

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

ИВАНА В. ЈОВАНИЋ

**Геохемијски приступи у дефинисању
порекла и стратиграфске припадности
седимената северозападне Србије и
североисточне Босне и Херцеговине**

докторска дисертација

Београд, 2025.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY**

IVANA V. JOVANIĆ

**Geochemical approaches to provenance and
stratigraphic uncertainties of sediments from
northwestern Serbia and northeastern
Bosnia and Herzegovina**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

Ментори:

Др Бранимир Јованчићевић, редовни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

Др Сања Стојадиновић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду
Институт за хемију, технологију и металургију

Чланови комисије:

Др Ксенија Стојановић, редовни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

Др Дубравка Релић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

Др Бојан Главаш-Трбић, научни сарадник
Геолошки завод Србије, Београд

Захвалница

Ова докторска дисертација урађена је на Катедри за примењену хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду и у Геолошком заводу Србије.

Пре свих желим да изразим велику захвалност мом ментору, др Бранимиру С. Јованчићевићу, редовном професору Универзитета у Београду - Хемијског факултета, на указаном великом поверењу у изради ове докторске дисертације. Током рада, у тренуцима неизвесности, тешкоћа и посустајалости, показивао је несебичну подршку и помоћ како би се истрајало до краја.

Посебну захвалност дугујем и ментору др Сањи Стојадиновић, вишем научном сараднику Универзитета у Београду – Института за хемију, технологију и металургију, као и др Александри Шајновић, научном саветнику Универзитета у Београду – Института за хемију, технологију и металургију, које су показале велику помоћ, пожртвованост, стручност и искуство у тумачењу добијених резултата, што је директно утицало на квалитет ове докторске дисертације.

Такође, срдечно се захваљујем научним сарадницима: Гордани Гајици, Милици Кашанин-Грубин, Николи Буразеру и Горици Веселиновић који су се, током мог експерименталног рада на Катедри за примењену хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду, на разне начине ангажовали и пружили ми несебичну помоћ када ми је она била потребна.

Изузетно се захваљујем др Бојану Главаш-Трбић, дипломираном инжењеру геологије запосленом у Геолошком заводу Србије, који је уложио велики труд, знање и искуство како би на терену одабрао одговарајуће узорке за анализу. Истражујући више година овај сложени терен северо-западне Србије и северо-источне Босне и Херцеговине, сусрео се са многим нерешеним проблемима. Управо нас је то навело на заједнички договор да ова област буде тема мог истраживања у овој докторској дисертацији, како би неорганска, а посебно органска хемија и биомаркери могли разјаснити неке геолошке недоумице. Стога су његове сугестије и тумачења везана за геологију била од огромне важности и помоћи. Он је такође заслужан и за идентификацију микрофосила.

Такође, веома сам захвална и др Драгоману Рабреновићу, професору Рударско-геолошког факултета у пензији и бившем директору Геолошког завода Србије, који нам је омогућио да дођемо до узорака бушотине Пасковац, која је за наша истраживања показала изванредну важност.

Овде се захваљујем и другом руководству Геолошког завода Србије, Предрагу Мијатовићу и др Дејану Барјактаревићу, дипломираним инжењерима геологије, који су ми омогућили израду свих потребних геолошких и хемијских анализа у нашим лабораторијама.

Велико хвала геолошким техничарима Геолошког завода Србије који су на неки начин учествовали у мом раду: Звонку Матићу који је заједно са Бојаном Главаш-Трбић пожртвовано прикупљао узорке на терену и припремао их у лабораторији за седиментолошке анализе; Горану Радосављевићу који је у механичкој припреми млео узорке непосредно по њиховом сукцесивном пристизању са терена; Љиљани Николић која је урадила анализе на макро- и микро- фосиле и припремала узорке за палинологију; Сенки Анђелковић која је припремила провидне препарате.

Захвалност дугујем дипломираним инжењерима геологије Геолошког завода Србије мр Славици Ђајић, која је урадила палинолошку анализу узорака и показала при том велику

стручност и Моники Мирковић, која је урадила седиментолошке анализе. Такође, срдечно се захваљујем и др Лазару Калуђеровићу запосленом на Катедри за педологију и геологију Института за земљиште и мелиорације Пољопривредног факултета Универзитета у Београду, који је урадио рентгенске анализе узорака.

Морам споменути и све запослене у хемијској лабораторији Геолошког завода Србије којима се овом приликом захваљујем на показаној предусретљивости.

Хвала мом сину Миодрагу Јованићу и његовом другу Страхињи Парлићу на помоћи око слика коришћених у овом раду.

Велико хвала и мом супругу, Милинку Јованићу, који је морао показати велико разумевање и стрпљење за мој рад.

Ову докторску дисертацију посвећујем успомени на своје вољене родитеље, Владимира и Мирославу. Нека овај рад уједно буде пример и подстицај мом сину Миодрагу да никад није касно за корисна дела.

Аутор

Геохемијски приступи у дефинисању порекла и стратиграфске припадности седимената северозападне Србије и североисточне Босне и Херцеговине

Сажетак

Ова докторска дисертација представља свеобухватно геохемијско истраживање седимената северозападне Србије и североисточне Босне и Херцеговине, у оквиру геолошки сложене зоне унутрашњих Динарида. Досадашња геолошка и палеонтолошка испитивања указала су на преталожавање мастрихтских седимената у постмастрихтске, палеогене секвенце. Због тога постојећи биостратиграфски подаци нису могли бити коришћени, и указала се потреба за применом интердисциплинарног приступа у проучавању ових седимената. Овај приступ укључује примену геохемијских, седиментолошких, минералошких и биостратиграфских анализа, са основним циљем да се утврди старост, порекло и тектонска припадност испитиваних седимената.

Испитивано је 65 узорак седимената са осам локалитета (Пасковац, Јазовник, Снагово, Дрина, Гучево, Воћњак, Дубрава и Домана). Узорци су анализирани применом стандардних геохемијских метода: одређивање макро- и микроелемената, минералног састава, изоловање растворне органске супстанце, хроматографско раздвајање екстракта и гаснохроматографско-масеноспектроскопска анализа органских једињења. Посебан значај за одређивање карактеристика палеосредине таложења су показали трициклични терпани, бензо[b]нафтофурани и бензохопани.

Потврђено је да мастрихтски седименти, богати фосилима, у неким профилима леже преталожени унутар палеогених секвенци, што је супротно очекиваном стратиграфском редоследу. Геохемијски и палеонтолошки подаци су потврдили да је дошло до преталожавања старијих седимената у млађе секвенце. Такође је приказана и могућност коришћења три- и тетрацикличних терпана за карактеризацију средине таложења седимената чија је расподела биомаркера нарушена биодеградацијом или другим сличним процесима, а који немају очуване фосиле.

Примењени приступ би имао примену на палеогеним локалитетима где су идентификовани само некарактеристични фосили, без веће биостратиграфске вредности, или где они нису очувани. Добијени резултати доприносе расветљавању геолошке историје овог дела унутрашњих Динарида, и развоју методолошког модела који се може применити у другим, слично комплексним теренима.

Кључне речи: унутрашњи Динариди, креда, палеоген, стратиграфија, микрофосили, геохемија, минералошки састав, трициклични терпани, бензо[b]нафтофурани, бензохопани.

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Примењена хемија

УДК:

Geochemical approaches to provenance and stratigraphic uncertainties of sediments from northwestern Serbia and northeastern Bosnia and Herzegovina

Abstract

This doctoral dissertation presents a comprehensive geochemical investigation of sediments from northwestern Serbia and northeastern Bosnia and Herzegovina, located within the geologically complex zone of the Internal Dinarides. Previous geological and paleontological studies have indicated reverse stratigraphic layering and redeposition of Maastrichtian sediments into Paleogene sequences. Due to the unreliability of biostratigraphic data, an interdisciplinary approach to studying these sediments has become necessary. This approach integrates geochemical, sedimentological, mineralogical, and biostratigraphic analyses, with the primary goal of determining the age, origin and tectonic affiliation of the studied sediments.

A total of 65 sediment samples from eight localities (Paskovac, Jazovnik, Snagovo, Drina, Gučevo, Voćnjak, Dubrava, and Domana) were examined. The samples were analysed using standard geochemical methods, including the determination of macro- and microelements, mineral composition, extraction of soluble organic matter, chromatographic separation of extracts and GC-MS analysis of organic compounds. Tricyclic terpanes, benzo[b]naphthofurans, and benzohopanes proved particularly important for determining the characteristics of the depositional paleoenvironment.

It has been confirmed that Maastrichtian sediments, which are rich in fossils, have been reworked in some localities and are found within the overlying Paleogene deposits, contrary to their original stratigraphic position. Geochemical and paleontological data support this redeposition of older sediments into younger sequences. Furthermore, it has been demonstrated that the use of tri- and tetracyclic terpanes can help characterize the depositional environment of sediments whose biomarker distribution has been altered by biodegradation or similar processes and that lack preserved fossils.

The applied approach would be particularly valuable at sites where microfossils are either not preserved or not informative for paleontological studies. The findings contribute to a better understanding of the geological history of this part of the Internal Dinarides and support the development of a methodological framework applicable to other similarly complex geological settings.

Keywords: Internal Dinarides, Cretaceous, Paleogene, stratigraphy, microfossils, geochemistry, mineral content, tricyclic terpanes, benzo[b]naphthofuranes, benzohopanes.

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Applied chemistry

UDK:

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	3
2.1. Динаридски систем.....	3
2.2. Седиментне стене.....	7
2.2.1. Кластичне и некластичне седиментне стене.....	7
2.2.1.1. Кластичне седиментне стене.....	7
2.2.1.2. Некластичне седиментне стене.....	9
2.2.2. Састав седиментних стена.....	10
2.2.3. Распадање стена.....	11
2.2.3.1. Механичко распадање стена.....	11
2.2.3.2. Хемијско распадање стена.....	11
2.2.4. Пренос распаднутог материјала.....	12
2.2.5. Везивање распаднутог материјала (цементација).....	13
2.2.6. Средине таложења.....	14
2.2.6.1. Континентална средина таложења.....	14
2.2.6.2. Морска (маринска) средина таложења.....	15
2.2.6.3. Прелазне средине таложења.....	16
2.3. Органска супстанца седимената.....	16
2.3.1. <i>n</i> -Алкански параметри.....	17
2.3.2. Трициклични и тетрациклични терпани.....	19
2.3.3. Бензохопани.....	25
2.3.4. Бензо[b]нафтофурани - BNF.....	29
2.4. Неоргански параметри за реконструкцију средине таложења.....	32
2.4.1. Атмосферско деловање на стене.....	32
2.4.2. Палеоклиматски параметри.....	34
2.4.3. Параметри палеосалинитета.....	35
2.5. Фосили.....	36
3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ИСПИТИВАНОГ ТЕРЕНА.....	40
3.1. Претходна сазнања.....	40
3.2. Литостратиграфске и литолошке карактеристике.....	44
4. ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА.....	46
5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	49
5.1. Узорковање и припрема узорака за анализе.....	49
5.2. Анализа макро- и микрофосила неvezаних стена.....	52
5.3. Анализа микрофосила везаних стена.....	53
5.4. Одређивање минералогског састава рендгенском дифракционом анализом (XRD).....	53
5.5. Одређивање садржаја макроелемената.....	54

5.6. Одређивање садржаја микроелемената	54
5.7. Изоловање битумена екстракцијом по Сокслету (Soxhlet)	55
5.8. Раздвајање битумена хроматографијом на колони.....	56
5.9. Гаснохроматографско-масеноспектрометријска анализа (GC-MS)	57
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	59
6.1. Геохемијске карактеристике седимената горње креде и палеогена (северозападна Србија и североисточна Босна и Херцеговина): импликације за порекло, палеоклиму и атмосферско деловање на стене.....	59
6.1.1. Садржај макроелемената	59
6.1.2. Садржај микроелемената	64
6.1.3. Литогеохемијске карактеристике испитиваних кластичних седимената.....	67
6.1.4. Порекло седимената	68
6.1.5. Атмосферско деловање на стене (енг. <i>Weathering</i>).....	71
6.1.6. Палеоклима	75
6.1.7. Палеосалинитет	77
6.2. Реконструкција депозиционе средине на основу расподеле и обилности трицикличних и тетрацикличних терпана.....	78
6.3. Решавање стратиграфског проблема на граници горња креда–палеоген (бушотина Пасковац, унутрашњи Динариди) на основу геохемијских података	86
6.3.1. Истражно подручје - Пасковац	86
6.3.2. Идентификовани микрофосили	86
6.3.3. Садржај макроелемената, губитка жарењем и сумпора у седиментима бушотине Пасковац.....	90
6.3.4. Органско-геохемијска анализа седимената бушотине Пасковац.....	90
6.3.4.1. <i>n</i> -Алкани и рачвасти алкани	90
6.3.4.2. Хопаноиди и стероиди	93
6.3.4.3. Ароматична једињења.....	94
6.3.5. Порекло и матурираност органске супстанце.....	96
6.3.6. Повезивање стратиграфских и геохемијских података	98
6.3.6.1. Седименти креде.....	99
6.3.6.2. Седименти палеогена	100
6.3.7. Главне разлике између седимената креде и палеогена	102
7. ЗАКЉУЧАК.....	103
8. ЛИТЕРАТУРА	105

1. УВОД

Геохемија и геологија представљају две блиско повезане, комплементарне науке у проучавању Земљине историје и еволуције. Геологија се бави описом, пореклом и развојем стена, седимената и тектонских процеса, док геохемија проучава структуре седимената, анализирајући хемијски састав и процесе који утичу на формирање седимената. Повезивање ових дисциплина омогућава поузданију реконструкцију палеосредина, порекла стена, интензитета атмосферског деловања на стене и геодинамичких услова који обликују литосферу.

Неорганска геохемија омогућава утврђивање порекла интензитета хемијског распадања, палеоклиматских услова и тектонског окружења седиментације на основу макро- и микроелемената и односа главних оксида. С друге стране, органска геохемија даје увид у порекло, старост и тип органске супстанце. Биомаркери, односно молекулски „фосили“, омогућавају идентификацију биогеног доприноса и промена у геолошкој историји седимената, што је посебно значајно у срединама без стратиграфски значајних фосила. Подаци о карактеристикама палеосредине, као што су салинитет, дубина воде и оксидационо-редукциони услови, могу се добити на основу неорганичких и органских параметара (Šajnović et al., 2020).

Синтезом геолошких и неорганичких и органских геохемијских података могуће је створити целовиту слику еволуције терена, што може бити кључно за примену у геологији, геохемији, инжењерству и заштити животне средине.

Ова докторска дисертација заснива се на геохемијским испитивањима седимената са подручја северозападне Србије и североисточне Босне и Херцеговине. Испитивано подручје припада унутрашњим Динаридима, чији је састав терена веома сложен. Управо због тога он је био предмет изучавања многих геолога који су давали различите закључке о геолошким процесима на том подручју. Пре свега, фокус тих истраживања је био на седиментолошким и палеонтолошким аспектима, при чему је утврђено да је старост седимената у распону од горње креде до еоцена. (Đoković, 1985; Karamata, Krstić, 1996; Pamić, 2002; Kovacs et al., 2011; Lužar-Oberiter et al., 2012; Glavaš-Trbić, 2013; Glavaš-Trbić et al., 2017; Spahić et al., 2018).

Истраживање које је спровео Главаш-Трбић (2013) показало је да су кредни кречњаци хаотично распоређени у посткредним кластичним седиментима, што је искључивало тектонска померања као главни механизам и упућивало на преталожавање старијих кречњака у млађу седиментну секвенцу. Због стратиграфских нејасноћа и одсуства биостратиграфски значајних фосила у кластитима, појавила се потреба за применом интердисциплинарног приступа, који би укључио и геохемијске методе. Познато је да неоргански и органско-геохемијски подаци могу прецизно и јасно окарактерисати и раздвојити сегменте таложења седимената на основу њиховог хемијског састава, али и дати податке о њиховом пореклу (Peters et al., 2005a,b; Caruthers et al., 2018; Ramkumar et al., 2021). Такође, геохемија може дати увид и у стратиграфију седиментних стена уколико су палеонтолошки подаци ретки или не постоје (Caruthers et al. 2018; Wang et al. 2023a), те ова врста података може бити од велике користи и у дефинисању геохронолошких граница, на пример, креда–палеоген, палеоген–еоцен итд. (Ramkumar et al., 2021). Наравно и широко коришћена геохемијска метода, метода „отисак прста биомаркера“ може пружити прецизне информације о пореклу, типу и термичкој зрелости органске супстанце, као и о карактеристикама палеосредине (Peters et al., 2005a,b).

Седименти са локалитета Јазовник, Снагово, Дрина, Гучево, Добрава и Домана, су узорковани са профила (65 узорака), док је 19 узорака узето из бушотине са локалитета Пасковац.

Ова докторска дисертација је подељена у 8 поглавља. После Увода, у Теоријском делу је дат кратак опис динаридског система. У наставку су приказани основни појмови везани за стене и типове стена, а сажето су описане и средине таложења. Поред тога, дат је преглед органских једињења која су у дисертацији дала највећи допринос за решавање постављених питања и укратко је приказан утицај атмосферског деловања на стене. Један краћи део теоријског дела је дао и кратак осврт на палеофосиле и њихов значај у истраживањима овог типа.

У склопу трећег поглавља дате су опште геолошке карактеристике испитиваног терена, са посебним освртом на локалитете из којих су анализирани седименти.

Циљ и план истраживања ове дисертације су приказани у посебном поглављу, где је приказан и концепт рада неопходан за испуњавање циљева ове дисертације. У петом поглављу су детаљно описане експерименталне методе и инструменти који су коришћени током израде ове дисертације.

Поглавље Резултати и дискусија је подељено у три основне целине. У првом делу ове целине анализиран је неоргански део испитиваних седимената у контексту одређивања неорганског састава и последично порекла, литогеохемијских карактеристика, као и атмосферског утицаја на стене, палеоуслова и палеоклиме. У другом делу је приказана употреба трицикличних и тетрацикличних терпана, у одређивању средине таложења седимената који немају очуване фосиле и чија је расподела биомаркера нарушена биодеградацијом и/или продуженим атмосферским деловањем.

Трећи део дискусије је показао могућности и значај комбиновања палеонтолошких и палинолошких резултата са геохемијским резултатима. Показано је како геохемијска истраживања могу да дају значајан допринос у расветљавању стратиграфских проблема, као и да овде дат приступ уједно може бити пример и за решавање сличних недоумица у другим областима унутрашњих Динарида.

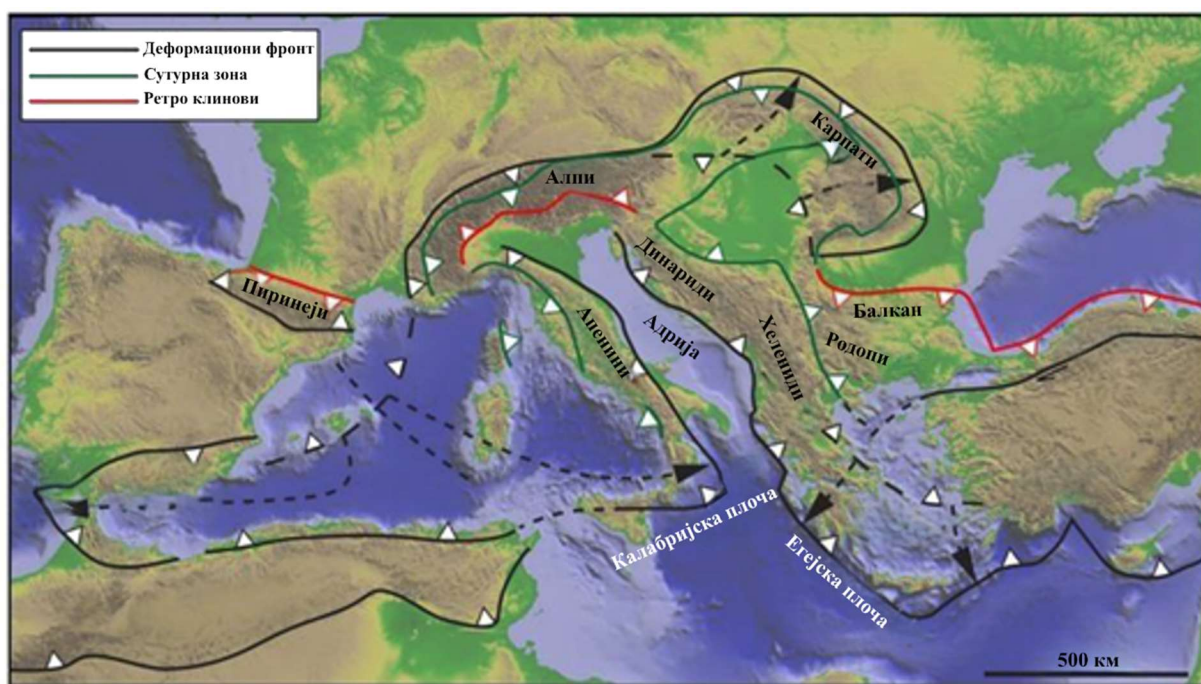
Целокупна дискусија је сажета у Закључцима ове дисертације. У последњем поглављу је приказана листа коришћених релевантних литературних навода.

Дефиниције геолошких појмова приказане у фуснотама текста, иако можда некад дате сразмерно једноставније и на неортодоксан начин, су наведене тако да буду од помоћи другим струкама у схватању комплексних геолошких процеса.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Динаридски систем

Простор Србије у југоисточној Европи географски припада алпском појасу (Алпидима), најмлађем убраном појасу Европе (орогену¹), који је претрпео вишефазна убирања током млађег мезозоику и у кенозоику. Тада су формиран сложени наборно-навлачни системи – планински венци Алпа, Пиринеја, Апенина, Динарида, Хеленида, Карпато-Балканида итд. Сматра се да динаридски планински венац припада јужној грани Алпида. Одликује се генерално динарским правцем пружања (северозапад-југоисток) а његови рубни источни и југоисточни делови изграђују терене западне Србије. Назив је добио по планини Динари која се налази у средишњем делу појаса, на граници Хрватске и Босне и Херцеговине. Динариди се на северозападу граниче са Алпима, на северу са Панонским басеном, на истоку са Карпато-балканидима а на југу и југоистоку са Хеленидима, док је Јадранско море граница на југозападу (Слика 1).



Слика 1. Положај динаридског орогена у односу на суседне појасеве (Модификовано према *Wortel, Spakman, 2000*).

Динариди се по рељефу али и геолошко-геотектонским карактеристикама могу генерално поделити на спољашње Динариде распрострањене на југозападу, и унутрашње Динариде који се налазе на истоку-североистоку области. Југозападни, виши део Динарида се спушта ка Јадранском мору, и чине га планине које местимично имају висину од преко 2000

¹ Ороген - издужена или лучна област (геодинамичка зона) изложена убирању и раседању током орогеног циклуса формирања планинских венаца, најчешће услед конвергенције суседних литосферних плоча. Током орогенезе долази до брзе седиментације и интензивних деформација праћених магматизмом, метаморфозом и формирањем крупних навлака уз издизање области.

метара (Проклетије, Дурмитор, Сињајевина, Комови, Хајла, Маганик, Љубишња). Североисточни део Динарида припада тзв. унутрашњим Динаридима са мањим висинама планина од 1000-1500 метара (Тара, Златибор, Рудник) али има и већих узвишења (Златар, Голија, Копаоник).

У спољашњим Динаридима доминирају мезозојске до палеогене, плиткоморске и дубоководне карбонатне стене, затим дубоководни, мање плиткоморски до бракични седименти или копнени силицикластити (турбидити, моласе, мање неогени или квартарни седименти). Претежно интермедијарни до базични магмати су релативно мање заступљени и углавном везани за процесе тријаске рифтогенезе – разламања континенталне коре.

Унутрашњи Динариди су много сложенијег састава што је последица различитих средина стварања метаморфних, магматских и седиментних стена овог простора, као и сложених тектонских догађаја у области. Чине их (пре)палеозојски метаморфити² до седименти, мезозојски карбонати и кластити³, тријаски интермедијарни магмати⁴, јурске базичне и ултрабазичне стене, као и палеогени и неогени силицикластити⁵, већи магмати и најмлађи квартарни кластити.

Између ова два појаса налази се прелазни појас палеозојских метаморфита, мезозојских кластита и карбоната и ређих неогених тј. квартарних кластита, који неки старији аутори сматрају зоном средишњих Динарида (сумирано у *Dimitrijević, 1997*), која одговара јединици прекарст и босански флиш у *Schmid et al., 2008*.

На простору који заузимају, као и на територији Србије, Динариди представљају „мозаик“ различитих геотектонских јединица⁶ са специфичним геолошким развојем (*Dimitrijević, 1997; Dimitrijević, Krstić, 1999*, Слика 2) доведених у садашње односе дуготрајним процесима компресије простора, посебно од јуре до доњег миоцена, који су се смењивали са релативно краћим периодима екстензије⁷ (*van Unen et al., 2019*).

У ширем палеогеографском смислу, динаридски ороген представља деформисану маргину субдуковане⁸ јадранске микроплоче (Адрија), преко које су обдуковани⁹ делови океанске коре некадашњег океана Неотетиса, током конвергенција са стенама повлатне плоче са мегајединицом Тиса-Дакија европске пасивне маргине¹⁰ (*Schmid et al., 2008*). Фазе

² Метаморфити - стене које су настале трансформацијом већ постојећих стена – магматских, седиментних или чак других метаморфних – под утицајем високог притиска, температуре и флуида.

³ Кластити - детритусне седиментне стене које настају од фрагмената претходно постојећих стена - магматских, метаморфних или седиментних - који су се распали, транспортовали и поново таложили у седиментним басенима.

⁴ Магмати - стене које настају хлађењем и очвршћавањем магме или лаве, и представљају једну од три главне групе стена у геологији — поред седиментних и метаморфних. Називају се и **магматске стене**.

⁵ Силицикластити - врста детритусних седиментних стена које су настале механичким распадањем стена са претежно силикатним минералима, односно формирану су од фрагмената претходно постојећих стена, а не хемијском преципитацијом или биогеним процесима.

⁶ Геотектонске јединице - велики структурни сегменти Земљине коре који имају заједничку геолошку историју, литолошки састав и тектонске карактеристике.

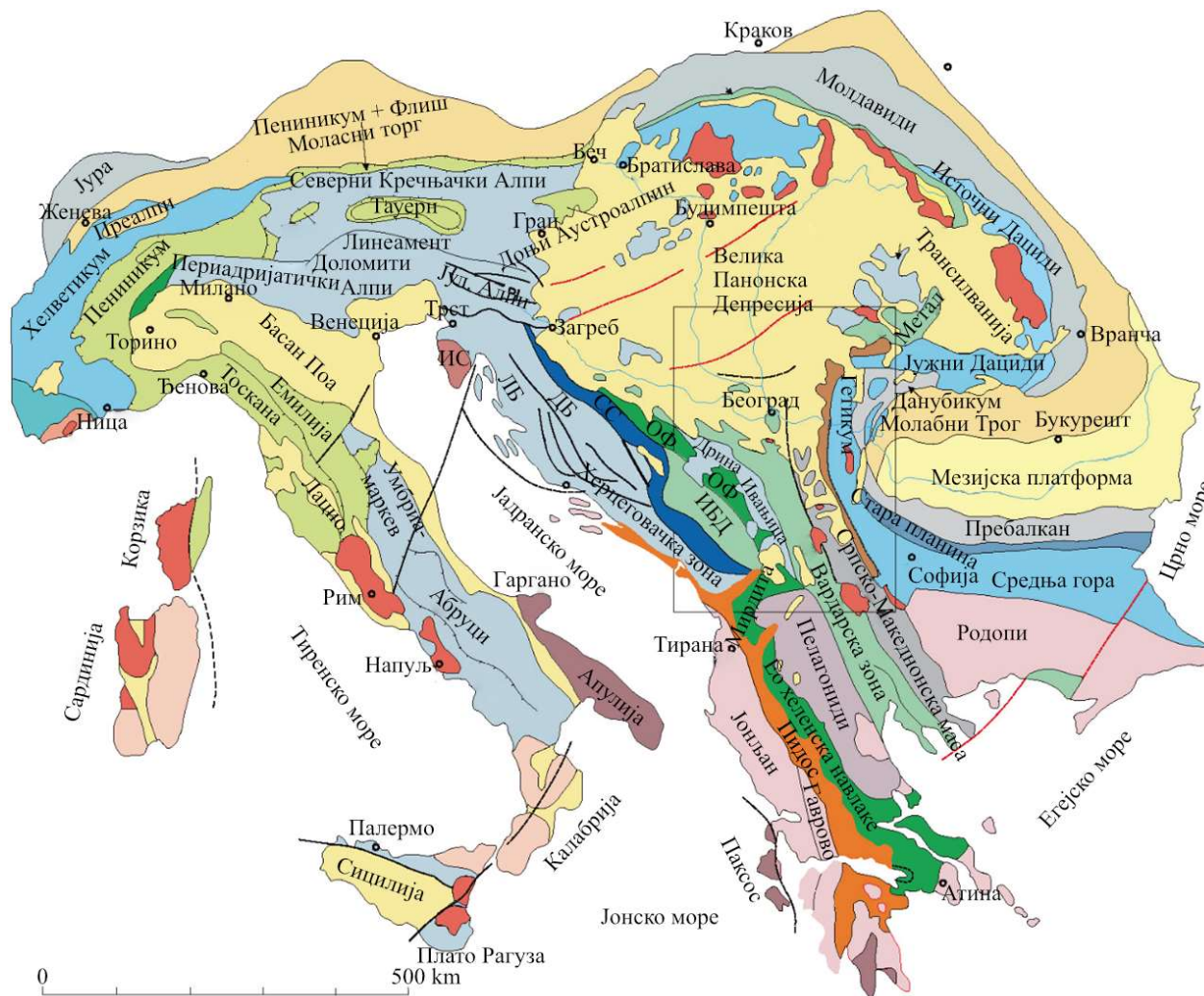
⁷ Периоди екстензије - временски интервали током којих је Земљина кора била изложена растезању, што је довело до њеног пуцања и формирања екстензионих разломних система - грабена и хорстова, рифтова итд. са развојем седиментних басена често уз магматизам и метаморфизам ниског притиска и виших температура, понекад све до потпуног раздвајања континенталне коре и формирања нових океанских подручја.

⁸ Субдукована плоча - гушћа и тежа, доња тектонска плоча која се субдукује – тоне испод горње лакше тектонске плоче у зони конвергенције.

⁹ Обдуковани делови океанске коре - океанска кора се услед тектонских притисака потискује преко континенталне коре, супротно уобичајеном процесу субдукције. Овај феномен се назива обдукција, и најчешће се јавља у завршним фазама субдукције.

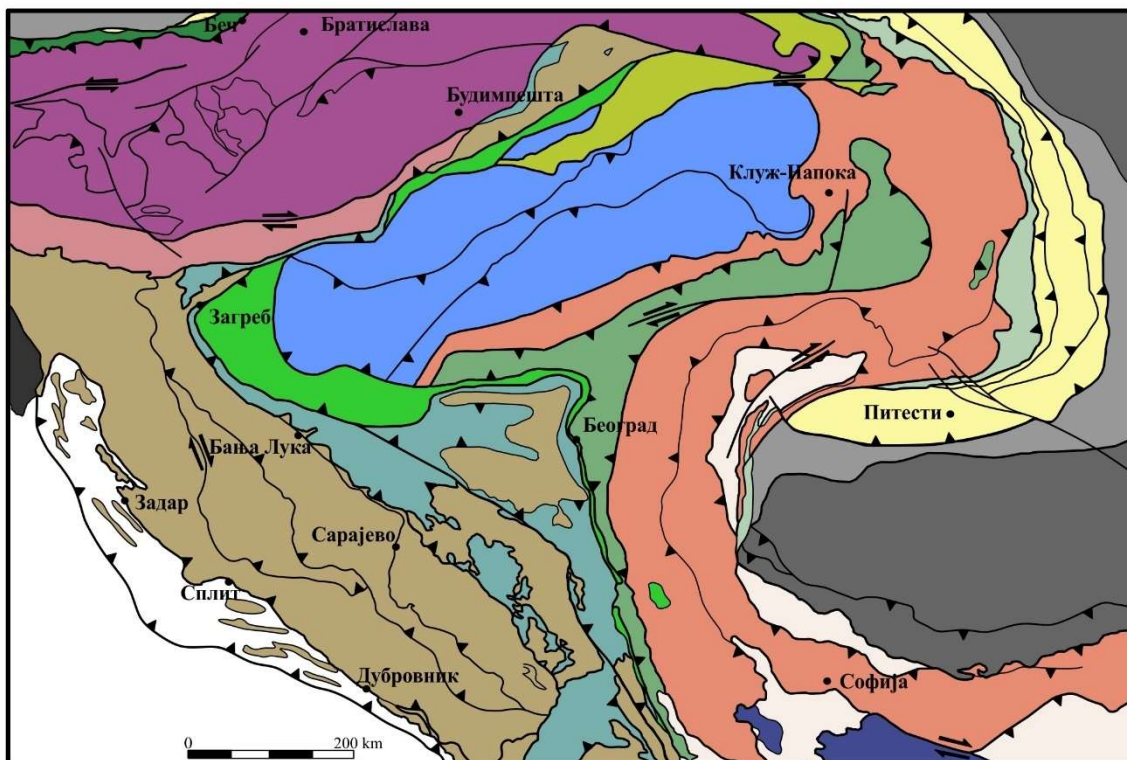
¹⁰ Пасивна маргина – прелазна зона између континенталне и океанске коре, где не постоји активна тектонска граница. Представља резултат рифтовања и отварања океанског басена у прошлости.

компресије овог простора су манифестоване убирањем у неколико фаза уз појаву великих навлака и бројних раседа.



Слика 2. Геотектонска рејонизација југоисточне Европе са главним геотектонским јединицама (Dimitrijević, Krstić, 1999; уоквирен простор апроксимативно одговара територији Србије).

Модерну геотектонску рејонизацију Динарида (Слика 3) дали су *Schmid et al., 2008, 2020*). Разламање-рифтогенеза континенталне коре услед регионалне екстензије праћено је настанком вулканита и вулканокластита средњетријаске старости. Даљом тектонском еволуцијом и океанизацијом простора створен је океан Неотетис који је раздвајао веће копнене масе – Гондвану и Лауразију. СИ-ЈЗ контракцијом простора, уз субдукцију и тиме конзумацију океанске коре Неотетиса, крајем јуре долази до обдукције базичних и ултрабазичних стена океанске коре у Динаридима, док је у креди настављена компресија простора између две плоче (уз вероватну субдукцију). На граници креде и палеогена субдукција је смењена континенталном колизијом¹¹, развијају се велике навлаке испред којих се у новоформираним басенима таложе флишеви¹² и затим моласе¹³.



Легенда:			
Западновардарска офиолитска јединица	Источновардарски офиолити	Динариди	Екстерни фордип
Палеозојска платформа	Адријска плоча	“АЛКАПА” мегајединица	Родопи мегајединица
Цехлау-Северин сут. зона	Вале, Реноданубиен, Магура сутурна зона	Пијемонт- Лигурија сут. зона	Сава сутурна зона
Миоценски навлачни појас Алпа и Карпата	Јединице европског порекла	Дакија мегајединица	Мешовити европ. и јадрански афинитети: Тиса мегајед.

Слика 3. Савремена геотектонска рејонизација Европе са главним геотектонским јединицама заступљеним на Балканском полуострву (*Schmid et al., 2008, 2020*).

¹¹ Континентална колизија - процес у тектоници плоча који се дешава када се две континенталне литосферне плоче сударе на конвергентној граници.

¹² Флиш - седиментна секвенца која се формира у предорогеним басенима, обично током активне субдукције или колизије.

¹³ Моласа - седиментна секвенца која се формира након завршетка орогенезе, у посторогеним басенима.

У олигоцену и миоцену су Динариди изложени екстензији током које се формирају унутарпланински неогени басени. Крајем неогена је екстензија смењена поновном компресијом коју производи ротација адријске плоче. Према *Schmid et al., 2020*, у Динаридима западне Србије развијени су, од севера ка западу, следеће геотектонске јединице: Јадарско-копаоничка јединица, западни појас Вардарске зоне (Западновардарска офиолитска јединица), Дринско-ивањичка јединица, Источнобосанско-дурмиторска јединица.

У северозападној Србији, у околини Ваљева и Лознице, као и у североисточној Босни и Херцеговини, заступљене су три различите геотектонске јединице: Јадарско-копаоничка јединица, Дринско-ивањичка јединица, док се између њих налази западни појас Вардарске зоне. Ове три геотектонске јединице се међусобно веома разликују по литологији присутних творевина, палеоусловима њиховог стварања, као и по склопу односно деформацијама којима су стене биле изложене. Истраживање стена присутних на простору ових јединица је од велике важности за разумевање тектонике тог подручја и реконструкцију палеосредина стварања.

2.2. Седиментне стене

Седиментне стене настају у процесу који обухвата више фаза: распадање раније створених стена, пренос материјала, коначно његово таложење и очвршћавање (дијагенеза), при чему ова последња фаза може да изостане. Све наведено утиче на карактеристике створене седиментне стене. Врста раније створених, а потом процес распадања стена као и дужина транспорта утицаће на састав новонасталих седиментних стена. Пренос материјала, дужина пута преноса, динамика „путовања“, као и сам процес таложења, утицаће на структуру стене. У току седиментације у стене се таложе и остаци биљака и животиња, фосили, који пружају доказ о времену настанка седиментне стене, тј. омогућују одређивање њене старости и карактеристика средине седиментације (*Huang, 1967*).

Материјал се преноси најчешће ваздухом, водом или ледом, а у самом преносу битан фактор је и величина честица. Могу се преносити ситне честице у виду праха, али и знатно крупнији материјал до величине стенских блокова. Распаднути материјал се најчешће транспортује ка нижим деловима терена, а у зависности од динамике преноса, може прећи значајну удаљеност. Ако је „путовање“ седиментног материјала довољно дуго, до коначног настанка седиментне стене процеси сортирања и преталожавања материјала могу се одвијати и неколико пута. На то ће утицати клима, рељеф, брзина водених токова, рН вредност, а такође, и тектонски покрети на датом терену. Настале седиментне стене могу бити кластичне и некластичне (*Huang, 1967*).

2.2.1. Кластичне и некластичне седиментне стене

На основу места и начина настанка седиментне стене се могу поделити на кластичне и некластичне.

2.2.1.1. Кластичне седиментне стене

Кластичне (механичке) седиментне стене стварају се на копну у процесу распадања већ раније створених стена и ерозије. Тако добијени материјал може да остане невезан или током процеса дијагенезе може бити везан.

Врсте кластичних седиментних стена

Подела кластичних седиментних стена може се извршити према крупноћи зрна и саставу.

А) Крупнозрне кластичне седиментне стене

Крупнозрне кластичне седиментне стене се карактеришу честицама већим од 2 милиметра и то је заправо, незаобљена дробина, и заобљени шљунак. Везивањем дробине настају брече, а везивањем шљунка настају конгломерати.

Б) Средњозрне кластичне стене

Најважније и најраспрострањеније средњозрне кластичне стене су пешчари који могу садржавати веће количине шљунка кад прелазе у конгломератичне пешчаре или веће количине финих честица глине кад прелазе у алевритске, или чак у глиновите пешчаре. Проучавање пешчара је важно јер могу указати на средину стварања и начин седиментације. Према минералном саставу пешчари могу бити:

Кварцаренити садрже више од 90 % односно више од 95 % кварца. Ретко садрже фелдспате или лискуне, рожнаце, карбонате или фрагменте других стена. Остали минерали који их прате су стабилни минерали рутил, циркон, турмалин и гранат.

Кварцарените карактерише добра сортираност зрна кварца која су уједначене величине. Ово указује да су зрна песка после распадања раније створених стена дуго путовала, претрпела абразију и прошла више од два циклуса преталожавања пре него су се уградила у пешчаре. Таложење је било споро тако да су зрна добро испрана од муља.

Литаренити су пешчари који садрже више зрна стена (углавном седиментних и метаморфних стена, до 25%) него фелдспата, уз лискуне као чест састојак. У састав ових стена могу да уђу кварцити, рожнаци, метаседименти, вулканске и друге стене, гнајсеви итд.

Сублитаренити такође садрже више стенских фрагмената него фелдспата (5-25%), уз мање од 15% матрикса. По саставу се, због тога, налазе између кварцаренита и литаренита.

Аркозе су седиментне стене изграђене претежно од фелдспата и кварца, затим киселог плагиокласа, мање лискуна, где кварц преовладава али је присутан у мањој мери него код кварцаренита. Сматра се да аркозе настају обично ерозијом гранитних и фелдпатских стена у области високог рељефа, у чијем подножју су се исталожиле у континенталној или евентуално плиткоморској средини (*Pettijohn et al., 1987*).

Грауваке (енг. *greywacke*) су седиментне стене изграђене од одломка стена, кварца и променљиве количине фелдспата који се налазе у глиновитом, често серицитско-хлоритском матриксу. Кварц је заступљен у мањем проценту него код аркоза. Поред ова два минерала, присутни су и минерали глине (*Pettijohn et al., 1987*). То су слојевите, структурно и минералoшки незреле стене најчешће настале ерозијом киселих гранитних стена. Могу настати и у дубоководним срединама, односно у условима турбидних токова.

Туфозни пешчари настају кад се измеша пирокластичан материјал, донет са вулкана, са еродованим зрнима песка у неком седиментационом басену. Ако преовлађује вулкански материјал, онда настаје **туф**. Садрже кварц, фелдспате и минерале карактеристичне за вулканске стене, а одликују их варијације у величини честица.

В) Ситнозрне кластичне седиментне стене

Ситнозрне кластичне стене су оне чија је величина зрна пречника мањег од 0,063 mm. Најзначајније стене ове врсте су пелити – алевролити и глинци.

Пелити односно шејлови су танкослојевите стене сачињене претежно од финих честица величине глине и праха, према чему се у односу на величину честица називају **глинци** и **алевролити**, а ако су формиране од честица обе фракције – **шејлови**. Састоје се од кварца, мање фелдспата, лискуна или хлорита и глиновите материје. Минерали глина, као што су монтморионит и каолинит, настају у процесу атмосферског деловања на стене, сакупљањем на месту продуката хемијског распадања алумосиликатних минерала у стени, или путем таложења у води оваквих честица као и новостворених минерала глине. Остали састојци – кластични и аутигени минерали имају мањи удео у стени, а могу се појавити и калцит, доломит, оксиди гвожђа, други минерали, органска материја и остаци скелета и љуштура биогеног порекла.

Важна особина пелита је карактеристична боја која може да укаже на неке одлике њихове средине таложења. Најчешћа *црна боја* указује на висок садржај органске материје која се распадала у условима ниских концентрација кисеоника, редукционим условима, што је обично у стајаћим водама, као нпр. у лагунама. Боја је утолико тамнија, уколико садрже више органске материје. *Сива боја* јавља се у срединама са довољно кисеоника за активност бактерија да уклоне вишак органске материје. *Зелена боја* пелита указује на умерено редукционе услове за време таложења и потиче од илита или глауконита, минерала који садрже двовалентно фери – гвожђе, док црвена боја указује на јако оксидационе услове када се гвожђе налази у тровалентном облику, што је често у континенталној средини.

2.2.1.2. Некластичне седиментне стене

Некластичне седиментне стене настају хемијским путем – било услед наглог испаравања воде, било таложењем тешко растворних једињења из водених раствора. Примери ових стена су гипс, халит и карбонати.

Таложењем материјала органогеног порекла, од скелета изумрлих организама који су карбонатног или силицијумског порекла, настају органогене некластичне стене. Најпознатији примери ових стена су кречњаци, доломити или рожнаци.

Према хемијском саставу, некластичне седиментне стене се деле на: карбонатне, силицијске, гвожђевите, фосфатне, евапорите и органогене (нпр. угаљ). Најраспрострањеније су карбонатне седиментне стене.

А) Карбонатне седиментне стене

У карбонатне стене спадају кречњаци, доломити и прелазни облици између њих, као и креда која садржи преко 95 % калцијум-карбоната. Кречњаци су стене у којима се калцијум-карбонат налази у виду минерала калцита који је заступљен у високом проценту. Поред калцијум-карбоната, могу садржати и детритични или пирокластични материјал донет са копна, као и аутигене минерале који се таложе директно у седиментном басену, као што су сидерит, глауконит, гипс, анхидрит и пирит.

Кречњаци настају различитим процесима, што доводи до стварања различитих варијетета који се међусобно разликују по структури. Неки су кластични, док други настају прекристализацијом и таложењем у морима, језерима или на копну. Најчешће се таложе на дну у морима. Најинтензивније таложење се одвија у плитким, топлим, мирним морским водама косог дна, које омогућавају одвођење таложеног калцијум-карбоната.

Таложење калцијум карбоната из раствора одвија се према реакцији:



Процес је потпомогнут удаљавањем угљен-диоксида из воде — узбуркавањем, повећањем температуре (која повећава испаравање) или потрошњом угљен-диоксида током фотосинтезе биљака.

Органогени кречњаци настају таложењем калцијум-карбонатних скелета алги, фораминифера, корала, мекушаца и других организама. Након њиховог угинућа, скелети падају на дно и стварају калцијум-карбонатне насlage богате фосилима. Према доминантном фосилном материјалу, добијају називе као што су брахиоподски, рудистни или фораминиферски кречњаци.

Б) Евапоритне седиментне стене

Евапоритне стене настају таложењем соли или других минерала из концентрованих раствора услед испаравања воде. Примери су гипс, анхидрит, халит и травертин. Ове стене формирају се испаравањем воде на копну (нпр. око топлих извора), у приобалним деловима мора или плитким морским басенима. У условима суве и топле климе вода испарава, а повезаност са морем је повремена или ограничена. Таложење соли одвија се према њиховој растворљивости: најпре се таложе најмање растворне соли.

В) Гвожђевите седиментне стене

Од осталих врста некластичних седиментних стена могу се још као значајне поменути **силикатне гвожђевите стене**. Међу гвожђевитим некластичним стенама посебно се издваја глауконит, калијумски алумосиликат који садржи магнезијум и гвожђе у двовалентном и тровалентном облику. Глауконит је аутигени минерал зелене боје који се формира у споро таложеним седиментима благе редукционе морске средине, као што су лагуне. Када је ситнозрн и распршен, боји стену зеленим пигментом.

С друге стране, ако је средина оксидациона, доћи ће до стварања **оксидних гвожђевитих** седиментних стена, односно таложе се хематит или лимонит.

Поред основне поделе на кластичне и некластичне стене, у литератури се често издвајају и посебне врсте стена специфичног порекла – **пирокластичне** и **епикластичне** стене.

Пирокластичне стене настају на сличан начин као кластичне механичке стене, али у њих се уграђује и очврсли материјал настао вулканским активностима. С друге стране, **епикластичне** стене настају распадањем постојећих стена, при чему се детритични материјал у облику невезаних агрегата транспортује (најчешће водом), а затим депонује у одговарајућем седиментационом окружењу.

2.2.2. Састав седиментних стена

Хемијски састав седиментних стена је веома разноврстан, јер оне настају распадањем различитих врста постојећих стена, као и накнадним таложењем и уграђивањем детритичног материјала у новоформиране стене. Састав кластичних седиментних стена често указује на тип изворне стене (област снабдевања), док њихова структура зависи од дужине и услова транспорта седимента, као и од динамике и начина његовог таложења.

Уопштено се може рећи да су хемијске одлике кластичних седиментних стена већи садржај калијума у односу на натријум, магнезијума у односу на калцијум, гвожђе је претежно у тровалентном облику, а такође је висок садржај силицијум диоксида. С друге стране, некластичне стене могу имати сасвим другачији састав, који зависи од специфичних услова таложења и врсте соли или једињења која су се издвојила из раствора.

Седиментне стене садрже различите минерале, а најраспрострањенији су: кварц, фелдспати, лискуни, калцит, доломит и минерали глине, најчешће каолинит, монморионит и илит.

Сви минерали који улазе у састав седиментних стена могу се према месту настанка поделити на **алотигене** и **аутигене**.

Алотигени (детритични) минерали су они који су настали изван седимента у коме се тренутно налазе, пренети су на неки од начина (ваздухом, водом или ледом) до базена где су се наталожили. У ове минерале спадају кварц, мусковит, фелдспати, магнетит, турмалин, рутил, циркон, плагиокласи и др.

Аутигени минерали су, за разлику од алотигених, створени баш у басену у коме се и налазе, било хемијским исталожавањем из раствора, било преталожавањем унутар седимента. Пример ових минерала су, оксиди и хидроксиди, минерали глина, карбонати, сулфиди и сулфати. Улазе у састав некластичних седимената.

Већина седимената садржи алотигене и аутигене минерале у мањој или већој мери.

2.2.3. Распадање стена

2.2.3.1. Механичко распадање стена

Механичко распадање стена може бити термичко, помоћу леда и абразивно.

А) Термичко механичко распадање највише се одвија у областима са великим дневним и ноћним температурним осцилацијама, као што су аридне, пустињске средине. Овај процес се заснива на наизменичном ширењу и скупљању материјала, посебно површинског дела стене, што доводи до стварања пукотина и повећања крхкости стене.

Б) Механичко распадање помоћу леда нарочито је изражено у високопланинским и хладним регионима са дугим зимама. Вода улази у пукотине стена, смрзава се и повећава запремину, изазивајући притисак на зидове пукотина и њихово проширење. Овај процес, познат као мразна експанзија или криогени распад, доводи до ломљења и ситњења стенских маса.

В) Абразивно механичко распадање најефикасније је и дешава се током транспорта ситних и крупних делова стена које носе ветар, вода или лед. Ветар преноси ситне честице на велике удаљености, док вода и лед могу транспортовати веће одломке који током кретања трпе абразију, ломе се и заобљују. Трошност је већа када је количина и брзина транспорта материјала већа, јер се честице међусобно сударају и разбијају се. Иако лед може носити највеће делове стене, његова спорост кретања смањује ефикасност абразије.

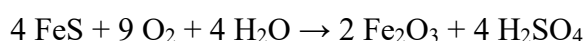
Поред ових процеса, значајан је и утицај биљака које, продирући корењем у пукотине, механички их шире, што доприноси убрзању хемијског и механичког распадања.

2.2.3.2. Хемијско распадање стена

Хемијско распадање стена одвија се деловањем атмосферске и површинске воде на минерале (*Nesbitt, Young, 1984*). Овај процес покрећу растворени гасови, као и неорганске и органске киселине присутне у води (*Jovanović, Srećković-Batoćanin, 2006*). Интензитет хемијског распадања зависи од температуре, рН вредности воде и оксидо-редукционих услова. Иако са порастом температуре опада количина растворених гасова, уочено је да ће распадање бити интензивније на вишим температурама. Такође, процес је ефикаснији у влажним него у сувим крајевима.

А) Оксидација

Оксидација подразумева везивање кисеоника за неку супстанцу или повећање оксидационог броја елемента. Иако је кисеоник свеprisутан, у хемијском распадању стена не учествује у великој мери. Најважнија оксидациона реакција је оксидација сулфида гвожђа и других метала, коју можемо представити реакцијом:



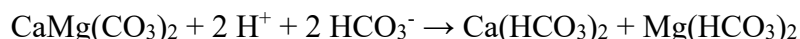
У овој реакцији настају нерастворни хематит и сумпорна киселина која снижава рН вредност воде, олакшавајући будуће хемијско распадање стена.

Б) Карбонатизација

Растварањем угљен-диоксида у води настаје слаба угљоводонична киселина која дисосује дајући хидрокарбонатни јон и у знатно мањој мери карбонатни јон:



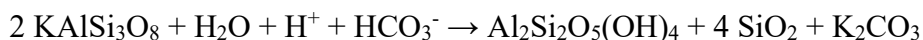
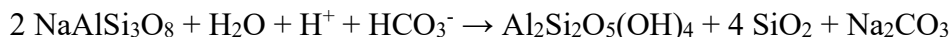
Ови јони могу реаговати са металним јонима из стена, при чему долази до карбонатизације, која представља један од кључних процеса хемијског распадања стене. Хидрокарбонатни јони реагују са слабо растворним карбонатним стенама као што су кречњак (CaCO_3) и доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), стварајући растворне хидрокарбонате:



Растварањем ових хидрокарбоната повећава се порозност стене, чиме она постаје подложнија даљем механичком и хемијском распадању.

В) Везивање воде (хидратација)

Хемијске реакције које се одвијају на стенама праћене су хидратацијом, односно везивањем воде за новонастале минерале. Најбољи пример је разлагање силикатних минерала, као што су алумосиликати, при чему настају минерали глина. На пример, разлагање албита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и ортокласа KAlSi_3O_8 , доводи до формирања каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$:



Најраспрострањенији фелдспати су албит из групе плагиокласа и ортоклас из групе калијских фелдспата (*Nesbitt, Young, 1984*).

За разлику од кварца, фелдспати и плагиокласи се лакше хемисјки распадају (*енг. Weathering*). Уколико је вода киселија, овај процес ће бити интензивнији. У стварности, процеси су комплексни и на распадање минерала утичу и други фактори: температура, концентрација других јона, органска материја, биолошка активност, као и механички процеси.

Сви ови процеси доводе до смањења количине примарних фелдспата и плагиокласа, али и алкалија, док се истовремено повећава количина минерала глина и кварца. Ове промене прате се и кроз вредности коефицијената као што су PIA и CIA (који су објашњени у поглављу 2.4.1.).

2.2.4. Пренос распаднутог материјала

Материјал настао распадањем стена, одломци стена и раствор распадања се преносе ветром (еолски транспорт), водом, тј. потоцима и речним токовима и ледом у нова подручја (*Jovanović, Srećković-Batočanin, 2006*).

Ветар је слабији агенс транспорта материјала од воде. Јаки ветрови, као што су олује, које одликује веома велика брзина ветра, могу ипак пренети и веће количине материјала на велику удаљеност. Овим ветровима може се пренети и крупнији, тежи материјал, на краћа растојања. Супротно томе, ситнији, финији материјал у виду зрна или праха, може бити пренет на велику удаљеност и помоћу ветрова мање снаге. Тако се нпр. fine честице вулканског праха могу наћи на великим удаљеностима од првобитне вулканске активности, могу лебдети дуго у атмосфери, док негде не падну мокром депозицијом на тло. Очигледно да еолски

транспорт фино сортира пренети материјал по величини зрна. Овај тип преноса материјала је нарочито значајан у областима са сушном климом и оскудном вегетацијом.

Вода је знатно ефикаснија у транспорту материјала, јер текућа вода нарочито планинских река може имати велику брзину, односно велику снагу. У току путовања, она еродује места преко којих прелази, па и тај материјал преноси даље са оним првобитно понетим. Смањена брзина воде услед разних препрека на које наилази доводи до исталоживања прво крупнијег материјала, а ситнији се преноси даље до коначног таложења на неком другом месту.

Токови воде могу бити турбидни и муљевити. Класични турбидни токови настају када се вода креће падином басена и носи велику количину суспендованог материјала. Муљевити токови се стварају кад дође до потпуног мешања воде и седимента, одликује их велика вискозност па могу пренети и крупнији материјал, али када дође до исталоживања, добијају се врло слабо сортирани седименти.

Ледници или **глетчери** су спори транспортни агенс, који могу преносити материјал најразличитијих величина, па чак и читаве стенске блокове. Током кретања ледника, због њихове мале брзине, сортирање материјала по величини није значајно.

Очигледно је да описане врсте транспорта нису изоловане, већ да ношени материјал може прећи из једног начина транспорта у други, може се поново растварати и поново исталожавати, притом губећи нека својства или добијајући нова. То ће бити утолико више изражено, уколико је пут дужи. При том долази до разних физичких и хемијских промена. Физичке промене су највише изражене у крупноћи и облику зрна. Тако добро заобљена зрна могу показати да је материјал дуго путовао. Ако је заобљени материјал тврд, као на пример кварцна зрна песка која се споро заобљавају, може се претпоставити да је дошло до више од једног преталоживања. При процесима преталоживања и хемијске промене такође могу бити знатне.

2.2.5. Везивање распаднутог материјала (цементација)

Да би дошло до стварања седиментних стена, потребно је да исталожени материјал буде међусобно повезан без нарочитог повећања притиска и температуре у процесу дијагенезе. Процес повезивања растреситих наслага зове се цементација и подразумева исталоживање материјала у међупростор недовољно чврстог, порозног материјала.

Цементација се може одигравати истовремено са таложењем придошлог материјала, али и касније. Цементни материјал најчешће се исталожи из раствора, испуни међупростор зрна и повеже их, а улогу цементног материјала најчешће имају силицијум-диоксид или карбонати: калцит, доломит или сидерит.

Силикатно везиво, кварц, калцедон и опал, се често јавља код пешчара дајући им велику чврстоћу.

Карбонатно везиво, калцит и доломит, таложи се из раствора његовим хлађењем и чести су око топлих извора. Карбонатни цемент може бити и органогеног порекла, односно може потицати и из љуштура изумрлих организама.

Гвожђевито везиво среће се код континенталних наслага и јавља се кад се двовалентно гвожђе, које се налази у раствору, оксидује и прелази у тровалентни тешко растворни облик који као гел испуњава поре наслага, а потом дехидратацијом, очвршћава.

2.2.6. Средине таложења

Средина таложења представља географску целину коју карактеришу одређени физички и хемијски услови. Она је насељена специфичном флором и фауном и значајно утиче на састав седимената.

Постоји више класификација средина таложења, међутим, основне средине таложења седимената могу се сврстати у две велике групе: континенталну и морску, које се међусобно значајно разликују по својим одликама. Поред тога, постоје и прелазни облици средина које у различитој мери поседују карактеристике и континенталне и морске средине.

2.2.6.1. Континентална средина таложења

Континентална средина таложења може бити копнена (нпр. ледници, пустиње), или водена (мочваре, реке, језера). Ретко се јавља само једна од ових средина, јер чак и копнена средина најчешће има значајан утицај водене средине.

Ледничка (гласијална) средина карактерише се спорим таложењем које се убрзава само приликом топљења леда, када се активирају веће масе воде. То је ипак ређи случај јер се ледници формирају у областима ниских температура које не дозвољавају бујање живог биљног и животињског света и микроорганизама. Материјал који ледници покрећу је разноврстан по величини, али је талог слабо сортиран и нестратификован. Ове наслаге, познате као тилеви, имају сличности са алувијалним наслагама.

Пустињска средина је сушна и аридна, са великим дневним и ноћним температурним осцилацијама. Седименти у пустињама настају углавном услед деловања ветрова који доносе материјал са пешчаних дина и удаљенијих области. Најчешће су то пешчари, али се могу јавити и евапоритне наслаге које настају испаравањем вода из малих језера под утицајем високих температура и сиромашних падавина.

Мочварна средина одликује се плитком, стајаћом и топлом водом која подстиче развој живог света и микроорганизама. Због недостатка кисеоника у води, седименти се таложе у анаеробним условима. Ови седименти садрже финозрни материјал, растворене соли и органогени муљ, и представљају угљеве и уљне шкриљце.

Речна (флувијална или алувијална) средина обухвата речна корита и њихову непосредну околину, као што су водоплавне равнице. Планинске реке су брзе и богате водом током пролећног топљења снега, док су равничарске реке спорије и често се разливају на водоплавне равнице. Због тога речни седименти значајно варирају по крупноћи — од крупнозрних шљункова до ситног праха и глина. Речна средина је углавном оксидациона, али водоплавне равнице могу имати и анаеробне услове, у зависности од климе и других фактора. Речни седименти се често таложе у подножју планина, где река успорава ток и оставља донети материјал.

Језерска средина таложења карактерише се слабо покретном, углавном плитком водом, иако постоје и дубока језера. Вода је најчешће слатка, али може бити и слана. Језера имају ограничен животни век због процеса еутрофикације и оплићавања. Трајање језера зависи од утицаја речних струјања и подземних извора који снабдевају језеро кисеоником и одлажу еутрофикацију. У дубоким језерима, посебно у топлој клими, може доћи до стратификације воде услед разлике у густини и температури водених слојева.

Седименти у језерској средини састоје се углавном од ситнозрних честица, прашине и глине, а понекад акумулирају и органске материјале, што може довести до формирања органских седиментних стена богатијих фосилним остацима и калцијум-карбонатом. Језерски седименти су често слични седиментима водоплавних равница.

Све ове континенталне средине таложења често прелазе једна у другу, стварајући сложене и међусобно повезане седиментне системе.

2.2.6.2. Морска (маринска) средина таложења

Морска средина је најважнија за таложење седимената, јер и седименти који су некада настали на копну могу бити еродовани и водотоковима доспети у море.

Иако постоји више класификација морске средине, и данас се користи класификација по *Hedgpeth*-у (1957), која се заснива на дубини воде и удаљености од обале. Маринска средина таложења може бити литорална, неритска, батијална и абисална.

Литорална средина обухвата део обале који је наизменично изложен плими и осеци.

Неритска средина се простире од границе литоралне области, тј. од границе спуштања осеке, па до дубине од 200 метара. Ова зона је најважнија за стварање седимената. Велики део свих седимената насталих на Земљи је исталожен у неритској области. Она има облик широког појаса паралелног са обалом мора.

Под сталним утицајем таласа, донети материјал се сортира према крупноћи: крупнији материјал се носи ка обали, где се таложи, док у плитким деловима заостају мање крупне честице, углавном песак. У дубљим деловима карактеристичан седимент је муљ. У зонама дубоке воде где нема прилива детритичног материјала таложе се карбонати. Седиментне стене типичне за неритску зону су пешчари, пелити и кречњаци.

Кречњаци се могу таложити и у виду коралних спрудова сачињених од остатака скелета корала, што се дешава на карбонатној или муљевитој подлози, или на подводним узвишењима, где нема јаких таласа. Ово је најчешће у плиткој неритској области до дубине од око 80 метара, у топлим, добро осветљеним и мирним водама.

У неритској зони могу се формирати и евапоритне седиментне стене (као што су гипс и халит), посебно у издвојеним, аеробним деловима који су повремено у контакту са морем и у условима суве и аридне климе.

У неким плитким и топлим водама може доћи до наглог бујања живог света, што исцрпљује залихе кисеоника и ствара анаеробне услове. Анаеробни услови могу настати и у дубоким водама које су одвојене копном или неким спрудом. Тада се на разлагање угинулог планктона троши кисеоник чије резерве временом нестају. У таквим условима настаје седиментна стена глиновити кречњак црне боје.

Батијална средина обухвата седименте настале на дубини од 200 метара до око 2000 метара. Ту се таложе карбонатни и силицијски седименти са присуством муља.

Абисална средина обухвата најдубље делове океана, испод границе батијалне зоне. Овде је притисак веома висок, а температура воде је веома ниска, често испод 5 °C, што представља температуру на којој вода има највећу густину па нема вертикалног мешања воде. Око активних вулкана који избацују гасове могу постојати из тог разлога и нешто топлије области.

Због недостатка сунчеве светлости, организми у овој средини су хемотрофни - најчешће екстремофилне бактерије и поједине врста зоопланктона. Седименти у абисалној зони састоје се од исталожених соли, као и од карбонатних и силицијумских љуштура угинулих организама.

Седименти у батијалној и абисалној зони таложе се веома споро, па настају искључиво у океанима током дугог геолошког периода.

2.2.6.3. Прелазне средине таложења

Најважније прелазне средине таложења су делте и лагуне.

Делте су сложеног састава и настају на местима где се велике равничарске реке разливају на обалску равницу и уливају у море. Делта обухвата речну, алувијалну и морску средину. Ову област карактерише променљив ниво мора услед плиме и осеке, као и мешање слатке и слане воде, па су делте бракичне.

Седименти исталожени у овим областима различите су крупноће – од крупнозрног и ситнозрног шљунка до муља, у зависности од кластичног материјала који доноси река. Поред тога, могу се јавити и некластичне, органогене наслаге. Са стране делте, услед променљивог нивоа воде, често се формирају мање мочваре са својим карактеристичним алувијалним и мочварним наслагама.

Лагуне представљају плитке морске басене, који су од отвореног мора одвојени природном преградом или баријером. Вода у лагуни је мирна, стајаћа што омогућава таложење разноврсног материјала, укључујући и ситнозрни песак који може донети ветар са баријере. Ако су лагуне повезане са потоцима или рекама, у њима се могу акумулирати и шљунак, прах и глина.

Због плиткоће, светлост лако продире што омогућава интензивну биолошку продуктивност, и лагуне често добијају мочварни карактер. То је нарочито изражено у топлим и аридним условима, где се поред органогених наслага и исталожених карбоната могу стварати и еуксински муљеви¹⁴, али и евапорити¹⁵. Зато су у лагунама присутне различите врсте седимената.

2.3. Органска супстанца седимената

Органска супстанца седимената је највећим делом депонована у облику нерастворне органске супстанце, односно керогена, док је мањи део присутан као растворна органска супстанца, односно битумен (*Tissot, Welte, 1984*). Кероген представља сложену, хомогену макромолекулску супстанцу, која може имати различит састав и структуру. Његова нерастворљивост у органским и неорганским растварачима резултат је велике молекулске масе и комплексне структуре. Молекулска маса ових макромолекула може бити и неколико хиљада.

Растворна органска супстанца чини 0,1 до 0,2 % укупне органске супстанце. Ипак, упркос малој заступљености, има велики значај у органскогеохемијским истраживањима, јер садржи биомаркере – једињења која задржавају структуру сличну онима из живих организама из којих потичу, па се често називају и молекулски фосили.

Захваљујући својој отпорности на разградњу и очувању карактеристичне структуре кроз геолошка временска раздобља, биомаркери омогућавају реконструкцију палеоуслова, идентификацију извора органске супстанце и процену степена трансформације током седиментације, дијагенезе и катагенезе. Управо због тога анализа састава битумена представља кључни алат у геохемијским истраживањима, јер пружа драгоцене информације о прекурсорској органској материји и средини у којој су седименти настали.

Њихова отпорност на разградњу их чини кључним алатима у органскогеохемијским истраживањима, јер указују на прекурсорске организме, као и на услове средине у време

¹⁴ Еуксински муљеви - финозрни седименти депоновани у аноксичним и сулфидним срединама, карактеристични за еуксинске (безкисеоничне и редукционе) услове дубоких морских или језерских басена.

¹⁵ Евапорити - хомогене стене формиране таложењем минерала из раствора услед интензивног испаравања воде у аридним условима.

настанка седимената. Тако је на основу састава растворне органске супстанце (битумена) могуће добити податке о пореклу органске супстанце, редуктивности средине, алкалитету, салинитету, њеној старости, а самим тим и о карактеристикама седиментних стена (*Tissot, Welte, 1984; Peters et al., 2005a,b; Schwarzbauer, Jovančičević, 2015*).

У анализама седимената, биомаркери добијају посебан значај у случајевима када палеофосили нису присутни или када нису пронађени фосили са дијагностичком вредношћу. У таквим ситуацијама биомаркери представљају кључне индиректне показатеље биолошких активности и услова који су владали у време таложења седиментних стена.

Расподела *n*-алкана, изопреноида, полицикличних алкана типа терпана и стерана, као и полицикличних ароматичних угљоводоника, широко се користи за процену типа и зрелости органске супстанце, као и услова средине таложења. Ове групе једињења су биле предмет многобројних докторских дисертација, мастер и дипломских радова, те је у овом раду посебна пажња посвећена класама органских једињења које се ређе користе у органскогеохемијској интерпретацији: трицикличним терпанима, бензохопанима и нафтофуранима. Такође ће бити дат и кратак преглед дијагностичких параметара заснованих на расподели и обилности *n*-алкана.

2.3.1. *n*-Алкански параметри

n-Алкани представљају најобилнију класу једињења у засићеним фракцијама битумена матурираних седимената и нафти, те су као такви били међу првим једињењима испитиваним у оквиру органскогеохемијских анализа. Њихова идентификација и квантитативна анализа најчешће се врше применом гасне хроматографије (GC) и гасне хроматографије са масеном спектрометријом (GC-MS) при чему се користе фрагментограми јона *m/z* 71 или 85.

Иако су идентификовани у распону до C₁₂₀, у органскогеохемијским интерпретацијама најчешће се анализирају *n*-алкани у опсегу C₁₂ до C₃₅. За израчунавање дијагностичких параметара базираних на њиховој обилности најчешће се користе *n*-алкани са више од 15 атома угљеника (*Peters et al., 2005a,b*).

Поред опсега *n*-алкана и *n*-алканског максимума, од великог значаја у интерпретацији резултата су и параметри изведени из њихове расподеле, као што су: CPI (енг. *Carbon Preference Index*), OEP (енг. *Odd-Even Predominance*), LHCPI (енг. *Low vs. High Carbon Preference Index*), ACL (енг. *Average Chain Length*), и Paq (енг. *Paq Index*). Ови параметри чине основу органскогеохемијских анализа растворне органске супстанце седимената, на које се надовезују испитивања других класа једињења. С обзиром на њихову учесталу примену, поменути параметри су у наставку приказани табеларно, са циљем да се на једном месту сажето представе њихова основна значења и интерпретативна вредност у органскогеохемијским анализама (Табела 1), као и начини њиховог израчунавања (Табела 2). За параметре који се могу рачунати на више начина, у табели 2 су наведени најчешће примењивани облици једначина.

У табелама су приказана уобичајена тумачења параметара која се користе у органскогеохемијским интерпретацијама седимената и нафти. Ипак, у пракси је тумачење резултата често комплексније и захтева комбиновање више параметара. Посебно је важно укључити и показатеље добијене на основу обилности мање заступљених, али дијагностички значајних биомаркера, као што су стерани и хопани.

Анализа параметара заснованих на *n*-алканима обично представља почетни корак у органскогеохемијским интерпретацијама, који пружа основне смернице за даље, детаљније анализе других класа органских једињења.

Табела 1. Преглед *n*-алканских параметара и њихова геохемијска интерпретација

Параметар	Значење	Геохемијски значај	Геохемијска интерпретација	Референце
CPI (енг. <i>Carbon preference index</i>)	Однос непарних и парних <i>n</i> -алкана	Индикатор биолошког порекла и термалне зрелости органске супстанце	- CPI > 1 указује на терестријално порекло - CPI < 1 указује на алгално порекло и/или висок ниво матурације - CPI ~ петролошко порекло или висока зрелост	<i>Bray, Evans, 1961; Philippi, 1965; Peters et al., 2005a,b</i>
OEP (енг. <i>Odd-Even Preference</i>)	Однос непарних и парних <i>n</i> -алкана у одређеном опсегу	За процену зрелости органске супстанце и могућих промена у извору биомаркера	- Смањење вредности – повећање зрелости - OEP > 1 доминација непарних <i>n</i>-алкана, биогено порекло (рецентни седименти) - OEP ~ 1	<i>Scalan, Smith, 1970</i>
ACL (ен. <i>Average Chain Length</i>)	Просечна дужина ланца <i>n</i> -алкана	Одражава тип вегетације и климатске услове	Већа вредност ACL указује на већу обилност травнатих, жбунастих врста у односу на дрвенасте биљке	<i>Eglinton, Hamilton, 1967; Poynter et al., 1989</i>
Paq (енг. <i>Paq Index</i>)	Однос специфичних <i>n</i> -алкана	Одражава релативан допринос водене вегетације у односу на копнену.	$P_{aq} > 0,4$ - доминација потопљених или плутајућих макрофита, $P_{aq} = 0,1-0,4$ – мешовито порекло, $P_{aq} < 0,1$ – допринос копнене вегетације	<i>Ficken et al., 2000</i>
TAR (енг. <i>Terrigenous/Aquatic Ratio</i>)	Однос копнених и акватичних <i>n</i> -алкана	Одређивање порекла органске супстанце	- TAR > 1 - преминација виших <i>n</i>-алкана што указује на терестријално порекло органске супстанце, - TAR < 1 - доминација нижих <i>n</i>-алкана, што указује на доминантни допринос алги, бактерија и/или већу матурисаност органске супстанце.	<i>Bourbonniere, Meyers, 1996</i>
LHC/SHC (енг. <i>Long-chain hydrocarbon/Short-chain hydrocarbon ratio</i>)	Однос дуголанчаних и кратколанчаних угљоводоника	Одређивање порекла органске супстанце	- LHC/SHC > 1 - преминација виших <i>n</i>-алкана што указује на терестријално порекло органске супстанце, - LHC/SHC < 1 - доминација нижих <i>n</i>-алкана, што указује на доминантни допринос алги, бактерија и/или већу матурисаност органске супстанце.	<i>Cranwell, 1981</i>
LHCPI (енг. <i>Low-to-High chain Carbon Preference Index</i>)	Однос кратколанчаних и дуголанчаних преференција угљеничних ланаца	Одређивање порекла органске супстанце	- LHCPI < 1 → доминирају дуголанчани алкани → указује на копнену вегетацију. - LHCPI > 1 → доминирају кратколанчани алкани → указује на водену продукцију (алге, фитопланктон). - LHCPI ≈ 1 → мешовити извори органске материје.	<i>Littke et al., 1998</i>
LSR (енг. <i>Long to Short Chain Ratio</i>)	Однос дуголанчаних <i>n</i> - алкана према кратким и средњим <i>n</i> -алканима	Одређивање порекла органске супстанце	- LSR > 1 доминирају дуголанчани алкани – копнено порекло - LSR < 1 доминирају кратколанчани алкани – водено порекло	<i>Zech et al., 2012</i>

Табела 2. Формуле за израчунавање најчешће коришћених *n*-алканских параметара

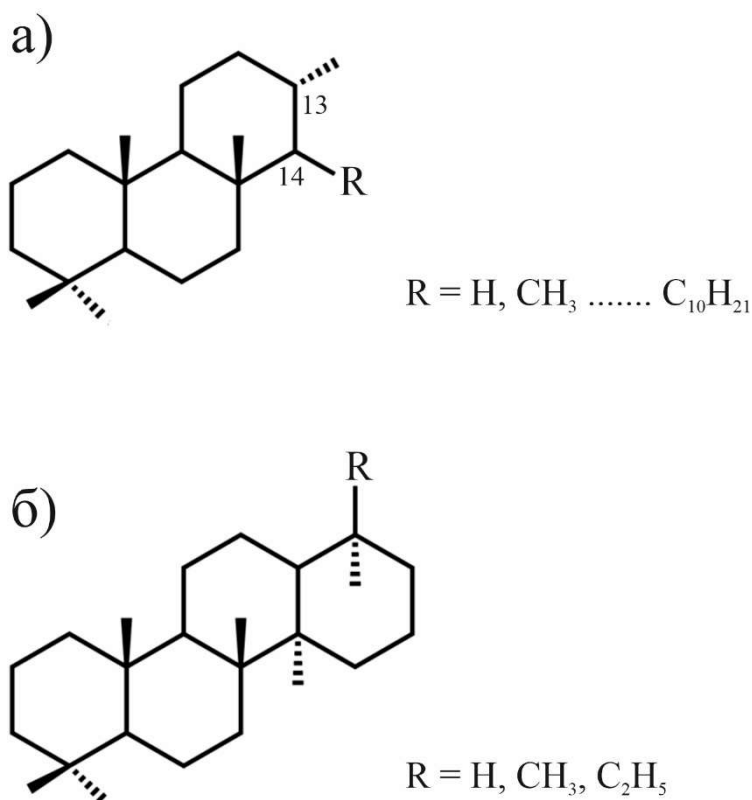
Параметар	Израчунавање	Референца
CPI	$CPI = 2 \times n-C_{29} / (n-C_{28} + n-C_{30})$	<i>Philippi, 1965</i>
	• за опсег C ₁₄ –C ₃₄ $1/2 \times [\Sigma \text{ непарни}(n-C_{15}-n-C_{33}) / \Sigma \text{ парни}(n-C_{14}-n-C_{32}) + \Sigma \text{ непарни}(n-C_{15}-n-C_{33}) / \Sigma \text{ парни}(n-C_{16}-n-C_{34})]$	<i>Bray, Evans, 1961; Peters et al., 2005a,b; Šajnović et al, 2023</i>
	• за опсег C ₁₄ –C ₂₂ $CPI_1 = 1/2 \times [(\Sigma \text{ непарни}(n-C_{15}-n-C_{21}) / \Sigma \text{ парни}(n-C_{14}-n-C_{20}) + \Sigma \text{ непарни}(n-C_{15}-n-C_{21}) / \Sigma \text{ парни}(n-C_{16}-n-C_{22}))]$	
	• за опсег C ₂₃ –C ₃₃ $CPI_2 = 1/2 \times [(\Sigma \text{ непарни}(n-C_{25}-n-C_{31}) / \Sigma \text{ парни}(n-C_{24}-n-C_{30}) + \Sigma \text{ непарни}(n-C_{25}-n-C_{31}) / \Sigma \text{ парни}(n-C_{26}-n-C_{32}))]$	
OEP	$n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) / (n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32})$	<i>Scalan, Smith, 1970</i>
	$OEP\ 1 = (n-C_{21} + 6 \times n-C_{23} + n-C_{25}) / 4 \times (n-C_{22} + n-C_{24})$	
	$OEP\ 2 = (n-C_{25} + 6 \times n-C_{27} + n-C_{29}) / 4 \times (n-C_{26} + n-C_{28})$	
TAR	$n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}) / (n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19})$	<i>Bourbonniere, Meyers, 1996</i>
Paq	$(n-C_{23} + n-C_{25}) / (n-C_{23} + n-C_{25} + n-C_{29} + n-C_{31})$	<i>Ficken et al., 2000</i>
ACL	$25 \times n-C_{25} + 27 \times n-C_{27} + 29 \times n-C_{29} + 31 \times n-C_{31} + 33 \times n-C_{33}) / (n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33})$	<i>Vaezzadeh et al., 2015</i>
LSR	$LSR = \Sigma (n\text{-alkanes}) \geq n-C_{25} / \Sigma (n\text{-alkanes}) < n-C_{25}$	<i>Zech et al., 2012</i>
LHCPI	$(n-C_{17} + n-C_{18} + n-C_{19}) / (n-C_{27} + n-C_{28} + n-C_{29})$	<i>Littke et al., 1998</i>
	$(n-C_{15} + n-C_{16} + n-C_{17}) / (n-C_{27} + n-C_{28} + n-C_{29})$	

У наставку су представљене класе једињења које, иако знатно мање заступљене у седиментима, имају значајан дијагностички потенцијал у реконструкцији услова средине и извора органске супстанце.

2.3.2. Трициклични и тетрациклични терпани

Поред пентацикличних терпана, односно хопана који су најзаступљенији међу терпанима у геолошким узорцима, такође су присутни и трициклични (Слика 4а) и тетрациклични (Слика 4б) терпани (*Aquino Neto et al, 1983; de Grande et al, 1993; Peters et al., 2005a; Dutta et al., 2006; Moldowan et al, 1983; Cheng et al 2016; Philp et al. 2021*).

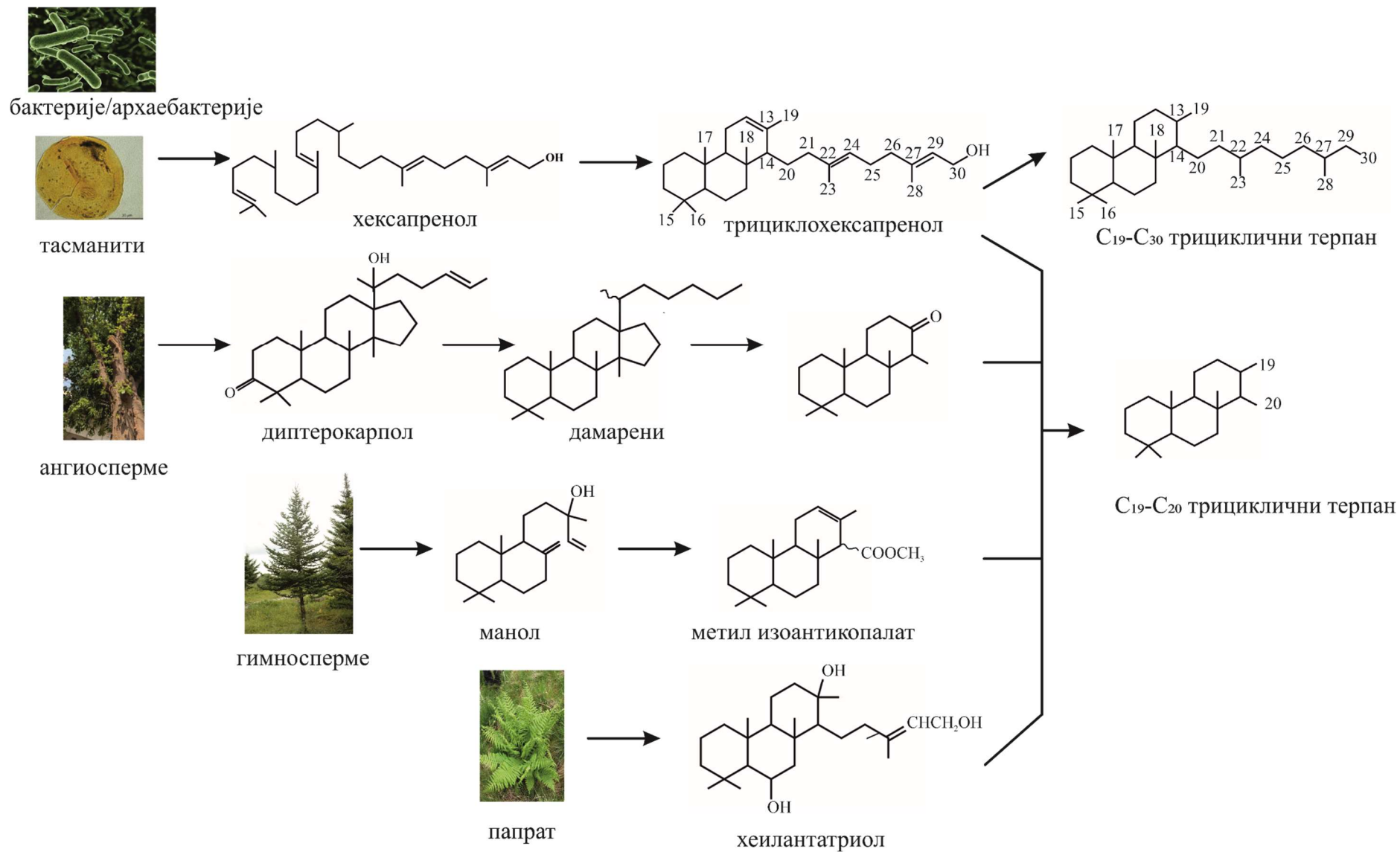
Сматра се да C₁₉ до C₃₀ трициклични терпани потичу од биолипидних молекула прокариота (*Ourisson et al., 1982*) и одређених алги (*Azevedo et al., 1992*), при чему се као могући прекурсори издвајају и припадници фамилије *Tasmaniti*, с обзиром да су ова једињења изолована и из стена богатих тасманитом (*Dutta et al., 2006*). Као могућ извор C₁₉ и C₂₀ трицикличних терпана издвајају се и више биљке (гимносперме, ангиосперме и папрати, Слика 5).



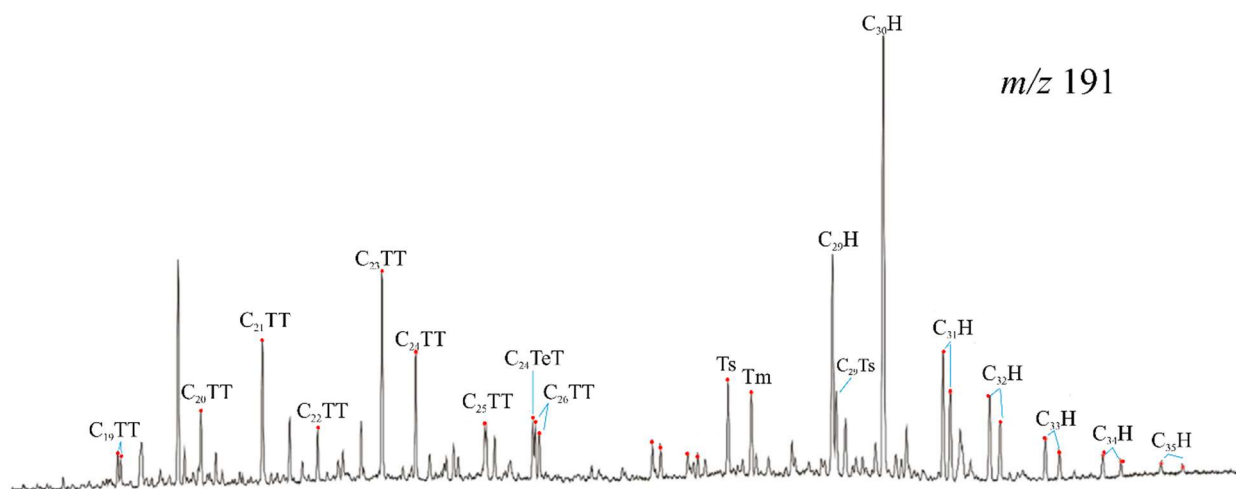
Слика 4. Структура трицикличних терпана (а) и тетрацикличних терпана (б).

Трициклични и тетрациклични терпани се идентификују гаснохроматографско-масеноспектрометријском (GC-MS) анализом, при чему се користи фрагментограм јона m/z 191 (Слика 6), с обзиром да је овај јон најобилнији у масеним спектрима трицикличних терпана. У новије време, за идентификацију се користи и GC-MS-MS анализа, при чему се прати прелаз од молекулског јона ка јону m/z 191.

Трициклични терпани су идентификовани у опсегу C_{19} до C_{54} (*de Grande et al, 1993*), али се у интерпретацијама најчешће разматрају хомолози до C_{29} , пошто се виши трициклични терпани у m/z 191 масеном хроматограму често преклапају са хопанима. Због постојања стереоизомеризације на C_{22} атому, C_{25} и виши трициклични терпани се идентификују као дублети 22(R) и 22(S) (*Aquino Neto et al, 1983; de Grande et al, 1993*), али је њихово раздвајање лоше и у GC и у GC-MS анализама (*Peters et al., 2005a*). Најређе заступљени хомолози међу трицикличним терпанима су C_{22} и C_{27} (*Peters et al., 2005b*).



Слика 5. Порекло и формирање трицикличних терпана (Модификовано према Xiao et al., 2024).



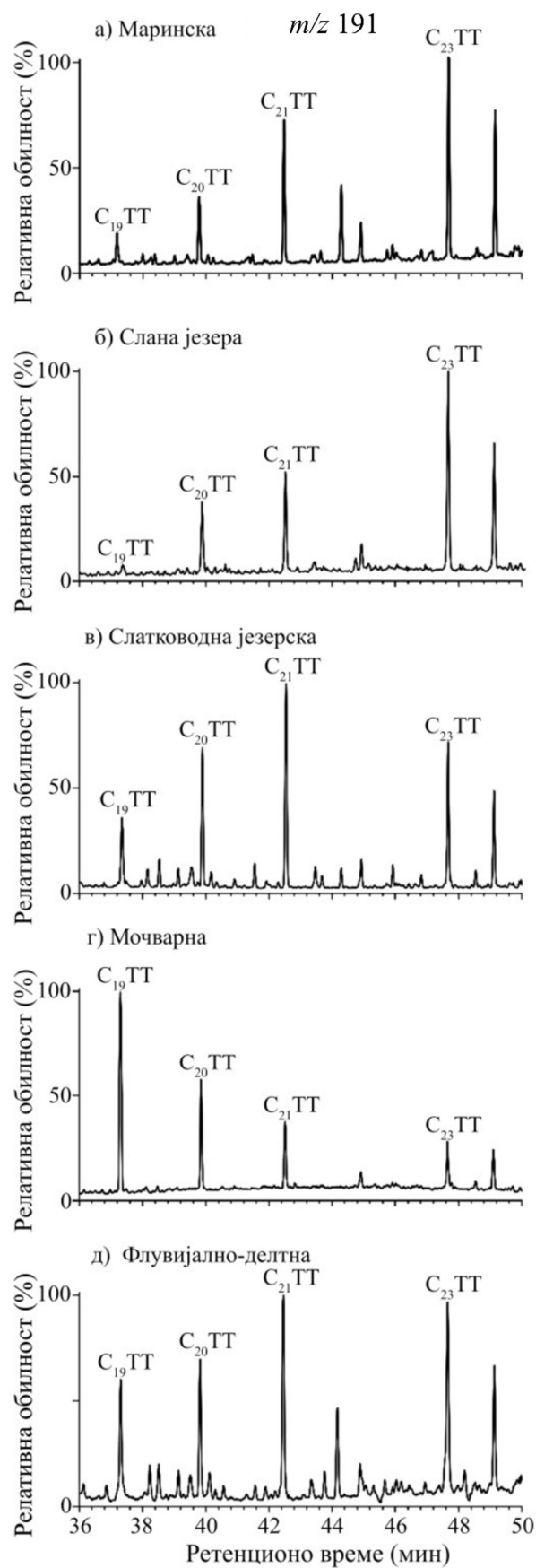
Слика 6. Расподела трицикличних, тетрацикличних и пентацикличних терпана у m/z 191 хроматограму засићене фракције битумена седимента (Wang et al., 2023a).

У органскогеохемијским истраживањима, трициклични терпани су нашли примену у корелацијама нафта-нафта и нафта-изворна стена, као и у одређивању порекла органске супстанце, депозиционих услова и термалне матурисаности. Савремена истраживања додатно истичу њихову вредност у реконструкцији депозиционе средине. C_{23} трициклични терпан је обично доминантан у узорцима из сланих језерских и моринских средина, док је C_{20} типичан за узорке са сувоземном органском супстанцом (Peters et al., 2005b). Типични односи C_{19} , C_{20} , C_{21} и C_{23} трицикличних терпана у различитим депозиционим срединама приказани су на слици 7.

Обилност трицикличних терпана се најчешће изражава односом Σ идентификовани трициклични терпани/ Σ пентациклични терпани, при чему у рачун улазе и S и R стереоизомери. Вредност овог односа расте са степеном матурисаности (Peters et al., 2005b), што се тумачи већом отпорношћу трицикличних терпана на биодеградацију (Seifert, Moldowan, 1979; Larter et al., 2012; Cheng et al 2016), као и на термалне промене (Farrimond et al., 1999). Поред тога, познато је да се трициклични терпани у односу на пентацикличне терпане знатно интензивније генеришу из керогена (Farrimond et al., 1999). Ипак, имајући у виду да су прекурсори трицикличних и тетрацикличних терпана различити, примена овог односа у процени матурисаности је ограничена (van Graas et al., 1990).

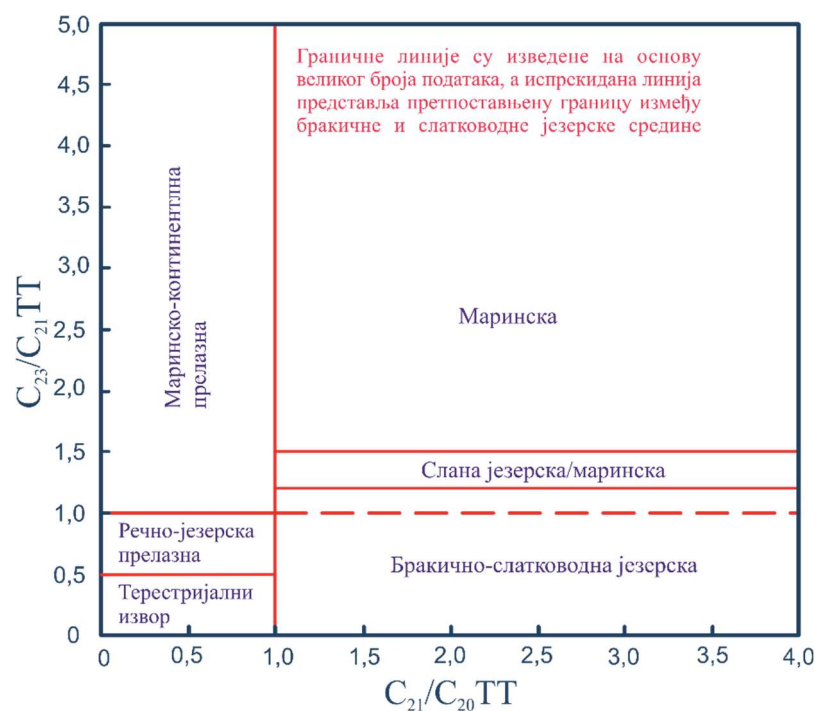
Поред једноставне примене и јаке предиктивне моћи, још једна предност коришћења дистрибуције трицикличних терпана лежи и у њиховој стабилности кроз широк опсег термичке зрелости, као и у израженој отпорности чак и у условима интензивне биоразградње (Larter et al., 2012). Ова стабилност чини трицикличне терпане поузданим алатом у реконструкцији геохемијских услова и порекла органске супстанце.

Прве значајније примене ових једињења везују се за идентификацију битумена и нафти из карбонатних средина. За узорке оваког порекла карактеристичне су вредности односа $C_{22}/C_{21} > 0,6$, док су вредности односа C_{24}/C_{23} мање од 0,5 (Peters et al., 2005b).



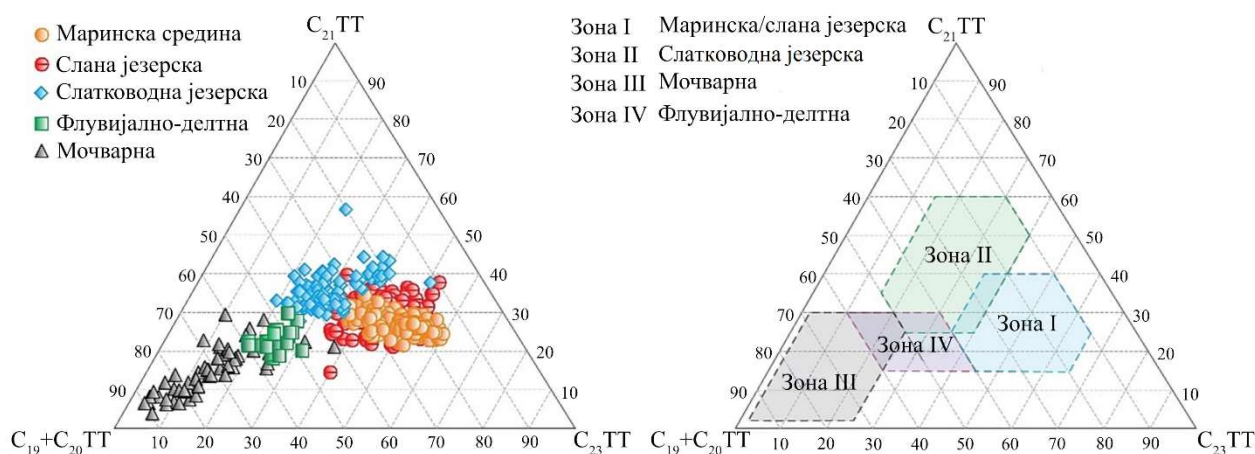
Слика 7. Расподела C_{19} - C_{20} - C_{21} - C_{23} трициклична терпана у зависности од депозиционе средине (Модификовано према *Xiao et al.*, 2024).

Полазећи од сазнања о пореклу и дистрибуцији C_{19} , C_{20} , C_{21} и C_{23} трицикличних терпана, развијени су специфични дијаграмски приступи у циљу унапређења дијагностичке моћи ових једињења. Најчешће примењивани односи су $C_{19} + C_{20}/C_{23}TT$ vs. $C_{23}/C_{21}TT$ (Тао et al., 2015) и $C_{23}/C_{21}TT$ vs. $C_{21}/C_{20}TT$ (Wang et al., 2023; Слика 8). Ови дијаграми су се показали корисним у различитим геохемијским студијама, али су се у новије време развила унапређења која додатно дају на значају трицикличним терпанима у геохемијским студијама.



Слика 8. Дијаграм зависности $C_{23}/C_{21}TT$ vs. $C_{21}/C_{20}TT$ (Модификовано према Wang et al., 2023).

Наиме, новија истраживања (Xiao et al., 2019 a,b,c) су указала да дијаграми који комбинују релативну обилност C_{19} , C_{20} , C_{21} и C_{23} , трицикличних терпана могу ефикасно да разликују различите депозиционе средине. Нарочито су се као веома информативни показали триангуларни дијаграми који обухватају $C_{19} + C_{20}$, C_{21} и C_{23} , јер праве јасну и прецизну разлику између морских/сланих језерских, слатководних језерских, мочварних и флувијалних/делтних средина таложења (Xiao et al., 2024; Слика 9). Овај приступ се показао као једноставан, погодан и широко применљив за различите врсте узорака – од матичних и седиментних стена до сирове нафте – што додатно потврђује дијагностичку вредност трицикличних терпана у органскогеохемијским истраживањима (Слика 9; Xiao et al., 2024).



Слика 9. Триангуларни дијаграми за раздвајање депозиционих средина на основу расподеле трициклических терпана (Модификовано према Xiao et al., 2024).

Раздвајање профила трициклических терпана у различитим срединама тумачи се као последица више фактора. Један од главних узрока је преференцијални настаanak прекурсора C_{23} трициклических терпана (нпр. трициклохексапренола) у сланим условима, као и унос прекурсора C_{19} и C_{20} терпана као што су дамарени и манол, од стране биљака или микробиота земљишта у копненим условима (Слика 5). С друге стране, присуство трициклических терпана у слатководним и делтним окружењима може указивати на мешовити извор органске супстанце, али и на преференцијалну продукцију за сада недовољно познатих прекурсора C_{21} терпана (Xiao et al., 2024).

Тетрациклически терпани се, попут трициклических, идентификују у m/z 191 фрагментограму, али се најчешће преклапају са другим терпанима, што отежава њихову квантификацију. Обично се посматра њихов релативни однос у односу на хопане, а повећана обилност ових једињења указује на допринос организама из слатководних и копнених средина.

2.3.3. Бензохопани

Све већу пажњу у органскогеохемијским анализама привлаче и бензохопани, ароматизовани деривати хопана, који могу бити значајни индикатори депозиционих услова и зрелости органске супстанце. Ова једињења настају дијагенетским трансформацијама хопаноидних прекурсора, најпре циклизацијом, а затим и ароматизацијом бочног ланца молекула. Иако до сада нису идентификовани у живим организмима, сматра се да су ова једињења секундарни продукти трансформације дериватра C_{35} -**бактериохопанполиола** — структурних компонената мембрана прокариота (Hussler et al., 1984a, Jiang et al., 2024a). Идентификовани су у различитим геолошким супстратима или узорцима, укључујући биодеградоване битумене (Bennett et al., 2009), сирове нафте (Nytoft et al., 2016; Jiang, George, 2020), карбонате (Hussler et al., 1984a, 1984b; Schaeffer et al., 1995; Oba et al., 2009; Jiang et al., 2024a), угаљ (Nytoft, 2011; Rybicki et al., 2017; Jiang, George, 2020) и језерске седименте (Nytoft et al., 2020).

У органској супстанци седимената идентификовано је више варијанти структура бензохопана, а три се сматрају најважнијим и најчешћим и означене су као серије А, Б, В (Слика 10, Табела 3). Бензохопани серије А су циклизовани на $C-20$ положају, а серије В на положају $C-16$ и распрострањене у различитим депозиционим окружењима. Серију Б чине хексациклически бензохопани, који су заступљени у нематурисаним седиментима и везују се за теригено порекло (Jiang et al., 2024a). Њихово присуство у карбонатним срединама може бити последица очувања органске супстанце под утицајем геохемијских услова у срединама богатих карбонатима (Jiang et al., 2024a).

Најзаступљенији су бензохопани серије А циклизовани на C-20. Бензохопани још нису откривени у живим организмима. Сматра се да се формирају кроз дијагенетске реакције бактериохопанполиола, који су састојци липидне мембране прокариота. Ове реакције укључују циклизацију на C-20 која укључује полифункционализовани бочни ланац и ароматизацију новонасталог прстена, праћену евентуалном деградацијом бочног ланца (*Hussler et al., 1984a,b*). Основни молекул ових бензохопана се састоји од четири шесточлана прстена, једног петочланог и једног ароматичног прстена, а на положају C-32 је алкил група (Слика 10). Поред наведеног, бензохопани серије А јављају у узорцима различите геолошке старости, док су бензохопани који припадају серијама Б и В карактеристични за нематурисане седименте, (*Nytoft et al., 2016; Rybicki et al., 2017*).

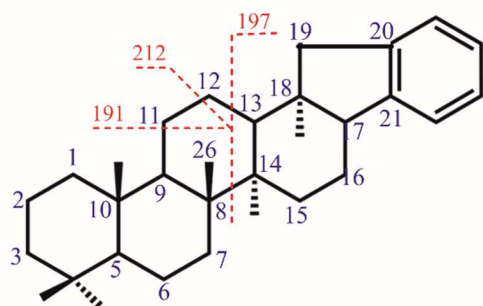
Бензохопани се идентификују GC-MS анализом. У фрагментограму јона m/z 191 је могуће детектовати хомологе свих наведених серија А-В, а основни јони за сваки од хомолога у оквиру серија су наведени у табели 3.

У досадашњим корелационим студијама су се углавном користиле расподеле бензохопанских хомолога за међусобно поређење, док специфични бензохопански параметри који се израчунавају из расподеле и обилности бензохопана нису били дефинисани. У новијим истраживањима предложени су бензохопански параметри: C_{35}/C_{34} и бензохопански индекс, ВНИ (*Jiang et al., 2024a*), који се рачуна по формули:

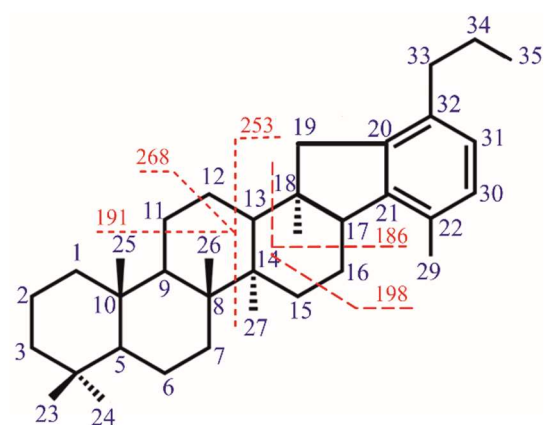
$$\text{ВНИ} = C_{35} \text{ бензохопан} / \Sigma(C_{31}-C_{35}) \text{ бензохопани} \times 100 \%$$

ВНИ индекс је могуће израчунати за бензохопане серије А и В, док је израчунавање односа C_{35}/C_{34} могуће за све три групе бензохопана. Високе вредности бензохопанског индекса, ВНИ и C_{35}/C_{34} бензохопанског односа су карактеристика аноксичне средине. На вредност ВНИ индекса израчунатог из обилности бензохопана серије В значајан утицај има и салинитет средине (*Jiang et al., 2024a*). Показало се да је обилност бензохопана ове серије у директној корелацији са вишим вредностима гамацеранског индекса и односа Sr/Ba, што указује да салинитет има значајну улогу у механизмима настанка бензохопана серије В.

Серија А

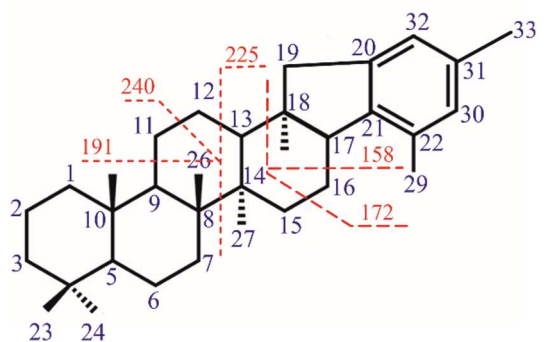


C_{31} -регуларни бензохопан

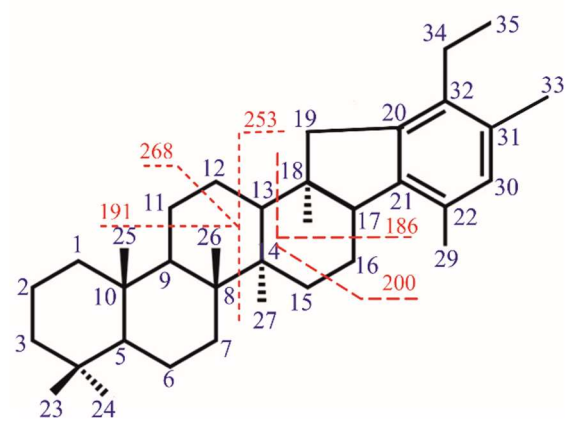


C_{35} -регуларни бензохопан

Серија Б

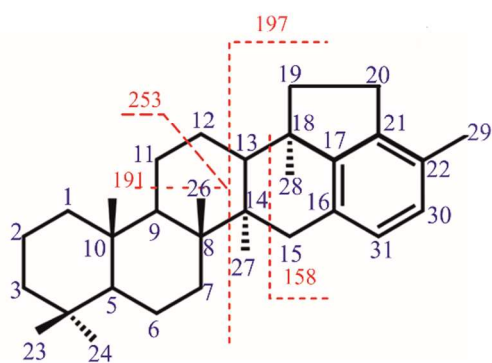


C_{33} -хексациклични бензохопан

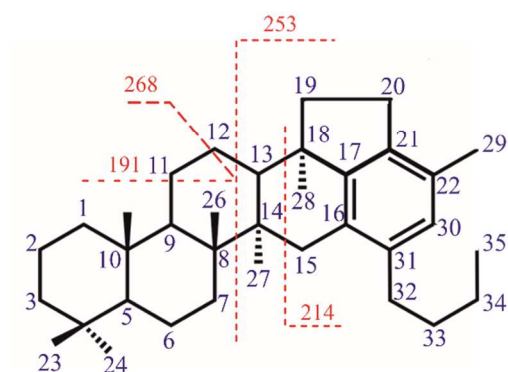


C_{35} -хексациклични бензохопан

Серија В



C_{31} -бензохопан



C_{35} -бензохопан

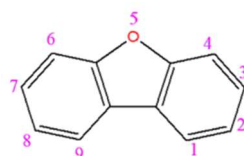
Слика 10. Структуре три најзаступљеније серије бензохопана у геолошким узорцима (Модификовано према *Jiang et al., 2024a*).

Табела 3. Распрострањеност, порекло и основне карактеристике бензохопанских серија А, Б, В

Бензохопанска серија	Карактеристика и обилност	GC-MS анализа			Распрострањеност и порекло
		Основни јон	Број C-атома	Карактеристични јони	
Серија А (Регуларни бензохопани)	• Циклизовани на C-20 положају • C₃₂-C₃₅ • Најобилнија бензохопанска серија	191	C ₃₂	144, 156, 211, 226	• Седиментне стене (<i>Hussler et al., 1984a</i>) • Сирове нафте (<i>Nytoft et al., 2016; Jiang, George, 2020</i>) • Обилни у евапоритним и карбонатним стенама (<i>Hussler et al., 1984a; Schaeffer et al., 1995</i>) • У геолошким узорцима различите старости (<i>Nytoft et al., 2016; Rybicki et al., 2017; Jiang, George, 2020a</i>)
		191	C ₃₃	158, 170, 191, 225, 240	
		172	C ₃₄	172, 184, 191, 239, 254	
		186	C ₃₅	191, 189, 253, 268	
Серија Б (Хексациклични бензохопани)	• C₃₃-C₃₅ • Обилни у узорцима са великом заступљеношћу изохопана	191	C ₃₃	158/191 висок	• Нематурисани седименти (<i>Jiang et al., 2024a</i>) • Терестријална органска супстанца (<i>Jiang et al., 2024a</i>)
		191	C ₃₄	172/191 висок	
		191	C ₃₅	186/191 висок	
Серија В (Бензохопани циклизовани на C ₁₆)	• Циклизовани на C-16 положају • C₃₁-C₃₅ • C₃₁ је доминантан • C₃₂ - C₃₅ су минорни или одсутни	197	C ₃₁	143, 158, 191, 212, 403	• Терестријална органска супстанца (<i>Jiang et al., 2024a</i>) • Сирове нафте • Обилни у евапоритним и карбонатним стенама (<i>Hussler et al., 1984a; Schaeffer et al., 1995</i>) • Нематурисани седименти (<i>Jiang et al., 2024a</i>)
		211	C ₃₂	157, 172, 191, 226, 376, 417	
		225	C ₃₃	175, 225	
		239	C ₃₄	186, 239	
		253	C ₃₅	200	

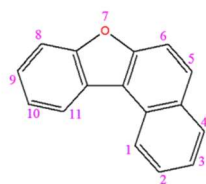
2.3.4. Бензо[b]нафтофурани - BNF

Бензо[b]нафтофурани (BNF) представљају кисеонична хетероциклична органска једињења и структурно су деривати дибензофурана (Слика 11). Постоје у виду три структурна изомера: бензо[b]нафто[1,2-d]фурана (BN12F), бензо[b]нафто[2,3-d]фуран (BN23F) и бензо[b]нафто[2,1-d]фуран (BN21F, Слика 12).

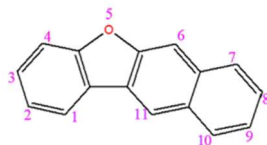


Дибензофуран
DBF

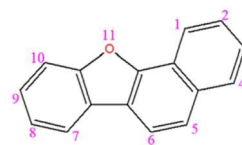
Слика 11. Структурна формула дибензофурана.



Бензо[b]нафто[1,2-d]фуран
BN12F



Бензо[b]нафто[2,3-d]фуран
BN23F



Бензо[b]нафто[2,1-d]фуран
BN21F

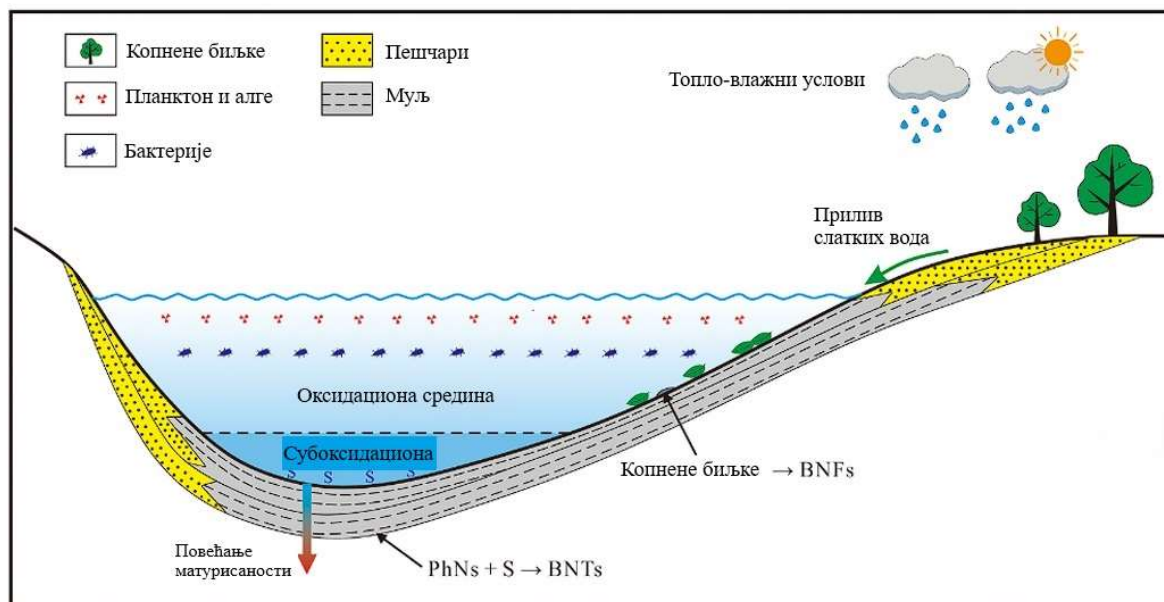
Слика 12. Структурне формуле изомера бензо[b]нафтофурана.

Порекло ових једињења још увек није у потпуности разјашњено, али постоје индикације да потичу из терестријалног органског материјала, што објашњава њихову већу заступљеност у угљу (Li, Elis, 2015; Vuković et al., 2016; Ogbesejana et al., 2019). Према неким истраживањима, настанак BNF изомера може бити катализован присуством глинених минерала (Cesar, Grice, 2017), као и да се бензонафтофурани могу формирати током таложења у оксидационој средини (Слика 13), која пружа повољне услове за њихово образовање (Wang et al., 2023b). Поред тога, топла и влажна клима, као и присуство бујне копнене вегетације, доприносе већем уносу терестријалног биљног материјала у седиментациону средину (Zeng et al., 2022).

Бензо[b]нафтофурани се идентификују GC-MS анализом фракције ароматичних угљоводоника, на основу фрагментograma јона m/z 218. Пример хроматограма са редоследом силаска са колоне, односно ретенционим временима изомера приказан је на слици (Слика 14).

Сви изомери су до сада идентификовани у различитим типовима геолошког материјала, укључујући сирову нафту (Grimmer et al., 1981; Armstroff, 2004; Marynowski, Simoneit, 2009; Li, Ellis, 2015), матичне стене за нафту и кредно-еоценске седimente (Ogbesejana, Bello, 2020; Jiang et al., 2024), угљеве и угљене шејлове (Li, Elis, 2015; Vuković et al., 2016), моринске

карбонате (Cesar, Grice, 2017; Wang et al. 2023b), као и флувијално-делтне средине (Marinowski, Simoneit, 2009). Ова једињења се одликују ниском растворљивошћу у води и високом отпорношћу на биодеградиацију (Wang et al., 2023b). Због своје термичке стабилности и постојаности у условима оксидације и биодеградиације, BNF изомери могу представљати значајне индикаторе у геохемијским истраживањима, посебно у случајевима када је концентрација класичних биомаркера у испитиваним узорцима ограничена (Cesar, Grace, 2017).

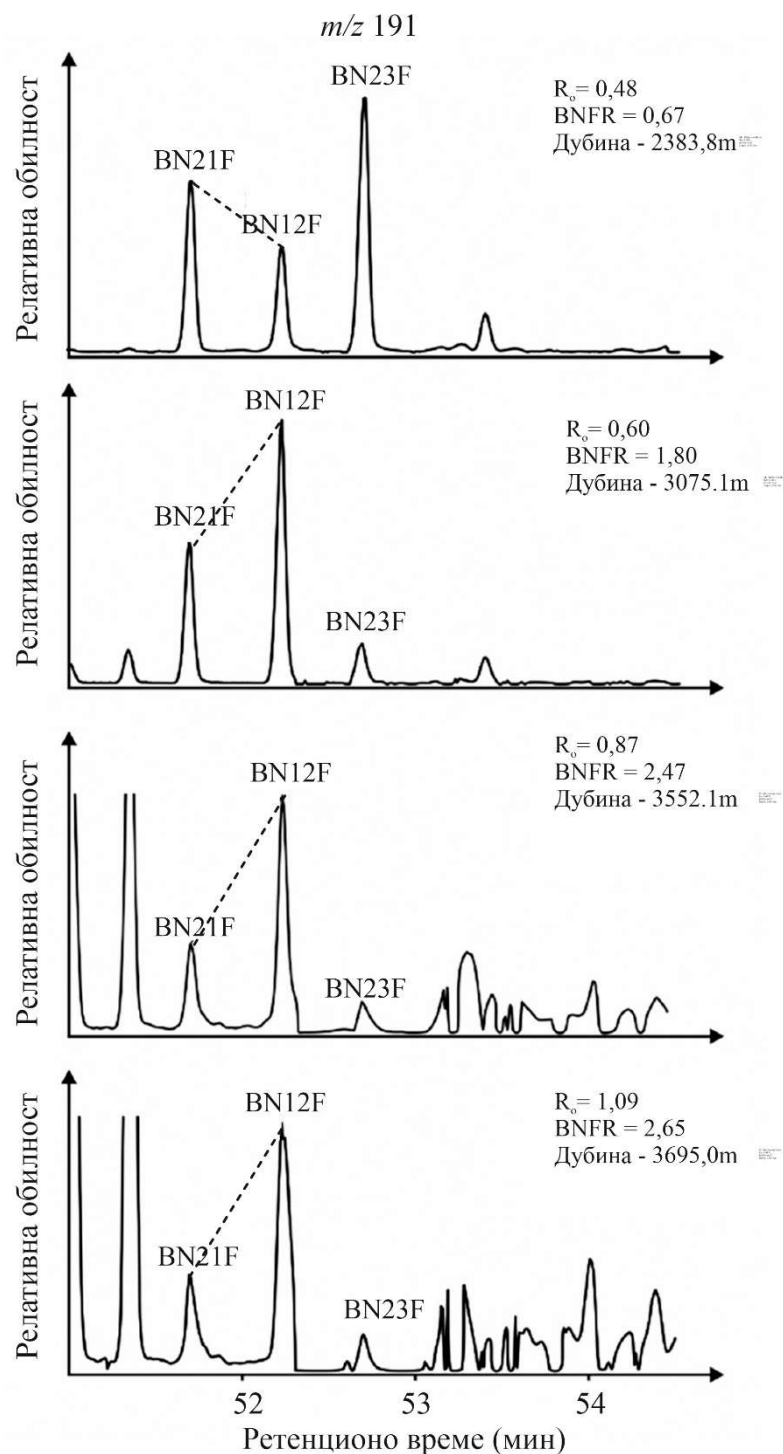


Слика 13. Формирање бензонафтофурана (и бензонафтотиофена) у средини таложења (Модификовано према Wang et al., 2023b).

Стабилност појединачних BNF изомера расте у низу BN23F < BN12F < BN21F (Wang et al., 2023b). У нематурисаним седиментима, изомери BN21F и BN23F су заступљенији у односу на BN12F. Са порастом термалне матурираности седимената, повећава се и релативна заступљеност термички стабилнијег изомера BN12F, док обилност BN23F и BN21F опада, што је најизраженије код BN23F изомера (Слика 14). Управо због оваквих карактеристичних промена у заступљености изомера током матурације, предложен је матурациони параметар BNFR (енг. *BenzoNaphthoFuran Ratio*), дефинисан као однос BN12F/BN21F (BNFR, Wang et al., 2021a).

$$\text{BNFR} = \text{BN12F/BN21F} \quad (\text{Wang et al., 2021a})$$

Поред односа BN12F/BN21F, као квантитативног параметра матурираности (BNFR), у литератури се све чешће користе и триангуларни дијаграми који укључују релативну обилност сва три BNF изомера. Ови дијаграми омогућавају визуелну процену доминантног изомера у узорку, али и праћење промена у хемијском саставу органске материје у зависности од зрелости и средине депозиције (нпр. Wang et al., 2023b; Jiang et al., 2024b).



Слика 14. Дистрибуција бензо[b]нафтофурана у зависности од матурисаности органске супстанце (Модификовано према Wang et al., 2023b).

За бољи опис геохемијског значења расподеле BNF изомера, односно поређење већег броја узорака на основу расподеле ових изомера примењују се триангуларни дијаграми, који су нашли примену и у нафта-нафта, нафта-матична стена корелацијама (Cesar, Grace, 2017).

Услед разлика у поларности и врста изомера, сматра се да су ова једињења могу потенцијално бити поуздани показатељи дужине миграционог пута нафте, па се однос $BN21F/(BN21F + BN12F)$ користи као параметар процене миграционог пута (Li, Elis, 2015).

2.4. Неоргански параметри за реконструкцију средине таложења

Седименти представљају сложене органско-минералне комплексе различитог минералношког састава. Минерали који граде седиментне стене састоје се од макро- и микроелемената. Најзаступљенији макроелементи су Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, K, као и у мањој мери Ti и Mn. Силицијум и алуминијум улазе у састав распрострањених силиката, док су калцијум и магнезијум саставни део и силиката и карбоната. Ови минерали често чине највећи део стена.

Различите хемијске особине микро- и макроелемената утичу на њихово геохемијско понашање, што омогућава њихову примену у реконструкцији палеосредине.

2.4.1. Атмосферско деловање на стене

У процесу седиментације, већ постојеће стене се разграђују, а ослобођени материјал се преноси и уграђује у нове седиментне стене. Неоргански састав седимената представља резултанту изворног литолошког састава и интензитета хемијског атмосферског деловања, које подразумева дејство воде, обогаћене органским и неорганским киселинама, на минерале горње континенталне коре (*Garrels 1967; Nesbitt, Young 1984*).

Хемијско атмосферско деловање се може одвијати на више начина (*Nesbitt et al., 1997*):

- а) при директном дејству воде на изворне стене,
- б) током флувијалног, тј. речног транспорта,
- в) током процеса рециклирања седимената.

Интензитет овог процеса зависи од више фактора:

- компактности, односно растреситости стена,
- климе,
- рН воде
- температуре воде од које зависи количина растворених гасова и других материја,
- тектонских поремећаја.
- дужине транспортног пута, сортирања и абразије честица.

Најзаступљенији минерали горње континенталне коре су кварц, плагиокласи и фелдспати. У овом процесу, фелдспати имају посебну улогу, јер је њихова заступљеност 50-60% у горњој континенталној кори (*Nesbitt, Young, 1984*). Услед атмосферског деловања на стене плагиокласи се хемијски разлажу брже од фелдспата, а фелдспати брже од кварца (*Nesbitt et al., 1997*), при чему настају секундарни минерали глина, попут илита, смектита и вермикулита (Слика 15). Кисели водени раствори убрзавају хемијско распадање минерала, док неутралне речне воде делују умереније. Процесе хемијског атмосферског деловања на стена прате и ерозија, еолски и речни транспорт, при чему долази до сортирања и раздвајања честица на песак и фине честице муља. У честицама муља се нагомилавају минерали глине, а песак чине фелдспати и кварц.

Уз напредовање атмосферског деловања, јављају се стабилнији минерали глина, попут каолинита и гибсита. Њихово присуство указује на дуготрајне и интензивне услове хемијске измене (Слика 15, 16).

Као мерило интензитета атмосферског деловања на стене могу се посматрати односи Al_2O_3/SiO_2 , SiO_2/Al_2O_3 , односи Al_2O_3 и алкалних метала, просечне концентрације литофилних елемената Ba и Sr, али и вредности PIA коефицијента (Plagioclase Index of Alteration) и CIA коефицијента (Chemical Index of Alteration) који се рачунају на основу садржаја елемената у њима (*Nesbitt et al., 1980; Melfi et al., 1983; Minarik et al., 1983; Fritz, 1988*).



Слика 15. Квалитативне промене у односима минерала глина на различитим интензитетима атмосферског деловања на стене (IV - најслабије, I - најинтензивније атмосферско деловање на стену, модификовано према *Nesbitt et al., 1997*).

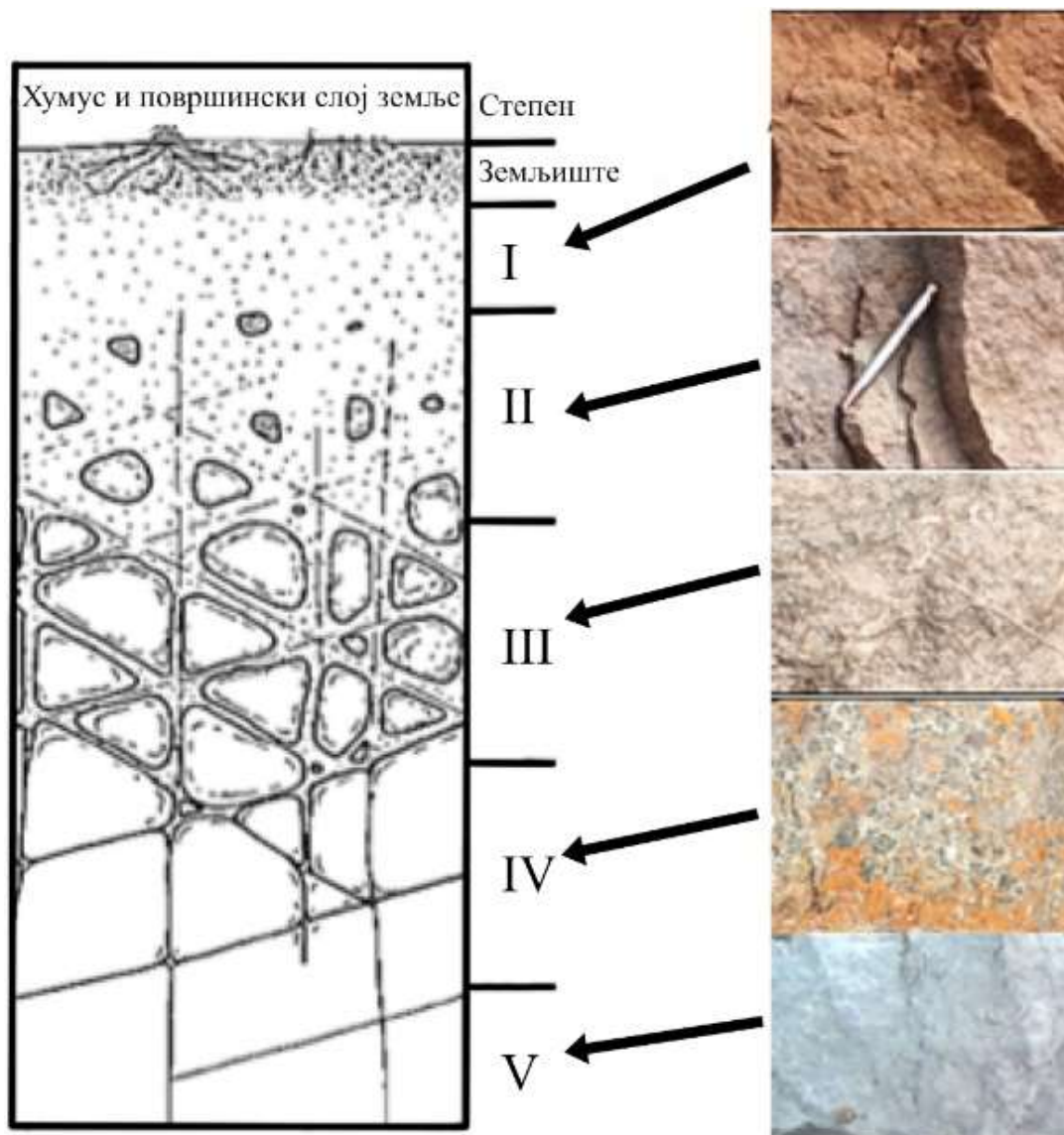
Уколико је однос $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ нижи, то је веће обогаћење седимента кварцом, што значи да је стена била изложена интензивнијем атмосферском деловању. Међутим, важно је напоменути да овај однос може бити мање или више измењен сортирањем честица током таложења, када воденим токовима бивају однете fine, мале честице глина богате са Al_2O_3 , а сиромашне са SiO_2 (*Borges et al., 2008*). Обрнуто, однос $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, често се користи као мера зрелости седимената. У базичним стенама овај однос је око 3, у киселим стенама (гранитима) је око 5 (*Le Maitre, 1976; Roser et al., 1996*). Ако је у седиментној стени овај однос изнад 5 или 6, то се сматра последицом зрелости седимената (*Roser et al., 1996*). Такође добар индикатор хемијског атмосферског деловања на стене је и однос алуминијума и алкалних метала, због њихове различите растворљивости. Ови односи могу зависити и од стварања каолинита, стабилног минерала глине са великим садржајем алуминијума, током мање или више интензивног процеса атмосферског деловања на стене. Низак однос $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ карактеристичан је за преталожене седименте (*Fridovsky et al., 2015*).

Смањена концентрација литофилних елемената, Ва и Sr, у односу на њихову просечну концентрацију у горњој континенталној кори од 550, односно 350 ppm (*Taylor, McLennan, 1985*), је врло често показатељ да су седименти претрпели интензивно атмосферско деловање. Ови елементи су растворни, мобилни и одлазе са флуидном фазом при атмосферском деловању на стене (*Taylor, McLennan, 1985, 1995*), тако да долази до њиховог осиромашења у стени изложеној атмосферском деловању. И као најчешће коришћени параметри за мерило интензитета атмосферског деловања су два поменута коефицијента PIA и CIA који се израчунавају према формулама:

$$\text{CIA} = \{ \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \} \times 100 \text{ (Nesbitt, Young, 1982)}$$

$$\text{PIA} = \{ (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / ((\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O}) \} \times 100 \text{ (Fedo et al., 1995)}$$

Уколико седименти имају PIA коефицијенте веће од 60, то значи да су били изложени умереним или израженим утицајима атмосферског деловања, а утолико интензивнијим што је PIA коефицијент већи.



Слика 16. Приказ атмосферског деловања на стене на примеру гранитне стене (Градација интензитета атмосферског деловања опада од I ка V, модификовано према Nesbitt et al., 1997).

2.4.2 Палеоклиматски параметри

Палеоклима значајно утиче на атмосферско деловање на стене, на дубину и стратификацију воде, редокс услове, као и на салинитет. Промена климатских услова оставља траг у хемијском саставу седимента, што омогућава реконструкцију палеоклиме на основу геохемијских параметара. Један од најважнијих индикатора палеоклиме је **C-value** параметар (Zhao et al., 2007; Cao et al., 2012; Moradi et al., 2016). Овај параметар представља однос између концентрација елемената који се акумулирају у влажним (Fe, Mn, Cr, Ni, V, Co) и сушним (Ca, Mg, Sr, Ba, K, Na) климатским условима. Израчунава се по формули:

$$C\text{-value} = \frac{\sum(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Co})}{\sum(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba} + \text{K} + \text{Na})}$$

Параметар C-value је осетљив на климатске промене и користи се за класификацију услова, који су владали у време таложења седимената (Табела 4., Fu et al. 2015).

Табела 4. Вредности параметра C-value које одговарају одређеним климатским условима при таложењу

C-value	Клима	Fu et al., 2015
0,00-0,20	Аридна	
0,20-0,40	Семи-аридна	
0,40-0,60	Семи-аридна/Семи-хумидна	
>0,80	Хумидна	

Као значајни климатски параметри у литератури се истичу и однос рубидијума и стронцијума (Rb/Sr) и однос стронцијума и бакра (Sr/Cu) (Sinha et al., 2006; Xu et al., 2010; Cao et al., 2015).

Однос Sr/Cu често се користи као индикатор температуре и влажности. Вредности у опсегу 1,3-5,0 указују на топлу и хумидну климу, док вредности веће од 5,0 одговарају врелој и аридној клими (Yandoka et al., 2015; Song et al., 2016). Топлији и сушнији услови доводе до веће мобилности и акумулације стронцијума, што повећава овај однос.

Параметар који представља однос рубидијума и стронцијума је заснован на њиховом различитом геохемијском понашању (Carlson et al., 2018). Рубидијум је најчешће везан са минералима калијума (као што су нпр. фелдспати), док је стронцијум најчешће пратилац минерала калцијума и подложнији је мобилизацији. У условима јаког хемијског атмосферског деловања, рубидијум остаје у седименту, док се стронцијум лакше испира и транспортује. Због тога се однос Rb/Sr често користи као индикатор влажијих услова, при чему се ниже вредности овог параметра указују на већу влажност, а сувље и стабилније климатске средине имају више вредности овог параметра (Cao et al., 2012; Moradi et al., 2016; Chen et al., 2017). Однос Rb/Sr показује тенденцију опадања у условима влажније и топлије климе, што је последица интензивнијег хемијског изветравања и испирања стронцијума (Cao et al., 2015; Moradi et al., 2016).

2.4.3. Параметри палеосалинитета

Како је већ истакнуто, средина таложења може бити слатководна, морска (слана) или прелазна, односно бракична (мање или више слана вода). За процену салинитета палеосредине најчешће се користе односи макрокомпонената Ca/(Ca+Fe) и микрокомпонената Sr/Ba, као и садржај елемента галијума.

Однос Ca/(Ca+Fe) мањи од 0,4 указује на слатководну средину, док вредности веће од 0,8 указују на морску, односно слану средину. Вредности у опсегу од 0,4 до 0,8 типичне су за бракичне услове (Lan et al., 1987).

Захваљујући бољој растворљивости и већој мобилности у односу на баријум, стронцијум може бити транспортован на веће удаљености, па и у дубље воде, укључујући и морске средине (Li et al., 2021). Због тога су концентрације баријума у морима и океанима углавном ниже од концентрација стронцијума. Уколико дође до постепеног испаравања воде и повећања њеног салинитета, стронцијум и баријум реагују са присутним сулфатним јонима, формирајући слабо растворне сулфате, SrSO₄ и BaSO₄. При томе ће се, услед ниже растворљивости, прво исталожити BaSO₄, а затим и SrSO₄. Управо због ових процеса, однос Sr/Ba представља поуздан индикатор салинитета воде: вредности мање од 0,6 указују на слатководну средину, док вредности веће од 1,0 карактеришу слане, морске услове. Вредности између ове две границе одговарају прелазним, бракичним срединама (Wang et al., 2021b).

2.5. Фосили

Фосили су остаци живих организама који су живели у геолошкој прошлости, а који су се сачували у седиментним стенама Земље. Под фосилима се подразумевају и сви сачувани трагови њиховог постојања, као нпр. отисци делова тела, измет, јаја и слично (*Peutch, 1988*). Најчешће су у фосилима очувани неоргански делови тела – целокупан скелет или његови фрагменти, попут кућица пужева, капака шкољки, чаура, костију, зуба и др.

Кад неки организам угине на копну, одмах почиње и процес распадања. Меки делови тела подлежу микробиолошкој разградњи. Заостају само кости, љуштуре, зуби или оклопи, који такође могу да се распадају под утицајем спољашних агенаса (физичких или хемијских, али и биолошких). Ови фрагменти, као и целовити изумрли организми могу да буду ношени воденим токовима у реке и мора, али могу одмах и да се затрпавају. У већини случајева, ово затрпавање се одвија таложењем седимената, попут песка или блата, који водом транспортују мртве организме. Процес трансформације живог организма у фосил може трајати неколико милиона година (*Peutch, 1988*).

Процес фосилизације може обухватати више корака и у великој мери зависи од услова који владају приликом фосилизације и шематски је приказан са слици 17. У процесу фосилизације најзначајнија су три корака (*Peutch, 1988*):

- петрификација (окамењивање),
- инкрустација (формирање минералне коре), и
- карбонизација.



Слика 17. Поједностављени приказ формирања фосила (*de Mello, 2017*).

У ретким случајевима може доћи и до мумификације или конзервације органског материјала.

Фосили су од изузетне важности у геологији јер омогућавају одређивање старости стена у којима су пронађени. Ипак, нису сви фосили једнако значајни у ту сврху. Неки организми су постојали током дужих геолошких периода и налазе се у наслагама различите старости – то су фосили са широким стратиграфским распоном. С друге стране, фосили од највеће вредности за геологију су они који су карактеристични за кратке временске интервале у геолошкој историји. То су индекс фосили (или проводни фосили, енг. *index fossils*).

Да би се неки фосил сматрао индекс фосилом, мора да испуњава неколико критеријума:

Широка географска распрострањеност - фосил треба да буде пронађен на великим просторним површинама, односно у различитим географским регионима.

Кратак временски опсег постојања – врста је живела релативно кратко у геолошком смислу. Фосили са кратким стратиграфским распоном посебно су корисни за датирање седиментних стена, јер њихово присуство у одређеном слоју указује на веома прецизан временски интервал. То омогућава поуздану корелацију и релативно датирање седиментних стена на различитим подручјима.

Бројност – фосили морају бити релативно бројни у слојевима у којима се јављају. Њихово обиље повећава вероватноћу проналаска на различитим локацијама и омогућава лаку идентификацију, као и поуздану упоредбу са другим стратиграфским и палеонтолошким подацима.

Јединствене и лако препознатљиве морфолошке особине – фосил треба да има карактеристике по којима се лако разликује од других врста, што је важно за тачну идентификацију и употребу у стратиграфији.

Грана геологије која проучава слојеве стена, њихов редослед, старост и порекло назива се стратиграфска геологија. Део стратиграфске геологије који се бави праћењем редоследа и развоја организама кроз геолошко време назива се биостратиграфија. Сматра се да слојеви и стене који садрже исте фосиле имају исту старост, без обзира на то колико су географски удаљени или тектонски испремештани. Посебну вредност у стратиграфској анализи имају фацијални фосили – фосили који су карактеристични за одређену животну средину (*фацијес*), као што су морска вода, степе, лагуне и сл. Поједине врсте могу бити толико уско везане за одређени фацијес да њихово присуство служи као директан индикатор услова животне средине. На пример, корали су типични фацијални фосили. Налаз фосилног коралног спруда указује не само на морску средину, већ и на тропска или суптропска мора, где температура воде не пада испод 18 °C, а вода је плитка, богата светлошћу и кисеоником. Из једног таквог налаза могу се добити бројни палеоеколошки подаци.

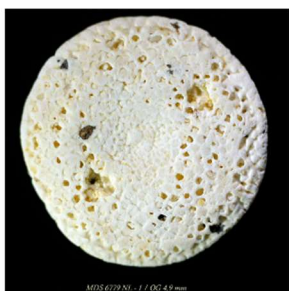
Приликом описивања фосила као биолошких врста користи се биномна номенклатура према систему Карла Линеа (Carl Linnaeus). Поред латинског (или грчког) имена рода и врсте, у загради се наводи презиме научника који је први описао ту врсту.

Једна од најважнијих врста фосила су **фораминифери** (Слика 18). То су једноћелијски организми величине од 0,04 mm до чак 19 cm, али су најчешће величине око 1 mm. Фораминифери који живе у слаткој води имају хитински скелет које не може да се фосилизује. Морске врсте које насељавају плитка мора имају скелет сачињен углавном од калцијум-карбоната (CaCO₃), док дубокоморски фораминифери поседују аглутинирани (слепљени) скелет (Georgescu, 2014).

Најстарије познате врсте фораминифера потичу из доњег камбријума. Први велики процват доживљавају у палеозоику, посебно млађем. У тријасу су релативно ређи, нешто су бројнији у јури, а током креде доживљавају други велики процват. Значајни родови креде укључују: *Orbitolina*, *Orbitoides*, *Loftusia*, *Globotruncana*, *Siderolites*, *Keramosphaerina*, а из палеогена: *Nummulites*, *Alveolina*, *Discocyclina*, *Orbitolites*, *Operculina*. Различите врсте морских фораминифера живе у различитим деловима морског екосистема. Већина фораминифера настањује морско дно као бентоске врсте, док планктонске врсте чине мањи број родова (око двадесет). Најпознатије фамилије планктонских фораминифера су: *Globigerinae*, *Globorotaliae*, или *Globotruncanidae*. У приобалном делу мора живе врсте: *Elphidium* sp., *Peneroplis* sp.. На мирном, муљевитом дну, на дубини око 20 метара, живе представници породице *Lageniidae*, док се на песковитом дну јављају аглутинирани фораминифери.



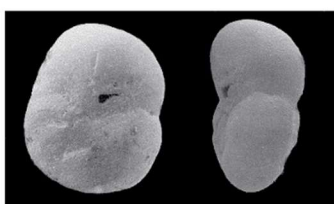
Siderolites calcitrapoides (Lamarck)



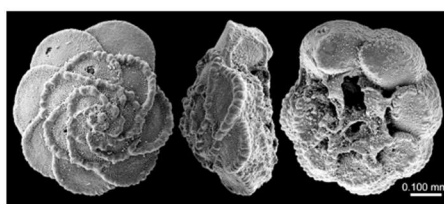
Orbitoides sp. (In Lyell)



Operculina ammonoides (Gronovius)



Cibicides sp.



Globotruncana arca (Cushman)

Слика 18. Фораминифери креде и палеогена (фотографије одабране из <https://foraminifera.eu/querydb.php>).

Неки фораминифери су способни да се прилагоде и бракичним (полусланим) водама – то су, на пример, врсте фамилија Miliolidae и Discorbidae.

Фораминифери могу живети и у хладним и у топлим морима, али велики облици појављују се искључиво у топлим морским срединама.

Поред фораминифера, значајни фосили су и: гастроподи, рудисти и ехинодермати.

Рудисти су изумрле шкољке (Bivalvia) јер имају два капка. Код рудиста оне нису једнаке, пошто су то сесилни организми који се једним од капака причвршћују за подлогу, најчешће спруд. Због тога су важни као спрудни фацијес. Како на спруду живи велики број удружених јединки, након њиховог изумирања могу се формирати рудистни кречњаци, украсни и грађевински камен. Рудисти су нарочито бујали у топлим морима, појавили су се у горњој јури, а изумрли су на крају горње креде. Сматрају се индекс фосилима горње креде (Kochansky-Devidé, 1964).

Гастроподи (Gastropoda) представљају пужеве чије се фосилне љуштуре могу очувати у седиментима. Гастроподи се јављају од камбријума, а од тада је изумрло релативно мало врста, док се њихова разноврсност и бројност повећавају, нарочито од периода креде. Већина

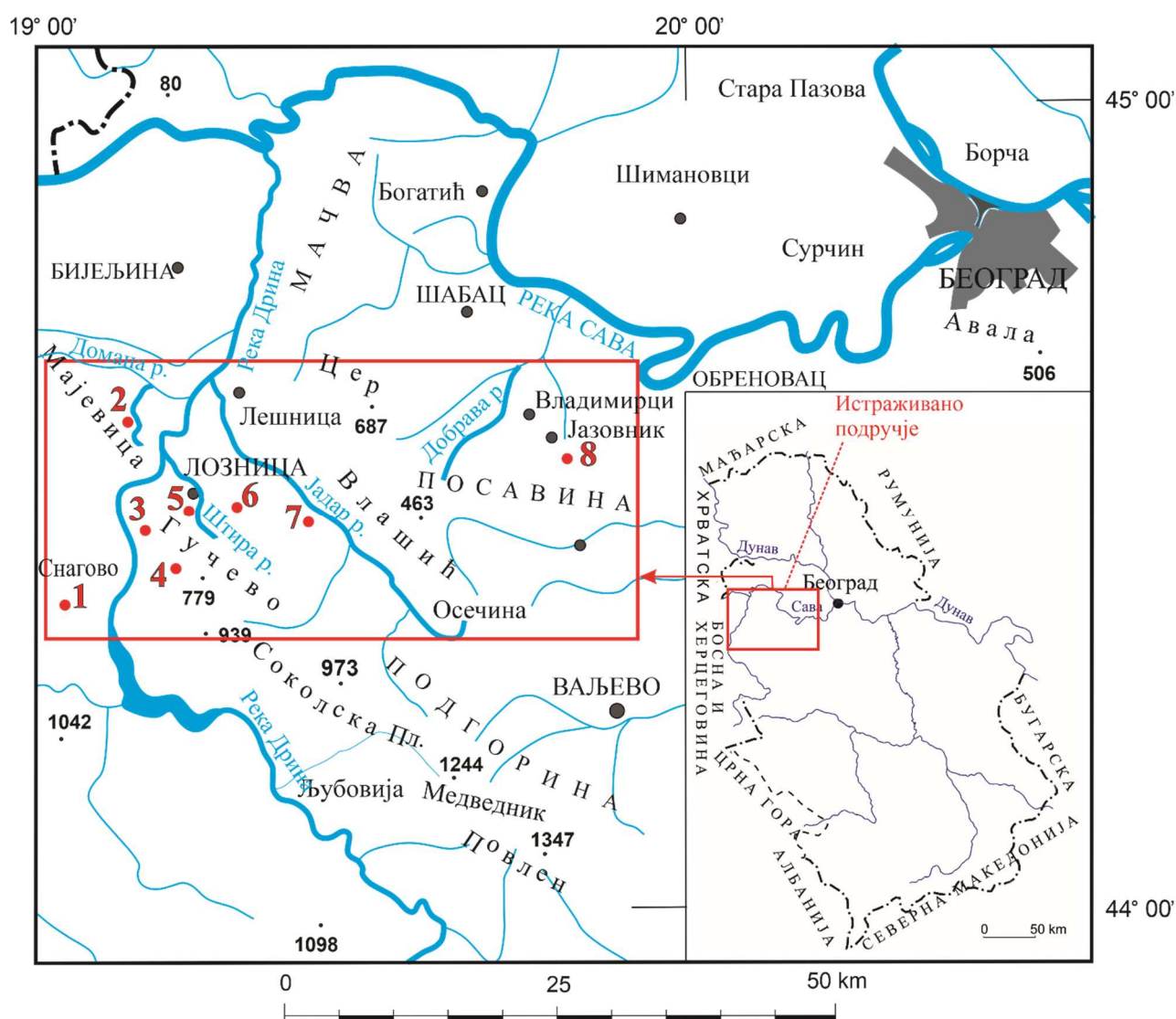
живи у морима, али има и бракичних, слатководних и копнених врста. (*Kochansky-Devidé, 1964*)

Бодљокошци (Echinodermata) су група организама која се појављује вероватно већ пре камбријума. У њих спадају: морске звезде, морски јежеви, морски криноиди и многи други. Име су добили по бодљама које се налазе на површини тела већине ових организама. И бодље и чврст скелет састоје се од калцијум-карбоната, односно калцита. Фосили бодљокожаца представљају поуздан доказ маринске средине таложења седимената. Живе искључиво као бентоски организми, и то као самосталне јединке. Са аспекта геологије најважнији су морски јежеви. Поред тога што су поједине врсте морских јежева карактеристичне за одређене услове морског дна, неке су и типични индекс фосили одређених геолошких периода (*Ausich, 2021*).

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ИСПИТИВАНОГ ТЕРЕНА

3.1. Претходна сазнања

Планински венац Динариди су распрострањени својим рубним источним делом у западној Србији, док у Босни и Херцеговини обухватају већи део површине државе. У овом раду испитиван је део унутрашњих Динарида који обухвата подручје северозападне Србије и североисточне Босне и Херцеговине (Слика 19).



Слика 19. Мапа испитиване области.

(Локалитети: 1. Снагово; 2. Река Домана; 3. Река Дрина; 4. Планина Гучево, 5. насеље Воћњак код Лознице; 6. Пасковац; 7. Река Добрава; 8. Јазовник)

Геотектонски, унутрашње Динариде на истраживаном простору чине:

1. Јадарско-копаоничка геотектонска јединица,
2. Дринско-ивањичка јединица,
3. Западновардарска офиолитска јединица (*Schmid et al.*, 2008; 2020).

Кредно – палеогени седименти унутрашњих Динарида који су предмет истраживања су развијени у области планина Мајевице и Гучева као и у Посавини близу Шапца. Стварани су током три различита циклуса таложења у горњој креди и палеогену као покровне секвенце на простору прве две геотектонске јединице (Јадарско-копаоничка и Дринско-ивањичка јединица). По саставу и старости се могу издвојити: дубоководни лапоровити кречњаци сантонско-кампанске старости, песковито-карбонатни плиткоморски депонати мастрихтске старости и континентални силицикластити горњопалеоценско-еоценске старости (*Glavaš-Trbić*, 2013, модификовано).

Основу **Јадарско-копаоничке јединице** на простору Јадра чине већином силицикластичне и делом кречњачке формације девонско-карбонске старости попут дубоководних турбидита¹⁶ и токова дробине, затим трансгресивних¹⁷ карбонских плиткоморских карбоната. Преко ових стена су поново трансгресивне силицикластичне формације средњег перма са појавама евапорита и горњопермски плиткоморски кречњаци. Фосили ових литостратиграфских јединица имају одређене палеотетиске одлике (*Kovacs et al.*, 2011).

Тријаска сукцесија¹⁸ окарактерисана је силицикластичним и кречњачким формацијама доњег тријаса, затим творевинама карбонатне платформе средњег и горњег тријаса. Током ладина дошло је до разламања континенталне коре - рифтовања уз појаву вулканита андезитског састава (*Protić et al.*, 2000 и референце унутар) повезаног са отварањем мезозојског океана Тетиса (Неотетиса) на ширем простору између тектонских плоча европског и адријског афинитета.

Дринско - ивањичка јединица састављена је од нискометаморфних стена - разноврсних метаморфита фације зелених шкриљаца укључујући метакластите, до ређих мермера и рекристалисалих кречњака неопротерозојско-карбонске старости (*Đoković*, 1985; *Spahić et al.*, 2018) Преко ових стена трансгресивно леже доњотријаски континентални и плиткоморски кластити, као и плиткоморске до басенске карбонатне формације средњег и горњег тријаса. Најмлађи доњотријаски до средњотријаски вулканизам обележен је андезитима насталим „хибридном“ магматском активношћу везаном за разламање континенталне коре слично средњотријаској активности у Јадарско-копаоничком домену (нпр. *Dimitrijević*, 1997; *Löwe et al.*, 2023).

Океанизацијом простора током најмањег тријаса и доње јуре створен је огранак северног Неотетиса са мафичним и ултрамафичним офиолитским¹⁹ стенама океанске коре.

¹⁶ Турбидити – седиментне стене настали таложењем турбидитних токова низ континенталну падину ка дубоком басену.

¹⁷ Трансгресија – надирање мора ка копну услед пораста нивоа мора или слегања копна што доводи до потапања претходно копнених области и таложења моринских седимената; такође - промена (издизање нивоа мора или субиденца копна) која узрокује знатно продубљивање и таложење дубоководних творевина преко претходно депонованих плиткоморских седимената.

¹⁸ Сукцесија - у овом контексту означава стратиграфски низ – тј. слојеве стена који се смењују у простору и времену.

¹⁹ Офиолити - део Земљине океанске коре (или горњег дела мантла), који чине стене базичног до ултрабазичног састава са нижим садржајем SiO₂.

Накнадна средњојурска интраокеанска субдукција²⁰ адријске плоче испод европске плоче са Тиса-Дакија јединицама праћена је дивергентном обдукцијом офиолита крајем горње јуре преко адријских и европских континенталних јединица (*Schmid et al., 2020; Toljić et al., 2020*). Током доње креде дошло је до даље конвергенције, делимичног израњања и емерзије²¹ у јадарско-копаоничком и дринско-ивањичком домену, уз појаве боксита (*Karamata, Krstić, 1996*).

У наредној алб-кампанској субфази екстензије маргине адријске плоче настали су нормалним раседањем мањи басени у којима се, услед интензивног тоњења дна, одвијала плиткоморска до пелашка седиментација (*Kalenić et al., 2015; Toljić et al., 2018*). У то време настале су карбонатне формације: **Штира**, **Сушица**, **Добрава** и **Домана** (*Glavaš-Trbić, Radoičić, 2007; Glavaš-Trbić et al., 2013*, слика 20).

Крајем кампана субфаза екстензије је замењена континенталном колизијом адријске и европске плоче, која је довела до постепеног скраћивања простора, миграције навлака према форланду²² и таложења плиткоморске кластично-карбонатне Формације **Воћњака** са Чланом **Будимлија** у мастрихту (*Pejović, Radoičić, 1978; Glavaš-Trbić, 2013*). Екстензиона тектоника је замењена дуготрајном компресијом која је довела до хиатуса²³ у седиментацији, да би током највишег палеоцена и еоцена подручја испред навлака еволуирала у флексурне форланд басене²⁴ са делтним до алувијалним силицикластима. У то време стварају се формације **Снагово** и **Пасковац** на простору Дринско-ивањичке односно Јадарско-копаоничке јединице. Горњеоценски деформациони догађај условио је и обликовао главне структурне елементе Динарида (*Dimitrijević, 1997; Pamić, 2002*). Екстензиони колапс орогена²⁵ са припадајућим интермедијарним магматизмом у време највишег олигоцена и миоцена структурно је преобликовао постојећу конфигурацију терена и довео до отварања Панонског простора (*Matenco, Radivojević, 2012*). Североисточни периферни делови истраживане области су се слегли током ових фаза и били су заклоњени неогеним кластима јужног обода Панонског басена који је тада настајао.

²⁰ Субдукција - процес у коме се једна тектонска плоча, најчешће океанска, због конвергенције, подвлачи испод друге (океанске или континенталне) плоче дуж субдукционе зоне и тоне у астеносферу.

²¹ Емерзија - процес у коме се део Земљине површине или морског дна издиже изнад нивоа воде, тј. постаје суво копно.

²² Форланд басен - Предгорни басен која добија седimente од суседног планинског ланца, обично издигнутог навлачењем услед компресије.

²³ Хијатус у седиментацији – прекид у седиментацији, односно временски интервал током којег није било депоновања, или је дошло до ерозије претходно таложених слојева

²⁴ Флексурни форланд басен - тип седиментног басена који настаје услед тектонског савијања (флексура) континенталне коре испред растућег орогена – тј. планинског појаса

²⁵ Колапс орогена - геолошки процес који се дешава након завршетка компресије простора када се претходно уздигнута орогена зона „растеже“ формирањем нормалних раседа и спуштања блокова.

3.2 Литостратиграфске и литолошке карактеристике

Најстарији горњокредни седименти су кречњачки плиткоморски седименти Штира Формације таложени у сантону (*Radoičić, 1980*). Они садрже рудисте и фораминифере *Murciella cuvillieri* Fourcade, *Rotalispira scarsellai* (Torre) and *Pseudonummoloculina irregularis* (Decrouez and Radoičić) (Слика 20) у највишим нивоима.

Бракични седименти **Јазовника**, као и делтни и алувијални седименти **Снагова** и **Пасковца** палеоценско-еоценске старости створени су на периферном источном делу унутрашњих Динарида – система депозиционих басена створених од кампана (или мастрихта) до еоцена у Хрватској (планина Петрова Гора), Босни и Херцеговини (планине Козара, Просара, Мотајица, Вучјак, Требевица, Мајевица) и северозападној Србији (планина Гучево), управно на СИ-ЈЗ правац конвергенције (*Lužar-Oberiter et al., 2012; Glavaš-Trbić, 2013*).

Постојећа горњокредна карбонатна платформа у области Домане прешла је у домен дубоководне седиментације током сантона, а у области Добраве на граници сантона и кампана. Обележена је релативно наглим преласком из плиткоморске у пелашку средину са таложењем **Домана** и **Добрава** формација (*Glavaš-Trbić, Stejić, 2010; Glavaš-Trbić et al., 2017*). Исталожени су плочасти до танкослојевити лапорасте кречњаци и лапорци који носе планктонске фораминифере хедбергелиде, хетерохелициде и бројне глоботрунканиде: *Globotruncanita elevata* (Brotzen), *Globotruncana arca* (Cushman), *Globotruncana ventricosa* (White), као и ретке иноцерамиде. Поред планктона који носи ове фосиле најгорњи део јединице носи биокласте маргине шелфа - рудисте, колонијалне корале, гастроподe и бентоске фораминифере: *Siderolites charentensis* Neumann, *Marssonella trochus* (d'Orbigny), *Goupillaudina* sp. кампанске старости. Међутим, на локалности реке Домане није се могао потврдити директан прелаз у мастрихтско-палеоценске турбидите (*Bulić et al., 1978*). Како у испитиваној области нису утврђени хемипелагити горњег кампана (*Glavaš-Trbić, 2013*), и зато што преко старијекампанских творевина директно леже мастрихтски седименти, закључено је да се **први циклус таложења** у области завршио током млађег средњег кампана.

Палеогеографске промене су веома уочљиве у повлатним мастрихтским седиментима. Силицикластични до песковито-вапновити седименти Формације **Воћњак** са карбонатним Чланом **Будимлије** (*Glavaš-Trbić et al., 2017; Слика 20*) означавају нови, **други циклус таложења** у овој области; њихов приближни басенски еквивалент северозападно од истраживане области на планини Мајевици су мастрихтски турбидити који навише прелазе у „класични“ палеоцен-еоценски флиш²⁶ (*Čičić, 1968; Bulić et al., 1978*) и који већ припадају **трећем седиментационом циклусу**.

Формација **Воћњака** изграђена је од аренита, вапновитог пешчара до песковитог кречњака (*Kalenić et al., 2015*). У седиментима је нађена обилна бентоска асоцијација бивалвија, гастропода, корала и карактеристични макрофораминифери - орбитоиди и лофузије као што су: *Siderolites calcitrapoides* Lamarck, *Orbitoides media* (d'Archiac), *Hellenocyclina beotica* Reichel (*Sladić- Trifunović, 1972; Pejović, Radoičić, 1978, Glavaš-Trbić, 2013*).

Стратиграфски, између **мајевичког басена** кога карактеришу дубокоморски турбидити Мастрихта и Палеоцена, и **Гучево-дринских**, већином грубозрних седимената, моласа²⁷ еоцена, налазе се седименти **Снагова** старости највишег палеоцена до најнижег еоцена.

²⁶ Флиш – дебела сукцесија углавном детритичних (претежно силицикластичних) моринских дубоководних творевина сиромашних аутохтоном фауном, са карактеристичном сменом слојева различитих гранулометријских својстава.

²⁷ Моласа - представља дебеле секвенце најчешће полимиктних конгломерата и пешчара, затим алевролита односно лапораца који се таложе у предгорним (форланд) басенима током касних фаза орогенезе већ издигнутих планинских венаца, који почињу да се еродују. За разлику од претежно дубоководних флишева који им претходе, моласе се депонују у плиткоморској, делтној до алувијалној средини.

Седименти Снагова су углавном силицикластити, песковити до муљевити са биотурбацијама, који указују на прелазне средине седиментације типа делте, са повременим утицајем плиме и осеке. Седименти **Снагова** и њихови парњаци **формације Пасковац** са алувијалним одликама, на овом простору припадају трећем седиментационом циклусу (*Glavaš-Trbić et al., 2017*).

Формација **Јазовник** је територијално нешто удаљенија у односу на већ поменуте локације (Слика 19). Њу чине вероватно старији палеогени кластично-карбонатни седименти - зеленкасти глинци који прелазе у лапоровити седимент и бракични кречњак. Пронађене су слабо очуване гастроподe које подсећају на *Pyrgulifera pichleri* (Hörnes) што их је прво сврстало у највишу креду (*Bešić, 1948*), док *Yen (1958)* оспорава ове одредбе. Каснија истраживања формације резултирала су проналаском асоцијације микрофосила Charophyta, Discorbidae и Miliolidae. Одређене седиментолошке и палеогеографске сличности са формацијама Пасковца и Снагова су каснијим истраживачима указивале на могућу палеоценску старост формације (*Glavaš-Trbić, Stejić, 2010*).

4. ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА

У оквиру ове докторске дисертације рађена је органска и неорганска геохемијска карактеризација седимената, са планина Гучева и Мајевице (северозападна Србија и североисточна Босна и Херцеговина), који припадају унутрашњим Динаридима. Испитивани седименти се могу поделити на дубокоморске кречњачке (сантон–доњи кампан), плитке морске кластично-карбонатне седimente (мастрихт) и алувијално/делтске силицикластичне седimente (палеоцен–еоцен).

Унутрашњи Динариди представљају комплексан простор са геолошке и геохемијске тачке гледишта. Испитивање овако сложених средина седиментације је од изузетне важности за боље разумевање утицаја тектонских на седиментолошке процесе, порекло седимената и средину таложења. Узорци седимената са планина Гучево са околином (северозападна Србија, унутрашњи Динариди) били су предмет проучавања дужи низ година у оквиру израде формационе Геолошке карте Србије размере 1:50000 (Геолошки завод Србије). Узорци из североисточне Босне и Херцеговине – област Мајевице су прикупљени током израде листа Геолошке карте Србије и Републике Српске (БиХ) размере 1:50000 који је Геолошки завод Србије из Београда радио у сарадњи са Заводом за геолошка истраживања Републике Српске из Зворника (*Glavaš-Trbić et al., 2017*).

Претходним истраживањима овог простора кластична сукцесија Гучева и Подриња је, према садржају кредних фосила утврђених у кречњачким „сочивима“ издвојена као јединица сенонске односно кредне старости (*Mojsilović et al., 1976*).

Главаш-Трбић (2013) је својим испитивањима утврдио да кречњаци у силицикластичној сукцесији представљају карбонатне класте, односно олистолите²⁸ различитих нивоа горње креде, од ценомана до мастрихта у посткредној кластичној јединици, тј. формацији, континенталне средине. Утврђено је да су кречњачки класти распоређени хаотично, без неке правилности. Такође, на самом терену често се налазило да су преко слојева са фосилима млађе горње креде, таложени слојеви старијих горњокредних катова.

Овакво стање није се могло објаснити тектонским процесима који овде нису изражени, већ само преталожавањем старијих стена у оквиру млађе јединице, тј. преталожавањем старијих горњокредних седимената у оквиру млађе посткредне сукцесије²⁹. Због овако сложеног стања на терену, а нарочито због недостатка биостратиграфски значајних фосила у узорцима кластичних стена сукцесије, није било могуће тачно дефинисати депозициону средину стварања и прецизну старост истраживаних творевина. Зато се јавила потреба за свеобухватним геохемијским истраживањем које би обухватило органско-геохемијску анализу растворне органске супстанце, праћену одређивањем биомаркера, и неорганско-геохемијску анализу макро- и микроелемената. Тако би биомаркери као „молекулски фосили“ дали информације о пореклу и степену матурисаности органске супстанце (*Peters et al., 2005a,b*). Карактеристике средине седиментације, као што су палеосалинитет, палеоклима, оксидационо-редукциони услови, дубина воденог стуба, старост истраживаних седимената могуће је дефинисати упоредном анализом параметара добијених испитивањем органског и неорганског дела седимената (*Wronkiewicz, Condie, 1990; Condie, 1993; Cullers, 2000, Peters et*

²⁸ Олистолити - крупни (најчешће m-hm) блокови стена, уложени у млађи седиментни или тектонски комплекс, најчешће као резултат клижења, тектонских покрета или масеног гравитационог транспорта.

²⁹ Посткредна сукцесија - низ седиментних стена који је формиран након кредног периода, током палеогена, неогена или квартара.

al., 2005a,b; Šajnović et al., 2020). Анализа неорганског дела седимената објаснила би њихово порекло (енг. *Provenance*), чиме би се прецизније дефинисао истраживани седиментни простор у оквиру геодинамичке еволуције ширег подручја (Wronkiewicz, Condie, 1990; Condie, 1993; Cullers, 2000; Šajnović et al., 2020). Интензитет утицаја атмосферског деловања на стене (енг. *Weathering*) може бити процењен на основу садржаја макро- и микроелемената, минералошког и литолошког састава.

Детаљна неорганска и органска хемијска анализа седимената до сада није рађена на овим просторима. Она би могла да помогне у расветљавању појединих претпоставки и недоумица које постоје у геолошким круговима у вези са испитиваним подручјем.

У циљу испуњавања постављених циљева, направљен је следећи план рада:

- прикупљање и механичка припрема узорака,
- седиментолошко раздвајање узорака,
- анализа макро- и микрофосила,
- прављење микроскопских препарата везаних стена и анализа микрофосила,
- квалитативно одређивање минералошког састава одабраних седимената рендгенском дифракционом анализом (XRD, енгл. *X-Ray Powder Diffraction*),
- топљење узорака са Na_2CO_3 у циљу превођења макроелемената Si, Al, Ca, Mg, Fe, Ti у растворни облик,
- гравиметријско одређивање силицијума,
- одређивање садржаја макроелемената Al, Ca, Mg, Fe и Ti на атомском апсорпционом спектрофотометру,
- третирање узорака са HClO_4 и HF ради разлагања силиката и превођења Na и K у растворни облик,
- одређивање садржаја Na и K на атомском апсорпционом спектрофотометру,
- микроталасна киселинска дигестија у циљу превођења микроелемената у растворни облик,
- одређивање садржаја микроелемената индукованом куплованом плазмом са оптичким емисионим спектрофотометром (ICP-OES, енгл. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*);
- изоловање битумена, односно растворне органске супстанце екстракцијом по Сокслету (енгл. *Soxhlet*),
- раздвајање растворне органске супстанце хроматографијом на колони на фракцију засићених угљоводоника и фракцију ароматичних угљоводоника;
- одређивање *n*-алкана, изопреноидних алифатичних алкана, терпана, стерана и диастерана гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (GC-MS, енгл. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) на основу фрагментograma јона *m/z* 71 (*n*-алкани), 183 (изопреноиди), 191 (терпани и бензохопани), 217 (стерани), 218 (диастерани) из фракције засићених угљоводоника,

- одређивање полицикличних ароматичних угљоводоника (РАН, супституисани и неспституисани, m/z 178 за фенантрен, m/z 183 за кадален, m/z 192 за метилфенантрене, m/z 202 за флуорантен и пирен, m/z 218 за бензо[*b*]нафтофуране и m/z 219 за ретен) из фракције ароматичних угљоводоника гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (GC-MS),
- израчунавање органско-геохемијских параметара на основу резултата GC-MS анализе.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

5.1. Узорковање и припрема узорака за анализе

Највећи део узорака анализираних у оквиру ове тезе узет је током израде Геолошке карте Србије 1:50000, листови Ваљево 1 и Зворник 1 (*Glavaš-Trbić et al., 2017; Glavaš-Trbić у изради*). Где год је то било могуће, узимани су ситнозрни до финозрни тамни седименти који су могли бити носиоци органске супстанце. Наведене пројекте финансирало је надлежно Министарство Републике Србије.

Испитивани седименти (Слике 19, 20, 21; Табела 5) потичу са различитих локација са територије северозападне Србије (Дрина, Гучево, Јазовник, Пасковац, Добрава, Воћњак) и североисточне Босне и Херцеговине (Снагово и Домана). Досадашња испитивања на овом терену су била ограничена претежно на седиментолошке и палеонтолошке анализе седиментних творевина чиме је утврђено да су старости у распону горња креда-палеоген. Узорковани су дубоководни кречњаци старости сантон-кампан, плиткоморски, кластично-карбонатни седименти мастрихтске старости, глиновито-вапновити седименти вероватне палеоценске старости и силицикластити старости палеоцен-еоцен. Већи број узорака узет је са профила, док су узорци са локације Пасковца узети из бушотине, чија је дубина била 32 метра.

Након узорковања, узорци седимената су осушени на 60 °C у сушницама марке *Binder*. Потом су чељусном дробилицом прво уситњени, а затим млевењем у млину пулверизовани, тј. спрашени до величине зрна пречника 63 μm . За млевење је коришћен млин марке *Fritsch – Germany* са куглама и прстеновима.

На основу утврђене старости различитих кредних јединица, 13 кредних узорака је сврстано у две групе: 7 кредних дубокоморских (ДМ) и 6 кредних плиткоморских (ПМ) седимената. Остали узорци су означени по локалитетима са којих су узети (П1-П52). Списак анализираних узорака, са назначеним формацијама, локалитетима, и стратиграфском припадношћу је дат у табели 5.

а)



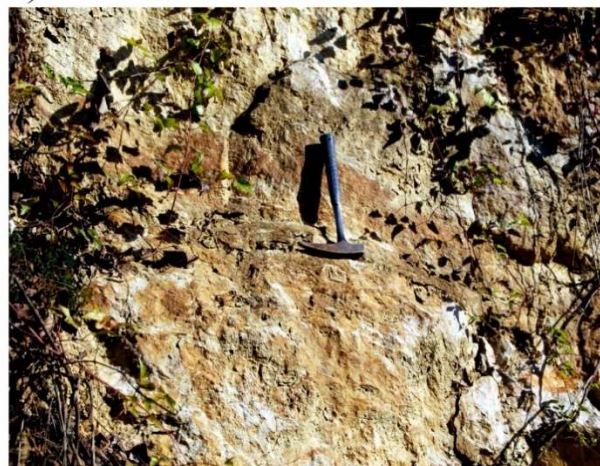
б)



в)



г)



д)



Слика 21. Фотографије са узорковања. а) Локалитет Домана (кречњаци); б) локалитет Пасковац (уочљив капак рудиста); в) локалитет Јазовник (зеленкасти глинци); г) локалитет Гучево (кречњаци и кластити); д) локалитет Снагово (биотурбације).

Табела 5. Списак испитиваних узорака са претпостављеном стратиграфском припадношћу

Формација	Локалитет	Ознака узорка	Средина	Стратиграфска припадност
Домана и Добрава	Домана	ДМ1	дубокоморски	сантон/кампан
	Домана	ДМ2	дубокоморски	сантон/кампан
	Домана	ДМ3	дубокоморски	сантон/кампан
	Домана	ДМ4	дубокоморски	сантон/кампан
	Домана	ДМ5	дубокоморски	сантон/кампан
	Домана	ДМ6	дубокоморски	сантон/кампан
	Добрава	ДМ7	дубокоморски	сантон/кампан
Воћњак	Воћњак	ПМ1	плиткоморски	сантон/кампан
	Воћњак	ПМ2	плиткоморски	сантон/кампан
	Воћњак	ПМ3	плиткоморски	сантон/кампан
	Воћњак	ПМ4	плиткоморски	сантон/кампан
Пасковац	Пасковац	ПМ5	плиткоморски	мастрихт/горњи тријас
	Пасковац	ПМ6	плиткоморски	горњи тријас
Пасковац	Пасковац	П1-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П2-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П3-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П4-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П5-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П6-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П7-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П8-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П9-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П10-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П11-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П12-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П13-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П14-П	континентални	мастрихт*
	Пасковац	П15-П	континентални	мастрихт*
Јазовник	Јазовник	П16-Ј	бракична	?палеоцен
	Јазовник	П17-Ј	бракична	?палеоцен
	Јазовник	П18-Ј	бракична	?палеоцен
	Јазовник	П19-Ј	бракична	?палеоцен
	Јазовник	П20-Ј	бракична	?палеоцен
	Јазовник	П21-Ј	бракична	?палеоцен
	Јазовник	П22-Ј	бракична	?палеоцен
	Јазовник	П23-Ј	бракична	?палеоцен

Наставак табеле 5

Формација	Локалитет	Ознака узорка	Средина	Стратиграфска припадност
Снагово	Снагово	П24-С	континентални	палеоген
	Снагово	П25-С	континентални	палеоген
	Снагово	П26-С	континентални	палеоген
	Снагово	П27-С	континентални	палеоген
	Снагово	П28-С	континентални	палеоген
	Снагово	П29-С	континентални	палеоген
	Снагово	П30-С	континентални	палеоген
	Снагово	П31-С	континентални	палеоген
Пасковац	Дрина	П32-Д	континентални	палеоген
	Дрина	П33-Д	континентални	палеоген
	Дрина	П34-Д	континентални	палеоген
	Дрина	П35-Д	континентални	палеоген
	Дрина	П36-Д	континентални	палеоген
	Дрина	П37-Д	континентални	палеоген
	Дрина	П38-Д	континентални	палеоген
	Дрина	П39-Д	континентални	палеоген
Пасковац	Дрина	П40-Д	континентални	палеоген
	Гучево гробен	П41-Г	континентални	палеоген
	Гучево гробен	П42-Г	континентални	палеоген
	Гучево гробен	П43-Г	континентални	палеоген
	Гучево падина	П44-Г	континентални	палеоген
	Гучево падина	П45-Г	континентални	палеоген
	Гучево падина	П46-Г	континентални	палеоген
	Гучево падина	П47-Г	континентални	палеоген
	Гучево падина	П48-Г	континентални	палеоген
	Воћњак	П49-Г	континентални	палеоген
	Воћњак	П50-Г	континентални	палеоген
	Добрава	П51-Г	континентални	палеоген
	Добрава	П52-Г	континентални	палеоген

* могуће преталожен

5.2. Анализа макро- и микрофосила неvezаних стена

Анализа макро- и микрофосила неvezаних стена подразумева одређивање фосила који се задржавају на ситима величине отвора 1,0 и 0,1 mm. Узорак се хомогенизује у води, а потом се садржај пребацује на сито отвора 1,0 mm испод кога се налази друго сито отвора 0,1 mm. Узорак се испира водом у циљу издвајања чистих фосила. На горњем ситију остају макрофосили који се идентификују голим оком, а на доњем ситију се задржавају микрофосили. Идентификација микрофосила се ради под микроскопом.

5.3. Анализа микрофосила везаних стена

За ово испитивање селектована су 34 узорка стена. Микроскопски препарати направљени су тако што су истањени пресеци стене залепљени везивним средством Канада балзам на провидну стаклену плочицу као основу, а потом покривени другом стакленом плочицом, такозваним покровним стаклом. Тако добијени микроскопски препарати посматрани су на микроскопу ZEISS Axio Imager 2 Pol (Carl Zeiss AG, Baden-Württemberg, Germany) са пропуштеном светлошћу (Слика 22). Окулар са троструким увећањем је коришћен за основно посматрање пресека микрофосила у препаратима, док је десетоструко увећање коришћено за детаљно посматрање, како би се што прецизније могле дефинисати врсте микрофлоре и микрофауне.



Слика 22. Поларизациони микроскоп „Carl Zeiss“.

5.4. Одређивање минералошког састава рендгенском дифракционом анализом (XRD)

Неколико одабраних седимената анализирано је рендгенском дифракционом анализом. Добијен је квалитативан и семиквантитативан минералошки састав узорака најраспрострањенијих минерала који су наведени по редоследу заступљености. Минералошки састав одређен је на дифрактометру *Philips PW 1710*, коришћењем Cu-K α зрачења ($\lambda = 1,54184$ Å). Препарати за снимање су направљени у виду насумично оријентисаних прашкастих узорака. Почетни угао снимања је био $4^{\circ}2\theta$, а крајњи $70^{\circ}2\theta$ са кораком од $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$. Јачина струје цеви је подешена на 30 mA, напон на 40 kV, а R/C је 4/2 (*Soil Survey Staff, 2011*). Минералошки састав рендгенском дифракционом анализом (XRD) је одређиван у лабораторијама Пољопривредног факултета у Београду.

Минерални састав је одређен квалитативно уз помоћ литературе (*Мухеев, 1957*) и на основу базе података *RRUFF* (<https://rruff.info/>).

5.5. Одређивање садржаја макроелемената

Припрема узорака за одређивање макроелемената је подразумевала разарање узорака са топитељем Na_2CO_3 , али је примењено и разлагање са HF за одређивање Na и K .

Садржај SiO_2 је одређен гравиметријски по прилагођеном поступку Kolthoff, Sandell (1952). У платинску теглицу је одмерено на аналитичкој ваги око $0,5 \text{ g} \pm 0,2 \text{ mg}$ узорка и додато $7,0 \text{ g}$ топитеља Na_2CO_3 . Топљење је трајало један сат на температури од 1000°C . По хлађењу, садржај теглице пренет је квантитативно са 150 cm^3 вруће воде у порцеланску шољу. Она је поклопљена сахатним стаклом, па је додато 20 cm^3 концентроване HCl . По завршетку бурне реакције и разлагању „колача“, порцеланске шоље су остављене на решоу на ниској температури да се раствор упари до сува. Тако се издваја нерастворна метасилицијумова киселина као крајњи производ полимеризације ортосилицијумове киселине. Како се потпуна нерастворљивост силицијумове киселине у минералним киселинама постиже тек кад се она делимично дехидратише, поклопљене порцеланске шоље су остављене 1 сат у сушници на 110°C . Евентуално настале нерастворне соли (базни хлориди тровалентних метала) су уклоњене додавањем 5 cm^3 концентроване HCl у суви остатак. Потом је у порцеланске шоље додато 100 cm^3 вруће воде, садржај је загреван уз мешање, па потом процеђен кроз квантитативно цедило средње густине. Филтрат је квантитативно пренет у нормални суд од 250 cm^3 и одатле мерен садржај **Al, Ca, Mg, Fe и Ti** на атомском апсорпционом спектрофотометру (AAS) модел Perkin – Elmer 4000.

На цедилу је остао хидрогел силицијумове киселине који је прво испран 3 пута врућим раствором разблажене хлороводоничне киселине (1 cm^3 конц. HCl : 100 ml H_2O) да би се спречила пептизација силицијумове киселине. Потом је талог испран врућом водом до негативне реакције на хлориде, осушен и жарен у пећи на 1000°C . По завршеном жарењу и хлађењу у ексикатору, измерена је маса платинске теглице са жареним SiO_2 . Жарени SiO_2 овлажен је са неколико капи дестиловане воде, додата је једна кап концентроване H_2SO_4 и концентрована HF до половине теглице. Садржај теглице је упарен до сува, опет жарен на 1000°C и на крају је теглица измерена након хлађења у ексикатору. Тако је уклоњен настали SiF_4 , а разлика у маси телице са жареним SiO_2 и празне теглице је заправо маса SiO_2 изражена у грамама.

Натријум и калијум нису могли бити измерени из претходно описане припреме због додатог топитеља Na_2CO_3 , па је припрема за њихово мерење урађена разлагањем силиката са HF . У платинску или златну теглицу одмерено је на аналитичкој ваги око $0,1 \text{ g} \pm 0,2 \text{ mg}$ узорка и додато 1 cm^3 концентроване HClO_4 и концентроване HF до половине теглице. Садржај теглице је на решоу упарен скоро до сува, а затим је још двапут поновљено додавање концентроване HF . По упаравању до сува и престанку издвајања белих пара додато је је $1\text{--}2 \text{ cm}^3$ концентроване HCl и мало дестиловане воде, и потом је квантитативно пренет садржај теглице у нормални суд од 50 cm^3 . Из тог раствора мерени су **Na** и **K** на атомском апсорпционом спектрофотометру (AAS) модел Perkin - Elmer 4000.

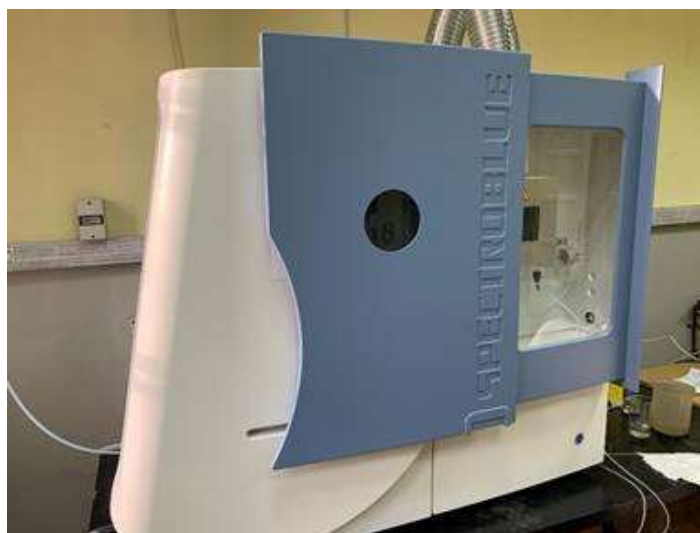
Целокупан поступак одређивања садржаја макроелемената је обављен у лабораторијама Геолошког завода Србије.

5.6. Одређивање садржаја микроелемената

Припрема узорака за анализу микроелемената базирана је на методи описаној у раду Perunović et al., 2015. Измерено је на аналитичкој ваги око $0,2 \text{ g} \pm 0,2 \text{ mg}$ узорка, а затим разлагано са смешом четири концентроване киселине: 15 cm^3 HCl (37 %), 4 cm^3 HNO_3 (65 %), 3 cm^3 H_3PO_4 (85 %) и 1 cm^3 HF (50 %) у микроталасној пећи модел ETHOS Easy, Milestone, Italy. Температура микроталасне пећи од 220°C постигнута је за 15 минута, а потом је та температура одржана следећих 20 минута, након чега је систем охлађен.

Због постојања могућности да се кварцни инјектор оштети малим количинама заостале флуороводоничне киселине у припремљеним узорцима, било је потребно неутралисати киселину пре мерења. То је учињено у микроталасној пећи са 0,4 g H_3BO_3 на температури од 190 °C, која је достигнута током 15 минута. Та температура је задржана 5 минута, а потом је уследило хлађење.

После квантитативног преношења у нормалне судове од 50 cm³ одређени су микроелементи индукованом куплованом плазмом са оптичким емисионим спектрофотометром, *SPECTROBLUE FMT 36*, који је опремљен са CCD детектором, кварцном бакљом и кварцним инјектором (Слика 23, ICP-OES).



Слика 23. ICP-OES, SPECTROBLUE FMT 36 инструмент.

Сви анализирани узорци на микро- и макроелементе припремљени су у дупликату, а у раду су дате средње вредности. Мерења су контролисана помоћу сертификованог референтног материјала *NCS DC 73307 Stream Sediment* који је припремљен на исти начин као и узорци, а који је сертификовала кинеска компанија *China National Analysis Center for Iron and Steel*. Целокупан поступак одређивања садржаја микроелемената је обављен у лабораторијама Геолошког завода Србије.

5.7. Изоловање битумена екстракцијом по Сокслету (Soxhlet)

Растворна органска супстанца, тј. битумен из узорака седимената изолована је екстракцијом по Сокслету (Слика 24, енг. *Soxhlet*) азеотропном смешом метанола и дихлорметана (88 % CH_2Cl_2 + 12 % CH_3OH , Т.К. 37 °C). Екстракција је трајала око 36 сати. Због евентуалог присуства елементарног сумпора у узорцима, у екстракциону смешу додате су одмашћене бакарне плочице. Вишак растварача је по завршеној екстракцији уклоњен на ротационом вакуум-упаривачу, а растворна органска супстанца је квантитативно пренета помоћу Пастерове пипете из балона у веггласе већ устаљене масе. По испаравању растварача на собној температури, маса веггласа устаљена је сушењем у ексикатору. Разлика у маси веггласа са осушеним екстрактом и празног веггласа представља масу растворне органске супстанце, односно битумена.



Слика 24. Екстракција по Сокслету.

5.8. Раздвајање битумена хроматографијом на колони

Хроматографијом на колони, тј стубу, растворна органска супстанца (битумен) је раздвојена на фракције засићених и ароматичних угљоводоника. „Паковање“ стаклених колоне са тefлонском славином (Слика 25) подразумевало је формирање хроматографског стуба. Прво је на дно колоне стављен одмашћен комадић вате (испан *n*-хексаном). Затим је колона „пакована“ са адсорбенсима активираним на 180 °C. Силика-гел (SiO_2) је у колону унет у виду суспензије у *n*-хексану, а потом је додат алуминијум-триоксид (Al_2O_3). Потребна количина силика-гела и алуминијум-триоксида израчуната је за сваки узорак према количини изолованог битумена: на 10,0 mg битумена коришћено је 2,25 g SiO_2 и 1,65 g Al_2O_3 .

Битумен је растворен у веггласу у малој количини хлороформа (CHCl_3), вишак растварача упијен је веома малом количином силика-гела и све је остављено да се осуши на ваздуху. Узорак адсорбован на силика-гелу је пребачен у колону. Елуенти су били *n*-хексан ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$) за фракцију засићених угљоводоника и бензен (C_6H_6) за ароматичну фракцију. Према количини изолованог битумена, одређене су количине елуената: 10,0 mg битумена елуирано је са 25 ml *n*-хексана и 38,5 ml бензена. Елуенти су прихваћени у одговарајуће балоне са округлим дном. Вишак растварача обе фракције упарен је на ротационом вакуум-упаривачу на малу запремину која је квантитативно Пастеровом пипетом преношена у одговарајуће пеницилинске бочице устаљене масе помоћу *n*-хексана. Пошто је вишак растварача из пеницилинских бочица испарио на ваздуху, бочице су одложене у екдикатор до устаљивања масе. Потом су засићена и ароматична фракција сваког узорка из пеницилинки пренете малим порцијама *n*-хексана микропипетом у вијале, односно инсерте устаљене масе. По испаравању растварача из њих и устаљивања масе сушењем у екдикатору, обе фракције узорка су биле спремне за мерење, а потом и за анализу на гасномасеном спектрометру.



Слика 25. Раздвајање битумена хроматографијом на колони.

5.9. Гаснохроматографско-масеноспектметријска анализа (GC-MS)

Засићена и ароматична фракција, анализирани су на *Agilent 7890A GC* гасном хроматографу куплованом на *Agilent 5975C* масеном селективном детектору (70 eV, јонски извор: 230 °C, Слика 26). Колона (*HP5-MS* капиларна колона, 30 m x 0,25 mm, хелијум носећи гас 1,5 cm³/min) је загревана од 80 °C до 300 °C брзином од 2 °C/min, а постигнута температура од 300 °C задржана је у трајању од 20 минута. Затим је температура са 300 °C подигнута на 310 °C брзином од 10 °C/min. Финална температура је задржана један минут.

Из добијених хроматограма засићене и ароматичне фракције, пратећи одговарајуће фрагментограме јона или директно из хроматограма укупне јонске струје (TIC — Total Ion Current), анализирани су и идентификовани индивидуални пикови њиховим поређењем са литературним подацима (*Philp, 1985; Peters et al., 2005a,b; Stojanović et al, 2007; Burazer et al., 2021*) и библиотеком NIST5a. За анализу једињења из засићене фракције коришћени су следећи фрагментограми: m/z 71 (*n*-алкани и изопреноиди), m/z 127 (рачvasti алкани), m/z 191 (терпани и бензохопани) и m/z 217 (стерани).

За анализу једињења ароматичне фракције коришћени су фрагментограми јона: m/z 178 (фенантрен), m/z 183 (кадален), m/z 191 (бензохопани), m/z 192 (метилфенантрени), m/z 202 (флуорантен и пирен), m/z 218 (бензо[b] нафтофурани) и m/z 219 (ретен).



Слика 26. Гаснохроматографско-масеноспектрометријски систем
Agilent 7890A GC - Agilent 5975C MS.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

6.1. Геохемијске карактеристике седимената горње креде и палеогена (северозападна Србија и североисточна Босна и Херцеговина): импликације за порекло, палеоклиму и атмосферско деловање на стене

6.1.1. Садржај макроелемената

У већини узорака из креде (формације Воћњак, Добрава и Домана, Табела 6) најзаступљенији елемент је калцијум. У дубокомаринским седиментима просечна вредност садржаја СаО је већа у поређењу са плиткомаринским седиментима (Табела 6). То се посебно односи на узорке ПМ3 и ПМ4 (Табела 6) у којима је садржај SiO₂ преко 50 % (Табела 6). Садржај калцијума у испитиваним седиментима из креде су далеко изнад просечних вредности за горњу континенталну кору (*Taylor, McLennan, 1985*) и просечне концентрације елемената након архајског периода (*Taylor, McLennan, 1985, 1995*).

Зависност макрокомпоненти SiO₂, Fe₂O₃, MgO, K₂O и TiO₂ од Al₂O₃ приказана је на слици 27. Статистички значајна позитивна корелација ($r > 0,80$) је добијена за узорке кредне старости. То указује да су силицијум, гвожђе, магнезијум, калијум и титан у маринским седиментима креде налазе у облику алумосиликата и да су везани за глиновиту копнену компоненту (шејл).

Табела 6. Садржај макроелемената изражен у облику оксида и губитак жарењем (LOI)

Узорци		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	LOI (%)
	Креда										
Добрава и Домана	ДМ1	1,19	0,16	0,17	0,32	53,71	0,01	0,04	0,02	0,04	43,16
	ДМ2	7,88	0,95	0,23	0,30	49,15	0,02	0,13	0,03	0,03	39,81
	ДМ3	3,46	0,66	0,30	0,46	52,17	0,02	0,11	0,02	0,02	41,78
	ДМ4	1,67	0,57	0,62	0,60	52,91	0,04	0,07	0,02	0,02	42,24
	ДМ5	2,01	0,38	0,45	0,30	52,91	0,07	0,06	0,01	0,03	42,35
	ДМ6	0,91	0,25	0,22	0,25	54,30	0,14	0,05	0,02	0,02	43,42
	ДМ7	40,35	11,42	4,34	1,24	18,14	0,21	3,19	0,33	0,08	18,11
	Мин.	0,91	0,16	0,17	0,25	18,14	0,01	0,04	0,01	0,02	18,11
	Макс.	40,35	11,42	4,34	1,24	54,30	0,21	3,19	0,33	0,08	43,42
	П.В.	8,21	2,05	0,90	0,49	47,61	0,07	0,52	0,06	0,03	38,70
Воћњак	ПМ1	3,58	0,82	0,70	0,42	51,66	0,04	0,10	0,04	0,02	41,93
	ПМ2	27,03	5,86	3,59	0,54	31,68	0,06	0,76	0,22	0,05	27,52
	ПМ3	52,93	9,88	4,01	0,62	13,08	0,11	1,38	0,36	0,13	15,05
	ПМ4	53,65	7,45	2,52	0,70	16,38	0,44	0,89	0,46	0,11	14,96
	ПМ5	32,12	1,53	1,80	0,30	32,76	0,04	0,11	0,06	0,05	27,18
	ПМ6	21,02	3,65	1,63	0,43	38,95	0,01	0,41	0,17	0,07	32,32
	Мин.	3,58	0,82	0,70	0,30	13,08	0,01	0,10	0,04	0,02	14,96
	Макс.	53,65	9,88	4,01	0,70	51,66	0,44	1,38	0,46	0,13	41,93
	П.В.	31,72	4,86	2,37	0,50	30,75	0,12	0,61	0,22	0,07	26,49

Наставак табеле 6

		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	LOI (%)
Мастрихт*											
Пасковац	П1-П	4,03	0,86	0,63	0,41	51,02	0,04	0,11	0,04	0,03	41,27
	П2-П	49,09	8,17	4,42	0,44	18,97	0,08	0,94	0,40	0,06	16,78
	П3-П	47,37	6,40	3,31	0,41	21,28	0,07	0,78	0,44	0,09	17,98
	П4-П	11,32	1,99	2,01	1,32	45,07	0,06	0,26	0,11	0,07	36,91
	П5-П	35,99	7,01	4,30	0,50	26,10	0,12	0,82	0,27	0,06	23,35
	П6-П	52,47	16,80	6,23	2,17	3,77	0,14	2,35	0,63	0,06	11,42
	П7-П	62,22	9,70	3,04	0,77	8,09	0,06	1,03	0,61	0,08	10,54
	П8-П	52,43	17,10	5,94	1,84	4,69	0,13	2,27	0,60	0,05	11,44
	П9-П	38,65	6,81	4,83	0,54	24,13	0,04	0,74	0,58	0,16	21,46
	П10-П	57,59	21,75	3,41	1,06	1,49	0,18	2,65	0,76	0,02	8,55
	П11-П	56,32	16,53	4,80	1,55	4,18	0,13	2,37	0,65	0,05	10,04
	П12-П	25,80	3,97	3,07	1,24	34,77	0,03	0,34	0,57	0,12	29,17
	П13-П	49,49	17,68	6,67	2,37	5,09	0,14	2,71	0,60	0,06	11,87
	П14-П	50,62	16,44	6,24	2,37	6,31	0,12	2,28	0,56	0,06	12,01
	П15-П	53,45	16,18	3,98	1,57	5,34	0,11	1,81	0,60	0,06	11,66
	<i>Мин.</i>	4,03	3,97	3,04	0,54	1,49	0,03	0,34	0,56	0,02	8,55
	<i>Макс.</i>	62,22	21,75	6,67	2,37	34,77	0,18	2,71	0,76	0,16	29,17
	<i>Прос.</i>	43,12	14,30	4,82	1,55	9,79	0,11	1,86	0,62	0,07	13,82
?Палеоцен											
Јазовник	П16-Ј	17,66	7,21	2,02	1,11	35,17	0,07	1,75	0,18	0,07	31,18
	П17-Ј	37,71	13,53	3,38	1,61	14,79	0,12	3,06	0,47	0,05	17,52
	П18-Ј	54,45	18,73	4,06	2,10	1,29	0,15	4,75	0,64	0,05	5,96
	П19-Ј	14,93	5,14	1,69	0,89	38,20	0,05	1,17	0,14	0,13	33,38
	П20-Ј	31,69	11,20	2,76	1,65	20,47	0,11	2,71	0,32	0,06	21,34
	П21-Ј	55,32	17,73	4,43	1,97	1,36	0,15	4,36	0,56	0,09	6,63
	П22-Ј	9,89	3,99	1,23	0,70	42,92	0,03	0,88	0,09	0,12	36,67
	П23-Ј	5,93	2,05	0,82	0,60	48,17	0,03	0,42	0,05	0,05	39,68
	<i>Мин.</i>	5,93	2,05	0,82	0,60	1,29	0,03	0,42	0,05	0,05	5,96
	<i>Макс.</i>	55,32	18,73	4,43	2,10	48,17	0,15	4,75	0,64	0,13	39,68
	<i>П.В.</i>	28,45	9,94	2,55	1,33	25,29	0,09	2,39	0,31	0,08	24,05
Палеоген											
Снагово	П24-С	80,01	11,00	2,57	0,26	0,35	0,10	1,16	0,48	0,03	3,87
	П25-С	88,23	4,64	2,98	0,19	0,31	0,06	0,50	0,23	0,12	1,99
	П26-С	92,54	4,13	1,25	0,15	0,21	0,05	0,50	0,21	0,04	1,37
	П27-С	91,98	4,33	0,96	0,12	0,32	0,05	0,62	0,28	0,03	1,51
	П28-С	61,25	16,99	4,91	1,19	1,38	0,16	1,72	0,63	0,10	8,92
	П29-С	91,62	4,43	1,33	0,11	0,22	0,04	0,66	0,22	0,03	1,56
	П30-С	57,96	12,68	5,86	1,77	2,85	0,11	1,46	0,49	0,14	11,23
	П31-С	67,79	13,54	4,30	0,55	2,23	0,13	0,35	0,54	0,08	6,82
	<i>Мин.</i>	57,96	4,13	0,96	0,11	0,21	0,04	0,35	0,21	0,03	1,37
	<i>Макс.</i>	92,54	16,99	5,86	1,77	2,85	0,16	1,72	0,63	0,14	11,23
	<i>П.В.</i>	78,92	8,97	3,02	0,54	0,98	0,09	0,87	0,38	0,07	4,66

Наставак табеле 6

		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	LOI (%)
Дрина	ПЗ2-Д	63,61	21,78	1,67	0,69	0,42	0,17	2,44	0,70	0,01	7,56
	ПЗ3-Д	65,61	20,87	1,53	0,41	0,86	0,13	1,69	0,64	0,02	6,61
	ПЗ4-Д	69,53	19,01	1,15	0,40	0,51	0,08	0,87	0,61	0,03	6,08
	ПЗ5-Д	76,03	13,66	1,76	0,32	0,48	0,04	0,79	0,52	0,11	4,76
	ПЗ6-Д	68,82	7,87	5,14	0,28	5,69	0,01	0,44	0,40	0,08	9,02
	ПЗ7-Д	78,78	7,85	1,47	0,34	3,09	0,19	1,24	0,27	0,03	4,85
	ПЗ8-Д	53,53	5,08	1,07	0,60	19,34	0,17	1,01	0,16	0,16	17,26
	ПЗ9-Д	72,34	9,57	3,83	0,56	3,57	0,09	1,27	0,33	0,06	6,31
	П40-Д	62,99	17,38	2,80	1,29	2,15	0,17	2,24	0,57	0,03	7,66
	Мин.	53,53	5,08	1,07	0,28	0,42	0,01	0,44	0,16	0,01	4,85
	Макс.	76,03	20,87	5,14	1,29	19,34	0,19	2,44	0,70	0,16	17,26
	П.В.	67,91	13,67	2,27	0,54	4,01	0,12	1,33	0,47	0,06	7,79
Гучево	П41-Г	75,24	15,38	0,83	0,36	0,50	0,12	0,95	0,68	0,02	5,04
	П42-Г	75,24	14,69	1,00	0,33	0,53	0,11	0,90	0,66	0,02	5,17
	П43-Г	72,11	14,29	3,35	0,42	1,14	0,11	1,21	0,56	0,02	5,54
	П44-Г	82,65	6,70	3,14	0,91	1,21	0,18	0,92	0,36	0,07	3,11
	П45-Г	53,44	17,61	6,89	0,66	6,25	0,17	2,25	0,50	0,06	10,68
	П46-Г	44,35	4,95	3,18	0,38	24,31	0,04	0,38	0,27	0,18	20,89
	П47-Г	82,68	9,84	1,57	0,33	0,22	0,11	0,68	0,49	0,04	3,42
	П48-Г	79,24	10,94	3,18	0,28	0,42	0,10	0,74	0,54	0,02	4,03
	П49-Г	82,83	8,48	2,40	0,38	0,33	0,09	0,90	0,44	0,09	3,32
	П50-Г	80,69	7,44	2,01	0,53	2,00	0,10	0,84	0,37	0,04	4,72
	П51-Г	85,65	6,23	1,59	0,29	0,95	0,07	0,62	0,24	0,04	2,62
	П52-Г	79,81	9,30	1,64	0,66	0,87	0,06	1,39	0,60	0,02	3,03
	Мин.	44,35	4,95	0,83	0,28	0,22	0,04	0,38	0,24	0,02	2,62
	Макс.	85,65	17,61	6,89	0,91	24,31	0,18	2,25	0,68	0,18	20,89
	П.В.	74,49	10,49	2,56	0,46	3,23	0,11	0,98	0,48	0,05	5,96
UCC		65,9	15,2	4,5	2,2	4,2	3,9	3,4	0,1	0,1	-
PAAS		62,8	18,9	6,5	2,2	1,3	1,2	3,7	0,1	0,1	-

Легенда: * - могуће преталожен; **LOI** (енг. *Loss of Ignition*) - губитак жарењем на 1000 °C, **ДМ** – дубокомарински седименти, **ПМ** – плиткомарински седименти, **П1-П15** – седименти креда/палеоген, **П16-П52** – седименти палеогена, **Мин.** – минимум, **Макс.** – максимум, **П.В.** – просечна вредност **UCC** – просечне вредности за горњу континенталну кору (Taylor, McLennan, 1985), **PAAS** – просечне концентрације елемената након архајског периода, Taylor, McLennan, 1985, 1995).

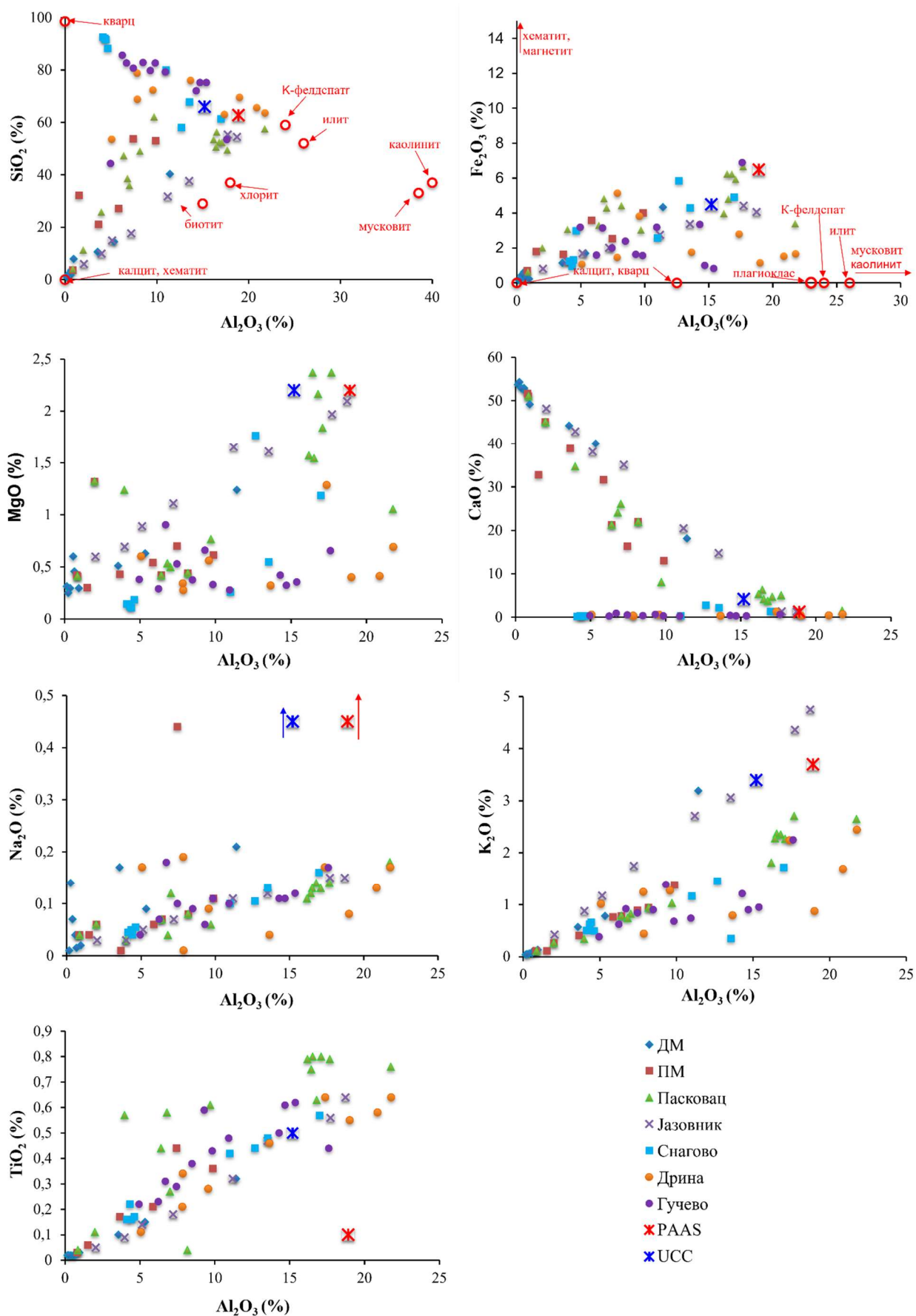
С друге стране, СаО негативно корелише са Al_2O_3 , а позитивно са LOI ($r > 0,998$) (Слика 28). Овај резултат, као и недостатак корелације између Са и Mg, указује да калцијум није силикатног, већ да је карбонатног порекла.

Узорак ДМ7 знатно се разликује по хемијском саставу од осталих дубокомаринских узорака. Наиме, њега карактеришу релативно високи садржаји SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и K_2O који указују на теригени утицај, односно већи допринос силикатних минерала. У свим испитиваним дубокомаринским кредним седиментима K_2O је заступљенији од Na_2O (Табела 6).

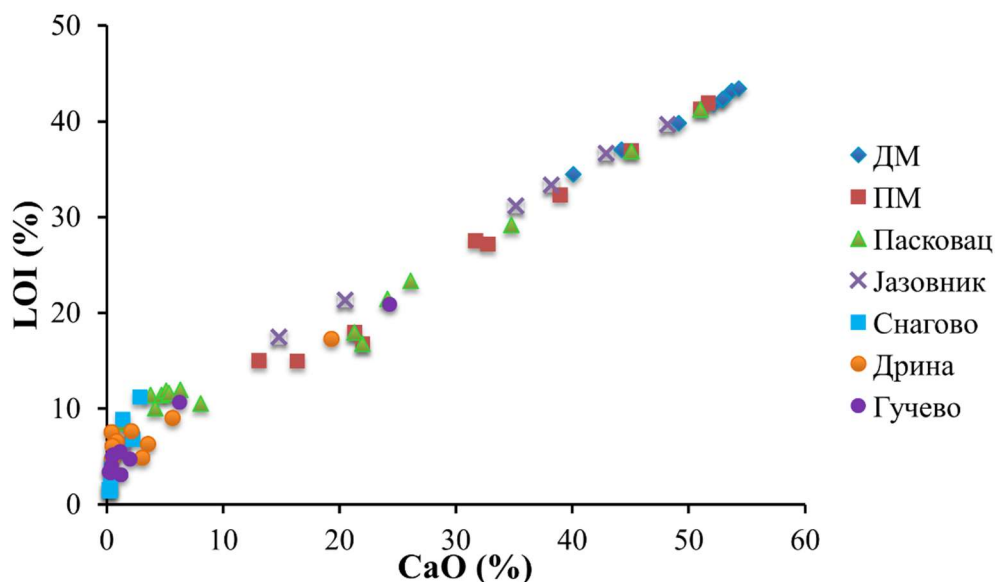
Седименти са локалитета Дрина, Гучево и Снагово (П24-С до П52-Г) у поређењу са седиментима креде, имају веће садржаје Si, Al, Fe, Ti који су силикатног, копненог порекла. Последично, садржаји калцијума и губитка жарењем су нижи у седиментима ових локалитета него у седиментима креде (Табела 6). У поменутим седиментима најзаступљенији елемент је силицијум, са садржајем SiO_2 већим од 50% (Табела 6). Једини изузетак је узорак П46-Г (44,35 % SiO_2). Поред наведеног, за узорке са локалитета Дрина, Гучево и Снагово утврђено је да између садржаја SiO_2 и Al_2O_3 постоји негативна корелација (Слика 27). То указује да силицијум у овим узорцима није у форми алумосиликата, већ се налази у облику кварца. Већина ових узорака има веће садржаје SiO_2 у односу на његов просечни садржај у горњој континенталној кори (UCC, Табела 6, Слика 27). Просечни садржај SiO_2 у горњој континенталној кори зависи од литературног навода и креће се од 60,2 % (Clarke, 1989) до 67,97 % (Gao et al. 1998). Међутим, аутори се најчешће реферишу на вредности PAAS и UCC (Табела 6, Taylor, McLennan, 1985) које су приказане на слици 27.

У узорцима са локалитета Пасковац и Јазовник садржај SiO_2 је променљив и креће се у нешто ширем опсегу од 4,03% до 62,22% у седиментима Пасковца, односно 5,93% до 55,32% у седиментима Јазовника (Табела 6).

У свим испитиваним узорцима најсличнији и најуједначенији је садржај Na_2O (Табела 6). Он се креће од 0,01% до 0,44 % за узорке креде, док је у узорцима са локалитета Пасковац, Јазовник, Снагово, Дрина и Гучево садржај Na_2O нижи и налази се у ужем опсегу, од 0,01 % до 0,19 %. Ове вредности су доста ниже у односу на просечни садржај Na_2O у горњој континенталној кори (3,89 %; Taylor, McLennan, 1985).

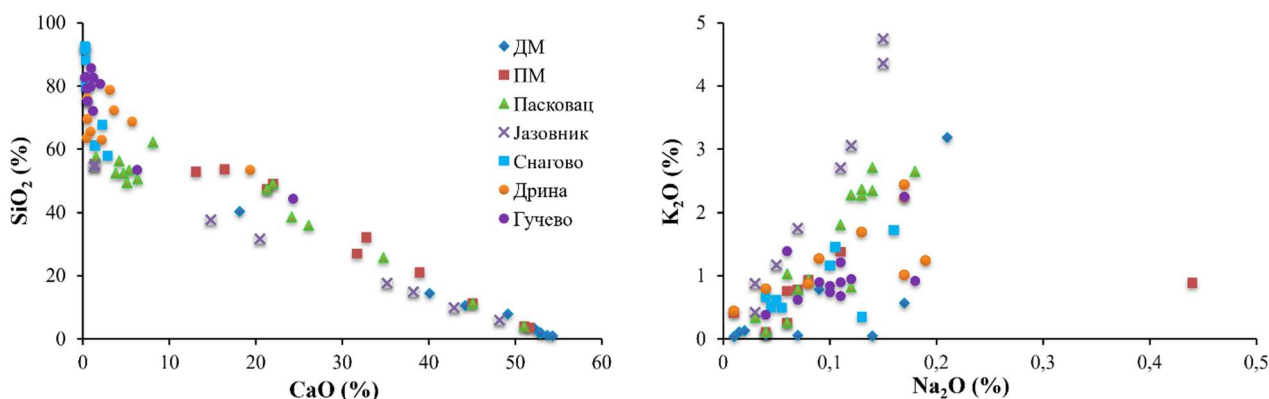


Слика 27. Зависност садржаја оксида макроелемената SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 од Al_2O_3 са назначеним UCC и PAAS вредностима.



Слика 28. Корелациони дијаграм губитка жарењем (LOI) са CaO.

Садржај K_2O у узорцима креде је од 0,04 % до 3,19 % и од 0,34 % до 2,71 % у узорцима са локалитета Пасковац, Јазовник, Снагово, Дрина и Гучево (Табела 6), док је просечни садржај K_2O према UCC вредностима 3,39 % (Taylor, McLennan, 1985). У свим узорцима садржај K_2O је већи од Na_2O , али је то мање изражено код узорака креде (Слика 29).



Слика 29. Дијаграми SiO_2 vs. CaO и K_2O vs. Na_2O .

Приметно је да се седименти са локалитета Јазовник знатно разликују по садржају макрокомпонената од седимената са других локалитета. Садржај макроелемената у узорцима овог локалитета варира у широком опсегу (Табела 6). Тако SiO_2 преовлађује у узорцима П17-Ј, П18-Ј, П20-Ј и П21-Ј, при чему узорци П18-Ј и П21-Ј садрже више од 50 % SiO_2 . У узорцима П16-Ј, П19-Ј, П22-Ј и П23-Ј главна компонента је CaO (Табела 6). Само код ове групе узорака постоји статистички значајна корелација SiO_2 , Na_2O и K_2O са Al_2O_3 ($r > 0,99$, за сваки пар посебно), што указује да се ови елементи налазе у облику алумосиликата. Додатно, у овој групи узорака је примећена и значајна позитивна корелација између K_2O и Na_2O ($r > 0,99$, Слика 29).

6.1.2. Садржај микроелемената

У Табели 7 дате су концентрације одређених микроелемената у испитиваним узорцима, као и њихове вредности у горњој континенталној кори (UCC) и вредности просечних концентрација елемената након архајског периода (PAAS, Taylor, McLennan, 1985, 1995).

Одабрани микроелементи су добри индикатори порекла, тектонске активности, палеоклиме, палеосалинитета и редокс услова који су постојали приликом стварања седимента, као и атмосферског деловања на стене и минерале.

Табела 7. Садржај микроелемената (ppm) и сумпора (ppm)

Узорак	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Rb	Sr	V	S
Креда										
ДМ1	37	17	<3,0	11	<1,1	12	<2,0	269	3,04	70
ДМ2	33	58	<3,0	19	2,9	14	3,1	377	3,29	79
ДМ3	154	57	<3,0	19	2,2	12	2,0	442	4,34	154
ДМ4	434	48	10,3	18	2,8	55	2,0	234	11,9	313
ДМ5	353	62	5,1	23	<1,1	27	2,0	304	6,91	618
ДМ6	99	69	<3,0	18	1,2	12	<2,0	189	3,08	135
ДМ7	12	188	8,2	65	13,5	47	66,8	262	63,7	56
Мин.	12	17	<3,0	11	<1,1	12	<2,0	189	3,08	56
Макс.	434	188	10,3	65	13,5	55	66,8	442	63,7	618
П.В.	160	71	-	25	3,4	25	11,1	297	13,8	204
ПМ 1	7,7	54	<3,0	23	<1,1	16,3	2,0	455	16,3	175
ПМ 2	22,7	101	3,1	46	7,1	23,7	19,4	209	64,1	58
ПМ 3	9,1	229	7,5	79	8,6	54,5	31,7	97	36,7	113
ПМ 4	6,7	125	3,4	84	2,2	20,8	21,8	250	35,2	57
ПМ 5	23,7	59	3,3	44	6,1	23,4	3,5	115	19,8	9960
ПМ 6	12,1	98	6,6	147	4,1	28,8	14,1	242	33,4	10
Мин.	6,7	54	<3,0	23	<1,1	16,3	2,0	97	16,3	10
Макс.	23,7	229	7,5	147	8,6	54,5	31,7	455	64,1	9960
П.В.	13,7	111	4,2	70	4,8	27,9	15,4	228	34,3	1729
Мастрихт*										
П1-П	18,4	125	0,131	31	1,15	17,7	3,7	202	21,6	150
П2-П	12,8	185	8,18	139	4,48	41,1	27,7	98,2	48,8	369
П3-П	22,3	162	14,5	121	5,53	36,3	21,6	175	50,5	5236
П4-П	10,4	79,9	2,22	66	1,91	25,6	8,6	295	19,1	3368
П5-П	12,7	150	4,53	119	6,91	47,1	22,2	151	36,6	154
П6-П	11,6	345	14,1	124	21,1	66,1	76,6	90	83,6	10800
П7-П	13,8	199	19,1	148	5,50	48,9	29,7	94	39,5	8403
П8-П	11,5	322	11,6	115	21,8	60,9	78,1	103	79,2	11185
П9-П	11,9	154	8,2	131	4,53	41,0	21,9	140	36,9	874
П10-П	18,6	378	13,2	178	34,6	48,1	99,2	87	122,0	9940
П11-П	12,6	348	11,8	139	21,9	55,0	76,6	91	80,5	10255
П12-П	10,1	129	8,2	161	4,38	24,5	10,9	240	24,6	5640
П13-П	10,7	342	13,5	129	29,2	71,2	85,4	110	89,5	10925
П14-П	9,5	317	13,9	121	20,9	75,4	74,8	117	77,6	9315
П15-П	13,1	305	17,7	140	21,6	68,2	62,5	127	82,5	10235
Мин.	10,1	129	8,2	115	4,38	24,5	10,9	87	24,6	150
Макс.	18,6	378	19,1	178	34,6	75,4	99,2	240	122,0	11185
П.В.	12,3	284	13,1	138,6	18,6	55,9	61,6	120	71,6	6457

Наставак табеле 7

Узорак	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Rb	Sr	V	S
Палеоцен										
П16-Ј	7,8	76	3,1	42	3,6	24,1	52,2	105	27,4	86
П17-Ј	9,7	154	7,5	67	12,7	37,9	105,1	109	50,4	68
П18-Ј	21,9	194	12,8	103	10,1	44,8	124,8	55	67,2	44
П19-Ј	5,5	77	<3,0	17	3,6	18,8	39,9	187	14,9	67
П20-Ј	6,0	110	4,7	32	5,7	26,7	90,5	129	36,7	1078
П21-Ј	6,4	197	7,3	59	15,7	33,1	138,1	62	51,2	36
П22-Ј	3,8	44	<3,0	<10	2,8	10,8	29,1	207	16,2	62
П23-Ј	1,7	38	<3,0	<10	1,7	7,49	13,8	265	5,4	85
Мин.	1,7	38	<3,0	<10	1,7	7,49	13,8	55	5,4	36
Макс.	21,9	197	12,8	103	15,7	44,8	138,1	265	67,2	1078
П.В.	7,9	111	5,0	41	7,0	25,46	74,2	140	33,7	191
Палеоген										
П24-С	6,0	289	10,6	205	22,5	41,3	28,4	123	135	13
П25-С	108,0	272	8,9	210	4,3	45,3	13,1	104	68,8	104
П26-С	0,9	211	5,5	73	5,3	28,1	11,2	102	37,9	27
П27-С	3,9	235	9,9	143	19,3	24,8	15,8	174	31,6	53
П28-С	11,8	415	5,4	68	20,6	133	57,8	200	326	321
П29-С	2,8	246	23,1	283	59,7	27,3	15,8	85	40,9	30
П30-С	3,4	355	27,3	301	67,9	141	50,4	319	311	456
П31-С	7,9	408	19,1	222	68,1	75,5	50,3	168	236	51
Мин.	0,9	211	5,4	68	4,3	24,8	11,2	85	31,6	13
Макс.	108,0	415	27,3	301	68,1	141	57,8	319	326	456
П.В.	18,1	304	13,7	188	33,5	64,5	30,4	160	148	132
П32-Д	18,3	512	14,6	601	50,1	10,2	95,2	219	365	<10
П33-Д	49,5	421	20,1	436	66,6	8,62	60,6	81	312	<10
П34-Д	19,8	372	29,1	432	47,2	13,1	57,8	85	246	17
П35-Д	10,3	281	22,6	415	28,1	4,96	37,4	61	167	27
П36-Д	5,6	211	35,1	159	21,4	7,53	23,9	54	184	<10
П37-Д	1,7	314	23,7	163	11,5	9,84	37,3	48	79,2	21
П38-Д	3,7	241	17,1	53	2,8	20,1	23,8	71	45,2	50
П39-Д	9,3	344	17,5	204	8,9	5,55	41,4	120	114	33
П40-Д	9,5	256	14,3	185	22,1	29,2	72,8	72	67,4	263
Мин.	1,7	211	14,3	53	2,8	4,96	23,8	48	45,2	<10
Макс.	49,5	512	35,1	601	66,6	29,2	95,2	219	365	263
П.В.	14,2	328	21,6	294	28,7	12,1	50,0	90	175,5	47
П41-Г	10,7	282	9,3	384	9,6	21,6	42,1	43	231	17
П42-Г	9,9	265	15,1	512	33,2	40,1	44,6	39	221	42
П43-Г	12,7	266	11,6	291	31,4	42,1	54,5	40	258	26
П44-Г	21,8	266	12,1	267	24,7	58,3	27,2	34	112	227
П45-Г	11,5	367	17,4	451	50,2	71,3	81,7	160	347	47
П46-Г	0,7	197	9,6	220	4,4	45,5	9,9	89	81,3	10
П47-Г	10,1	212	14,4	312	26,1	36,9	24,8	26	250	80
П48-Г	12,6	255	9,6	332	11,7	59,4	28,5	62	212	297
П49-Г	6,0	242	19,4	633	7,9	52,1	23,7	22	119	76
П50-Г	7,1	92	6,2	279	3,6	33,1	19,1	26	30,5	115
П51-Г	62,8	88,8	3,4	87	3,4	20,7	29,1	25	19,3	31
П52-Г	5,8	103	5,6	93	2,3	21,8	51,1	18	27,1	25

Наставак табеле 7

Узорак	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Rb	Sr	V	S
<i>Мин.</i>	12	17	<3,0	11	<1,1	12	<2,0	189	3,08	56
<i>Макс.</i>	434	188	10,3	65	13,5	55	66,8	442	63,7	618
<i>П.В.</i>	160	71	-	25	3,4	25	11,1	297	13,8	204
UCC*	1,5	550	17	85	25	44	112	350	107	-
PAAS*	4,8	650	23	-	50	55	160	200	150	-

Легенда: *могуће преталожен; **LOI** (енг. *Loss of Ignition*) - губитак жарењем на 1000 °C, **ДМ** – дубокомарински седименти, **ПМ** – плиткомарински седименти, **П1-П15** – седименти креде/палеогена, **П16-П52** – седименти палеогена, **Мин.** – минимум, **Макс.** – максимум, **П.В.** – просечна вредност **UCC** – просечне вредности за горњу континенталну кору (Taylor, McLennan, 1985), **PAAS** – просечне концентрације елемената након архајског периода, Taylor, McLennan, 1985, 1995).

Арсен, баријум и стронцијум су најзаступљенији елементи у дубокомаринским кредним седиментима (ДМ узорцима). Њихове вредности варирају у широком опсегу: 12 - 434 ppm за As, 17 – 188 ppm за Ba и 189 – 442 ppm за Sr (Табела 7).

Како су дубокомарински узорци (осим узорка ДМ7) претежно карбонати, овако високе концентрације арсена, неуобичајене су у поређењу са референтним вредностима за карбонате (UCC 1,5 ppm, Taylor, McLennan, 1985; PAAS 4,8 ppm McLennan, 1995; просечна вредност у шкриљцима 13 ppm, Wedepohl, 1995). Арсен има статистички значајну позитивну корелацију са Fe ($r = 0,97$) и са S ($r = 0,80$) у дубокомаринским седиментима, ако се искључи узорак ДМ7. Познато је да се арсен лако таложи из воденог стуба у седименте помоћу Fe и Mn-оксида (Qin et al., 2019), као и да се лако инкорпорира у пирит (Gregory et al., 2015). Уколико се не исталожи, арсен може бити мобилан под редукционим условима (Ye et al., 2020 и референце унутар рада). Други извор арсена могао би бити и исталожени детритус морског халотолерантног фитопланктона и микроорганизама као што је *Archaea* или неке алге (Glabonjat et al., 2019) у редукционој средини. Баријум је такође распрострањен у биогеохемијским облицима као што су карбонати, органска материја или може бити придружен нпр. Fe и (или) Mn окси-хидроксидима (Dymond et al. 1992; Pfeifer et al. 2001). Плиткомарински седименти имају нижи садржај арсена и садрже више ванадијума у поређењу са дубокомаринским седиментима (Табела 7).

Дубокомарински ДМ-узорци (осим узорка ДМ7) имају ниже концентрације микроелемената Cr, Cu и V у поређењу са ПМ-узорцима, а знатно ниже у односу на узорке палеогена (Табела 7).

Садржаји сумпора варирају у великој мери. Просечно највећи садржај сумпора је у узорцима из Пасковца, а најмањи у узорцима са локалитета Дрина (Табела 6).

У поређењу са узорцима креде, остали узорци (П-узорци) имају веће концентрације свих одабраних микроелемената, осим арсена и стронцијума.

6.1.3. Литогеохемијске карактеристике испитиваних кластичних седимената

Хемијски састав силицикластичних седимената условљен је низом фактора, укључујући интензитет атмосферског деловања на изворне стене, облик и дужину транспортних процеса, као и карактеристике депозиционе средине.

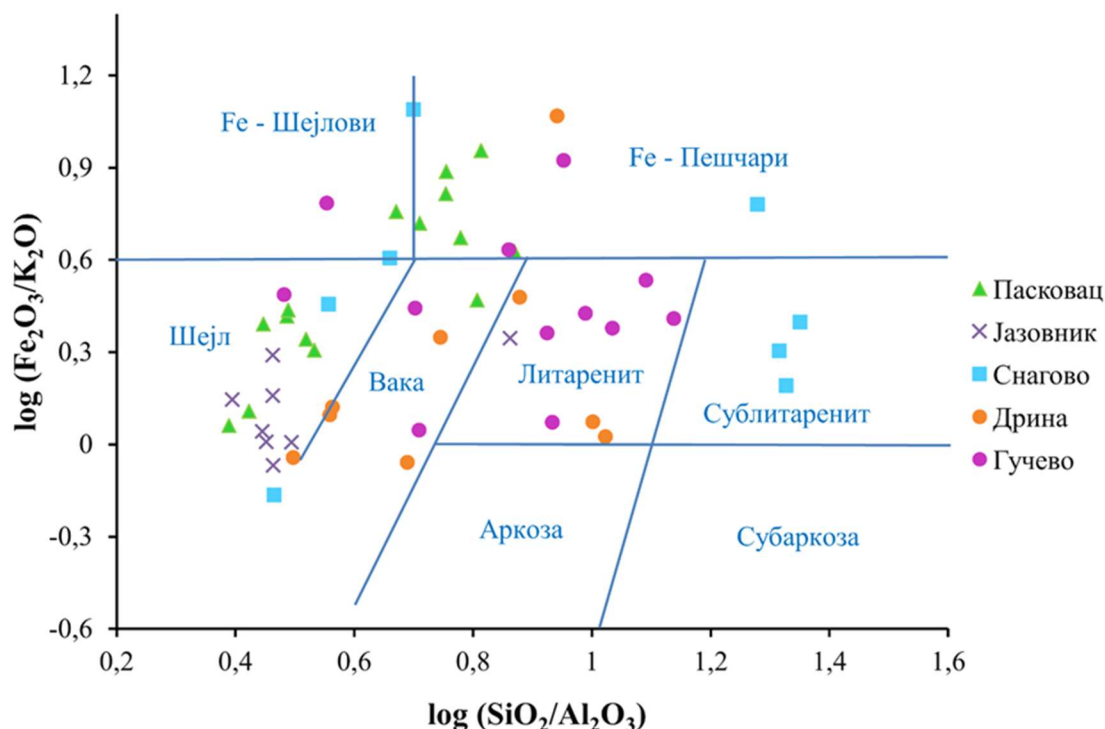
Према класификационом дијаграму Herron (1988), који узима у обзир хемијски састав целе стене, анализирани узорци се сврставају у литарените и сублитарените, шејлове и ваке, док мањи број узорака припада Fe-пешчарима (Слика 30)³⁰. Ово указује да су анализирани седименти умерено до високо зрели, са ниским уделом фелдспата и карбоната. Као мера

³⁰ Прегледом провидних препарата неки пешчари одређени су као кварцаренити (одредба М. Мирковић).

зрелости седимената често се користи однос $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Вредности овог параметра изнад 5 или 6, су последица зрелости седимената (Roser *et al.*, 1996). На основу овог параметра (Табела 8) веома зрели, матурисани седименти су узорци ПМ5 (Пасковац), П25-С, П26-С, П27-С, П29-С (Снагово) и неколико узорака са локалитета Гучево и Дрина (П37-Д, П38-Д, П44-Г, П50-Г, П51-Г).

Посебно је значајно истаћи да ниједан од узорака не спада у аркозе и субаркозе, односно у групу седимената богату фелдспатима. Уобичајена геолошка тумачења присуства аркоза упућују на ограничене транспортне дистанце, краткотрајно излагање изворног материјала атмосферском излагању и/или недавну тектонско-ерозивну активност, као што је нпр. издизање планинског ланца (Pettijohn *et al.*, 1987; Blatt *et al.*, 1980). С обзиром на потпуни изостанак аркозних узорака, може се закључити да су ови седименти били изложени интензивном и продуженом транспортном процесу, вишеструким циклусима седиментације и/или специфичним климатским условима који су доприносили потпуном растварању или трансформацији фелдспата пре депозиције (Chamley, 1989).

Херонова класификација (Herron, 1988) стога не само да омогућава систематизацију силицикlastичних седимента према зрелости, већ је корисна за реконструкцију палеотранспортних и палеоклиматских услова који су утицали на њихово формирање.



Слика 30. Класификациони дијаграм за кластичне седименте (према Herron, 1988).

6.1.4. Порекло седимената

Дискриминантни дијаграм Roser & Korsch (1988) примењен је за одређивање порекла седимената. Овај дијаграм заснива се на хемијском саставу седиментних стена, односно на садржају главних оксида (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O и K_2O). Дијаграм користи израчунате вредности две дискриминантне функције, **F1** и **F2**, ради класификације узорака у четири главне категорије изворног порекла:

- Кварцозно седиментно порекло

- Фелсично магматско порекло
- Интермедијарно магматско порекло
- Мафично магматско порекло

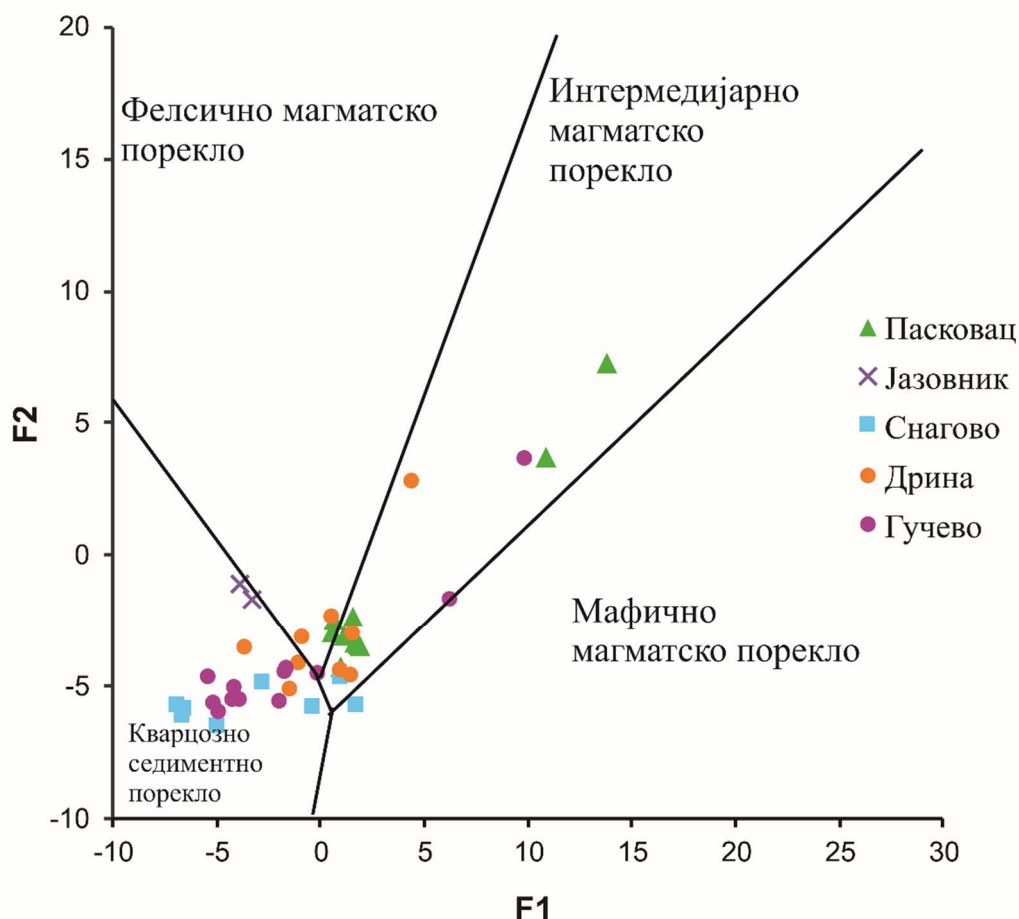
Наведене дискриминантне функције, **F1** и **F2** се израчунавају према изразима:

$$F1 = -1,773 \cdot TiO_2 + 0,607 \cdot Al_2O_3 + 0,76 \cdot Fe_2O_3 - 1,5 \cdot MgO + 0,616 \cdot CaO + 0,509 \cdot Na_2O - 1,224 \cdot K_2O - 9,09$$

$$F2 = +0,445 \cdot TiO_2 + 0,07 \cdot Al_2O_3 - 0,25 \cdot Fe_2O_3 - 1,142 \cdot MgO + 0,438 \cdot CaO + 1,475 \cdot Na_2O + 1,426 \cdot K_2O - 6,861.$$

Предност примене овог метода је што није осетљив на величину честица. Ограничење је да се може применити само на стене без значајног биогено-органског доприноса (*Roser, Korsch, 1988*), што испитивани узорци задовољавају. На основу израчунатих вредности F1 и F2, већина узорака је сврстана у поља интермедијарног магматског и кварцозно седиментног порекла (Слика 31).

Што је положај узорка у дијаграму дискриминантних функција ближи рачвању, то је он био изложенији атмосферском дејству. То за последицу има губитак фелдспата и повећање садржаја кварца (*Akarish, El-Gohary, 2011*).



Слика 31. Дијаграм дискриминантних функција (према *Roser, Korsch, 1988*) за одређивање порекла силикластичних седимената.

Већина узорака са локација Снагово, Гучево и Дрина налази се у пољу кварцозног седиментног порекла, што указује на зрели кварцозни детритус континенталног порекла (*Roser, Korsch, 1988; Dickinson et al., 1983*). Ово је у складу и са Herron-овим дијаграмом хемијске класификације (*Herron, 1988*), где се већина ових узорака сврстава међу зреле пешчарске стене, литарените и сублитарените са ниским садржајем фелдспата. То је у складу

и са петролошким одредбама узоркованих стена, где су неки узорци одређени и као кварцаренити.

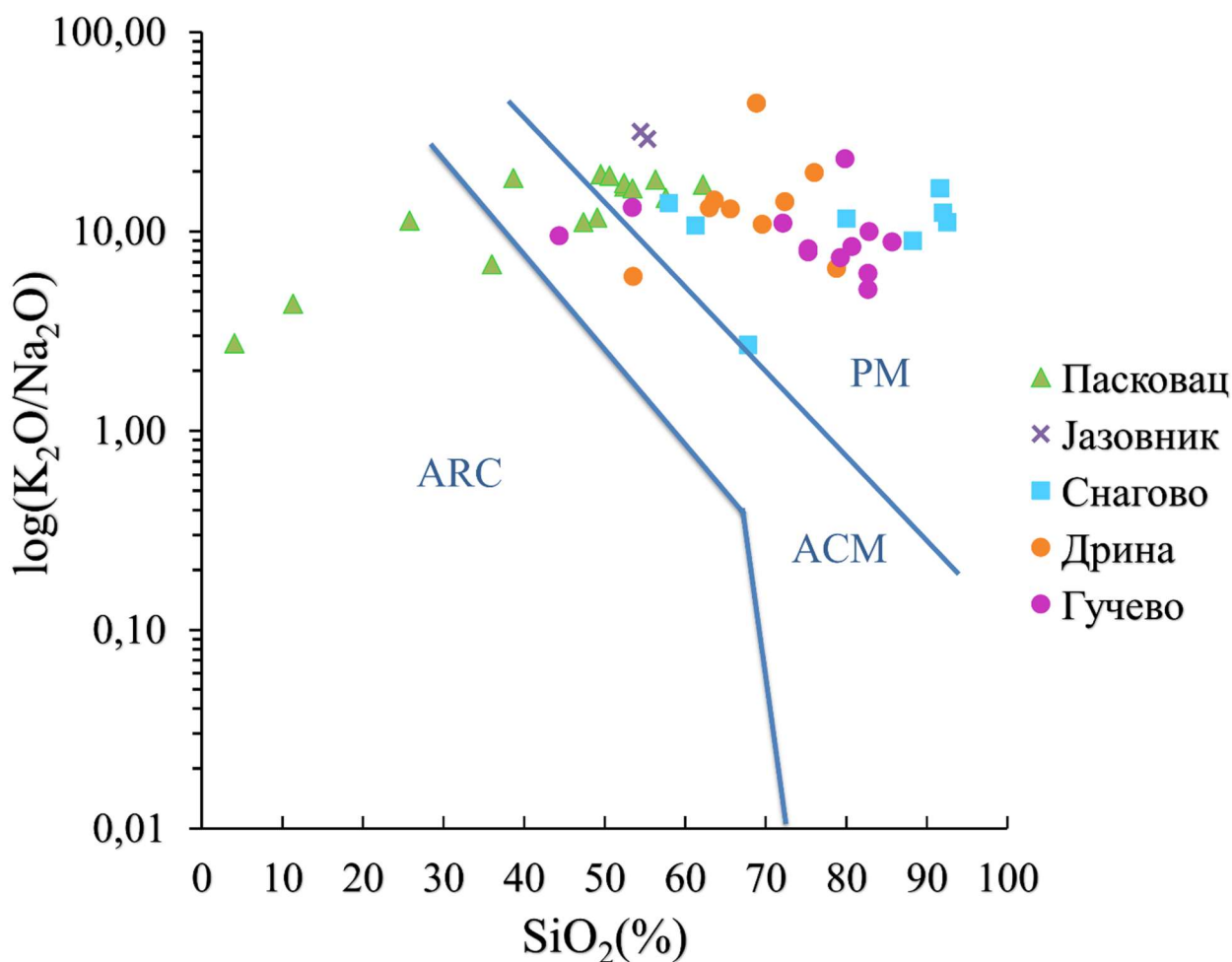
Узорци кварцозно седиментног порекла су превасходно рециклирани седименти са високим уделом чистог кварца и занемарљивим магматским додацима, што одговара дугом транспорту и израженом атмосферском растварању фелдспата и преталожавању творевина.

Поједини узорци из локалитета Дрина, Пасковац и Гучево смештени су у поље која одговара кварцозним, фелсичним и интермедијарним магматским стенама.

Присуство стенских узорака са малом количином фелдспата (типичног минерала у неким магматским стенама) може указивати на то да материјал од којег су ове стене настале потиче из фелсичне области – односно из стена светлије боје, богатијих силицијумом. Таква фелсична подручја налазе се у суседном Панонском басену. На пример, у Пожешкој и Мословачкој Гори у Хрватској, где су откривени гранити – стене које су се формирале делимичним топљењем континенталне коре, највероватније као последица судара тектонских плоча током периода од касне креде (кампан и мастрихт) до еоцена (*Pamić, Lamphere, 1991; Balen et al., 2020*). Сличне стене – гранити, али и сијенити, риолити и гнајсеви – нађене су у дубоким бушотинама у јужном делу Панонског басена, који се налази у близини подручја где су прикупљени испитивани узорци (*Šuica et al., 2022*). Сви ови подаци указују да је у том делу постојао магматски лук – низ активних вулкана и магматских тела дуж зоне судара тектонских плоча, познате као маргина Тиса–Дакија тектонских јединица. Због тога је могуће да су мањи део испитиваних пешчара (стене састављене претежно од кварца и других отпорних минерала) настао од детритуса – разломљеног материјала – који је потекао директно из тог магматског подручја.

Познато је да су K_2O/Na_2O однос и садржај SiO_2 слицикластичних седиментних стена посебно осетљиви индикатори геотектонског окружења у коме су стене формиране (*Boggs Jr, 2006, Ben-Awuah, 2017*). Roser и Korsch (1988) су користили дијаграм зависности K_2O/Na_2O у односу на SiO_2 да би разликовали узорке из три главна тектонска окружења, океанског острвског лука (ARC), активне континенталне маргине (ACM) и пасивне маргине (PM). Слика 32 приказује да већина силикластичних узорака палеографски потиче са пасивне маргине, тј. да су им изворне стене потекле са Адрија плоче које су могле бити ексхумиране са акреционим клином колизионе зоне између тектонских плоча Европе и Адрије. Овај резултат је, треба истаћи, различит у односу на доступне литературне податке којима су углавном анализиране творевине адријске маргине или сутурни седименти Сава зоне, за које је закључено да је доминантни седиментациони извор ових стена у унутрашњим Динаридима „субдукциони лук“ Европске Тиса-Дакија Мега-јединице (*Pamić et al., 2000; Ustaszewski et al., 2009*).

Прелазни метали V, Cr, Co, Ni, Cu су карактеристични за магматске процесе. Њихова концентрација у мафичним и ултрамафичним стенама је значајно већа него у фелсичним, киселим стенама или њиховим производима насталим процесом атмосферског деловања. Како су ови елементи релативно имобилни у процесу атмосферског деловања, њихова концентрација може бити индикативна за тип изворне стене. Уколико је њихова концентрација у испитиваним седиментима мања од вредности по UCC, то указује на допринос фелсичних стена и обрнуто, њихово обогаћење у односу на UCC вредности показује значајни удео мафичних стена. На основу садржаја поменутих елемената у испитиваним седиментима утицај мафичних стена нарочито је приметан у већини седимената Снагова, Дрине и Гучева, а посебно у узорцима П28-С, П30-С, П31-С, П33-Д, П34-Д, П35-Д и П45-Г (Табела 7).



Слика 32. Дијаграм зависности $\log K_2O/Na_2O$ од SiO_2 силицикластичних седимената. Легенда: ARC – острвски лук; ACM – активна континентална маргина; PM - пасивна маргина (према *Roser and Korsch, 1986*)

6.1.5. Атмосферско деловање на стене (енг. *Weathering*)

У поглављу 2.4.1. објашњено је на који начин атмосферско деловање на стене доводи до низа хемијских процеса који за последицу имају разлагање минерала плагиокласа и фелдспата и стварање стабилних минерала кварца и минерала глина, обично илита и каолинита. Ове промене се најбоље огледају у повећању PIA и CIA коефицијента (Табела 8, *Nesbitt et al., 1980; Melfi et al., 1983; Minarik et al., 1983; Fritz, 1988*).

Узорци са локалитета Снагово, Дрина и Гучево (П24-С до П52-Г) имају високе PIA вредности што указује да су били изложени интензивном дејству атмосферског деловања (изузетак су узорци П38-Д и П46-Г, Табела 8). Умереном утицају атмосферског деловања на стене били су изложени узорци П1-П до П10-П са локалитета Пасковац. Узорци са локације Јазовник, П16-Ј до П23-Ј (са изузетком узорака П18-Ј и П21-Ј), као и плиткоморски, ПМ узорци, ПМ1 до ПМ6, претрпели су слаб утицај процеса атмосферског деловања на стене, док у дубокоморским, ДМ узорцима, судећи по веома ниским PIA вредностима, овог утицаја готово није ни било (Табела 8).

Табела 8. Геохемијски параметри за палеоклиму, палеосалинитет и атмосферско деловање на стене

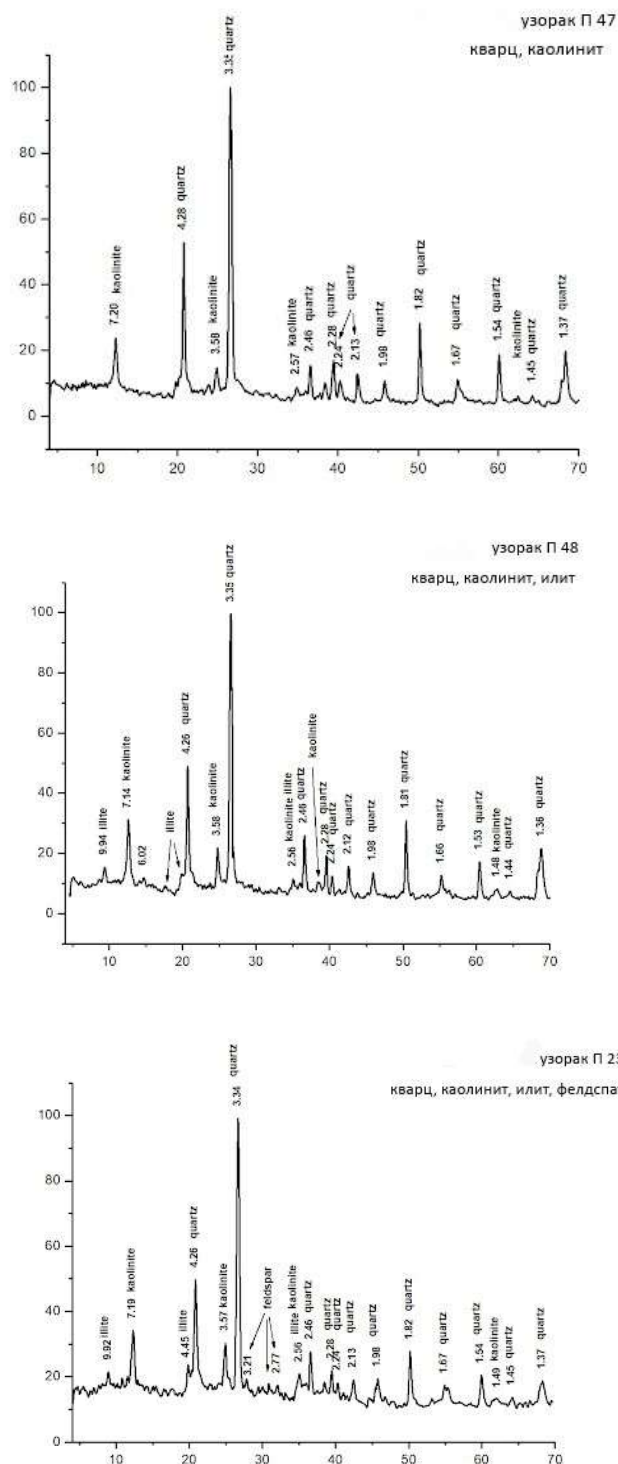
Узорак	PIA	Rb/Sr	Sr/Cu	Ca/ (Ca+Fe)	Sr/Ba	Ni/Co	V/ (V+Ni)	C- value	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	K ₂ O/ Al ₂ O ₃
Креда											
ДМ1	0,22	0,004	490	0,998	15,82	7,38	0,20	0,002	0,14	7,38	0,25
ДМ2	1, 63	0,008	130	0,998	6,50	8,50	0,19	0,003	0,12	8,38	0,14
ДМ3	1,03	0,004	201	0,997	7,75	7,44	0,27	0,003	0,19	5,24	0,17
ДМ4	0,94	0,008	83	0,994	4,88	5,36	0,18	0,006	0,34	2,93	0,12
ДМ5	0,60	0,007	552	0,996	4,90	5,27	0,20	0,005	0,19	5,29	0,16
ДМ6	0,37	0,005	158	0,998	2,74	7,38	0,21	0,002	0,27	3,64	0,20
ДМ7	30,96	0,255	490	0,895	1,39	5,68	0,58	0,10	0,28	3,53	0,28
ПМ 1	1,36	0,004	759	0,993	8,43	10,19	0,50	0,01	0,23	4,37	0,12
ПМ 2	13,85	0,093	20	0,947	2,07	7,65	0,73	0,06	0,22	4,61	0,13
ПМ 3	39,20	0,327	11	0,869	0,42	7,27	0,40	0,14	0,19	5,36	0,14
ПМ 4	28,06	0,087	114	0,930	2,00	6,12	0,63	0,07	0,14	7,21	0,12
ПМ 5	4,14	0,030	19	0,974	1,95	7,16	0,46	0,03	0,05	21,13	0,07
ПМ 6	7,68	0,058	59	0,980	2,47	4,34	0,54	0,02	0,17	5,76	0,11
Мастрихт*											
П1-П	1,45	0,02	175,65	0,99	1,62	135,11	0,55	0,01	0,21	4,71	0,13
П2-П	24,69	0,28	21,92	0,81	0,53	5,02	0,54	0,11	0,17	6,01	0,12
П3-П	20,84	0,12	31,65	0,87	1,08	2,50	0,58	0,08	0,14	7,40	0,12
П4-П	3,69	0,03	154,45	0,96	3,69	11,53	0,43	0,02	0,18	5,70	0,13
П5-П	19,10	0,15	21,85	0,86	1,01	10,40	0,44	0,08	0,19	5,13	0,12
П6-П	78,70	0,851	4,25	0,552	0,26	4,69	0,56	0,37	0,32	3,12	0,14
П7-П	51,56	0,316	16,93	0,844	0,47	2,56	0,45	0,16	0,16	6,41	0,11
П8-П	75,46	0,758	4,72	0,617	0,32	5,25	0,57	0,33	0,33	3,06	0,13
П9-П	20,06	0,156	30,84	0,911	0,91	4,98	0,47	0,10	0,18	5,68	0,11
П10-П	91,96	1,140	2,52	0,471	0,23	3,64	0,72	0,30	0,38	2,65	0,12
П11-П	76,69	0,842	4,15	0,639	0,26	4,66	0,59	0,29	0,29	3,41	0,14
П12-П	9,43	0,045	54,75	0,958	1,86	2,99	0,50	0,05	0,15	6,52	0,09
П13-П	74,11	0,776	3,77	0,609	0,32	5,27	0,56	0,32	0,36	2,80	0,15
П14-П	68,78	0,639	5,59	0,673	0,37	5,42	0,51	0,28	0,32	3,08	0,14
П15-П	72,50	0,492	5,88	0,732	0,42	3,85	0,55	0,23	0,30	3,30	0,11
?Палеоцен											
П16-J	13,42	0,497	19,36	0,973	1,38	7,77	0,53	0,03	0,41	2,45	0,24
П17-J	41,25	0,964	5,39	0,899	0,71	5,05	0,57	0,09	0,36	2,79	0,23
П18-J	90,66	2,269	4,97	0,393	0,28	3,50	0,60	0,24	0,34	2,91	0,25
П19-J	9,40	0,213	31,11	0,979	2,43	11,75	0,44	0,02	0,34	2,90	0,23
П20-J	29,19	0,702	12,35	0,938	1,17	5,68	0,58	0,06	0,35	2,83	0,24
П21-J	89,88	2,227	2,89	0,384	0,31	4,53	0,61	0,28	0,32	3,12	0,25
П22-J	6,74	0,141	38,57	0,986	4,70	6,75	0,60	0,01	0,40	2,48	0,22
П23-J	3,26	0,052	69,41	0,992	6,97	4,68	0,42	0,01	0,34	2,91	0,21

Наставак табеле 8

Узорак	PIA	Rb/Sr	Sr/Cu	Ca/ (Ca+Fe)	Sr/Ba	Ni/Co	V/ (V+Ni)	C- value	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	K ₂ O/ Al ₂ O ₃
Палеоген											
П24-С	95,62	0,231	5,46	0,217	0,43	3,90	0,77	0,65	0,14	7,27	0,10
П25-С	91,91	0,126	5,40	0,175	0,38	4,57	0,60	1,42	0,05	19,02	0,11
П26-С	93,55	0,110	4,96	0,251	0,48	5,17	0,57	0,68	0,04	22,46	0,12
П27-С	90,92	0,091	40,56	0,405	0,74	2,78	0,56	0,43	0,05	21,29	0,14
П28-С	90,84	0,289	3,35	0,364	0,48	5,78	0,71	0,57	0,28	3,60	0,10
П29-С	93,55	0,186	16,02	0,252	0,34	5,00	0,60	0,61	0,05	20,68	0,15
П30-С	79,18	0,158	4,70	0,497	0,90	5,16	0,69	0,50	0,22	4,57	0,11
П31-С	84,82	0,299	2,47	0,514	0,41	3,95	0,76	0,69	0,20	5,01	0,03
П32-Д	97,06	0,435	4,38	0,336	0,43	2,51	0,91	0,24	0,34	2,92	0,11
П33-Д	95,09	0,748	1,21	0,534	0,19	2,46	0,86	0,26	0,32	3,14	0,08
П34-Д	96,85	0,680	1,81	0,475	0,23	1,98	0,81	0,35	0,27	3,66	0,05
П35-Д	96,12	0,613	2,17	0,357	0,22	2,44	0,75	0,61	0,18	5,57	0,06
П36-Д	56,59	0,443	2,54	0,693	0,26	2,30	0,70	0,41	0,11	8,76	0,06
П37-Д	66,82	0,777	4,18	0,811	0,15	1,57	0,68	0,16	0,10	10,05	0,16
П38-Д	17,24	0,335	25,29	0,974	0,29	1,60	0,62	0,03	0,09	10,54	0,20
П39-Д	69,40	0,345	13,51	0,655	0,35	3,21	0,67	0,35	0,13	7,56	0,13
П40-Д	86,71	1,011	3,26	0,611	0,28	3,56	0,57	0,24	0,28	3,62	0,13
П41-Г	95,91	0,979	4,47	0,549	0,15	2,32	0,91	0,25	0,20	4,89	0,06
П42-Г	95,56	1,144	1,16	0,519	0,15	2,66	0,85	0,31	0,20	5,12	0,06
П43-Г	91,31	1,362	1,28	0,408	0,15	3,63	0,86	0,57	0,20	5,05	0,08
П44-Г	80,67	0,800	1,39	0,439	0,13	4,82	0,66	0,51	0,08	12,34	0,14
П45-Г	70,52	0,511	3,20	0,649	0,44	4,10	0,83	0,37	0,33	3,03	0,13
П46-Г	15,79	0,111	20,18	0,940	0,45	4,75	0,64	0,07	0,11	8,98	0,08
П47-Г	96,52	0,954	0,99	0,223	0,12	2,56	0,87	0,63	0,12	8,40	0,07
П48-Г	95,19	0,460	5,28	0,210	0,24	6,17	0,78	1,01	0,14	7,24	0,07
П49-Г	94,81	1,077	2,81	0,217	0,09	2,69	0,70	0,76	0,10	9,77	0,11
П50-Г	75,86	0,735	7,17	0,670	0,28	5,34	0,48	0,30	0,09	10,84	0,11
П51-Г	84,62	1,164	7,47	0,549	0,28	6,09	0,48	0,42	0,07	13,77	0,10
П52-Г	89,48	2,839	7,87	0,520	0,18	3,89	0,55	0,27	0,12	8,58	0,15

Легенда: C-value = $\Sigma (\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Co}) / \Sigma (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba} + \text{K} + \text{Na})$; PIA = $\{(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / ((\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O})\} \times 100$

Добијени резултати су у сагласности са рендгенском анализом одабраних узорака Снагова и Гучева (Слика 33). Наведени садржаји минерала дати су по њиховом редоследу заступљености у узорцима. У узорцима П47-Г и П48-Г од минералних врста постоји само кварц, као врло стабилан минерал, и минерали глина, каолинит и илит, док узорак П23-Ј поред тих истих минерала има у веома малим количинама, и нешто преосталог фелдспата (Слика 33). За узорке П47-Г и П48-Г вредност PIA параметра је преко 95, док је у узорку П23-Ј вредност овог параметра преко 90 (Табела 8).



Слика 33. Дифрактограми одабраних узорак из серије Снагова и Гучева.

Поред наведеног РІА параметра и рендгенске структурне анализе, добри показатељи атмосферског деловања на стене су и односи алуминијума и силицијума, као и калијума и алуминијума.

Веће обогаћење кварцом, односно интензивнији утицај атмосферског деловања биће код узорак са нижим односом $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Међутим, важно је напоменути да овај однос може бити мање или више измењен сортирањем честица током таложења, када водени токови

односе фине, мале честице глина богате са Al_2O_3 , а сиромашне са SiO_2 (Borges et al., 2008). Однос $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ у свим испитиваним узорцима је у опсегу 0,01-0,41, са просечном вредношћу од 0,21 (Табела 8).

Низак однос $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ карактеристичан је за преталожене седименте (Fridovsky et al., 2015). Вредности овог параметра су посебно ниске у готово свим узорцима седимената Снагова, Дрине и Гучева (П24 – П52 Табела 8). Овај резултат је у сагласности са PIA вредностима.

Већ је напоменуто да су концентрације K_2O , а посебно Na_2O у испитиваним узорцима ниске и да су у свим узорцима мање од просечног садржаја ових оксида у горњој континенталној кори где је та вредност 3,39 % за K_2O и 3,89 % за Na_2O (Taylor, McLennan, 1985). Изузетак су узорци Јазовника П18-Ј и П21-Ј код којих је садржај K_2O већи. Овакве вредности садржаја K_2O и Na_2O су још један доказ да су ови узорци претрпели значајан утицај атмосферског деловања. Наиме, како су соли алкалних метала растворне у води, а самим тим и мобилне, оне се током интензивног атмосферског деловања на стене излужују у раствор из својих минерала и тако се уклањају из седимената (Cox et al., 1995).

Такође, и повишена вредност односа алуминијума и алкалних метала може бити добар показатељ атмосферског утицаја на стене. Тај однос може зависити и од стварања каолинита, стабилног минерала глине са великим садржајем алуминијума, током мање или више интензивног атмосферског утицаја на стене. У свим испитиваним узорцима однос $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ је низак и креће се у опсегу 0,03-0,28, са просечном вредношћу од 0,14, што је управо потврда поменутог.

Да су испитивани узорци седимената претрпели интензивно атмосферско деловање, потврђује и смањена концентрација неких микроелемената, превасходно великих јонских литофилних елемената, Ва и Sr (Табела 7), у односу на њихову просечну концентрацију у горњој континенталној кори од 550, односно 350 ppm. Ови елементи су растворни, мобилни и одлазе са флуидном фазом при атмосферском деловању на стене (Taylor, McLennan, 1985, 1995), тако да долази до њиховог осиромашења у седименту. Концентрација баријума у свим узорцима је мања од 550 и креће се од 17-512 ppm, док је концентрација стронцијума у опсегу 18-455 ppm и заправо само у узорцима ДМ1, ДМ2 и ПМ1 превазилази вредност од 350 ppm.

Висок индекс алтерације плагиокласа (PIA ~ 90, Табела 8; Fedo et al., 1995) указује да је већина плагиокласа услед дугог атмосферског утицаја на стене, претворена у глине. Током тропске и углавном влажне климе у палеоцену и еоцену, уз интензивне процесе ветрења и ниско-рељефну континенталну алувијалну равницу, примарни тектонски сигнал је могао бити замагљен, што је довело до таложења зрелих пешчара из једног циклуса (Suttner, Basu, 1981; Johnson et al., 1988). Ово међутим демантују карактеристике класта утврђених у кластитима као и преталожени фрагменти кречњака и рожнаца, просторно веома различитих средина, који указују на преталоживање седимената у вероватно више циклуса.

6.1.6. Палеоклима

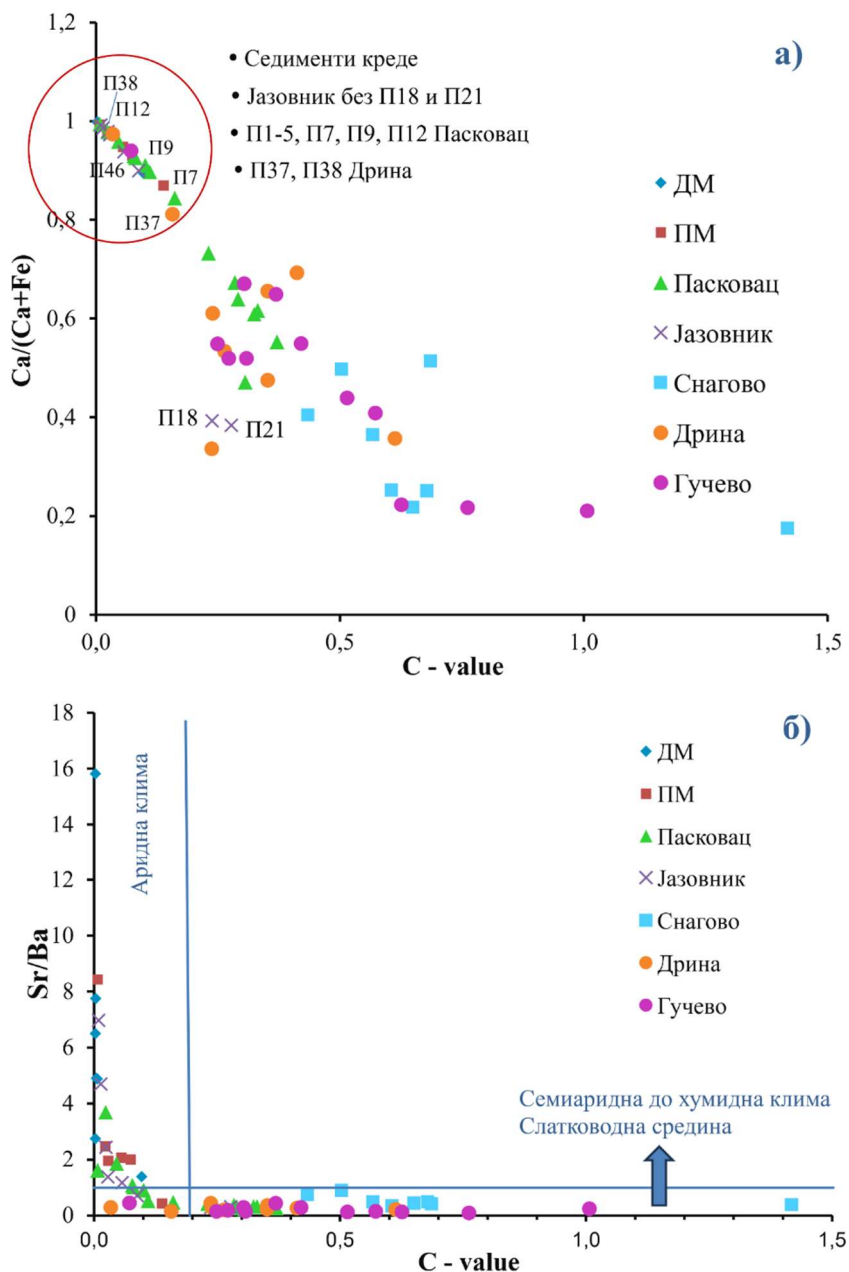
Палеоклима директно утиче на дубину воде у средини седиментације, њену стратификацију, редокс-услове и салинитет, као и на процес атмосферског деловања на стене.

Један од најважнијих палеоклиматских параметара је C-value (Zhao et al., 2007; Cao et al., 2012; Moradi et al., 2016). Овај параметар је осетљив на промене палеоклиматских услова и представља однос елемената (Fe, Mn, Cr, Ni, V, Co) који се концентрују у влажним, хумидним условима и елемената (Ca, Mg, Sr, Ba, K, Na) чија се концентрација повећава под врелим или сушним околностима. C-value од 0,00-0,20 карактерише аридне, 0,20-0,40 семи-

аридне, 0,40-0,60 семи-аридне/семи-хумидне, 0,60-0,80 семи-хумидне, а вредности веће од 0,80 хумидне услове (Fu et al. 2015).

Рубидијум и стронцијум имају различито геохемијско понашање (Carlson et al., 2018). Рубидијум се већином налази у стенама са минералима калијума (као што су нпр. фелдспати и др.), док је стронцијум већином пратилац минерала калцијума. Однос Rb/Sr нарочито зависи од количине падавина и тај се однос смањује са топлијим условима (Cao et al., 2015; Moradi et al., 2016).

Сви дубокомарински ДМ и плиткомарински ПМ узорци креде су таложени у аридним условима (Табела 8, Слика 34), будући да их карактеришу вредности параметара: C-value је мања од 0,14, однос Sr/Cu је већи од 5,0 и однос Rb/Sr је мањи од 0,327.

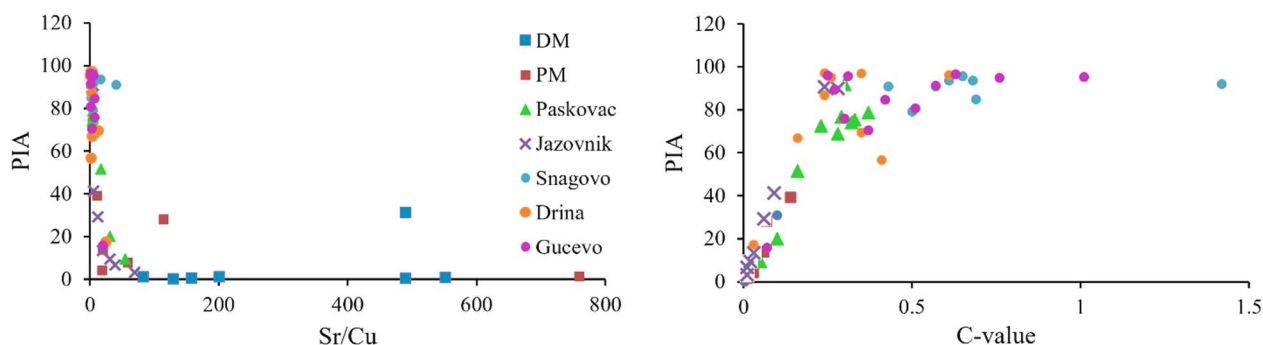


Слика 34. Корелације параметара палеосалинитета и палеоклиме

Код седимената палеогена вредности палеоклиматских параметара се крећу у широком опсегу. Код њих се C-value креће у распону од 0,01-1,42, однос Sr/Cu је 0,99-69,41, а однос Rb/Sr је 0,045-2,839. Овако велики распони параметара могу бити резултат нестабилне климе,

са различитим променама температуре и падавина, који су постојали и код узорака из исте области. У узорцима седимената Снагово, вредности C-value параметра су у опсегу 0,5-1,42, однос Sr/Cu је 2,47-40,56, што указује да су при таложењу узорака са локације Снагово преовлађивали и полувлажни и влажни услови (Табела 8).

Корелације PIA параметра и палеоклиматских параметара (Слика 35) показују да су седименти таложени у влажним и топлим климатским условима били изложени израженом атмосферском деловању. Ово се односи на узорке седимената Пасковца (без П7-П, П9-П и П12-П), П18-Ј и П21-Ј Јазовника, Снагова, Дрине (без П38-Д) и Гучева (без П46-Г).



Слика 35. Корелације ПИА параметра и палеоклиматских параметара.

6.1.7. Палеосалинитет

Параметри који се најчешће примењују за одређивање салинитета средине седиментације су односи Ca/(Ca+Fe) и Sr/Ba.

Однос Ca/(Ca+Fe) мањи од 0,4 указује на слатку, а већи од 0,8 на слану воду, док се вредности између ових односе на мање или више бракичну воду (*Lan et al., 1987*). Такође, захваљујући бољој растворљивости стронцијума у односу на баријум, стронцијум бива транспортован даље у дубље воде (*Li et al., 2021*). Стога однос Sr/Ba може бити фактор за одређивање салинитета воде. Вредности параметра Sr/Ba мање од 0,6 типичне су за слатководну средину седиментације, а веће од 1,0 за слану, морску воду. Вредности између ових наведених вредности одговарају прелазним бракичним срединама (*Wang et al., 2021b*). Ова два параметра недвосмислено потврђују да су сви ДМ и ПМ узорци таложени у сланој седиментационој средини (изузетак је узорак ПМ3 из формације Воћњак, Табела 8). Овај резултат је у сагласности са вредностима за палеоклиматске параметре као и са претходним геолошким сазнањима.

Узорци локалитета Јазовник су таложени у условима променљивог салинитета (Табела 8, Слика 9). У неким од ових узорака нађена је алга Charophyta, чије присуство указује на близину копна са слатководним токовима. Имајући у виду ове резултате може се претпоставити да се седиментација на локалитету Јазовник одиграла у воденој средини одвојеној од мора а која је била подложна утицају плиме, као што су нпр. лагуне. Такође уочене цикличне вертикалне флукутације салинитета могу бити индикација тзв. „шизохалинске“ средине³¹ (*Folk, Siedlecka, 1974*). Испаравањем воде у лагуни повећава се салинитет, а с друге стране инфлукс свеже воде (кише или речна вода) га смањује. Климатски фактори: C-value, Rb/Sr и Sr/Cu већ су потврдили да су слани седименти створени у врелој и сушној, аридној клими, за разлику од слатководних седимената створених у влажној, хумидној клими (Табела 8).

³¹ Шизохалинска средина је седиментна средина са великим и честим варијацијама салинитета, од скоро слатке до хиперслане воде.

Узорци Снагова (П24-П31) припадају стратиграфски најнижим нивоима до сада испитиваног палеогена. Знаци биотурбације јасно су видљиви на неким од ових седимената (Слика 21). Биотурбација је доказ морске средине где неки организми, као црви (*Polychaete* и *Oligochaete*) праве рупе и тунеле у муљу. То је процес који је у великој мери завистан од количине раствореног кисеоника у води и муљу. Хипоксија (од приближно 2,0 mg/l или још мање раствореног кисеоника) смањује биотурбацију, бушење јама у муљу и њихову дубину (Tyson, Pyrson, 1991). Ca/(Ca+Fe) и Sr/Ba вредности узорака П27-С и П30-С (Табела 8) указују на бракичну средину. Остали узорци са локације Снагова се разликују у мањој или већој мери од П27-С и П30-С и углавном потичу из слатке воде, па можемо претпоставити да су узорци Снагова из делте где се мешају слатка и слана вода.

Поједини узорци Дрине и Гучева као што су П37-Д, П38-Д и П46-Г имају Ca/(Ca+Fe) вредности веће од 0,8 (слана средина), али Sr/Ba < 0,45 што је карактеристика слатких вода. Ови узорци су највероватније исталожени са повећањем соли у седименту капиларним издизањем воде у врелој и сувој, аридној клими (C-value < 0,16 и Sr/Cu > 4) (Табела 8).

6.2. Реконструкција депозиционе средине на основу расподеле и обилности трицикличних и тетрацикличних терпана

У претходном делу дискусије резултата истакнуто је да су седименти са локалитета Снагово, Дрина и Гучево били изложени снажном и дуготрајном атмосферском дејству на стене током више седиментационих циклуса кроз које су ови седименти прошли. То се одразило на вредностима PIA параметра које су код већине ових узорака већи од 80, а код неких и од 90. Изузетак су били само узорци П36-Д - П39-Д, П45-Г, П46-Г и П50-Г (Табела 8).

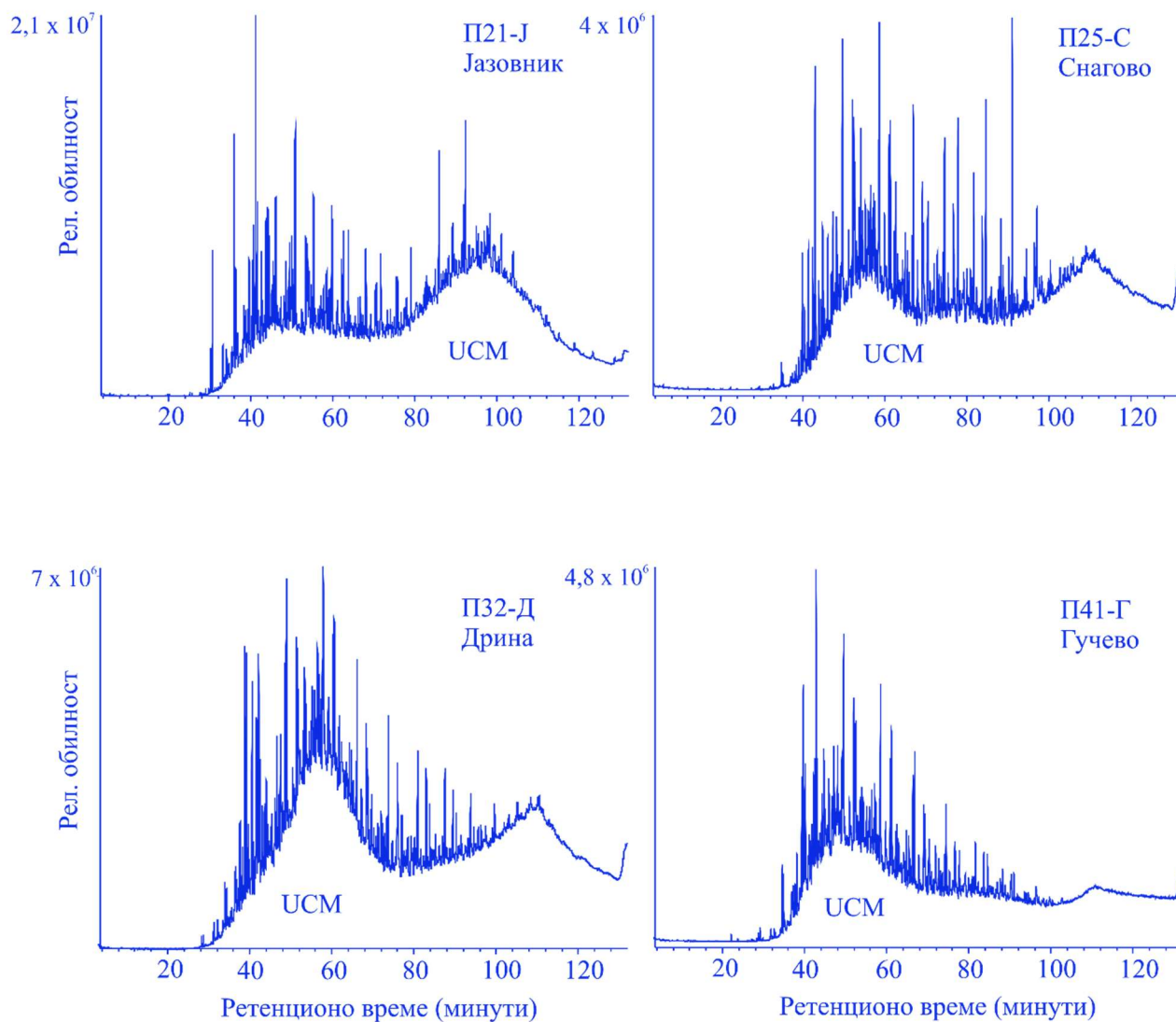
Ови седименти се одликују високим садржајем силицијум-диоксида који је у свим узорцима већи од 50 % (Табела 6). Садржај силицијум-диоксида је мањи од 50 % (Табела 6) у узорцима седимената из Јазовника и у узорку П46-Г (Гучево) Поред наведеног у овим узорцима нису нађени палеонтолошки и палинолошки докази о пореклу. То је вероватно последица интензивног разлагања органске материје у копненој средини које је често праћено брзим воденим токовима, оксидационом средином и микробиолошком активношћу. Имајући у виду речено, очекивано је да и органска супстанца претрпи промене. Утицај дуготрајног атмосферског дејства је јасно видљив већ и самим увидом у хроматограме укупне јонске струје засићене фракције угљоводоника Снагова, Дрине и Гучева, где се уочава неразложена сложена смеша једињења (UCM, енг. *Unresolved Complex Mixture*, Слика 36, Peters et al. 2005a,b; Wang et al., 2023a).

Њено присуство је још јасније у фрагментограмима јона m/z 71 у којима доминирају рачvasti алкани (Слика 37). Овакав изглед хроматограма укупне јонске струје и n -алканских фрагментограма може бити показатељ измењене, односно микробиолошки прерађене органске супстанце (Peters et al., 2005a,b; Tao et al., 2015).

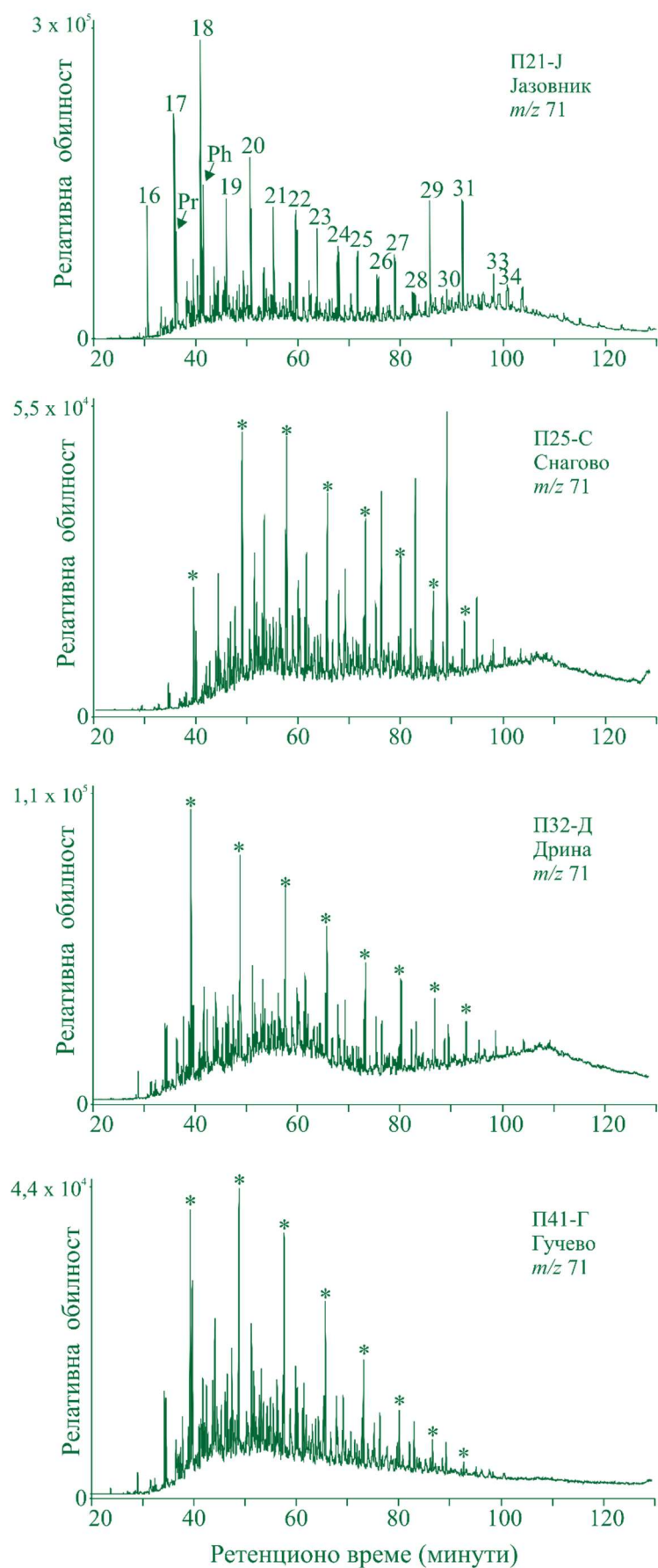
У узорцима где је присутан UCM идентификовани су рачvasti алкани, односно 5,5-диетилалкани на основу јона m/z 127 (Слика 38). Најчешће се као биолошки извор ових једињења наводе цијанобактерије (Dembitsky et al. 2001; Shiea, et al. 1990; Robinson et al, 1990; Kenig et al., 1995). n -Алканска расподела није нарушена у узорцима седимената Јазовника (Слика 37). Тај податак је у сагласности са добијеним PIA вредностима (Табела 8) и садржајем силицијум-диоксида који је код њих мањи од 50 % (Табела 6).

Трициклични терпани су органска једињења која су широко распрострањена у седиментима. Због јасног порекла и отпорности на биодеградацију имају значајну примену у геохемијским анализама (Peters et al., 2005b; Larter et al., 2012; Cheng et al., 2016). Између осталог, често се користе и за одређивање средине таложења (Peters et al., 2005b; Wang et al.,

2023a). У испитиваним седиментима идентификовани су следећи трициклични терпани: C_{20} трициклични терпан ($C_{20}TT$), C_{21} трициклични терпан ($C_{21}TT$), C_{22} трициклични терпан ($C_{22}TT$), C_{23} трициклични терпан ($C_{23}TT$), C_{24} трициклични терпан ($C_{24}TT$), C_{25} трициклични терпан ($C_{25}TT$) и C_{26} трициклични терпан ($C_{26}TT$). Поред њих идентификовани су и C_{24} тетрациклични терпан ($C_{24}TeT$) и C_{26} тетрациклични терпан ($C_{26}TeT$). На слици 39 је дат по један карактеристичан хроматограм узорка са локација Јазовника, Снагова, Дрине и Гучева. У табели 9 дати су геохемијски параметри израчунати на основу релативне заступљености три и тетрацикличних терпана.



Слика 36. Карактеристични хроматограми (TIC) одабраних узорака седимената са локација Јазовник, Снагово, Дрина и Гучево.

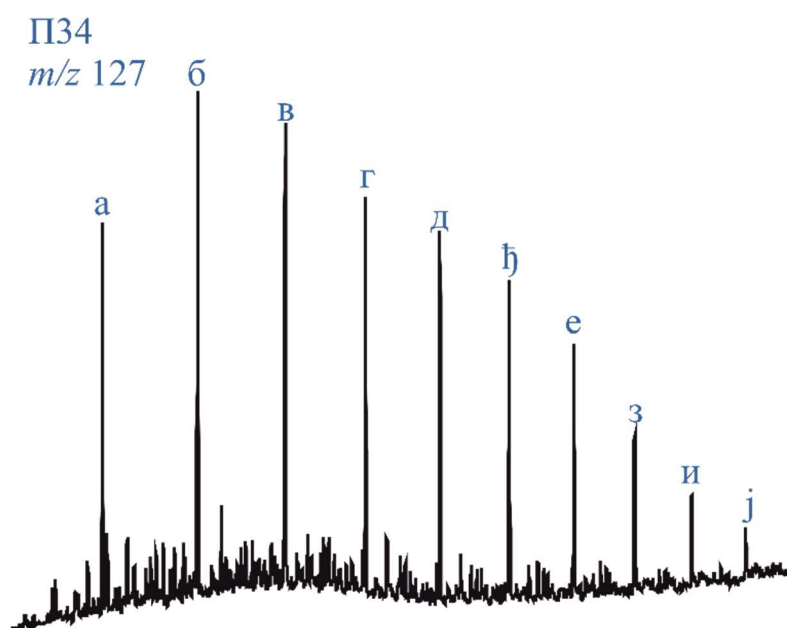


Слика 37. Карактеристични фрагментограми *n*-алкана и изопреноида (*m/z* 71); Легенда: *n*-алкани су обележени према броју С-атома, Pr-пристан; Ph-фитан. *- 5,5-диетилалкани

Табела 9. Геохемијски параметри израчунати на основу расподеле и обилности трицикличних терпана C_{20} , C_{21} , C_{22} , C_{23} и C_{26} и тетрацикличног терпана C_{24}

Узорак	Локација	$C_{23}/C_{21}TTs$	$C_{21}/C_{20}TTs$	$C_{20}/C_{23}TTs$	$C_{24}/C_{26}TeTs$	$\Sigma (C_{20}+C_{22}, C_{21}, C_{23})$		
						$C_{20}+C_{22}(\%)$	$C_{21}(\%)$	$C_{23}(\%)$
П16-Ј	Јазовник	2,96	2,03	0,166	1,061	21,85	19,71	58,44
П17-Ј		3,72	4,22	0,064	1,082	18,55	17,25	64,20
П18-Ј		3,36	7,14	0,042	1,028	13,12	20,16	66,73
П19-Ј		3,31	3,39	0,089	0,863	17,58	19,11	63,32
П20-Ј		1,92	2,30	0,226	0,862	22,86	26,45	50,69
П21-Ј		1,80	1,16	0,477	0,591	30,96	24,62	44,43
П22-Ј		1,93	2,61	0,198	1,190	21,48	26,82	51,70
П23-Ј		2,43	2,17	0,189	0,727	22,31	22,62	55,07
П24-С	Снагово	1,55	0,73	0,885	0,667	39,78	23,58	36,64
П25-С		1,44	1,04	0,667	0,976	36,48	26,00	37,52
П26-С		1,64	1,66	0,368	0,606	28,39	27,17	44,44
П27-С		1,48	0,84	0,807	0,480	42,14	23,33	34,54
П28-С		0,00	0,00	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
П29-С		1,36	1,12	0,659	0,654	34,24	27,91	37,85
П30-С		0,00	0,00	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00
П31-С		1,17	0,55	0,910	0,338	39,37	27,96	32,67
П32-Д	Дрина	1,70	1,38	0,427	0,795	29,23	26,22	44,55
П33-Д		1,88	1,19	0,445	1,044	30,45	24,13	45,42
П34-Д		1,12	1,18	0,762	1,568	34,38	31,01	34,61
П35-Д		1,86	1,42	0,379	1,852	28,20	25,13	46,67
П36-Д		1,00	1,00	1,001	1,052	39,07	30,49	30,43
П37-Д		1,43	1,44	0,487	0,884	31,83	28,05	40,11
П38-Д		2,91	1,51	0,228	0,805	24,11	19,42	56,47
П39-Д		1,23	1,31	0,623	1,014	34,46	29,44	36,10
П40-Д		1,50	0,75	0,890	0,962	41,06	23,61	35,32
П41-Г	Гучево	1,32	0,59	1,287	0,874	46,24	23,13	30,63
П42-Г		0,97	0,53	1,942	0,000	51,05	24,80	24,15
П43-Г		0,93	0,71	1,515	0,647	46,00	27,91	26,09
П44-Г		1,35	1,10	0,674	0,857	34,37	27,98	37,65
П45-Г		1,09	0,55	1,680	0,607	51,14	23,39	25,47
П46-Г		1,63	0,86	0,712	2,400	34,91	24,79	40,30
П47-Г		1,68	0,72	0,830	0,789	42,19	21,56	36,25
П48-Г		1,27	0,78	1,006	1,522	41,31	25,83	32,86
П49-Г		1,30	0,73	1,059	0,900	45,79	23,60	30,62
П50-Г		1,18	0,66	1,289	0,890	45,48	25,04	29,47
П51-Г		1,82	1,27	0,431	0,838	29,89	24,85	45,26
П52-Г		1,32	0,92	0,826	1,371	38,45	26,58	34,97

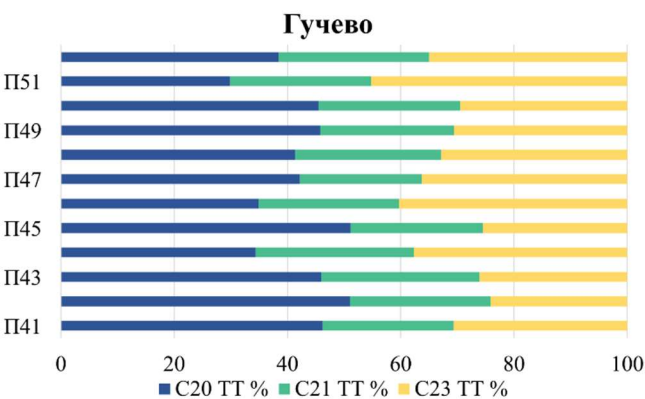
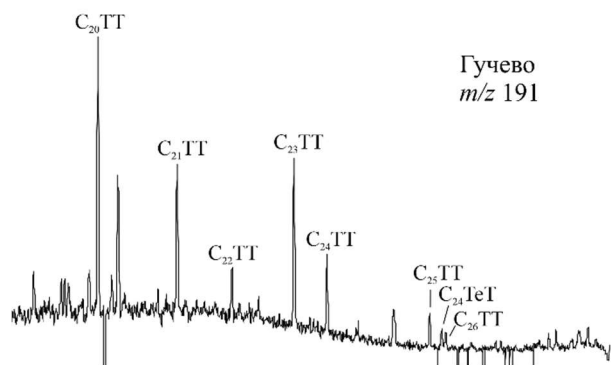
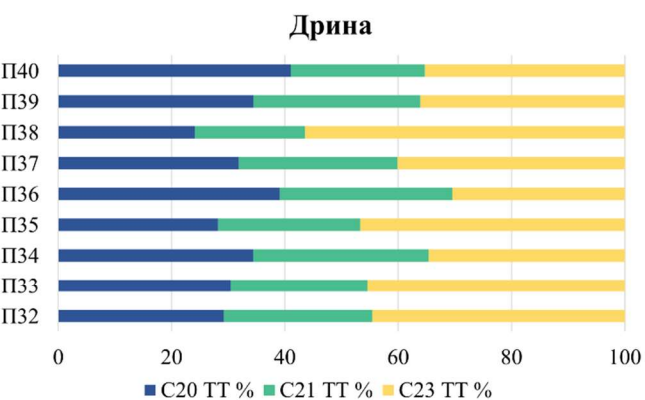
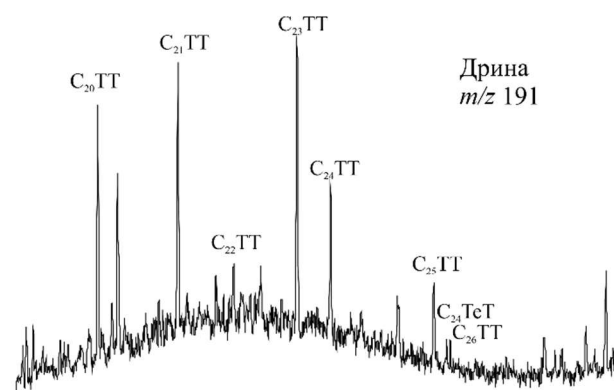
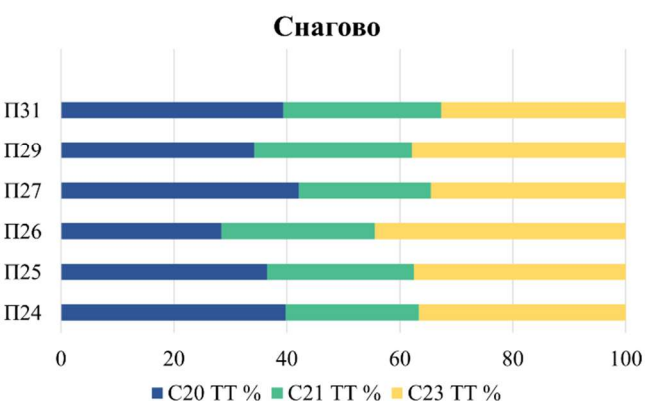
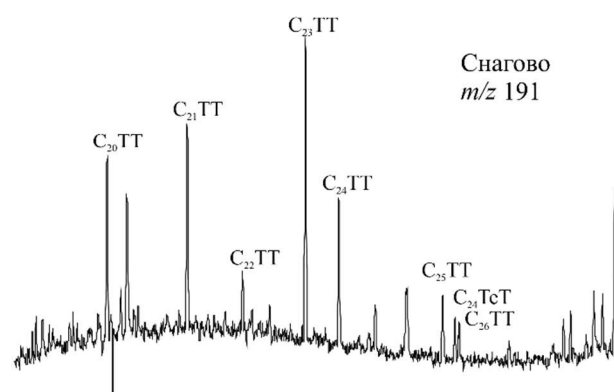
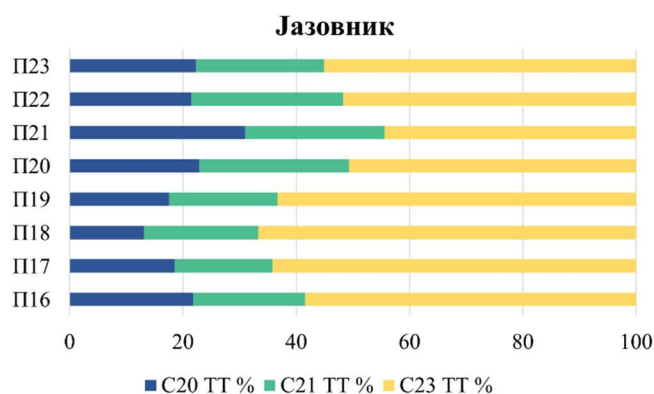
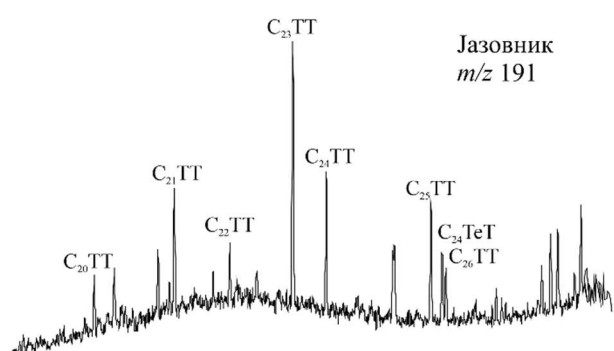
Легенда: ТТ—трициклични терпани, ТеТ—тетрациклични терпани, $C_{20} + C_{22} (\%) = ((C_{20} + C_{22} TTs) \times 100)/(C_{20} + C_{21} + C_{22} + C_{23} TTs)$, $C_{21} (\%) = C_{21}TT \times 100/(C_{20} + C_{21} + C_{22} + C_{23} TTs)$, $C_{23} (\%) = C_{23}TT \times 100/(C_{20} + C_{21} + C_{22} + C_{23} TTs)$.



Слика 38. Карактеристични фрагментограм 5,5-диетилалкана (m/z 127).

Легенда: а—5,5-диетилхептадекан, б—5,5-диетилнонадекан, в—5,5-диетилхеникозан, г—5,5-диетилтрикозан, д—5,5-диетилпентакозан, ђ—5,5-диетилхептакозан, е—5,5-диетилнонакозан, з—5,5-диетилхентриакоктан, и — 5,5-диетилтририакоктан, j - 5,5-диетилпентатриакоктан.

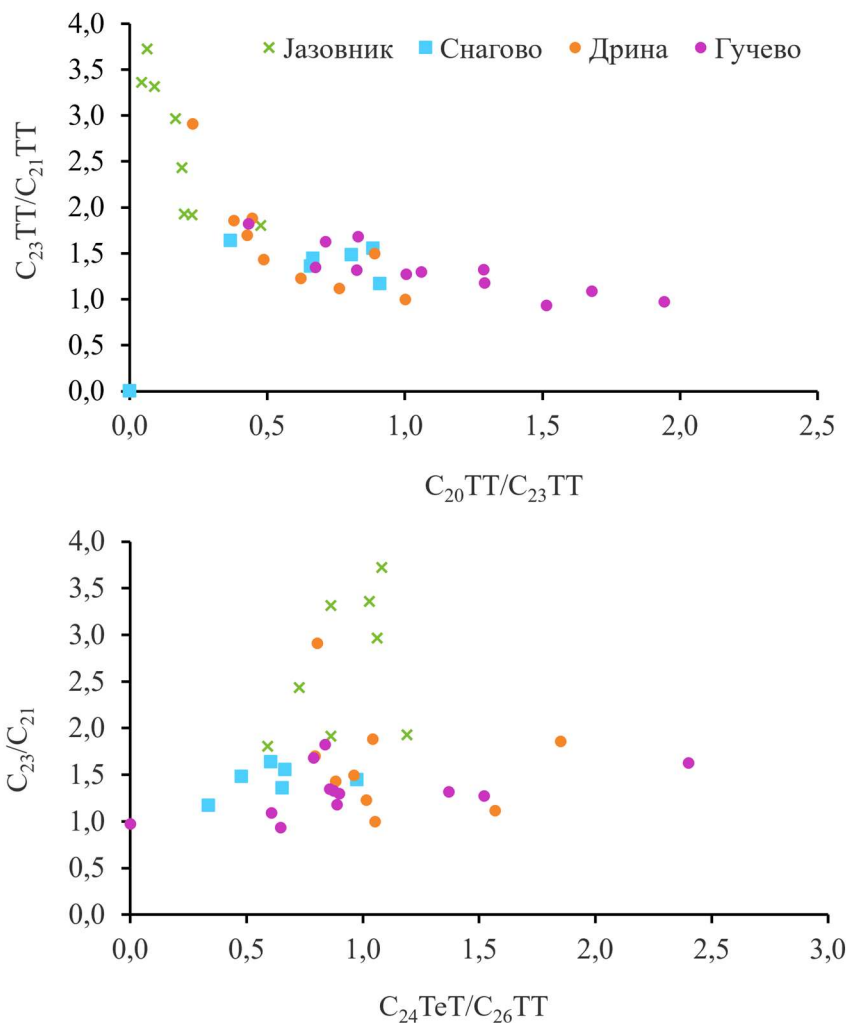
У узорцима седимената Јазовника П16-Ј - П23-Ј најобилнији је C_{23} трициклични терпан ($> 44\%$ у суми C_{20} – C_{23} трицикличних терпана, Табела 9, Слика 39). Доминација C_{23} трицикличног терпана је карактеристика сланих морских средина, које су најчешће редукционе и карбонатне, али и сланих језерских средина (Wang, Fu, 1997; Yangming et al., 2005; Huang et al., 2020). Такође, њихова средина седиментације може бити слана језерска која по својим карактеристикама често подсећа на морско седиментационо окружење. Ови резултати су у складу и са вредностима параметара палеосалинитета (Поглавље 6.1.7., Табела 8).



Слика 39. Карактеристична расподела C_{19} – C_{26} ТТ (m/z 191) у узорцима Јазовника, Снагова, Дрине и Гучева (лево) и релативна заступљеност C_{20} , C_{21} и C_{23} ТТ (десно).

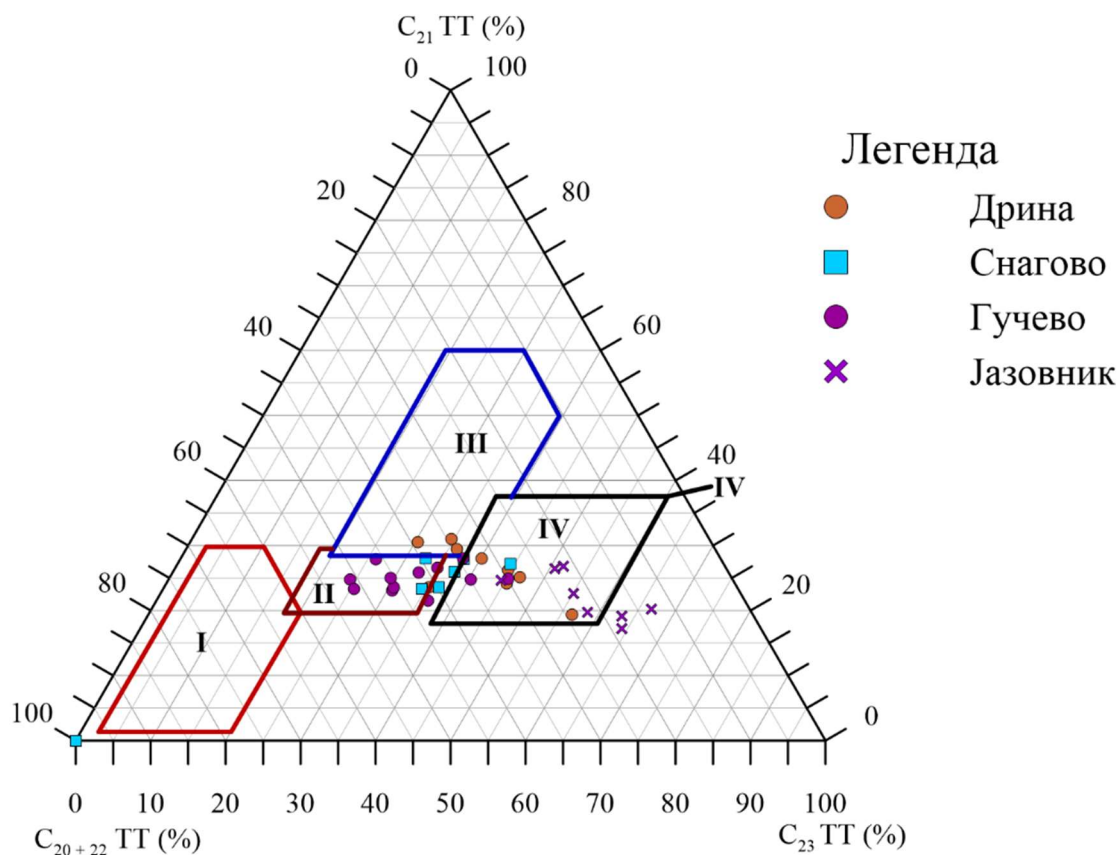
Насупрот овоме, C_{20} и C_{21} трициклични терпани су доминантни у већини седимената Гучева П41-Г - П52-Г (Табела 9, Сlike 39, 40, 41). Доминација ових трицикличних терпана је карактеристика копнене средине (Peters et al. 2005; Hanson et al., 2000). Јасно издвајање ове две групе седимената уочљиво је на дијаграмима зависности, C_{23}/C_{21} vs. C_{20}/C_{23} TTs и C_{23}/C_{21} vs. C_{20}/C_{23} TTs (Слика 40) и триангуларном дијаграму C_{19} – C_{23} TTs (Слика 41).

Седименти Дрине и Снагова су формирани у мешовитој депозиционој средини, која је била између маринске и континенталне (Табела 9, Сlike 39, 40, 41).



Слика 40. Дијаграми зависности C_{23}/C_{21} TT vs. $C_{20}/C_{23}TT$ и $C_{23}/C_{21}TT$ vs. $C_{24}TeT/C_{26}TT$.

Коначно, потврда изнесеног је добијена и помоћу триангуларног дијаграма који се заснива на обилности C_{19} – C_{23} трицикличних терпана за одређивање депозиционе средине који је коришћен у новијим геохемијским студијама (Xiao et al., 2019a; Xiao et al., 2024; Bao et al., 2023, Слика 41). Делимично модификован триангуларни дијаграм ($C_{22}TT + C_{20}TT$, $C_{21}TT$, и $C_{23}TT$, Слика 41) указује да седименти Јазовника припадају бракичној депозиционој средини (Зона IV). У ову зону такође спадају и неки узорци Дрине, док су остали узорци овог локалитета у зони III и указују на слатководну поводањску депозициону средину (могуће са мањим поводањским басенима). Насупрот њима, издвајају се узорци седимената Гучева који су сврстани у флувијално/делтну средину таложења (зона II). Већина узорака Снагова је такође на прелазу између флувијалне и делтне средине (Зоне II) и бракично/морске средине (Зоне IV).



Слика 41. Триангуларни дијаграм расподеле трициклических C_{20+22} , C_{21} и C_{23} терпана. Легенда: I—мочварна област, II—речно-делтна област, III—поводањско/језерска средина, IV—бракична/морска средина (измењено и прилагођено према раду *Xiao et al., 2021b*).

Седименти Гучева, Дрине, Снагова и у мањој мери и Јазовника претрпели су значајне промене у органском и неорганском саставу због преталожавања и атмосферског утицаја на стене. Једна од последица тих утицаја је да у њима нису идентификовани фосили. И поред чињенице да је органска супстанца ових седимената претрпела велике промене и да уобичајено коришћена једињења за одређивање депозиционе средине нису могла да се примене, детаљна анализа резистентних биомаркера, три- и тетрациклических терпана помогла је у расветљавању депозиционе средине ових седимената. Њихова расподела указала је да су испитивани седименти таложени у различитим депозиционим срединама. Седименти Јазовника су формиран у бракичној до маринској средини, док су се седименти Гучева таложили у флувијално/делтној средини. Остали седименти Дрине и Снагова потекли су из мешовите средине.

6.3. Решавање стратиграфског проблема на граници горња креда–палеоген (бушотина Пасковац, унутрашњи Динариди) на основу геохемијских података

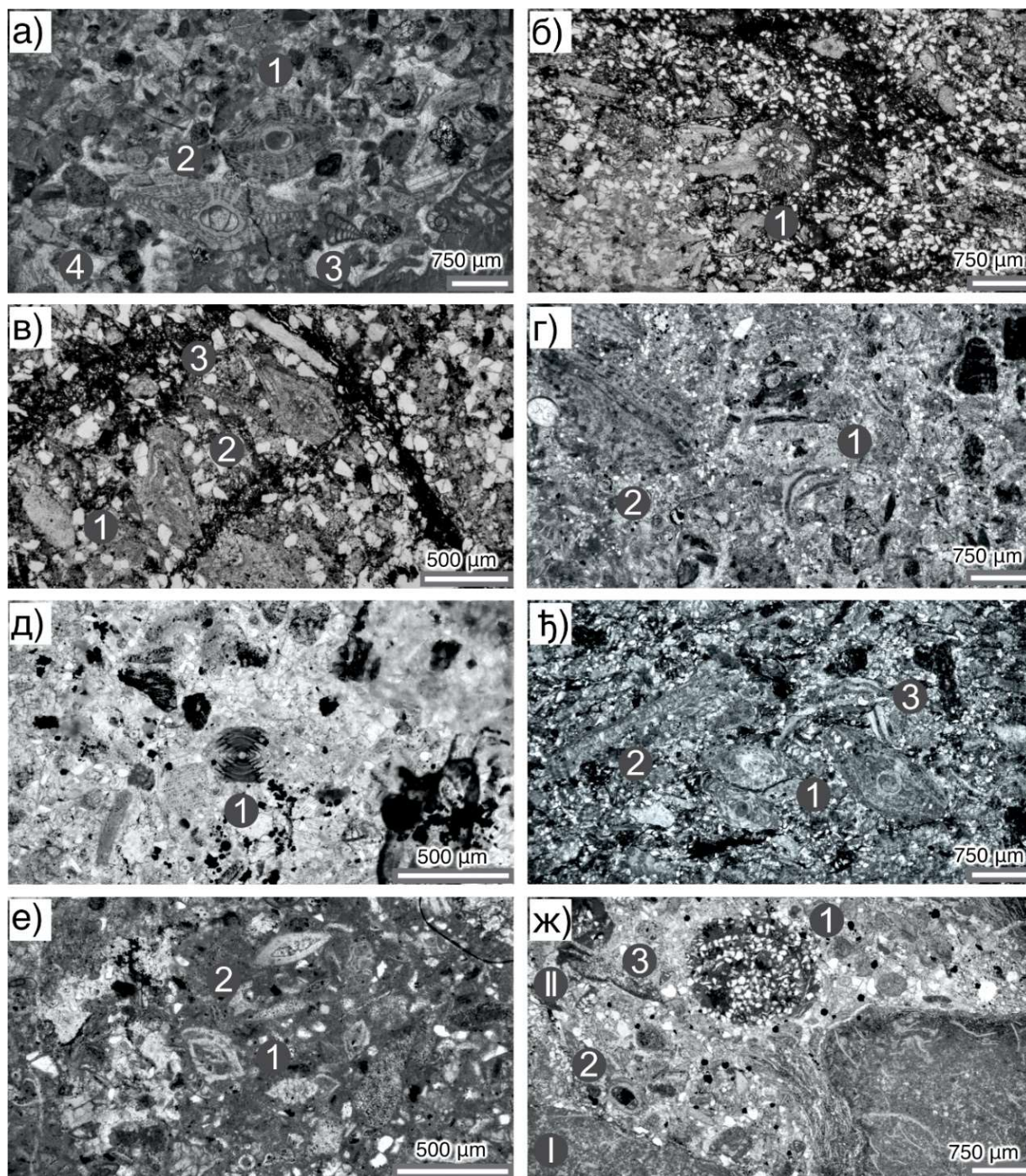
6.3.1. Истражно подручје - Пасковац

Пасковац се налази у североисточном делу унутрашњих Динарида. Географски је лоциран у северозападном делу Србије (Слика 19), а геотектонски припада тектонској јединици Јадар-Копаоник (*Schmid et al., 2008*). Овај простор представља најдисталнију (најудаљенију) маргину Адријске плоче према Тиско-Дакијској мегајединици европског афинитета у Европи. Стратиграфски гледано, испитивани седименти Пасковаца су се таложили током палеогена, а њихове одлике дате су у поглављу 3.1.

6.3.2. Идентификовани микрофосили

Петролошки и микропалентолошки састав је одређиван у 19 седимената из бушотине Пасковац. Резултати су дати у табели 10, а неке од карактеристичних фораминифера су приказане на слици 42. У већем броју узорака пронађена је мастрихтска бентоска асоцијација рудиста, бодљокожаца и разних фораминифера (Табела 10, Слика 42), које су претходно описане за Босну и Херцеговину (*Sladić-Trifunović, 1972*) и на основу тих налаза читава област је обележена као кредна, односно мастрихтска. Са палеонтолошке тачке гледишта посебно су интересантни узорци ПМ6 и П8-П (Табела 10). Узорак ПМ6 је узет са границе са горњим тријасом. У њему су идентификоване врсте *Loftusia minor*, *Orbitoides media* и *Cibicides succedens*. У седименту из слоја испод, који припада горњем тријасу, присутне су радиоларије и пелашки "филаменти". Споре и полен палеогене старости су идентификовани само у узорку П8-П. У узорцима седимената П6-П и П10-П - П15-П нису нађени фосилни остаци.

Због некарактеристичних фосилиних скупова у палеогеним силикластичним седиментима и њиховог присуства у горњокредним седиментима, целокупном подручју Пасковца је одређено да је кампанско-мастрихтске старости, што није фундаментално тачно. Осим тога, сукцесија Пасковца је формирана као последица тектонског скраћивања Динарида у периоду горње креде и палеогена.



Слика 42. Микрофотографије карактеристичних бентоских фораминифера мастрихта нађених у кречњачким олистолитима на локалитету Пасковац. **Легенда:** а) Узорак П1*, 1–*Orbitoides media* (d'Archiac), 2–*Orbitoides* cf. *apiculata* Schlumberger, 3–*Marssonella trochus* (d'Orbigny), 4–*Siderolites calcitrapoides* Lamarck;; б) Узорак П1, 1–*Siderolites calcitrapoides* в) Узорак П3, 1–*Cibicides succedens* (Brotzen), 2–*Sirtina* cf. *orbitoidiformis* Brönnimann & Wirz, 3–*Orbitoides* sp.; г) Узорак П4, 1–*Cibicides succedens* (Brotzen), 2–*Sirtina* cf. *orbitoidiformis* Brönnimann & Wirz, 3–*Orbitoides* sp.; ђ) Узорак П5 1–*Orbitoides media* (d'Archiac), 2–*Omphalocyclus macroporus* (Lamarck), 3–*Hellenocyclina beotica* Reichel; е) Узорак П13, 1–*Pararotalia tuberculifera* (Reuss), 2–*Rotaliidae*; ж) Узорак ПМ6, I–горњотријаски пелашки лапоровити вакестон (енг. *Wackestone*) са радиоларијама и пелашким бивалвијама ("филаменти") Гучевске Формације, II–Мастрихтски песковити grainstone Воћњак Формације, 1–*Loftusia minor* Cox, 2–*Orbitoides media* (d'Archiac) embrional chamber, 3–*Cibicides succedens* (Brotzen).

Табела 10. Биостратиграфија испитиваних седимената Пасковца

Узорак	Петролошки и микропалеонтолошки садржај	Стратиграфска припадност	Дубина (m)
П1*	Песковити грејнстон/радстон са фрагментима <i>Orbitoides media</i> (d'Archiac), <i>Orbitoides</i> cf. <i>apiculata</i> Schlumberger, <i>Marssonella trochus</i> (d'Orbigny), <i>Siderolites calcitrapoides</i> (Слика 42а), Lamarck, <i>Pararotalia minimalis</i> Hofker, <i>Pararotalia tuberculifera</i> (Reuss), <i>Goupillaudina</i> sp., Miliolidae, Textulariidae	мастрихт*	1,8
П1-П	Слабо песковити грејнстон са <i>Siderolites calcitrapoides</i> Lamarck (Слика 42б), <i>Orbitoides media</i> (d'Archiac), <i>Orbitoides apiculata</i> Schlumberger, <i>Nummofallotia cretacea</i> (Schlumberger), <i>Omphalocyclus macroporus</i> (Lamarck), <i>Lepidorbitoides</i> sp., <i>Pararotalia</i> sp., <i>Goupillaudina</i> sp., Miliolidae	мастрихт*	3,0
П2-П	Песковито-кречњачки седимент са <i>Siderolites calcitrapoides</i> Lamarck, <i>Orbitoides media</i> (d'Archiac), <i>Orbitoides apiculata</i> Schlumberger, <i>Sirtina</i> cf. <i>orbitoidiformis</i> Brönnimann & Wirz, <i>Marssonella trochus</i> (d'Orbigny), <i>Cibicides succedens</i> (Brotzen), <i>Goupillaudina</i> sp., Miliolidae	мастрихт*	4,1
П3-П	Песковити грејнстон са <i>Cibicides succedens</i> (Brotzen), <i>Sirtina</i> cf. <i>orbitoidiformis</i> Brönnimann & Wirz, <i>Orbitoides</i> sp. (Слика 42в), <i>Siderolites calcitrapoides</i> Lamarck, <i>Hellenocyclus beotica</i> Reichel, <i>Orbitoides megaliformis</i> Papp and Küpper, <i>Orbitoides apiculata</i> Schlumberger, <i>Orbitoides</i> cf. <i>gruenbachensis</i> Papp, <i>Omphalocyclus</i> sp., <i>Lepidorbitoides</i> sp., <i>Goupillaudina</i> sp., <i>Rotorbinella</i> sp., Miliolidae	мастрихт*	4,9
П4-П	Слабо песковити грејнстон/радстон са фрагментима рудиста, <i>Hellenocyclus beotica</i> Reichel, <i>Orbitoides</i> sp. (Слика 42г), <i>Nummofallotia cretacea</i> (Schlumberger) (Слика 42д), <i>Omphalocyclus macroporus</i> (Lamarck), <i>Orbitoides</i> cf. <i>gruenbachensis</i> Papp, <i>Lepidorbitoides</i> sp.	мастрихт*	5,5
П5-П	Песковити грејнстон са <i>Orbitoides media</i> (d'Archiac), <i>Omphalocyclus macroporus</i> (Lamarck), <i>Hellenocyclus beotica</i> Reichel (Слика 42ђ), <i>Lepidorbitoides socialis</i> (Leymerie), <i>Lepidorbitoides</i> sp., ? <i>Sirtina orbitoidiformis</i> <i>Goupillaudina</i> sp., Rotaliidae	мастрихт*	7,3

Наставак Табеле 10

Узорак	Петролошки и микропалеонтолошки садржај	Стратиграфска припадност	Дубина (m)
П7-П	Песковити грејнстон/вакестон са <i>Pararotalia tuberculifera</i> (Reuss), <i>Rotaliidae</i> (Слика 42е), <i>Lepidorbitoides minor</i> (Schlumberger), <i>Omphalocyclus macroporus</i> (Lamarck), <i>Siderolites calcitrapoides</i> Lamarck, <i>Loftusia minor</i> Cox, <i>Sirtina ornata</i> (Rahaghi), <i>Orbitoides megaliformis</i> Papp and Küpper, <i>Pararotalia</i> sp., <i>Praestorsella</i> sp., <i>Goupillaudina</i> sp., <i>Thaumatoporella parvovesiculifera</i> (Raineri)	мастрихт*	8,5
П8-П	Слабо песковити/муљевити лапорац са спорама палеогена и поленом у палинолошком препарату	палеоген	9,5
П9-П	Песковити грејнстон са плочама богатим гвожђем <i>Lepidorbitoides socialis</i> (Leymerie), <i>Lepidorbitoides</i> sp., <i>Siderolites calcitrapoides</i> Lamarck, <i>Orbitoides apiculata</i> Schlumberger, <i>Nummofallotia cretacea</i> (Schlumberger), <i>Rotaliidae</i> , <i>Textulariidae</i>	мастрихт*	10,1
ПМ5	Кречњачко-песковити седимент са фрагментима од <i>Lepidorbitoides</i> cf. <i>socialis</i> (Leymerie), <i>Lepidorbitoides</i> sp., <i>Orbitoides</i> sp.	мастрихт, <i>in situ</i>	27,4
ПМ6	Контакт две јединице. Нижа микрофација је пелашко-лапоровити вакестон горњег тријаса са радиоларијама и пелашким бивалвијама/"филаментима" који припада Гучевској Формацији (Слика 42ж). Горња микрофација је песковити грејстон (енг. <i>Greystone</i>) Воћњак Формације са <i>Loftusia minor</i> Cox, <i>Orbitoides media</i> (d'Archiac) embrional chamber, <i>Cibicides succedens</i> (Brotzen), and, <i>Pararotalia tuberculifera</i> (Reuss)	мастрихт/ горњи тријас граница	30,6
П**	Рекристалисан вакестон са радиоларијама, пелашким бивалвама, ехинодерматима, и ретко транспортованим фораминиферама (<i>Aulotortus</i> sp.)	тријас	32,0

6.3.3. Садржај макроелемената, губитка жарењем и сумпора у седиментима бушотине Пасковац

У највећем броју узорак Пасковца најзаступљенији елемент је силицијум, изражен као SiO_2 (Табела 11). У узорцима П2-П, П3-П, П6-П, П7-П, П8-П, П10-П, П11-П, П13-П, П14-П и П15-П садржај SiO_2 је у опсегу од 47,37 до 62,22 %. У овим узорцима је и садржај Al, K, Ti и Na повишен у поређењу са осталим узорцима, што је типично за кластичне теригене седиментне стене. Садржај сумпора у већини узорак ове групе је такође висок (2,10-2,80 %) у поређењу са осталим испитиваним седиментима Пасковца (Табела 11).

Табела 11. Садржај макроелемената, губитка жарењем и сумпора у седиментима бушотине Пасковац

Узорци	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	LOI (%)	SO_3 (%)
П1-П	4,03	0,86	0,63	0,41	51,02	0,04	0,11	0,04	41,27	0,04
П2-П	49,09	8,17	4,42	0,44	21,97	0,08	0,94	0,04	16,78	0,40
П3-П	47,37	6,40	3,31	0,42	21,28	0,07	0,78	0,44	17,98	1,31
П4-П	11,32	1,99	2,01	1,32	45,07	0,06	0,26	0,11	36,91	0,84
П5-П	35,99	7,01	4,30	0,50	26,10	0,12	0,82	0,27	23,35	0,04
П6-П	52,47	16,80	6,23	2,17	3,77	0,14	2,35	0,63	11,42	2,70
П7-П	62,22	9,70	3,04	0,77	8,09	0,06	1,03	0,61	10,54	2,10
П8-П	52,43	17,10	5,94	1,84	4,69	0,13	2,27	0,80	11,44	2,80
П9-П	38,65	6,81	4,83	0,54	24,13	0,04	0,74	0,58	21,46	0,22
П10-П	57,59	21,75	3,41	1,06	1,49	0,18	2,65	0,76	8,55	2,48
П11-П	56,32	16,53	4,80	1,55	4,18	0,13	2,37	0,80	10,04	2,56
П12-П	25,80	3,97	3,07	1,24	34,77	0,03	0,34	0,57	29,17	1,41
П13-П	49,49	17,68	6,67	2,37	5,09	0,14	2,71	0,79	11,87	2,73
П14-П	50,62	16,44	6,24	2,37	6,31	0,12	2,28	0,75	12,01	2,33
П15-П	53,45	16,18	3,98	1,57	5,34	0,11	1,81	0,79	11,66	2,49
ПМ5	32,12	1,53	1,80	0,30	32,76	0,04	0,11	0,06	27,18	2,56
ПМ6	21,02	3,65	1,63	0,43	38,95	0,01	0,41	0,17	32,32	0,00

Насупрот поменутој групи узорак, у узорцима П1-П, П4-П, П9-П, П12-П и ПМ5 и ПМ6 најзаступљенији макроелемент је CaO. Ови узорци имају такође и више вредности параметра LOI у односу на прву групу узорак (Табела 11, Слика 27).

Додатно, у свим испитиваним узорцима K_2O је знатно заступљенији у односу на Na_2O .

6.3.4. Органско-геохемијска анализа седимената бушотине Пасковац

Количина изоловане растворне органске супстанце, тј. битумена, у узорцима П1 – П5 је била занемарљива, те и идентификација засићених и ароматичних угљоводоника у њима није била могућа доступним техникама.

6.3.4.1. *n*-Алкани и рачвасти алкани

Таква расподела се рефлектује и кроз високе вредности параметара CPI, OEP, LSR, као и вредности R_{wax} приказаним у табели 12. Значајан допринос кратколанчаних *n*-алкана је запажен у узорцима П7-П, П9-П, ПМ5 и ПМ6, при чему је расподела парних и непарних *n*-алкана прилично униформна, а *n*-алкански максимум је на *n*-C₂₀ (Табела 12, Слика 43).

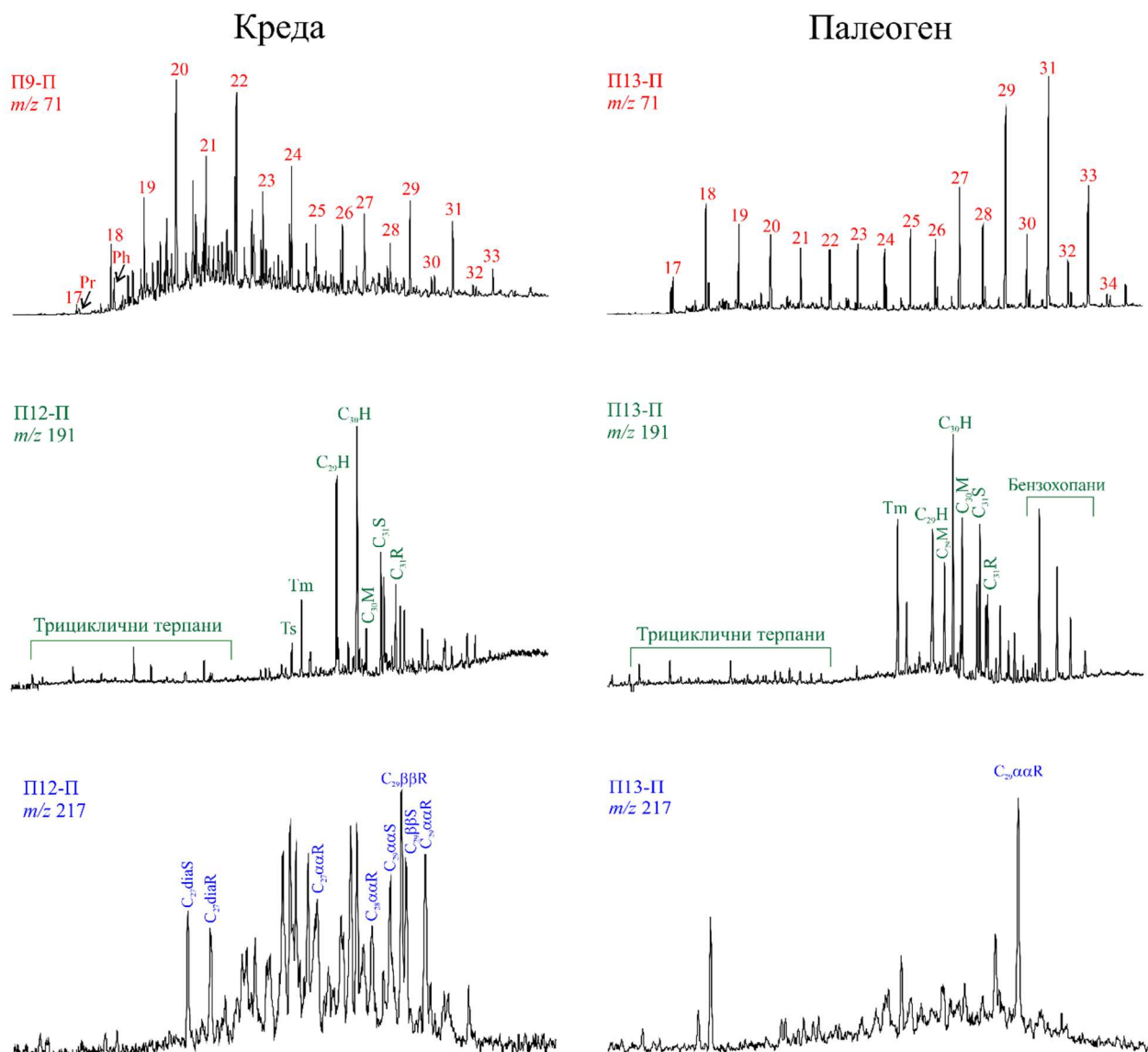
Табела 12. Специфични органско-геохемијски параметри израчунати на основу расподеле и релативне заступљености *n*-алкана и изопреноида у испитиваним узорцима Пасковца

Узорак	CPI	TAR	ACL ₂₇₋₃₃	P _{aq}	P _{wax}	OEP	LSR	Pr/Ph	$\frac{(n-C_{27} + n-C_{29})}{(n-C_{31} + n-C_{33})}$	<i>n</i> -алкански максимум
П6-П	1,87	6,06	30,20	0,28	0,91	2,74	1,74	0,51	0,79	<i>n</i> -C ₃₁
П7-П	1,43	4,44	29,59	0,45	0,79	1,87	1,11	0,47	1,33	<i>n</i> -C ₂₀
П8-П	1,51	12,03	30,05	0,43	0,74	1,84	1,65	0,42	0,90	<i>n</i> -C ₃₁
П9-П	1,46	7,32	29,19	0,54	0,72	1,99	1,01	0,42	1,94	<i>n</i> -C ₂₃
П10-П	2,74	17,47	30,05	0,17	1,03	3,65	4,21	2,09	0,90	<i>n</i> -C ₃₁
П11-П	2,11	7,31	30,02	0,23	0,99	3,06	2,23	0,94	0,95	<i>n</i> -C ₃₁
П12-П	3,39	67,69	29,91	0,15	1,04	5,84	3,90	0,45	1,06	<i>n</i> -C ₂₉
П13-П	1,94	6,28	30,14	0,21	0,99	2,72	2,25	1,02	0,81	<i>n</i> -C ₃₁
П14-П	2,27	16,26	30,14	0,20	0,99	3,00	3,56	0,43	0,80	<i>n</i> -C ₃₁
П15-П	1,72	7,96	30,00	0,32	0,89	2,38	1,79	0,22	0,92	<i>n</i> -C ₃₁
ПМ 5	1,64	2,53	29,20	0,48	0,84	2,78	0,77	0,22	1,88	<i>n</i> -C ₂₀
ПМ 6	1,82	3,66	29,10	0,37	0,91	3,89	0,84	0,22	2,60	<i>n</i> -C ₂₀

Легенда: CPI (енг. *Carbon Preference Index*) — $(C_{14}-C_{34}) = 1/2 \times [\Sigma \text{ непарни}(n-C_{15}-n-C_{33})/\Sigma \text{ парни}(n-C_{14}-n-C_{32}) + \Sigma \text{ непарни}(n-C_{15}-n-C_{33})/\Sigma \text{ парни}(n-C_{16}-n-C_{34})]$, параметар је одређен за цео опсег *n*-алкана; TAR — копнени/акватични однос, енгл. *terrigenous/aquatic ratio* = $(n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31})/(n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19})$; ACL — средња дужина ланца, енгл. *Average Chain Length* = $(25 \times n-C_{25} + 27 \times n-C_{27} + 29 \times n-C_{29} + 31 \times n-C_{31} + 33 \times n-C_{33})/(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33})$; P_{aq} — однос за акватичне биљке = $(n-C_{23} + n-C_{25})/(n-C_{23} + n-C_{25} + n-C_{29} + n-C_{31})$; P_{wax} — енгл. *Proxy wax ratio* = $(n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31})/(n-C_{23} + n-C_{25} + n-C_{29} + n-C_{31})$; OEP—однос непарних и парних *n*-алкана, енгл. *odd-over-even predominance index* = $(n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33})/(n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32})$; LSR — однос дуголанчаних и средње и кратколанчаних *n*-алкана, енгл. *Ratio of Long-chain n-alkanes to Short- and mid-chain n-alkanes* = $\Sigma(n\text{-алкана} \geq n-C_{25})/\Sigma(n\text{-алкана} < n-C_{25})$, Pr/Ph — Пристан/Фитан однос.

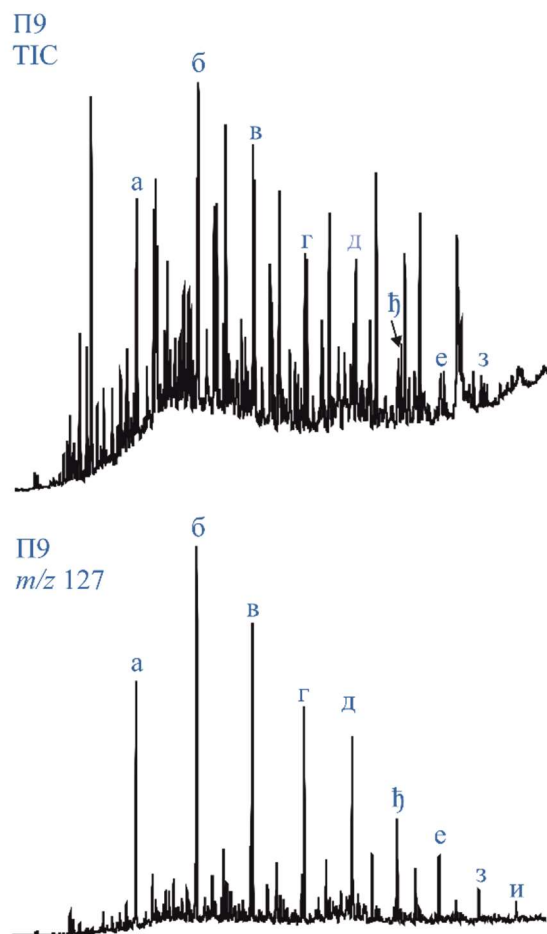
Најизразитија доминација нижих *n*-алкана у односу на више је присутна у узорцима П7-П, ПМ5 и ПМ6, што се огледа и кроз TAR вредности. (Табела 12). Средњеланчани *n*-алкани су најдоминантнији у узорку П9, са максимумом на *n*-C₂₃ и високим P_{aq} вредностима (Табела 12, Слика 43). Слично, али мање изражено присуство средњеланчаних *n*-алкана имају и узорци П7-П, П8-П и ПМ5. У узорцима П7-П, П9-П, ПМ5 и ПМ6 су међу обилнијим једињењима рачвасти алкани, при чему су 5,5-диетилалкани најобилнији (Слика 44)

Додатно, Pr/Ph однос је у већини узорка мањи од 1, са изузетком узорка П10-П и П13-П код којих је вредност овог односа већа од 1 (Табела 12).



Слика 43. Расподела *n*-алкана (m/z 71), хопана (m/z 191) и стерана (m/z 217) у одабраним узорцима Пасковца.

Легенда: 17–34—број угљеникових атома у *n*-алканима; Pr—пристан; Ph—фитан, C₂₁TT—C₂₁ Трициклични терпан; C₂₂TT—C₂₂ Трициклични терпан; C₂₃TT—C₂₃ Трициклични терпан; Ts—C₂₇18α(H) 25,29,30 триснорнеохопан; Tm—C₂₇17α(H) 25,29,30 триснорхопан; C₂₉H—C₂₉17α(H)21β(H)-хопан; C₂₉M—C₂₉17β(H)21α(H)-моретан; C₃₀H—C₃₀17α(H)21β(H)-хопан; C₃₀M—C₃₀17β(H)21α(H)-моретан; C_{31–35}S—C_{31–35}17α(H)21β(H)22(S)-хопани; C_{31–35}R—C_{31–35}17α(H)21β(H)22(R)-хопани; C₂₇diaS—C₂₇13β(H)17α(H)20(S)-диастеран; C₂₇diaR—C₂₇13β(H)17α(H)20(R)-диастеран; C₂₈αβSdia+C₂₇ααS-стеран—C₂₈13α(H)17β(H)20(S)-диастеран + C₂₇14α(H)17α(H)20(S)-стеран; C₂₉βαS + C₂₇ββR—C₂₉13β(H)17α(H)20(S)-диастеран + C₂₇14β(H)17β(H)20(R)-стеран; C₂₈αβR + C₂₇ββS—C₂₈13α(H)17β(H)20(R)-диастеран + C₂₇14β(H)17β(H)20(S)-стеран; C₂₇ααR—C₂₇14α(H)17α(H)20(R)-стеран; C₂₈ββR+C₂₉αβR—C₂₉13α(H)17β(H)20(R)-диастеран + C₂₈14β(H)17β(H)20(R)-стеран; C₂₈ββS—C₂₈14β(H)17β(H)20(S)-стеран; C₂₈ααR—C₂₈14α(H)17α(H)20(R)-стеран; C₂₉ααS—C₂₉14α(H)17α(H)20(S)-стеран; C₂₉ββR—C₂₉14β(H)17β(H)20(R)-стеран; C₂₉ββS—C₂₉14β(H)17β(H)20(S)-стеран; C₂₉ααR - C₂₉14α(H)17α(H)20(R)-стеран.



Слика 44. Фракција засићених угљоводоника, а) хроматограм укупне јонске струје, б) расподела рачвастих алкана дугог низа (m/z 127, 5,5-диетилалкани, DEA). **Легенда:** а—5,5-диетилхептадекан, б—5,5-диетилнонадекан, в—5,5-диетилхеникозан, г—5,5-диетилтрикозан, д—5,5-диетилпентакозан, е—5,5-диетилхептакозан, ж—5,5-диетилнонакозан, з—5,5-диетилхентриакоктан, и — 5,5-диетилтритриакоктан.

6.3.4.2. Хопаноиди и стероиди

Расподелу терпана седимената Пасковца карактерише присуство термодинамички стабилних геоизомера са $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{S})$ конфигурацијом уз типичне геоизомере $18\alpha(\text{H})$ -неохопане (Слика 43). Поред тога, у узорцима који садрже највише силицијума (П6-П, П8-П, П10-П, П11-П, П13-П, П14-П, П15-П, $\text{SiO}_2 > 50\%$, Табела 11) идентификована је серија бензохопана, који у осталим узорцима нису присутни (Табела 13). Једини изузетак је узорак П7, који се одликује високим садржајем SiO_2 (Табела 11), а бензохопани нису идентификовани у хроматограму овог узорка. Узорке П7-П, П9-П, П12-П, ПМ5 и ПМ6 одликују и високе вредности односа $\text{C}_{29}\text{H}/\text{C}_{30}\text{H}$ ($>0,75$, Табела 13), док су матурациони параметри $\text{C}_{30}\text{M}/\text{C}_{30}\text{H}$ и $\text{C}_{31}\text{S}/(\text{C}_{31}\text{S} + \text{C}_{31}\text{R})$ у рангу 0,18-0,69, односно 0,39-0,54 (Табела 13).

Терпани су присутни у свим анализираним узорцима Пасковца, али за разлику од њих, стерани или нису присутни или им је обилност знатно мања (Табела 13, Слика 43). Параметри израчунати на основу обилности ових група једињења приказани су у Табели 13.

Биогена конфигурација $14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})20(\text{R})$ доминира у расподели стерана у узорцима П6-П, П8-П, П10-П, П11-П, П13-П, П14-П, П15-П (Слика 43). Ову групу узорака одликује и

присуство C_{24} стерана (Слика 43), као и доминација $C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ стерана са заступљеношћу већом од 60 % у оквиру расподеле C_{27} – C_{29} регуларних стерана (Табела 13). У осталим седиментима, стерани нису идентификовани или су присутни у малој количини, што је онемогућило израчунавање стеранских параметара (Табела 13).

Табела 13. Специфични органско-геохемијски параметри израчунати на основу расподеле и релативне заступљености хопана и стерана у испитиваним узорцима Пасковца

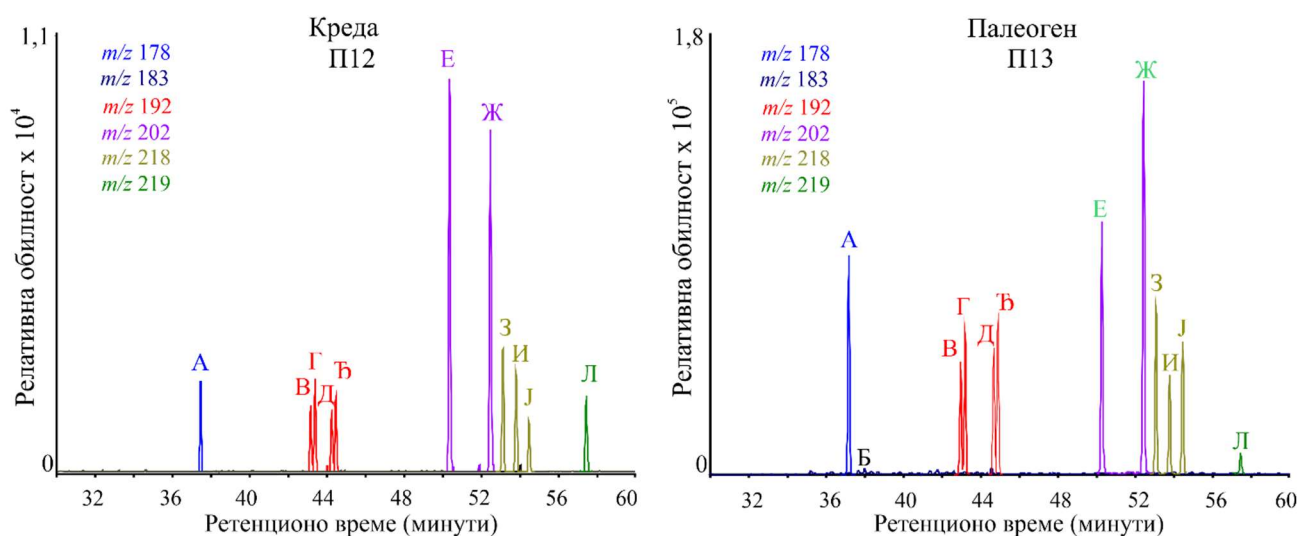
Узорак	$C_{29}H/C_{30}H$	$100^*G/C_{30}H$	$C_{30}M/C_{30}H$	$C_{31}S/(C_{31}S + C_{31}R)$	ВН	C_{27} %	C_{28} %	C_{29} %	$C_{29}\beta\beta S / (C_{29}\beta\beta S + C_{29}\beta\beta R)$	$C_{29}\alpha\alpha S / (C_{29}\alpha\alpha R + C_{29}\alpha\alpha S)$
П6-П	0,67	36,15	0,60	0,44	+	23,54	15,89	60,57	0,40	0,37
П7-П	0,76	25,24	0,41	0,46	-	32,27	25,99	41,74	0,32	0,22
П8-П	0,62	0,00	0,69	0,41	+	0	0	100	Н.Д.	Н.Д.
П9-П	0,77	0,00	0,34	0,50	-	Н.Д.	Н.Д.	Н.Д.	Н.Д.	Н.Д.
П10-П	0,59	0,00	0,58	0,39	+	21,31	11,00	67,70	0,42	0,32
П11-П	0,51	0,00	0,66	0,44	+	27,07	Н.Д.	72,73	Н.Д.	Н.Д.
П12-П	0,75	0,00	0,19	0,53	-	34,73	27,08	38,18	0,40	0,43
П13-П	0,63	0,00	0,69	0,40	+	19,18	12,33	68,48	0,23	0,10
П14-П	0,69	0,00	0,66	0,43	+	19,39	16,74	63,87	0,18	0,15
П15-П	0,69	0,00	0,58	0,48	+	21,38	17,27	61,36	0,18	0,20
ПМ5	0,79	0,00	0,18	0,54	-	36,85	23,22	39,33	0,36	0,25
ПМ6	0,83	0,00	0,35	0,50	-	35,30	14,08	50,63	0,25	0,16

Легенда: ВН—бензохопани; (+) - бензохопани су идентификовани у битумену; (-) -бензохопани нису идентификовани у битумену; Н.Д - нису детектовани, $C_{29}H$ — $C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан, $C_{30}H$ — $C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан, G – гамацеран, $C_{30}M$ — $C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)$ -моретан, $C_{31}S$ — $C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(S)$ -хопан, $C_{31}R$ — $C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(R)$ -хопан, $C_{29}\beta\beta S$ — $C_{29}14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ -стеран, $C_{29}\beta\beta R$ — $C_{29}14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ -стеран, $C_{29}\alpha\alpha S$ — $C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -стеран, $C_{29}\alpha\alpha R$ - $C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ -стеран.

6.3.4.3. Ароматична једињења

На слици 45 су приказани фрагментограми ароматичних једињења репрезентативних узорака, а сет изабраних параметара је дат у Табели 14. Најзаступљенији је флуорантен у узорку П12-П, а пирен у узорку П13-П.

Фенантрен (Р) и метилфенантрени (МР) су идентификовани у свим узорцима. Међутим, релативна обилност ових једињења је ниска у узорцима П7-П, П9-П, П12-П, ПМ6 и ПМ7 (Слика 45). Ову групу узорака карактеришу и више вредности MPI 1 и PAI параметара (Табела 14, Слика 45), а такође су јасно уочљиве и разлике у обилности кадалена, ретена и бензо[*b*]нафтофурана (бензо[*b*]нафто[2,1-*d*] фурана (BN21F), бензо[*b*]нафто[1,2-*d*] фурана (BN12F) и бензо[*b*]нафто[2,3-*d*] фурана (BN23F). Кадален није идентификован у узорцима П7, П9, П12, ПМ5 и ПМ6, док су ретен и бензо[*b*]нафтофурани присутни са нижом обилношћу у односу на остале узорке (Слика 45). Такође је уочљиво да расподела бензо[*b*]нафтофурана, као и флуорантена (Fla) и пирена (Py) прати следеће трендове: BN21F > BN12F > BN23F и Fla > Py у групи узорака П7-П, П9-П, П12-П, ПМ5 и ПМ6, док су BN21F > BN12F < BN23F и Fla < Py у групи узорака П6-П, П8-П, П10-П, П11-П, П13-П, П14-П, П15-П (Слика 45).



Слика 45. Фрагментограми ароматичних једињења (m/z 178, 183, 192, 202, 218 и 219) у репрезентативним узорцима П12-П (креда) и П13-П (палеоген). **Легенда:** А-Фенантрен, Б-Кадален, В-3-Метилфенантрен, Г-2-Метилфенантрен, Д-9-Метилфенантрен, Ђ-1-Метилфенантрен, Е-Флуорантен, Ж-Пирен, З- Бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]фуран (BN21F), И- Бензо[*b*]нафто[1,2-*d*]фуран (BN12F), Ј- Бензо[*b*]нафто[2,3-*d*]фуран (BN23F), Л-Ретен

Табела 14. Органско-геохемијски параметри израчунати на основу релативне обилности ароматичних једињења

Узорак	MPI 1	MPI 3	PAI	MPDF	Flu/Py	BN21F (%)	BN12F (%)	BN23F (%)	Кадален ^{а,б}
П6-П	0,896	1,013	2,893	0,50	0,590	41,81	23,09	35,11	+
П7-П	0,995	0,935	4,722	0,48	0,518	40,14	29,54	30,32	-
П8-П	0,886	0,878	3,863	0,47	0,572	41,00	25,58	33,42	+
П9-П	0,957	1,081	3,001	0,52	0,967	42,80	30,39	26,81	-
П10-П	0,753	0,919	2,311	0,48	0,623	40,06	27,64	32,30	+
П11-П	0,766	0,951	2,259	0,49	0,623	41,19	25,53	33,28	+
П12-П	1,055	1,141	3,446	0,53	1,150	46,09	35,61	18,30	-
П13-П	0,804	1,034	2,189	0,51	0,633	42,51	24,51	32,97	+
П14-П	1,059	0,902	6,858	0,47	0,639	42,67	25,09	32,24	+
П15-П	0,665	0,764	2,437	0,43	0,601	39,80	25,08	35,12	+
ПМ 5	0,967	1,146	2,761	0,53	0,956	47,49	32,29	20,22	-
ПМ 6	1,198	1,109	5,416	0,53	1,589	45,75	32,81	21,44	-

MPI-1 = $1.5 \times (2- + 3- \text{MPs}) / (1- + 9- \text{MPs} + \text{P})$; MPI-3 = $(2- + 3- \text{MPs}) / (1- + 9- \text{MPs})$; PAI = $\Sigma \text{MP} / \text{P}$; MPDF = $(2- + 3- \text{MPs}) / (1- + 2- + 3- + 9- \text{MPs})$; Flu/Py = флуорантен/пирен; BN21F (%) = $\text{BN21F} \times 100 / (\text{BN21F} + \text{BN12F} + \text{BN23F})$; BN12F (%) = $\text{BN12F} \times 100 / (\text{BN21F} + \text{BN12F} + \text{BN23F})$; BN23F (%) = $\text{BN23F} \times 100 / (\text{BN21F} + \text{BN12F} + \text{BN23F})$; ^а + кадален је нађен у битумену; ^б – кадален није нађен у битумену, MP – метилфенантрен, MPs – метилфенантрени, BNF – бензо[*b*]нафтофуран.

6.3.5. Порекло и матурираност органске супстанце

Према расподели *n*-алкана, узорци се могу поделити у две групе. Прву групу узорака чине седименти П6-П, П8-П, П10-П, П11-П, П13-П - П15-П. Код њих преовлађују *n*-алкани дугог низа са непарним бројем С-атома, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ и *n*-C₃₁, и са различитим уделом средњих и нижих *n*-алканских хомолога. Таква расподела *n*-алкана указује на значајан удео биомасе виших копнених биљака (LSR до 4,21, Табела 12), али и жбуња и траве (Табела 12, *Eglinton, Hamilton, 1967; Bush, McInerney, 2013; Ghosh et al., 2022*). *n*-Алкански максимум је на *n*-C₃₁ код свих узорака ове групе, док је вредност параметра $(n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29}) / (n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33})$ мања од 1, а параметра ACL изнад 30 (Табела 12). Тај резултат потврђује већи допринос копнене вегетације, трава (*Duan, He, 2011*) и виших биљака, дрвећа попут јасена и јавора (*Nelson et al., 2017*).

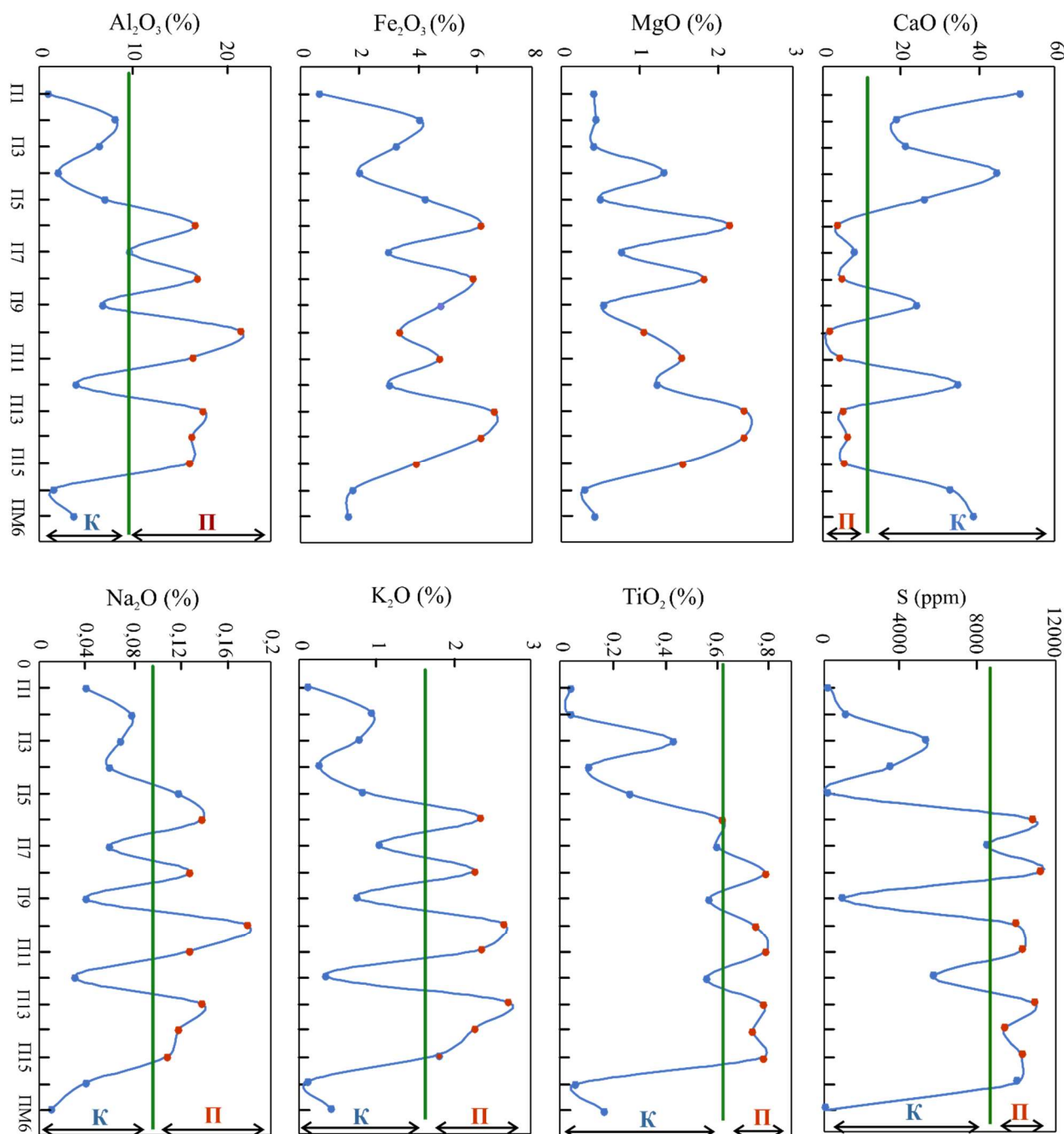
Додатно, сви узорци ове прве групе садрже регуларни стеран C₂₉14α(H)17α(H)20(R) у релативном уделу већем од 60 % у укупној расподели (C₂₇ + C₂₈ + C₂₉) ααR стерана (Табела 13). Присуство и обилност кадалена, ретена и бензо[*b*]нафтофурана (Табела 14, Слика 44) су додатни доказ да је прекурсорска органска материја доминантно потекла од копнених виших биљака (*Volkman, 1986; Peters et al., 2005; Li, Ellis, 2015; Jiang et al., 2024a*).

У растворној органској супстанци узорака П7-П, П9-П, П12-П, ПМ5 и ПМ6, разгранати алкани, пре свега 5,5-диетилалкани (Слике 43, 44) су знатно заступљенији од алкана линеарног низа (Слика 43). Ово је показатељ да органска материја води порекло од алги или микроорганизама или је микробиолошки прерађена (*Kenig et al., 2003*). Поред тога, у значајној мери су заступљени и *n*-алкани кратког низа са парним бројем С-атома, са *n*-алканским максимумом на *n*-C₁₈ и/или *n*-C₂₀ (Табела 12, Слика 42), што је одлика седимената у приобалној области са интензивном микробиолошком активношћу. На алгалне прекурсоре указује и удео од преко 30 % C₂₇14α(H)17α(H)20(R) у укупној расподели C₂₇–C₂₉ регуларних стерана (Табела 13, *Volkman, 1986; Peters et al., 2005*). Могући прекурсор 5,5-диетилалкана, најдоминантнијих једињења у растворној органској супстанци ове групе узорака могу бити алге *Botryococcus braunii* и цијанобактерије *Lynbia majuscula* (*Kenig et al., 2003*).

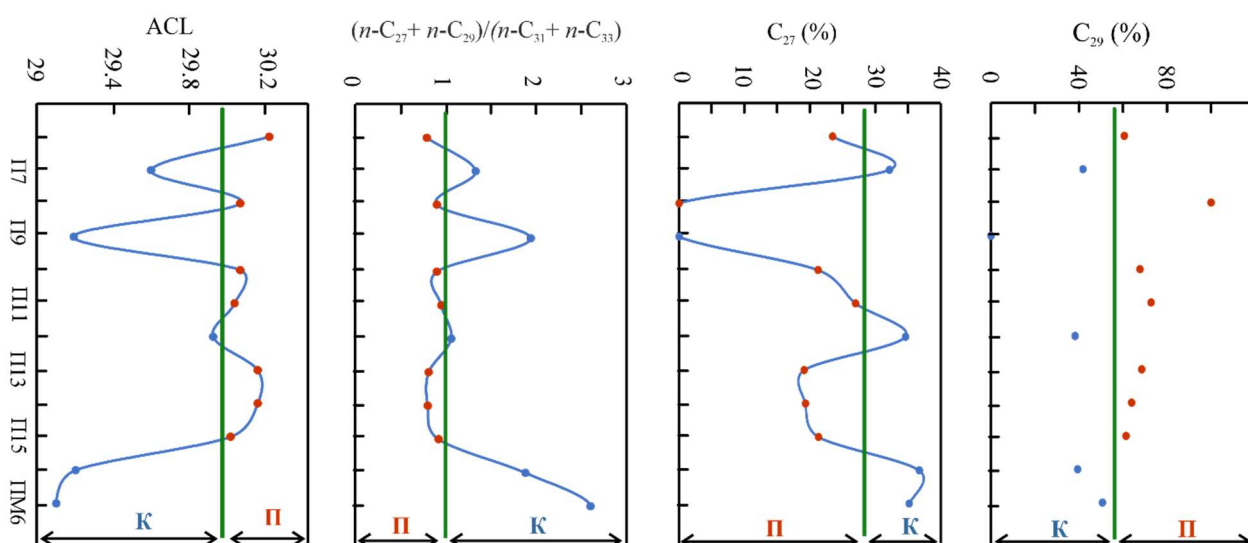
Имајући у виду све биомаркерске параметре може се закључити да је органска супстанца П7, П9, П12, ПМ5 и ПМ6 узорака алгалног порекла. Таква биомаса је подложнија биодеградацији (Табеле 12, 13, Слика 43, 44, *Wenger et al., 2002; Arndt et al., 2013*), што објашњава и промене у *n*-алканској дистрибуцији (Слика 42, 43, 48).

Уобичајено коришћени хопански матурациони параметри, C₃₀M/C₃₀H и C₃₁S/(C₃₁S + C₃₁R) органску супстанцу ове групе узорака одређују као слабо матурисану (Табела 13; *Ten Haven et al., 1986; Peters et al., 2005*). Такође и стерански матурациони параметри C₂₉ββS/(C₂₉ββS+C₂₉ββR) и C₂₉ααS/(C₂₉ααR+C₂₉ααS) чије су вредности знатно ниже од равнотежних, указују да је органска супстанца ових узорака нематурирана (Табела 13, *Ten Haven et al., 1986; Peters et al., 2005*). На основу вредности матурационих параметара, како стеранских, тако и хопанских (Табела 13) може се закључити да је органска супстанца узорака П7, П9, П12, ПМ5Lu и ПМ6 у дијагенетској фази трансформације (Табела 13).

Значајна обилност термодинамички стабилног хопана са $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ и $22(\text{S})$ конфигурацијом, као и стеранских изомера са $14\beta(\text{H})17\beta(\text{H})20(\text{S})$ конфигурацијом је запажена у узорцима П6-П, П8-П, П10-П, П11-П и П13-П - П15-П, који указују на зрелију органску супстанцу, што потврђују и вредности осталих хопанских и стеранских матурационих параметара (Табела 13, Слика 43), као и вредности фенантренских и метилфенантренских матурационих параметара (Табела 14, *Stojanović et al., 2007*). Најниже вредности фенантренских матурационих параметара су забележене у узорку П15 (Табела 7). Промене расподеле макрокомпонената, сумпора, параметара ACL, $(n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29})/(n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33})$, $\text{C}_{27}(\%)$ и $\text{C}_{29}(\%)$ регуларних стерана са дубином приказане су на сликама 46 и 47, и на њима се јасно уочава да се узорци раздвајају у две групе.



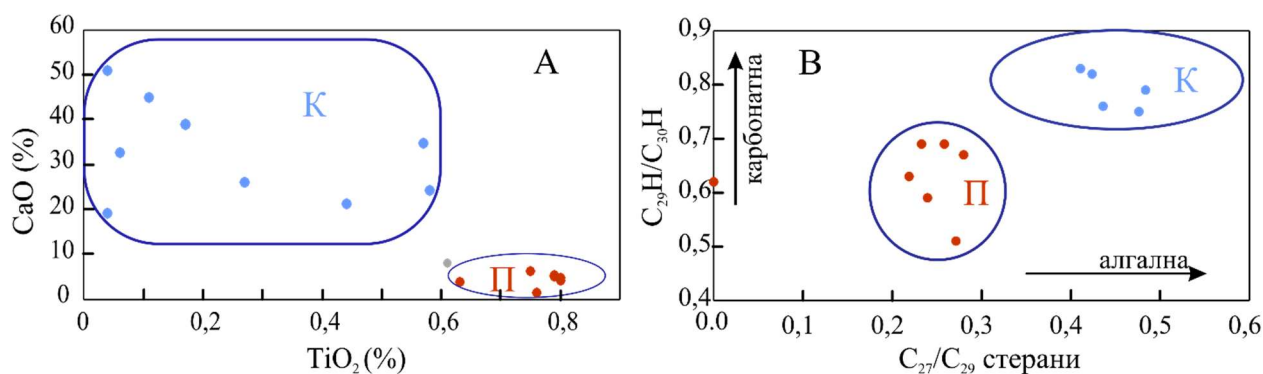
Слика 46. Расподела Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , и CaO (горе), и Na_2O , K_2O , TiO_2 , и S (доле) са дубином. (К је ознака за креду, а II за палеоген)



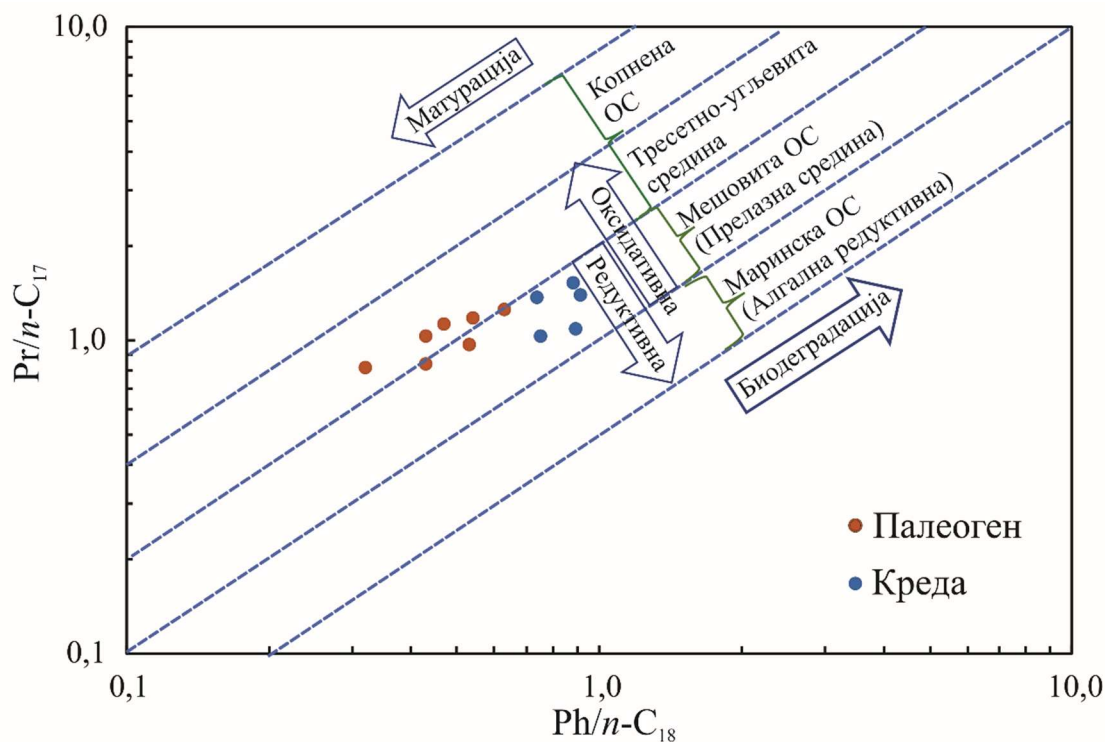
Слика 47. Графички приказ вредности ACL, $(n-C_{27} + n-C_{29})/(n-C_{31} + n-C_{33})$, C_{27} (%) регуларног стерана и C_{29} (%) регуларног стерана у узорцима Пасковца.

6.3.6. Повезивање стратиграфских и геохемијских података

На основу претходних истраживања овог терена (*Mojsilović et al., 1977; Sladić-Trifunović, 1972*) и нађених орбитоида и других фосила само из мастрихта, сматрало се првобитно да је цела област старости горње креде. Резултати микропалентолошких и геохемијских анализа показују да испитивани узорци седимената могу бити подељени у две групе, које се разликују по пореклу органске супстанце, и средини таложења. Дијаграми зависности TiO_2 vs. CaO и $C_{29}H/C_{30}H$ vs. C_{27}/C_{29} стерани показују уочљиво раздвајање узорака у две групе, односно истичу разлику у типу органске материје (ОМ) и средине таложења кредних и палеогених седимената за област Пасковац (Слика 48).



Слика 48. Дијаграми зависности TiO_2 vs. CaO (а) и $C_{29}H/C_{30}H$ vs. C_{27}/C_{29} (б).



Слика 49. Дијаграм $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ vs. $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$ (Lu et al., 2023).

И дијаграм зависности $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ и $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$ (Слика 49) показује да се седименти креде и палеогена разликују у типу органске материје, средини таложења, као и степену биодеградације и матурације током таложења седимената. Овај дијаграм показује да је прекурсорска органска материја у седиментима креде из бушотине Пасковац мешаног порекла (морског, алгалног, и копненог, биљног), док је у седиментима палеогена она углавном копненог порекла, исталожена претежно у оксидационим условима (Peters et al., 2005).

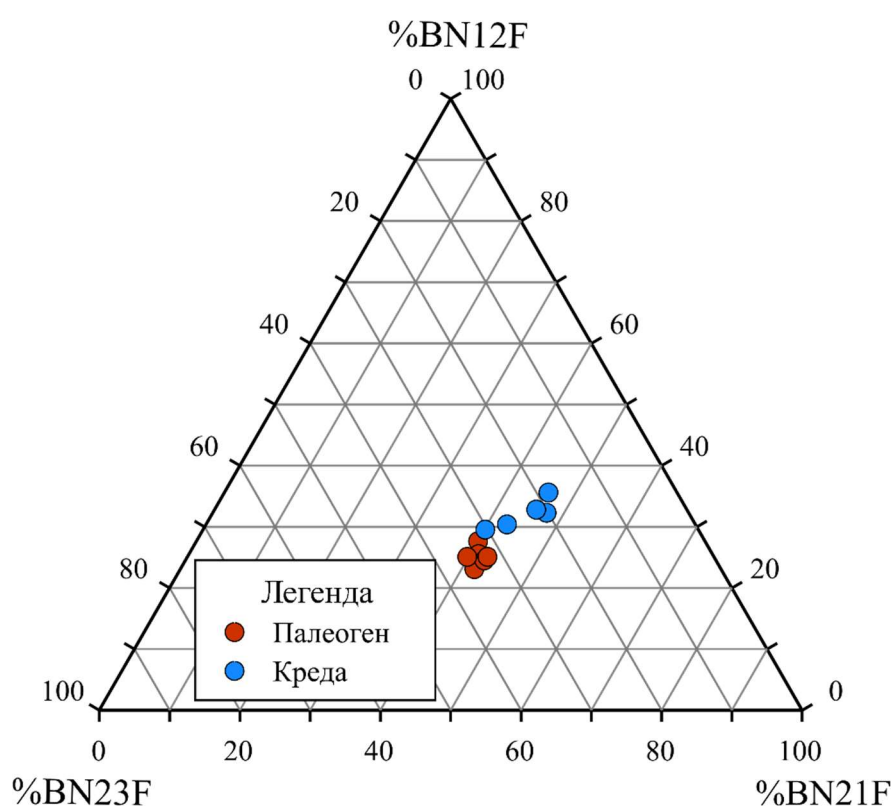
6.3.6.1. Седименти креде

Ова група узорака, коју чине узорци П7-П, П9-П, П12-П, ПМ5 и ПМ6, одликује се вишим садржајем СаО, док је допринос теригене фракције низак (Слике 47, 48, Табела 11). Такође је уочљив и нижи садржај MgO и S (Слика 45). Као што је већ напоменуто, узорци из ове групе седимената садрже рудисте, ехинодермате и друге фораминифере (изузев узорка П12, Табела 10) исталожене у плиткој маринској средини. Органско-геохемијски параметри су показали да је органска супстанца бактеријског порекла или је микробиолошки измењена (Слике 42, 43). Доминација рачвастих алкана у односу на n -алкане, као и нижих n -алканских хомолога са максимумом са парним бројем C-атома, $n\text{-C}_{18}$ и $n\text{-C}_{20}$, последица су интензивне микробиолошке активности. n -Алкани су знатно подложнији биодеградацији у односу на рачвасте алкане (Yang et al., 2020), што је основни разлог овакве алканске расподеле. Додатно, и висок удео, већи од 30 %, C_{27} регуларних стерана у укупном садржају $\text{C}_{27}\text{-C}_{29}$ регуларних стерана, (Табела 13, Слика 46), указује на органску супстанцу маринског, фитопланктонског, алгалног порекла (Volkman, 1986; Peters et al., 2005). Генерално, алгална биомаса је знатно подложнија микробиолошкој деградацији у односу на органску супстанцу терестријалног порекла (Wenger et al., 2002; Arndt et al., 2013). Познато је да одређене врсте морских организама такође могу допринети порасту C_{29} регуларних стерана (Volkman, 1988). Познато је да C_{29} стерол, прекурсор C_{29} стерана, може натати из морских дијатомеја (Nichols et al., 1990). То би можда могао бити узрок што у испитиваним седиментима креде постоје и C_{29}

регуларни стерани у количини од 38,18 до 50,63 %. Изузетак је само узорак П9 у коме нису идентификовани стерани. Ипак, употребу стерана као показатеља прекурсора органске материје треба узети опрезно и интерпретирати заједно са другим индикаторима средине таложења.

Поред тога, ови узорци се карактеришу и релативно ниском обилношћу бензо[*b*]нафтофурана (BNF), а уочени редослед њихове заступљености је BN21F > BN12F > BN23F (Табела 14, Слика 50). Оваква расподела је већ раније нађена у седиментима креде (*Li, Ellis, 2015*). У поменутом раду показано је да седimente из маринске средине седиментације одликује релативно нижа количина BNF у односу на кластичне седиментне стене.

Ови подаци се слажу са геолошком историјом испитиваног подручја и присуством микрофосила, што указује на морско окружење за таложење (*Tulan et al., 2020*). Такво окружење претежно насељавају водени организми, што резултира превлашћу нижих *n*-алкана међу засићеним угљоводоницима (*Bhattacharya, Dutta, 2015*).



Слика 50. Триангуларни дијаграм заступљености бензо[*b*]нафтофурана (према *Jiang et al., 2024*)

6.3.6.2. Седименти палеогена

Међу осталим испитиваним узорцима, само узорак П8 садржи споре и полен које одговарају палеогену (Табела 10). Овај узорак по неорганском и органском саставу припада групи узорака П6-П, П8-П, П10-П, П11-П, П13-П, П14-П и П15-П. Њих карактерише висок садржај SiO₂ (Табела 11). У саставу засићене органске фракције ове групе узорака доминирају *n*-алкани, међу којима су најдоминантнији непарни *n*-алкани дугог низа (Табела 12, Слика 43; *Eglinton, Hamilton, 1967; Bush, McInerney, 2013*). *n*-Алкански максимум ових узорака је на *n*-C₃₁. У расподели C₂₇-C₂₉ регуларних стерана, доминирају C₂₉14α(H)17α(H)20(R) регуларни

стерани са уделом већим од 60 %. Оба резултата указују на више копнене биљке као прекурсоре и на исти генетски тип органске материје у овој групи седимената.

Поред наведеног, ова група узорака одликује се и повишеним садржајем сумпора, присуством серије бензохопана, и кратколанчаног C₂₄ стерана (Табеле 11, 13, Слика 43). Бензохопани и кратколанчани C₂₄ стерани нису идентификовани у узорцима мастрихта (Слика 43, Табеле 11, 12). Ланостани, C₂₄ стерани, могу настати бактеријским деловањем на незрелу органску материју (*Ding et al., 2001*) или биодеградацијом сулфонизованих ланостаноида и стероида (*Wang et al., 2023c*), што би могло бити повезано са повећаним садржајем сумпора у овим седиментима (Табела 11).

Бензохопани могу бити индикатори специфичне депозиционе средине, специфичних врста бактерија као прекурсора или биодеградације (*Hussler et al., 1984; Campbell et al., 2021*). Продужена серија бензохопана, C₃₂-C₃₄ карактеристична је за редукциону, а често и карбонатну и/или евапоритну средину таложења (*Campbell et al., 2021*). Као што је већ на основу изнетих резултата речено, у овој групи узорака није било интензивне микробиолошке деградације нити је било значајних матурационих промена. То је потврдио низ органских геохемијских параметара (Табеле 12, 13). Поред тога, садржај СаО и вредност LOI (губитка жарењем) су мали (Табела 11, Слика 46). Из тог разлога се сматра да је присуство бензохопана и повишен садржај сумпора у вези са специфичном депозиционом средином и прекурсорском органском материјом. Ранија испитивања (*Ourisson et al., 1979*) показују да бензохопани потичу од бактериохопанполиола, једињења идентификованих у бактеријама, лишајевима и папратима (*Hanson et al., 2018*). Међутим, требало би узети у обзир да бензохопани могу настати и из бентоских организама који су ерозијом транспортовани у плиће водене фације. Релативно висока обилност бензонафтенуфурана и њихова расподела BN21F > BN23F > BN12F (Слике 40, 44) својствена је кластичним седиментима (*Li, Ellis, 2015*). Сви досадашњи резултати указују да седименти потичу из фације плавног подручја поред река или из саме, мање или више, оксидационе речне средине. То би могла бити муљевита места дна малих речних брзина или шљунковита и песковита места велике речне брзине. Седиментолошки састав ових узорака (П6-П, П8-П, П10-П, П13-П - П15-П показује управо овакву разноврсност, од (песковито-шљунковитог) алеврита до ређе (алевритног до песковитог) шљунка и песка. Сви ови узорци имају исте одлике депозиционе средине. Висок садржај TiO₂, K₂O и Fe₂O₃ такође подржава већи допринос теригеног материјала, у складу са раније разматраним резултатима. Како постоји велика сличност у геохемијским параметрима, а полен и споре палеогена нађени су само у седименту П8, може се претпоставити да су узорци П6-П, П10-П, П11-П, П13-П, П14-П и П16-П исте старости и да потичу из палеогена.

Резултати добијени и дискутовани у овом раду показују да су узорци из мастрихта депоновани у палеогену. У прилог овом говори већа заступљеност разгранатих алкана у поређењу са *n*-алканима, што се може приписати микробиолошкој разградњи *n*-алкана током поновног таложења седимената (*Glabonjat et al., 2019*). Може се закључити да ова студија показује потенцијал примене геохемијских података и разматрања у решавању таквих стратиграфских питања, нудећи потпунију, прецизнију и поузданију интерпретацију засновану на органским и неорганским геохемијским подацима.

6.3.7. Главне разлике између седимената креде и палеогена

Све већ наведене разлике између ове две групе узорака сумарно су ради прегледности представљене у Табели 15:

Табела 15. Геохемијске и палеонтолошке разлике између седимената креде и палеогена

Микропалеонтологија/ геохемија	Креда	Палеоген
Микрофосили	Бентоска мастрихтска асоцијација	Недостатак микрофосила
Најзаступљенији макроелемент	CaO (до 51,02 %)	SiO ₂ (до 62,22 %)
<i>Расподела n-алкана и n-алкански максимум</i>	<i>n</i> -Алкани кратког низа са парним бројем C-атома и максимумом углавном на <i>n</i> -C ₁₈ или <i>n</i> -C ₂₀	<i>n</i> -Алкани дугог низа са непарним бројем C-атома и максимумом углавном на <i>n</i> -C ₂₉ и <i>n</i> -C ₃₁
Регуларни стерани	Преовладава C ₂₇	Преовладава C ₂₉
Бензохопани, кадален и C ₂₄ стеран	Нису детектовани	Идентификовани
Бензо[<i>b</i>]нафтофурани	BN21F > BN12F > BN23F	BN21F > BN23F > BN12F
Флуорантен и пирен	Fla > Py	Fla < Py
Микробиолошко разлагање	Изражено	Незнатно
Зрелост ОМ	Зрелија	Незрела
Средина таложења	Плиткоморска	Слатководна, речна

7. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове дисертације испитивани су седименти унутрашњих Динарида, који су узети са различитих локација северозападне Србије (Дрина, Гучево, Јазовник, Пасковац, Воћњак, Добрава) и југоисточне Босне и Херцеговине (Снагово и Домана). Досадашња испитивања на овом терену била су претежно седиментолошка и палеонтолошка, при чему је утврђено да је старост испитиваних седиментата у распону горња креда-палеоген. Узорковани су дубокомарински кречњаци из периода сантон-кампан, плиткомарински кластично-карбонатни седименти мастрихта и алувијално/делтни силицикластични седименти старости палеоцен-еоцен. Већи број узорака узет је са профила, док су узорци са локације Пасковца узети из бушотине, чија је дубина била 32 метра.

Основни задатак ове докторске дисертације је да допринесе развоју детаљнијег и поузданијег приступа у одређивању старости, порекла и тектонске припадности седимената из северозападне Србије и североисточне Босне и Херцеговине. Примењени приступ истраживању је мултидисциплинаран и заснован је на примени интегрисаних геохемијских, седиментолошких, минералошких и биостратиграфских анализа. Оваква интеграција података омогућава реконструкцију геолошке еволуције седимената, као и одређивање њихових изворних стена и услова таложења.

Растворна органска супстанца је изолована екстракцијом по Сокслету, а затим је раздвојена на засићену и ароматичну фракцију применом хроматографије на стубу. За анализу индивидуалних биомаркера и ароматичних једињења примењена је инструментална гаснохроматографско-масеноспектрометријска метода, док је неоргански део седимената анализиран применом рендгенске дифрактометрије, индуковане купловане плазме са оптичким детектором, атомске апсорпционе спектрофотометрије и силикатне анализе. Палеонтолошке анализе рађене су применом оптичких метода.

На основу анализе резултата закључено је да силицикластични узорци (Дрина, Снагово, Гучево) представљају копнене, односно алувијалне творевине, са пореклом њихових изворних стена са адријске плоче. Већина ових силицикластичних седимената су литаренити и сублитаренити, мањим делом су ваке, пелити (шејлови) и Fe-пешчари. Карактерише их висок садржај силицијум-диоксида који је изнад 50 %. Овај резултат је највероватније последица дуготрајног утицаја атмосферског деловања на стене током више седиментационих циклуса кроз који су ови седименти прошли. Последица преталожавања поменутих узорака су високе вредности коефицијента PIA, као и чињеница да у њима нису нађени палеонтолошки и палинолошки докази о пореклу. Преталожавање седимената је често праћено брзим воденим токовима, оксидационом средином, интензивном микробиолошком активношћу, као и влажним и топлим климатским условима. Услед излагања снажном атмосферском деловању (енг. *Weathering*), органска супстанца је претрпела промене. Тако, растворну органску супстанцу ових седимената карактерише доминација рачвастих алкана, због биодеградације *n*-алкана. Уобичајено је да се у органско-геохемијским интерпретацијама биомаркери, којима припадају и *n*-алкани користе за утврђивање порекла и степена матурисаности органске супстанце, као и карактеристика средине таложења. И поред чињенице да је органска супстанца испитиваних узорака седимената претрпела велике промене и да уобичајено коришћена једињења за одређивање депозиционе средине нису могла да се примене, детаљна анализа три- и тетрацикличних терпана је помогла у расветљавању депозиционе средине ових седимената. На основу расподеле и релативне заступљености три- и тетрацикличних терпана закључено је да су се седименти Јазовника таложили у бракичној до маринској средини, док

седименти Гучева потичу из флувијално/делтне средине таложења. Седименти Дрине и Снагова потекли су из мешовите средине седиментације.

На основу претходних истраживања седимената са локалитета Пасковац и нађених орбитоида и других фосила из мастрихта, сматрало се првобитно да је цела област старости горње креде. Међутим, резултати микропалентолошких и геохемијских анализа спроведених у овом раду показују да испитивани узорци седимената могу бити подељени у две групе.

Прва група седимената карактерише се повишеним садржајем калцијума (до 51,02 %), док је допринос теригених макроелемената низак. У њима су идентификовани рудисти, ехинодермати и други фораминифери бентоске асоцијације мастрихта које су исталожене у плиткој маринској средини. Доминација рачвастих алкана у односу на *n*-алкане, као и нижих *n*-алканских хомолога са максимумом на *n*-C₁₈ или на *n*-C₂₀, последица су интензивне микробиолошке активности. *n*-Алкани су знатно подложнији биодеградацији у односу на рачвасте алкане. Висок удео, већи од 30 %, C₂₇ регуларних стерана у укупном садржају C₂₇-C₂₉ регуларних стерана, указује на органску супстанцу маринског, фитопланктонског, односно алгалног порекла. У ароматичној фракцији заступљеност бензо[*b*]нафтофурана је BN21F > BN12F > BN23F, и одговара маринском пореклу седимената. Флуорантен је обилнији у односу на пиран. Генерално, ови узорци садрже зrelu и микробиолошки прерађену органску супстанцу претежно алгалног порекла.

Другу групу седимената Пасковца карактерише висок садржај силицијум-диоксида (до 62,22 %). Само узорак П8 садржи споре и полен које одговарају палеогену, док у осталим седиментима ове групе нису идентификовани фосили. У засићеној фракцији угљоводоника доминирају непарни *n*-алкани дугог низа са максимумом на *n*-C₂₉ или на *n*-C₃₁. У расподели C₂₇-C₂₉ регуларних стерана, доминирају C₂₉14α(H)17α(H)20(R) регуларни стерани са уделом већим од 60 %. Оба резултата указују на више копнене биљке као прекурсоре и на исти генетски тип органске материје. Поред наведеног, ова група узорака одликује се и повишеним садржајем сумпора, присуством серије бензохопана, и кратколанчаног C₂₄ стерана. Бензохопани и кратколанчани C₂₄ стерани нису идентификовани у узорцима мастрихта. У ароматичној фракцији ових седимената бензо[*b*]нафтофурани су заступљени у редоследу BN21F > BN12F < BN23F, док је пиран обилнији у односу на флуорантен. Наведени резултати су у вези са специфичном депозиционом средином и прекурсорском органском материјом. Она је претежно терестријална, пореклом од виших биљака. Није претрпела значајније мутационе промене, нити је била изложена интензивној микробиолошкој деградацији.

Резултати добијени испитивањем седимената из Пасковца показују да су узорци из мастрихта преталожени у палеогену. Зато се карбонатни „слојеви“ (у ствари олистолити) мастрихта и они силицикластични палеогена у бушотини смењују скоро наизменично, тако да се добија привидан утисак да мастрихтски седименти леже преко палеогених, односно старији преко млађих.

Геохемијска истраживања урађена у оквиру овог рада су помогла у решавању овог стратиграфског проблема, али уједно могу бити пример и за решавање сличних недоумица у другим областима Унутрашњих Динарида. Поред тога, показан је потенцијал примене геохемијских података и интерпретације у решавању стратиграфских питања, чиме се добија потпунија, прецизнија и поузданија интерпретација.

8. ЛИТЕРАТУРА

- Ahmad, A.H.M., Noufal, K.N., Masroor, A.M., Tavheed, K., 2014. Petrography and geochemistry of Jumara dome sediments, Kachchh Basin: Implications for provenance, tectonic setting and weathering intensity. *Chinese Journal of Geochemistry*, **33**, 9–23. <https://doi.org/10.1007/s11631-014-0656-4>
- Akarish, A.I.M., El-Gohary, A.M., 2011. Provenance and Source Area Weathering Derived from the Geochemistry of Pre-Cenomanian Sandstones, East Sinai, Egypt. *Journal of Applied Sciences*, **11**, 3070–3088. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.3070.3088>
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restlé, A., Connan, J., Albrecht, P., 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: Björöy, M. et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*, John Wiley & Sons Limited, Chichester, pp. 659–667.
- Armstroff, A., 2004. Geochemical significance of biomarkers in Paleozoic coals. Technische Universität Berlin, Berlin, Germany. PhD Thesis.
- Arndt, S., Jørgensen, B.B., LaRowe, D.E., Middelburg, J.J., Pancost, R.D., Regnier, P., 2013. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-Science Reviews* **123**, 53–86. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.02.008>.
- Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R., Simoneit, B.R.T., Pinto, A.C., 1992. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry* **18**, 9–16. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90138-N](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90138-N)
- Ausich, W.I., 2021. *Disarticulation and preservation of fossil echinoderms: recognition of ecological-time information in the echinoderm fossil record*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781108893374>
- Balen, D., Schneider, P., Massone, H.-J., Opitz, J., Luptáková, J., Putiš, M., Petrínek, Z., 2020. The Late Cretaceous A-type alkali-feldspar granite from Mt. Požeška Gora (N Croatia): Potential marker of fast magma ascent in the Europe–Adria suture zone. *Geologica Carpathica* **71**, 361–381. <https://doi.org/10.31577/GeolCarp.71.4.5>
- Bao, Y., Hu, Y., Huang, H., Meng, J., Zheng, R., 2023. Evidence of Coal Biodegradation from Coalbed-Produced Water-A Case Study of Dafosi Gas Field, Ordos Basin, China. *ACS Omega* **8**, 41885–41896. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06835>
- Bechtel, A., Oberauer, K., Kostić, A., Gratzner, R., Milisavljević, V., Aleksić, N., Stojanović, K., Groß, D., Sachsenhofer, R.F., 2018. Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Lower Miocene oil shale deposit in the Aleksinac Basin (Serbia). *Organic Geochemistry*, **115**, 93–112. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.10.009>.
- Ben-Awuah, J., Padmanabhan, E., Sokkalingam, R., 2017. Geochemistry of Miocene sedimentary rocks from offshore West Baram Delta, Sarawak Basin, Malaysia, South China Sea: implications for weathering, provenance, tectonic setting, paleoclimate and paleoenvironment of deposition. *Geosciences Journal* **21**, 167–185. <https://doi.org/10.1007/s12303-016-0056-3>
- Bennett, B., Jiang, C., Larter, S.R., 2009. Identification and occurrence of 25-norbenzohopanes in biodegraded bitumen from Palaeozoic carbonates in northern Alberta. *Organic Geochemistry* **40**, 667–670. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.04.001>

- Bešić, Z., 1948. Razvoj gornjo senonskih sedimenata u Posavini i Tamnavi i njihovo poređenje sa sličnim formacijama u našim krajevima i u Istočnim Alpima. *Glasnik prirodnjačkog muzeja Srpske zemlje* **A-1**, 21-31.
- Bhattacharya, S., Dutta, S., 2015. Neoproterozoic–Early Cambrian biota and ancient niche: A synthesis from molecular markers and palynomorphs from Bikaner–Nagaur Basin, western India. *Precambrian Research* **266**, 361–374. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.05.029>.
- Blatt, H., Middleton, G.V., Murray, R.C., 1980. Origin of Sedimentary Rocks, 2nd Edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey
- Boggs Jr., S., 2006. Principles of Sedimentology and Stratigraphy. 4th Edition, Pearson Education Inc., Upper Saddle River, 662 str.
- Borges, J.B., Huh Y., Moon S., Noh H., 2008. Provenance and weathering control on river bed sediments of the eastern Tibetan Plateau and the Russian Far East. *Chemical Geology* **254**, 52–72. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.002>
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* **41**, 352–359. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0352>
- Bray, E.E, Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **22**, 2-15. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)
- Bulić, J., Bauer, V., Jelaska, V., 1978. O paleocenskim naslagama sjevero-istočne Majevice. *Geološki vjesnik*, Zagreb **30/a**, 453-458.
- Burazer, N., Šajnović, A., Kašanin-Grubin, M., Gajica, G., Orlić, J., Radisavljević, M. and Jovančičević, B., 2021. Early–Middle Miocene paleoenvironmental and paleoclimate changes in the Toplica Basin (Serbia) inferred from plant biomarkers, biochemical and elemental geochemical proxies. *Geologica Carpathica* **72**, 406-424. [10.31577/GeolCarp.72.5.4](https://doi.org/10.31577/GeolCarp.72.5.4)
- Bush, R.T., McInerney, F.A., 2013. Leaf wax *n*-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **117**, 161–179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>.
- Campbell, M.A., Coolen, M.J., Visscher, P.T., Morris, T., Grice, K., 2021. Structure and function of Shark Bay microbial communities following tropical cyclone Olwyn: a metatranscriptomic and organic geochemical perspective. *Geobiology* **19**, 642-664. <https://doi.org/10.1111/gbi.12461>
- Cao, J., Wu, M., Chen, Y., Hu, K., Bian, L., Wang, L., Zhang, Y., 2012. Trace and rare earth element geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam Basin, northwest China. *Geochemistry* **72**, 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2011.12.002>
- Cao, H., Guo, W., Shan, X., Ma, L., Sun, P., 2015. Paleolimnological environments and organic accumulation of the Nenjiang formation in the southeastern Songliao basin, China. *Oil Shale*, **32** 5–24. <http://dx.doi.org/10.3176/oil.2015.1.02>
- Carlson, P.E., Miller, N.R., Banner, J.I., Breecker, D.O., Casteel, R.C., 2018. The potential of near-entrance stalagmites as high-resolution terrestrial paleoclimate proxies: application of isotope and trace element geochemistry to seasonally-resolved chronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **235**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.036>
- Caruthers, A.H., Gröcke, D.R., Kaczmarek, S.E., Rine, M.J., Kuglitsch, J., Harrison III, W.B., 2018. Utility of organic carbon isotope data from the Salina Group halite (Michigan Basin): A new tool for stratigraphic correlation and paleoclimate proxy resource. *GSA Bulletin* **130**, 1782–1790. <https://doi.org/10.1130/B31972.1>
- Chamley, H., 1989. Clay Sedimentology, Springer-Verlag Inc., New York. 623 str.

- Chen, J.H., Feiya, L.V., Huang, X.Z., Birks, H.J.B., Telford, R.J., Zhang, S.R., Xu, Q.H., Zhao, Y., Wang, H.P., Zhou, A., Huang, W., Liu, J.B. and Wei, G.Y., 2017. A novel procedure for pollen-based quantitative paleoclimate reconstructions and its application in China. *Science China Earth Sciences* **60**, 1-8. [doi: 10.1007/s11430-017-9095-1](https://doi.org/10.1007/s11430-017-9095-1)
- Cheng, X., Hou, D., Xu, C., Wang, F., 2016. Biodegradation of tricyclic terpanes in crude oils from the Bohai Bay Basin. *Organic Geochemistry* **101**, 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.08.007>
- Cesar, J., Grice, K., 2017. The significance of benzo[*b*]naphtho[*d*]furans in fluids and source rocks: New indicators of facies type in fluvial-deltaic systems. *Organic Geochemistry* **113**, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.08.010>
- Clarke F. W., 1989. The relative abundance of the chemical elements. *Philosophical Society of Washington* **11**, 131–142.
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* **104**, 21-37. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90140-E](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90140-E)
- Cox, R., Lowe, D. R., Cullers, R. L., 1995. The Influence of Sediment Recycling and Basement Composition on Evolution of Mudrock Chemistry in the Southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2919-2940. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00185-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00185-9)
- Cullers, R.L., 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian–Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos* **51**, 181-203. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(99\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(99)00063-8)
- Čičić, S., 1968. Geološki sastav i tektonika terena između rijeke Drine, Sapne i Tavne-Istočna Majevica. *Geološki glasnik* **12**, 37-73.
- de Grande, S.M.B., Aquino Neto, F.R., Mello, M.R., 1993. Extended tricyclic terpenes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry* **20**, 1039–1047. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90112-O](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90112-O)
- de Mello, R., 2017. Material da disciplina de Biologia Evolutiva, do 1º período do curso de Licenciatura em Ciências Biológicas modalidade à distância da Universidade Pedagógica Moçambique. Chapter: Módulo de Biologia Evolutiva. Publisher: Universidade Pedagógica.
- Dembitsky, V. M., Dor, I., Shkrob, I., Aki, M., 2001. Branched Alkanes and Other Apolar Compounds Produced by the Cyanobacterium *Microcoleus vaginatus* from the Negev Desert. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* **27**, 110-119. <https://doi.org/10.1023/A:1011385220331>
- Dickinson, W.R., Beard, L.S., Brakenridge, G.R., Erjavec, J.L., Ferguson, R.C., Inman, K.F., Knepp, R.A., Lindberg, F.A., Ryberg, P.T., 1983. Provenance of North American Phanerozoic sandstones in relation to tectonic setting. *Geological Society of America Bulletin* **94**, 222-235. [DOI:10.1130/0016-7606\(1983\)94<222:PONAPS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1983)94<222:PONAPS>2.0.CO;2)
- Dimitrijević, M., 1997. *Geology of Yugoslavia*, second ed. Geoinstitute, Belgrade, 187 pp.
- Dimtrijević, Krstić, 1999. Geološki atlas Srbije 1:2000000 – Geotektonska karta. Republički fond za geološka istraživanja i Geozavod gemini. Beograd.
- Ding, A., Huang, D., Hui, R., 2001. Changes of main biomarkers in saturated hydrocarbon fractions after fermentation of immature organic matter. *Geochimica* **30**, 407–415.
- Duan, Y.I., He, J., 2011. Distribution and isotopic composition of *n*-alkanes from grass, reed and tree leaves along a latitudinal gradient in China. *Geochemical Journal*, **45**, 199–207. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0115>.

- Dutta S., Greenwood P.F., Brocke R., Schaefer R.G., Mann U., 2006. New insights into the relationship between Tasmanites and tricyclic terpenoids. *Organic Geochemistry* **37**, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.08.010>
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, **7**, 163–181. <https://doi.org/10.1029/92PA00181>
- Doković, I., 1985. Upotreba strukturne analize u određivanju paleozojskih formacija u regionu Drina-Ivanjica. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva* **49**, 143–160.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, **156**, 1322–1335. <https://doi.org/10.1126/science.156.3780.1322>
- Farrimond, P., Bevan, J.C., Bishop, A.N., 1999. Tricyclic terpane maturity parameters: response to heating by an igneous intrusion. *Organic Geochemistry* **30**, 1011–1019. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00091-1)
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995. Unravelling the Effects of Potassium Metasomatism in Sedimentary Rocks and Paleosols, with Implications for Palaeo-Weathering Conditions and Provenance. *Geology* **23**, 921–924. [http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2)
- Ficken, K.J., Li B., Swain, D.L., Eglinton G., 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* **31**, 745–749. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)
- Filipović, I., Jovanović, D., Sudar, M., Pelikán P., Kovács S., Less, G., Hips, K. 2003. Comparison of the Variscan–Early Alpine evolution of the Jadar Block (Nw Serbia) and "Bukkium" (NE Hungary) terranes; some palaeogeographical implications. *Slovak Geological Magazine*, **9**, 23–40.
- Folk, R.L., Siedlecka, A., 1974. The “schizohaline” environment: Its sedimentary and diagenetic fabrics as exemplified by Late Paleozoic rocks of Bear Island, Svalbard. *Sedimentary Geology* **11**, 1–15. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(74\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0037-0738(74)90002-5)
- Fridovsky, V.Y., Gamyanin, G.N., Polufuntikova, L.I., 2015. Structures, mineralogy and fluid regime of ore formation in the polygenetic Malo-Taryn gold field, north-east Russia. *Russian Journal of Pacific Geology* **9**, 274–286. [doi:10.1134/S1819714015040028](https://doi.org/10.1134/S1819714015040028)
- Fritz, S.J., 1988. A comparative study of gabbro and granite weathering. *Chemical Geology* **68**, 275–290. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90026-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90026-5)
- Fu, I., Wang, J., Chen, W., Feng, X., Wang, D., Song, C., Zeng, S., 2015. Elemental geochemistry of the early Jurassic black shales in the Qiangtang Basin, eastern Tethys: constraints for palaeoenvironment conditions. *Geological Journal* **51**, 443–454. <https://doi.org/10.1002/gj.2642>
- Gao S., Luo T. C., Zhang B.-R., Zhang H. F., Han Y. W., Hu Y. K., Zhao Z.- D., 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1959–1975. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00121-5)
- Garrels, R.M., Mackenzie, F.T., 1967. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. *Advanced in chemistry series* **67**, 222–242. [doi:10.1021/ba-1967-0067.ch010](https://doi.org/10.1021/ba-1967-0067.ch010)
- Georgescu, M. D., 2014. *Foraminifera: Aspects of Classification, Stratigraphy, Ecology and Evolution*. Nova Science Publishers.
- Ghosh, S., Dutta, S., Bhattacharyya, S., Konar, R., Priya, T., 2022. Paradigms of biomarker and PAH distributions in lower Gondwana bituminous coal lithotypes. *International Journal of Coal Geology*, **260**, 104067. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104067>.

- Giger, W., Schaffner, C., Wakeham, S.G., 1980. Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 119–129. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90182-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90182-9).
- Glabonjat, R.A., Raber, G., Jensen, K.B., Schubotz, F., Boyd, E.S., Francesconi, K.A., 2019. Origin of arsenolipids in sediments from Great Salt Lake. *Environmental Chemistry* **16**, 303–311. <https://doi.org/10.1071/EN19135>
- Glavaš-Trbić, B., 2013. Gornjokredne tvorevine severozapadne Srbije. Doktorska disertacija, Rudarsko-Geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 140 strana
- Glavaš – Trbić, B., Radoičić, R. u: Filipović, I., Jovanović, D. Glavaš – Trbić, B., Radoičić, R., Popović, D., Đajić, S., Stejić, P., 2007: Geološka karta Srbije 1 : 50 000, tumač za list Zvornik 2. – "Geozavod - Gemini", fond internih dokumenata Geološkog zavoda Srbije, 1-86, Beograd.
- Glavaš – Trbić, B., Stejić, P., 2010. U: Stejić, P., Tasić, Z., Mirković, M., Ljubović Obradović, D., Glavaš-Trbić, B., Protić, N., Gačić, M., 2010: Geološka karta Srbije za list Šabac 3, 1 : 50 000, godišnji izveštaj. – Fond stručnih dokumenata Geološkog zavoda Srbije, interni izveštaj, 52 str.
- Glavaš-Trbić, B., Jovanović, D., Đajić, S., Mirković, M., Popović, D., Stejić, P., Ljubović-Obradović, D., Bojić, Z., Gačaš-Vuletović, V., 2017: Geološka karta Srbije 1 : 50 000, tumač za list Zvornik 1.- Geološki zavod Srbije, fond internih dokumenata, 1-58.
- Gregory, D.D., Large, R.R., Halpin, J.A., Baturina, E.L., Lyons, T.W., Wu, S., Danyushevsky, L., Sack, P.J., Chappaz, A., Maslennikov, V.V., Bull, S.W., 2015. Trace Element Content of Sedimentary Pyrite in Black Shales. *Economic Geology* **110**, 1389–1410. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.6.1389>
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K.-W., 1981. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils inventory by GC/GC/MS — PAH in environmental materials, part 1. *Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie* **306**, 347–355.
- Ђорђевић, П., Јовановић, В., Цветковић, В., 1996. Примењена геологија, Рударско-геолошки факултет, Београд.
- Hanson, A.D., Zhang, S.C., Moldowan, J.M., Liang, D.G., Zhang, B.M., 2000. Molecular Organic Geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China. *AAPG Bulletin* **84**, 1109–1128. <https://doi.org/10.1306/A9673C52-1738-11D7-8645000102C1865D>
- Hedgpeth, J. W., 1957. *Treatise on marine ecology and paleoecology*. Geological Society of America. Vol.1, Ecology, Chapter 1. <https://doi.org/10.1130/MEM67V1-p1>
- Herron, M.M., 1988. Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data. *Journal of Sedimentary Research* **58**, 820–829. <https://doi.org/10.1306/212f8e77-2b24-11d7-8648000102c1865d>
- Huang, W.T., 1967. Петрологија, Савремена администрација, Београд. 405 стр.
- Huang, S., Xu, G., Xu, F., Wang, W., Yuan, H., Yan, Z., Lin, X. and Zhang, M., 2020. Biomarker distributions and depositional environments of continental source rocks in Sichuan Basin, SW China. *Energy Exploration & Exploitation* **38**, 2296–2324. <https://doi.org/10.1177/0144598720915533>
- Hussler, G., Albrecht, P., Ourisson, G., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., 1984a. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleums. *Tetrahedron Letters* **25**, 1179–1182. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)91554-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)91554-0)
- Hussler, G., Connan, J., Albrecht, P., 1984b. Novel families of tetra-and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. *Organic Geochemistry*, **6**, 39–49. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90025-1](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90025-1).

- Jiang, L., George, S.C., 2020. Geochemical comparison of three oil families from the Gippsland Basin, SE Australia. *Marine and Petroleum Geology* **121**, 104575. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104575>
- Jiang, L., Li, L., Nytoft, H. P., Wang, Y., George, S. C., 2024a. Five series of benzohopanes in early Cretaceous sediments from the Chaoyang Basin, NE China. *Organic Geochemistry* **195**, 104843. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2024.104843>
- Jiang, L., Nytoft, H.P., Kampoli, I., George, S.C., 2024b. Distribution, occurrence and identification of dibenzofuran, benzo[b]naphthofurans and their alkyl derivatives in Gippsland Basin source rocks. *Organic Geochemistry* **187**, 104708. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2023.104708>.
- Johnsson, M.J., Stallard, R.F., Meade, R.H., 1988a First cycle quartz arenites in the Orinoco River basin, Venezuela and Colombia. *The Journal of Geology* **96**, 263-277. <https://doi.org/10.1086/629219>
- Jovanović, V., Srećković-Batočanin, D., 2006. Osnovi geologije, Zavod za udžbenike, p. 162.
- Kalenić, M., Filipović, I., Dolić, D., Rakić, M., Krstić, B., Banješević, M., Stejić, P., Glavaš-Trbić, B., 2015. Geološka mapa Republike Srbije 1:300 000, *Geološki zavod Srbije*.
- Karamata, S., Krstić, B., 1996. Terranes of Serbia and neighbouring areas. U: Knežević-Dorđević, V., Krstić, B. (Eds.) The formation of the Geologic Framework of Serbia and the Adjacent Regions. *Rudarsko-Geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu*, 25-40.
- Karamata, S., Krstić, B., Dimitrijević, D.M., Dimitrijević, M.N., Knežević, V., Stojanov, R., Filipović, I., 1997. Terranes between the Moesian Plate and the Adriatic Sea. In: Papanikolaou, D., (Ed.). *Annales geologiques des pays Helleniques*, IGCP Project, 276. Terrane maps and terranes descriptions 157, Panepistimiopolis, Athines, pp. 429–477.
- Kenig, F., Simons, D.J.H., Crich, D., Cowen, J.P., Ventura, G.T., Rehbein-Khalily, T., Brown, T.C., Anderson, K.B., 2003. Branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms in modern and ancient geologic samples. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 12554–12558. <https://doi.org/10.1073/pnas.1735581100>.
- Kochansky-Devidé, V., 1964. *Paleozoologija*, Grafički zavod Hrvatske, Zagreb.
- Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., 1952. *Textbook of quantitative inorganic analysis. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis (Third Edition)*. The Macmillan Company, New York, pp. 369–379.
- Kovács, S., Sudar, M., Grădinaru, E., Gawlick, H.J., Karamata, S., Haas, J., Péro, C., Gaetani, M., Mello, J., Polák, M., Aljinović, D., Ogorelec, B., Kolar Jurkovšek, T., Jurkovšek, B., Buser, S., 2011. Triassic Evolution of the Tectonostratigraphic Units of the Circum-Pannonian region. – *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt* **151**, 3/4, 199-280.
- Lan, X.H., Ma, D.X., Xu, M.G., Zhou, Q.W., Zhang, G.W. 1987. Some geochemical signs and their importance for sedimentary facies. *Marine Geology and Quaternary Geology* **7**, 39-49. (на кинеском са апстрактот на енглеском)
- Larter, S.R., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Snowdon, L.R., 2012. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry* **45**, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.007>
- Le Maitre, R.W. 1976. The chemical variability of some common igneous rock. *Journal of Petrology* **17**, 589–598. <https://doi.org/10.1093/petrology/17.4.589>
- Li, M., Ellis, G.S., 2015. Qualitative and quantitative analysis of dibenzofuran, alkyldibenzofurans, and benzo [b] naphthofurans in crude oils and source rock extracts. *Energy & Fuels* **29**, 1421–1430. <https://doi.org/10.1021/ef502558a>.

- Li, Q.M., Xiao, W.S., Wang, R.J., Chen, Z.H., 2021. Diatom based reconstruction of climate evolution through the Last Glacial Maximum to Holocene in the Cosmonaut Sea, East Antarctica. *Deep Sea Res. Part II: Topical Stud. Oceanography* **194**, 104960 <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2021.104960>
- Littke, R., Lückge, A., Wilkes, H., 1998. Organic matter in Neogene sediments of the Southern Canary Channel, Canary Island (Sites 955 and 956). In: Weaver, P.P.E., Schminke, H.-U., Firth, J.V., Duffield, W. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling*. DOI: [10.2973/odp.proc.sr.157.144.1998](https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.157.144.1998).
- Löwe, G., Prelević, D., Ustaszewski, K., 2023. A first attempt at a provenance study in the Jadar block (Serbia) through U-Pb zircon geochronology. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva* **84**, 17-31. <https://doi.org/10.2298/GABP230303005L>
- Lu, X., Li, M., Li, Y., Yang, Y., Wang, N., Ran, Z., Fu, Y., Ali, S., 2023. Rearranged oleananes in Tertiary oils from the Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin, South China Sea: Identification, distribution and geochemical significance. *Organic Geochemistry* **175**, 104525. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104525>
- Lužar-Oberiter, B., Mikes, T., Dunkl, I., Babić, I., von Eynatten, H., 2012. Provenance of Cretaceous synorogenic sediments from the NW Dinarides (Croatia). *Swiss Journal of Geosciences* **105**, 377-399. <https://doi.org/10.1007/s00015-012-0107-3>
- Marynowski, L., Simoneit, B.R.T., 2009. Widespread Upper Triassic to Lower Jurassic wildfire records from Poland: evidence from charcoal and pyrolytic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Palaios* **24**, 785–798. <https://doi.org/10.2110/palo.2009.p09-044r>
- Matenco, L., Radivojević, D., 2012. On the formation and evolution of the Pannonian Basin: Constraints derived from the structure of the junction area between the Carpathians and Dinarides. *Tectonics* **31**, 1-31. [doi:10.1029/2012TC003206](https://doi.org/10.1029/2012TC003206)
- Melfi, A.J., Cerri, C.C., Kronberg B.I., Fyfe, W.S., McKinnon, B., 1983. Granitic weathering: a Brazilian study. *European Journal of Soil Science* **34**, 841–851. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1983.tb01076.x>
- Михеев В.И. 1957. Рентгенометрический определитель минералов. Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, Москва, 862 стр. (на русском языке)
- Minarik, L., Absolón K., Kollnerova, Z., Klecka, M., 1983. *Chemical changes of granite during its weathering*. In: Augustithis, S.S., (Ed), *Leaching and Diffusion in Rocks and Their Weathering Products*: Athens, Theophrastus, 293–306.
- Mojsilović, S., Filipović, I., Avramović, V., Pejović, D., Tomić, R., Baklajić, D., Đoković, I., Navala, M., 1977. Osnovna geološka karta 1:100 000, Tumač za list Zvornik . *Savezni geološki zavod, Beograd*, 1-56.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1983. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 1531-1534. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90313-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90313-7)
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *AAPG Bulletin* **69**, 1255-1268. <https://doi.org/10.1306/AD462BC8-16F7-11D7-8645000102C1865D>
- Moradi, A.V., Sari, A., Akkaya, P., 2016. Geochemistry of the Miocene oil shale (Hañçili Formation) in the Çankiri Çorum Basin, Central Turkey: implication for Paleoclimate conditions, source-area weathering, provenance and tectonic setting. *Sedimentary Geology* **341**, 289-303. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.05.002>

- NCS DC 73307, Stream Sediment, Beijing, China (2020). China National Analysis Center for Iron and Steel; Certificate of Certified Reference Materials: NCS DC 73307, Stream Sediment
- Nelson, D.B., Knohl, A., Sachse, D., Schefuß, E., Kahmen, A., 2017. Sources and abundances of leaf waxes in aerosols in central Europe. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **198**, 299–314. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.018>.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalies and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **44**, 1659–1666. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90218-5)
- Nesbitt, H., Young, G., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* **299**, 715–717. <https://doi.org/10.1038/299715a0>
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1523–1534. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90408-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90408-3)
- Nesbitt H. W., Fedo, C. M. & Young, G. M., 1997. Quartz and Feldspar Stability, Steady and Non-steady State Weathering and Petrogenesis of Siliciclastic Sands and Muds. *Journal of Geology* **105**, 173–191. <https://doi.org/10.1086/515908>
- Nichols, P.D., Palmisano, A.C., Rayner, M.S., Smith, G.A., White, D.C., 1990. Occurrence of novel C30 sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom. *Organic Geochemistry* **15**, 503-508. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90096-I](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90096-I)
- Nytoft, H.P., 2011. Novel side chain methylated and hexacyclic hopanes: Identification by synthesis, distribution in a worldwide set of coals and crude oils and use as markers for oxic depositional environments. *Organic Geochemistry* **42**, 520-539. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.03.006>
- Nytoft, H.P., Vuković, N.S., Kildahl-Andersen, G., Rise, F., Životić, D.R., Stojanović, K.A., 2016. Identification of a novel series of benzohopanes and their geochemical significance. *Energy & Fuels* **30**, 5563-5575. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00799>
- Nytoft, H.P., Fyhn, M.B.W., Hovikoski, J., Rizzi, M., Abatzis, I., Tuan, H.A., Tung, N.T., Huyen, N.T., Cuong, T.X., Nielsen, L.H., 2020. Biomarkers of Oligocene lacustrine source rocks, Beibuwan-Song Hong basin junction, offshore northern Vietnam. *Marine and Petroleum Geology* **114**, 104196 <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104196>
- Oba, M., Nakamura, M., Fukuda, Y., Katabuchi, M., Takahashi, S., Haikawa, M., Kaiho, K., 2009. Benzohopanes and diaromatic 8 (14)-secohopanoids in some Late Permian carbonates. *Geochemical Journal* **43**, 29-35. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0004>
- Ogbesejana, A.B., Ningning, Z., Sonibare, O.O., 2019. Occurrence and distribution of dibenzofurans and benzo [b] naphthofurans in the crude oils from the Northern and offshore Niger Delta basin, Nigeria. *Petroleum Science and Technology* **37**, 1969-1977. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1482329>
- Ogbesejana, A.B., Bello, O.M., 2020. Distribution and geochemical significance of dibenzofurans, phenyldibenzofurans and benzo[b]naphthofurans in source rock extracts from Niger Delta Basin, Nigeria. *Acta Geochimica* **39**, 1–15.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The hopanoids: Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* **51**, 709–729. <https://doi.org/10.1351/pac197951040709>.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry - from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in biochemical sciences* **7**, 236-239. [https://doi.org/10.1016/0968-0004\(82\)90028-7](https://doi.org/10.1016/0968-0004(82)90028-7)

- Pamić, J., Lanphere, M., 1991. Alpine A-type granites from the collisional area of the northernmost Dinarides and Pannonian Basin, Yugoslavia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen* **162**, 215-236.
- Pamić, J., Belak, M., Bullen, T.D., Lanphere, M.A., McKee, E.H., 2000. Geochemistry and geodynamics of a Late Cretaceous bimodal volcanic association from the southern part of the Pannonian Basin in Slavonija (Northern Croatia). *Mineralogie Petrologie* **68**, 271-296. <https://doi.org/10.1007/s007100050013>
- Pamić, J., 2002. The Sava-Vardar zone of the Dinarides and Hellenides versus the Vardar Ocean. *Eclogae Geologicae Helveticae* **95**, 99-113. <https://doi.org/10.5169/seals-168948>
- Pejović, D., Radoičić, R., 1978. Novi podaci za stratigrafiju gornje krede Rađevine, Jadra i Gučeva (New data for the stratigraphy of the upper cretaceous of Rađevina, Jadar and Gučevo). *Glas SANU, Odsek prirodno-matematičkih nauka* **43**, 53-62. Beograd
- Perunović, T., Stojanović, K., Kašanin-Grubin, M., Šajnović A., Simić, V., Jovančičević, B., Brčeski, I., 2015. Geochemical Investigation as a tool in the determination of the potential hazard for soil contamination (Kremna Basin, Serbia). *Journal of the Serbian Chemical Society* **80**, 1087-1099. <https://doi.org/10.2298/JSC140917108P>
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005a. *The Biomarker Guide, Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005b. *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Pettijohn, F. J., Potter, P. E., Siever, R., 1987. *Sand and sandstone*. Springer –Verlag, New York, 553. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1066-5>
- Petuch, E.J., 1988 Wang. Fossils and fossilization. In: General Geology. Encyclopedia of Earth Science. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/0-387-30844-X_32
- Pfeifer, K., Kasten, S., Hensen, C., Schulz, H.D., 2001. Reconstruction of primary productivity from the barium contents in surface sediments of the South Atlantic Ocean. *Marine Geology* **177**, 13-24. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00121-9](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00121-9)
- Philp, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra*. Elsevier, Amsterdam.
- Philp, P., Symcox, C., Wood, M., Nguyen, T., Wang, H., Kim, D., 2021. Possible explanations for the predominance of tricyclic terpanes over pentacyclic terpanes in oils and rock extracts. *Organic Geochemistry* **155**, 104220. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104220>
- Philippi, G.T., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **29**, 1021-1049. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(65\)90101-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(65)90101-8)
- Poynter, J., Farrimond, P., Robinson, N., Eglinton, G., 1989. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Springer, Netherlands, pp. 435-462.
- Protić, L., Filipović, I., Pelikán, P., Jovanović, D., Kovács, S., Sudar, M., Hips, K., Less, Gy., Cvijić, R., 2000. Correlation of the Carboniferous, Permian and Triassic sequences of the Jadar Block, Sana-Una and "Bukkium" terranes. In: Karamata, S., Janković S., (Eds.), *Proceedings of International Symposium "Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar Zone"*, 3–6 October 2000, Zvornik, Bosnia and Herzegovina, pp. 61–69.

- Qin, J., Cui, X., Yan, H., Lu, W., Lin, C., 2019. Active treatment of acidic mine water to minimize environmental impacts in a densely populated downstream area. *Journal of Cleaner Production*, 210, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.029>
- Radoičić, R., 1980. Mikrofosilna asocijacija „Štira Krečnjaka“ (Gučevska oblast). Glas CCCXVII SANU, Odeljenje prirodno-matematičkih nauka 46, 95-109.
- Raharjo, H.A., Aung, K.K., Leong, E.C., Rezaury, R.B., 2004. Characteristics of residual soils in Singapore as formed by weathering. *Engineering Geology* 73, 157–169. [10.1016/j.enggeo.2004.01.002](https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2004.01.002)
- Ramkumar, M., Nagarajan, R., Santosh, M., 2021. Advances in sediment geochemistry and chemostratigraphy for reservoir characterization. *Energy Geoscience* 2, 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2021.02.001>
- Robinson, N., Eglinton, G., 1990. Lipid chemistry of Icelandic hot spring microbial mats. *Organic Geochemistry* 15, 291-298. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90007-M](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90007-M)
- Roser, B.P., Korsch, R.J., 1986. Determination of Tectonic Setting of Sandstone-Mudstone Suites Using SiO₂ Content and K₂O/Na₂O Ratio. *The Journal of Geology* 94, 635–650. <https://doi.org/10.1086/629071>
- Roser, B.P., Korsch, R.J., 1988. Provenance Signature of Sandstone-Mudstone Suites Determined Using Discriminant Function Analysis of Major Element Data. *Chemical Geology* 67, 119–139. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90010-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90010-1)
- Roser, B.P., Cooper, R.A., Nathan, S., Tulloch, A.J., 1996. Reconnaissance sandstone geochemistry, provenance and tectonic setting of the Lower Paleozoic Terranes, New Zealand. *Journal of Geology and Geophysics* 39, 1–16. <https://doi.org/10.1080/00288306.1996.9514690>
- Rybicki, M., Marynowski, L., Simoneit, B.R., 2017. Benzohopane series, their novel di-, tri-, and tetraaromatic derivatives, and diaromatic 23-and 24-norbenzohopanes from the Lower Jurassic Blawie Formation, Southern Poland. *Energy & Fuels* 31, 2617-2624. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03154>
- Scalan, R.S., Smith, J.E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 611-620. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90019-0)
- Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., Ustaszewski, K., 2008. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences* 101, 139-183. <https://doi.org/10.1007/s00015-008-1247-3>
- Schmid, S.M., Fügenschuh, B., Kounov, A., Matenco, L., Nievergelt, P., Oberhänsli, R., Pleuger, J., Schefer, S., Schuster, R., Tomljenović, B., Ustaszewski, K., Hinsbergen, D.J.J., 2020. Tectonic units of the Alpine collision zone between Eastern Alps and western Turkey. *Gondwana Research* 78, 308-374. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.07.005>
- Schwarzbauer, J., Jovančević, B., 2015, *Fossil Matter in the Geosphere*, 1-158, Springer Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11938-0>
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 111-126 [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90051-6)
- Schaeffer, P., Adam, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Connan, J., 1995. A novel series of benzohopanes widespread in sediments. *Organic Geochemistry* 23, 87-89. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)00128-N](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)00128-N)

- Shiea, J., Brassell, S.C., Ward, D.M., 1990. Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? *Organic Geochemistry* **15**, 223-231. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90001-G](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90001-G)
- Sinha, R., Smykatz-Kloss, W., Stüben, D., Harrison, S.P., Berner, Z., Kramar, U., 2006. Late Quaternary palaeoclimatic reconstruction from the lacustrine sediments of the Sambhar playa core, Thar Desert margin, India. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **233**, 252-270. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.09.012>
- Sladić-Trifunović, M., 1972. Senonian limestone with orbitoids and rudists of Kozluk (Northeastern Bosnia). *Annales géologiques de la péninsule Balkanique*, **38**, 111-148.
- Soil Survey Staff 2011. Soil Survey Laboratory Information Manual. Soil Survey Investigations Report No. 45, Version 2.0. R. Burt (ed.). U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service.
- Song, Y., Liu, Z., Meng, Q., Xu, J., Sun, P., Cheng, L., & Zheng, G., 2016. Multiple controlling factors of the enrichment of organic matter in the upper cretaceous oil shale sequences of the Songliao basin, NE China: implications from geochemical analyses. *Oil Shale*, **33**, 142–166. [doi: 10.3176/oil.2016.2.04](https://doi.org/10.3176/oil.2016.2.04)
- Spahić, D., Glavaš-Trbić, B., Đajić, S., Gaudenyi, T., 2018. Neoproterozoic–Paleozoic evolution of the Drina formation (Drina–Ivanjica Entity). *Geološki anali Balkanskoga poluostrva* **79**, 57-68. <https://doi.org/10.2298/GABP1802057S>
- Stojanović, K., Jovančičević, B., Vitorović, D., Pevneva, G.S., Golovko, J.A., Golovko, A.K., 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**, 781–797. <https://doi.org/10.1134/S0016702907080058>.
- Sudar, M.N., Kolar-Jurkovšek, T., Nestell, G.P., Jovanović, D., Jurkovšek, B., Williams, J., Brookfield, M., Stebbins, A., 2018. New results of microfaunal and geochemical investigations in the Permian–Triassic boundary interval from the Jadar Block (NW Serbia). *Geologica Carpathica*, **69**, 169–186. <https://doi.org/10.1515/geoca-2018-0010>
- Suttner L.J., Basu A., 1981. Climate and the origin of quartz arenites. *Journal of Sedimentary Petrology* **51**, 1235-1246. <https://doi.org/10.1306/212F7E73-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Šajnović, A., Grba, N., Neubauer, F., Kašanin-Grubin, M., Stojanović, K., Petković, N., Jovančičević, B., 2020. Geochemistry of sediments from the Lopare Basin (Bosnia and Herzegovina): Implications for paleoclimate, paleosalinity, paleoredox and provenance. *Acta Geologica Sinica – English Edition* **94**, 1591-1618. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.14324>
- Šajnović, A., Burazer, N., Veselinović, G., Stojadinović, S., Gajica, G., Trebše, P., Glavaš, N., Jovančičević, B., 2023. Changes in hydrocarbons and elemental distribution in peloids during maturation processes (Sečovlje Salina Nature Park Slovenia). *Science of The Total Environment*, **897**, 165424. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165424>.
- Šuica, S., Garašić, V., Woodland, A.B., 2022. Petrography and geochemistry of granitoids and related rocks from the pre-Neogene basement of the Slavonia-Srijem Depression (Croatia). *Geologia Croatica* **75**, 129-144. <https://doi.org/10.4154/gc.2022.09>
- Tao, S., Wang, C., Du, J., Liu, L., Chen, Z., 2015. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. *Marine and Petroleum Geology* **67**, 460-467. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.05.030>

- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution-An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312 p.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The Geochemical Evolution of the Continental Crust, 1995. *Reviews of Geophysics* **33**, 241–265. <https://ui.adsabs.harvard.edu>
- Ten Haven, H.L., De Leeuw, J.W., Peakman, T.M., Maxwell, J.R., 1986. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 853–855. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90361-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90361-3).
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence, second ed. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 702 pp.
- Toljić, M., Matenco, L., Stojadinović, U., Willinshofer, E., Ljubović-Obradović, D., 2018. Understanding fossil fore-arc basins: Inferences from the Cretaceous Adria-Europe convergence in the NE Dinarides. *Global and Planetary Change* **171**, 167–184. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.01.018>
- Toljić, M., Glavaš-Trbić, B., Stojadinović, U., Krstekanić, N., Srećković- Batoćanin, D., 2020. Geodynamic interpretation of the Late Cretaceous syn-depositional magmatism in central Serbia: Inferences from biostratigraphic and petrological investigations. *Geologica Carpathica* **71**, 526–538. <https://doi.org/10.31577/GeolCarp.71.6.4>
- Tulan, E., Sachsenhofer, R.F., Witkovski, J., Tari, G., Coric, S., Bechtel, A., 2020. Microfossil assemblages (diatoms, calcareous nannofossils, and silicoflagellates), paleoenvironment, and hydrocarbon source rock potential of the Oligocene Ruslar Formation at Karadere, Bulgaria. *Turkish Journal of Earth Sciences* **29**, 154–169. <https://doi.org/10.3906/yer-1907-9>.
- Tyson, R.V., Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview, *Arctic and Alpine Research* **58**, 1–24. [doi:10.1144/gsl.sp.1991.058.01.01](https://doi.org/10.1144/gsl.sp.1991.058.01.01)
- Ustaszewski, K., Schmid, S.M., Lugovic, B., Schuster, R., Schaltegger, U., Bernoulli, D., Hottinger, L., Kounov, A., Fügenschuh, B., 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**, 106–125. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.09.010>
- van Graas, G.W., 1990. Biomarker maturity parameters for high maturities: Calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. *Organic Geochemistry* **16**, 1025–1032. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90139-Q](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90139-Q)
- van Unen, M., Matenco, L., Nader, F.H., Darnault, R., Mandic, O., Demir, V., 2019. Kinematics of foreland-vergent crustal accretion: Inferences from the Dinarides evolution. *Tectonics* **38**, 49–76. <https://doi.org/10.1029/2018TC005066>.
- Vaezzadeh, V., Zakaria, M.P., Shau-Hwai, A.T., Ibrahim, Z.Z., Mustafa, S., Abootalebi- Jahromi, F., Masood, N., Magam, S.M., Alkhadher, S.A.A., 2015. Forensic investigation of aliphatic hydrocarbons in the sediments from selected mangrove ecosystems in the west coast of Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* **100**, 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.034>.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* **9**, 83–99. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90089-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90089-6).
- Volkman, J.K., 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. *Geological Society, London, Special Publications* **40**, 103–122. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1988.040.01.10>
- Vuković, N., Životić, D., Mendonça Filho, J.G., Kravić-Stevović, T., Hamor-Vido, M., de Oliveira Mendonça, J., Stojanović, K., 2016. The assessment of maturation changes of humic coal organic

- matter—Insights from closed-system pyrolysis experiments. *International Journal of Coal Geology* **154**, 213–239. DOI: [10.1016/j.coal.2016.01.007](https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.01.007)
- Wang, R., Fu, J., 1997. Variability in biomarkers of different saline basins in China. *International Journal of Salt Lake Research* **6**, 25–53. <https://doi.org/10.1023/A:1009038107589>
- Wang, G., Chang, X., Wang, T.-G., Simoneit, B.R.T., 2015. Pregnanes as molecular indicators for depositional environments of sediments and petroleum source rocks. *Organic Geochemistry* **78**, 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.11.004>
- Wang, Q., Huang, H., Zheng, L., 2021a. Thermal maturity parameters derived from tetra-, penta-substituted naphthalenes and organosulfur compounds in highly mature sediments. *Fuel* **288**, 119626. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119626>
- Wang, A., Wang, Z., Liu, J., Xu, N., Li, H., 2021b. The Sr/Ba ratio response to salinity in clastic sediments of the Yangtze River Delta. *Chemical Geology*, 559. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119923>
- Wang, A., Li, C., Li, L., Pu, R., Yang, Z., Zhu, N., Huo, K., 2023a. C20-C21-C23 tricyclic terpanes abundance patterns: Origin and application to depositional environment identification. *Frontiers in Earth Science* **11**, 1128692. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4104020>
- Wang, X., Li, M., Yang, T., Zeng, B., Shi, Y., Liu, X., Tang, Y., 2023b. Identification, distribution and geochemical significance of benzo[*b*]naphthofurans and benzo[*b*] naphthothiophenes in source rocks from the Beibuwan Basin, South China Sea. *Chemical Geology* **626**, 121454. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121454>
- Wang, D., Li, M., Chen, J., Xiao, H., Zou, X., Yang, L., Chen, H., Qin, H., 2023c. The biological source and paleoenvironment implication of rare short-chain lanostanes in alkaline lacustrine sediments. *Organic Geochemistry* **186**, 104705. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2023.104705>
- Wedepohl, K.H., 1995. The Composition of the Continental Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1217–1232. [https://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Wenger, L.M., Davis, C.L., Isaksen, G.H., 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering* **5**, 375–383. DOI: [10.2118/80168-PA](https://doi.org/10.2118/80168-PA)
- Wortel, M.J.R., Spakman, W., 2000. Subduction and slab detachment in the Mediterranean-Carpathian region. *Science* **290**, 1910–1917. DOI: [10.1126/science.290.5498.1910](https://doi.org/10.1126/science.290.5498.1910)
- Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C., 1990. Geochemistry and mineralogy of sediments from the Ventersdorp and Transvaal Supergroups, South Africa: cratonic evolution during the early Proterozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 343–354. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90323-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90323-D)
- Xiao, H., Wang, T.G., Li, M., Fu, J., Tang, Y., Shi, S., Yang, Z., Lu, X., 2018. Occurrence and distribution of unusual tri- and tetracyclic terpanes and their geochemical significance in some Paleogene oils from China. *Energy Fuel* **32**, 7393–7403. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.8b01025](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01025)
- Xiao, H., Li, M., Liu, J., Mao, F., Cheng, D., Yang, Z., 2019a. Oil-oil and oil-source rock correlations in the Muglad Basin, Sudan and South Sudan: New insights from molecular markers analyses. *Marine and Petroleum Geology* **103**, 351–365. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.03.004>
- Xiao, H., Li, M., Yang, Z., Zhu, Z., 2019b. Distribution patterns and geochemical implications of C19–C23 tricyclic terpanes in source rocks and crude oils occurring in various depositional environments. *Acta Geochimica* **49**, 161–170 (in Chinese with English abstract). DOI: [10.19700/j.0379-1726.2019.02.006](https://doi.org/10.19700/j.0379-1726.2019.02.006)

- Xiao, H., Wang, T.G., Li, M., Lai, H., Liu, J., Mao, F., Tang, Y., 2019c. Geochemical characteristics of cretaceous Yogou Formation source rocks and oil-source correlation within a sequence stratigraphic framework in the Termit Basin, Niger. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **172**, 360–372. [DOI:10.1016/j.petrol.2018.09.082](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.09.082)
- Xiao, H., Wang, T.G., Li, M., Cheng, D., Yang, Z., 2021a. Organic geochemical heterogeneity of the cretaceous Abu Gabra Formation and reassessment of oil sources in the Sufyan Sub-basin, Sudan. *Organic Geochemistry* **162**, 104301. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104301>
- Xiao, H., Wang, T.G., Li, M., You, B., Zhu, Z., 2021b. Extended series of tricyclic terpanes in the Mesoproterozoic sediments. *Organic Geochemistry* **156**, 104245. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104245>
- Xiao, B., Li, M., Nettersheim, B. J., 2024. Short chain tricyclic terpanes as organic proxies for paleo-depositional conditions. *Chemical Geology* **652**, 122023. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122023>
- Xu, H., Liu, B., Wu, F., 2010. Spatial and temporal variations of Rb/Sr ratios of the bulk surface sediments in Lake Qinghai. *Geochemical Transactions* **11**, 1–8. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-11-3>
- Yandoka, B.M.S., Abdullah, W.H., Abubakar, M.B., Hakimi, M.H., Adegoke, A.K., 2015. Geochemical characterization of Early Cretaceous lacustrine sediments of Bima Formation, Yola Subbasin, Northern Benue Trough, NE Nigeria: organic matter input, preservation, paleoenvironment and palaeoclimatic conditions. *Marine and Petroleum Geology* **6**, 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.12.010>
- Yang, Z., Hollebone, B.P., Shah, K., Yang, C., Brown, C.E., Dodard, S., Sarrazin, M., Sunahara, G., 2020. Biodegradation potential assessment by using autochthonous microorganisms from the sediments from Lac Megantic (Quebec, Canada) contaminated with light residual oil. *Chemosphere* **239**, 124796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124796>
- Yangming, Z., Huanxin, W., Aiguo, S., Digang, L., Dehua, P., 2005. Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China. *Applied Geochemistry* **20**, 1875–1889. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.06.003>
- Ye, L., Meng, X., Jing, C., 2020. Influence of sulfur on the mobility of arsenic and antimony during oxic-anoxic cycles: Differences and competition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **288**, 51–67. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.08.007>
- Yen, J.T.C., 1958. Systematics and Distributions of *Pyrgulifera* Meek. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien* **62**, 193–209.
- Zech, M., Rass, S., Buggle, B., Löscher, M., Zöller, L., 2012. Reconstruction of the late Quaternary paleoenvironments of the Nussloch loess paleosol sequence, Germany, using *n*-alkane biomarkers. *Quaternary Research* **78**, 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2012.05.006>
- Zeng, B., Li, M., Wang, N., Shi, Y., Wang, F., Wang, X., 2022. Geochemistry and heterogeneous accumulation of organic matter in lacustrine basins: a case study of the Eocene Liushagang Formation in the Fushan Depression, South China Sea. *Petroleum Science* **19**, 2533–2548.
- Zhao, Z., Zhao, J., Wang, H., Liao, J., Liv, C., 2007. Distribution Characteristics and Applications of Trace Elements in Junggar Basin. *Natural Gas Exploration and Development* **30**, 30–33. (На кинеском језику са енглеским апстрактот).
- <https://foraminifera.eu/querydb.php> - приступано у периоду од Априла 2020. до Августа 2024
- <https://rruff.info> - приступано у периоду од Јула 2020. до Августа 2024.

Биографија

Ивана В. Јованић (рођена Марковић) рођена је 26. 6. 1962. године у Београду. Основну школу “Стјепан – Стево Филиповић” завршила је у Београду са одличним успехом. Средње усмерено образовање завршила је такође у Београду са одличним успехом и добила звање техничар за органску хемију.

Природно-математички факултет у Београду, Одсек за хемијске и физичко-хемијске науке, Група хемија, уписала је 1981. године. Основне академске студије завршила је 1987. године са просечном оценом 8,55. Дипломски испит са темом “Секвенцијално одређивање гвожђа “редуктивне”, органске и сулфидне фракције обалних седимената Саве са локалитета Нови Београд” одбранила је са оценом 10 на Катедри за примењену хемију код професора др Петра Пфендта.

Докторске академске студије на Хемијском Факултету Универзитета у Београду на Катедри за примењену хемију уписала је школске 2016/17. године под менторством професора Бранимира Јованчићевића и др Сање Стојадиновић. Положила је све испите предвиђене програмом докторских студија са просечном оценом 9,25.

Од 1989. године запослена је као хемичар аналитичар у хемијској лабораторији Геоинститута, од 2006. Године, Геоинститута д.о.о., а од 2014. године Геолошког завода Србије где је радила на великом броју пројеката везаних за геолошка истраживања у Србији и иностранству (нпр. Либија). Предмет испитивања биле су различите врсте геолошког материјала (стене, руде, земљиште) при чему је одређиван садржај макро- и микроелемената као и комплетне анализе узорака вода. Области интересовања Иване Јованић су хемија животне средине, неорганска и органска геохемија.

Из досадашњег рада Иване Јованић проистекло је укупно пет радова у истакнутим међународним часописима са SCI листе и три саопштења са скупова од националног и међународног значаја. Резултати истраживања у оквиру докторске дисертације објављени су у два рада са SCI листе категорије M21 и M23.

Прилог 1

Образац изјаве о ауторству

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Ивана Јованић

Број индекса ДХ06/2016

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом :

**„Геохемијски приступи у дефинисању порекла и стратиграфске припадности
седимената северозападне Србије и североисточне Босне и Херцеговине“**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду,

30.07.2025.

Потпис аутора

Прилог 2.

Образац изјаве о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ивана Јованић

Број индекса ДХ06/2016

Студијски програм Хемија

Наслов рада: **„Геохемијски приступи у дефинисању порекла и стратиграфске припадности седимената северозападне Србије и североисточне Босне и Херцеговине“**

Ментори: др Бранимир Јованчићевић, др Сања Стојадиновић,

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду,

30.07.2025.

Потпис аутора

Прилог 3.

Образац изјаве о коришћењу

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Геохемијски приступи у дефинисању порекла и стратиграфске припадности седимената северозападне Србије и североисточне Босне и Херцеговине“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду,

30.07.2025.

Потпис аутора

1. Ауторство. Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада. Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прерада. Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство – делити под истим условима. Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.