakom da bi se obezbedila provodljivost.

#### *Rock Eval piroliza*

Rock-Eval piroliza izvršena je na Institutu za geologiju i geohemiju nafte i uglja Univerziteta u Ahenu, Nemačka. U zavisnosti od mineralnog sastava, sadržaja makroelemenata i organskog ugljenika, kao i raspodele biomarkera, za Rock-Eval pirolizu odabrano je dvadeset pet uzoraka. Merenja su izvršena na DELSI INC Rock-Eval VI instrumentu prema smernicama koje su objavili Espitalié i dr. (1985) i Lafargue i dr. (1998). Piroliza je izvršena na 100 mg praškastog uzorka.

Rok Eval (Rock-Eval) piroliza je rutinska metoda za ispitivanje kerogena. Relativno je brza i daje dosta informacija o potencijalnosti neke sedimentne stene za stvaranje tečnih ugljovodonika. Rok Eval pirolizom se određuje sadržaj ukupne organske supstance (TOC, Total Organic Carbon, wt. %), slobodnih ugljovodonika (S1) i ugljovodonika koji nastaju tokom pirolize (S2), zatim se dobijaju informacije o sastavu organske supstance, preko vodoničnog (HI) i kiseoničnog indeksa (OI), i stepenu termičke maturisanosti na osnovu parametra Tmax.

### *Određivanje sadržaja organskog ugljenika, sumpora i azota i analiza bitumena*

Analize su izvršene na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Srbija. Organski ugljenik (Corg) je određen nakon uklanjanja karbonata pomoću razblažene hlorovodonične kiseline (1:3 v/v). Merenja su izvršena korišćenjem Vario EL III, CHNOS analizatora elemenata, *Elementar Analysensysteme GmbH* (CHNS operativni mod: temperatura u peći 1150 °C, sa detektorom termičke provodljivosti TCD).

Rastvorna organska materija (bitumen) ekstrahovana je iz sedimenta Soksletovom ekstrakcijom pomoću azeotropne smeše dihlorometana i metanola (88 : 12 zapremine %), u periodu od 42 sata (Šajnović i dr., 2009, 2012). Razdvajanje bitumena na zasićenu i aromatičnu frakciju ugljovodonika postignuto je korišćenjem hromatografije na stubu (adsorbensi: SiO<sub>2</sub>, 2,88 g i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,12 g; eluenti (uključujući i „mrtvu zapreminu“ od 1,2 cm<sup>3</sup>): *n*-heksan, 50 cm<sup>3</sup> i benzen, 25 cm<sup>3</sup>; na 10 mg bitumena) (Slika 20).



Slika 20. Hromatografska kolona sa formiranim adsorpcionim stubom i uzorkom.

Zasićene i aromatične frakcije izolovane iz sedimentne stene i iz tečnog proizvoda pirolize analizirane su tehnikom gasne hromatografije u kombinaciji sa masenom spektrometrijom (GC-MS). GC-MS izvedena je pomoću Agilent 7890A gasnog

hromatografa (kolona HP-5MS, 30 m x 0,25 mm, He kao noseći gas 1,5 cm<sup>3</sup>/min), povezanim sa Agilent 5975C detektorom za selekciju mase (70 eV). Kolona se zagreva sa 80 na 310 °C sa temperaturnim gradijentom od 2 °C/min sve dok se ne postigne temperatura od 310°C, koja se održava još 25 minuta. Pojedinačni pikovi se identifikuju na osnovu poređenja masenih spektara i podataka iz literature (Risatti i dr., 1984; Radke, 1987; Sinninghe Damsté i dr., 1987; Koopmans i dr., 1996a; Philp, 1985; Peters i dr., 2005) i biblioteke masenih spektara (NIST5a). Kvantifikacija jedinjenja za izračunavanje specifičnih parametara vrši se integrisanjem površine pikova (program GCMS za analizu podataka) u odgovarajućim masenim hromatogramima ( $m/z$  71 za *n*-alkane;  $m/z$  217 za sterane;  $m/z$  215 za sterene;  $m/z$  za 191 hopane i  $m/z$  121, 135 i 149 za mono-, di- i trimetilovane 2-metil-1-2-(4,8,12-trimetiltridecil) hromane, respektivno). Metil-, dimetil- i trimetilnaftaleni u aromatičnim frakcijama tečnih produkta pirolize identifikovani su iz  $m/z$  142, 156 i 170 jonskih fragmentograma, dok su izomeri fenantrena, metil- i dimetilfenantreni analizirani iz  $m/z$  178, 192 i 206 jonskih fragmentograma.

#### *Piroliza u uzorcima bogatim organskom materijom*

Piroliza je izvršena na uzorcima sedimentne stene bez rastvorne organske materije (bitumena), koji su sadržali kerogen sa izvornim mineralnim matriksom. Početna masa uzoraka bez bitumena bila je ~5 g. Piroliza je izvršena u autoklavu, u struji azota u trajanju od 4 sata na temperaturi od 400 °C. Tečni proizvodi pirolize su ekstrahovani pomoću vrelog hloroforma. Gasoviti proizvodi nisu analizirani, iako je formiranje gasovitih proizvoda dokazano promenom pritiska u autoklavu. Tečni proizvodi pirolize razdvojeni su na frakcije zasićenih ugljovodonika, aromatičnih ugljovodonika i NSO-jedinjenja primenom iste metode koja je primenjena i za razdvajanje ekstrahovanog bitumena. Zasićene i aromatične frakcije analizirane su pomoću GC-MS (kao kod bitumena).

#### *Zemljište*

Tačno 0,1000 g uzorka zemljišta je izmereno na analitičkoj vagi. Upotrebljene su azotna (HNO<sub>3</sub>, 65 %), hlorovodonična (HCl 37 %), fosfatna (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 %) i

fluorovodonična kiselina (HF, 50%) za digestiju uzoraka. Digestija je izvršena u unapređenom mikrotalasnom digestoru (ETHOS 1, Milestone, Italy) uz primenu HPR-1000/10S segmentnog rotora pod visokim pritiskom. Temperatura je kontrolisana pomoću prethodno podešenog programa. Temperatura obično raste do 220°C u prvih 15 minuta. Postignuta temperatura od 220°C se održava još dodatnih 20 minuta, nakon čega počinje sekvenca naglog hlađenja. Sadržaj makro elemenata i teških metala određeni su atomskom emisijom spektroskopijom sa indukovanom kuplovanom plazmom (ICP-AES). Merenje ICP-AES izvedeno je upotrebom Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom) spektrometrom opremljenim RACID86, uređajem za detekciju injektivnog punjenja (CID) pneumatskim rasprašivačem sa unakrsnim tokom, kvarcnom bakljom, injektorom od alumine (aluminijum-oksida), što je omogućilo detekciju uzoraka koji sadrže HF u malim količinama. Optički sistem je pročišćen argonom, a Echelle polihromator je termostatiran na 38°C. Kalibracija je izvršena multielementalnim, odnosno pojedinačnim sertifikovanim (Alfa Aesar GmbH & Co KG) standardima (Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure®, 1000 µg/ml i Semiquantitative Standard 1, Specpure®, 10 µg/ml; Silicon, Specpure®, 1000µg/ml i Titanium, Specpure®, 1000µg/ml). Isti rastvori korišćeni su za pripremu i svih ostalih rastvora za kontrolna merenja tehnikom ICP-AES. Rastvori za nulto podešavanje korišćeni su prilikom kalibracije za određivanje analitičke krive, odnosno za identifikaciju eventualne kontaminacije koja proističe ili od reagensa ili od opreme koja se koristi za obradu uzoraka. Uzorci su pripremani u duplikatu, dok rezultati merenja predstavljaju srednju vrednost tri nezavisna čitanja.

Referentni uzorak zemljišta određen je statističkom metodom. Sadržaj elemenata u tragovima u referentnom uzorku zemljišta izračunat je na osnovu podataka za šezdeset uzoraka zemljišta (uzetih sa dubine od 30 cm) iz okoline Kremanskog basena (Slika 19), prema izveštaju Agencije za zaštitu životne sredine, Ministarstva energetike, razvoja i zaštite životne sredine Republike Srbije, primenom sledećeg pristupa: za svaki element primenjena je srednja vrednost  $\pm 2$  standardne devijacije da bi se odbacili odstupajući podaci. Sadržaji teških metala u sedimentima iz bušotine ZLT-2 Kremanskog basena, koji su takođe korišćeni kao referentni uzorak izračunat je primenom iste statističke metode kao i za referentni uzorak zemljišta.

## 5. REZULTATI

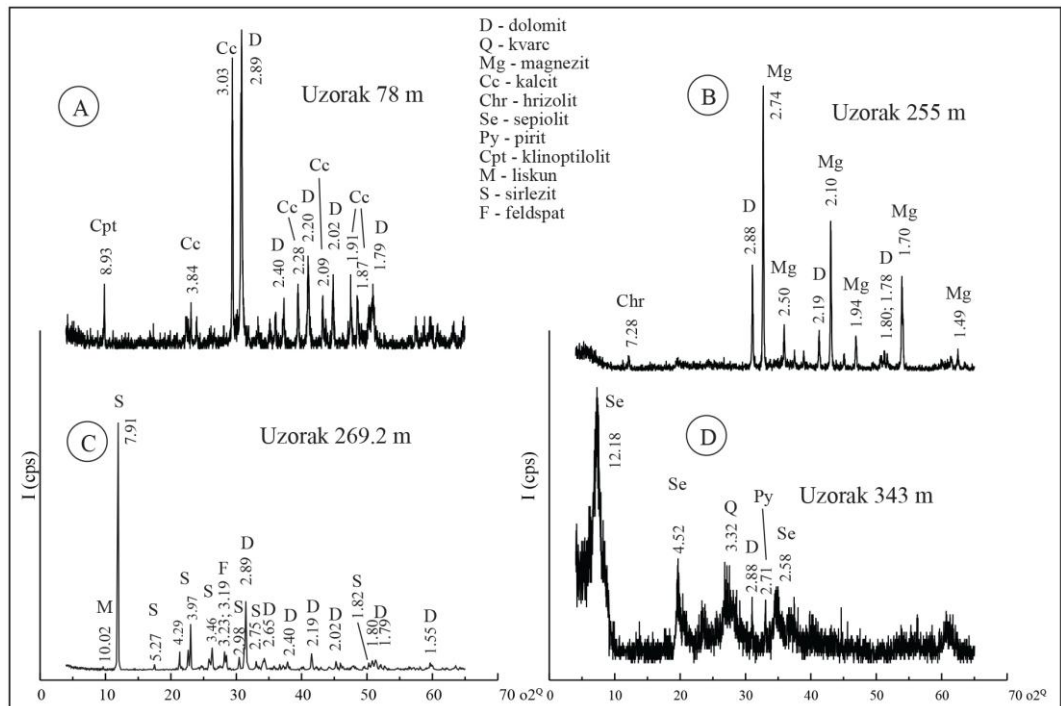
### 5.1. MINERALNI SASTAV I SADRŽAJ MAKRO ELEMENATA

Hemijski sastav sedimenta u Kremanskom basenu određen je na 43 uzorka iz jezgra bušotine (Tabele 10-13). Uzorci za mineraloške i petrološke analize (preparata i SEM) su izabrani u odnosu na dobijene analize.

U mineralnom sastavu sedimenta u Kremanskom basenu dominiraju dolomit, kalcit, kvarc, magnezit i minerali glina. Iz dobijenih rezultata ne mogu se jasno razlikovati različite jezerske facije, ali se može zaključiti da sedimenti iz analiziranog jezgra pripadaju intrabasenskoj faciji (Slike 21, 22).

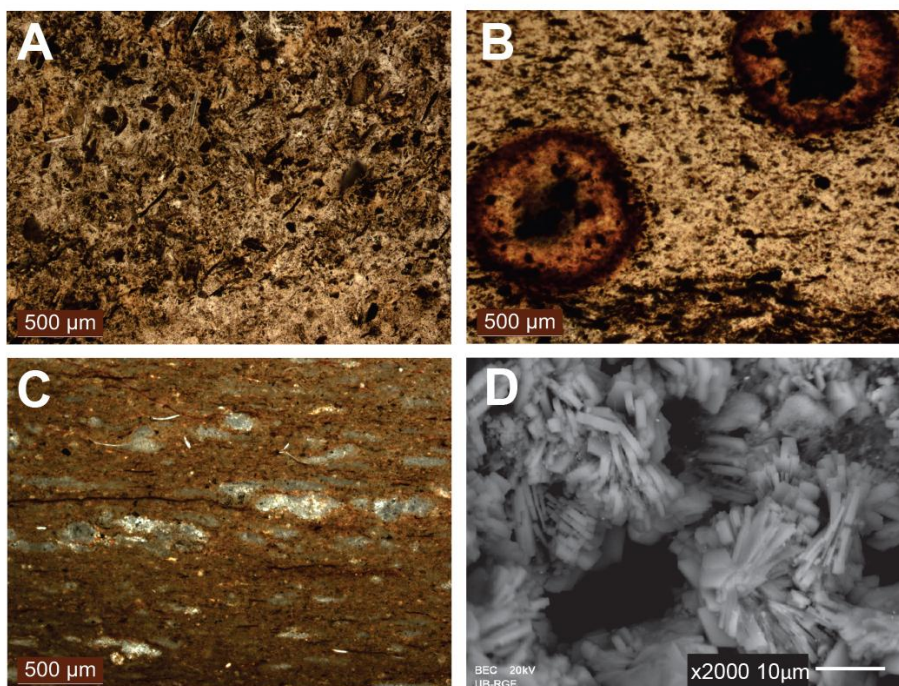
Facije	Litologija	Opis	Rekonstrukcija istorije sedimentacije	
Aluvijalni	~ ~ ~ ~ ~	Glinoviti karbonati		
Jezerska intrabasenska	Dubina (m) 50 100 150 200	Tankoslojeviti laporoviti dolomit	Dominantni kalciti i dolomiti, vlažniji uslovi, sredina sa svežom vodom povećana paleoproduktivnost, bolje očuvanje organske materije.	Viši nivo vode, dominacija organske materije iz vode, sezonsko cvetanje algi.
		Tanak sloj tufa na 77.5 m		
		Tankoslojeviti laporac dominantno od kalcita		
		Laporoviti Mg-dolomit		
Donja podzona	250 300	Laporoviti laminirani magnezit sa sirlezitom, i retko slojevima tufa (0.03-0.06 m) bogati sirlezitima	Dominantni magnezit i dolomit, vulkanska aktivnost, prisustvo sirlezita niska paleoproduktivnost.	Sedimentacija u plitkoj vodi, hemijsko taloženje karbonata, dominacija organske materije iz vode.
		Laporoviti Mg-dolomit sa tankim slojevima alevritskog Mg-laporca		Sedimentacija u plitkoj vodi, dominacija alohtone organske materije iz jezerskih basena.
		Mg-glina i alevritski Mg-laporac		
		Serpentinit oštećen vremenskim prilikama		

Slika 21. Litologija bušotine ZLT-2.



Slika 22. Karakteristični rendgenski difraktogrami sedimenata Kremanskog basena.

Sedimenti iz donjeg dela jezgra (343-216 m) sadrže više minerala bogatih Mg (Slika 22B), u kojima Mg potiče od slojeva ultramafita iz oboda i paleoreljefa basena. Ovu podzону karakteriše povremena vulkanska aktivnost manjeg intenziteta i prisustvo tufa i sirlezita (Slika 22C). Sferulitična struktura, karakteristična za staklaste stene bogate silicijumom, vidljiva je u tankom (20-30 cm) neizmenjenom vulkanskom materijalu bogatom kalijumom (na dubini od 262 m; Slike 21, 22A, B). Staklo je mestimično devitrifikovano, a sferuliti rekristalisani. Minerali glina su slabo zastupljeni u celom stubu, osim u delovima u kojima se javlja sepiolit i smektit u paragenezi sa dolomitom i magnezitom (Slika 22D). Sedimenti bogati Ca dominiraju u jezgru iz gornjeg dela (216-13,5 m, Slika 22A). Vulkanski materijal je takođe pronađen i u tankom sloju na dubini od 77,5 m (Slike 21, 23C, D).



Slika 23. Mikrosnimci vulkanskog materijala iz Kremanskog basena: A) vulkanski materijal koji sadrži biotit i vulkansko staklo, 262 m; B) isti uzorak kao pod (A) sa sulfidnim mineralima u centrima sferulita; C) vulkanski materijal sa laminacijom i sočivima silicijskih minerala, 77,5 m; D) snimak sa SEM-a istog uzorka kao pod (C).

Mineralni sastav Kremanskog basena ogleda se i u njegovom hemijskom sastavu. U nižoj podzoni (343-216 m) dominiraju  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ , B i Li, dok su u višoj podzoni (216-13,5 m) zastupljeniji viši sadržaji  $CaO$  (Tabele 10, 12). Sadržaj  $Al_2O_3$  u celokupnom jezgru je veoma nizak (0,06-6,80 %; Tabela 10), usled generalno niskog sadržaja minerala gline i prisustva minerala gline koji su bogati Mg.



Tabela 10. Sadržaji makroelemenata ( %) u sedimentima

Zona	Opis	Broj	Dubina (m)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI <sup>1</sup>	
Glinoviti karbonati		1	11,5	55,57	0,94	1,03	4,97	8,88	0,12	0,47	0,04	0,01	0,01	0,02	28,60	
Gornja podzona (GP)	Laporoviti dolomit	2	13,5	8,40	1,02	0,81	16,19	22,19	0,09	0,56	0,03	0,01	0,02	0,02	50,70	
		3	27	17,44	3,03	1,31	14,46	21,58	0,11	1,42	0,07	0,02	0,03	0,02	40,50	
		4	32	12,62	1,87	0,69	19,40	22,43	0,11	1,13	0,04	0,01	0,02	0,01	41,80	
		5	42,5	15,02	3,04	1,44	2,15	37,64	0,07	1,51	0,06	0,02	0,05	0,01	39,40	
		6	54	34,79	6,80	2,33	11,15	9,24	0,08	2,63	0,12	0,01	0,03	0,02	34,30	
		7	55,5	26,09	1,97	0,81	15,63	18,86	0,08	0,67	0,04	0,03	0,03	0,01	36,60	
		8	64,5	17,58	0,61	0,21	17,10	23,15	0,08	0,18	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	41,00
		9	70	30,34	6,04	1,80	2,27	27,70	0,06	1,47	0,09	0,01	0,04	0,02	0,02	31,70
	10	78	10,24	2,09	0,69	11,21	32,77	0,13	0,47	0,04	0,01	0,02	0,02	0,00	42,50	
	11	80	10,68	2,38	0,53	6,08	36,77	0,11	0,36	0,05	0,02	0,02	0,02	0,00	43,60	
	12	83	11,99	3,31	0,88	2,43	41,81	0,15	0,41	0,07	0,04	0,02	0,02	0,01	39,90	
	13	96	10,98	3,18	1,44	1,50	42,84	0,13	0,55	0,08	0,11	0,03	0,03	0,01	39,90	
	14	111	12,45	2,59	0,80	2,52	36,33	0,14	0,53	0,05	0,15	0,02	0,02	0,01	45,00	
	15	113	22,39	5,46	2,68	1,47	35,35	0,20	1,19	0,28	0,04	0,06	0,04	0,04	31,90	
	16	127	18,28	5,18	2,57	1,69	38,01	0,25	1,12	0,14	0,04	0,04	0,04	0,03	33,60	
	17	137,5	6,98	1,18	0,63	2,66	44,58	0,15	0,24	0,03	0,06	0,01	0,01	0,01	43,60	
	18	150	27,69	1,87	0,87	1,09	32,43	0,16	0,39	0,13	0,01	0,02	0,02	0,02	36,60	
	19	164	13,99	1,82	1,16	1,21	43,88	0,20	0,41	0,07	0,12	0,03	0,02	0,02	37,70	
	20	185	17,16	1,04	0,76	7,51	29,38	0,23	0,36	0,03	0,07	0,02	0,02	0,01	43,80	
	21	189,5	23,00	1,39	1,20	8,88	26,89	0,22	0,71	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	37,70	
	Donja podzona (DP)	Laporoviti laminirani magnezit	22	216	36,81	0,31	0,96	21,41	13,46	0,41	0,10	0,02	0,01	0,01	0,02	28,30
23			219	12,91	0,85	1,24	35,35	5,99	0,29	0,29	0,02	0,01	0,02	0,03	42,80	
24			224	24,05	1,79	2,51	20,39	17,10	0,45	0,80	0,06	0,01	0,05	0,05	33,80	
25			238	46,93	4,89	1,17	24,44	2,36	1,24	2,79	0,03	0,01	0,02	0,01	20,40	
26			243,5	16,61	0,94	1,19	32,75	6,29	1,19	0,48	0,04	0,01	0,02	0,02	40,60	
27			245	16,44	0,73	2,66	35,98	4,79	0,69	0,27	0,03	0,01	0,04	0,08	39,10	
28			248,3	19,39	0,66	1,34	30,28	6,50	2,28	0,29	0,03	0,01	0,02	0,03	0,03	39,40
29			255	12,26	0,60	1,20	36,68	4,58	0,70	0,22	0,03	0,01	0,03	0,05	43,80	

Tabela10 nastavak

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI <sup>1</sup>
<b>Donja podzona (DP)</b>	<b>Laporoviti Mg dolomit, Alevritski Mg-laporac, Mg-glina</b>	30	258	40,14	3,40	8,85	20,92	6,15	1,71	1,60	0,11	0,01	0,11	0,19	21,00
		31	265	15,93	1,30	1,95	33,62	5,84	1,40	0,62	0,05	0,01	0,03	0,03	39,90
		32	283	20,75	1,35	1,89	26,30	13,79	1,16	0,45	0,05	0,01	0,03	0,04	35,70
		33	286	29,18	2,27	3,46	24,87	11,49	1,56	0,66	0,08	0,02	0,04	0,06	29,00
		34	297,5	23,76	2,09	1,92	28,62	9,19	1,53	0,44	0,07	0,01	0,03	0,03	34,30
		35	309	33,83	4,62	5,93	21,84	9,25	2,23	1,23	0,19	0,02	0,07	0,08	24,10
		36	317,5	22,68	2,19	2,72	25,39	12,59	1,45	0,53	0,08	0,01	0,04	0,05	33,70
		37	324	34,60	3,65	5,08	23,11	7,70	1,98	1,07	0,12	0,02	0,06	0,10	25,70
		38	329	34,22	4,05	5,51	19,05	10,76	1,83	1,61	0,13	0,02	0,06	0,11	25,60
		39	335	27,27	0,06	0,15	23,90	13,48	2,11	0,07	0,01	0,02	0,07	0,01	35,80
		40	336	23,11	0,28	0,19	22,58	14,30	2,10	0,07	0,01	0,02	0,04	0,01	39,60
		41	340	43,08	1,51	5,53	22,88	2,96	1,90	0,34	0,04	0,02	0,03	0,10	27,20
		42	341	46,15	2,37	8,17	20,53	2,93	2,22	0,53	0,07	0,02	0,04	0,15	22,80
		43	343	52,40	4,39	11,55	16,66	0,68	2,12	2,39	0,12	0,02	0,03	0,20	15,60
<b>Minimum GP</b>				6,98	0,61	0,21	1,09	9,24	0,06	0,18	0,01	0,01	0,01	0,00	31,70
<b>Maksimum GP</b>				34,79	6,80	2,68	19,40	44,58	0,25	2,63	0,28	0,15	0,06	0,04	50,70
<b>Srednja vrednost GP</b>				17,41	2,79	1,18	7,33	31,19	0,14	0,82	0,07	0,04	0,03	0,01	39,59
<b>Standardna devijacija GP</b>				7,71	1,77	0,69	6,37	9,57	0,06	0,60	0,06	0,04	0,01	0,01	4,75
<b>Minimum DP</b>				12,26	0,06	0,15	16,66	0,68	0,29	0,07	0,01	0,01	0,02	0,01	15,60
<b>Maksimum DP</b>				52,40	4,89	11,55	36,68	17,10	2,28	2,79	0,19	0,02	0,11	0,20	43,80
<b>Srednja vrednost DP</b>				28,75	2,01	3,42	25,80	8,28	1,48	0,77	0,06	0,01	0,04	0,07	31,74
<b>Standardna devijacija DP</b>				11,83	1,52	3,05	5,89	4,55	0,64	0,74	0,05	0,01	0,02	0,06	8,14

<sup>1</sup> LOI – gubitak žarenjem

Tabela 11. Sadržaj mikroelemenata (mg/kg) u sedimentima

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	Ba	Co	Cs	Rb	Sc	Sr	Th	U	V	Zr
Glinoviti karbonati		1	11,5	109,20	8,90	1,11	12,74	2,02	190,70	0,71	0,61	13,14	12,84
<b>Gornja podzona (GP)</b>	<b>Laporoviti dolomit</b>	2	13,5	108,89	12,10	2,42	19,66	2,02	906,53	0,50	1,11	34,28	6,15
		3	27	451,39	10,88	11,79	70,33	3,02	815,82	1,41	0,81	20,15	24,08
		4	32	233,55	5,26	2,63	29,22	2,02	1227,88	1,72	0,81	12,13	6,77
		5	42,5	171,73	8,79	6,26	60,31	3,03	875,04	2,42	1,21	18,18	19,60
		6	54	201,46	14,49	10,79	116,76	4,11	984,89	2,06	0,51	39,06	31,86
		7	55,5	153,83	5,91	4,28	35,35	2,04	773,63	2,55	2,24	16,30	10,59
		8	64,5	93,51	1,21	1,41	9,85	0,50	794,57	0,40	0,80	8,04	9,15
		<b>Laporac</b>	9	70	307,76	10,57	16,82	82,17	4,10	1521,65	3,49	1,85	18,47
	10		78	515,36	3,44	7,68	25,97	2,02	1232,52	3,13	3,13	10,11	23,65
	11		80	388,01	2,23	6,09	24,58	1,02	926,26	1,93	2,03	14,22	32,61
	12		83	277,61	3,78	13,47	33,68	2,04	1404,16	2,55	1,33	15,31	14,90
	13		96	437,44	10,27	19,43	37,13	3,05	1291,05	2,75	1,73	19,33	14,34
	14		111	258,83	6,60	13,20	32,07	2,03	1144,74	2,33	2,84	16,24	14,41
	15		113	415,01	19,58	32,83	79,74	7,14	1258,59	7,85	3,26	61,18	35,28
	16		127	371,24	20,40	47,42	78,53	6,12	1707,29	3,47	1,84	41,82	27,03
	17		137,5	226,72	5,95	16,22	16,02	1,01	1193,97	0,91	1,11	12,09	7,76
	18		150	263,97	11,56	3,17	20,46	2,05	701,04	1,64	0,61	18,42	19,85
	19		164	247,16	11,75	1,72	19,65	3,04	944,89	1,72	1,32	17,22	16,00
	20		185	171,79	8,08	2,83	16,98	1,01	659,36	1,52	2,22	17,18	8,19
	21		189,5	149,99	11,88	2,92	31,11	2,01	600,56	1,31	1,51	17,11	10,57
	<b>Donja podzona (DP)</b>	<b>Laporovito laminirani magnezit</b>	22	216	82,59	10,94	0,31	4,96	1,03	1316,13	0,10	0,31	8,26
23			219	134,59	15,69	0,81	12,85	2,02	2197,53	0,30	0,40	9,11	5,67
24			224	338,81	29,88	1,44	26,49	4,11	2510,78	1,33	0,92	21,56	13,96
25			238	108,22	7,75	0,53	19,31	1,06	861,64	0,74	0,42	4,24	21,96
26			243,5	121,83	15,63	1,02	12,79	2,03	1484,67	0,51	0,51	12,18	8,32
27			245	69,89	32,99	0,82	10,69	3,08	1276,57	0,21	0,41	18,50	5,45
28			248,3	117,96	20,24	1,12	11,80	2,03	1869,33	0,20	0,61	10,17	4,47
29			255	105,73	16,98	0,92	9,86	1,02	1514,95	0,31	0,41	11,18	4,27

Tabela 11 nastavak

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	Ba	Co	Cs	Rb	Sc	Sr	Th	U	V	Zr
<b>Donja podzona (DP)</b>	<b>Laporoviti Mg dolomit, Alevritski Mg-laporac, Mg-glina</b>	30	258	110,46	95,17	5,10	50,03	8,50	720,34	0,64	0,64	33,99	21,77
		31	265	82,85	21,79	2,56	17,80	2,05	1147,90	0,31	0,51	11,25	9,41
		32	283	176,39	18,99	10,69	18,16	3,11	2992,01	0,83	0,83	14,53	10,27
		33	286	153,10	29,78	21,29	29,05	4,19	2209,94	0,84	0,63	20,97	18,67
		34	297,5	131,09	13,42	24,24	19,77	2,08	1557,95	0,94	0,31	16,65	29,44
		35	309	174,03	47,89	60,01	48,94	6,33	2301,13	1,48	0,53	30,59	37,23
		36	317,5	228,64	25,35	34,35	25,97	4,14	3252,12	0,83	0,52	21,73	15,62
		37	324	89,44	54,92	93,43	61,66	5,26	1174,56	0,74	0,42	35,77	24,31
		38	329	92,25	59,44	94,24	51,58	7,34	1244,16	0,73	0,73	38,79	24,74
		39	335	183,54	4,43	0,95	1,16	0,53	1187,45	0,84	0,53	4,22	14,56
		40	336	183,02	2,20	0,42	0,73	0,52	1063,38	1,36	1,57	4,18	8,47
		41	340	39,02	40,33	4,44	8,02	5,42	123,58	0,87	0,43	76,96	9,11
		42	341	32,58	54,73	5,54	11,84	8,69	105,12	1,41	0,43	83,61	12,16
		43	343	17,29	64,40	12,75	52,62	11,89	24,53	1,19	0,22	106,97	19,45
		<b>Minimum GP</b>				93,51	1,21	1,41	9,85	0,50	600,56	0,40	0,51
<b>Maksimum GP</b>				515,36	20,40	47,42	116,76	7,14	1707,29	7,85	3,26	61,18	36,32
<b>Srednja vrednost GP</b>				272,26	9,24	11,17	41,98	2,67	1048,22	2,28	1,61	21,34	18,46
<b>Standardna devijacija GP</b>				121,53	5,21	11,62	29,00	1,67	301,81	1,57	0,81	12,95	9,97
<b>Minimum DP</b>				17,29	2,20	0,31	0,73	0,52	24,53	0,10	0,22	4,18	4,27
<b>Maksimum DP</b>				338,81	95,17	94,24	61,66	11,89	3252,12	1,48	1,57	106,97	37,23
<b>Srednja vrednost DP</b>				126,06	31,04	17,13	23,00	3,93	1460,72	0,76	0,56	27,06	14,75
<b>Standardna devijacija DP</b>				71,25	23,29	28,74	18,29	3,05	866,20	0,42	0,28	27,63	8,98

Tabela 12. Sadržaj makro (%) i mikroelemenata B, Li, Sr (mg/kg) u uzorcima na 10-m intervalima

Podzona	Opis	Dubina (m)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	Li	Sr
<b>Gornja podzona (GP)</b>	<b>Laporoviti dolomit</b>	10-20	12,10	0,62	0,60	18,40	25,50	0,16	0,24	0,02	0,01	0,02	0,02	95	290	1200
		20-30	9,61	1,60	1,05	9,19	34,50	0,10	0,73	0,05	0,01	0,03	0,03	87	84	1300
		30-40	22,20	2,47	1,14	17,80	18,80	0,16	1,47	0,04	0,01	0,03	0,01	73	460	1200
		40-50	12,80	1,64	0,97	11,90	30,80	0,11	0,75	0,04	0,02	0,04	0,02	140	130	1000
		50-60	18,00	2,37	0,94	12,50	25,80	0,12	1,11	0,05	0,01	0,03	0,03	96	210	860
		60-70	14,30	2,21	0,98	7,48	33,00	0,12	0,63	0,05	0,01	0,05	0,02	110	110	1300
	<b>Laporac</b>	70-80	24,40	2,11	0,60	10,40	25,10	0,12	1,18	0,03	0,01	0,02	0,03	71	81	740
		80-90	7,82	1,46	0,46	2,97	43,40	0,25	0,24	0,03	0,05	0,03	0,01	69	34	1700
		90-100	8,64	0,83	1,03	13,60	32,10	0,32	0,25	0,03	0,04	0,03	0,02	280	85	1400
		100-110	5,74	0,91	0,44	2,68	45,80	0,20	0,18	0,03	0,12	0,02	0,01	100	20	1600
		110-120	19,00	3,10	1,05	3,75	34,30	0,19	0,61	0,07	0,08	0,03	0,02	81	27	1400
		120-130	9,15	1,54	0,94	4,13	40,40	0,25	0,37	0,04	0,11	0,03	0,01	62	20	1300
		130-140	10,00	0,99	0,78	5,40	39,00	0,14	0,23	0,03	0,08	0,04	0,02	57	20	1200
		140-150	12,40	1,55	0,96	2,57	41,10	0,23	0,35	0,05	0,08	0,04	0,02	72	20	1400
		150-160	12,20	1,79	0,96	6,71	35,80	0,19	0,41	0,05	0,05	0,04	0,02	39	20	580
		160-170	14,00	1,35	0,86	6,94	35,00	0,17	0,32	0,04	0,06	0,04	0,01	52	21	610
		170-180	13,50	1,67	0,94	6,41	35,90	0,35	0,46	0,04	0,04	0,02	0,02	76	33	630
		180-190	16,70	1,84	1,24	7,68	32,30	0,27	0,54	0,06	0,03	0,04	0,03	76	50	620
		190-200	44,90	7,33	1,63	4,42	14,00	1,78	1,90	0,12	0,05	0,06	0,03	77	20	320
		200-210	12,60	1,47	1,42	7,38	36,30	0,19	0,57	0,06	0,01	0,04	0,03	74	62	670
<b>Donja podzona (DP)</b>	<b>Laporovito laminirani magnezit</b>	210-220	21,70	1,92	1,64	20,80	14,80	2,04	0,71	0,07	0,01	0,03	0,02	4400	390	3300
		220-230	13,40	0,78	1,22	34,10	6,95	0,31	0,30	0,03	0,01	0,03	0,04	300	190	1500
		230-235	13,10	1,02	1,23	33,30	7,22	0,36	0,44	0,03	0,01	0,03	0,03	190	170	1300
		235-240	12,10	0,66	0,75	36,30	5,58	0,35	0,24	0,02	0,01	0,02	0,03	320	140	1600
		240-245	14,50	0,93	2,08	32,80	6,31	0,52	0,39	0,03	0,01	0,03	0,05	680	160	1300
		245-250	14,90	0,88	1,89	29,90	8,90	0,99	0,41	0,04	0,01	0,03	0,05	2100	130	1200
		250-255	13,60	0,91	1,33	31,60	8,50	0,82	0,36	0,04	0,01	0,03	0,04	1600	110	1200
		255-260	16,70	1,28	1,64	29,10	8,39	1,39	0,59	0,04	0,01	0,04	0,04	2900	130	1300
		260-265	18,30	1,96	1,64	26,80	9,22	1,48	1,15	0,06	0,01	0,04	0,04	3700	140	1100
		265-271	10,80	0,75	0,90	28,70	12,70	1,10	0,37	0,03	0,01	0,03	0,03	2600	150	2300
	271-281	15,00	0,86	1,08	24,70	16,60	0,99	0,32	0,04	0,02	0,03	0,02	1600	170	3400	

Tabela 12 nastavak

Podzona	Opis	Dubina (m)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	Li	Sr
Donja podzona (DP)	Laporoviti Mg dolomit, Alevritski Mg-laporac Mg-glina	281-291	18,70	1,13	1,57	25,20	14,50	1,02	0,34	0,05	0,01	0,03	0,03	1300	270	2500
		291-301	18,70	1,34	1,4	26,70	12,30	1,15	0,32	0,06	0,01	0,03	0,03	1000	440	1900
		301-311	12,50	0,88	1,15	23,20	18,80	0,17	0,37	0,03	0,02	0,03	0,03	140	120	1200
		311-321	16,80	1,20	1,49	23,50	17,00	0,99	0,31	0,04	0,01	0,04	0,04	810	400	4200
		321-331	16,30	0,90	1,17	22,60	18,10	1,04	0,31	0,03	0,01	0,03	0,03	1400	420	2500
		331-342	19,60	0,90	2,17	31,40	5,62	0,97	0,31	0,03	0,01	0,03	0,05	830	220	480
<b>Minimum GP</b>			5,74	0,62	0,44	2,57	14,00	0,10	0,18	0,02	0,01	0,02	0,01	39	20	320
<b>Maksimum GP</b>			44,90	7,33	1,63	18,40	39,00	1,78	1,90	0,12	0,12	0,06	0,03	280	460	1700
<b>Srednja vrednost GP</b>			15,00	1,94	0,95	8,12	30,25	0,27	0,63	0,05	0,04	0,03	0,02	89	90	1052
<b>Standardna devijacija GP</b>			8,48	1,40	0,29	4,70	7,96	0,36	0,46	0,02	0,04	0,01	0,01	50	112	393
<b>Minimum DP</b>			10,80	0,66	0,75	20,80	5,58	0,17	0,24	0,02	0,01	0,02	0,02	140	110	480
<b>Maksimum DP</b>			21,70	1,96	2,17	36,30	18,80	2,04	1,15	0,07	0,02	0,04	0,05	4400	440	4200
<b>Srednja vrednost DP</b>			15,69	1,08	1,43	28,28	11,26	0,92	0,43	0,04	0,01	0,03	0,04	1522	221	1899
<b>Standardna devijacija DP</b>			3,01	0,37	0,39	4,55	4,61	0,48	0,22	0,01	0,00	0,00	0,01	1252	117	995

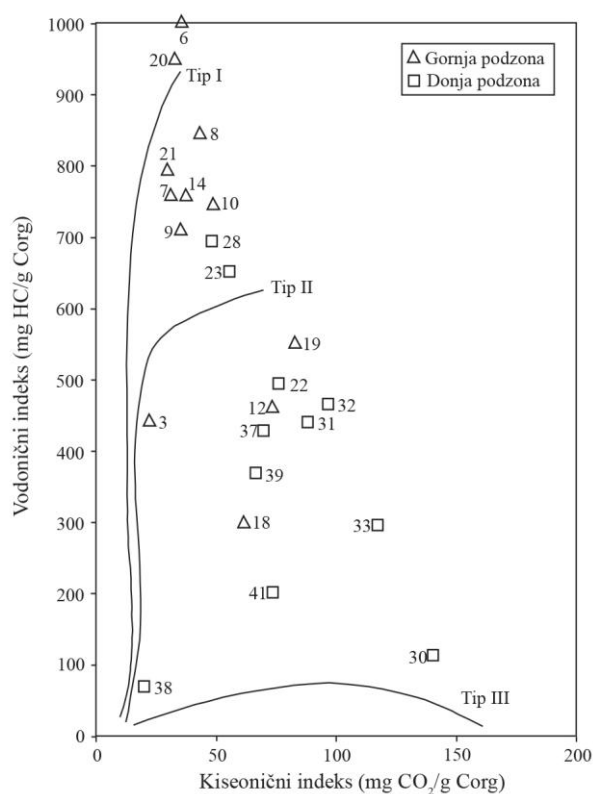
## 5.2. GRUPNI ORGANSKO-GEOHEMIJSKI PARAMETRI I ROK EVAL PODACI

Sadržaj organske materije (OM), izražen kao ukupni organski ugljenik (Corg) varira u širokom opsegu od 0,32 do 12,38 % (Tabela 13). Ista zapažanja u vezi su sa sadržajem rastvorne organske materije (bitumena), i slobodnih (S1) i vezanih ugljovodonika (S2) dobijenih iz Rok-Eval pirolize (Tabele 13, 14). Uzorke iz gornje podzone karakterišu povišeni sadržaji Corg, S1, S2 i azota (Tabele 13, 14). Ovi rezultati ukazuju da razlike u mineralnom sastavu prate i značajne razlike u sadržaju OM. Povišena koncentracija OM u nižoj podzoni, uočena samo na dubini između 329 i 336 m (Tabela 13) može se dovesti u vezu sa slojevima uglja (alohtona organska materija) koji je makroskopski uočen tokom uzorkovanja.

Modifikovani van Krevelenov dijagram vodoničnog indeksa (HI) u zavisnosti od kiseoničnog indeksa (OI) (Langford i Blanc-Valleron, 1990) pokazuje da se uzorci iz gornje i donje podzone iz bušotine ZLT-2, osim što se razlikuju u sadržaju, razlikuju i po tipu organske materije. Organska materija u sedimentima iz gornje podzone sadrži kerogen tipa I/II, II, I i II/III, dok organska materija u uzorcima iz donje podzone sadrži kerogen tipa II/III, III i II (Slika 24).

Ne postoji značajna razlika u sadržaju sumpora između uzoraka (Tabela 13), mada su sedimenti iz donje podzone generalno bogatiji ovim elementom. Veća koncentracija ukupnog organskog ugljenika praćena nižom koncentracijom sumpora rezultirala je znatno većim odnosom C/S u gornjoj podzoni (Tabela 13).

Kako je i za očekivati kod jezerskih sedimenata, vrednosti odnosa C/N opadaju sa povećanjem dubine (Tabela 13) zbog potrošnje ugljenika i bakterijske imobilizacije azota (Meyers i Ishiwatari, 1993).



Slika 24. Modifikovan van Krevelenom dijagram indeksa vodonika u zavisnosti od indeksa kiseonika (Lang ford i Blanc-Valleron, 1990).

Bitumen u svim ispitivanim uzorcima uglavnom se sastoji od asfaltena i polarnih NSO-jedinjenja, dok je relativni sadržaj zasićenih i aromatičnih ugljovodonika nizak (Tabela 13), što ukazuje na nizak stepen zrelosti. Vrednosti indeksa produktivnosti (PI) niže od 0,1 potvrđuju nizak stepen zrelosti organske materije (Tabela 14). Dva uzorka imaju vrednosti PI od 0,15. Međutim, ovi uzorci sadrže malu količinu Corg (0,46, odnosno 0,81; Tabele 13, 14), te stoga parametre Rok-Eval pirolize treba pažljivo razmatrati (Kluska i dr., 2013). Maksimalna temperatura (Tmax) koja odgovara maksimalnom S2 piku varira u širokom opsegu (Tabela 14). Međutim, ovo odstupanje u Tmax u vezi je sa različitim tipom kerogena, pre nego sa termičkom zrelosti (Peters i dr. 2005).



Tabela 13. Vrednosti grupnih organsko-geohemijskih parametara

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	Corg (%) <sup>1</sup>	N (%)	S (%)	C/S <sup>2</sup>	C/N <sup>3</sup>	Bitumen (mg/g Corg)	HC <sup>4</sup> (mg/g Corg)	Asfalteni + NSO <sup>5</sup> (mg/g Corg)
Glinoviti karbonati		1	11,5	10,64	0,31	0,97	29,28	40,03	117,11	3,44	113,67
Gornja podzona (GP)	Laporoviti dolomit	2	13,5	4,13	0,16	0,38	29,02	30,1	334,79	5,69	329,10
		3	27	12,07	0,35	1,20	26,85	40,22	59,93	1,20	58,73
		4	32	4,01	0,16	0,37	28,93	29,23	112,89	2,61	110,29
		5	42,5	5,71	0,28	0,77	19,8	23,78	95,02	5,63	89,40
		6	54	11,04	0,44	1,05	28,07	29,26	134,26	7,56	126,70
		7	55,5	5,52	0,20	0,47	31,36	32,19	122,10	6,85	115,25
		8	64,5	3,03	0,07	0,24	33,71	50,48	78,35	4,67	73,68
		Laporac	9	70	4,72	0,14	0,78	16,16	39,32	111,41	5,90
	10		78	3,24	0,11	0,37	23,38	34,35	93,18	5,19	87,99
	11		80	5,78	0,17	0,57	27,07	39,65	124,60	5,69	118,91
	12		83	2,65	0,12	0,50	14,15	25,75	90,20	4,78	85,42
	13		96	3,62	0,16	0,76	12,72	26,38	80,93	3,70	77,23
	14		111	10,23	0,33	0,95	28,75	36,15	135,51	5,76	129,75
	15		113	1,58	0,11	0,70	6,03	16,75	136,27	5,44	130,83
	16		127	1,45	0,08	0,57	6,79	21,14	94,19	4,08	90,11
	17		137,5	6,3	0,20	0,75	22,43	36,73	74,38	3,17	71,21
	18		150	5,71	0,26	0,51	29,89	25,61	33,58	1,35	32,23
	19		164	1,71	0,07	0,31	14,73	28,49	88,03	4,14	83,89
	20		185	8,86	0,27	0,71	33,32	38,27	108,82	5,88	102,95
	21		189,5	5,81	0,23	0,61	25,43	29,46	31,87	1,37	30,51
	Donja podzona (DP)	Laporovito laminirani magnezit	22	216	1,42	0,06	0,15	25,27	27,6	183,71	8,08
23			219	2,07	0,08	0,30	18,42	30,17	213,71	8,29	205,42
24			224	0,32	0,10	0,56	1,53	3,73	276,69	13,56	263,13
25			238	0,46	0,06	0,54	2,27	8,94	270,49	11,33	259,16
26			243,5	2,14	0,08	0,50	11,43	31,2	213,75	10,58	203,17
27			245	1,04	0,03	0,55	5,05	40,43	266,20	5,14	261,06
28			248,3	3,02	0,09	0,48	16,80	39,13	329,45	10,51	318,94
29			255	2,40	0,06	0,42	15,26	46,65	323,46	11,39	312,08

Tabela 13 nastavak

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	Corg (%) <sup>1</sup>	N (%)	S (%)	C/S <sup>2</sup>	C/N <sup>3</sup>	Bitumen (mg/g Corg)	HC <sup>4</sup> (mg/g Corg)	Asfalteni + NSO <sup>5</sup> (mg/g Corg)
Donja podzona (DP)	Laporoviti Mg dolomit, Alevritski Mg-laporac, Mg-glina	30	258	0,81	0,07	1,83	1,18	13,49	158,19	5,33	152,86
		31	265	1,37	0,04	0,58	6,31	39,94	218,77	16,39	202,39
		32	283	1,23	0,04	0,44	7,46	35,86	270,12	7,89	262,23
		33	286	0,88	0,03	0,60	3,92	34,21	262,38	12,10	250,28
		34	297,5	1,69	0,06	0,41	11,00	32,85	326,03	25,46	300,57
		35	309	0,51	0,04	0,97	1,40	14,87	251,39	10,26	241,13
		36	317,5	1,48	0,06	0,48	8,23	28,77	389,65	13,13	376,52
		37	324	2,08	0,08	0,83	6,69	30,32	336,19	17,25	318,95
		38	329	12,38	0,48	3,88	8,51	29,74	40,41	2,55	37,86
		39	335	4,50	0,20	0,30	40,05	26,24	81,17	4,69	76,48
		40	336	5,88	0,26	0,37	42,43	26,37	80,37	2,61	77,76
		41	340	2,69	0,12	1,37	5,24	26,14	89,33	4,63	84,70
		42	341	1,89	0,08	1,81	2,79	27,55	89,27	6,65	82,62
		43	343	0,77	0,06	2,50	0,82	14,97	81,95	3,96	77,99
<b>Minimum GP</b>				1,45	0,07	0,24	6,03	16,75	31,87	1,20	30,51
<b>Maksimum GP</b>				12,07	0,44	1,20	33,71	50,48	334,79	7,56	329,10
<b>Srednja vrednost GP</b>				5,36	0,20	0,63	22,93	31,67	107,02	4,53	102,48
<b>Standardna devijacija GP</b>				3,09	0,10	0,25	8,48	7,85	61,50	1,82	60,54
<b>Minimum DP</b>				0,32	0,03	0,15	0,82	3,73	40,41	2,55	37,86
<b>Maksimum DP</b>				12,38	0,48	3,88	42,43	46,65	389,65	25,46	376,52
<b>Srednja vrednost DP</b>				2,32	0,10	0,90	11,00	27,69	216,03	9,63	206,40
<b>Standardna devijacija DP</b>				2,61	0,10	0,89	11,66	10,76	102,01	5,49	98,04

<sup>1</sup> Corg – sadržaj organskog ugljenika; <sup>2</sup> C/S je dat kao molarni odnos; <sup>3</sup> C/N je dat kao molarni odnos;

<sup>4</sup> HC – sadržaj zasićenih i aromatičnih ugljovodonika; <sup>5</sup> NSO – polarna jedinjenja koja sadrže N, S i O.

Tabela 14. Rezultati Rok-Eval pirolize za odabrane uzorke

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	S1 <sup>1</sup> (mg HC <sup>2</sup> /g uzorka)	S2 <sup>3</sup> (mg HC/g uzorka)	S3 <sup>4</sup> (mg CO <sub>2</sub> /g uzorka)	HI <sup>5</sup> (mg HC/g Corg)	OI <sup>6</sup> (mg CO <sub>2</sub> /g Corg) <sup>3</sup>	S2/S3	PI <sup>7</sup>	Tmax (°C) <sup>8</sup>		
Gornja podzona (GP)	Laporoviti dolo-mit	3	27	2,35	53,42	2,69	442,58	22,29	19,86	0,04	430		
		6	54	7,78	112,31	3,93	1017,30	35,60	28,58	0,06	425		
		7	55,5	3,51	41,96	1,73	760,14	31,34	24,25	0,08	430		
		8	64,5	1,01	25,69	1,31	847,85	43,23	19,61	0,04	428		
	Laporac	9	70	1,35	33,64	1,67	712,71	35,38	20,14	0,04	427		
		10	78	0,63	24,21	1,57	747,22	48,46	15,42	0,03	429		
		12	83	0,47	12,18	1,92	459,62	72,45	6,34	0,04	424		
		14	111	2,84	77,74	3,81	759,92	37,24	20,40	0,04	430		
		18	150	1,29	17,19	3,53	301,05	61,82	4,87	0,07	424		
		19	164	0,38	9,44	1,41	552,05	82,46	6,70	0,04	427		
		20	185	2,84	84,25	2,79	950,90	31,49	30,20	0,03	425		
21	189,5	0,95	46,21	1,73	795,35	29,78	26,71	0,02	429				
Donja podzona (DP)	Laporovito laminirani magnezit	22	216	0,47	7,08	1,10	498,59	77,46	6,44	0,06	452		
		23	219	0,89	13,56	1,15	655,07	55,56	11,79	0,06	442		
		25	238	0,24	1,41	0,95	306,52	206,52	1,48	0,15	423		
		28	248,3	0,59	21,01	1,46	695,70	48,34	14,39	0,03	428		
		30	258	0,16	0,93	1,14	114,81	140,74	0,82	0,15	434		
		31	265	0,23	6,05	1,21	441,61	88,32	5,00	0,04	425		
	Laporoviti Mg dolomit, Alevritski Mg-laporac, Mg-glina	32	283	0,14	5,76	1,19	468,29	96,75	4,84	0,02	437		
		33	286	0,10	2,62	1,04	297,73	118,18	2,52	0,04	445		
		35	309	0,10	0,77	1,08	150,98	211,76	0,71	0,11	425		
		37	324	0,26	8,98	1,47	432,77	70,84	6,11	0,03	439		
		38	329	0,31	8,54	2,30	68,98	18,58	3,71	0,04	436		
		39	335	0,17	16,72	3,00	371,56	66,67	5,57	0,01	442		
		41	340	0,10	5,53	1,98	205,58	73,61	2,79	0,02	438		
		<b>Minimum GP</b>				0,38	9,44	1,31	301,05	22,29	4,87	0,02	424
		<b>Maksimum GP</b>				7,78	112,31	3,93	1017,30	82,46	30,20	0,08	430
		<b>Srednja vrednost GP</b>				2,12	44,85	2,34	695,56	44,29	18,59	0,04	427,33
		<b>Standardna devijacija GP</b>				2,07	32,01	0,97	215,12	18,60	8,69	0,02	2,35
<b>Minimum DP</b>				0,10	0,77	0,95	68,98	18,58	0,71	0,01	423		
<b>Maksimum DP</b>				0,89	21,01	3,00	695,70	211,76	14,39	0,15	452		
<b>Srednja vrednost DP</b>				0,29	7,61	1,47	362,17	97,95	5,09	0,06	435,85		
<b>Standardna devijacija DP</b>				0,23	6,23	0,60	196,17	57,99	4,07	0,05	8,67		

<sup>1</sup> S1 – slobodni ugljovodonici; <sup>2</sup> HC – ugljovodonici; <sup>3</sup> S2 – ugljovodonici nastali pirolizom;<sup>4</sup> S3 – sadržaj CO<sub>2</sub> stvoren iz kiseoničnih funkcionalnih grupa; <sup>5</sup> HI – vodonični indeks = S2 x 100/Corg;<sup>6</sup> OI – kiseonični indeks = S3 x 100/Corg; <sup>7</sup> PI – produkcijski indeks = S1/(S1+S2);<sup>8</sup> Tmax – temperatura koja odgovara maksimumu S<sub>2</sub> pika.

### 5.3. KARAKTERISTIKE TEČNIH PROIZVODA PIROLIZE – GRUPNI ORGANSKO-GEOHEMIJSKI PARAMETRI

Potencijal za stvaranje tečnih ugljovodonika uzoraka iz gornje podzone, bogate organskom materijom koja sadrži kerogen tipa I i II istraživana je primenom konvencionalne pirolize (Stojanović i dr., 2010). Piroliza je vršena na uzorcima sedimentnih stena 3 i 6 iz kojih je prethodno izolovan bitumen. Oni su zagrevani na 400°C u trajanju od 4 sata, pri čemu su formirali tečan proizvod pirolize sa prinosom od 4980 ppm i 13114 ppm, i sadržajem ugljovodonika od 1796 i 5996 ppm, respektivno (Tabela 15). Dobijeni prinosi odgovaraju izvornim stenama sa dobrim potencijalom i doprinose pretpostavci dobijenim analizama početnih uzoraka (Peters i dr., 2005) i podržavaju pretpostavku izvedenu iz analize elemenata i Rok-Eval pirolize početnih uzoraka (Tabele 13, 14). Uzorak 6 pokazao je veći potencijal za stvaranje tečnih ugljovodonika (Tabela 15), što odgovara Rok-Eval podacima (Tabela 14). Pored tečnog proizvoda pirolize, pirolitičkim eksperimentima oslobođeni su i gasoviti proizvodi koji mogu da nastanu usled direktne razgradnje kerogena ili kao sekundarni proizvodi razgradnje tečnih ugljovodonika. Gasoviti proizvodi nisu analizirani, ali je njihovo prisustvo dokazano merenjem pritiska u autoklavi na kraju pirolize u odnosu na početni pritisak, koji je bio ~ 5 bar (Tabela 15).

Tabela 15. Vrednosti grupnih organsko-geohemijskih parametara u tečnim pirolizatima

Uzorak	Prinos tečnih pirolizata <sup>1</sup> (ppm)	Prinos tečnih pirolizata (mg/g Corg)	Prinos HC <sup>2</sup> (ppm)	Prinos HC (mg/g Corg)	Grupni sastav tečnih pirolizata		p <sub>o</sub> <sup>3</sup> (bar)	P <sup>4</sup> (bar)
					Zasićeni + aromatični HC (%)	NSO + asfaltani (%)		
3	4980	41,26	1796	14,88	36,07	63,93	5,0	5,9
6	13114	118,79	5996	54,31	45,72	54,28	4,9	5,5

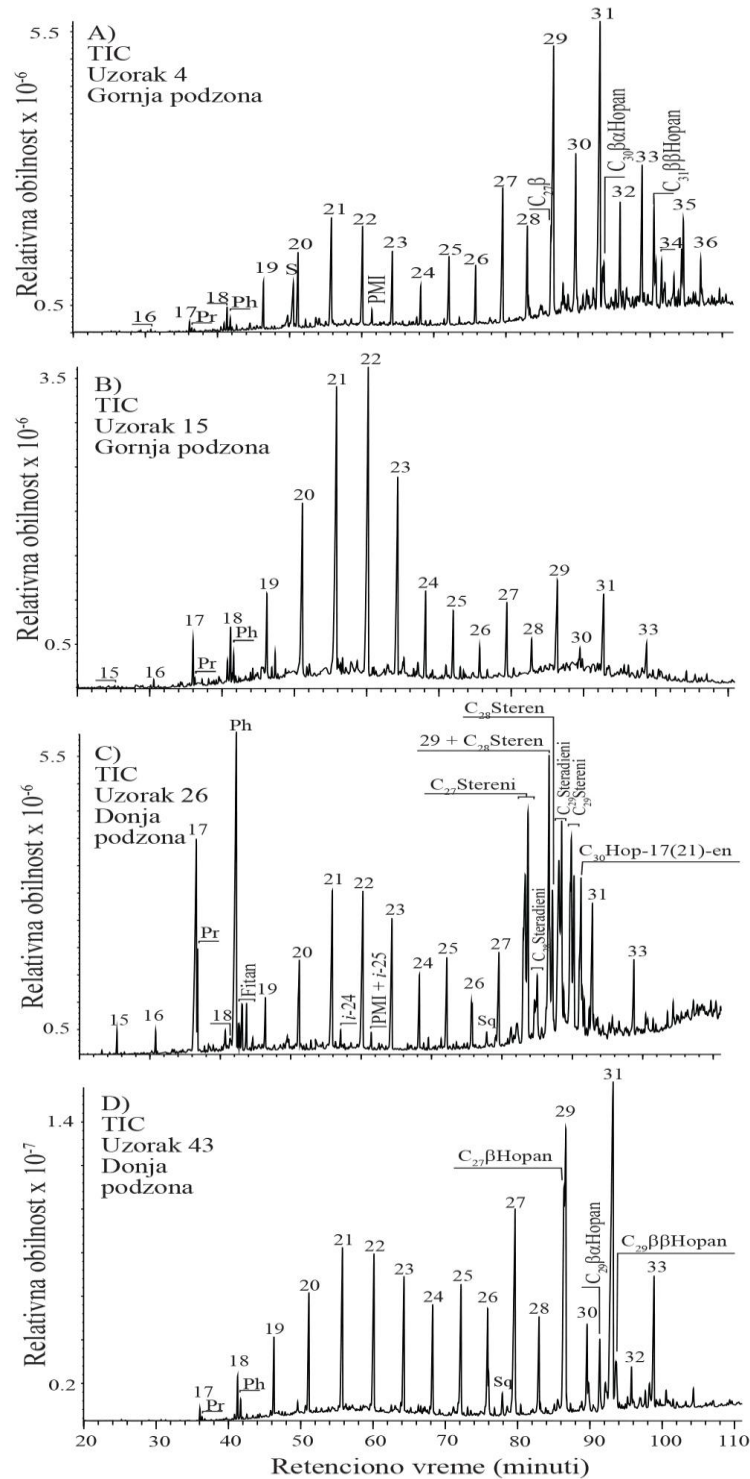
<sup>1</sup> u odnosu na uzorak bez bitumena; <sup>2</sup> HC – ugljovodonici;

<sup>3</sup> p<sub>o</sub> – početni pritisak; <sup>4</sup> p – pritisak na kraju pirolize.

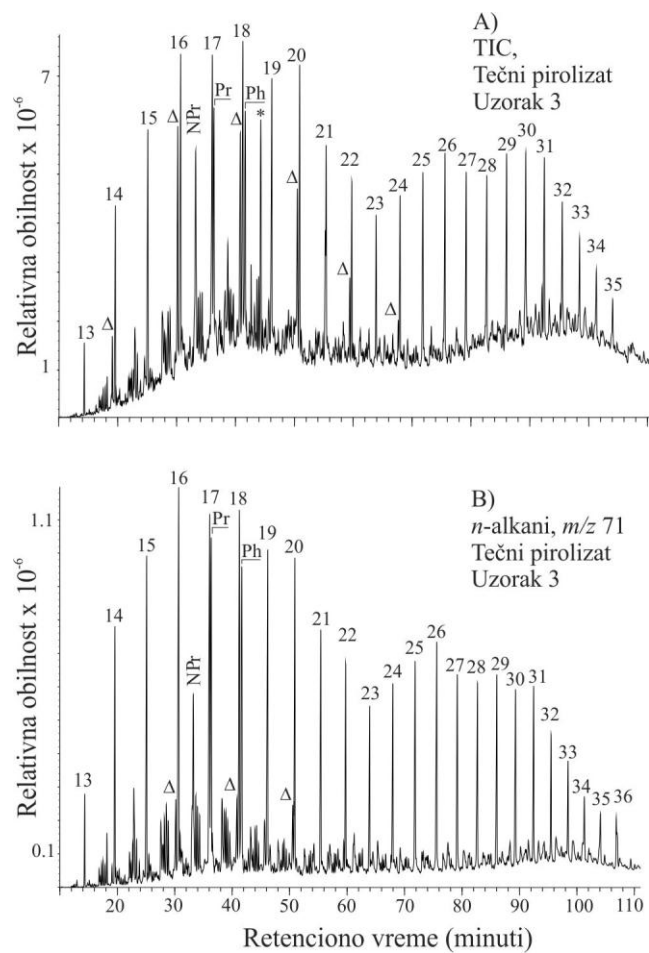
#### 5.4. MOLEKULSKI SASTAV ORGANSKE MATERIJE

Ukupni jonski hromatogram (Total ion currents, TIC) zasićenih frakcija ispitivanih uzoraka prikazan je na slici 25. Glavni sastojci su *n*-alkani, izoprenoidi i policiklični alkani sa steranskom i hopanskom strukturom. *n*-Alkani su dominantni biomarkeri u svim uzorcima. Međutim, uzorci se razlikuju prema raspodeli *n*-alkana i obilnosti izoprenioda i sterioda (Slika 25), koji su u saglasnosti sa raziličitim tipovima organske materije (Slika 24).

U raspodeli zasićenih ugljovodnika (TIC) tečnih proizvoda pirolize dominiraju *n*-alkani, tipični za raspodelu nafte, dok su *n*-alkeni uočeni u manjim količinama (Slika 26A).



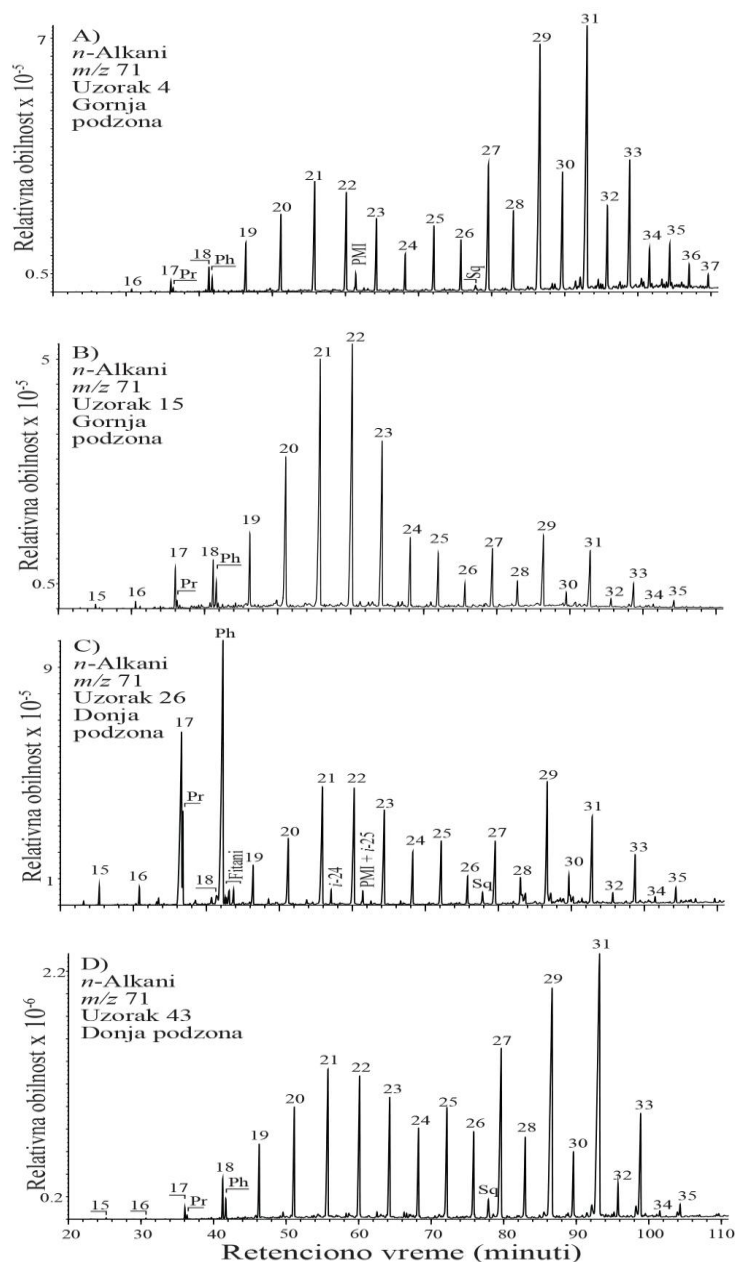
Slika 25. Karakteristike ukupnih jonskih hromatograma maturisane frakcije sedimentnih stena iz gornje podzone (A,B) i donje podzone (C,D). *n*-alkani su označeni prema broju njihovih C atoma, Pr-pristan, Ph-fitan, PMI – 2,6,10,15,19-pentametilikosan; *i*-24 – C<sub>24</sub> regularni izoprenoid; *i*-25 – C<sub>25</sub> regularni izoprenoid; Sq – skvalan; S – sumpor; β određene konfiguracije na C<sub>17</sub> u hopanima; ββ i αβ određene konfiguracije na C<sub>17</sub> i C<sub>21</sub> u hopanima.



Slika 26. Karakteristične raspodele zasićenih ugljovodonika (A) i *n*-alkana (*m/z* 71) (B) u tečnom pirolizatu. Δ – *n*-alkeni sa istim brojem ugljenikovih atoma kao *n*-alkani; NPr – norpristan; \* –kontaminacija ftalatom.

### 5.5.1. *n*-ALKANI I ACIKLIČNI IZOPRENOIDI

Na osnovu  $m/z$  71 masenih hromatograma (Slika 27), u gotovo svim uzorcima, *n*-alkani su identifikovani u opsegu  $C_{15}$  do  $C_{35}$  (Tabela 16). U svim uzorcima su CPI vrednosti za pun opseg *n*-alkana ( $C_{16}$ - $C_{34}$ ) veće od 2,4, što ukazuje na znatnu dominaciju neparnih lančanih homologa (Tabela 16).



Slika 27. Karakteristični GC–MS hromatogrami *n*-alkana ( $m/z$  71) u sedimentnim stenama za gornju podzonu (A, B) i donju podzonu (C, D).



Vrednosti CPI za kratkolančane *n*-alkane (C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>) variraju u opsegu od 1,09 do 7,48, što je najverovatnije rezultat relativno visokih sadržaja *n*-C<sub>17</sub> i *n*-C<sub>21</sub> (Slika 27, Tabela 16). Vrednosti CPI za dugolančane *n*-alkane (C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub>) veće su od 2,3 (Tabela 16). Prosečne CPI vrednosti za tri različita opsega (pun, kratak i dug) mogu se porediti, što ukazuje na uniforman, nizak stepen zrelosti (Tabela 16). Ispitivani uzorci znatno se razlikuju prema *n*-alkanskom maksimumu i raspodeli *n*-alkana, odnosno prema obilnosti kratkih i srednjih lančanih homologa (C<sub>15</sub>-C<sub>24</sub>) naspram dugih lančanih homologa (C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub>) (Tabela 16; Slike 27).

Oba proizvoda pirolize karakteriše slična raspodela *n*-alkana pri čemu dominiraju *n*-alkani C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, što je tipično za algalnu organsku materiju (Slika 26B). Vrednosti CPI za tri različita opsega (puni, kratki i dugi) za proizvode pirolize iznose skoro 1, što je tipično za raspodelu *n*-alkana u nafti (Tabela 17).

Izoprenoidi pristan (Pr) i fitan (Ph) identifikovani su u svim uzorcima (Slike 25, 27). Uopšteno posmatrano, uočene su više vrednosti odnosa Pr/Ph, praćene češćim varijacijama ovog parametra u donjoj podzoni (Tabela 16).

U uzorcima iz donje podzone identifikovan je skvalan C<sub>30</sub>, neregularan izoprenoid (Slike 25C, D, 27C, D). Skvalan nije prisutan ili je prisutan u veoma malim količinama u gornjoj podzoni. Regularni izoprenoid C<sub>24</sub> uočen je samo u sedimentima na dubini od 265 do 219 m (donja podzona, Slike 25C, 27C).

Izoprenoid C<sub>25</sub> uočen je samo u uzorcima na dubini iznad 265 m, sa vrednostima odnosa Pr/Ph ≤ 0,35 (Slike 25A, C, 27A, C). Pažljiva provera masenog spektra (odnos jona 239 i 253 u fragmentaciji, kao i obilnost jona 113 u fragmentaciji) odgovarajućeg pika (Vink i dr., 1998; Peters i dr., 2005) pokazala je da u gornjoj podzoni pik predstavlja neregularni izoprenoid C<sub>25</sub>, 2,6,10,15,19-pentametilikosan (PMI). U sedimentu donje podzone, pik je mešavina regularnog i neregularnog izoprenoida C<sub>25</sub>, pri čemu preovladava drugopomenuti.

Tabela 16. Vrednosti organsko-geohemijskih parametrov računane na osnovu raspodele i obilnosti *n*-alkana i izoprenoida

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	<i>n</i> -Alkanski opseg	CPI (C <sub>16</sub> -C <sub>34</sub> ) <sup>1</sup>	CPI (C <sub>16</sub> -C <sub>24</sub> ) <sup>2</sup>	CPI (C <sub>24</sub> -C <sub>34</sub> ) <sup>3</sup>	<i>n</i> -Alkanski maksimum	(C <sub>15</sub> -C <sub>24</sub> )/(C <sub>25</sub> -C <sub>35</sub> ) <sup>4</sup>	LAD <sup>5</sup>	Pr <sup>6</sup> /Ph <sup>7</sup>	Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>
Glinoviti karbonati		1	11,5	16 - 35	4,92	2,15	5,61	C <sub>29</sub>	0,34	1,21	0,20	0,54	1,06
Gornja podzona (GP)	Laporoviti dolomit	2	13,5	15 - 35	4,53	2,05	5,08	C <sub>29</sub> , C <sub>27</sub>	0,47	1,15	0,33	0,26	0,60
		3	27	15 - 35	3,92	1,29	5,70	C <sub>31</sub> , C <sub>29</sub>	0,70	1,96	0,15	0,51	1,58
		4	32	16 - 37	2,94	1,28	3,11	C <sub>31</sub> , C <sub>29</sub>	0,29	3,28	0,35	0,52	0,60
		5	42,5	16 - 35	4,53	2,40	4,96	C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub>	0,61	0,95	0,16	0,43	1,83
		6	54	15 - 35	5,58	2,86	6,21	C <sub>27</sub>	0,40	0,98	0,25	0,37	1,38
		7	55,5	15 - 35	4,79	2,21	5,76	C <sub>31</sub> , C <sub>23</sub>	0,87	1,05	0,32	0,24	1,07
		8	64,5	15 - 35	2,58	1,34	3,20	C <sub>22</sub>	2,47	0,67	0,66	0,48	0,39
		9	70	15 - 35	3,47	1,97	3,68	C <sub>29</sub> , C <sub>22</sub>	0,77	1,02	0,18	0,40	1,60
	Laporac	10	78	17 - 33	2,95	1,42	4,08	C <sub>22</sub>	2,51	0,67	0,44	0,35	0,32
		11	80	14 - 33	2,79	1,23	3,91	C <sub>21</sub>	1,39	0,91	0,40	0,41	0,68
		12	83	14 - 35	3,17	1,39	4,19	C <sub>22</sub> , C <sub>21</sub>	1,53	1,16	0,36	0,20	0,67
		13	96	14 - 35	3,33	1,26	5,56	C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub>	1,63	1,64	0,23	0,15	0,78
		14	111	14 - 35	5,99	1,83	8,02	C <sub>31</sub>	0,34	2,20	0,18	0,30	3,65
		15	113	15 - 35	2,57	1,29	2,83	C <sub>22</sub> , C <sub>21</sub>	3,43	0,65	0,33	0,22	0,59
		16	127	14 - 33	2,88	1,40	3,44	C <sub>22</sub> , C <sub>21</sub>	1,84	0,90	0,38	0,19	1,25
		17	137,5	16 - 35	6,16	1,93	7,32	C <sub>31</sub>	0,28	2,68	0,18	0,77	3,47
		18	150	16 - 35	2,43	1,37	2,54	C <sub>22</sub> , C <sub>21</sub>	2,14	0,62	0,52	0,65	1,07
		19	164	15 - 35	3,86	2,48	3,98	C <sub>22</sub> , C <sub>21</sub>	2,56	0,44	0,30	0,37	1,07
		20	185	16 - 35	6,19	2,66	7,10	C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	0,28	1,89	0,07	0,42	7,21
		21	189,5	16 - 35	4,85	1,78	5,92	C <sub>31</sub> , C <sub>29</sub>	0,44	1,91	0,08	0,32	3,76
		Donja podzona (DP)	Laporovito laminirani magnezit	22	216	15 - 35	2,47	1,33	2,81	C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	0,79	1,12	0,49
23	219			15 - 35	4,25	1,54	5,42	C <sub>31</sub> , C <sub>29</sub>	0,47	1,62	0,06	0,69	14,16
24	224			15 - 35	3,72	1,80	4,27	C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub>	1,02	1,00	0,11	0,25	3,15
25	238			15 - 35	2,86	1,70	2,57	C <sub>22</sub>	4,17	0,32	1,72	0,62	0,64
26	243,5			15 - 35	4,32	2,69	3,88	C <sub>17</sub>	1,62	1,13	0,14	0,22	25,72
27	245			15 - 35	3,01	1,36	3,70	C <sub>22</sub> , C <sub>21</sub>	1,32	1,20	0,35	0,50	1,91
28	248,3			15 - 35	2,91	2,72	2,37	C <sub>17</sub>	0,99	1,71	0,25	0,17	4,04
29	255			15 - 35	6,49	7,48	3,50	C <sub>17</sub>	2,27	1,62	0,28	0,06	3,62
30	258			15 - 35	4,66	2,15	5,64	C <sub>29</sub>	0,67	1,44	1,24	0,38	1,99

Tabela 16 nastavak

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	<i>n</i> -Alkanski opseg	CPI (C <sub>16</sub> -C <sub>34</sub> ) <sup>1</sup>	CPI (C <sub>16</sub> -C <sub>24</sub> ) <sup>2</sup>	CPI (C <sub>24</sub> -C <sub>34</sub> ) <sup>3</sup>	<i>n</i> -Alkanski maksimum	(C <sub>15</sub> -C <sub>24</sub> )/(C <sub>25</sub> -C <sub>35</sub> ) <sup>4</sup>	LAD <sup>5</sup>	Pr <sup>6</sup> /Ph <sup>7</sup>	Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>
<b>Donja podzona (DP)</b>	<b>Laporoviti Mg dolomit, Alevritski Mg-laporac, Mg-glina</b>	31	265	15 - 35	3,53	1,96	3,49	C <sub>22</sub> , C <sub>21</sub>	1,90	0,88	0,17	0,46	24,87
		32	283	15 - 35	3,79	1,57	4,55	C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	0,75	1,61	0,40	0,53	3,18
		33	286	16 - 35	3,91	1,84	4,56	C <sub>29</sub> , C <sub>22</sub>	0,92	1,32	0,43	0,14	1,29
		34	297,5	15 - 33	3,40	2,12	3,29	C <sub>17</sub>	1,38	1,40	2,17	1,39	3,87
		35	309	16 - 35	3,38	1,98	4,13	C <sub>17</sub>	1,34	0,93	1,44	0,24	0,63
		36	317,5	16 - 35	2,50	1,41	3,21	C <sub>21</sub> , C <sub>29</sub>	1,27	0,92	0,52	0,82	2,20
		37	324	16 - 34	3,32	1,48	4,79	C <sub>29</sub>	0,79	1,36	0,22	0,66	4,74
		38	329	16 - 35	3,54	1,51	5,10	C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	0,90	1,04	0,10	0,56	6,89
		39	335	16 - 33	2,43	1,09	3,06	C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub>	0,84	1,50	0,54	0,33	0,55
		40	336	16 - 33	5,10	1,80	8,45	C <sub>29</sub> , C <sub>27</sub>	0,75	1,02	0,60	0,31	0,45
		41	340	16 - 35	4,19	1,13	6,42	C <sub>31</sub> , C <sub>29</sub>	0,44	2,71	0,88	0,19	0,13
		42	341	15 - 35	4,06	1,27	5,68	C <sub>31</sub> , C <sub>29</sub>	0,54	2,25	0,33	0,45	0,39
		43	343	15 - 35	3,83	1,25	4,91	C <sub>31</sub> , C <sub>29</sub>	0,43	2,08	0,20	0,42	0,55
<b>Minimum GP</b>				/	2,43	1,23	2,54	/	0,28	0,44	0,07	0,15	0,32
<b>Maksimum GP</b>				/	6,19	2,86	8,02	/	3,43	3,28	0,66	0,77	7,21
<b>Srednja vrednost GP</b>				/	3,98	1,77	4,83	/	1,25	1,34	0,29	0,38	1,68
<b>Standardna devijacija GP</b>				/	1,27	0,52	1,58	/	0,96	0,76	0,15	0,16	1,68
<b>Minimum DP</b>				/	2,43	1,09	2,37	/	0,43	0,32	0,06	0,06	0,13
<b>Maksimum DP</b>				/	6,49	7,48	8,45	/	4,17	2,71	2,17	1,39	25,72
<b>Srednja vrednost DP</b>				/	3,71	1,96	4,36	/	1,16	1,37	0,57	0,47	4,88
<b>Standardna devijacija DP</b>				/	0,94	1,31	1,42	/	0,82	0,52	0,57	0,31	7,28

CPI – Carbon Preference Index; <sup>1</sup> CPI (C<sub>16</sub>-C<sub>34</sub>) = 1/2 x [Σneparan(*n*-C<sub>17</sub> - *n*-C<sub>33</sub>)/Σparan(*n*-C<sub>16</sub> - *n*-C<sub>32</sub>) + Σneparan(*n*-C<sub>17</sub> - *n*-C<sub>33</sub>)/Σparan(*n*-C<sub>18</sub> - *n*-C<sub>34</sub>)]; <sup>2</sup> CPI (C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>) = 1/2 x [Σneparan(*n*-C<sub>17</sub> - *n*-C<sub>23</sub>)/Σparan(*n*-C<sub>16</sub> - *n*-C<sub>22</sub>) + Σneparan(*n*-C<sub>17</sub> - *n*-C<sub>23</sub>)/Σparan(*n*-C<sub>18</sub> - *n*-C<sub>24</sub>)]; <sup>3</sup> CPI (C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub>) = 1/2 x [Σneparan(*n*-C<sub>25</sub> - *n*-C<sub>33</sub>)/Σparan(*n*-C<sub>24</sub> - *n*-C<sub>32</sub>) + Σneparan(*n*-C<sub>25</sub> - *n*-C<sub>33</sub>)/Σparan(*n*-C<sub>26</sub> - *n*-C<sub>34</sub>)]; *n*-C<sub>x</sub> označava homolog *n*-alkana, x predstavlja broj ugljenikovih atoma; <sup>4</sup> (C<sub>15</sub>-C<sub>24</sub>)/(C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub>) = [Σ(*n*-C<sub>15</sub> - *n*-C<sub>24</sub>)/Σ(*n*-C<sub>25</sub> - *n*-C<sub>35</sub>)]; <sup>5</sup> LAD = [Σ(*n*-C<sub>27</sub> - *n*-C<sub>31</sub>)/Σ(*n*-C<sub>23</sub> - *n*-C<sub>27</sub>)]; <sup>6</sup> Pr – Pristan; <sup>7</sup> Ph – Fitana.

Tabela 17. Vrednosti organsko-geohemijskih parametara računate na osnovu raspodele i obilnosti *n*-alkana i izoprenoida u tečnim pirolizatima

Uzorak	<i>n</i> -Alkanski opseg	CPI (C <sub>16</sub> -C <sub>34</sub> )	CPI (C <sub>16</sub> -C <sub>24</sub> )	CPI (C <sub>24</sub> -C <sub>34</sub> )	<i>n</i> -Alkanski maksimum
3	13 - 35	1,14	0,96	1,08	C <sub>16</sub> , C <sub>17</sub>
6	13 - 35	1,16	1,07	1,01	C <sub>16</sub> , C <sub>17</sub>
Uzorak	(C <sub>15</sub> -C <sub>24</sub> )/ (C <sub>25</sub> -C <sub>35</sub> )	LAD	Pr/Ph	Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>
3	1,39	0,99	0,93	0,88	0,98
6	1,11	0,97	1,04	0,77	0,94

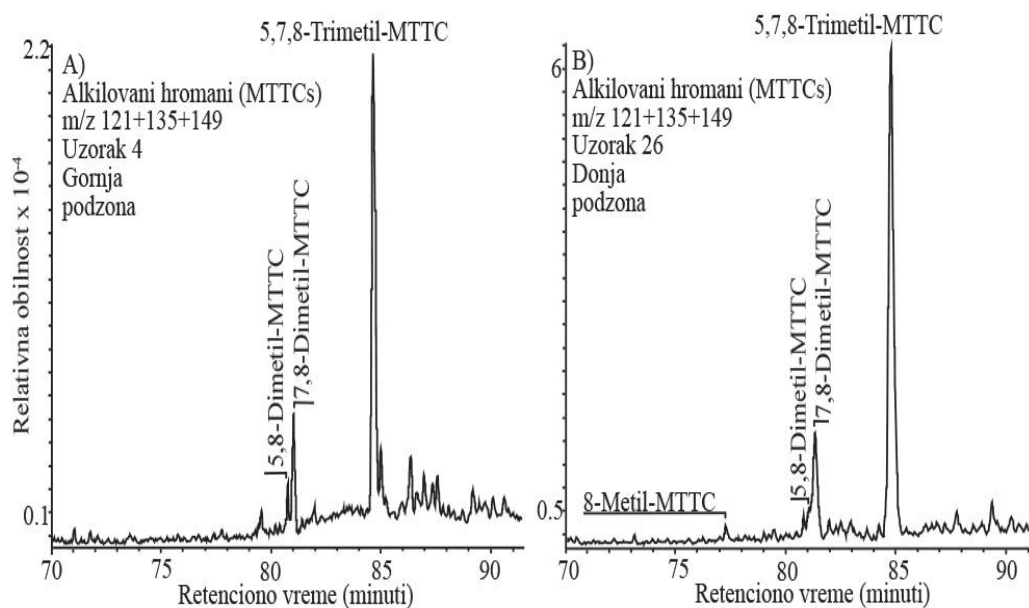
Za skraćenice pogledati legendu u Tabeli 16.

Neregularni PMI je u vezi sa metanogenom arhejom (Schouten i dr., 1997; Vink i dr., 1998). Regularni izoprenoid C<sub>25</sub> tumači se kao pokazatelj visokog saliniteta (Waples i dr. 1974; Wang i Fu, 1997; Grice i dr. 1998a, b; Yangming i dr., 2005). Međutim, povećane vrednosti regularnog izoprenoida C<sub>25</sub> takođe su identifikovane u blago slanim okruženjima (Šajnović i dr., 2008a). Pored toga, prijavljeno je da neke porodice metanogenih arheja (*Methanobacterium thermoautotrophicum*) takođe sintetišu prekursor regularnog izoprenoida C<sub>25</sub> (Risatti i dr., 1984).

Za razliku od bitumena u polaznim uzorcima, skvalan i PMI nisu prisutni u tečnim proizvodima pirolize (Slika 26). Vrednosti odnosa Pr/Ph su veće nego kod polaznog bitumena (Tabele 16, 17) što se može objasniti činjenicom da razgradnjom kerogena u laboratorijskim uslovima se ravnomerno formiraju pristan i fitan (Stojanović i dr., 2009, 2010).

## 5.6. HROMANI

Alkilisani 2-metil-1-2-(4,8,12-trimetiltridecil) hromani (MTTC) identifikovani su u aromatičnim frakcijama na osnovu jonskih hromatograma  $m/z = 121 + 135 + 149$  (Slika 28). Uzorci iz donje podzone sadrže: 8-metil-MTTC, 5,8-dimetil-MTTC, 7,8-dimetil-MTTC i 5,7,8-trimetil-MTTC (Slika 28B), dok su u uzorcima iz gornje podzone uočeni samo dimetil- i trimetil-MTTC derivati (Slika 28A).



Slika 28. Karakteristični GC–MS hromatogrami MTTC ( $m/z$  121+135+149) u sedimentnim stenama iz gornje podzone (A) i donje podzone (B).

5,7,8-Trimetil-MTTC je najzastupljenije jedinjenje u svim uzorcima. Na osnovu empirijskih posmatranja, Sinninghe Damsté i dr. (1989) sugeriše da u sedimentima iz okruženja koja nisu hiperslana dominira 5,7,8-trimetil-MTTC, dok 8-metil-MTTC uopšte nije prisutan. Dakle, može se pretpostaviti da su uzorci iz gornje podzone taloženi u „neslanim“ uslovima. Kod uzoraka iz donje podzone, najprisutnije jedinjenje je 5,7,8-trimetil-MTTC, ali uočava se prisustvo i 8-metil-MTTC, koji pokazuje određene razlike u okruženju u kojem se taloži u odnosu na podzone. Za detaljniju elaboraciju karakterizacije paleosaliniteta, odnos MTTC je definisan u radovima

Sinninghe Damsté i dr. (1987, 1993) kao: MTTC-odnos = 5,7,8-trimetil-MTTC/ukupni MTTC (Tabela 18).

Hromani nisu identifikovani u tečnim produktima pirolize.

Tabela 18. Vrednosti organsko-geohemijskih parametara računata na osnovu raspodele i obilnosti steroida, hopanoida i hromana

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	% C <sub>27</sub> <sup>1</sup>	% C <sub>28</sub> <sup>2</sup>	% C <sub>29</sub> <sup>3</sup>	% ΔC <sub>27</sub> <sup>4</sup>	% ΔC <sub>28</sub> <sup>5</sup>	% ΔC <sub>29</sub> <sup>6</sup>	Ster/Hop <sup>7</sup>	C <sub>30</sub> ββ/ C <sub>30</sub> (ββ+αβ) <sup>8</sup>	C <sub>31</sub> (S)/ C <sub>31</sub> (S+R) <sup>9</sup>	GI <sup>10</sup>	MTTC <sup>11</sup>
Glinoviti karbonati		1	11,5	27,32	29,16	43,52	23,45	27,81	48,75	0,11	0,82	N.D.	N.D.	0,79
Gornja podzona (GP)	Laporoviti dolomit	2	13,5	34,78	20,72	44,50	49,89	18,24	31,87	0,06	0,75	N.D.	N.D.	0,75
		3	27	34,12	16,69	49,19	35,52	14,82	49,66	0,24	0,76	N.D.	N.D.	0,82
		4	32	32,36	15,68	51,96	26,90	15,13	57,97	0,20	0,83	N.D.	N.D.	0,79
		5	42,5	26,78	20,39	52,82	32,08	21,17	46,76	0,14	0,82	0,06	N.D.	0,81
		6	54	N.D. <sup>12</sup>	N.D.	N.D.	27,93	15,28	56,80	0,20	0,84	N.D.	N.D.	0,84
		7	55,5	N.D.	N.D.	N.D.	30,04	9,46	60,50	0,32	0,80	0,10	N.D.	0,82
		8	64,5	21,21	9,23	69,57	20,26	7,80	71,94	0,13	0,75	0,12	N.D.	0,76
		9	70	N.D.	N.D.	N.D.	26,14	14,60	59,26	0,09	0,79	0,15	N.D.	0,82
	10	78	32,73	19,78	47,49	27,00	17,17	55,83	0,17	0,74	0,17	N.D.	0,84	
	11	80	34,72	19,77	45,50	32,84	15,63	51,54	0,34	0,72	0,04	N.D.	0,83	
	12	83	42,55	18,26	39,20	50,62	16,42	32,96	0,30	0,47	N.D.	17,14	0,63	
	13	96	40,14	12,40	47,47	59,47	13,23	27,30	0,31	0,46	N.D.	33,52	0,79	
	14	111	51,45	7,86	40,69	42,48	10,62	46,90	0,30	0,56	N.D.	23,68	0,75	
	15	113	25,52	18,08	56,40	38,34	1,82	59,84	0,46	0,39	N.D.	5,95	0,86	
	16	127	52,57	15,42	32,00	N.D.	N.D.	N.D.	0,18	0,39	N.D.	N.D.	0,67	
	17	137,5	N.D.	N.D.	N.D.	32,63	13,71	53,66	0,18	0,74	N.D.	N.D.	0,71	
	18	150	N.D.	N.D.	N.D.	32,63	9,85	57,51	0,44	0,71	N.D.	N.D.	0,50	
	19	164	43,24	15,76	41,00	48,92	12,01	39,07	0,30	0,75	N.D.	N.D.	0,74	
	20	185	N.D.	N.D.	N.D.	48,28	10,11	41,62	0,56	0,87	0,17	N.D.	0,80	
	21	189,5	N.D.	N.D.	N.D.	40,90	12,68	46,42	0,47	0,77	N.D.	N.D.	0,81	
	Donja podzona (DP)	Laporovito laminirani magnezit	22	216	26,52	51,92	21,56	36,88	40,49	22,63	0,58	0,51	0,25	13,73
23			219	N.D.	N.D.	N.D.	66,29	13,04	20,67	0,35	0,84	N.D.	67,08	0,82
24			224	N.D.	N.D.	N.D.	53,83	15,83	30,34	0,31	0,80	N.D.	63,09	0,78
25			238	25,98	29,68	44,35	N.D.	N.D.	N.D.	0,48	0,11	0,15	12,31	0,61
26			243,5	N.D.	N.D.	N.D.	41,79	25,56	32,65	3,64	0,68	0,14	45,00	0,77
27			245	48,78	25,20	26,02	47,15	30,62	22,22	0,27	0,86	N.D.	30,44	0,78
28			248,3	51,35	24,54	24,11	36,22	14,45	49,33	0,55	0,79	N.D.	37,10	0,81
29			255	25,36	42,10	32,55	29,84	35,87	34,30	0,71	0,81	N.D.	55,76	0,78
30			258	29,52	36,50	33,98	27,65	31,32	41,03	0,60	0,69	0,30	24,95	0,71

Tabela 18 nastavak

Podzona	Opis	Broj	Dubina (m)	% C <sub>27</sub> <sup>1</sup>	% C <sub>28</sub> <sup>2</sup>	% C <sub>29</sub> <sup>3</sup>	% ΔC <sub>27</sub> <sup>4</sup>	% ΔC <sub>28</sub> <sup>5</sup>	% ΔC <sub>29</sub> <sup>6</sup>	Ster/Hop <sup>7</sup>	C <sub>30</sub> ββ/ C <sub>30</sub> (ββ+αβ) <sup>8</sup>	C <sub>31</sub> (S)/ C <sub>31</sub> (S+R) <sup>9</sup>	GI <sup>10</sup>	MTTC <sup>11</sup>	
Donja podzona (DP)	Laporoviti Mg dolomit, Alevritski Mg-laporac, Mg- glina	31	265				27,51	17,54	54,95	5,02	0,57	0,31	24,52	0,79	
		32	283	37,80	26,96	35,24	47,12	26,54	26,33	0,48	0,73	N.D.	40,45	0,69	
		33	286	31,60	22,15	46,24	27,11	42,68	30,21	0,51	0,66	N.D.	35,04	0,58	
		34	297,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,73
		35	309	32,40	33,47	34,13	N.D.	N.D.	N.D.	0,23	0,44	N.D.	N.D.	8,77	0,61
		36	317,5	43,01	30,62	26,37	53,44	22,50	24,06	0,53	0,64	N.D.	N.D.	N.D.	0,60
		37	324	42,69	29,45	27,86	43,45	27,73	28,81	0,74	0,72	N.D.	N.D.	62,01	0,70
		38	329	34,90	40,20	24,91	41,40	30,77	27,84	1,44	0,66	N.D.	N.D.	37,85	0,71
		39	335	11,91	9,91	78,18	17,08	9,37	73,55	0,18	0,83	N.D.	N.D.	N.D.	0,63
		40	336	8,28	8,41	83,31	9,55	8,04	82,41	0,45	0,74	N.D.	N.D.	23,55	0,61
		41	340	7,29	21,98	70,73	5,67	11,84	82,49	0,19	0,83	N.D.	N.D.	N.D.	0,67
		42	341	9,72	19,87	70,41	N.D.	N.D.	N.D.	0,11	0,78	N.D.	N.D.	22,32	0,57
		43	343	12,55	15,90	71,55	11,46	6,90	81,64	0,08	0,74	0,16	N.D.	N.D.	0,43
<b>Minimum GP</b>				21,21	7,86	32,00	20,26	1,82	27,30	0,06	0,39	0,00	0,00	0,50	
<b>Maksimum GP</b>				52,57	20,72	69,57	59,47	21,17	71,94	0,56	0,87	0,21	33,52	0,86	
<b>Srednja vrednost GP</b>				36,32	16,16	47,52	36,99	13,14	49,86	0,27	0,70	0,05	4,01	0,77	
<b>Standardna devijacija GP</b>				9,44	10,35	11,28	10,22	7,42	12,67	0,15	0,15	0,07	9,43	0,09	
<b>Minimum DP</b>				7,29	8,41	21,56	5,67	6,90	20,67	0,08	0,11	0,00	0,00	0,43	
<b>Maksimum DP</b>				51,35	51,92	83,31	66,29	42,68	82,49	5,02	0,86	0,31	67,08	0,82	
<b>Srednja vrednost DP</b>				28,22	27,58	44,20	34,64	22,84	42,53	0,83	0,69	0,06	28,76	0,69	
<b>Standardna devijacija DP</b>				14,27	11,31	21,58	16,65	11,21	22,55	1,22	0,17	0,11	21,66	0,10	

<sup>1</sup> % C<sub>27</sub> = 100 x C<sub>27</sub>5α(H)14α(H)17α(H)-steran/[ΣC<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 5α(H)14α(H)17α(H)-sterani];

<sup>2</sup> % C<sub>28</sub> = 100 x C<sub>28</sub>5α(H)14α(H)17α(H)-steran/[ΣC<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 5α(H)14α(H)17α(H)-sterani];

<sup>3</sup> % C<sub>29</sub> = 100 x C<sub>29</sub>(5α(H)14α(H)17α(H)-steran/[ΣC<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 5α(H)14α(H)17α(H)-sterani];

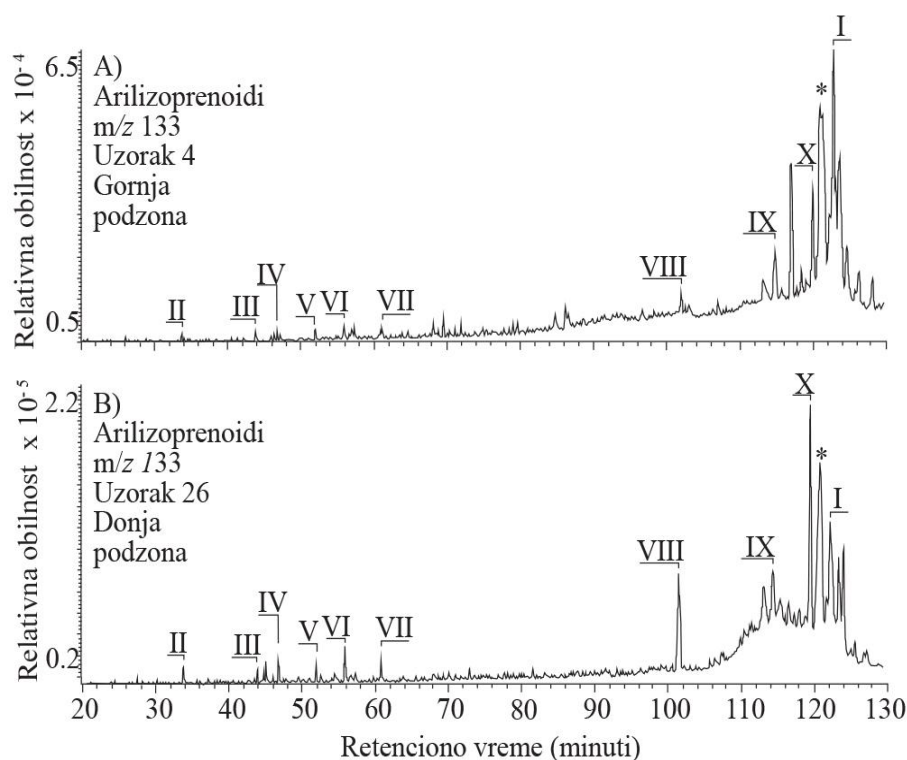


- <sup>4</sup>  $\Delta C_{27} \text{stereni} = 100 \times C_{27}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni} / [\Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni}]$ ;
- <sup>5</sup>  $\Delta C_{28} \text{stereni} = 100 \times C_{28}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni} / [\Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni}]$ ;
- <sup>6</sup>  $\Delta C_{29} \text{stereni} = 100 \times [C_{29}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni}] / [\Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni}]$ ;
- <sup>7</sup>  $\text{Ster/Hop} = [\Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni} + \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H}) + 5\beta(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H}))\text{-sterani}] / [\Sigma(C_{29}\text{-}C_{32})17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-hopani} + \Sigma(C_{29}\text{-}C_{31})17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})\text{-hopani} + \Sigma(C_{29}\text{-}C_{33})17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-hopani} + C_{27}17\alpha(\text{H})\text{-hopan} + C_{27}17\beta(\text{H})\text{-hopan} + C_{30}\text{hop-}17(21)\text{-en} + C_{27}\text{hop-}17(21)\text{-en} + C_{27}\text{hop-}13(18)\text{-ene} + C_{30}\text{hop-}13(18)\text{-en}]$ ;
- <sup>8</sup>  $C_{30}\beta\beta / C_{30}(\beta\beta + \alpha\beta) = C_{30}17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-hopan} / (C_{30}17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-hopan} + C_{30}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-hopan})$ ;
- <sup>9</sup>  $C_{31}(\text{S}) / C_{31}(\text{S} + \text{R}) = C_{31}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{S})\text{-hopan} / (C_{31}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{S})\text{-hopan} + C_{31}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{R})\text{-hopan})$ ;
- <sup>10</sup>  $\text{GI} - \text{gamaceranski indeks} = 100 \times G / (G + C_{30}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-hopan})$ ;
- <sup>11</sup>  $\text{MTTC} - 2\text{-metil-}2\text{-}(4,8,12\text{-trimetiltridecil})\text{ hromani (MTTC) odnos} = 5,7,8\text{-trimetil-MTTC} / (8\text{-metil-MTTC} + 5,8\text{-dimetil-MTTC} + 7,8\text{-dimetil-MTTC} + 5,7,8\text{-trimetil-MTTC})$ ;
- <sup>12</sup> N.D. – Nije određen zbog odsustva sterana, sterena.  $C_{31}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{S})\text{-hopan}$  i gamaceran. Za uzorak 34 nedostaju parametri računati na osnovu raspodele steroida i hopanoida.

## 5.7. ARILIZOPRENOIDI

U uzorcima 3, 4 14, 23, 26, 27, 28, 31 i 32, identifikovani su izoreniratani (I, Prilog A), i nekoliko drugih dijagenetskih proizvoda izoreniratena (II-X, Prilog A) (Slika 29).

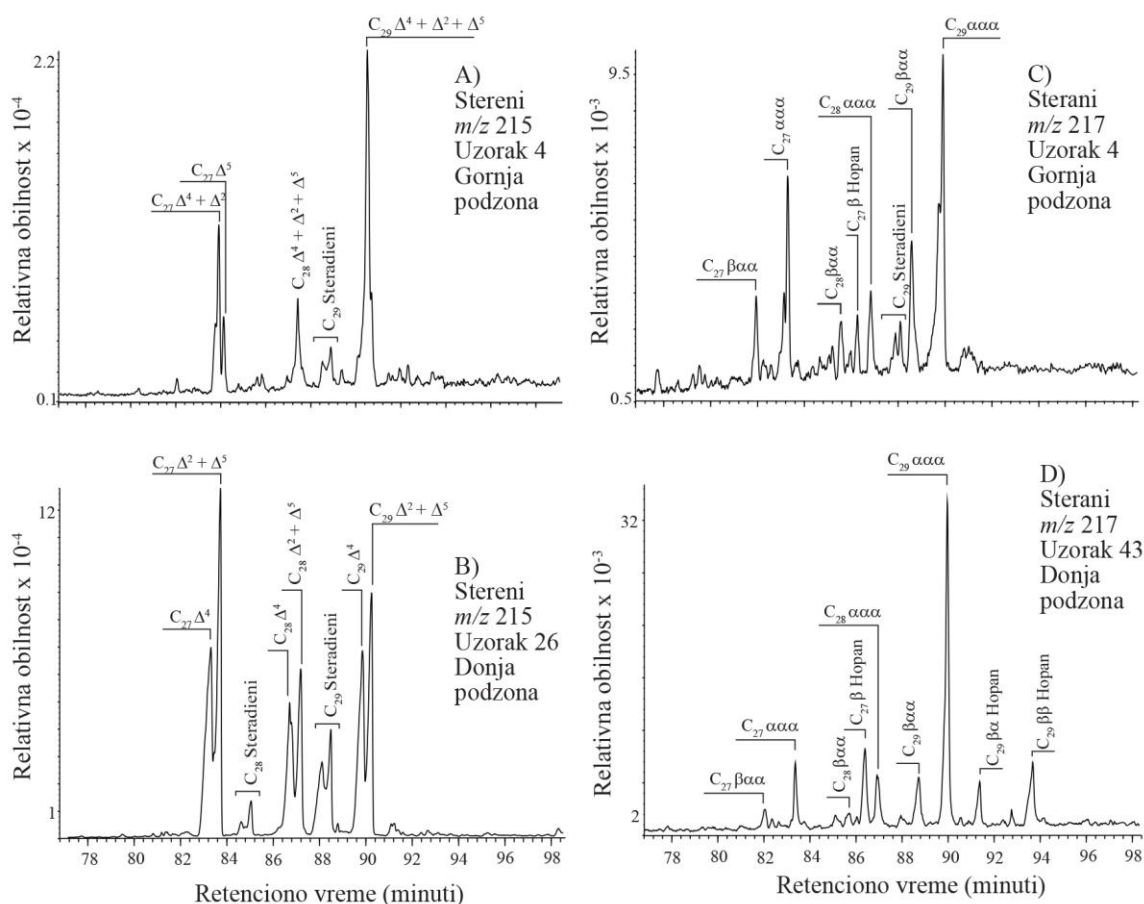
Arilizoprenoidi nisu prisutni u tečnim produktima pirolize. Ovaj rezultat je i očekivan zbog osjetljivosti njihovog sporednog lanca na termičke udare.



Slika 29. Karakteristični GC–MS hromatogrami arilizoprenoida ( $m/z$  133) u sedimentnim stenama iz gornje podzone (A) i donje podzone (B). \*Neidentifikovano jedinjenje,  $M^+544?$ , osnovni jon,  $m/z$  133.

## 5.8. STEROIDI I HOPANOIDI

Distribucija steroidnih biomarkera odlikuje se prisustvom C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> zasićenih sterana sa 5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H) i 5 $\beta$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H) 20R konfiguracijama, nezasićenih sterena u istom opsegu sa dvostrukim vezama u  $\Delta^2$ ,  $\Delta^4$  i  $\Delta^5$  položajima, respektivno, kao i steradiena (Slika 30).



Slika 30. Karakteristični GC–MS hromatogrami sterena,  $m/z$  215 (A, B) i sterana,  $m/z$  217 (C, D) u sedimentnim stenama iz gornje podzone i donje podzone.  $\Delta^2$ ,  $\Delta^4$  and  $\Delta^5$  označavaju dvostruke veze na pozicijama 2, 4 i 5 u sterenima;  $aaa$  and  $\beta aa$  označavaju konfiguraciju na C5, C14 i C17 u 20(R) steranima.

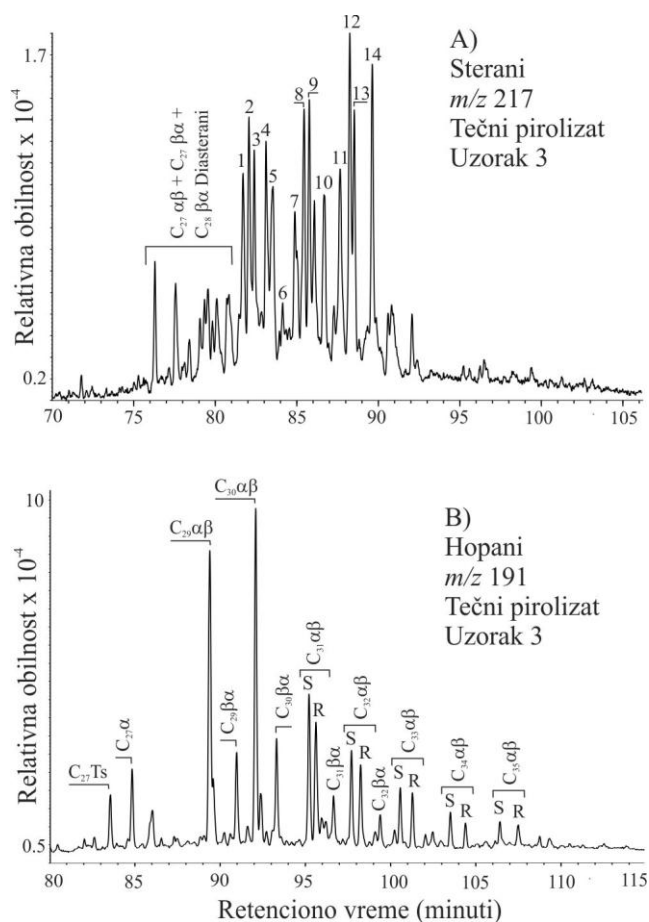
Slična raspodela steroida nađena je u lanimiranim karbonatima Malm Zeta iz Frankonijske jure i JZ Nemačkoj (Schwark i dr., 1998). Termodinamički stabilniji izomeri sterana sa konfiguracijama 5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H) 20S i 5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H) 20R

ili 20S nisu prisutni. Takva raspodela steroida ukazuje na nisku termičku zrelost OM, što odgovara gore razmatranom sastavu bitumena, PI i CPI (Tabele 13, 14, 16). Ispitivani sedimenti odlikuju se dominacijom jedinjenja  $C_{29}$  ili  $C_{27}$  (Tabela 18), što ukazuje na predominantnost kopnene, odnosno vodene organske materije, respektivno (Volkman, 1986), mada povećane količine  $C_{29}$  steroida u uzorcima koji sadrže kerogen tipa I i I/II (Slika 24) mogu se takođe povezati sa doprinosom zelenih algi (Volkman, 2003). Što se tiče steroida, osnovna razlika između sedimenata iz gornje i donje podzone izražena je preko povećanog sadržaja  $C_{28}$  steroida u donjoj podzoni (Tabela 18).

Distribucija sterana u proizvodima pirolize dobijenog na temperaturi od 400 °C tipična je za naftu (Slika 31A), što potvrđuje dobar potencijal ispitivanih sedimenata i pokazuje da je katageneza uspešno simulirana pirolizom. Osim regularnih  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ -sterana, prisutni su i izomeri  $C_{27}$ - $C_{29}$  sa termodinamički stabilnijim  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -,  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ -, i  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ -konfiguracijama, kao i tipični geoizomeri  $\beta\alpha$ - i  $\alpha\beta$ -diastereni (Slika 31A).

Kao kod bitumena u polaznim uzorcima 3 i 6,  $C_{27}$  i  $C_{29}$  sterani su obilniji u tečnim proizvodima pirolize nego  $C_{28}$  homologu (Tabele 18 i 19). Vrednosti parametara zrelosti sterana koje se najviše koriste na osnovu odnosa izomera sterana  $C_{29}$ ,  $C_{29}\alpha\beta\beta(R)/(C_{29}\alpha\beta\beta(R)+\alpha\alpha\alpha(R))$  i  $C_{29}\alpha\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha\alpha(S+R)$  u svim produktima pirolize niže su od uravnoteženih vrednosti (Peters i dr., 2005; Tabela 19).

Na osnovu masenog hromatograma  $m/z$  191 zasićenih frakcija, sastav hopana odlikuje se prisustvom  $C_{27}$ - $C_{32}$   $17\alpha(H)21\beta(H)$ ,  $C_{29}$ - $C_{31}$   $17\beta(H)21\alpha(H)$ , i  $C_{27}$ - $C_{33}$   $17\beta(H)21\beta(H)$  jedinjenja sa izuzetkom homologa  $C_{28}$  u sve tri serije (Slika 32). Ostali sastojci tipa hopanoida u zasićenoj frakciji su  $C_{27}$  hop-13(18)-en i  $C_{27}$  hop-17(21)-en, dok je  $C_{30}$  hop-17(21)-en uočen u uzorcima iz donje podzone (na dubini od 265 do 219 m). Prisustvo nezasićenih hopena, dominacija  $\beta\beta$ -izomera nad  $\alpha\beta$ -hopanima i potpuno odsustvo  $\alpha\beta$ -22(S) izomera ili niske vrednosti odnosa  $C_{31}(S)/(S+R)$  ( $<0,3$ ) potvrđuju nezrelu fazu organske materije (Tabela 18, Slika 32).



Slika 31. Karakteristični GC–MS hromatogrami sterana,  $m/z$  217 (A) i hopana,  $m/z$  191 (B) u tečnim pirolizatima.

- 1 –  $C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -steran +  $C_{28}13\alpha(H)17\beta(H)20(S)$ -diasteran;  
 2 –  $C_{27}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ -steran +  $C_{29}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)$ -diasteran;  
 3 –  $C_{27}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ -steran +  $C_{28}13\alpha(H)17\beta(H)20(R)$ -diasteran;  
 4 –  $C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ -steran; 5 –  $C_{29}13\beta(H)17\alpha(H)20(R)$ -diasteran;  
 6 –  $C_{28}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -steran; 7 –  $C_{29}13\alpha(H)17\beta(H)20(S)$ -diasteran;  
 8 –  $C_{28}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ -steran +  $C_{29}13\alpha(H)17\beta(H)20(R)$ -diasteran;  
 9 –  $C_{28}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ -steran; 10 –  $C_{28}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ -steran;  
 11 –  $C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -steran; 12 –  $C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ -steran;  
 13 –  $C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ -steran; 14 –  $C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ -steran;

$\beta$  i  $\alpha$  određuju konfiguracije na  $C_{17}$  u hopanima;  $\beta\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\alpha\beta$  određuju konfiguracije na  $C_{17}$  i  $C_{21}$  u hopanima; Ts –  $C_{27}18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopan; (S) i (R) određuju konfiguraciju na  $C_{22}$  u hopanima.

Tabela 19. Vrednosti organsko-geohemijskih parametara računati na osnovu raspodele i obilnosti sterana i hopana u tečnim pirolizatima

Uzorak	% C <sub>27</sub>	% C <sub>28</sub>	% C <sub>29</sub>	C <sub>29</sub> ααα(S)/ C <sub>29</sub> ααα(S+R)	C <sub>29</sub> αββ(R)/ (C <sub>29</sub> αββ(R)+ααα(R))
3	33,78	29,68	36,54	0,50	0,55
6	31,83	29,96	38,21	0,49	0,54
E.V.	/	/	/	0,52-0,55	0,67-0,71
Uzorak	C <sub>31</sub> (S)/ C <sub>31</sub> (S+R)	C <sub>29</sub> βα/C <sub>29</sub> αβ	C <sub>30</sub> βα/C <sub>30</sub> αβ	Ts <sup>2</sup> / (Ts+Tm)	
3	0,58	0,29	0,35	0,42	
6	0,57	0,36	0,44	0,41	
E.V.	0,57-0,62	/	0,15 <sup>1</sup>	/	

<sup>1</sup> – za uzorke tercijarne starosti;

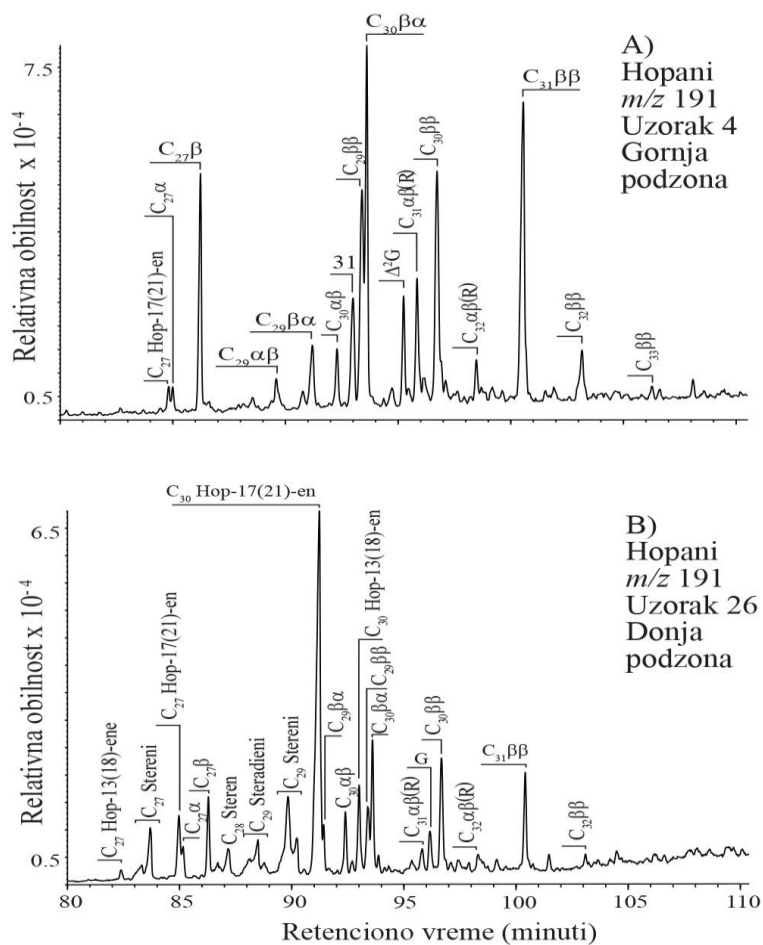
<sup>2</sup> Tm – C<sub>27</sub>17α(H)-22,29,30-trisnorneohopan;

Za druge skraćenice pogledati Tabelu 18 i legendu Slike 31.

Odsustvo C<sub>34</sub> i C<sub>35</sub> hopana može se objasniti osetljivošću sporednih lanaca bioloških hopanoida koji su se lako razgradili u gornjem delu slojevitog vodenog stuba zasićenog kiseonikom, i/ili manjim doprinosom onih bakterija koje sintetišu bakteriohopnaetrol.

Gamaceran je identifikovan u većini uzoraka iz donje podzone i u nekoliko uzoraka iz gornje podzone. Njegov prekursor 2-gamaceren, formiran dehidracijom tetrahimanola (Peters i dr., 2005), prisutan je u gotovo svim uzorcima (Slika 31).

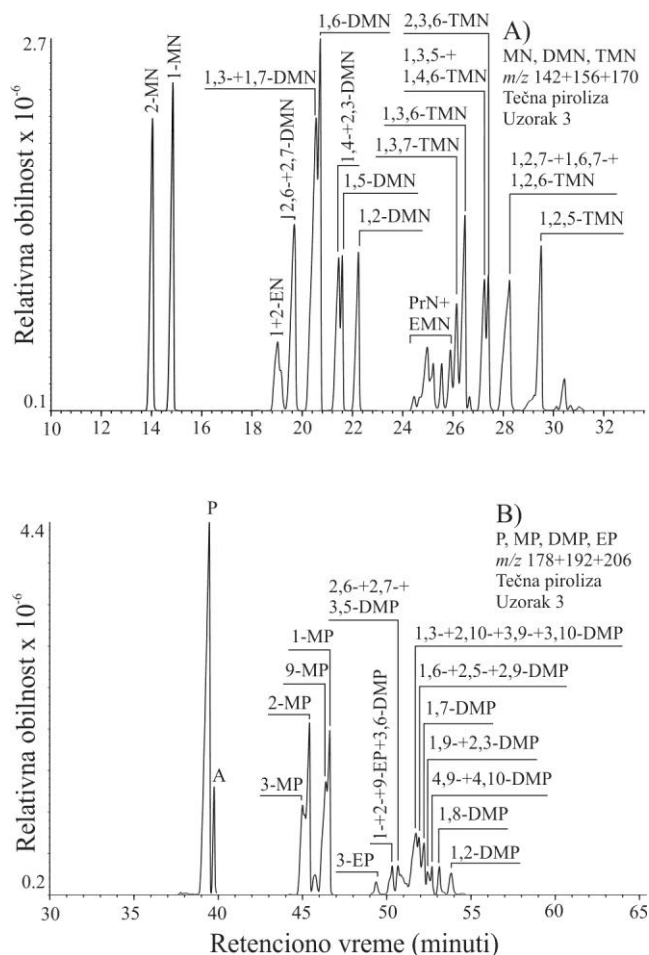
Oba proizvoda pirolize sadrže veće količine termodinamički stabilnijih C<sub>29</sub> i C<sub>30</sub> αβ-hopana, u poređenju sa odgovarajućim βα-moretanima (C<sub>29</sub>βα/C<sub>29</sub>αβ i C<sub>30</sub>βα/C<sub>30</sub>αβ manjim od 1; Tabela 19), dok nestabilni ββ-hopani i nezasićeni hopeni nisu identifikovani (Slika 31B). Na osnovu masenog spektra odgovarajućih pikova, utvrđeno je i prisustvo Ts i 22(R i S)-epimera C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> homohopana u proizvodima pirolize (Slika 31B). Vrednosti za C<sub>31</sub>(S)/C<sub>31</sub>(S+R)-homohopane sugerišu da u izomerizaciji 22(R) → 22(S) postignuta ravnoteža u oba proizvoda pirolize; to je ustanovljeno u najranijoj fazi katageneze, na refleksiji vitritina, Ro ≈ 0,60 (Peters i dr., 2005; Tabela 19). Ovaj rezultat, zajedno sa pojavom distribucije hopana u tečnom proizvodu pirolize (jonski fragmentogram m/z 191; Slika 31B), što je tipično za zrele izvorne stene i naftu, predstavlja dokaz da je katageneza primenom pirolize na 400 °C uspešno simulirana i potvrđuje dobar potencijal ispitivanih uzoraka.



Slika 32. Karakteristični GC–MS hromatogrami hopanoida ( $m/z$ , 191) u sedimentnim stenama iz gornje podzone (A) i donje podzone (B).  $\Delta^2G$  – 2-gamaceren; G – gamaceran.

## 5.9. ALKILNAFTALENI I ALKILFENANTRENI

Glavni sastojci aromatičnih frakcija tečnih proizvoda pirolize su alkinaftaleni i alkinfenantreni, koji pokazuju raspodele tipične za zrele izvorne stene i naftu (Slika 33).



Slika 33. Karakteristični GC-MS hromatogrami MN, DMN i TMN ( $m/z$  142 + 156 + 170) (A), i P, MP i DMP ( $m/z$  178 + 192 + 206) (B) u tečnom pirolizatu.

MN – metilnaftalen; DMN – dimetilnaftalen; TMN – trimetilnaftalen;  
 PrN – propilnaftalen; EMN – etilmetilnaftalen; P – fenantren; A – antracen;  
 MP – metilfenantren; DMP – dimetilfenantren; EP – etilfenantren.

Vrednosti odgovarajućih maturacionih odnosa date su u Tabeli 20.



Tabela 20. Vrednosti organsko-geohemijskih parametara računata na osnovu raspodele i obilnosti ugljovodonika naftalena i fenantrena u tečnim pirolizatima

Uzorak	MNR <sup>1</sup>	DMNR <sup>2</sup>	DNx <sup>3</sup>	$\alpha/\beta$ DN 1 <sup>4</sup>	TNR 1 <sup>5</sup>	TNR 2 <sup>6</sup>	TMNR <sup>7</sup>	TNy <sup>8</sup>
3	0,93	0,32	2,79	1,04	0,63	0,56	0,35	2,05
6	1,11	0,40	2,57	0,93	0,61	0,71	0,61	1,71
uzorak	MPI 1 <sup>9</sup>	MPI 3 <sup>10</sup>	Rc <sup>11</sup>	DMPI 1 <sup>12</sup>	DMPI 2 <sup>13</sup>	PAI 1 <sup>14</sup>	PAI 2 <sup>15</sup>	DBT/P <sup>16</sup>
3	0,55	1,06	0,73	0,45	0,35	1,08	0,71	0,16
6	0,56	1,06	0,74	0,65	0,38	1,14	0,86	0,14

<sup>1</sup>MNR = 2-MN/1-MN (Radke i dr., 1982b)

<sup>2</sup>DMNR = (2,6-+2,7-DMN)/(1,4-+1,5-+1,6-+2,3-+2,6-+2,7-DMN) (Yawanarajah i Kruge, 1994)

<sup>3</sup>DNx = (1,3-+1,6-+1,7-DMN)/(1,4-+1,5-+2,3-DMN) (Stojanović i dr., 2007)

<sup>4</sup> $\alpha/\beta$ DN 1 = (1,4-+1,5-+2,3-DMN)/(2,6-+2,7-DMN) (Golovko, 1997)

<sup>5</sup>TNR 1 = 2,3,6-TMN/(1,3,5-+1,4,6-TMN) (Alexander i dr., 1985)

<sup>6</sup>TNR 2 = (1,3,7-+2,3,6-TMN)/(1,3,5-+1,3,6-+1,4,6-TMN) (Radke, 1987)

<sup>7</sup>TMNR = 1,3,7-TMN/(1,3,7-+1,2,5-TMN) (van Aarssen i dr., 1999)

<sup>8</sup>TNy = (1,3,6-+1,3,7-TMN)/(1,3,5-+1,4,6-TMN) (Stojanović i dr., 2007)

<sup>9</sup>MPI 1 = 1.5 x (2-+3-MP)/(P+1-+9-MP) (Radke i dr., 1982a)

<sup>10</sup>MPI 3 = (2-+3-MP)/(1-+9-MP) (Radke, 1987)

<sup>11</sup>Rc = 0.6 MPI 1 + 0.37 (Radke i Welte, 1983)

<sup>12</sup>DMPI 1 = 4 x (2,6-+2,7-+3,5-+3,6-DMP+1-+2-+9-EP)/(P+1,3-+1,6-+1,7-+2,5-+2,9-+2,10- +3,9 +3,10-DMP) (Radke i dr., 1982a)

<sup>13</sup>DMPI 2 = (2,6-+2,7-+3,5-DMP)/(1,3-+1,6-+2,5-+2,9-+2,10-+3,9-+3,10-DMP) (Radke i dr., 1982b)

<sup>14</sup>PAI 1 = (1-+2-+3-+9-MP)/P (Ishiwatari i Fukushima, 1979)

<sup>15</sup>PAI 2 =  $\Sigma$ DMP/P (Ishiwatari i Fukushima, 1979)

<sup>16</sup>DBT/P = dibenzotiofen/fenantren (Hughes i dr., 1995)

MN – metilnaftalen; DMN – dimetilnaftalen; TMN – trimetilnaftalen; P – fenantren;

MP – metilfenantren; DMP – dimetilfenantren; EP – etilfenantren.

## 5.10. SADRŽAJ TEŠKIH METALA U REFERENTNOM UZORKU ZEMLJIŠTA

Sadržaj elemenata u tragovima u referentnom uzorku zemljišta dat je u Tabeli 21. Koncentracija svih elemenata u referentnom uzorku zemljišta, sa izuzetkom Ni znatno je niža od propisanih Uredbom Vlade Republike Srbije o programu sistematskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za procenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu programa remedijacije („*Sl. glasnik RS*“, br. 88/2010). Zbog relativne blizine, upoređivano je i sa Uredbom Bosne i Hercegovine o određivanju dozvoljenih količina štetnih i opasnih materija u zemljištu i metodama za njihovo ispitivanje, („*Sl. glasnik FBiH*“, br. 72/09), a kao primer evropskog zakonodavstva sa austrijskim standardom, odnosno vrednostima ÖNORM L 1075 (Tabela 21). Dobijene koncentracije Ni su veće od svih razmatranih standardnih vrednosti. Međutim, sedimentna vrednost od 165,69 mg/kg za Ni (Tabela 22) takođe je veća od standardnih vrednosti (Tabela 22) (prema navedenim aktima), što ukazuje da je velika količina Ni u referentnom uzorku zemljišta geogenog porekla. Stoga referentni uzorak zemljišta može se smatrati izvornim i nezagađenim, i može se koristiti za procenu razlike između geogenog i antropogenog uticaja u ispitivanim uzorcima zemljišta. Povišeni sadržaj Ni u referentnom uzorku zemljišta (Tabela 21) ukazuje na značaj mineralnog sastava i geohemijskog sastava stena iz podloge, što bi trebalo odrediti pre bilo kakve promene namene korišćenja zemljišta, a naročito u područjima izloženim intenzivnim vremenskim uslovima. Povišeni sadržaji Cr i Ni mogu da potiču od ofiolita (okeanska kora koji je obično bogata nekim teškim metalima, kao što su Cr i Ni). Isti rezultat dobijen je u nedavnom proučavanju sedimenata iz istočne Posavine (Grba, 2014).

Tabela 21. Sadržaj teških metala u referentnom uzorku zemljišta, ispitivanim uzorcima zemljišta i referentne standardne vrednosti

Uzorak		As / mg /kg	Cr / mg /kg	Cu / mg /kg	Hg / mg /kg	Ni / mg /kg	Pb / mg /kg	Zn / mg /kg
Referentan uzorak zemljišta		3,87	89,21	16,76	0,14	<b>423,27</b>	48,10	52,28
Br. ispitivanih uzoraka zemljišta	1	2,59	<b>365,74</b>	19,84	0,00	<b>1261,02</b>	4,41	53,79
	2	2,18	<b>221,15</b>	35,86	0,00	<b>351,81</b>	4,12	39,57
	3	2,42	<b>186,64</b>	<b>50,51</b>	0,00	<b>299,66</b>	4,28	92,47
	4	2,07	<b>143,91</b>	<b>44,22</b>	0,00	<b>240,50</b>	3,88	59,54
	5	2,15	61,083	19,10	0,00	<b>108,10</b>	4,20	49,75
	6	2,10	<b>225,59</b>	27,26	0,00	<b>461,76</b>	4,07	51,06
	7	2,37	<b>296,07</b>	<b>81,44</b>	0,00	<b>579,69</b>	4,37	54,15
	Srednja vrednost	2,27	<b>214,31</b>	39,75	0,00	<b>471,79</b>	4,19	57,19
Standardi	RS 88/2010 <sup>a</sup>	29	100	36	0,3	35	85	140
	FBiH 72/09 <sup>b</sup>	15	100	65	1,0	40	80	150
	ÖNORM L 1075 <sup>c</sup>	20	100	50	1,0	40	100	150

<sup>a</sup> Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa ("Sl. glasnik RS", br, 88/10);

<sup>b</sup> Pravilnik o utvrđivanju dozvoljenih količina štetnih i opasnih tvari u zemljištu i metodi njihova ispitivanja („Sl. novine FBiH“, br,72/09) ;

<sup>c</sup> Austrijski standardi, Standardne vrednosti za neorganske elemente u zemljištu za poljoprivrednu i hortikulturnu upotrebu, Savezna agencija za zaštitu životne sredine – Austrija.

## 5.11. SADRŽAJ TEŠKIH METALA U SEDIMENTIMA

Teški metali u sedimentima relativno su ravnomerno rasprostranjeni u bušotini ZLT-2, s izuzetkom Cr i Ni, koji su uopšteno veći u donjoj sedimentnoj zoni (ispod 200 m; Tabela 22). Sadržaj gotovo svih teških metala je niži u poređenju sa graničnim standardnim vrednostima, s izuzetkom Cr i Ni koji prelaze standardne vrednosti (Tabela 22). Povišeni sadržaji Cr i Ni u sedimentu su geogenog porekla i potiču od ultrabazičnih stena i serpentinita. Stoga oni se mogu upotrebiti kao lokalni referentni nivoi za zemljište u ovom području da bi se izvršila procena razlike između geogenog i antropogenog uticaja, te da bi se procenilo obogaćenje zemljišta teškim metalima koji potiču od sedimenata. Uprkos relativno niskom nivou gotovo svih teških metala (Tabela 22), imajući u vidu da se baza i obod Kremanskog basena sastoje od ultrabazičnih stena, serpentinita i ofiolitske mešavine, koje su podložne vremenskim uticajima, visoke koncentracije Cr i Ni kao i prisustvo As, Cu, Hg i Pb u bušotini ZLT-2 mogu veoma negativno da utiču na kvalitet zemljišta i vode. To potvrđuju i visoke vrednosti hemijskog indeksa alteracije, *CPA* i hemijskog indeksa raspadanja, *CIW* ( $> 80 \%$  i  $> 70 \%$ ), koje ostaju visoke i na dubinama od 150 (Tabela 22).

Tabela 22. Sadržaj teških metala i nekih makroelemenata u uzorcima sedimenata iz ZLT-2 bušotine Kremanskog basena, referentne standardne vrednosti i vrednosti indeksa raspadanja

Broj uzorka	Dubina, m	Litologija	As /mg kg <sup>-1</sup>	Cr /mg kg <sup>-1</sup>	Cu /mg kg <sup>-1</sup>	Hg /mg kg <sup>-1</sup>	Ni /mg kg <sup>-1</sup>	Pb /mg kg <sup>-1</sup>	Zn /mg kg <sup>-1</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	CaO /%	Na <sub>2</sub> O /%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /%	CPA <sup>a</sup> /%	CIW <sup>b</sup> /%
1	11,5	Glinoviti karbonat	18,50	103,77	8,59	0,05	159,86	1,21	9,10	0,94	8,88	0,12	0,01	82,49	70,20
2	13,5	Glinoviti karbonat	11,90	117,28	12,50	0,03	179,07	0,91	8,07	1,02	22,19	0,09	0,01	87,21	77,33
3	27	Laporoviti dolomit	5,14	103,41	6,55	0,05	119,09	3,12	15,11	3,03	21,58	0,11	0,02	94,33	89,27
4	32	Laporoviti dolomit	3,13	48,42	4,04	0,04	45,29	1,72	10,11	1,87	22,43	0,11	0,01	91,09	83,64
5	42,5	Laporac	27,07	89,85	9,80	0,06	152,24	2,93	11,11	3,04	37,64	0,07	0,02	96,32	92,89
6	54	Alevritski Mg-laporac	79,35	119,56	18,81	0,12	159,83	5,24	26,72	6,80	9,24	0,08	0,01	98,05	96,18
7	55,5	Laporoviti dolomit	30,05	62,73	8,25	0,04	105,64	1,94	11,21	1,97	18,86	0,08	0,03	93,62	88,00
8	64,5	Laporoviti dolomit	6,64	6,88	1,91	0,02	22,62	0,50	4,02	0,61	23,15	0,08	0,01	82,25	69,86
9	70	Laporac	35,29	105,28	10,67	0,08	114,07	5,03	17,44	6,04	27,70	0,06	0,01	98,35	96,76
10	78	Dolomitski laporac	34,86	27,66	3,94	0,04	55,58	2,12	8,08	2,09	32,77	0,13	0,01	90,64	82,87
11	80	Dolomitski laporac	37,89	20,85	4,88	0,07	34,84	1,63	10,16	2,38	36,77	0,11	0,02	92,82	86,60
12	83	Laporac	35,42	48,88	5,21	0,09	43,27	2,96	17,35	3,31	41,81	0,15	0,04	92,92	86,78
13	96	Laporac	64,70	90,49	13,12	0,10	136,83	3,66	20,35	3,18	42,84	0,13	0,11	93,60	87,98
14	111	Laporac	47,50	48,61	7,31	0,08	75,52	2,64	12,18	2,59	36,33	0,14	0,15	91,72	84,70
15	113	Laporac	32,32	265,12	17,74	0,06	156,11	8,97	24,47	5,46	35,35	0,20	0,04	94,21	89,05
16	127	Laporac	31,41	195,39	18,77	0,07	270,37	6,94	18,36	5,18	38,01	0,25	0,04	92,51	86,06
17	137,5	Laporac	11,69	55,16	6,35	0,04	72,85	1,91	5,04	1,18	44,58	0,15	0,06	82,58	70,33
18	150	Laporac	7,78	112,00	10,85	0,06	240,02	3,99	11,25	1,87	32,43	0,16	0,01	87,42	77,66
19	164	Laporac	8,00	131,69	9,32	0,04	245,54	2,94	8,10	1,82	43,88	0,20	0,12	84,55	73,23
20	185	Dolomitski laporac	4,55	76,05	7,58	0,03	75,18	1,82	10,11	1,04	29,38	0,23	0,07	73,13	57,65
21	189,5	Dolomitski laporac	9,06	130,86	9,36	0,04	174,05	2,72	13,09	1,39	26,89	0,22	0,05	79,22	65,59
22	216	Alevritski Mg-laporac	3,30	162,47	4,03	0,03	203,59	0,93	5,16	0,31	13,46	0,41	0,01	31,31	18,56
23	219	Laporoviti magnezit	3,04	180,02	4,65	0,02	227,08	1,32	6,07	0,85	5,99	0,29	0,01	63,78	46,82
24	224	Laporoviti dolomit	11,60	323,14	10,27	0,02	440,66	2,77	12,32	1,79	17,10	0,45	0,01	70,62	54,58

25	238	Mg-glina	10,19	87,11	1,80	0,01	261,33	10,40	23,34	4,89	2,36	1,24	0,01	70,54	54,49
26	243,5	Laporoviti magnezit	2,44	138,93	4,97	0,04	189,85	1,12	9,14	0,94	6,29	1,19	0,01	32,58	19,46
27	245	Laporoviti magnezit	4,11	555,53	4,21	0,02	604,73	0,92	8,22	0,73	4,79	0,69	0,01	39,18	24,36
28	248,3	Laporoviti magnezit	1,63	208,73	4,37	0,02	276,49	1,02	6,10	0,66	6,50	2,28	0,01	14,99	8,10
29	255	Laporoviti magnezit	1,83	340,85	3,36	0,02	263,83	0,92	6,10	0,60	4,58	0,70	0,01	34,20	20,63
30	258	Alevritski Mg-laporac	14,23	1279,03	15,29	0,05	1989,27	4,46	29,74	3,40	6,15	1,71	0,01	54,71	37,66
31	265	Laporoviti magnezit	2,86	223,94	9,51	0,02	346,12	2,35	10,23	1,30	5,84	1,40	0,01	36,04	21,98
32	283	Magnezitski laporac	2,59	255,57	5,71	0,01	351,32	1,97	9,34	1,35	13,79	1,16	0,01	41,37	26,08
33	286	Magnezitski laporac	5,24	416,15	7,97	0,03	680,47	2,94	13,63	2,27	11,49	1,56	0,02	46,84	30,58
34	297,5	Magnezitski laporac	2,91	213,55	39,12	0,08	298,48	3,54	47,86	2,09	9,19	1,53	0,01	45,39	29,36
35	309	Alevritski Mg-laporac	6,64	534,03	11,39	0,03	971,31	5,06	27,42	4,62	9,25	2,23	0,02	55,79	38,68
36	317,5	Magnezitski laporac	7,76	339,77	7,76	0,04	456,86	2,79	13,45	2,19	12,59	1,45	0,01	47,93	31,52
37	324	Alevritski Mg-laporac	11,68	712,72	11,89	0,03	802,29	4,63	22,10	3,65	7,70	1,98	0,02	52,87	35,94
38	329	Alevritski Mg-laporac	6,92	753,14	13,84	0,04	891,39	4,93	23,06	4,05	10,76	1,83	0,02	57,28	40,13
39	335	Magnezitski laporac	1,79	36,09	3,38	0,06	195,15	0,42	2,11	0,06	13,48	2,11	0,02	1,79	0,90
40	336	Magnezitski laporac	1,88	35,78	1,57	0,02	58,46	0,84	3,14	0,28	14,30	2,10	0,02	7,55	3,92
41	340	Mg-glina	9,76	674,94	11,17	0,11	1144,50	0,98	20,60	1,51	2,96	1,90	0,02	32,56	19,45
42	341	Mg-glina	11,94	995,59	11,51	0,13	1705,72	1,74	23,89	2,37	2,93	2,22	0,02	39,38	24,52
43	343	Mg-glina	1,73	1397,25	27,12	0,13	2420,53	4,00	44,30	4,39	0,68	2,12	0,02	55,73	55,58
Referentne vrednosti			5,79	<b>113,14</b>	7,21	0,04	<b>165,69</b>	2,54	12,38	1,75	19,12	0,86	0,01	/	/
RS 55/05, 71/05, ispravljeno 101/07, 65/08 i 16/11 <sup>d</sup>			29	100	36	0,30	35,0	85,0	140	/	/	/	/	/	/
FBiH 72/09 <sup>e</sup>			25	125	100	1,88	62,5	125,0	250	/	/	/	/	/	/
ÖNORM S 2088-2 <sup>f</sup>			20	100	100	1,00	60,0	100,0	300	/	/	/	/	/	/
PEL <sup>g</sup>			17	90	108	0,49	/	91,3	271	/	/	/	/	/	/

<sup>a</sup> CPA – hemijski indeks alteracije;  $CPA = 100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)$ , svi oksidi izraženi u molarnim udelima;

<sup>b</sup> CIW – hemijski indeks raspadanja;  $CIW = 100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O)$ , gde CaO\* predstavlja Ca samo u silikatnim mineralima i svi oksidi su izraženi u molarnim udelima, Postupak za kvantifikaciju sadržaja CaO silikatne frakcije uključuje oduzimanje molarnog udela P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> od ukupnog molarnog udela CaO. Oduzimanje se vrši ako se za "preostali broj molova" utvrdi da je manji od molarne proporcije Na<sub>2</sub>O, a zatim "preostali broj molova" smatra molarni udeo CaO silikatne frakcije. Ako je "preostali broj molova" veći od molarnog udela Na<sub>2</sub>O, tada je molarni udeo Na<sub>2</sub>O uzet kao molarni udeo CaO silikatne frakcije;

<sup>c</sup> Za svaki element vrednost  $\pm 2$  standardne devijacije su korišćeni kako bi se uklonili gornji i donji odstupajući podaci;

<sup>d</sup> Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinsim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („*Sl. glasnik RS*“, br, 55/05 i 71/05, ispravljeno 101 / 07, 65/08 i 16/11);

<sup>e</sup> Pravilnik o utvrđivanju dozvoljenih količina štetnih i opasnih tvari u zemljištu i metodi njihova ispitivanja („*Sl. novine FBiH*“, br, 72/09);

<sup>f</sup> Austrijski standardi o opštem protokolu upravljanja kontaminiranim zemljištem i generički kriterijumi (okidač vrednosti) za procenu rizika u vezi izloženosti ljudi i upijanja bilja (ÖNORM S 2088-2) za uzorke zemljišta 0-20 cm dubine;

<sup>g</sup> Mogući nivo uticaja (PEL) karakterističnih koncentracija zagađivača koje mogu uticati na vodeni život (Kanadska uputstva kvaliteta sedimenta za zaštitu vodenog sveta).

## 5.12. DISTRIBUCIJA TEŠKIH METALA U UZORCIMA ZEMLJIŠTA IZ KREMANSKOG BASENA

Relativno tanak sloj zemljišta (~40 cm) prekriva miocenske sedimente u Kremanskom basenu. Uzeto je sedam uzoraka sa površine zemljišta na različitim lokalitetima (Slika 19).

Sadržaj teških metala u uzorcima zemljišta dat je u Tabeli 21. Poređenje ovih rezultata sa standardnim graničnim vrednostima ukazuje na to da svi uzorci imaju povišene sadržaje Cr (osim uzorka 5) i Ni (Tabela 21). Štaviše, tri uzorka (3, 4 i 7; Tabela 21) imaju povišen sadržaj Cu u odnosu na standardne vrednosti iz Uredbe Vlade Republike Srbije o programu sistematskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za procenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu programa remedijacije („*Sl. glasnik RS*“, br. 88/2010) (Tabela 21). Sadržaj drugih elemenata je ispod standardnih vrednosti (Tabela 21). Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima Aleksandera (2013), da jaka erozija i spiranje na ultramafitskim stenama i serpentinitima rezultira u visokim do veoma visokim koncentracijama Cr, Cu, i Ni u gornjim slojevima zemljišta u poređenju sa podacima o prosečnim koncentracijama ovih elemenata u zemljištima u svetu. Povišeni sadržaji Cr, Cu i Ni (Tabela 21) potvrđuju znatan uticaj geohemijskog sastava sedimenata na nivoe teških metala u zemljištu.



### 5.13. ODREĐIVANJE GEOGENIH I ANTROPOGENIH UTICAJA NA ZEMLJIŠTE

Za precizniju procenu geogenih i potencijalno antropogenih uticaja na ispitivane uzorke zemljišta, upotrebljeno je nekoliko indeksa, indeks geoakumulacije ( $I_{geo}$ ), indeks pritiska zagađenja ( $PLI$ ), faktor obogaćenja ( $r$ ), faktor ukupnog obogaćenja ( $R$ ), faktor kontaminacije ( $C^i_f$ ) i stepen kontaminacije ( $C_d$ ). Vrednosti pomenutih indeksa izračunate su u vezi sa oba, referentnim uzorkom zemljišta (Tabela 21) i uzorcima sedimenta (bušotina ZLT-2; Tabela 22). Rezultati su prikazani u Tabelama 23-26.

Vrednosti  $I_{geo}$  u ispitanim sedimentima u vezi sa referentnim uzorkom i referentnim iz bušotine ZLT-2 date su u Tabeli 23. Poređenje vrednosti  $I_{geo}$  izračunate pomoću referentnog uzorka zemljišta sa indeksom skale geoakumulacije ( $I_{geo}$ ) (Tabela 23), pokazuju da su ispitani uzorci nezagađeni kada je reč o As, Hg, Ni, Pb i Zn. Blago obogaćenje u gotovo svim uzorcima zemljišta, a u vezi sa referentnim uzorkom, uočeno je za Cr i Cu ( $I_{geo}$  u opsegu 0,1-1,45 i 0,12-1,70, respektivno; Tabela 23). Vrednosti  $I_{geo}$  u vezi sa nivoima referentnih sedimenata ukazuju da ispitani uzorci zemljišta nisu zagađeni kada je reč o As i Hg. U uzorcima 4 i 5 nije detektovano zagađenje Cr i Ni. Niske srednje vrednosti  $I_{geo}$  za Cr i Ni (0,16 i 0,57; Tabela 23) ukazuju na geogeno poreklo ovih elemenata. Blago obogaćenje primećeno je kod Pb, dok je umereno zagađenje primećeno za Cu i Zn u svim uzorcima, kao i za Cr i Ni u nekoliko uzoraka (Tabela 23). Ovaj rezultat govori o značaju poznavanja geohemijskog i mineralnog sastava osnovnih sedimenata za dalju namenu zemljišta i za sprečavanje rizika od težeg zagađenja zemljišta i vode.

Tabela 23. Vrednosti indeksa geo-akumulacije ( $I_{geo}$ ) za ispitivana zemljišta, u odnosu na referentni uzorak zemljišta i uzorke sedimenata

$I_{geo}$ , u odnosu na referentne uzorke zemljišta <sup>a</sup>							
Br. uzorka zemljišta	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1	-1,17	<b>1,45</b>	-0,34	N.D. <sup>b</sup>	<b>0,99</b>	-4,03	-0,54
2	-1,41	0,72	0,51	N.D.	-0,86	-4,13	-0,99
3	-1,26	0,48	<b>1,01</b>	N.D.	-1,08	-4,08	0,24
4	-1,49	0,10	0,81	N.D.	-1,40	-4,22	-0,40
5	-1,43	-1,13	-0,40	N.D.	-2,55	-4,10	-0,66
6	-1,47	0,75	0,12	N.D.	-0,46	-4,15	-0,62
7	-1,29	<b>1,15</b>	<b>1,70</b>	N.D.	-0,13	-4,05	-0,53
Srednja vrednost	-1,36	0,50	0,49	N.D.	-0,78	-4,11	-0,50
$I_{geo}$ , u odnosu na uzorke sedimenata <sup>c</sup>							
Br. uzorka zemljišta	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1	-1,74	<b>1,11</b>	0,87	N.D.	<b>2,34</b>	0,21	<b>1,53</b>
2	-1,99	0,38	<b>1,73</b>	N.D.	0,50	0,11	<b>1,09</b>
3	-1,84	0,14	<b>2,22</b>	N.D.	0,27	0,17	<b>2,32</b>
4	-2,07	-0,24	<b>2,03</b>	N.D.	-0,05	0,03	<b>1,68</b>
5	-2,01	-1,47	0,82	N.D.	-1,20	0,14	<b>1,42</b>
6	-2,05	0,41	<b>1,33</b>	N.D.	0,89	0,09	<b>1,46</b>
7	-1,87	0,80	<b>2,91</b>	N.D.	<b>1,22</b>	0,20	<b>1,54</b>
Srednja vrednost	-1,94	0,16	<b>1,70</b>	N.D.	0,57	0,14	<b>1,58</b>
Skala indeksa geoakumulacije ( $I_{geo}$ )							
$I_{geo}$	Class	Intenzitet zagađenja					
>5	6	Veoma jako zagađen					
4-5	5	Jako do veoma jako zagađen					
3-4	4	Jako zagađen					
2-3	3	Umereno do jako zagađen					
1-2	2	Umereno zagađen					
0-1	1	Nezagađen do umereno zagađen					
0	0	Nezagađen					

<sup>a</sup>  $I_{geo}$  – index geoakumulacije u odnosu na referentni uzorak zemljišta,  $I_{geo} = \log_2(C_n/1.5 \times B_n)$ ,  $C_n$  - izmerena koncentracija metala  $n$  u uzorku (Tabela 21),  $B_n$  - koncentracija metala  $n$  u referentnom uzorku zemljišta (Tabela 21);

<sup>b</sup> N.D. Nije određeno zbog koncentracije Hg ispod granice detekcije;

<sup>c</sup>  $I_{geo}$  – index geoakumulacije u odnosu na uzorke sedimenata;  $I_{geo} = \log_2(C_n/1.5 \times B_n)$ ,  $C_n$  – izmerena koncentracija metala  $n$  u uzorku (Tabela 21),  $B_n$  – koncentracija metala  $n$  u sedimentu (Tabela 22).

Vrednosti indeksa pritiska zagađenja ( $PLI$ ) koje prelaze 1 (Tabela 24) potvrđuju da su ispitivani uzorci zemljišta obogaćeni Cr i Cu u poređenju sa referentnim uzorkom zemljišta, dok nije uočena kontaminacija sledećim elementima As, Hg, Ni, Pb i Zn. S druge strane, vrednosti  $PLI$  izračunate u vezi sa vrednostima referentnih sedimenata pokazuju umerenu kontaminaciju hromom i olovom i znatno obogaćenje elementima Cu, Ni i Zn, a nije zabaleženo zagađenje elementima As i Hg (Tabela 24).

Tabela 24. Vrednosti indeksa pritiska zagađenja (*PLI*) za ispitivano zemljište, u odnosu na referentni uzorak zemljišta i uzorke sedimenata

<i>PLI</i> , u odnosu na referentni uzorak zemljišta <sup>a</sup>							
	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Uzorak zemljišta	0,58	<b>2,13</b>	<b>2,10</b>	0,00	0,87	0,09	1,06
Srednja vrednost	0,98						
<i>PLI</i> , u odnosu na uzorke sedimenata <sup>b</sup>							
	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Uzorak zemljišta	0,39	<b>1,68</b>	<b>4,89</b>	0,00	<b>2,23</b>	<b>1,65</b>	<b>4,48</b>
Srednja vrednost	<b>2,8</b>						
Klasifikacija <i>PLI</i>							
<i>PLI</i> > 1	Pokazuje zagađenje						
<i>PLI</i> < 1	Nema zagađenja						

<sup>a</sup> *PLI* – indeks pritiska zagađenja u odnosu na referentni uzorak zemljišta,  $PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$ , *CF* – faktor zagađenja,  $CF = C_{metal}/C_{background}$ , *C<sub>metal</sub>* – izmerena koncentracija metala u uzorku (Tabela 21), *C<sub>background</sub>* – koncentracija istog metala u referentnom uzorku zemljišta (Tabela 21), *n* – ukupan broj metala, čije su koncentracije merene;

<sup>b</sup> *PLI* – indeks pritiska zagađenja u odnosu na uzorke sedimenata;  $PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$ , *CF* – faktor zagađenja;  $CF = C_{metal}/C_{background}$ ; *C<sub>metal</sub>* – koncentracija metala u uzorku (Tabela I), *C<sub>background</sub>* – koncentracija istog metala u uzorcima sedimenata (Tabela 22), *n* – ukupan broj metala, čije su koncentracije merene.

Vrednosti faktora obogaćenja (*r*), izračunate pomoću referentnog uzorka zemljišta pokazuju isti rezultat kao i vrednosti *I<sub>geo</sub>* i *PLI* (Tabela 25). Uzorci zemljišta su nezagađeni elementima As, Hg, Ni, Pb i Zn, dok se blago obogaćenje beleži za sadržaj Cr i Cu u gotovo svim uzorcima (Tabela 25). U poređenju sa nivoima iz referentnih sedimenta, znatan rast primećuje se za Cu i Zn u svim uzorcima, i za Cr i Ni u nekoliko uzoraka (Tabela 25). Vrednosri *r* ispod 1 ukazuju da nema zagađenja elementima As, Cr (uzorci 2-6), Hg i Pb.

Dalje su *r* vrednosti korišćene za praćenje faktora ukupnog obogaćenja (*R*). Vrednosti *R* u vezi sa referentnim uzorkom zemljišta znatno su niže od jedinice, što ukazuje na to da nema antropogenog uticaja. Međutim, vrednosti *R* u vezi sa nivoom iz referentnih sedimenta ukazuju na umereno do visokog obogaćenja, s izuzetkom uzorka 5 (Tabela 25). Ovaj rezultat je pre svega uzrokovan znatno povišenim sadržajima Cu i Zn u uzorcima zemljišta u poređenju sa osnovnim sedimentima.

Tabela 25. Vrednosti faktora obogaćenja ( $r$ ) i ukupnog faktora obogaćenja ( $R$ ) za ispitivana zemljišta, u odnosu na referentni uzorak zemljišta i uzorke sedimenata

		$r$ , u odnosu na referentni uzorak zemljišta <sup>a</sup>					
Br. uzorka zemljišta	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1	-0,33	<b>3,10<sup>d</sup></b>	0,18	-1,00	<b>1,98</b>	-0,91	0,03
2	-0,44	<b>1,48</b>	<b>1,14</b>	-1,00	-0,17	-0,91	-0,24
3	-0,38	<b>1,09</b>	<b>2,01</b>	-1,00	-0,29	-0,91	0,77
4	-0,47	0,61	<b>1,64</b>	-1,00	-0,43	-0,92	0,14
5	-0,44	-0,32	0,14	-1,00	-0,74	-0,91	-0,05
6	-0,46	<b>1,53</b>	0,63	-1,00	0,09	-0,92	-0,02
7	-0,39	<b>2,32</b>	<b>3,86</b>	-1,00	0,37	-0,91	0,04
Srednja vrednost	-0,41	<b>1,40</b>	<b>1,37</b>	-1,00	0,11	-0,91	0,09
		$r$ , u odnosu na uzorke sedimenata <sup>b</sup>					
Br. uzorka zemljišta	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1	-0,55	<b>2,23</b>	<b>1,75</b>	-1,00	<b>6,61</b>	0,74	<b>3,35</b>
2	-0,62	0,95	<b>3,97</b>	-1,00	<b>1,12</b>	0,62	<b>2,20</b>
3	-0,58	0,65	<b>6,00</b>	-1,00	0,81	0,69	<b>6,47</b>
4	-0,64	0,27	<b>5,13</b>	-1,00	0,45	0,53	<b>3,81</b>
5	-0,63	-0,46	<b>1,65</b>	-1,00	-0,35	0,65	<b>3,02</b>
6	-0,64	0,99	<b>2,78</b>	-1,00	<b>1,79</b>	0,60	<b>3,13</b>
7	-0,59	<b>1,62</b>	<b>10,29</b>	-1,00	<b>2,50</b>	0,72	<b>3,38</b>
Srednja vrednost	-0,61	0,89	<b>4,51</b>	-1,00	<b>1,85</b>	0,65	<b>3,62</b>
		$R$ , u odnosu na referentni uzorak zemljišta <sup>c</sup>					
Br. uzorka zemljišta							
1	0,68						
2	0,14						
3	0,38						
4	0,10						
5	-0,39						
6	0,14						
7	0,88						
Srednja vrednost	0,28						
		$R$ , u odnosu na uzorke sedimenata <sup>d</sup>					
Br. uzorka zemljišta							
1	<b>2,35</b>						
2	<b>1,37</b>						
3	<b>2,34</b>						
4	<b>1,59</b>						
5	0,65						
6	<b>1,44</b>						
7	<b>2,98</b>						
Srednja vrednost	<b>1,82</b>						
		Klasifikacija $r$					
$r > 1$	Ukazuje na zagađenje						
$r < 1$	Nema zagađenja						
		Kasifikacija $R$					
$R > 1,5$	Visok stepen zagađenja						
$1 < R < 1,5$	Umerena zagađenost						
$R < 1$	Nema zagađenja ili mali stepen zagađenja						

<sup>a</sup>  $r$  – faktor obogaćenja u odnosu na referentni uzorak zemljišta,  $r = (C_s - C_{back})/C_{back}$ ,  $C_s$  – izmerena koncentracija metala u uzorku (Tabela 21),  $C_{back}$  – koncentracija istog metala u referentnom uzorku zemljišta (Tabela 21);

<sup>b</sup>  $r$  – faktor obogaćenja u odnosu na uzorke sedimenata,  $r = (C_s - C_{back})/C_{back}$ ,  $C_s$  – izmerena koncentracija metala u uzorku (Tabela 21),  $C_{back}$  – koncentracija istog metala u uzorcima sedimenata (Tabela 22);

<sup>c</sup>  $R$  – ukupni faktor obogaćenja u odnosu na referentni uzorak zemljišta,  $R = \Sigma r/n$ ,  $\Sigma r$  – zbir  $r$  vrednosti svih ( $n$ ) pokazatelj-metalna,  $n$  je broj metala;

<sup>d</sup>  $R$  – ukupni faktor obogaćenja u odnosu na uzorke sedimenta,  $R = \Sigma r/n$ ;  $\Sigma r$  – zbir  $r$  vrednosti svih ( $n$ ) pokazatelj-metalna,  $n$  je broj pokazatelj-metalna.

Vrednosti faktora kontaminacije ( $C_f^i$ ) u ispitanim uzorcima zemljišta a u vezi sa referentnim uzorkom zemljišta ukazuju na umeren stepen kontaminacije elementima Cr i Cu, i blago obogaćenje Ni i Zn, dok nije uočeno zagađenje elementima As, Hg i Pb (Tabela 26). Stepen kontaminacije ( $C_d$ ) koji sabira sve faktore kontaminacije za sve ispitane uzorke zemljišta dostiže 7,65, što svedoči o umerenom obogaćenju teškim metalima u vezi sa referentnim uzorkom zemljišta (Tabela 26).

Faktor kontaminacije ( $C_f^i$ ) u vezi sa vrednostima referentnih sedimenta, ukazuje na umereno zagađenje elementima Cr, Ni i Pb, znatan stepen zagađenja elementima Cu i Zn, dok zagađenje elementima As i Hg nije zabeleženo. Ovo rezultira relativno visokom vrednošću  $C_d$  od 16,91, što svedoči o znatnom stepenu kontaminacije (Tabela 26).

Tabela 26. Vrednosti faktora kontaminacije ( $C_f^i$ ) i stepena kontaminacije ( $C_d$ ) za ispitivana zemljišta, u odnosu na referentni uzorak zemljišta i uzorke sedimenta

$C_f^i$ , u odnosu na referentni uzorak zemljišta <sup>a</sup>							
	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Uzorci zemljišta	0,59	<b>2,40</b>	<b>2,37</b>	0,00	1,11	0,09	1,09
Srednja vrednost	1,09						
$C_f^i$ , u odnosu na uzorke sedimenta <sup>b</sup>							
	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Uzorci zemljišta	0,39	<b>1,89</b>	<b>5,51</b>	0,00	<b>2,85</b>	<b>1,65</b>	<b>4,62</b>
Srednja vrednost	<b>2,41</b>						
$C_d$ , u odnosu na referentni uzorak zemljišta <sup>c</sup>							
Uzorci zemljišta	7,65						
$C_d$ , u odnosu na uzorke sedimenta <sup>d</sup>							
Srednja vrednost	<b>16,91</b>						
Klasifikacija $C_f^i$ i $C_d$							
$C_f^i$	$C_d$	Status					
< 1	< 7	Nizak stepen kontaminacije					
1-3	7-14	Srednji stepen kontaminacije					
3-6	14-28	Značajan stepen kontaminacije					
> 6	> 28	Veoma visok stepen kontaminacije					

<sup>a</sup>  $C_f^i$  – faktor kontaminacije u odnosu na referentni uzorak zemljišta,  $C_f^i = \bar{C}_n / C_{Rn}$ ,  $\bar{C}_n$  – srednja vrednost teških metala  $n$  u ispitivanim uzorcima (Tabela 21),  $C_{Rn}$  – koncentracija metala  $n$  u referentnom uzorku zemljišta (Tabela 21);

<sup>b</sup>  $C_f^i$  – faktor kontaminacije u odnosu na uzorke sedimenata,  $C_f^i = \bar{C}_n / C_{Rn}$ ,  $\bar{C}_n$  – srednja vrednost teških metala  $n$  u ispitivanim uzorcima (Tabela 21),  $C_{Rn}$  – koncentracija metala  $n$  u uzorcima sedimenata (Tabela 22);

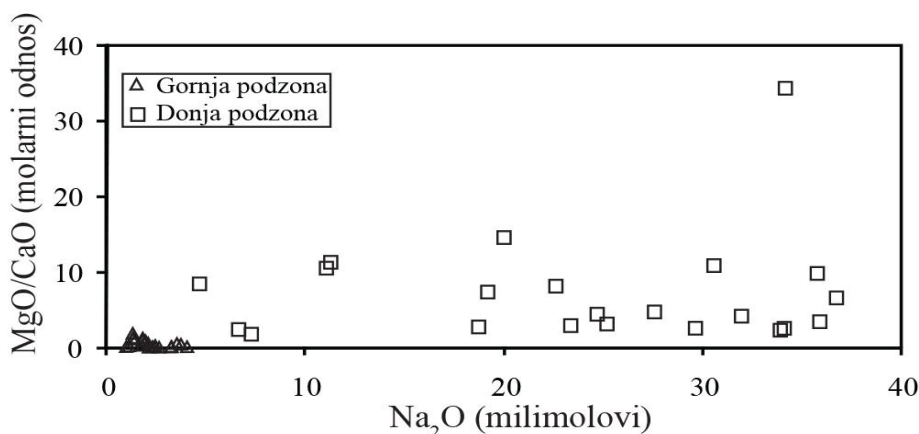
<sup>c</sup>  $C_d$  – stepen kontaminacije u odnosu na referentni uzorak zemljišta,  $C_d = \sum C_f^i / \sum C_f$  – zbir  $C_f^i$  vrednosti (odnosi se na referentni uzorak zemljišta) za sve pokazatelj-metale;

<sup>d</sup>  $C_d$  – stepen kontaminacije u odnosu na uzorke sedimenata,  $C_d = \sum C_f^i / \sum C_f$  – zbir  $C_f^i$  vrednosti (odnosi se na uzorke sedimenata) za sve pokazatelj-metale.

## 6. DISKUSIJA

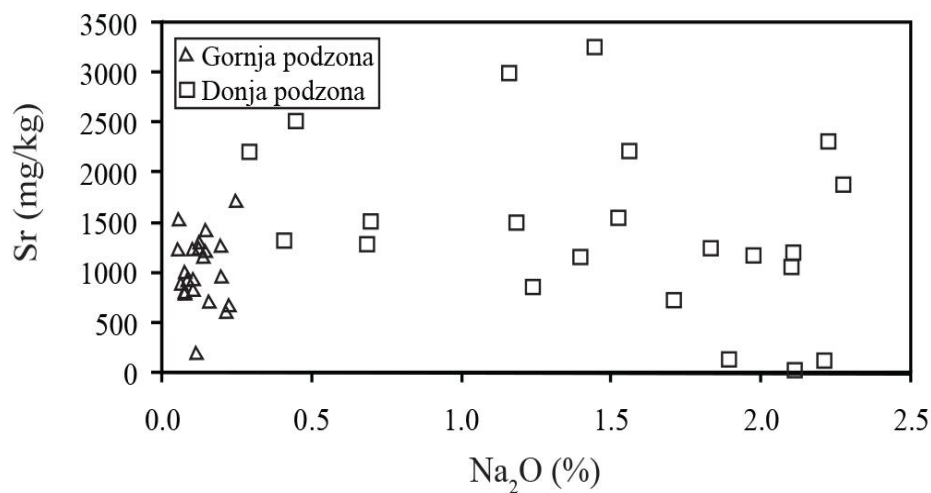
### 6.1. MINERALNI SASTAV I GEOHEMIJA SEDIMENATA

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ispitivani sedimenti pripadaju intrabasenskoj jezerskoj faciji, jedino prisustvo minerala glina bogatih magnezijumom nađenih u najdubljim delovima bušotine ukazuje na marginalno sedimentno okruženje. Donja podzona ispitivanih sedimenata (343 – 216 m) najverovatnije pripada marginalnoj faciji, ali se to ne može strogo definisati na osnovu samo jedne bušotine. U ovoj donjoj podzoni sedimentacija se generalno odvijala u plitkoj vodi uz dominaciju Mg jona poreklom iz ultramafičnih stena, dok se sedimentacija u gornjoj podzoni javlja u dubljoj vodi, uz dominaciju Ca jona (Slika 34; Tabela 10).



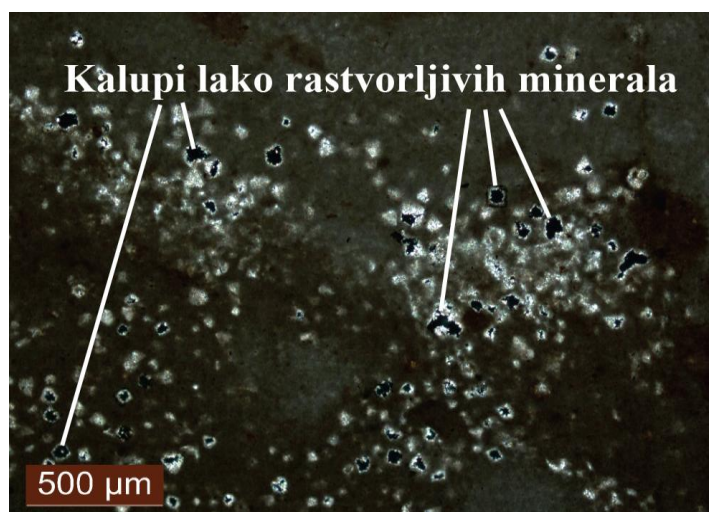
Slika 34. Dijagram korelacije odnosa MgO/CaO i Na<sub>2</sub>O.

Veće varijacije u sadržaju Sr i Na<sub>2</sub>O u donjoj podzoni u poređenju sa gornjom podzonom ispitivanog jezgra (Slika 35; Tabele 10, 11) sugerišu promenljive uslove sedimentacije na početku razvoja basena, odnosno na formiranje Mg glina i laporovitog magnezita, i tankih slojeva, debljine do 2 mm sa kalupima lako rastvorljivih minerala u donjoj podzoni intrabasenske facije (Slika 36).



Slika 35. Dijagram korelacije odnosa Sr i Na<sub>2</sub>O.

Povremeno izražena vulkanska aktivnost, dokazana sa nekoliko slojeva tufa, uticala je na nižu paleoproduktivnost, odnosno očuvanje organske materije (Slika 21).

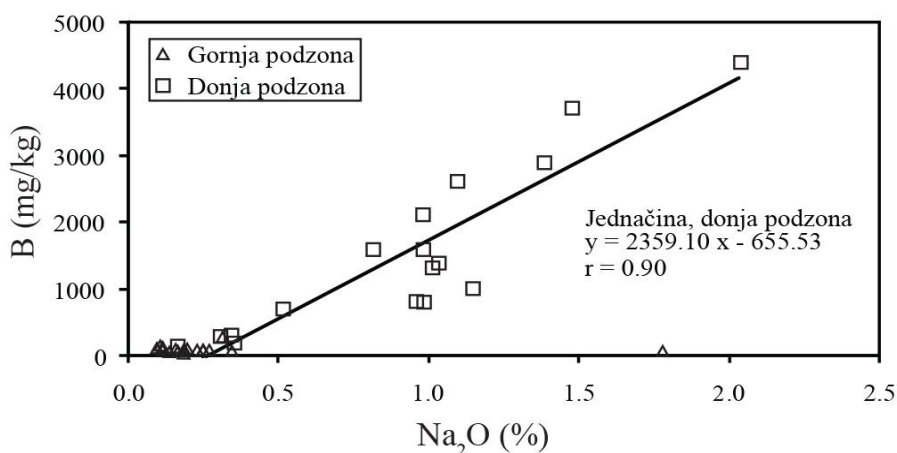


Slika 36. Slika preparata sa slojevima kalupa lako rastvorljivih minerala u donjoj podzoni intrabasenske facije (uzorak 26).

Znatna pozitivna korelacija između sadržaja B i Na<sub>2</sub>O (Slika 37) ukazuje na to da je visoka koncentracija bora (od preko 4000 mg/kg) u donjoj podzoni intrabasenske facije (Tabela 12) vezana za sirlezit, koji je identifikovan XRD analizom (Slika 22C).



Ovaj rezultat dosledan je ranijem istraživanju Kremanskog basena (Živković i Stojanović, 1976), koje je takođe govorilo o pojavi sirlezita. Prisustvo minerala bora u Kremanskom basenu tumačeno je kao hidrotermalno po poreklu (Ilić, 1969; Obradović i dr., 1996). Međutim, sedimenti bogati borom mogu poticati i od dijagenetskih procesa u tufoznim sedimentima u slanim do blago slanim jezerima (Sheppard i Gude, 1973; Stamatakis, 1989; Šajnović i dr., 2008b). Pored toga, bor se u aridnim područjima taloži zajedno sa Mg i Ca hidroksidima obavijene sedimentne čestice, i može se pojaviti kao Na metaborat (Alonso, 1999; Floyd i dr., 1998).



Slika 37. Dijagram korelacije odnosa B i Na<sub>2</sub>O.

Gornja podzona intrabasenske facije (216-13,5 m) taložila se u nešto dubljoj vodi, uz dominaciju Ca jona (Tabela 10), što je rezultiralo formiranjem laporca i dolomita (Slike 21, 22A). Ređe prisutan vulkanski materijal i stabilni uslovi sedimentacije zaslužni su za veću produktivnost i bolje očuvanje organske materije.

## 6.2. SADRŽAJ I PREKURSORI ORGANSKE MATERIJE

Donja podzona. Donja podzona sadrži niži nivo ukupne i rastvorljive organske materije (Tabele 13, 14). Organska materija u ovim sedimentima sastoji se od kerogena tipa II/III, III i II (Slika 24). Ovaj rezultat ukazuje na znatan doprinos biomase alohtonih kopnenih biljaka iz jezera organskoj materiji u sedimentu, a naročito u donjoj podzoni (343-265 m). Relativno nizak sadržaj organske materije može se pripisati niskoj paleoproduktivnosti (npr. formiranje organske materije *in situ*), odnosno intenzivnijem razlaganju (tj. većem redukcionom potencijalu u sredini taloženja).

Uzorci iz donjeg dela donje podzone odlikuju se dominacijom neparnih dugih lančanih homologa  $C_{27}$ - $C_{31}$ ,  $(C_{15}$ - $C_{24})/(C_{25}$ - $C_{35})$  odnosa  $<1$  i predominacijom  $C_{29}$  homologa u  $C_{27}$ - $C_{29}$  raspodeli sterana (Tabele 16, 18; Slike 27C, D i 30B, D), što ukazuje na znatan doprinos viših kopnenih biljaka (Bray i Evans, 1961; Cranwell i dr., 1987; Volkman, 1986). Uzorci iz gornjeg dela donje podzone (265-219 m, interval hemijskog taloženja karbonata) odlikuju se *n*-alkanskim maksimumima na  $C_{17}$ ,  $C_{21}$  ili  $C_{22}$ ,  $(C_{15}$ - $C_{24})/(C_{25}$ - $C_{35}) > 1$  i odnosom  $C_{27}/C_{29}$  sterana i sterena  $> 1$ , što ukazuje na dominaciju algi kao prekursorske biomase (Tabele 16, 18; Slike 27A, B i 30A, C) (Neto i dr., 1998; Peters i dr., 2005).

Identifikacija PMI u uzorcima sa  $Pr/Ph \leq 0,35$  (Slike 25C, 27C) ukazuje na metanogenu arheju kao prekursora organske materije (Rissati i dr., 1984; Schouten i dr., 1997). Regularni  $C_{25}$  izoprenoid je čest pokazatelj povećanog saliniteta (Waples i dr., 1974; Wang i Fu, 1997; Grice i dr., 1998a, b; Yangming i dr., 2005). Međutim, prisustvo ovog biomarkera u donjoj podzoni delimično može biti povezano sa metanogenom arhejom *Methanobacterium thermoautotrophicum*, koja sintetiše  $C_{25}$  alkene čija hidrogenacija rezultira formiranjem regularnog  $C_{25}$  izoprenoida. Prisustvo fitena u ovim uzorcima (Slike 6C, 8C) potkrepljuje prethodnu pretpostavku, jer je takođe rečeno da *Methanobacterium thermoautotrophicum* sintetiše i  $C_{20}$  alkene sa skeletom fitena (Rissati i dr., 1984).

Izoreniraten (I; prilog za strukturu) je karotenoid koji sintetiše jedino braon soj fotosintetičkih zelenih sumpornih bakterija (*Chlorobiaceae*). U uzorcima (23, 26, 27, 28, 31 i 32), identifikovani su izoreniratan, hidrogenizovani par izoreniratena i drugi dijagenetski produkti izoreniratena (II-X, Prilog A; Slika 29B). Izoreniratan može da

potiče i od  $\beta$ -karotena (Koopmans i dr., 1996b), veoma rasprostranjenog karotenoida kojeg sintetišu alge, bakterije i kopnene biljke (Peters i dr., 2005), ali prisustvo drugih dijagenetskih produkata izoreniratena (II-X; Slika 29B) jedinstveno ukazuje na doprinos fotosintetičkih zelenih sumpornih algi (*Chlorobiaceae*) u formiranju organske materije. Takođe treba naglasiti da nisu prisutni dijagenetski produkti  $\beta$ -karotena, kao što su  $\beta$ -karotan i drugi derivati sa izraženim tipičnim fragmentacionim jonima  $m/z$  119 i 120 (Koopmans i dr., 1997).

Glavni prekursor 2-gamacerena i gamacerana je tetrahimanol. Primarni izvor tetrahimanola su cilijati, koje se javljaju u međuprostoru između zona sa i bez kiseonika u slojevitom vodenom stubu. Štaviše, tetrahimanol je pronađen u paprati (Zander *et al.*, 1969), anaerobnim gljivama (Kemp i dr., 1984) i fotosintetičkim bakterijama (Kleeman i dr., 1990). Imajući u vidu prethodnu diskusiju, prisustvo 2-gamacerena i gamacerana u ispitanim uzorcima delimično je u vezi sa cilijatima. Kod nekoliko cilijata identifikovan je i  $C_{30}$  hopan-3- $\beta$ -ol. Dakle, možemo da spekuliramo da se obilni  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  i  $C_{30}$  hopanoidi sa  $\beta\beta$ -konfiguracijom u ispitivanim uzorcima (Slika 32), mogu pripisati bar donekle izvorima cilijata.

Obilni hopanoidni biomarkeri (ster/hop odnos  $< 1$  kod većine uzoraka; Tabela 18) ukazuju na znatan doprinos prokariotskih organizama organskoj materiji iz sedimenta. Ovaj rezultat odgovara znatnom udelu kerogena tipa II u organskoj materiji (Slika 24) i zaključcima koje je izveo Bohacs i dr., (2000, 2003).

Najverovatniji biološki prekursori hopanoidnih biomarkera su bakteriohopanetetrol i u manjoj meri 3-dezoksihopani (Ourisson i dr., 1979; Rohmer i dr., 1992), identifikovani u prokariotskim organizmima i gljivama. Chaffee i dr., (1986) naglašava da za hopane sa manje od 30 atoma ugljenika postoji mogućnost i dodatnih izvora kao što su paprati, lišajevi i mahovina. Povećane količine hopanoida sa manje od 30 atoma C (Slika 32), uočene u nekim uzorcima, mogu takođe da ukazuju na metanotrofične bakterije (npr. *Methylococcus capsulatus* ili *Methylomonas methanica*, koje sintetišu aminobakteriohopanpentol) (Neunlist i Rohmer, 1985), kao izvor organske materije. Ove bakterije imaju pogodne uslove zbog prisustva metanogene arheje (videti diskusiju u vezi sa neregularnim  $C_{25}$  izoprenoidom, PMI), koje proizvode metan kao izvor za metanotrofe.

C<sub>30</sub> Hop-17(21)-en je identifikovan u uzorcima 20-32 s izuzetkom uzorka 22 (Slika 13B). Prema Bottari i dr. (1972) i Volkman i dr. (1986), C<sub>30</sub>hop-17(20)-en u sedimentima vodi poreklo od bakterija, a u nekim slučajevima i od paprati i mahovina, dok Brassell i dr. (1980) sugeriše dijagenetsko poreklo od transformacije hop-22(29)-ena (diplopten). Wolff i dr. (1992) sugeriše bakterije sa redukovanim sumporom kao mogući izvor C<sub>30</sub>hop-17(21)-ena.

Gornja podzona. Gornja podzona je relativno bogata organskom materijom koja sadrži kerogen tipa I/II, II, I i II/III (Tabele 13, 14). Uzorci iz ove podzone odlikuju se dominacijom C<sub>21</sub> i C<sub>22</sub> *n*-alkana ili dugih neparnih lanaca homologa u opsegu C<sub>27</sub> do C<sub>33</sub>, kao i dominacijom C<sub>27</sub> ili C<sub>29</sub> homologa u C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> distribuciji steroida (Tabele 16, 18; Slike 27A, B, i 30A, C). Odnos *n*-alkana (C<sub>15</sub>-C<sub>24</sub>)/(C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub>) varira u širokom opsegu 0,28-3,43 (Tabela 16). Ovi podaci ukazuju na mešovite vodene/kopnene izvore organske materije (Peters i dr., 2005).

Mada distribucija *n*-alkana u uzorcima 3, 6, 14, 20 i 21 pokazuje maksimum na neparnim dugolančanim *n*-alkanskim homolozima, vrednosti CPI i (C<sub>15</sub>-C<sub>24</sub>)/(C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub>) > 1 (Tabela 16), Rok Eval podaci sugerišu kerogen tipa I i I/II (Slika 24; Tabela 14). Osim što potiču od viših kopnenih biljaka, postoje podaci da C<sub>27</sub>-C<sub>31</sub> *n*-alkani mogu nastati redukcijom *n*-alkadiena i triena koje biosintetišu sojevi *Botryococcus braunii* rase A (npr. Moldowan i dr., 1985; Derenne i dr., 1988; Banerjee i dr., 2002 i ovde date reference). Stoga, može se pretpostaviti da je zelena jednoćelijska mikroalga, *Botryococcus braunii* rase A, izvor organske materije u sedimentu gornje podzone. Da bi se kvantifikovala varijabilnost dugolančanih *n*-alkana, izračunat je odnos LAD (duga distribucija *n*-alkana) (Kluska i dr., 2013). Ovaj odnos definisan je na takav način da se uključuje i opseg *n*-alkana koji je verovatno specifičan za *Botryococcus braunii* rase A. Za pomenute uzorke (3, 6, 14, 20 i 21) ovaj odnos varira od 0,98 do 1,96 (Tabela 16). Ove vrednosti su slične onima koje su uočene u ispitivanju sedimenta iz Werra ciklotema (Upper Permian, Fore-Sudetic Monocline, Poljska) za koje su *Botryococcus braunii* rase A takođe predložene kao izvor organske materije (Kluska i dr., 2013). Znatan doprinos zelene alge dalje je potkrepljen relativnom velikom količinom C<sub>29</sub> steroidnih homologa uočenih u ovim uzorcima (Slika 30A, Tabela 18).

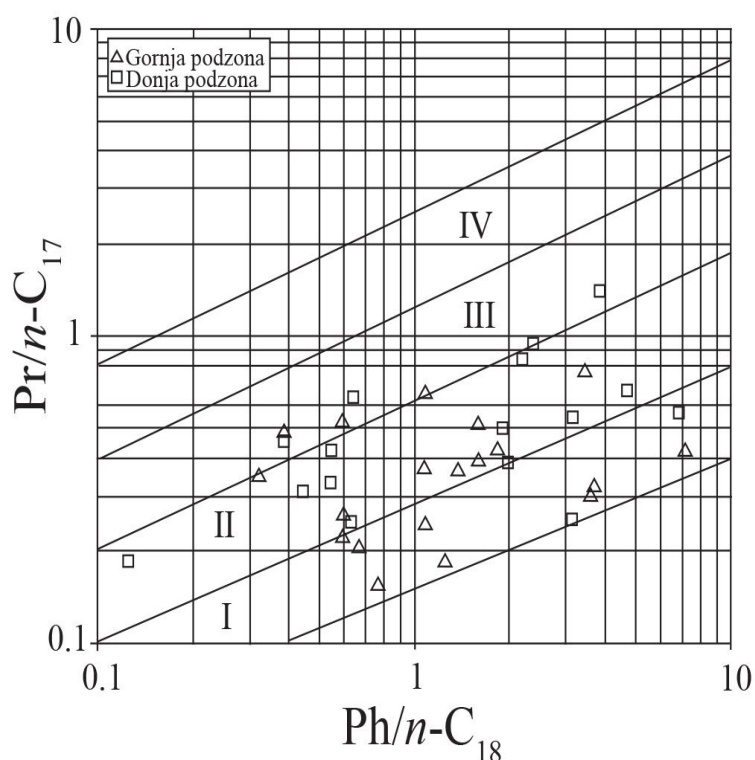
Identifikacija PMI u uzorcima sa vrednostima odnosa Pr/Ph od ≤ 0.35, ukazuje na metanogene arheje kao prekursore organske materije (Risatti i dr., 1984; Schouten i

dr., 1997; Vink i dr., 1998). U uzorcima (3, 4 i 14) identifikovanu su izoreneratan i drugi dijagenetski produkti izoreniratena (Slika 29A), što sugeriše fotosintetičke zelene sumporne bakterije (*Chlorobiaceae*) kao izvor organske materije.

Prisustvo gamacerana i 2-gamacerena (Slika 32) delimično se može povezati sa cilijatima (Peters i dr., 2005), dok obilni hopanoidni biomarkeri ukazuju na znatan doprinos prokariotskih organizama (koji eventualno uključuju metanotrofne bakterije usled povećanih količina C<sub>27</sub> do C<sub>30</sub> hopana, Slika 13A; Neunlist i Rohmer, 1985) organskoj materiji u sedimentu.

### 6.3. KARAKTERISTIKE SREDINE SEDIMENTACIJE

Donja podzona. Odnos pristana i fitana se široko koristi kao pokazatelj redukcione sredine (Didyk i dr., 1978). Međutim, on takođe zavisi of termičke zrelosti i povećava se termičkim promenama organske materije. Niske vrednosti ovog odnosa ( $< 0,8$ ) takođe su pronađene u hiperslanim sredinama (ten Haven i dr., 1987; Peters i dr., 2005). Na osnovu sadržaja NSO jedinjenja u bitumenu, vrednosti PI, CPI i maturacionih parametara biomarkera (Tabele 4, 5, 7 i 9), ne može se isključiti uticaj termičke zrelosti na ovaj set uzoraka. S druge strane, distribucija MTTC (Slika 28B) i vrednosti odnosa MTTC (Tabela 18) sugerišu da nema naznaka hipersaliniteta. Dakle, odnos Pr/Ph manji od 1 (s izuzetkom 4 uzorka, Tabela 16) može da ukaže na sedimentaciju u redukcionim uslovima. Grafički prikaz odnosa  $Pr/n-C_{17}$  u zavisnosti od  $Ph/n-C_{18}$  (Shanmugam, 1985) potkrepljuje prethodnu pretpostavku (Slika 38).



Slika 38. Grafički prikaz  $Pr/n-C_{17}$  i  $Ph/n-C_{18}$  (Shanmugam, 1985). I – algalna OM, redukciona sredina; II – mešovita OM, redukciona i prelazna sredina; III – Sredina treseta uglja; IV – terestrična OM, oksična sredina.

Veća količina C<sub>28</sub> homologa u distribuciji C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> steroida (Volkman 1986; Wang i Fu, 1997) (Slika 30B; Tabela 18), prisustvo skvalana, C<sub>24</sub> i C<sub>25</sub> regularnih izoprenoida (Waples, 1974; Grice i dr., 1998a, b) (Slika 6C), veće vrednosti GI (Peters i dr., 2005) (Table 18) i distribucija MTTC (Sinninghe Damsté i dr., 1987, 1993) (Slika 28B), praćena povećanim odnosom MgO/CaO i povećanim sadržajem Na<sub>2</sub>O (Slika 34; Tabela 10) ukazuju da su se sedimenti iz donje podzone taložili u blago slanim uslovima. Slični uslovi utvrđeni su u istraživanjima Valjevsko-Mioničkog jezerskog basena iz donjeg miocena, koji se nalazi u bilizini Kremanskog basena (Šajnović i dr., 2008a, 2009) i nalazišta borata Piskanja u Jarandolskom basenu, Srbija (Szabó i dr., 2009).

Prisustvo gamacerana, 2-gamacerena (Slika 32), MTTC i izoreniratskih dijagenetskih produkata (Slika 28B, 29B) ukazuje na slojevitost u vodenom stubu (Sinninghe Damsté i dr., 1995). Prisustvo izoreniratskih dijagenetskih produkata (Slika 29B) ukazuje na fotičnu zonu anoksije (Koopmans i dr., 1996a; Kluska i dr., 2013), koje odlikuju periodi kada je vodeni stub veoma raslojen, a anoksične vode sežu do fotične zone.

Gornja podzona. Imajući u vidu da ne postoji uticaj hipersaliniteta i zrelosti, odnos Pr/Ph < 1 (Tabela 16) i grafički prikaz Pr/n-C<sub>17</sub> u zavisnosti Ph/n-C<sub>18</sub> (Slika 38) (Shanmugam, 1985) ukazuju na redukcionne uslove.

Generalno niže vrednosti odnosa Pr/Ph u gornjoj podzoni, praćene manjim odstupanjima ovog parametra, ukazuju na reduktivnije uslove, odnosno na taloženje u višem vodenom stubu u poređenju sa sedimentima iz donje podzone (Tabela 16). Ovaj rezultat može da ukaže na veće taloženje što odgovara paleoklimatskoj rekonstrukciji iz istraživanja paleoflore u Srbiji, koja je pokazala da je taloženje u donjem miocenu povećano, sa maksimumom tokom egenburg-otnanga (Utescher i dr., 2007). Stoga, veće količine organske materije (Tabele 13, 14) u sedimentima iz gornje podzone do određene granice mogu se povezati sa redukcionim uslovima (što je rezultat produbljanja vodenog stuba), koji doprinose boljem očuvanju organske materije.

Nizak sadržaj Na<sub>2</sub>O (Slika 34, Tabela 10) i C<sub>28</sub> homologa u distribuciji C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> sterana i sterena (Tabela 18; Slika 30A, C), odsustvo ili male količine skvalana, odsustvo C<sub>24</sub> i C<sub>25</sub> regularnih izoprenoida (Slika 25A, B), distribucija MTTC (Slika

28A) zajedno sa dominacijom kalcita kao primarnog karbonata i nizak odnos MgO/CaO (Slike 21A, 34) pokazuju da su sedimenti iz gornje podzone formirani u slatkovodnom okruženju.

Prisustvo 2-gamacerena (Slika 32A), MTTC (Slika 28A) i izoreniratskih dijagenetskih proizvoda (Slika 29A) ukazuje na slojevitost u vodenom stubu (Sinninghe Damsté i dr., 1995; Kluska i dr., 2013), što je posledica temperaturnih razlika unutar višeg vodenog stuba. Fotična zona anoksije je takođe uočena.



#### 6.4. ISTRAŽIVANJE POTENCIJALA GENERISANJA TEČNIH UGLJOVODONIKA I PROCENA USLOVA ZA POSTIZANJE RANE KATAGENEZE

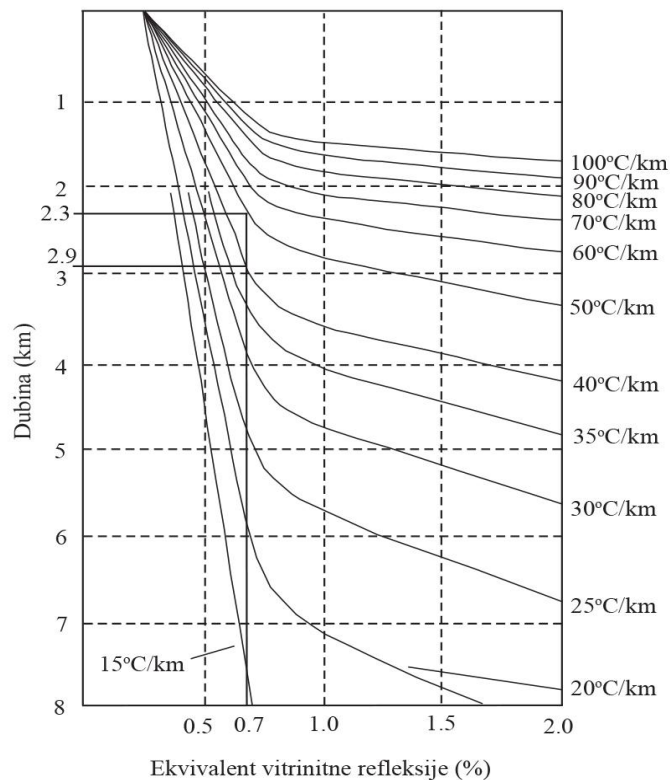
Količine ukupnog tečnog proizvoda pirolize od 4980 i 13114, i ugljovodonika od 1796 ppm i 5996 ppm, respektivno (Tabela 15) ukazuju na dobar potencijal generisanja tečnih ugljovodonika sedimenata bogatih organskom materijom u gornjoj podzoni (uzorci 3 i 6). Tečni proizvodi pirolize imaju tipičnu naftnu raspodelu biomarkera (*n*-alkani, sterani, hopani; Slike 26, 31) i alkilaromata (Slika 33), što potvrđuje dobar potencijal ispitanih sedimenata i pokazuje da je katageneza uspešno simulirana pirolizom.

Vrednosti  $C_{31}(S)/C_{31}(S+R)$ -homohopana ukazuju da je ravnoteža u izomerizaciji  $22(R) \rightarrow 22(S)$  postignuta u tečnom proizvodu pirolize; što se uspostavlja u najranijoj fazi katageneze, pri refleksiji vitrinita od  $\approx 0.60$  (Peters i dr., 2005; Tabela 19). S druge strane, vrednosti maturacionih parametara sterana,  $C_{29}\alpha\beta\beta(R)/(C_{29}\alpha\beta\beta(R)+\alpha\alpha\alpha(R))$  i  $C_{29}\alpha\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha\alpha(S+R)$  u produktima pirolize niže su od ravnotežnih vrednosti (Peters i dr., 2005; Tabela 19). Imajući u vidu da je u prethodnim studijama primećeno da se ravnoteža u izomerizaciji sterana postiže pri vrednosti refleksije vitrinita od 0,80%, i uzevši u obzir činjenicu da se ravnoteže postižu u izomerizacijama homohopana  $22(R) \rightarrow 22(S)$  u oba proizvoda pirolize (Tabela 19), može se pretpostaviti da je ispitivani uzorak tokom pirolize na 400 °C dostigao vrednost refleksije vitrinita koja se kreće od 0,60 do 0,80 % (Peters i dr., 2005).

Nizak odnos dibenzotiopena/fenantrena (DBT/P; Tabela 20) potvrđuje formiranje sedimenata iz gornje podzone u slatkovodnom okruženju. Vrednosti maturacionih odnosa naftalena i fenantrena u proizvodima pirolize su slični, i kreću se u opsegu koji je tipičan za naftu (Tabela 20). Primenom jednačine  $R_c = 0,6 MPI 1 + 0,37$  (Radke i dr., 1983), izračunat je ekvivalent refleksije vitrinita ( $R_c$ ) od 0,70 % za proizvode pirolize na temperaturi od 400 °C (Tabela 20). Ova vrednost  $R_c$  je potpuno u skladu sa rezultatima dobijenim u tumačenju biomarkera terpana i sterana (Tabela 19).

Stoga se može pretpostaviti da se pirolizom na temperaturi od 400 °C kojoj su bili izloženi ispitivani uzorci postiglo formiranje nafte pri ekvivalentu refleksije vitrinita od  $\sim 0.70$  %. Primenom opšteg dijagrama koji povezuje refleksiju vitrinita, dubinu i regionalni geotermički gradijent (Suggate, 1998), koji se kreće između 40 i 50 °C/km

(Kostić, 2010), procenjeno je da će sedimenti postati termički zrele izvorne stene na minimalnoj dubini od 2300-2900 (Slika 39).



Slika 39. Odnos dubina i vitrinitne refleksije i geotermalnog gradijenta (prema Suggate, 1998); vrednosti  $R_c$  % izračunate su u ovoj studiji, i označene su odgovarajuće dubine.

Minimalna temperatura potrebna za katagenetsko formiranje ugljovodonika (temperatura = dubina x geotermički gradijent + godišnja srednja temperatura površine; Suggate, 1998) izračunata je na 103 °C ( $t = 2.3 \times 40 + 11 = 103$  °C). Primenom jednačine koja ne zavisi od basena  $T = (\ln R_o + 1.68) / 0.0124$  (Barker i Pawlewicz, 1994), i refleksije vitrinita, vrednost  $R_o$  od 0,70 % se procenjuje na temperaturi od 107 °C. Procenjena temperatura za formiranje ugljovodonika i potrebna dubina su u skladu sa odgovarajućim podacima za aktivne izvorne stene u regionu (Dragaš i dr., 1991; Jovančićević i dr., 2002; Kostić, 2010; Mrkić i dr., 2011).

## 6.5. POREKLO TEŠKIH METALA U ZEMLJIŠTU KREMANSKOG BASENA

Kombinovanjem rezultata svih parametara (Tabele 23-26), koji su pokazali veoma dobru kompatibilnost, može se zaključiti da su ispitani uzorci zemljišta nezagađeni elementima As, Hg, Ni, Pb i Zn, dok se beleži blago obogaćenje elementima Cr i Cu u poređenju sa referentnim uzorkom zemljišta. Što se tiče geološkog porekla i geohemijskog sastava sedimenata koji su izloženi intenzivnim vremenskim uticajima, ovaj rezultat je pre u vezi sa geogenim nego sa antropogenim uticajem.

Mnogobrojni geohemijski parametri izračunati u vezi sa vrednostima sedimenata takođe pokazuju veoma dosledne rezultate (Tabele 23-26). Nije uočeno zagađenje zemljišta As, Hg i Pb. Blago obogaćenje zemljišta u poređenju sa osnovnim sedimentima primećeno je za sadržaj Cr. Značajan rast koncentracija zabeležen je za Cu i Zn u svim uzorcima zemljišta, a za Ni u uzorcima 1 i 7. Povišen sadržaj Ni u ova dva uzorka može se pripisati prisustvu veće količine organske materije. Naime, uzorak 1 je uzet iz tankog sloja zemljišta koji se prostire preko sloja uglja koji izbija ka površini, dok je uzorak 7 uzet iz razvijenijeg zemljišta, tamnog po boji, što ukazuje na veće prisustvo organske materije. Stoga, može se pretpostaviti da su Cu i Zn u Kremanskom basenu najskloniji za lako ugrađivanje u zemljište kao rezultat izlaganja vremenskim uslovima i spiranja ultramafitskih stena i serpentinita. Dobijeni rezultati govore o značaju utvrđivanja mineralnog i geohemijskog sastava sedimenata pre promene načina korišćenja zemljišta kako bi se sprečilo potencijalno zagađenje zemljišta i vode.

## 7. ZAKLJUČCI

Jezerski sedimenti u Kremanskom basenu (bušotina ZLT-2, dubina od 343 m) potiču iz ultramafitskog izvora. Utvrđeno je da ispitivani sedimenti pripadaju jednoj intrabasenskoj faciji u kojoj se mogu izdvojiti dve podzone. Donja podzona je razvijena na dubini od 343 do 216 m, dok se gornja taložila na dubini između 216-13,5 m. Sedimenti sadrže promenljive količine i vrste nezrele organske materije.

Sveobuhvatna analiza organske materije ukazuje na različite prekursore: bakterije, alge i kopnene biljke. Veći prinos biomase alohtonih kopnenih biljaka iz jezerskog basena uočen je u sedimentima u donjem delu donje podzone (343-265 m). Distribucija biomarkera otkriva sledeće moguće izvore organske materije u slojevitom vodenom stubu: metanogene arheje, fotosintetičke zelene sumporne bakterije (*Chlorobiaceae*), cilijate, razne bakterije, fotosintetičke i nefotosintetičke, zelene jednoćelijske mikroalge, *Botryococcus braunii* rase A (samo u gornjoj podzoni).

Na početku razvoja basena (343-265 m) sedimentacija se odvijala u plitkoj vodi. Ova donja podzona sadrži sedimente bogate magnezijumom sa manjom količinom organske materije. Organska materija u ovim sedimentima sačinjena je od kerogena tipa II/III, III i II. Vremenom je postignuto produblјavanje basena, praćeno taloženjem sedimenta bogatog kalcijumom (na dubini od 265-13,5 m). Ovi sedimenti su bogatiji organskom materijom, koja sadrži kerogen tipa I/II, II, I i II/III.

Viši nivo vode (reduktivniji uslovi) doprineo je boljem očuvanju organske materije, što je rezultiralo povećanim sadržajem alohtone vodene organske materije u sedimentima iz gornje podzone. Prelaz između donje i gornje podzone je u vezi sa smanjenim odnosom MgO/CaO, smanjenjem sadržaja Na<sub>2</sub>O i B, i sa povećanjem sadržaja organske materije. Kada je reć o distribuciji biomarkera, osnovna razlika između podzona ogleda se u jednoličnijem i nižem odnosu Pr/Ph, nižem sadržaju C<sub>28</sub> steroida i gamaceranskog indeksa, odsustvu ili znatno manjim količinama skvalana, odsustvu 8-metil-MTTC, C<sub>24</sub> i C<sub>25</sub> regularnih izoprenoida, kao i C<sub>30</sub> hop-17(21)-ena u sedimentima gornje podzone.

Količine tećnog proizvoda pirolize i uglјovodonika dobijene u ogledima sa pirolizom, distribucija zasićenih biomarkera i alkilaromata u proizvodima pirolize podržali su pretpostavku izvedenu na osnovu Rok-Eval podataka i analize početnih

uzoraka bitumena, koji kažu da uzorci iz gornje podzone bogati organskom materijom u svojoj katagenetskoj fazi mogu da budu izvor tečnih ugljovodonika. Vrednosti maturacionih parametara hopana, sterana i fenantrena ukazuju da uzorci ispitivani u procesu pirolize na 400 °C dostižu vrednost ekvivalentnu refleksiji vitrinita od oko 0,70%. Procenjuje se da bi trebalo da se ispitivani uzorci mogu naći na dubini od 2300-2900 m da bi postali aktivne izvorne stene. Izračunata je minimalna temperatura potrebna za katagenetsko formiranje ugljovodonika, i ona se kreće između 103 i 107 °C.

Kada je reč o potencijalnom zagađenju zemljišta, uzorci zemljišta iz Kremanskog basena mogu se smatrati nezagađenim u odnosu na sadržaj As, Hg, Pb i Zn. Svi ispitivani uzorci imaju povećan sadržaj Cr i Ni, dok tri uzorka pokazuju povećanje vrednosti Cu u odnosu na standardne granične vrednosti propisane Uredbom Vlade Republike Srbije o programu sistematskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za procenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu programa remedijacije. Vrednosti mnogobrojnih geohemijskih parametara izračunatih na osnovu referentnih uzoraka zemljišta iz ovog područja i vrednosti sedimenata u Kremanskom basenu (bušotina ZLT-2) govore da se povećana koncentracija Cr i Ni u analiziranim uzorcima zemljišta može pripisati pre geogenim nego antropogenim uticajima. Ovaj zaključak potkrepljuju i visoke vrednosti hemijskog indeksa alteracije (CPA) i hemijskog indeksa raspadanja (CIW), koji ukazuju na intenzivno fizičko i hemijsko raspadanje.

Vrednosti indeksa geoakumulacije ( $I_{geo}$ ), indeksa pritiska zagađenja (PLI), faktora obogaćenja ( $r$ ), faktora ukupnog obogaćenja ( $R$ ), faktora kontaminacije ( $C^i_f$ ) i stepena kontaminacije ( $C_d$ ), koji ukazuju na blago obogaćenje sadržajima Cu i Zn u poređenju sa vrednostima sedimenta, ukazuju da je područje Kremna pod blagom do umerenom opasnošću ukoliko dođe do prenamene zemljišta. Fizičko raspadanje i spiranje materijala do koga može da dođe, pojačalo bi hemijsku eroziju dubljih uzoraka (dublje od 10 m). Na taj način teški metali bi mogli da dospeju u zemljište i vodu. Može se zaključiti da je kontrola erozije obavezna za ovo područje. Ovo istraživanje je dokazalo da osim topografskih osobina, klimatskih podataka, i osobina zemljišta, mineralni i geohemijski sastav osnovnih sedimenata igra važnu ulogu u tumačenju

nivoa geogene opasnosti u ispitanom području, te da ga treba utvrditi pre bilo kakve prenamene zemljišta.

## 8. LITERATURA

- Adami, G., Barbieri, P. and Reisenhofer, E., 2000. An improved index for monitoring metal pollutants in surface sediments. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 77: pp. 189-197.
- Alexander, E.B., 2014. Arid to humid serpentine soils, mineralogy, and vegetation across the Klamath Mountains, USA. *Catena*, 116: pp. 114-122.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N. and Chirila, T.V., 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: pp. 385-395.
- Alonso, R.N., 1999. On the origin of La Puna Borates. *Acta Geologica Hispanica (Geologica Acta)*, 34: pp. 141-166.
- Anderson, R., Kates, M., Baedeker, M.J., Kaplan, I.R. and Ackman, R.G., 1977. The stereoisomeric composition of phytanyl chains in lipids of Dead Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: pp. 1381-1390.
- Anđelović, M., 1986. Geodinamički procesi i stratigrafsko-paleogeografski razvoj oligocenskih i miocenskih slatkovodnih basena središnje i zapadne Srbije. *Geološki anali Balkanskog poluostrva*, 50: pp. 1-75.
- Aquino, Neto F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J. and Albrecht, P.A., 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjorøy M. et al.) J. Wiley and Sons, New York, pp. 659-676.
- Banerjee, A., Sharma, R., Chisti, Y. and Banerjee, U.C., 2002. *Botryococcus braunii: A Renewable Source of Hydrocarbons and Other Chemicals*. *Critical Reviews in Biotechnology*, 22: pp. 245-279.
- Barker, C.E. and Pawlewicz, M.J., 1994. Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories and peak temperatures. A comparison of Methods. In: Mukhopadhyay, P.K and Dow, W.G. (Eds), *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter: Applications and Limitations*. American Chemical Society, Washington, pp. 216-222.
- Berner, R.A. and Raiswell, R., 1984. C/S methods for distinguishing freshwater from

- marine sedimentary rocks. *Geology*, 12: pp. 365–368.
- Bohacs, K.M., Carroll, A.R., Neal, J.E. and Mankiewicz, P.J., 2000. Lake-basin type, source potential, and hydrocarbon character: an integrated sequence stratigraphic geochemical framework. In: Gierlowski-Kordesch, E.H. and Kelts, K.R. (Eds), *Lake Basins through Space and Time*. AAPG Studies in Geology, 46: pp. 3-34.
- Bohacs, K.M., Carroll, A.R. and Neal, J.E., 2003. Lessons from large lake systems- Thresholds, nonlinearity, and strange attractors. In: Chan, M.A. and Archer, A.W. (Eds), *Extreme Depositional Environments: Mega End Members in Geologic Time*. Geological Society of America Special Papers, 370: pp. 75-90.
- Bottari, F., Marsili, A., Morelli, I. and Pacchiani, M., 1972. Aliphatic and triterpenoid hydrocarbons from ferns. *Phytochemistry*, 11: pp. 2519–2523.
- Brassell, S.C., Comet, P.A., Eglinton, G., Isaacson, P.J., McEvoy, J., Maxwell, J.R., Thompson, I.D., Tibbetts, P.J.C. and Volkman, J.K., 1980. The origin and fate of lipids in the Japan Trench. In: Douglas, A.G. and Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press, Oxford, pp. 375–392.
- Brassell, S.C., Sheng, G., Fu, J. and Eglinton, G., 1988. Biological markers in lacustrine Chinese oil shales. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (Edited by Fleet A. et al.) Blackwell, pp. 299-308.
- Brassell, S. C. and Eglinton, G., 1986. Molecular geochemical indicators in sediments. In *Organic Marine Geochemistry* (ed. M. L. SOHN), ACS Symposium Series, 305: pp. 10-32.
- Brassell, S. C., Eglinton, G. and Maxwell, J. R., 1983. The geochemistry of terpenoids and steroids. *Biochem. Soc. Trans.*, 11: pp. 575-586.
- Bray, E.E. and Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to the recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22: pp. 2–15.
- Budinova, T., Huang, W-L., Racheva, I., Tsyntsarski, B., Petrova, B. and Yardim, M.F., 2014. Investigation of kerogen transformation during pyrolysis by applying a diamond anvil cell. *Oil Shale*, 31: pp. 121–131.
- Buggle, B., Glaser, B., Hambach, U., Gerasimenko, N. and Marković, S., 2011. An evaluation of geochemical weathering indices in loess–paleosol studies. *Quaternary International*, 240: pp. 12-21.



- Chaffee, A.L., Hoover, D.S., Johns, R.B. and Schweighard, F.K., 1986. Biological markers extractable from coal. In: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, pp. 311–345.
- Chen J. and Summons, R., 2001. Complex patterns of steroidal biomarkers in Tertiary lacustrine sediments of the Biyang Basin, China. *Organic Geochemistry*, 32: pp. 115-126.
- Cox, R., Low, D.R. and Cullers, R., 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: pp. 2919-2940.
- Cullers, R. and Podkovyrov, V., 2000. Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implication for mineralogical and provenance control, and recycling. *Precambrian research*, 104: pp. 77-93.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G. and Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, 11: pp. 513–527.
- Dedić, Lj., 1978. Pojave magnezita u terciarnom basenu Kremne. In: Čičić, S. (ed), *Zbornik radova, IX Kongres geologa Jugoslavije, Sarajevo, 2-7 oktobar 1978*. Izdavač, Rudarsko geološki naftni fakultet, Zagreb, pp. 723–726.
- de Leeuw, J.W. and 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, pp. 417–443.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E. and Connan, J., 1988. Comparison of torbanites of various origins and evolutionary stages. Bacterial contribution to their formation. Causes of the lack of botryococcane in bitumens. *Organic Geochemistry*, 12: pp. 43–59.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. and Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: pp. 216–222.

- Dimitrijević, M.D., (ed) 2000. Geološki Atlas Srbije 1:2 000 000 (Br. 14). Metalogenetska karta i karta rudnih formacija. Izdavač, Ministarstvo rudarstva i energetike Republike Srbije, Beograd.
- Dimitrijević, M.D. 1996. Zlatibor u svojim geološkim okvirima. U: Geologija Zlatibora. Geoinstitut posebna izdanja, 18: pp. 3-6.
- Dragaš, M., Opić, I. and Britvić, V., 1991. Temperature distribution analysis in INA - Naftaplin's exploration provinces based on the temperature measurements. Nafta, 42: pp. 383-398.
- Ekweozor, C.M. and Strausz, O.P., 1983. Tetracyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry. In: Advances in Organic Geochemistry 1981 (Edited by Bjorfu M.) Wiley, New York, pp. 746-766.
- Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007. Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation, pp. 7-8.
- Eremija, M., 1977. Kremanski basen. In: Petković, K. (ed), Geologija Srbije - II/3 - stratigrafija, kenozoik. Zavod za regionalnu geologiju i paleontologiju, Beograd, pp. 278-279.
- Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première partie. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 40: pp. 563-579.
- Eusterhues, K., Heinrichs, H. and Schneider, J., 2005. Geochemical response on redox fluctuations in Holocene lake sediments, Lake Steisslingen, Southern Germany. Chemical Geology, 222: pp. 1 - 22.
- Farrimond, P., Fox, P.A., Innes, H.E., Miskin. I.P. and Head, I.M., 1998. Bacterial sources of hopanoids in recent sediments: improving our understanding of ancient hopane biomarkers. Ancient Biomolecules, 2: pp. 147-166.
- Federal Environment Agency – Austria, 2002. ÖNORM L 1075: Standard values for inorganic elements in soils under agricultural and horticultural use.
- Fernholz, E., 1938. On the constitution of a-tocopherol. J. Amer. Chem. Soc., 60: pp. 700-705.

- Floyd, P.A., Helvacı, C. and Mittwede, S.K., 1998. Geochemical discrimination of volcanic rocks associated with borate deposits: an exploration tool? *Journal of Geochemical Exploration*, 60: pp. 185–205.
- Fok, L., Peart, M.R. and Chen, J., 2013. The influence of geology and land use on the geochemical baselines of the East River basin, China. *Catena*, 101: p. 212-225.
- Fralick, P.W. and Kronberg, B.I., 1997. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sedimentary Geology*, 113: pp. 111–124.
- Fu, J., Sheng, G., Xu, J., Eglinton, G., Gowar, A.P., Jia, R. and Fan, S., 1990. Application of biological markers in assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Organic Geochemistry*, 16: pp. 769-779.
- Gelpi, E., Oro, J., Schneider, H.J. and Bennet, E.O., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9: pp. 603-612.
- . Golovko, A.K., 1997. Alkylaromatic Hydrocarbons in Crude Oils. Ph.D. Thesis, University of Tomsk, Russia.
- Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A. and Brassel, L.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in sediments and crude oils. *Nature*, 312: pp. 440-442.
- Grba, N., 2014. Geohemijska karakterizacija sedimenata iz paleoslane sredine Loparskog basena (Bosna i Hercegovina), dokt. disertacija, Univerzitet u Beogradu, Srbija, p. 207.
- Grba, N., Neubauer, F., Šajnović, A., Stojanović, K. and Jovančićević, B., 2014. Heavy metals in neogene sedimentary rocks as a potential geogenic hazard for sediment, soil, surface and groundwater contamination (Eastern Posavina and Lopare Basin, Bosnia and Herzegovina). *Journal of the Serbian Chemical Society*, doi: 10.2298/JSC140317047G
- Green, J., Price, S. A. and Gare, L., 1959. Tocopherols in micro-organisms. *Nature*, 184: p. 1339.
- Grice, K., Schouten, S., Peters, K.E. and Sinninghe Damsté, J., 1998a. Molecular isotopic characterization of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. *Organic Geochemistry*, 29: pp. 1745-1764.

- Grice, K., Schouten, S., Nissenbaum, A., Charrach, J. and Sinninghe Damsté, J., 1998b. Isotopically heavy carbon in the C<sub>21</sub> to C<sub>25</sub> regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. *Organic Geochemistry*, 28: pp. 349-359.
- Grubić, A., Obradović J. i Vasić N., 1996. *Sedimentologija*, Univerzitet u Beogradu, Srbija, pp. 392-393.
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14: pp. 975-1001.
- Hasegawa, T., Hibino, T. and Hori, S., 2010. Indicator of paleosalinity: Sedimentary sulfur and organic carbon in the Jurassic–Cretaceous Tetori Group, central Japan. *Island Arc*, 19: pp. 590–604.
- Hedberg, H.D., 1968. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *AAPG bulletin (American Association of Petroleum Geologists)*, 52: pp. 736-750.
- Hills, I.R., Whitehead, E.V., Anders, D.E., Cummins, J.J. and Robinson, W.E., 1966. An optically active triterpane, gammacerane, in Green River, Colorado, oil shale bitumen. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 752-754.
- Hoffmann, C.F., Foster, C.B., Powell, T.G. and Summons, R.E., 1987. Hydrocarbon biomarkers from ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca* Zalessky 1917. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: pp. 2681-2697.
- Holz, G.G. and 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, pp. 99-122.
- [http://www.sepa.gov.rs/download/Uredba\\_o\\_programu\\_pracenja\\_kvaliteta\\_zemljista.pdf](http://www.sepa.gov.rs/download/Uredba_o_programu_pracenja_kvaliteta_zemljista.pdf) (last accessed September 14, 2014)
- <http://www.uip-zzh.com/files/zakoni/poljoprivreda/72-09.pdf> (last accessed September 14, 2014)
- <http://www.merz.gov.rs/lat/dokumenti/uredba-o-granicnim-vrednostima-zagadujucih-materija-u-povrsinskim-i-podzemnim-vodama-i> (last accessed September 14, 2014)
- [https://www.elaw.org/system/files/sediment\\_summary\\_table.pdf](https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf) (last accessed September 14, 2014)

- Hughes, W.B., Holba, A.G. and Dzou, L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: pp. 3581-3598.
- Huizinga, B.J., Aizenshtat, Z.A. and Peters K.E., 1988. Programmed pyrolysis-gas chromatography of artificially matured Green River kerogen. *Energy Fuels*, 2: pp. 74-81.
- Ilić, M., 1969. Rezultati nekih novih istraživanja ležišta magnezita u okolini Raške. *Zbornik Radova Rudarsko-Geološkog Fakulteta*, 11/12: pp. 89-127.
- Ilić, M.M. i Rubežanin, D., 1978. O genezi magnezitskih ležišta zlatiborskog ultrabazitskog masiva. In: Čičić, S. (ed), *Zbornik radova, IX Kongres geologa Jugoslavije*, Sarajevo, 2-7 oktobar 1978. Rudarsko geološki naftni fakultet, Zagreb, pp. 539–554.
- Ilić, A. and Neubauer, F. 2005. Tertiary to recent oblique convergence and wrenching of the Central Dinarides: Constraints from a palaeostress study. *Tectonophysics*, 410: pp. 465–484.
- Ishiwatari, R. and Fukushima, K., 1979. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: pp. 1343-1349.
- Janiszowska, W. and Penncek, J. F., 1976. The biochemistry of vitamin E in plants. *Vitamins and Hormones* (eds. P. L. Munson, E. Diczfalusky, J. Glover and R. E. Alson), Academic Press, Vol. 34: pp. 77-105.
- 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, p. 113.
- Jensen, A., 1969. Tocopherol content of seaweed and seaweed meal I.-Analytical methods and distribution of tocopherols in benthic algae. *J. Sci. Fd. Agric.*, 20: pp. 449-453.
- Jovančičević, B., Wehner, H., Scheeder, G., Stojanović, K., Šajnović, A., Cvetković, O., Ercegovac, M. and Vitorović, D., 2002. Search for source rocks of the crude oils of

- the Drmno depression (southern part of the Pannonian Basin, Serbia). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67: pp. 553-566.
- Jovanović, V., Srećković-Batočanin, D., 2006. *Osnovi geologije*, Zavod za udžbenike, p. 162.
- Kemp, P., Lander, D.J. and Orpin, C.G., 1984. The lipids of the rumen fungus *Piromonas communis*. *Journal of General Microbiology*, 130: pp. 27–37.
- Kleeman, G., Poralla, K., Englert, G., Kjoson, H., Liaaen-Jensen, N., Neunlist, S. and Rohmer, M., 1990. Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: First report of a gammacerane triterpane from a prokaryote. *Journal of General Microbiology*, 136: pp. 2551–2553.
- Kluska, B., Rospondek, M.J., Marynowski, L. and Schaeffer, P., 2013. The Werra cyclotheme (Upper Permian, Fore-Sudetic Monocline, Poland): Insights into fluctuations of the sedimentary environment from organic geochemical studies. *Applied Geochemistry*, 29: pp. 73–91.
- Koopmans, M.P., Köster, J., van Kaam-Peters, H.M.E., Kenig, F., Schouten, S., Hartgers, W.A., de Leeuw, J.W. and Sinninghe Damsté, J.S., 1996a. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: pp. 4467–4496.
- Koopmans, M.P., Schouten, S., Kohnen, M.E.L. and Sinninghe Damsté, J.S., 1996b. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: pp. 4873-4876.
- Koopmans, M.P., de Leeuw, J.W. and Sinninghe Damsté, J.S., 1997. Novel cyclised and aromatised diagenetic products of  $\beta$ -carotene in the Green River Shale. *Organic Geochemistry*, 26: pp. 451–466.
- Kostić, A., 2010. Thermal evolution of organic matter and petroleum generation modelling in the Pannonian Basin (Serbia). University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology and “Planeta print”, Belgrade, p. 150.
- Kovačević, M., 1998. Sepiolitska i paligorskitska glina u Srbiji, In: Šućur, M. (ed), *Zbornik 13-og Kongresa geologa Jugoslavije*, Herceg Novi, Jugoslavija, 6-9 Oktobar, 1998. pp. 753–763.

- Krstić, N., Dumadžanov, N., Olujić, J., Vujanović, L. and Janković-Golubović, J., 2001. Interbedded tuff and bentonite in the Neogene lacustrine sediments of the central part of the Balkan Peninsula. A review. *Acta Vulcanologica*, 13: pp. 91–99.
- Langford, F.F. and Blanc-Valleron, M.M., 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74: pp. 799–804.
- Lafargue, E., Marquis, F. and Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53: pp. 421–437.
- LBAP, 2011. [http://www.cajetina.org.rs/sites/default/files/LBAPCajetina\\_0.pdf](http://www.cajetina.org.rs/sites/default/files/LBAPCajetina_0.pdf) (last accessed September 14, 2014)
- Lü, C., He J. Sun, H., Xue, H., Liang, Y., Bai, S., Sun, Y., Shen, L. and Fan, Q., 2007. Application of allochthonous organic carbon and phosphorus forms in the interpretation of past environmental conditions. *Environmental Geology*, 55: pp. 1279-1289.
- Lüniger, G. and Schwark, L., 2002. Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology*, 148: pp. 275-288.
- Mackie, A.V.E, Leng, J.M., Lloyd, M.J. and 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: pp. 303–312.
- Mahato, S.B., Sen, S., 1997. Advances in terpenoid research 1990-1994. *Phytochemistry*, 44: pp. 1185-1236.
- Maksimović, Z., 1996. Alteration of ultramafic rocks of Zlatibor. In: Dimitrijević, M.D. (ed), *Geology of Zlatibor*. Geoinstitute Special Publication, 18: pp. 39-40.
- Marović, M., Krstić, N., Stanić, S., Cvetković, V. and Petrović, M., 1999. The evolution of Neogene sedimentation provinces of Central Balkan Peninsula. *Bulletin of Geoinstitute*, 36: pp. 25-94.
- Marović, M., Djoković, I., Pešić, L., Radovanović, S., Toljić, M. and Gerzina, N., 2002. Neotectonics and seismicity of the southern margin of the Pannonian basin in Serbia. *EGU Stephan Mueller Special Publication Series*, 3: pp. 277-295.

- Matschullat, J., Ottenstein, R. and Reimann, C., 2000. Geochemical background – can we calculate it?. *Environmental Geology*, 39: pp. 990-1000.
- McLennan, S.M., 1993. Weathering and global denudation. *Journal of Geology*, 101: pp. 295–303.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114: pp. 289–302.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27: pp. 213–250.
- Meyers, P.A. and Ishiwatari, R., 1993. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: Engels, M.H. and Macko, S.A. (eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum Press, New York, pp. 185–209.
- Miljković, N.S., 1996. *Osnovi pedologije*, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Institut za geografiju, Novi Sad, Srbija, p. 198.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K. and Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69: pp. 1255–1268.
- Mrkić, S., Stojanović, K., Kostić, A., Nytoft, H.P. and Šajnović A., 2011. Organic geochemistry of Miocene source rocks from the Banat Depression (SE Pannonian Basin, Serbia). *Organic Geochemistry*, 42: pp. 655-677.
- Müller, G., 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seitt 1971. *Umschan*, 79: pp. 778-783.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: pp. 715-717.
- Neto, E.V.D.S., Hayes, J.M. and Takaki, T., 1998. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, 28: pp. 361–381.
- Neunlist, S. and Rohmer, M., 1985. Novel hopanoids from the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas methanica*. (22S)-35-aminobacteriohopane-30,31,32,33,34-pentol and (22S)-35-amino-3β-



- methylbacteriohopane-30,31,32,33,34-pentol. *Biochemical Journal*, 231: pp. 635–639.
- Newton, R. P., Walton, T. J. and Moysec, D., 1977. Non  $\alpha$ -tocopherols in the unicellular blue-green algae *Gloeocapsa*. *Biochemical Society Transactions*, 5: pp. 1486-1489.
- Ng, S.L. and King, R.H., 2004. Geochemistry of lake sediments as a record of environmental change in a high Arctic watershed. *Chemie der Erde Geochemistry*, 64: pp. 257-275.
- Nikolić, P., 1984. *Osnovi geologije I – Opšta geologija*, Naučna knjiga, Beograd, p. 628
- Nouri, J., Mahvi, A.H., Babaei, A. and Ahmadpour, E., 2006. Regional pattern distribution of groundwater fluoride in the shush aquifer of Khuzestan county, Iran. *Fluoride*, 39: pp. 321-325.
- Nzoussi-Mbassani, P., Khamli, N., Disnara, J.R., Laggoun-Defarge, F. and Boussafir, M., 2005. Cenomanian–Turonian organic sedimentation in North-West Africa: A comparison between the Tarfaya (Morocco) and Senegal Basins. *Sedimentary Geology*, 177: pp. 271-295.
- Obradović, J., Đurđević-Colson, J., Vasić, N., Radaković, A., Grubin, N. i Potkonjak, B., 1994. Karbonati u neogenim jezerskim basenima Srbije - geohemijske karakteristike. *Geološki anali Balkanskog poluostrva*, 56: pp. 177–199.
- Obradović, J., Nosik, V., Vasić, N. i Grubin, N., 1995. Doprinos poznavanju izotopskog sastava karbonata u jezerskim basenima Srbije. *Zbornik radova Rudarsko-geološkog fakulteta*, 57: pp. 3-11.
- Obradović, J., Vasić, N., Đurđević-Colson, J. and Grubin, N., 1996. Tertiary lacustrine basins of the Zlatibor complex. In: Dimitrijević M.D. (Ed.), *Geology of Zlatibor*, Geoinstitute Special Publication, Belgrade, 18: pp. 97-104.
- Obradović, J. i Vasić, N., 2007. Jezerski baseni u Neogenu Srbije, *Srpska Akademija nauka i umetnosti, posebna izdanja, Odeljenje za matematiku, fiziku i geo-nauke*, Knjiga 3, Beograd, p. 310.
- ÖNORM S 2088-2, 2000. Austrian Standards on Contaminated Land Management: Risk assessment for polluted soil concerning impacts on surface environments.

- Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M., 1979. The hopanoids: palaeo-chemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, 51: pp. 709–729.
- Ourisson, G., Albrecht, P., 1992. Hopanoids: 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth? *Accounts of Chemical Research*, 25: pp. 398-402.
- Pantić, N., 1956. Biostratigrafija tercijarne flore Srbije. *Geološki anali Balkanskog poluostrva*, XXIV: pp. 199-317.
- Parsi, Z., Hartog, N., Górecki, T. and Poerschmann, J., 2007. Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter - A comparison of different approaches. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79: pp. 9-15.
- Pekey, H., 2006. Heavy Metal Pollution Assessment in Sediments of the Izmit Bay, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 123: pp. 219-231.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 475–1155.
- Philp, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers: Applications and Spectra*. Methods in Geochemistry and Geophysics. Amsterdam, Elsevier, 23, p. 294.
- Piller, W.E., Harzhauser M. and Mandić, O., 2007. Miocene Central Paratethys stratigraphy – current status and future directions. *Stratigraphy*, 4: pp. 151-168.
- Platt, N.H. and Wright, V.P., 1991. Lacustrine carbonates: facies models, facies distributions and hydrocarbon aspects. In: Anadón, P., Cabrera, L. and Kelts, K (Eds), *Lacustrine Facies Analysis*. International Association of Sedimentologists Special Publication, 13: pp. 57-74.
- Protić, M., 1984. *Petrologija sedimentnih stena*, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 202.
- Prysjazhnjuk, V., Kovalenko, V. i Krstić, N., 2000. On the terrestrial and freshwater mollusks from Neogene of Western Serbia. In: Karamata, S. and Janković, S. (eds), *Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar zone*. Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, pp. 219-224.
- Rabrenović D., Knežević S. i Rundić Lj., 2003. *Istorijska geologija*. Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Srbija, p. 266.

- Radke, M., 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: Radke, M. (Ed), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, Vol 2: pp.141-205.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D. and Teichmüller, M., 1982a. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: pp. 1831-1848.
- Radke, M., Welte, D.H. and Willsch, H., 1982b. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: pp. 1-10.
- Radke, M. and Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjørøy, M. et al. (eds), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiley and Sons Limited, Chichester, pp. 504-512.
- RHMZ, Republički hidrometeorološki zavod Srbije,  
[http://www.hidmet.gov.rs/ciril/meteorologija/klimatologija\\_godisnjaci.php](http://www.hidmet.gov.rs/ciril/meteorologija/klimatologija_godisnjaci.php) (last accessed September 14, 2014)
- Risatti, J.B., Rowland, S.J., Yon, D.A. and Maxwell, J.R., 1984. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids- XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributions to sediments. *Organic Geochemistry*, 6: pp. 93-103.
- Rohmer, M., Bisseret, P. and Neunlist, S., 1992. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. In: Moldowan, J.M., Albrecht, P. and Philp, R.P. (Eds.), *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 1–17.
- Rowland, S.J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Organic Geochemistry*, 15: pp. 9-16.
- Rushdi, A.I., DouAbul, A.A., Mohammed, S.S. and Simoneit, B.R.T., 2006. Compositions and sources of extractable organic matter in Mesopotamian marshland surface sediments of Iraq. I: aliphatic lipids. *Environmental Geology*, 50: pp. 857-866.
- Sari, A. and Aliev, S.A., 2006. Organic geochemical characteristics of the Paleocene–Eocene oil shales in the Nallıhan Region, Ankara, Turkey. *Journal of Petroleum*

- Science and Engineering, 53: pp. 123-134.
- Schouten, S., Van der Maarel, M.J.E.C., Huber, R. and Sinninghe Damsté, J.S., 1997. 2,6,10,15,19-Pentamethylcosenes in *Methanlobus bombayensis*, a marine methanogenic archaeon, and in *Methanosarcina mazei*. *Organic Geochemistry*, 26: pp. 409–414.
- Schwark, L., Vliex, M. and Schaeffer, P., 1998. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Organic Geochemistry*, 29: pp. 1921–1952.
- Schwark, L. and Empt, P., 2006. Sterane biomarkers as indicator of palaeozoic algal evolution and extinction events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240: pp. 225-236.
- Shanmugam, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related oil, Gippsland Basin, Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69: pp. 1241-1254.
- Sheppard, R. and Gude, A., 1973. Boron-bearing potassium feldspar of authigenic origin closed-basin deposits. *U.S. Geological Survey Journal of Research*, 1: pp. 377-382.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kock-Van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Guoying, S. and Brassell, S.C., 1987. The identification of mono-, di- and tri-methyl 2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: pp. 2393–2400.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, I., de Leeuw, J.W. and Schenck, P.A., 1989. The occurrence and identification of series of organic sulfur compounds in oils and sediment extracts. II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironmental and maturity indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: pp. 1323–1341.
- Sinninghe Damsté, J.S., Keely, B.J., Betts, S.E., Baas, M., Maxwell, J.R. and de Leeuw, J.W., 1993. Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity. *Organic Geochemistry*, 20: pp. 1201–1215.

- Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M. and de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: pp. 1895–1900.
- Stamatakis, M.G., 1989. A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *American Mineralogist*, 74: pp. 230-235.
- Stojanović, K., Jovančičević, B., Vitorović, D., Pevneva, G., Golovko, J. and Golovko, A., 2007. New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia). *Geochemistry International*, 45: pp. 781-797.
- Stojanović, K., Jovančičević, B., Šajnović, A., Sabo, T., Vitorović, D., Schwarzbauer, J. and Golovko, A., 2009. Pyrolysis and Pt(IV)- and Ru(III)-ion catalyzed pyrolysis of asphaltenes in organic geochemical investigation of a biodegraded crude oil (Gaj, Serbia). *Fuel*, 88: pp. 287-296.
- Stojanović, K., Šajnović, A., Sabo, T., Golovko, A. and Jovančičević, B., 2010. Pyrolysis and Catalyzed Pyrolysis in the Investigation of a Neogene Shale Potential from Valjevo-Mionica Basin, Serbia. *Energy Fuel*, 24: pp. 4357-4368.
- Skijališta Srbije, 2013. Studija o proceni uticaja na životnu sredinu proširenja ski staza u ski centru „Tornik“, MD Projekt Institut, Niš, p. 57
- Suggate, R.P., 1998. Relations between depth of burial, vitrinite reflectance and geothermal gradient. *Journal of Petroleum Geology*, 21: pp. 5-32.
- Szabó, Cs., Molnár, F. and Kiss, G., 2009. Mineralogy and origin of the Piskanja borate deposit (Jarandol basin, Serbia). *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 155: p. 153.
- Šajnović, A., 2008. Geohemijski pristupi u proceni geološke istorije neogenih jezerskih sedimenata Valjevsko-mioničnog basena, dokt. disertacija, Univerzitet u Beogradu, Srbija, p. 171.
- Šajnović, A., Stojanović, K., Jovančičević, B. and Cvetković, O., 2008a. Biomarker distributions as indicators for the depositional environment of lacustrine sediments

- in the Valjevo-Mionica basin (Serbia). *Chemie der Erde Geochemistry*, 68: pp. 395–411.
- Šajnović, A., Simić, V., Jovančićević, B., Cvetković, O., Dimitrijević, R. and Grubin N., 2008b. Sedimentation History of Neogene Lacustrine Sediments of Sušeočka Bela Stena Based on Geochemical Parameters (Valjevo-Mionica Basin, Serbia). *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 82: pp. 1201-1212.
- Šajnović, A., Stojanović, K., Jovančićević, B. and Golovko, A., 2009. Geochemical investigation and characterisation of Neogene sediments from Valjevo-Mionica Basin (Serbia). *Environmental Geology*, 56: pp. 1629-1641.
- Šajnović, A., Stojanović, K., Simić, V. and Jovančićević, B., 2012. Geochemical and Sedimentation History of Neogene Lacustrine Sediments from the Valjevo-Mionica Basin (Serbia). In: Panagiotaras, D. (ed), *Geochemistry – Earth's System Processes*. InTech, Rijeka, pp. 1-26.
- Tanasijević, Đ., Pavičević, N., Antonović, G., Filipović, Đ., Aleksić, Ž. i Spasojević, M., 1966. Pedološki pokrivač zapadne i severozapadne Srbije, Institut za proučavanje zemljišta, Beograd, Srbija, pp. 258-262.
- Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W., Derenne, S. and Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: pp. 3103-3106.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J. and Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330: pp. 641-643.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Schenk, P.A., Palmer, S.E. and 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, 40: pp. 123-130.
- ten Haven, H.L., Rohmer, M., Rullkötter, J. and Bissert, P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: pp. 3073-3079.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer Verlag, Berlin.
- Tomlinson, D.C., Wilson, J.G., Harris, C.R. and Jeffery, D.W., 1980. Problems in the

- assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgolander Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, Vol 33: pp. 566-575.
- Tucker, M.E. and Wright, V.P. 1990. *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, p. 482.
- Ustaszewski, K., Schmid, S.M., Lugović, B., Schuster, R., Schaltegger, U., Bernoulli, D., Hottinger, L., Kounov, A., Fügenschuh, B. and Schefer, S., 2009. Late Cretaceous intraoceanic magmatism in the internal Dinarides (northern Bosnia and Herzegovina): Implications for the collision of the Adriatic and European plates. *Lithos*, 108 (1-4): pp. 106-125.
- Utescher, T., Djordjevic-Milutinovic, D., Bruch, A. and Mosbrugger, V., 2007. Palaeoclimate and vegetation change in Serbia during the last 30 Ma. *Palaeogeography, Palaeoclimatology Palaeoecology*, 253: pp. 141–152.
- van Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R. and Kagi, R.I., 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*, 30: pp. 1213-1227.
- Venkatesan, M.I., 1989. Tetrahymanol: Its widespread occurrence and geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: pp. 3095-3101.
- Vidojević, D., Baćanović, N. and Dimić, B., 2013. Izveštaj o stanju zemljišta u Republici Srbiji za 2012 godinu, Agencija za zaštitu životne sredine, Ministarstvo energetike, razvoja i zaštite životne sredine Republike Srbije, Beograd, Srbija, p. 14, p. 23, pp. 24-28.
- Vink, A., Schouten, S., Sephton, S. and Sinninghe Damsté, J.S., 1998. A newly discovered norisoprenoid, 2,6,15,19-tetramethylcosane, in Cretaceous black shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: pp. 965–970.
- Vitorović, D. and Jovančićević, B., 2005. *Osnovi organske geohemije*, Hemijski fakultet, Beograd, p. 249.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 9: pp. 83–99.
- Volkman, J.K., Allen, D.I., Stevenson, P.L. and Burton, H.R., 1986. Bacterial and algal hydrocarbons from a saline Antarctic lake, Ace Lake. *Organic Geochemistry*, 10: pp. 671–681.

- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60: pp. 496-506.
- Volkman, J.K., 2005. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Organic Geochemistry*, 36: pp. 139-159.
- Wang, R. and Fu, J., 1997. Variability in biomarkers of different saline basins in China. *International Journal of Salt Lake Research (Hydrobiologia)*, 6: pp. 25–53.
- Waples, D.W., Haug, P. and Welte, D.H., 1974. Occurrence of a regular C<sub>25</sub> isoprenoid hydrocarbon in Tertiary sediments representing a lagoonal-type, saline environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: pp. 381–387.
- Wolff, G.A., Ruskin, N. and Marshal, J.D., 1992. Biogeochemistry of an early diagenetic concretion from the Birchi Bed (L. Lias, W. Dorset, UK). *Organic Geochemistry*, 19: pp. 431–444.
- Yan, D., Chen, D., Wang, Q. and Wang, J., 2012. Predominance of stratified anoxic Yangtze Sea interrupted by short-term oxygenation during the Ordo-Silurian transition. *Chemical Geology*, 291: pp. 69–78.
- Yangming, Z., Huanxin, W., Aiguo, S., Digang, L. and Dehua, P., 2005. Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China. *Applied Geochemistry*, 20: pp. 1875–1889.
- Yawanarajah, S.R. and Kruger, M.A., 1994. Lacustrine shales and oil shales from Stellarton Basin, Nova Scotia, Canada: organofacies variations and use of polyaromatic hydrocarbons as maturity indicators. *Organic Geochemistry*, 21: pp. 153-170.
- Yoshioka, H. and Ishiwatari, R., 2002. Characterization of organic matter generated from Green River shale by infrared laser pyrolysis. *Geochemical Journal*, 36: pp. 73-82.
- Zander, J.M., Caspi, E., Pandey, G.N. and Mitra, C.R., 1969. The presence of tetrahymanol in *Oleandra wallichii*. *Phytochemistry*, 8: pp. 2265-2267.
- Živković, M. i Stojanović, D., 1976. Širlezit u sedimentnom magnezitu Kremne kod Titovog Užica. *Vatrostalni materijali*, 6: pp. 3-8.

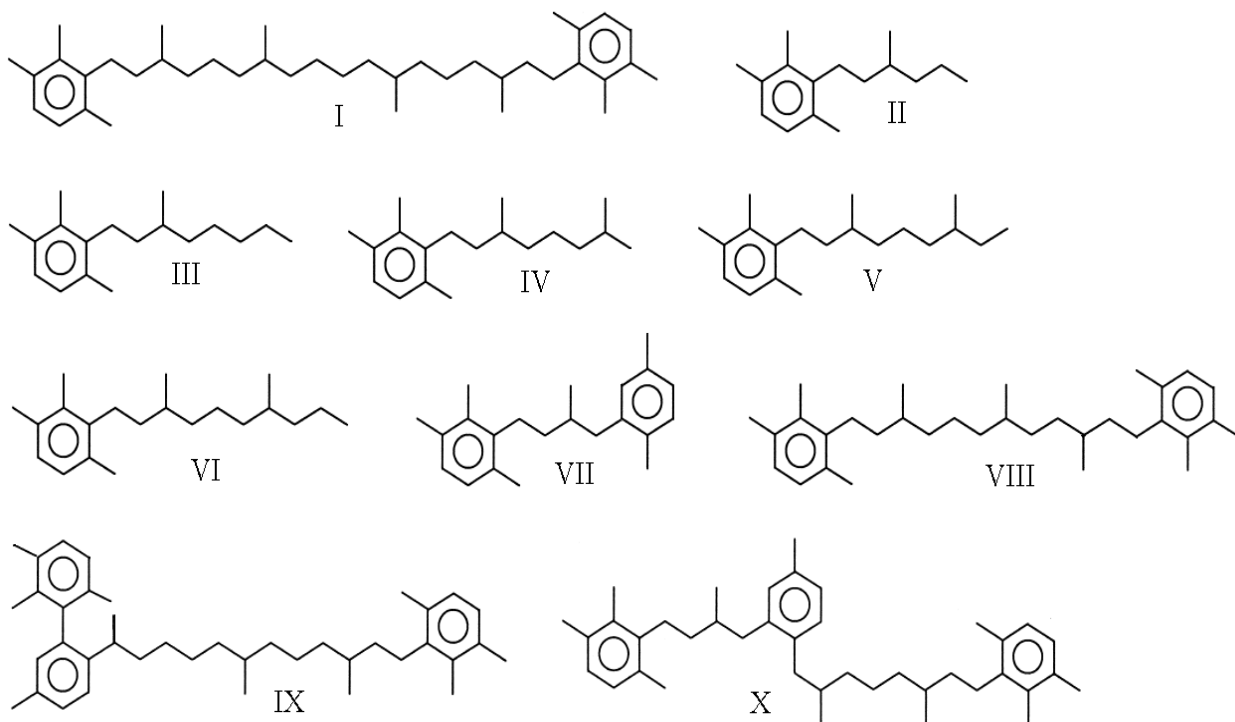


## BIOGRAFIJA AUTORA



**Tamara S. Perunović** rođena je 21.11.1984. godine u Kragujevcu, Republika Srbija. Osnovnu školu i gimnaziju, prirodno-matematički smer, završila je u Novom Sadu. Prirodno-matematički fakultet – Departman za hemiju, Univerziteta u Novom Sadu, smer diplomirani hemičar – inženjer kontrole kvaliteta i menadžmenta životne sredine, upisala je 2003. godine. Diplomirala je 20. juna 2007. godine sa prosečnom ocenom 9,53 i ocenom 10 na diplomskom radu. Doktorske studije upisala je 2007. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na Katedri za primenjenu hemiju. Od septembra 2007. do jula 2008. godine radila je u Ministarstvu zaštite životne sredine Republike Srbije. Od jula 2008. do aprila 2011. godine radila je u Ministarstvu poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije. Od aprila 2011. do danas zaposlena je u Javnom preduzeću za gazdovanje šumama „Srbijašume“ kao Rukovodilac Odeljenja za zaštitu životne sredine. Od februara 2014. do danas zaposlena je na Fakultetu za međunarodnu ekonomiju Megatrend Univerziteta u Beogradu, kao asistent na predmetima Ekološka politika i Zaštita životne sredine. Publikovala je do sada jedan rad u časopisu međunarodnog značaja i jedan rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja. Učestvovala je na međunarodnim i nacionalnim skupovima gde je saopštavala rezultate svojih istraživanja.

PRILOG A. Strukture arilizoprenoida identifikovane u uzorcima.



**Prilog 1.**

## **Izjava o autorstvu**

Potpisana Tamara S. Perunović

broj indeksa 1/2007

### **Izjavljujem**

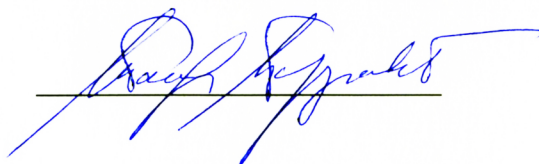
da je doktorska disertacija pod naslovom

**„Proučavanje jezerskih sedimenata donjeg miocena primenom geoheimijskih parametara (Kremna, Srbija)“**

- 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 kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 7. 11. 2014. godine



Prilog 2.

## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Tamara S. Perunović

Broj indeksa 1/2007

Studijski program: „Hemija“ (naučna oblast - hemija, uža naučna oblast – hemija životne sredine (geohemija)).

Naslov rada:

**„Proučavanje jezerskih sedimenata donjeg miocena primenom geohemijskih parametara (Kremna, Srbija)**

Mentori:

dr Branimir Jovančićević, redovni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Ilija Brčeski, vanredni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Potpisana Tamara S. Perunović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la 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.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 7. 11. 2014. godine



### Prilog 3.

## Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

### **„Proučavanje jezerskih sedimenata donjeg miocena primenom geoheimijskih parametara (Kremna, Srbija)“**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la 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 odlučila.

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).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 7. 11. 2014. godine



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.