
UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Nikola M. Burazer

**UTICAJ PALEOSREDINE NA RASPODELU I
OBILNOST ZASIĆENIH I AROMATIČNIH
UGLJOVODONIKA U SEDIMENTIMA
TOPLIČKOG BASENA**

doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Nikola M. Burazer

**THE INFLUENCE OF
PALEOENVIRONMENTAL CONDITIONS ON
THE DISTRIBUTION AND ABUNDANCE OF
SATURATED AND AROMATIC
HYDROCARBONS IN SEDIMENTS OF
TOPLICA BASIN**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Mentor:

dr Branimir Jovančičević,
redovni profesor
Hemijskog fakulteta,
Univerziteta u Beogradu

dr Aleksandra Šajnović,
naučni savetnik
Centra za hemiju
Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerziteta u Beogradu

Komisija:

dr Milica Kašanin-Grubin,
viši naučni saradnik
Centra za hemiju
Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerziteta u Beogradu

dr Ksenija Stojanović,
redovni profesor
Hemijskog fakulteta,
Univerziteta u Beogradu

dr Nebojša Vasić,
redovni profesor u penziji
Rudarsko-geološkog fakulteta,
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je u laboratorijama Katedre za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i Katedre za petrologiju i geohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta. Doktorska disertacija je realizovana u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije „Geohemijska ispitivanja sedimenata — fosilna goriva i zagađivači životne sredine” br. 176006.

Izrada ove disertacije ne bi bila moguća bez mentora, kolega, članova porodice i prijatelja, te ovom prilikom želim pojedinačno da im se zahvalim.

Veliku zahvalnost dugujem mentoru, dr Branimiru Jovančićeviću, koji mi je pružio priliku da budem deo njegove istraživačke grupe. Hvala Vam na prenetom znanju, savetima, stručnoj pomoći, strpljenju i razumevanju. Zahvaljujući Vama stekao sam početna znanja o organskoj geohemiji koja su me kasnije uvela u svet naučnog istraživanja.

Dr Aleksandri Šajnović sam neizmerno zahvalan na mentorstvu, pisanju radova, sistematičnosti, savetima, požrtvovanosti, strpljenju i razumevanju tokom izrade i pisanja ove doktorske disertacije. Vaša stručna pomoć je doprinela da ova disertacija dobije konačnu formu.

Dr Milici Kašanin-Grubin takođe dugujem ogromnu zahvalnost na svim stručnim savetima koji su mi otvorili vrata sedimentologije. Vaše znanje i neprocenljivo iskustvo mi je omogućilo da spoznam osnove sedimentologije, koja je bila ključ za razumevanje mnogih procesa povezanih sa geohemijskim istraživanjima u okviru ove disertacije.

Dr Kseniji Stojanović se od srca zahvaljujem na savetima i stručnoj pomoći tokom pisanja ove doktorske disertacije. Zahvaljujem se na strpljenju, razumevanju i podršci tokom istraživačkog rada.

Dr Nebojši Vasiću se najsrdačnije zahvaljujem na svim izdvojenim minutima, strpljenju, razumevanju, podršci i sugestijama bez kojih ovo istraživanje ne bi bilo moguće. Vaši stručni uvidi bili su osnovni temelji na kojima se nastavio dalji tok istraživanja u oblasti geohemije.

Posebnu zahvalnost dugujem Dr Darku Spahiću sa Geološkog zavoda Srbije za pomoć pri rešavanju geodinamike i modelovanja subsidencije Topličkog basena, Dr Sabini Kovač sa Katedre za kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na pomoći oko XRD i SEM analize, Dr Jovani Roganović sa Katedre za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na urađenim XRF analizama, laboratoriji ALS Bor na omogućenom izvođenju ICP-MS analiza, Dr Snežani Trifunović sa Katedre za organsku hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na pomoći oko ispitivanja elementarnog sastava organske supstance, Dr Slađani Teslić sa Naučno-tehnološkog centra NIS-Naftagas na izvođenju Rok-Eval pirolize i Dr Dragani Životić na pomoći i savetima prilikom maceralne analize, merenja refleksije vitrinita i analize palinofacija.

Takođe, zahvaljujem se svim kolegicama i kolegama sa Centra za hemiju IHTM, Univerziteta u Beogradu, pre svega Dr Gordani Gajici, Dr Gorici Veselinović, Dr Sanji Stojadinović, Dr Tatjani Šolević Knudsen i Dr Ivanu Kojiću, kao i kolegicama Mariji Savić sa Katedre za petrologiju i geohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu podršci, razgovorima, savetima i celokupnoj atmosferi tokom izrade ove disertacije.

Na kraju, neizmernu zahvalnost dugujem svom ocu i bratu, ostalim bližim i daljim članovima porodice, kao i svim prijateljima koji se me podržali na ovom putu. Disertaciju posebno posvećujem majci koja više nije sa mnom, a čiju ljubav uvek nosim u srcu.

Autor

SAŽETAK

Uticaj paleosredine na raspodelu i obilnost zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u sedimentima Topličkog basena

Osnovni cilj ove doktorske disertacije bio je proučavanje uticaja paleosredine taloženja na raspodelu i relativnu obilnost zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u miocenskim jezerskim sedimentima Topličkog basena. Rezultati ovog istraživanja omogućili su procenu porekla, naftno-gasnog potencijala i zrelosti organske supstance u ispitivanim sedimentima. Takođe, ova disertacija je razmatrala uticaje sedimentoloških procesa i tektonike na razvoj Topličkog basena i sastav sedimenata. Toplički basen do sada nije bio predmet ovakve vrste naučnih istraživanja.

Ovo istraživanje je obuhvatalo interdisciplinarnu analizu i interpretaciju organskog i neorganskog dela odabranih sedimenata iz četiri istražne bušotine: BL3, BL4, BL5 i BL7. Neorganski deo je ispitivan primenom optičkih ispitivanja, rendgenske difraktometrije, rendgenske fluorescentne spektroskopije, indukovane kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom, skenirajuće elektronske mikroskopije, kompleksometrijske analize sadržaja kalcijuma i magnezijuma. Organski deo sedimenata je analiziran upotrebom petrografskih ispitivanja, Rok-Eval pirolize i gasnohoromatografsko-masenospektrometrijske metode.

Na osnovu sedimentoloških, litoloških i mineraloških rezultata, Toplički basen je podeljen na zapadnu i istočnu subbasensku jedinicu. U dubljoj, zapadnoj subbasenskoj jedinici, ispitivani su sedimenti bušotine BL7, dok su u plićoj, istočnoj subbasenskoj jedinici, ispitivani sedimenti bušotine BL3 i BL5. Bušotina BL4 nalazi se blizu prelaza između dve subbasenske jedinice, preko kojeg je omogućena potencijalna komunikacija zapadnog i istočnog dela basena. Postojanje dve nezavisne subbasenske jedinice omogućila je proučavanje uticaja različitih procesa na taloženje sedimenata i karakteristike organske supstance. Pored navedenog, na osnovu litoloških i mineraloških podataka, miocenski sedimenti su raščlanjeni na nekoliko litofacijalnih jedinica koje su se međusobno razlikovale po strukturnim i tekturnim osobnostima. U okviru ove disertacije detaljno su ispitivani tufozni, analcimizirani i bituminozni fino-zrni klastiti Čučala i fino-zrni klastiti Prebreze, taloženi u jezerskoj ili močvarnoj faciji. Sedimenti močvarne facije odlikuju samo bušotinu BL5.

Vulkanizam je pratio taloženje sedimenata u Topličkom basenu, što se odražavalo kroz prisustvo vulkanoklastičnog materijala duž vertikalnih profila ispitivanih bušotina.

Vulkanski procesi su bili izraženiji u zapadnoj subbasenskoj jedinici, na šta je upućivao viši sadržaj analcima u sedimentima bušotine BL7, kao i pojava tufogenog paketa, debljine 7 m. Značajna količina vulkanoklastičnog materijala koja je transportovana sa zapadnog dela u basen, podstakla je proliferaciju algalnih i planktonskih zajednica, istovremeno pospešujući primarnu bioproduktivnost, što je uticalo na sadržaj organske supstance. Razvoj Topličkog basena praćen je tektonskim istanjivanjem kore, što je dovelo do pojačanog termalnog fluksa iz litosfere, čime je prouzrokovano pregrevanje organske supstance, koje je dalje podstaklo proizvodnju ugljovodonika i povećanje njihovog ukupnog sadržaja. Organska supstanca sedimenata bušotine BL7 je nematurisana do rano maturisana i izgrađena od kerogena tipa I ili II, koji imaju tendenciju ga generisanju tečnih ugljovodonika. Akumulacija i očuvanje organske supstance u sedimentima BL7 je bilo omogućeno zahvaljujući anoksičnim i mezo-slanim ili hiperslanim paleoslovima sredine, o kojima svedoči predominacija fitana, prisustvo *i*-C₃₀, β-karotana, perilena, gamacerana, δ-metiltrimetildecilhromana, 1,5- i 1,4-dimetilkarbazola.

Taloženje sedimenata u istočnom delu Topličkog basena praćeno je intenzivnim aluvijalno-jezerskim procesima, što se odrazilo kroz izraženo prisustvo peskovite i šljunkovite komponente duž vertikalnog profila bušotine BL3, a u manjem obimu i u bušotini BL5. Peskovi i šljunkovi su značajnije razblažili organsku supstancu ispitivanih sedimenata, koja je nematurisana i izgrađena od kerogena tipa III ili mešovitog kerogena tipa II/III. Predominacija viših neparnih *n*-alkana (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ i *n*-C₃₁) i hopana u sedimentima bušotine BL3 i BL5, upućivali su na pojačano učešće viših kopnenih biljaka i mikrobiološki prerađene organske supstance. Sredina sedimentacije je bila generalno anoksična i veoma dinamična. Na dinamiku sedimentacije uticala je energija jezera i

aluvijalni sistem putem kojeg se transportovala velika količina klastičnog materijala različite veličine. Klastični materijal je sa sobom dopremao organsku supstancu različitog porekla i stratigrafske pripadnosti, time ukazujući na prisustvo resuspendovane organske supstance u istočnoj subbasenskoj jedinici. Organska supstanca, istaložena pod ovakvim okolnostima, je odražavala kompleksne informacije o paleosredini taloženja.

S obzirom da su više kopnene biljke dominantan prekursor u organskoj supstanci bušotina BL3 i BL5, postojala je mogućnost razmatranja uticaja paleoklimatskih uslova na raspodelu i obilnost ugljovodonika. Paleoklimatski uslovi su odražavali pojavu određenih biljnih taksona u organskoj supstanci ispitivanih sedimenata. Naime, visoke C-value i Rb/Sr, odnosno niske vrednosti Sr/Cu odnosa, praćene obilnijim učešćem zasićenih i aromatičnih triterpenoida koji vode poreklo od skrivenosemenica, odlikovali su veliku grupu ispitivanih sedimenata. Rezultati neorganskih geohemijskih parametara i prisustvo skrivenosemenica odražavali su tople i semi-humidne/semi-aridne do semi-humidne paleoklimatske uslove sredine. Dobijeni podaci su u skladu sa dosadašnjim paleoklimatskim istraživanjima neogenih basena jugoistočnog dela Evrope.

S druge strane, tektonski procesi rastezanja kore i izdizanje (ekshumacija) Jastrebačkog kompleksa su pratili razvoj Topličkog basena tokom neogena. Razlike u sedimentološkim, litoološkim, mineraloškim i organsko-geohemijskim osobenostima duž vertikalnog profila bušotine BL4, ukazale su na pojavu cikličnosti u taloženju i četiri litočlana, A, B, C i D. U ovom slučaju cikličnost je povezana sa tektonskim procesima. Naime, stvaranje prirodne „barijere“, u vidu ekshumiranog Jastrebačkog kompleksa, kontrolisalo je prinos klastičnog materijala sa margina u zapadni i istočni deo ispitivanog basena. Tokom inicijalne faze razvoja Topličkog basena, prirodna „barijera“ je sprečila transport erodovanog materijala koji je odlikovao sedimente istočne subbasenske jedinice. Litočlanovi A i B odražavali su tip organske supstance i paleoslove slične kao u sedimentima zapadnog dela Topličkog basena (bušotina BL7). Mirna, anoksična i mezoslana sredina sedimentacije, pohranjena makro- i mikro- nutrijentima oslobođenih tokom vulkanskih procesa, odlikovala je organsku supstancu litočlanova A i B. O ovome svedoče znatne količine analcima, predominacija fitana, značajnije koncentracije $i-C_{25}$ i $i-C_{30}$, kao i izraženo prisustvo β -karotana. Organska supstanca bila je pretežno obogaćena algalnim prekursorima.

Sedimentacija se nastavila formiranjem litočlanova C i D. U tom trenutku, prirodna „barijera“ je sprečavala transport erodovanog materijala sa zapadne subbasenske jedinice. U ovom slučaju, organska supstanca odražavala je tip i paleoslove slične kao u sedimentima istočnog dela Topličkog basena (bušotine BL3 i BL5). Organska supstanca bila je mešoviteg porekla, istaložena u anoksično-disoksičnim i slatkovodnim uslovima sredine. U prilog iznešenom, potvrdu je predstavljalo i izraženije prisustvo peskovite komponente dopremljene aluvijalnim sistemom, promenljive vrednosti Pr/Ph odnosa, smanjene relativne koncentracije $i-C_{25}$ i $i-C_{30}$, kao i odsustvo β -karotana.

Sedimentacija u Topličkom basenu se okončala prinošenjem grubozrnih i srednjozrnih klastita sa svih margina, čime se polagano završila sedimentacija i nagovestilo gašenje neogenog jezerskog basena.

Ključne reči: Toplički basen, miocen, jezerski sedimenti, sedimentologija, tektonika, mineralogija, petrologija, zasićeni i aromatični ugljovodonici, paleosredina, paleoklima

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Geohemija

UDK:

ABSTRACT**The influence of paleoenvironmental conditions on the distribution and abundance of saturated and aromatic hydrocarbons in sediments of Toplica Basin**

The main goal of this doctoral dissertation was to study the influence of the paleoenvironmental conditions on the distribution and relative abundance of saturated and aromatic hydrocarbons in the Miocene lake sediments of the Toplica basin. The results of this research enabled the assessment of the origin, oil and gas potential and maturity of the organic matter in the investigated sediments. Also, this dissertation considered the influence of sedimentological processes and tectonics on the development of the Toplica basin and composition of sediments. The Toplica basin has not been the subject of previous scientific investigations.

The research included an interdisciplinary analysis and interpretation of the organic and inorganic parts of selected sediments from four boreholes: BL3, BL4, BL5 and BL7. Examination of the inorganic part of the sediments was made possible by applying optical examinations, X-ray diffractometry, X-ray fluorescence spectroscopy, Inductively coupled plasma mass spectrometry, scanning electron microscopy, and complexometric analysis of calcium and magnesium content. The organic part of the sediments was analyzed using petrographic tests, Rock-Eval pyrolysis and gas chromatography-mass spectrometry methods.

Based on sedimentological, lithological and mineralogical results, the Toplica basin was divided into western and eastern sub-basin units. In the deeper, western subbasin unit, the sediments of borehole BL7 were investigated, while in the shallower, eastern subbasin unit, the sediments of boreholes BL3 and BL5 were examined. The BL4 borehole was located near the transition between these sub-basin units, through which the potential communication of the western and eastern parts of the basin was probable. The existence of two independent sub-basin units opened the possibility of studying the influence of different processes on the deposition of sediments and the characteristics of organic matter. In addition to the above, lithological and mineralogical data allowed the categorization of Miocene sediments into several lithofacies, which were different in terms of structural and textural properties. Within the framework of this dissertation, the tuffaceous, analcimized and bituminous fine-grained clastites of Čučale and fine-grained clastites of Prebreza deposited in lake or swamp lithofacies were examined. Swamp sediments were only detected within the borehole BL5.

Volcanism characterized the deposition of sediments in the Toplica basin, which was reflected in the presence of volcanoclastic material along the vertical profiles of the examined boreholes.

Volcanic processes were more pronounced in the western subbasin unit, which was indicated by the higher content of analcime in the sediments of borehole BL7, as well as the appearance of a 7 m thick package of tuffs. Significant proportions of volcanoclastic material transported from the western part into the basin enhanced the proliferation of algal and planktonic communities, simultaneously increasing primary productivity, which affected organic matter content. The development of the Toplica Basin was accompanied by crustal thinning that led to an increased thermal flux from the lithosphere, which caused overheating of the organic matter and further stimulated the production of hydrocarbons and an increase in their total content. The organic matter in sediments of the borehole BL7 was immature to early mature and composed of type I or II kerogens, which tend to generate liquid hydrocarbons. The accumulation and preservation of organic matter in BL7 sediments were attributed to the anoxic and meso-saline or hypersaline paleoenvironmental conditions, which is evidenced by the predominance of phytane, presence of *i*-C₃₀, β-carotane, perylene, gammacerane, δ-methyltrimethyltridecyl chroman, 1,5- and 1,4-dimethyl carbazoles.

The deposition of sediments in the eastern part of the Toplica basin was characterized by intense alluvial-lacustrine processes, which were reflected in the pronounced presence of sand and gravel components throughout the borehole BL3 and, to a lesser extent, in well BL5. Sand and gravel components significantly diluted the organic matter of the investigated sediments, which was immature and consisted of type III kerogen or mixed type II/III kerogen. The predominance of odd

long-chain *n*-alkanes (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ and *n*-C₃₁) and hopane in investigated sediments indicated an increased participation of higher plants or microbiologically reworked organic matter. The paleoenvironmental conditions were generally anoxic and very dynamic. The sedimentation dynamics were influenced by the energy of the lake and the alluvial system through which a large amount of clastic material of different sizes was transported. The clastic material transported organic matter of mixed origins and stratigraphy, indicating resuspended organic matter in the eastern subbasin unit. The organic matter deposited under these circumstances reflected complex information about paleoenvironmental conditions.

Given that higher terrestrial plants were the dominant precursor in the organic matter of boreholes BL3 and BL5, the possibility of considering the influence of paleoclimatic conditions on the distribution and relative abundance of hydrocarbons opened up. Paleoclimatic conditions reflected the occurrence of specific plant taxa in the organic matter of the investigated sediments. Namely, high C-value and Rb/Sr ratios, low Sr/Cu ratio values, followed by greater participation of saturated and aromatic triterpenoids originating from angiosperms, characterized a large group of investigated sediments. The results of inorganic geochemical parameters and the presence of angiosperms suggested warm and semi-humid/semi-arid to semi-humid paleoclimate conditions. The obtained data were in accordance with the previous paleoclimatic research of Neogene basins of the southeastern part of Europe.

On the other hand, tectonic processes of crustal extension and uplift (exhumation) of the Jastrebac complex followed the development of the Toplica basin during the Neogene. Differences in sedimentological, lithological, mineralogical and organic-geochemical characteristics along the vertical profile of the BL4 borehole indicated the occurrence of cyclicity in deposition and lithomembers A, B, C and D. In this case, cyclicity is associated with tectonic processes. The formation of a natural "barrier" (exhumed Jastrebac complex) controlled the flow of clastic material from the margins to the western and eastern parts of the studied basin. During the initial phase of the development of the Toplica basin, a natural "barrier" prevented the transport of eroded material that characterized the sediments of the eastern sub-basin unit. Therefore, lithomembers A and B reflected the type of organic matter and paleoenvironmental conditions similar to those in the sediments of the western part of the Toplica basin (borehole BL7). A calm, anoxic and mesosaline paleoenvironment, stored with macro- and micro-nutrients released during volcanic processes, characterized the formation of lithomembers A and B. This was evidenced by significant amounts of analcime, the predominance of phytane, significant concentrations of *i*-C₂₅ and *i*-C₃₀, and the pronounced presence of β -carotene. The organic matter was predominantly enriched in algal precursors.

Sedimentation continued with the formation of lithomembers C and D. At that point, a natural "barrier" prevented the transport of eroded material from the western subbasin unit. Therefore, the organic matter reflected the type and paleoenvironmental conditions similar to those in the sediments of the eastern part of the Toplica basin (boreholes BL3 and BL5). The organic matter was of mixed origin, deposited under anoxic-dysoxic and freshwater environmental conditions. In support of this, a more pronounced presence of the sandy fraction supplied by the alluvial system, fluctuating values of the Pr/Ph ratio, reduced concentrations of *i*-C₂₅ and *i*-C₃₀, as well as the absence of β -carotene characterized these lithomembers.

Sedimentation in the Toplička basin ended with the deposition of coarse-grained and medium-grained clastites from all margins, which slowly ended the sedimentation and indicated the extinction of the Neogene lake basin.

Keywords: Toplica basin, Miocene, lake sediments, sedimentology, tectonics, mineralogy, petrology, saturated and aromatic hydrocarbons, paleoenvironment, paleoclimate

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Geochemistry

UDK:

SADRŽAJ:

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Jezera	3
2.1.1. Erozija	4
2.1.2. Transport	5
2.1.3. Akumulacija	6
2.2. Klasifikacije jezera	6
2.3. Osnovne karakteristike jezera	8
2.3.1. Limnološka morfometrija	8
2.3.2. Osnovna fizičko-hemijska svojstva vode u jezerima	13
2.3.3. Diverzitet bioloških zajednica	28
3. Sedimentacija u jezerskim basenima	32
3.1. Klasifikacija sedimenata prema sedimentološkim karakteristikama	35
3.2. Vulkanizam i vulkanoklastične stene	39
3.2.1. Vulkanoklastične stene	41
3.2.2. Uticaj vulkanizma na kvalitet i akumulaciju OS u jezerskim sedimentima	42
3.3. Neogeni baseni u Srbiji	43
4. Organska supstanca jezerskih sedimenata	46
4.1. Izoprenoidni tiofeni	47
4.2. Hromani	48
4.3. Karbazoli	50
5. Geologija, tektonika, sedimentologija, stratigrafija i paleogeografija Topličkog basena	54
5.1. Geološke i tektonske karakteristike Topličkog basena	54
5.1.1. Tektonska dešavanja u neogenu	56
5.2. Sedimentologija	57
5.3. Stratigrafija	59
5.4. Osnovne paleogeografske karakteristike Srbije i osnovne geografske odrednice Topličkog basena	59
6. Plan i cilj istraživanja	61
7. Eksperimentalni deo	63
7.1. Optička ispitivanja	63
7.2. Rendgenska difraktometrija praha (XRD)	63

7.3. Skenirajući elektronski mikroskop sa energetske-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS)	63
7.4. Rendgenska fluorescentna spektroskopija (XRF)	64
7.5. Kompleksometrijsko određivanje kalcijuma i magnezijuma	64
7.6. Indukovana kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)	64
7.7. Određivanje sadržaja organskog ugljenika, vodonika, azota i sumpora (elementarna analiza)	64
7.8. Rok-Eval (Rock-Eval) piroliza	65
7.9. Maceralna analiza i određivanje indeksa refleksije vitrinita	65
7.10. Analiza palinofacija	65
7.11. Izolovanje i organsko-geohemijska karakterizacija rastvorne organske supstance (bitumena)	65
8. Rezultati i diskusija	67
8.1. Jezerski sedimenti severozapadnog dela Topličkog basena (istražna bušotina BL-7)	67
8.1.1. Sedimentološke, litološke i mineraloške karakteristike	67
8.1.2. Petrografska karakterizacija i analiza palinofacija	73
8.1.3. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu porekla i naftno-gasnog potencijala organske supstance	79
8.1.4. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu stepena zrelosti organske supstance	90
8.1.5. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu paleosredine taloženja	101
8.2. Jezerski sedimenti centralnog dela Topličkog Basena (istražne bušotine BL-3 i BL-5) ...	107
8.2.1. Sedimentološko-litološke karakteristike i distribucija makorelemenata	107
8.2.2. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu porekla organske supstance	112
8.2.3. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu stepena zrelosti organske supstance	124
8.2.4. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za karakterizaciju paleosredine taloženja	124
8.3. Jezerski sedimenti (severo)zapadnog dela Topličkog Basena (istražna bušotina BL-4) ...	132
8.3.1. Sedimentološke, litološke i mineraloške karakteristike	132
8.3.2. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu porekla organske supstance	142
8.3.3. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu stepena zrelosti organske supstance	146

8.3.4. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za karakterizaciju paleosredine taloženja	146
8.3.5. Dinamika u sedimentaciji jezerskih sedimenata (severo)zapadnog dela Topličkog Basena.....	146
9. Zaključna razmatranja.....	149
10. Literatura.....	154

1. Uvod

Rekonstrukcija paleoslova sredine taloženja, posebno u slučaju jezerskih sredina sedimentacije, predstavlja jedan od najvećih izazova u geohemiji (*Meyers i Ishiwatari, 1993; Meyers i Lallier-Vergès, 1999; Obradović i Vasić, 2007; Lone et al., 2018; Mandić et al., 2019a; Mandić et al., 2019b*). Sa aspekta geohemije, skup različitih morfometrijskih¹, fizičkih i hemijskih svojstava je ono što jezerske sredine čini veoma komplikovanim za proučavanje i karakterizaciju. Istraživanja novijeg doba ukazuju na sve veću neophodnost interdisciplinarnog pristupa u cilju što pouzdanije rekonstrukcije paleoslova sredine sedimentacije u jezerima. Stoga, uz organsku i neorgansku geohemiju, komplementarne geološke naučne oblasti su sedimentologija, stratigrafija, petrografija, mineralogija i dr.

Teritoriju Srbije, koja je pripadala centralnom delu Paratetisa, nekadašnjeg epikontinentalnog mora, odlikuje prisustvo mnogobrojnih neogenih sedimentnih stena. Neogeni baseni su nesumnjivo najrasprostranjenije geološke formacije² ovih prostora, koji se međusobno izdvajaju po različitim tektonskim fazama (*Obradović et al., 2000*). Iz ugla ekonomske geologije, perspektivnost u izučavanju ovih formacija leži u činjenici da su one značajan izvor različitih mineralnih sirovina (*Helvaci, 1995; Zedef et al., 2000; Akiska i Karakaş, 2021*). Iz ovog razloga velika zainteresovanost naučne zajednice ka istraživanju neogenih basena je prisutna i danas.

Primarni cilj ove doktorske disertacije je praćenje uticaja paleoslova sredine na raspodelu i relativnu obilnost pojedinih klasa zasićenih i aromatičnih ugljovodonika organske supstance (OS) donje- i srednjemiocenskih jezerskih sedimenata Topličkog basena tokom srednjemiocenskog klimatskog optimuma³. Toplički basen se nalazi u južnoj Srbiji i zauzima površinu od oko ~200 km². Teritorija Topličkog basena je nekada pripadala jugoistočnom delu centralnog Paratetisa. U okviru ovog rada ispitivani su odabarni uzorci sedimenata četiri istražne bušotine: BL3 (dubina ~670 m), BL4 (dubina ~630 m), BL5 (dubina ~540 m) i BL7 (dubina ~1000 m). Talozenje sedimenata u ispitivanom basenu praćen je intenzivnim vulkanskim procesima. U Toplički basen dopremljena je velika količina vulkanoklastičnog materijala sa prostora nekadašnjeg Magmatskog kompleksa Lece. Aktivnost Magmatskog kompleksa Lece otpočela je gornjem oligocenu, a pratila je i razvoj donje- i srednjemiocenskih formacija (*Malešević et al., 1974; Dragić et al., 2014*). Vulkanski procesi se često navode kao uzročnici paleopožara, ali se povezuju i sa povećanjem primarne bioproduktivnosti u vodenim sredinama sedimentacije, akumulacijom ugljovodonika, odnosno ugljovodoničnim potencijalom (*Uematsu et al., 2004; Duggen et al., 2007; Olgun et al., 2013; Yang et al., 2017; Pan et al., 2020; Zhang et al., 2020*). Uticaj vulkanizma na talozenje sedimenata u jezerskoj sredini je dodatno otežao interpretaciju dobijenih rezultata. Iz prethodno navedenih razloga, interdisciplinarni pristup je omogućio sveobuhvatniju karakterizaciju ispitivanog područja korelišući organsko-geohemijske multiparametarske rezultate sa neorgansko-geohemijskim, sedimentološkim, stratigrafskim, petrografskim i mineraloškim uvidima. Osim praćenja uticaja paleoslova sredine taloženja na raspodelu i relativnu obilnost zasićenih i aromatičnih ugljovodonika, u okviru ove teze izvršena je i procena porekla i stepena termičke maturisanosti OS. Uticaj sedimentoloških procesa i tektonike na razvoj ispitivanog basena i sastav sedimenata je takođe proučavan. Toplički basen do sada nije bio predmet ovakve vrste naučnih istraživanja.

Redoks i klimatski uslovi, salinitet i vulkanska aktivnost su faktori koji su praćeni u sklopu ovog istraživanja, a koji utiču na uslove u sredini sedimentacije. Na osnovu raspodele i relativne

¹ Limnološka morfometrija omogućava kvantitativno izražavanje pojedinih karakteristika jezerskih basena i vode u njima (pogledati poglavlje 2.3.1.).

² Geološka formacija predstavlja osnovnu jedinicu litostratigrafske klasifikacije koja podrazumeva stene sa jedinstvenim sedimentološkim i paleontološkim karakteristikama, formirane u uslovima jedinstvene depozicione sredine nekog vremena (*Trivić et al., 2011*).

³ Na engleskom jeziku *Middle Miocene Climatic Optimum*, ili skraćeno MMCO.

obilnosti *n*-alkana, izoprenoidnih alkana, izoprenoidnih tiofena, policikličnih alkana tipa sterana i terpana, di- i triterpenoida, policikličnih aromatičnih ugljovodonika, aril-izoprenoida, hromana i karbazola, izračunati su specifični organsko-geohemijski parametri. Rezultati disertacije su pružili dokaz o osjetljivosti pojedinih specifičnih organsko-geohemijskih parametara na promene u palosulovima sredine. Sa stanovišta organske geohemije, tragovi navedenih promena očuvani su u molekulskim strukturama inkorporiranim u OS sedimentnih stena, i predstavljaju svojevrsan „potpis“ različitih biogeohemijskih transformacija OS. Prethodna istraživanja ukazala su da anoksični i mezo-hiperslani uslovi sedimentacije utiču na akumulaciju i očuvanje OS u sedimentima (*Hall i Douglas, 1983; Jiang i Fowler, 1986; Fu et al., 1990; Grba et al., 2014*). Osim navedenog, ukazano je i značaj vulkanske aktivnosti na povećanje primarne bioproduktivnosti, budući da vulkanski pepeo može da oslobodi značajnu količinu hranljivih sastojaka i jona metala u vodu, tako pospešujući proliferaciju⁴ algi i planktonskih zajednica (*Uematsu et al., 2004; Duggen et al., 2007; Olgun et al., 2013; Pan et al., 2020; Zhang et al., 2020*).

Ova doktorska disertacija je podeljena u deset poglavlja. U teorijskom delu predstavljene su endo- i egzodinamički elementi odgovorni za formiranje jezerskih basena, klasifikacija jezera prema načinu postanka, trofičkom stanju i hidrodinamičkim svojstvima, osnovne morfometrijske, fizičko-hemijske i biološke karakteristike jezerskih sredina. U sledećem poglavlju se govori o procesu sedimentacije u jezerskim basenima, klasifikaciji sedimenata prema sedimentološkim karakteristikama, vulkanizmu i vulkanoklastičnim stenama, pri čemu je istaknut deo o uticaju vulkanizma na akumulaciju OS u sedimentnim stenama. Jedan deo ovog poglavlja posvećen je neogenim basenima u Srbiji. U narednom poglavlju opisana je OS jezerskih sedimenata uz kratak osvrt na pojedine klase ugljovodonika na osnovu kojih je praćen uticaj paleoslova sredine. U sklopu poglavlja pet, predstavljene su geološke i tektonske karakteristike Topličkog basena, uz kratak opis osnovnih sedimentoloških, stratigrafskih i paleogeografskih odlika ispitivanog područja. Sledi poglavlje posvećeno planu i cilju istraživanja u kojem je prikazan osnovni koncept neopohodan za ispunjavanje primarnog cilja ove disertacije. U eksperimentalnom delu se detaljno opisuju sve metode, analize i tehnike, primenjenje u svrhu analize i interpretacije neorganskog i organskog dela sedimenata Topličkog basena. Poglavlje rezultati i diskusija podeljeno je na nekoliko celina. Svaka celina podrazumeva analizu i interpretaciju organskog i neorganskog dela odabranih sedimenata četiri istražne bušotine u kontekstu sedimentologije, litologije ili mineralogije, procene porekla i zrelosti OS i uticaja redoks i klimatskih uslova, saliniteta ili vulkanskih procesa na akumulaciju i očuvanje OS. Na ovu celinu se oslanja preposlednje poglavlje u kojem su predstavljena zaključna razmatranja, odnosno sveukupna karakterizacija uticaja paleoslova na transformaciju OS u sedimentima Topličkog basena. U poslednjem poglavlju je prikazan celokupan literaturni pregled.

⁴ Proliferacija ili „cvetanje“.

2. Teorijski deo

2.1. Jezera

Jezerski sistemi podrazumevaju zatvorena lentička⁵ udubljenja ili depresije (basen) ispunjene vodom i okružene kopnom bez posredne veze sa svetskim morem (*Likens, 2010; Bertoni, 2011; Rajčević i Crnogorac, 2011; Kukučka i Kukučka, 2013; Sladen i Chiarella, 2020*). Procenjuje se da jezera zauzimaju tek oko 0,015 % ukupne vodene površine na Zemlji. Ova vodena prostranstva su najučestalija u Kanadi, Norveškoj, Švedskoj i Finskoj (*Sladen i Chiarella, 2020*).

Nerazdvojnu celinu ovog hidrografskog objekta čine udubljenje koje se naziva jezerski basen i vodena masa kojom je udubljenje jezera ispunjeno. Jezerski baseni nastaju kao posledica različitih geomorfoloških procesa.

Geomorfologija predstavlja naučnu disciplinu koja proučava prirodu i poreklo promena reljefa Zemljine kore. Kontinuirane promene reljefa nastaju kao rezultat međusobne interakcije geosfere, atmosfere i hidrosfere. Pod okriljem geomorfologije proučavaju se geomorfološki procesi (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

Geomorfološki procesi predstavljaju niz događaja koji podrazumevaju dejstvo geodinamičkih sila (*agens*⁶) na stenski materijal (*pacijens*⁷). Na obrazovanje reljefa utiču dva tipa geodinamičkih sila (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*):

1. endogene (unutrašnje) sile,

2. egzogene (spoljašnje) sile.

Endogene sile su sile unutar Zemlje koje su prouzrokovane neprestanim pomeranjem litosfernih ploča. Sile unutar Zemlje nastaju kao rezultat raspadanja radioaktivnih elemenata i kretanja toplote iz vruće unutrašnjosti ka hladnijoj površini. Proces izazvani delovanjem endogenih sila nazivaju se endogeni geološki procesi. **Endogeni geološki (morfostrukturni⁸) procesi** podrazumevaju dejstvo unutrašnjih sila (*morfostrukturni agens*) na geološku građu, stvarajući različite deformacije stenskog materijala u Zemljinoj kori. Promene nastale dejstvom endogenih sila su najčešće regionalnog karaktera i predstavljaju najkrupnije geomorfološke formacije (*morfostrukture*). U endogene procese spadaju tektonski i vulkanski procesi, metamorfizam, magmatizam i dr. (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

Egzogene (spoljašnje) sile predstavljaju sile nastale delovanjem toplotne energije Sunca, sile gravitacije i privlačnih sila Sunca i Meseca. Toplotna energija Sunca utiče na cirkulaciju vode i vazdušnih masa. Proces izazvani delovanjem egzogenih sila nazivaju se egzogeni geološki procesi. **Egzogeni geološki procesi** predstavljaju dejstvo spoljašnjih sila na oblikovanje reljefa, modifikujući površine stena, pri čemu nastaju različiti erozivni i akumulativni oblici reljefa. U egzogene procese spadaju glacijacija, fluvijalni, eolski procesi i dr. (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

⁵ Lentički sistemi predstavljaju stajaće vode. U stajaće vode ubrajaju se jezera, bare i močvare.

⁶ Agens podrazumeva skup endogenih i egzogenih geodinamičkih sila.

⁷ Pacijens predstavlja stenski materijal koji trpi promene uzrokovane delovanjem endogenih i egzogenih geodinamičkih sila.

⁸ Morfostrukturni procesi ili morfostrukturni agensi podrazumevaju skup endogenih geodinamičkih sila koje deluju na stenski materijal. Konačan ishod delovanja morfostrukturnih procesa su različiti oblici reljefa koji se nazivaju morfostrukture.

Dejstvo spoljašnjih geodinamičkih sila na obrazovanje reljefa u okviru geomorfoloških procesa ogleda se u tri važna događaja ili elementa⁹ (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*):

1. erozija materijala,
2. transport materijala,
3. akumulacija materijala.

2.1.1. Erozijska

Erozijska predstavlja egzodinamički element koji obuhvata mehaničko ili hemijsko razaranje postojećih stenskih oblika dejstvom egzogenih sila, najčešće vode, vetra i leda. Odranjavanje kao posledica zemljotresa ili pomeranje materijala usled dejstva obilnih padavina podrazumevaju najčešći vid erozije. Oblici reljefa koji nastaju procesom erozije nazivaju se erozivni oblici reljefa. Dva osnovna tipa erozije su **mehanički** (fizički) i **hemijski**. **Mehanička** erozijska, ujedno i najučestaliji tip erozije, predstavlja dejstvo sile na stenski materijal svojom kinetičkom energijom, dok **hemijska** erozijska podrazumeva uklanjanje stenskog materijala sa nekog područja procesom rastvaranja¹⁰ (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

Osnovni činioci erozivnih procesa su: sila, tip stenskog materijala i dužina trajanja sile na stenski materijal. Na osnovne činioce erozivnih procesa utiču klima, topografija, tip i struktura stene (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

Osnovni faktor kontrole tipa i dužine trajanja erozivnih procesa je klima. Ovaj faktor uslovljava sezonske promene u distribuciji i količini padavina, temperaturi i njenoj varijabilnosti u tropskoj, kontinentalnoj ili polarnoj klimi, broj sunčanih sati, pravac i jačina vetrova i dr. (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

S druge strane, nagib i nadmorska visina terena predstavljaju topografske elemente koji utiču na erozijsku. Ukoliko je teren na većoj nadmorskoj visini i pod većim nagibom, intenzitet erozije će biti veći.

Podložnost nekog tipa ili strukture stene na određenoj teritoriji ka eroziji takođe igra važnu ulogu. Na primer, različiti tipovi stena pokazuju različit stepen otpornosti na promene klime, a to se prvenstveno odnosi na količinu padavina i vetar. Osim navedenog, ukoliko stene poseduju rasede ili pukotine u svojoj strukturi, podložnost stene ka eroziji će biti veći. Shodno tome, relativno otporne stene formiraju visoravni, dok manje otporne formiraju doline i nizije.

U literaturi je poznato nekoliko osnovnih oblika erozije: eolska, glacijalna, rečna, karstna, bujična, abrazija i antropogena (*Marković et al., 2003; Trivić et al., 2011; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

Eolska erozijska podrazumeva stvaranje različitih reljefnih oblika delovanjem vetra (pustinjsko saće, jardang i uadi¹¹).

Glacijalna (lednička) erozijska predstavlja stvaranje različitih reljefnih oblika kretanjem lednika ili snega preko Zemljine površine (cirk i valov).

Rečna (fluvijalna) erozijska podrazumeva stvaranje različitih reljefnih oblika delovanjem rečnih tokova (rečna korita, doline i terase).

Karstna (kraška) erozijska predstavlja stvaranje različitih površinskih (škrape, vrtače, uvale i karstna polja) ili podzemnih (ponori, jame, pećine i prerasti) reljefnih oblika delovanjem atmosferskih, površinskih i podzemnih voda na lako rastvorljive delove stena.

⁹ Geomorfološki elementi predstavljaju skup zbivanja u okviru geomorfoloških procesa. U geomorfološke elemente ubrajamo erozijsku, transport i akumulaciju stenskog materijala.

¹⁰ Primer hemijske erozije je kraška erozijska. O kraškoj eroziji biće više reči u nastavku teksta.

¹¹ Za više informacija o erozivnim oblicima reljefa pogledati *Marković et al. (2003)* i *Trivić et al. (2011)*.

Bujična erozija podrazumeva stvaranje različitih reljefnih oblika mehaničkim radom atmosferskih voda.

Abrazija predstavlja stvaranje različitih reljefnih oblika rušenjem obale pod dejstvom jezerskih i morskih talasa (potkopina, klif i abraziona terasa). Podtipovi abrazije su marinski procesi u užem smislu¹² i limnički¹³ procesi.

Antropogena erozija podrazumeva stvaranje različitih reljefnih oblika delovanjem čoveka.

2.1.2. Transport

Nakon delovanja mehaničke ili hemijske erozije na stensku masu, sledi premeštanje erodovanog materijala na kratke ili dugačke distance (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*). Premeštanje materijala se odvija u transportnoj sredini. Transportna sredina je najčešće voda, vetar ili led. Stoga, može se zaključiti da je transport materijala uslovljen energijom transportne sredine, tako ukazujući na uzajamnu povezanost transportnih i erozivnih procesa. Naime, ukoliko su erozivni procesi zanemarljivi, do transporta erodovanog materijala neće ni doći. Dakle, transport materijala je uslovljen intenzitetom erozivnih procesa. Važno je podvući jasnu distinkciju između procesa erozije i weathering-a¹⁴. Tokom erozivnih procesa, razoren stenski materijal biva transportovan od izvornog mesta erozije do mesta na kom se stenski materijal akumulira. Međutim, u slučaju weathering procesa, transport materijala se ne odvija. U zavisnosti od intenziteta erozije materijal će se transportovati bržim ili sporijim tempom na manju ili veću udaljenost. Mehanizmi prenosa ili transporta erodovanog materijala odvijaju se pod uticajem sile gravitacije ili dejstvom vode, vetra i leda (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

Gravitacioni transport se odigrava usled dejstva sile gravitacije na transportni materijal pri čemu dolazi do kotrljanja ili slivanja materijala niz padinu (nastajanje sipara¹⁵). Prenos materijala može biti dodatno potpomognut vodom. Na ovaj način se formiraju klizišta ili se odigrava odronjavanje zemlje ili kamena.

Transport vodom predstavlja ujedno i najdominantniji mehanizam prenošenja materijala. Tekuće vode prenose najveći deo erodovanog materijala duž reka, obala pa čak i okeana. Poznata su četiri načina transporta vodom:

- transportni nanos podrazumeva kotrljanje krupnozrnog materijala ili njegovo kretanje u vidu vučnog nanosa duž rečnog korita ili obale. Kretanje može biti potpomognuto i sitnozrnim materijalom;
- turbiditno poskakivanje ili strujanje predstavlja prenošenje zrnastog materijala (npr. peska) poskakivanjem pod uticajem tekuće vode, koja ih podiže i spušta;
- suspenzioni prenos podrazumeva prenos materijala u vidu vodenih suspenzija (npr. smeša alevrita i gline);
- prenos u vidu pravih rastvora podrazumeva transport materijala koji je rastvorljiv u vodi. Prezasićenje rastvora, poremećaj ravnoteže usled smanjenja ili povećanja koncentracije neke od komponenti rastvora ili isparavanje rastvarača dovodi do taloženja materijala.

¹² Marinski geomorfološki procesi podrazumevaju delovanje okeana i mora na obrazovanje reljefnih oblika.

¹³ Limnički geomorfološki procesi predstavljaju delovanje jezera na obrazovanje reljefnih oblika.

¹⁴ *Weathering* (na engleskom jeziku) ili "vremenske prilike" predstavlja proces fizičkog ili hemijskog raspadanja stenskog materijala na nekom prostoru pod uticajem atmosfere.

¹⁵ Za više informacija o transportnim mehanizmima i geomorfološkim oblicima nastalih tokom transporta pogledati *Marković et al. (2003)*.

Transport vetrom omogućava prenos materijala kao suspenziju (aerosol) u vazduhu. Transport je uslovljen brzinom i snagom vetra kao i veličinom čestica. Slabljenje vetra prouzrokuje taloženje transportovanog materijala;

Transport ledom podrazumeva prenos materijala potpomognut erozijom glečera. Na ovaj način nastaju glacijalni sedimenti, posebno u predelima sa nivalnom klimom¹⁶. Transportni fragmenti bivaju „ugrađeni“ u led (glacijalna abrazija). Prenos glacijalnog materijala na prostore u kojima je temperatura iznad 0 °C dovodi do njegovog otapanja i momentalnog taloženja.

2.1.3. Akumulacija

Poslednji neizostavni element ključan za oblikovanje reljefa je akumulacija. Akumulacija predstavlja proces u kojem se formira novi reljefni oblik odlaganjem (taloženjem) erodovanog materijala (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*). Oblici reljefa nastali procesom akumulacije nazivaju se akumulativni oblici reljefa. Stoga, akumulacija je takođe usko povezana sa tipom erozije i transportnim procesima. Akumulacija se odigrava u momentu kada energija transportne sredine postane zanemarljiva. Prestankom sile transporta i u zavisnosti od tipa transportne sredine, sledi taloženje i sortiranje (navejavanje) materijala.

U literaturi se navodi nekoliko osnovnih akumulativnih oblika reljefa: eolski, glacijalni, rečni, karstni i abrazioni (*Marković et al., 2003; Huggett, 2011; Rhoads, 2013; Stanković, 2016; Derbyshire, 2019*).

Eolski akumulativni oblici reljefa su dine, barhani i seifi¹⁷. **Glacijalni (lednički)** akumulativni oblici reljefa su morene (čeone, bočne i podinske). **Rečni (fluvijalni)** akumulativni oblici reljefa su ade, delte i aluvijalne ravni. **Karstni (kraški)** akumulativni oblici reljefa su stalaktiti, stalagmiti, siga i bigar. **Abrazioni** akumulativni oblici reljefa su tombolo, laguna, sprudovi i kose. Završni akumulativni oblik naziva se žalo ili peskovita plaža.

2.2. Klasifikacije jezera

Kategorizacija jezera se obično vrši na osnovu različitih kriterijuma zasnovanih na limnološkoj morfometriji, fizičko-hemijskim svojstvima i biološkim karakteristikama. Neke od osnovnih podela su navedene u nastavku teksta. Prema načinu postanka, jezera se dele na četiri velike grupe (*Bertoni, 2011; Stanković, 2016; Sladen i Chiarella, 2020*):

1. tektonska,
2. erozivna,
3. aukumulaciona,
4. veštačka.

Tektonska jezera se formiraju u kotlinama koje su spuštene duž tektonskih raseda. Tektonska jezera se dele na: vulkanska, urniska, reliktna i meteoritska (*Bertoni, 2011; Stanković, 2016; Sladen i Chiarella, 2020*).

Vulkanska jezera nastaju u krateru ugašenog vulkana ili kada lava pregradi rečni tok. Atmosferske padavine ispunjavaju krater vulkana tako formirajući jezero. Voda u vulkanskom jezeru je obično zelene boje, kiselog karaktera i zasićena vulkanskim gasovima. **Urniska** jezera se formiraju kada se rečni tok pregradi zemljom ili stenskim materijalom tokom odronjavanja ili obrušavanja usled zemljotresa ili antropogene aktivnosti. **Reliktne** jezera nastaju na prostorima nekadašnjih reka i mora

¹⁶ Zone sa nivalnom klimom odlikuju niske temperature (ispod 0 °C) i snežne padavine. Nivalna klima je zastupljena u visokoplaninskim i polarnim regionima.

¹⁷ Za više informacija o akumulativnim oblicima reljefa pogledati *Marković et al. (2003)* i *Trivić et al. (2011)*.

izdizanjem kopna ili spuštanjem nivoa vode. **Meteoritska** jezera se stvaraju udarom meteorita na površinu Zemlje, pri čemu se stvara ulegnuće ili krater koji vremenom biva ispunjen vodom.

Erozivna jezera se formiraju kao rezultat rada egzogenih sila. Prema prirodi nastanka, erozivna jezera se dele na: glacijalna, rečna, karstna i eolska (*Bertoni, 2011; Stanković, 2016; Sladen i Chiarella, 2020*).

Glacijalna jezera se formiraju u erozivnim glacijalnim oblicima reljefa, cirkovima i valovima. Naime, udubljenje u kojem se lednik formirao se vremenom otapa formirajući cirkno jezero. Valovska jezera nastaju na dnu valova, odnosno na mestima gde je lednik napravio sekundarno udubljenje, najčešće u manje otpornim stenama, koje se kasnije ispunjavaju vodom. Glacijalna jezera se obično formiraju u visokoplaninskim predelima. **Rečna** jezera nastaju u većim proširenjima rečnih korita koja su rezultat rada fluvijalne erozije. Tipičan primer rečnih jezera su mrtvaje. Mrtvaje se formiraju na mestima nekadašnjih rečnih korita, odvajanjem meandra od novog rečnog toka. **Karstna** jezera nastaju u vrtačama, uvalama ili karstnim poljima delovanjem karstne erozije. Postoji nekoliko tipova karstnih jezera, a to su sufoziona¹⁸, pećinska¹⁹, periodsko kraška²⁰ i termokraška²¹ jezera. **Eolska** jezera se formiraju u basenskim prostorima radom vetra. Obično nastaju u pustinjским i polupustinjским predelima „izduvavanjem“ peska ili lesa²², pri čemu nastaju manje depresije koje se mogu ispuniti vodom.

Akumulaciona jezera se formiraju nanošenjem i nagomilavanjem materijala različitog porekla, ledničkog, eolskog, rečnog, organskog i dr. Prema prirodi postanka, akumulaciona jezera se dele na: morenska, protočna, primorska i zoogena (*Stanković, 2016; Sladen i Chiarella, 2020*).

Morenska jezera nastaju u predelima u kojima je nekada glacijalni proces bio aktivan. Obično se obrazuju u terminalnim basenima²³ visokoplaninskih predela. **Protočna** jezera karakterišu intenzivne razmene vode. Pritoke i otoke protočnih jezera su iste vodnosti²⁴. **Primorska** jezera se formiraju u neposrednoj blizini mora (npr. lagune i limani). Lagune su priobalni delovi mora koji su obično ograđeni peščanim bedemima. Limani nastaju pregradom levkastih ušća reka. Bedemi su formirani od rečnih i morskih nanosa. **Zoogena** jezera nastaju isključivo u vodama u kojima su nastanjeni koralni, koji služe kao prirodna pregrada koja vodu „ujezeruje“.

Veštačka jezera nastaju delovanjem čoveka, odnosno pregrađivanjem dolina, klisura i kanjona.

Klasifikacija jezera zasnovana je i na biološkoj podeli, odnosno intenzitetu primarne bioproduktivnosti, količini nutrijenata ili drugih hranljivih materija. Prema biološkoj klasifikaciji, jezera se dele na: oligotrofna, eutrofna i distrofna (*Wetzel, 2001; Bertoni, 2011*).

Oligotrofna jezera odlikuje smanjena primarna bioproduktivnost, te su ova jezera osiromašena hranljivim materijama i OS. **Eutrofna** jezera karakteriše visok sadržaj OS koja nastaje usled intenzivne primarne bioprodukcije. Intenzivnija bioproduktivnost je prouzrokovana značajnijim prilivom neorganskih nutrijenata, posebno azota i fosfora. Prelazna forma između oligotrofnih i eutrofnih jezera su mezotrofna jezera. **Distrofna** jezera su veoma osiromašena OS i kiseonikom.

Prema hidrodinamičkim²⁵ svojstvima, jezera se mogu podeliti na: holomiktička, amiktička i meromiktička (*Dukić i Gavrilović, 2006; Bertoni, 2011*).

¹⁸ Sufoziona jezera nastaju kada podzemne vode potkopavaju i odnose slojeve stenskog materijala, pri čemu se stvaraju šupljine koje nakon sleganja postaju vrtače.

¹⁹ Pećinska jezera se formiraju u pećinskim kanalima ili basenima.

²⁰ Periodsko kraška jezera nastaju tokom povremenog plavljenja polja.

²¹ Termokraška jezera se formiraju u predelima gde je zemljište zamrznuto.

²² O lesu pogledati *poglavlje 3.1*.

²³ Terminalni basen podrazumeva depresiju ograničenu čeonim i bočnim morenama (*Trivić et al., 2011*).

²⁴ Za više informacija o vodnom bilansu jezera pogledati *poglavlje 2.3.1*.

²⁵ Hidrodinamička svojstva jezera se odnose na procese strujanja ili mešanja vode u jezerskim sistemima (pogledati *poglavlje 2.3.2*).

Holomiktička jezera odlikuje uniformna temperatura i gustina vode s obzirom da dolazi do mešanja celokupne vodene mase jezera. U zavinsoti od broja ciklusa u kojima dolazi do mešanja vode, holomiktička jezera se dele na mono-, di- i polimiktička. **Amiktička** jezera odlikuje odsustvo mešanja vodene mase. U ovom slučaju, jezerski baseni su prekriveni slojevima leda. **Meromiktička** jezera karakteriše delimično mešanje vodene mase pri čemu dolazi do stratifikacije slojeva po gustini (pogledati *poglavlje 2.3.2.*). Meromiksija može biti ektogenog²⁶, krenogenog²⁷ ili biogenog²⁸ karaktera (*Bertoni, 2011*).

Jezera se mogu klasifikovati prema sadržaju soli na slatkovodna i slana jezera.

2.3. Osnovne karakteristike jezera

Naučna disciplina koja se bavi proučavanjem tekućih i stajaćih kopnenih voda naziva se **limnologija** (*Marsh i Fairbridge, 1999; Kumar, 2005; Bertoni, 2011; Rajčević i Crnogorac, 2011; Kukučka i Kukučka, 2013; Ruttner, 2020*). Reč „limnologija“ vodi poreklo od grčkih reči *limne* (jezero, bara ili močvara) i *logos* (nauka). Limnološki značaj jezera u odnosu na ostale vodene sisteme ogleda se u njihovoj raznovrsnosti i kompleksnosti u pogledu njihovih karakteristika. Podaci o načinu i vremenu postanka, morfometrijskim i fizičko-hemijskim karakteristikama, kao i prisustvu biljnog i životinjskog sveta, pružaju dokaze o dinamici ovih sistema. Stoga, jedan od glavnih ciljeva limnoloških studija predstavlja razumevanje uzajamnog delovanja abiotičkih i biotičkih faktora²⁹ na jezerske sisteme kao i procena njihovog lokalnog ili regionalnog uticaja.

U osnovne karakteristike jezera ubrajaju se:

1. **limnološko morfometrijski činioci** (*Wetzel, 2001; Bertoni, 2011; Rajčević i Crnogorac, 2011*),

2. **osnovna fizičko-hemijska svojstva vode u jezerima** (*Bertoni, 2011; Kukučka i Kukučka, 2013; Ruttner, 2020*),

3. **diverzitet bioloških zajednica** (*Bertoni, 2011; Ruttner, 2020*).

2.3.1. Limnološka morfometrija

Morfometrijski činioci ili karakteristike predstavljaju određena svojstva jezera koja se mogu kvantitativno izraziti (*Wetzel, 2001; Bertoni, 2011; Rajčević i Crnogorac, 2011*). Kompleksnost ovih hidrografskih objekata zahteva poznavanje što većeg broja morfometrijskih činioca u cilju rekonstrukcije procesa razvitka basena i karakteristike vode u njima. Određivanje ovih pokazatelja zasniva se na primeni različitih matematičkih obrazaca, terenskim merenjima ili merenjima karata i planova. Poznavanje morfometrijskih parametara omogućava komparaciju evolutivnih pojava i procesa više jezera³⁰, kao i mogućnost izrade jedinstvenog katastra jezera neke teritorije.

U nastavku je predstavljen pregled najznačajnijih morfometrijskih elemenata (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

- **Dužina jezera (L)** meri se po površini vode i predstavlja najkraće rastojanje između dve najudaljenije tačke na obali jezera (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). U zavisnosti od oblika jezera, osa

²⁶ Ektogena meromiksija podrazumeva transport slane vode u slatkovodno jezero i obrnuto.

²⁷ Krenogena meromiksija ukazuje na postojanje izvora slane vode na dnu jezera. Jezero vremenom unosi porcije slane vode u jezerski sistem.

²⁸ Biogena meromiskija nastaje usled povećanja koncentracije elektrolita u vodi kao posledica razlaganja OS na dnu jezera.

²⁹ Abiotički faktori su uticaji nežive prirode, a biotički faktori uticaji žive prirode na spoljašnju sredinu.

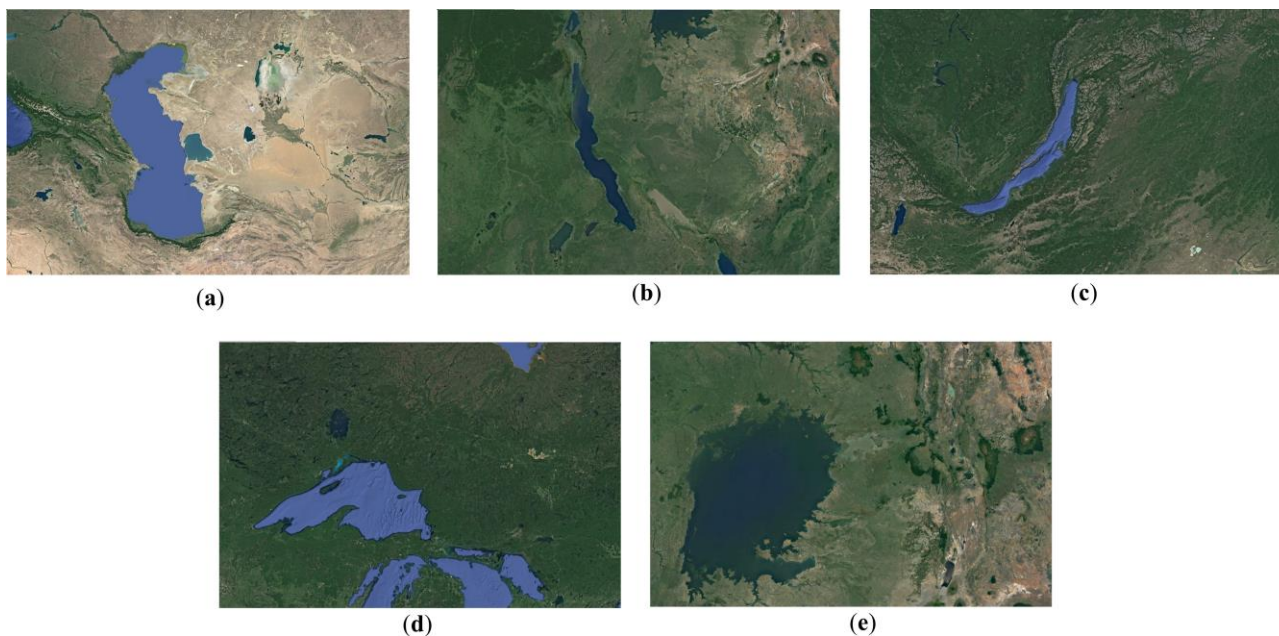
³⁰ Komparacija jezera je zasnovana na proceni intenziteta erozije, toplotnog sadržaja, biološke produktivnosti, hemijskog svojstva vode, priliva nutrijenata i dr.

rastojanja se prikazuje kao prava ili izlomljena linija. Najduže jezero je Kaspijsko (~1200 km, **Slika 1a**), zatim slede Tanganjika i Bajkalsko jezero (~676 km, odnosno ~636 km, **Slika 1b, c**).

- **Površina jezera (F)** se određuje na planovima i kartama različitih razmera. Obično se određuje mernim instrumentom, planimetrom (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Površina manjih jezera sa pravilnijim oblikom određuje se pomoću milimetarskog papira. U slučaju postojanja jezerskih ostrva, mere se dve površine jezera: površina jezera zajedno sa površinom ostrva i površina jezera bez ostrva³¹. Jezero sa najvećom površinom je Kaspijsko jezero (~371.000 km², **Slika 1d**), a potom slede Gornje i Viktorija jezero (~82.100 km², odnosno ~68.870 km², **Slika 1e**).

- **Širina jezera (B)** podrazumeva merenje srednje (prosečna, **B_{sr}**) i maksimalne (**B_{max}**) širine jezera (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Najveće rastojanje između suprotnih obala jezera, mereno pod pravim uglom na osu dužine, naziva se maksimalna širina jezera (**B_{max}**). Srednja širina jezera (**B_{sr}**, **Jednačina 1**) podrazumeva odnos površine (**F**) i dužine (**L**) jezera:

$$B_{sr} = \frac{F}{L} \quad (1)$$



Slika 1. (a) Kaspijsko, (b) Tanganjika, (c) Bajkalsko (d) Gornje, (e) Viktorija jezero.

Preuzeto sa Google Earth-a, <https://earth.google.com/web/>.

- **Dužina obalske linije (L₀)** meri se na terenu, kartama ili planovima i predstavlja dužinu nulte izobate³². Tačnost određivanja dužine obalske linije zavisi od razmere karte. Tačnost je veća kod karata koje su sitnije razmere (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

- **Razuđenost obalske linije (K)** određuje se prema Nagelovom ili Muravejskom matematičkom principu (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Nagelov obrazac (**Jednačina 2**) podrazumeva odnos dužine obalske linije (**L₀**) i obima kruga (**2rπ**) čija je površina jednaka jezerskoj:

$$K = \frac{L_0}{2r\pi} \quad (2)$$

Po Muravejskom (**Jednačina 3**), razuđenost obalske linije podrazumeva odnos stvarne dužine obalske linije i dužine linije koja okružuje obalsku liniju slično tangenti:

³¹ Površina akvatorije predstavlja razliku ukupne površine jezera i površine svih ostrva.

³² Izobate predstavljaju zamišljene linije koje povezuju tačke istih dubina.

$$K = \frac{L}{L_1} \quad (3)$$

• **Dubina jezera (H)** obuhvata merenje srednje (prosečna, H_{sr}) i maksimalne (H_{max}) dubine jezera (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). U slučaju manjih jezera, maksimalna dubina jezera meri se na terenu pomoću graduisane čelične sajle sa tegom na jednom kraju. Čelična sajla se spušta na dno jezera i očitava se vrednost onog momenta kada teg dotakne dno jezera. Dublja jezera zahtevaju upotrebu ultrazvučnih dubinmera. S druge strane, srednja dubina jezera (**Jednačina 4**) predstavlja odnos zapremine (V) i površine (F) jezera:

$$H_{sr} = \frac{V}{F} \quad (4)$$

Najdublje jezero na svetu je Bajkalsko (~1637 m), a zatim slede Tanganjika i Kaspijsko jezero (~1470 m, odnosno ~1025 m).

• **Koeficijent ostrvnosti (C_o)** se može odrediti samo kod jezera koja imaju ostrvo (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Koeficijent ostrvnosti (**Jednačina 5**) predstavlja odnos ukupne površine svih ostrva (ΣF_o) i ukupne površine jezera (F):

$$C_o = \frac{\Sigma F_o}{F} \quad (5)$$

• **Zapremina jezera (V)** određuje se sabiranjem parcijalnih zapremina³³ (**Jednačina 6**):

$$V = \frac{F_0 + F_1}{2} \cdot h_1 + \frac{F_1 + F_2}{2} \cdot h_2 + \frac{F_2 + F_3}{2} \cdot h_3 + \dots \quad (6)$$

U **Jednačini 6**, F_0 , F_1 , F_2 i F_3 predstavljaju površine ravni odgovarajućih izobata, dok h_1 , h_2 i h_3 podrazumevaju vertikalna rastojanja između njih (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Jezero sa najvećom zapreminom na svetu je Kaspijsko (~78.200 km³), a zatim slede Tanganjika i Kaspijsko jezero (~23.600 km³, odnosno ~18.900 km³).

• **Pad jezerskog dna (α)** određuje se prema Finstervalder-Pejkerovom matematičkom principu (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Pad jezerskog dna (**Jednačina 7**) predstavlja odnos proizvoda vertikalnog rastojanja izobata (h) i ukupne dužine svih izobata (ΣL) sa površinom jezera (F):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{h \Sigma L}{F} \quad (7)$$

• **Površina dna (F_d , Jednačina 8)** predstavlja odnos površine jezera (F) i prosečan ugao nagiba strana jezerskog basena ($\cos \alpha$):

$$F_d = \frac{F}{\cos \alpha} \quad (8)$$

Površina dna je uvek veća od površine jezera (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

• **Udaljenost izobate dna od obale (h_a , Jednačina 9)** označava odnos razlike površine jezera (F_o) i površine izobate dna (F_d) sa zbirom dužine nulte izobate (L_o) i dužine izobate dna (L_d):

$$F_d = \frac{F_o - F_d}{\frac{L_o + L_d}{2}} \quad (9)$$

Značajnije vrednosti se dobijaju samo za veća jezera (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

• **Krivina površine jezera (K_j , Jednačina 10)** predstavlja odnos kvadrata dužine jezera (L^2) i dvostruke vrednosti poluprečnika Zemlje ($2r$).

³³ Definisavanje parcijalne zapremine podrazumeva određivanje zapremine vode po slojevima između dve susedne izobate.

$$K_j = \frac{L^2}{2r} \quad (10)$$

Kao i u slučaju udaljenosti izobate dna od obale, krivina površine jezera pokazuje značajnije vrednosti samo za veća jezera (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

- **Ispupčenost površine jezera (I, Jednačina 11)**—označava odnos kvadrata dužine jezera (L^2) i osmostruke vrednosti poluprečnika Zemlje ($8r$).

$$I = \frac{L^2}{8r} \quad (11)$$

Ovaj parametar se takođe izražava samo za velika jezera (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

- **Protočnost jezera (D)** se može odrediti samo kod jezera koja imaju pritoke i oke (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Određuje se prema Bogoslovskom matematičkom principu (**Jednačina 12**) i podrazumeva odnos zapremine jezerske vode (V) i količine vode koja otekne iz jezera (W):

$$D = \frac{V}{W} \quad (12)$$

Protočnost jezera je mala ukoliko jezera imaju veliku zapreminu a mali broj otoka. Voda u slabo protočnim jezerima se dugo zadržava, uslovljavajući određene termičke, hemijske i biološke procese. S druge strane, brza izmena vode karakteriše visoko protočna jezera, pri čemu se najbrže izmenjuje površinski sloj jezerske vode, a najsporije voda iz dubljih slojeva (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

- **Period seša („stojni jezerski talas“, P, Jednačina 13)** predstavlja odnos dužine jezera (L) i proizvoda ubrzanja sile zemljine teže (g) i prosečne dubine jezera (h). Ovaj morfometrijski parametar se posebno izračunava za jednočvorne a posebno za dvočvorne ili višečvorne sešove.

$$P = \frac{2L}{\sqrt{gh}} \quad (13)$$

U slučaju višečvornih sešova, period seša (**Jednačina 14**) se izračunava kao odnos dužine jezera (L) i proizvoda ubrzanja sile zemljine teže (g), prosečne dubine jezera (h) i broja sešova (n):

$$P = \frac{2L}{n\sqrt{gh}} \quad (14)$$

- **Oblik jezerskog basena (S, Jednačina 15)** označava odnos prosečne dubine jezera (T_{sr}) i dubine položaja težišta mase vode u jezeru (S_o):

$$C = \frac{T_{sr}}{S_o} \quad (15)$$

- **Vodni bilans jezera** se izračunava prema **Jednačini 16**:

$$X + Q + U + C = Z + Y + R + B \pm FW \quad (16)$$

Faktori **Jednačine 16** su:

X — količina padavina,

Q — voda pristigla u jezero površinskim slivanjem,

U — voda pristigla u jezero iz podjezerskih izvora,

C — kondenzacija vodene pare pri dodiru sa površinom jezera,

Z — isparavanje vode sa površine jezera,

Y — oticanje vode sa površine jezera,

R — gubitak vode iz jezera podzemnim putem,

B — zahvat vode iz jezera u svrhu privrede ili stanovništva,

FW — proizvod površine i zapremine vode.

Leva strana jednačine predstavlja pozitivnu, dok desna strana označava negativnu komponentu vodnog bilansa. Tokom kišnih perioda ili pri otapanju snega, dotok vode je znatno obilniji u odnosu na gubljenje, stoga jezera imaju pozitivan vodni bilans (+FW). S druge strane, dugi sušni periodi i smanjenje količine vode koja pristiže u jezero padavinama, utiču da jezera imaju negativan vodni

bilans ($-FW$). Naravno, značaj svakog od elemenata vodnog bilansa uslovljen je klimatskim faktorima, geografskim položajem i brojem pritoka ili otoka (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

- **Toplotni bilans jezera (W_t)** se uglavnom izračunava za veće limnološke objekte koji akumuliraju i odaju značajniju količinu toplotne energije, tako utičući na klimu određenog područja. Toplotni bilans jezera se izračunava na osnovu **Jednačine 17**:

$$W_t = W_r - W_e + W_i \pm W_d \quad (17)$$

Faktori **Jednačine 17** su:

W_r — ukupna sunčeva radijacija koja pristiže u jezero,

W_e — efektivna radijacija koja predstavlja razliku između izračivanja toplote iz jezera i protivzračenja atmosfere,

W_i — toplota utrošena isparavanjem vode iz jezera,

W_d — toplota jezerskog dna.

- **Srednja temperatura vodene mase (V_t , Jednačina 18)** predstavlja odnos toplotnih zaliha jezera (Z_t) i zapremine vode (W):

$$V_t = \frac{Z_t}{W} \quad (18)$$

- **Toplotna zaliha jezera (Z_t)** podrazumeva jedan od najznačajnijih elemenata termičkog režima i toplotnog bilansa jezerske vode koji je uslovljen toplotnim kapacitetom vode³⁴ (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Toplotna zaliha jezera (**Z_t , Jednačina 19**) predstavlja proizvod zapremine vode (W) i srednje temperature vodene mase (V_t) jezera:

$$Z_t = W \times V_t \quad (19)$$

- **Providnost jezerske vode** jedan je od osnovnih fizičkih svojstava jezerske vode. Providnost se najčešće određuje Sekijevom metodom diska (*Rajčević i Crnogorac, 2011*). Graduisana sajla na kojoj se nalazi Sekijev disk se spušta iz čamca ili broda u vodu sve dok se disk ne izgubi iz vida. Kada se disk izgubi iz vida, očitava se broj metara na graduisanoj sajli. Obično se disk spušta nešto dublje, a zatim se ponovo izvlači na površinu. U trenutku kada disk postane vidljiv, vrednost sa graduisane sajle se očitava ponovo. Providnost se izražava kao srednja vrednost ta dva merenja. Ovo svojstvo prevashodno zavisi od sadržaja neorganske i organske materije u jezerskoj vodi. Na osnovu navedenog, može se izvesti zaključak da veoma produktivna jezera (bogata algama, fitoplanktonima i dr.) imaju najmanju providnost, oko 1 m, dok slaboproduktivna jezera sa niskim sadržajem suspendovanih čestica mogu imati providnost i preko 10 m.

- **Koeficijent providnosti jezerske vode (K_p , Jednačina 20)** se određuje fotometrom i predstavlja odnos intenziteta sunčeve svetlosne energije na površini jezera (I_0) i intenziteta sunčeve svetlosne energije na dubini od 1 m (I_1):

$$K_p = \frac{I_0}{I_1} \quad (20)$$

Značajnost određivanja koeficijenta providnosti leži u činjenici da je sunčeva svetlost neophodna za proces fotosinteze. Stoga, uslovi života flore i faune na nekoj dubini zavise od mogućnosti prodiranja svetlosne energije u dublje delove jezera. Količina svetlosne energije koja će prodrati u jezero zavisi od godišnjeg doba, doba dana, stepena oblačnosti, vrste oblaka i dr. (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

- **Boja jezerske vode** predstavlja još jedno važno fizičko svojstvo vode u jezerima, a određuje se prema Forel-Uleovoj indeksnoj skali (FUI) i to upoređivanjem boje jezerske vode sa bojama standardnih rastvora neorganskih soli iz platinsko-kobaltne serije (**Tabela 1**).

³⁴ Toplotni kapacitet vode predstavlja količinu toplote koja je potrebna za zagrevanje 1 cm³ vode za 1 °C.

Tabela 1. Skala za određivanje boje vode prema Forel-Uleu (FUI skala; *Rajčević i Crnogorac, 2011*)

Broj skale	Boja	Broj skale	Boja
I	Tamno-modra	XI–XII	Žućkasto-zelena
II	Modra	XIII–XIV	Zelenkasto-žuta
III	Tamno-plava	XV–XVI	Mutno-žuta
IV	Plava	XVII–XVIII	Mrkožuta
V–VI	Zelenkasto-plava	XIX–XX	Žućkasto-mrka
VII–VIII	Plavičasto-zelena	XXI	Mrka
IX–X	Zelena		

Boja vode zavisi od nekoliko faktora: sadržaja organskih ili neorganskih suspendovanih čestica, atmosferskih uslova, istaloženih sedimenata, prisustva vegetacije i živog sveta. Ukoliko je jezero bogato sedimentima sa visokim sadržajem sulfata ili oksida gvožđa, jezero će biti žućkasto-crvenkaste boje. Sa druge strane, veće koncentracije huminskih kiselina i humina mogu obojiti vodu u braon ili crnu boju. Kao što je i napomenuto, boja zavisi i od prisustva OS, prevashodno živih organizama, poput algi ili fitoplanktona (*Rajčević i Crnogorac, 2011*).

2.3.2. Osnovna fizičko-hemijska svojstva vode u jezerima

Voda u jezerima ili drugim hidrografskim objektima se posmatra i kao životna sredina. Stoga, razumevanje procesa unutar ovih sistema podrazumeva poznavanje fizičko-hemijskih svojstava vode i mogućih interakcija sa delovima ekosistema koji tu sredinu čine. Varijabilnost u pogledu fizičko-hemijskih svojstava ili ekosistema dodatno komplikuje interpretaciju procesa koji se odigravaju u jezerima (*Eisenberg i Kauzmann, 2005; Bertoni, 2011; Kukučka i Kukučka, 2013; Ruttner, 2020*).

U nastavku biće više govora o osnovnim fizičko-hemijskim svojstvima jezerske vode, pri čemu su boja, providnost i toplotni bilans jezera opisani u okviru *poglavlja 2.3.1*.

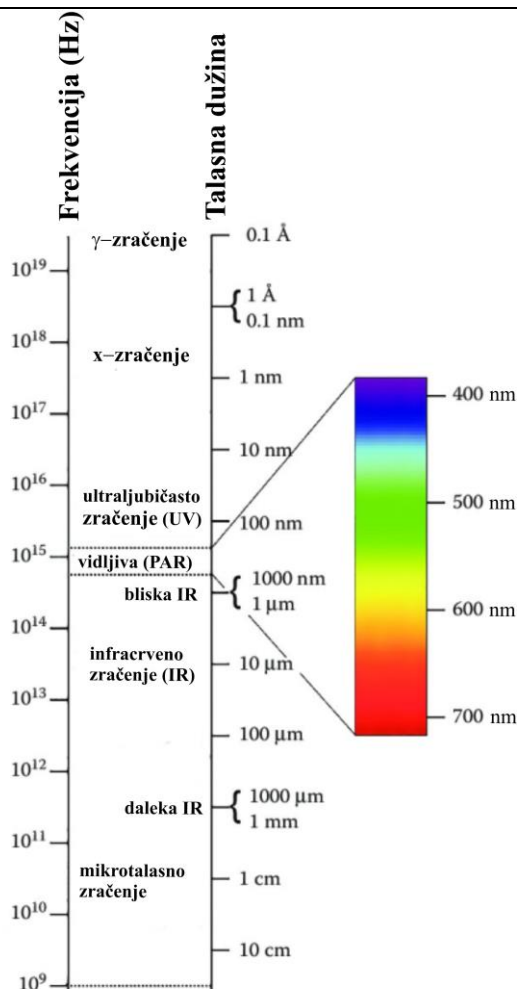
- **Energija jezera**

Pod energijom jezera podrazumeva se količina energije (toplote), intenzitet i sastav svetlosti koju voda prima kao rezultat dejstva sunčevog zračenja (*George i Taylor, 1995; George et al. 2004; Bertoni, 2011*). Količinu toplote i svetlosti koju će jezero primiti zavisi od atmosferskih uslova, nadmorske visine na kojoj se jezero nalazi i sadržaja suspendovanih čestica u vodi. Kada sunčeva svetlost dopre do površine vode, deo nje će se reflektovati o površinu jezera, vraćajući se u atmosferu, a deo refraktovati, odnosno prodrati u jezero. Dakle, voda selektivno apsorbuje sunčevu svetlost i to do određene dubine.

Ovaj značajan energetski element igra važnu ulogu u odigravanju bioloških procesa, kao na primer fotosinteze. Stoga, može se reći da intenzitet, sastav i količina apsorbovanog sunčevog zračenja kontrolišu proces fotosinteze. Osim toga, zračenje većih talasnih dužina a niske energije utiče na temperaturu vode u jezerima, odnosno na temperaturno raslojavanje u literaturi poznato kao temperaturna stratifikacija vodenog stuba. Posebno interesantno je zračenje niskih energija iz vidljivog (VIS³⁵) dela spektra (400–700 nm, **Slika 2**), naročito plava svetlost, koju voda najviše propušta. U literaturi se često napominje da se zračenje iz vidljivog dela spektra naziva i fotosintetičko aktivno zračenje³⁶ (*George i Taylor, 1995; George et al. 2004; Bertoni, 2011*). Važno je napomenuti da neke vode u sebi sadrže veću količinu prirodnih ili antropogenih suspendovanih čestica koje čine vodu mutnom, tako reflektujući svetlost koja do njih dospeva. Ukoliko je voda izrazito mutna, fotosinteza se odigrava samo u površinskim slojevima.

³⁵ Na engleskom jeziku *Visible Spectrum*, ili skraćeno VIS.

³⁶ Na engleskom jeziku *Photosynthetically active radiation*, ili skraćeno PAR.



Slika 2. Prikaz dela elektromagnetnog spektra, od γ - do mikrotalasnog zračenja (preuzeto i adaptirano sa <https://www.e-education.psu.edu/earth103/node/584>).

- **Cirkulacija vode u jezerima (temperaturna stratifikacija)**

Osim sunčevog zračenja, vetar predstavlja još jedan značajan energetski element. Mehanička energija vetra pokreće vodu u jezerima laminarno ili turbulentno³⁷. Poznata su tri osnovna oblika kretanja vode u jezerima: talasi, površinsko strujanje i seš (Boegman i Ivey, 2009; Bertoni, 2011; Bengtsson et al., 2012).

Talasi predstavljaju periodične oscilacije vode na površini jezera prouzrokovane vetrom, odnosno njegovom silom trenja. Na veličinu i snagu talasa utiču brzina i vreme trajanja vetra, kao i kontaktna površina između površine jezera i vetra.

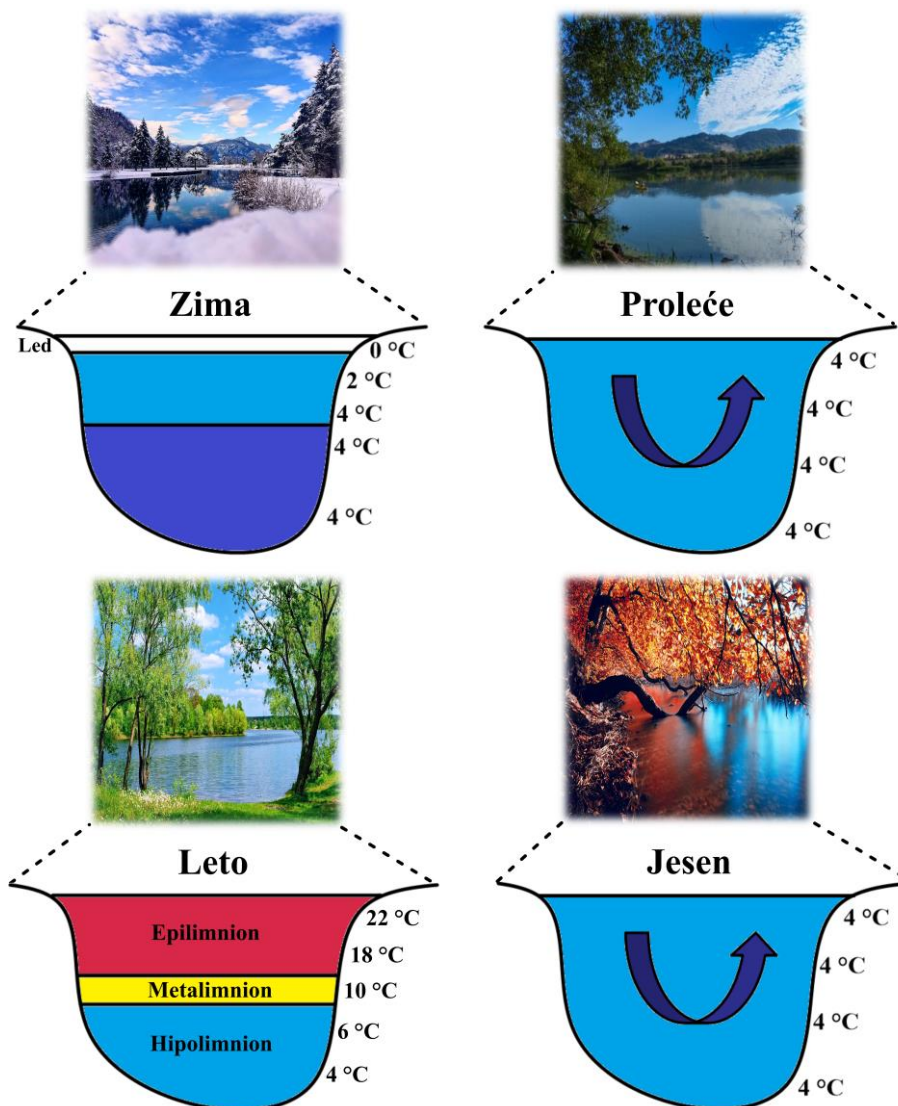
Površinsko strujanje podrazumeva neperiodično oscilovanje površinskih slojeva vode u pravcu duvanja vetra. Brzina strujanja zavisi od dubine jezera, a brzina se smanjuje sa porastom dubine. U pojedinim slučajevima ovaj vid kretanja vode može uticati na resuspendovanje sedimentnih stena, što je posebno primetno u plićim jezerima, gde je ovaj vid kretanja vode izraženiji.

Seš predstavlja izdizanje i spuštanje nivoa vode koje nastaje usled naglih promena u vazдушnom pritisku iznad pojedinih delova jezera. Ovakav vid kretanja vode je ritmički, što znači da se nivo vode na jednoj strani jezera izdiže (oblast niskog vazdušnog pritiska) dok se na drugoj spušta (oblast visokog vazdušnog pritiska). U zavisnosti od broja tačaka u kojima dolazi do promene u vazдушnom pritisku, postoje jednočvorni ili višečvorni sešovi. Kod jednočvornih sešova, promena u vazдушnom

³⁷ Laminarno kretanje podrazumeva jednolično strujanje tečnosti, u paralelnim slojevima i sa malim mešanjem, dok turbulentno kretanje predstavlja haotično vrtložno strujanje tečnosti uz intenzivno mešanje slojeva.

pritisku obično odlikuje jednu stranu jezera, dok kod višestvornih sešova razlike u vadašnom pritisku mogu karakterisati strane i centralni deo jezera.

Imajući u vidu činjenicu da različiti oblici kretanja vode prouzrokovani vetrom mogu uticati i na njeno mešanje, može se izvesti zaključak da vetar omogućava prenošenje toplote u dublje delove jezera. Kako u umerenim klimatskim pojasevima postoje četiri različita godišnja doba, jezera karakterišu temperaturne promene prouzrokovane dnevnim ili sezonskim varijacijama u temperaturi vazduha. Raslojavanje vode uzrokovano promenama u temperaturi naziva se **temperaturna stratifikacija** (Jorgensen et al., 2005; Bertoni, 2011). Stoga, jezera odlikuju četiri stanja karakteristična za četiri godišnja doba (Slika 3).



Slika 3. Temperaturno raslojavanje jezera tokom četiri godišnja doba. Prikaz vertikalne raspodele temperature tokom zime, proleća, leta i jeseni. Adaptirano iz Bertoni (2011).

Nakon zime, voda u jezeru je hladna, te se ona tokom proleća sporo zagreva. Najniža temperatura karakteriše zaleđen površinski sloj, u kojem je temperatura oko 0 °C. Temperatura vode u ostalim slojevima raste sve do dna, na kom je temperatura oko 4 °C. Kako intenzitet i količina toplote koju jezero prima raste, tako se površinski sloj polako zagreva. Površinski sloj postaje gušći ($T < 4 \text{ °C}$), te „pada“ ka dnu jezera, dok na površinu dospeva hladniji sloj. U jednom trenutku površinski sloj se ponovo zagreva, te je temperatura u celom jezeru identična, oko 4 °C (Jorgensen et al., 2005; Bertoni, 2011).

Kretanje vode potpomaže homogenizaciju slojeva, što dodatno utiče na izjednačavanje temperature u jezeru. Kako je svaki sloj vode u nekom momentu bio u kontaktu sa vazduhom, relativno visok sadržaj kiseonika karakteriše svaki od slojeva. U pojedinim slučajevima koncentracija kiseonika u dubljim delovima jezera može biti niža od očekivane, što je posledica potrošnje kiseonika od strane živih organizama, koji ga troše tokom bioloških procesa (*Jorgensen et al., 2005; Bertoni, 2011*).

Promenom godišnjeg doba, od proleća ka letu, gornji sloj jezera se sve više zagreva, te on postaje najtopliji. Samo se manji deo toplote prenosi do narednog sloja, što ukazuje da je voda dobar izolator. Deo toplote se prenosi sa površinskog sloja u naredni sloj prema difuzionom transportnom principu. U ovom slučaju difuzija je kontrolisana temperaturnim gradijentom, te toplota difunduje iz zone u kojoj je ima više u zonu u kojoj je ima manje. Temperatura u ovom slučaju opada sa dubinom, te se na površini nalazi najtopliji i najlakši sloj a na dnu najhladniji i najteži sloj. Tokom letnjeg perioda, kretanje vode je zanemarljivo, te se postiže stabilno raslojavanje vode po gustini i temperaturi. Ovakvo stanje je u literaturi poznato kao temperaturno raslojavanje ili stratifikacija vodenog stuba.

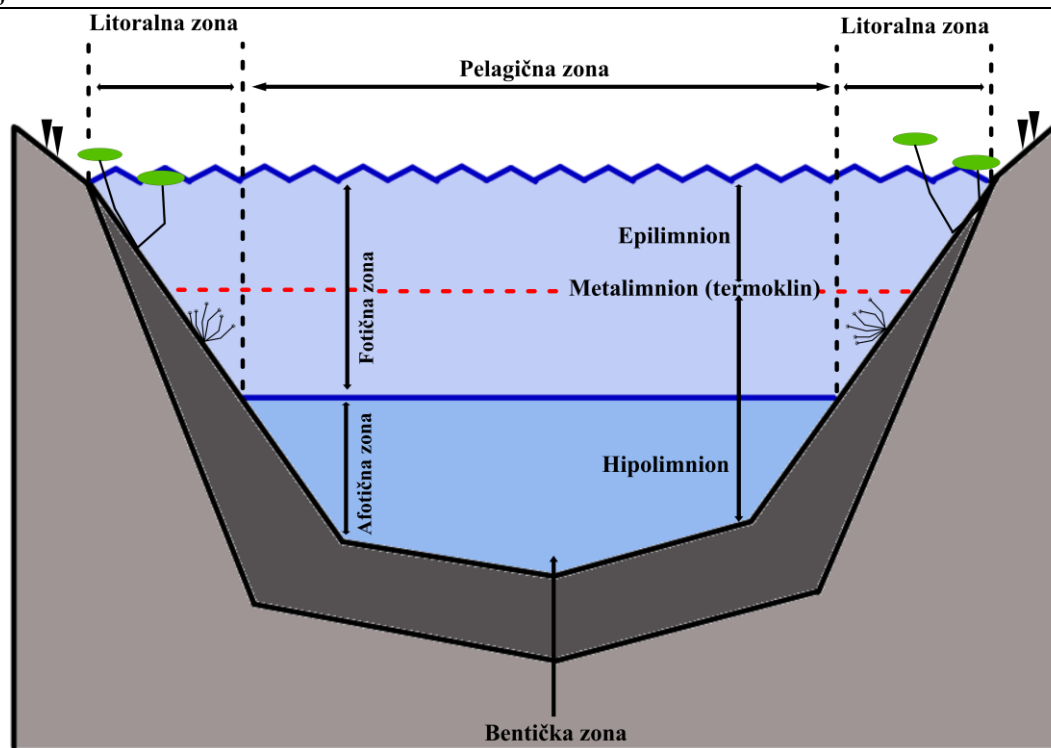
Najtopliji površinski sloj se naziva **epilimnion**, a najhladniji sloj na dnu jezera **hipolimnion** (**Slika 3**). Ova dva sloja su razdvojena „tranzitnim“ slojem koji se naziva **metalimnion (termoklin, Slika 3)**. Suštinska razlika između tri navedena sloja je u sadržaju kiseonika. Zbog stalnog kontakta sa vazduhom, epilimnion odlikuje i najviši sadržaj kiseonika. Fotosintetički procesi u ovom sloju su i najintenzivniji. Značajniji pad u sadržaju kiseonika primetan je u metalimnionu, koji odlikuje i intenzivniji pad temperature. I u ovom sloju živi organizmi troše kiseonik za biološke procese. Očekivano, hipolimnion odlikuje najniži sadržaj kiseonika, a tokom leta je on u nekim jezerima potpuno anaeroban. Može se izvesti zaključak da je tokom leta najintenzivnija proizvodnja OS, jer su živi organizmi u tom periodu najaktivniji (*Jorgensen et al., 2005; Bertoni, 2011*).

Pri kraju leta, intenzitet sunčevog zračenja postepeno opada, te epilimnion dobija sve manju količinu toplote. U jednom trenutku, temperatura vazduha postaje niža od temperature vode, te površinski sloj počinje da odaje toplotu u atmosferu. Epilimnion postaje sve hladniji i hladniji, dok se meta- i hipolimnion sporije hlade, što je još jedan dokaz da je voda dobar izolator. Temperaturna granica između slojeva je sve manja i manja, te epilimnion polako nestaje. Dakle, tokom jesenjeg perioda nastupa skoro identična situacija kao i u proleće. Usled mešanja vode i temperaturne homogenizacije, temperatura u celom jezeru ponovo postaje identična. Međutim, osnovna razlika između prolećnog i jesenjeg stanja vode leži u činjenici da je voda u jesen bogata OS i proizvodima razlaganja OS, što je rezultat intenzivnih bioloških procesa tokom leta.

Kako je toplotna provodljivost vode niska, sa dolaskom zimskog perioda, površinski sloj biva još hladniji, dok dublje slojeve karakteriše nešto viša temperatura. Donji sloj je najtopliji i najgušći, a gornji ređi i hladniji. Površinski sloj nekada biva i zaleđen, a debljina svakog sloja zavisi od vremenskih uslova i dubine jezera. Zahvaljujući ovom stanju, omogućen je opstanak živog sveta, koji će tokom zime migrirati u dublje i toplije slojeve vode. Tokom ovog perioda, slojevi imaju smanjen kontakt sa vazduhom. Očekivano, aktivnost živog sveta je slabog intenziteta, te se uglavnom ne formira nova količina OS (*Jorgensen et al., 2005; Bertoni, 2011*).

Na osnovu razlike u količini apsorbovane svetlosti, temperaturnog kolebanja i raznolikosti bioloških zajednica, jezero je podeljeno na nekoliko osnovnih limnoloških zona (**Slika 4; Jorgensen et al., 2005; Bertoni, 2011**):

1. **priobalna (litoralna) zona,**
2. **pelagična (limnetička) zona,**
3. **fotična (eufotična) zona,**
4. **afotična zona,**
5. **bentička zona.**



Slika 4. Zone jezera. Vertikalna u odnosu na horizontalnu razmeru je mnogostruko uvećana. Preuzeto i adaptirano iz *Bertoni (2011)*.

Priobalna (litoralna) zona podrazumeva oblast jezera koja se prostire od obale do tačke dubine (oko 200 m) na kojoj opstaju akvatične biljke, poput submerznih makrofita³⁸. Takođe, prisutne su raznovrsne zajednice algi, planktona, nižih i viših beskičmenjaka. Osim navedenog, ovu oblast odlikuje visok sadržaj kiseonika usled konstantnog kretanja vode i njenog kontakta sa kiseonikom iz atmosfere, kao i velika količina apsorbovane sunčeve svetlosti. U pogledu razlika mikrostaništa (kretanje vode, temperature i količine apsorbovane svetlosti) i delova ekosistema, litoralna zona je podeljena u tri podjedinice: supralitoralna, mediolitoralna (eulitoral) i sublitoralna zona.

Pelagična (limnetička) zona obuhvata prostor izvan priobalnog područja. Ova zona se često naziva i zona „slobodne vode“. U zavisnosti od količine svetlosti, temperature, sadržaja kiseonika, saliniteta, sadržaja nutrijenata i raznovrsnosti bioloških zajednica ovaj deo vodenog stuba se sastoji iz dve osnovne podzone: fotična i afotična.

Fotična (eufotična) zona predstavlja deo vodenog stuba koji je bliži površini jezera, a prostire se od površine do dubine do koje dospeva samo 1 % sunčeve svetlosti i čini je oko 90 % živog sveta. Ova zona se često u literaturi naziva i „dobro osvetljena zona“, zato što u ovu oblast dospeva dovoljna količina sunčeve svetlosti koja je potrebna živim organizmima za biološke procese. U okviru fotične zone definisana su dva sloja: epilimnion i metalimnion (termoklin). Fotičnu zonu nastanjuju planktonske (fito-, zoo-, bakterio-, mikroplanktoni i alge) i nektonske (kičmenjaci, mekušci i rakovi) zajednice.

Afotična zona se nalazi ispod fotične zone i podrazumeva deo vodenog stuba do kog ne dospeva sunčeva svetlost. U okviru afotične zone nalazi se hipolimnionski sloj. Jedini izvor svetlosti

³⁸ Na engleskom jeziku *submerged macrophytes*. Submerzne makrofite pripadaju biljnim zajednicama koje su potpuno potopljene u vodi.

u ovoj zoni nastaje biohemijskim procesom koji se naziva bioluminiscencija³⁹. Afotičnu zonu nastanjuju neke predatorske populacije i detritofagi⁴⁰.

Bentička zona predstavlja najniži deo vodenog stuba nekog jezera koji obuhvata zonu jezerskog dna i sedimentne slojeve. Populacije koje žive na jezerskom dnu se jednim imenom nazivaju bentos. Bentos čine populacije bakterija, dijatomeja (silikatne alge), ameba, bičara, trepljara i beskičmenjaka. S obzirom da sunčeva svetlost ne dopire do bentičke zone, živi svet opstaje hraneći se detritusnim ostacima koji padaju na dno.

- **pH vrednost**

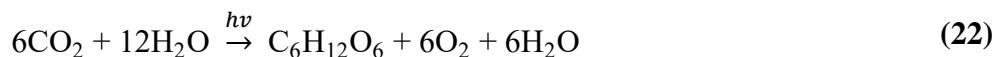
pH vrednost podrazumeva jedan od presudnih faktora za opstanak i neometano funkcionisanje živih organizama u jezerima. Hemijski i biološki procesi koji se odigravaju u jezerima predstavljaju dva osnovna faktora koja su u direktnoj vezi sa varijacijom pH vrednosti. Naime, interakcija vodene mase sa karbonatnim stenama, precipitacija kiselih oksida iz atmosfere ili prisustvo hidrolizujućih soli aluminijuma ili gvožđa, su samo neki od potencijalnih faktora koji su usko povezani sa promenama pH vrednosti prirodnih i nezagađenih voda. Međutim, u jezerima pH vrednost umnogom zavisi od nekoliko značajnih bioloških procesa, koji ujedno predstavljaju i neke od ključnih događaja u Zemljinoj istoriji, a to su: fotosinteza, respiracija, asimilacija azota i dr. (*Jones i Bowser, 1978; Stumm i Morgan, 1995; Antoniadis, 2007; Bertoni, 2011; Bengtsson et al., 2012; Kukučka i Kukučka, 2013*).

U slučaju fotosinteze i respiracije, promene pH vrednosti ukazuju na fluktuaciju koncentracije ugljen-dioksida, dok varijacije pH vrednosti tokom asimilacije azota su direktno povezane sa sposobnošću živih organizama da fiksiraju azot koji je neophodan za formiranje organskih jedinjenja, poput aminokiselina, purinskih i pirimidinskih baza i dr. Može se reći da razlike u količini, prisustvu i biološkoj aktivnosti živog sveta utiču na promene pH vrednosti u vodenom stubu.

Generalno, u prirodnim i nezagađenim vodama, varijacije pH vrednosti su zasnovane na promenama u koncentraciji slobodnog ugljen-dioksida, bikarbonata i karbonata u vodi. Vode se ponašaju kao bikarbonatni puferi, te se ovo svojstvo može pojasniti pomoću sledeće ravnotežne jednačine (**Jednačina 21**):



Ukoliko je pH vrednost visoka, ravnoteža se pomera u pravcu nastajanja bikarbonata, dok se u suprotnom ravnoteža pomera u pravcu nastajanja ugljen-dioksida. Međutim, ako ovu ravnotežu tumačimo u kontekstu odvijanja procesa fotosinteze ili respiracije, jednačina se može prikazati na sledeći način (**Jednačina 22**):



Pri niskim vrednostima pH, prisutan je samo ugljen-dioksid, te intenzitet procesa fotosinteze ili respiracije nemaju nikakav uticaj na promene pH. Međutim, ukoliko je pH vrednost visoka, koncentracije drugih formi karbonata, poput bikarbonata, se povećavaju (*Jones i Bowser, 1978; Stumm i Morgan, 1995; Antoniadis, 2007; Bertoni, 2011; Bengtsson et al., 2012; Kukučka i Kukučka, 2013*).

Generalno, pH vrednost slatkovodnih jezera, bara i potoka se obično kreće između 6–8, što zavisi i od prisustva i tipa stenskog materijala ili okolnog zemljišta. U dubljim jezerima, u kojima se odvija stratifikacija uzrokovana temperaturnim ili hemijskim gradijentom, pH vrednosti su generalno više, između 7,5–8,5 blizu površine vode, ili niže, između 6,5–7,5 na većim dubinama (*Jones i Bowser, 1978; Stumm i Morgan, 1995; Antoniadis, 2007; Bertoni, 2011; Bengtsson et al., 2012; Kukučka i Kukučka, 2013*).

³⁹ Bioluminiscencija predstavlja biohemijski proces tokom kojeg se emituje svetlost od strane živih organizama.

⁴⁰ Detritofagi obuhvataju različite skupove mikroorganizama, gljivica ili protozoa koji se hrane detritusom, odnosno ostacima uginulih biljaka i životinja.

- **Salinitet**

Salinitet ukazuje koliko grama rastvorenih soli se nalazi u jednom kilogramu vode, a vrednost saliniteta se izražava u promilima, ‰ (Jones i Bowser, 1978; Stumm i Morgan, 1995; Antoniadis, 2007; Bertoni, 2011; Bengtsson et al., 2012; Kukučka i Kukučka, 2013). Ukupne koncentracije jona natrijuma, kalijuma, magnezijuma, kalcijuma, karbonata, silikata i halogenida odražavaju salinitet jezerske vode. Jezera mogu biti zaslanjena (0,10–0,35 ‰) i slana (>0,35 ‰). Slanoća jezerske vode može biti uslovljena klimatskim činiocima, kao na primer procesom isparavanja usled dugih aridnih perioda što je karakteristično za jezera zatvorenog tipa (Langbein, 1961), zatim prilivom slatke vode usled obilnih padavina ili otapanja leda, ili može biti povezana sa dejstvom egzogenih sila⁴¹.

- **Koncentracija i distribucija gasova**

Azot

Azot je jedan od glavnih organogenih esencijalnih elemenata koji su zaslužni za održavanje života na Zemlji i koji ulazi u sastav proteina, nukleinskih kiselina i drugih biomolekula (Antoniades, 2007; Bertoni, 2011; Bengtsson et al., 2012). Iako je najzastupljeniji gas u atmosferi (iznad 78 %), azot je slabo rastvorljiv u vodi, te je njegova dostupnost akvatičnim organizmima znatno niža. S obzirom da je azot po svojoj prirodi inertan gas, živi svet ga ne može koristiti direktno, već je neophodno da on bude „fiksiran“ u formi amonijum (NH_4^+) ili nitratnih (NO_3^-) jona. Stoga, azot u ovim oblicima dospeva u jezera kao rezultat biološke⁴² ili antropogene aktivnosti. Anaerobne fotosintetičke bakterije i cijanobakterije su jedine vrste organizama koje poseduju sposobnost da u vodenoj sredini fiksiraju atmosferski azot (Antoniades, 2007; Bertoni, 2011; Bengtsson et al., 2012). O procesu fiksacije azota biće više govora u nastavku teksta.

Kiseonik

Većina akvatičnih organizama koristi kiseonik za biološke procese. Generalno, sadržaj rastvorenog kiseonika je nizak, a nekada njegov sadržaj može biti toliko nizak da mnogi živi organizmi (osim nekih mikroorganizama) u takvim sredinama iščezavaju, dok druge vrste zakržljavaju, tako preživljavajući nepovoljne uslove sredine (Antoniades, 2007; Bertoni, 2011; Bengtsson et al., 2012). Količina kiseonika u nekoj sredini određuje tip metaboličke aktivnosti koji odlikuje datu sredinu. Sadržaj rastvorenog kiseonika je uslovljen temperaturnim razlikama u vodenom stubu (**temperaturna stratifikacija, Slika 3**). Takođe, sadržaj rastvorenog kiseonika može zavistiti i od nadmorske visine na kojoj se jezero nalazi. Pad atmosferskog pritiska uslovljen povećanjem nadmorske visine ima za posledicu smanjenje parcijalnog pritiska kiseonika u atmosferi. Još jedan važan faktor koji utiče na sadržaj kiseonika jeste prisustvo živih organizama. Ovaj uticaj se ogleda u odigravanju ključnih bioloških procesa koji su neophodni za njihovo neometano funkcionisanje.

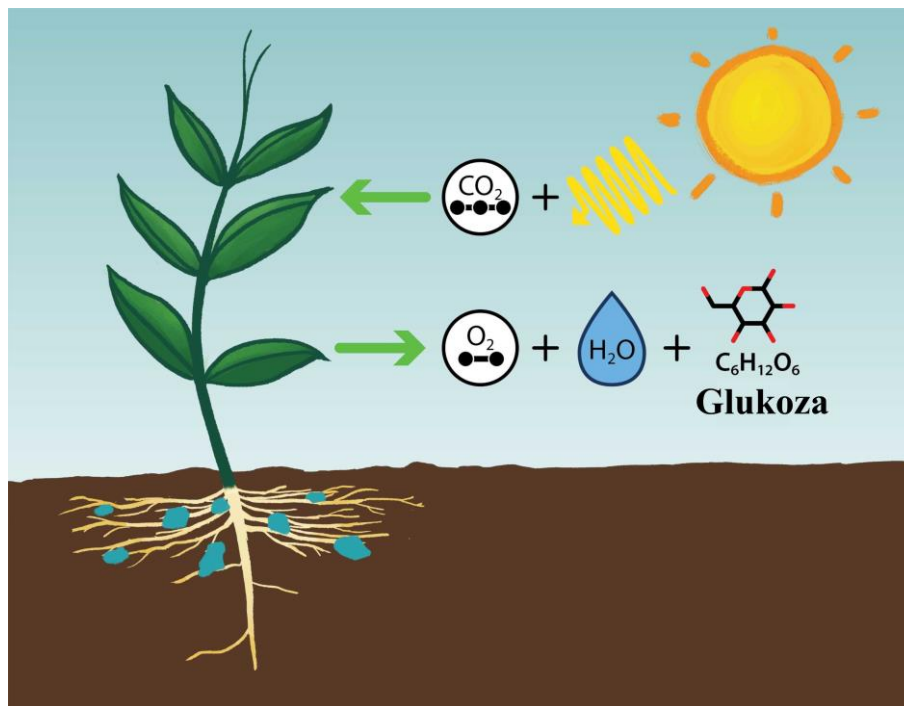
Fotosinteza predstavlja jedan od najznačajnijih događaja u Zemljinoj istoriji, a razlog tome leži u činjenici da je ovaj proces doprineo masovnijoj proizvodnji OS i kiseonika na Zemlji (Bertoni, 2011; Vitorović i Jovančević, 2005). Tokom fotosinteze, energija sunčeve svetlosti pretvara se u hemijsku energiju uz oslobađanje kiseonika kao sporednog proizvoda i nastajanje OS (glukoza, **Jednačina 22** i **Slika 5**). Oslobođeni kiseonik potiče iz molekula vode dok ugljen-dioksid iz atmosfere sa vodonikom iz vode gradi glukozu.

Fotoautotrofne bakterije i modrozelenne alge su bili prvi primitivni organizmi koji su doprineli značajnijoj proizvodnji OS i kiseonika na Zemlji. Njihove ćelije su sadržale zeleni pigment hlorofil, koji je sposoban da apsorbuje sunčevu energiju. Kod biljaka na višem evolucionom stupnju, fotosinteza se odvija u listovima, tačnije u hloroplastima, organelama u citoplazmi biljnih ćelija u kojima je skoncentrisan hlorofil.

⁴¹ Oslobođanje soli iz stenskog materijala tokom erozivnih procesa.

⁴² Azot koji dospeva u jezera nastaje tokom procesa fiksacije ili amonifikacijom OS.

Za proces fotosinteze neophodno je sunčevo zračenje iz oblasti vidljivog spektra (**Slika 2**). Različiti fotosintetički organizmi koriste se različitim delovima vidljivog spektra, čime se omogućava život različitih organizama na različitim dubinama vodenog stuba. Iz priloženog se može zaključiti da fotosinteza utiče na porast količine kiseonika u Zemljinoj atmosferi, koja se pre pojave fotosinteze mahom sastojala iz vodonika, metana, azota, amonijaka i vode, kao i na život organizama u različitim zonama vodenog stuba (*Bertoni, 2011; Vitorović i Jovančičević, 2005; Antoniadis, 2007*).



Slika 5. Pojednostavljen prikaz procesa fotosinteze (preuzeto i adaptirano sa <https://ugc.berkeley.edu/background-content/photosynthesis/>).

Ugljen-dioksid

Iako je koncentracija ugljen-dioksida u atmosferi relativno niska (oko 0,033 %), njegova koncentracija u vodi je znatno viša (*Vitorović i Jovančičević, 2005; Antoniadis, 2007; Bertoni, 2011*). Jedan od glavnih izvora ugljen-dioksida u jezerskim vodama su različite forme karbonatnih stena, karbonati natrijuma, kalcijuma, kalijuma, magnezijuma i dr. Njihovo prisustvo i sadržaj zavisi od transportnih i akumulacionih mehanizama (*poglavlja 2.1.1–2.1.3*).

Ipak, sadržaj ugljen-dioksida je uslovljen i intenzitetom fotosinteze i respiracije. Tokom fotosinteze sadržaj ugljen-dioksida opada, dok se obrnuto dešava tokom respiracije. Međutim, ono što je specifično za ugljen-dioksid jeste njegova rastvorljivost i reaktivnost sa vodom, čime utiče na njenu pH vrednost (pogledati „pH vrednost“).

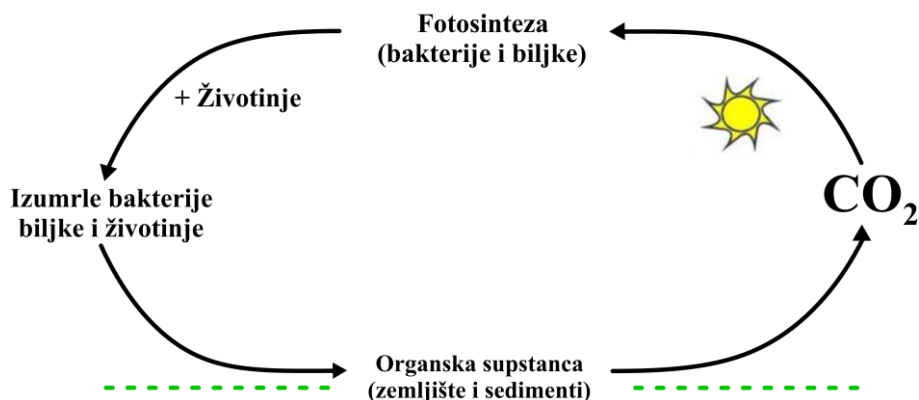
- **Kruženje ugljenika, azota, fosfora i sumpora**

Kruženje ugljenika

Život na Zemlji zasnovan je na ugljeniku kao jednom od glavnih esencijalnih bioelemenata, a njegove molekulske forme zauzimaju centralnu ulogu u biohemijskim procesima živih bića. Na **Slici 6** prikazan je ciklus kruženja ugljenika u biosferi koji započinje procesom asimilacije, odnosno njegovim ugrađivanjem u organska jedinjenja (*Bertoni, 2011; Vitorović i Jovančičević, 2005*). Asimilacija se zapravo odigrava u biljkama i nekim mikroorganizmima u toku fotosinteze (**Jednačina 22**), tokom koje jedan deo ugljen-dioksida biva asimilovan u molekul glukoze, dok se manji ostatak oslobađa u spoljašnju sredinu tokom ćelijskog disanja.

U okviru ciklusa kruženja ugljenika uključene su i životinje koje posredno usvajaju organski ugljenik preko biljaka, hraneći se njima, te je put transformacije ugljenika znatno složeniji. Nakon

uginuća biljaka i životinja, dolazi do njihovog truljenja i raspadanja. Organska supstanca iz ostataka uginulih biljaka i životinja biva razložena dejstvom mikroorganizama do prostijih organskih biomolekula pri čemu se ugljenik izdvaja u obliku CO_2 . Osim toga, ugljenik se vraća u spoljašnju sredinu u obliku metana, CH_4 , koji se formira u crevnom sistemu biljojeda ili tokom bakterijskih anaerobnih procesa. Ugljenik ponovo postaje dostupan tokom fotohemijske oksidacije metana u amtosferi (Johnston i Kinnison, 1998).



Slika 6. Ciklus kruženja ugljenika u biosferi. Adaptirano iz Bertoni (2011) i Vitorović i Jovančićević (2005).

S druge strane, znatna količina ugljenika biva „zarobljena“ u obliku slabo rastvorljivog CaCO_3 ili tokom fosilizacije biljnih i životinjskih ostataka. Između 0,01 i 0,1 % organskog ugljenika iz biosfere biva zarobljen u sedimentnim stenama koje ulaze u geociklus, odnosno kruženje ugljenika u geosferi (Vitorović i Jovančićević, 2005). Dalju sudbinu OS u geosferi određuju tip i intenzitet endogenih i egzogenih procesa, koji utiču na njeno očuvanje ili oksidaciju (poglavlje 2.1.). Kontinuiranim sleganjem i spuštanjem stena, OS podleže daljim transformacijama⁴³ (Vitorović i Jovančićević, 2005).

Kruženje azota

Iako atmosferu čini preko 78 % azota, živi organizmi ga ne mogu koristiti u gasovitom agregatnom stanju za potrebe odvijanja bioloških procesa. Stoga je neophodno da se atomosferski azot prethodno „prevede“ u biodostupan oblik koji će živi organizmi koristiti za neometano odvijanje bioloških procesa. Na **Slici 7** prikazan je proces kruženja azota u biosferi. Svi oblici azota koji učestvuju ciklusu kruženja se neprekidno transformišu jedan u drugi (Arbestain et. al., 2008; Bertoni, 2011).

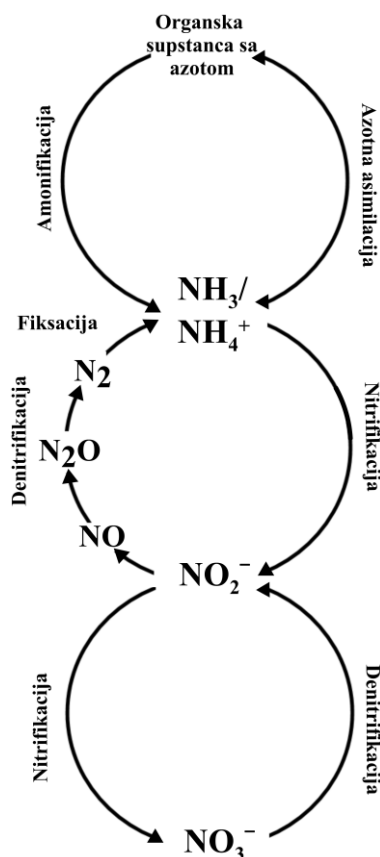
U većini biljaka, sinteza proteina se odigrava apsorbovanjem nitrata iz zemljišta i vode, ukazujući na neophodnost fiksiranja atomosferskog azota u oblik koji će biti pristupačan za biljke. Mikroorganizmi, poput cijanobakterija, zelenih sumpornih bakterija i dr., poseduju sposobnost fiksiranja atomosferskog azota.

Kruženje azota podrazumeva nekoliko osnovnih koraka:

- 1. fiksacija azota,**
- 2. asimilacija/amonifikacija azota,**
- 3. nitrifikacija,**
- 4. denitrifikacija.**

⁴³ Transformacija OS u geosferi podrazumeva procese dijageneze, katageneze, metageneze i metamorfizma.

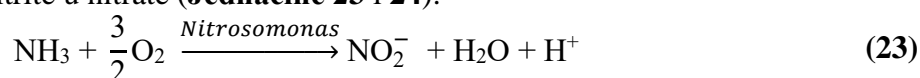
Ciklus započinje procesom biološke fiksacije azota od strane azotofiksatora⁴⁴, pri čemu se odigrava prevođenje atmosferskog azota u amonijak. Fiksacija se odvija pomoću enzima nitrogenaza (*Postgate et al., 1988*). Sposobnost fiksacije imaju mnoge vrste gljiva, aerobnih i anaerobnih bakterija, *Azotobacter*, *Clostridium*, *Chlorobium* i dr. Međutim, amonijak stupa u različite hemijske reakcije sa solima u zemljištu, gradeći amonijumove soli, koje se kasnije transportuju, a potom i apsorbuju od strane biljaka. Osim biološke fiksacije, postoje i drugi načini odigravanja ovog procesa⁴⁵.



Slika 7. Opšti prikaz ciklusa kruženja azota. Adaptirano iz *Arbestain et. al. (2008)* i *Bertoni (2011)*.

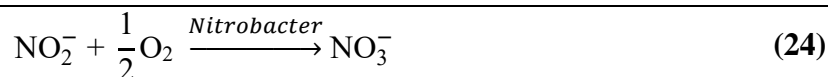
Sledeći korak podrazumeva prevođenje amonijumovih jona u nitritne i nitratne oblike tokom nitrifikacije ili organske biomolekule sa azotom putem asimilacije. Apsorpcija amonijum jona u biljkama se vrši pomoću amonijačnih transportera. Tokom asimilacije azota odigrava se sinteza organskih (aminokiseline, azotne baze i dr.) iz neorganskih jedinjenja azota (amonijumove soli), posredstvom enzima glutaminske sintetaze. Biljke koriste aminokiseline ili azotne baze za sintezu proteina i nukelinskih kiselina. Ipak, gljive i mikroorganizmi poseduju sposobnost da razgrade organske molekule sa azotom u amonijak procesom amonifikacije (*Arbestain et. al., 2008; Bertoni, 2011*).

Međutim, amonijum joni su podložni transformaciji u nitritne i nitratne oblike tokom procesa nitrifikacije. Nitrifikacija je karakteristična za bakterije *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*. Proces obuhvata dve faze, prva faza u kojoj *Nitrosomonas* vrste oksiduju amonijak u nitrite i druga faza u kojoj *Nitrobacter* vrste oksiduju nitrite u nitrate (**Jednačine 23 i 24**):



⁴⁴ Simbiotske bakterije *Rhizobium* pripadaju grupi azotofiksatora. Ove bakterije se najčešće nalaze u ćelijama korena biljaka, poput leguminoza (mahunarki).

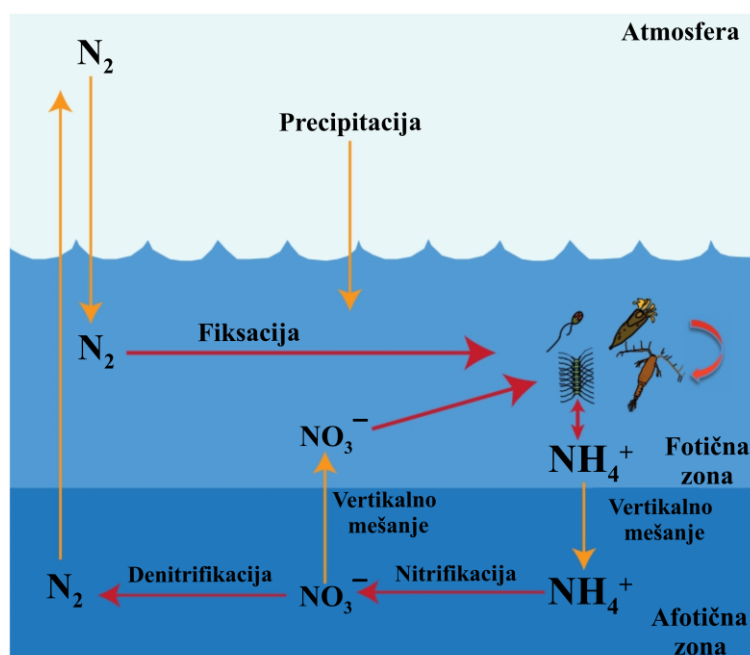
⁴⁵ Fiksacija azota se može odvijati u toku električnih pražnjenja u atmosferi, fotohemijskih reakcija i dr.



Ipak, nitrati su podložni procesu denitrifikacije, odnosno ponovne transformacije nitrata u amonijak ili azot. Proces počinje redukcijom nitrata u nitrite, a sledeća faza podrazumeva redukciju nitrita do amonijaka ili azota. Denitrifikacija je karakteristična za bakterije *Thiobacillus denitrificans*, *Pseudomonas*, *Bacillus* i *Micrococcus* (Arbestain et al., 2008; Bertoni, 2011).

U prirodnim vodama, azotni oblici dospevaju u sredinu tokom padavina (Slika 8), a njegovu fiksaciju vrše cijanobakterije (*Trichodesmium*, Voss et al., 2013). Azot u biološki dostupnim oblicima je neophodan vodenim zajednicama u svrhu proizvodnje OS. Proizvodi metabolizma cijanobakterija tokom fiksacije su amonijak i urea, a oni se dalje izlučuju u vodu. Difuzija različitih azotnih oblika iz fotične u afotičnu zonu odvija se tokom vertikalnog mešanja vode (Slika 8, Glöckner et al., 2012).

Kada OS obogaćena azotom dospe u fotičnu zonu, sedimentne stene mogu apsorbovati značajne količine OS na svojoj površini. Mikroorganizmi su odgovorni za njenu dalju razgradnju i transformaciju.



Slika 8. Ciklus kruženja azota u prirodnim vodama. Preuzeto i adaptirano iz Glöckner et al. (2012).

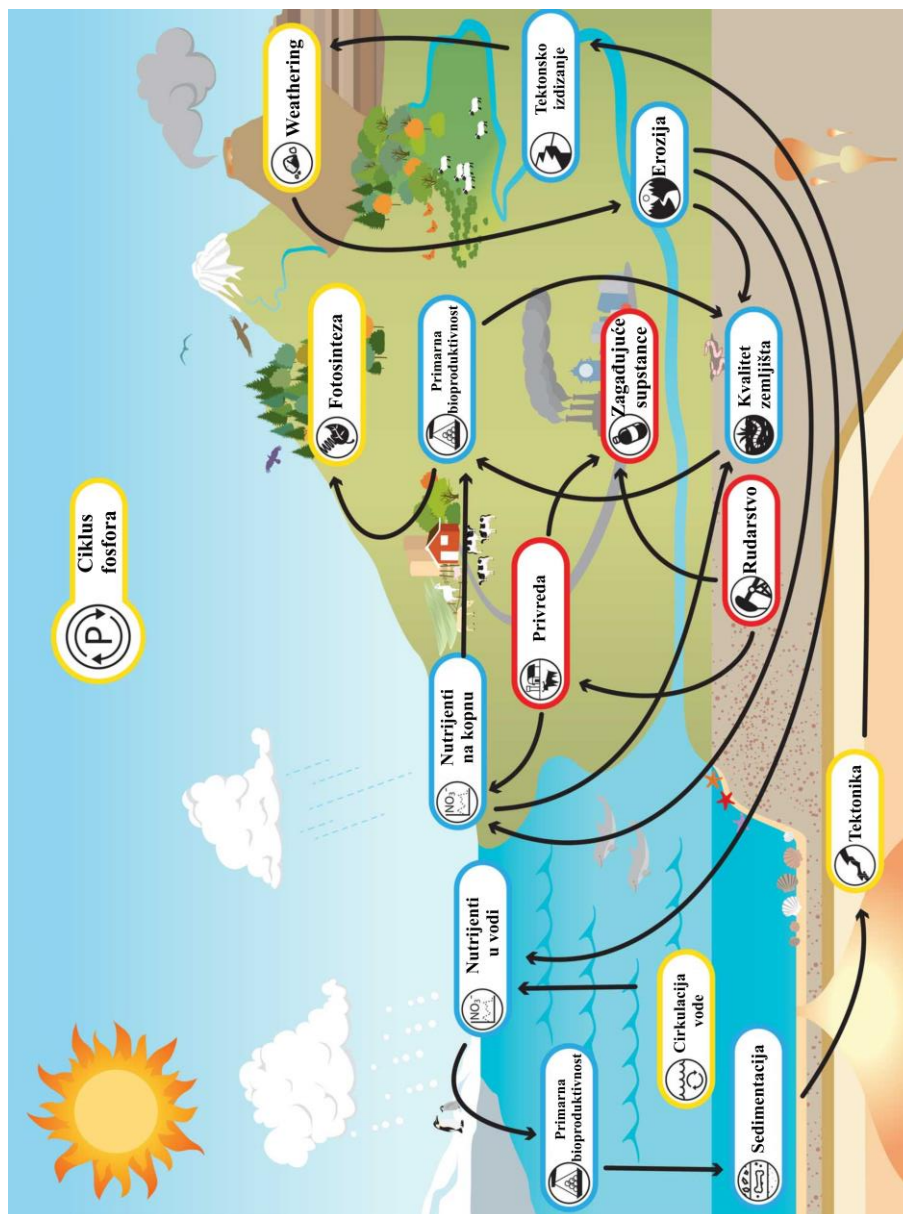
Mikroorganizmi u afotičnoj zoni transformišu amonijak u nitrite i nitrate procesom nitrifikacije. Nitrifikacija se odigrava u afotičnoj zoni zato što svetlost može inhibirati ovaj proces (Arbestain et al., 2008; Glöckner et al., 2012). Nitrati se mogu vratiti u fotičnu zonu vertikalnim mešanjem, gde ga različiti organizmi ponovo apsorbuju, tako nastavljajući ciklus kruženja. Procesom denitrifikacije azot se ponovo vraća u atmosferu.

Kruženje fosfora

Fosfor predstavlja još jedan ključan gradivni element biomolekula poput fosfolipida, fosfoproteina, nukleotida, koenzima i dr. Ciklus fosfora (Slike 9 i 10) se razlikuje od ciklusa drugih bioelemenata, a razlog tome leži u činjenici da se gotovo sva količina fosfora na Zemlji nalazi u čvrstom ili tečnom agregatnom stanju, osim gasovitog fosfina, PH₃ (Mackey i Paytan, 2009; Bertoni, 2011; Wu et al., 2021). Pretpostavlja se da je dobijanje fosfina uslovljeno i mikrobiološkim dejstvom, ali metabolički putevi dobijanja fosfina su i dalje nepoznanica.

Znatna količina fosfora ulazi u sastav Zemljine kore, primarno kao grupa fosfatnih minerala, ali i u sklopu drugih organofosfatnih jedinjenja (Mackey i Paytan, 2009; Bertoni, 2011; Wu et al., 2021). Generalno, formiranje fosfatnih minerala se odigrava tokom magmatskih procesa ili taloženjem iz rastvora dejstvom mikroorganizama. Kontrola biodostupnosti, mobilnosti i procesa

transformacije jedinjenja fosfora je uslovljena metaboličkim i apsorpcionim aktivnostima mikroorganizma.

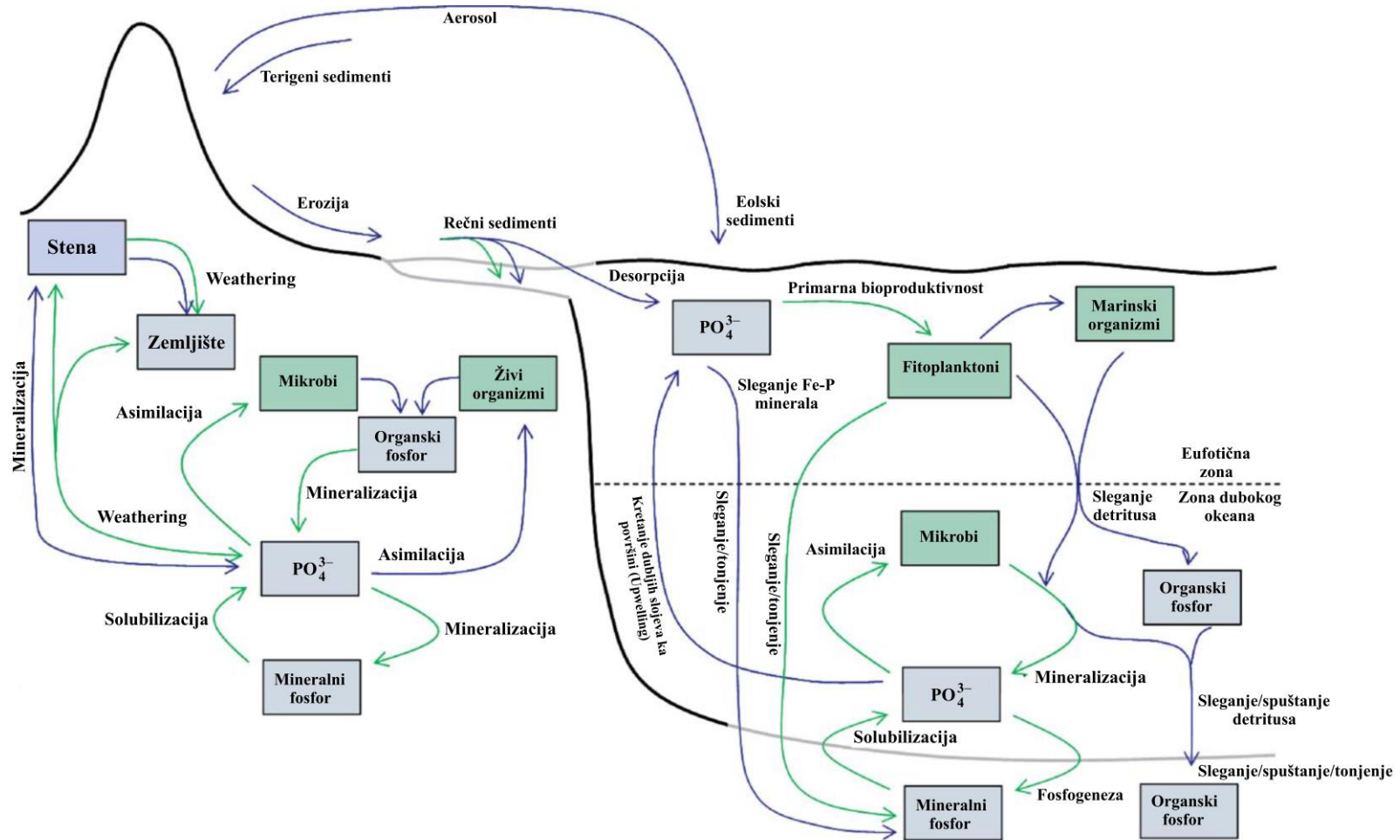


Slika 9. Opšti model koji prikazuje ciklus kruženja fosfora na Zemlji. Preuzeto i adaptirano sa <https://ugc.berkeley.edu/background-content/phosphorus/>.

Putevi kruženja fosfora obuhvataju sledeće procese: fizički ili hemijski weathering, rastvaranje, fosfomineralizacija i fosfomobilizacija (Mackey i Paytan, 2009; Bertoni, 2011; Wu et al., 2021). **Fizički ili hemijski weathering** omogućava oslobađanje fosfora raspadanjem stenskog materijala mehaničkim dejstvom⁴⁶ ili hemijskim putem⁴⁷.

⁴⁶ Mehaničko raspadanje stena podrazumeva raspadanje stenskog materijala usled toplotnog širenja, nagle promene pritiska, procesa kristalizacije soli u stenskim pukotinama, zamrzavanje i odmrzavanje stenskog materijala i dr. Mikroorganizmi mogu potpomognuti mehaničkom raspadanju stene.

⁴⁷ Hemijsko raspadanje stena podrazumeva raspadanje stenskog materijala procesima rastvaranja stenskog materijala, hidrolize, hidratacije, mikrobiološkog dejstva i dr.



Slika 10. Šematski prikaz ciklusa kruženja fosfora kao i izvora fosfora na Zemlji (živi u zelenim, a neživi izvori u sivim pravougaonicima). Fizički transportni putevi su prikazani plavim, a transformacije dejstvom mikroba zelenim strelicama. Preuzeto i adaptirano iz *Mackey i Paytan (2009)*.

Rastvaranje (solubilizacija) najzastupljenijeg oblika neorganskog fosfora, ortofosfata, zavisi od pH vrednosti sredine i prisustva katjona za koji je vezan u okviru minerala (npr. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} i dr.). Transformacija nerastovljivih minerala fosfora u rastvorljive biodostupne oblike fosfora posredovana je mikroorganizmima. Mehanizam se zasniva na proizvodnji organskih i neorganskih kiselina od strane mikroorganizama koje stupaju u reakciju sa fosforim mineralima, čime se fosfor dovodi u rastvor, na primer stvaranje azotne i sumporne kiseline posredstvom *Thiobacillus spp.* Drugi mehanizam dobijanja biodostupnog fosfora se najčešće odigrava u anoksičnim sredinama i podrazumeva disimilatornu redukciju gvožđe(III)-fosfata (npr. mineral strengit — $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pri čemu se oslobađa jon gvožđa i ortofosfat. Poslednji, treći mehanizam, zasniva se na mikrobiološkoj proizvodnji helatnih liganada koji formiraju rastvorljive komplekse fosfora. Neki od helatora koje najčešće proizvode mikroorganizmi su citrat, oksalat, laktat i dr.

Fosfomineralizacija podrazumeva proces u kojem se organski vezan fosfor transformiše u neorganske oblike, fosfate, mikrobiološkim dejstvom enzima širokog spektra u pogledu supstratnog vezivanja, poput fosfomonoesteraze, fosfodiesteraze, nukleaze i nukleotidaze, fitaze i dr.

Fosfomobilizacija predstavlja proces u kojem nerastvorljivi oblici fosfora bivaju uklonjeni od strane mikroorganizama. Procesi imobilizacije se mogu grupisati u dve kategorije, tranzitna (asimilacija) imobilizacija i formiranje minerala fosfora (fosfogenezna).

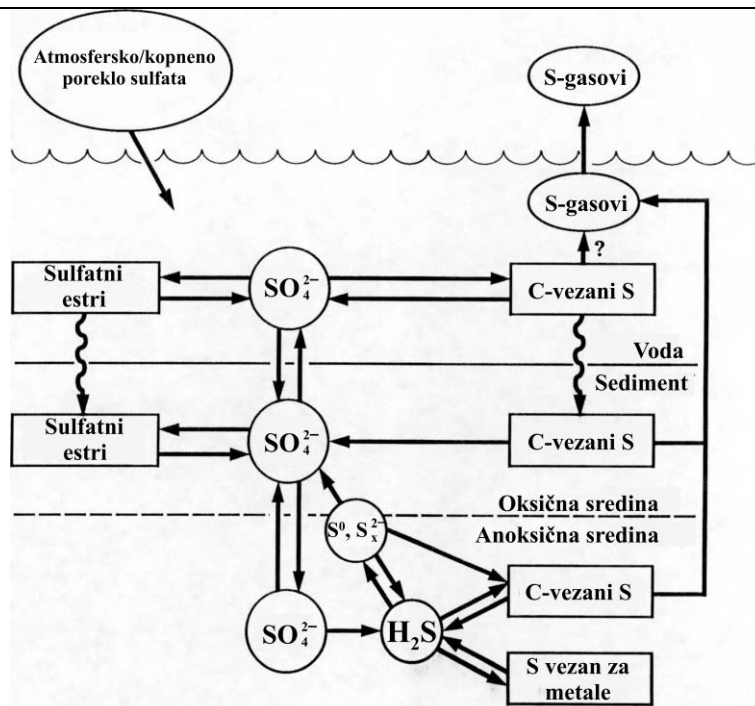
Tranzitna imobilizacija podrazumeva reverzibilno inkorporiranje fosfora u biološke molekule, poput fosfolipida, fosfoproteina, nukleinskih kiselina i dr., neophodne za funkcionisanje živih organizama. Nakon ćelijske smrti, fosfor se ponovo može prevesti u neorganske oblike procesom fosfomineralizacije. S druge strane, tokom procesa fosfogenezne, dejstvom mikroorganizama fosfatni anjoni reaguju sa katjonima iz okoline pri čemu se formiraju nerastvorni precipitati. Na ovaj način fosfor je na duži vremenski period uklonjen i deponovan u sedimentnim stenama. Sedimenti koji sadrže značajne količine minerala fosfora jednim imenom se nazivaju fosforiti. Fosfogenezna se može odigrati *in situ*, odnosno autigeno, stvaranjem reaktivnog fosfata dejstvom mikroorganizama, ili tokom procesa dijagenezne, odnosno hemijskim transformacijama postojećih minerala koji se kasnije transportuju i deponuju u sedimentne stene različitim mehanizmima.

Kruženje sumpora

Sumpor je takođe sastavni deo biomolekula, aminokiselina, vitamina, enzima itd., mineralnih formi sulfida i sulfata, i gasova koji se nalaze u atmosferi, poput oksida sumpora. Svi navedeni oblici sumpora su dostupni živim organizmima. Ipak, sulfatni jon zauzima centralnu ulogu u različitim biogehemijskim transformacijama (**Slika 11**; *Sinninghe Damsté, 1988; Cook i Kelly, 1989; Holmer i Storkholm, 2001; Sievert et al., 2007; Bertoni, 2011; Luo, 2018*). U vodene sisteme, sumpor obično dospeva u obliku sulfata tokom transporta stenskog materijala bogatog sulfatnim mineralima ili precipitacijom sumpor-dioksida iz atmosfere.

Kada sumpor u obliku sulfatnog anjona dospe u vodeni stub procesima difuzije i bioturbacije, odigrava se asimilatorna ili disimilatorna redukcija sulfata do sulfida i njegove moguće fiksacije u organske oblike posredstvom biljaka ili anaerobnih mikroorganizama, poput *Desulfomonas*, *Desulfovibria*, *Desulfotomaculum*, *Desulfuromonas*, *Campylobacter* i dr. S druge strane, planktoni poseduju mogućnost proizvodnje sulfatnih estara, te se njihovo prisustvo može očekivati i u sedimentnim stenama. *King i Klug (1980)* su ustanovili aktivnost enzima estar hidrolaze u sedimentima, ukazujući na dalju transformaciju sulfatnih estara do sulfata, predstavljajući jedan od glavnih izvora sulfata za procese asimilatorne redukcije.

Deo sulfata može biti asimilovan poznatim biosintetičkim putevima u OS. Drugi deo se redukuje do vodonik-sulfida koji ima tendenciju ka građenju pirita, ugrađivanju u OS ili difuziji u oksičnije delove vodenog stuba gde podleže biohemijskoj oksidaciji do polisulfida ili sulfata, za koju su najčešće odgovorni različiti hemo- i fotoautotrofni taksoni (**Slika 11**; *Sinninghe Damsté, 1988; Cook i Kelly, 1989; Holmer i Storkholm, 2001; Sievert et al., 2007; Bertoni, 2011; Luo, 2018*). Prisustvo hemo- i fotoautotrofnih taksona zahteva optimalnu pH-vrednost, količinu svetlosti i redoks uslove, te njihovo prisustvo odlikuje delove vodenog stuba. Ipak, sadržaj gvožđa ili drugih jona (Cd^{2+} , Pb^{2+}), pH-vrednost i redoks uslovi kontrolišu nastajanje metalnih sulfida ili OS.



Slika 11. Ciklus kruženja sumpora u jezerima. Preuzeto i adaptirano iz *Cook i Kelly, (1989)*.

Važno je napomenuti da sedimente i vodeni stub karakteriše i prisustvo gasovitih oblika sumpora, dimetil-sulfid, karbonil-sulfid, dimetil-disulfid i dr., koji vode poreklo od slatkovodnih algi ili nastaju procesom razgradnje OS (*Sinninghe Damsté, 1988; Cook i Kelly, 1989; Holmer i Storkholm, 2001; Sievert et al., 2007; Bertoni, 2011; Luo, 2018*).

Sadržaj organske supstance

Akumulacija OS u jezerima uslovljena je intenzitetom biološke aktivnosti⁴⁸ ili postojanjem transportnih mehanizama pomoću kojih se već formirana OS⁴⁹ doprema u jezero (*Bertoni, 2011; Artifon et al., 2019*). Autohtona OS je rezultat procesa fotosinteze, izlučivanja intracelularne materije ili mikrobiološke transformacije prekursora algi ili viših kopnenih biljka, dok alohtona OS potiče iz prirodnih ili antropogenih izvora. Sa strukturne tačke gledišta, OS čine kompleksne smeše humusnih⁵⁰ i nehumusnih⁵¹ supstanci različite molekulske težine (*Bertoni, 2011; Artifon et al., 2019*). Bliže određivanje porekla OS omogućava organsko-geoheimijska analiza, koja pruža uvide o raspodeli i relativnoj obilnosti pojedinih molekulskih (bio)markera čije se prisustvo povezuje sa odgovarajućim prekursorom. Na osnovu veličine čestica, frakcije OS se mogu svrstati u nekoliko kategorija (**Slika 12**):

1. čestična,
2. koloidna,
3. rastvorna.

Partikularna (suspendovana) OS⁵² podrazumeva frakcije koje se zadržavaju na filteru sa porama veličine 0,45 μm . Veličina pora je proizvoljno definisana. Frakcije partikularne organske

⁴⁸ Akumulacija *in situ*, autohtona OS.

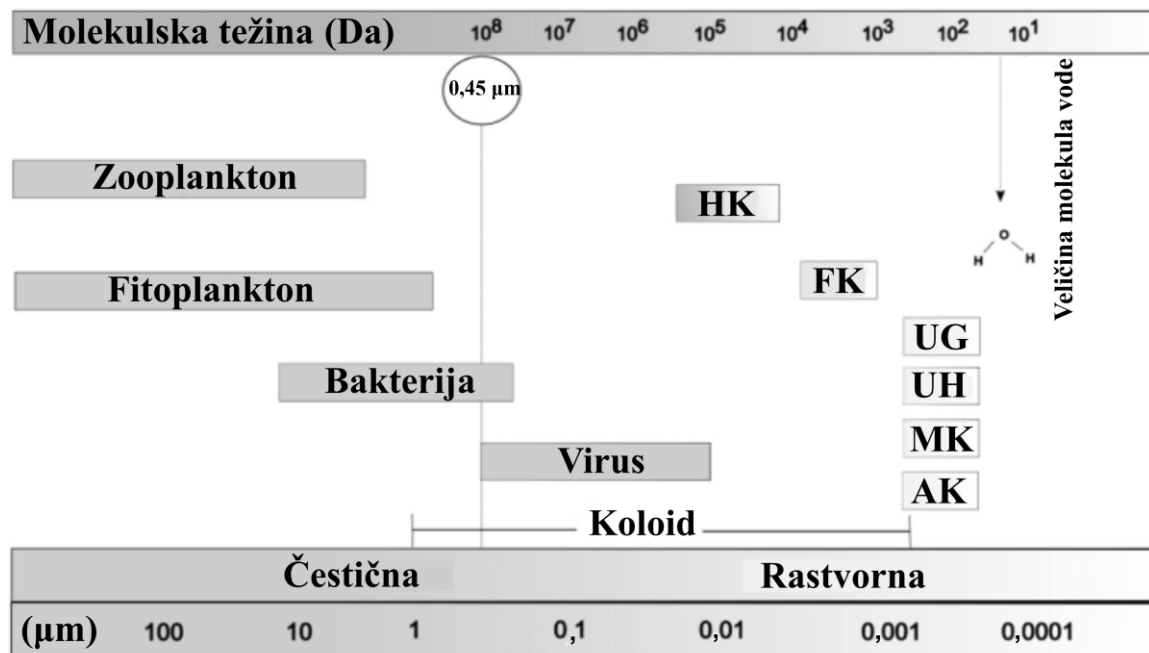
⁴⁹ Alohtona OS.

⁵⁰ Humusne supstance su humin, huminske i fluvokiseline.

⁵¹ Nehumusne supstance su ugljeni hidrati, lipidi, proteini i lignin.

⁵² Na engleskom jeziku *Particulate Organic Matter*, ili skraćeno POM.

materije čine detritus, alge, bakterije i dr. (Slika 12). Značajnije prisustvo partikularne OS utiče na providnost i boju jezerske vode (poglavlje 2.3.1.).



Slika 12. Kategorizacija OS prema veličini čestice.

Legenda: HK — huminske kiseline, FK — fluvo kiseline, UG — ugljovodonici, UH — ugljeni hidrati, MK — masne kiseline, AK — amino kiseline. Preuzeto i adaptirano iz *Artifon et al. (2019)*.

Koloidna OS nastaje kao rezultat različitih fizičko-hemijskih procesa i obuhvata frakcije čiji je raspon u veličini između 1 nm i 1 μm, kao na primer virusi i makromolekuli, poput lignina (Slika 12). Zbog šireg raspona u veličini čestica, može se izvesti zaključak da koloidi delom pripadaju partikularnoj, a delom rastvornoj OS. Jedna od glavnih karakteristika koloidne OS je njena obojenost prouzrokovana Tindalovim efektom⁵³. Priroda ponašanja koloidnih čestica u kontekstu mobilnosti, sedimentacije ili kruženja jedinjenja u vodenim sistemima zavisi od njihove veličine i oblika, površinskih svojstava i interakcija čestica-čestica odnosno čestica-rastvarač (*Bertoni, 2011; Artifon et al., 2019*).

Frakcije manje od 1 nm koje prolaze kroz filter sa porama veličine 0,45 μm podrazumevaju rastvornu OS⁵⁴ (Slika 12), a čine je šećeri, masne kiseline, aminokiseline i dr. Mikroorganizmi iskorišćavaju najveći deo ovih biomolekula, koji podležu biohemijskoj transformaciji do prostijih molekularskih formi (H₂O, CO₂, CH₄, NH₃, N₂ i H₂S), čime se obezbeđuje neometan ciklus kruženja materije u prirodi. Međutim, neki biomolekuli mogu biti rezultat bioloških procesa, pa se često takva OS naziva i ekstracelularna OS (*Bertoni, 2011; Artifon et al., 2019*).

2.3.3. Diverzitet bioloških zajednica

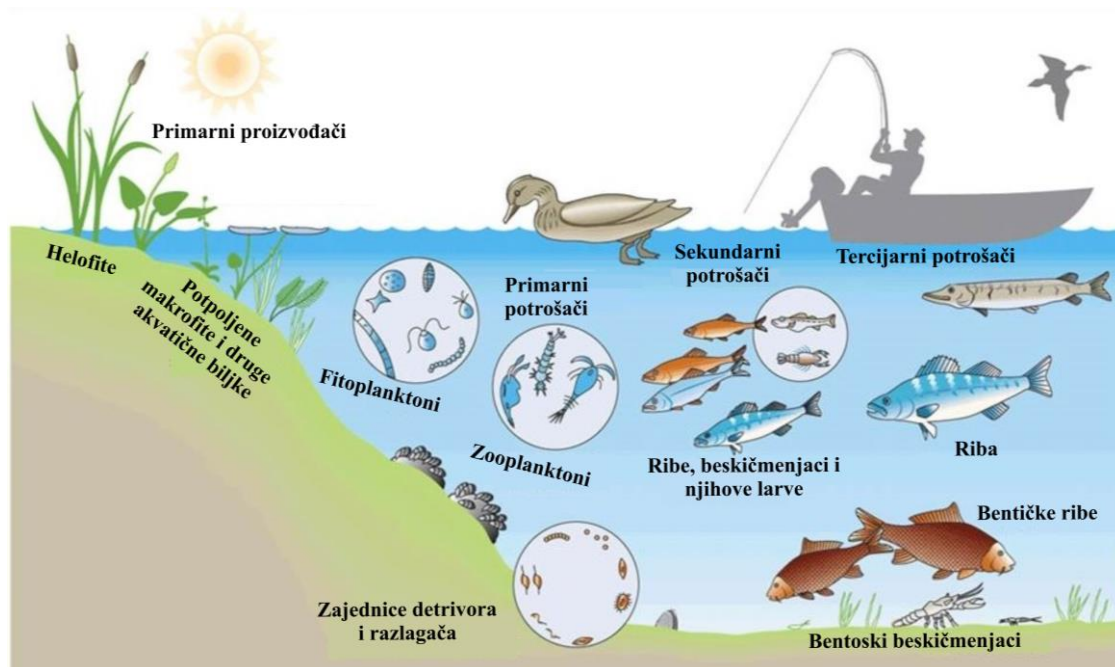
Razlike u fizičko-hemijskim svojstvima jezera uslovljavaju diverzitet životnih zajednica koje ga nastanjuju. U vodenim sredinama biljne i životinjske zajednice učestvuju u razmeni materije i energije, tako formirajući lanac ishrane (*Matthews, 1998; Dodds, 2002; Sigeo, 2005; Hakanson, 2009; Hansson i Brönmark, 2009; Likens, 2010; Bertoni, 2011*). Prema svojoj ulozi u lancu ishrane osnovne biotičke komponente jezera (Slika 13) su podeljene na trofičke nivoe⁵⁵:

⁵³ Tindalov efekat predstavlja pojavu rasipanja svetlosti u nehomogenim sredinama.

⁵⁴ Na engleskom jeziku *Dissolved Organic Matter*, ili skraćeno DOM.

⁵⁵ Trofički nivo podrazumeva položaj biljne ili životinjske vrste koji zauzima u lancu ishrane.

1. primarni proizvođači,
2. potrošači,
3. detrivori,
4. razlagači.



Slika 13. Pojednostavljen prikaz lanca ishrane u jezerima (Iri jezero). Preuzeto i adaptirano sa <https://digitaleditions.library.dal.ca/environmentalscience/chapter/chapter-4-energy-and-ecosystems/>.

Kategorija primarnih proizvođača podrazumeva autotrofne organizme koji su sposobni da sintetišu OS koristeći sunčevu energiju i neorganske materije. U primarne proizvođače spadaju: fitoplanktoni, perifitoni⁵⁶ i akvatične biljke litoralne zone. Osim biljka i životinja, neki autotrofni mikroorganizmi takođe pripadaju grupi primarnih proizvođača, kao na primer fotosintetičke i hemosintetičke bakterije (Likens, 2010; Bertoni, 2011).

Potrošači predstavljaju heterotrofne organizme s obzirom da upotrebljavaju već proizvedenu OS. Potrošači se dele na primarne, sekundarne i tercijarne. Primarni potrošači se hrane autotrofnim organizmima, sekundarni se hrane se herbivorima⁵⁷, a tercijarni se hrane sekundarnim potrošačima. Poslednju kariku u potrošačkom lancu čine karnivori⁵⁸, u koje ubrajamo ribe mesožderke, ptice ili sisare koji se hrane ribom.

Detrivori ili detritofagi podrazumevaju heterotrofne organizme koji konzumiraju ostatke uginulih organizama ili izlučen metabolički otpad mikroorganizama. Metabolički otpad se kasnije progresivno razgrađuje na prostije hemijske forme, tako označavajući prvu fazu remineralizacije. Važno je napraviti distinkciju između detrivora i razlagača, s obzirom da su detrivori obično zglavkari i vrše prvu fazu remineralizacije (Matthews, 1998; Dodds, 2002; Hakanson, 2009; Hansson i Brönmark, 2009; Bertoni, 2011).

⁵⁶ Perifitoni predstavljaju grupu biljnih i životinjskih vrsta koje su pričvršćene na stenskoj podlozi ili rastu na nekoj drugoj biljci.

⁵⁷ Herbivori su životinje koje se hrane isključivo biljkama.

⁵⁸ Karnivori su životinje koje se hrane isključivo mesom.

Razlagače čine grupe heterotrofnih bakterija koje imaju sposobnost da oksiduju organske molekule dobijene detritivskom remineralizacijom do neorganskih formi. Dobijeni neorganski molekuli su ponovo dostupni grupi primarnih proizvođača. Ovaj proces je u literaturi označen kao druga faza remineralizacije (*Matthews, 1998; Dodds, 2002; Hakanson, 2009; Hansson i Brönmark, 2009; Bertoni, 2011*).

Osim autotrofnih i heterotrofnih organizama, vodene sisteme mogu karakterisati posebne grupe prilagodljivih prokariotskih i eukariotskih organizama koji se nazivaju miksotrofi (*Eiler, 2006*). Miksotrofna aktivnost podrazumeva primenu različitih metaboličkih strategija⁵⁹ u cilju korišćenja i proizvodnje organskog ugljenika i energije. Proizvodnja organskog ugljenika zasniva se na autotrofiji i heterotrofiji, dok se proizvodnja energije vezuje za fototrofiju⁶⁰, litotrofiju i organotrofiju⁶¹. U zavisnosti od uslova sredine, miksotrofija može biti alternativna i isključiva (*Eiler, 2006; Bertoni, 2011*). U miksotrofne organizme spadaju *Chloroflexi, Proteobacteria, Cyanobacteria* i dr.

Ukoliko se zanemari uloga akvatičnih organizama u lancu ishrane, a posmatra kriterijum staništa, vodeni organizmi se mogu klasifikovati na sledeći način (*Matthews, 1998; Dodds, 2002; Hakanson, 2009; Hansson i Brönmark, 2009; Bertoni, 2011*):

1. plankton,
2. bentos,
3. nekton,
4. neuston,
5. perifiton,
6. psamon.

Planktonske⁶² zajednice čine bakterije, virusi i arheje (bakterio- i viroplankton), životinje (zooplankton) i biljke (fitoplankton), koje naseljavaju litoralnu i pelagičnu zonu (**Slika 4**), posebno fotični deo pelagične zone u koju dopire dovoljna količina svetlosti neophodna autotrofnim planktonskim zajednicama za neometano obavljanje fotosinteze (*Matthews, 1998; Dodds, 2002; Hakanson, 2009; Hansson i Brönmark, 2009; Bertoni, 2011*). Njihovo kretanje („plivanje“) je uslovljeno vazдушnim strujama ili kretanjima vodene mase. U literaturi je poznato nekoliko klasifikacija planktona, najpre prema veličini (makro-, mikro-, nano- i pikoplanktoni) ili taksonomskoj kategoriji (bakterio-, viro-, zoo- i fitoplanktoni). Posebno važne kategorije planktona su bakterio- i fitoplanktoni. Bakterioplankton poseduje dve važne uloge u lancu ishrane razlaganje enzimizacijom ili mineralizacijom i recikliranje OS. S druge strane, fitoplanktoni su odgovorni za sintezu OS tokom procesa fotosinteze. Taksonomske grupe fitoplanktona čine prokariotske, *Cyanobacteria*, i eukariotske, *Diatoms, Chrysophytes, Cryptophytes, Dynophytes, Euglenophytes* i *Chlorophytes*, vrste.

Bentos⁶³ čine pokretne i nepokretne zajednice koje žive u bentičkoj zoni (**Slika 4**), i to na jezerskom dnu ili u sedimentnim stenama. U bentičke organizme spadaju različite vrste gljiva i bakterija, biljaka i životinja, čija veličina varira od mikrona⁶⁴ do nekoliko centimetara⁶⁵. Fitobentos, odnosno perifiton i psamon, predstavljaju zajednice mikroskopskih autotrofa koji žive prilepljeni za

⁵⁹ Metaboličke strategije miksotrofa su autotrofija, heterotrofija, fototrofija, hemotrofija, posebno litotrofija i organotrofija (*Eiler, 2006*).

⁶⁰ Litotrofija i organotrofija predstavljaju procese oksidacije već postojećih neorganskih i organskih izvora.

⁶¹ Fototrofija predstavlja proces pretvaranja elektromagnetnog zračenja u hemijsku energiju.

⁶² Reč plankton potiče od grčke reči *πλαγκτός* (*planktós*), što znači lutajući.

⁶³ Reč bentos potiče od grčke reči *benthos* što znači ponor ili dubina.

⁶⁴ Mikronski bentički organizmi su alge, protozoe, rotifere, tardigrade itd.

⁶⁵ U nešto veće bentičke organizme spadaju mekušci, crvi, zglavkari itd.

organsku ili neorgansku podlogu, perifiton, ili naseljavaju peskovita područja ili sedimente, psamon. Makrofitska vegetacija raste u vodenim sredinama ili na supstratu koji može biti periodično potopljen vodom. Makrofiti mogu biti emerzni, flotentni ili submerzni. Emerzne vrste obično nastanjuju plitke vode i ukorenjene su u supstratu, kao na primer *Phragmites australis*, *Scirpus*, *Typha*, *Sagittaria sp.*, *Carex* i dr. Flotentne vrste mogu biti ukorenjene u supstratu ili slobodno plutajuće, a njima pripadaju *Nymphaea sp.*, *Trapa natans*, *Potamogeton sp.* i dr. Submerzne vrste, poput *Ceratophyllum sp.*, *Elodea sp.* i dr., naseljavaju dublje delove litoralne zone i uvek su ukorenjene u supstratu. Bentičku faunu čine mahom mikro- i makrobeskičmenjaci. Vrsta stene i hemijska svojstva vodene sredine određuju pojavu određenih vrsta bentičkih organizama. Te tako, priobalne alverite obično naseljavaju neke zajednice insekata, poput *Chironomidae*, dok peščare nastanjuju puževi. Dublje finozrne sedimente mogu naseljavati pojedine grupe detrivora i rakova (Matthews, 1998; Dodds, 2002; Hakanson, 2009; Hansson i Brönmark, 2009; Bertoni, 2011).

Nekton⁶⁶ predstavlja zajednice aktivnih plivača litoralne i pelagične zone čije kretanje nije uslovljeno vazдушnim strujama ili kretanjima vodene mase. U okeanima, nektonsku faunu čine ribe, mekušci, gmizavci i dr., dok u slatkovodnim vodama poznate su samo dve vrste vodenih sisara, *Phoca sibirica* u Bajkalskom jezeru i *Phoca hispida saimensis* u jezerima u severne Finske (Matthews, 1998; Dodds, 2002; Hakanson, 2009; Hansson i Brönmark, 2009; Bertoni, 2011).

Neustonsku biotu čine organizmi koji se kreću i obitavaju na površini vode, odnosno na relaciji voda-vazduh, zahvaljujući površinskom naponu. Postoji nekoliko podela neustonskih organizama, prema fizičkoj poziciji koju zauzimaju, poput epi- i hoponeustona, ili ekološkim kategorijama, kao na primer euneustoni, fakultativni neustoni i pseudoneustoni (Marshall i Burchardt, 2005; Kennish, 2016). Osim planktonskih zajednica, u ovu grupu spadaju i veći organizmi, poput nekih insekata.

Perifitonski organizmi pokrivaju organske i neorganske submerzne podloge i stene koje se nalaze u litoralnoj zoni. Obično su to prevlake ili filmovi algi, protozoa, sunđera i dr.

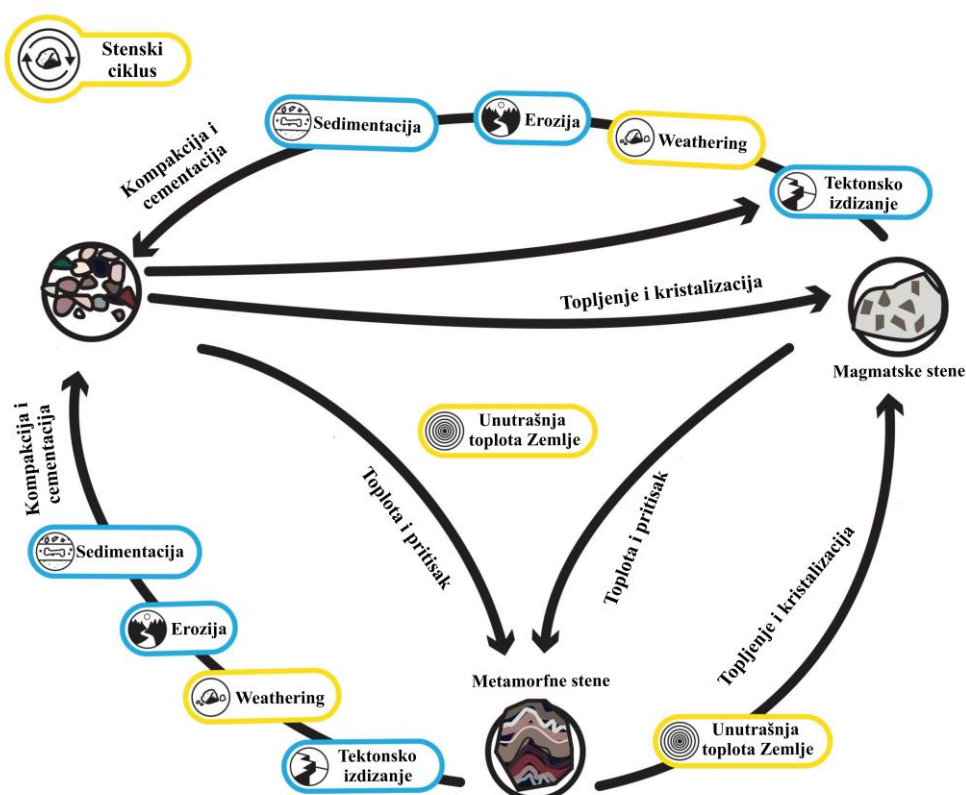
Psamonsku floru i faunu podrazumevaju organizmi koji naseljavaju peskovita područja ili sedimentne stene. Neki od pasmonske organizama su alge, cijanobakterije, rotifere, tardigrade, rakovi, crvi, larve nekih insekata i dr. (Matthews, 1998; Dodds, 2002; Hakanson, 2009; Hansson i Brönmark, 2009; Bertoni, 2011).

⁶⁶ Reč nekton potiče od grčke reči νηκτόν (nekton), što znači plivati.

3. Sedimentacija u jezerskim basenima

Stene predstavljaju prirodne agregate petrogenih minerala⁶⁷. Na osnovu prisustva i sadržaja petrogenih minerala stene se dele na monomineralne i polimineralne. Na **Slici 14** predstavljena je pojednostavljena šema stenskog ciklusa na kojoj je prikazan proces nastanka stena koji obuhvata četiri osnovna koraka (*Le Maitre et al. 2005; Schön, 2015; Stanković, 2016; Bucher, 2022*):

1. **hladenje i kristalizacija magmatskih rastopa,**
2. **prirodno deponovanje materijala vulkanskog porekla,**
3. **taloženje transportovanog materijala,**
4. **metamorfizam⁶⁸ postojećih stena.**



Slika 14. Šema stenskog ciklusa (preuzeto i adaptirano sa <https://ugc.berkeley.edu/background-content/rock-cycle/>).

U okviru ovog poglavlja fokus će biti na sedimentnim stenama. Kao što je navedeno u okviru *poglavljja 2.1.*, skup egzogenih sila deluje na oblikovanje stena koje se nalaze na Zemljinoj površini, pri čemu se odigrava njihovo hemijsko ili fizičko-mehaničko razaranje. Tako razoreni stenski materijal se transportuje nekim od transportnih mehanizama. Završna faza formiranja sedimentnih stena podrazumeva povezivanje stenskog materijala i njegovo taloženje. Njihovo nastajanje može biti usko povezano i sa taloženjem nerastvornih fosilnih ostataka živih organizama. Takve sedimente stene se nazivaju organogene sedimente stene (pogledati *poglavlje 3.1.*). Taloženje predstavlja dugotrajan proces koji se najčešće odigrava u temperaturnom okviru od 0–100 °C i relativno niskim pritiscima, obično oko 1 bara do nekoliko stotina bara ukoliko je reč o okeanskim područjima.

⁶⁷ Petrogeni minerali (elementi) su minerali koji izgrađuju stene.

⁶⁸ Metamorfizam ili preobražaj.

Taloženje obuhvata nekoliko ključnih faza, pri čemu neke od njih mogu izostati (*Einsele, 2000; Boggs, 2006; Stanković, 2016*):

1. površinsko raspadanje stena,
2. transport materijala nastalog raspadanjem stenskog materijala,
3. taloženje transportovanog stenskog materijala,
4. dijageneza koja obuhvata rekristalizaciju, kompakciju, cementaciju i litifikaciju.

Faza **površinskog raspadanja** stena podrazumeva fizičko-mehaničko⁶⁹ ili hemijsko⁷⁰ razaranje već postojećeg stenskog materijala magmatskog, sedimentnog ili metamorfnog porekla i mono- ili polimineralnog sastava (*Einsele, 2000; Boggs, 2006; Stanković, 2016*). Egzogeni događaji koji su odgovorni za raspadanje stenskog materijala su erozija i weathering koji su detaljnije opisani u okviru *poglavlja 2.1*. Površinsko raspadanje je kontrolisano intenzitetom, vrstom i dužinom trajanja egzogenog događaja, kao i mehaničkim i mineralnim karakteristikama stenskog materijala koji ove promene trpi. Dezintegracija stenskog materijala se odigrava usled naglih promena u klimatskim uslovima. Dnevna ili sezonska temperaturna kolebanja, kristalizacija ili hidratacija soli u stenskim pukotinama, mržnjenje vode usled naglih promena u temperaturi i rast biljaka unutar stenskih pukotina mogu prouzrokovati njihovo drobljenje, usitnjavanje ili ljuskanje⁷¹. Međutim, tokom raspadanja stenskog materijala ne dolazi do promene hemijske strukture stene. Zapravo, svi ovi procesi utiču na slabljenje kohezionih sila između čestica koje grade stenu.

Dekompozicija stene se odigrava usled delovanja organskih kiselina, ugljene kiseline, kiseonika ili atmosferskih padavina na stenski materijal, pri čemu dolazi do fizičko-hemijskih transformacija primarnih⁷² u sekundarne minerale (*Einsele, 2000; Boggs, 2006; Stanković, 2016*). Hemijsko raspadanje stena se obično odigrava na niskim temperaturama (<50 °C) i atmosferskom pritisku, osim u slučaju formiranja vodenog stuba kada je pritisak nešto viši. Na intenzitet, stepen i vreme dekompozicije stena utiču hemijska svojstva vode koja deluje na stenski materijal (*poglavlje 2.3.2.*), sadržaj kiseonika, sadržaj i rastvorljivost minerala stene⁷³, stabilnost stena prema Goldihu⁷⁴, kontaktno vreme voda-stena, intenzitet i stepen mehaničkog raspadanja koji je prethodio hemijskom raspadanju. Procena stabilnosti stena prema Goldihu podrazumeva proučavanje odnosa intenziteta weathering procesa i stabilnosti minerala koji grade stenu. Goldihovi uvidi ukazuju da su stene bogatije gvožđevitim i karbonatnim mineralima podložnije procesu weathering-a u odnosu na stene obogaćene silikatnim mineralima. Dakle, stene obogaćene Ca-plagioklasom, olivinom i piroksenom su najpodložnije procesu weathering-a, zatim slede stene bogate amfibolom, Na-plagioklasom i biotitom, te na kraju stene bogate kvarcom, muskovitom i K-feldspatom. Osim navedenih mehanizama, često se navodi i biogeni mehanizam raspadanja, koji zapravo može da se podvede i pod dekompoziciju i pod dezintegraciju. Naime, rast korenja unutar stena može izazvati porast mehaničkog pritiska što dovodi do fragmentisanja stene. Međutim, biljke svojim korenjem unose mikroorganizme u stenu koji mogu dalje širiti mikropukotine ili hemijski razarati stenu metaboličkom proizvodnjom kiselina. Krajnji rezultat dezintegracije i dekompozicije stena je **ostatak raspadanja**⁷⁵ različite granulometrije⁷⁶ i **rastvor raspadanja** koji sadrži rastvorene minerale koji se mogu transportovati u druge basene (*Einsele, 2000; Boggs, 2006; Stanković, 2016*).

⁶⁹ Fizičko-mehaničko razaranje ili dezintegracija.

⁷⁰ Hemijsko razaranje ili dekompozicija.

⁷¹ Stensko ljuskanje ili deskvamacija.

⁷² Primarni minerali su minerali prisutni u trenutku nastajanja stene.

⁷³ Neki minerali su rastvorljiviji u vodi od drugih. Na primer, haliti su rastvorljiviji od karbonatnih minerala.

⁷⁴ Goldihova serija stabilnosti ili na engleskom jeziku *Goldich dissolution series*.

⁷⁵ Ostatak raspadanja se često naziva i stenski debris ili detritus.

⁷⁶ Granulometrijom se određuje udeo i krupnoća čestica koje izgrađuju stene.

Faza **transporta** podrazumeva premeštanje već razorenog stenskog materijala na određeno područje. Kao što je detaljno opisano u okviru poglavlja 2.1.2., transport je uslovljen intenzitetom egzodinamičkih sila, a neki od osnovnih transportnih mehanizama zasnovani su na delovanju gravitacije, vode, vetra i leda. Kada energija transportne sredine postane zanemarljiva sledi **taloženje** stenskog materijala (*Einsele, 2000; Boggs, 2006; Stanković, 2016*).

Poslednja faza je **dijageneza** koja podrazumeva skup fizičkih, hemijskih i bioloških uzajamno povezanih procesa u geološkom prostoru i vremenu koji dovode do očvršćavanja stene. Dijageneza uključuje četiri pojedinačne faze: rekristalizaciju, kompakciju, cementaciju i litifikaciju (*Einsele, 2000; Boggs, 2006; Stanković, 2016*).

Rekristalizacija je proces u kojem se odigrava rekristalizacija nestabilne mineralne forme u stabilniju. Na primer, rekristalizacija aragonita u kalcit pri niskim pritiscima.

Kompakcija predstavlja proces uklanjanja viška vode iz stenskih pukotina usled progresivnog i kontinuiranog nagomilavanja sedimentnih slojeva.

Cementacija obuhvata proces u kome se čestice stenskog materijala povezuju vezivnim materijalom ili cementom, pri čemu se stenske pukotine zapunjuju. Cementacija podrazumeva nekoliko pojedinačnih faza, a to su razlaganje zrna, parcijalno rastvaranje pojedinih minerala i kasnije taloženje istih između zrna, transport cementa za vezivanje čestica „spolja“, isušivanje i međusobna interakcija čestica nakon njihovog suzbijanja. Cementni materijali su najčešće kalcitskog, kvarcnog, gvožđevitog tipa i dr.

Litifikacija podrazumeva fazu kohezionog vezivanja čestica i finalno očvršćavanje i stvaranje čvrste stene.

Uslovi sedimentacione sredine takođe mogu imati presudan značaj na taloženje. Uslovi sredine mogu ispoljiti uticaj na strukturne i teksturne karakteristike nastalih sedimenata. Prema *Dorđević et al. (1991), Einsele (2000)* i *Reading (2009)* tipovi sedimentacionih sredina su:

- 1. sedimentacione sredine kontinentalnog područja,**
- 2. sedimentacione sredine marinskog područja,**
- 3. sedimentacione sredine kontinentalno-marinskog područja.**

U okviru sedimentacionih sredina kontinentalnog područja spadaju kopnene za koje se vezuje nastanak glacijalnih i eolskih sedimenata i vodene sedimentacione sredine u kojima se formiraju aluvijalni, jezerski i močvarni sedimenti. U kontekstu ove disertacije, poseban akcenat je stavljen na sedimente taložene u vodenim sredinama.

Aluvijalni sedimenti nastaju u rečnim koritima ili terenima koja su učestalo poplavljena. Aluvijalni sedimenti su najčešće slabo sortirani. Stenski materijal se transportuje vodom, koji se potom hemijski drobi i usitnjava, a dobijeni sedimenti su obično klastičnog karaktera sa normalnom ili kosom slojevitošću (pogledati *poglavlje 3.1.; Dorđević et al., 1991; Einsele, 2000; Reading, 2009*).

Formiranje jezerskih sedimenata uslovljeno je osnovnim karakteristikama jezera i mogu biti dobro sortirani, klastičnog, hemijskog i organogenog tipa (pogledati *poglavlje 2.2. i 3.1.*). Priobalna jezerska područja obično odlikuju grubozrniji sedimenti i sedimenti peskovitog karaktera, dok u dubljim delovima jezera se očekuju hemijski i organogeni sedimenti (*Dorđević et al., 1991; Einsele, 2000; Reading, 2009*).

Močvarni sedimenti se talože u uslovima plitke i stajaće vode⁷⁷ u kojoj obiluje vegetacija. Močvare se najčešće formiraju na humidnim teritorijama ili područjima koje karakteriše oplićavanje jezera. Močvare se „pohranjuju“ atmosferskim ili podzemnim vodama, a nekada i mešovito. Močvarne sredine pogoduju formiranju tresetišta, koji nastaju kao posledica taloženja ostataka uginulih biljaka. Močvarne sedimente izgrađuju fino-zrne čestice praha ili mulj koji prekrivaju tresetnu materiju od koje se kasnije mogu formirati različite vrste ugljeva (*Dorđević et al., 1991; Einsele, 2000; Reading, 2009*).

⁷⁷ Plitke i stajaće vode odlikuje nizak vodeni stub i slaba cirkulacija vode (pogledati *poglavlje 2.3.2.*).

Sedimentacione sredine morskog područja su određene na osnovu morskog zona: litoralna, sublitoralna, batijalna i abisalna. U ovoj sredini se talože klastične, hemijske i organogene stene. Obično su fino sortirane i uslojene, a debljine sedimenta variraju. Litoralna zona, kao i kod jezera, podrazumeva najbližu morskou sedimencionu zonu. U ovoj zoni se obično talože krupnozrni pefitski i psamitski sedimenti, kao i gline koje se prinose sa kopna usled rada morskih talasa (pogledati *poglavlje 3.1.*). U nekim slučajevima priobalne delove mogu karakterisati oolitni⁷⁸ i koralni krečnjaci. Sublitoralnu zonu karakterišu finozrni psamitski do pelitski klastični sedimenti kao i krečnjački sedimenti, a prostire se do dubine od oko 200 m. Batijalna zona podrazumeva dubine u rasponu od 200–2000 m, a karakterišu je karbonanti, organogeni silicijumski i glinoviti sedimenti. Poslednja zona je označena kao abisalna zona a obuhvata prostor ispod 2000 m. Priliv materijala u ovoj zoni je veoma usporen, stoga je i period taloženja znatno duži. Sedimenti abisalne zone su dubokomarine gline i sličijski sedimenti (*Dorđević et al., 1991; Einsele, 2000; Reading, 2009*).

Prostori u kojima dolazi do mešanja slatke i slane vode označeni su kao kontinentalno-marinske sedimentacione sredine, a u njih se ubrajaju lagune i delte. Lagune se svrstavaju u priobalne basene koje su od otvorenog mora odvojene nekom prirodnom preprekom, najčešće sprudovima. Ove sredine karakteriše prisustvo glinovitih sedimenta koje transportuju površinske vode sa kopna i fragmenti evaporita koji nastaju usled povećanog isparavanja, jer je dotok sveže slane vode u ovakvu sredinu otežan. Delte predstavljaju sredine bogate slabo sortiranim klastičnim sedimentima različite veličine i ukrštene slojevitosti (pogledati *poglavlje 3.1.*).

Osim navedenih sredina sedimentacije, često se pominju i mešovite sredine koje predstavljaju uglavnom obalske morskog sredine. Ove sredine su pod snažnim uticajem plime i oseke, ali ih odlikuje i povremen dotok slatke vode koja potiče iz površinskih voda. Materijal dospeva ili abrazijom mora ili rečnom erozijom. Stoga, sedimenti mešovite sredine su pretežno gruboznijeg karaktera, i uglavnom su predstavljene brečama, šljunkovima, peskovima, konglomeratima i dr. (pogledati *poglavlje 3.1.*). Od finoznijih klastita susreću se krečnjački, glinoviti i evaporitni sedimenti (*Dorđević et al., 1991; Einsele, 2000; Reading, 2009*).

3.1. Klasifikacija sedimenta prema sedimentološkim karakteristikama

Kriterijumi za klasifikaciju sedimentnih stena zasnovani su na makroskopskim osobenostima i karakterizaciji stena na osnovu mikro- i makrokomponenti koje je izgrađuju. Makroskopske karakteristike sedimenta obuhvataju strukturne i teksturne osobenosti, poput veličine i forme zrna, slojevitost, boja i dr. Analiza makro- i mikrokomponenti podrazumeva identifikaciju mineralnih komponenti koje izgrađuju stene. Mineralne komponente mogu imati autigeno ili alotigeno poreklo. Autigeni minerali nastaju tokom formiranja sedimenta, dok alotigeni minerali podrazumevaju prethodno formirane minerale koji migriraju na mesto sedimentacije u čvrstom stanju (*Hallsworth i Knox, 1999; Schmurrenberger et al., 2003; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016*).

Strukturna karakterizacija sedimentne stene podrazumeva analizu svih procesa koji su prethodili formiranju stene. Stoga, proučava se fizička građa stene, odnosno granulometrija i forma zrna. Na osnovu navedenih karakteristika, strukture mogu biti: kristalaste, amorfne, organogene i klastične. Kristalaste strukture čine mozaično ili implikaciono srasla autigena zrna različitih dimenzija. Mozaično srastanje se generalno odigrava po ravnoj površini, dok implikaciono po nazubljenim površinama. Prema granulaciji zrna, strukture mogu biti: makro- (>0,1 mm), mikro- (0,1–0,01 mm) i kriptokristalaste (<0,01 mm). Amorfne strukture su nestabilne strukture koje se često susreću kod gelnih sedimentnih stena, a karakteriše ih bubrežasti oblik zrna sa trakastom građom. Zbog svoje nestabilnosti, amorfne strukture obično prelaze u mikro- i kriptokristalaste strukture. Organogene strukture karakteriše prisustvo fosilnih ostataka živih organizama, koji diktiraju oblik i

⁷⁸ Oolitsku strukturu sedimenta karakterišu kuglaste ili elipsoidne tvorevine koncentrične građe, koje u svom centru sadrže zrno peska ili fosilne fragmente (*Trivić et al., 2011*).

veličinu zrna, kao i sam izgled sedimentne stene. Klastične strukture karakterišu sedimente izgrađene od stenskih fragmenata povezanih vezivnim materijalom. Detaljniji opis klastičnih stena biće prikazan u nastavku teksta (*Hallsworth i Knox, 1999; Schnurrenberger et al., 2003; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016*).

Teksturane osobenosti se utvrđuju na osnovu ispunjenosti prostora i rasporedu čestica u stenskoj masi, a one mogu biti: homogene, slojevite i brečaste (*Hallsworth i Knox, 1999; Schnurrenberger et al., 2003; Talbot, 2005; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016*).

Homogena tekstura podrazumeva homogeno raspoređene sastojke stene, odnosno minerale koji su ravnomerno zauzeli prostor u stenskoj masi.

Slojevitu teksturu odlikuje izmenjivanje slojeva u vidu ploča i tabela različitih veličina. Slojevi su jednorodnog sastava i ograničeni su paralelnim i subparalelnim graničnim površinama. Slojne površine mogu biti ravne, zatalasane, glatke i hrapave dok debljine slojeva mogu varirati: masivne (>200 cm), bankovite (60–200 cm), slojevite (5–60 cm), pločaste (0,5–5 cm) i listaste (<0,5 cm) debljine. Sloj ispod ispitivanog sloja naziva se **podina**, a sloj iznad **povlata**. Slojevitost može biti kosa, normalna i horizontalna. Svaki od slojeva pruža dokaze o uslovima sedimentacije. Unutar slojeva mogu se naći kosi ili talasasti proslojci ili **lamine** koje ukazuju da je tokom sedimentacije došlo do promene u tipu materijala koji se taloži, veličini, boji ili obliku zrna. Naime, svaka lamina oslikava jedan taložni događaj. Ukoliko se veličina fragmenata stena i minerala smanjuje od podine ka povlati, slojevitost je gradaciona, dok kosu slojevitost karakterišu prekidi i variranja tokom taloženja, posebno na nagnutim površinama.

Brečasta tekstura se obično javlja kod stena sastavljenih od vezanih većih i manjih fragmenata.

Na osnovu navedenih karakteristika moguća je rutinska karakterizacija sedimentnih profila koja uključuje određivanje boje, litologije, debljine sedimentnog paketa, laminacije i dr. (*Hallsworth i Knox, 1999; Schnurrenberger et al., 2003; Talbot, 2005; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016*).

Prema **načinu postanka**, sedimentne stene se dele na:

1. **klastične**,
2. **hemijske**,
3. **organogene**,
4. **vulkanoklastične stene** (u okviru *poglavlja 3.2.1.*).

Prema **stepenu litifikacije**, sedimentne stene se dele na:

1. **vezane**,
2. **poluvezane**,
3. **nevezane**.

Prema **veličini klasta** (po Ventvortu — *Wentworth*), sedimentne stene se dele na:

1. **psefite i psefitolite** — veličina zrna iznad 2 mm (krupnozrni klasititi, šljunak, drobina, konglomerat, breča),
2. **psamite i psamitolite** — veličina zrna između 0,05–2 mm (srednjozrni klasititi, pesak, peščar),
3. **alevrite i alevrolite** — veličina zrna između 0,005–0,05 mm (finozrni klasititi, alevritni prah, les),
4. **pelite i pleitolite** — veličina zrna ispod 0,005 mm (finozrni klasititi, glina, mulj, šejl, glinac).

Klastične stene nastaju kao posledica taloženja minerala različitog porekla, sastava i veličine zrna. Zrna u klastičnim stenama su obično uglasta, subuglasta, subzaobljena, ovalna ili okrugla

(Hallsworth i Knox, 1999; Schnurrenberger et al., 2003; Talbot, 2005; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

Psefite čine krupnozrne nevezane stene poput drobine i šljunka. Drobina se formira mehaničkim drobljenjem stena poput krečnjaka ili dolomita. Javlja u vidu slabo sortiranih blokova, veličine preko 1 m, ili fragmenata, veličine par centimetara. Fragmenti najčešće imaju uglaste ivice. Šljunak predstavlja zaobljeni materijal ili valutak, kuglastog, jajastog ili koturastog oblika koji nastaje na prostorima sadašnjih ili nekadašnjih rečnih korita i priobalnih regiona jezera i mora. Šljunkovi su obično heterogenog sastava i pružaju informacije o sastavu slivnog područja. Prema mestu postanka, šljunkovi se dele na rečne, potočne, pustinjske, morske i jezerske. Veličine valutaka mogu varirati, te tako postoji sitnozrni, veličine 2–10 mm, srednjozrni, veličine 10–25 mm, i krupnozrni šljunak, veličine između 25 mm i 0,1 m, kao i krupice, veličine do 1 m, i blokovi, veličine preko 1 m (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

Psefitolite čine krupnozrne vezane stene poput konglomerata i breče. Konglomerati podrazumevaju stene koje nastaju vezivanjem krupnijih fragmenata šljunkova, najčešće karbonatnim, gvoždevitim ili silicijumskim cementom. Konglomerati mogu biti homogenog i heterogenog sastava. Na osnovu sredine u kojima nastaju, konglomerati se dele na kopnene, jezerske i marinske. Boja konglomerata varira u zavisnosti od fragmenata koji ga izgrađuju i tipa cementnog materijala, te tako boja može biti šarena, crvena, bela, siva i dr. Breče su neslojevite stene koje predstavljaju drobine vezane prirodnim cementnim materijalom, obično karbonatnog tipa. Osim stenskih fragmenata, u brečama se mogu pronaći nagomilani fosilni ostaci i fragmenti ljuštura i organizama koji se nazivaju **lumakele**. Na osnovu mineralnog sastava fragmenata koji čine ove stene, breče se dele na krečnjačke, dolomitske, serpentinske, mermerne, heterogene i dr. Prema načinu postanka, breče se dele na obalske, padinske, tektonske, vulkanske, sedimentne i kontaktne⁷⁹ (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

Psamite čine srednjozrne nevezane stene poput peskova. Pesak je najčešće homogenog sastava, obično kvarcnog i muskovitnog tipa, obogaćen drugim mineralima poput magnetita, ilmenita, monacita i dr. Zrna su zaobljena, a stepen zaobljenosti zavisi od dužine transporta i vrste stene. Prema veličini zrna, peskovi mogu biti krupnozrni (0,50–2 mm), srednjozrni (0,25–0,50 mm) i sitnozrni (0,05–0,25 mm), dok se prema načinu postanka dele na eolske, aluvijalne, jezerske i marinske.

Psamitolite čine krupnozrne vezane stene poput peščara. Peščari su najčešće izgrađeni od zrna kvarca i ljuspica karbonata, muskovita ili feldspata, a vezani su cementnim materijalom različitog tipa, obično karbonatnog, glinovitog, organskog (bituminoznog), laoprovitog, glinovitog i dr. Slično kao kod peskova, na osnovu granulometrije, peščari se dele na grubozrne, srednjozrne i sitnozrne. Na osnovu tipa veziva i mineralnog sastava, peščari se dele na kvarcne, hloritske, limonitske, glaukonitske, crvene i litoklastične. U zavisnosti od količine veziva, peščari se dele na čiste⁸⁰ i nečiste⁸¹ (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

Alevrite čine sitnozrne nevezane stene u čiji sastav ulaze liskun, kvarc, karbonat, minerali glina i dr. Veličine čestica su između 0,05 i 0,005 mm.

Alevrolite čine slojevite sitnozrne poluvezane ili vezane stene u kojima je vezivo najčešće karbonatnog ili glinovitog tipa. Tipičan predstavnik alevrolita je les koji nastaje cementovanjem eolskih alevrita u stepskim područjima sa niskom vegetacijom. Mineralni sastav lesa uključuje karbonate, liskune, feldspate, kvarc, minerale glina i dr. S obzirom na činjenicu da je les veoma propustljiva stena, kroz njega mogu cirkulisati površinske vode koje mogu rastvarati deo kalcijum-karbonata, koji je deponovan unutar lesnih „cevčica“, prilikom čega se stvaraju lesne konkrecije ili lesne lutkice (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

Pelite čine sitnozrne nevezane stene, a tipični predstavnici su mulj i crvenica. Mulj predstavlja najfiniju vrstu gline koja se taloži u mirnim vodenim sredinama. Poznato je nekoliko tipova mulja, a

⁷⁹ Kontaktne breče nastaju od fragmenata okolnih stena koji su u kasnijoj fazi zahvaćeni magmom.

⁸⁰ Areniti poseduju <0,15 % cementa.

⁸¹ Grauvaka poseduje >0,15 % cementa.

to su vulkanogeni, terigeni, hemogeni i biogeni mulj. Crvenica (*terra rossa*) se javlja na područjima gde ima krečnjaka i obogaćena je oksidima i hidroksidima gvožđa ili aluminijuma, kao i mineralima gline.

Pelitolite čine sitnozrne poluvezane ili vezane stene koje nastaju u toku dijageneze pelita. Tipični predstavnici su gline i glinci. Na formiranje glina ili glinaca utiče faza isušivanja mulja koja se odvija tokom dijageneze. Gline nastaju tokom srednjeg stadijuma dijageneze, dok se glinci formiraju pod uslovima visokog pritiska i tokom intenzivnog gubitka vode. Tipični predstavnici minerala glina su ilit, monmorionit, kaolinit i drugi aluminosilikati, dok je kvarc prisutan kao sporedan mineral. Boja gline zavisi od prisustva i sadržaja OS, te tako varira od crvenkaste preko tamnosive do crne boje. Prema mineralnom sastavu, gline se dele na bentonitske, laporovite, kaolinitne, ilovača i uma (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016). Druga podela glina je prema sredini u kojoj nastaju, te tako postoje rečne, barske, jezerske i marinske gline.

Hemijske sedimentne stene nastaju taloženjem minerala iz pravih ili koloidnih rastvora, u slanim jezerima i morima. Na taloženje utiče temperatura, pritisak, koncentracija rastvora, vreme trajanja procesa i dr. Prema načinu postanka, hemijske sedimentne stene se dele na evaporitne i neevaporitne stene. Neevaporitne stene nastaju kristalizacijom soli iz zasićenih rastvora dok evaporitne stene nastaju u toku procesa evaporacije. Tipični predstavnici hemijskih sedimenata su gvožđevite i silicijumske stene, bigar, sedimenti sonih ležišta, krečnjaci, laporci i dr. Organogeni sedimenti nastaju taloženjem uginulih ostataka biljaka, mikro- ili makroorganizama. U organogene sedimente spadaju krečnjaci, dolomiti, ugalj i dr.

Krečnjaci predstavljaju najrasprostranjenije karbonatne stene izgrađene od kalcita i drugih primesa. Krečnjaci se javljaju kao masivni slojevi različite debljine. U zavisnosti od sadržaja primesa krečnjačke stene se dele na siliciozne, glinovite, laporovite, gvožđevite, bitumozne, peskovite, manganovite i dolomitične. Međutim, postoje i organogeni tipovi krečnjaka koji nastaju taloženjem ljuštura bogatih kalcijum-karbonatom. Organogeni krečnjaci se imenuju prema tipu fosila koji ih čini te tako postoje foraminiferski, litotamnijski, rudistni, koralni i dr. Prema mestu nastanka, krečnjaci mogu biti marinskog, slatkovodnog i terigenog karaktera (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

Laporci predstavljaju mešovite sedimente stene izgrađene od kalcita i minerala glina, koji se talože u jezerskim i marinskim sredinama. Sadržaj minerala glina obično varira između 20 i 80 %. Laporci su finozrni, zelenkaste, sive ili sivožute boje, i javljaju se kao tanki proslojci. Obično se formiraju u mirnim slatkovodnim ili dubokomarinskim sredinama.

Dolomiti predstavljaju sedimentne stene koje su nastale taloženjem otopljenog kalcita i magnezita, a karakteriše ih i prisustvo primesa gvožđevitog, silicijumskog, peskovitog, laporovitog, glinovitog ili bitumoznog tipa. Formiranje dolomita može otpočeti u nevezanoj steni ili iz već očvrsljih krečnjačkih stena. Čiste dolomitske stene su veoma retke i obično moraju da sadrže oko 40 % magnezita.

Bigar pripada terigenim krečnjacima. Bigar se formira u slatkovodnim sredinama koje su obogaćene biljakama sa visokim sadržajem bikarbonata. Bigar je neslojevita stena sa šupljikavom teksturom, i veoma porozan, mek i drobljiv. Prema mestu postanka, bigar se deli na izvorski, rečni i jezerski (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

Rožnaci predstavljaju kompaktne silicijumske stene koje se javljaju u vidu konkrecija ili kao tanki slojevi ili proslojci laporovitih, glinovitih i karbonatnih stena. Struktura im je kriptokristalasta, organogena ili amorfn, a tekstura homogena. Nastajanje rožnaca se obično vezuje za vulkanske procese, tačnije submarinska izlivanja bazične ili intermedijalne lave (pogledati *poglavlje 3.2.*). Rožnac se u svom postanku definiše kao opalska stena, međutim u toku geološkog vremena odigrava se prekrystalizacija opala u kalcedon i kvarc.

Evaporitne stene nastaju taloženjem soli iz rastvora u pretežno toplim i aridnim uslovima. Talozjenje se odigrava tokom isparavanja vode, i to najčešće u zatvorenim basenima i lagunama. Do talozjenja dolazi u trenutku kada se sadržaj rastvorenih soli povećava, a smanjuje priliv nove količine slane ili slatke vode. Evaporitne stene poseduju kristalastu strukturu i slojevitou građu. Tipični

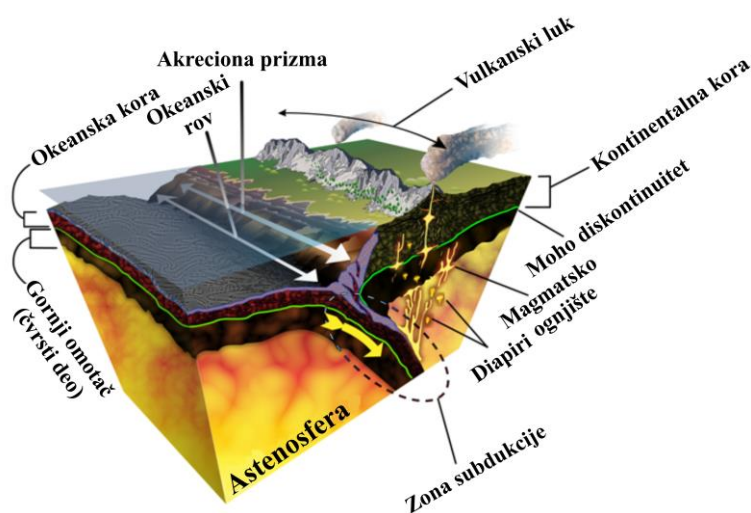
predstavnicu evaporitnih stena su halit, gips i anhidrit, a javljaju se i kao prosljoci nekih glinenih sedimenata (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

Gvožđevite stene nastaju kao rezultat taloženja hidroksida i silikata gvožđa, a obično se talože iz rastvora kao ooliti. Predstavnicu gvožđevitih stena su hematit i siderit. U marinskim područjima se može odigrati i submarinsko izlivanje bazične lave čime se marinske sredine obogaćuju gvoždem i prilikom čega nastaju hematitska ležišta.

Dijatomejska zemlja je tipičan predstavnik organogenih stena koje nastaju taloženjem ostataka algi bogatih silicijumom. Dijatomejsku zemlju prate glinovite, organske i kvarcne primese. Veoma je rastresita, slabo vezana i praškasta stena. Boja može varirati, između žute i tamno sive u zavisnosti od sadržaja primesa (Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Stanković, 2016).

3.2. Vulkanizam i vulkanoklastične stene

Vulkanski procesi nesumnjivo jedan od značajnijih geoloških događaja koji imaju snažan uticaj na promene u klimi, uslove sedimentacije i prisustvo bioloških zajednica (Petrović i Manojlović, 2003; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Siebert et al., 2011; Zou, 2013; Sigurdsson et al., 2015; Stanković, 2016). Pod pojmom „vulkanizam“ podrazumevaju se svi procesi povezani sa kretanjima magme unutar Zemlje, uključujući i njeno izbijanje ili izlivanje na površinu praćeni snažnim eksplozijama, što je praćeno oslobađanjem raznovrsnih tečnih i čvrstih materijala, kao i gasovitih agenasa. Vulkanški procesi, kao i formiranje vulkana, su uglavnom usko povezani sa tektonskom aktivnošću (Slika 15), posebno u zonama subdukcije⁸² (Petrović i Manojlović, 2003; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Zou, 2013; Stanković, 2016). Naime, do formiranja vulkana dolazi kada pritisak rastopljenog stenskog materijala u Zemljinoj unutrašnjosti postane prevelik. U tom trenutku stenski materijal, u pratnji sa ostalim tečnim, čvrstim i gasovitim proizvodima, izbija kroz oslabljene zone litosfere, pukotine ili otvore. Lokalna tačka na površini litosfere na kojoj povremeno ili učestalo izbija vulkanski materijal naziva se vulkan, a proces izbijanja vulkanskog materijala vulkanska erupcija. Poznato je nekoliko glavnih vulkanskih zona na Zemlji, a to su: vatreni pojas Pacifika, Atlanska vulkanska oblast, Istočnoafrička vulkanska ploča i Sredozemna vulkanska oblast.



Slika 15. Konceptulani model tektonike ploča (preuzeto i adaptirano sa <https://eos.org/articles/a-new-dimension-to-plate-tectonics>)⁸³.

⁸² Zona subdukcije, na engleskom jeziku *subduction zone*, podrazumeva zonu u kojoj se odigrava podvlačenje jedne litosferne ploče kroz drugu, na primer okeanska pod kontinentalnu koru, tzv. konvergencija, ili razdvajanje-razmicanje-odmicanje tektonskih ploča, na engleskom jeziku *spreading*, tzv. divergencija.

⁸³ Za pojedinačne pojmove na Slici 15 konsultovati Trivić et al. (2011).

Smatra se da više od 80 % materijala koji gradi Zemljinu koru potiče upravo iz vulkana. Oslobođen materijal je tokom geološke istorije obrazovao okeansku i delom kontinentalnu koru, dok su gasoviti proizvodi imali značajan uticaj na formiranje atmosfere. Na osnovu lokacije na kojoj se magma izliva, vulkani se dele na submarinske⁸⁴ i subaerske⁸⁵. Lava može imati kiseli ili bazični karakter. Kisela magma je veoma gusta i spora i sadrži između 60–85 % SiO₂, dok je bazična magma veoma retka i brza i sadrži između 40–52 % SiO₂ (Siebert et al., 2011; Zou, 2013; Sigurdsson et al., 2015; Stanković, 2016).

U literaturi su poznate različite podele vulkana. Tako na primer, prema načinu postanka, odnosno prema obliku vulkanske kupe i kratera, vulkani se dele na eksplozivni, lavični i mešoviti tip. Prema stepenu vulkanske aktivnosti, vulkani se dele na aktivne, pritajene i ugašene. Prema mestu izbijanja magme na površinu, vulkani se dele na: podmorske, kopnene i priobalne. Podmorski vulkani se javljaju na dnu okeana ili mora. Obično takvi vulkani ne mogu da zadrže svoj oblik jer ih nagriza morska so i voda. Kopneni vulkani se stvaraju na površini kopna, dok se priobalni vulkani formiraju duž kopnenih ili okeanskih oboda (Siebert et al., 2011; Sigurdsson et al., 2015; Stanković, 2016).

Prema vrsti erupcije, vulkani se dele na strombolski, vulkanološki, havajski, vezuvski, pelaški, banjajdajanski i islandski tip (Siebert et al., 2011; Sigurdsson et al., 2015; Stanković, 2016).

Strombolski tip vulkana odlikuje ritmičko kretanje lave u krateru ili ritmičko kretanje erupcija. Kretanja lave i erupcije su veoma učestale. Vulkanološki tip vulkana odlikuju jake erupcije koje donose veliku količinu vulkanskog materijala, pri čemu je lava veoma gusta. Havajski tip vulkana karakteriše mirna i polagana erupcija. Lava je bazičnog karaktera. Vezuvski tip vulkana odlikuje naizmenično izlivanje lave i eksplozija nakon dugog perioda mirovanja, pri čemu nastaje raskomadani vulkanski materijal koji gradi složen tip vulkanske kupe. Pelaški tip vulkana odlikuje burna eksplozija uz pojave užarenih oblaka pare i gasova praćene formiranjem igličaste lave, koja potom očvrstne kao „stub“ iznad vulkanskog kratera. Vulkanološki materijal se sliva velikom brzinom. Banjajdajanski tip vulkana odlikuje izuzetno razorna erupcija bez pojave lave. Islandski tip vulkana karakteriše lagano isticanje lave iz vulkanskih pukotina.

Gasoviti proizvodi značajno utiču na tip vulkanske aktivnosti. Prisustvo i sadržaj vodene pare u lavi može uticati na tip erupcije, koja može biti mirna ili eksplozivna. Ukoliko je vodena para predominantna gasovita komponenta (oko 90 %), erupciju prate tutnjava i lakši potresi. Vodena para formira oblake iz kojih, uz munje i gromove, pada kiša. Mešanjem kiše i vulkanskog pepela nastaju lahori koji putuju niz vulkansku padinu. Iz vulkana takođe izbija i velika količina piroklastičnog materijala. Nakon toga, magma izbija na površinu. Ukoliko je magma gusta, njenim hlađenjem će se stvoriti „čep“ u krateru vulkana, što može proizvesti nove snažne eksplozije usled povećanja pritiska. U zonama ugašenih vulkana može doći do izbijanja lakoisparljivih komponenti u obliku tzv. fumarola. Poznat je poseban tip ove pojave, tzv. sulfatare, odnosno mesta na kojima izbija vodonik-sulfid i sumporna kiselina. Nedovoljno ohlađena vulkanska tela nastala nakon erupcije mogu prouzrokovati i pojavu toplih izvora ili gejzira, koji mogu sadržati atmosfersku ili juvenilnu vodu. Osim navedenog, vulkanska aktivnost može prouzrokovati mnogobrojne geološke fenomene poput klizišta, odrona, potresa i dr. (Siebert et al., 2011; Sigurdsson et al., 2015; Stanković, 2016). Završnu vazdušnu vulkanske aktivnosti prati formiranje postvulkanskih pojava, a neke od njih su gejziri, fumarole, sufione i termalni izvori (Siebert et al., 2011; Sigurdsson et al., 2015; Stanković, 2016).

Gejziri obuhvataju geotermalne izvore na površini Zemlje, koji izbacuju kipuću vodu i paru u atmosferu. Blizina magme, odnosno blizina vrućih stena kontroliše aktivnost gejzira. Naime, do „eksplozije“ dolazi kada površinske vode dođu u bliski kontakt sa užarenim stenskim materijalom, pri čemu se formira vodena para koja dovodi do povišenja pritiska i eventualnog podizanja kipuće vode kroz pukotine na Zemljinu površinu.

⁸⁴ Submarinski vulkani nastaju izlivanjem magme na okeanskom ili morskom dnu.

⁸⁵ Subaerski vulkani nastaju izlivanjem magme na kopnu.

Fumarole podrazumevaju ventile na površini Zemlje iz kojih „šište“ vulkanske pare i gasovi. U zavisnosti od hemijskog sastava gasova, fumarole se dele na sulfatate (bogate vodonik-sulfidom i sumpornom kiselinom) i mofete (bogate ugljen-dioksidom).

Sufione predstavljaju mesta gde vodena para udružena sa metanom, sumpornom i ugljenom kiselinom, izbija na površinu. Gasovi se izbacuju visoko, a zatim se kondenzuju i vraćaju u manje basene. Ove basene često karakteriše značajnije prisustvo borne kiseline pogodne za eksploataciju.

Termalni izvori podrazumevaju izvore vode koje karakteriše prisustvo juvenilne ili atmosferske voda bogate mineralnim materijama. Termalni izvori obično imaju temperaturu višu od srednje godišnje temperature lokaliteta na kom se nalaze.

3.2.1. Vulkanoklastične stene

Vulkanoklastične stene predstavljaju posebnu vrstu stena koje vode poreklo od očvrsele lave, vulkanske prašine i stenskih fragmenata nastalih usled eksplozije vulkana (*Petrović i Manojlović, 2003; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Zou, 2013; Stanković, 2016*). S obzirom na činjenicu da je njihov postanak direktno povezan sa vulkanizmom, njihovo stvaranje ne uključuje faze raspadanja i transporta kao što je slučaj kod ostalih tipova sedimentnih stena (pogledati *poglavlja 3. i 3.1.*). Prema načinu i uslovima postanka, kao i morfološkim osobenostima, vulkanoklastiti pripadaju grupi klastičnih stena. Oblici fragmenata vulkanoklastita mogu varirati u zavisnosti od agregatnog stanja materijala koji ih gradi. Stoga, ukoliko je vulkanski materijal očvrstnuo, fragmenti su obično uglastih oblika, a ukoliko je lava polutečna, fragmenti su obično u obliku kapljica. Uglasti fragmenti mogu biti različitih dimenzija. Fragmenti veći od 32 mm nazivaju se blokovi, a oni zaobljeniji vulkanske bombe. Fragmenti dimenzija između 4–32 mm su lapili, a odlomci manji od 4 mm nazivaju se vulkanski pepeo i vulkanski pesak. Svi fragmenti ispod 0,25 mm se nazivaju vulkanska prašina. Zajednički naziv za vulkanski materijal svih tipova, nastalih ili tokom erupcije ili taloženjem iz atmosfere, je **tefra** (*Petrović i Manojlović, 2003; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Zou, 2013; Stanković, 2016*).

Krupniji odlomci, poput blokova i vulkanskih bombi, obično padaju najbliže krateru vulkana, dok se sitniji fragmenti, lapili i vulkanski pepeo, pesak i prašina, mogu transportovati vetrom daleko od vulkana. Sitniji vulkanoklastični materijal, poput vezanog vulkanskog pepela, obrazuje piroklastični **vulkanski tuf**. Ukoliko se tuf taloži u vodenim sredinama, može se odigrati mešanje tufogenog materijala sa sedimentnim materijalom različitog tipa, te se takve stene nazivaju sedimentno-piroklastični **tufiti**. Sadržaj vulkanskog materijala u tufitima varira, a obično je između 30–90 %. Nezaobljen vulkanski materijal u kombinaciji sa blokovima obrazuje vulkanske breče. Cementni materijal je vulkanski pesak ili pepeo. Ukoliko je vulkanski pepeo dominantan cementni materijal, onda se takve stene nazivaju tufobreče. Međutim, nekada se tufobreče u kasnijoj fazi mogu grupisati u krupnije blokove koji bivaju zaliveni lavom. Tufobreče povezane na ovaj način se nazivaju lavobreče. Vulkanski konglomerat nastaje vezivanjem vulkanskih bombi i lapila, dok varijetet nagomilanih blokova vulkanskih bombi predstavlja vulkanski aglomerat. Razlika između vulkanske breče i vulkanskog aglomerata je u obliku fragmenata koji ih izgrađuju. Naime, zaobljeniji fragmenti sa koncentričnom građom obrazuju aglomerate (*Petrović i Manojlović, 2003; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Zou, 2013; Stanković, 2016*).

Klasifikacija piroklastičnih stena zasnovana je na prirodi stene koja je fragmentisana, fragmenata vulkanskog stakla i minerala koji izgrađuju vulkanske stene. Stoga, tufovi prema sastavu mogu biti riolitkog, andezitskog, bazaltnog, kvarclatitskog tipa i dr. Prema učešću fragmenata ili komponenti koje izgrađuju tufove, tufovi se dele na litoklastične, vitroklastične, kristaloklastične i mešovite (*Petrović i Manojlović, 2003; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Zou, 2013; Stanković, 2016*). U litoklastičnim tufovima dominiraju odlomci stena, dok kod vitroklastičnih tufova dominiraju fragmenti vulkanskog stakla. Kristaloklastične tufove odlikuje veći sadržaj mineralnih fragmenata.

Tufovi su podložni različitim promenama, najčešće procesu silifikacije, odnosno njihovom pretvaranju u glinovite minerale. Osim tufova, još jedan značajan predstavnik piroklastičnih stena

naziva se ignimbrit i predstavlja kisele izlivne klastite koji nastaju očvrćavanjem naslaga piroklastičnog toka, čije temperature dostižu 1200 °C, tufova i riolitne lave usled intenzivnih i jakih erupcija. Ignimbrit je nehomogne građe, obogaćen sočivima i mlazevima vulkanskog stakla različitih dimenzija (fjame), a osnovni mineralni konstituenti su: feldspat, kvarc, biotit, ponekad amfibol, ređe piroksen i dr. (Petrović i Manojlović, 2003; Boggs, 2006; Jovanović i Srećković-Batočanin, 2009; Zou, 2013; Stanković, 2016).

3.2.2. Uticaj vulkanizma na kvalitet i akumulaciju OS u jezerskim sedimentima

Faktori koji utiču na akumulaciju i kvalitet OS u sedimentnim stenama su mnogobrojni. Dosadašnja istraživanja su se najčešće bazirala na rekonstrukciji uslova paleosredine⁸⁶, koja obuhvata procenu brzine taloženja, redoks uslova, saliniteta i klimatskih uslova, kao i njihove povezanosti sa primarnom produktivnošću i očuvanjem OS. Međutim, u studijama novijeg doba, veća pažnja se posvećuje drugim geološkim događajima, poput vulkanizma, zemljotresa, hidrotermalnih promena i dr., koji se dovode u vezu sa akumulacijom OS u sedimentnim stenama. Minerali, naknadno dopremljeni u basen, koji su formirani kao posledica nekih od prethodno navedenih geoloških događaja mogu značajno uticati na fizičko-hemijske karakteristike i ekosistemsku ravnotežu sredine sedimentacije (Pan et al., 2020; Zhang et al., 2020).

Negativan uticaj vulkanskih erupcija na opstanak pojedinih bioloških zajednica (tzv. „biološka kriza“), abnormalne promene u uslovima sredine sedimentacije i smanjenje OS u kratkim vremenskim intervalima, su bili neki od glavnih zaključaka ranijih istraživanja magmatskih provincija, poput Velike Sibirske Magmatske Provincije⁸⁷ i drugih. U skladu sa ovim činjenicama, piroklastične sedimente, poput tufova i tufita, karakteriše nizak sadržaj OS. Međutim, poslednjih godina, sve češće se ističe da „biološka kriza“, odnosno izumiranje mnogobrojnih bioloških zajednica, nije jedina posledica vulkanske aktivnosti. Naime, rezultati novijih istraživanja ukazuju na značajan uticaj vulkanskog pepela proizvedenog tokom vulkanskih erupcija na podsticanje proliferacije algi i fitoplanktona, pri čemu se formiraju fino-zrni tufovi obogaćeni OS (Pan et al., 2020; Zhang et al., 2020). Tokom vulkanskih erupcija, stvara se velika količina gasova, pepela i sitnijih vulkanoklastičnih fragmenata koji se snagom vetra ili pod uticajem weathering-a mogu transportovati u jezerske ili marinske basene. Vulkanski pepeo se ponaša kao prirodni „fertilizator“⁸⁸, koji oslobađa značajnije količine makro- i mikro- nutrijenata, poput fosfata, fiksiranog azota, sulfatnih aerosola, Fe, Si, Zn, Mn, Ni, Co, Cu i dr., u vodeni stub, tako utičući na hemijska svojstva vode u jezerima, morima i okeanima (pogledati poglavlje 2.3.2.). Ovime se stimuliše proliferacija dijatomeja i planktona, posebno u sredinama koje su osiromašene gvožđem i silicijumom, tako pospešujući primarnu produktivnost i nagomilavanje OS (Uematsu et al., 2004; Duggen et al., 2007; Olgun et al., 2013; Pan et al., 2020; Zhang et al., 2020).

Istraživanje Pan et al. (2020) je ilustrovalo uticaj vulkanizma na akumulaciju OS u jezerskim sedimentima Santengu⁸⁹ basena, koji se nalazi u severozapadnoj Kini. Naime, formiranje dolomitskih ili tufogenih sedimenata odražavalo je intenzitet vulkanizma u ispitivanom basenu. Talozenje sedimenata obeleženo je intenzivnim vulkanskim procesima, tokom kojih je oslobođena značajna količina vulkanskog pepela neophodna za proliferaciju algi i planktonskih zajednica, uz formiranje dolomitskih tufova ili tufova bogatih OS (**Slika 16a**). Vulkanski pepeo je poslužio i kao svojevrsna barijera sunčevoj svetlosti, tako prouzrokujući postepeno hlađenje paleosredine. Međutim, kako se intenzitet vulkanskih procesa smanjivao, tako su dolomitski sedimenti vremenom preovladavali, a sadržaj OS se sukcesivno smanjivao. Tokom ove faze, sunčeva svetlost je nesmetano dopirala u sve zone jezera, dovodeći do promene u klimatskim uslovima. Klimatski prelaz iz

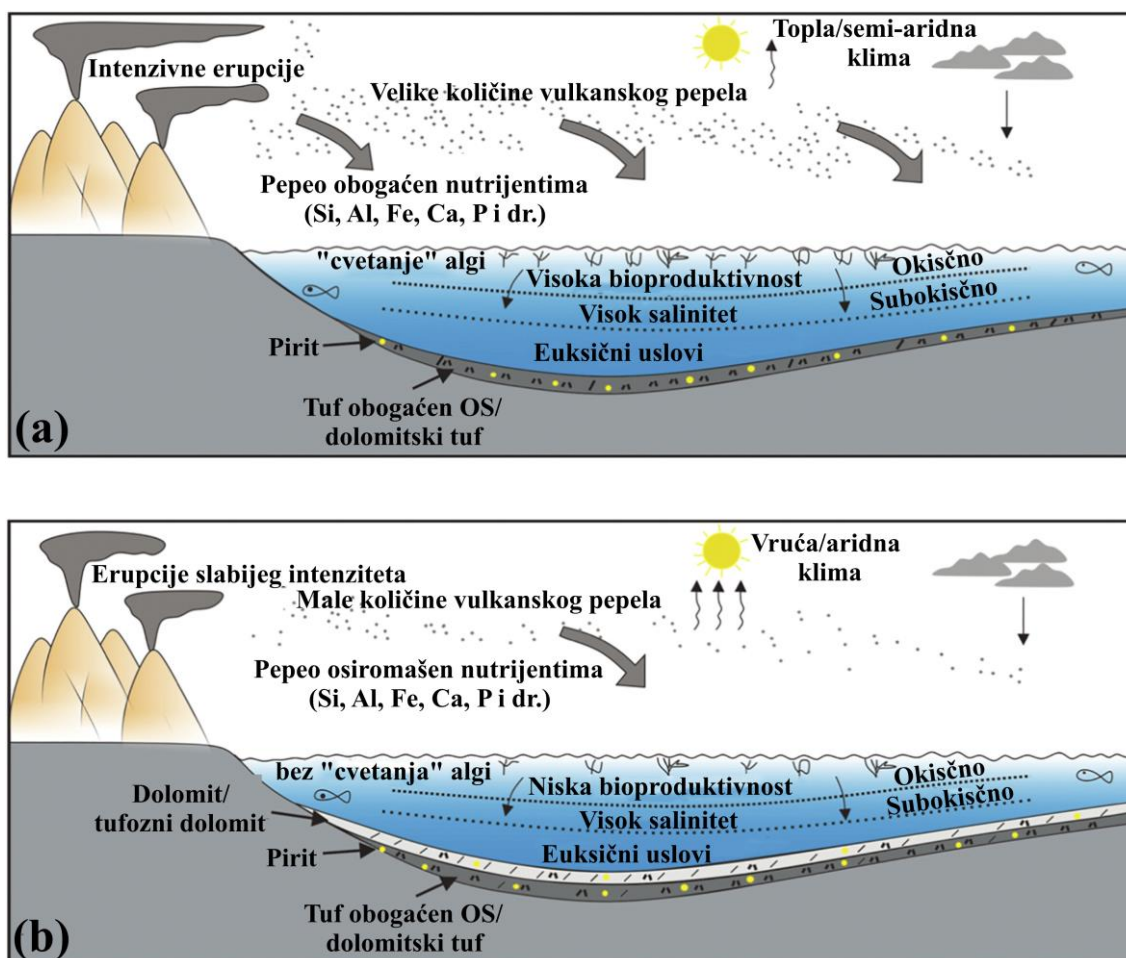
⁸⁶ Paleosredina predstavlja sredinu sedimentacije u kojoj su se istaložile sedimentne stene.

⁸⁷ Na engleskom jeziku *Siberian Large Igneous Province*.

⁸⁸ Fertilizator ili đubrivo.

⁸⁹ Na engleskom jeziku *Santanghu*.

hladnijeg u topliji i aridniji period propraćen je i povećanim isparavanjem, dovodeći do povećanja saliniteta paleosredine (**Slika 16b**).



Slika 16. Uticaj vulkanizma na akumulaciju OS tokom izraženog (a) i smanjenog (b) intenziteta vulkanskih procesa na taloženje sedimenata u Santengu basenu. Preuzeto i adaptirano sa Pan et al. (2020).

Razvoj neogenih basena u Srbiji praćen je intenzivnim vulkanskim procesima (Obradović et al., 2000). Neogene sedimentne stene sadrže i značajnu količinu autigenih minerala, poput silikata, alumosilikata, autigeni K-feldspat, zeolita i dr., koji mogu nastati kao posledica transformacije vulkanoklastičnog materijala, povezujući prisustvo minerala sa određenom vrstom erupcije. Recimo, obrazovanje zeolita u tufovima se usko vezuje sa jezerskim sredinama u kojima su preovladavali uslovi povišenog saliniteta i alkaliteta (Obradović et al., 2000). Dakle, na osnovu prisustva i sadržaja autigenih minerala u jezerskim basenima pojednostavljeno je praćenje promena u paleoslovima sredine. Razvoj Topličkog basena i taloženje sedimenata u njemu je praćen intenzivnim vulkanskim procesima. Stoga, neophodno je sagledati i stepen uticaja vulkanizma na akumulaciju OS.

3.3. Neogeni baseni u Srbiji

Neogeni baseni Srbije prostiru se uglavnom u jugoistočnom delu Panonskog basena. Ovaj basen sastoji se iz niza manjih, dubokih depresija odvojenih relativno plitkim stenama basena.

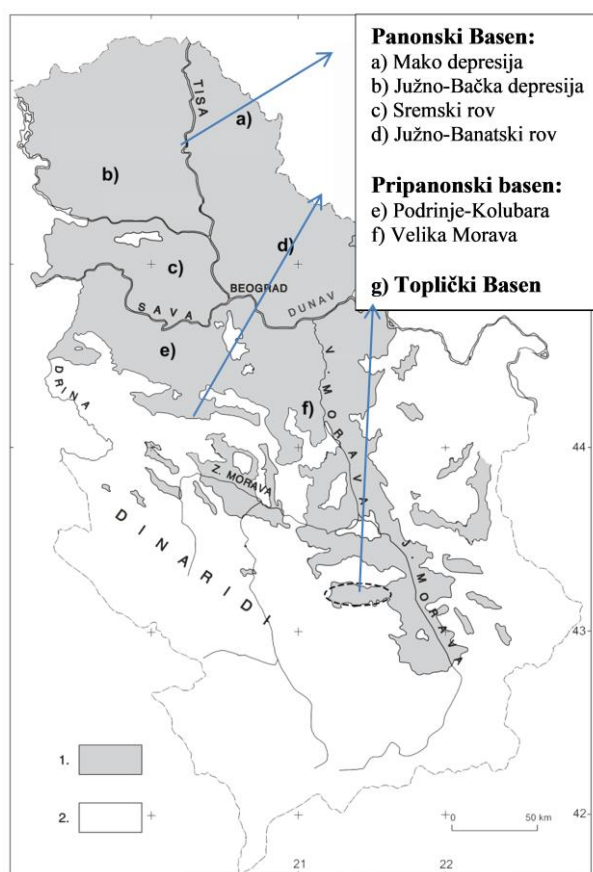
Geodinamička događanja na granici donjeg i srednjeg miocena, karpatsko-baden, omogućila su razviće neogenih marinskih sedimenata centralnog i istočnog Paratetisa. Jugoistočni deo centralnog Paratetisa prostire se na teritoriji Srbije. Severni deo Panonskog basena u užem smislu se nalazi najvećim delom u Vojvodini. Panonski basen u širem smislu prostire se južno od Save i Dunava.

Jezerska i marinska sedimentacija, na prostoru panona Vojvodine, zatim južno od Save i Dunava, prisutna je u Mlavskom, Braničevskom, Beogradskom, Kolubarskom, Valjevsko-mioničkom, Jadarskom, Resavskom, Bogovinsko-slatinskom, Moravskom i Timočkom basenu (**Slika 17**). Krajem sarmata i početkom panona, centralni Paratetis postaje izolovano more. Priliv slatkih voda je sve veći. Posledično, prestaje marinska sedimentacija u svim basenima sa ovog prostora, a tokom gornjeg miocena i pliocena nastavlja se jezerska akumulacija sedimenata.

• Panonski basen

Jugoistočni deo Panonskog basena pripada Srbiji (**Slika 17**), a geografski on obuhvata Vojvodinu i prostor Srbije južno od Save i Dunava. U geodinamičkom razvoju Panonskog basena poseban značaj su imali horizontalni rasedi. Ovi geodnimački procesi pratili su formiranje dubokih neogenih basena u okviru Panonskog basena, na neki od značajnijih su: Trans Dunavska ili Banat-Bačka dislokacija⁹⁰.

Panonski baseni i strukture u užem smislu podrazumevaju: Mako depresiju, Južno-Bačku depresiju, Sremski rov i Južno-Banatski rov (**Slika 17**).



Slika 17. Panonski basen sa njegovom južnom marginom.

Legenda: 1. neogeni sedimenti, 2. preneogeni sedimenti.

• Pripanonski baseni i strukture u širem smislu

Sedimenti jezerskog i morskog neogena zahvataju gotovo čitavu površinu Srbije. Najstariji baseni su formirani tokom oligocena–donjeg miocena, dok su mlađi nastali za vreme srednjeg–gornjeg miocena i gornjeg miocena–srednjeg pliocena. U pojedinim basenima razvijen je samo jedan jezerski ciklus, dok je u drugim konstatovano postojanje dva ili više ciklusa, sa ili bez prekida u

⁹⁰ Dislokacija podrazumeva izmenu rasporeda geoloških slojeva usled tektonskih procesa (Trivić et al., 2011).

sedimentaciji (*Obradović i Vasić, 2007*). U nekim basenima, tokom srednjeg miocena, se može pratiti smena jezerske i marinske sedimentacije (*Obradović i Vasić, 2007*).

U pregledu neogenih basena Srbije južno od Save i Dunava, opisani su relativno dobro proučeni baseni, za koje postoji najviše podataka o njihovom razviću. Prikazane depresije su podeljene na basene u kojima je povremeno bilo marinske sedimentacije i basene u kojima ona nije zabeležena. Pripanonski basen (**Slika 17**) deli se na zapadni i istočni deo: Podrinje-Kolubarska i Velika Moravska zona. Zona Podrinje-Kolubara sastoji se iz tri velike depresije: Jaderski basen, Mačvanski rov i Kolubarsko-Tamnavski basen. Veliko Moravski rov sastoji se od istočne i zapadne strukturne oblasti. Istočni deo rova Velike Morave sastoji se od niza depresija. Idući od severa ka jugu izdvajaju se: Drmljanska, Gradištanska, zatim Mlavski i Resavički rov i dr. Drmljanska depresija u nekim delovima je duboka do 3500 m. Gradištanska depresija prema *Marović et al. (2007b)* se može posmatrati i kao asimetrična depresija, i duboka je preko 2000 m. Mlavski i Resavički rov dostižu maksimalne dubine od oko 2000 m.

Zapadni deo rova Velike Morave gradi nekoliko značajnijih rovova: Gročanski, Levački, kao i Markovačka depresija. Gročanski rov pruža se od Grocke na severu do Jasenice na jugu. Sastoji se od tri depresije: Begaljička, Kusadak i Jasenica (dubine do 1400 m).

4. Organska supstanca jezerskih sedimenata

Organska supstanca jezerskih sedimenata se sastoji iz makromolekulskog nerastvornog dela koji se naziva **kerogen** i rastvorne OS koja se naziva **bitumen** (Tissot i Welte, 1984; Vitorović i Jovančićević, 2005).

Kerogen je krajnji i kvantitativno najzastupljeniji proizvod dijageneze⁹¹ i predstavlja složenu smešu organskih materijala različitog sastava i porekla (Vitorović i Jovančićević, 2005). Formiranje kerogena obuhvata nekoliko faza polimerizacije, polikondenzacije i insolubilizacije geomonomera nastalih tokom dijagenetskih promena OS. Zbog svoje makromolekulske prirode, kerogen je nerastvoran u organskim i neorganskim rastvaračima, i često se nalazi u smeši sa velikom količinom minerala. Jedna od široko primenjivanih metoda za analizu osobina i porekla kerogena je elementarna analiza, odnosno analiza sadržaja ugljenika, vodonika i kiseonika (Vitorović i Jovančićević, 2005). Na osnovu elementarnog sastava (C, H, O) i proučavanjem dijagrama zavisnosti atomskih odnosa, H/C prema O/C, ustanovljenog od strane Van Krevelena, utvrđena su tri referentna tipa kerogena: I, II i III (Tissot i Welte, 1984).

Kerogen tipa I čine alifatične strukture povezane etarskim, karbonilnim ili estarskim grupama. Ovaj tip kerogena je pretežno algalnog porekla i poseduje najviši H/C i nizak O/C atomski odnos u poređenju sa kerogenima tipa II i III (Vitorović i Jovančićević, 2005; Vandenbroucke i Largeau, 2007). Kerogen tipa II je izgrađen od različitih alifatičnih, alicikličnih ili aromatičnih struktura i poseduje relativno visok H/C i nizak O/C atomski odnos. U poređenju sa ostalim tipovima kerogena, kerogen tipa II odlikuje značajniji sadržaj sumpora (Tissot i Welte, 1984; Vandenbroucke i Largeau, 2007). Promenljiva količina alifatičnih, alicikličnih i aromatičnih struktura utiče da ovaj tip kerogena ima mešovito marinsko i kopneno poreklo. Kerogen tipa III odlikuje značajnije prisustvo aromatičnih struktura i relativno nizak H/C i visok O/C atomski odnos. Dakle, kerogen tipa III vodi poreklo najvećim delom od viših kopnenih biljaka (Vitorović i Jovančićević, 2005).

Poznavanje tipa kerogena omogućava određivanje njegovog potencijala za generisanje tečnih ili gasovitih ugljovodonika, što je od presudnog značaja u prospekcionim istraživanjima nafte i gasa (Vitorović i Jovančićević, 2005). Naime, kerogeni tipa I i II poseduju najviši, odnosno dobar potencijal za generisanje nafte, dok tip III poseduje veći potencijal za davanje gasa nego nafte (Vitorović i Jovančićević, 2005; Vandenbroucke i Largeau, 2007).

U toku dijagenetskih transformacija OS, zajedno sa kerogenom, nastaje mala količina rastvorne OS koja se naziva „nasleđeni“ bitumen. Nasleđeni bitumen sadrži slobodne ugljovodonike, lipidna jedinjenja, pigmente i druge metabolite koji su „izbegli“ polimerizacione procese (Vitorović i Jovančićević, 2005). U sledećoj fazi evolucije OS, koja se naziva katageneza, nastaje znatno veća količina bitumena kao rezultat degradacije kerogena do prostijih molekularskih formi. Ovako dobijen bitumen se spaja sa nasleđenim bitumenom i gasovitim proizvodima katageneze. Na osnovu polarnosti jedinjenja koja ulaze u sastav bitumena, izdvojene su četiri frakcije: zasićena, aromatična, NSO⁹² i asfalteni (Vitorović i Jovančićević, 2005).

U nasleđenom bitumenu nalaze se jedinjenja koja su sačuvala ugljovodonični skelet prekursora i nisu podlegla daljim transformacijama tokom dijageneze i katageneze. Molekulski „potpisi“ koji su po strukturi identični ili vrlo bliski jedinjenjima koja su identifikovana u biosferi nazivaju se biomarkeri (Vitorović i Jovančićević, 2005). Biomarkeri su „čuvari“ informacija o poreklu, zrelosti, paleoklimi, uslovima sredine taloženja i stratigrafiji (Tissot i Welte, 1984; Peters et al., 2005a; Peters et al., 2005b, Vitorović i Jovančićević, 2005). Očuvani ugljovodonični skeleti prekursora pružaju dokaz o poreklu OS. S druge strane, prisustvo pojedinih bioloških prekursora u različitim sredinama sedimentacije omogućavaju rekonstrukciju paleoslova (Vitorović i Jovančićević, 2005). Transformacijom OS tokom dijageneze i katageneze, odigravaju se određene strukturne i

⁹¹ Dijageneza podrazumeva početnu fazu transformacije OS u geosferi (Vitorović i Jovančićević, 2005).

⁹² NSO frakcija predstavlja polarnu frakciju koja sadrži smešu azotovih, sumpornih i kiseoničnih jedinjenja.

stereochemijske promene ugljovodničkog skeleta koje vode ka formiranju termodinamički stabilnijih jedinjenja. Na osnovu odnosa stabilnijih geo-izomera i manje stabilnih prekursora omogućena je procena zrelosti OS (*Tissot i Welte, 1984; Peters et al., 2005b; Vitorović i Jovančićević, 2005*).

Analiza biomarkera u sedimentim stenama podrazumeva primenu gasne hromatografije (GC), gasnohromatografsko-masenospektrometrijske (GC-MS) i gasnohromatografsko-masenospektrometrijske-masenospektrometrijske (GC-MS-MS) metode (*Tissot i Welte, 1984; Vitorović i Jovančićević, 2005*).

Na osnovu raspodele i relativne obilnosti pojedinih klasa jedinjenja izračunavaju se specifični organsko-geohemijski parametri koji se koriste za procenu porekla i zrelosti OS, kao i uslova sredine sedimentacije. Raspodela *n*-alkana, izoprenoida, policikličnih alkana tipa sterana i terpana, policikličnih aromatičnih ugljovodonika u svrhu procene tipa i zrelosti OS, kao i uslova sredine taloženja, su bili predmet mnogobrojnih doktorskih disertacija, master i diplomskih radova. Stoga, u nastavku teksta biće nešto više reči o klasama organskih jedinjenja, koja nisu tako često korišćena u organsko-geohemijskoj interpretaciji, izoprenoidnim alkil tiofenima identifikovanim u zasićenoj frakciji, alkil izomerima metiltrimetiltridecil hromana i metil- i dimetilkarbazolima identifikovanim u aromatičnoj frakciji bitumena ispitivanih sedimenata, kao i parametrima zasnovanim na njihovoj distribuciji.

4.1. Izoprenoidni tiofeni

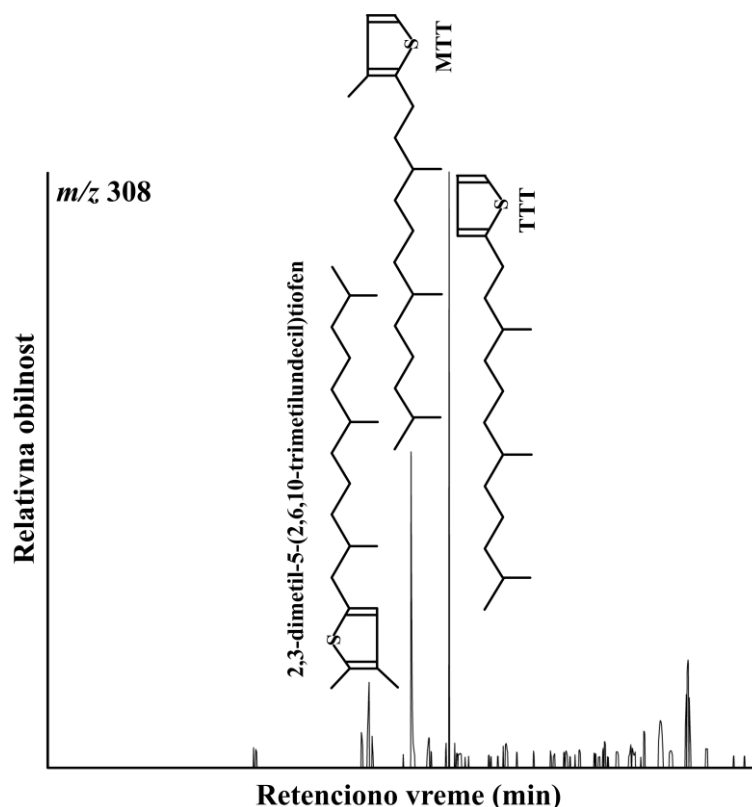
Izoprenoidni tiofeni pripadaju grupi heterocikličnih jedinjenja sa sumporom, a najzastupljeniji su C₂₀ izoprenoidni tiofeni (*Sinninghe Damsté et al., 1989; Sinninghe Damsté i De Leeuw 1989; Suzuki i Sampei, 1992; Koopmans et al., 1995; Katsumata i Shimoyama, 2001; Sinninghe Damsté et al., 2005; Sinninghe Damsté et al., 2007*). Oni se formiraju ugradnjom redukovanoeg neorganskog sumpora u nezasićene izoprenoidne alkohole, poput fitadienskih izomera. Fitadienski izomeri su proizvod dehidratacije i redukcije fitola iz hlorofila. Adicijom sumpora na fitadienske izomere nastaju bialkil- i trialkil- tiofeni, dok benzotiofeni nastaju aromatizacijom. Prekursori ostalih nižih ili viših izoprenoidnih tiofena su farnezol (C₁₅ tiofeni), skvalan (C₃₀ tiofeni) i poliprenoli ili njegovi proizvodi dijageneze (>C₃₅ tiofeni). Posebnu grupu izoprenoidnih tiofena čine visoko razgranati izoprenoidni tiofeni⁹³ (HBI), čiji prekursori vode poreklo od zelenih algi ili dijatomeja. Najzastupljeniji visoko razgranati izoprenoidni tiofeni su C₂₀ i C₂₅ HBI. Formiranje HBI tiofena se vezuje za reakciju visoko razgranatog izoprenoidnog alkadiena ili poliena sa redukovanim sumpornim vrstama tokom rane dijageneze. Osim navedenih, postoji i podgrupa tiofena u koju spadaju tiolani, benzo[b]tiofeni i bitiofeni (*Sinninghe Damsté et al., 1989; Sinninghe Damsté i De Leeuw 1989; Suzuki i Sampei, 1992; Koopmans et al., 1995; Katsumata i Shimoyama, 2001; Sinninghe Damsté et al., 2005; Sinninghe Damsté et al., 2007*).

Pojava izoprenoidnih tiofena se najčešće povezuje sa sredinama u kojima dolazi do varijacije u salinitetu (*Sinninghe Damsté et al., 1989; Sinninghe Damsté i De Leeuw 1989; Suzuki i Sampei, 1992; Koopmans et al., 1995; Katsumata i Shimoyama, 2001; Sinninghe Damsté et al., 2005; Sinninghe Damsté et al., 2007*). Dobro očuvani ugljovodnički skeleti organosumpornih jedinjenja ukazuju na blage i hiperslane uslove sedimentacije (*Sinninghe Damsté et al., 1989; Sinninghe Damsté i De Leeuw 1989; Suzuki i Sampei, 1992*).

Na primer, prisustvo izoprenoidnih alkil tiofena u zasićenoj frakciji bitumena, 3-(4,8,12-trimetiltridecil)tiofen ili skraćeno TTT i 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofen ili skraćeno MTT, se povezuje sa varijacijama u salinitetu tokom taloženja sedimenata. Obično se detektuju u marinskim ne hiperslanim ili jezerskim hiperslanim uslovima sredine, a nastaju intramolekulskom inkorporacijom sumpora u fitol ili fiten u ranoj fazi dijageneze (*Sinninghe Damsté et al., 1989; Sinninghe Damsté i De Leeuw 1989; Suzuki i Sampei, 1992*). Identifikacija TTT i MTT izoprenoidnih alkil-tiofena prikazana je na **Slici 18**.

⁹³ Na engleskom jeziku *Highly Branched Isoprenoid*, ili skraćeno HBI.

Pored TTT i MTT, često se nalazi i 2,3-dimetil-5-(2,6,10-trimetilundecil)tiofen koji nastaje inkorporacijom sumpra u fitol ili njegove dijagenetske oblike, poput fitadiena ili fitena, tokom rane dijageneze (**Slika 18**; *Sinninghe Damsté et al., 1989*; *Sinninghe Damsté i De Leeuw 1989*; *Suzuki i Sampei, 1992*). Njegovo prisustvo ukazuje na anoksične i hiperslane uslove sredine, jer samo pod takvim uslovima je moguće njegovo formiranje.



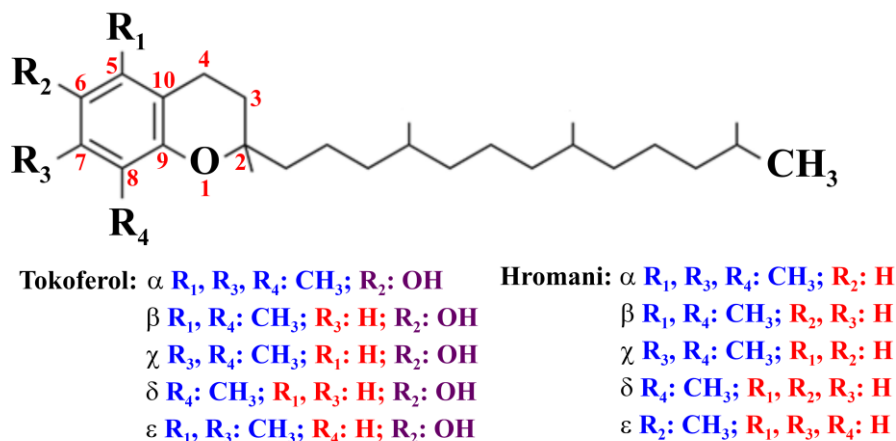
Slika 18. GC-MS hromatogram alkil izomera izoprenoidnih tiofena u zasićenoj frakciji bitumena.

4.2. Hromani

Hromani pripadaju grupi heterocikličnih jedinjenja sa kiseonikom, a strukturno su slični vitaminu E (tokoferol, **Slika 19**; *Wang et al., 2011*). U geološkim uzorcima identifikovani su α -, β -, γ -, δ - i ϵ - izomeri hromana (**Slika 19**). Pozicija i vrsta supstituenta na hromanskom prstenu ukazuje na tip hromanskog izomera. Razlika u strukturi hromana i vitamina E je u supstituentu R_2 na položaju 6. Kod vitamina E, R_2 supstituent je uvek hidroksilna grupa, dok kod hromana na položaju 6 može biti vodonikov atom ili metil grupa. U literaturi se navodi i postojanje η - izomera hromana, ali on dosada nije identifikovan u geološkim uzorcima (*Wang et al., 2011*). Prekursori i mehanizmi formiranja hromana su za sada nepoznanica (*Bao et al., 2009*; *Wang et al., 2011*).

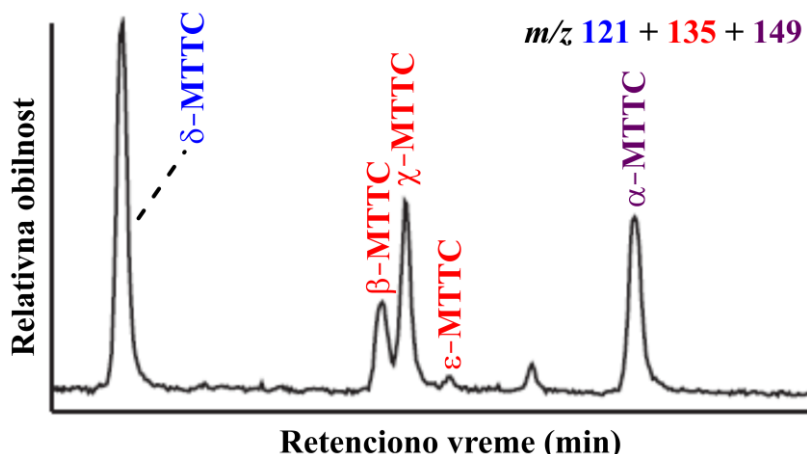
Izomeri hromana pripadaju grupi metiltrimetiltridecil hromana (MTTCs⁹⁴), a njihovi nazivi su: 5,7,8-trimetil metiltrimetiltridecil hroman ili α -MTTC, 5,8-dimetil metiltrimetiltridecil hroman ili β -MTTC, 7,8-dimetil metiltrimetiltridecil hroman ili γ -MTTC, 8-metil metiltrimetiltridecil hroman ili δ -MTTC, 6-metil metiltrimetiltridecil hroman ili ϵ -MTTC (*Bao et al., 2009*; *Wang et al., 2011*). Identifikacija alkil izomera metiltrimetildecil hromana prikazana je na **Slici 20**.

⁹⁴ Na engleskom jeziku *methyltrimethyltridecyl chromans*, ili skraćeno MTTCs.



Slika 19. Strukturne formule vitamina E i hromana. Adaptirano iz Wang *et al.* (2011).

Specifični organsko-geohemijski parametri zasnovani su na odnosima pojedinih alkil izomera metiltrimetildecil hromana, i omogućavaju procenu paleosalinita sredine. Prethodne studije predložile su parametar MTTCI ili hromanski indeks⁹⁵, koji se izražava kao procenat odnosa α -MTTC izomera i svih detektovanih hromanskih izomera u ispitivanim uzorcima, α -, β -, γ -, δ - i ϵ -MTTC (Schwark *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2011).



Slika 20. GC-MS hromatogram alkil izomera metiltrimetildecil hromana u aromatičnoj frakciji bitumena. Preuzeto i adaptirano iz Wang *et al.*, (2011).

Naime, u hiperslanim sredinama dominantni alkil izomeri metiltrimetildecil hromana su β -, γ -, δ - i ϵ -MTTC, dok je prisustvo α -MTTC izomera metiltrimetildecil hromana karakteristično za ne hiperslane sredine sedimentacije. Ukoliko su vrednosti parametra MTTCI veće od 0,50, ne hiperslani uslovi sredine su preovladavali tokom sedimentacije, dok vrednosti niže od 0,50 upućuju na hiperslane uslove sredine (Schwark *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2011).

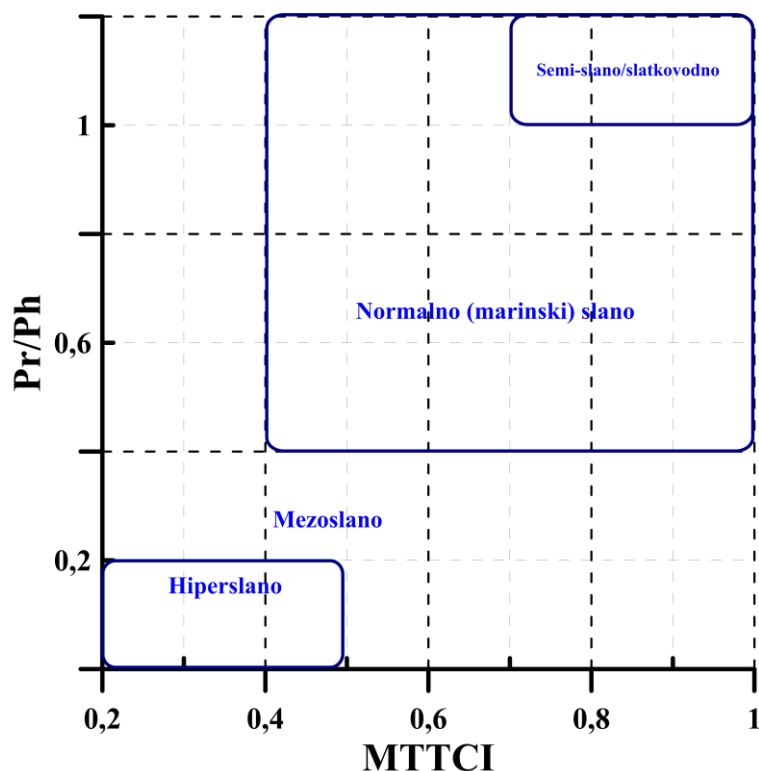
Pored toga, Schwark *et al.* (1998) i Zhu *et al.* (2005) su predložili dijagram zavisnosti odnosa Pr/Ph⁹⁶ sa MTTCI parametrom, koji upućuje na različite stepene paleosaliniteta sredine, semi-slano do slatkovodno, normalni (marinski) salinitet, mezoslano i hiperslano (**Slika 21**).

⁹⁵ Na engleskom jeziku *methylated chromans index*.

⁹⁶ Odnos izoprenoida pristana i fitana, odnosno Pr/Ph parametar, je konvencionalni indikator koji služi za procenu redoks uslova i saliniteta. Za više informacija pogledati poglavlje 8.1.5.1.

Paleosalinitet se može procenjivati i upotrebom odnosa α - i γ -MTTC izomera. Ukoliko je vrednost odnosa α -/ γ -MTTC manja od 2, mezoslani uslovi odlikuju sredinu sedimentacije, dok vrednosti između 2–15 upućuju da je sredina bila normalno marinska. Ako su vrednosti odnosa veće od 15, slatkovodni uslovi sredine su preovladavali tokom sedimentacije (Schwark *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2011).

Novije istraživanje Jiang *et al.* (2018) predložilo je još jedan pogodan način procene uticaja paleosaliniteta sredine primenom hormana. Procena paleosaliniteta prema Jiang *et al.* (2018) zasnovana je na raspodeli α - i δ -MTTC u delu stratifikovanog vodenog stuba u kom preovladavaju euksični⁹⁷ uslovi. Veća relativna obilnost δ -MTTC u odnosu na α -MTTC upućuje na hiperslane i anoksične uslove, a u suprotnom na ne hiperslane uslove sredine. Sedimenti koji ne potiču iz slane sredine sadrže α - i u njima nije prisutan δ -MTTC izomer.



Slika 21. Dijagram procene saliniteta na osnovu zavisnosti MTTCI parametra i Pr/Ph odnosa.

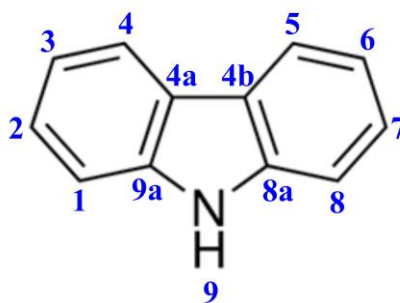
Preuzeto i adaptirano iz Schwark *et al.* (1998), Zhu *et al.* (2005) i Wang *et al.* (2011).

Osim za procenu saliniteta, hromani se mogu primeniti i kao indikatori maturacionih promena. Procena stepena zrelosti OS primenom parametra β -/ γ -MTTC zasniva se na činjenici da je β - stabilniji od γ -MTTC izomera, što se objašnjava većom stabilnošću izomera u kom su metil grupe u para položaju u odnosu na one u orto položaju (Slika 19; Bao *et al.*, 2009). Sa porastom zrelosti OS, vrednosti β -/ γ -MTTC rastu. Studija Bao *et al.* (2009) je ukazala da je ovaj parametar izrazito osetljiv, čak i na male promene u maturaciji OS. Stoga, smatra se da je ovaj parametar osetljiviji za uzorke u kojima je OS nezrela u odnosu na neke konvencionalne maturacione indikatore, poput steranskih, hopanskih i dr.

4.3. Karbazoli

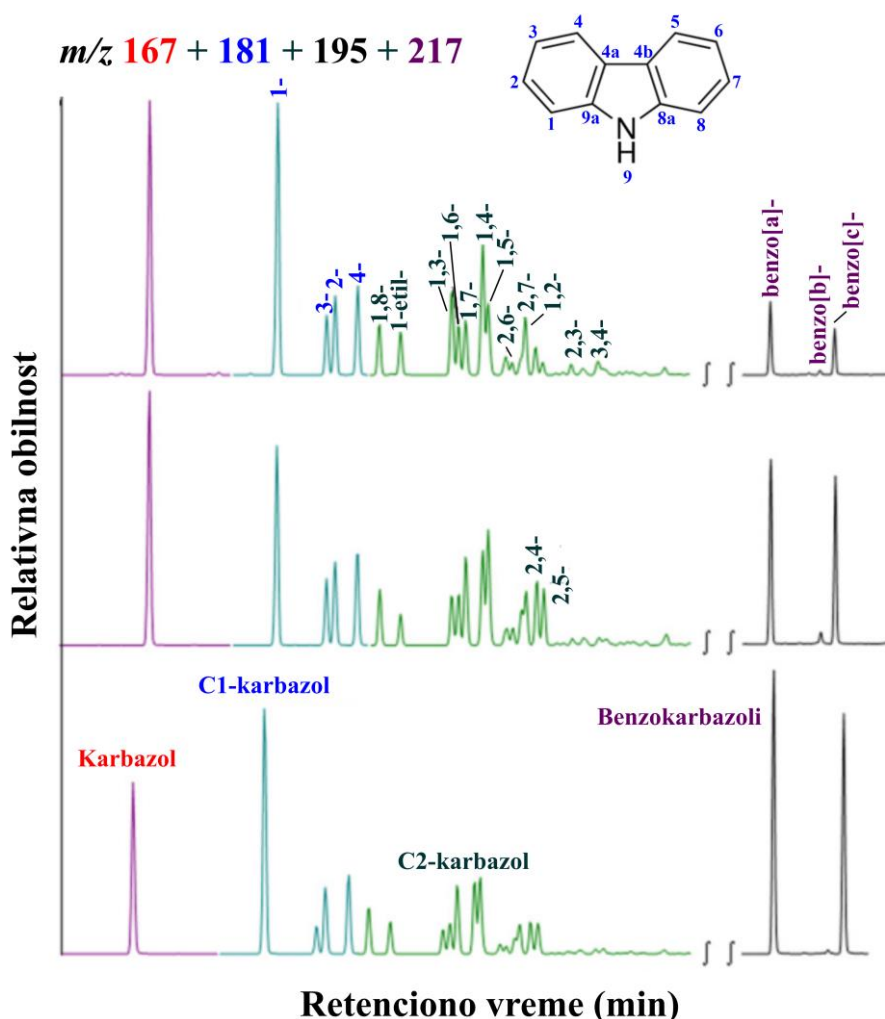
Karbazoli pripadaju grupi heterocikličnih jedinjenja sa azotom. Strukturna formula karbazola prikazana je na Slici 22.

⁹⁷ Euksični uslovi odlikuju anoksične sredine bogate sumporom.



Slika 22. Strukturna formula karbazola.

Procenjuje se da je više od 2/3 sadržaja organskog azota u naftama prisutno u obliku pirolskih jedinjenja, poput karbazola i njegovih derivata (Clegg *et al.*, 1997). Istraživanje Bennett *et al.* (2004) upućuje na algalno i bakterijsko poreklo karbazola u jezerskim sedimentima. Smatra se da nastaju tokom kondenzacionih reakcija proteina i pigmenta (Clegg *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2008). Karbazoli se oslobađaju iz kerogena, asfaltena ili smola tokom katageneze. U geološkim uzorcima identifikovani su karbazol, metilkarbazoli, dimetilkarbazoli i benzokarbazoli (Slika 23).



Slika 23. GC-MS hromatogram karbazola, C1 (metil) karbazola, C2 (dimetil) karbazola i benzokarbazola u aromatičnoj frakciji bitumena. Preuzeto i adaptirano iz Zhang *et al.* (2008).

Specifični organsko-geohemijski parametri zasnovani na prisustvu karbazola imaju široku primenu u geološkim istraživanjima. Karbazoli se mogu koristiti kao izvorni i maturacioni parametri,

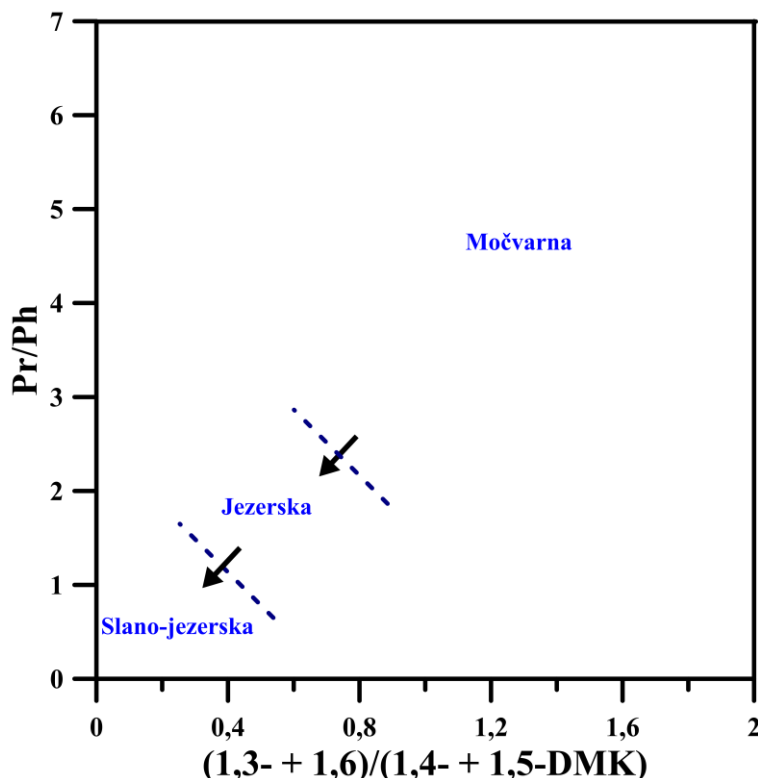
indikator paleosaliniteta sredine sedimentacije, migracije i indikator stepena biodegradacije (Clegg *et al.*, 1997; Clegg *et al.*, 1998; Luofu, 1998, Zhang *et al.*, 2008; Bechtel *et al.*, 2013; Song *et al.*, 2016).

Istraživanje Clegg *et al.* (1997) je predložilo primenu metilkarbazola ili njihovih odnosa kao parametre za procenu porekla OS. Na primer, značajnije prisustvo 1-metilkarbazola se povezuje sa zajednicama krečnjačkih algi (Clegg *et al.*, 1997; Clegg *et al.*, 1998).

Pored navedenog, studije Clegg *et al.* (1997) i Clegg *et al.* (1998) su ustanovile da se sa porastom maturacije OS povećava sadržaj karbazola, ukazujući da su sadržaji karbazola i metilkarbazola viši u sirovoj nafti nego u bitumenu izvorne stene. Maturacioni indikator, poput odnosa 3-/4-metilkarbazola ili suma 2- + 3-metilkarbazola pokazuju generalan trend rasta vrednosti sa povećanjem zrelosti OS, dok je suprotno uočeno primenom odnosa 4-/1-metilkarbazola (Clegg *et al.*, 1997; Clegg *et al.*, 1998). Pored pomenutih maturacionih indikatora, potencijalno se mogu primeniti i sledeći odnosi: 2-/((2- + 3-)-metilkarbazol, 3-/((3- + 4-)-metilkarbazol i 4-/((4-metilkarbazol + karbazol).

Indikator procene paleosaliniteta sredine zasnovan je na raspodeli i relativnoj obilnosti dimetilkarbazola, na osnovu kojih je izveden odnos $(1,3- + 1,6-)/(1,4- + 1,5-)$ dimetilkarbazol (Zhang *et al.*, 2008).

Zhang *et al.* (2008) su ukazali da izraženije prisustvo izomera dimetilkarbazola koji poseduju metil grupu na položajima C-4 ili C-5 odražavaju slane, dok izomeri sa metil grupom na položaju C-3 i C-6 odlikuju slatkovodne i močvarne paleosredine. Za slane paleosredine, vrednosti ovog parametra se kreću između 0,35–0,66, za močvarne paleosredine vrednosti su znatno više, dok su za slatkovodne paleosredine sedimentacije vrednosti između onih za slane i močvarne paleosredine. Na osnovu navedenog, Zhang *et al.* (2008) su predložili dijagram zavisnosti odnosa Pr/Ph sa $(1,3- + 1,6-)/(1,4- + 1,5-)$ dimetilkarbazol parametrom (Slika 24).



Slika 24. Dijagram procene saliniteta na osnovu zavisnosti $(1,3- + 1,6-)/(1,4- + 1,5-)$ dimetilkarbazol parametra i Pr/Ph odnosa. Preuzeto i adaptirano iz Zhang *et al.* (2008).

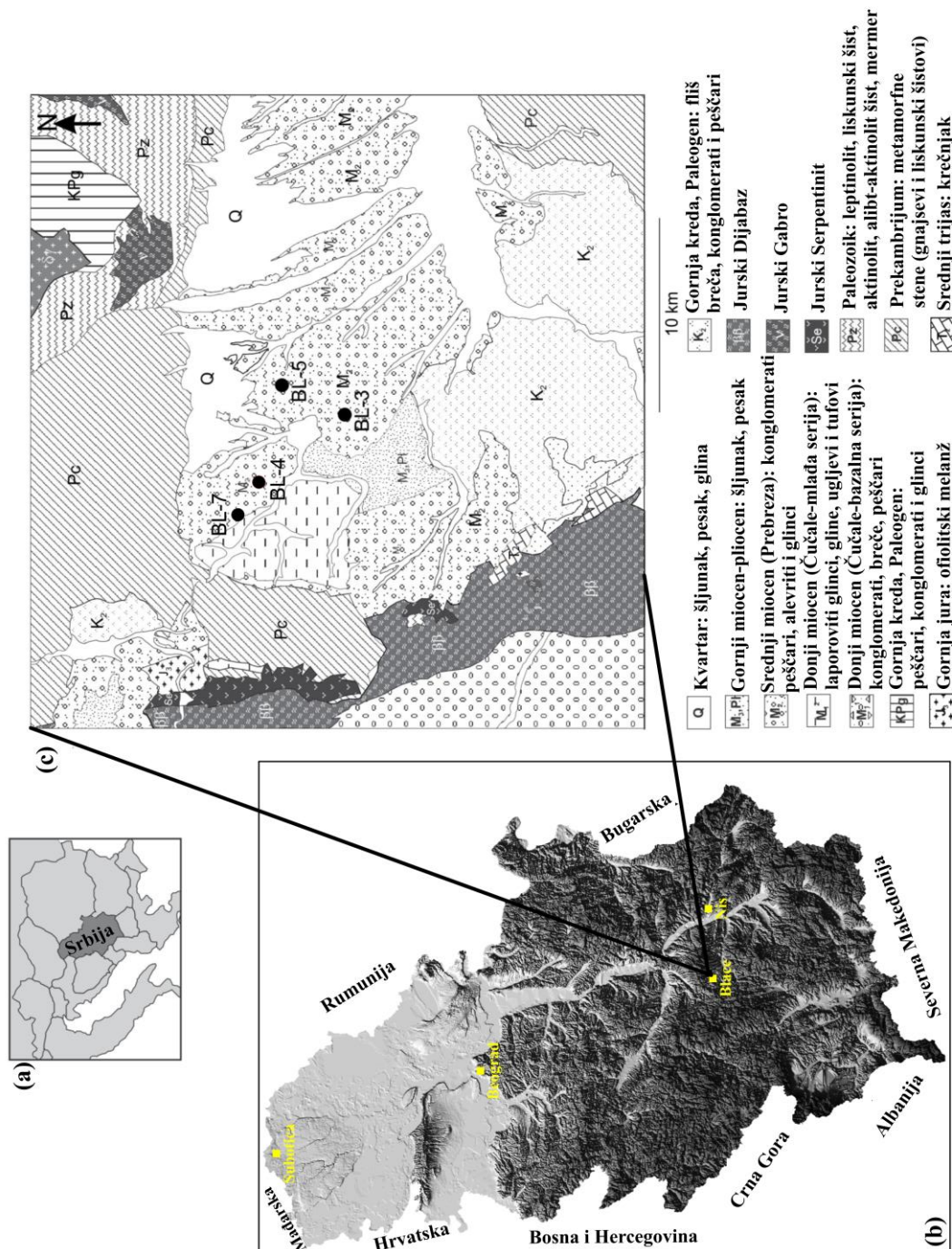
Jedno od najvažnijih hemijskih svojstava karbazola je njihova polarnost. Tokom migracije nafte, karbazoli mogu stupiti u kontakt sa pukotinskim sistemima, porama i okolinom, pri čemu dolazi do interakcije i mogućeg vezivanja karbazola za podlogu.

Ukoliko je podloga za koju se karbazoli vezuju polarna, njihov sadržaj u nafti će sa povećanjem migracionog puta opadati (Luofu, 1998). U cilju procene uticaja migracionog puta na sadržaj pojedinih karbazola, istraživanje *Bechtel et al. (2013)* je predložilo benzokarbazolni odnos (BKR), odnosno odnos benzo[a]karbazol/(benzo[a]karbazol + benzo[c]karbazol), čije vrednosti opadaju sa povećanjem migracionog puta. Osim navedenog, istraživanje *Song et al. (2016)* pratilo je promene u sadržaju pojedinih karbazola sa stepenom biodegradacije. Naime, studija je ustanovila da su karbazoli u naftama uglavnom otporni na biodegradaciju pri niskim ili umerenim nivoima biodegradacije, dok je suprotno primećeno pri višem nivou biodegradacije. S obzirom da benzokarbazoli imaju veći broj aromatičnih prstenova u odnosu na metilkarbazole, njihova otpornost ka biodegradaciji je veća. U grupi benzokarbazola, najotporniji ka biodegradaciji je benzo[b]karbazol, a najpodložniji benzo[a]karbazol. S druge strane, 1- i 4-metilkarbazoli su manje podložni biodegradaciji u odnosu na 2- i 3-metilkarbazole. Za procenu stepena biodegradacije koriste se i odnosi $1/(2- + 3-)$ i $4-(2- + 3-)$ metilkarbazola, čije vrednosti rastu sa povećanjem stepena biodegradacije.

5. Geologija, tektonika, sedimentologija, stratigrafija i paleogeografija Topličkog basena

5.1. Geološke i tektonske karakteristike Topličkog basena

Toplički basen je smešten na južnom delu Pripanonskog basena, odnosno na području južne Srbije, i zauzima površinu od oko 200 km² (Slike 17 i 25).



Slika 25. (a, b) Pozicija Topličkog basena, (c) uprošćena geološka karta prostora Topličkog basena sa markiranim istražnim bušotinama (BL3, BL4, BL5 i BL7). Preuzeto i adaptirano na osnovu sekcija K34-18, K34-19, K34-30 i K34-31, <http://geoliss.mre.gov.rs/OGK/RasterSrbija/>.

Basen je izduženog oblika i prostire se u pravcima istok–zapad, osa pružanja je oko 30 km, i sever–jug, osa pružanja je oko 10 km. Odlikuje ga raznovrsna jezerska sredina sedimentacije, koju karakteriše velika brzina subsidencije⁹⁸ (Malešević et al., 1974; Dimitrijević, 2000; Obradović i Vasić, 2007; Spahić et al., 2023). Toplički basen je morfološki dobro izražena strukturna jedinica⁹⁹ smeštena između nekoliko planinskih masiva, planine Jastrebac na severu, Kopaonika na zapadu, Pasjače i Vidojevice na jugoistoku (Divljan, 1979; Spahić, 2006; Marović et al., 2007a). Basen je na svojoj istočnoj ivici povezan sa Niško-dobričkim neogenim basenom, i ispunjen je uglavnom neogenim sedimentima nataloženim na mnogo starijim gnajsevima¹⁰⁰ Srpsko-makedonske mase. Toplički basen je neogene starosti, a na **Slici 25** prikazane su geološke formacije koje ga okružuju. Vulkanoklastični materijal najverovatnije vodi poreklo od Magmatskog kompleksa Lece, čija je aktivnost otpočela u gornjem oligocenu, a pratila je i razvoj donje- i srednjemiocenskih formacija (Malešević et al., 1974; Dragić et al., 2014).

Područje Topličkog basena i njegova okolina predstavlja izuzetno složenu nekadašnju Paleotetisku marginu (Marović et al., 2007a; Schmid et al., 2008; Erak et al., 2017; Spahić i Gaudenii, 2019; Spahić, 2022b). Ekstenzione deformacije¹⁰¹ tokom miocena pokrenule su paleogeografsku reorganizaciju srednje-evropskog i peripanonskog prostora. Područje srednje i jugoistočne Evrope bilo je ispunjeno uglavnom slatkovodnim i brakičnim sistemima neogena (Mandić et al., 2011, Mandić et al., 2019a; Rundić et al., 2013; Rundić et al., 2022).

Drugim rečima, složena geodinamička evolucija mezozoika i okruženje kompresionog tipa¹⁰² su rezultirali reaktiviranjem reversnih raseda¹⁰³, koji su proizveli uglavnom normalne rasede¹⁰⁴ malog ugla, uključujući i neke transkurentne rasede¹⁰⁵ (Tari i Pamić, 1998; Marović et al., 2001; Marović et al., 2007a; Balázs et al., 2016; Tari et al., 2021; Bartha et al., 2022). U isto vreme, Jastrebačka doma¹⁰⁶ i neogeni metamorfni kompleks, su inicirali ekstenziono izdizanje kore, ekshumirajući¹⁰⁷ duboke stene duž istanjene kore (Fügenschuh i Schmid, 2005; Marović et al., 2007b; Marović et al., 2007c; Balázs et al., 2016; Menant et al., 2016; Erak et al., 2017; Tari et al., 2020; Fodor et al., 2021). Blizina kompleksa jezgra u nastajanju ukazuje na to da su intenzivno rastezanje

⁹⁸ Termin subsidencija označava vertikalno tonjenje jedne oblasti površine Zemlje u odnosu na referentnu ravan (Trivić et al., 2011).

⁹⁹ Morfologija geološke jedinice omogućava karakterizaciju oblika, odnosno morfološkog odraza geoloških jedinica u prostoru, i obuhvata generalne morfološke karakteristike ispitivane geološke jedinice (pogledati poglavlje 3.1.; Trivić et al., 2011).

¹⁰⁰ Gnajs predstavlja škriljavu metamorfnu stenu koja se pretežno sastoji iz feldspata, liskuna i kvarca (Trivić et al., 2011).

¹⁰¹ Ekstenzija podrazumeva tektonski proces delovanja sila tenzije na litosferu pri čemu se formiraju različiti ekstenzioni tektonski oblici (Trivić et al., 2011).

¹⁰² Okruženje kompresionog tipa nastaje delovanjem sile kompresije na litosferu tokom tektonskih ciklusa (Trivić et al., 2011).

¹⁰³ Reversni rased je rased kod kojeg se povlatni blok kretao relativno naviše u odnosu na podinski blok (Trivić et al., 2011). Reaktiviranje reversnog raseda kao posledica ekstenzionih deformacija se naziva negativna inverzija (Peters et al., 2012).

¹⁰⁴ Normalan rased je rased kod kojeg se povlatni blok kretao relativno naniže (Trivić et al., 2011).

¹⁰⁵ Transkurentan rased je rased kod kojeg se rasedni blokovi kreću na levu ili desnu stranu paralelno horizontalnoj lineaciji (Trivić et al., 2011).

¹⁰⁶ Doma ili breg predstavlja geomorfološko telo konkavnog oblika nastalo usled tektonskih procesa (Trivić et al., 2011).

¹⁰⁷ Ekshumacija podrazumeva tektonski proces koji uključuje izdizanje i eroziju. Ovim procesom stene, koje su prvobitno bile u dubini zemlje, se iznose na površinu (Trivić et al., 2011).

kore i stanjivanje litosfere verovatno preoblikovali ceo region Toplice, posebno tokom miocena (Balázs *et al.*, 2021).

Početak Eoalpskog ekstenzionog stadijuma¹⁰⁸ duboko je uticao na Srpsko-makedonske gnajseve, sve do reke Dunav, tako stvarajući veliki prostor za taloženje nekoliko kontinentalnih basena (Marović *et al.*, 2007a). Neogeni Toplički basen je skoro u potpunosti razvijen na vrhu kristalnih stena koje pripadaju donjepaleozojskoj Srpsko-makedonskoj jedinici (Marović *et al.*, 2007a; Marović *et al.*, 2007b; Erak *et al.*, 2017). Longitudinalni rasedi¹⁰⁹ imaju pravac prostiranja sever–jug (Marović *et al.*, 2007a; Spahić, 2022b; Spahić i Gaudenyi, 2022).

Različiti faktori uticali su na tok sedimentacije u Topličkom basenu, uključujući višefaznu reaktivaciju raseda (Balázs *et al.*, 2018). Pored složene sedimentološke superpozicije¹¹⁰, ekstenziono izdizanje kompleksa jezgra Jastrepca, pozicioniranog severno od Topličkog basena, kontroliše litofacijalno razviće (Erak *et al.*, 2017).

5.1.1. Tektonska dešavanja u neogenu

Regionalna tektonska dešavanja koja su direktno ili indirektno uticala na formiranje Topličkog basena, kao i ostalih neogenih basena Srbije, počinju u gornjoj kredi–paleogenu. Kolizija¹¹¹ Jadranske mikroploče sa Evroazijskim predgorijem, rezultuju nastankom pojasa nabora i navlaka. Ovu epohu obeležava koegzistencija kompresione tektonike i ostataka južnog dela Paratetisa u Srbiji.

Kao posledica javlja se zadebljanje kontinentalne kore i stvaranje orogenog pojasa¹¹², Dinaridi i Helenidi sa jedne i Karpato-balkanidi sa druge strane. Ova dva orogena pojasa razdvaja Vardarska zona Neotetisa. Zatvaranje Neotetiskog okeana se odigrava krajem jure i početkom krede. Krajem oligocena, odvija se formiranje tektonskih rovova sa brojnim depresijama i horstovima¹¹³.

Ovu epohu odlikuje ekstenziona plutonska aktivnost¹¹⁴, formiranje raseda malog ugla i zona smicanja¹¹⁵ (Fodor *et al.*, 2021).

U Srbiji, južno od Save i Dunava, a na obodima Panonskog basena, nastaju neogeni subbaseni. Jedan od najznačajnijih je Moravski basen. Tokom glavne faze otvaranja Panonskog basena prestaje kontakt sa okolnim okeanima i počinje faza stvaranja većeg broja basena, među njima i Topličkog, koje zapunjavaju slatkovodni sedimenti. U nekim delovima basena debljina ovih sedimenata je i do 1500 m (Marović *et al.*, 2002). Ekstenzija Panonskog basena počinje najverovatnije u otnangu ili karpatu. Ovi procesi vode ka istanjivanju litosfere ne samo u Panonskom basenu, u Moravskom basenu i na periferiji Topličkog basena, tačnije između kontinentalnih Dinarida na zapadu i Karpato-balkanida na istoku. Na području Srbije, Zemljina kora je istanjena u zoni Moravskog rova (Slika 26; Glavatović, 1989; Starčević i Đorđević, 1997). Debljina kore u zoni Moravskog rova kreće se od 27–33 km, u Dinaridima >35 km, a u Karpato-balkanidima >32 km.

¹⁰⁸ Stadijum ekstenzionih deformacija Alpa tokom gornjeg mezozoika (Moore i Fairbridge, 1997).

¹⁰⁹ Longitudinalni rasedi su rasedi koji se pružaju paralelno sa pružanjem regionalne strukture (Trivić *et al.*, 2011).

¹¹⁰ Superpozicija se odnosi na starost geološke jedinice koja je određena na osnovu konstantnog položaja i redosleda jedinica na različitim profilima (Trivić *et al.*, 2011).

¹¹¹ Kolizija podrazumeva sudaranje jedne tektonske ploče o drugu (Trivić *et al.*, 2011).

¹¹² Orogeni pojas predstavlja linearnu strukturu Zemljine kore koja je nastala tektonskim procesom deformisanja i izdizanja stenskog materijala u toku formiranja planinskog lanca (Trivić *et al.*, 2011).

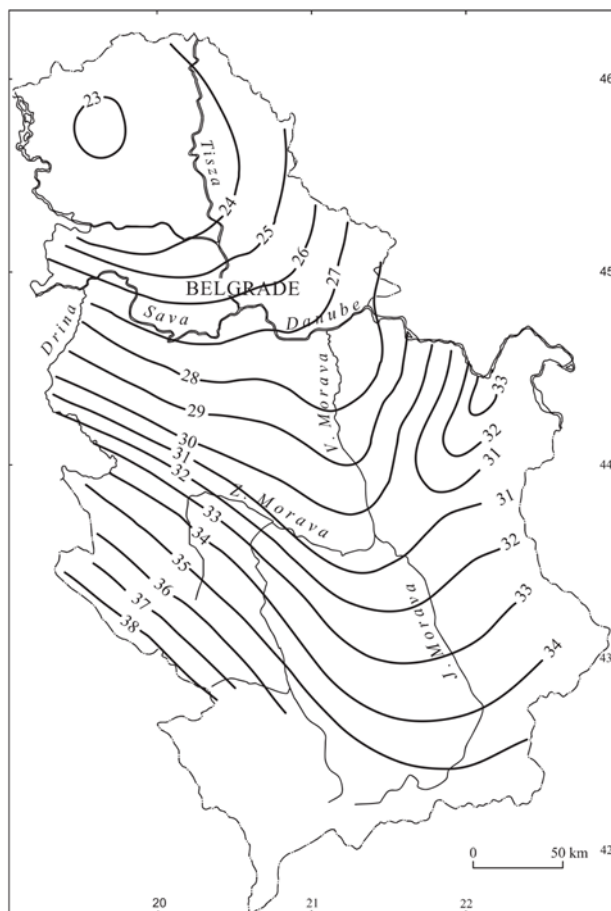
¹¹³ Horst predstavlja pozitivnu topografsku strukturu koja nastaje usled tenzije i ekstenzije Zemljine kore (Trivić *et al.*, 2011).

¹¹⁴ Proces podrazumeva obrazovanje dubokih magmatskih formacija usled tektonskih procesa (Trivić *et al.*, 2011).

¹¹⁵ Zona smicanja označava deo stene visokog stepena deformacije, koji je okružen nedeformisanim delom stene ili znatno slabije deformisanim delom stene (Trivić *et al.*, 2011).

Šire područje Toplice karakteriše uzvišeni kompleks Jastrebačkog jezgra (oko 2500 m) , koji se sastoji od skupa neoproterozojsko–donjepaleozojskih kristalnih i mezozojskih sedimentnih stena. Jastrebačku domu okružuju tri neogena basena, Kruševački, Toplički i Niški (Marović *et al.*, 2007b; Erak *et al.*, 2017; Spahić i Gaudenii, 2019; Spahić, 2022b). Ekshumacija i erozija dubokih stena Jastrebačke dome vode ka istanjenju, a samim tim i ka ekstenzionom izdizanju kore.

Sedimenti su u skladu sa današnjim granicama Topličko-blačkog grabena¹¹⁶, sa rasedima pravca isotok–zapad, severozapad i sever–jug. Planine Veliki i Mali Jastrebac podeljeni su glavnom zonom smicanja gornjekrednog doba, slično kontaktu Srpsko-makedonske i Supragetske jedinice (Erak *et al.*, 2017).



Slika 26. Debljina kore (km) na teritoriji Srbije (Marović *et al.*, 2002, na osnovu kompilacije od Glavatović, 1989; Starčević i Đorđević, 1997).

5.2. Sedimentologija

Neogeni sedimenti Topličkog basena su raščlanjeni na četiri litofacijalne jedinice¹¹⁷ prema osnovnoj geološkoj karti (OGK) za list Kuršumlija (Vasić, 2014):

1. Čučalska bazalna jedinica,
2. Čučalska ugljonosno-pelitsko-tufogena jedinica,
3. Prebreška klastična jedinica,

¹¹⁶ Graben podrazumeva pozitivnu topografsku strukturu ograničenu sistemom paralelnih raseda (Trivić *et al.*, 2011).

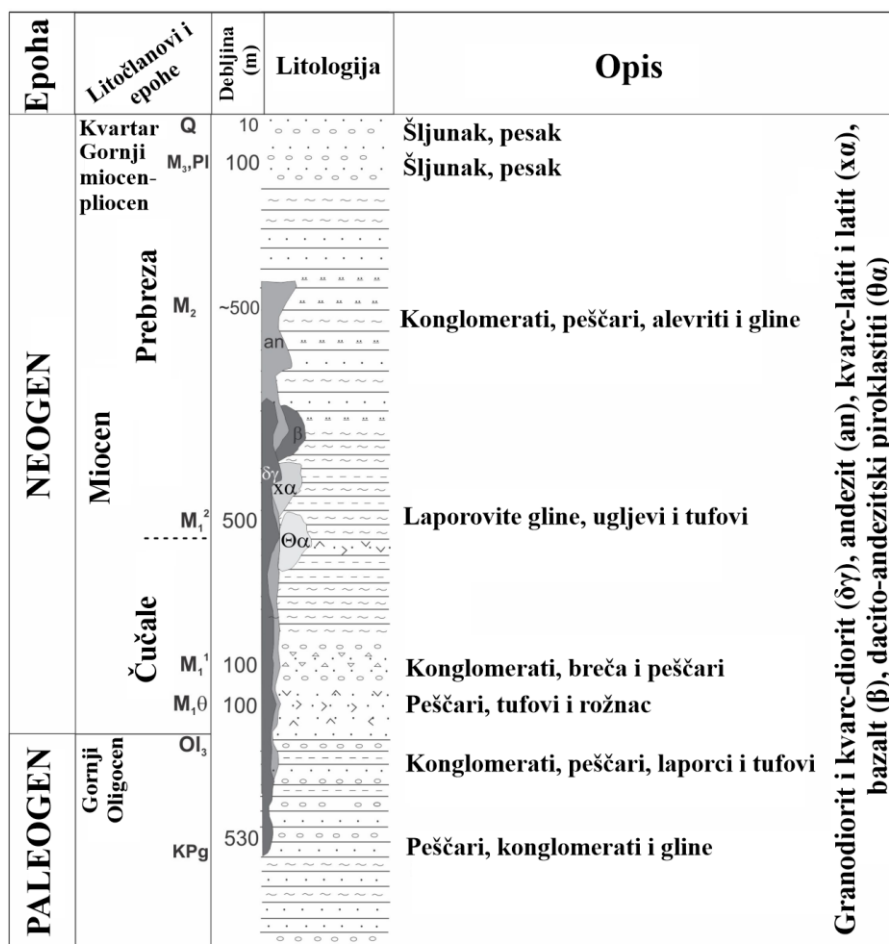
¹¹⁷ Litofacijalna jedinica predstavlja geološku jedinicu izdvojenu prema litološkim karakteristikama (Trivić *et al.*, 2011).

4. šljunkovito-peskovita jedinica.

U okviru Prebreške klastične jedinice, izdvojeni su:

- pelitsko-glinoviti sedimenti,
- psamitski, delimično glinoviti sedimenti,
- psamitski sedimenti.

Generalizovan litostratigrafski stub ilustrovan je na **Slici 27**. Geološku građu Čučalske bazalne serije ($M_{1,2}$) čine konglomerati i breče, koji su formirani od kristalastih škriljaca krupnozrnih i srednjozrnih flišnih peščara, koji u gornjem delu ove jedinice prelaze u peščare i peskovite gline. Završetak Čučalske bazalne serije je predstavljen pretežno monmorionitskim glinama sa nešto ilita, debljine 30–100 m. Gline su mestimično prožete proslojcima uglja (*Vasić, 2014*).



Slika 27. Generalizovan litostratigrafski stub Topličkog basena tokom kenozoika (*Vasić, 2014; Burazer et al., 2021*).

U okviru Čučalske ugljonosno-pelitsko-tufogene jedinice ($M_{1,2}$) uočena su četiri litočlana¹¹⁸ ugalj, gline u neposrednoj povlati uglja, vulkanogeno-sedimentni i pelitsko-glinovito-karbonatni članovi. Ova litofacijalna jedinica je zahvatala prostor zapadnog dela Topličkog basena, preciznije sela Čučale, Sibnica, Đurovac i Rašica. Debljina jedinice je oko 500 m (*Vasić, 2014*).

¹¹⁸ Litočlan podrazumeva relativno homogen vertikalni ili lateralni deo geološke jedinice (*Trivić et al., 2011*).

Prebrešku klastičnu seriju ($M_{2,3}$) u osnovi čine tri litočlana pelitsko-glinoviti, psamitski, kao i delimično glinoviti i psamitski sedimenti. Razvoj ove jedinice počinje na osnovi žutih peskovitih i laporovitih glinaca Čučalske jedinice, koji se polagano obogaćuju frakcijama peska (Vasić, 2014).

U višim delovima ove jedinice izražena je kosa laminacija u kojoj dolazi do smene peskovitih i laporovitih glinaca sa psamitima zeleno-plave boje, koje u osnovi čine liskunoviti peščari sa konglomeratnim pločama, slabo vezani peščari i jako vezani peskoviti glinci, uz izostajanje karbonatne komponente. Debljina jedinice je oko 450 m.

Pelitsko glinovite sedimente ($^1M_{2,3}$) izgrađuju horizontalno laminirani fino-zrni klastiti sa značajnim udelom teške mineralne frakcije i analcima. Gline su hidroliskunskog tipa. Završni nivoi ove jedinice predstavljeni su laporovitim i peskovitim glincima. Debljina paketa je oko 350 m. Formiranje ove jedinice je detektovano u središnjem i istočnom delu basena (Vasić, 2014).

Psamitske, delimično glinovite sedimente ($^2M_{2,3}$), debljine 80–120 m, u osnovi čine srednjozrni do sitnozrni glinovito-gvoždjeviti peščari (grauvaka), ponekad slabo vezan, sa visokim sadržajem fragmenata stena i minerala koji se formiraju kao rezultat njihovog razaranja. Završni deo ovog litočlana odlikuje period oplićavanja uz ponovnu pojavu slojeva uglja oko kojih je zapaženo prisustvo peščara sa kalcitskim cementom. Ovi peščari sadrže proslojke konglomerata, alevrolita i glinaca. Formiranje ove jedinice je takođe detektovano u središnjem i istočnom delu basena (Vasić, 2014).

Neposredno nakon formiranja ugljenog sloja odigrava se sedimentacija psamita u okviru jedinice psamitskih sedimenata ($^3M_{2,3}$) na severnom i jugozapadnom delu Topličkog basena. Debljina jedinice se kreće između 80–120 m. Na severnom delu, ovi sedimenti su predstavljeni žutim peskovitim glinama i žutim sivkastim peskovima sa proslojcima šljunkova i breča, dok jugozapadni deo odlikuju različiti varijeteti poput slabo vezanih konglomerata, crvene gline sa krečnjačkim konkrecijama, peskovite gline, laporci, peskovi i šljunkovi (Vasić, 2014).

Šljunkovito-peskovita litofacijalna jedinica (M,P1) otkrivena je u okolini Blaca i južno od njega. Debljina ove jedinice je oko 100 m. U pojedinim delovima ovu jedinicu karakteriše prisustvo čistih kvarcnih šljunkova (Vasić, 2014).

5.3. Stratigrafija

Određivanje starosti sedimenata Topličkog basena zasnovano je na sedimentološkim korelacijama sa slatkovodnim ekvivalentima, posebno srednjeg miocena, u okviru prethodnih istraživanja i oskudnom prisustvu paleontološkog materijala. Konstantovano je prisustvo *Mediocypris sp.* na dubini od 409 m u okviru istražne bušotine BL5 koje se povezuje sa srednjemiocenskom epohom, približnije baden (Krstić et al., 2012). Ranije istraživanje, Pavlović (1969), ustanovilo je prisustvo *Dinotherium aff. giganteum* i *Mastodon angustidens* na oko 150 m u bušotinama BL3 i BL5, koje se takođe dovodi u vezu sa srednjemiocenskom epohom, približnije sarmatom. Na osnovu ovih podataka, pretpostavlja se da je Čučalska litostratigrafska jedinica formirana tokom donjeg miocena, približnije egenburg–karpata, a Prebreška litostratigrafska jedinica tokom srednjeg miocena, približnije baden–sarmata.

5.4. Osnovne paleogeografske karakteristike Srbije i osnovne geografske odrednice Topličkog basena

Prethodna istraživanja Ivanov et al. (2011) i Utescher et al. (2007a) pružila su pregled osnovnih paleogeografskih karakteristika teritorije današnje Srbije, ukazujući da je ovaj prostor pripadao jugoistočnom delu centralnog Paratetisa, nekadašnjeg epikontinentalnog mora čije postojanje je imalo značajan uticaj na paleoklimatske uslove Evroazije. Naime, dosadašnja istraživanja ističu da su Paratetis odlikovali marinski do brakični ili jezerski uslovi sredine taloženja, posebno tokom miocenske epohe. Ovakvi uslovi sedimentacije pogodovali su razvoju izražene stratifikacije vodenog stuba, kao i akumulaciji OS u sedimentima. Prema uvidima Kováč et al. (2007), Piller et al. (2007), Utescher et al. (2007a), Utescher et al. (2007b) i Ivanov et al. (2011), miocensku epohu centralnog

Paratetisa su karakterisali uglavnom topli i humidni do semi-humidni paleoklimatski uslovi, što se takođe odražavalo kroz prisustvo određenih biljnih taksona. Štaviše, paleovegetaciju donjeg miocena odlikovalo je mešovito prisustvo golosemenica i skrivenosemenica ¹¹⁹, dok su skrivenosemenice bile predominantni vegetacioni element srednjeg miocena, posebno badena), što je odgovaralo trendu srednjemiocenskog klimatskog optimuma. Srednjemiocenski klimatski optimum predstavlja period otopljanja koje odlikuje značajnije povećanje koncentracije ugljen-dioksida u atmosferi i smanjivanje obima Arktičke ledene ploče (*Böhme, 2003; Foster et al., 2012*). Reljef istraživanog područja, na kom se nalazi i Toplički basena, je brdsko-planinskog tipa i nalazi se u južnom delu Srbije, između nekoliko planinskih masiva: Jastrebačkog na severu, Kopaoničkog na zapadu, Pasjačkog i Vidojevičkog na jugoistoku (*Marović et al., 2007b*). Nadmorska visina terena se kreće između 350–1500 m. Prema podacima Republičkog Hidrometeorološkog Zavoda Srbije (*RS RHMZ*), srednja godišnja temperatura ovog prostora je oko 12 °C, dok srednja godišnja količina padavina varira između 650–750 mm.

¹¹⁹ Golosemenice ili *Gymnospermae*, odnosno skrivenosemenice ili *Angiospermae*.

6. Plan i cilj istraživanja

U okviru ove doktorske disertacije, urađena je organska i neorganska geohemijska karakterizacija odabranih neogenih sedimenata iz Topličkog basena. Praćenje uticaja paleoslova sredine taloženja na raspodelu i relativnu obilnost pojedinih zasićenih i aromatičnih ugljovodonika neogenih sedimenata Topličkog basena, ujedno i osnovni cilj ove doktorske disertacije, omogućeno je analizom i interpretacijom geohemijskih, sedimentoloških, petroloških i mineraloških rezultata. Specifični organsko-geohemijski parametri, izračunati na osnovu raspodele i relativne obilnosti zasićenih i aromatičnih ugljovodonika, su korišćeni za procenu redoks i klimatskih uslova, saliniteta i uticaja vulkanizma na sredinu sedimentacije. Podaci dobijeni iz neorganske geohemije, sedimentologije, petrografije i mineralogije, omogućili su temeljnije i potpunije tumačenje toka sedimentacije i transformacije OS.

Ukupno je analizirano 105 odabranih sedimentnih stena iz četiri istražne bušotine, bušotine BL4 i BL7 — severozapadni deo Topličkog basena, odnosno BL3 i BL5 — centralni deo Topličkog basena. Ispitivani sedimenti su uzorkovani sa različitih dubina, u slučaju bušotine BL3 između 113 i 637 m, bušotine BL4 između 15 i 606 m, bušotine BL5 između 209 i 507 m i BL7 između 72 i 1000 m. U svrhu ispunjavanja zadatih ciljeva, istraživanje je obuhvatilo analizu neorganskog i organskog dela ispitivanih sedimenata. Neorganski deo sedimenata analiziran je primenom optičkih metoda, rendgenske difraktometrije, rendgenske fluorescentne spektroskopije, indukovane kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom, skenirajuće elektronske mikroskopije, kompleksometrijske analize sadržaja kalcijuma i magnezijuma. Analiza organskog dela sedimenata obuhvatala je ispitivanja nerastvornog i rastvornog dela OS, odnosno kerogena i bitumena. Ispitivanje kerogena uključivalo je primenu petrografije, analize palinofacija i Rok-Eval pirolize. S druge strane, karakterizacija bitumena podrazumevala je primenu ekstrakcije po Soksletu, potom izolovanje zasićene i aromatične frakcije hromatografijom na koloni, i na kraju analizu dobijenih frakcija gasnohromatografskom-masenospektrometrijskom metodom.

Prvi cilj disertacije podrazumevao je određivanje strukturnih i teksturnih razlika između litofacijalnih jedinica na osnovu litoloških, sedimentoloških, petroloških i mineraloških karakteristika odabranih uzoraka iz vertikalnih profila bušotina BL3, BL4, BL5 i BL7. Na osnovu sadržaja minerala, makro- i mikroelemenata izvršena je i procena paleoklimatskih uslova.

Procena porekla, maturacije i tipa OS, kao i uslova sedimentacije, urađena je na osnovu sadržaja macerala i palinofacija, vrednosti indeksa refleksije vitrinita, kao i Rok Eval pirolize. Pored navedenog, Rok-Eval piroliza omogućila je procenu potencijala kerogena ka generisanju tečnih ili gasovitih ugljovodonika. Rok-Eval piroliza urađena je za sedimente bušotina BL3, BL5 i BL7.

Specifični organsko-geohemijski parametri upotrebljeni su u svrhu procene porekla i maturacije OS, odnosno uslova sredine taloženja. Parametri su izračunati na osnovu raspodele i relativne obilnosti zasićenih i aromatičnih ugljovodonika:

1. *n*-alkana (m/z 71 iz frakcije zasićenih ugljovodonika),
2. izoprenoida (m/z 183 iz frakcije zasićenih ugljovodonika),
3. sterena i sterana (m/z 215 i m/z 217 iz frakcije zasićenih ugljovodonika),
4. hopana (m/z 191 iz frakcije zasićenih ugljovodonika),
5. izoprenoidnih tiofena (m/z 98 i m/z 111 iz frakcije zasićenih ugljovodonika),
6. zasićenih di- i triterpenoida (m/z 109, m/z 123, m/z 218 i m/z 313 iz frakcije zasićenih ugljovodonika),
7. aromatičnih di- i triterpenoida (m/z 219, m/z 221, m/z 223, m/z 233, m/z 237, m/z 241 i m/z 274 iz frakcije aromatičnih ugljovodonika),

8. policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH, supstituisani i nesupstituisani, m/z 178 za fenantren, m/z 183 za kadalen, m/z 192 za metilfenantrene, m/z 202 za floranten i piren, m/z 206 za dimetilfenantrene, m/z 219 za reten, m/z 228 za benz[*a*]antracen, m/z 237 simonelit, m/z 252 za benzo[*e*]piren, benzo[*a*]piren i perilen, m/z 255 za dehidroabietan i m/z 276 za benzo[*ghi*]perilen iz frakcije aromatičnih ugljovodonika),

9. izoreniratana (m/z 133 iz frakcije aromatičnih ugljovodonika),

10. δ -, β -, γ - i α -alkil izomera hromana (m/z 121, m/z 135 i m/z 149 iz frakcije aromatičnih ugljovodonika),

11. metil- i dimetil karbazola (m/z 181 i m/z 195 iz frakcije aromatičnih ugljovodonika).

Izračunavanje organsko-geohemijskih parametara zasnovano je na kvantifikaciji jedinjenja integracijom površine pikova u jonskim hromatogramima. Jedino je integracija površine pika β -karotana urađena u hromatogramu ukupne jonske struje (TIC — Total Ion Current).

7. Eksperimentalni deo

Odabir uzoraka za potrebu ovog istraživanja je izvršen na osnovu promena u strukturi, makro- i mikroskopskih litoloških karakteristika utvrđenih mikroskopijom. Za potrebe većine analiza (petrografskih) opisanih u nastavku teksta, uzorci sirovih sedimentata su usitnjeni pomoću mlina, a zatim prosejani na situ do veličine čestica od 63 μm . Određivanje maceralnog sastava i indeksa refleksije vitrinita, kao i analiza palinofacija, zahtevala je drugačiji postupak pripreme uzorka, koji će biti detaljno opisan u nastavku.

7.1. Optička ispitivanja

Optička ispitivanja uzoraka sprovedena su na Katedri za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Uzorci vezanih, poluvezanih i nevezanih sedimentnih stena optički su ispitivani korišćenjem polarizacionog mikroskopa za propuštenu svetlost, tip LEICA DMLSP, koji je povezan sa kamerom LEICA DFC290HD preko programa LAS V4.1 i binokularne lupe LEICA EZ4D.

7.2. Rendgenska difraktometrija praha (XRD)

U okviru ove disertacije određen je kvalitativni i kvantitativni sadržaj minerala za trideset i tri odabrana uzorka iz istražnih bušotina BL7 i BL4, na Katedri za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Analiza je obavljena na difraktometru za prah model Philips 1710 PW primenom $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ zračenja ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u intervalu $4\text{--}70^\circ 2\theta$, sa korakom zadržavanja od $0,02^\circ$ i vremenskom zadržkom od 1 s po koraku. Grafički prikaz difraktograma i obrađivanje rezultata kvantitativne mineraloške analize su odrađeni u FullProf kompjuterskom softveru (*Rodríguez-Carvajal, 1993*), prema principima Ritveldove metode utučnjavanja rendgenskih dijagrama (*Rietveld, 1969*).

7.3. Skenirajući elektronski mikroskop sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) rađena je na šest odabranih uzoraka bušotine BL4 u Laboratoriji za SEM, na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Korišćen je elektronski mikroskop tipa JEOL JSM-6610LV koji je povezan sa energo-disperzivnim spektrometrom tipa X-Max Large Area Analytical Silicon Drift (Oxford) u uslovima visokog vakuuma. Uzorci moraju biti elektroprovodni. U te svrhe, površine poliranih preparata su prethodno naparene provodničkim slojem ugljenika ili zlata na neparivaču tipa BALTEC-SCD-005. Slike uzoraka dobijene su pomoću detektora za povratno-rasute elektrone (BSE), korišćenjem volframskog filameta kao izvora elektrona.

Postupak je sproveden sa radnim naponom od 20 kV. Za hemijske analize korišćen je energetski disperzivni spektrometar koji koristi interne i eksterne standarde. Interni standardi su softverski definisani. Al-albit, Na-albit, Si-albit, K-ortoklas, Mg-diopsid, Fe-standard, Ca-volastonit, Cr-hrom-oksidi, Ti-rutil, Mn-standard, elementarni mangan Mn, elementarni magnezijum Mg, S-pirit, Cl-halit, Zr-cirkon, P-apatit su korišćeni kao eksterni standardi. Rezultati su predstavljeni kao zbir sadržaja elemenata datih u masenim (masenih%) i atomskim (at.%) procentima, kasnije normalizovanih na 100 %. Granica detekcije sadržaja elementa je oko 0,1 %, što znači da ako je element odsutan u analitu, koncentracija elementa može biti ispod 0,1 %. Sadržaj lakih elemenata (sa atomskim brojevima 1–5, odnosno od H do B) nije meren, jer ovom metodom oni se ne mogu detektovati.

7.4. Rendgenska fluorescentna spektroskopija (XRF)

Metodom talasno disperzione rendgenske fluorescentne spektroskopije određen je kvalitativni i semi-kvantitativni sastav makro i mikro elemenata u osamdeset i pet uzoraka bušotina BL3, BL4, BL5 i BL7 na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Pre početka analize, higroskopna vlaga je uklonjena sušenjem ~4 g sedimenta na 105 °C. Nakon udaljavanja higroskopne vlage, uzorak se meša sa voskom za tabletiranje (u odnosu 85:15) u svrhu pripreme presovanih peleta. Smeša uzorka i voska se unosi u kalup koji se prenosi u hidrauličnu presu model Retsch PP25. U toku 5 min se na smešu primenjuje pritisak od 25 t, a kao rezultat dobijaju se stabilni presovani peleti prečnika 32 mm i visine oko 3 mm. Kvalitativna i semi-kvantitativna analiza odrađena je na instrumentu model ARL PERFORM'X Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer, koji detektuje elemente u rasponu od Be do Am. Rečni sediment *STSD-3 (1990)* je korišćen kao standard. Spektrometar čine 4200W Rh X-ray cev, gonoimetar, sistem od sedam optičkih kristala (AX03, AX09, AX16C, PET, GE111, LiF200, LiF220) i dva detektora, scintilacioni i proporcionalni brojač. Rezultati nestandardizovane semi-kvalitativne analize uzoraka prikazani su pomoću ARL UniQuant softvera (*OXSAS, 2013; UniQuant, 2015*). Rezultati kvalitativne analize su poslužili kao kontrola pri merenju elemenata koji su bliski granici detekcije instrumenta ili čije je merenje ometeno preklapanjima linija u spektru.

7.5. Kompleksometrijsko određivanje kalcijuma i magnezijuma

Određivanje sadržaja Ca^{2+} i Mg^{2+} se zasniva na primeni titracione metode sa 0,01 M rastvorom kompleksona (etilendiamintetrasirćetna kiselina — EDTA), uz dodatak puferskog rastvora ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$). Kompleksometrija je urađena za dvadeset i devet uzoraka bušotine BL4. Pre titracije, uzorci su razoreni korišćenjem 36 % HCl. Indikatori, mureksid za Ca^{2+} i eriohrom crno T za Mg^{2+} , su bili upotrebljeni tokom titracije. Rastvor kompleksona reaguje sa jonima Ca^{2+} i Mg^{2+} u molarnom odnosu 1:1. Na osnovu dobijenih rezultata određena je količina CaO i MgO koja odgovara sadržaju kalcita i dolomita u uzorku.

7.6. Indukovana kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)

Kvalitativni i kvantitativni sadržaj makro i mikroelemenata određen je metodom indukovane kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom u laboratoriji ALS Bor za osamdeset i pet ispitivanih uzoraka bušotina BL3, BL4, BL5 i BL7. Uzorci su tretirani smešom azotne i hlorovodonične kiseline (u odnosu 1:3, carska voda) a potom digestovani u mikrotalasnoj rerni tokom 45 min. Nakon digestije uzorci su procedeni, a potom razblaženi destilovanom dejonizovanom vodom i analizirani na ICP-MS, model ELAN 9000 PerkinElmer. Kvantitativna analiza podrazumevala je upotrebu nekoliko kalibracionih standarda koji sadrže elemente visoke čistoće u 2 % azotnoj kiselini. U cilju dobijanja pouzdanih rezultata kvantitativnom analizom, korišćeni su standardi jezerskih sedimenata (*LKSD-1, LKSD-3*).

7.7. Određivanje sadržaja organskog ugljenika, vodonika, azota i sumpora (elementarna analiza)

Elementarnom analizom je određen udeo ugljenika, vodonika, azota i sumpora u OS za osamdeset i pet uzoraka ispitivanih sedimenata bušotina BL3, BL4, BL5 i BL7. Priprema uzorka (~1 g sprasenog sedimenta) za elementarnu analizu podrazumevala je odstranjivanje vlage (sušenje uzorka na 105 °C) i neorganskog ugljenika, udaljavanjem karbonata i bikarbonata iz sedimenata dejstvom razblažene hlorovodonične kiseline ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:3$). Analiza je urađena na Katedri za organsku hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na instrumentu Vario EL III, CHNOS Elemental Analyzer, Elementar Analysen systeme GmbH, korišćenjem bitumenskog uglja kao standarda (*NCS FC 28009L, 2016*).

7.8. Rok-Eval (Rock-Eval) piroliza

Rok-Eval piroliza urađena je za sedamdeset sedimenata bušotina BL3, BL5 i BL7, na Naučno Tehnološkom Centru (NTC) u Novom Sadu. Priprema uzoraka podrazumevala je homogenizaciju, uklanjanje nečistoća i sušenje. Piroliza uzoraka je izvedena na Rok-Eval 6 (Rock-Eval 6) pirolizeru u tri faze: inicijalizacija, kontrolisana piroliza i oksidacija. Uzorak se postepeno zagrevao do temperature od 300 °C koja se održava 3 min u početnoj fazi inicijalizacije, u kojoj se udaljavaju slobodni ugljovodonici. U fazi kontrolisane pirolize, temperatura se postepeno povećavala brzinom od 25 °C/min na 650 °C u prisustvu azota. Poslednja faza podrazumevala je oksidaciju uzoraka u oksidacionoj komori do postizanja temperature od 850 °C, konstantnom brzinom od 20 °C/min u atmosferi čistog vazduha.

7.9. Maceralna analiza i određivanje indeksa refleksije vitrinita

Određivanje maceralnog sastava i ranga za trideset i jedan uzorak iz istražne bušotine BL 7 obavljen je na Katedri za ekonomsku geologiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Pripremljeni su polirani blokovi izrezani iz sirovih stena. Mikroskopska ispitivanja izvedena su na mikroskopu model Zeiss Axio Imager II povezanom sa Diskus-Fossil sistemom u reflektovanoj monohromatskoj vidljivoj i ultraljubičastoj svetlosti u imerzionom ulju prema utvrđenoj proceduri opisanoj u standardu *ISO 7404-3 (2009)*. Identifikacija macerala je izvršena prema utvrđenim standardima Međunarodnog Odbora za Ugljeve i Organsku Petrologiju (ICCP): vitriniti (*ICCP, 1998*), liptiniti (*Pickel et al., 2017*) i intertiniti (*ICCP, 2001*).

Mikroskop model Zeiss Axio Imager II povzanim sa Diskus-Fossil MPV sistemom upotrebljen je za određivanje indeksa refleksije vitrinita. Refleksije su izmerene u monohromatskoj svetlosti talasne dužine 546 nm uz upotrebu optičkih standarda sa refleksijom od 0,899% u imerzionom ulju prema proceduri opisanoj u standardu *ISO 7404-5 (2009)*.

7.10. Analiza palinofacija

Određivanje palinofacija za trinaest uzoraka iz istražne bušotine BL 7 obavljeno je na Institutu za geonauke Federalnog Univerziteta u Rio de Žaneiru prema utvrđenim procedurama za neoksidovanu OS od strane *Tyson (1995)*, *ISO 7404-2 (2009)* i *Mendonça Filho et al. (2011a)*. Mikroskopskom tehnikom u emitovanoj beloj i plavoj svetlosti izvršena je identifikacija i brojanje čestičnih grupa fitoklasta (PHY), amorfne organske materije (AOM), palinomorfa (PAL), kao i čvrstog bitumena prema *Tyson (1995)*, *Mendonça Filho et al. (2011a)* i *Mendonça Filho et al. (2012)*.

7.11. Izolovanje i organsko-geohemijska karakterizacija rastvorne organske supstance (bitumena)

Izolovanje rastvorne OS i organsko-geohemijska karakterizacija za osamdeset i tri odabranih uzoraka jezerskih sedimenata bušotina BL3, BL4, BL5 i BL7, podrazumevala je primenu metode ekstrakcije po Soksletu (Soxhlet) i gasnohromatografsko-masenospektrometrijske tehnike (GC-MS), koje su realizovane na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu (**Slika 28**). U cilju ekstrakcije bitumena, odmereno je ~20 g spraćenog sedimenta u čistu hiltzu, koja je potom prenetu u Soksletov nastavak. Bitumen je ekstrahovan azeotropnom smešom dihlormetana i metanola u odnosu 7,6:1 tokom 36 h u Soksletovom ekstraktoru. Osim azeotropne smeše, u destilacioni balon dodati su i komadi bakra radi uklanjanja sumpora tokom ekstrakcionog procesa. Nakon ekstrakcije, višak rastvarača je udaljen na rotacionom vakuum uparivaču, dok je ekstrakt (bitumen) kvantitativno prenešen u prethodno ustaljen vegeglas. Ostatak rastvarača udaljen je u struji vazduha u digestoru, nakon čega je vegeglas sa ekstraktom meren do konstantne mase.

Iz bitumena izolovane su zasićena, aromatična i NSO (polarna frakcija koja sadrži smešu azotovih, sumpornih i kiseoničnih jedinjenja) frakcija postupkom hromatografije na koloni (**Slika**

28). U ovu svrhu korišćena je staklena kolona dužine oko 50 cm i prečnika oko 1 cm. Aktiviranje stacionarne faze (silika-gel SiO_2 i aluminijum-oksidi Al_2O_3 , na temperaturi 150–160 °C) prethodilo je formiranju hromatografskog stuba. Hromatografski stub formiran je nanošenjem stacionarne faze u proporciji 2,25 g silika-gela i 1,65 g aluminijum-oksida na 10 mg ekstrahovanog bitumena na staklenu kolonu u čijem dnu se nalazio komadić vate, koji je prethodno odmašćen u *n*-heksanu. Silika-gel se suspenduje u *n*-heksanu, dok se aluminijum-oksidi na kolonu nanosi suv. Nakon pripreme hromatografskog stuba, nanosi se uzorak rastvoren u maloj količini hloroforma. Eluiranje se vrši u tri faze: eluiranje zasićene frakcije *n*-heksanom (30 cm³ *n*-heksana/10 mg bitumena), zatim aromatične frakcije benzenom (38,5 cm³ benzena/10 mg bitumena), i na kraju NSO frakcije (50 cm³ smeše hloroform:metanol u odnosu 1:1/10 mg bitumena). Nakon eluiranja frakcija, višak rastvarača je uklonjen na rotacionom vakuum uaparivaču, a ostatak eluata je kvantitativno prenešen u prethodno ustaljene vijale. Ostatak rastvarača udaljen je u struji vazduha u digestoru, nakon čega su vijale sa ekstraktom merene do konstantne mase. U ovoj doktorskoj disertaciji analizirane su zasićena i aromatična frakcija.



Slika 28. Aparatura za izvođenje ekstrakcije po Sokskletu (**levo**) i hromatografija na koloni nakon izolovanja bitumena (**desno**).

Dobijene frakcije su se analizirale primenom gasnihromatografsko-masenospektrometrijske tehnike na gasnom hromatografu Agilent 7890A GC sa HP5-MS kapilarnom kolonom, dužine 30 m, prečnika 0,25 mm i debljine adsorpcionog filma 0,25 μm kroz koju je protok nosećeg gasa (helijum) podešen na 1,5 cm³/min povezanim sa Agilent 5975C monolitnim hiperboličnim kvadropolom i troosnim detektorom sa elektronskim pojačivačem (energija elektronske jonizacije 70 eV).

Kolona je zagrevana u temperaturnom intervalu 80–300 °C, brzinom od 2 °C/min. Temperatura od 300 °C je održavana 20 min, a zatim povećana brzinom od 10 °C/min na finalnu temperaturu od 310 °C, sa zadržkom od 1 min. Pre injektovanja, uzorci zasićene i aromatične frakcije su rastvoreni u *n*-heksanu (u proporciji 10 μl *n*-heksana na 1 mg frakcije). Nakon rastvaranja, uzorci su ručno injektirani u instrument. Analiza dobijenih hromatograma i masenih spektara zasićene i aromatične frakcije realizovana je pomoću softvera *MSD Productivity ChemStation Enhanced Data Analysis Software*, Agilent Technologies Inc. 2008. Identifikacija pojedinačnih pikova izvršena je poređenjem masenih spektara sa literaturnim podacima i podacima iz biblioteke masenih spektara NIST5a. Računanje organsko-geohemijskih parametara omogućeno je kvantifikacijom pojedinačnih jedinjenja metodom integracije površina pikova u hromatogramima ukupne jonske struje (TIC — Total Ion Current) ili odgovarajućim fragmentogramima jona.

8. Rezultati i diskusija

8.1. Jezerski sedimenti severozapadnog dela Topličkog basena (istražna bušotina BL-7)

8.1.1. Sedimentološke, litološke i mineraloške karakteristike

Prema sedimentološkim podacima, prostor severozapadnog dela Topličkog basena odlikuje litofacijalno razviće neogenih sedimenata koji pripadaju grubozrnim i srednjozrnim klastitima Prebreze, na intervalu dubine 0–10 m, i tufoznim, analcimiziranim i bituminoznim fino-zrnim klastitima Čučala, na intervalu dubine 10–1000 m. Grubozrni i srednjozrni klastiti Prebreze predstavljaju povlatu jedinici tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih klastita Čučala. Međutim, u okviru tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih klastita Čučala smatra se da je nabušena jedinica fino-zrnih klastita Prebreze, na intervalu dubine 72–539 m. Ispitivani sedimenti severozapadnog dela Topličkog basena pripadaju isključivo litološkoj jedinici tufozni, analcimizirani i bituminozni fino-zrni klastiti Čučala (Tabela 2 i Slika 29; Vasić, 2014).

Tabela 2. Spisak uzoraka, dubina i litološki opis ispitivanih uzoraka istražne bušotine BL7

Litološka jedinica	Uzorci	Dubina (m)	Litološki opis
Prebreza (srednji miocen)	BL7/3	72	Analcimiziran glinovito-alevritski tuf (tufit)
	BL7/5	114	Laminirani alevrit sa analcimiziranim tufoznim laminama
	BL7/6	140	Laminirani tufozni klastit (tufit)
	BL7/7	160	Tufozno-alevritski glinac sa analcimom (tufit)
	BL7/8	181	Tufozno-glinoviti alevrit (tufit)
	BL7/9	199	Laminirani alevrit sa laminama dolomitskih laporaca
	BL7/10	216	Karbonatni glinoviti alevrit
	BL7/12	248	Glinovito-tufozni alevrit (tufit)
	BL7/13	276	Glinovito-tufozni alevrit
	BL7/16	310	Analcimiziran tufit
	BL7/T**	364	Iscvetavanje tenardita
	BL7/19	375	Glinovito-tufozno-karbonatni alevrit (tufit) sa kalupima lako rastvornih soli
	BL7/20	396	Glinovito-karbonatni alevrit
	BL7/20C*	424	Sloj uglja
	BL7/22	446	Laminirani glinovito-laporoviti alevrit
	BL7/23	464	Alevrit
	BL7/24	495	Glinovito-tufozni alevrit
	BL7/25	517	Glinovito-tufozni alevrit
	BL7/26	526	Glinovito-tufozni alevrit (sulfidni)
BL7/27	539	Glinoviti alevrit	
Čučale (donji miocen)	BL7/31	603	Tufozno-karbonatni glinoviti alevrit
	BL7/32	621	Laminirani tuf (analcimiziran)
	BL7/33	644	Laminirani laporac (analcimiziran)
	BL7/36	689	Glinovito-tufozni alevrit (analcimiziran)
	BL7/37	708	Laminirani tufit (analcimiziran)
	BL7/38	712	Laminirani dolomitski laporac
	BL7/T**	724	Iscvetavanje tenardita
	BL7/39	734	Laminirani dolomitsko-alevritski glinac
	BL7/40	752	Analcimizirani tuf

Tabela 2. Nastavak

BL7/41	758	Laminirani karbonatno-alevritski glinac
BL7/42	764	Muskovitni pešćar-subarkoza
BL7/44	778	Laminirani glinovito-peskoviti alevrit
BL7/47	808	Pešćar-subarkoza
BL7/48	816	Glinovito-tufozni alevrit (analcimiziran)
BL7/49	821	Glinovito-tufozni alevrit (analcimiziran)
BL7/51	834	Alevritski glinac
BL7/53	863	Laporac
BL7/55	883	Alevritski glinac sa malo analcima
BL7/58	919	Alevritski glinac
BL7/59	933	Alevritski glinac
BL7/60	957	Alevritsko-tufozni glinac (analcimiziran)
BL7/62	973	Alevritsko-tufozni glinac
BL7/63	979	Dolomitski laporac
BL7/64	1000	Glinac

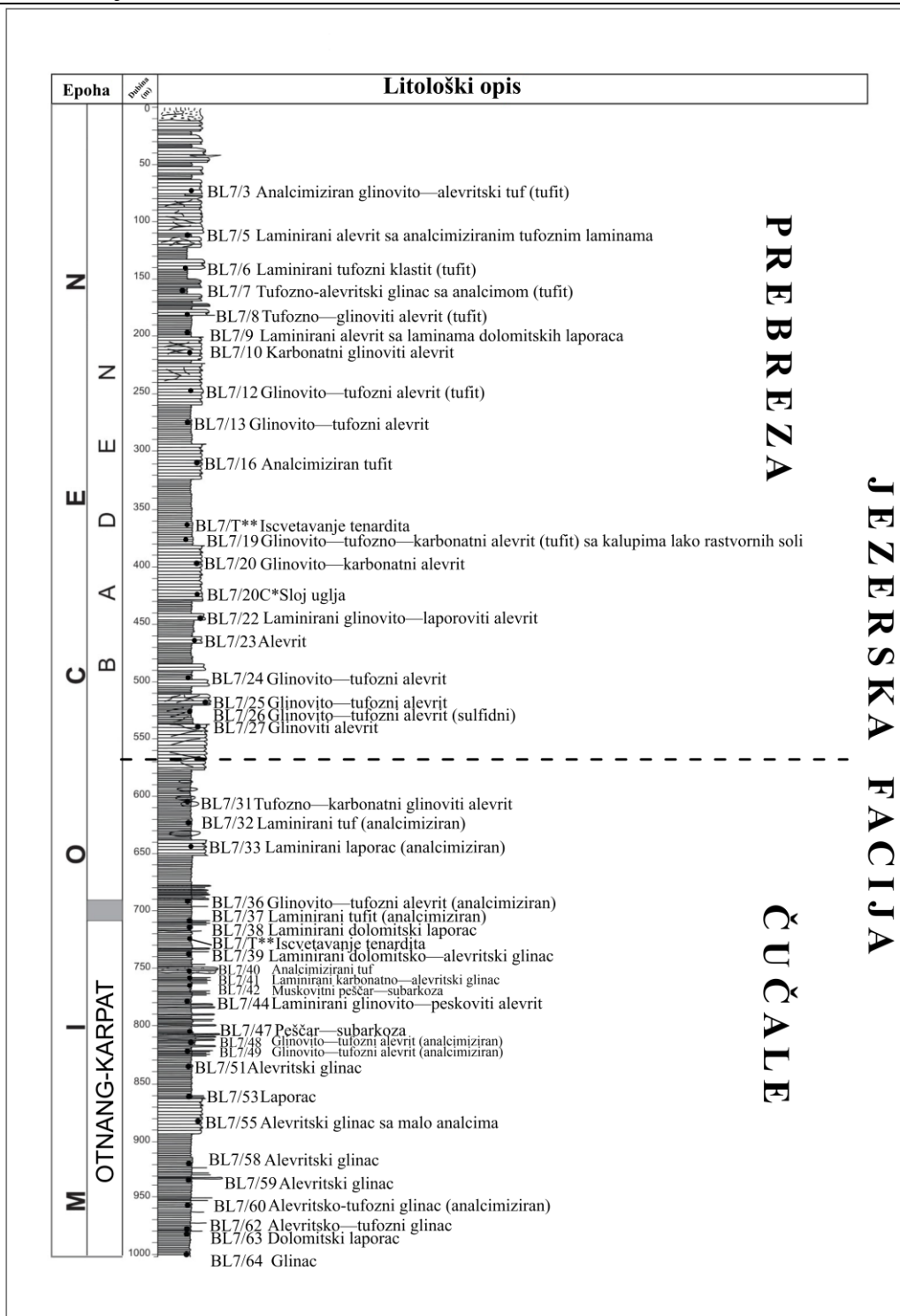
Legenda: *C — ugalj, ** T — tenardit.

U jedinici tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih klastita Čučala uočava se razviće jezerske facije. Stratigrafske odrednice Prebreških i Čučalskih sedimenata predstavljene su u okviru *poglavlja 5.3*. Litostratigrafski stub istražne bušotine BL7 ilustrovan je na **Slici 29**. Na osnovu preliminarnih makroskopskih karakteristika ispitivanih sedimenata, pretpostavlja se da je materijal predominantno unošen sa severo-zapadne i zapadne margine (pogledati *poglavlje 9; Vasić, 2014*).

U geološkoj građi tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih klastita Čučala severozapadnog dela Topličkog basena, dominiraju fino-zrni klastiti, a glavni litotipovi ove jedinice su alevriti i glinci sa svim njihovim prelazima, praćeni prisustvom peskovite i karbonatne komponente, kao i vulkanoklastita. Frakcije peska, karbonata ili vulkanoklastita mogu biti prateći ili dominantni petrološki elementi ispitivanih sedimentnih stena, formirajući nezavisne ili mešane stenske varijetete (**Slika 29**). Glavna teskturna osobenost ove jedinice je horizontalna laminacija, a lamine su različite debljine, boje, granulometrije i sastava (*Vasić, 2014*).

Na osnovu litoloških uvida (**Tabela 2** i **Slika 29**), donjemiocensku Čučalsku litološku jedinicu izgrađuju glinci, laporci, alevritski glinci i glinovito-tufozni alevriti, sa sporadičnim proslojcima OS, posebno na 708 i 712 m (**Slika 30b, d**). Na intervalu dubine, 747–754 m, nabušen je paket analcimiziranih tufova debljine 7 m, što je još jedan konkretan dokaz o kontinuiranim vulkanskim procesima tokom taloženja sedimenata u severozapadnom delu basena (pogledati *poglavlja 3.2.1. i 8.1.5.3*). Čučalsku litološku jedinicu odlikuju dolomitski laporaci na 712 i 979 m, pešćar (subarkoza) i muskovitni pešćar na 764 i 808 m, kao i pojava iscvetavanja tenardita na 724 m (**Tabela 2**). Iscvetavanje tenardita ukazuje na promene u uslovima paleosredine, o kojima će biti nešto više reči u nastavku teksta (*Herrero et al., 2015*).

Mineraloške analize upućuju da u sastavu donjemiocenskih Čučalskih sedimenata dominiraju kvarc (Q) i analcim (A) uz promenljiv sadržaj plagioklasa, liskuna, dolomita i hlorita (**Tabela 3**). Analcim ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se genetski vezuje za vulkanite, s obzirom na činjenicu da vodi poreklo od zeolita koji nastaje transformacijom vitroklastičnog materijala (**Slike 30 i 31; Do Campo et al., 2007**). Visoke vrednosti sadržaja glavnih neorganskih elemenata, MgO i CaO, odlikuju sedimente istaložene na 712 i 979 m (MgO ~ 6,05 i 5,10 %, CaO ~ 17,53 i 14,11 %, respektivno, **Tabela 4**), što je u skladu sa mineraloškim sastavom koji upućuje na povišen sadržaj dolomita u ovim sedimentima (65,00 i 72,00 %, respektivno, **Tabela 3, Slike 30b i 31**).

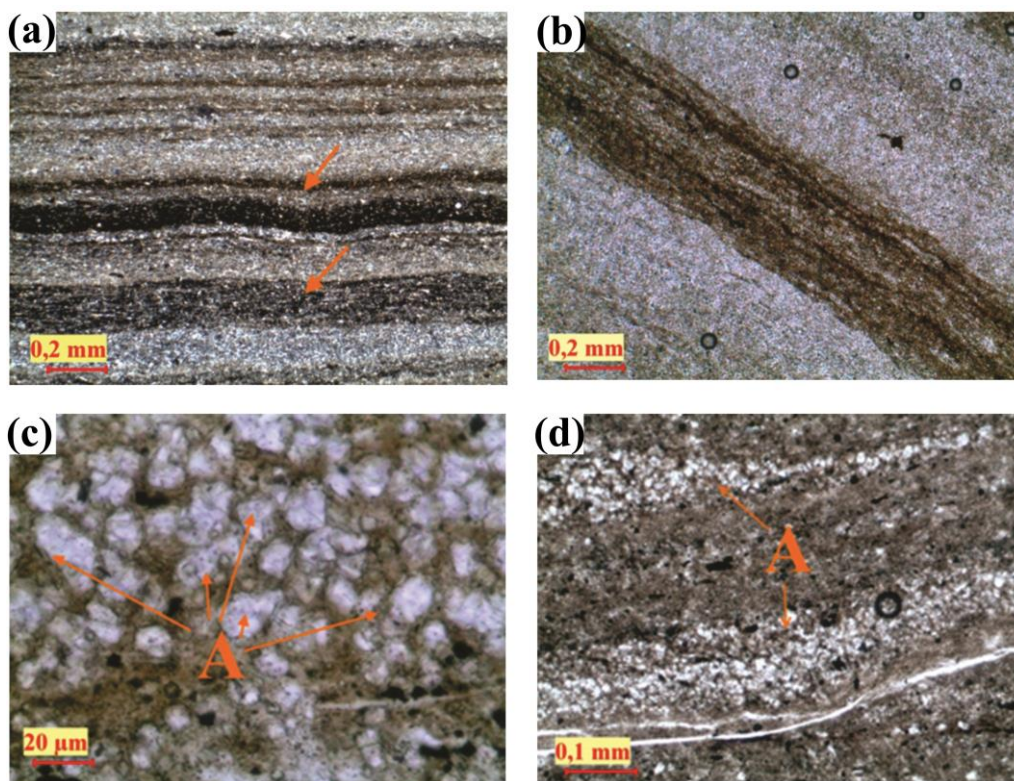


Slika 29. Litostratigrafski stub bušotine BL7 (Vasić, 2014; Spahić et al., 2023).

S druge strane, najviši sadržaj SiO_2 , registrovan je za muskovitni pešćar koji je istaložen na 764 m, 42,96 % (Tabela 4). Povišen sadržaj SiO_2 ukazuje na njegovu asocijaciju sa mineralima liskunske grupe (L), u ovom slučaju muskovitom i kvarcom (Q), 72,00 % i 13,00 %, respektivno (Tabela 3). Međutim, u slučaju pešćara istaloženog na 808 m, uočen je povišen sadržaj MgO i CaO , 5,86 i 11,18 % (Tabela 4). Ova pojava se može objasniti prisustvom cementa karbonatnog tipa u psamitolitima (Zhixue et al., 2010).

Litološki podaci o srednjemiocenskoj Prebreškoj litološkoj jedinici ukazuju da je jedinica izgrađena mahom od alevrita, glinovitih alevrita i tufoznih alevrita, sa pojavom tankog proslojka uglja, debljine oko 20 cm, na 424 m, kao i iscvetavanja tenardita na 364 m (Tabela 2). Mestimična

pojava tufogene komponente, kao i prisustvo analcima ($A > 42\%$; **Tabele 2 i 3, Slika 31**) u geološkoj građi Prebreške litoške jedinice, upućuje da su vulkanski procesi takođe pratili njen razvoj. Uz analcim (A), kvarc (Q) predstavlja predominantan mineral u sastavu ispitivanih Prebreških sedimenata (Q i do 24,00 %, **Tabela 3**).



Slika 30. Digitalne mikroskopske fotografije reprezentativnih uzoraka iz bušotine BL7 (a) BL7/31, crvene strelice markiraju slojeve sa analcimom, (b) BL7/38, crni sloj predstavlja sloj bogat OS, (c) BL7/32, (d) BL7/37 (Vasić, 2014; Burazer et al., 2020).

Legenda: A — analcim.

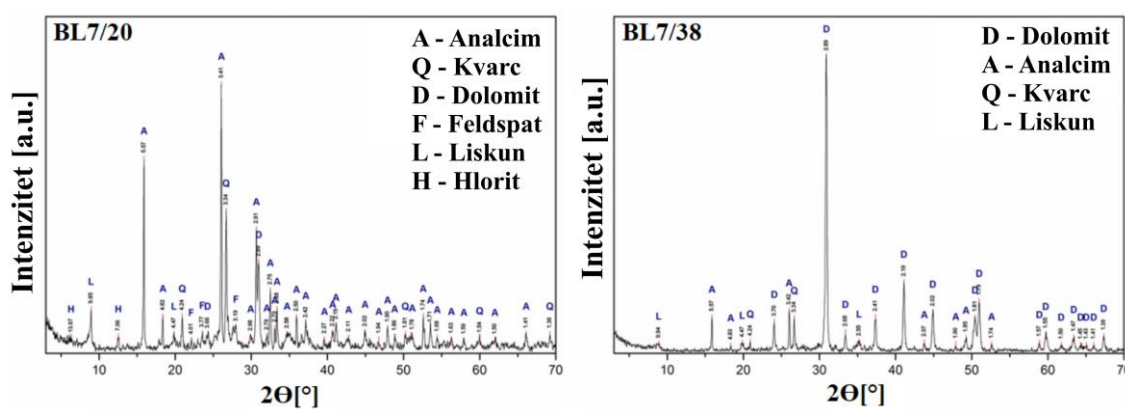
Tabela 3. Sadržaj minerala (%) u odabranim uzorcima istražne bušotine BL7

Uzorci	Dubina (m)	Q	A	Pl	L	Sm	D	H	T
BL7/5	114	19	57	3	9	0	10	2	0
BL7/6	140	12	61	2	11	2	9	3	0
BL7/13	276	3	67	5	8	1	14	2	0
BL7/16	310	18	61	6	2	0	11	2	0
BL7/19	375	19	54	6	8	0	13	0	0
BL7/20	396	24	52	4	7	0	8	5	0
BL7/22	446	23	48	8	1	3	14	3	0
BL7/23	464	22	42	2	9	7	15	3	0
BL7/24	495	18	61	3	8	2	6	2	0
BL7/26	526	20	60	4	7	0	7	2	0
BL7/32	621	13	63	7	2	0	11	4	0
BL7/33	644	17	68	3	7	0	2	3	0
BL7/36	689	10	64	10	5	1	8	2	0
BL7/37	708	35	41	6	10	0	2	6	0
BL7/38	712	7	22	3	1	0	65	2	0
BL7/T*	724	10	14	0	0	0	0	0	76

Tabela 3. Nastavak

BL7/40	752	41	49	2	7	0	1	0	0
BL7/42	764	13	10	2	72	0	2	1	0
BL7/49	821	17	54	15	5	0	6	3	0
BL7/53	863	42	47	4	3	0	1	3	0
BL7/58	919	35	46	5	7	0	5	2	0
BL7/62	973	50	13	17	1	4	12	3	0
BL7/63	979	18	0	3	5	0	72	2	0
minimum		3	0	0	0	0	0	0	0
maksimum		50	68	17	72	7	72	6	76
srednja vrednost		21	46	5	8	1	13	2	3

Legenda: Q — kvarc; A — analcim; Pl — plagioklas; L — liskun; Sm — smektit; D — dolomit; H — hlorit; T — tenardit.



Slika 31. X-ray difraktogrami reprezentativnih uzoraka BL7/20 i BL7/38 (Vasić, 2014; Burazer et al., 2020).

Međutim, primetna je i mestimična pojava dolomita i minerala liskunske grupe (D do 15,00 %, L do 11,00 %, **Tabela 3**). Relativno visoke vrednosti sadržaja CaO i MgO (4,42 i 8,00 %, respektivno, **Tabela 4**) odlikuju alevrit istaložen na 464 m (BL7/23). Ipak, u ovom slučaju MgO ne gradi samo dolomit, već i smektite (Sm ~ 7,00 %, **Tabela 3**). Promene u sadržajima ostalih makroelemenata (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O) u obe ispitivane litološke jedinice mahom odražavaju prisustvo kvarca (Q) i analcima (A).

Oscilacije u sadržaju makro- i mikroelemenata u ispitivanim sedimentima, mogu pružiti jednoznačne dokaze o paleoklimatskim trendovima tokom sedimentacije. U sklopu ovog istraživanja, procena paleoklimatskih uslova je omogućena primenom paleoklimatskog indeksa (C-value) koji se izražava kao odnos sadržaja Fe, Mn, Cr, Ni, V i Co i sadržaja Ca, Mg, Sr, Ba, K i Na (Cao et al., 2012; Fu et al., 2016). Vrednosti paleoklimatskog indeksa kreću se između 0,24–0,99 (**Tabela 4**).

Tabela 4. Koncentracije makroelemenata (%) i vrednosti paleoklimatskog indeksa u uzorcima istražne bušotine BL7

Uzorci	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C-value
BL7/3	33,01	12,28	0,25	5,54	2,29	5,60	2,75	2,02	0,55
BL7/5	31,81	12,91	0,54	6,73	3,76	3,96	2,59	2,63	0,52
BL7/6	40,07	15,28	0,30	6,80	2,33	3,73	5,10	2,28	0,78
BL7/7	36,13	14,49	0,58	7,58	1,45	3,51	2,19	3,08	0,73
BL7/8	42,59	14,53	0,30	6,10	3,14	5,46	4,04	2,81	0,53
BL7/9	30,71	11,83	0,44	5,16	2,14	3,45	2,41	2,39	0,50
BL7/10	40,01	14,56	0,32	3,42	0,76	3,68	4,56	3,17	0,43

Tabela 4. Nastavak

BL7/12	33,39	11,60	0,24	5,20	3,38	5,40	3,32	1,90	0,48
BL7/13	32,65	13,31	0,60	5,21	3,53	3,62	3,52	2,62	0,40
BL7/16	27,64	12,54	0,54	7,19	3,15	2,97	3,45	2,11	0,61
BL7/19	27,23	8,89	0,17	3,23	3,08	4,99	2,91	1,73	0,33
BL7/20	32,76	12,25	0,55	5,42	4,50	4,45	3,41	2,55	0,37
BL7/22	30,10	11,04	0,51	5,75	4,39	4,86	2,72	2,37	0,41
BL7/23	34,09	11,39	0,27	4,88	4,42	8,00	3,50	2,04	0,33
BL7/24	40,00	14,32	0,31	6,60	2,99	5,79	5,71	2,14	0,58
BL7/25	30,71	12,39	0,57	6,93	3,35	3,89	3,06	2,65	0,53
BL7/26	36,40	13,36	0,30	6,20	3,09	4,20	5,15	1,80	0,65
BL7/27	33,06	14,31	0,65	7,43	5,05	2,93	2,03	2,91	0,57
BL7/31	30,05	11,37	0,58	6,89	3,72	2,95	2,24	2,71	0,58
BL7/32	27,97	11,95	0,62	7,93	3,96	3,13	2,03	2,58	0,67
BL7/33	42,90	15,63	0,35	7,26	1,60	3,07	5,54	2,17	0,99
BL7/36	31,42	12,66	0,64	6,78	2,76	1,69	3,21	2,95	0,62
BL7/37	27,92	10,95	0,66	7,63	1,97	1,56	1,23	3,05	0,93
BL7/38	13,84	6,24	0,29	7,02	17,53	6,05	1,08	1,13	0,28
BL7/39	28,47	12,20	0,52	6,68	4,88	2,50	3,82	1,99	0,50
BL7/41	38,63	13,63	0,29	6,63	4,15	4,50	4,74	2,45	0,58
BL7/42	42,96	16,91	0,37	5,62	2,08	3,68	3,37	2,83	0,63
BL7/44	28,27	11,05	0,58	7,13	3,81	2,58	1,91	2,38	0,66
BL7/47	25,58	11,35	0,36	4,46	11,18	5,86	1,70	2,03	0,24
BL7/48	29,86	11,31	0,60	6,99	3,21	1,88	2,90	2,27	0,67
BL7/49	32,36	13,05	0,75	7,24	2,49	2,01	2,27	3,05	0,72
BL7/51	13,25	6,08	0,33	5,42	3,91	1,61	2,17	2,04	0,57
BL7/53	31,39	11,86	0,62	5,53	3,40	2,13	1,74	2,92	0,53
BL7/55	25,16	9,66	0,52	6,21	5,78	3,41	2,29	2,06	0,46
BL7/58	29,43	11,02	0,56	6,95	5,13	2,84	3,24	2,17	0,52
BL7/59	30,61	12,44	0,60	6,99	3,38	2,34	3,25	2,56	0,60
BL7/60	28,08	11,60	0,57	6,65	6,14	2,79	1,41	2,58	0,51
BL7/62	33,05	9,96	0,60	4,43	3,01	1,06	0,60	3,99	0,48
BL7/63	17,87	6,77	0,33	6,85	14,11	5,10	0,33	1,49	0,33
BL7/64	28,96	11,37	0,67	6,59	3,48	1,60	0,45	2,22	0,83
minimum	13,25	6,08	0,17	3,23	0,76	1,06	0,33	1,13	0,24
maksimum	42,96	16,91	0,75	7,93	17,53	8,00	5,71	3,99	0,99
srednja vrednost	31,26	12,01	0,47	6,23	4,21	3,62	2,85	2,42	0,56

Legenda: $C\text{-value} = \frac{\Sigma(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Co})}{\Sigma(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba} + \text{K} + \text{Na})}$. Parametar je izračunat prema *Cao et al. (2012)* i *Fu et al. (2016)*.

Varijacije u vrednostima paleoklimatskog indeksa upućuju na sledeće paleoklimatske trendove: aridni ($C\text{-value} < 0,20$), semi-aridni ($C\text{-value} \sim 0,20\text{--}0,40$), semi-aridni/semi-humidni ($C\text{-value} \sim 0,40\text{--}0,60$), semi-humidni ($C\text{-value} \sim 0,60\text{--}0,80$) i humidni ($C\text{-value} > 0,80$) klimatski uslovi (**Tabela 4**). Detaljno tumačenje vrednosti paleoklimatskog indeksa u kontekstu razumevanja paleoklimatskih trendova tokom perioda sedimentacije ispitivanih sedimnata biće prikazano u okviru *poglavlja 8.1.5.4*.

8.1.2. Petrografska karakterizacija i analiza palinofacija

Maceralni sastav i vrednosti indeksa refleksije vitrinita za odabrane Prebreške i Čučalske sedimente, predstavljeni su u **Tabeli 5**. Na osnovu dobijenih rezultata uočava se trend dominacije macerala liptinitne (LI, srednja vrednost 75,30 %) u odnosu na macerale vitrinitne (VI, srednja vrednost 19,10 %) i inertinitne (IN, srednja vrednost 5,60 %) grupe (**Tabela 5** i **Slika 32**). Međutim, značajnija promena u sadržaju macerala vitrinitne i inertinitne grupe (**Tabela 5**), primećuje se za nekoliko Prebreških i Čučalskih sedimentata: BL7/19, BL7/20 i BL7/49 (VI ~ 44,40, 53,10 i 48,00 %, respektivno), odnosno BL7/20C* i BL7/51 (IN ~ 98,80 i 21,10 %, respektivno).

Macerali vitrinitne grupe (VI) mahom su predstavljeni detrovitrinitom (DV, srednja vrednost 13,90 %), dok je sadržaj telovitrinita (TV) i gelovitrinita (GV) relativno nizak (srednja vrednost 5,6 i 1,5 %, respektivno, **Tabela 5**). Poreklo detrovitrinita (DV) se vezuje za prisustvo finih i cementiranih fragmenata viših kopnenih biljaka, koji nastaju kao posledica njihove mehaničke ili hemijske razgradnje (Hutton et al., 1994; Mendonça Filho et al., 2011b; Mendonça Filho et al., 2012; Pickel et al., 2017; Singh et al., 2017). Porast sadržaja detrovitrinita (>15 %, **Tabela 5** i **Slika 32**) zapaža se za Prebreške, BL7/9, BL7/13, BL7/16, BL7/19, BL7/20, BL7/22, BL7/23, BL7/26, ali i za nekoliko Čučalskih sedimentata, BL7/38, BL7/39 i BL7/49, ukazujući na značajnije učešće viših kopnenih biljaka u OS.

Macerale liptinitne grupe (LI) odlikuje izraženo prisustvo lamalginita (LA), liptodetrinita (Ld) i sporinita (Sp), a njihov opšti trend u sadržaju je sledeći: Ld > Sp > LA (srednja vrednost 35,20, 17,30 i 13,70 %, respektivno, **Tabela 5** i **Slika 32**). Sadržaj telalginita (TA), žućkasto fluorescentne boje, tek u ponekom sedimentu prelazi 10 % (**Tabela 5** i **Slika 32**).

Liptodetrinit nastaje mehaničkom dezintegracijom ili hemijsko-mikrobiološkom degradacijom algi, kutikula, polena, spora, voskova, pigmenta i smola (Hutton et al., 1994; Mendonça Filho et al., 2011b; Mendonça Filho et al., 2012; Pickel et al., 2017; Singh et al., 2017). Lamalginit potiče od unicelularnih i kolonijalnih algi, dok sporinit vodi poreklo od voštanih premaza, odnosno zaštitnih slojeva fosilnih ostataka spora i polena (Hutton et al., 1994; Mendonça Filho et al., 2011b; Mendonça Filho et al., 2012; Pickel et al., 2017; Singh et al., 2017). Relativno visok sadržaj lamalginita (LA > 27 %, **Tabela 5**) karakteriše Prebrešku litološku jedinicu, odnosno interval dubine 114–199 m. U slučaju sporinita (Sp) i liptodetrinita (Ld), primećuje se donekle slična fluktuacija u sadržaju duž celog vertikalnog profila. Ipak, u sedimentima istaloženim na 310, 517, 689, 778, 883, 919, 933, 973 i 979 m uočava se povišen sadržaj liptodetrinita (>45,00 %).

S obzirom na činjenicu da je u gotovo svim ispitivanim sedimentima detektovan jednoćelijski slatkovodni mikroplankton iz porodice *Botryococcaceae* (*Botryococcus* genus, zelena alga, **Slika 33b**), poreklo liptodetrinita se u najvećoj meri vezuje za alge. Osim navedenog, primećuje se i značajnije prisustvo bituminita (Bi) u sedimentu BL7/64 (Bi ~ 25,30 %, **Tabela 5**), a njegov izvor može biti raznovrstan, na primer alge, planktoni, ćelijski zidovi bakterija i dr. (Hutton et al., 1994; Mendonça Filho et al., 2011b; Mendonça Filho et al., 2012; Pickel et al., 2017; Singh et al., 2017).

Nizak sadržaj macerala inertinite grupe (IN) odlikuje ispitivane sedimente (**Tabela 5**). Ovu grupu macerala većinom predstavljaju fuzinit (Fu) i semifuzinit (Sf), čije prisustvo u najvećoj meri karakteriše sedimente BL7/20C* (Fu ~ 92,60, **Tabela 5**) i BL7/51 (Sf ~ 20,20, **Tabela 5**). Fuzinit (Fu), a mahom i semifuzinit (Sf), su proizvodi nepotpunog sagorevanja materijala tokom paleopožara ili biogeoheimske razgradnje materijala, posredstvom bakterija i gljiva, koji vodi poreklo od viših kopnenih biljaka (Hutton et al., 1994; Mendonça Filho et al., 2011b; Mendonça Filho et al., 2012; Pickel et al., 2017; Singh et al., 2017). Fuzint odlikuje visok sadržaj ugljenika, te se njegovo prisustvo vezuje za ugljeve.

Procena stepena termičke maturanosti OS zahteva određivanje indeksa refleksije vitrinita (%Rr), čije vrednosti rastu sa porastom zrelosti OS (Tissot i Welte, 1984; Bordenave, 1993; Vitorović i Jovančićević, 2005).

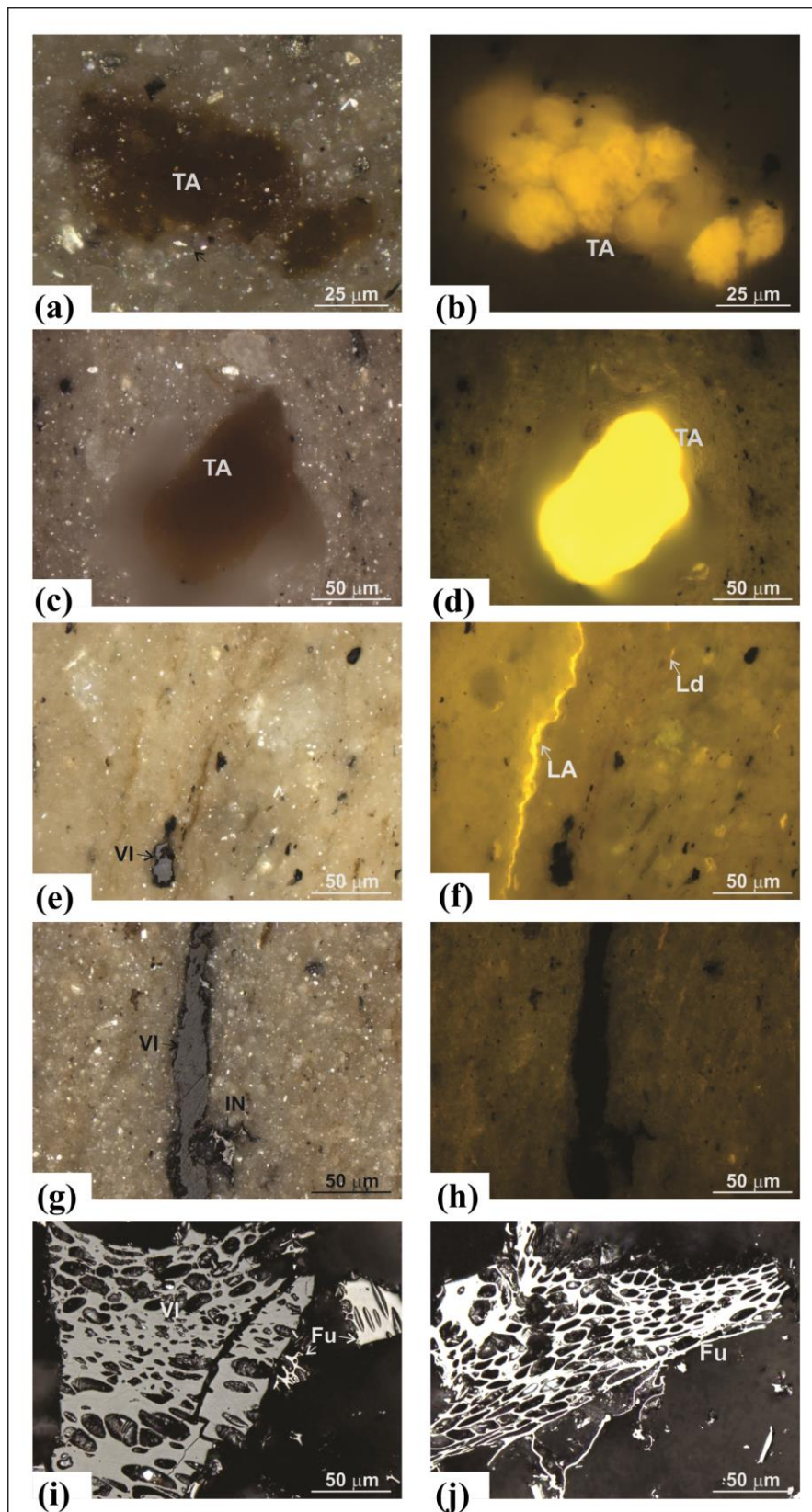
Tabela 5. Maceralni sastav (%) i vrednosti refleksije vitrinita (%Rr) za odabrane uzorke iz istražne bušotine BL7

Uzorci	TV	DV	GV	VI	Sp	Cu	Re	Su	TA	LA	Ld	Bi	Ex	LI	Fu	Sf	Ma	Mi	Id	IN	%Rr ± std
BL7/5	1	6		7	38				4	27	20	4	1	93						0	0,67 ± 0,06
BL7/7	8	7		15	30				1	27	22	4		84		1				1	0,70 ± 0,05
BL7/9	2,4	18,3		20,7	3,2	0,8			1,2	44,7	28,6	0		78,5					0,8	0,8	0,69 ± 0,05
BL7/13		25,6		25,6	26,4	1,6			4,8	9,6	30,4	1,6		74,4						0	0,70 ± 0,05
BL7/16	4	25	1	30	8					5	49	1		63		4	1		2	7	0,71 ± 0,04
BL7/19	14,5	28,8	1,1	44,4	1,9				7,5	14,4	20,2	4,8		48,8	4,8	1			1	6,8	0,70 ± 0,06
BL7/20	13,5	39,6		53,1	14,3				2,4	4	21,4	2,4	2,4	44,5	1,6	0,8				2,4	0,71 ± 0,04
BL7/20C*	0,4		0,4	0,8			0,2				0,2			0,4	92,6	1			5,2	98,8	
BL7/22	4,8	24		28,8	17,6				1,6	9,6	42,4			71,2						0	0,73 ± 0,04
BL7/23	9,7	19,2	0,9	29,8	11,5				4,8	11,1	29,8			57,2	1,3	4,4			7,3	13	0,72 ± 0,06
BL7/25		10,9		10,9	11,9				5,9	10,9	59,4	1		89,1						0	0,71 ± 0,04
BL7/26	10,5	17,5	0,9	28,9	9,6				9,6	15,8	26,3	2,6		63,9					7	7	0,71 ± 0,05
BL7/27	9	14		23	22		1	3		2	41	8		77						0	0,72 ± 0,05
BL7/31	1,6	10,9		12,5	23,3				3,1	17,8	38,6	4,7		87,5						0	0,72 ± 0,05
BL7/32	1,6	11,1		12,7	26,2			1,6	3,2	10,3	36,5	8,7	0,8	86,5		0,8				0,8	0,74 ± 0,05
BL7/36	3,7	12,6		16,3	11,9					15,9	47	8,9		83,7						0	0,73 ± 0,04
BL7/37	4,8	14,3		19,1	17,1			1		11,4	41,8	8,6		79,9		1				1	0,75 ± 0,05
BL7/38	4,2	22,5	1,4	28,1	25,4					12,7	26,8	4,2		69,1		1,4			1,4	2,8	0,77 ± 0,05
BL7/39	7,8	19,6		27,4	33,3				8,9	4,9	14,7	8,8		70,6		2				2	0,77 ± 0,05
BL7/44	0,9	1,7		2,6	5,1			0,9		25,6	48,7	17,1		97,4						0	0,77 ± 0,04
BL7/48	7,1	3,9	3,1	14,1	34,6				1,6	11,9	36,2	0,8		85,1	0,8					0,8	0,78 ± 0,04
BL7/49	11,8	32,8	3,4	48	10,9		0,8		2,5	9,2	14,3	13,5		51,2		0,8				0,8	0,77 ± 0,05
BL7/51	4,4	4,4		8,8	15,8					8,8	42	3,5		70,1	0,9	20,2				21,1	0,78 ± 0,04
BL7/53	5,1	11,1	0,9	17,1	24,7				12,8	15,4	23,1	6,9		82,9						0	0,78 ± 0,04
BL7/55	6	8		14	12				1	19	48	6		86						0	0,78 ± 0,04

Tabela 5. Nastavak

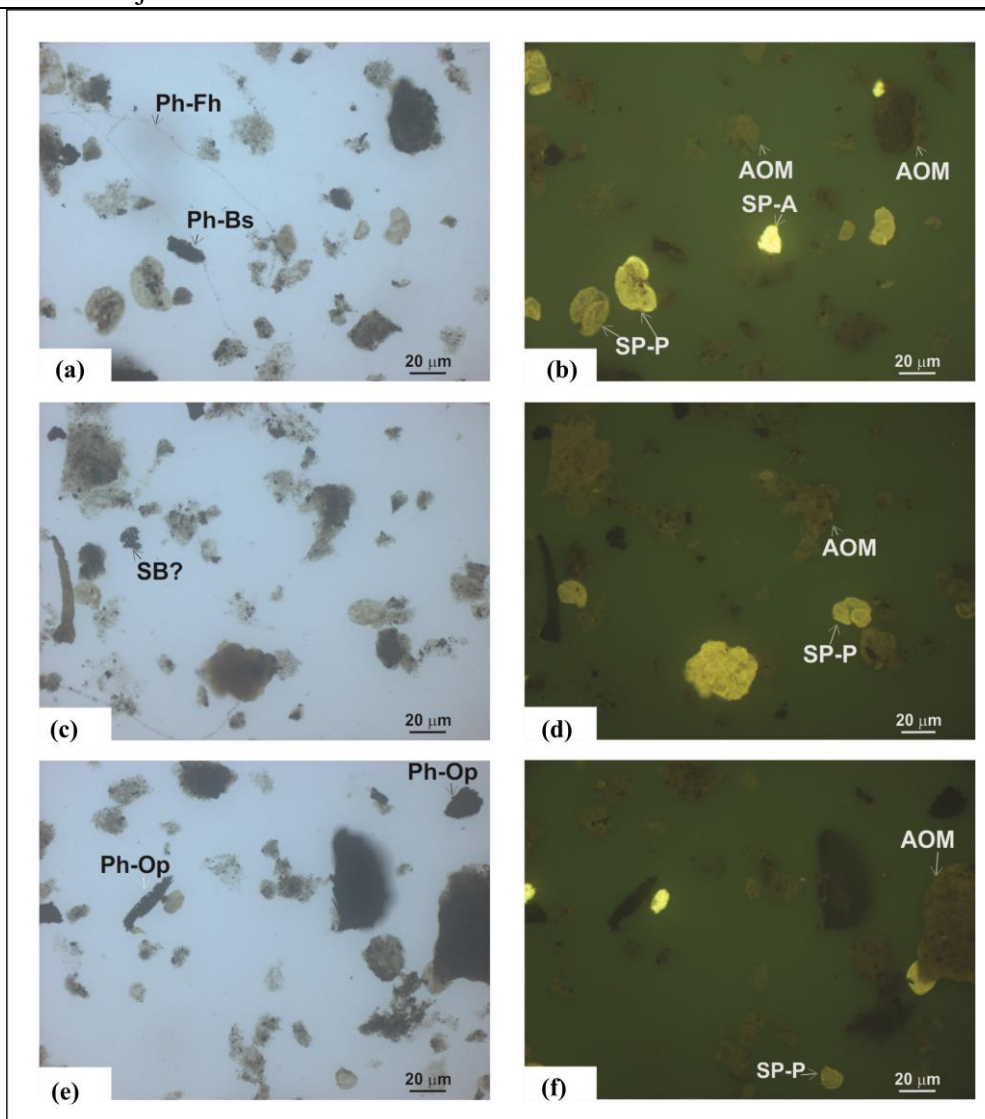
BL7/58	1,6	0,8		2,4	7			3,9		24,2	52,3	10,2		97,6					0	0,78 ± 0,04	
BL7/59	2	1		3	10			10		10	64	3		97					0	0,80 ± 0,05	
BL7/60	2,9	5,8		8,7	34,5				4,3	10,9	37,4	0,7		87,8		1,4		1,4	0,7	3,5	0,81 ± 0,06
BL7/62	2,4	9,5		11,9	8,3				3,6	14,8	54,4	5,9		87					1,1	1,1	0,80 ± 0,04
BL7/63	10,7	4,1		14,8	10,7				2,5	5,7	45,1	18		82		1,6		1,6		3,2	0,80 ± 0,05
BL7/64	4,8	7,7		12,5	14,8		0,5		12,4	2,4	31,1	25,3		86,5		1				1	0,83 ± 0,05
minimum	0,4	0,8	0,4	0,8	1,9	0,8	0,2	0,9	1	2	0,2	0	0,8	0,4	0,8	0,8	1	1,4	0,7	0	0,67±0,06
maksimum	14,5	39,6	3,4	53,1	38	1,6	1	10	12,8	44,7	64	25,3	2,4	97,6	92,6	20,2	1	1,6	7,3	98,8	0,83 ± 0,05
srednja vrednost	5,6	13,9	1,5	19,1	17,3	1,2	0,6	3,4	4,7	13,7	35,2	6,6	1,4	75,3	17	2,8	1	1,5	2,9	5,6	0,75 ± 0,05
standardna devijacija	4	9,9	1,1	13,1	10,1	0,6	0,4	3	3,6	9	14,6	5,9	0,9	19,8	37,1	4,9		0,1	2,8	17,9	/

Legenda: C* — ugalj; TV — telovitrinit; DV — detrovitrinit; GV — gelovitrinit; VI — ukupno vitrinita; Sp — sporinit; Cu — kutinit; Re — rezinit; Su — suberinit; TA — telalginit; LA — lamalginit; Ld — liptodetrinit; Bi — bituminit; Ex — ekskudatinit; LI — ukupno liptinita; Fu — fuzinit; Sf — semifuzinit; Ma — makrinit; Mi — mikrinit; Id — inertodetrinit; IN — ukupno inertinita; %Rr — indeks refleksije vitrinita; std — standardna devijacija.



Slika 32. Karakterističan izgled macerala Topličkog basena u normalnoj (a, c, e, g, i) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h, j).

Legenda: VI — vitrinit, IN — inertinit, Fu — fuzinit, TA — telalginit, LA — lamalginit, Ld — liptodetrinit, Sp — sporinit, TV — telovitrinit (Burazer et al., 2020).



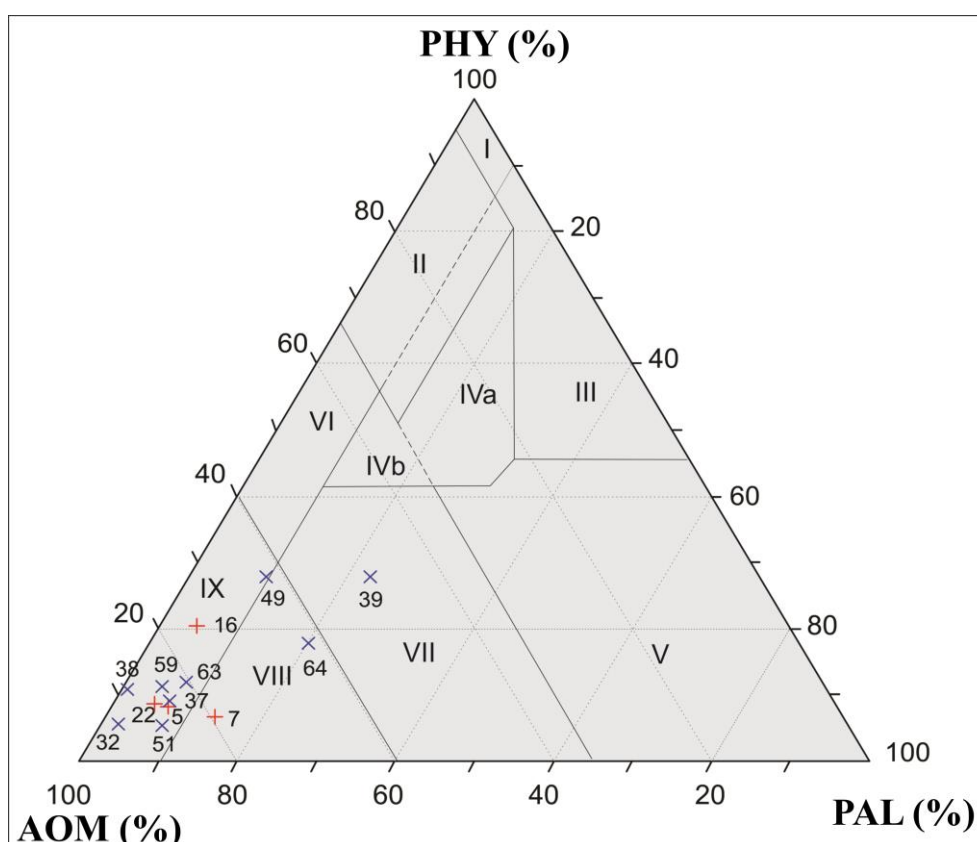
Slika 33. Karakterističan izgled partikularne OS Topličkog basena u normalnoj (a, c, e) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f).

Legenda: AOM — amorfna organska materija, Ph — fitoklasti, SP — palinomorfe, Ph-Op — neprozirni fitoklasti, Ph-Bs — biostrukturiran fitoklast, Ph-Fh — hife gljiva, SP-P — polenovo zrno palinomorfi, SP-A — slatkovodni mikroplankton (*Botriococcus*), SB — čvrsti bitumen (Burazer *et al.*, 2020).

Generalan trend porasta vrednosti refleksije vitrinita sa dubinom, 0,67–0,83 %, odlikuje vertikalni profil bušotine BL7 (**Tabela 5**). Međutim, ovaj miocenski basen karakterišu nešto povišenije vrednosti refleksije vitrinita u poređenju sa drugim sedimentima miocenske starosti. Razvoj Topličkog basena praćen je tektonskim istanjanjem kore (poglavlje 5.1.; Milojević, 1993; Milojević i Martinović, 2005, Spahić *et al.*, 2023), što je dovelo do pojačanog termalnog fluksa iz litosfere, čime je prouzrokovano pregrevanje OS u toku perioda sedimentacije, kao i povećanje vrednosti refleksije vitrinita. U okviru ovog istraživanja, indeks refleksije je upotrebljen u kombinaciji sa ostalim maturacionim parametrima koji su izračunati na osnovu raspodele i relativne obilnosti zasićenih i aromatičnih ugljovodonika (videti poglavlje 8.1.4.).

Analiza palinofacija predstavlja jedan od osnovnih metoda koji se primenjuje u svrhu procene porekla OS i paleoslova sredine taloženja. Naime, određivanje sadržaja fitoklasta (PHY), palinomorfa (PAL) i amorfne organske materije (AOM), omogućava rekonstrukciju paleoredoks uslova sredine primenom triangularnog dijagrama AOM — PHY — PAL (**Slike 33 i 34**; Tyson *et al.*, 1995; Singh *et al.*, 2017). Na osnovu sadržaja palinofacija, sedimenti se kategorišu u nekoliko palino-

depozicionih ciklusa (Tyson *et al.*, 1995; Khan *et al.*, 2021). Detaljnija karakterizacija paleoslova sredine biće predstavljena u okviru poglavlja 8.1.5. Analizom sadržaja palinofacija uočava se predominacija tamno-žute do braon amorfne organske materije (AOM, srednja vrednost 75,30 %, **Tabela 6**), zatim fitoklasta (PHY, srednja vrednost 13,70 %, **Tabela 6**), i na kraju palinomorfa (PAL, srednja vrednost 11,10 %, **Tabela 6**). Akumulacija amorfne organske materije (AOM) može biti rezultat razgradnje OS koja vodi poreklo od fitoplanktona, bakterija ili viših kopnenih biljaka (Tyson, 1995; Ercegovac i Kostić, 2006; Sawada, 2006; Mendonça Filho *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2017). Tako na primer, intenzivno žuta amorfna organska materija koja karakteriše nekoliko ispitivanih sedimenata potiče od ekstracelularne polimerne supstance (EPS), čije formiranje je rezultat metabolizma cijanobakterija (Tyson *et al.*, 1995; Paction *et al.*, 2011). Povišen sadržaj fitoklasta odlikuje nekoliko ispitivanih sedimenata, BL7/16, BL7/39 i BL7/49 (PHY > 20,20 %, **Tabela 6**), sugerišući na veće učešće viših kopnenih biljaka u OS (Tyson, 1995; Ercegovac i Kostić, 2006; Sawada, 2006; Mendonça Filho *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2017). S druge strane, značajnije prisustvo palinomorfa u sedimentima BL7/38 i BL7/39 (PAL > 22,90 %, **Tabela 6**), upućuje na participaciju algi, spora ili debrisa zajednica gljiva u OS.



Slika 34. Trijngularni dijagram AOM — PHY — PAL (Burazer *et al.*, 2020).

Legenda: AOM — amorfna organska materija, PHY — fitoklasti, PAL — palinomorfe.

Tabela 6. Sadržaj palinofacija (%) za odabrane uzorke iz istražne bušotine BL7

Uzorci	PHY	AOM	PAL
BL7/5	8,1	84,0	7,9
BL7/7	6,6	79,3	14,1
BL7/16	20,2	74,5	5,3
BL7/22	9,8	84,8	5,4
BL7/32	5,9	91,7	2,4
BL7/37	9,9	83,0	7,1

Tabela 6. Nastavak

BL7/38	16,7	60,4	22,9
BL7/39	27,1	48,2	24,7
BL7/49	27,5	61,6	10,9
BL7/51	5,3	86,0	8,7
BL7/59	11,0	83,0	6,0
BL7/63	11,7	80,1	8,2
BL7/64	17,7	61,7	20,6
minimum	5,3	48,2	2,4
maksimum	27,5	91,7	24,7
srednja vrednost	13,7	75,3	11,1

8.1.3. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu porekla i naftno-gasnog potencijala organske supstance

Procena porekla i određivanje kvaliteta OS sedimentnih stena jedan je od primarnih zadataka u geohemijskim istraživanjima. Naime, procena naftno-gasnog potencijala izvornih stena ili bolje poznavanje paleoslova sredine taloženja predstavljaju osnovne razloge procene porekla prekursorske biomase koja izgrađuje OS (*Vitorović i Jovančićević, 2005*). U cilju određivanja porekla prekursorske biomase koja izgrađuje OS sedimentata bušotine BL7, korišćeni su grupni i specifični organsko-geohemijski parametri.

Analizom rezultata dobijenih Rok-Eval pirolizom (**Tabela 7** i **Slika 35c, d**; *Tissot i Welte, 1984; Peters, 1986; Peters et al., 2005a; Vandenbroucke i Largeau, 2007*), prvenstveno vodoničnog indeksa (HI) i odnosa S2/S3, zapaža se da većina ispitivanih Prebreških i Čučalskih sedimentata bušotine BL7 sadrži kerogen tipa II ili I (HI > 300 ili HI > 600 mg HC/g TOC, odnosno S2/S3 ~ 10–15 ili >15, respektivno). Nekoliko sedimentata karakteriše prisustvo mešovitog tipa kerogena II/III ili kerogena tipa III (HI ~ 200–300 ili HI < 200 mg HC/g TOC, odnosno S2/S3 ~ 5–10 ili <5, respektivno, **Tabela 7** i **Slika 35c, d**; *Tissot i Welte, 1984; Peters, 1986; Peters et al., 2005a; Vandenbroucke i Largeau, 2007*). Visoke vrednosti vodoničnog indeksa (HI ≥ 600 mg HC/g TOC) i S2/S3 odnosa (>15), odnosno obogaćenje OS kerogenom tipa I, odlikuje sedimente BL7/7, BL7/19, BL7/20, BL7/23, BL7/32, BL7/37, BL7/38, BL7/48, BL7/55 i BL7/58 (**Tabela 7** i **Slika 35c, d**). Prisustvo kerogena tipa I u OS pomenutih sedimentata karakteriše povišen sadržaj macerala liptinitne grupe, lamalginita i liptodetrinita (**Tabela 5**), koji se mogu formirati kao rezultat mehaničke, hemijske ili mikrobiološke razgradnje algi (*Hutton et al., 1994; Mendonça Filho et al., 2011b; Mendonça Filho et al., 2012; Singh et al., 2017*). Polazeći od činjenice da visok sadržaj liptodetrinita u ispitivanim sedimentima najverovatnije vodi poreklo od algi, OS obogaćena kerogenom tipa I upućuje na značajnije učešće algalne biomase (*Talbot, 1988*), reprezentovane unicelularnim algama iz porodice *Botryococcaceae* (**Slika 33**; pogledati *poglavlje 8.1.2.*). Za nekoliko Prebreških i Čučalskih sedimentata, BL7/19, BL7/38, BL7/41 i BL7/48, zabeleženi su nešto viši sadržaji slobodnih ugljovodonika u OS, upućujući na spoljni doprinos migriranih ugljovodonika (**Slika 35a**). Njihov uticaj se ogleda u snižavanju vrednosti vodoničnog indeksa i maksimalne temperature (T_{max}) za generisanje ugljovodonika (*Peters, 1986; Peters et al., 2005a*). Stoga, Rok-Eval parametri postaju nepouzdana za interpretaciju porekla, potencijala i maturacije OS, te se ove vrednosti moraju zanemariti. S druge strane, nešto niže vrednosti vodoničnog indeksa (<300 mg HC/g TOC) i S2/S3 odnosa (<5) primećene su za nekoliko sedimentata iz obe litološke jedinice, a posebno za Prebreški sediment BL7/16 (HI ~ 118 mg HC/g TOC i S2/S3 ~ 1,56, **Tabela 7** i **Slika 35c, d**), ukazujući da su sedimenti obogaćeni kerogenom tipa III, čije se poreklo vezuje za više kopnene biljke (*Tissot i Welte, 1984; Peters, 1986; Peters et al., 2005a; Vandenbroucke i Largeau, 2007*). Ovaj sediment odlikuje relativno visok sadržaj detrovitrinita (DV ~ 25,00 %, **Tabela 5**), kao i povišen sadržaj fitoklasta (PHY ~ 20,20%, **Tabela 6**), koji vode poreklo od biljnih vlakana i tkiva (*Hutton et al., 1994; Mendonça Filho et al., 2011b; Mendonça Filho et al., 2012; Singh et al., 2017*).

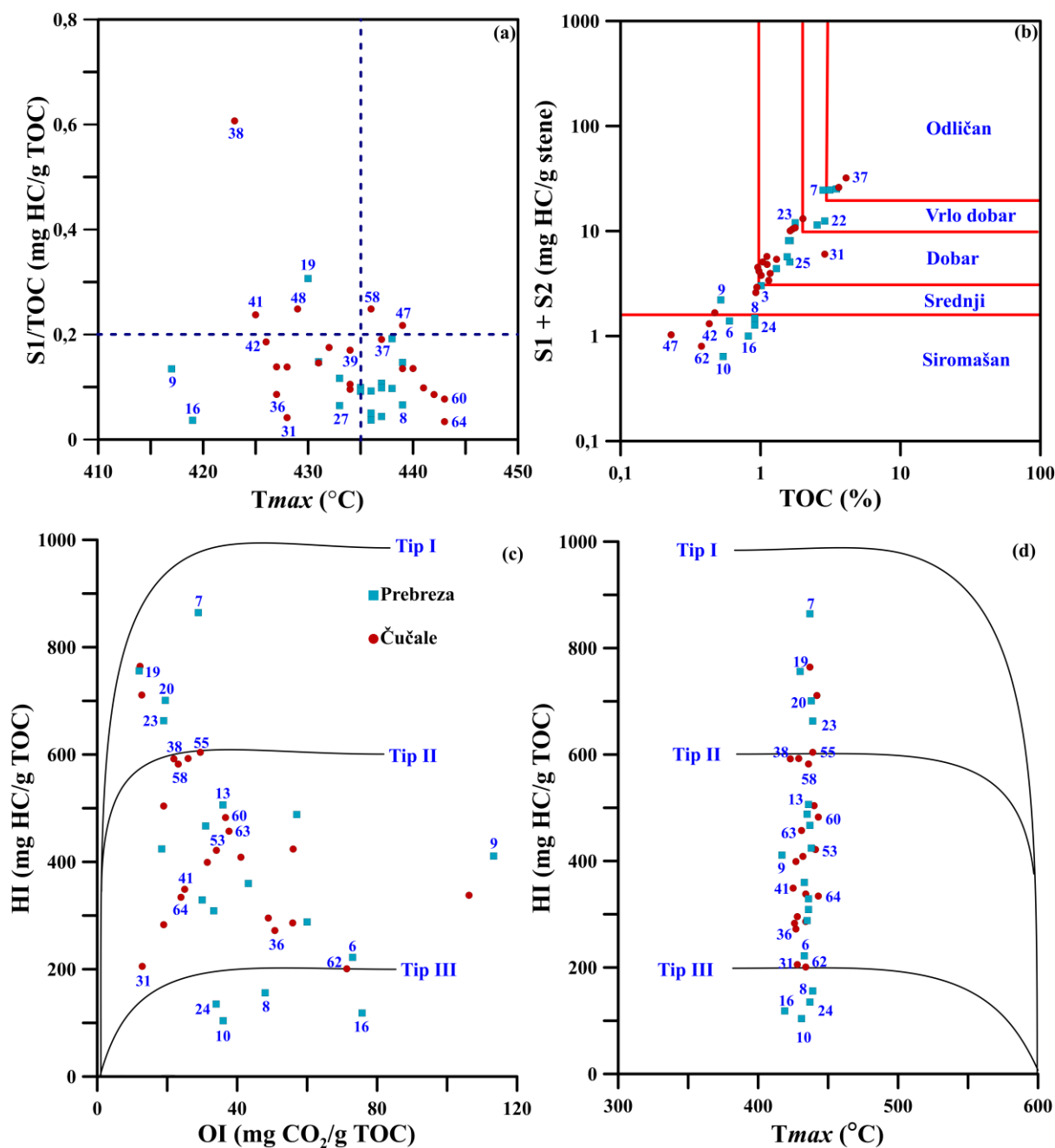
Tabela 7. Rezultati Rok-Eval pirolize i grupnih organsko-geohemijskih parametara za uzorke iz istražne bušotine BL7

Uzorak	Corg	TOC	Bitumen	HC	C/N	C/S	S1	S2	S3	HI	OI	S2/S3	PI	Tmax
BL7/3	1,11	1,01	811	117	10,65	11,87	0,10	2,92	0,61	288	60	4,79	0,03	435
BL7/5	1,92	1,63	2150	473	20,42	10,12	0,15	7,96	0,93	488	57	8,56	0,02	435
BL7/6	0,74	0,60	N.O.	N.O.	8,36	7,55	0,07	1,32	0,43	222	73	3,07	0,05	433
BL7/7	3,28	2,80	2715	722	20,44	14,57	0,30	24,22	0,81	864	29	29,90	0,01	437
BL7/8	0,72	0,91	N.O.	N.O.	8,65	4,50	0,06	1,42	0,44	156	48	3,23	0,04	439
BL7/9	1,70	0,52	4540	876	12,83	2,84	0,07	2,14	0,59	411	113	3,63	0,03	417
BL7/10	0,75	0,54	576	127	7,31	0,54	0,08	0,56	0,19	104	36	2,95	0,13	431
BL7/12	2,81	2,54	3086	661	20,17	5,01	0,25	11,18	0,79	467	31	15,04	0,02	437
BL7/13	1,72	1,59	1485	355	13,71	8,85	0,08	8,03	0,57	506	36	14,09	0,01	436
BL7/16	1,23	0,82	1124	314	12,31	2,15	0,03	0,97	0,62	118	76	1,56	0,03	419
BL7/19	4,03	3,13	7671	1683	16,34	4,70	0,96	23,67	0,38	756	12	62,29	0,04	430
BL7/20	3,71	3,49	5779	1942	22,02	5,52	0,67	24,47	0,68	701	19	35,99	0,03	438
BL7/22	2,11	2,88	4254	1417	17,31	11,87	0,28	12,20	0,53	424	18	23,02	0,02	438
BL7/23	2,67	1,77	4587	830	19,64	9,49	0,26	11,74	0,34	663	19	34,53	0,02	439
BL7/24	0,65	0,91	468	113	6,65	2,49	0,04	1,23	0,31	135	34	3,97	0,03	437
BL7/25	5,44	1,62	1221	284	15,06	N.O.	0,06	5,01	0,54	309	33	9,28	0,01	436
BL7/26	1,11	1,30	1100	257	9,65	5,12	0,12	4,27	0,39	329	30	10,95	0,03	436
BL7/27	1,72	1,55	3485	871	11,04	2,79	0,10	5,58	0,67	360	43	8,33	0,02	433
BL7/31	1,28	2,88	2453	704	7,10	13,14	0,12	5,91	0,37	205	13	15,97	0,02	428
BL7/32	3,33	3,62	2601	1012	16,25	20,92	0,31	25,73	0,46	711	13	55,93	0,01	442
BL7/33	1,70	1,11	1040	270	12,06	21,89	0,15	5,57	0,21	504	19	26,52	0,03	440
BL7/36	0,92	0,93	2337	514	2,51	7,62	0,08	2,52	0,47	272	51	5,36	0,03	427
BL7/37	4,82	4,09	9401	3601	13,40	34,29	0,78	31,24	0,50	764	12	62,48	0,02	437
BL7/38	1,37	2,01	12534	5051	19,21	42,12	1,22	11,89	0,44	592	22	27,02	0,09	423
BL7/39	0,92	0,47	944	223	8,80	9,84	0,08	1,59	0,50	338	106	3,18	0,05	434
BL7/41	0,95	1,01	2822	718	9,64	14,21	0,24	3,54	0,25	349	25	14,16	0,06	425
BL7/42	0,56	0,43	1046	234	7,45	2,80	0,08	1,23	0,08	283	19	15,38	0,03	426
BL7/44	1,46	1,30	3354	929	11,82	17,75	0,18	5,20	0,41	399	31	12,68	0,03	427
BL7/47	0,48	0,23	517	139	10,98	4,56	0,05	0,98	0,13	424	56	7,54	0,05	439

Tabela 7. Nastavak

BL7/48	1,97	1,69	7598	2409	8,79	7,85	0,42	10,04	0,44	593	26	22,82	0,04	429
BL7/49	1,43	1,15	1999	304	5,13	14,43	0,11	3,28	0,64	286	56	5,13	0,03	434
BL7/51	1,05	0,97	3532	1031	6,21	3,68	0,17	3,98	0,40	409	41	9,95	0,04	432
BL7/53	1,12	1,12	2004	537	8,75	10,91	0,11	4,70	0,38	421	34	12,37	0,02	441
BL7/55	1,66	1,63	2626	940	13,95	7,25	0,22	9,84	0,48	604	29	20,50	0,02	439
BL7/58	1,77	1,77	4729	1696	14,05	20,07	0,44	10,30	0,41	582	23	25,12	0,04	436
BL7/59	0,88	0,94	3449	879	4,88	6,57	0,13	2,78	0,46	296	49	6,04	0,05	428
BL7/60	1,15	1,04	2130	682	5,43	N.O.	0,08	5,00	0,38	483	37	13,16	0,02	443
BL7/62	0,48	0,38	1072	330	0,50	10,33	0,04	0,76	0,27	201	71	2,81	0,05	434
BL7/63	1,07	0,96	3234	1284	8,54	47,56	0,14	4,37	0,36	457	38	12,14	0,03	431
BL7/64	1,42	1,17	1735	696	7,58	5,71	0,04	3,91	0,28	334	24	13,96	0,01	443
minimum	0,48	0,23	468	113	0,50	0,54	0,03	0,56	0,08	104	12	1,56	0,01	417
maksimum	5,44	4,09	12534	5051	22,02	47,56	1,22	31,24	0,93	864	113	62,48	0,13	443
srednja vrednost	1,73	1,51	3111	927	11,39	11,41	0,22	7,58	0,45	420	39	16,64	0,03	434

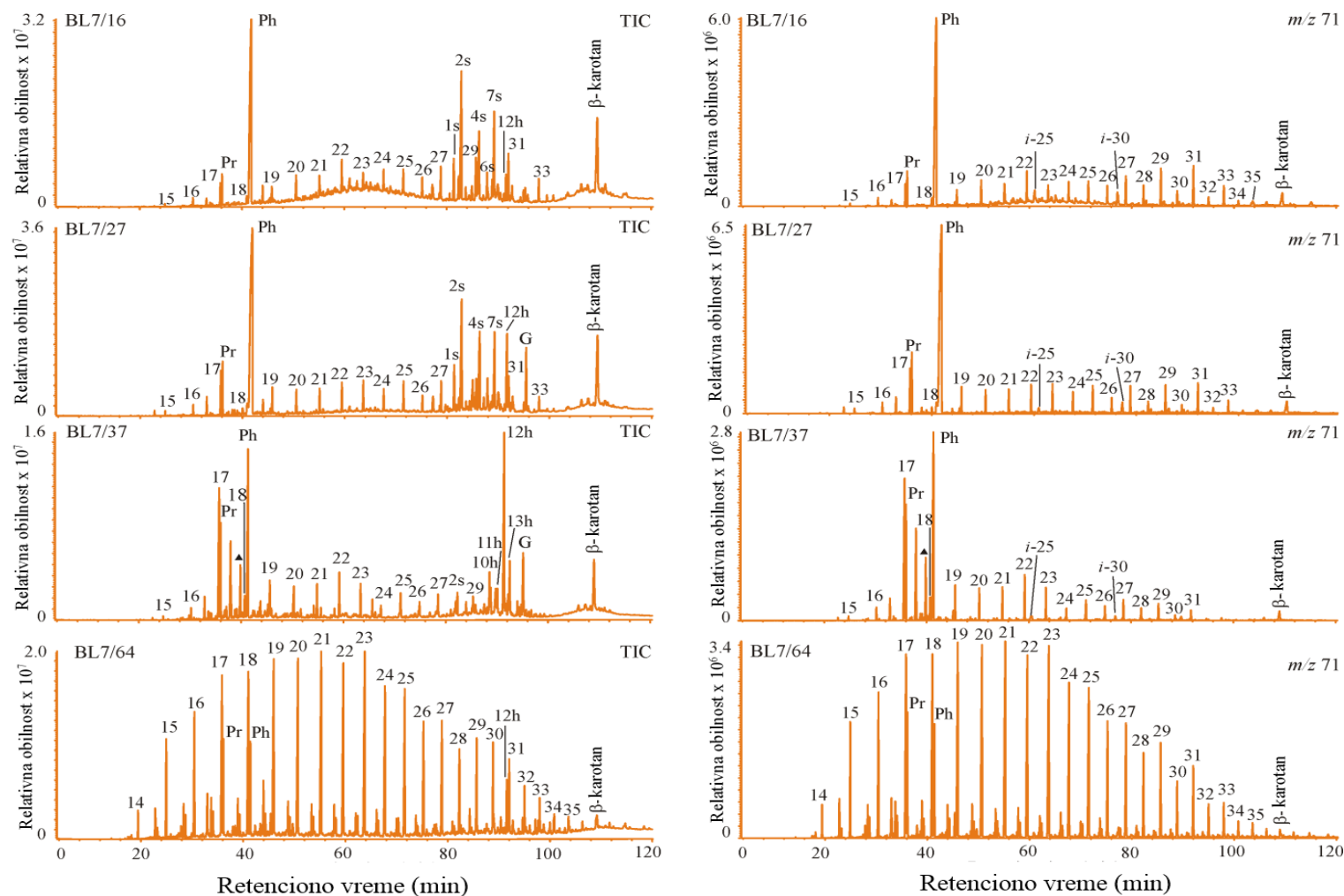
Legenda: Corg — sadržaj organskog ugljenika dobijen elementarnom analizom (%); TOC — ukupan sadržaj organskog ugljenika dobijen Rok-Eval pirolizom (%); Bitumen — sadržaj bitumena (ppm); HC — sadržaj ugljovodonika u bitumenu (%), ** molarni odnosi C/N i C/S parametara; S1 — sadržaj slobodnih ugljovodonika (mg HC/g stene); S2 — sadržaj pirolizovanih ugljovodonika (mg HC/g stene); S3 — prinos CO₂ (mg CO₂/g stene); HI — hidrogenski indeks = $S2 \times 100/TOC$ (mg HC/g TOC); OI — kiseonični indeks = $S3 \times 100/TOC$ (mg HC/g TOC); PI — produkcijski indeks = $S1/(S1 + S2)$; *Tmax* — temperatura maksimalnog generisanja ugljovodonika; N.O. — nije određeno.



Slika 35. Dijagrami zavisnosti Rok-Eval parametara: (a) S1/TOC i Tmax (b) S1 + S2 i TOC (c) HI i OI (d) HI i Tmax (Burazer et al., 2020).

Reprezentativni hromatogrami ukupne jonske struje (TIC) i raspodele i relativne obilnosti n -alkana prikazani su na **Slici 36**. Generalno, n -alkansku raspodelu odlikuje izraženo prisustvo kratkolančanih (n -C₁₇– n -C₂₁) ili neparnih dugolančanih homologa (n -C₂₇, n -C₂₉ i n -C₃₁), kao i izoprenoida fitana. n -Alkanski maksimum (C_{max}) u većini ispitivanih sedimenata je na n -C₁₇. Na osnovu raspodele i relativne obilnosti n -alkana, izračunato je nekoliko specifičnih organsko-geohemijskih parametara predstavljenih u **Tabeli 8**.

Vrednosti parametra CPI variraju u opsegu 1,02–3,64 (**Tabela 8**), što ukazuje na mešovito učešće algi, bakterija i viših kopnenih biljaka u OS ispitivanih sedimenata. Slične rezultate je pokazao i C/N odnos, koji se najčešće upotrebljava za procenu tipa prekursorske biomase koja izgrađuje OS (Meyers i Ishiwatari, 1993).



Slika 36. GC-MS hromatogrami ukupne jonske struje (TIC — Total Ion Currents) i *n*-alkana i izoprenoida (*m/z* 71) reprezentativnih uzoraka bušotine BL7. *n*-Alkani su obeleženi prema broju C-atoma (Burazer et al., 2020).

Legenda: Pr — pristan, Ph — fitan, G — gamaceran, ▲ — 7-metilheptadecan (identifikacija pikova 1s, 2s, 4s, 7s, 10h, 10h*, 11h, 12h, 13h predstavljena je u Tabeli 9).

Vrednosti C/N odnosa kreću se uglavnom između 10–20, ukazujući da je OS mešovitog porekla, što je tipično za jezerske sredine taloženja (**Tabela 7**; *Meyers i Ishiwatari, 1993*). Vrednosti $(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31})$ i TAR parametara variraju u širokom opsegu, 0,20–5,83 i 0,18–5,65 (**Tabela 8**). Uprkos činjenici da je *n*-alkanski maksimum u većini ispitivanih sedimenata na *n*-C₁₇, koji vodi poreklo od algalnih prekursora (*Peters et al., 2005b*), razlike u poreklu prekursorske biomase između Prebreške i Čučalske litološke jedinice su uočljive. Tako, OS Prebreške litološke jedinice pretežno odlikuju neparni dugolančani *n*-alkani (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ i *n*-C₃₁, TAR > 1 i $(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31}) < 1$, **Tabela 8**), koji vode poreklo od viših kopnenih biljaka (*Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000; Bush i McInerney, 2013*). Potpuno suprotan trend se zapaža za OS sedimenata Čučalske litološke jedinice (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ i *n*-C₃₁, TAR < 1 i $(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31}) > 1$, **Tabela 8**), u kojoj prevladavaju neparni kratkolančani *n*-alkani, čije se prisustvo povezuje sa algalnom ili bakterijskom prekursorskom biomasom (*Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000; Bush i McInerney, 2013*). Posebno je interesantan sediment BL7/51, u kojem je uočena najviša vrednost $(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31})$ odnosa (5,83), odnosno najniža vrednost TAR parametra (0,18, **Tabela 8**). Međutim, u ovom konkretnom slučaju uslovi paleosredine (pogledati *poglavlje 8.1.5.3.*) su bili značajan faktor kontrole raspodele *n*-alkana. Analizom neparnih dugolančanih *n*-alkana, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ i *n*-C₃₁, uočava se da je *n*-C₃₁ prevladavajući homolog u većini ispitivanih sedimenata, o čemu svedoče vrednosti *n*-C₂₇/*n*-C₃₁ odnosa (<1) i AI parametar (AI > 0,5, **Tabela 8**). Pored navedenog, vrednosti ACL parametra se kreću uglavnom oko ili preko 29,50 (**Tabela 8**), što potencijalno odražava prisustvo visokih trava ili viših kopnenih biljaka, poput javora ili jasena, u OS Prebreških i Čučalskih sedimenata (*He et al., 2008; Duan i He, 2011; Nelson et al., 2017*). Međutim, doprinos neparnih srednjelančanih *n*-alkana, *n*-C₂₃ i *n*-C₂₅, ne treba zanemariti. Naime, Paq odnos je parametar koji odražava učešće makrofita u OS (*Ficken et al., 2000*). Vrednosti Paq parametra se kreću u opsegu 0,26–0,80 (**Tabela 8**). Dobijene vrednosti se uglavnom kreću oko ili preko 0,40, upućujući da su submerzne i flotentne makrofite u izvesnoj meri doprinele OS (*Ficken et al., 2000*).

Reprezentativni hromatogrami raspodele i relativne obilnosti sterana i terpana dati su na **Slici 37**. Generalno, steransku raspodelu sedimenata Čučalske litološke jedinice odlikuje trend distribucije C₂₉ > C₂₇ > C₂₈ regularnih sterana¹²⁰, dok steransku raspodelu sedimenata Prebreške litološke jedinice karakteriše sličan trend distribucije, C₂₉ ≈ C₂₇ > C₂₈ regularnih sterana (**Tabela 10** i **Slika 37**). Relativno visok sadržaj C₂₉ regularnog sterana (>39,37 %, **Tabela 10**) u prekursorskoj biomasi OS Prebreških i Čučalskih sedimenata upućuje na značajnije učešće viših kopnenih biljaka (*Peters et al., 2005a*). Međutim, ranije istraživanje *Schwark i Empt (2006)* je ukazalo da zelene alge imaju sposobnost proizvodnje C₂₉ sterana. Dakle, iz navedenog primera može se izvesti zaključak zašto je multiparametarski pristup neophodan za nedvosmisleniju procenu porekla OS kompleksnih sredina sedimentacije.

Na osnovu raspodele i relativne obilnosti sterana i terpana, definisan je steran/hopan odnos (S/H) koji upućuje na predominaciju algi (S/H > 1), odnosno prevalenciju viših kopnenih biljaka ili mikrobiološki prerađene OS (S/H < 1; *Jiamo et al., 1990*). Dobijene vrednosti S/H odnosa variraju u širokom opsegu, 0,10–16,25 (**Tabela 10**). Steran/hopan odnos je pokazao najveću osetljivost ka promenama u tipu prekursorske biomase između dve litostratigrafske jedinice. Naime, na stratigrafskoj granici, odnosno dubinskom intervalu 539–603, evidentna je nagla promena trenda S/H odnosa, ukazujući da OS Čučalskih sedimenata mahom izgrađuje biomasa viših kopnenih biljaka ili mikrobiološki prerađena OS (S/H < 1), dok OS Prebreških sedimenata odlikuje značajnije učešće algalne prekursorske biomase (S/H > 1, **Tabela 10**).

Dominantno učešće algalne biomase u OS Prebreških sedimenata može biti objašnjeno i relativno visokim sadržajem lamalginita (LA do 44,70 %, **Tabela 5**) i 1-metilkarbazola (**Tabela 11**), kao i učestalim *n*-alkanskim maksimumom na *n*-C₁₇ (**Slika 36**). Prema *Hutton et al. (1994)*, visok sadržaj lamalginita je posledica razlaganja jednoćelijskih ili kolonijalnih algi.

¹²⁰ Regularni sterani imaju konfiguraciju 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20R.

Tabela 8. Rezultati specifičnih organsko-geohemijskih parametara zasnovanih na raspodeli i relativnoj obilnosti *n*-alkana i izoprenoida (*m/z* 71) za uzorke iz istražne bušotine BL7, sa naznačenim prisustvom izoprenoidnih tiofena

Uzorak	Dubina (m)	$n-C_{27}/n-C_{31}$	$(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31})$	AI	CPI	TAR	ACL	Pr/Ph	$i-C_{25}^*/n-C_{22}$	$i-C_{30}^{**}/n-C_{26}$	BK	Uočeno prisustvo izoprenoidnih tiofena (MTT i TTT)
BL7/3	72	0,82	0,52	0,53	1,81	2,81	28,89	0,20	0,27	1,20	N.O.	-*
BL7/5	114	0,64	0,67	0,51	2,52	2,13	28,92	0,06	0,26	1,62	N.O.	++***
BL7/7	140	2,00	0,60	0,42	2,06	2,64	28,87	0,07	0,13	0,41	1,15	++
BL7/9	160	0,77	0,47	0,52	1,89	3,79	29,75	0,09	0,33	0,33	3,93	++
BL7/10	181	1,07	0,72	0,53	1,62	2,00	28,77	0,18	0,28	0,63	5,90	-
BL7/12	199	1,16	0,56	0,46	1,74	2,18	28,58	0,03	0,28	0,60	1,19	++
BL7/13	216	0,91	1,16	0,52	1,78	1,26	29,50	0,11	0,15	1,13	3,73	++
BL7/16	248	0,67	0,51	0,53	1,47	3,82	29,84	0,06	0,88	1,03	4,72	-
BL7/19	276	1,81	0,20	0,43	1,15	5,65	28,37	0,38	N.O.	N.O.	23,37	-
BL7/20	310	1,25	4,75	0,48	2,08	0,22	28,85	0,11	0,47	1,86	6,60	-
BL7/22	396	1,17	3,93	0,46	2,89	0,27	28,18	0,08	0,32	1,61	2,67	++
BL7/23	424	1,25	0,32	0,46	1,25	3,83	28,77	0,14	0,15	0,26	12,95	-
BL7/24	446	0,66	0,57	0,55	1,74	2,67	29,25	0,22	0,13	0,39	2,92	-
BL7/25	464	0,67	1,54	0,57	1,58	1,01	29,96	0,17	0,11	1,61	5,53	-
BL7/26	495	1,19	0,72	0,49	1,55	2,28	28,49	0,14	0,11	1,05	11,04	-
BL7/27	517	0,88	0,97	0,53	1,73	1,34	29,63	0,08	0,41	1,23	5,68	+**
BL7/31	603	0,58	0,71	0,53	2,12	3,29	29,93	0,17	0,35	0,58	6,51	-
BL7/32	621	1,14	4,70	0,45	1,69	0,26	28,92	0,16	0,27	1,17	2,71	-
BL7/33	644	1,27	2,04	0,50	2,05	0,58	28,18	0,28	0,07	0,13	2,42	-
BL7/36	689	0,58	1,67	0,57	3,64	0,66	29,96	0,17	0,18	2,81	9,40	-
BL7/37	708	1,93	5,06	0,35	2,58	0,22	28,61	0,37	0,19	0,51	4,19	-
BL7/38	712	0,73	2,38	0,52	2,61	0,50	29,94	0,31	0,14	0,93	6,52	-
BL7/39	734	0,73	0,91	0,55	1,86	2,00	29,90	0,23	0,11	0,62	4,44	-
BL7/41	758	0,84	1,53	0,56	2,55	0,71	28,91	0,11	0,12	0,63	11,49	-

Tabela 8. Nastavak

BL7/42	764	0,37	1,23	0,63	2,59	0,93	29,74	0,30	0,15	0,47	4,13	-
BL7/44	778	0,61	2,27	0,54	2,27	0,52	29,93	0,33	0,13	0,62	6,57	-
BL7/47	808	0,99	1,02	0,50	1,02	1,45	28,64	0,20	0,20	0,42	4,47	-
BL7/48	816	0,85	2,67	0,51	2,42	0,43	29,63	0,23	0,10	0,60	6,03	-
BL7/49	821	0,64	0,66	0,54	1,63	2,01	29,87	0,55	0,28	0,80	3,56	-
BL7/51	834	0,91	5,83	0,51	3,38	0,18	29,56	0,16	0,62	1,63	3,69	-
BL7/53	863	1,18	0,87	0,47	1,24	2,13	29,47	0,20	0,11	0,19	3,73	-
BL7/55	883	1,10	1,29	0,51	1,03	1,06	29,45	0,24	0,12	0,23	9,53	-
BL7/58	919	0,92	3,07	0,52	2,16	0,38	29,61	0,27	0,20	0,49	8,04	-
BL7/59	933	0,96	1,47	0,48	2,24	0,78	29,43	0,21	0,79	0,80	10,19	-
BL7/60	957	1,22	1,34	0,45	1,35	1,08	29,31	0,74	0,10	0,11	1,88	-
BL7/62	973	0,83	1,23	0,51	1,61	1,02	29,69	0,32	0,07	0,25	5,89	-
BL7/63	979	1,71	2,49	0,43	1,28	0,54	29,09	0,42	0,10	0,31	8,46	-
BL7/64	1000	1,81	2,64	0,42	1,20	0,50	29,08	0,97	0,04	0,07	0,64	-
minimum		0,37	0,20	0,35	1,02	0,18	28,18	0,03	0,04	0,07	0,64	/
maksimum		2,00	5,83	0,63	3,64	5,65	29,96	0,97	0,88	2,81	23,37	/

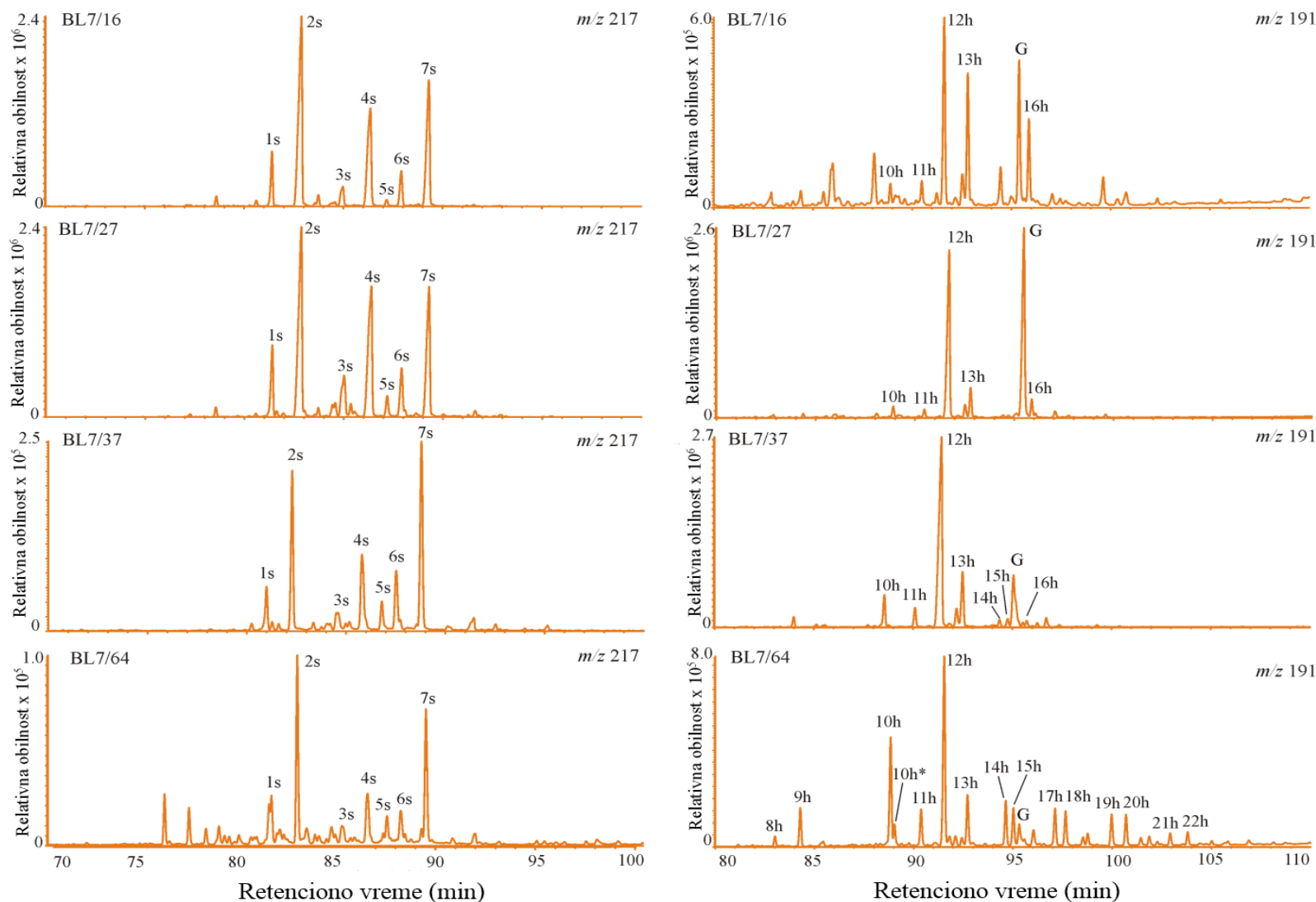
Legenda: AI — alkanski indeks = $n-C_{31}/(n-C_{31} + n-C_{29})$; CPI (na engleskom jeziku *Carbon Preference Index*) — parametar je određen prema jednačini Bray i Evans za ceo opseg *n*-alkana (*Tissot i Welte, 1984*); TAR — kopneni/akvatični odnos = $(n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31})/(n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19})$; Paq — odnos za akvatične biljke = $(n-C_{23} + n-C_{25})/(n-C_{23} + n-C_{25} + n-C_{29} + n-C_{31})$; ACL — srednja dužina lanca = $(25 \times n-C_{25} + 27 \times n-C_{27} + 29 \times n-C_{29} + 31 \times n-C_{31} + 33 \times n-C_{33})/(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33})$; Pr/Ph — pristan/fitan odnos; **i*-C₂₅ — C₂₅ regularni izoprenoid; ***i*-C₃₀ — C₃₀ neregularni izoprenoid (skvalan); BK — betakarotanski indeks (%) = $[(\beta\text{-karotan}/\sum(\text{suma svih pikova u TIC-u zasićene frakcije})) \times 100]$; MTT — 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofen; TTT — 3-(4,8,12-trimetiltridecil)tiofen; *** ++ prisustvo MTT i TTT je uočeno; ** + uočeno je samo prisustvo MTT; * - MTT i TTT nisu uočeni; N.O. — nije određeno.

Tabela 9. Identifikovani sterani (m/z 217) i terpani (m/z 191) u odabranim uzorcima iz istražne bušotine BL7 (**Slika 37**)

Pik	Jedinjenje
1s	C ₂₇ 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran
2s	C ₂₇ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran
3s	C ₂₈ 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran
4s	C ₂₈ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran
5s	C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S steran
6s	C ₂₉ 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran
7s	C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran
8h	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopan, Ts, C ₂₇ hopan
9h	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopan, Tm, C ₂₇ hopan
10h	17 α (H), 21 β (H)-norhopan, C ₂₉ hopan
10h*	18 α (H)-30-norneohopan, C ₂₉ hopan
11h	17 β (H), 21 α (H)-normoretan, C ₂₉ moretan
12h	17 α (H), 21 β (H)-hopan, C ₃₀ hopan
13h	17 β (H), 21 α (H)-moretan, C ₃₀ moretan
14h	17 α (H), 21 β (H)-22S-homohopan, C ₃₁ homohopan
15h	17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopan, C ₃₁ homohopan
G	Gamaceran
16h	17 β (H), 21 β (H)-hopan, C ₃₀ hopan
17h	17 α (H), 21 β (H)-22S-homohopan, C ₃₂ homohopan
18h	17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopan, C ₃₂ homohopan
19h	17 α (H), 21 β (H)-22S-homohopan, C ₃₃ homohopan
20h	17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopan, C ₃₃ homohopan
21h	17 α (H), 21 β (H)-22S-homohopan, C ₃₄ homohopan
22h	17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopan, C ₃₄ homohopan

U prilog iznetom svedoči i relativno visoka koncentracija 1-metilkarbazola (1-MC% do 70,43 %, **Tabela 11**), čije prisustvo se dovodi u vezu sa značajnijim učešćem zajednica krečnjačkih algi (*Clegg et al.*, 1997).

S druge strane, Čučalski sedimenti su obogaćeni liptodetrinitom (Ld do 64,00 %, **Tabela 5**), što se može pripisati prisustvu mikrobiološki prerađene OS, nastale tokom mehaničke, hemijske ili mikrobiološke razgradnje algi (*Hutton et al.*, 1994). Međutim, za dva Čučalska sedimenta, BL7/37 i BL7/38, uočene su niske vrednosti S/H odnosa (0,16 i 0,10, respektivno, **Tabela 10**), što može ukazati na pojačanu aktivnost cijanobakterija. Navedene sedimente odlikuje prisustvo 7-metilheptadekana (**Slika 36**), koji vodi poreklo od cijanobakterija (*Kenig et al.*, 1995; *He et al.*, 2015), kao i ekstracelularna polimerna supstanca (EPS) ili matriks biofilma, koja se najčešće akumulira u karbonatnim sedimentima i nastaje kao proizvod metabolizma cijanobakterija (*Tyson*, 1995; *Pacton et al.*, 2011). S obzirom da u mineralnom sastavu sedimenta BL7/38 dominira dolomit (**Slika 30b**), povišen sadržaj ekstracelularne polimerne supstance, a samim tim i pojačana aktivnost cijanobakterija, je očekivana. Organsku supstancu većine Čučalskih sedimenata karakteriše prisustvo di- i triterpenoida, 8 α /8 β (H)-labdana, ent-16 β -kaurana ili des-A-lupana. Prisustvo di- i triterpenoida se vezuje za više kopnene biljke. Diterpenoid, 8 α /8 β (H)-labdan, vodi poreklo od četinarskih golosemenica iz porodica *Araucariaceae* i *Podocarpaceae*, dok se poreklo triterpenoida, des-A-lupan, vezuje za listove mnogobrojnih skrivenosemenica (*Noble et al.*, 1986; *Diefendorf et al.*, 2012). Prisustvo ent-16 β -kaurana odlikuje samo sediment BL7/49, u čijem sastavu obiluju macerali vitrinitne grupe, telovitrinit i detrovitrinit (TV ~ 11,80 i DV ~ 32,80, **Tabela 5**), koji vode poreklo od biljnog tkiva (*Hutton et al.*, 1994).



Slika 37. GC-MS hromatogrami sterana (m/z 217) i terpana (m/z 191) reprezentativnih uzoraka bušotine BL7. Identifikacija pikova je prikazana u **Tabeli 9** (Burazer et al., 2020).

Tabela 10. Rezultati specifičnih organsko-geochemijskih parametara zasnovanih na raspodeli i relativnoj obilnosti sterana i terpana za uzorke iz istražne bušotine BL7

Uzorci	Dubina (m)	$\Sigma S/\Sigma H$	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	M/H	C ₃₁ 22S/ (22S + 22R)	C ₂₉ 20S/ (20S + 20R)	GI
BL7/3	72	12,16	55,87	21,62	22,50	4,27	0,05	0,02	3,15
BL7/5	114	3,93	50,38	22,55	27,07	2,11	0,04	0,07	2,90
BL7/7	140	1,20	38,75	25,35	35,89	0,46	0,27	0,07	2,59
BL7/9	160	3,96	29,82	16,75	53,43	0,44	0,32	0,07	3,19
BL7/10	181	3,93	21,25	30,00	48,74	2,30	0,14	0,05	5,20
BL7/12	199	2,98	41,87	26,09	32,03	2,25	0,18	0,04	2,32
BL7/13	216	2,41	45,70	24,03	30,27	1,04	0,15	0,06	1,53
BL7/16	248	12,09	46,39	25,79	27,82	0,67	0,13	0,05	4,38
BL7/19	276	0,20	36,32	19,77	43,90	0,56	0,15	0,32	1,79
BL7/20	310	2,62	27,92	30,87	41,21	0,28	0,11	0,16	2,95
BL7/22	396	16,25	34,92	26,81	38,27	0,36	0,38	0,18	1,25
BL7/23	424	1,25	15,32	28,73	55,95	0,27	0,38	0,18	1,24
BL7/24	446	1,85	32,42	27,58	40,00	0,75	0,38	0,13	1,37
BL7/25	464	2,81	23,75	30,45	45,80	0,43	0,35	0,16	3,44
BL7/26	495	0,33	25,66	33,73	40,61	0,40	0,34	0,18	1,25
BL7/27	517	3,17	41,44	31,94	26,62	0,14	0,26	0,12	5,26
BL7/31	603	0,88	31,93	17,14	50,93	0,72	0,44	0,12	4,59
BL7/32	621	0,70	48,04	26,46	25,50	0,42	0,41	0,12	1,55
BL7/33	644	0,69	46,79	21,25	31,95	0,32	0,46	0,11	1,39
BL7/36	689	2,11	26,72	29,53	43,75	0,29	0,44	0,18	2,10
BL7/37	708	0,16	32,78	23,91	43,31	0,21	0,46	0,15	2,22
BL7/38	712	0,10	26,58	18,63	54,79	0,22	0,46	0,17	1,80
BL7/39	734	0,62	34,73	27,38	37,89	0,36	0,46	0,14	2,95
BL7/41	758	2,28	31,64	20,29	48,06	0,43	0,49	0,16	2,66
BL7/42	764	0,45	27,80	18,00	54,20	0,64	0,43	0,09	6,60
BL7/44	778	0,19	29,50	20,09	50,41	0,25	0,41	0,14	4,24
BL7/47	808	0,42	28,65	31,98	39,37	0,29	0,40	0,15	3,77
BL7/48	816	1,01	12,08	17,91	70,00	0,36	0,49	0,15	3,09
BL7/49	821	0,49	37,85	28,60	33,56	0,33	0,46	0,22	3,65
BL7/51	834	3,78	34,15	20,15	45,70	0,35	0,48	0,17	3,22
BL7/53	863	0,96	28,86	28,16	42,98	0,24	0,48	0,12	2,59
BL7/55	883	3,64	21,60	29,77	48,63	0,36	0,50	0,16	5,01
BL7/58	919	0,68	26,15	26,51	47,34	0,46	0,51	0,30	2,39
BL7/59	933	1,60	37,14	22,89	39,97	0,34	0,49	0,24	1,32
BL7/60	957	0,43	26,18	24,96	48,87	0,35	0,51	0,16	2,75
BL7/62	973	1,70	23,99	17,92	58,09	0,23	0,50	0,22	1,39
BL7/63	979	0,31	19,85	33,64	46,51	0,18	0,51	0,26	3,77
BL7/64	1000	0,14	44,44	19,40	36,16	0,27	0,54	0,18	1,32
minimum		0,10	12,08	16,75	22,50	0,14	0,04	0,02	1,24
maksimum		16,25	55,87	33,73	70,00	4,27	0,54	0,32	6,60

Legenda: S/H — Σ Sterani/ Σ Hopani = $\Sigma C_{27-29} \alpha\alpha\alpha(S + R)$ -sterani/ $\Sigma C_{29-33} \alpha\beta H$ -hopani; %C₂₇ = $100 \times C_{27} \alpha\alpha\alpha 20(R)$ -steran/ $\Sigma(C_{27} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{28} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{29} \alpha\alpha\alpha 20(R))$ -sterani; %C₂₈ = $100 \times C_{28} \alpha\alpha\alpha 20(R)$ -steran/ $\Sigma(C_{27} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{28} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{29} \alpha\alpha\alpha 20(R))$ -sterani; %C₂₉ = $100 \times C_{29} \alpha\alpha\alpha 20(R)$ -steran/ $\Sigma(C_{27} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{28} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{29} \alpha\alpha\alpha 20(R))$ -sterani; M/H (C₃₀M/C₃₀H) — moretan/hopan = C₃₀ moretan/C₃₀ hopan; C₃₁ (22S)/(22S + 22R) = C₃₁ homohopan (22S)/(22S +

22R); $C_{29} (20S)/(20S + 20R) = C_{29} \text{ steran } \alpha\alpha\alpha 20(S)/C_{29} \text{ steran } \alpha\alpha\alpha 20(S) + C_{29} \text{ steran } \alpha\alpha\alpha 20(R)$; GI (Gamaceranski indeks) = $10 \times \text{Gamaceran}/(\text{Gamaceran} + C_{30}\text{-hopan})$.

Naftno-gasni potencijal OS ispitivanih sedimenata procenjen je poređenjem ukupne količine slobodnih i pirolizabilnih ugljovodonika sa sadržajem ukupnog organskog ugljenika (**Tabela 7** i **Slika 35b**). Za veliku grupu ispitivanih sedimenata, vrednosti ukupnog organskog ugljenika, kao i ukupne količine slobodnih i pirolizabilnih ugljovodonika, su premašile 1 % i 5 mg HC/g stene, respektivno (**Tabela 7** i **Slika 35b**), sugerišući na dobar ugljovodonični potencijal OS (*Peters, 1986; Peters et al., 2005a*).

Najviše vrednosti TOC, S1 i S2 odlikuju sediment BL7/37, ukazujući na odličan ugljovodonični potencijal OS (TOC ~ 4,09 % i S1 + S2 ~ 31,24 mg HC/g stene, respektivno; **Tabela 7** i **Slika 35b**; *Peters, 1986; Peters et al., 2005a*).

Sedimentacioni period, posebno Čučalskih sedimenata, praćen je prilivom značajnije količine vulkanoklastičnog materijala (*poglavlja 3.2.2. i 8.1.1.*), koji je pospešio proliferaciju algalnih i planktonskih zajednica, time povećavajući sadržaj OS (**Tabela 7**). S druge strane, pojačan termalni fluks iz litosfere pod uticajem tektonskih procesa je za posledicu imao povišenje temperature sedimentnih slojeva, što je prouzrokovalo i intenzivniju proizvodnju i akumulaciju ugljovodonika (*poglavlje 5.1.; Milojević, 1993; Milojević i Martinović, 2005, Spahić et al., 2023*). Osim za sediment BL7/37, visoke vrednosti ukupne količine slobodnih i pirolizabilnih ugljovodonika zabeležene su za sedimente BL7/7, BL7/19, BL7/20 i BL7/32 (S1 + S2 > 24,52 mg HC/g stene, **Tabela 7**), ukazujući na odličan ugljovodonični potencijal OS (**Slika 35b**). S druge strane, najniže vrednosti ukupne količine S1 i S2 odlikuju sedimente BL7/10 i BL7/62, 0,64 i 0,81 mg HC/g stene, respektivno (**Tabela 7**), upućujući na siromašan ugljovodonični potencijal OS (*Peters, 1986; Peters et al., 2005a*).

Na osnovu tipa kerogena može se proceniti tendencija OS ka proizvodnji tečnih ili gasovitih ugljovodonika. Većinu ispitivanih sedimenata karakteriše prisustvo kerogena tipa II ili I (HI > 300 mg HC/g TOC i S2/S3 > 10, **Tabela 7** i **Slika 35c, d**). Odličan ugljovodonični potencijal sa tendencijom za generisanje tečnih ugljovodonika je posebno uočljiv za sedimente BL7/7, BL7/19, BL7/20, BL7/32 i BL7/37 (S1 + S2 > 24,52 mg HC/g stene, HI > 700 mg HC/g TOC, **Tabela 7** i **Slika 35b**; *Peters, 1986; Peters et al., 2005a*). Međutim, relevantnost Rok-Eval rezultata za sedimente BL7/19, BL7/38, BL7/41 i BL7/48 je upitna, s obzirom da je u njima ustanovljen nešto viši sadržaj slobodnih ugljovodonika u OS (**Slika 35a**), sugerišući prisustvo migriranih ugljovodonika u OS. U slučaju sedimenata BL7/8, BL7/10, BL7/16 i BL7/24, uočava se prisustvo kerogena tipa III (HI < 200 mg HC/g TOC i S2/S3 < 5, **Tabela 7** i **Slika 35c, d**), kao i nizak sadržaj ukupne količine slobodnih i pirolizabilnih ugljovodonika (S1 + S2 < 1,27 mg HC/g stene, **Tabela 7** i **Slika 35b**), ukazujući na siromašan ugljovodonični potencijal sa tendencijom za generisanje gasovitih ugljovodonika (*Peters, 1986; Peters et al., 2005a*).

8.1.4. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu stepena zrelosti organske supstance

Za procenu stepena termalne transformacije OS Prebreških i Čučalskih sedimenata bušotine BL7, korišćeni su sledeći parametri: T_{max} , indeks refleksije vitrinita, parametri zasnovani na raspodeli i obilnosti zasićenih i aromatičnih ugljovodonika, sterana, terpana, metiltrimetildecil hromana, metilfenantrena, benzo[e]pirena, perilena i benzo[ghi]perilena.

U ispitivanim sedimentima T_{max} vrednosti se kreću između 417–443 °C (**Tabela 7**). Generalno, T_{max} vrednosti ukazuju da je OS većine Prebreških i Čučalskih sedimenata nematurisana (<435 °C) do rano maturisana (435–445 °C, **Tabela 7**, *Peters, 1986; Peters et al., 2005a*). Međutim, nekoliko sedimenata, BL7/19, BL7/38, BL7/41 i BL7/48, pokazuje neočekivano niske T_{max} vrednosti (≤430 °C), a relativno visoke vrednosti parametra S1/TOC (>0,2, **Tabela 7** i **Slika 35a**), sugerišući prisustvo migriranih ugljovodonika (*Peters, 1986*). Daljim ispitivanjem pirograma pomenutih sedimenata, uočen je bimodalan S2 pik, što je dodatan dokaz prisustva migriranih ugljovodonika.

Tabela 11. Rezultati specifičnih organsko-geohemijskih parametara zasnovanih na raspodeli i relativnoj obilnosti hromana i karbazola za odabrane uzorke iz istražne bušotine BL7, sa naznačenim prisustvom izoreniratana

Uzorak	Dubina (m)	MTTCI	α -MTTC%	δ -MTTC%	β -/ γ -MTTC	1-MK%	(1,3 + 1,6)/(1,5 + 1,4)-DMK	Relativna zastupljenost izoreniratana
BL7/3	72	0,82	82,09	2,60	0,24	N.O.	N.O.	+++
BL7/5	114	0,71	71,01	2,43	0,22	70,43	0,29	+++
BL7/7	140	0,82	81,87	0,47	0,22	52,89	0,26	+++
BL7/9	160	0,79	79,21	1,37	0,21	59,74	0,42	-
BL7/10	181	0,79	79,10	6,88	0,22	30,86	0,43	+
BL7/12	199	0,87	86,68	0,53	0,22	56,51	0,47	+
BL7/13	216	0,53	53,10	4,22	0,20	39,72	0,46	++
BL7/16	248	0,51	51,14	8,25	0,20	41,13	0,92	+++
BL7/19	276	0,58	57,99	3,80	0,19	45,76	0,41	+
BL7/20	310	0,85	84,71	0,91	0,19	40,30	0,47	+
BL7/22	396	0,84	84,00	0,96	0,16	46,84	0,43	-
BL7/23	424	0,81	80,69	0,90	0,16	53,20	0,40	+
BL7/24	446	0,84	84,43	3,81	0,15	58,25	0,42	-
BL7/25	464	0,62	65,78	2,27	0,18	53,24	0,41	++
BL7/26	495	0,79	80,42	2,34	0,14	51,36	0,45	+
BL7/27	517	0,39	38,67	27,16	0,13	42,02	0,51	+++
BL7/31	603	0,87	89,46	0,67	0,39	46,31	0,64	+
BL7/32	621	0,90	90,13	0,58	0,64	50,03	0,68	++
BL7/33	644	0,85	84,57	2,58	0,63	58,57	0,73	+
BL7/36	689	0,85	85,04	1,20	0,69	43,25	0,78	-
BL7/37	708	0,91	91,35	0,59	0,92	37,83	0,94	+
BL7/38	712	0,92	91,46	0,45	1,02	30,43	0,79	+
BL7/39	734	0,82	82,27	1,59	1,08	46,31	0,77	-
BL7/41	758	0,86	89,02	2,63	1,26	49,92	0,99	-
BL7/42	764	0,87	87,07	1,41	1,32	43,77	0,96	-
BL7/44	778	0,90	89,59	0,86	1,58	44,37	0,83	+

Tabela 11. Nastavak

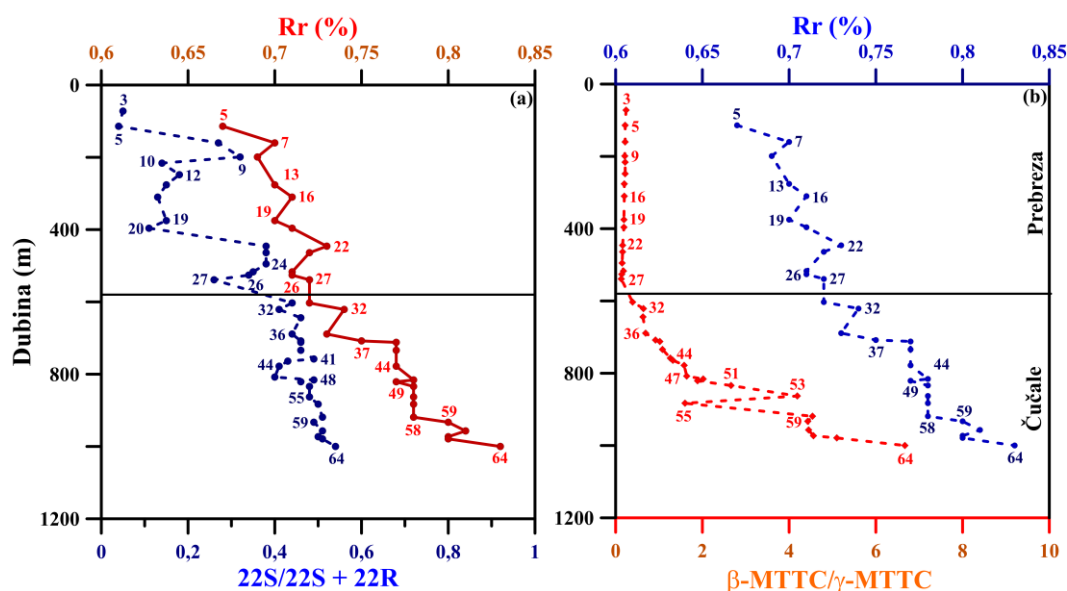
BL7/47	808	0,87	87,40	1,80	1,64	38,38	1,09	+++
BL7/48	816	0,90	89,79	0,93	2,02	38,63	1,19	-
BL7/49	821	0,90	89,52	0,79	1,89	35,72	1,22	+
BL7/51	834	0,88	87,73	1,10	2,66	40,44	1,20	-
BL7/53	863	0,89	88,88	1,35	4,19	39,44	1,18	+++
BL7/55	883	0,79	79,54	1,01	1,60	40,31	1,13	+++
BL7/58	919	0,90	90,34	0,60	4,54	32,96	1,11	+
BL7/59	933	0,88	88,33	0,93	4,43	37,11	1,17	+
BL7/60	957	0,86	86,14	0,97	4,45	41,16	1,38	+
BL7/62	973	0,84	84,25	1,19	4,56	32,43	1,20	+
BL7/63	979	0,90	89,82	0,56	5,10	35,34	1,16	++
BL7/64	1000	0,87	85,90	0,89	6,67	40,17	1,32	+++
minimum		0,39	38,67	0,45	0,13	30,43	0,26	/
maksimum		0,92	91,46	27,16	6,67	70,43	1,38	/

Legenda: MTTC — metiltrimetildecilhroman; MTTCI (hromanski indeks) = $[\alpha\text{-MTTC}/(\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon)\text{-MTTCs}]$; $\alpha\text{-MTTC} = \alpha\text{-MTTC} \times 100/(\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon)\text{-MTTCs}$; $\delta\text{-MTTC} = \delta\text{-MTTC} \times 100/(\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon)\text{-MTTCs}$; $\beta\text{-}/\gamma\text{-MTTC odnos} = \beta\text{-MTTC}/\gamma\text{-MTTC}$; MK — metilkarbazol; 1-MK (%) = $100 \times 1\text{-MK}/\sum 1\text{-MK} + 2\text{-MK} + 3\text{-MK} + 4\text{-MK}$; DMK — dimetilkarbazol; $(1,3 + 1,6)/(1,5 + 1,4)\text{-DMK} = (1,3\text{-} + 1,6\text{-DMK})/(1,5\text{-} + 1,4\text{-DMK})$; +++ veoma obilan izoreniratan; ^k ++ umereno obilan izoreniratan; + mala obilnost izoreniratana; - izoreniratan nije detektovan; N.O. — nije određeno.

S druge strane, nekoliko sedimenata iz Prebreze, BL7/8, BL7/22 i BL7/23, pokazuje izuzetno visoke T_{max} vrednosti (≥ 438 °C), upućujući na moguću interakciju mineralnog matriksa sa OS. Spomenuti uticaji pokazuju ograničenja za upotrebu T_{max} kao maturacionog parametra.

Indeks refleksije vitrinita predstavlja jedan od najpouzdanijih parametara za procenu stepena maturacije OS (Tissot i Welte, 1984; Bordenave, 1993; Vitorović i Jovančičević, 2005). Izmerene vrednosti refleksije vitrinita za ispitivane sedimente se kreću između 0,67–0,83 % (Tabela 5), ukazujući da je OS bila u opsegu od rane do srednje maturisanosti. Ipak, treba biti obazriv pri tumačenju rezultata, zato što su dobijene vrednosti netipične za miocenske basene. Razlog tome može biti uticaj paleotemperaturnog povišenja tokom sedimentacije uzrokovanog tektonskim procesima (poglavlje 5.1.; Milojević, 1993; Milojević i Martinović, 2005, Spahić et al., 2023). Na osnovu vrednosti indeksa refleksije vitrinita uočava se jasna razlika u stepenu maturacije između Prebreške i Čučalske litostratigrafske jedinice. Naime, osetna promena u marutaciji OS se primećuje tek na intervalu dubine 603–1000 m, što sugerise da je OS Čučalskih sedimenata bila izložena značajnijem termalnom stresu u poređenju sa sedimentima Prebreške litoološke jedinice.

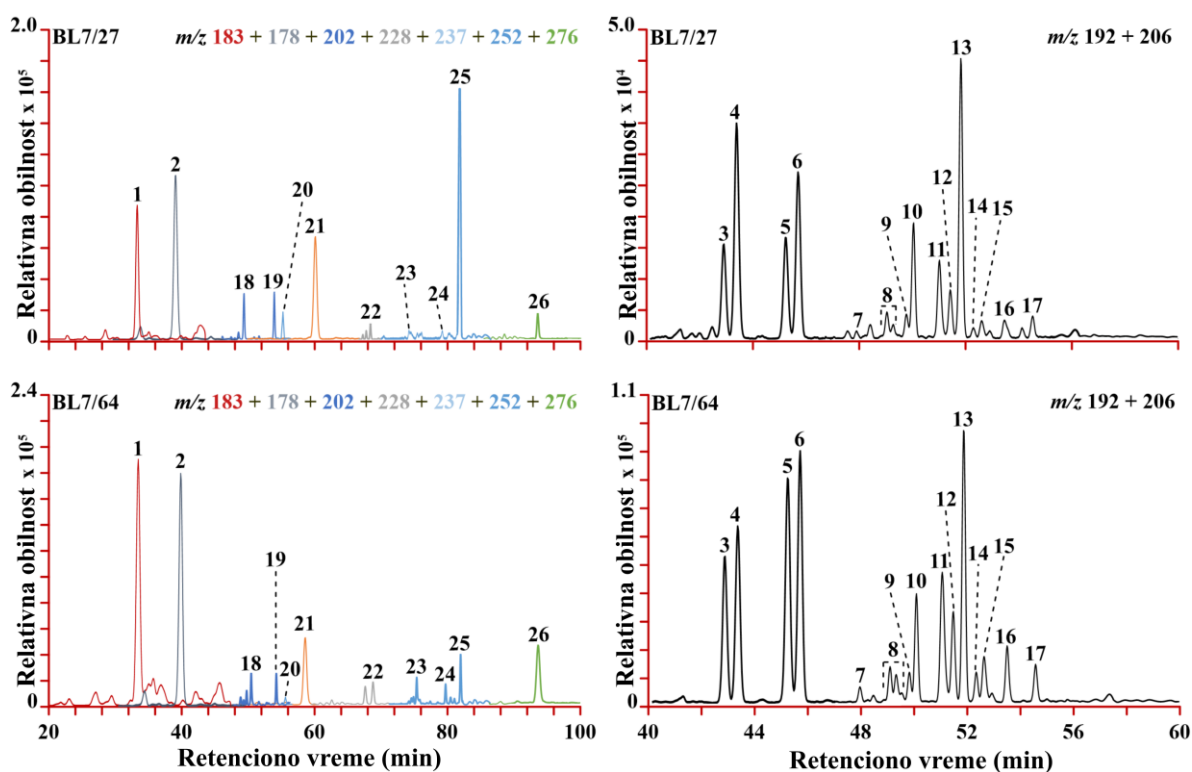
Pojedini maturacioni indikatori zasnovani na distribuciji i relativnoj zastupljenosti sterana i hopana nagoveštavaju promene u zrelosti OS. Naime, vrednosti odnosa moretana i hopana su niske ($C_{30}M/C_{30}H < 1$, Tabela 10 i Slika 37), što ukazuje na dominaciju stabilnijeg C_{30} $\alpha\beta$ hopana. Međutim, vrednosti ovog parametra nisu dostigle ravnotežne vrednosti (Peters et al., 2005b). Parametar zasnovan na relativnoj obilnosti C_{31} homohopana ($C_{31} 22S/(22S + 22R)$, Slika 38a) upućuje na znatnije promene u maturaciji posle 603 m, što je zabeleženo i kod vrednosti indeksa refleksije vitrinita (Slika 38a). Očekivano, u nekoliko sedimenata dubljeg dela Čučalske litoološke jedinice bušotine BL7, uočavaju se nešto više vrednosti ($\sim 0,50$) homohopanskog parametra, dok je vrednost parametra za uzorak BL7/64 nadmašila ravnotežne vrednosti, što je u skladu i sa vrednošću indeksa refleksije vitrinita (Tabela 10 i Slika 38a; Grice et al., 1998; Peters et al., 2005b). S druge strane, maturacioni indikator zasnovan na distribuciji i relativnoj zastupljenosti C_{29} sterana ispoljava veoma niske vrednosti ($C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/(20S + 20R) < 0,35$, Tabela 10), ukazujući da je OS sedimenata obe litoološke jedinice nematurisana. Međutim, poznato je da je za njihovu izomerizaciju u termodinamički stabilnije geoizomere potrebna znatno veća energija aktivacije i duže geološko vreme (Mackenzie i McKenzie, 1983; Gusterhuber et al., 2014).



Slika 38. Promena maturacionih parametara: (a) $C_{31} 22S/(22S + 22R)$ i (b) β - γ -MTTC i indeksa refleksije vitrinita po dubini za uzorke bušotine BL7 (Burazer et al., 2020).

Parametri zasnovani na raspodeli i relativnoj obilnosti aromatičnih ugljovodonika su takođe pokazali znatnu osetljivost ka promenama u maturaciji OS. U svrhu procene zrelosti OS, upotrebljeni su indikatori zasnovani na relativnoj obilnosti fenantrena i izomera metiltrimetildecil hromana.

Reprezentativni hromatogrami raspodele i relativne obilnosti polcikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH) prikazani su na **Slici 39**. Na osnovu relativne obilnosti pojedinih PAH-ova, izračunati su konvencionalni maturacioni parametri (**Tabele 13 i 14**; Radke *et al.*, 1982; Stojanović *et al.*, 2007; Marynowski *et al.*, 2014; Zakrzewski *et al.*, 2020).



Slika 39. GC-MS hromatogrami supstituisanih i nesupstituisanih PAH-ova (m/z 183, 178, 192, 202, 206, 219, 228, 237, 252 i 276) reprezentativnih uzoraka bušotine BL7 (Burazer *et al.*, 2021a). Identifikacija pikova je prikazana u **Tabeli 12** (Burazer *et al.*, 2021a).

Tabela 12. Identifikacija pikova: kadalen (m/z 183), fenantren (m/z 178), metilfenantreni (m/z 192), fluoranten i piren (m/z 202), dimetilfenantreni (m/z 206), reten (m/z 219), benz[*a*]antracen (m/z 228), simonelit (m/z 237), benzo[*e*]piren, benzo[*a*]piren i perilen (m/z 252), kao i benzo[*ghi*]perilen (m/z 276), prikazanih na **Slici 39**

Pik	Jedinjenje
1	Kadalen
2	Fenantren
3	3-metilfenantren
4	2-metilfenantren
5	9-metilfenantren
6	1-metilfenantren
7	3-etilfenantren
8	9- + 2- + 1-etilfenantren + 3,6-dimetilfenantren
9	3,5- + 2,6-dimetilfenantren
10	2,7-dimetilfenantren
11	1,3- + 3,9- + 3,10- + 2,10-dimetilfenantren
12	1,6- + 2,9- + 2,5-dimetilfenantren
13	1,7-dimetilfenantren
14	2,3- dimetilfenantren
15	1,9- + 4,9- + 4,10-dimetilfenantren
16	1,8-dimetilfenantren

Tabela 12. Nastavak

17	1,2-dimetilfenantren
18	Fluoranten
19	Piren
20	Simonelit
21	Reten
22	Benz[<i>a</i>]antracen
23	Benzo[<i>e</i>]piren
24	Benzo[<i>a</i>]piren
25	Perilen
26	Benzo[<i>ghi</i>]perilen

Upoređivanjem trenda vrednosti indeksa refleksije vitrinita sa vrednostima ovih parametara može se izvesti zaključak o njihovoj osetljivosti ka promenama u maturaciji (**Slika 40**). Stoga, uočava se da parametri MPI-1, MPI-2, PAI, BeP/(BeP + Pe) i B[*ghi*]Pe/(B[*ghi*]Pe + Pe) pokazuju najveću susceptibilnost ka maturacionim promenama, na šta upućuju i statistički značajne pozitivne linearne korelacije između vrednosti ovih parametara i indeksa refleksije vitrinita (**Slika 40**).

Međutim, treba istaći i par ustanovljenih anomalija ovih odnosa, posebno za nekoliko Prebreških sedimenata. Naime, sedimenti BL7/12, BL7/20, BL7/25 i BL7/27, pokazuju neočekivano visoke vrednosti metilfenantrenskih parametara, tako upućujući na dominaciju termodinamički stabilnijih β -izomera (**Tabela 13** i **Slika 40**). Generalno, ovako ponašanje parametara se može dovesti u vezu sa uticajem tipa prekursorke biomase ili paleosaliniteta, o čemu će biti nešto više reči u nastavku teksta (*poglavlje 8.1.5; Otto et al., 2003; Qin et al., 2008; Szczerba i Rospondek 2010; Xu et al., 2019*). Ipak, nekoliko sedimenata iz Čučalske jedinice pokazuje izuzetno niske vrednosti ovih odnosa, pogotovu na intervalu dubine od 712–764 m. Kao što je ranije napomenuto, paket tufova na dubinskom intervalu 747–754 m Čučalske jedinice, ukazuje da su intenzivni vulkanski procesi pratili formiranje ovih sedimenata. Paleotemperaturno povišenje tokom sedimentacije je najverovatnije izazvalo dodatno pregrevanje i sagorevanje OS, što je prouzrokovalo brže formiranje veće količine fenantrena u odnosu na metilfenantrene (*Jiang et al., 1998; Scott, 2000; Xu et al., 2019*).

Izuzev metilfenantrenskih maturacionih parametara, primenjeni su BeP/(BeP + Pe) i B[*ghi*]Pe/(B[*ghi*]Pe + Pe) parametri, koji takođe pozitivno linearno korelišu sa vrednostima indeksa refleksije vitrinita, ukazujući na opšte povećanje obilnosti termodinamički stabilnijeg benzo[*e*]pirena, odnosno benzo[*ghi*]perilena, sa povećanjem dubine (**Tabela 14** i **Slika 40; Marynowski et al., 2014; Zakrzewski et al., 2020**). Ipak, i ovi parametri su pokazali nekoliko neočekivanih vrednosti za Prebreške i Čučalske sedimente. Naime, povišena vrednost B[*ghi*]Pe/(B[*ghi*]Pe + Pe) parametra uočena za sediment BL7/19 (B[*ghi*]Pe/(B[*ghi*]Pe + Pe) \sim 0,55, **Tabela 14**), može biti povezana sa uslovima paleosredine, a ne maturacijom (pogledati *poglavlje 8.1.5.; Xu et al., 2019; Zakrzewski et al., 2020*). U slučaju Čučalskih sedimenata, istaloženih na 821 i 1000 m, se takođe uočava smanjenje vrednosti oba maturaciona parametra (**Tabela 14**). Istraživanje *Marynowski et al. (2014)* je ukazalo da postoji tendencija ka transformaciji perilena do benzo[*e*]pirena ili benzo[*ghi*]perilena sa povećanjem stepena maturacije. Stoga, gubitak benzo[*e*]pirena je istovremeno praćeno povećanjem benzo[*ghi*]perilena i obrnuto, tako upućujući na uticaj BeP/(BeP + Pe) parametra na B[*ghi*]Pe/(B[*ghi*]Pe + Pe) parametar i obrnuto. Studija *Marinovski et al. (2014)* je dokumentovala da značajna količina perilena, čak i u zonama gde je termalna transformacija OS izraženija, može da odražava prisustvo kopnenih biljaka ili gljiva, kao i anoksične uslove sredine.

Tabela 13. Specifični organsko-geohemijski parametri zasnovani na raspodeli i relativnoj obilnosti fenantrena, metilfenantrena, dimetilfenantrena, retena, kadalena, simonelita i perilena za uzorke iz istražne bušotine BL7

Litološka jedinica	Uzorak	Dubina (m)	MPI-1	MPI-2	MPI-3	MPR	PAI	1-/9-MP	1,7-/(1,3- + 3,9- + 2,10- + 3,10-DMP)	Re/Kad	Sim/Kad	Kad/(Re + Sim)
Prebreza	BL7/3	72	0,25	0,29	1,06	1,29	0,38	0,92	1,17	1,98	0,22	0,46
	BL7/5	114	0,29	0,36	1,25	1,43	0,42	1,17	1,55	0,27	0,06	3,04
	BL7/7	140	0,31	0,38	0,82	0,81	0,62	1,66	1,93	0,37	0,05	2,38
	BL7/9	199	0,33	0,41	0,89	0,93	0,62	1,51	2,41	2,77	0,18	0,34
	BL7/10	216	0,38	0,43	0,96	1,28	0,71	0,73	0,62	4,82	0,32	0,19
	BL7/12	248	0,69	0,63	1,09	1,04	1,53	0,91	0,11	1,34	0,15	0,67
	BL7/13	276	0,30	0,33	0,84	1,16	0,57	0,66	0,77	2,99	0,20	0,31
	BL7/16	310	0,33	0,38	0,94	1,34	0,59	0,68	1,16	1,97	0,20	0,46
	BL7/19	375	0,44	0,43	1,00	1,54	0,82	0,48	0,24	5,70	0,62	0,16
	BL7/20	396	0,46	0,57	0,70	0,74	1,31	1,42	2,77	2,70	0,05	0,36
	BL7/22	446	0,38	0,49	0,71	0,67	0,94	2,27	2,83	1,31	0,06	0,73
	BL7/23	464	0,35	0,42	0,84	0,90	0,71	1,26	2,15	1,26	0,07	0,76
	BL7/24	495	0,36	0,44	0,85	0,97	0,74	1,15	1,80	2,81	0,11	0,34
	BL7/25	517	0,38	0,50	0,68	0,64	0,97	2,49	3,19	1,84	0,06	0,53
BL7/26	526	0,37	0,41	0,75	0,91	0,84	0,86	1,10	4,41	0,13	0,22	
BL7/27	539	0,46	0,64	1,14	1,27	0,79	1,63	3,04	0,80	0,11	1,10	
minimum			0,25	0,29	0,68	0,64	0,38	0,48	0,11	0,27	0,05	0,16
maksimum			0,69	0,64	1,25	1,54	1,53	2,49	3,19	5,70	0,62	3,04
srednja vrednost			0,38	0,44	0,91	1,06	0,78	1,24	1,68	2,33	0,16	0,75
Litološka jedinica	Uzorak	Dubina (m)	MPI-1	MPI-2	MPI-3	MPR	PAI	1-/9-MP	1,7-/(1,3- + 3,9- + 2,10- + 3,10-DMP)	Re/Kad	Sim/Kad	Kad/(Re + Sim)
Čučale	BL7/31	603	0,40	0,47	0,91	0,99	0,80	1,17	1,04	0,23	0,05	3,52
	BL7/32	621	0,39	0,46	0,70	0,68	1,00	1,57	1,69	1,39	0,06	0,69
	BL7/33	644	0,46	0,52	0,89	1,01	0,98	1,03	1,09	1,32	0,20	0,66
	BL7/36	689	0,53	0,60	0,97	1,04	1,12	1,14	0,14	2,06	0,16	0,45
	BL7/37	708	0,61	0,51	0,86	0,87	1,64	0,70	0,54	0,34	0,06	2,52

Tabela 13. Nastavak

BL7/38	712	0,64	0,53	0,95	0,87	1,57	0,83	0,93	0,63	0,11	1,35
BL7/39	734	0,51	0,62	0,80	0,79	1,34	1,61	2,84	4,15	0,31	0,22
BL7/41	758	0,25	0,29	1,14	1,29	0,37	1,02	0,85	2,52	0,25	0,36
BL7/42	764	0,38	0,44	0,97	1,16	0,71	0,92	0,74	3,80	9,19	0,08
BL7/44	778	0,53	0,56	0,82	0,97	1,36	0,81	0,84	0,33	0,35	1,48
BL7/47	808	0,49	0,56	0,89	1,10	1,10	0,86	0,77	3,61	0,97	0,22
BL7/48	816	0,48	0,51	0,72	0,81	1,37	0,91	1,02	0,29	0,22	1,96
BL7/49	821	0,48	0,53	0,70	0,82	1,41	0,91	1,22	0,67	2,54	0,31
BL7/51	834	0,61	0,68	0,96	1,17	1,44	0,83	0,72	0,51	0,23	1,34
BL7/53	863	0,71	0,85	0,96	1,19	1,89	0,94	0,90	0,84	0,51	0,74
BL7/55	883	0,83	1,03	1,63	2,01	1,34	1,02	0,89	0,15	0,20	2,89
BL7/58	919	0,69	0,86	1,17	1,57	1,42	0,85	0,81	0,42	0,15	1,76
BL7/59	933	0,65	0,77	1,10	1,29	1,35	1,04	1,11	0,44	0,40	1,19
BL7/60	957	0,50	0,56	0,78	0,89	1,32	0,96	1,26	0,76	0,58	0,74
BL7/62	973	0,54	0,63	1,00	1,18	1,12	0,98	1,19	0,70	0,41	0,90
BL7/63	979	0,51	0,54	0,80	0,95	1,32	0,80	1,14	0,70	0,11	1,24
BL7/64	1000	0,48	0,53	0,67	0,72	1,54	1,06	1,67	0,34	0,04	2,66
minimum		0,25	0,29	0,67	0,68	0,37	0,70	0,14	0,15	0,04	0,08
maksimum		0,83	1,03	1,63	2,01	1,89	1,61	2,84	4,15	9,19	3,52
srednja vrednost		0,53	0,59	0,93	1,06	1,25	1,00	1,06	1,19	0,78	1,24

Legenda: P — fenantren; MP — metilfenantren; $MPI-1 = 1,5 \times (2-MP + 3-MP)/(1-MP + 9-MP + P)$; $MPI-2 = 3 \times 2-MP/(1-MP + 9-MP + P)$; $MPI-3 = (2-MP + 3-MP)/(1-MP + 9-MP)$; $MPR = 2-MP/1-MP$; $PAI = (1-MP + 2-MP + 3-MP + 9-MP)/P$; DMP — dimetilfenantren; Re/Kad = Reten/Kadalen; Sim/Kad = Simonelit/Kadalen; $Kad/(Re + Sim) = Kadalen/(Reten + Simonelit)$.

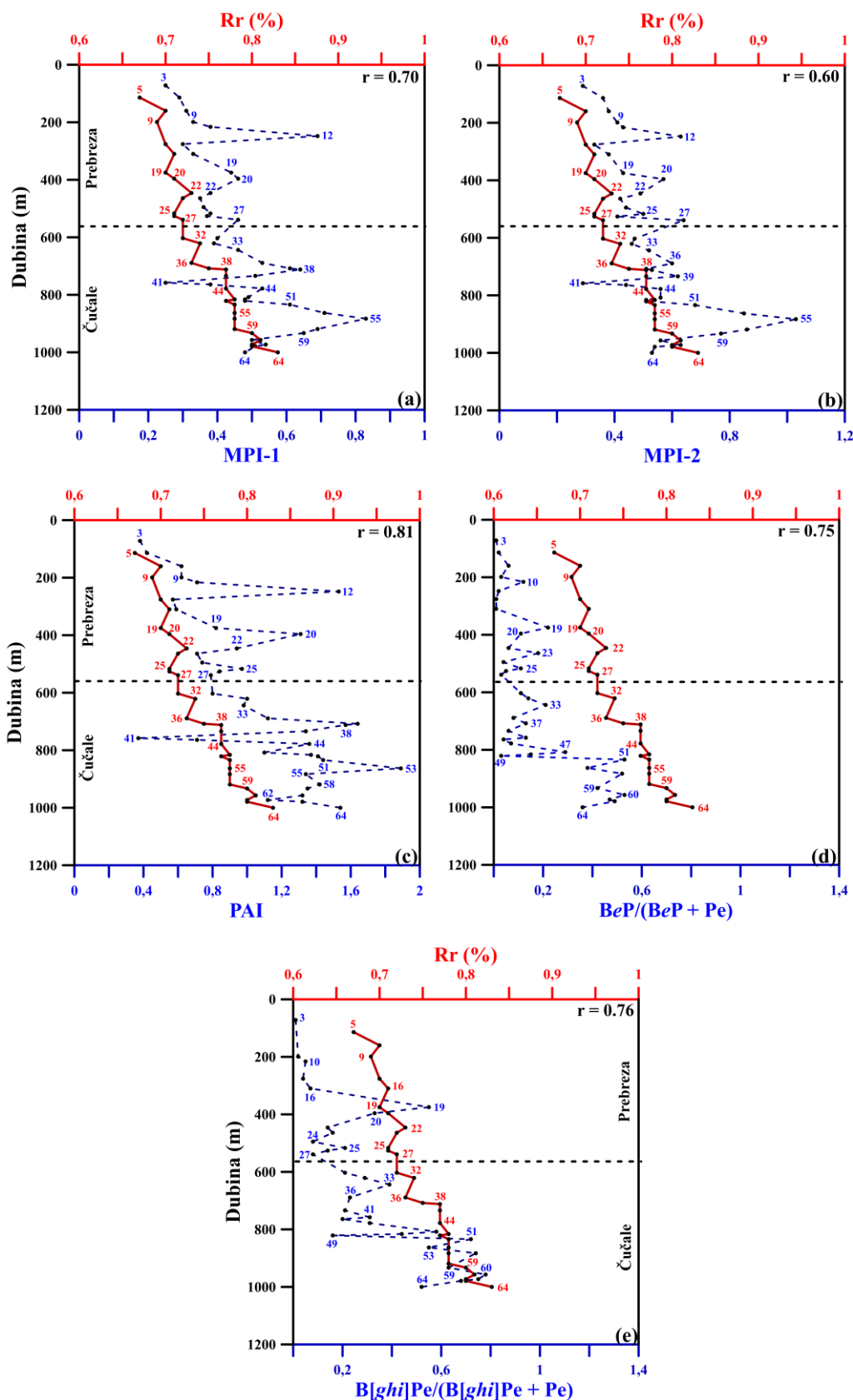
Tabela 14. Specifični organsko-geohemijski parametri zasnovani na raspodeli i relativnoj obilnosti fenantrena, metilfenantrena, dimetilfenantrena, retena, kadalena, simonelita i perilena za uzorke iz istražne bušotine BL7

Litološka jedinica	Uzorak	Dubina (m)	P (%) *	Fla (%)	Pyr (%)	BaAn (%)	BeP (%)	BaP (%)	Pe (%)	B[ghi]Pe (%)	BeP/(BeP + Pe)	B[ghi]Pe/(B[ghi]Pe + Pe)
Prebreza	BL7/3	72	22,56	3,17	1,61	0,30	0,68	0,31	70,83	0,54	0,01	0,01
	BL7/5	114	14,85	3,61	5,50	1,30	1,49	0,82	72,44	N.O.	0,02	N.O.
	BL7/7	140	18,71	7,01	10,69	2,64	3,55	2,04	55,38	N.O.	0,06	N.O.
	BL7/9	199	8,62	5,23	8,59	1,39	1,93	0,80	71,62	1,81	0,03	0,02
	BL7/10	216	28,28	9,42	7,71	2,08	6,00	2,02	42,31	2,19	0,12	0,05
	BL7/12	248	18,14	3,24	4,80	0,85	1,64	0,68	70,64	N.O.	0,02	N.O.
	BL7/13	276	8,47	3,08	3,65	1,69	1,03	1,21	77,31	3,57	0,01	0,04
	BL7/16	310	5,08	1,99	2,34	0,82	0,94	1,78	80,70	6,36	0,01	0,07
	BL7/19	375	28,86	16,73	18,60	5,86	2,92	3,58	10,56	12,89	0,22	0,55
	BL7/20	396	17,49	17,04	17,10	3,90	3,16	3,39	25,31	12,62	0,11	0,33
	BL7/22	446	27,53	11,39	12,78	2,92	2,00	4,80	33,19	5,38	0,06	0,14
	BL7/23	464	38,21	9,62	8,98	2,25	5,83	3,70	26,48	4,92	0,18	0,16
	BL7/24	495	25,37	7,28	5,81	1,28	2,30	1,65	51,98	4,33	0,04	0,08
	BL7/25	517	29,40	15,91	14,86	3,01	3,07	3,40	24,03	6,32	0,11	0,21
	BL7/26	526	34,92	8,19	6,20	1,37	2,06	1,95	38,73	6,56	0,05	0,14
BL7/27	539	25,37	7,57	7,51	1,58	1,76	2,31	49,57	4,34	0,03	0,08	
minimum			5,08	1,99	1,61	0,30	0,68	0,31	10,56	0,54	0,01	0,01
maksimum			38,21	17,04	18,60	5,86	6,00	4,80	80,70	12,89	0,22	0,55
srednja vrednost			21,99	8,16	8,54	2,08	2,52	2,15	50,07	5,52	0,07	0,15
Litološka jedinica	Uzorak	Dubina (m)	P (%)	Fla (%)	Pyr (%)	BaAn (%)	BeP (%)	BaP (%)	Pe (%)	B[ghi]Pe (%)	BeP/(BeP + Pe)	B[ghi]Pe/(B[ghi]Pe + Pe)
Čučale	BL7/31	603	30,05	8,96	10,16	3,24	3,86	3,17	32,16	8,41	0,11	0,21
	BL7/32	621	29,11	8,86	8,68	2,79	4,77	3,25	30,07	12,47	0,14	0,29
	BL7/33	644	43,97	12,30	8,16	2,06	4,39	1,98	16,64	10,50	0,21	0,39
	BL7/36	689	17,51	6,84	7,49	2,93	3,88	6,41	42,26	12,67	0,08	0,23
	BL7/37	708	48,73	10,63	14,41	7,04	2,01	4,22	12,97	N.O.	0,13	N.O.
	BL7/38	712	31,40	N.O.	19,07	3,63	N.O.	N.O.	45,91	N.O.	N.O.	N.O.

Tabela 14. Nastavak

	BL7/39	734	9,56	7,48	9,72	2,11	3,15	3,23	51,20	13,56	0,06	0,21
	BL7/41	758	52,37	8,41	6,10	1,07	2,77	1,59	19,17	8,53	0,13	0,31
	BL7/42	764	19,14	4,32	3,48	1,11	2,36	1,31	54,70	13,59	0,04	0,20
	BL7/44	778	23,30	6,30	6,10	2,66	2,80	2,15	39,33	17,35	0,07	0,31
	BL7/47	808	41,28	13,07	11,78	3,34	4,04	2,63	9,99	13,88	0,29	0,58
	BL7/48	816	31,94	7,55	8,09	3,74	4,20	2,77	23,37	18,32	0,15	0,44
	BL7/49	821	7,80	2,26	2,44	1,13	1,92	1,53	69,95	12,98	0,03	0,16
	BL7/51	834	38,39	11,01	18,71	3,91	5,34	5,61	4,78	12,25	0,53	0,72
	BL7/53	863	35,50	9,99	8,92	5,82	7,36	5,51	12,06	14,84	0,38	0,55
	BL7/55	883	48,11	12,20	9,98	2,62	5,12	4,39	4,64	12,95	0,52	0,74
	BL7/58	919	58,77	9,03	9,10	7,56	3,68	N.O.	N.O.	11,86	N.O.	N.O.
	BL7/59	933	38,21	8,23	8,68	5,21	6,62	8,47	9,04	15,55	0,42	0,63
	BL7/60	957	45,20	8,87	9,20	3,86	5,52	5,10	4,97	17,29	0,53	0,78
	BL7/62	973	44,96	8,73	9,83	3,94	4,84	5,92	5,47	16,31	0,47	0,75
	BL7/63	979	57,66	8,00	8,53	5,29	3,84	4,48	3,93	8,28	0,49	0,68
	BL7/64	1000	49,88	7,12	6,90	5,18	5,71	4,07	10,10	11,04	0,36	0,52
	minimum		7,80	2,26	2,44	1,07	1,92	1,31	3,93	8,28	0,03	0,16
	maksimum		58,77	13,07	19,07	7,56	7,36	8,47	69,95	18,32	0,53	0,78
	srednja vrednost		36,49	8,58	9,34	3,65	4,20	3,89	23,94	13,13	0,26	0,46

Legenda: * nesupstituisani policiklični aromatični ugljovodonici su: fenantren (P), flouranten (Fla), piren (Pyr), benz[*a*]antracen (BaAn), benzo[*e*]piren (BeP), benzo[*a*]piren (BaP), perilen (Pe) i benzo[*ghi*]perilen (B[*ghi*]Pe); $P (\%) = P \times 100 / (\text{suma nesupstituisanih PAH-ova})$; $Fla (\%) = Fla \times 100 / (\text{suma nesupstituisanih PAH-ova})$; $Pyr (\%) = Pyr \times 100 / (\text{suma nesupstituisanih PAH-ova})$; $BaAn (\%) = BaAn \times 100 / (\text{suma nesupstituisanih PAH-ova})$; $BeP (\%) = BeP \times 100 / (\text{suma nesupstituisanih PAH-ova})$; $BaP (\%) = BaP \times 100 / (\text{suma nesupstituisanih PAH-ova})$; $Pe (\%) = Pe \times 100 / (\text{suma nesupstituisanih PAH-ova})$; $B[ghi]Pe (\%) = B[ghi]Pe \times 100 / (\text{suma nesupstituisanih PAH-ova})$; N.O. — nije određeno.



Slika 40. Promena maturacionih parametara: (a) MPI-1, (b) MPI-2, (c) PAI, (d) $BeP/(BeP + Pe)$, (e) $B[ghi]Pe/(B[ghi]Pe + Pe)$ i indeksa refleksije vitrinita po dubini za uzorke bušotine BL7. U gornjem desnom uglu prikazane su vrednosti koeficijenta korelacije između maturacionih parametara i indeksa refleksije vitrinita (Burazer *et al.*, 2021a).

Rezultati maceralne analize ukazuju na značajnije učešće viših kopnenih biljaka (kutikula, smola i dr.) i gljiva u OS sedimentata BL7/49 i BL7/64 (PHY > 17,70 %, VI 48,00 i 12,50 %, respektivno, **Tabela 5 i 6**). Stoga je u ovom slučaju akumulacija perilena bila nešto brža nego njegova degradacija u benzo[e]-piren ili benzo[ghi]perilen. Međutim, blage promene redoks uslova sredine (pogledati *poglavlje 8.1.5.1.*) mogu uticati na očuvanje perilena (*Soma et al., 1996; Silliman et al., 1998*). Ukoliko uslovi sedimentacije ne pogoduju očuvanju ugljovodoničnog skeleta perilena, njegova potencijalna transformacija u benzo[e]piren ili benzo[ghi]perilen je onemogućena. Ipak, postoji mogućnost da su svi navedeni faktori kombinovano uticali na vrednosti $BeP/(BeP + Pe)$ i $B[ghi]Pe/(B[ghi]Pe + Pe)$ parametara u ovim sedimentima.

Izuzev maturacije, na ove parametre mogu uticati epizodni geološki događaji, poput paleopozhara. S obzirom na činjenicu da za sediment istaložen na 834 m postoji čvrst dokaz o paleopozharima (Sf ~ 20,20 %; **Tabela 5**; pogledati *poglavlja 8.1.2. i 8.1.5.3.*), mogućnost ovog uticaja na maturacione parametre ne treba zanemariti. Paleopozhari mogu pospešiti proizvodnju benzo[e]pirena i benzo[ghi]perilena i time povećati vrednosti $BeP/(BeP + Pe)$ i $B[ghi]Pe/(B[ghi]Pe + Pe)$ parametara (0,53 i 0,72, respektivno, **Tabela 14 i Slika 40**), što je slučaj za sediment BL7/51.

Još jedan značajan maturacioni indikator zasnovan je na distribuciji i relativnoj zastupljenosti izomera β - i γ -metiltrimetildecil hromana (**Tabela 11 i Slika 38b**). Vrednosti β -/ γ -MTTC odnosa za ispitivane sedimente se kreću između 0,13–6,67 (**Tabela 11**). Međutim, ovaj parametar nije pokazao osetljivost na promene u maturaciji OS Prebreških sedimentata s obzirom na činjenicu da svi maturacioni indikatori jednoznačno ukazuju da je OS Prebreze nematurisana (*Bao et al., 2009*). U Čučalskoj jedinici uočava se generalan trend povećanja vrednosti ovog maturacionog parametra sa dubinom, što iznova potvrđuje da je OS Čučalskih pretrpela intenzivnije termalne transformacije u odnosu na OS Prebreških sedimentata (**Tabela 11 i Slika 38b**).

8.1.5. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu paleosredine taloženja

Procena uticaja paleoredoks uslova sedimentacije bazirana je na interpretaciji vrednosti grupnog organsko-geohemijskog parametra C/S, odnosa regularnih izoprenoidnih alkana, pristana i fitana, prisustvu određenih karotenoidnih struktura i PAH-ova, β -karotana i perilena. Osim navedenog, procena paleoredoks uslova izvršena je i na osnovu prisustva i sadržaja palinofacija. Za praćenje uticaja paleosaliniteta korišćeni su specifični organsko-geohemijski parametri zasnovani na odnosima regularnih (*i*-C₂₅)/neregularnih (*i*-C₃₀, skvalan) izoprenoida i odgovarajućih *n*-alkana, *n*-C₂₂ i *n*-C₂₆, respektivno, prisustvu pentacikličnog terpenoida gamacerana, izoprenoidnih tiofena, suptituisanih PAH-ova, reten, kadalen, metil i dimetilfenantreni, alkil izomera hromana i dimetilkarbazola. Kao i kod procene paleoredoks uslova, prisustvo i sadržaj palinofacija služe kao dodatna potvrda za procenu paleosaliniteta. Procena uticaja paleoklime zasnovana je na tumačenju rezultata sadržaja minerala, paleoklimatskog indeksa, distribuciji i relativnoj obilnosti viših neparnih *n*-alkana, *n*-C₂₇, *n*-C₂₈ i *n*-C₂₉.

8.1.5.1. Paleoredoks uslovi

Odnos regularnih izoprenoidnih alkana, pristana i fitana (Pr/Ph), predstavlja jedan od najčešće primenjivanih parametara za procenu uticaja paleoredoks uslova sredine na tok sedimentacije (*Didyk et al., 1978; Peters et al., 2005b*). Međutim, ukoliko je OS izložena značajnijem termalnom stresu, osetljivost parametra Pr/Ph ka promenama u paleoredoks uslovima postaje upitna. Naime, tokom procesa maturacije, pristan se formira nešto većom brzinom u odnosu na fitan (*Vitorović i Jovančičević, 2005*). Stoga, sa porastom maturacije raste i vrednost ovog parametra, ukazujući da ovaj odnos pod takvim okolnostima ne odražava pravu sliku uticaja paleoredoks uslova na raspodelu i relativnu obilnost pristana i fitana. S obzirom na činjenicu da je zrelost OS nešto veća tek u dubljem delu Čučalske jedinice (*poglavlje 8.1.4.*), uticaj maturacionih promena na ovaj odnos se može smatrati zanemarljivim. Vrednosti Pr/Ph odnosa se kreću između 0,03–0,97 (**Tabela 8**). Preovladavanje fitana ukazuje da je anoksična sredina karakterisala sedimentacioni period većine Prebreških i Čučalskih

sedimenata. Grupni organsko-geohemijski parametar, C/S odnos, takođe svedoči o anoksičnim uslovima sedimentacije, s obzirom na činjenicu da su vrednosti ovog parametra <10 za većinu ispitivanih sedimenata (**Tabela 7**; *Berner i Raiswell, 1984*; *Burone et al., 2003*). Međutim, nešto više vrednosti parametra Pr/Ph ($>0,5$, **Tabela 8**) odlikuju nekoliko Čučalskih sedimenata, BL7/49, BL7/60 i BL7/64, što upućuje da su ovi sedimenti formirani pod blago oksidnijim (disoksičnim) uslovima.

β -Karatol, ugljovodonik sa karotenoidnim skeletom, identifikovan je u većini ispitivanih sedimenata. Relativan udeo β -karotana u ukupnoj raspodeli ugljovodonika (BK) kreće se između 0,64–23,37 % (**Tabela 8**). β -Karatol svedoči o izrazito redukcionim uslova sredine taloženja. Naime, ranija istraživanja *Hall i Douglas (1983)*, *Jiang i Fowler (1986)*, *Fu et al. (1990)* i *Grba et al. (2014)* su ukazala da karotenoidne strukture mogu biti očuvane u mirnim i anoksičnim paleosredinama, poput slanih jezerskih i marinskih sredina. Slična analogija se može primeniti i za prisustvo perilena, koji u relativno visokom sadržaju odlikuje većinu ispitivanih sedimenata (**Tabela 14**). Relativna koncentracija perilena (Pe (%)) u Prebreškim sedimentima se kreće između 10,56–80,70 %, dok u sedimentima Čučalske litološke jedinice između 3,93–69,95 % (**Tabela 14**). *Soma et al. (1996)*, *Silliman et al. (1998)* i *Grice et al. (2009)* su predložili da je očuvanje ugljovodoničnog skeleta i akumulacija perilena omogućena u izrazito redukcionim uslovima palosredine. Iako je OS u dubljem delu Čučalske jedinice bila izložena nešto većem termalnom stresu (*poglavlje 8.1.4.*), smanjenje u koncentraciji perilena, posebno u sedimentima BL7/49, BL7/60 i BL7/64 (Pe (%) $< 10,10$ %, **Tabela 14**), osim maturacije, može biti pripisano i blago oksidnijim (disoksičnim) paleoredoks uslovima (Pr/Ph $> 0,5$, **Tabela 8**).

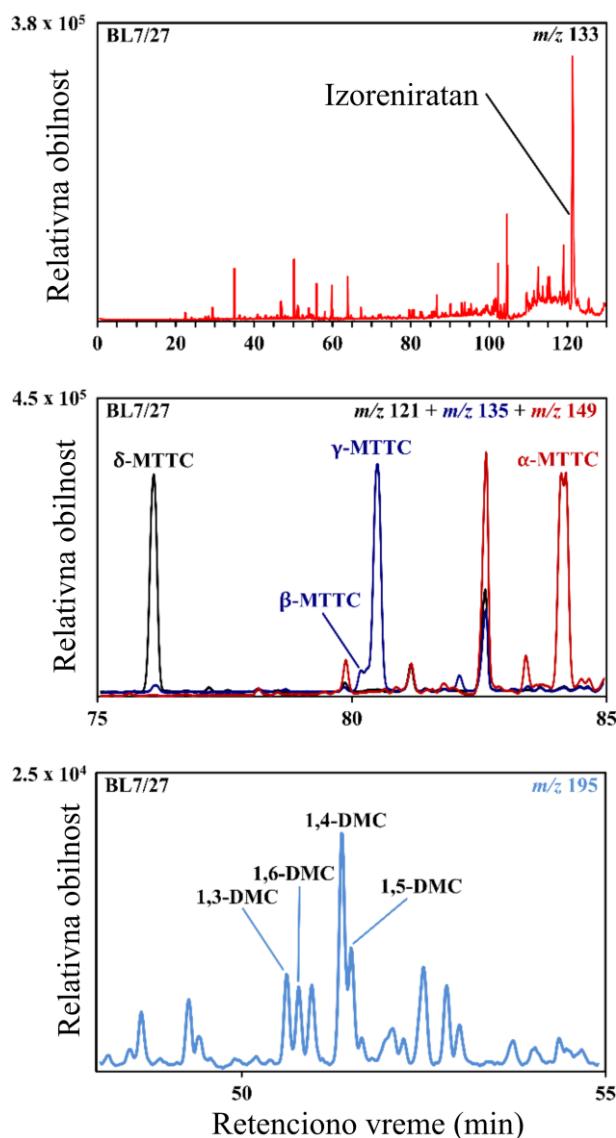
Sadržaj i prisustvo palinofacija poslužili su kao dodatna potvrda paleoredoks uslova (**Tabela 6**). Naime, na osnovu koncentracije palinofacija u nekoliko odabranih Prebreških i Čučalskih sedimenata, konstruisan je triangularni dijagram AOM — PHY — PAL (pogledati *poglavlje 8.1.2.*), na kom su uočena tri depoziciona ciklusa (**Slika 34**): disoksično-anoksični (VII), disoksično-oksični (VIII) i suboksično-anoksični (IX; *Tyson, 1995*; *Khan et al., 2021*). S obzirom na činjenicu da je koncentracija AOM znatno viša u odnosu na PHY i PAL u odabranim uzorcima (AOM $> 48,00$ %, **Tabela 6**), većina sedimenata pripada depozicionom ciklusu IX, odnosno suboksično-anoksičnoj kategoriji, na šta upućuju i prethodno navedeni specifični organsko-geohemijski parametri (*Ercegovac i Kostić, 2006*; *Pacton et al. 2011*; *Zhang et al., 2015*). Nešto viši sadržaj fitoklasta odlikuje nekoliko Čučalskih i Prebreških sedimenata, BL7/16, BL7/39, BL7/49 i BL7/64 (PHY $> 17,70$ %, **Tabela 6**). Ranija istraživanja su ukazala da fitoklasti vode poreklo od kutikula i tkiva viših kopnenih biljaka (*Ercegovac i Kostić, 2006*; *Zhang et al., 2015*). Stoga, povišen sadržaj fitoklasta ukazuje na epizodne uplive slatke vode bogate kiseonikom i lignoceluloznom materijalom tokom sedimentacione faze pojedinih Prebreških i Čučalskih sedimenata (*Singh et al., 2017*).

8.1.5.2. Procena paleosaliniteta

Uobičajeni organsko-geohemijski parametri koji se koriste za procenu paleosaliniteta su zasnovani na relativnoj obilnosti neregularnog izoprenoida $i\text{-C}_{30}$ (skvalana) i n -alkana C_{26} ($i\text{-C}_{30}/n\text{-C}_{26}$), odnosno pentacikličnog terpenoida gamacerana i C_{30} -hopana (**Tabele 8 i 10**; *Sinninghe Damsté et al., 1995*; *Grice et al., 1998*). Značajan udeo skvalana ($i\text{-C}_{30}/n\text{-C}_{26} \geq 1$) i gamacerana (GI > 1) karakteriše gotovo sve ispitivane sedimente, sugerišući da je varijabilan stepen (normalan-, mezo- ili hiperslan) paleosaliniteta obeležio taloženje duž celog litostratigrafskog profila bušotine BL7. U prilog povišenom salinitetu sredine svedoči i prisustvo zelenih algi, *Botryococcus* genus (**Slika 33**), iz reda *Chlamydomonadales*, kao najdominantnijeg mikroplanktona detektovanog u svim ispitivanim sedimentima (*Grice et al., 1998*). Međutim, na osnovu rezultata prethodno navedenih parametara može se uočiti razlika u paleosalinitetu između Prebreške i Čučalske litološke jedinice (**Tabele 7 i 10**). Naime, u poređenju sa Čučalskim sedimentima, donekle viši sadržaji skvalana i gamacerana ($i\text{-C}_{30}/n\text{-C}_{26} > 1$ i GI > 2) karakterišu Prebreške sedimente, što ukazuje na nešto povišeniji salinitet i intenzivniju stratifikaciju vodenog stuba (**Tabele 8 i 10**). Pomenuto potvrđuje i prisustvo izoprenoidnih tiofena, 3-(4,8,12-trimetiltridecil)tiofen (TTT) ili 3-metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)tiofen (MTT), koje odlikuje OS nekoliko Prebreških sedimenata, BL7/5, BL7/7,

BL7/9, BL7/12, BL7/13, BL7/22 i BL7/27, dok u Čučalskoj seriji njihovo prisustvo nije identificirano (**Tabela 8**; *Sinninghe Damsté et al., 1989*; *Sinninghe Damsté i De Leeuw 1989*; *Suzuki i Sampei, 1992*).

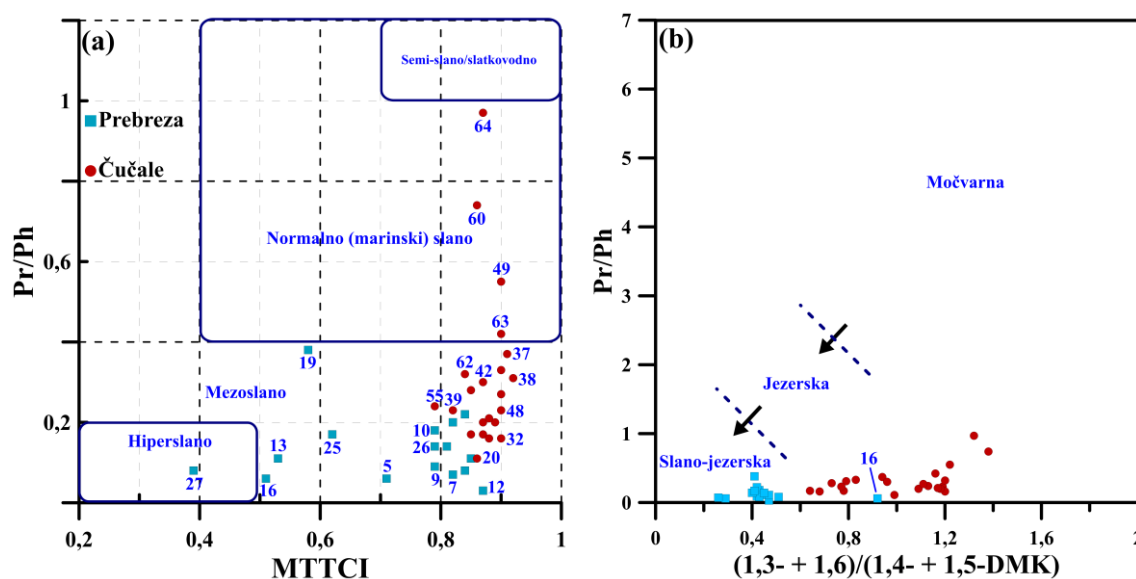
U aromatičnoj frakciji ispitivanih sedimenata identificirani su izoreniratan ili njegovi dijagenetski proizvodi, alkil izomeri metiltrimetildecilhromana i dimetilkarbazoli. Reprezentativni hromatogrami raspodele i relativne obilnosti izoreniratana, hromana i dimetilkarbazola prikazani su na **Slici 41**. Vrednosti parametra MTTCI se kreću između 0,39–0,92 (**Tabela 11**). Na osnovu dijagrama prikazanog na **Slici 42a**, oscilacija od mezoslanih do hiperslanih uslova odlikuje sedimentacioni period Prebreških sedimenata, dok u slučaju Čučalskih sedimenata paleosalinitet varira između mezo- do normalno slanih uslova (*Schwark et al., 1998*; *Zhu et al., 2005*; *Wang et al., 2011*).



Slika 41. GC-MS hromatogrami izoreniratana (m/z 133), alkil izomera metiltrimetildecilhromana (m/z 121, 135 i 149) i dimetilkarbazola (m/z 195) za uzorak BL7/27 (*Burazer et al., 2020*).

Nekoliko Čučalskih sedimenata, BL7/49, BL7/60 i BL7/64, koje odlikuje nešto viša vrednost Pr/Ph odnosa, su istaloženi pod normalno slanim, dok je Prebreški sediment BL7/27, istaložen u hiperslanim uslovima sredine (**Slika 42a**). Međutim, osim hromana, promena u paleosalinitetu sredine ima snažan uticaj na distribuciju i relativnu obilnost dimetilkarbazola. U svrhu ispitivanja paleosaliniteta, konstruisan je dijagram zavisnosti odnosa Pr/Ph sa dimetil karbazolnim parametrom (DMK, **Tabela 11** i **Slika 42b**; *Zhang et al., 2008*). Gotovo svi sedimenti Prebreške jedinice

potpadaju u zonu lakustrično-slane sredine, dok Čučalski sedimenti pripadaju zoni jezerske sredine, na šta ukazuju i parametri $i\text{-}C_{30}/n\text{-}C_{26}$ i GI (**Tabela 8 i 10**). Međutim, sediment Prebreze, BL7/16, pokazuje neočekivano visoku vrednost dimetil karbazolnog parametra u odnosu na sve ostale Prebreške sedimente (**Tabela 11**). Uzorak pripada zoni jezerske sredine (**Slika 42b**) uprkos značajnijem prisustvu skvalana i gamacerana ($i\text{-}C_{30}/n\text{-}C_{26} > 1$ i $GI > 4$, **Tabele 8 i 10**). Ukoliko se uzme u obzir činjenica da je ovaj sediment bogatiji fitoklastima i semifuzinitom (Sf 4,00 % i PHY 20,00 %, **Tabele 5 i 6**), koji vode poreklo od kutikula i tkiva viših kopnenih biljaka, može se pretpostaviti da je tok sedimentacije u Prebreškoj jedinici obeležen i epizodnim uplivom slatke vode obogaćene kiseonikom i lignoceluloznim materijalom, što je pogodovalo akumulaciji dimetilkarbazola sa metil grupama na položaju C-3 ili C-6 (DMK ~ 0,92, **Tabela 11**; *Hutton et al., 1994; Zhang et al., 2008; Singh et al., 2017*).



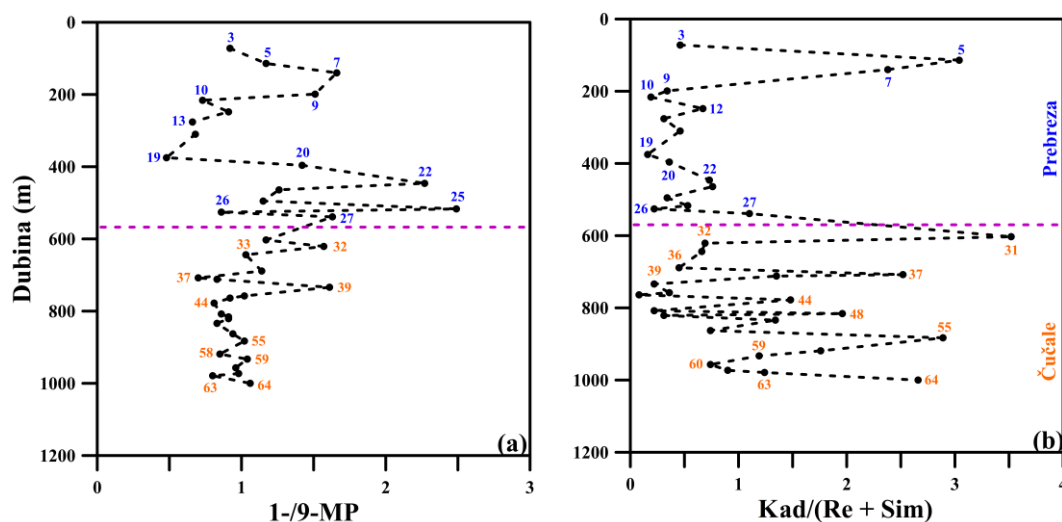
Slika 42. Dijagrami zavisnosti izoprenoidnih i hromanskih (a) Pr/Ph i MTTCI (*Schwark et al., 1998; Zhu et al., 2005; Wang et al., 2011*), odnosno izoprenoidnih i karbazolnih (b) Pr/Ph i $(1,3 + 1,6)/(1,4 + 1,5)\text{-DMK}$ (*Zhang et al., 2008*) organsko-geochemijskih parametara (*Burazer et al., 2020*).

Pored navedenog, procena paleosaliniteta ispitivanih sedimenta izvršena je na osnovu na raspodele α - i δ -MTTC u euksičnom delu vodenog stuba (*Jiang et al., 2018*). Konvencionalni indikator euksičnih uslova sredine je prisustvo izorenirata ili njegovih dijagenetskih proizvoda. Njegovo prisustvo odlikuje većinu Prebreških i Čučalskih sedimenta (**Tabela 11, Slika 41**). Naime, izoreniratan vodi poreklo od zelenih sumpornih bakterija (*Chlorobiaceae*), koje poseduju sposobnost da vrše fotosintezu u anoksičnim uslovima sredine, uz prisustvo vodonik-sulfida i izvora svetlosti (*Maslen et al., 2009; Grba et al., 2014*). Dakle, pretpostavlja se da euksični uslovi sredine karakterišu sedimentni profil bušotine BL7. Prebrešku jedinicu, koju odlikuju hiperslani do mezoslani uslovi, odlikuje nešto veća obilnost δ -MTTC izomera ($\delta\text{-MTTC}\%$ najčešće preko 2,00 %, **Tabela 11**). Ovo se posebno odnosi na sediment BL7/27 ($\delta\text{-MTTC}\% > 27,00\%$, **Tabela 11**), čije taloženje karakterišu hiperslani uslovi ($i\text{-}C_{30}/n\text{-}C_{26} > 1$, $GI > 5$, i $MTTCI \sim 0,39$, **Tabele 8, 10 i 11, Slika 42a**). Očekivano, α -MTTC izomer peovladava u Čučalskoj jedinici ($\alpha\text{-MTTC}\% \sim 90,00\%$, **Tabela 11**), koju odlikuje nešto niži salinitet u poređenju sa Prebreškom jedinicom.

Razlike u redoks uslovima i paleosalinitetu su takođe uticale i na raspodelu i relativnu obilnost metilfenantrena. Stoga, anomalije u vrednostima metilfenantrenskih parametara u okviru Prebreške jedinice mogu biti pojašnjene promenama u paleosredini. Naime, ideja o primeni metilfenantrenskih parametara u svrhu procene paleosredine je zasnovana na činjenici da anoksični uslovi sredine mogu podstaći mehanizam transformacije retena do pimantrena, te kasnije njegovu parcijalnu dimetilaciju do 1-metilfenantrena (*Simoneit et al., 1986; Wakeham et al., 1980; Tan et al., 1996; Szczerba i*

Rospondek, 2010). U nekoliko Prebreških sedimenata, BL7/5, BL7/7, BL7/27 i BL7/31, uočava se nešto manja obilnost retena u odnosu na 1-metilfenantren (1-MP) i pimantren (1-/9-MP i 1,7-/(1,3- + 3,9- + 2,10- + 3,10-DMP) > 1, Re/Kad < 1, **Tabela 13, Slika 43**). Ovakvo ponašanje parametara potencijalno sugerira da se izvesna količina retena transformisala u pimantren, odnosno 1-metilfenantren. S druge strane, istraživanja *Qin et al. (2008)* i *Szczerba i Rospondek (2010)* su ukazala i na potencijalnu inhibiciju izomerizacije 1-metilfenantrena (1-MP) u 9-metilfenantren (9-MP) usled povećanog paleosaliniteta sredine. Ovime se pojašnjava trend porasta obilnosti 1-MP u odnosu na 9-MP, posebno za Prebreške sedimente i plići deo Čučalske litološke jedinice (1-/9-MP > 1, **Tabela 13** i **Figura 43a**). Može se pretpostaviti da su redoks uslovi i paleosalinitet kontrolisali raspodelu metilfenantrena u ispitivanim sedimentima. Stoga, metilfenantrenski parametri u Prebreškoj, a delom i Čučalskoj litološkoj jedinici, nisu adekvatno odražavali maturacione promene OS.

Promene saliniteta takođe mogu uticati i na akumulaciju drugih PAH-ova, poput benzo[ghi]perilena. U okviru *poglavlja 8.1.4.*, ukazano je da je maturacioni parametar B[ghi]Pe/(B[ghi]Pe + Pe) pokazao neočekivano visoku vrednost u slučaju BL7/19. Novije istraživanje *Xu et al. (2019)* je predočilo mogućnost podsticanja mehanizma intramolekulskog premeštanja u anoskičnim i slanim uslovima sedimentacije, što potencijalno dovodi do transformacije perilena u benzo[ghi]perilena, time objašnjavajući ovaj neočekivan rezultat.



Slika 43. Promena: (a) 1-/9-MP (b) Kad/(Re + Sim) po dubini za uzorke bušotine BL7 (*Burazer et al., 2021a*).

8.1.5.3. Vulkanski procesi

Prema geološkim, sedimentološkim i mineraloškim podacima, sedimentacioni period u Topličkom basenu tokom miocenske epohe praćen je snažnim prilivom fino-zrnog vulkanoklastičnog materijala. Kao što je napomenuto, vulkanski materijal najverovatnije vodi poreklo od Magmatskog kompleksa Lece, čija aktivnost počinje u gornjem oligocenu i traje tokom srednjeg miocena (*poglavlje 5; Malešević et al., 1974; Dragić et al., 2014*). Vulkanski procesi su bili nešto izraženiji tokom taloženja sedimenata na severozapadnoj strani basena, o čemu svedoči pojačano prisustvo materijala bogatog analcimiziranim tufovima ili tufitima (**Tabela 2**), posebno u Čučalskom segmentu, na intervalu dubine 747–754 m. Sadržaj analcima u većini uzoraka je blizu ili preko 50 % (**Tabela 3**). Ranija istraživanja su pokazala da vulkanizam može imati uticaj na bioproduktivnost, a samim tim i akumulaciju OS u sedimentnim stenama. *Uematsu et al. (2004), Duggen et al. (2007), Olgun et al. (2013), Pan et al. (2020)* i *Zhang et al. (2020)* su predočili da vulkanski materijal predstavlja značajan izvor nutrijenata i metalnih jona koji se mogu osloboditi u vodu i potpomognuti proliferaciju algi i bakterija, a samim tim i povećati primarnu bioproduktivnost. Vulkanizam je svakako još jedan faktor koji je doprineo akumulaciji OS u Čučalskoj i Prebreškoj jedinici bušotine BL7, o čemu

svedoče visoke vrednosti Corg (srednja vrednost 1,73 %, **Tabela 7**). S druge strane, intenzivan vulkanizam rezultuje u formiranju užarenog vulkanoklastičnog materijala koji može izazvati paleopožare. Jedan od glavnih indikatora paleopožara je semifuzinit, maceral iz intertinitne grupe (Hutton et al., 1994; Longyi et al., 2012). Naime, paleopožari mogu uticati na termalnu degradaciju viših do nižih *n*-alkanskih homologa. Ova pojava pojašnjava ponašanje *n*-alkanskih parametara za sediment Čučalske serije, BL7/51, u kom je detektovan najviši sadržaj semifuzinita (Sf ~ 20,20 %, **Tabela 5**). Dakle, povišenje vrednosti $n\text{-}C_{17}\text{-}n\text{-}C_{21}/n\text{-}C_{27}\text{-}n\text{-}C_{31}$ (>1) odnosno smanjenje vrednosti TAR (<1) parametra je posledica paleopožara, koja je dovela do termalne degradacije viših u niže *n*-alkane (**Tabela 8**). Materijal koji je pretrpeo navedene promene, vodi poreklo sa severo-zapadne margine basena.

8.1.5.4. Paleoklimatski uslovi

Rekonstrukcija paleoklimatskih uslova u jezerskim sredinama predstavlja jedan od najvećih izazova u geohemijskim istraživanjima, a razlog tome leži u činjenici da su jezerske sredine vrlo kompleksne u pogledu fizičkih i hemijskih svojstava (*poglavlje 2.3.*). Kompleksnost jezerskih sredina otežava upotrebu konvencionalnih organsko-geohemijskih parametara, te je u mnogim slučajevima neophodan interdisciplinarni pristup (palinologija, petrografija, analiza izotopskog sastava i dr.) za preciznije tumačenje dobijenih rezultata (Meyers i Lallier-Vergès, 1999; Lone et al., 2018). Interpretacija paleoklimatskih uslova sredine taloženja sedimenata bušotine BL7 zasniva se na korelaciji mineralogije, neorgansko-geohemijskih parametara, C-value i distribucije makroelemenata, kao i praćenju trenda distribucije i relativne obilnosti viših neparnih *n*-alkana, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ i *n*-C₃₁ ($n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{31}$ i AI).

Paleoklimatski indeks za sedimente Čučalske i Prebreške litološke jedinice fluktuiraju u širokom opsegu, 0,24–0,99 (**Tabela 4**). Generalno, početak sedimentacije u Čučalskoj jedinici odlikuje klimatski prelaz iz semi-aridnih (C-value < 0,40) do semi-humidnih ili humidnih uslova (C-value 0,6–0,8 ili > 0,8, respektivno, **Tabela 4**; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; Li et al., 2016). Oscilacije u klimatskim uslovima praćene su promenama u mineralnom sastavu. Naime, sedimenti Čučalske litološke jedinice, taloženi pod semi-aridnim paleoklimatskim uslovima, su obogaćeni karbonatnim mineralima, u ovom slučaju dolomitom (BL7/63 Do ~ 72 %, **Tabela 2**). Prisustvo dolomita upućuje na intenzivnu evaporaciju i kasniju precipitaciju karbonatnih minerala (Shaked Gelband et al., 2019). Međutim, fenomen iscvetavanja tenardita, koji se odvija u atmosferskim uslovima nakon vađenja sedimentnog jezgra, takođe upućuje na hladne, aridne i slane sredine sedimentacije (**Slika 29**; Herrero et al., 2015). Taloženje sedimenata se nastavilo u sličnim paleoklimatskim uslovima, na šta ukazuje niža vrednost paleoklimatskog indeksa za uzorak BL7/38 (C-value ~ 0,28, **Tabele 2–4**).

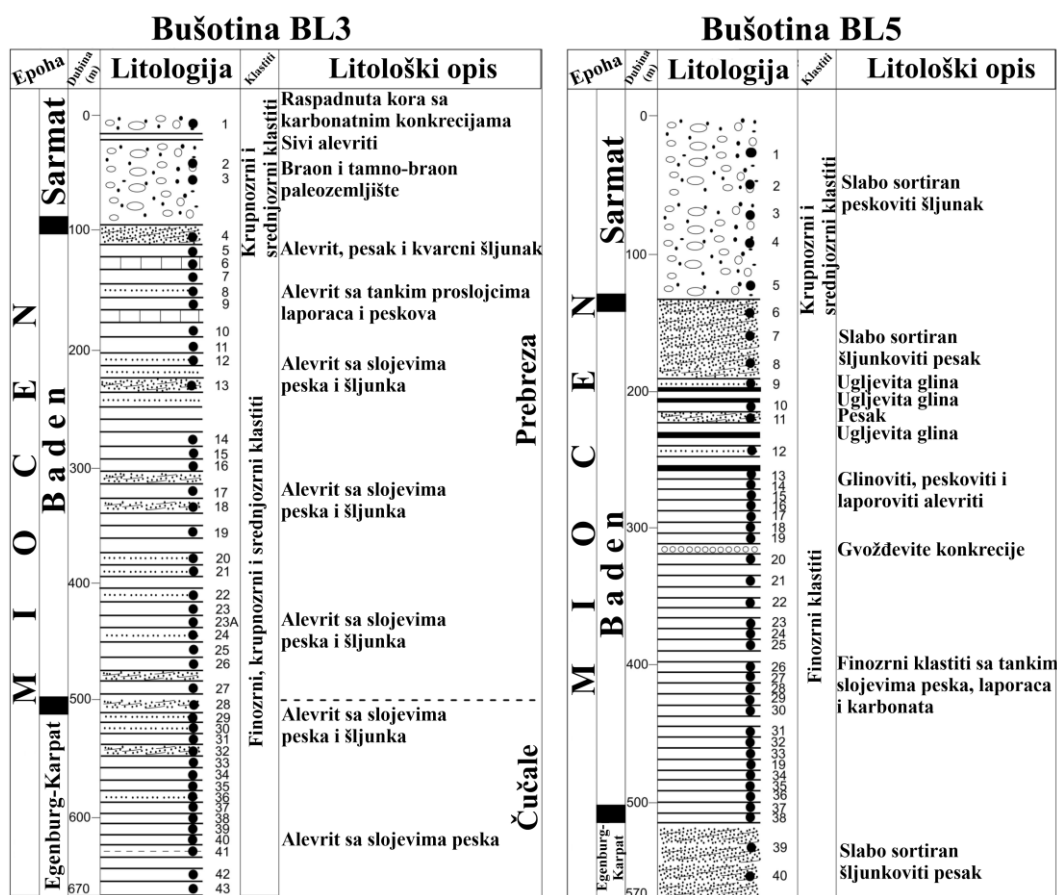
Povišen sadržaj analcima odlikuje sedimente taložene u semi-humidnim ili humidnim uslovima. Osim analcima, u sedimentima BL7/5, BL7/7, BL7/16, BL7/37, BL7/49, BL7/64, identifikovano je značajnije prisustvo fosilnih ostataka različitih taksona gljiva kojima pogoduju topli i humidni paleoklimatski uslovi (Worobiec et al., 2022). Sličan klimatski trend, promena iz semi-aridnih u semi-humidne ili humidne uslove, odigrava se sve do stratigrafske granice između Čučalske i Prebreške litološke jedinice (**Tabela 4**). Na stratigrafskoj granici, odigrava se značajan klimatski prelaz, odnosno promena iz semi-humidnih ili humidnih u semi-aridne uslove, gotovo sve do 375 m. Na oko 424 m, primećen je i tanak proslojak uglja, koji je bogat maceralima intertinitne grupe (IN ~ 98,8 %), pre svega fuzinitom (Fu ~ 92,60 %, **Tabela 5**), čije se prisustvo vezuje za aridne uslove. Takođe, na oko 364 m, uočava se ponovno iscvetavanje tenardita, te je niska vrednost C-value parametra za sediment BL7/19 očekivana (**Tabele 2 i 4**). Pored navedenog, sediment BL7/19 karakteriše i prisustvo kalupa lako rastvornih soli, što je dodatna potvrda ovih klimatskih uslova. Iznad 375 m, dolazi do opšteg rasta vrednosti C-value parametra (C-value > 0,5, **Tabela 4**), i ponovnog paleoklimatskog prelaza, iz semi-aridnih u semi-humidne ili humidne uslove. Organsko-geohemijski parametri koji su pokazali selektivnost ka promenama paleoklimatskih uslova su $n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{31}$ i AI (**Tabela 8**). Ukoliko je faktor maturacije zanemarljiv, trend viših neparnih *n*-alkana u semi-humidnim ili humidnim uslovima je $n\text{-}C_{27} > n\text{-}C_{29} > n\text{-}C_{31}$ ($n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{31} > 1$ i AI < 0.50, **Tabela 8 i Slika 36**). Međutim,

ukoliko je faktor maturacije OS izraženiji, trend viših neparanih n -alkana biće identičan bez obzira na klimatske trendove, $n-C_{27} > n-C_{29} > n-C_{31}$. Najbolji primer toga su sedimenti BL7/63 i BL7/64, u kojima su vrednosti $n-C_{27}/n-C_{31}$ i AI gotovo identične (**Tabela 8**), dok vrednosti paleoklimatskog indeksa sugerišu dijametralno suprotne paleoklimatske uslove tokom formiranja ovih sedimenata (**Tabela 4**).

8.2. Jezerski sedimenti centralnog dela Topličkog Basena (istražne bušotine BL-3 i BL-5)

8.2.1. Sedimentološko-litološke karakteristike i distribucija makorelemenata

Prema sedimentološkim podacima, prostor centralnog dela Topličkog basena odlikuje litofacijalno razviće neogenih sedimenata koji pripadaju litološkim jedinicama: grubozrni i srednjozrni klastiti Prebreze, na intervalu dubine 0–110 m (bušotina BL3) i 0–185 m (bušotina BL5), kao i finoizrni klastiti Prebreze, na intervalu dubine 110–517 m (bušotina BL3) i 185–517 m (bušotina BL5). Podina jedinici finoizrni klastita Prebreze u bušotini BL3 je najverovatnije jedinica tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih finoizrni klastita Čučala, i to na intervalu dubine 567–637 m. U jedinici finoizrni klastita Prebreze bušotine BL5 uočeno je razviće močvarne (185–245 m) i jezerske litofacije (245–517 m), dok je u sklopu bušotine BL3 utvrđeno samo razviće jezerske litofacije. Međutim, naglašenije prisustvo peskovite frakcije u finoizrni klastitima odlikuje razviće jezerske litofacije bušotine BL3. Važno je istaknuti da je u litološkoj jedinici grubozrni i srednjozrni klastiti Prebreze bušotine BL5, uočeno razviće aluvijalno-jezerske facije i facije korita i prudova, ali one nisu bile predmet ovog istraživanja. Litostratigrafski stubovi istražnih bušotina BL3 i BL5 predstavljeni su na **Slici 44**. Na osnovu preliminarnih makroskopskih karakteristika ispitivanih sedimenata, pretpostavlja se da je materijal predominantno unošen sa severne margine u bušotinu BL5 i južne margine u bušotinu BL3 (pogledati *poglavlje 9; Vasić, 2014*).



Slika 44. Litostratigrafski stubovi bušotina BL3 i BL5 (Vasić, 2014; Burazer et al., 2021b).

U geološkoj građi močvarne facije litološke jedinice finoznih klastita Prebreze centralnog dela Topličkog basena, uočava se prisustvo nekoliko slojeva sa ugljem ili ugljevitim finoznim klastitima, obično glinovitog ili alevritskog karaktera. Osim navedenog, glavni litotipovi močvarne facije su alevriti, glinoviti alevriti i alevritski glinci koje odlikuje pojava sitnozrnih ili srednjozrnih srednje do dobrosortiranih peskova različite debljine. U srednjem delu močvarne facije nalazi se sloj finoznih klastita sa karbonatnim konkrecijama koji poseduju sve elemente paleozemljišta. Pojava i razviće močvarne facije nagoveštavala je fazu generalnog oplićavanja jezera i njegovog zasipavanja klastitima sa margina basena (Vasić, 2014).

Geološku građu jezerske facije karakteriše izražena dominacija finoznih klastita sa varijacijom u sadržaju karbonatne ili peskovite komponente. Osim karbonatnih ili peskovitih petrogenih elemenata, uočeno je i prisustvo glinovite komponente u manjem ili većem obimu, a u nešto manjoj meri i vulkanoklastičnog materijala. Dakle, može se izvesti zaključak da su glavni litotipovi jezerske facije gline ili glinci, alevriti, krečnjaci i laporci, kao i mešani stenski varijeteti. Kao i kod sedimentata bušotine BL7, glavna teksturna osobenost ove facije je horizontalna laminacija, a lamine su različite debljine, boje, granulometrije i sastava. Boja lamina zavisi od sadržaja OS i autigenih sulfida, čije se prisustvo uočava duž vertikalnih profila bušotina BL3 i BL5. Lamine sadrže i tufogenu komponentu, ali svakako u manjem obimu u odnosu na finozne klastite Čučalskih sedimentata. Važno je istaknuti da razviće jezerske facije prati i pojava fosilnih ostataka ostrakoda i krljušti riba kao i njihovih nagomilanja u vidu malih lumakela. Flora je mahom predstavljena karbonificiranim semenjem različitih biljaka (Vasić, 2014).

Vertikalni profil jezerske facije bušotine BL3 čine: Čučalski (donjomiocenska starost) i Prebreški (srednjomiocenska starost) litočlanovi. Čučalski litočlan, pretpostavljene starosti egenburg–karpat, proteže se u intervalu dubine 670–500 m (**Slika 44**). Geološku građu Čučalskog litočlana u osnovi čine finozni, srednjozrni i krupnozrni alevriti, kao i alevriti sa peskovitim i šljunkovitim frakcijama. Prebreški litočlan, pretpostavljene starosti baden–sarmat, proteže se u intervalu dubine 500–0 m (**Slika 44**). Geološka građa Prebreškog litočlana predstavljena je finoznim, srednjozrnim i krupnozrnim alevritima, kao i alevritima sa laporovitim, peskovitim i šljunkovitim frakcijama. Na intervalu dubine 100–0 m uočeno je prisustvo paleozemljišta (**Slika 44**). Paleozemljište je braon do tamnobraon boje i najverovatnije je razvijano na srednjozrnim klastitima. Dinamika erozivnih procesa, paleoklima i brzina sedimentacije su neki od faktora koji utiču na formiranje paleozemljišta (Kraus, 1999; Carboni et al., 2006).

U okviru vertikalnog profila bušotine BL3, definisane su tri litofacije (**Tabela 15**) predstavljene: basenskim sedimentima (C-1 i C-2), sedimentima prodelte (B) i sedimentima potopljene delte (A). Intervali dubina za svaku od litofacija prikazani su u **Tabeli 15**.

Basenski sedimenti (C-2) se nalaze na intervalu dubine 670–600 m u Čučalskoj litološkoj jedinici, i predstavljani su alevritima. Transport materijala se pretežno odvijao preko aluvijalnog sistema, a zatim kretanjima jezerske vode (videti *poglavlje 2.3.2.*). Potom je sledilo taloženje sedimentata potopljene delte (A) na intervalu dubine 600–300 m, delom u Čučalskoj a delom i Prebreškoj litološkoj jedinici. Sedimente potopljene delte u osnovi čine alevriti sa tankim proslojcima peska i šljunka.

Razviće litofacije A praćeno je uplivima stenskih fragmenata prinošenih aluvijalnim sistemom. Takođe, ovaj segment je u isto vreme bio potopljen jezerom, te je kretanje jezerske vode tokom sedimentacije bilo izraženije (videti *poglavlje 2.3.2.*).

Sedimentacija se nastavila prodeltnim sedimentima (B) u Prebreškoj litološkoj jedinici. Debljina sedimentnog paketa je ~100 m, a osnovu prodeltnih sedimentata čine alevriti sa ređom pojavom peskovitih i šljunkovitih proslojaka. Sedimenti prodelte su udaljeniji od obale u odnosu na sedimente potopljene delte, ali su vezani za njenu padinu. Interval dubine 200–100 m u Prebreškoj litološkoj jedinici prati ponovno taloženje basenskih sedimentata (C-1), koji su predstavljani alevritima sa laporovitim i peskovitim frakcijama. Završnu fazu sedimentacije, iznad 100 m, odlikuje pojava srednjozrnih i krupnozrnih sedimentata, sugerišući polagano gašenje Topličkog basena.

Tabela 15. Spisak uzoraka, dubina, pregled litoloških jedinica i litofacija, sadržaj makroelemenata (%) i vrednosti paleoklimatskog indeksa (C-value), Sr/Cu¹²¹ i Rb/Sr¹²² odnosa za sedimente istražnih bušotina BL3 i BL5

Litološka jedinica	Uzorak	Dubina (m)	Litofacija	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	C-value	Sr/Cu	Rb/Sr
Prebreza	BL3/5	113	C-1 *	26,97	10,75	11,02	7,77	2,78	1,52	0,04	0,51	0,17	0,52	7,32	0,15
	BL3/6	127		6,46	2,65	24,23	1,71	15,81	0,34	0,03	0,10	0,28	0,05	55,45	0,02
	BL3/8	148		36,01	14,07	4,94	6,31	4,06	2,46	0,10	0,66	0,11	0,56	6,19	0,27
	BL3/9	165		32,88	12,86	6,97	5,65	3,45	2,64	1,99	0,65	0,13	0,39	7,36	0,24
	BL3/10	190		34,01	12,69	9,45	5,53	4,16	2,06	2,34	0,60	0,15	0,32	18,92	0,12
	BL3/11	207	B *	27,63	10,22	18,74	4,78	3,73	1,44	1,95	0,48	0,28	0,20	35,14	0,04
	BL3/16	305	A *	35,19	14,62	4,92	7,03	3,77	2,58	2,57	0,67	0,14	0,52	7,54	0,29
BL3/25	465	39,74		15,33	3,06	7,00	3,62	2,84	1,92	0,70	0,08	0,62	3,35	0,52	
Čučale	BL3/34	567	C-2 *	37,84	13,75	3,92	6,43	3,31	2,53	2,39	0,71	0,10	0,54	5,95	0,33
	BL3/38	602		39,75	15,56	2,73	7,10	3,47	2,84	1,77	0,66	0,10	0,67	4,10	0,50
	BL3/39	611		41,43	14,97	3,26	6,38	3,22	2,67	2,12	0,67	0,09	0,58	4,92	0,37
	BL3/40	637		41,34	14,71	2,77	5,69	3,21	2,73	2,30	0,74	0,12	0,53	6,85	0,33
minimum				6,46	2,65	2,73	1,71	2,78	0,34	0,03	0,10	0,08	0,05	3,35	0,02
maksimum				41,43	15,56	24,23	7,77	15,81	2,84	2,57	0,74	0,28	0,67	55,45	0,52
srednja vrednost				33,27	12,68	8,00	5,95	4,55	2,22	1,63	0,59	0,15	0,46	13,59	0,27
Litološka jedinica	Uzorak	Dubina (m)	Litofacija	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	C-value	Sr/Cu	Rb/Sr
Prebreza	BL5/10	209	Močvarna	42,75	18,24	3,74	7,93	3,39	2,73	0,56	0,80	0,09	0,77	4,12	0,51
	BL5/13	245		37,87	14,76	9,57	6,18	3,52	1,73	0,77	0,61	0,13	0,41	5,68	0,23
	BL5/15	260	Jezerska	43,15	17,57	6,68	6,90	4,65	2,36	0,92	0,66	0,09	0,48	4,75	0,31
	BL5/16	277		32,17	12,51	7,79	6,17	4,68	2,33	1,67	0,50	0,14	0,38	5,88	0,18
	BL5/17	288		39,03	14,65	5,41	6,93	5,00	2,45	1,46	0,62	0,10	0,49	7,83	0,21
	BL5/19	305		40,62	16,33	4,59	6,56	5,31	2,59	3,88	0,64	0,12	0,41	6,78	0,26
	BL5/20	319		24,66	10,32	17,36	5,39	9,95	1,38	1,95	0,32	0,27	0,19	21,79	0,06
	BL5/21	333		38,41	15,31	5,54	6,37	4,88	2,49	3,37	0,64	0,11	0,40	7,65	0,22
	BL5/22	342		12,87	5,89	22,44	4,56	15,18	0,80	0,86	0,19	0,39	0,13	51,43	0,03

¹²¹ Ukoliko je Sr/Cu odnos viši od 5, parametar odražava hladne i aridne, a ako je Sr/Cu odnos manji 5, parametar odražava tople i humidne paleoklimatske uslove (Xie et al., 2018).

¹²² Više vrednosti Rb/Sr odnosa odražavaju hladne i aridne, dok niže vrednosti Rb/Sr odnosa odražavaju tople i humidne paleoklimatske uslove (Xie et al., 2018).

Tabela 15. Nastavak

	BL5/24	365		28,96	11,87	7,85	6,09	6,05	2,47	2,22	0,58	0,15	0,34	9,75	0,15
	BL5/26	386		32,30	13,17	4,52	7,17	3,56	2,63	2,68	0,62	0,12	0,55	6,54	0,25
	BL5/28	409		31,84	12,75	4,04	7,25	3,19	2,84	2,35	0,63	0,12	0,59	6,66	0,31
	BL5/31	441		32,33	14,45	6,69	6,46	4,70	2,30	3,17	0,60	0,14	0,39	10,02	0,15
	BL5/33	460		32,41	13,68	3,40	7,25	2,55	2,62	2,78	0,69	0,12	0,65	4,69	0,35
	BL5/34	464		33,19	13,52	4,76	6,50	3,55	2,47	3,31	0,66	0,12	0,47	7,00	0,25
	BL5/35	473		9,10	3,75	20,61	5,45	10,24	0,63	0,66	0,17	0,26	0,18	75,26	0,02
	BL5/36	488		29,16	12,23	7,12	6,24	5,48	2,25	2,43	0,58	0,16	0,37	11,02	0,16
	BL5/38	507		31,72	12,73	4,81	6,65	4,84	2,36	2,03	0,62	0,10	0,48	8,10	0,22
	minimum			9,10	3,75	3,40	4,56	2,55	0,63	0,56	0,17	0,09	0,13	4,12	0,02
	maksimum			43,15	18,24	22,44	7,93	15,18	2,84	3,88	0,80	0,39	0,77	75,26	0,51
	srednja vrednost			31,81	12,99	8,16	6,45	5,60	2,19	2,06	0,56	0,15	0,43	14,16	0,22

Legenda: litofacije C-1 i C-2 * (basenski sedimenti), B * (sedimenti prodelte) i A * (sedimenti potopljene delte) bušotine BL-3. Basenski sedimenti C-2 nalaze se na intervalu dubine 670–600 m u Čučalskoj, a C-1 na intervalu dubine 200–100 m u Prebreškoj litološkoj jedinici.

Vrlo dinamična sredina taloženja, koju odlikuju velike brzine sedimentacije, je najverovatnije odgovorna za procese formiranja paleozemljišta na ovom intervalu dubine u bušotini BL3 (Kraus, 1999; Carboni et al., 2006).

Slično kao i kod bušotine BL3, vertikalni profil bušotine BL5 čine: Čučalski (donjomiocenska starost) i Prebreški (srednjomiocenska starost) litočlanovi (Slika 44). U okviru ova dva litočlana određene su dve facije: močvarna i jezerska, a intervali dubina za svaku od pomenutih facija prikazan je u Tabeli 15. Ovo istraživanje je obuhvatilo samo analizu sedimenata iz Prebreške litološke jedinice.

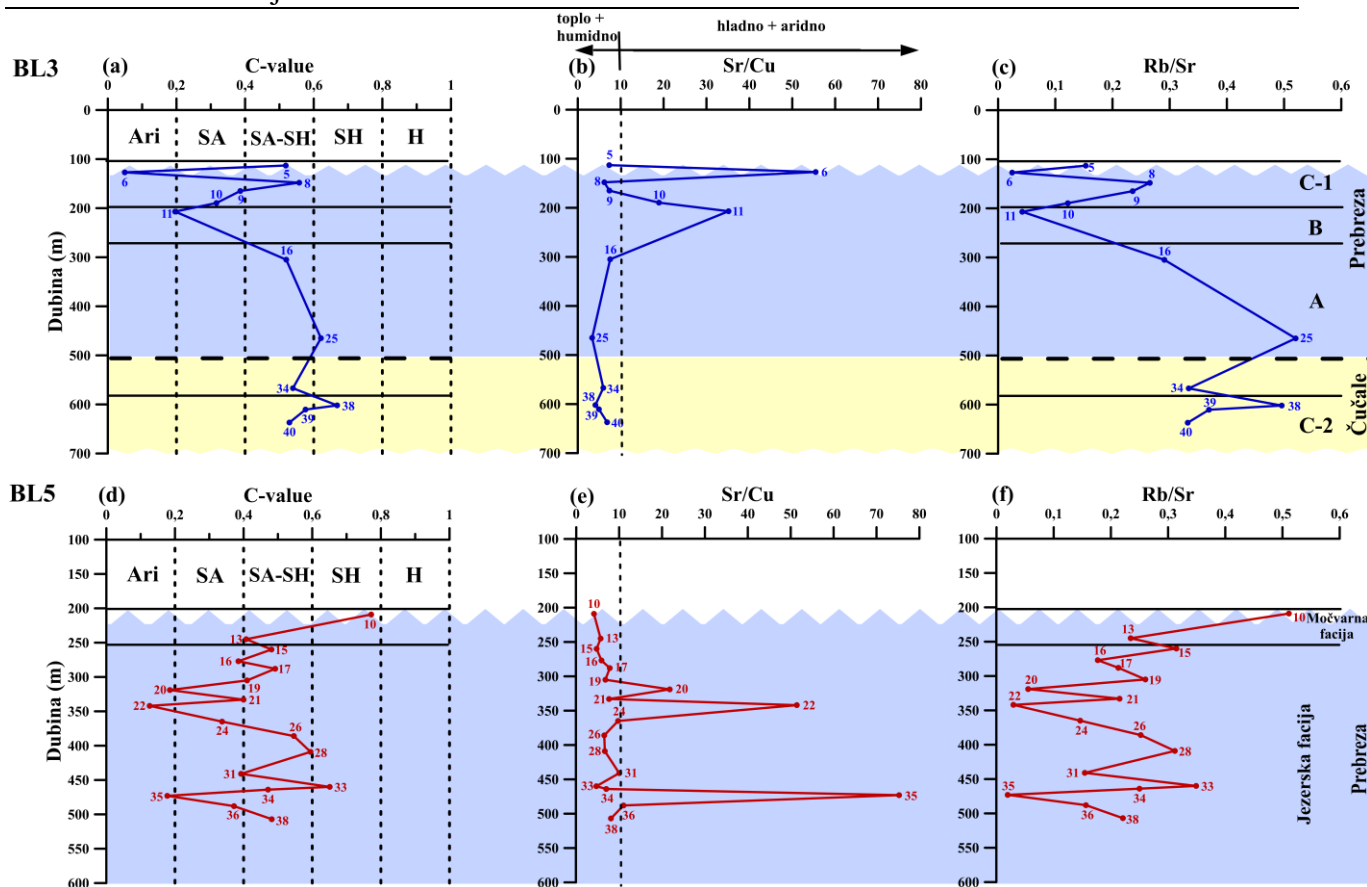
U odnosu na močvarnu, prisustvo različitih stenskih varijeteta odlikuje jezersku litofaciju. Naime, intervale dubine 508–370 m i 310–260 m, karakteriše prisustvo alevritskih varijeteta, koji pretežno sadrže glinovite, peskovite ili laporovite elemente. Interval dubine 370–315 m predstavljen je alevritima, glinovitim alevritima, alevritskim glincima uz prisustvo peskovitih i karbonatnih sedimenata u manjem ili većem obimu, kao i pojava gvoždevitih (Fe-) konkrecija. Sedimentacija se nastavlja polaganim razvićem močvarne facije, interval dubine 245–185 m, koju u osnovi mahom čine ugljevitte gline i sitnozrna ili srednjozrna srednje do dobrosortirana tela peskova. Kao što je prethodno napomenuto, formiranje močvarne facije je uslovljeno fazom oplićavanja, koja suštinski ukazuje na gašenje Topličkog basena. Uslovi sredine tokom formiranja močvarne facije (poglavlje 3.) pogoduju razvoju karakterističnih biljnih zajednica. Najblići deo jezerske facije, iznad 185 m, ujedno i završnu fazu sedimentacije, karakterišu srednjozrne i krupnozrne slabo sortirane sekvence peskova i šljunkova.

Na osnovu sedimentoloških i litoloških podataka, uočava se izraženo prisustvo sekvenci peska i šljunkova duž vertikalnih profila bušotina BL3 i BL5, što može odražavati snažan uticaj aluvijalno-jezerskih procesa koji su pratili razvoj centralnog dela Topličkog basena. Pretpostavlja se da su rečni tokovi dopremali značajnu količinu erodovanog materijala okolnih stena različite stratigrafske pripadnosti. Stoga, organska i neorganska supstanca stena deponovana pod takvim okolnostima poseduje kompleksne informacije o tipu kerogena i paleosredini taloženja. Iz navedenog razloga, dodatna opreznost pri tumačenju rezultata grupnih i specifičnih organsko-geohemijskih parametara je neophodna.

Rezultati sadržaja makroelemenata, kao i neki od karaktersitčnih neorgansko-geohemijskih parametara za procenu paleoklimatskih uslova, predstavljeni su u Tabeli 15. Naime, zabeležena je značajna oscilacija u sadržaju gotovo svih makroelemenata osim gvožđa, čiji sadržaj je bio relativno konstantan duž vertikalnih profila bušotina BL3 i BL5 (Fe_2O_3 srednja vrednost 5,95 i 6,45 %, za BL3 i BL5, respektivno). Korelacionom analizom rezultata sadržaja pojedinih makroelemenata, uočava se nekoliko statistički značajnih pozitivnih linearnih korelacija: MgO sa CaO ($r^{123} \sim 0,74$) i Al_2O_3 sa SiO_2 ($r \sim 0,99$), za obe ispitivane bušotine. Sadržaji K_2O , TiO_2 i Fe_2O_3 takođe pozitivno linearno korelišu sa sadržajima Al_2O_3 i SiO_2 ($r > 0,76$) za obe ispitivane bušotine. Dakle, može se pretpostaviti da je prisustvo kalijuma, titana i gvožđa povezano sa mineralima gline. S druge strane, uočava se statistički značajna pozitivna linearna korelacija između MnO, CaO i MgO ($r > 0,64$) za obe ispitivane bušotine. Ovakav rezultat sugerše da je mangan uglavnom vezan za karbonatne minerale.

Paleoklimatski indeks, Sr/Cu i Rb/Sr, variraju u širokom opsegu duž vertikalnih profila obe istražne bušotine (Tabela 15 i Slika 45), sugeršući da taloženje ispitivanih sedimenata karakteriše nekoliko različitih klimatskih prelaza u obe bušotine. Važno je istaknuti da između paleoklimatskog indeksa, Sr/Cu i Rb/Sr parametara postoji statistički značajna korelacija ($r > 0,83$) u obe ispitivane bušotine. Interpretacija rezultata navedenih parametara u cilju rekonstrukcije paleoklimatskih uslova sredine biće prikazana u okviru poglavlja 8.2.4.

¹²³ Koeficijent korelacije (r).



Slika 45. Promena (a, d) paleoklimatskog indeksa (Fu et al., 2016), (b, e) Sr/Cu odnosa (Gang i Dongsheng, 2007) i (c, f) Rb/Sr odnosa (Xie et al., 2018) po dubini (Burazer et al., 2021b).

Legenda: Ari — aridni, SA — semi-aridni, SA-SH — semi-aridni/semi-humidni, SH — semi-humidni, H — humidni klimatski uslovi, C-1 i C-2 — basenski sedimenti, B — sedimenti prodelte i A — sedimenti potopljene delte.

8.2.2. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu porekla organske supstance

Rok-Eval parametri (Tabela 16 i Slike 46 i 47; Tissot i Welte, 1984; Peters, 1986; Peters et al., 2005a; Vandenbroucke i Largeau, 2007), prevashodno vodonični indeks (HI), ukazuje da sedimenti Čučalske litološke jedinice bušotine BL3, obiluju OS u čijem sastavu dominira kerogen tipa III ili mešoviti kerogen tipa II/III (HI < 200 mg HC/g TOC ili HI ~ 200–300 mg HC/g TOC), dok OS sedimenta Prebreške litološke jedinice uglavnom izgrađuje kerogen tipa II (HI > 300 mg HC/g TOC). U slučaju Prebreških sedimenta bušotine BL5, OS jezerske i močvarne facije pretežno se sastoji od kerogena tipa III ili mešovitog kerogena tipa II/III (Tabela 16 i Slike 46 i 47; Tissot i Welte, 1984; Peters, 1986; Peters et al., 2005a; Vandenbroucke i Largeau, 2007).

Međutim, detaljnijom analizom sadržaja ukupnog organskog ugljenika i pirolizabilnih ugljovodonika, uočava se nekoliko anomalija (Tabela 16). Naime, istraživanje Peters (1986) ukazalo je na ograničenja u primeni Rok-Eval parametara za sedimente u kojima je sadržaj ukupnog organskog ugljenika TOC < 0,50 % ili pirolizabilnih ugljovodonika S2 ~ 0,20 mg HC/g stene. U takvim okolnostima, Rok-Eval parametri postaju nepouzdana indikatori tipa kerogena i porekla OS. Na osnovu navedenog, uzorci BL3/6, BL3/11, BL3/16, BL3/25, BL3/34, BL3/38, BL5/22, BL5/26, BL5/28 i BL5/33 su isključeni iz dalje interpretacije za procenu porekla OS (Tabela 16, Slike 46 i 47).

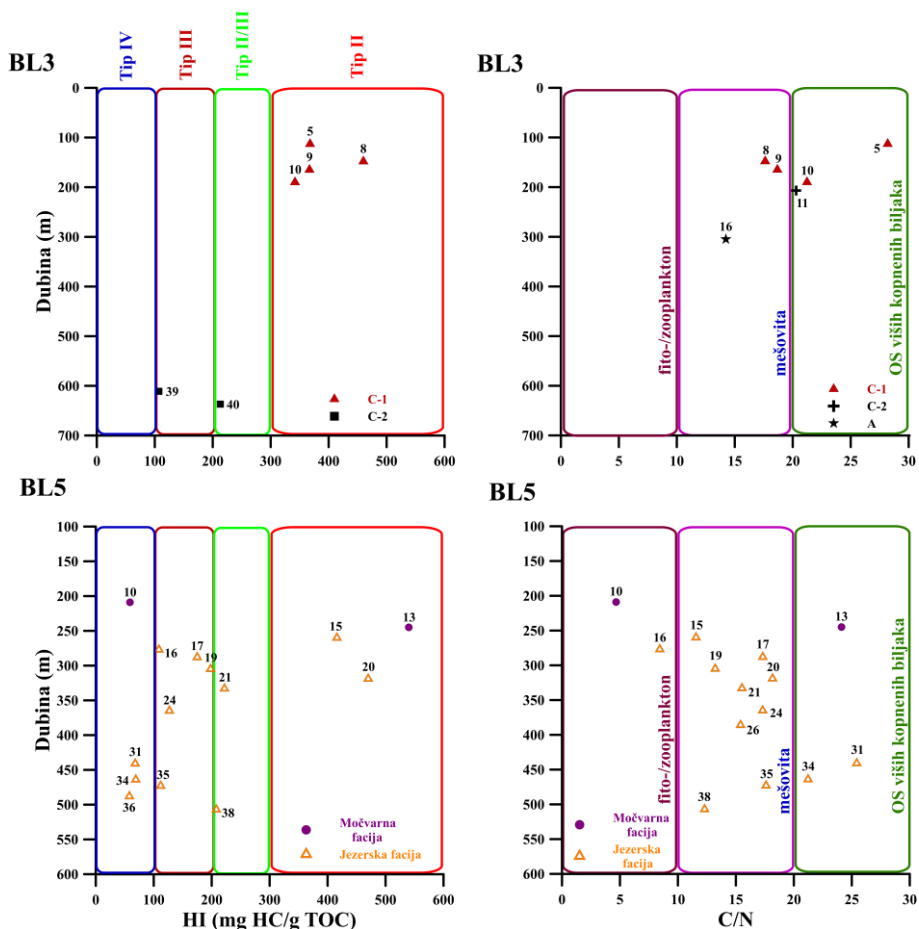
Tabela 16. Rezultati Rok-Eval pirolize i grupnih organsko-geohemijskih parametara za odabrane sedimente istražnih bušotina BL3 i BL5

Uzorak	TOC	Bitumen	C/N	C/S	S1	S2	S3	HI	OI	S2/S3	Tmax
BL3/5	6,64	4571	28,19	7,38	0,38	24,42	4,27	368	64	5,72	440
BL3/6*	0,10	213	15,09	14,53	0,00	0,10	0,49	99	487	0,20	442
BL3/8	1,68	2594	17,62	5,17	0,17	7,74	0,84	460	50	9,21	434
BL3/9	1,26	1659	18,67	5,44	0,11	4,62	0,83	367	66	5,57	431
BL3/10	1,49	389	21,23	2,73	0,18	5,10	0,98	342	66	5,20	429
BL3/11	0,48	333	20,30	3,36	0,00	0,00	0,05	0	10	0,00	N.O.
BL3/16	0,99	464	14,23	1,20	0,00	0,00	0,75	0	75	0,00	358
BL3/25	0,19	254	1,83	5,05	0,00	0,01	0,43	5	232	0,02	394
BL3/34	0,18	214	5,25	N.O.	0,00	0,06	0,28	34	159	0,21	429
BL3/38	0,18	489	12,13	2,29	0,00	0,07	0,36	39	198	0,19	430
BL3/39	0,50	898	N.O.	2,78	0,00	0,53	0,38	107	77	1,39	429
BL3/40	0,89	422	N.O.	9,90	0,01	1,90	0,45	213	50	4,22	438
minimum	0,10	213	1,83	1,20	0,00	0,00	0,05	0	10	0,00	358
maksimum	6,64	4571	28,19	14,53	0,38	24,42	4,27	460	487	9,21	442
srednja vrednost	1,22	1042	15,45	5,44	0,07	3,71	0,84	170	128	2,66	423
Uzorak	TOC	Bitumen	C/N	C/S	S1	S2	S3	HI	OI	S2/S3	Tmax
BL5/10	0,56	885	4,67	0,63	0,00	0,33	0,55	59	98	0,60	431
BL5/13	2,97	2699	24,11	9,25	0,11	16,03	1,34	540	45	11,96	442
BL5/15	1,83	2132	11,56	58,13	0,10	7,63	0,92	416	50	8,29	433
BL5/16	0,48	772	8,44	2,01	0,00	0,52	0,38	109	80	1,37	432
BL5/17	0,99	1388	17,32	63,33	0,03	1,73	0,63	175	64	2,75	435
BL5/19	0,94	968	13,22	7,68	0,02	1,85	0,59	198	63	3,14	435
BL5/20	0,84	806	18,16	63,64	0,01	3,95	0,56	470	67	7,05	442
BL5/21	1,15	771	15,53	10,92	0,01	2,56	0,72	222	62	3,56	436
BL5/22	0,38	523	22,10	3,82	0,00	1,20	0,89	317	235	1,35	436
BL5/24	0,85	656	17,31	14,38	0,00	1,08	0,94	127	111	1,15	437
BL5/26	0,43	470	15,40	3,03	0,00	0,15	0,46	35	106	0,33	423
BL5/28	0,39	164	13,77	4,63	0,00	0,10	0,48	26	124	0,21	431
BL5/31	0,70	616	25,43	1,32	0,00	0,48	0,62	68	88	0,77	421

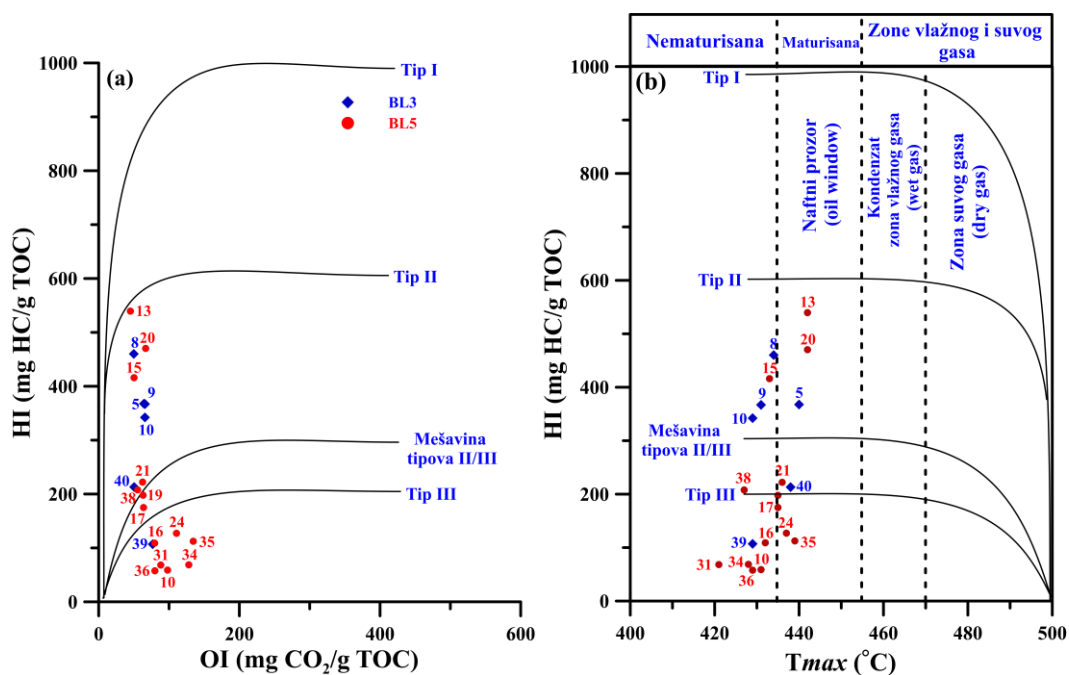
Tabela 16. Nastavak

BL5/33	0,38	296	12,60	2,15	0,00	0,13	0,50	34	131	0,26	425
BL5/34	0,54	446	21,23	2,73	0,00	0,37	0,69	69	128	0,54	428
BL5/35	0,45	230	17,60	3,68	0,00	0,51	0,61	112	135	0,84	439
BL5/36	0,76	494	N.O.	N.O.	0,00	0,44	0,61	58	80	0,72	429
BL5/38	0,92	1592	12,30	4,07	0,02	1,92	0,51	208	55	3,76	427
minimum	0,38	164	4,67	0,63	0,00	0,10	0,38	26	45	0,21	421
maksimum	2,97	2699	25,43	63,64	0,11	16,03	1,34	540	235	11,96	442
srednja vrednost	0,87	884	15,93	15,03	0,02	2,28	0,67	180	96	2,70	432

Legenda: N.O. — nije određeno; merne jedinice i objašnjenja za parametre predstavljene u **Tabeli 16** prikazani su u **Tabeli 7**; * uzorci obeleženi crvenom bojom imaju TOC < 0,50 % ili S2 < 0,20 mg HC/g stene, osim uzorka BL5/16 (TOC približno 0,50 % i S2 0,52 mg HC/g stene, *Peters et al., 1986*); obeleženi uzorci su isključeni iz **Slika 46** i **47**.



Slika 46. Promena vodoničnog indeksa (HI) i C/N odnosa po dubini za odabrane sedimente istražnih bušotina BL3 i BL5 (Meyers i Ishiwatari, 1993; Vandenbroucke i Largeau, 2007; Burazer et al., 2021b).

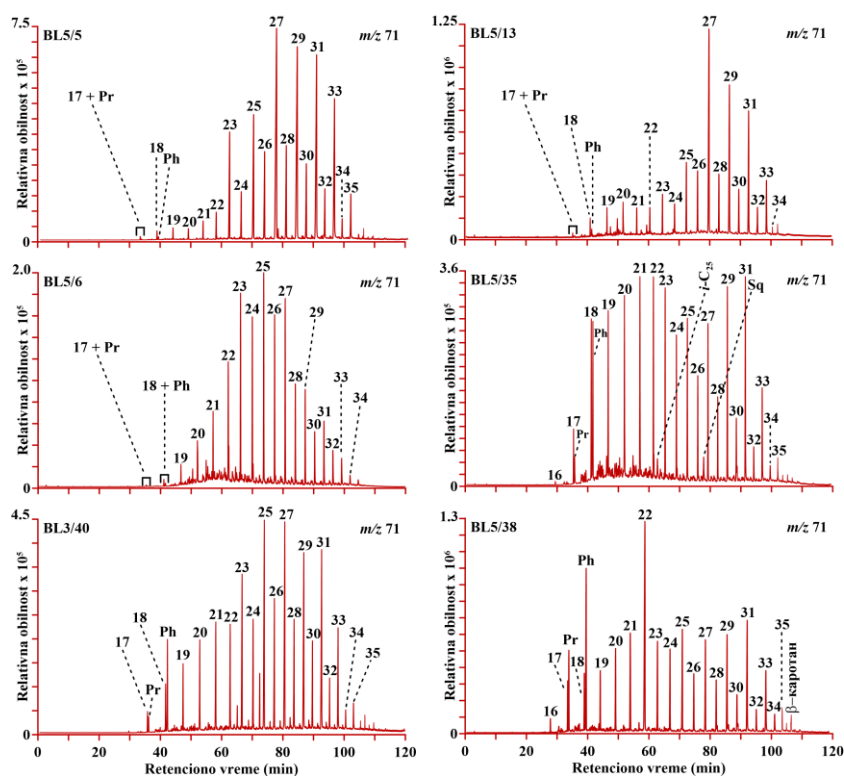


Slika 47. (a) Odnos vodoničnog i kiseoničnog indeksa, (b) odnos vodoničnog indeksa i maksimalne temperature tokom prinosa pirolizovanih ugljovodonika (Vandenbroucke i Largeau, 2007). Uzorci markirani crnom bojom u Tabeli 16 su isključeni iz ove slike (Burazer et al., 2021b).

Ne iznenađuje činjenica da se u ovoj grupi nalazi većina sedimenata iz litofacije A (potopljena delta) i B (prodelta) bušotine BL3, s obzirom da je razviće pomenutih litofacija praćeno konstantnim prinošenjem peskovitih i šljunkovitih sekvenci putem aluvijalnog sistema, što se odrazilo na sadržaj ukupnog organskog ugljenika. Međutim, izuzimanje ovih sedimenata iz dalje interpretacije ne menja prethodne navode o dominaciji kerogena tipa III ili mešovitog kerogena tipa II/III u OS Prebreških i Čučalskih sedimenata u obe istražne bušotine (**Tabela 16** i **Slike 46** i **47**). Prisustvo kerogena tipa III u OS ispitivanih sedimenata sugerise da su aluvijalno-jezerski procesi (pogledati *poglavlje 8.2.1.*) dopremali značajnije količine prekursorke biomase koja vodi poreklo od viših kopnenih biljaka (*Tissot i Welte, 1984; Peters, 1986; Peters et al., 2005a; Vandenbroucke i Largeau, 2007*).

Ipak, neophodno je istaknuti i nekoliko sedimenata u kojima je OS obogaćena kerogenom tipa II (S2 i do 24,42 mg HC/g stene, HI > 300 mg HC/g TOC; *Tissot i Welte, 1984; Peters, 1986; Peters et al., 2005a; Vandenbroucke i Largeau, 2007*). Značajnije učešće kerogena tipa II u OS uočava se za sedimente litofacije C-1 bušotine BL3, odnosno sedimente močvarne i jezerske facije, BL5/13, BL5/15 i BL5/20, bušotine BL5 (**Tabela 16** i **Slike 46** i **47**), ukazujući da OS sadrži algalne prekursorke ili više kopnene biljke koje su obogaćene vodonikom (*Liiniger i Schwark, 2002*).

Reprezentativni hromatogrami raspodele i relativne obilnosti *n*-alkana predstavljeni su na **Slici 48**, a odgovarajući parametri u **Tabeli 17**. Slično kao i u OS sedimenata bušotine BL7, *n*-alkansku raspodelu odlikuje izraženo prisustvo kratkolančanih (*n*-C₁₇–*n*-C₂₁) ili neparnih dugolančanih homologa (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ i *n*-C₃₁), kao i izoprenoida fitana. *n*-Alkanski maksimum u većini ispitivanih sedimenata je na *n*-C₂₅, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ ili *n*-C₃₁ (**Tabela 17**), ukazujući da je OS Prebreških i Čučalskih sedimenata bušotina BL3 i BL5 obogaćena prekursorima koji vode poreklo od viših kopnenih biljaka, na šta upućuju i ostali organsko-geohemijski parametri (maksimalna vrednost CPI ~ 4,08 i 2,19 za BL3 i BL5, respektivno, (*n*-C₁₇–*n*-C₂₁)/(*n*-C₂₇–*n*-C₃₁) < 1 i TAR >> 1, **Tabela 17**; *Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000; Bush i McInerney, 2013*).



Slika 48. GC-MS hromatogrami *n*-alkana i izoprenoida (*m/z* 71) reprezentativnih uzoraka bušotina BL3 i BL5 (*Burazer et al., 2021b*).

n-Alkani su obeleženi prema broju C-atoma. **Legenda:** Pr — pristan, Ph — fitan i Sq — skvalan (izoprenoid *i*-C₃₀).

Tabela 17. Rezultati specifičnih organsko-geohemijskih parametara zasnovanih na raspodeli i relativnoj obilnosti *n*-alkana i izoprenoida za odabrane sedimente iz istražnih bušotina BL3 i BL5, sa naznačenim prisustvom β-karotana

Uzorak	Dubina (m)	C _{max} *	<i>n</i> -C ₂₇ / <i>n</i> -C ₃₁	AI	<i>n</i> -C ₁₇ - <i>n</i> - C ₂₁ / <i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> - C ₃₁	CPI	TAR	Paq	ACL	Pr/Ph	<i>i</i> -C ₂₅ / <i>n</i> -C ₂₂	<i>i</i> -C ₃₀ / <i>n</i> -C ₂₆	Prisustvo β-karotana (<i>m/z</i> 125)
BL3/5	113	<i>n</i> -C ₂₇	1,38	0,46	0,03	4,08	87,63	0,30	28,98	0,30	N.O.	N.O.	-
BL3/6	127	<i>n</i> -C ₂₅	3,09	0,39	0,33	1,29	27,78	0,76	26,99	0,10	0,13	0,05	-
BL3/8	148	<i>n</i> -C ₃₁	0,58	0,54	0,09	2,88	20,88	0,23	29,39	0,17	N.O.	N.O.	-
BL3/9	165	<i>n</i> -C ₃₁	0,59	0,55	0,13	2,58	32,16	0,27	29,34	0,13	N.O.	0,03	-
BL3/10	190	<i>n</i> -C ₂₀	1,16	0,49	0,71	1,38	3,19	0,58	28,17	0,03	0,08	0,06	-
BL3/11	207	<i>n</i> -C ₂₇	1,28	0,46	0,19	1,21	10,68	0,41	28,47	0,16	0,14	0,05	-
BL3/16	305	<i>n</i> -C ₃₁	0,79	0,53	0,10	1,74	23,09	0,30	29,03	0,20	N.O.	N.O.	-
BL3/25	465	<i>n</i> -C ₂₅	1,44	0,46	0,59	1,31	4,77	0,57	28,04	0,05	0,07	0,07	-
BL3/34	567	<i>n</i> -C ₂₅	1,56	0,45	0,32	1,30	10,37	0,54	28,05	0,06	0,07	0,05	-
BL3/38	602	<i>n</i> -C ₂₅	1,17	0,52	0,40	2,04	6,37	0,51	28,30	0,17	0,08	N.O.	-
BL3/39	611	<i>n</i> -C ₁₈	2,04	0,46	0,22	2,20	11,36	0,48	28,19	0,10	N.O.	N.O.	-
BL3/40	637	<i>n</i> -C ₂₅	1,24	0,50	0,21	2,10	12,01	0,49	28,32	0,02	N.O.	0,08	-
minimum		/	0,58	0,39	0,03	1,21	3,19	0,23	26,99	0,02	0,07	0,03	/
maksimum		/	3,09	0,55	0,71	4,08	87,63	0,76	29,39	0,30	0,14	0,08	/
srednja vrednost		/	1,36	0,48	0,28	2,01	20,86	0,45	28,44	0,12	0,10	0,06	/
Uzorak	Dubina (m)	C _{max}	<i>n</i> -C ₂₇ / <i>n</i> - C ₃₁	AI	<i>n</i> -C ₁₇ - <i>n</i> - C ₂₁ / <i>n</i> -C ₂₇ - <i>n</i> - C ₃₁	CPI	TAR	Paq	ACL	Pr/Ph	<i>i</i> -C ₂₅ / <i>n</i> -C ₂₂	<i>i</i> -C ₃₀ / <i>n</i> -C ₂₆	Prisustvo β-karotana (<i>m/z</i> 125)
BL5/10	209	<i>n</i> -C ₂₇	1,96	0,45	0,21	1,85	11,16	0,52	28,53	0,12	0,05	0,07	-
BL5/13	245	<i>n</i> -C ₂₇	2,03	0,45	0,15	2,11	10,53	0,33	28,52	0,29	N.O.	N.O.	-
BL5/15	260	<i>n</i> -C ₃₁	1,04	0,51	0,28	2,06	6,82	0,41	28,70	0,22	N.O.	N.O.	-
BL5/16	277	<i>n</i> -C ₂₇	1,37	0,49	0,29	1,58	7,81	0,50	28,30	0,21	0,04	0,02	-
BL5/17	288	<i>n</i> -C ₃₁	0,84	0,53	0,39	2,19	4,56	0,44	28,70	0,40	0,13	0,05	-
BL5/19	305	<i>n</i> -C ₂₇	1,55	0,48	0,42	1,72	3,67	0,52	28,41	0,31	N.O.	N.O.	-

Tabela 17. Nastavak

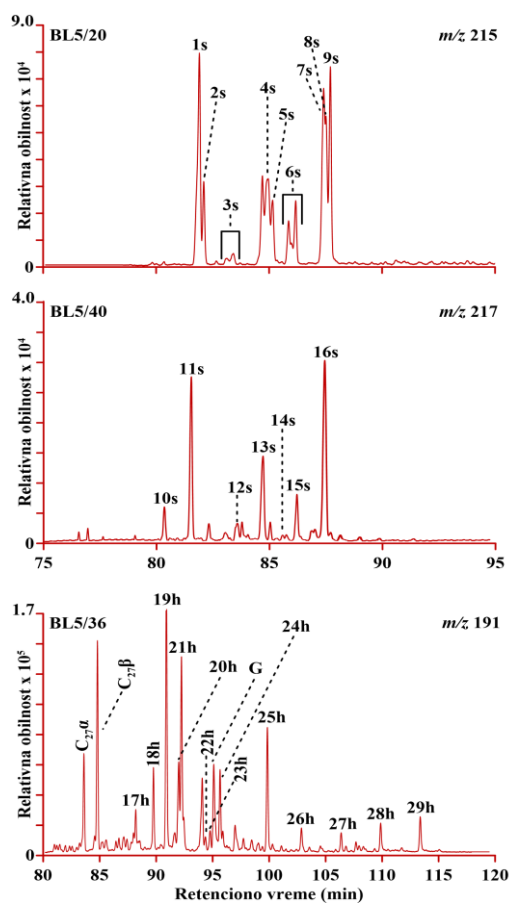
BL5/20	319	$n-C_{31}$	0,83	0,52	0,39	2,09	5,56	0,44	28,74	0,07	0,23	0,35	-
BL5/21	333	$n-C_{29}$	0,99	0,49	0,19	1,88	9,47	0,36	28,88	0,25	0,03	N.O.	-
BL5/22	342	$n-C_{21}$	1,59	0,48	1,40	1,19	0,88	0,63	27,71	0,29	0,19	N.O.	-
BL5/24	365	$n-C_{27}$	1,17	0,50	0,47	1,92	3,14	0,47	28,86	0,49	0,10	N.O.	-
BL5/26	386	$n-C_{22}$	0,87	0,57	0,42	1,63	5,42	0,54	28,35	0,18	0,06	0,13	-
BL5/28	409	$n-C_{31}$	0,96	0,53	0,44	1,45	4,71	0,47	28,57	0,21	0,02	0,01	-
BL5/31	441	$n-C_{25}$	1,16	0,49	0,57	1,62	3,25	0,55	28,14	0,15	0,23	0,18	+
BL5/33	460	$n-C_{22}$	1,00	0,54	0,66	1,44	3,18	0,59	28,18	0,21	0,29	0,35	++
BL5/34	464	$n-C_{22}$	0,72	0,54	0,63	1,59	2,98	0,51	28,68	0,34	0,02	0,24	+
BL5/35	473	$n-C_{21}$	0,79	0,53	0,73	1,51	2,62	0,54	28,35	0,21	0,28	0,44	+
BL5/36	488	$n-C_{22}$	0,75	0,55	0,80	1,40	2,01	0,49	28,75	0,42	0,02	0,21	++
BL5/38	507	$n-C_{22}$	0,68	0,56	0,53	1,09	4,17	0,41	28,98	0,27	0,03	N.O.	++
minimum	/		0,68	0,45	0,15	1,09	0,88	0,33	27,71	0,07	0,02	0,01	/
maksimum	/		2,03	0,57	1,40	2,19	11,16	0,63	28,98	0,49	0,29	0,44	/
srednja vrednost	/		1,13	0,51	0,50	1,68	5,11	0,49	28,52	0,26	0,11	0,19	/

Legenda: * C_{max} — n -alkanski maksimum; objašnjenja za parametre predstavljene u **Tabeli 17** prikazani su u **Tabeli 8**; - β -karotan nije identifikovan; + niska relativna obilnost β -karotana; ++ visoka relativna obilnost β -karotana, N.O. — nije određeno.

Dobijeni rezultati se relativno dobro poklapaju sa vrednostima C/N odnosa, koje su mahom oko ili iznad 20, što je tipično za više kopnene biljke u OS (Meyers i Ishiwatari, 1993). Osim viših kopnenih biljaka, pretpostavljeno je i prisustvo trske u prekursorskoj biomasi, na šta upućuju vrednosti AI < 0,50 i srednja vrednost ACL ~ 28,40 (Tabela 17; He et al., 2008; Duan i He, 2011; Nelson et al., 2017). Sedimente čija OS pretežno sadrži kerogen tipa II, takođe odlikuju nešto više vrednosti C/N odnosa (C/N ~ 20 ili >20, Tabela 17), upućujući na značajnije učešće kopnenih biljka obogaćenih vodonikom (Lüniger i Schwark, 2002).

Međutim, u jezerskoj litofaciji bušotine BL5, na intervalu dubine 333–507 m, uočava se prisustvo β -karotana, kao i nešto veća obilnost kratkolančanih *n*-alkana (C_{max} uglavnom *n*-C₁₇, *n*-C₂₁, ili *n*-C₂₂), što se odražava i na $(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31})$ parametar, čije vrednosti dostižu 1,40 (Tabela 17), ukazujući da je OS Prebreških sedimenata u dubljem delu bušotine BL5 karakteriše znatnije prisustvo algalne prekursorske biomase (Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000; Bush i McInerney, 2013). U slučaju Prebreških sedimenata bušotine BL3, samo uzorak BL3/10 koji pripada C-1 litofaciji, ukazuje na nešto veće prisustvo algi ($(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31}) \sim 0,71$, CPI ~ 1,38, Tabela 17). Ipak, u nekoliko Prebreških i Čučalskih deponata bušotine BL3 preovladavaju neparni srednjelančani *n*-alkani, *n*-C₂₃ i *n*-C₂₅ (Slika 48). Stoga, izračunat je parametar procene učešća makrofita (Paq) u OS (Tabela 17). Slično kao i za sedimente bušotine BL7, vrednosti Paq parametra za Prebreške i Čučalske sedimente bušotina BL3 i BL5 su mahom oko ili preko 0,50, sugerišući učešće submerznih i flotentnih makrofita u OS (Ficken et al., 2000).

Reprezentativni hromatogrami raspodele i relativne obilnosti steroida i terpenoida predstavljeni su na Slici 49, a pikova je data u Tabeli 18. Raspodelu steroida sedimenata bušotina BL3 i BL5 odlikuje opšti trend distribucije C₂₉ > C₂₇ > C₂₈ regularnih sterana ili sterena sa konfiguracijom $\Delta^2\Delta^4\Delta^5$ (%C₂₉ i do 66,74 % i 75,92 za obe bušotine, Tabela 19 i Slika 49).



Slika 49. GC-MS hromatogrami sterana (m/z 215), sterana (m/z 217) i terpana (m/z 191) reprezentativnih uzoraka. Identifikacija pikova prikazana je u Tabeli 18 (Burazer et al., 2021b).

Tabela 18. Identifikovani stereni (m/z 215), sterani (m/z 217) i terpani (m/z 191), zasićeni i aromatični di- i triterpenoidi, kao i PAH-ovi (m/z 109, 123, 178, 202, 218, 219, 221, 223, 228, 233, 237, 241, 252, 274, 292 i 313) u odabranim sedimentima istražnih bušotina BL3 i BL5

Pik	Jedinjenje	Pik	Jedinjenje
1s	C ₂₇ ($\Delta^4 + \Delta^2$)-stereni	1t	Fihtelit
2s	C ₂₇ (Δ^5)-steren	2t	Izopimaran
3s	C ₂₈ -steradieni	3t	ent-16 β -kauran
4s	C ₂₈ ($\Delta^4 + \Delta^2$)-stereni	4t	Des-A-olean-13(18)-ene
5s	C ₂₈ (Δ^5)-steren	5t	Des-A-urs-13(18)-ene
6s	C ₂₉ -steradieni	6t	Des-A-olean-12-ene
7s	C ₂₉ (Δ^4)-steren	7t	Des-A-lup-5(10)-ene
8s	C ₂₉ (Δ^2)-steren	8t	Des-A-lupan
9s	C ₂₉ (Δ^5)-steren	9t	Des-A-oleanan/ursan
10s	C ₂₇ 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran	10t	19-norabieta-8, 11, 13-ene
11s	C ₂₇ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran	11t	3,4-dihidroreten
12s	C ₂₈ 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran	12t	18-norabieta-8, 11, 13-ene
13s	C ₂₈ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran	13t	Tetrahidroreten
14s	C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S steran	14t	Simonelit
15s	C ₂₉ 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran	15t	Reten
16s	C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R steran	16t	9-metilreten
27 α	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopan, Tm, C ₂₇ hopan		
27 β	17 β (H)-22,29,30-trisnorhopan, C ₂₇ hopan	17t	2-metilreten
17h	17 α (H), 21 β (H)-norhopan, C ₂₉ hopan		
18h	17 β (H), 21 α (H)-normoretan, C ₂₉ moretan	18t	Des-A-dinoroleana-5, 7, 9, 11, 13-pentaen
19h	17 α (H), 21 β (H)-hopan, C ₃₀ hopan	19t	Des-A-dinorursa-5, 7, 9, 11, 13-pentaen
20h	17 β (H), 21 β (H)-hopan, C ₂₉ hopan	20t	Des-A-dinorlupa-5, 7, 9, 11, 13-pentaen
21h	17 β (H), 21 α (H)-moretan, C ₃₀ moretan	21t	Des-A-trinorolean-5, 7, 9, 11, 13, 15, 17-heptaen
22h	17 α (H), 21 β (H)-22S-homohopan, C ₃₁ homohopan	22t	Des-A-trinorursa-5, 7, 9, 11, 13, 15, 17-heptaen
23h	17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopan, C ₃₁ homohopan	23t	Des-A-trinorlupa-5, 7, 9, 11, 13, 15, 17-heptaen
G	Gamaceran	24p	Fenantren
24h	17 β (H), 21 β (H)-hopan, C ₃₀ hopan	25p	Fluoranten
25h	17 β (H), 21 α (H)-22R-moretan, C ₃₁ moretan	26p	Piren
26h	17 β (H), 21 α (H)-22R-moretan, C ₃₂ moretan	27p	Benz[a]antracen
27h	17 β (H), 21 α (H)-22R-moretan, C ₃₃ moretan	28p	Benzo[e]piren
28h	17 β (H), 21 α (H)-22R-moretan, C ₃₄ moretan	29p	Benzo[a]piren
29h	17 β (H), 21 α (H)-22R-moretan, C ₃₅ moretan	30p	Perilen

S obzirom na činjenicu da je značajnije učešće kerogena tipa III registrovano u OS većine ispitivanih sedimenata, relativno visok sadržaj C₂₉ regularnog sterana ili $\Delta^2\Delta^4\Delta^5$ sterena u prekursorskoj biomasi najverovatnije odražava prisustvo viših kopnenih biljaka (*Schwark i Empt, 2006*). Na osnovu raspodele i relativne obilnosti steroida i terpenoida, definisan je S/H odnos, steroidi/hopanoidi (*Jiamo et al., 1990*). Vrednosti S/H odnosa variraju u širokom opsegu u obe istražne bušotine, 0,19–13,30 i 0,18–12,40 za BL3 i BL5 respektivno (**Tabela 19** i **Slika 50a, d**).

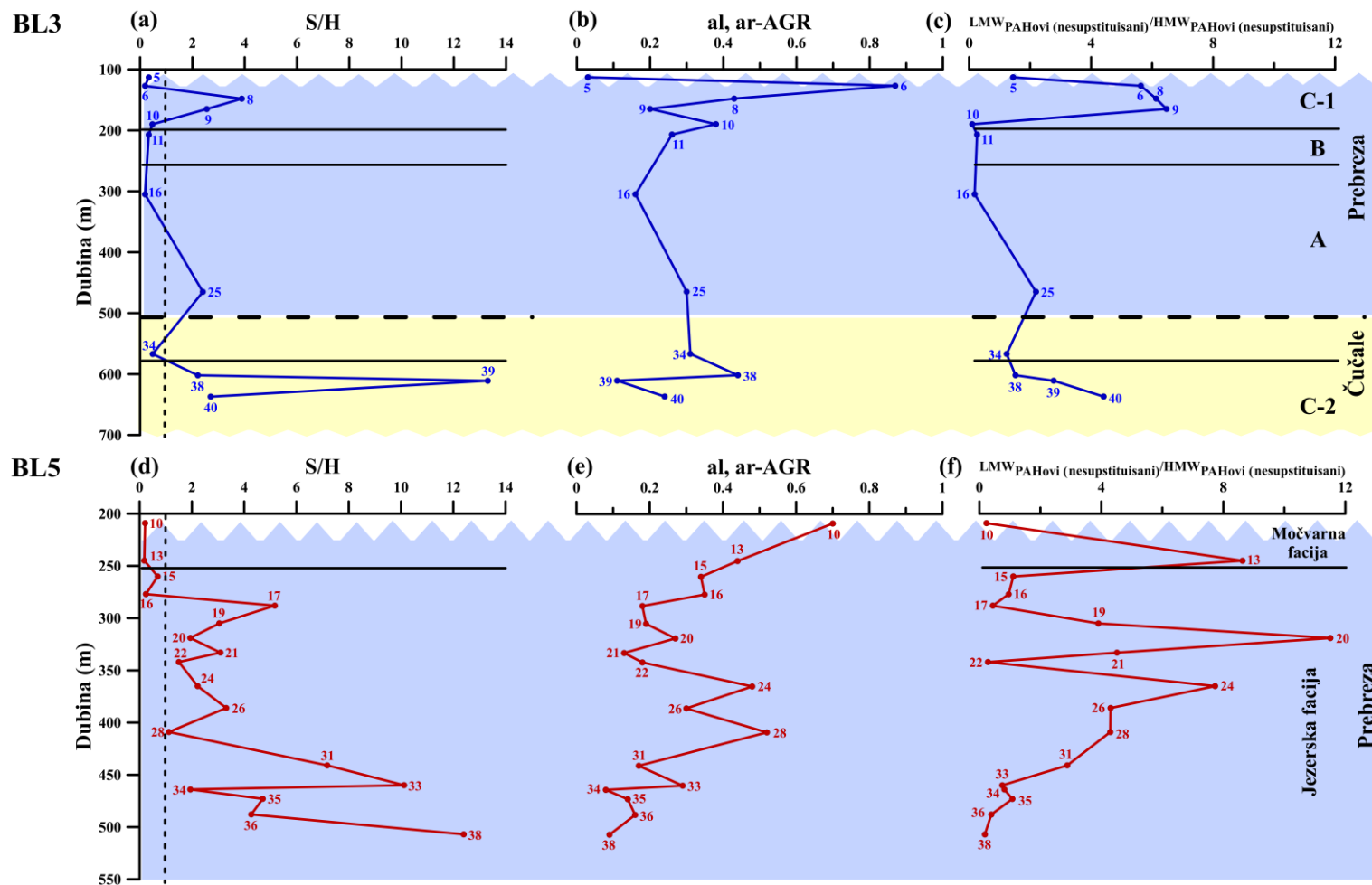
Tabela 19. Rezultati specifičnih organsko-geohemijskih parametara zasnovanih na raspodeli i relativnoj obilnosti sterena (m/z 215), sterana (m/z 217) i terpana (m/z 191) za odabrane sedimente istražnih bušotina BL3 i BL5

Uzorak	Dubina (m)	S/H	%C ₂₇ ili % Δ C ₂₇	%C ₂₈ ili % Δ C ₂₈	%C ₂₉ ili % Δ C ₂₉	C ₃₀ M/C ₃₀ H	C ₃₁ 22S/ (22S + 22R)	C ₂₉ 20S/ (20S + 20R)	GI
BL3/5 *	113	0,33	15,38	17,88	66,74	N.O.	N.O.	N.O.	8,64
BL3/6	127	0,19	29,44	38,56	32,00	0,55	0,29	0,09	3,64
BL3/8	148	3,89	63,55	12,68	23,77	8,50	N.O.	N.O.	8,29
BL3/9	165	2,55	51,31	13,48	35,21	4,52	0,21	0,07	4,40
BL3/10	190	0,47	35,12	34,57	30,31	0,54	0,43	0,09	3,39
BL3/11	207	0,33	26,90	31,55	41,55	0,50	0,45	0,12	4,47
BL3/16	305	0,19	25,63	36,97	37,40	1,08	0,42	N.O.	4,61
BL3/25	465	2,40	23,12	18,20	58,68	1,36	0,30	N.O.	6,38
BL3/34	567	0,48	24,10	23,88	52,02	0,68	0,30	0,10	6,56
BL3/38	602	2,21	50,36	20,16	29,48	3,82	0,16	N.O.	7,62
BL3/39	611	13,30	19,32	17,05	63,64	0,80	0,46	0,01	4,78
BL3/40	637	2,70	34,77	23,69	41,54	0,84	0,41	0,04	6,36
minimum		0,19	15,38	12,68	23,77	0,50	0,16	0,01	3,39
maksimum		13,30	63,55	38,56	66,74	8,50	0,46	0,12	8,64
Uzorak	Dubina (m)	S/H	%C ₂₇ ili % Δ C ₂₇	%C ₂₈ ili % Δ C ₂₈	%C ₂₉ ili % Δ C ₂₉	M/H	C ₃₁ 22S/ (22S + 22R)	C ₂₉ 20S/ (20S + 20R)	GI
BL5/10	209	0,21	23,14	17,75	59,11	0,60	0,16	N.O.	6,79
BL5/13	245	0,18	24,89	15,11	60,00	0,60	0,05	N.O.	8,51
BL5/15	260	0,69	34,67	6,50	58,82	3,91	0,06	N.O.	8,39
BL5/16	277	0,24	33,80	29,16	37,04	0,75	0,28	0,07	5,01
BL5/17	288	5,17	17,69	54,23	28,08	2,28	0,30	N.O.	6,39
BL5/19	305	3,05	39,05	28,03	32,92	1,53	0,32	N.O.	4,33
BL5/20	319	1,94	33,75	14,11	52,14	3,63	0,19	N.O.	4,52
BL5/21	333	3,09	51,90	24,46	23,64	1,68	0,21	N.O.	5,62
BL5/22	342	1,50	61,76	29,52	8,72	1,97	0,40	N.O.	2,72

Tabela 19. Nastavak

BL5/24	365	2,22	24,47	24,89	50,64	0,89	0,43	N.O.	3,72
BL5/26	386	3,31	27,28	40,26	32,46	2,20	0,39	0,04	2,91
BL5/28	409	1,12	40,58	18,91	40,51	0,57	0,45	N.O.	3,91
BL5/31	441	7,18	36,35	29,33	34,32	2,86	0,36	0,01	5,01
BL5/33	460	10,12	17,60	37,48	44,92	2,78	0,48	0,01	2,32
BL5/34	464	1,94	28,22	36,91	34,88	0,80	0,45	0,05	2,66
BL5/35	473	4,71	13,20	10,88	75,92	1,30	0,43	0,02	4,59
BL5/36	488	4,27	31,02	32,43	36,55	0,70	0,40	0,03	2,35
BL5/38	507	12,40	30,23	27,43	42,34	0,28	0,32	0,03	2,07
minimum		0,18	13,20	6,50	8,72	0,28	0,05	0,01	2,07
maksimum		12,40	51,90	54,23	75,92	3,91	0,48	0,07	8,51

Legenda: *velika relativna obilnost sterenskih izomera karakteriše uzorke obeležene crvenom bojom; S/H — $\sum \text{Steroidi} / \sum \text{Hopanoidi} = \sum C_{27-29} \alpha\alpha\alpha(S+R)\text{-sterani ili } \sum C_{27-29} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni} / \sum C_{29-33} \alpha\beta\text{H-hopani}$; $\%C_{27} = 100 \times C_{27} \alpha\alpha\alpha 20(R)\text{-steran} / \sum (C_{27} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{28} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{29} \alpha\alpha\alpha 20(R))\text{-sterani}$ ili $\% \Delta C_{27} = 100 \times C_{27} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni} / \sum (C_{27} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5) + C_{28} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5) + C_{29} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5))\text{-stereni}$; $\%C_{28} = 100 \times C_{28} \alpha\alpha\alpha 20(R)\text{-steran} / \sum (C_{27} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{28} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{29} \alpha\alpha\alpha 20(R))\text{-sterani}$ ili $\% \Delta C_{28} = 100 \times C_{28} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni} / \sum (C_{27} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5) + C_{28} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5) + C_{29} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5))\text{-stereni}$; $\%C_{29} = 100 \times C_{29} \alpha\alpha\alpha 20(R)\text{-steran} / \sum (C_{27} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{28} \alpha\alpha\alpha 20(R) + C_{29} \alpha\alpha\alpha 20(R))\text{-sterani}$ ili $\% \Delta C_{29} = 100 \times C_{29} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-stereni} / \sum (C_{27} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5) + C_{28} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5) + C_{29} (\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5))\text{-stereni}$; N.O. — nije određeno, objašnjenja za neke od parametara predstavljenih u **Tabeli 19** prikazani su u **Tabeli 10**.



Slika 50. Promena S/H odnosa (a, d), al, ar-AGR odnosa (b, e) i LMW_{PAHovi(nesupstituisani)}/HMW_{PAHovi(nesupstituisani)} odnosa (c, f) po dubini za odabrane sedimente bušotina BL3 i BL5 (Burazer et al., 2021b).

Legenda: C-1 i C-2 — basenski sedimenti, B — sedimenti prodelte i A — sedimenti potopljene delte.

Generalno, uočava se trend smanjenja vrednosti S/H odnosa prema plicem segmentu Prebreške litološke jedinice bušotina BL3 i BL5 (iznad 305 i 288 m, respektivno) upućujući na pojačano učešće viših kopnenih biljaka ili mikrobiološki prerađene OS ($S/H < 1$, **Tabela 19** i **Slika 50a, d**; *Jiamao et al., 1990*). Trend vrednosti S/H odnosa je u sprezi sa relativno visokim sadržajem regularnog C₂₉ sterana ili $\Delta^2\Delta^4\Delta^5$ sterena u plicem delu Prebreške litološke jedinice bušotina BL3 i BL5 (**Tabela 19**), ukazujući na generalnu dominaciju viših kopnenih biljaka u OS (*Schwark i Empt, 2006*). Međutim, oscilacije u vrednostima S/H odnosa su posebno primetne u litofacijama A (potopljena delta) i B (prodelta) bušotine BL3 (**Tabela 19** i **Slika 50a**). Ovakav trend se može objasniti pojavom resuspendovane OS, čije prisustvo može biti usko povezano sa stenskim fragmentima različite stratigrafske pripadnosti, koji su dopremani u basen aluvijalnim transportom. Uzimajući u obzir činjenicu da OS vodi poreklo od stratigrafski starijih i mlađih stenskih fragmenata iz različitih depozicionih ciklusa, ispitivani sedimenti sadrže OS koja potencijalno odražava kompleksne informacije o uslovima paleosredine taloženja (*Burazer et al., 2021b*).

8.2.3. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu stepena zrelosti organske supstance

Procena stepena zrelosti OS Prebreških i Čučalskih sedimenata iz bušotina BL3 i BL5 urađena je na osnovu vrednosti Rok-Eval T_{max} parametra i specifičnih organsko-geohemijskih parametara koji su izračunati iz raspodela i relativnih obilnosti sterena, sterana i hopana.

Vrednosti parametra T_{max} kreću se između 358–442 °C za sedimente bušotine BL3, odnosno između 421–442 °C za sedimente bušotine BL5. Međutim, kao što je već rečeno, uočene su anomalije u vrednostima Rok-Eval parametara (**Tabela 16**), koje mogu biti posledica interakcije OS sa mineralnim matriksom, smanjenog sadržaja pirolizabilnih ugljovodonika. Iz tog razloga, parametar T_{max} ne predstavlja pouzdan indikator procene zrelosti OS u sedimentima gde je $S_2 < 0,20$ mg HC/g stene ili TOC $< 0,50$ % (videti *poglavlje 8.2.2.*; *Peters, 1986*). Ukoliko se izuzmu nepouzdanе vrednosti iz dalje interpretacije, može se izvesti zaključak da je OS ispitivanih sedimenata na niskom stepenu zrelosti, preciznije nematurisana ($T_{max} < 435$ °C) do rano maturisana ($T_{max} \sim 435$ – 445 °C, **Tabela 16** i **Slika 47b**; *Peters, 1986*; *Peters et al., 2005a*).

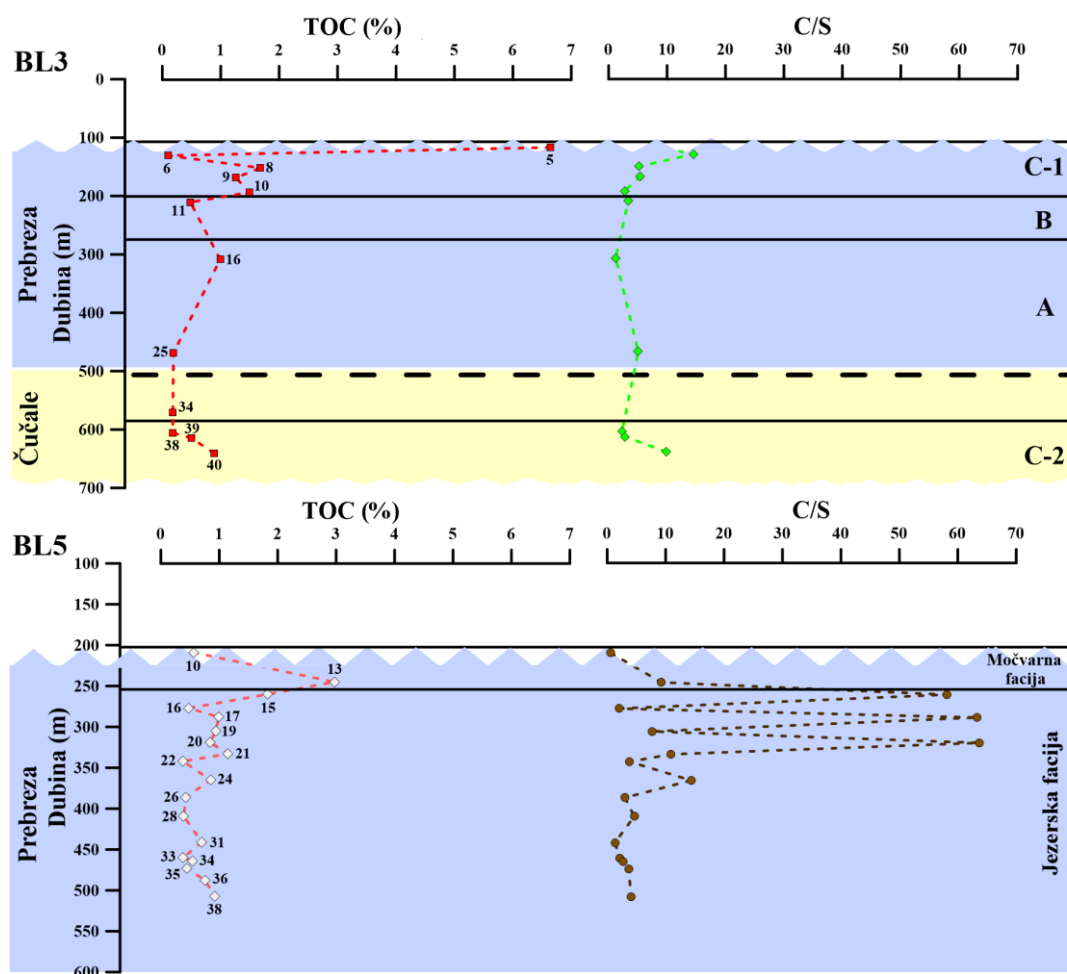
Raspodela i relativna obilnost hopana u sedimentima bušotina BL3 i BL5 (**Slika 49**), ukazuje na neznatnu prevalenciju C₃₀ $\beta\alpha$ moretana ($C_{30}M/C_{30}H > 1$, **Tabela 19**), kao i prisustvo proširene moretanske serije C_{31–35} sa konfiguracijom 17 β , 21 α (H)-22R. Osim navedenog, u nekoliko Prebreških i Čučalskih sedimenata bušotina BL3 i BL5, uočava se dominacija sterenskih izomera $\Delta^2\Delta^4\Delta^5$. Dobijeni rezultati potvrđuju činjenicu da je OS na niskom stepenu zrelosti (*Seifert i Moldovan, 1980*; *Larcher et al., 1987*; *Peters i Moldovan, 1991*). U prilog ovoj tvrdnji svedoče i relativno niske vrednosti steranskog ($C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/(20S + 20R) < 0,13$) i hopanskog ($C_{31} 22S/(22S + 22R) \sim 0,45$) maturacionog parametra (**Tabela 19**; *Seifert i Moldovan, 1980*; *Larcher et al., 1987*; *Peters i Moldovan, 1991*). Ipak, hopanski maturacioni parametar pokazao je nekoliko oscilacija za sedimente u obe istražne bušotine. Naime, nešto povišenije vrednosti C₃₁ homohopanskog parametra odlikuju sedimente BL3/39 (0,46) i BL5/33 (0,48), upućujući da je OS pretrpela nešto veći termalni stres. Međutim, vrednosti ovog parametara su neznatno niže od ravnotežnih vrednosti (**Tabela 19**; *Seifert i Moldovan, 1980*; *Peters i Moldovan, 1991*).

8.2.4. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za karakterizaciju paleosredine taloženja

8.2.4.1. Procena paleoredoks uslova i paleosaliniteta

Razvoj jezerske facije bušotine BL3 praćen je uplivom grubozrnih, srednjozrnih i fino-zrnih klastita koji su dopremani u basen aluvijalnim tokovima, ukazujući da je sredina sedimentacije bila veoma dinamična (pogledati *poglavlje 8.2.1.*). Relativno visok sadržaj ukupnog organskog ugljenika uočen je u litofaciji C-1 (TOC i do 6,64 %), što može biti posledica anoksičnih uslova sredine, na šta

ukazuju niske vrednosti C/S odnosa i opšta prevalencija fitana ($C/S < 10$, $Pr/Ph < 1$, **Tabela 16 i 17, Slika 51**; Berner i Raisvell, 1984; Leventhal, 1987; Didyk et al., 1978; Peters et al., 2005b). S obzirom na činjenicu da je sredina taloženja bila vrlo dinamična, postoji mogućnost da je velika brzina sedimentacije doprinela akumulaciji i očuvanju OS Prebreških sedimenta litofacije C-1 (Schulte et al., 2000). Za sediment BL3/6 je registrovan najniži sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC ~ 0,10 %, **Tabela 16, Slika 51**). Prinos značajne količine klastičnog materijala različite veličine rečnim tokovima, mogao je da razblaži i smanji sadržaj OS. U skladu sa ovim uvidima, uočava se opšta prevalencija u sadržaju makroelemenata Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , TiO_2 i Fe_2O_3 , koji ulaze u sastav minerala glina, peskova i šljunkova duž celog vertikalnog profila bušotine BL3 (**Tabela 15**; videti poglavlje 8.2.1.). Sličan trend smanjenja ukupnog organskog ugljenika primetan je i u litofaciji A, s obzirom da je uticaj aluvijalnog sistema bio najizraženiji tokom litofacijalnog razvića sedimenta potpoljene delte.



Slika 51. Promena TOC parametra i C/S odnosa po dubini za odabrane sedimente bušotina BL3 i BL5 (Burazer et al., 2021b).

Legenda: C-1 i C-2 — basenski sedimenti, B — sedimenti prodelte i A — sedimenti potopljene delte.

Kao i u slučaju bušotine BL3, sedimenti močvarne i jezerske facije bušotine BL5 su formirani u anoksičnim uslovima o čemu svedoče niske vrednosti C/S odnosa i opšta predominacija fitana ($C/S < 10$, $Pr/Ph < 1$, **Tabela 16 i 17, Slika 51**; Berner i Raisvell, 1984; Leventhal, 1987; Didyk et al., 1978; Peters et al., 2005b). Akumulacija i očuvanje OS u dubljem delu Prebreške litološke jedinice bušotine BL5 povezuje se sa anoksijom i uslovima povišenog alkaliteta i saliniteta, što nije slučaj za Prebreške sedimente bušotine BL3. U prilog iznešenom svedoči pojava β -karotana, kao i veće prisustvo izoprenoidnih alkana $i-C_{25}$ i $i-C_{30}$ ($i-C_{25}/n-C_{22}$ i $i-C_{30}/n-C_{26} > 0,20$) u sedimentima

istaloženim na intervalu dubine 441–507 m (**Tabela 17** i **Slika 48**; Jiang i Fowler, 1986; Sinninghe Damsté et al., 1995; Grice et al., 1998; Grba et al., 2014).

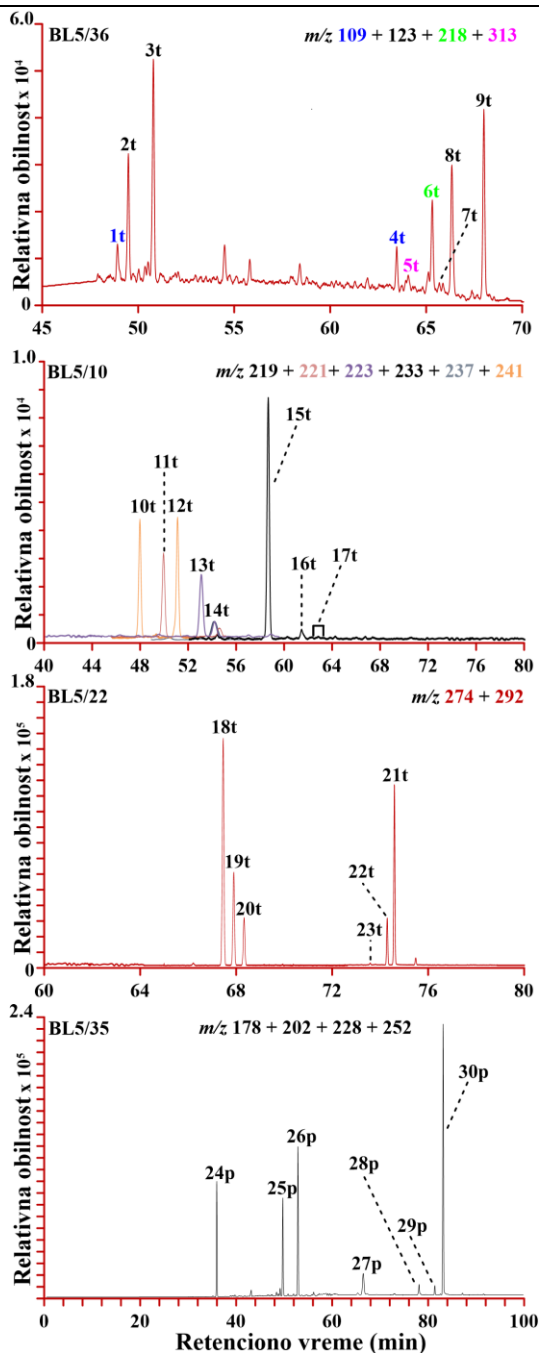
Duž vertikalnih profila obe istražne bušotine uočava se povišen sadržaj gamacerana, na šta upućuju relativno visoke vrednosti gamaceranskog indeksa ($GI > 2,07$, **Tabela 19**), ukazujući na stratifikaciju vodenog stuba. S obzirom da za centralni deo Topličkog basena ne postoje dokazi o povišenom salinitetu, u ovom konkretnom slučaju stratifikacija je najverovatnije uzrokovana temperaturnim gradijentom (Collister et al. 1992; Sinninghe Damsté et al., 1995).

8.2.4.2. Paleoklimatski uslovi

Rekonstrukcija uticaja paleoklimatskih uslova na procese taloženja u toku razvića močvarne i jezerske facije bušotina BL3 i BL5, podrazumeva komparaciju neorganskih i specifičnih organsko-geohemijskih parametara. Analiza sadržaja i odnosa pojedinih makro- i mikroelemenata, omogućava primenu C-value, Sr/Cu i Rb/Sr kao paleoklimatskih parametara (Gang i Dongsheng, 2007; Fu et al., 2016; Xie et al., 2018). Dosadašnja istraživanja upućuju da pojava pojedinih molekulskih struktura u OS ukazuje na učesće golosemenica ili skrivenosemenica u prekursorskoj biomasi (Otto i Vilde, 2001; Hautevelle et al., 2006). Naime, diterpenoidi sa abijetanskim, izopimaranskim ili kauranskim ugljovodoničnim skeletom vode poreklo od voskova i smola golosemenica, poput četinara. Prekursori des-A-triterpenoida su α - ili β -amirin, čije prisustvo se usko povezuje sa različitim skrivenosemenicama (Bechtel et al., 2003; Huang et al., 2013). S druge strane, policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) mogu nastati kao rezultat dijagenetskih i katagenetskih transformacija ili procesa sagorevanja viših kopnenih biljaka (Xu et al., 2019). Dakle, specifični organsko-geohemijski parametri primenjeni u svrhu praćenja uticaja paleoklimatskih uslova sredine zasnovani su raspodeli i relativnoj obilnosti zasićenih ili aromatičnih ugljovodonika, prvenstveno di- i triterpenoida, kao i niskomolekularnih i visokomolekularnih supstituisanih i nesupstituisanih PAH-ova. Međutim, osnovni problem u primeni organsko-geohemijskih parametara u cilju rekonstrukcije paleoklimatskih uslova leži u činjenici da su golosemenice i skrivenosemenice prisutne u gotovo svim klimatskim zonama. Stoga, najpogodniji način da se ovaj problem prevaziđe jeste poređenje rezultata neorgansko- i organsko-geohemijskih parametara, koji odražavaju promene u vlažnosti, temperaturi i sezonskim uslovima.

Istraživanja Gang i Dongsheng, (2007), Fu et al. (2016) i Xie et al. (2018) predložila su nekoliko konvencionalnih indikatora za procenu paleoklimatskih uslova sredine, a to su: paleoklimatski indeks (C-value) i odnosi Sr/Cu i Rb/Sr (**Tabela 15** i **Slika 45**). U okviru poglavlja 8.1.1. i 8.2.1., pojašnjeno je na koji način vrednosti neorgansko-geohemijskih parametara odražavaju određen klimatski prelaz (Gang i Dongsheng, 2007; Fu et al., 2016; Xie et al., 2018). Vrednosti paleoklimatskog indeksa variraju u širokom opsegu (C-value ~ 0,05–0,67 i 0,13–0,77 za bušotine BL3 i BL5, respektivno, **Tabela 15** i **Slika 45a, d**), ukazujući na značajnije oscilacije u paleoklimatskim uslovima. Sličan trend u vrednostima uočava se za Sr/Cu i Rb/Sr odnose (Sr/Cu ~ 3,35–55,45 i 4,12–75,26, odnosno Rb/Sr ~ 0,02–0,52 i 0,02–0,51 za bušotine BL3 i BL5, respektivno, **Tabela 15** i **Slika 45b, c, e, f**). Dobijeni rezultati ukazuju na nekoliko klimatskih prelaza (**Slika 45**).

Naime, taloženje sedimenata Čučalske litološke jedinice bušotine BL3 odvijalo se u toplim i semi-aridnim/semi-humidnim do semihumidnim uslovima (C-value ~ 0,53–0,67, Sr/Cu < 10, Rb/Sr i do 0,50, **Tabela 15** i **Slika 45**; Gang i Dongsheng, 2007; Fu et al., 2016; Xie et al., 2018). Identični paleoklimatski uslovi preovladavali su i u litofaciji A, Prebreške litološke jedinice (**Tabela 15** i **Slika 45**). Međutim, prvi značajan klimatski prelaz se uočava na granici između litofacija A i B, a naredni u okviru litofacije C-1, u Prebreškoj litološkoj jedinici (**Slika 45**). Trend promene iz toplih i semi-aridnih ili semi-humidnih ka hladnijim i aridnijim uslovima, zabeležen je na dva intervala dubine, 305–207 m i 148–127 m (C-value < 0,20, Sr/Cu > 35, Rb/Sr < 0,04, **Tabela 15** i **Slika 45**; Gang i Dongsheng, 2007; Fu et al., 2016; Xie et al., 2018).



Slika 52. GC-MS hromatogrami zasićenih i aromatičnih di- i triterpenoida, kao i nesupstisuanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika reprezentativnih uzoraka (Burazer et al., 2021b). Identifikacija pikova prikazana je u **Tabeli 18**.

Ipak, na intervalima dubine, od 190–165 m i 127–113 m, uočava se klimatski prelaz iz hladnijih i aridnijih ka toplijim i semi-aridnim/semi-humidnim uslovima (C-value > 0,52, Sr/Cu ~ 5, Rb/Sr i do 0,27, **Tabela 15** i **Slika 45**; Gang i Dongsheng, 2007; Fu et al., 2016; Xie et al., 2018). Taloženje Prebreških sedimenata u bušotini BL5 se uglavnom odvijalo u toplim i semi-aridnim/semi-humidnim uslovima, a klimatski prelazi ka hladnijim i aridnijim uslovima karakterišu jezersku faciju na intervalima dubine 333–319 m, 365–342 m i 488–473 m (C-value < 0,20, Sr/Cu > 21, Rb/Sr < 0,06, **Tabela 15** i **Slika 45**; Gang i Dongsheng, 2007; Fu et al., 2016; Xie et al., 2018).

Procena paleoklimatskih uslova urađena je i na osnovu raspodele i relativne obilnosti zasićenih i aromatičnih di- i triterpenoida, kao i PAH-ova. Reprezentativni hromatogrami prikazani su na **Slici 53**, a parametri izračunati na osnovu njihove relativne obilnosti predstavljeni su u **Tabeli 20**.

Istraživanja *Kalkreuth et al. (1998)* i *Nakamura et al. (2010)* istakla su osnovne poteškoće u primeni parametara zasnovanih na odnosima di- i triterpenoida. Naime, tokom dijageneze otvara se mogućnost potencijalne transformacije alifatičnih triterpenoida u njihove aromatične derivate, tako ukazujući da ovi parametri ne pružaju pravu sliku o učešću određenih biljnih taksona u prekursorskoj biomasi. Faktori poput redoks uslova, katalitičkih procesa prouzrokovanih prisustvom minerala glina ili povećana aktivnost mikroorganizama, mogu podstaći aromatizaciju.

U cilju procene stepena aromatizacionih procesa, određen je odnos zasićenih i aromatičnih terpenoida ($\sum \text{Zasićeni tri-} / \sum \text{Aromatični triterpenoidi}$), koji upućuje na progresivnu aromatizacija zasićenih u aromatične triterpenoidne derivate duž celog vertikalnog profila bušotine BL5 ($\sum \text{Zasićeni tri-} / \sum \text{Aromatični triterpenoidi} < 1$, **Tabela 20**). Međutim, ovaj proces je iz nekog razloga onemogućen u litofacijama B i C-1 bušotine BL3 ($\sum \text{Zasićeni tri-} / \sum \text{Aromatični triterpenoidi} > 1$, **Tabela 20**). Razlog tome može biti velika brzina sedimentacije, kao i odsustvo predstavnika minerala gline ili mikroorganizama koji podstiču proces aromatizacije (**Tabela 20**; pogledati *poglvalje 8.2.4.1.*). Stoga, ovo istraživanje razmatra uticaj paleoklimatskih uslova na parametar koji uključuje zasićene i aromatične terpenoide (al, ar-AGR, **Tabela 20** i **Slika 52**), čime se zanemaruje uticaj aromatizacije.

Distribucija paleoflore Topličkog basena tokom postglacijalne faze rađena je u istraživanju *Černjavski (1932)*. Preovladavajući biljni taksoni ove severnobalkanske provincije su *Betulaceae*, *Fagaceae*, *Malvaceae*, *Pinaceae*, *Salicaceae*, *Tiphaceae* i *Ulmaceae*. Međutim, dosadašnja istraživanja paleoflore srednjeg miocena u Srbiji, koja je tada pripadala jugoistočnom delu centralnog Paratetisa, ukazuju na pojavu skoro identičnih biljnih taksona kao i u slučaju postglacijalne epohe (*Utescher et al., 2007a; Utescher et al., 2007b; Ivanov et al. 2011*). Analizom i interpretacijom rezultata neorganskih i organsko-geohemijskih parametara, stratigrafskih uvida i podataka o paleoflori Srbije tokom srednjeg miocena, moguće je pretpostaviti koji su biljni taksoni značajnije učestvovali u prekursorskoj biomasi OS jezerske i močvarne facije bušotina BL3 i BL5, posebno na intervalima dubine na kojima se odigravaju značajniji klimatski prelazi (**Tabele 15** i **20**, **Slike 45** i **50b, c, e, f**).

Period toplih i semi-aridnih/semi-humidnih do semi-humidnih paleoklimatskih uslova (**Tabela 15** i **Slika 45a, b, c**), koji je odlikovao razviće litofacija C-2 i A donjeg i srednjeg miocena bušotine BL3, karakteriše izraženo prisustvo ostataka skrivenosemenica, odnosno prevalencija triterpenoida (ar-AGR, al, ar-AGR < 0,50, **Tabela 20** i **Slika 50b**). Dosadašnji uvidi *Kováč et al. (2007)*, *Piller et al. (2007)*, *Utescher et al. (2007a)*, *Utescher et al. (2007b)* i *Ivanov et al. (2011)* su dokumentovali da su paleovegetaciju u centralnom Paratetisu tokom donjeg miocena činili mešoviti biljni taksoni, dok su skrivenosemenice preovladavajući vegetacioni elementi srednje miocenske epohe, što je odgovaralo trendu srednjemiocenskog klimatskog optimuma, odnosno toplim i humidnim paleoklimatskim uslovima. Naime, vegetacija donjeg i srednjeg miocena je mahom predstavljena mešovitim mezofitnim šumama, poput lovora i drugih listopadnih taksona (*Utescher et al., 2007a; Utescher et al., 2007b; Ivanov et al., 2011*). Organska supstanca sedimenata litofacije C-2 i A, odlikuje dominacija niskomolekularnih nesupstituisanih PAH-ova ($\text{LMW}_{\text{PAHovi}} / \text{HMW}_{\text{PAHovi}} (\text{nesupstituisani}) > 1$, **Tabela 20** i **Slika 50c**), čije prisustvo se može povezati sa paleopožarima. Paleopožari mogu biti posledica vulkanske aktivnosti ili lokalnih prirodnih pojava, na primer udar groma, tokom neogena (*Fabiańska i Kurkiewicz, 2013; Abarzúa et al., 2016*).

Period hladnijih i aridnijih paleoklimatskih uslova (**Tabela 15** i **Slika 45a, b, c**), koji su karakterisali litofacijalno razviće prodeltnih (B) i basenskih (C-1) sedimenata bušotine BL3, odlikuje značajniji udeo golosemenica u OS, odnosno diterpenoida, posebno u sedimentu BL3/6 (al, ar-AGR ~ 0,87, **Tabela 20** i **Slika 50b**).

Tabela 20. Rezultati specifičnih organsko-geohemijskih parametara zasnovanih na raspodeli i relativnoj obilnosti zasićenih i aromatičnih terpenoida, kao i nesupstituisanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika za sedimente iz istražnih bušotina BL3 i BL5

Uzorak	Litofacije	Dubina (m)	al-AGR	Σ Zasićeni tri-/ Σ Aromatični triterpenoidi	ar-AGR	ar-AGR _{ole}	al, ar-AGR	LMW _{PAHovi} (nesupstituisani)/ HMW _{PAHovi} (nesupstituisani)
BL3/5	C-1	113	0,03	4,67	0,05	0,94	0,03	1,44
BL3/6		127	0,24	N.O.	1,00	0,00	0,87	5,63
BL3/8		148	0,70	0,26	0,27	0,68	0,43	6,13
BL3/9		165	0,21	2,11	0,16	0,81	0,20	6,47
BL3/10		190	0,44	1,98	0,24	0,70	0,38	0,10
BL3/11	B	207	0,22	3,82	0,37	0,54	0,26	0,26
BL3/16	A	305	0,37	0,09	0,13	0,83	0,16	0,18
BL3/25		465	0,85	0,02	0,25	0,69	0,30	2,19
BL3/34		567	0,50	0,33	0,20	0,75	0,31	1,23
BL3/38	C-2	602	0,71	0,34	0,20	0,75	0,44	1,52
BL3/39		611	0,29	0,23	0,05	0,94	0,11	2,77
BL3/40		637	0,37	0,67	0,13	0,83	0,24	4,41
minimum			0,03	0,02	0,05	0,00	0,03	0,10
maksimum			0,85	4,67	1,00	0,94	0,87	6,47
srednja vrednost			0,41	1,32	0,25	0,71	0,31	2,69
Uzorak	Litofacije	Dubina (m)	al-AGR	Σ Zasićeni tri-/ Σ Aromatični triterpenoidi	ar-AGR	ar-AGR _{ole}	al, ar-AGR	LMW _{PAHovi} (nesupstituisani)/ HMW _{PAHovi} (nesupstituisani)
BL5/10	Močvarna	209	0,23	0,54	0,78	0,13	0,70	0,23
BL5/13		245	0,27	0,69	0,51	0,43	0,44	8,63
BL5/15	Jezerska	260	0,54	0,16	0,29	0,68	0,34	1,11
BL5/16		277	0,57	0,14	0,31	0,60	0,35	0,96
BL5/17		288	0,34	0,22	0,14	0,82	0,18	0,44
BL5/19		305	0,71	0,06	0,09	0,88	0,19	3,90
BL5/20		319	0,65	0,07	0,22	0,74	0,27	11,51
BL5/21		333	0,55	0,02	0,11	0,86	0,13	4,51
BL5/22		342	0,70	0,01	0,17	0,77	0,18	0,28
BL5/24		365	1,00	N.O.	0,33	0,62	0,48	7,73

Tabela 20. Nastavak

BL5/26	386	0,63	0,02	0,29	0,66	0,30	4,30
BL5/28	409	0,80	0,01	0,52	0,42	0,52	4,29
BL5/31	441	0,64	0,05	0,12	0,84	0,17	2,88
BL5/33	460	0,52	0,16	0,23	0,72	0,29	0,75
BL5/34	464	0,57	0,02	0,05	0,93	0,08	0,82
BL5/35	473	0,74	0,01	0,12	0,86	0,14	1,08
BL5/36	488	0,54	0,08	0,10	0,87	0,16	0,39
BL5/38	507	0,33	0,10	0,05	0,92	0,09	0,18
minimum	0,23	0,01	0,05	0,13	0,08	0,18	0,18
maksimum	1,00	0,69	0,78	0,93	0,70	11,51	11,51
srednja vrednost	0,57	0,14	0,25	0,71	0,28	3,00	3,00

Legenda: * parametri predstavljeni u ovoj tabeli su izračunati na osnovu raspodele i obilnosti zasićenih i aromatičnih terpenoida prikazanih u Tabeli 18; al-AGR = \sum zasićeni diterpenoidi / (\sum zasićeni diterpenoidi + \sum zasićeni triterpenoidi); ar-AGR = \sum aromatični diterpenoidi / (\sum aromatični diterpenoidi + \sum aromatični triterpenoidi); ar-AGRole = \sum aromatični triterpenoidi sa oleananskim ugljovodoničnim skeletom / (\sum aromatični diterpenoidi + \sum aromatični triterpenoidi sa oleananskim ugljovodoničnim skeletom); al, ar-AGR = \sum aromatični i zasićeni diterpenoidi / (\sum aromatični i zasićeni diterpenoidi + \sum aromatični i zasićeni triterpenoidi); Nesupstituisani niskomolekularni policiklični aromatični ugljovodonici (LMW_{PAHovi}) su fenantren, fluoranten, piren, benz[a]antracen, dok benzo[e]piren, benzo[a]piren, i perilen predstavljaju nesupstituisane visokomolekularne policiklične aromatične ugljovodonike (HMW_{PAHovi}); LMW_{PAHovi} (nesupstituisani) / HMW_{PAHovi} (nesupstituisani) = (fenantren + fluoranten + piren + benz[a]antracen) / (benzo[e]piren + benzo[a]piren + perilen); N.O. — nije određeno.

Tokom srednjeg miocena, ustanovljena je i pojava određenih četinarskih taksona, poput *Pinaceae* (Ivanov *et al.*, 2011), koje poseduju sposobnost adaptacije na aridne uslove sredine (Hauteville *et al.*, 2006). Međutim, prethodna istraživanja Kovač *et al.* (2007), Jiménez-Moreno *et al.* (2008) i Utescher *et al.* (2007b) su ukazala na pojedine paleoklimatske ekstreme koji su pratili srednje miocensku epohu. Naime, tokom kasnog badena/sarmata i na kraju ranog badena, došlo je do naglog klimatskog zahlađenja u basenima centralnog Paratetisa. Dodatan dokaz koji potkrepljuje ovu činjenicu je potencijalno dopremanje fragmenata karbonatnih sedimenata istaloženih u hladnijim marinskim sredinama (BL3/6 CaO ~ 24,23 %, MgO ~ 15,81 %, **Tabela 15**) u basen. Transport materijala je uzrokovan epizodnim tektonskim ili vulkanskim procesima tokom srednjeg miocena (Randazzo *et al.*, 1999). Važno je istaknuti da je najveći udeo submerznih i flotentnih makrofita registrovan u sedimentu BL3/6 (Paq ~ 0,76, **Tabela 17**), upućujući na pojavu veoma prilagodljivih makrofitnih taksona tokom hladnijih klimatskih prelaza (Ficken *et al.*, 2000; Chambers *et al.*, 2008). Međutim, ne treba zanemariti i činjenicu da je aluvijalnim tokovima transportovana značajnija količina fino-zrnih klastita u centralni deo Topličkog basena, koji su najverovatnije obilovali OS bogatom golosemenicama, čije poreklo se može dovesti u vezu sa planinskim masivima koje mahom karakterišu hladni i aridni ili semi-aridni klimatski uslovi (pogledati *poglavlja 8.2.1.* i *8.2.2.*). Kao i u slučaju sedimenata litofacija C-2 i A, uočava se veći sadržaj niskomolekularnih nesupstituisanih PAH-ova za prodelatne (B) i basenske deponate (C-1) Prebreze ($LMW_{PAH_{ovi}}$ (nesupstituisani)/ $HMW_{PAH_{ovi}}$ (nesupstituisani) > 1, **Tabela 20** i **Slika 50c**). Značajnije učešće visokomolekularnih nesupstituisanih PAH-ova u OS sedimenata litofacija B i C-1, posebno perilena, zapaža se u sedimentima BL3/10 i BL3/11 ($LMW_{PAH_{ovi}}$ (nesupstituisani)/ $HMW_{PAH_{ovi}}$ (nesupstituisani) < 1, **Tabela 20** i **Slika 50c**). Akumulacija i očuvanje perilena u pomenutim sedimentima je verovatno posledica anoksičnih uslova sredine i značajnijeg učešća viših kopnenih biljaka u OS (videti *poglavlja 8.2.2.* i *8.2.4.1.*; Soma *et al.*, 1996; Bechtel *et al.*, 2007; Grice *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2019).

Sedimentacija u jezerskoj faciji bušotine BL5, kao i stratigrafski prelaz između jezerske i močvarne facije, na intervalu dubine 260–245 m, odvijala se mahom u toplim i semi-humidnim ili humidnim paleoklimatskim uslovima (**Tabela 15** i **Slika 45d, e, f**). Ipak, u okviru vertikalnog profila bušotine BL5, uočava se nekoliko anomalija u vrednostima terpenoidnih parametara. Naime, iznenađujuće vrednosti parametra ar-AGRole karakterišu sedimente BL5/20, BL5/22 i BL5/35 (ar-AGRole > 0,74, **Tabela 20**). Tokom taloženja pomenutih sedimenata preovladavali su hladniji i aridniji paleoklimatski uslovi (C-value < 0,20, Sr/Cu > 21,79, Rb/Sr < 0,06, **Tabela 15** i **Slika 45d, e, f**), ukazivajući na znatniju dominaciju skrivenosemenica, odnosno triterpenoida. Dobijeni trendovi neorganskih i organsko-geohemijskih parametara mogu biti objašnjeni na dva načina, poreklo retena ili prisustvo ostataka specifičnih taksona skrivenosemenica koje su posedovale sposobnost adaptacije na ekstremne klimatske uslove. Istraživanje Wen *et al.* (2000) je predložilo alternativni izvor retena, upućujući na algalne i bakterijske prekursore. S obzirom na činjenicu da značajnije učešće algalne biomase karakterišu OS sedimenata dubljeg dela jezerske facije bušotine BL5 (S/H > 1, **Slika 50d**), postoji mogućnost da je poreklo retena algalno, te da terpenoidni parametri u ovim slučajevima nisu odražavali stvaran doprinos golosemenica. Takođe, ne treba zanemariti da je transport klastičnog materijala, bogatog OS viših kopnenih biljaka, aluvijalno-jezerskim procesima tokom razvića dubljeg dela jezerske facije bio znatno umanjen. Međutim, vrednosti C/N odnosa sugerišu značajnije učešće viših kopnenih biljaka u OS pomenutih sedimenata (C/N > 15, **Tabela 16**), što se u ovom konkretnom slučaju može povezati sa prisustvom posebnih taksona skrivenosemenica koje poseduju sposobnost adaptacije na ekstremnije klimatske uslove. S tim u vezi, istraživanja Utescher *et al.* (2007a), Utescher *et al.* (2007b) i Ivanov *et al.* (2011) ukazala su na prisustvo prilagodljivih taksona kserofitnih¹²⁴ mahunarki tokom srednjeg miocena, što može biti slučaj i za Prebreške sedimente

¹²⁴ Kserofitne biljke su biljke koje nastanjuju aridne regione i koje poseduju sposobnost adaptacije na ekstremne uslove sredine.

bušotine BL5. Naime, biljni voskovi i akumulirana voda u listovima i stablu kserofitnih taksona im omogućava da prežive na prostorima u kojima preovladava aridna klima.

Paleoklimatski uslovi tokom razvića močvarne facije su bili topli i semi-aridni/semi-humidni do humidni ($C\text{-value} > 0,41$, $Sr/Cu < 10$, $Rb/Sr > 0,23$, **Tabela 15** i **Slika 45d, e, f**). Kao što je napomenuto u *poglavlju 8.2.1.*, geološku građu močvarne facije čine slojevi ugljeva ili varijeteti ugljevitih fino-zrnih klastita, odnosno ugljevite gline. Više kopnene biljke su značajnije učestvovala u formiranju OS uglja u močvarnoj faciji, a preovladavajući vegetacioni element su golosemenice ($ar\text{-}AGR > 0,51$, al , $ar\text{-}AGR$ i do $0,70$, **Tabela 20** i **Slika 50e**; *Yavuz-Işık, 2007*). Taksone golosemenica centralnog Paratetisa tokom srednjeg miocena čine *Sequoia*, *Cupressaceae* i *Pinus* (*Utescher et al., 2007a,b; Ivanov et al., 2011*). Analizom distribucije PAH-ova za sedimente bušotine BL5, uočava se značajnije učešće visokomolekularnih nesupstituisanih PAH-ova u poređenju sa sedimentima bušotine BL3, posebno perilena (LMW_{PAHovi} (nesupstituisani)/ HMW_{PAHovi} (nesupstituisani) < 1 **Tabela 20** i **Slika 50f**), ponovno kao posledica anoksičnih uslova sredine i značajnijeg učešća viših kopnenih biljaka u OS. Međutim, opšta prevalencija niskomolekularnih nesupstituisanih PAH-ova duž vertikalnog profila bušotine BL5 se takođe dovodi u vezu sa paleopožarima, posebno za sedimente BL5/13 i BL5/20, koje karakteriše veoma visok sadržaj ovih PAH-ova (LMW_{PAHovi} (nesupstituisani)/ HMW_{PAHovi} (nesupstituisani) $\sim 8,63$ i $11,51$, respektivno, **Tabela 20** i **Slika 50f**).

8.3. Jezerski sedimenti (severo)zapadnog dela Topličkog Basena (istražna bušotina BL-4)

8.3.1. Sedimentološke, litološke i mineraloške karakteristike

Prostor (severo)zapadnog dela Topličkog basena odlikuje litofacijalno razviće neogenih sedimenata koji pripadaju litološkim jedinicama: grubozrni i srednjozrni klastiti Prebreze, na intervalu dubine 5–43 m u kojoj je uočeno razviće aluvijalno-jezerske facije, i tufozni, analcimizirani i bituminozni fino-zrni klastiti Čučala, na intervalu dubine 43–630 m koju odlikuje razviće jezerske facije. Spisak uzoraka, litočlanovi i litostratigrafski stub istražne bušotine BL4 prikazani su u **Tabeli 21** i **Slici 53** (*Vasić, 2014*).

Tabela 21. Spisak uzoraka, dubina, pregled litoloških jedinica i litočlanova za odabrane sedimente istražne bušotine BL4

Litofacija	Litočlan	Uzorak	Dubina (m)
Aluvijalno-jezerska	/	BL4/1	15
		BL4/2	20
		BL4/3	37
		BL4/4	42
Jezerska	D	BL4/5	65
	C	BL4/6	79
	D	BL4/7	106
	C	BL4/8	118
		BL4/9	138
	D	BL4/10	160
		BL4/11	193
		BL4/12	213
	C	BL4/13	246
		BL4/14	274
		BL4/15	278
	A	BL4/16	302
		BL4/17	321
		BL4/18	332

Tabela 21. Nastavak

Jezerska	A	BL4/19	365	
	B	BL4/20	375	
	A	BL4/21	391	
	B	BL4/22	413	
	A	BL4/23	445	
	B	BL4/24	458	
	A		BL4/25	480
			BL4/26	496
			BL4/27	521
			BL4/28	541
			BL4/29	561
			BL4/30	578
			BL4/31	606

U geološkoj građi aluvijalno-jezerske facije u okviru litološke jedinice grubozrnih i srednjozrnih klastita Prebreze (severo)zapadnog dela Topličkog basena, uočena je predominacija srednjozrnih klastita koji su sekvenciono organizovani. Sekvence su predstavljene peskovima, poput litičnih arenita¹²⁵, različite granulometrije ili fino-zrnim alveritima, praćeni šljunkovitim, karbonatnim i glinovitim frakcijama. Rezultati optičkih analiza ukazuju da u sastavu sedimenata BL4/1 i BL4/3 dominiraju kvarc i fragmenti stena, mahom metamorfiti¹²⁶, dok se samo u sedimentu BL4/3 je uočava nešto viši sadržaj (~14,53 %) petrogenih sastojaka koji su prevučeni skramom, kao i teških minerala (~2,54 %, **Tabela 22**). Fragmenti metamorfnih stena upućuju da je u ovaj deo basena materijal bio dominantno prinošen sa severne margine. Sadržaji ostalih minerala su relativno niski (<5,08 %, **Tabela 22**). Glavna teskturna osobenost ove litološke jedinice je kosa ili tabularna laminacija (*Vasić, 2014*).

Tabela 22. Modalni sastav¹²⁷ odabranih aluvijalno-jezerskih sedimenata istražne bušotine BL4

Minerali (%)	Peskovi	
	BL4/1	BL4/3
Kvarc	19,44	41,77
Feldspat	1,69	5,08
Fragmenti stena	74,01	34,62
Kalcit	0,98	1,11
Muskovit	0,26	0,17
Biotit	0,96	0,14
Hlorit	0,07	0,05
Minerali prevučeni skramom	2,29	14,53
Teški minerali	0,31	2,54

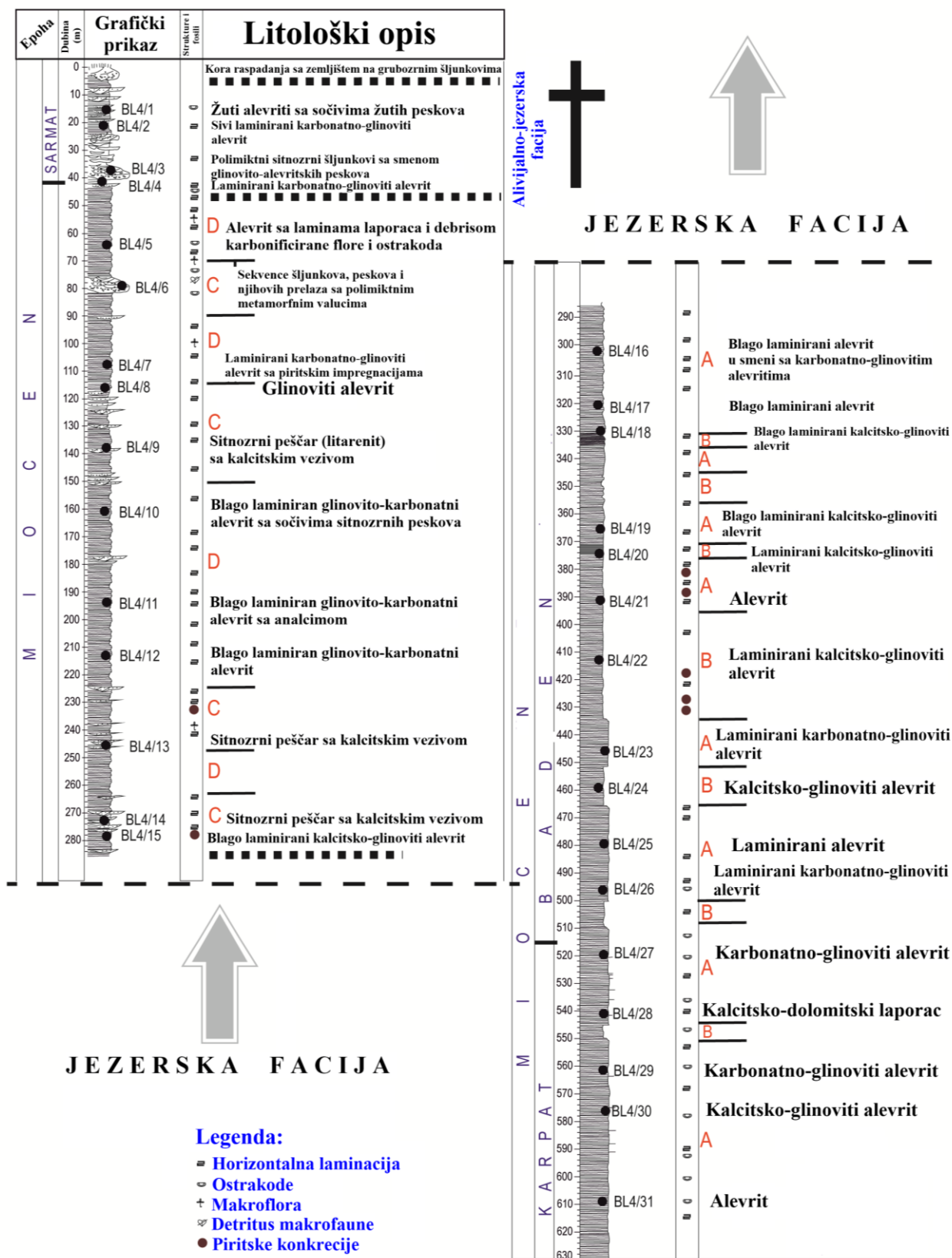
Prisustvo resuspendovanih fosilnih ostataka ostrakodnih ljuštura takođe prati razviće ove litološke jedinice (**Slika 54f**). Pojava srednjozrnih i krupnozrnih fragmenata nagoveštava polagano gašenje ispitivanog jezerskog basena. Jedinica, tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih

¹²⁵ Litični areniti predstavljaju peščare koji sadrže preko 50% stenskih fragmenata (*Trivić et al., 2011*).

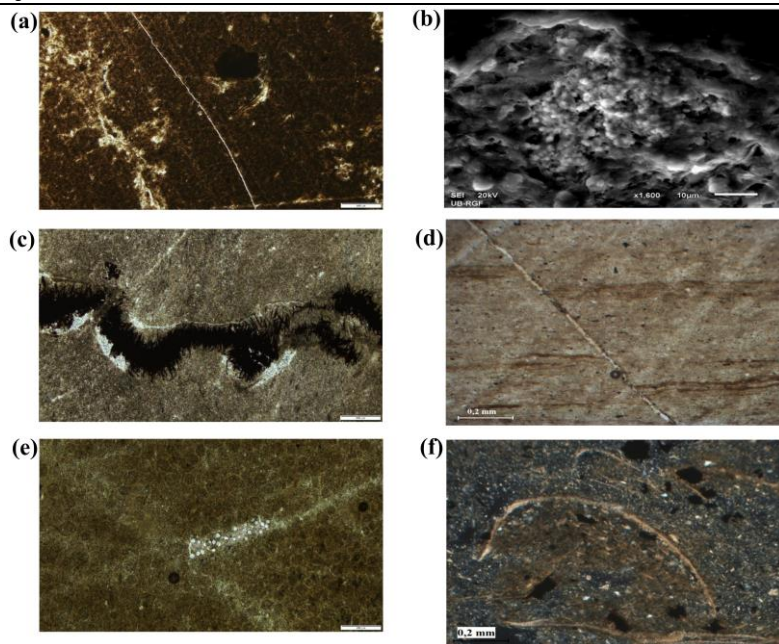
¹²⁶ Metamorfiti predstavljaju stene nastale promenama postojećih stena pod uticajem endogenih procesa (*Trivić et al., 2011*).

¹²⁷ Modalni sastav predstavlja procentualnu zastupljenost mineralnih faza u ispitivanoj steni (*Trivić et al., 2011*).

klasitita Čučala, je detaljno opisana u okviru *poglavlja 8.1.1*. Razviće jezerske facije bušotine BL4 prati cikličnost tokom perioda sedimentacije, na šta upućuje pojava četiri izdvojena litočlana: A, B, C i D (**Tabela 21 i Slika 53**). Dublji deo bušotine BL4 karakteriše razviće litočlanova A i B, dok plići deo odlikuje razviće litočlanova C i D (*Vasić, 2014*).



Slika 53. Litostratigrafski stub bušotine BL4 (*Vasić, 2014*).



Slika 54. Digitalne mikroskopske fotografije uzoraka (a) BL4/31 (sa fosilnim ostacima ostrakoda), (b) BL4/29 (fambroidalni pirit), (c) BL4/19 (pukotine sa igličastim zapunama FeS_2), (d) BL4/22 (finozrni alevrit iz litočlana B sa izraženom horizontalnom laminacijom), (e) BL4/11 (slabo laminirani glinoviti alevrit sa akumulacijama analcima), (f) BL4/4 (sa fosilnim ostacima ostrakoda i flore u aluvijalno-jezerskoj faciji).

Litočlan A izgrađuju finozrni klastiti, a glavni litotipovi su alevriti, glinci i laporci, kao i svi njihovi varijeteti. Ukupna debljina ovog litočlana je blizu 80 m. Osnovni petrogeni elementi su kvarc, minerali feldspatne i liskunske grupe, kao i minerali glina, uz mestimičnu pojavu karbonatne komponente, vulkanoklastičanog materijala i peskovite frakcije. Mineraloške analize upućuju da u sastavu sedimenata litočlana A dominiraju minerali glina, praćeni dolomitom, kvarcom, analcimom i piritom (**Tabela 23, Slike 55–57**). Povišen sadržaj dolomita uočen za sediment BL4/28 (**Tabela 23 i Slike 55 i 57**), o čemu svedoče i visoke vrednosti u sadržaju MgO i CaO ($\text{MgO} \sim 7,50 \%$, $\text{CaO} \sim 16,45 \%$, **Tabela 24**). Dolomit je prisutan u obliku zrna veličine $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Izraženo prisustvo kvarca, pirita i piritskih konkracija odlikuje litočlan A (**Tabela 23 i Slika 53**). Pirit se javlja u framboidalnom obliku, nalik strukturi maline (**Slika 54b**). S obzirom da su stene ovog litočlana ispucale, pukotinski sistem je zapunjen sulfidima, karbonatima ili bitumenom. Kontinuirano prisustvo kvarca, minerala glina i analcima odlikuje ovaj litočlan, ali i ceo vertikalni profil bušotine BL4. Kao i u slučaju sedimenata bušotine BL7, analcim je nastao transformacijom vitroklastičnog materijala, koji najverovatnije vodi poreklo od Magmatskog kompleksa Lece (*Malešević et al., 1974; Do Campo et al., 2007; Dragić et al., 2014*). Kao dodatna potvrda prisustva kvarca, minerala glina i analcima, relativno visoki sadržaji Na_2O , Al_2O_3 i SiO_2 ($> 2,00$, $15,00$ i $35,00 \%$, **Tabela 24**) odlikuju litočlan A. Mestimična pojava sepiolita, apatita, cirkona i rutila karakteriše akcesornu mineralnu fazu¹²⁸ ovog litočlana (**Tabela 23**). Teški minerali najverovatnije vode poreklo od starijih stena koje su okruživale Toplički basen. Teksturna osobenost ovog litočlana je sinsedimentaciona laminacija¹²⁹ koja je manje ili više zastupljena. Takođe, prisustvo fosilnih ostataka ostrakodnih ljuštura, koje su najverovatnije resuspendovane, odlikuje sedimente litočlana A istaložene na većim dubinama (**Slika 54a**). Litočlan A karakteriše i oscilacija u sadržaju organskog ugljenika (Corg), $0,39\text{--}0,78 \%$ (pogledati *poglavlje 8.3.2.*).

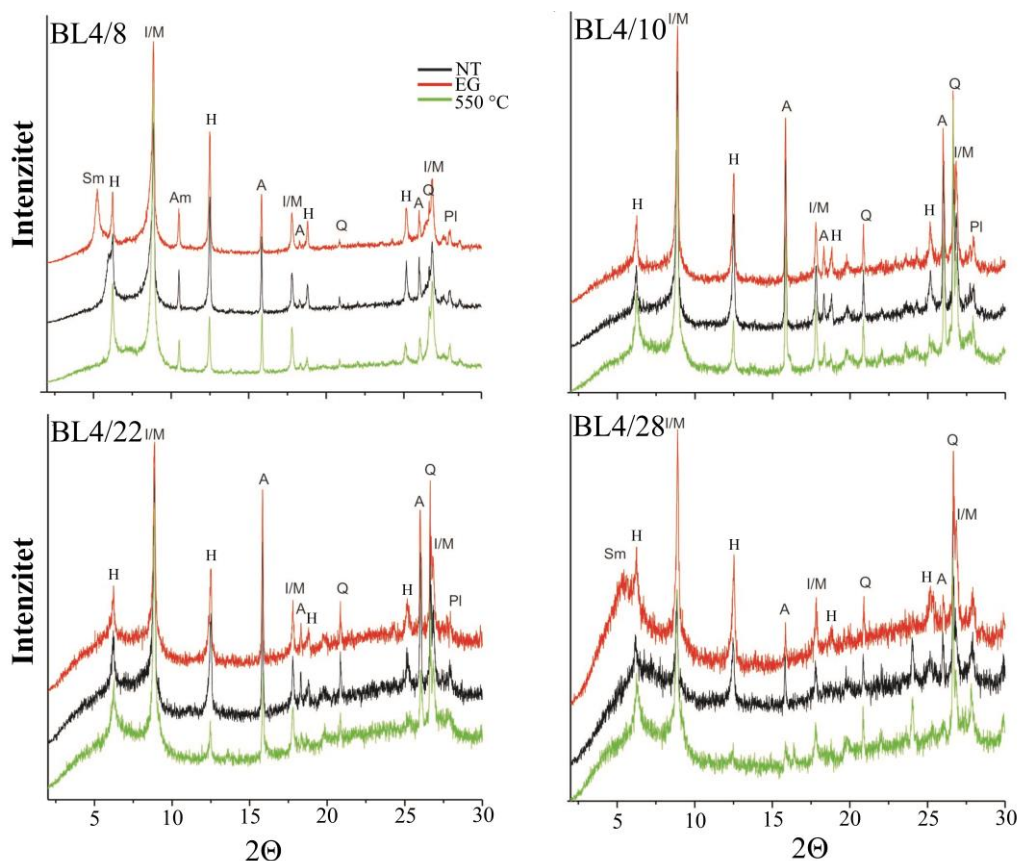
¹²⁸ Akcesorni minerali su minerali koji se nalaze u maloj količini i koji ne utiču na klasifikaciju stene (*Trivić et al., 2011*).

¹²⁹ Sinsedimentaciona laminacija podrazumeva laminaciju koja se pojavljuje u toku taloženja sedimenata.

Tabela 23. Relativan sadržaj minerala baziran na rezultatima XRD i SEM analize za odabrane sedimente jezerske facije bušotine BL4

Minerali	Uzorci i litočlanovi													
	D	C		D	C	C	A			B	A			
	BL4/7	BL4/8	BL4/9	BL4/10	BL4/14	BL4/15	BL4/16	BL4/17	BL4/21	BL4/22	BL4/27	BL4/28	BL4/29	BL4/30
Glavna mineralna faza														
Kvarc	+	+	++++	+	+++	++	+	+	+	+	++	+	+	++
Kalcit	+	+	++		++	+			+		+			+
Dolomit	+	+	+	+		+		+	+	+	+	+++	++	
K-feldspat	+	+	++	+	++	+		+	+	+	+	+	+	+
Plagioklas	+	+	+	+	++	+		+	+	+	+	+		+
Hlorit			++	+	+		+	+		+		+	++	
Biotit					+			+		+		+		
Pirit (autigeni)			+	++	+		+			+		++	+	
Analcim	++	++	+		+	+		+	++		+	+		
Amfibol (teški)		+												
Piroksen (teški)						+								
Muskovit					+		+	+					+	
Minerali glina (ilit/sericit, hlorit i smektit)	+++	+++	+	++++	+	+++	++++	++++	+++	++++	+++	+	++	+++
Aksesorna mineralna faza														
Ilmenit			*		*									
Hematit		*				*								
Sepiolit	*	*				*			*		*			
Gips/anhidrit	*	*												
Ti-magnetit			*		*									
Apatit			*		*								*	
Cirkon			*	*				*				*		
Fe-hidroksid			*	*	*		*							
Rutil				*	*			*		*		*	*	
Titanit (sfen)								*						
Pentlandit			*											

Osnovu litočlana B takođe izgrađuju sekvence fino-zrnih klastita sa nešto višim sadržajem OS u odnosu na litočlan A (Corg ~ 1,40 %, pogledati *poglavlje 8.3.2.*). Litočlan odlikuje veoma dobro razvijena horizontalna laminacija, odnosno smenjivanje tankih lamina različite boje, sastava i strukturnih osobenosti (**Slike 53 i 54d**). Detaljnijom analizom lamina, uočavaju se i postsedimentacioni deformacioni teksturni oblici koja se javljaju tokom ekstenzionih procesa. Sekvenca fino-zrnih klastita je mahom izgrađena od kvarca, feldspata, liskuna, karbonata, minerala glina, proizvoda transformacije vulkanskog materijala i sulfida. Kao i u litočlanu A, sulfidi su poslužili kao zapuna pukotinskom sistemu. Mineraloške analize upućuju da u sastavu sedimenata litočlana B predominiraju minerali glina (**Tabela 23, Slike 55–57**). Kvarc, dolomit, K-feldspati, plagioklasi, hloriti i biotit su prisutni u manjem obimu, dok je sadržaj teških minerala praktično zanemarljiv (**Tabela 23**).



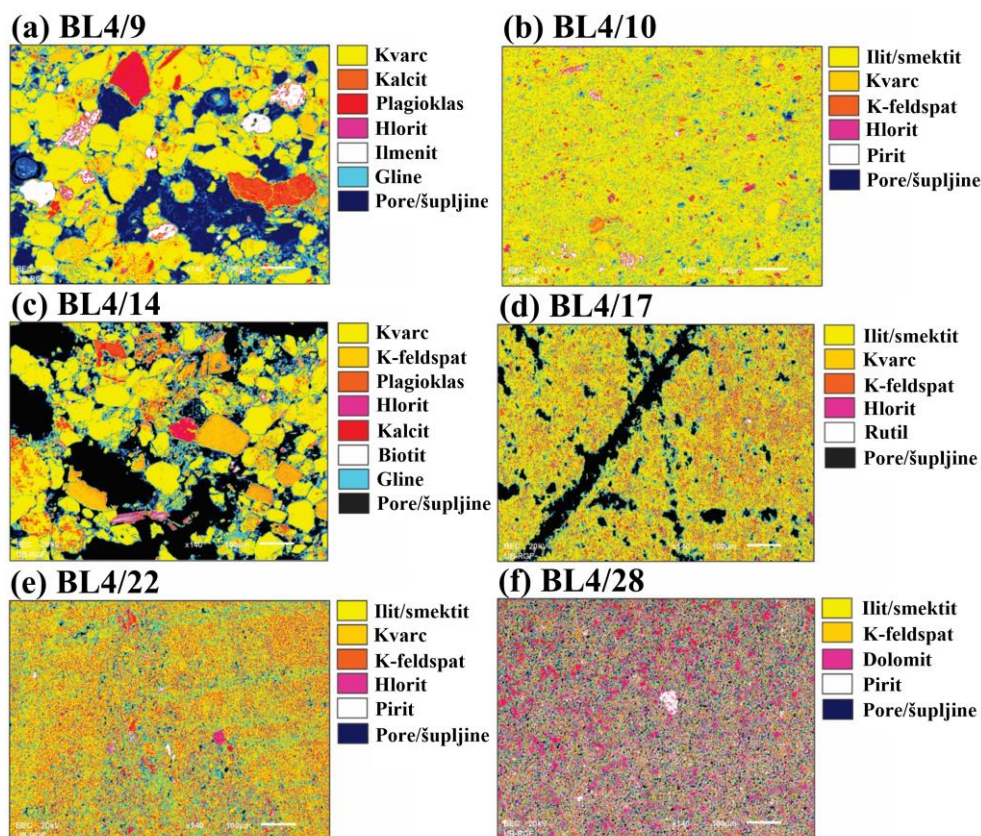
Slika 56. X-ray difraktogrami orijentisanih preparata jezerske facije bušotine BL4. U uzorcima BL4/8 i BL4/28 ustanovljeno je prisustvo smektita.

Legenda: NT — uzorak nije tretiran, EG — uzorak je tretiran etilen-glikolom, 550 °C — uzorci su zagrevani na 550 °C, Sm — smektit, Ch—hlorit, I/M — ilit/muskovit, Am — amfibol, A — analcim, Q — kvarc, Pl — plagioklas, BL4/8 (litočlan C), BL4/10 (litočlan D), BL4/22 (litočlan B) i BL4/28 (litočlan A).

Geološku građu litočlana C mahom odlikuju alevritski fino-zrnih klastiti koje karakteriše prisustvo proslojaka ili sočiva sitnozrnih peščara (**Slika 53**). Debljina litočlana varira između nekoliko metara do nekoliko desetina metara. Alveriti mogu posedovati lamine peskovitog, laporovitog ili tufoznog karaktera. Peščari koji grade tanke slojeve ili sočiva su fino-zrnih, a klastiti su izgrađeni od kvarca, feldspata, stenskih fragmenata, poput škrljaca, mikašistova¹³⁰, kvarcita i starijih

¹³⁰ Mikašistovi su metamorfne stene nastale promenama gline. Mikašistovi su izgrađeni mahom od kvarca i liskuna (Trivić et al., 2011).

karbonatnih stena, muskovita, biotita sa glinovitim matriksom ili kalcitskim cementom. Peščari su definisani kao subarkoze.



Slika 57. Obojene BEC¹³¹ fotografije odabranih sedimenata jezerske facije bušotine BL4. **(a, c)** krupnozrni uzorci sa većim sadržajem kvarca, BL4/9 i BL4/14 (litočlan C), **(b, d, e)** uzorci sa većim sadržajem minerala glina (ilit/muskovit, hlorit ili smektit), BL4/10 (litočlan D), BL4/17 (litočlan A) i BL4/22 (litočlan B), **(f)** uzorak sa većim sadržajem dolomita, BL4/28 (litočlan A).

Od teksturnih oblika prisutna je horizontalna i kosa laminacija, a u slojevima ili telima peščara se ponegde uočava gradacija, koja ukazuje na granulometrijsku diferencijaciju. Piritske kongregacije se javljaju kao sekundarni teksturni oblici (**Tabela 23** i **Slika 53**). Razviće ovog litočlana uočeno je i u plićim i u dubljim delovima jezerske facije. Analizom mineralnog sastava zapaža se izrazita dominacija minerala glina i kvarca, praćeni analcimom, kalcitom, K-feldsaptima, plagioklasima (**Tabela 23, Slike 55–57**). Kvarc je u obliku nepravilnih, najčešće zaobljenih zrna veličine $0,15 \times 0,2 \text{ mm}^2$ ili $10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^2$. Litočlan C odlikuje i prisustvo amfibola i piroksena (**Tabela 23**). S druge strane, sedimenti ovog litočlana su obogaćeni teškom mineralnom frakcijom (**Tabela 23**), koja je mahom predstvaljena gvožđevitim fazama (hematit, Fe-hidroksidi) preko titanskih i titansko-gvožđevitih faza (rutil, ilmenit, Ti-magnetit) do faza karakterističnih za ultrabazične¹³² stene (Cr-spinel, pentlandit, sepiolit). Osim toga, u pojedinim sedimentima primećeno je i prisustvo titanita, cirkona, apatita, gipsa i anhidrita. Posebno interesatan sediment je BL4/9, kojeg odlikuje Cr-spinel, čije prisustvo može da se poveže sa jurskim serpentinitima (*Aswad et al., 2011; Dana, 2008; Lužar-Oberiter et al., 2009*). Prisustvo Cr-spinela ukazuje da je erodovan stenski materijal dopremljen sa zapadne i severozapadne margine basena. Značajniji udeo peskovite i teške mineralne frakcije, razblažio je OS litočlana C, na šta sugerišu i relativno nizak sadržaj OS (Corg < 0,50 w%, pogledati *poglavlje 8.3.2.*).

¹³¹ BEC na engleskom jeziku *Backscattered Electron Composition*.

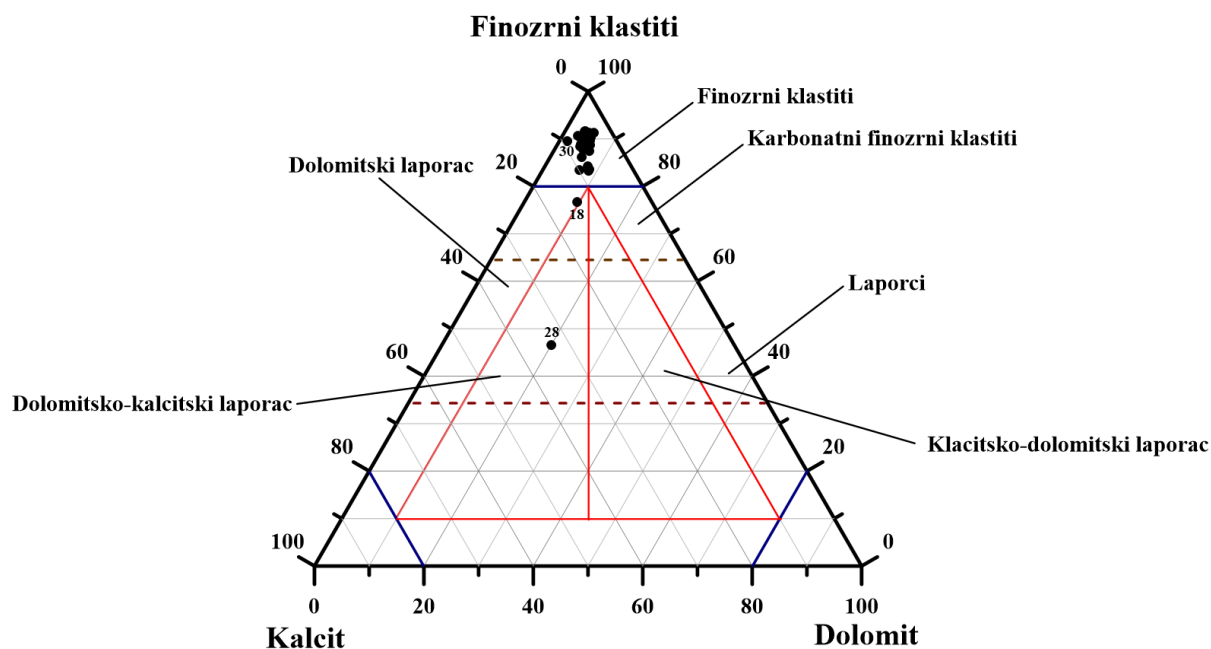
¹³² Ultrabazična stena pripada magmatskim stenama sa sadržajem silicije <45 % (*Trivić et al., 2011*).

Tabela 24. Koncentracija makroelemenata (%) za odabrane sedimente jezerske litofacije bušotine BL4

Litofacija	Litočlan	Uzorak	Dubina (m)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Jezerska	D	BL4/7	106	5,00	5,10	18,40	42,31	2,69	4,93	0,61	0,12	6,85
	C	BL4/8	118	2,56	5,25	19,46	39,44	3,52	1,29	1,01	0,05	10,35
	D	BL4/10	160	3,64	5,10	18,23	42,31	2,93	4,08	0,70	0,12	6,59
		BL4/11	193	3,62	5,81	15,92	37,77	2,79	5,57	0,59	0,14	6,87
	C	BL4/15	278	2,04	3,49	17,14	45,61	3,08	2,74	0,73	0,12	7,45
	A	BL4/19	365	4,26	3,77	17,76	42,42	2,79	3,56	0,66	0,13	7,35
		BL4/21	391	3,87	3,69	17,40	41,27	3,00	3,77	0,68	0,13	6,05
	B	BL4/22	413	3,22	3,98	16,77	40,57	3,06	2,68	0,62	0,13	7,04
	A	BL4/23	445	3,84	4,13	16,52	38,95	2,76	4,12	0,64	0,14	6,02
		BL4/25	480	4,02	3,93	17,57	41,47	3,02	2,53	0,67	0,13	7,08
		BL4/26	496	2,28	3,10	14,67	35,07	2,74	3,95	0,68	0,15	7,69
		BL4/27	521	2,29	2,83	15,54	35,40	2,83	1,69	0,67	0,12	8,05
		BL4/28	541	0,93	7,50	8,74	19,64	1,43	16,45	0,30	0,17	6,32
		BL4/29	561	2,09	3,43	15,77	37,78	2,88	2,92	0,65	0,13	7,75
		BL4/30	578	2,56	2,91	15,56	37,18	2,96	2,66	0,64	0,15	8,13
minimum				0,93	2,83	8,74	19,64	1,43	1,29	0,30	0,05	6,02
maksimum				5,00	7,50	19,46	45,61	3,52	16,45	1,01	0,17	10,35
srednja vrednost				3,08	4,27	16,36	38,48	2,83	4,20	0,66	0,13	7,31

Litočlan D je takođe izgrađen od finoznih klastita koji se sastoje od kvarca, feldspata i liskuna. Osnovni litotipovi su mahom alevriti (**Slika 53**) sa izvesnom količinom glinovite i karbonatne komponente, dok su lamine obično alevritskog, laporovitog i glinovitog karaktera. U ovom litočlanu prisutna je organogena komponenta koja je predstavljena fosilnim ostacima ostrakoda i debrisom karbonificirane flore (**Slika 53**). Od primarnih teksturnih karakteristika odlikuju ga manje ili više izražena laminacija, dok se skupine piritskih konkcija pojavljuju kao sekundarne teksturne forme. Mineralni sastav ovog litočlana je skoro pa identičan litočlanu C, s tim što litočlan D odlikuju niži sadržaji lake i teške minerlane frakcije, i nešto viši sadržaji analcima (**Tabela 23, Slika 54e**). Stoga, ne čudi činjenica da su nešto viši sadržaji OS registrovani u sedimentima ovog litočlana (Corg ~ 0,43–0,79 %, pogledati *poglavlje 8.3.2.*).

Analizom kompleksometrijskih rezultata sedimenata litočlanova A, B, C i D konstruisan je triangularni dijagram klasifikacije stena (**Slika 58**). Dijagram upućuje da većina ispitivanih sedimenata odgovara kategoriji niskokarbonatnih finoznih klastita (Σ Kalcit i dolomit < 20 %, **Tabela 25**), izuzev sedimenata BL4/28 i BL4/18, okarakterisanih kao dolomitsko-kalcitski laporac i visoko karbonatni klastit (Σ Kalcit i dolomit ~ 53,38 i 23,32 %, respektivno, **Tabela 25 i Slika 58**).



Slika 58. Triangularni dijagram klasifikacije stena na osnovu kompleksometrijskih rezultata (Konta, 1969).

Tabela 25. Sadržaj CaO, MgO, kalcita i dolomita (%) dobijeni kompleksometrijskom analizom za odabrane sedimente bušotine BL4

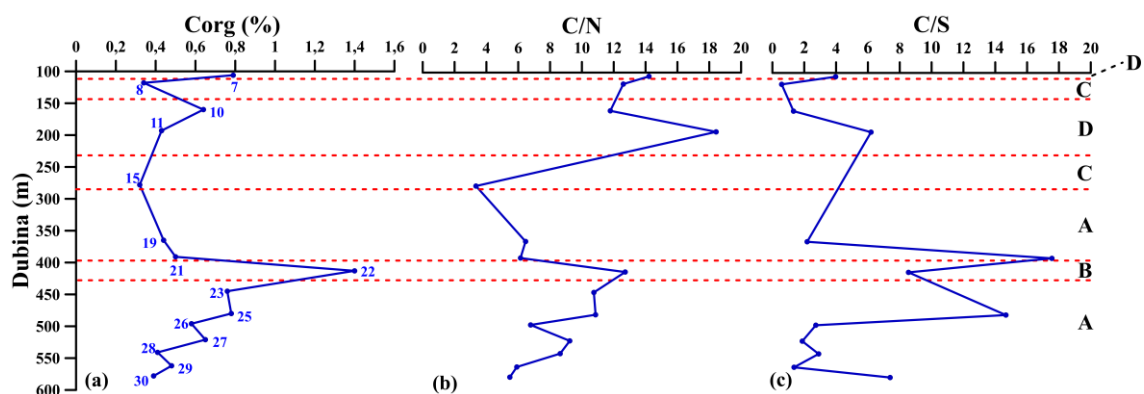
Uzorak	Dubina (m)	CaO	MgO	Kalcit	Dolomit	Σ Kalcit i dolomit
BL4/2	20	4,06	2,08	7,26	4,35	11,60
BL4/4	42	3,45	2,22	6,15	4,64	10,79
BL4/5	65	3,90	2,54	6,96	5,32	12,28
BL4/6	79	3,68	1,32	6,57	2,77	9,33
BL4/7	106	3,61	2,34	6,45	4,89	11,33
BL4/8	118	1,84	2,57	3,28	5,38	8,66
BL4/9	138	4,48	2,78	8,00	5,82	13,82

Tabela 25. Nastavak

BL4/10	160	5,46	3,22	9,76	6,74	16,49
BL4/11	193	4,48	4,04	8,01	8,46	16,47
BL4/12	213	4,48	3,74	7,99	7,83	15,82
BL4/13	246	2,68	1,73	4,78	3,62	8,40
BL4/14	274	2,83	1,78	5,04	3,72	8,76
BL4/15	278	3,11	1,92	5,56	4,01	9,58
BL4/16	302	3,42	1,88	6,11	3,93	10,04
BL4/17	321	2,45	2,55	4,38	5,33	9,71
BL4/18	332	7,62	4,64	13,61	9,71	23,32
BL4/19	365	3,18	2,48	5,68	5,19	10,88
BL4/20	375	4,61	4,03	8,23	8,43	16,67
BL4/21	391	2,57	1,78	4,59	3,73	8,32
BL4/22	413	3,38	3,14	6,04	6,56	12,61
BL4/23	445	2,69	2,58	4,81	5,40	10,20
BL4/24	458	2,65	2,66	4,73	5,57	10,30
BL4/25	480	2,30	2,45	4,11	5,13	9,24
BL4/26	496	3,83	2,05	6,84	4,28	11,12
BL4/27	521	2,91	2,88	5,20	6,02	11,21
BL4/28	541	18,72	9,54	33,42	19,95	53,38
BL4/29	561	3,23	2,65	5,76	5,55	11,31
BL4/30	578	5,08	0,66	9,08	1,39	10,47
BL4/31	606	2,33	2,19	4,16	4,58	8,75

8.3.2. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu porekla organske supstance

Vrednosti C/N odnosa jasno ukazuju na razlike između litočlanova jezerske facije bušotine BL4 (**Tabela 26**). Naime, algalna prekursorska biomasa preovladava u OS litočlanova A i B ($C/N < 10$), dok je OS litočlanova C i D mahom mešovita ($C/N \sim 10-20$), osim sa sediment BL4/11, čiju OS odlikuje značajnije učešće viših kopnenih biljaka ($C/N \sim 18,43$, **Tabela 26** i **Slika 59b**; Meyers i Ishiwatari, 1993).



Slika 59. Promene grupnih organsko-geohemijskih parametara (a) Corg, (b) C/N, (c) C/S po dubini za odabrane sedimente jezerske facije bušotine BL4.

Oznake A, B, C i D se odnose na litočlanove buštone BL4.

Tabela 26. Rezultati grupnih i specifičnih organsko-geohemijskih parametara zasnovanih na raspodeli i relativnoj obilnosti *n*-alkana i izoprenoida, sterena, sterana i terpana za sedimente jezerske litofacije bušotine BL4, sa naznačenim prisustvom β-karotana

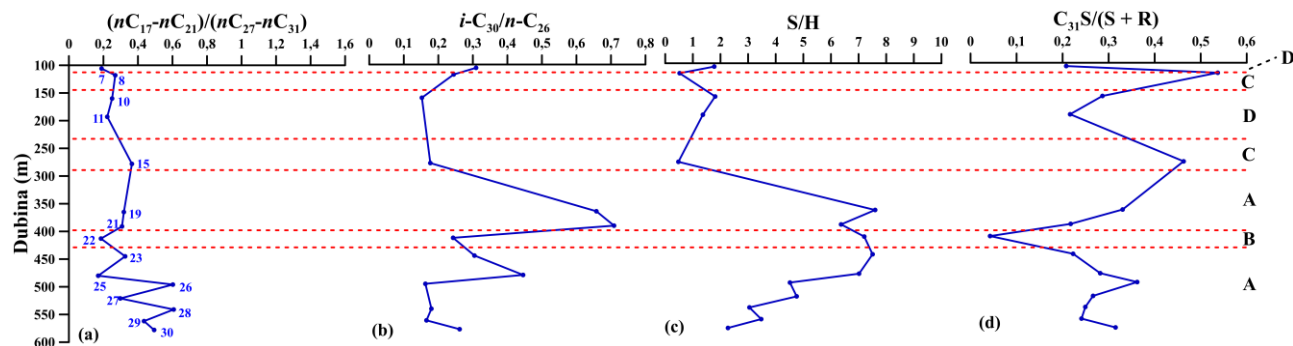
Litofacija	Litočlan	Uzorak	Dubina (m)	Corg	Bitumen	C/N	C/S	$(n-C_{17}-n-C_{21})/$ $(n-C_{27}-n-C_{31})$	$n-C_{27}/n-C_{31}$	AI	TAR	ACL	Pr/Ph	$i-C_{25}/n-C_{22}$	$i-C_{30}/n-C_{26}$	Relativna obilnost β-karotana (<i>m/z</i> 125)	S/H	$C_{29}S/(R + S)$	$C_{31}S/(S + R)$	GI
Jezerska	D	7	106	0,79	1074	14,21	3,97	0,19	0,74	0,50	18,86	28,89	0,03	0,10	0,31	–	1,77	0,04	0,21	4,56
	C	8	118	0,34	322	12,60	0,58	0,27	1,01	0,51	7,42	28,79	0,28	0,11	0,24	–	0,52	N.O.	0,54	2,08
	D	10	160	0,64	1791	11,78	1,33	0,25	0,62	0,55	14,68	29,15	0,06	0,11	0,15	–	1,81	0,05	0,29	6,36
		11	193	0,43	880	18,43	6,20	0,22	0,57	0,57	8,62	29,43	0,27	N.O.	N.O.	–	1,36	0,03	0,22	5,78
	C	15	278	0,32	158	3,34	N.O.	0,37	0,90	0,50	7,93	28,25	0,10	0,09	0,18	–	0,48	0,08	0,46	4,83
	A	19	365	0,44	439	6,46	2,18	0,32	0,67	0,59	9,94	29,08	0,03	0,10	0,66	+	7,60	0,03	0,33	1,81
		21	391	0,50	435	6,14	17,56	0,31	0,86	0,50	13,06	28,79	0,04	0,07	0,71	++	6,37	0,05	0,22	1,49
	B	22	413	1,40	2474	12,72	8,55	0,19	0,41	0,57	8,63	29,63	0,05	0,14	0,24	++	7,20	0,07	0,04	1,03
	A	23	445	0,76	791	10,75	N.O.	0,33	0,59	0,57	12,57	29,17	0,06	0,03	0,30	++	7,51	0,06	0,22	1,31
		25	480	0,78	614	10,86	14,67	0,17	0,44	0,60	16,26	29,78	0,09	0,07	0,45	++	7,02	0,09	0,28	1,29
		26	496	0,58	480	6,78	2,73	0,60	0,98	0,57	6,11	28,51	0,05	0,11	0,16	++	4,51	0,06	0,36	2,80
		27	521	0,65	366	9,24	1,88	0,30	0,94	0,56	7,38	28,63	0,09	0,06	N.O.	+	4,76	0,05	0,27	5,42
		28	541	0,41	178	8,63	2,90	0,61	1,34	0,50	7,64	28,03	0,03	0,16	0,18	+	3,05	0,06	0,25	5,86

Tabela 26. Nastavak

A	29	561	0,48	396	5,91	1,36	0,44	0,76	0,54	6,49	28,64	0,04	0,11	0,17	+	3,47	0,06	0,24	4,73
	30	578	0,39	259	5,47	7,39	0,49	0,93	0,54	7,70	28,43	0,05	0,06	0,26	+	2,27	0,08	0,32	3,06
minimum			0,32	158	3,34	0,58	0,17	0,41	0,50	6,11	28,03	0,03	0,03	0,15	/	0,48	0,03	0,04	1,03
maksimum			1,40	2474	18,43	17,56	0,61	1,34	0,60	18,86	29,78	0,28	0,16	0,71	/	7,60	0,09	0,54	6,36
srednja vrednost			0,59	710	9,56	5,48	0,34	0,79	0,54	10,22	28,88	0,08	0,09	0,31	/	3,98	0,06	0,28	3,49

Legenda: objašnjenja za parametre predstavljene u **Tabeli 26** prikazani su u **Tabelama 8 i 10**; – β -karotan nije detektovan, + mala relativna obilnost β -karotana, ++ velika relativna obilnost β -karotana; N.O. — nije određeno.

Ovu činjenicu dodatno potvrđuju i vrednosti n -alkanskih parametara ($(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31}) \sim 0,22$ i $TAR \sim 8,62$, **Tabela 26**; *Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000; Bush i McInerney, 2013*). Vrednosti n -alkanskih parametara ukazuju na opštu predominaciju viših kopnenih biljaka u OS ispitivanih sedimenata, posebno u litofacijama C i D ($(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31}) < 1$ i $TAR \gg 1$, **Tabela 26, Slika 60a**; *Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000; Bush i McInerney, 2013*).



Slika 60. Promene specifičnih organsko-geohemijskih parametara (a) $(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31})$ (b) $i-C_{30}/n-C_{26}$ (c) S/H (d) $C_{31}S/(S+R)$ po dubini za odabrane sedimente jezerske facije bušotine BL4.

Oznake A, B, C i D se odnose na litočlanove buštone BL4.

Analizom raspodele i relativne obilnosti neparnih dugolančanih n -alkana, $n-C_{27}$, $n-C_{29}$ i $n-C_{31}$, uočava se da je $n-C_{31}$ preovladavajući homolog u većini ispitivanih sedimenata, kao i u slučaju sedimenata bušotine BL7, o čemu svedoče niske vrednosti $n-C_{27}/n-C_{31}$ odnosa (< 1), kao i povišene vrednosti alkanskog indeksa ($AI > 0,5$, **Tabela 26**). Perevalencija $n-C_{31}$ uticala je i na vrednosti ACL parametra, koji za većinu sedimenata ima vrednosti iznad 28,40 (**Tabela 26**), što potencijalno ukazuje da su visoke trave ili više kopnene biljke značajnije doprinele OS duž celog vertikalnog profila bušotine BL4 (*He et al., 2008; Duan i He, 2011; Nelson et al., 2017*). Važno je istaknuti blage oscilacije u vrednostima parametra $(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31})$, koji dostiže maksimalnu vrednost u dubljem delu jezerske facije ($\sim 0,61$, **Tabela 26** i **Slika 60a**), posebno na intervalu dubine 496–578 m, sugerišući nešto veće učešće algalne biomase u OS litočlana A.

Vrednosti odnosa steroidi/hopanoiidi za sedimente bušotine BL4 variraju u širokom opsegu, 0,48–7,60 (**Tabela 26** i **Slika 60c**), pri čemu se uočavaju razlike između sekvenci litočlanova A/B i C/D. Naime, sedimente litočlanova A/B odlikuju visoke vrednosti S/H odnosa ($S/H > 1$, **Tabela 26**) koje upućuju na značajnije učešće algalnih prekursora u OS (*Jiamao et al., 1990*), što potvrđuju vrednosti C/N odnosa (< 10 , **Slika 59b**; *Meyers i Ishiwatari, 1993*). Oscilacije u vrednostima S/H odnosa karakterišu litočlanove C i D ($C \sim S/H < 1$, $D \sim S/H > 1$, **Tabela 26**), sugerišući da je mešovita OS odlikovala ispitivane sedimente (*Jiamao et al., 1990*), što je u skladu sa vrednostima C/N odnosa (10–20, **Slika 59b**; *Meyers i Ishiwatari, 1993*).

Očigledne razlike između litočlanova jezerske facije mogu ukazivati na prisustvo resuspendovane OS. Naime, intenzivnija pohrana ovog dela basena sitnozrnim peskovima i frakcijama teških minerala pratila je razviće litočlanova C i D, koji su dopremljeni u basen erozijom starijeg stenskog materijala (pogledati *poglavlje 8.3.1.*). Stoga, postoji mogućnost da organsko-geohemijski parametri odražavaju prisustvo resuspendovane OS koja vodi poreklo iz različitih depozicionih ciklusa.

8.3.3. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za procenu stepena zrelosti organske supstance

Na osnovu raspodele i relativne obilnosti sterana, sterena i hopana u sedimentima bušotine BL4 (**Tabela 26**), omogućena je procena zrelosti OS. Sterenski izomeri $\Delta^2\Delta^4\Delta^5$ identifikovani su samo u zasićenoj frakciji sedimenta BL4/8. Vrednosti steranskog, $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S + 20R), maturacionog parametra su veoma niske (<0,13, **Tabela 26**), sugerišući da je OS duž celog vertikalnog profila bušotine BL4 nematurisana (*Seifert i Moldovan, 1980; Peters i Moldovan, 1991*). Međutim, vrednosti hopanskog, $C_{31} 22S/(22S + 22R)$, maturacionog parametra variraju u širokom opsegu, 0,04–0,54 (**Tabela 26** i **Slika 60d**). Generalno, niske vrednosti C_{31} hopanskog parametra ukazuju da je OS na niskom stepenu maturisanosti (<0,50; **Tabela 26; Seifert i Moldovan, 1980; Peters i Moldovan, 1991**). Međutim, najviše vrednosti C_{31} hopanskog parametra uočene su za sedimente litočlana C, BL3/8 (0,54) i BL3/15 (0,46), koje odlikuje značajnije prisustvo analcima koji odražava pojavu vulkanoklastičnog materijala (**Tabela 23, Slike 56 i 57**). Kao i u slučaju bušotine BL7, paleotemperaturno povišenje sredine (pogledati *poglavlje 8.1.4.*), uzrokovano tektonskim procesima, je dodatno pregrevalo OS istaloženu u litočlanu C, ubrzavajući proces izomerizacije termodinamički nestabilnijih u stabilnije hopanske geolipidne izomere (*poglavlje 5.1.; Milojević, 1993; Milojević i Martinović, 2005, Spahić et al., 2023*).

8.3.4. Grupni i specifični organsko-geohemijski parametri za karakterizaciju paleosredine taloženja

Razvoj litočlanova A i B u jezerskoj faciji bušotine BL4 odlikuju mirni i anoksični uslovi sedimentacije, o čemu svedoče pojava framboidalnog pirita, niske vrednosti C/S odnosa (<10), kao i evidentna predominacija fitana (Pr/Ph < 0,16, **Tabela 26** i **Slike 54b i 59c; Didyk et al., 1978; Berner i Raisvell, 1984; Leventhal, 1987; Wilkin i Barnes, 1996; Peters et al., 2005b; Zaton et al., 2008**). Organsku supstancu pomenutih litočlanova odlikuje i izraženije prisustvo izoprenoidnih alkana, $i-C_{30}$ i $i-C_{25}$ ($i-C_{25}/n-C_{22}$ i do 0,16 i $i-C_{30}/n-C_{26}$ i do 0,71, **Tabela 26** i **Slika 60b**), upućujući da su sedimenti formirani u uslovima povećanog alkaliteta i saliniteta (*Sinninghe Damsté et al., 1995; Grice et al., 1998*). Cikličnost u paleouslovima sredine sedimentacije litočlanova se odrazilo na relativnu obilnost β -karotana, čije prisustvo je prvenstveno odlikovalo OS litočlanova A i B, što je dodatna potvrda anoksičnih i mezoslanih paleoslova sredine (*Jiang i Fowler, 1986; Grba et al., 2014*), koji su pogodovali akumulaciji i očuvanju OS (Corg i do 1,40 %, **Tabela 26** i **Slika 59a**).

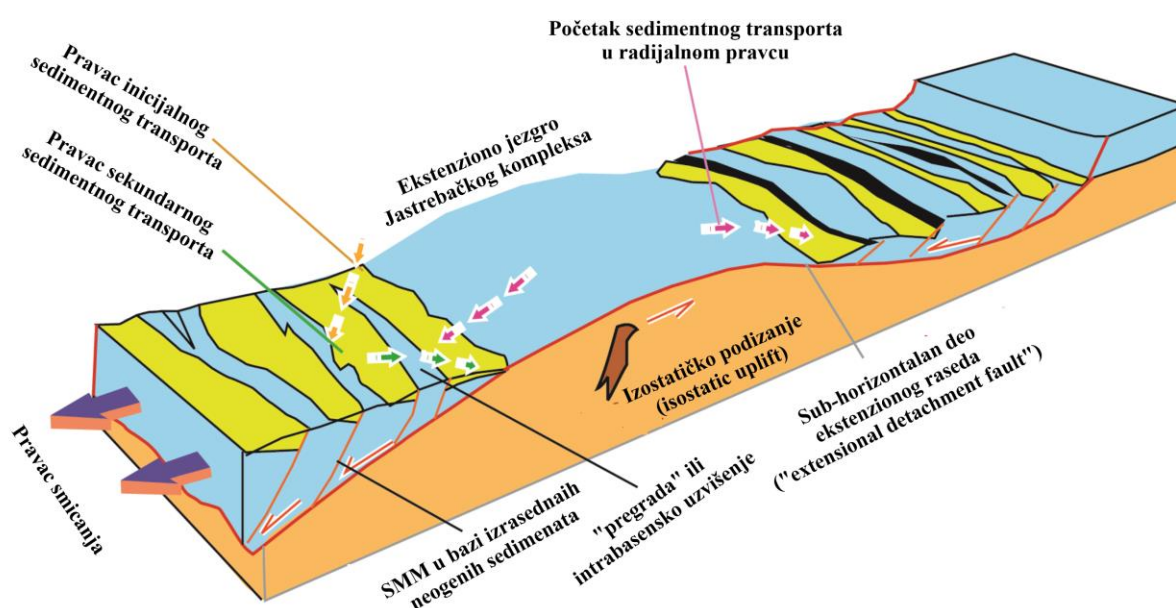
Međutim, paleoslovi sredine taloženja u sedimentnim sekvencama litočlanova C i D su bili znatno drugačiji. Naime, odsustvo β -karotana, relativno niže koncentracije $i-C_{30}$ i $i-C_{25}$, povremene oscilacije u vrednostima odnosa Pr/Ph, 0,03–0,28 (**Tabela 26** i **Slika 60b**), upućuju na anoksično-disoksičnu slatkovodnu sedimentaciju (*Didyk et al., 1978; Jiang i Fowler, 1986; Sinninghe Damsté et al., 1995; Grice et al., 1998; Peters et al., 2005b; Grba et al., 2014*). Važno je istaknuti da su paleoslovi sredine u toku formiranja litočlanova C i D bili znatno dinamičniji, o čemu svedoče i sedimentološki podaci, koji ukazuju na značajniji doprinos peskovite komponente i teške mineralne frakcije, koji su razblaživali OS (Corg < 0,50 %, **Tabela 26** i **Slika 59a**; pogledati *poglavlje 8.3.1.*). Veće brzine sedimentacije omogućavaju očuvanje OS u ovako dinamičnim jezerskim sistemima, na šta upućuju i rezultati nedavnih istraživanja o brzini sedimentacije u Topličkom basenu (*Spahić et al., 2022*).

8.3.5. Dinamika u sedimentaciji jezerskih sedimenata (severo)zapadnog dela Topličkog Basena

Nedvosmislena distinkcija u organsko-neorganskim osobenostima sedimenata litočlanova A i B i C i D upućuje na cikličnost u paleouslovima sredine taloženja. Pojava cikličnosti u depozicionom sistemu jezera mogu biti odraz tektonskih uticaja. Cikličnost u taloženju duž vertikalnog profila bušotine BL4 (kao i njena pozicija u basenu, **Slika 25**), odražava i moguću komunikaciju

subbasenskih jedinica, odnosno severozapadnog (sedimenti bušotine BL7) i centralnog (sedimenti bušotina BL3 i BL5) dela Topličkog basena. O ovoj interkonekciji dve subbasenske jedinice svedoče sedimentološki, litološki, mineraloški i organsko-geohemijski rezultati. Iz navedenih razloga, istražen je uticaj tektonskih procesa na formiranje sedimenata u severo(zapadnom) delu Topličkog basena.

Sedimentacija u Topličkom basenu tokom donjeg i srednjeg miocena je bila dominantno pod uticajem tonjenja (kontrolisanog rasedima) grabenskog sistema i procesa ekshumacije Jastrebačke dome. Grabenski sistem je formiran na osnovi nekadašnje Srpsko-makedonske mase, a razvijan je tokom neogene ekstenzione epizode. Proces ekshumacije je započeo fazom formiranja ekstenzionih deformacija oslabljenih zona duž Moravske jedinice (**Slika 61**; videti *poglavlja 5.1 i 5.1.1.*). Prostor Topličkog basena je takođe bio zahvaćen ovim procesom. Nakon faze rastezanja i istanjivanja kore, usledila je ekshumacija Jastrebačke dome, koja je podrazumevala fazu izdizanja kore, praćena intenzivnim erozivnim procesima. Na ovaj način ekshumirane su naslage starijih stena čiji fragmenti su se kasnije redeponovali u Toplički basen, mešajući se sa fragmentima stena donjeg, a kasnije i srednjeg miocena (**Slika 61**).



Slika 61. Pretpostavljen 3D tektonski model kontrole sedimentacije u Topličkom basenu posredstvom „pregrade“ ili intrabasenskog uzvišenja (Spencer, 2006; Marović et al., 2007a; Erak et al., 2017).

Legenda: SMM — Srpsko-makedonska masa.¹³³

Tokom inicijalne faze razvika Topličkog basena, odnosno litočlanova A i B, intrabasensko uzvišenje ili pregrada (**Slika 61**) sprečilo je transport erodovanog materijala koji je odlikovao sedimente istočnog dela Topličkog basena, odnosno prostora istočne subbasenske jedinice (bušotine BL3 i BL5). Stoga, mineraloške i geohemijske karakteristike sedimenata u litočlanovima A i B bušotine BL4 su slične kao za sedimente bušotine BL7. Mirna, anoksična i mezoslana sredina sedimentacije, pohranjena makro- i mikro- nutrijentima oslobođenih tokom vulkanskih procesa, karakteriše razviće litočlanova A i B, o čemu svedoči pojava analcima, piritskih framboida, predominacija fitana, značajnije koncentracije *i*-C₂₅ i *i*-C₃₀, kao i izraženo prisustvo β-karotana (**Tabele 23 i 26, Slike 53–57**). Ovakvi paleouslovi sedimentacije pogoduju akumulaciji i očuvanju OS, koja pretežno vodi poreklo od algalnih prekursora (C/N < 1, S/H > 1, **Tabela 26 i Slike 59b i 60f**).

¹³³ Izostatičko izdizanje podrazumeva proces tokom kojeg se kopno izdiže iz mora usled tektonske aktivnosti (Trivić et al., 2011).

Okončavanjem procesa taloženja u litočlanovima A i B, sledi razviće litočlanova C i D, tokom kojeg grabenski sistem „otvara“ put ka transportu materijala koji je predominantno taložen u istočnoj subbasenskoj jedinici (bušotine BL3 i BL5, **Slika 61**). Sa aspekta tektonike, pretpostavlja se da je ovaj proces povezan sa podizanjem i širenjem Jastrebačkog kompleksa, koji se tokom srednjemiocenske epohe ponašao kao neka vrsta prirodne pregrade. U ovom slučaju, mineraloške i geohemijske karakteristike sedimenata u litočlanovima C i D bušotine BL4 su veoma slične kao u sedimentima bušotina BL3 i BL5. Dinamičnija, anoskično-disoksična i slatkovodna sredina sedimentacije, odlikuje razviće litočlanova C i D, o čemu svedoči izraženije prisustvo peskova dopremljenih aluvijalnim sistemom, promenljive vrednosti Pr/Ph, smanjene koncentracije *i*-C₂₅ i *i*-C₃₀, kao i odsustvo β-karotana (**Tabele 23 i 26, Slike 53–57**). Sedimente karakteriše nizak sadržaj OS, koja je mešovitog porekla, ali sa većim učešćem mikrobiološki prerađene OS ili viših kopnenih biljaka ($S/H < 1$, **Tabela 26 i Slika 60c**).

9. Zaključna razmatranja

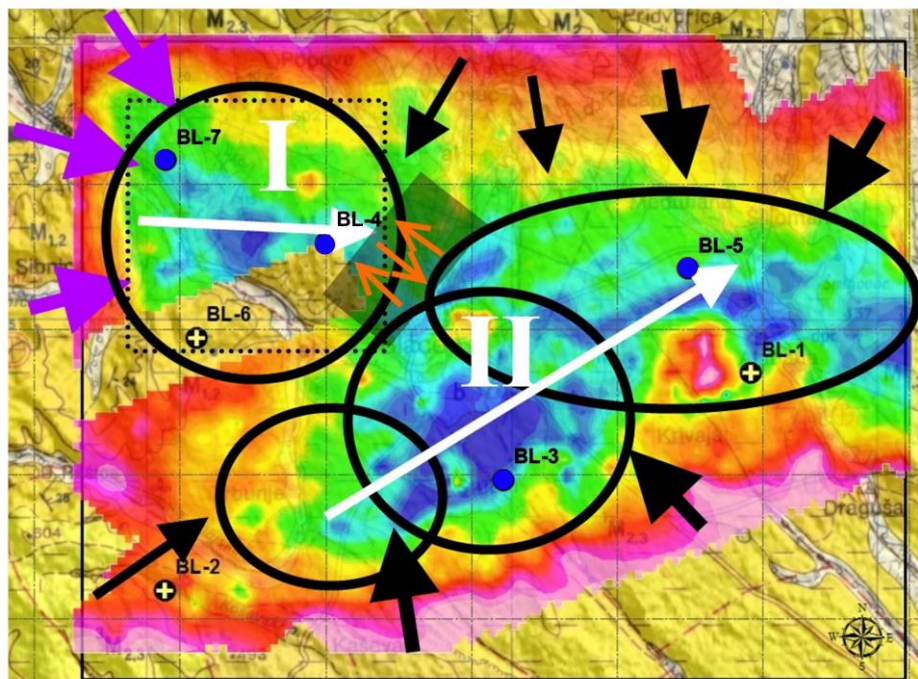
Sedimenti neogena su najrasprostranjenije geološke formacije u Srbiji, a njihov razvoj je praćen intenzivnim vulkanizmom. Neogene formacije se između ostalog razlikuju i prema tektonskoj aktivnosti i intenzitetu vulkanizma koji su uticali na njihov razvoj.

U okviru ove disertacije ispitivane su donje- i srednjemiocenske sedimentne stene uzorkovane iz četiri istražne bušotine koje pripadaju različitim delovima Topličkog basena. Bušotina BL7 je iz severozapadnog dela, bušotine BL3 i BL5 su iz centralnog dela, a bušotina BL4 je iz (severo)zapadnog dela basena. Teritorija Topličkog basena je nekada pripadala jugoistočnom delu centralnog Paratetisa. Osnovni cilj teze usmeren je na praćenje uticaja paleosredine taloženja na raspodelu i relativnu obilnost zasićenih i aromatičnih ugljovodonika. To je omogućilo da se odredi kako se menja sadržaj i stepen termičke maturisanosti OS sedimentnih stena, tip kerogena i njegov potencijal za stvaranje ugljovodonika sa promenom paleoslova. Pored toga, ova disertacija je napravila iskorak u pogledu sagledavanja uticaja sedimentoloških procesa i tektonike na razvoj basena. Sedimenti svake od ispitivanih bušotina su čuvali važne informacije o navedenim procesima. Dokazi o uticaju paleosredine na akumulaciju OS dobijeni su analizom sedimenata bušotine BL7. U bušotinama BL3 i BL5, razmatran je uticaj sedimentoloških procesa na razvoj pojedinačnih litofacija, dok je pojava cikličnosti u taloženju usled tektonskih uticaja praćena u bušotini BL4. Svi navedeni faktori su međusobno povezani i zajedno su uticali na razvoj basena, tok sedimentacije, očuvanje, akumulaciju i transformaciju OS. Toplički basen do sada nije bio predmet ovakve vrste naučnih istraživanja.

Sveobuhvatnija karakterizacija miocenskih sedimenata Topličkog basena podrazumevala je interdisciplinarni pristup, odnosno korelaciju rezultata organsko-geohemijskih istraživanja sa sedimentološkim, stratigrafskim, petrografskim, mineraloškim i neorgansko-geohemijskim podacima. Istraživanje je obuhvatalo analizu neorganskog i organskog dela ispitivanih sedimenata. Neorganski deo je analiziran upotrebom optičkih ispitivanja, SEM, XRD, kompleksometrijske analize, XRF i ICP-MS. Organska supstanca ispitivanih sedimenata je okarakterisana primenom elementarne analize, Rok-Eval pirolize, maceralne analize, analize palinofacija i GC-MS analize bitumena. Evaluacijom i interpretacijom dobijenih podataka, izvedeni su osnovni zaključci o sedimentološkim i tektonskim karakteristikama, kao i o uticaju paleosredine na OS sedimenata Topličkog basena. Fluktuacije u redoks i klimatskim uslovima, stepenu saliniteta i uticaju vulkanskih procesa, su se odražavale kroz promene u distribuciji i relativnoj obilnosti sledećih klasa jedinjenja: *n*-alkana, izoprenoidnih alkana, izoprenoidnih tiofena, policikličnih alkana tipa sterana i terpana, di- i triterpenoida, policikličnih aromatičnih ugljovodonika, aril-izoprenoida, hromana i karbazola.

Sedimentacija u Topličkom basenu je obuhvatala razvoj nekoliko osnovnih litoloških jedinica tokom donjeg i srednjeg miocena: grubozrni i srednjozrni klastiti Prebreze, fino-zrni klastiti Prebreze, aluvijalno-jezerski klastiti u podini fino-zrni klastiti Prebreze i tufozni, analcimizirani i bituminozni fino-zrni klastiti Čučala. Sedimenti obuhvaćeni ovim istraživanjem su pripadali pomenutim sedimentološkim jedinicama. Stratigrafija ispitivanih litoloških jedinica je određena na osnovu sedimentoloških korelacija sa slatkovodnim ekvivalentima, posebno srednjeg miocena. Problem u stratigrafskim istraživanjima predstavlja oskudni paleontološki materijal. Čučalska litološka jedinica je razvijana tokom donjeg miocena, dok je Prebreška litološka jedinica razvijana tokom srednjeg miocena. Pretpostavljen model sedimentacije u Topličkom basenu prikazan je na **Slici 62**. Toplički basen se sastoji iz dve nezavisne subbasenske jedinice: zapadne (dublje), bušotina BL7, i istočne (pliće), bušotine BL3 i BL5. Bušotina BL4 delom pripada prostoru gde se pretpostavlja da su dve subbasenske jedinice komunicirale. Bušotina BL7 je dubine ~1000 m, bušotina BL3 je dubine ~670 m, bušotina BL5 je dubine ~540 m, a bušotina BL4 je dubina ~630 m.

Donjemiocenska epoha u Topličkom basenu je predstavljena tufoznim, analcimiziranim i bituminoznim fino-zrni klastitima Čučala u jezerskoj faciji severozapadnog dela Topličkog basena.



Slika 62. Pretpostavljeni model prinosa materijala u Toplički basen (Vasić, 2014).

Legenda: I — deo basena u kom je deponovana jedinica tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih klastita Čučala; II — deo basena u kome je deponovana jedinica fino-zrnih klastita Prebreze. Crne i ljubičaste strelice ukazuju na pravce prinosa materijala, a bela pretpostavljena osa određenog dela basena. Moguća komunikacija između ove dve subbasenske jedinice prikazana je crvenim strelicama. Plavim kružićima su označene ispitivane bušotine.

Međutim, na intervalu dubine 72–539 m u bušotini BL7 smatra se da je nabušena i litološka jedinica fino-zrnih klastita Prebreze u okviru jedinice tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih klastita Čučala. Ovaj deo basena je karakterisao prinos materijala mahom sa severo-zapadne i zapadne margine (Slika 62). Osnovni litotipovi ove serije su alevriti, glinci, tufovi, tufiti, peskovi ili peščari i laporci. Duž vertikalnog profila ove litološke jedinice, konstatovano je prisustvo analcima, čije poreklo se povezuje sa zeolitima koji nastaju transformacijama vulkanskog stakla u toku vulkanskih procesa.

U Čučalskoj litološkoj jedinici bušotine BL7, uočena je pojava tufogenog paketa na intervalu dubine 747–754 m, upućujući da je formiranje sedimenata u Topličkom basenu tokom donjeg miocena praćeno intenzivnim vulkanizmom. Ranija istraživanja su ukazala da vulkanski pepeo predstavlja značajan izvor makro- i mikronutrijenata koji mogu pospešiti proliferaciju algalnih i planktonskih zajednica, tako utičući na povećanje primarne bioproduktivnosti. Tektonski procesi su uticali na povišenje paleotemperature basena, što je prouzrokovalo i intenzivniju proizvodnju i akumulaciju ugljovodonika. To je posebno izraženo za sediment BL7/37, čija OS je izgrađena od kerogena tipa I (TOC ~ 4,82 %, HC ~ 9401 ppm, HI > 700 mg HC/g TOC i S2/S3 ~ 62,48), sugerišući odličan ugljovodonični potencijal za proizvodnju tečnih ugljovodonika. Međutim, u pojedinim slučajevima užaren vulkanoklastični materijal ili lokalne atmosferske pojave, mogu izazvati paleopožare. U Čučalskom sedimentu BL7/51, konstatovan je najviši sadržaj semifuzinita (Sf ~ 20,20 %), koji ukazuje da je OS pretrpela promene usled paleopožara. Takođe, *n*-alkanska raspodela je upućivala na predominaciju nižih homologa ($(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31}) > 1$ i TAR < 1), sugerišući da se odigrala termalna degradacija viših u niže *n*-alkane usled povišene temperature. S obzirom na činjenicu da relativno visok sadržaj OS odlikuje većinu Prebreških i Čučalskih sedimenata u bušotini BL7 (srednja vrednost Corg ~ 1,73 %), vulkanizam je doprineo povećanoj primarnoj bioproduktivnosti i akumulaciji OS. Osim navedenog, anoksija je jedan od faktora očuvanja i akumulacije OS u jezerskim sedimentima. Visok sadržaj amorfne organske materije (srednja vrednost

AOM ~ 75,30 %), niske vrednosti C/S odnosa (<10), dominacija fitana (Pr/Ph < 1), kao i značajnije prisustvo β -karotana i perilena u Čučalskoj i Prebreškoj litološkoj jedinici, ukazuju da se sedimentacija odigrala mahom u anoksičnim uslovima, koji pogoduju očuvanju OS. S druge strane, Prebrešku litološku jedinicu bušotine BL7 su odlikovali hiper- do mezoslani uslovi sredine, o čemu svedoči značajnije prisustvo TTT ili MTT tiofena i relativno visok sadržaj izoprenoida i -C₃₀ (i -C₃₀/ n -C₂₆ > 1), δ -metiltrimetildecilhromana (δ -MTTC% i do 27,16), 1,5/1,4-dimetilkarbazola ((1,3 + 1,6)/(1,5 + 1,4)-DMK < 1) i 1-metilfenantrena (1-/9-MP > 1). Međutim, suprotan trend navedenih parametara je odražavao mezoslane do slatkovodne uslove sredine u Čučalskoj litološkoj jedinici bušotine BL7. Pored navedenog, klimatski prelazi između semi-aridnih i semi-humidnih/humidnih i obrnuto (C-value ~ 0,20–0,40 ili > 0,60), su odlikovali taloženje Prebreških i Čučalskih sedimenata bušotine BL7, što generalno odgovara klimatskim uslovima srednjemiocenskog klimatskog optimuma. U ovom slučaju, promene u paleoklimatskim uslovima nisu bitnije uticale na vrednosti organsko-geohemijskih parametara.

Organsku supstancu Prebreških sedimenata, istaloženu pod anoksičnim, hiper- do mezoslanim uslovima sredine, odlikuje značajnije prisustvo algalne prekusroske biomase, na šta je ukazivao relativno visok sadržaj lamalginita (LA i do 44,70 %), n -alkanski maksimum na n -C₁₇, prevalencija sterana u odnosu na hopane (S/H > 1), relativno visok sadržaj 1-metilkarbazola (1-MC i do 70,42 %), kao i kerogena tipa I ili II (HI > 300 mg HC/g TOC, S₂/S₃ > 10). Međutim, OS Čučalskih sedimenata, istaložena pod anoksičnim, mezoslanim do slatkovodnim uslovima sredine, odlikuje značajnije učešće mikrobiološki prerađene OS, kao i znatnije prisustvo biomase viših kopnenih biljaka, o čemu svedoči dominacija hopana u odnosu na sterane (S/H < 1), kao i prisustvo ekstracelularne polimerne supstance, di- i triterpenoida, $8\alpha/8\beta$ (H)-labdana, ent-16 β -kaurana ili *des*-A-lupana. Generalno, rastući trend vrednosti refleksije vitrinita i organsko-geohemijskih parametara zasnovanih na raspodeli i relativnoj obilnosti homohopana, metilfenantrena, perilena, benzo[e]pirena, benzo[ghi]perilena i odnosa β - i γ -MTTC, sa porastom dubine, sugerise da je OS Čučalskih sedimenata pretrpela veći termalni stres. Na osnovu trendova pomenutih parametara, može se izvesti zaključak da je OS Prebreške serije bila mahom nematurisana, a OS Čučalske serije rano do srednje maturisana. Među navedenim parametrima, β -/ γ -MTTC se pokazao kao najosetljiviji indikator zrelosti, čak i na male promene u maturaciji OS.

Tokom srednjeg miocena, sedimentacija se nastavlja razvojem litološke jedinice fino-zrnih klastitita Prebreze u jezerskoj i močvarnoj faciji centralnog dela Topličkog basena. Razviše močvarne facije je nagoveštavalo fazu generalnog oplićavanja jezera i njegovog zasipavanja klastitima sa margina basena. Pretpostavlja se da je podina fino-zrnih klastitita Prebreze u bušotini BL3 je jedinica tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih klastita Čučala, i to na intervalu dubine 567–637 m. Ovu subbasensku jedinicu odlikovao je prinos materijala sa severne (za bušotinu BL5), odnosno južne (za bušotinu BL3) margine (**Slika 62**). Osnovni litotipovi jezerske facije, u okviru jedinice fino-zrnih klastitita Prebreze, su gline ili glinci, alevriti, krečnjaci i laporci, kao i mešani stenski varijeteti sa izraženim prisustvom peskovite i šljunkovite frakcije, posebno u bušotni BL3. U sklopu močvarne facije bušotine BL5 predominiraju slojevi sa ugljem ili ugljevitim fino-zrnim klastitima, obično glinovitog ili alevritskog karaktera. Centralni deo Topličkog basena odlikuje izrazita dinamika u sedimentaciji prouzrokovana značajnijim uticajem aluvijalno-jezerskog sistema, koji je pohranjivao ovaj deo basena klastitima različite veličine. Ovaj uticaj je posebno uočljiv duž vertikalnog profila bušotine BL3, u okviru kojeg su izdvojene tri litofacije: C-2 i C-1 (basenski sedimenti), A (sedimenti potopljene delte) i B (sedimenti prodelte). S druge strane, uticaj vulkanskih procesa na taloženje sedimenata u ovom delu je bio manji.

U odnosu na sedimente severozapadnog dela Topličkog basena, sedimente centralnog dela odlikuju mahom niži sadržaji OS (Corg < 1 %). Dinamika u transportu materijala aluvijalno-jezerskim sistemom se odrazila na sadržaj OS. Naime, intenzivno pohranjivanje basena peskovima, šljunkovima i drugim mineralnim naslagama, je najverovatnije razblažilo OS. Anoksični uslovi (Pr/Ph < 1 i C/S < 10) ili velike brzine sedimentacije su odgovorni za očuvanje OS u ispitivanim sedimentima. Prisustvo β -karotana, kao i nešto viši sadržaji izoprenoidnih alkana i -C₂₅ i i -C₃₀ (i -C₂₅/ n -C₂₂ i i -C₃₀/ n -C₂₆ > 0,20) su uočeni samo u sedimentima bušotine BL5, istaloženim u dubljem

delu jezerske facije (<319 m), ukazujući su sedimenti formirani u uslovima povećanog alkaliteta i saliniteta.

Organska supstanca duž vertikalnih profila bušotine BL3 i BL5 je pretežno obogaćena kerogenom tipa III (HI < 200 mg HC/g TOC) ili mešovitim tipom kerogena II/III (HI ~ 200–300 mg HC/g TOC), što upućuje da je OS izgrađena od prekursorske biomase viših kopnenih biljaka, na šta su ukazivale vrednosti *n*-alkanskih parametara ($(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31}) < 1$ i TAR $\gg 1$). Opšti trend smanjenja vrednosti S/H odnosa (<1) ka plićim delovima jezerske i močvarne facije u bušotinama BL3 i BL5, upućuje na pojačano učešće viših kopnenih biljaka ili mikrobiološki prerađene OS u ispitivanim sedimentima. Nešto veći doprinos algalnih prekursora je uočljiv na intervalu dubine 333–507 m bušotine BL5. Ovaj interval odlikuje povećana obilnost kratkolančanih *n*-alkana, što se odrazilo i na vrednosti parametra *n*-alkanskih parametara ($(n-C_{17}-n-C_{21})/(n-C_{27}-n-C_{31})$ i do 1,40). Očigledne oscilacije u organsko-neorganskim parametrima odražavaju uticaj aluvijalno-jezerskog sistema. Ovakvo ponašanje se može objasniti pojavom resuspendovane OS, čije prisustvo može biti usko povezano sa stenskim fragmentima različite stratigrafske pripadnosti, koji su dopremani u basen aluvijalnim transportom. Stoga, sedimenti sadrže OS koja potencijalno odražava kompleksne informacije o uslovima paleosredine taloženja. Izraženo prisustvo sterenskih izomera $\Delta^2\Delta^4\Delta^5$, serije proširenih moretana (C_{31-35} sa konfiguracijom 17 β , 21 α (H)-22R), kao i niske vrednosti steranskog (C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S + 20R) < 0,13) i hopanskog (C_{31} 22S/(22S + 22R) ~ 0,45) maturacionog parametra, upućuju da je OS Prebreških i Čučalskih sedimenata bušotina BL3 i BL5 nematurisana.

Pojava pojedinih molekulske struktura u OS ukazuje na učešće golosemenica ili skrivenosemenica u prekursorskoj biomasi. Naime, dominacija triterpenoida (ar-AGR, al, ar-AGR < 0,50), koji izgrađuju skrivenosemenice, je odražavalo tople i semi-aridne/semi-humidne do semi-humidne paleoklimatske uslove (C-value ~ 0,53–0,67, Sr/Cu < 10, Rb/Sr i do 0,50), koji su preovladavali tokom donjeg i većine srednjeg miocena. Rezultati ovog istraživanja su se poklapali sa dosadašnjim uvidima o klimatskim uslovima srednjemiocenskog klimatskog optimuma. Skrivenosemenice tokom donjeg i srednjeg miocena su mahom predstavljene mešovitim mezofitnim šumama. Ipak, uočeno je nekoliko klimatskih prelaza, odnosno perioda hlađenja, duž vertikalnih profila bušotina BL3 i BL5. Litofacijalno razviće prodeltnih i basenskih sedimenata pratili su hladniji i aridniji klimatski periodi (C-value < 0,20, Sr/Cu > 35, Rb/Sr < 0,04), okarakterisani dominacijom diterpenoida (al, ar-AGR i do 0,87), odnosno prevalencijom golosemenica. Ovakav trend se objašnjava naglim klimatskim zahlađenjem u basenima centralnog Paratetisa tokom srednjeg miocena. U tom trenutku, vegetacija je bila predstavljena golosemenicama, posebno *Pinaceae*. Preovladavanje niskomolekularnih nesupstituisanih policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH) ($LMW_{PAHovi}(\text{nesupstituisani})/HMW_{PAHovi}(\text{nesupstituisani}) > 1$) duž vertikalnih profila bušotina BL3 i BL5, nije bila povezana sa paleoklimatskim uslovima, već sa paleopožarima, koji su posledica vulkanske aktivnosti ili lokalnih atmosferskih pojava tokom neogena. U okviru serije visokomolekularnih nesupstituisanih PAH-ova dominira perilen, čije prisustvo se vezuje za anoksične uslove sredine ili značajnije učešće viših kopnenih biljaka u OS.

Razvoj (severo)zapadnog dela Topličkog basena takođe odlikuje razvoj litoške jedinice tufoznih, analcimiziranih i bituminoznih fino-zrnih klastita Čučala, koju prate intenzivni vulkanski procesi, o čemu svedoči i izraženije prisustvo analcima duž vertikalnog profila bušotine BL4. Međutim, sedimentološki dokazi o cikličnosti u depozicionom sistemu jezera upućuju na moguću komunikaciju istočnog i centralnog dela Topličkog basena. Razvoj jezerske facije prati formiranje četiri litočlana A, B, C i D, koji se međusobno razlikuju po sedimentološkim, mineraloškim i organsko-geohemijskim karakteristikama. Sedimentacija je započela razvojem litočlanova A i B, a zatim C i D.

Naime, formiranje (severo)zapadnog dela Topličkog basena započinje taloženjem fino-zrnih klastita litočlanova A i B, koji su mahom reprezentovani alevritima, glincima i laporcima uz mestimičnu pojavu karbonatne komponente, vulkanoklastičanog materijala, peskovite frakcije i sulfida. Razlika između ova dva litočlana je u sadržaju OS, koji bio nešto veći u litočlanu B. Sedimente litočlanova A i B, odlikuje nematurisana, mahom algalna OS (S/H > 1 i C/N < 10),

istaložena u anoksičnim delu vodenog stuba ($Pr/Ph < 1$, $C/S < 10$ i pojava framboidalnog pirita), kojeg odlikuju uslovi povećanijeg alkaliteta i saliniteta ($i-C_{25}/n-C_{22}$ i do 0,16 i $i-C_{30}/n-C_{26}$ i do 0,71 i prisustvo β -karotana).

Sedimentacija se nastavlja formiranjem litočlanova C i D, koje u osnovi čine fino-zrni klastiti sa značajnijim prisustvom proslojaka ili sočiva sitnozrnih peščara i teške mineralne frakcije. Sadržaj OS u sedimentima litočlanova C i D je niži u odnosu na litočlanove A i B. Sedimente litočlanova C i D, odlikuje nematurisana, mahom mešovita OS ($S/H < 1$ i $C/N \sim 10-20$), istaložena u anoksično-disoksičnom delu vodenog stuba ($Pr/Ph \sim 0,03-0,28$), kojeg odlikuju mahom slatkovodni uslovi ($i-C_{25}/n-C_{22} < 0,11$ i $i-C_{30}/n-C_{26} < 0,31$ i odsustvo β -karotana).

Sedimentološki i organsko-geohemijski uvidi svedoče o pojavi cikličnosti u depozicionom sistemu duž vertikalnog profila bušotine BL4, koji ukazuju na moguću interkonekciju subbasenskih jedinica, odnosno severozapadnog i centralnog dela Topličkog basena (**Slike 61 i 62**). Cikličnost u depoziciji može biti objašnjena tektonskim procesima. Naime, proces tonjenja, kontrolisanog rasedima grabenskog sistema, u sprezi sa procesom ekshumacije Jatrebačke dome, su dominantno kontrolisali sedimentaciju u Topličkom basenu. Naime, podizanje i širenje ekshumirane Jastrebačke dome je uslovalo stvaranje prirodne „prepreke“ tokom neogena, koja je kontrolisala pravac prinosa materijala u zapadnu ili istočnu subbasensku jedinicu basena. Prethodno navedene sedimentološke i organsko-geohemijske osobenosti litočlanova sugerišu da su litočlanovi A i B mahom obogaćeni materijalom koji je dopreman u severozapadni deo Topličkog basena, dok je u litočlanove C i D ulgavnom unosen materijal koji je taložen u centralnom delu Topličkog basena.

Sedimentacija u Topličkom basenu se završava najmlađom litološkom jedinicom grubozrnih i srednjozrnih klastita Prebreze, u čijoj građi dominiraju srednjozrni klastiti koji su sekvenciono organizovani. Sekvence su predstavljene litičnim arenitima različite veličine ili fino-zrnim alveritima, praćeni šljunkovitim, karbonatnim i glinovitim frakcijama. Razvoj ove litološke jedinice je vezan za aluvijalni sistem, aluvijalno-jezersku ili marginalno jezersku faciju. Unos grubozrnih i srednjozrnih klastita različitim intenzitetom sa svih margina, označava završnu fazu, odnosno polagano gašenje Topličkog basena.

10. Literatura

- Abarzúa, A.M., Vargas, C., Jarpa, L., Gutiérrez, N.M., Hinojosa, L.F., Paula, S., 2016. Evidence of Neogene wildfires in Central Chile: Charcoal records from the Navidad formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **459**, 76–85.
- Akiska, E., Karakaş, Z., 2021. Clay mineralogy and paleoclimatic properties of the Neogene Deposits in Sinanpaşa Basin (Afyon-Western Anatolia). *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* **164**, 93–117.
- Antoniades, D., 2007. Paleolimnology-Lake Chemistry. In: *Encyclopedia of Quaternary Science*. Elsevier, London, UK.
- Arbestain, M.C., Macías, F., Chesworth, W., Chesworth, W., Spaargaren, O., Semoka, J., 2008. Nitrogen cycle. In: *Encyclopedia of Soil Science*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp. 491–494.
- Artifon, V., Zanardi-Lamardo, E., Fillmann, G., 2019. Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. *Science of the Total Environment* **649**, 1620–1635.
- Aswad, K.J., Aziz, N.R., Koyi, H.A., 2011. Cr-spinel compositions in serpentinites and their implications for the petrotectonic history of the Zagros Suture Zone, Kurdistan Region, Iraq. *Geological Magazine* **148**, 802–818.
- Balázs, A., Matenco, L., Magyar, I., Horváth, F., Cloetingh, S., 2016. The link between tectonics and sedimentation in back-arc basins: New genetic constraints from the analysis of the Pannonian Basin. *Tectonics* **35**, 1526–1559.
- Balázs, A., Magyar, I., Matenco, L., Sztanó, O., Tökés, L., Horváth, F., 2018. Morphology of a large paleo-lake: Analysis of compaction in the Miocene-Quaternary Pannonian Basin. *Global and Planetary Change* **171**, 134–147.
- Balázs, A., Matenco, L., Granjeon, D., Alms, K., François, T., Sztanó, O., 2021. Towards stratigraphic-thermo-mechanical numerical modelling: Integrated analysis of asymmetric extensional basins. *Global and Planetary Change* **196**, 103386.
- Bao, J., Zhu, C., Ma, A., 2009. The relationship between methylated chromans and maturity of organic matter in the source rocks from Jiangnan hypersaline basin. *Science in China Series D: Earth Sciences* **52**, 34–41.
- Bartha, I.R., Botka, D., Csoma, V., Katona, L.T., Tóth, E., Magyar, I., Silye, L., Sztanó, O., 2022. From marginal outcrops to basin interior: a new perspective on the sedimentary evolution of the eastern Pannonian Basin. *International Journal of Earth Sciences* **111**, 335–357.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Markic, M., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2003. Paleoenvironmental implications from biomarker and stable isotope investigations on the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). *Organic Geochemistry* **34**, 1277–1298.
- Bechtel, A., Widera, M., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Lücke, A., Woszczyk, M., 2007. Biomarker and stable carbon isotope systematics of fossil wood from the second Lusatian lignite seam of the Lubstów deposit (Poland). *Organic Geochemistry* **38**, 1850–1864.
- Bechtel, A., Gratzer, R., Linzer, H.G., Sachsenhofer, R.F., 2013. Influence of migration distance, maturity and facies on the stable isotopic composition of alkanes and on carbazole distributions in oils and source rocks of the Alpine Foreland Basin of Austria. *Organic Geochemistry* **62**, 74–85.
- Bengtsson, L., Herschy, R.W., Fairbridge, R.W., 2012. Encyclopedia of lakes and reservoirs. *Monographiae Biologicae* **53**, 10–26.
- Bennett, B., Lager, A., Russell, C.A., Love, G.D., Larter, S.R., 2004. Hydrolysis of algae, bacteria, archaea and lake sediments; insights into the origin of nitrogen compounds in petroleum. *Organic Geochemistry* **35**, 1427–1439.
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* **12**, 365–368.

- Bertoni, R., 2011. Limnology of rivers and lakes. In: *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO*. Eolss Publishers, Oxford, UK, pp 1–68.
- Boegman, L., Ivey, G.N., 2009. Flow separation and resuspension beneath shoaling nonlinear internal waves. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **114**, C02018.
- Boggs, S.J., 2006. *Principle of Sedimentology and stratigraphy, 4th Edition*. Pearson Prentice Hall, New Jersey.
- Böhme, M., 2003. The Miocene climatic optimum: evidence from ectothermic vertebrates of Central Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **195**, 389–401.
- Bordenave, M.L., Espitalié, J., Leplat, P., Oudin, J.L., Vandenbroucke, M., 1993. Screening techniques for source rock evaluation. In: *Applied Petroleum Geochemistry (M.L. Bordenave, ed.)*. Éditions Technip, Paris, France, pp. 217–278.
- Burazer, N., Šajnović, A., Vasić, N., Kašanin-Grubin, M., Životić, D., Mendonça Filho, J.G., Vulić, P., Jovančićević, B., 2020. Influence of paleoenvironmental conditions on distribution and relative abundance of saturated and aromatic hydrocarbons in sediments from the NW part of the Toplica basin, Serbia. *Marine and Petroleum Geology* **115**, 104252.
- Burazer, N., Šajnović, A., Kašanin-Grubin, M., Radisavljević, M., Jovančićević, B., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their relationship to maturity and paleoenvironmental settings in lacustrine sediments of the Neogene Toplica Basin, Serbia. *Journal of Paleolimnology* **66**, 187–205.
- Burazer, N., Šajnović, A., Kašanin-Grubin, M., Gajica, G., Orlić, J., Radisavljević, M., Jovančićević, 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.
- Bucher, K., 2022. *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer-Verlag, Berlin, 463 pp.
- Burone, L., Muniz, P., Pires-Vanin, A.N.A., Maria, S., Rodrigues, M., 2003. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern-Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **75**, 77–80.
- 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.
- 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.
- Carboni, S., Palomba, M., Vacca, A., Carboni, G., 2006. Paleosols provide sedimentation, relative age, and climatic information about the alluvial fan of the River Tirso (Central-Western Sardinia, Italy). *Quaternary International* **156**, 79–96.
- Chambers, P.A., Lacoul, P., Murphy, K.J., Thomaz, S.M., 2008. Global diversity of aquatic macrophytes in freshwater. *Hydrobiologia* **595**, 9–26.
- Clegg, H., Wilkes, H., Horsfield, B., 1997. Carbazole distributions in carbonate and clastic source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 5335–5345.
- Clegg, H., Wilkes, H., Oldenburg, T., Santamaria-Orozco, D., Horsfield, B., 1998. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico. *Organic Geochemistry* **29**, 183–194.
- Collister, J.W., Summons, R.E., Lichtfouse, E., Hayes, J.M., 1992. An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale. *Organic Geochemistry* **19**, 265–276.
- Cook, R.B., Kelly, C.A., 1989. *Sulfur cycling and fluxes in temperate dimictic lakes (No. CONF-8905327-1)*. Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN, USA.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments–II. *Organic Geochemistry* **11**, 513–527.
- Černjavski, P., 1932: Beitrag zur postglazialen Geschichte des Blace-“Sees” in Serbien. *Bulletin De L'institute Et Du Jardin Botaniques De L'université De Belgrade* **2**, 80–90.
- Dana, J.D., 2008. *Dana's New Mineralogy-Revised edition*. Merchant Books, Kingston.

- Derbyshire, E., 2019. *Geomorphological processes*. Routledge, Oxfordshire.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* **272**, 216–222.
- Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Wing, S.L., 2012. Distribution and carbon isotope patterns of diterpenoids and triterpenoids in modern temperate C3 trees and their geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **85**, 342–356.
- Dimitrijević, M.D., 2000. The Dinarides and the Vardar Zone: the eternal conundrum. In: *Stevan Karamata, Slobodan Janković (Eds.), Proceedings of the International Symposium “Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar Zone”*, ed. Stevan Karamata and Slobodan Janković. Academy of Sciences and Arts: Republic of Srpska, Banja Luka, Republic of Srpska.
- Divljan, S., 1979. Some petrological, mineralogical and geochronological characteristics of granitoid rocks of Mali Jastrebac Mts.(central Serbia). *Radovi Geoinstituta* **13**, 141–160.
- Do Campo, M., Del Papa, C., Jiménez-Millán, J., Nieto, F., 2007. Clay mineral assemblages and analcime formation in a Palaeogene fluvial–lacustrine sequence (Maíz Gordo Formation Palaeogen) from northwestern Argentina. *Sedimentary Geology* **201**, 56–74.
- Dodds, W.K., 2002. *Freshwater ecology. Concepts and environmental applications*. Academic Press Inc., Oxford, 569 pp.
- Dragić, D., Miskovic, A., Hart, C., Tosdal, R., Fox, P., Glisic, S., 2014. Spatial and temporal relations between epithermal and porphyry style mineralization in the Lece Magmatic Complex, Serbia. In: *Proceedings of the SEG Conference “Building Exploration Capability for the 21st Century”*. Society of Economic Geologists, Keystone, CO, USA.
- 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.
- Duggen, S., Croot, P., Schacht, U., Hoffmann, L., 2007. Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: Evidence from biogeochemical experiments and satellite data. *Geophysical Research Letters* **34**, L01612.
- Dukić, D., Gavrilović, Lj., 2006. *Hidrologija*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- Đorđević, P., Đorđević, V., Milovanović, D., 1991. *Osnovi petrologije*. Nauka, Beograd, 223 pp.
- Eiler, A., 2006. Evidence for the ubiquity of mixotrophic bacteria in the upper ocean: implications and consequences. *Applied and Environmental Microbiology* **72**, 7431–7437.
- Einsele, G., 2000. *Sedimentary basins: evolution, facies, and sediment budget*. Springer-Verlag, Berlin, 781 pp.
- Eisenberg D., Kauzmann W., 2005. *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press, Oxford, 296 pp.
- Erak, D., Matenco, L., Toljić, M., Stojadinović, U., Andriessen, P.A.M., Willingshofer, E., Ducea, M.N., 2017. From nappe stacking to extensional detachments at the contact between the Carpathians and Dinarides—The Jastrebac Mountains of Central Serbia. *Tectonophysics* **710–711**, 162–183.
- Ereçogovac, M., Kostić, A., 2006. Organic facies and palynofacies: nomenclature, classification and applicability for petroleum source rock evaluation. *International Journal of Coal Geology* **68**, 70–78.
- Fabiańska, M.J., Kurkiewicz, S., 2013. Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turosszów Brown Coal Basins (Poland). *International Journal of Coal Geology* **107**, 24–44.
- 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.
- Fodor, L., Balázs, A., Csillag, G., Dunkl, I., Héja, G., Jelen, B., Kelemen, P., Kövér, S., Németh, A., Nyíri, D., Selmeczi, I., 2021. Crustal exhumation and depocenter migration from the Alpine orogenic margin towards the Pannonian extensional back-arc basin controlled by inheritance. *Global and Planetary Change* **201**, 103475.
- Foster, G.L., Lear, C.H., Rae, J.W., 2012. The evolution of pCO₂, ice volume and climate during the middle Miocene. *Earth and Planetary Science Letters* **341**, 243–254.

- Fügenschuh, B., Schmid, S.M., 2005. Age and significance of core complex formation in a very curved orogen: Evidence from fission track studies in the South Carpathians (Romania). *Tectonophysics* **404**, 33–53.
- Fu, J., Sheng, G., Xu, J., Eglinton, G., Gowar, A.P., Jia, R., Fan, S., Peng, P., 1990. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Organic Geochemistry* **16**, 769–779.
- Fu, X., Wang, J., Chen, W., Feng, X., Wang, D., Song, C., Zeng, S., 2016. Elemental geochemistry of the early Jurassic black shales in the Qiangtang Basin, eastern Tethys: constraints for palaeoenvironment conditions. *Geological Journal* **51**, 443–454.
- Gang, L., Dongsheng, Z., 2007. Application of microelements analysis in identifying sedimentary environment—taking Qianjiang Formation in the Jiangnan Basin as an example. *Petroleum Experimental Geology* **29**, 307–310.
- George D.G., Taylor A.H., 1995. UK lake plankton and the Gulf Stream. *Nature* **378**, 139.
- George, D.G., Maberly, S.C., Hewitt, D.P., 2004. The influence of the North Atlantic Oscillation on the physics, chemistry and biology of four lakes in the English Lake District. *Freshwater Biology* **49**, 760–774.
- Glavatović, B., 1989. *The Map of the Position of the Mohorovičić Discontinuity on the Territory of Serbia*. Holdings of the Seismological Survey of Serbia, Belgrade, Serbia.
- Glöckner, F.O., Gasol, J.M., McDonough, N., Calewaert, J.B., 2012. *Marine microbial diversity and its role in ecosystem functioning and environmental change*. European Science Foundation, Strasbourg, France.
- Grba, N., Šajnović, A., Stojanović, K., Simić, V., Jovančićević, B., Roglić, G., Erić, V., 2014. Preservation of diagenetic products of β -carotene in sedimentary rocks from the Lopare Basin (Bosnia and Herzegovina). *Geochemistry* **74**, 107–123.
- Grice, K., Schouten, S., Nissenbaum, A., Charrach, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Isotopically heavy carbon in the C₂₁ to C₂₅ regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. *Organic Geochemistry* **28**, 349–359.
- Grice, K., Lu, H., Atahan, P., Asif, M., Hallmann, C., Greenwood, P., Maslen, E., Tulipani, S., Williford, K., Dodson, J., 2009. New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6531–6543.
- Gusterhuber, J., Hinsch, R., Sachsenhofer, R.F., 2014. Evaluation of hydrocarbon generation and migration in the Molasse fold and thrust belt (Central Eastern Alps, Austria) using structural and thermal basin models. *AAPG Bulletin* **98**, 253–277.
- Hakanson, L., 2009. Modeling of lake ecosystems. Lake Ecosystem Ecology: A Global Perspective. In: *Encyclopedia of Inland Waters*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 71.
- Hall, P.B., Douglas, A.G., 1983. The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA, pp. 576–587.
- Hallsworth, C.R., Knox, R., 1999. *BGS rock classification scheme, Volume 3, classification of sediments and sedimentary rocks*. British Geological Survey Research Report, RR 99–03, British Geological Survey, Nottingham, UK.
- Hansson, A., Brönmark, C., 2009. Biomanipulation of aquatic ecosystems. Lake Ecosystem Ecology: A Global Perspective. In: *Encyclopedia of Inland Waters*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 396.
- Hauteville, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A., 2006. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organic Geochemistry* **37**, 610–625.
- He, J., Zhao, M., Li, L., Wang, P., Ge, H., 2008. Sea surface temperature and terrestrial biomarker records of the last 260 ka of core MD05-2904 from the northern South China Sea. *Chinese Science Bulletin* **53**, 2376–2384.
- He, D., Simoneit, B.R., Jara, B., Jaffé, R., 2015. Occurrence and distribution of monomethylalkanes in the freshwater wetland ecosystem of the Florida Everglades. *Chemosphere* **119**, 258–266.

- Helvacı, C., 1995. Stratigraphy, mineralogy, and genesis of the Bigadiç borate deposits, Western Turkey. *Economic Geology* **90**, 1237–1260.
- Holmer, M., Storkholm, P., 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. *Freshwater Biology* **46**, 431–451.
- Herrero, M.J., Escavy, J.I., Schreiber, B.C., 2015. Thenardite after mirabilite deposits as a cool climate indicator in the geological record: lower Miocene of central Spain. *Climate of the Past* **11**, 1–13.
- <https://digitaleditions.library.dal.ca/environmentalscience/chapter/chapter-4-energy-and-ecosystems/>
- <https://earth.google.com/web/>
- <https://eos.org/articles/a-new-dimension-to-plate-tectonics>
- <http://geoliss.mre.gov.rs/OGK/RasterSrbija/>
- <https://ugc.berkeley.edu/background-content/phosphorus/>
- <https://ugc.berkeley.edu/background-content/photosynthesis/>
- <https://ugc.berkeley.edu/background-content/rock-cycle/>
- <https://www.e-education.psu.edu/earth103/node/584>
- Huang, X., Xue, J., Wang, X., Meyers, P.A., Huang, J., Xie, S., 2013. Paleoclimate influence on early diagenesis of plant triterpenes in the Dajiuhu peatland, central China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **123**, 106–119.
- Huggett, R.J., 2011. Fluvial Landscapes. In: *Fundamentals of Geomorphology, Third Edition*. Taylor & Francis e-Library, Abingdon.
- Hutton, A., Bharati, S., Robl, T., 1994. Chemical and petrographic classification of kerogen/macerals. *Energy & Fuels* **8**, 1478–1488.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. *The new vitrinite classification (ICCP System 1994)*. *Fuel* **77**, 349–358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. *The new inertinite classification (ICCP System 1994)*. *Fuel* **80**, 459–471.
- International Organization for Standardization ISO 7404-2, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals-Part 2: Methods of preparing coal samples*. International Organization for Standardization, Geneva, 12 pp.
- International Organization for Standardization ISO 7404-3, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals-Part 3: Method of determining maceral group composition*. International Organization for Standardization, Geneva, 7 pp.
- International Organization for Standardization ISO 7404-5, 2009. *Methods for the petrographic analysis of coals-Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite*. International Organization for Standardization, Geneva, 14 pp.
- Ivanov, D., Utescher, T., Mosbrugger, V., Syabryaj, S., Djordjević-Milutinović, D., Molchanoff, S., 2011. Miocene vegetation and climate dynamics in Eastern and Central Paratethys (Southeastern Europe). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **304**, 262–275.
- Jiamo, F., Guoying, S., Jiayou, X., Eglinton, G., Gowar, A.P., Rongfen, J., Shanfa, F., Pingan, P., 1990. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Organic Geochemistry* **16**, 769–779.
- Jiang, Z.S., Fowler, M.G., 1986. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China. *Organic Geochemistry* **10**, 831–839.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationships to palaeoclimate. *Organic Geochemistry* **29**, 1721–1735.
- Jiang, K., Lin, C., Zhang, X., Cai, C., Xiao, F., He, W., Peng, L., 2018. Variations in abundance and distribution of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) in sediments from saline lacustrine settings in Cenozoic lacustrine basins, China. *Organic Geochemistry* **121**, 58–67.
- Jiménez-Moreno, G., Fauquette, S., Suc, J.P., 2008. Vegetation, climate and palaeoaltitude reconstructions of the Eastern Alps during the Miocene based on pollen records from Austria, Central Europe. *Journal of Biogeography* **35**, 1638–1649.

- Johnston, H., Kinnison, D., 1998. Methane photooxidation in the atmosphere: Contrast between two methods of analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **103**, 21967–21984.
- Jones, B.F., Bowser, C.J., 1978. The mineralogy and related chemistry of lake sediments. In: *Lakes: chemistry, geology, physics*. Springer, New York City, NY, USA, pp. 179–235.
- Jorgensen, S.E., Löffler, H., Rast, W., Straskraba, M., 2005. *Lake and Reservoir Management*. Elsevier, Amsterdam, 512 pp.
- Jovanović, V., Srećković-Batočanin, D., 2009. *Osnovi geologije*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- Kalkreuth, W., Keuser, C., Fowler, M., Li, M., McIntyre, D., Püttmann, W., Richardson, R., 1998. The petrology, organic geochemistry and palynology of Tertiary age Eureka Sound Group coals, Arctic Canada. *Organic Geochemistry* **29**, 799–809.
- Katsumata, H., Shimoyama, A., 2001. Alkyl and polynuclear aromatic thiophenes in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan. *Geochemical Journal* **35**, 37–48.
- Kenig, F., Damsté, J.S.S., Kock-van Dalen, A.C., Rijpstra, W.I.C., Huc, A.Y., de Leeuw, J.W., 1995. Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2999–3015.
- Kennish, M.J., 2016. *Encyclopedia of estuaries*. Springer, Dordrecht, 760 pp.
- Khan, N., Jan, I.U., Iqbal, S., Swennen, R., Hersi, O.S., Hussain, H.S., 2021. Bulk organic geochemical and palynofacies analyses of the Hettangian Datta Formation (Potwar Basin, Pakistan): regional comparison with the time equivalent Lathi Formation (Jaisalmer Basin, India). *Journal of Earth System Science* **130**, 148.
- King, G.M., Klug, M.J., 1980. Sulfhydrolase activity in sediments of wintergreen lake, kalamazoo county, michigan. *Applied and Environmental Microbiology* **39**, 950–956.
- Konta, J., 1969. Quantitative analytical petrological classification of sedimentary rocks. *Acta Universitatis Carolinae, Geologica* **3**, 175–253.
- Koopmans, M., Sinninghe Damsté, J.S., Lewan, M., De Leeuw, J., 1995. *Thermal stability of thiophene biomarkers as studied by hydrous pyrolysis*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 583–596.
- Kováč, M., Andreyeva-Grigorovich, A., Bajraktarević, Z., Brzobohatý, R., Filipescu, S., Fodor, L., Harzhauser, M., Nagymarosy, A., Oszczykko, N., Pavelić, D., Rögl, F., 2007. Badenian evolution of the Central Paratethys Sea: paleogeography, climate and eustatic sea-level changes. *Geologica Carpathica* **58**, 579–606.
- Kraus, M.J., 1999. Paleosols in clastic sedimentary rocks: their geologic applications. *Earth-Science Reviews* **47**, 41–70.
- Krstić, N., Savić, Lj., Jovanović, G., 2012. The Neogene Lakes on the Balkan Land. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique* **73**, 37–60.
- Kukučka, M. Đ., Kukučka, N. M., 2013. *Fizičko-hemijski sastav svetskih prirodnih voda*. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 792 pp.
- Kumar, A., 2005. *Fundamentals of Limnology*. APH Publishing, New Delhi.
- Langbein, W.B., 1961. *Salinity and hydrology of closed lakes: A study of the long-term balance between input and loss of salts in closed lakes*. US Government Print Publishing Office, Washington.
- Larcher, A.V., Alexander, R., Kagi, R.I., 1987. Changes in configuration of extended moretanes with increasing sediment maturity. *Organic Geochemistry* **11**, 59–63.
- Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M.J., Bonin, B., Bateman, P., 2005. *Igneous rocks: a classification and glossary of terms*. Cambridge University Press, Cambridge, 252 pp.
- Leventhal, J.S., 1987. Carbon and sulfur relationships in Devonian shales from the Appalachian Basin as an indicator of environment of deposition. *American Journal of Science* **287**, 33–49.
- Li, Y., Yang, S., Wang, X., Hu, J., Cui, L., Huang, X., Jiang, W., 2016. Leaf wax *n*-alkane distributions in Chinese loess since the Last Glacial Maximum and implications for paleoclimate. *Quaternary International* **399**, 190–197.

- Likens, G.E., 2010. *Plankton of inland waters*. Academic Press, Cambridge, 398 pp.
- LKSD-1, 2003. Lake Sediments Reference Materials LKSD-1 to LKSD-4, Lake Sediment. *CANMET Mining and Mineral Science Laboratories*, Canada.
- LKSD-3, 2003. Lake Sediments Reference Materials LKSD-1 to LKSD-4, Lake Sediment. *CANMET Mining and Mineral Science Laboratories*, Canada.
- Lone, A., Fousiya, A.A., Shah, R., Achyuthan, H., 2018. Reconstruction of paleoclimate and environmental fluctuations since the early holocene period using organic matter and C: N proxy records: a review. *Journal of the Geological Society of India* **91**, 209–214.
- Longyi, S., Hao, W., Xiaohui, Y., Jing, L., Mingquan, Z., 2012. Paleo-fires and atmospheric oxygen levels in the latest Permian: evidence from maceral compositions of coals in eastern Yunnan, Southern China. *Acta Geologica Sinica-English Edition* **86**, 949–962.
- Lüniger, G., Schwark, L., 2002. Characterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology* **148**, 275–288.
- Luofu, L., 1998. Distribution and Significance of Carbazole Compounds in Palaeozoic Oils from the Tazhong Uplift, Tarim. *Acta Geologica Sinica* **72**, 87–93.
- Luo, Y., 2018. Geochemical cycle and environmental effects of sulfur in lakes. In: *IOP conference series: materials science and engineering*. IOP Publishing, Bristol, UK, pp. 052039.
- Lužar-Oberiter, B., Mikes, T., von Eynatten, H., Babić, L., 2009. Ophiolitic detritus in Cretaceous clastic formations of the Dinarides (NW Croatia): evidence from Cr-spinel chemistry. *International Journal of Earth Sciences* **98**, 1097–1108.
- Mackenzie, A.S., McKenzie, D., 1983. Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geological Magazine* **120**, pp.417–470.
- Mackey, K.R.M., Paytan, A., 2009. Phosphorus cycle. *Encyclopedia of Microbiology* **3**, 322–334.
- Malešević, M., Vukanović, M., Obradinović, Z., Dimitrijević, M., Brković, T., Stefanović, M., Stanisavljević, R., Jovanović, O., Trifunović, S., Karajičić, L.J., Jovanović, M., Pavlović, Z., 1974. *Explanation to the Basic Geologic Map of Serbia, section K34-31 (Kuršumljija)*. Federal Geological survey, Belgrade, Serbia. <http://geoliss.mre.gov.rs/OGK/RasterSrbija/>.
- Mandić, O., de Leeuw, A., Vuković, B., Krijgsman, W., Harzhauser, M., Kuiper, K.F. 2011. Palaeoenvironmental evolution of Lake Gacko (Southern Bosnia and Herzegovina): Impact of the Middle Miocene Climatic Optimum on the Dinaride Lake System. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **299**, 475–492.
- Mandić, O., Sant, K., Kallanxhi, M.E., Corić, S., Theobalt, D., Grunert, P., de Leeuw, A., Krijgsman, W., 2019a. Integrated bio-magnetostratigraphy of the Badenian reference section Ugljevik in southern Pannonian Basin-implications for the Paratethys history (middle Miocene, Central Europe). *Global and Planetary Change* **172**, 374–395.
- Mandić, O., Hajek-Tadesse, V., Bakrač, K., Reichenbacher, B., Grizelj, A., Miknić, M., 2019b. Multiproxy reconstruction of the middle Miocene Požega palaeolake in the Southern Pannonian Basin (NE Croatia) prior to the Badenian transgression of the Central Paratethys Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **516**, 203–219.
- Marković, M., Pavlović, R., Čupković, T., 2003. *Geomorfologija*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.
- Marović, M., Mihailović, D., Đoković, I., Gerzina, N., Toljić, M., 2001. Wrench tectonics of the Paleogene–Lower Miocene basins of Serbia between the central part of the Vardar Zone and the Moesian Plate. In: *Proceedings of Pancardi 2001 Meeting*. Pancardi 2001 Meeting, Sopron, Hungary, pp. DP-9.
- Marović, M., Đoković, I.M., Milićević, V., Toljić, M., Gerzina, N.S., 2002. Paleomagnetism of the late Paleogene and Neogene rocks of the Serbian Carpatho-Balkanides: tectonic implications. *Geoloski anali Balkanskoga poluostrva* **64**, 1–12.
- Marović, M., Đoković, I., Toljić, M., Milivojević, J., Spahić, D., 2007a. Paleogene-early miocene deformations of Bukulja-Venčac crystalline (Vardar zone, Serbia). *Geološki anali Balkanskoga poluostrva* **68**, 9–20.

- Marović, M., Toljić, M., Rundić, Lj., Milivojević, J., 2007b. *Neoalpine Tectonics of Serbia*. Serbian Geological Society, Belgrade, Serbia.
- Marović, M., Đoković, I., Toljić, M., Spahić, D., Milivojević, J., 2007c. Extensional Unroofing of the Veliki Jastrebac Dome (Serbia). *Geološki anali Balkanskoga poluostrva* **68**, 21–27.
- Marsh, G.A., Fairbridge, R.W., 1999. Lentic and lotic ecosystems. In: *Environmental Geology*. Encyclopedia of Earth Science. Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp. 381–388.
- Marshall, H.G., Burchardt, L., 2005. Neuston: its definition with a historical review regarding its concept and community structure. *Archiv fur Hydrobiologie*, **164**, 429–448.
- Maslen, E., Grice, K., Gale, J.D., Hallmann, C., Horsfield, B., 2009. Crocetane: a potential marker of photic zone euxinia in thermally mature sediments and crude oils of Devonian age. *Organic Geochemistry* **40**, 1–11.
- Matthews, W.J., 1998. *Patterns in freshwater fish ecology*. Springer, New York City, 784 pp.
- Marynowski, L., Kubik, R., Uhl, D., Simoneit, B.R.T., 2014. Molecular composition of fossil charcoal and relationship with incomplete combustion of wood. *Organic Geochemistry* **77**, 22–31.
- Menant, A., Jolivet, L., Vrielynck, B., 2016. Kinematic reconstructions and magmatic evolution illuminating crustal and mantle dynamics of the eastern Mediterranean region since the late Cretaceous. *Tectonophysics* **675**, 103–140.
- Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Mendonça, J.O., Oliveira, A.D., Souza, J.T., Sant'Anna, A.J., 2011a. Kerogen: composition and classification. In: *Chapter 3 ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter*. 978-9-89-826567-8, pp. 17–24.
- Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Mendonça, J.O., Oliveira, A.D., Souza, J.T., Sant'Anna, A.J., 2011b. Organic composition: palynofacies analysis. In: *Chapter 5 ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter*. 978-9-89-826567-8, pp. 33–81.
- Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Mendonça, J.O., Oliveira, A.D., Silva, T.F., Rondon, N.F., Silva, F.S., 2012. Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches. In: *Geochemistry Earth's System Processes*. InTech, Rijeka, Croatia, pp. 211–245.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* **20**, 867–900.
- Meyers, P.A., Lallier-Vergès, E., 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* **21**, 345–372.
- Milivojević, M.G., 1993. Geothermal model of Earth's crust and lithosphere for the territory of Yugoslavia: some tectonic implications. *Studia geophysica et geodaetica* **37**, 265–278.
- Milivojević, M., Martinović, M., 2005. Geothermal energy possibilities, exploration and future prospects in Serbia. In *Proceedings of World Geothermal Congress*. International Geothermal Association, Antalya, Turkey.
- Moore, E. M., Fairbridge, R. W., 1997. *Encyclopedia of European and Asian regional geology*. Chapman & Hall, London.
- Nakamura, H., Sawada, K., Takahashi, M., 2010. Aliphatic and aromatic terpenoid biomarkers in Cretaceous and Paleogene angiosperm fossils from Japan. *Organic Geochemistry* **41**, 975–980.
- NCS FC 28009L, 2016. Certificate of Certified Reference Material, Coal. *China National Analysis Center for Iron and Steel*, Beijing, China.
- 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.
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I., Nox, J.K., 1986. Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. *Organic Geochemistry* **10**, 825–829.
- Obradović, J., Vasić, N., Kašanin-Grubin, M., Grubin, N., 2000. Neogene lacustrine sediments and authigenic minerals-geochemical characteristics. *Annales Géologiques de la Peninsule Balkanique* **63**, 135–154.
- Obradović, J., Vasić, N., 2007. *Jezerski baseni u neogenu Srbije*. Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd.

- Olgun, N., Duggen, S., Andronico, D., Kutterolf, S., Croot, P.L., Giammanco, S., Censi, P., Randazzo, L., 2013. Possible impacts of volcanic ash emissions of Mount Etna on the primary productivity in the oligotrophic Mediterranean Sea: Results from nutrient-release experiments in seawater. *Marine Chemistry* **152**, 32–42.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Rember, W.C., 2003. Resin compounds from the seed cones of three fossil conifer species from the Miocene *Clarkia* flora, Emerald Creek, Idaho, USA, and from related extant species. *Review of Palaeobotany and Palynology* **126**, 225–241.
- Otto, A., Wilde, V., 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers—a review. *The Botanical Review* **67**, 141–238.
- OXSAS, 2013. *Thermo Fisher Scientific Inc.*
<http://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Documents/Product%20Manulas%20&%20Specifications/Elemental%20Analysis/XRF/XR-PS41141-OXSAS%20XRF-Hi-9713.pdf>.
- Pacton, M., Gorin, G.E., Vasconcelos, C., 2011. Amorphous organic matter—Experimental data on formation and the role of microbes. *Review of Palaeobotany and Palynology* **166**, 253–267.
- Pan, Y., Huang, Z., Li, T., Guo, X., Xu, X., Chen, X., 2020. Environmental response to volcanic activity and its effect on organic matter enrichment in the Permian Lucaogou Formation of the Malang Sag, Santanghu Basin, Northwest China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **560**, 110024.
- Pavlović, M., 1969. Miozän-säugetiere des Toplica-beckens—paläontologisch-stratigraphische Studie. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique* **34**, 269–394.
- Peters, K.E. 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin* **70**, 318–329.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry* **17**, 47–61.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005a. *The Biomarker Guide, Volume 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 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.
- Peters, K.E., Curry, D.J., Kacwicz, M., 2012. An overview of basin and petroleum system modeling: Definitions and concepts. In: *Peters, K.E., Curry, D.J., Kacwicz, M. (Eds.), Basin Modeling: New Horizons in Research and Applications*. AAPG Hedberg, Tulsa, OK, USA, pp. 1–17.
- Petrović, D., Manojlović, P., 2003. *Geomorfologija*. Geografski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 492 pp.
- Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B.J., Misz-Kennan, M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vidoh, M., Crosdale, P., Wagner, N., 2017. Classification of liptinite–ICCP system 1994. *International Journal Coal Geology* **169**, 40–61.
- Piller, W.E., Harzhauser, M., Mandic, O., 2007. Miocene Central Paratethys stratigraphy—current status and future directions. *Stratigraphy* **4**, 151–168.
- Postgate, J.R., Kent, H.M., Robson, R.L., 1988. Nitrogen fixation by *Desulfovibrio*. In: *The nitrogen and sulphur cycles*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 457–471.
- Qin, S., Sun, Y., Tang, Y., 2008. Early hydrocarbon generation of algae and influences of inorganic environments during low temperature simulation. *Energy Exploration & Exploitation* **26**, 377–396.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1–10.
- Rajčević, V., Crnogorac, Č., 2011. *Praktikum iz Hidrologije II dio-limnologija i okeanologija*. Geografsko društvo Republike Srpske, Banja Luka, 99 pp.

- Randazzo, A.F., Muller, P., Lelkes, G., Juhasz, E., Hamor, T., 1999. Cool-water limestones of the Pannonian basinal system, Middle Miocene, Hungary. *Journal of Sedimentary Research* **69**, 283–293.
- Reading, H.G., 2009. *Sedimentary environments: processes, facies and stratigraphy*. John Wiley & Sons, New Jersey, 669 pp.
- Rhoads, B.L., 2013. Process in geomorphology. In: *Treatise on geomorphology*. Elsevier Inc., Amsterdam, The Netherlands, pp. 190–204.
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65–71.
- Rodríguez-Carvajal, J., 1993. *FullProf Suite: Crystallographic Tools for Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity Refinements of X-Ray And/or Neutron Data*. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- RS RHMZ, 2019. *Meteorološki Godišnjak 1, klimatološki podaci 2019*. Republika Srbija, Republički hidrometeorološki zavod, Beograd, Srbija <http://www.hidmet.gov.rs/>.
- Rundić, L., Knežević, S., Rakijaš, M., 2013. Middle miocene badenian transgression: New evidences from the Vrdnik coal basin (Fruška Gora Mt., Northern Serbia). *Geoloski anali Balkanskoga poluostrva* **74**, 9–23.
- Rundić, L., 2022. Ostracods as indicator of the badenian marine flooding (Central Parathetys, Bosnia & Herzegovina and Serbia). In *Proceedings of 9th International Workshop on Neogene of Central and South-Eastern Europe*. Faculty of Mining, Geology and Civil Engineering, Tuzla, Bosnia and Herzegovina.
- Ruttner, F., 2020. *Fundamentals of limnology*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin.
- Sawada, K., 2006. Organic facies and geochemical aspects in Neogene neritic sediments of the Takafu syncline area of central Japan: paleoenvironmental and sedimentological reconstructions. *Island Arc* **15**, pp.517–536.
- Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., Ustaszewski, K., 2008. The Alps-Carpathians-Dinarides-connection: a correlation of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences* **101**, 139–183.
- Schnurrenberger, D., Russell, J., Kelts, K., 2003. Classification of lacustrine sediments based on sedimentary components. *Journal of Paleolimnology* **29**, 141–154.
- Schön, J.H., 2015. Rocks—their classification and general properties. In: *Developments in petroleum science*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 1–19.
- Schulte, S., Mangelsdorf, K., Rullkötter, J., 2000. Organic matter preservation on the Pakistan continental margin as revealed by biomarker geochemistry. *Organic Geochemistry* **31**, 1005–1022.
- Schwark, L., Vliex, M., Schaeffer, P., 1998. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Organic Geochemistry* **29**, 1921–1952.
- Schwark, L., Empt, P., 2006. Sterane biomarkers as indicators of Palaeozoic algal evolution and extinction events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **240**, 225–236.
- Scott, A.C., 2000. The Pre-Quaternary history of fire. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **164**, 281–329.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth* **12**, 229–237.
- Shaked Gelband, D., Edelman-Furstenberg, Y., Stein, M., Starinsky, A., 2019. Formation of lacustrine dolomite in the late Miocene marginal lakes of the East Mediterranean (Northern Israel). *Sedimentology* **66**, 2950–2975.
- Siebert, L., Simkin, T., Kimberly, P., 2011. *Volcanoes of the World*. University of California Press, Berkeley, 479 pp.
- Sigee, D.C., 2005. *Freshwater microbiology*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 517 pp.
- Sigurdsson, H., McNutt, S., Rymer, H., Stix, J., 2015. *The encyclopedia of volcanoes*. Academic Press, Cambridge, 1456 pp.
- Sievert, S.M., Kiene, R.P., Schulz-Vogt, H.N., 2007. The sulfur cycle. *Oceanography* **20**, 117–123.

- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry* **29**, 1737–1744.
- Simoneit, B.R.T., Grimalt, J.O., Wang, T.G., Cox, R.E., Hatcher, P.G., Nissenbaum, A., 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry* **10**, 877–889.
- Singh, V.P., Singh, B.D., Singh, A., Singh, M.P., Mathews, R.P., Dutta, S., Mendhe, V.A., Mahesh, S., Mishra, S., 2017. Depositional palaeoenvironment and economic potential of Khadsaliya lignite deposits (Saurashtra Basin), western India: Based on petrographic, palynofacies and geochemical characteristics. *International Journal of Coal Geology* **171**, 223–242.
- Sinninghe Damsté, J.S., 1988. Organically-bound sulphur in the geosphere: a molecular approach, Bibliotheek Technische universiteit, Delft.
- Sinninghe Damsté, J.S., De Leeuw, J., 1989. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Organic Geochemistry* **16**, 1077–1101.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, I., De Leeuw, J., Schenck, P.A., 1989. The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts: II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironments and possible application as source, palaeoenvironmental and maturity indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1323–1341.
- Sinninghe Damsté, J.S.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1895–1900.
- Sinninghe Damsté, J.S., Bass, M., Geenevasen, J., Kenig, F., 2005. *Structural identification of sedimentary C₂₁ and C₂₂ highly branched isoprenoid alkanes*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 511–517.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, I., Coolen, M., Schouten, S., Volkman, J., 2007. *Rapid sulfurisation of highly branched isoprenoid (HBI) alkenes in sulfidic Holocene sediments from Ellis Fjord, Antarctica*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 128–139.
- Sladen, C., Chiarella, D., 2020. Lake systems and their economic importance. In: *Regional Geology and Tectonics*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 313–342.
- Soma, Y., Tanaka, A., Soma, M., Kawai, T., 1996. Photosynthetic pigments and perylene in the sediments of southern basin of Lake Baikal. *Organic Geochemistry* **24**, 553–561.
- Song, H., Wen, Z., Bao, J., 2016. Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oils from the Bongor Basin, Chad. *Organic Geochemistry* **100**, 18–28.
- Spahić, D., 2006. *Geological setting of the Veliki Jastrebac Mt. (central Serbia)*. Magistarska teza, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Spahić, D., Gaudenyi, T., Glavaš-Trbić, B. 2019. The Neoproterozoic-Paleozoic basement in the Alpidic Supragetic/Kučaj units of eastern Serbia: a continuation of the Rheic Ocean? *Acta Geologica Polonica* **69**, 531–548.
- Spahić, D., 2022b. Towards the Triassic configuration of western Paleotethys. *Journal of Earth Science* **33**, 1494–1512.
- Spahić, D., Gaudenyi, T., 2022. On the Sava Suture Zone: Post-Neotethyan oblique subduction and the origin of the Late Cretaceous mini-magma pools. *Cretaceous Research* **131**, 105062.
- Spahić, D., Šajnović, A., Burazer, N., Radisavljević, M., Jovančićević, B., 2023. Neogene subsidence rates of the southern Peri Pannonian realm (1D basin modeling): Constraints on the extensional geodynamic drivers of the asymmetric Toplica basin (central-southern Serbia). *Geoenergy Science and Engineering* **226**, 211714.
- Spencer, J.E., 2006. A geologist's guide to the core complex geology along the Catalina Highway, Tucson area, Arizona. Arizona Geological Survey Open File Report 06-01 version 1.1, Arizona Geological Survey, Tucson, AZ, USA, pp. 38.
- Stanković, M., 2016. Geološki procesi u Zemljinoj kori i na površini. ResearchGate, 10.13140/RG.2.2.26324.19847.

- Starčević, M., Djordjević, A., 1997. Geophysical characteristics of Danube Gorges. In: *Geology of Djerdap Area*. Serbia Geological Institute, Belgrade, Serbia, pp. 153–154.
- Stojanović, K., Jovančičević, B., Vitorović, D., Pevneva, G., Golovko, J., Golovko, A., 2007. New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (South eastern Pannonian Basin, Serbia). *Geochemistry International* **45**, 781–797.
- STSD-3, 1990. Stream Sediments Reference Materials STSD-1 to STSD-4, Stream Sediment. *CANMET Mining and Mineral Science Laboratories*, Canada.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1995. *Aquatic Chemistry-Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons Inc, New York, 1104 pp.
- Suzuki, N., Sampei, Y., 1992. Isoprenoid Thiophenes in Miocene Onnagawa siliceous sediments, Japan. *Shimane University Japan* **25**, 107–115.
- Szczerba, M., Rospondek, M.J., 2010. Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Organic Geochemistry* **41**, 1297–1311.
- Talbot, M.R., 1988. The origin of lacustrine oil source rocks: evidence from the lakes of tropical Africa. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks. Geological Society of London Fleet*, (A.J., Kelts, K., Talbot, M.R., eds.). Special Publication, vol. 40, pp 29–43.
- Talbot, M.R., 2005. Lake Processes and Deposits. In: *Sedimentary Environments*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 550–561.
- Tan, Y.L., Kong, A., Monetti, M.A., 1996. Biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in an Alaskan arctic lake sediment. *Polycyclic Aromatic Compounds* **9**, 185–192.
- Tari, V., Pamić, J., 1998. Geodynamic evolution of the northern Dinarides and the southern part of the Pannonian Basin. *Tectonophysics* **297**, 269–281.
- Tari, G. C., Gjerazi, I., Grasemann, B., 2020. Interpretation of vintage 2D seismic reflection data along the Austrian-Hungarian border: Subsurface expression of the Rechnitz metamorphic core complex. *Interpretation* **8**, SQ73-SQ.
- Tari, G., Bada, G., Beidinger, A., Csizmeg, J., Danišik, M., Gjerazi, I., Grasemann, B., Kováč, M., Plašienka, D., Šujan, M., Szafián, P., 2021. The connection between the Alps and the Carpathians beneath the Pannonian Basin: Selective reactivation of Alpine nappe contacts during Miocene extension. *Global and Planetary Change* **197**, 103401.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Edition. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Trivić, B., Blagojević, B., Stanković, R., 2011. *Rečnik geoloških termina i pojmova geološkog informacionog sistema Srbije*. Ministarstvo životne sredine, rudarstva i prostornog planiranja, Beograd, Srbija.
- Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter*. Chapman & Hall, London, pp. 615.
- Uematsu, M., Toratani, M., Kajino, M., Narita, Y., Senga, Y., Kimoto, T., 2004. Enhancement of primary productivity in the western North Pacific caused by the eruption of the Miyake-jima Volcano. *Geophysical Research Letters* **31**, L06106.
- UniQuant, 2015. *Thermo Fisher Scientific Inc*. <http://www.uniquant.com>.
- Utescher, T., Djordjevic-Milutinovic, D., Bruch, A., Mosbrugger, V., 2007a. Palaeoclimate and vegetation change in Serbia during the last 30 Ma. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **253**, 141–152.
- Utescher, T., Erdei, B., François, L., Mosbrugger, V., 2007b. Tree diversity in the Miocene forests of Western Eurasia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **253**, 226–250.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure, Review. *Organic Geochemistry* **38**, 719–833.
- Vasić, N., 2014. Sedimentologija Topličkog neogenog jezerskog basena-širi prostor Blaca. Studija, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Vitorović, D., Jovančičević, B., 2005. *Osnovi organske geohemije*. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 243 pp.

- Voss, M., Bange, H.W., Dippner, J.W., Middelburg, J.J., Montoya, J.P., Ward, B., 2013. The marine nitrogen cycle: recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **368**, 20130121.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Poly cyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments—II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 415–429.
- Wang, L., Song, Z., Yin, Q., George, S.C., 2011. Paleosalinity significance of occurrence and distribution of methyltrimethyltridecyl chromans in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation, Songliao Basin, China. *Organic Geochemistry* **42**, 1411–1419.
- Wen, Z., Ruiyong, W., Radke, M., Qingyu, W., Guoying, S., Zhili, L., 2000. Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. *Organic Geochemistry* **31**, 757–762.
- Wetzel, R.G., 2001. *Limnology. Lake and River Ecosystems*. Academic Press, San Diego, 1006 pp.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 323–339.
- Worobiec, G., Worobiec, E., Widera, M., 2022. Middle Miocene wetland fungi from the Adamów Lignite Mine, central Poland. *Historical Biology* **34**, 841–856.
- Wu, X., Ma, T., Du, Y., Jiang, Q., Shen, S., Liu, W., 2021. Phosphorus cycling in freshwater lake sediments: Influence of seasonal water level fluctuations. *Science of the Total Environment* **792**, 148383.
- Xie, G., Shen, Y., Liu, S., Hao, W., 2018. Trace and rare earth element (REE) characteristics of mudstones from Eocene Pinghu Formation and Oligocene Huagang Formation in Xihu Sag, East China Sea Basin: Implications for provenance, depositional conditions and paleoclimate. *Marine and Petroleum Geology* **92**, 20–36.
- Xu, H., George, S.C., Hou, D., 2019. Algal-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in Paleogene lacustrine sediments from the Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China. *Marine and Petroleum Geology* **102**, 402–425.
- Yang, C., Hou, L., Yang, F., Luo, X., Wang, J., 2017. Controlling factors of volcanic hydrocarbon reservoirs in Bohai Bay Basin, China. *Journal of Natural Gas Geoscience* **2**, 219–228.
- Yavuz-Işik, N., 2007. Pollen analysis of coal-bearing Miocene sedimentary rocks from the Seyitömer Basin (Kütahya), Western Anatolia. *Geobios* **40**, 701–708.
- Zakrzewski, A., Kosakowski, P., Waliczek, M., Kowalski, A., 2020. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Middle Jurassic sediments of the Polish Basin provide evidence for high-temperature palaeo-wildfires. *Organic Geochemistry* **145**, 104037.
- Zatoń, M., Rakociński, M., Marynowski, L., 2008. Pyrite framboids as paleoenvironmental indicators. *Przegląd Geologiczny* **56**, 158–164.
- Zedef, V., Russell, M.J., Fallick, A.E., Hall, A.J., 2000. Genesis of vein stockwork and sedimentary magnesite and hydromagnesite deposits in the ultramafic terranes of southwestern Turkey: a stable isotope study. *Economic Geology* **95**, 429–445.
- Zhang, C., Zhang, Y., Zhang, M., Zhao, H., Cai, C., 2008. Carbazole distributions in rocks from non-marine depositional environments. *Organic Geochemistry* **39**, 868–878.
- Zhang, M., Ji, L., Wu, Y., He, C., 2015. Palynofacies and geochemical analysis of the Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin: Implications for hydrocarbon generation potential and the paleoenvironment of continental source rocks. *International Journal of Coal Geology* **152**, 159–176.
- Zhang, K., Liu, R., Liu, Z., Li, B., Han, J., Zhao, K., 2020. Influence of volcanic and hydrothermal activity on organic matter enrichment in the Upper Triassic Yanchang Formation, southern Ordos Basin, Central China. *Marine and Petroleum Geology* **112**, 104059.
- Zhixue, S., Zhilei, S., Hongjiang, L., Xijie, Y., 2010. Characteristics of carbonate cements in sandstone reservoirs: a case from Yanchang Formation, middle and southern Ordos Basin, China. *Petroleum Exploration and Development* **37**, 543–551.

-
- Zhu, Y., Weng, H., Su, A., Liang, D., Peng, D., 2005. Geochemical characteristics of Tertiary saline lacustrine oils in the Western Qaidam Basin, northwest China. *Applied Geochemistry* **20**, 1875–1889.
- Zou, C., 2013. *Volcanic reservoirs in petroleum exploration*. Newnes Books, Oxford, 189 pp.

Biografija

Nikola M. Burazer rođen je 14.7.1991. godine u Beogradu, Republika Srbija. Osnovnu i srednju školu završio je u Beogradu. Nositelj je Vukove diplome za postignut uspeh. Osnovne akademske studije na studijskom programu „Profesor hemije“ na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2010/2011. godine, a diplomirao 2014. godine sa prosečnom ocenom 8,88 (osam i 88/100) i ocenom 10 (deset) na završnom radu sa temom „Izolovanje i identifikacija isparljivih jedinjenja iz uzoraka propolisa“, na Odeljenju za instrumentalnu analizu pri Katedri za organsku hemiju pod mentorstvom prof. dr Veleta V. Teševića, čime je stekao zvanje Diplomirani hemičar. Nositelj je priznanja „Student generacije“ u školskoj 2013/2014. godini za studijski program „Profesor hemije“. Master akademske studije na studijskom programu „Hemija“ na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2014/2015. godine. Diplomirao je 24. avgusta 2015. godine sa prosečnom ocenom 9,75 (devet i 75/100) i ocenom 10 (deset) na diplomskom radu sa temom „Izolovanje i prečišćavanje triterpenskog saponina iz biljne vrste *Cyclamen hederifolium*“ na Odeljenju za instrumentalnu analizu pri Katedri za organsku hemiju pod mentorstvom prof. dr Veleta V. Teševića, čime je stekao zvanje Master hemičar. Doktorske akademske studije na studijskom programu „Hemija“ pri Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2015/2016. godine. Položio je sve planom i programom predviđene ispite na doktorskim studijama sa prosečnom ocenom 10,00 (deset i 100/100).

Od januara 2019. godine angažovan je kao konsultant za hemiju životne sredine u okviru agencije PGI, Beograd, kao i na bilateralnom projektu između Republike Srbije i Republike Slovenije pod nazivom „Geohemijski pristup u ispitivanju karakteristika terapeutskih peloida banja Srbije i Slovenije“, kojim rukovodi dr Aleksandra Šajnović, naučni savetnik Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM). U okviru ovog projekta, boravio je na Medicinskom fakultetu Univerziteta u Ljubljani u periodu od 23.05.2022. do 03.06.2022. godine. Od novembra 2020. godine, angažovan je kao pomoćnik urednika za naučni časopis Minerals, MDPI. Od Marta 2022. godine, postao je menadžer u editorijalu za naučne časopise Minerals, Mining, Vibration, Acoustics i Journal of Imaging, MDPI. Učesnik je nekoliko međunarodnih konferencija, a u oktobru 2018. godine je bio član organizacionog tima za seminar (radionicu) MEDSALT Cost Action (CA 15103): Uncovering the Mediterranean salt giant (Workshop), na Mašinskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Objavio je tri rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), jedan rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), jedan rad u međunarodnom časopisu (M23) i nekoliko saopštenja na međunarodnim konferencijama. Bio je član Srpskog Hemijskog društva 2015. godine, a 2018. godine postao je član Kluba mladih hemičara. Od januara 2023. godine postao je član Kraljevskog hemijskog društva. Govori srpski (maternji), engleski i španski jezik.


Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Nikola M. Burazer,
Broj indeksa: DH 13/2015

Izjavljujem da je doktorska disertacija pod naslovom: „Uticaj paleosredine na raspodelu i obilnost zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u sedimentima Topličkog basena“

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora



U Beogradu, 2.10.2023.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Nikola M. Burazer,

Broj indeksa: DH 13/2015

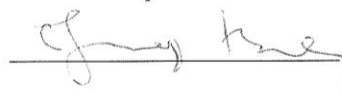
Studijski program: Doktor hemijskih nauka

Naslov rada: „Uticaj paleosredine na raspodelu i obilnost zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u sedimentima Topličkog basena“

Mentori: prof. dr Branimir Jovančičević; dr Aleksandra Šajnović, naučni savetnik

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjenja u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu. Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada. Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora



U Beogradu, 2.10.2023.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: „Uticaj paleosredine na raspodelu i obilnost zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u sedimentima Topličkog basena“ koja je moje autorsko delo. Disertaciju sa svim prilogima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje. Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

Potpis autora

U Beogradu, 2.10.2023.

1. Autorstvo. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerada. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.