

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Жељана Н. Новковић

**ПЕТРОГРАФСКИ И ГЕОХЕМИЈСКИ САСТАВ УГЉЕВА И  
СЕДИМЕНТНИХ СТЕНА ИБАРСКОГ БАСЕНА КАО  
ИНДИКАТОР ПРОМЕНА ДЕПОЗИЦИОНЕ СРЕДИНЕ**

докторска дисертација

Београд, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Željana N. Novković

**PETROGRAPHIC AND GEOCHEMICAL COMPOSITION OF  
COALS AND SEDIMENTARY ROCKS OF THE IBAR BASIN  
AS AN INDICATOR OF CHANGES IN THE DEPOSITIONAL  
ENVIRONMENT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026.

**Ментор на изradi докторске дисертације:**

Др Драгана Животић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет  
Ужа научна област: Економска геологија

**Чланови комисије за одбрану докторске дисертације:**

Др Владимир Симић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет  
Ужа научна област: Економска геологија

Др Виолета Гајић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет  
Ужа научна област: Петрологија

Др Зоран Миладиновић, доцент  
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет  
Ужа научна област: Економска геологија

Др Ксенија Стојановић, редовни професор  
Универзитет у Београду, Хемијски факултет  
Ужа научна област: Примењена хемија

Др Невана Томашевић, доцент  
Технолошки институт Карлсруе, Институт за примењене геонауке,  
Федеративна Република Немачка  
Ужа научна област: Општа геологија

Датум одбране: \_\_\_\_\_ година

## *Захвалница*

Највећу захвалност дугујем професорки др Драгани Животић за стручно вођење, сугестије, велику помоћ током докторских студија, драгоцене савете, несебично дељење знања, неизмерну подршку и разумевање током израде докторске дисертације.

Проф. др Ксенији Стојановић изражавам велику захвалност на помоћи у спровођењу органско геохемијских испитивања, идентификацији биомаркера, као и на корисним сугестијама и саветима око израде дисертације.

Такође велику захвалност изражавам и проф. др Виолети Гајић на помоћи у оквиру седиментолошких анализа, као и на сугестијама и стручним саветима током израде дисертације.

Проф. др Владимиру Симићу изражавам велику захвалност на помоћи око прикупљања узорака и корисним саветима током израде дисертације.

Посебну захвалност изражавам Невени Андрић – Томашевић на помоћи у прикупљању узорака, анализи шејлова и седимената из лежишта Пискања, као и на усмеравању и дељењу свих прикупљених информација о Ибарском басену.

Колегама др Силвани Димитријевић, Горану Пачковском, др Војки Гардић, др Јелени Петровић, и др Стефану Ђорђијевском изражавам захвалност на извођењу лабораторијских анализа (SEM-EDS, XRD, XRF, ICP-AES, ICP-MS). Колеги Ненаду Николићу захваљујем се на помоћи у извођењу и интерпретацији FTIR и XRD анализа, као и др Наташи Јовић-Орсини на помоћи око XRD анализа.

Професору Reinhard-у Sachsenhofer-у и научном саветнику др Achim-у Bechtel-у са Департмана за примењене геонауке и геофизику Универзитета у Леобену (Montanuniversität), Аустрија захваљујем се на помоћи у анализи биомаркера, изотопској анализи специфичних биомаркерских једињења, као и Rock – Eval анализи.

Велику захвалност дугујем колегиницама и колегама из Ибарских рудника на несебичној помоћи током прикупљања података и узорака.

*На крају, неизмерну захвалност дугујем својој мајци, сестри и оцу који на жалост више није са мном, а који су увек били ту и веровали у мене. Посебну захвалност дугујем свом супругу на безрезервној подршци, а дисертацију посвећујем својој деци Дуњи, Нађи и Душану.*

*Жељана Н. Новковић*

## ПЕТРОГРАФСКИ И ГЕОХЕМИЈСКИ САСТАВ УГЉЕВА И СЕДИМЕНТНИХ СТЕНА ИБАРСКОГ БАСЕНА КАО ИНДИКАТОР ПРОМЕНА ДЕПОЗИЦИОНЕ СРЕДИНЕ

**Сажетак:** Циљ израде дисертације био је да се одреде порекло и услови депоновања органске супстанце (ОС) доњомиоценских камених угљева и седиментних стена језерског Ибарског басена, као и процеси њихове трансформације током геолошке еволуције басена. У ту сврху изведена су петрографска, минералозна и геохемијска испитивања и примењене су следеће методе: мацерална анализа и рефлексија витринита, рендгенска дифракција праха (XRD), инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом (SEM-EDS), седиментолошка анализа, елементарна анализа, одређивање садржај пепела, пиролиза Rock – Eval, рендгенска флуоресцентна анализа (XRF), масена спектрометрија индуковане спрегнуте плазме и атомска емисиона спектрометрија индуковане спрегнуте плазме (ICP -MS, ICP-AES) на шејловима и пепелу угља, екстракција битумена, таложее асфалтена, раздвајање малтена на фракције засићених, ароматичних и поларних једињења са азотом, сумпором и кисеоником (NSO-фракција), гаснохроматографско-масеноспектрометријска анализа (GC-MS) засићених и ароматичних угљоводоника, као и гаснохроматографско-изотопско-масеноспектрометријска анализа (GC-ir-MS) засићених угљоводоника.

Прикупљено је и анализирано 60 узорак (51 узорак угљева и 9 узорак шејлова) из четири лежишта Јарандо, Тадење, Прогорелица и Пискања. Испитивани узорци репрезентују VI угљени слој лежишта Јарандо, V и III угљени слој лежишта Тадење, као и Главни (II) и Повлатни (I) слој лежишта Прогорелица. Шејлови повлатних седимената лежишта Пискања репрезентују различите дубинске интервале.

Хумусна органска супстанца угљева изграђена је доминантно од витринита са променљивим садржајем липтинита и ниским садржајем инертинита. Измерена рефлексија витринита, пиролиза Rock – Eval као и обилност и расподела биомаркера засићене и ароматичне фракције битумена угљева потврђују катагенетски стадијум зрелости органске супстанце и стадијум камених угљева са високим садржајем испарљивих материја.

Органска супстанца шестог (VI) угљеног слоја лежишта Јарандо изграђена је од витринита, са средњим до високим садржајем детровитринита, ниским садржајем липтинита и веома ниским садржајем инертинита. Петрографски индекси и расподела биомаркера имплицирају на формирање тресета у слатководној средини и то ритској мочвари са вишим нивоом воденог стуба и ограниченим присуством кисеоника. Органска супстанца води порекло углавном од виших копнених биљака (мешавина гимносперми и ангиосперми), уз мањи допринос зељасте вегетације, *Sphagnum*-а и микроорганизама. У подинском делу слоја веће је учешће четинара док у повлатном делу преовлађују скривеносеменице. Слој је стваран у силицикластичној средини високе до средње киселости са кварцем и минералима глина као најдоминантнијим фазама. Клима је била влажна са кратким периодима семи-влажне климе. Повишен садржај пирита и ароматичних сумпорних једињења - алкилтиофена указује на присуство неорганског и органског сумпора, што је у складу са условима седиментације и високим садржајем укупног сумпора.

Пети (V) угљени слој лежишта Тадење највећим делом изграђен је од детровитринита са високим уделом теловитринита и копнених липтинита. Формирање тресета одвијало се у слатководној, вероватно у бракичној средини, у ритској мочвари са израженим варијацијама висине воденог стуба. Нижи делови угљеног слоја вероватно

су стварани у зони нижег воденог стуба, у мешовитој, гвожђевито-силицикластичној и гвожђевито-карбонатно-силицикластичној средини, у којој су преовлађивали оксични услови седиментације. Повлатни делови слоја стварани су у дубљим деловима мочваре са ограниченим присуством кисеоника, у силицикластичној средини, са тенденцијом високе до средње киселости, у којој доминирају редукциони услови седиментације. Расподела и обилност биомаркера указује на више учешће копнене вегетације и то мешавину гимносперми и ангиосперми у прекурсорској органској супстанци уз мање учешће зељасте вегетације, акватичних биљака и бактерија. Клима је била претежно влажна са периодима семивлажне до семиаридне климе. Појава секундарних сулфата гвожђа указује на киселу и оксичну средину, као и њихово формирање на рачун примарно насталог пирита. Садржај укупног сумпора је нижи у односу на остале слојеве са вишим уделом неорганског у односу на органски везани сумпор.

Трећи (III) угљени слој лежишта Тадење формиран је у слатководној средини у зони ритске мочваре са израженим варијацијама нивоа воденог стуба. Доњи део слоја, у чијем саставу највише учествују колодетринит, копнени липтинити и фунгинит, стваран је средини са ниским нивоом воденог стуба карактеристичној за зону жбунасте вегетације, а у којој су владали оксични услови седиментације. Повлатни део слоја у којем доминирају витродетринит, липтодетринит и пирит формиран је у средини вишег нивоа воденог стуба, у редукционим условима седиментације уз појачану микробну активност. Депоновање органске супстанце одвијало се у условима влажне климе, у мешовитој, гвожђевито-силицикластичној и гвожђевито-карбонатно- силицикластичној средини. У органској супстанци угља евидентна је доминација виших копнених биљака, са мањим уделом зељасте вегетације, акватичних биљака, и микроорганизама. Услед варијације нивоа воденог стуба у прекурсорској органској супстанци присутне су биле и гимносперме и ангиосперме. Током стварања овог слоја и депоновања органске супстанце садржај силиције је био повишен на шта указује присуство дијатомеја у овом слоју.

Изведена испитивања угљева показала су да у лежишту Тадење постоје разлике у минералном саставу у односу на друга лежишта. У оба угљена слоја су присутни карбонати и сулфати. Стварање карбоната најчешће је везано за неутралне до алкалне услове, као и сулфата (гипса), који је констатован у оба слоја, док је појава сомолнокита/кизерита карактеристична за оксидационе киселе услове. Ово указује да је средина седиментације у почетку била неутрална до слабо алкална, а касније кисела. Не може се искључити ни утицај киселих хидротермалних раствора на формирање сомолнокита/кизерита у лежишту Тадење.

Главни (II) угљени слој лежишта Прогорелица изграђен је од променљивих садржаја витродетринита, колодетринита и теловитринита. Варијације у садржају мацерала и минералних материја указују на промене нивоа воденог стуба током формирања тресета. Депоновање органске супстанце (ОС) одвијало се у оксичној до субоксичној слатководној средини – ритској мочвари са средњим до високим нивоом воденог стуба и ограниченим присуством кисеоника, у зонама зељасте вегетације и отворених водених површина за које је карактеристична влажна средина седиментације. Органска супстанца изграђена је од променљивих удела акватичних макрофита, виших копнених биљака и бактерија. Значајно учешће акватичних макрофита констатовано је у централним и подинским деловима слоја, док је у повлатном делу заступљена мешовита зељаста и шумска вегетација. Глави угљени слој формиран је у силицикластичној средини седиментације високе до средње киселости, са јако високим садржајем силиције и алуминије. Повишен садржај силиције током депоновања овог слоја потврђен је и присуством дијатомеја. Депоновање органске супстанце одвијало се

у условима влажне климе, док је најнижи део слоја депонован у условима семивлажне климе у оксидационим условима, уз изражену микробну активност.

Повлатни (I) угљени слој лежишта Прогорелица углавном је изграђен од детровитринита, док су садржаји липтинита и инертинита веома ниски, а садржај минералних материја изразито висок. Овај слој формиран је у оксичној до субоксичној слатководној средини ритске мочваре средњег до високог нивоа воденог стуба са ограниченим присуством кисеоника. Органска супстанца је мешовитог порекла и потиче од копнених и акватичних биљака уз значајан удео микробиолошки прерађене органске супстанце. Копнене биљке представљене су ангиоспермама и гимноспермама, уз доминацију ангиосперми са променљивом заступљеношћу гимносперми Повлатни угљени слој стваран је у силицикластичној до карбонатно-силицикластичној средини седиментације са јако високим садржајем силиције и алуминије, и променљивим садржајем калције. Депоновање слоја одвијало се у условима семиаридне до семивлажне климе.

Геохемијска испитивања шејлова лежишта Пискања указују на смену алувијалне средине седиментације, делтних лепеза и доминантно језерске средине са фазама отвореног и затвореног стратификованог језера. Органска супстанца је мешовитог, терестрично-алгално-бактеријског порекла са променљивим уделом алгане компоненте, депоноване у редукционим, најчешће сланим условима. Повећано учешће халофилних и фотосинтетичких зелених сумпорних бактерија у прекурсорској биомаси у појединим стратиграфским нивоима указује на депоновање органске супстанце у изразито редукционим условима стратификованог језера (фотична зона аноксије). Присуство  $\gamma$ -каротана може да индицира локални хидротермални утицај, што је у сагласности са повишеним вредностима рефлексije витринита у овом стратиграфском нивоу. У копненој прекурсорској биомаси ОС шејлова доминирају ангиосперме у односу на гимносперме. Током језерске фазе клима је била семивлажна до семиаридна. Накнадни хидротермални раствори довели су до депоновања борне минерализације на ширем простору лежишта Пискања.

**Кључне речи:** Ибарски басен, камени угљеви, шејлови, биомаркери, депозиционе средине, палеоклима, палеоредокс услови.

**Научна област:** Геологија

**Ужа научна област:** Економска геологија

**УДК број:** 553.3/9-043.7:552.574(043.3)

## PETROLOGRAPHIC AND GEOCHEMICAL COMPOSITION OF COALS AND SEDIMENTARY ROCKS OF THE IBAR BASIN AS AN INDICATOR OF CHANGES IN THE DEPOSITIONAL ENVIRONMENT

**Abstract:** The main goal of this dissertation is to determine the origin and depositional conditions of organic matter in the Lower Miocene coals and sediments of the lacustrine Ibar Basin, and to investigate the processes of its transformation throughout the geological evolution of the basin. The study included petrographic, mineralogical, and geochemical analyses using a wide range of methods, including X-ray powder diffraction (XRD); Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR); scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDS); sedimentological analysis; elemental analysis; ash yield determination; Rock – Eval pyrolysis; X-ray fluorescence (XRF); inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP–MS, ICP–AES) performed on shales and coal ash; bitumen extraction; precipitation of asphaltenes and maltenes; separation of maltenes into saturated, aromatic, and nitrogen-, sulfur-, and oxygen-containing polar compounds (NSO fraction); gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) of saturated and aromatic hydrocarbons; and gas chromatography–isotope ratio mass spectrometry (GC–IRMS) of saturated hydrocarbons.

A total of 60 samples (51 coal and 9 shale samples) were collected from four deposits: Jarando, Tadenje, Progorelica, and Piskanja. The dataset includes samples from the VI coal seam of the Jarando deposit, the V and III coal seams of the Tadenje deposit, and the Main (II) and Upper (I) coal seams of the Progorelica deposit. Shale samples from the overlying sediments of the Piskanja deposit represent different depth intervals.

The humic organic matter in the coals is predominantly composed of vitrinite, with variable amounts of liptinite and low contents of inertinite. Vitrinite reflectance, Rock – Eval pyrolysis data, and the abundance and distribution of biomarkers in the saturated and aromatic fractions of coal bitumen indicate a catagenetic stage of organic matter maturity and a high-volatile bituminous rank.

The organic matter of the VI coal seam from the Jarando deposit is dominated by vitrinite, with medium to high contents of detrovitrinite, low amounts of liptinite, and very low amounts of inertinite. Petrographic indices and biomarker distributions indicate that peat formation occurred in a freshwater, fen-type mire characterized by a relatively high water-column level and limited oxygen availability. The organic matter originated mainly from higher terrestrial plants (a mixture of gymnosperms and angiosperms), with minor contributions from herbaceous vegetation, Sphagnum, and microorganisms. Gymnosperms dominate in the lower part of the seam, whereas angiosperms prevail in the upper part. Deposition occurred in a siliciclastic environment of high to medium acidity, with quartz and clay as the dominant minerals. The presence of radial borates in coal suggests a possible influence of hydrothermal fluids during or after peat formation. Climatic conditions were predominantly humid, with short semi-humid intervals. Elevated contents of pyrite and aromatic sulfur compounds (e.g., alkylthiophenes) indicate the presence of both inorganic and organic sulfur, consistent with the depositional conditions and high total sulfur content.

In the V coal seam of the Tadenje deposit, detrovitrinite is the dominant maceral, with a high proportion of telovitrinite and terrestrial liptinite. Peat formation occurred mainly in a freshwater, and partly brackish, fen-type mire with fluctuating water-column levels. The lower part of the seam formed under lower water-table conditions in mix siliciclastic, ferrous-siliciclastic, and ferrous carbonate–siliciclastic environments, characterized by oxic conditions. The upper part formed in deeper mire zones with limited oxygen availability, under reducing conditions in a siliciclastic environment of high to medium acidity. Biomarker distributions

indicate dominance of terrestrial vegetation (gymnosperms and angiosperms), with variable contributions of herbaceous vegetation, aquatic plants, and bacteria. Climatic conditions were humid, with intervals of semi-humid to semi-arid climate. The occurrence of secondary iron sulfates indicates acidic, oxic conditions related to the oxidation of primary pyrite. Although total sulfur content is relatively low, inorganic sulfur predominates over organically bound sulfur.

The III coal seam of the Tadenje deposit formed in a freshwater fen-type mire with fluctuating water-column levels. The lower part of the seam, dominated by collodetritite, terrestrial liptinite, and funginite, reflects low water-column conditions and oxic environments typical of shrub-dominated zones. The upper part, enriched in vitrodetrinite, liptodetrinite, and pyrite, was deposited under higher water-column levels in a reducing environment with enhanced microbial activity. Deposition occurred under humid climatic conditions in mix siliciclastic, iron-rich siliciclastic, and iron carbonate–siliciclastic environments. Organic matter originated predominantly from higher terrestrial plants, with minor contributions from herbaceous vegetation, aquatic plants, and microorganisms. Variations in water-column level resulted in alternating dominance of gymnosperms and angiosperms. Elevated silica content during deposition is evidenced by the presence of diatoms.

The Tadenje deposit differs from other coal deposits in its mineralogical composition. Carbonates and sulfates occur in both coal seams. Carbonate formation is associated with neutral to alkaline conditions, as is gypsum formation, whereas szomolnokite/kieserite indicates acidic, oxidizing environments. These features suggest an initial neutral to slightly alkaline environment followed by acidification. The influence of acidic hydrothermal fluids on the formation of szomolnokite/kieserite cannot be excluded.

The Main (II) coal seam of the Progorelica deposit consists of variable proportions of vitrodetrinite, collodetrinite, and telovitrinite. Variations in maceral and mineral-matter contents reflect fluctuating water-column levels during peat formation. Organic matter deposition occurred in an oxic to suboxic freshwater fen-type mire with medium to high water-column levels and limited oxygen availability, corresponding to herbaceous and open-water zones under humid conditions. Organic matter originated from aquatic macrophytes, higher terrestrial plants, and bacteria. Aquatic macrophytes dominate the central and basal parts of the seam, while herbaceous and forest vegetation prevail in the upper part. The seam formed in a siliciclastic environment of medium to high acidity with very high silica and aluminum contents, as indicated by the presence of diatoms. Deposition generally occurred under humid conditions, whereas the lowermost part reflects semi-humid conditions with oxidizing environments and intense microbial activity.

The Upper (I) coal seam of the Progorelica deposit is dominated by detrovitrinite, with very low liptinite and inertinite contents and high mineral-matter content. It formed in an oxic to suboxic freshwater fen-type mire with medium to high water-column levels. The organic matter is of mixed terrestrial and aquatic origin, with a significant contribution from microbiologically reworked material. Terrestrial vegetation includes both angiosperms and gymnosperms, with angiosperms predominating. Deposition occurred in siliciclastic to carbonate–siliciclastic environments characterized by very high silica and aluminum contents and variable calcium concentrations, under semi-arid to semi-humid climatic conditions.

Geochemical analyses of shales from the Piskanja deposit indicate depositional environments ranging from alluvial to delta-fan settings, with a predominance of lacustrine conditions characterized by open and stratified closed lakes. The organic matter is of mixed terrestrial, algal, and bacterial origin, deposited predominantly under reducing and often saline conditions. Increased contributions of halophilic and photosynthetic green sulfur bacteria at

certain stratigraphic levels indicate strongly reducing, stratified lacustrine environments within the photic zone of anoxia. The presence of  $\gamma$ -carotene suggests possible local hydrothermal influence, consistent with elevated vitrinite reflectance values at these levels. Terrestrial organic matter is dominated by angiosperms over gymnosperms. During the lacustrine phase, climatic conditions ranged from semi-humid to semi-arid. Subsequent hydrothermal activity resulted in widespread boron mineralization in the broader Piskanja area.

**Key words:** Ibar basin, bituminous coal, shales, biomarkers, depositional environments, paleoclimate, paleoredox conditions.

**Scientific field:** Geology

**Scientific subfield:** Economic Geology

**UDC number:** 553.3/.9-043.7:552.574(043.3)

## САДРЖАЈ

|   |    |
|---|----|
| 1. УВОД .....   | 1  |
| 2. ПРИКАЗ ГЕОЛОШКИХ КАРАКТЕРИСТИКА ИБАРСКОГ БАСЕНА .....  | 3  |
| 2.1. Географски положај Ибарског басена .....   | 3  |
| 2.2. Морфолошко-хидролошке и климатске карактеристике подручја .....  | 6  |
| 2.3. Историјат истраживања и експлоатације Ибарског басена .....  | 7  |
| 2.4. Геолошка грађа Ибарског басена .....   | 11 |
| 2.4.1. Еволуција Ибарског басена .....  | 11 |
| 2.4.3. Геолошке карактеристике лежишта Ибарског басена .....  | 15 |
| 2.4.4. Квалитет угља .....  | 18 |
| 3. ПЕТРОГРАФСКЕ, МИНЕРАЛОШКЕ И ГЕОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ<br>УГЉЕВА – ТЕОРИЈСКИ ДЕО .....                           | 23 |
| 3.1. Угаљ, дефиниција, постанак и подела .....  | 23 |
| 3.1.1. Органска супстанца угљева .....  | 24 |
| 3.1.2. Макроскопске компоненте угља .....   | 27 |
| 3.1.3. Микроскопске компоненте угља - мацерали .....  | 28 |
| 3.1.3.1. Група хуминита/витринита .....   | 30 |
| 3.1.3.2. Група липтинита .....  | 33 |
| 3.1.3.3. Група инертинита .....   | 35 |
| 3.2. Реконструкција порекла и средине таложења органске супстанце на основу<br>резултата петрографске анализе ..... | 38 |
| 3.3. Минерали у угљу .....  | 44 |
| 3.4. Елементи индикатори .....  | 51 |
| 3.5. Минерали носиоци макро- и микроелемената .....   | 54 |
| 3.6. Најзначајније класе органских једињења у битумену угљева и седиментних стена<br>угља .....                     | 55 |
| 3.6.1. Алкани нормалног низа и ациклични изопреноидни алкани .....  | 57 |
| 3.6.2. Полициклични алкани (сесквитерпеноиди, дитерпеноиди, тритерпеноиди са<br>неохопанодиним скелетом) .....      | 63 |
| 3.6.2.1. Сесквитерпеноиди .....   | 63 |
| 3.6.2.2. Дитерпеноиди .....   | 64 |
| 3.6.2.3. Тритерпеноиди са неохопанодиним скелетом .....   | 66 |
| 3.6.3. Хопаноиди .....  | 69 |
| 3.6.4. Стероиди .....   | 72 |
| 3.6.5. Ароматични угљоводоници .....  | 76 |
| 3.6.5.1. Моноароматични угљоводоници .....  | 76 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.6.5.1.1. n-Алкилбензени.....   | 76  |
| 3.6.5.1.2. Бензохопани .....   | 78  |
| 3.6.5.1.3. Моноароматични стерани .....  | 78  |
| 3.6.5.2. Диароматични угљоводоници .....   | 79  |
| 3.6.5.2.1. Алкилнафталени .....  | 79  |
| 3.6.5.2.2. Алкилбифенили .....   | 81  |
| 3.6.5.3. Триароматични угљоводоници.....   | 81  |
| 3.6.5.3.1. Алкилфенантрени .....   | 82  |
| 3.6.5.3.2. Триароматични стерани .....   | 84  |
| 3.6.5.3.3. Алкилфлуорени, дибензотиофени и дибензофурани.....  | 84  |
| 3.6.5.3.4. Алкилдибензотиофени .....   | 85  |
| 3.6.5.3.5. Алкилдибензофурани .....  | 87  |
| 3.6.5.4. Полиароматични угљоводоници .....   | 89  |
| 3.6.5.4.1. Алкилпирени .....   | 89  |
| 3.6.5.4.2. Перилен.....  | 89  |
| 4. ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА .....  | 90  |
| 5. УЗОРЦИ И ПРИМЕЊЕНЕ МЕТОДЕ .....   | 93  |
| 5.1. Узорци .....  | 93  |
| 5.2. Примењене методе испитивања.....  | 100 |
| 5.2.1. Петрографска испитивања.....  | 100 |
| 5.2.1.1. Анализа мацерала.....   | 100 |
| 5.2.1.2. Рефлексија витринита.....   | 101 |
| 5.2.2. Минералозна испитивања.....   | 102 |
| 5.2.2.1. Рендгенска дифракција праха (XRD).....  | 102 |
| 5.2.2.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR).....                            | 103 |
| 5.2.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом (SEM-EDS) ..... | 106 |
| 5.2.2.4. Седиментолошка анализа.....   | 108 |
| 5.2.3. Геохемијска проучавања.....   | 109 |
| 5.2.3.1. Макро- и микроелементи .....  | 109 |
| 5.2.3.2. Елементарна анализа .....   | 110 |
| 5.2.3.3. Rock – Eval пиролиза .....  | 110 |
| 5.2.3.4. Анализа биомаркера .....  | 114 |
| 5.2.3.5. Анализа изотопског састава угљеника појединачних биомаркера .....                               | 115 |
| 6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....   | 117 |

|   |     |
|---|-----|
| 6.1. Петрографска испитивања .....  | 117 |
| 6.1.1. Мацерални састав и петрографски индекси .....                                    | 117 |
| 6.1.1.1. Мацерални састав и петрографски индекси угљева.....                            | 117 |
| 6.1.1.2. Мацерални састав и петрографски индекси шејлова .....                          | 133 |
| 6.1.2. Рефлексија витринита угљева .....  | 136 |
| 6.1.3. Резиме .....   | 138 |
| 6.2. Минералозна испитивања .....   | 140 |
| 6.2.1. Рендгенска дифракција праха (XRD) .....  | 140 |
| 6.2.1.1. XRD Угљева .....   | 140 |
| 6.2.1.2. XRD Шејлова.....   | 144 |
| 6.2.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) .....            | 149 |
| 6.2.2.1. FTIR угљева.....   | 149 |
| 6.2.2.1.1. Минералне (неорганске) компоненте .....                                      | 149 |
| 6.2.2.1.2. Органске компоненте .....  | 152 |
| 6.2.2.2. FTIR шејлова .....   | 154 |
| 6.2.3. SEM-EDS анализа .....  | 156 |
| 6.2.3.1. SEM-EDS анализа угљева .....   | 156 |
| 6.2.3.2. SEM-EDS анализа шејлова.....   | 163 |
| 6.2.4. Седиментолошка анализа .....   | 165 |
| 6.2.4.1. Тешка фракција .....   | 167 |
| 6.2.4.2. Лака фракција.....   | 169 |
| 6.2.5. Резиме .....   | 171 |
| 6.3. Геохемијска проучавања .....   | 175 |
| 6.3.1. Садржај макро- и микроелемената .....  | 175 |
| 6.3.1.1. Садржај макро- и микроелемената у угљевима .....                               | 175 |
| 6.3.1.2. Садржај макро- и микроелемената у шејловима .....                              | 182 |
| 6.3.2. Садржај пепела, органског угљеника и параметара елементарне анализе ...          | 186 |
| 6.3.3. Rock – Eval пиролиза.....  | 190 |
| 6.3.4. Групни састав битумена.....  | 192 |
| 6.3.5. Органско-геохемијски састав .....  | 193 |
| 6.3.5.1. n-Алкани и изопреноиди .....   | 199 |
| 6.3.5.2. Сесквитерпеноиди, дитерпеноиди, и тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом..... | 204 |
| 6.3.5.3. Хопаноиди .....  | 206 |
| 6.3.5.4. Стероиди .....   | 209 |

|  |     |
|--|-----|
| 6.3.5.5. Каротеноиди .....   | 212 |
| 6.3.5.6. Изотопски састав угљеника појединачних биомаркера засићене фракције ..... | 213 |
| 6.3.5.7. Ароматични угљоводоници .....   | 215 |
| 6.4. Степен зрелости органске супстанце .....                                      | 226 |
| 6.5. Порекло органске супстанце и депозиционе средине седиментације .....          | 230 |
| 6.5.1. Јарандо .....   | 231 |
| 6.5.2. Тадење .....  | 235 |
| 6.5.3. Прогорелица .....   | 238 |
| 6.5.4. Пискања .....   | 243 |
| 7. ЗАКЉУЧАК .....  | 247 |
| 8. ЛИТЕРАТУРА .....  | 250 |
| ПРИЛОЗИ .....  | 282 |
| Прилог 1. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) ..       | 282 |
| Прилог 2. Садржај макро- и микроелемената .....                                    | 285 |

# 1. УВОД

Ибарски угљоносни басен, предмет ове докторске дисертације налази се у западној Србији, са седиштем у Баљевцу, око 250 km јужно од Београда, припада Рашком округу и припада простору општина Рашка и Краљево. Ибарски басен је део унутрашњих Динарида насталих сударом Европске и Јадранске плоче. Испитивано подручје захвата контактну зону Динарида и Српско-Македонске масе. У геодинамичком смислу Ибарски басен припада западној Вардарској офиолитској јединици, прецизније њеном источном ободу. Током олигоцена и доњег миоцена на подручју басена настале су интензивне деформације у правцу С-Ј. Басен је вероватно формиран крајем олигоцена и почетком миоцена у иницијалној фази стварања корног комплекса Студенице. Током миоцена (вероватно у интервалу 21 – 17 до 10 Ма, са најинтензивнијим активностима између 17 и 10 Ма) дошло је до експозиције интрузива Кобаоника, Дрења и Полумира. Магматска активност ових интрузива који изграђују обод Ибарског басена утицала је на локални топлотни флуks, што је вероватно довело до брзог сазревања органске супстанце и високог степена зрелости угља. Хлађење интрузива праћено је хидротермалном активношћу, на шта указују хидротермално измењени андезити, као и појава борне минерализације и магнезита у басену.

У оквиру Ибарског басена издвојена су четири лежишта: Јарандо, Тадење, Прогорелица и Ушће, од којих су Јарандо, Тадење и Прогорелица у експлоатацији. Река Ибар дели лежишта Јарандо на северозападни (Јарандолски) и југоисточни (Пискањски) део. Јарандолски део је угљоносни, док је истраживање минерала бора било фокусирано на Пискањски део. У северозападном делу лежишта развијена је угљоносна серија са шест слојева – I, II, III, IV, V и VI угљени слој. Лежишта Тадење и Прогорелица налазе се на простору између планине Радочело на западу и реке Ибар и планине Жељин на истоку. Део овог простора, који је некада вероватно био јединствен, данас је подељен ерозијом и тектоником. У лежишту Тадење издваја се пет угљених слојева – I, II, III, IV и V, а у Прогорелици два - I (Повлатни) и II (Главни) угљени слој. Лежиште угља Ушће представља најсевернији сачувани део некада вероватно јединственог Ибарског басена. Кроз лежиште протиче река Студеница, која дели лежиште на северни, односно „ушћански део” и јужни мањи или „студенички део”.

Истраживања угља у Ибарском басену започета су у другој половини XX века када су рудници са подземном експлоатацијом угља имали највећу производњу. Претходне студије биле су усмерене на седиментолошка, стратиграфска и тектонска проучавања, микроскопска испитивања угља и проучавања појаве бора и магнезита.

Циљ дисертације је да се применом савремених петрографских, минералošких и геохемијских анализа стекну нова сазнања о саставу угља и пратећих седимената богатих органском супстанцом (шејлови), како би се одредило порекло, услови депоновања органске супстанце и процеси њене трансформације током геолошке еволуције басена. У циљу реализације дефинисаних задатака дисертације приступило се теренским истраживањима која су изведена у неколико етапа. Након теренских истраживања изведена су лабораторијска испитивања након чега се приступило анализи, синтези и интерпретацији добијених резултата.

Овом докторском дисертацијом обрађено је укупно 60 узорака и то 51 узорак угља и 9 узорака шејлова. Из лежишта Јарандо анализирано је 5 узорака из VI угљеног слоја, из лежишта Тадење 13 узорака (4 из III, и 9 из V угљеног слоја), из лежишта Прогорелица 33 узорка (2 из I и 31 из II угљеног слоја). Узорци су узети са три профила. Узорци шејлова потичу из бушотине IBM-1 у лежишту Пискања.

Докторска дисертација састоји се из девет поглавља.

Након увода, следи теоријски део рада приказан кроз друго и треће поглавље. У другом поглављу дат је преглед општег дела који обухвата географски положај, морфолошко-хидролошке и климатске карактеристике, као и историјат истраживања и експлоатације лежишта. Поред тога, приказан је геолошки део који је обухватио геолошку грађу и тектонске карактеристике Ибарског басена. Геолошка грађа представљена је кроз литостратиграфски приказ и геолошке карактеристике сваког лежишта понаособ, као и основне карактеристике угља.

Треће поглавље обухвата теоријски део који се односи на угљеве и њихове петрографске, минералошке и геохемијске карактеристике. У првом делу поглавља приказане су дефиниције, основне карактеристике, састав, литотипови и мацерали угљева. Након тога разматрају се индекси реконструкције порекла органске супстанце и услова средине таложења, као и минерали који могу бити детектовани у угљу. У другом делу поглавља дат је приказ елемената индикатора, минерала носиоца макро- и микроелемената, а потом су обрађене најзначајније класе органских једињења.

У четвртном поглављу представљени су циљеви и планови истраживања са списком изведених анализа, а у петом поглављу узорци и примењене методе. У првом делу петог поглавља дат је преглед узетих узорака и њихова просторна позиција. У другом, експерименталном делу дат је опис коришћених метода изведених у оквиру петрографских, минералошких и геохемијских испитивања: мацерална анализу и рефлексија витринита, рендгенска дифракција праха (XRD), инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом (SEM-EDS), седиментолошка анализа, елементарна анализа, одређивање садржаја пепела, пиролиза Rock – Eval, рендгенска флуоресцентна анализа (XRF), масена спектрометрија индуковане спрегнуте плазме и атомска емисиона спектрометрија индуковане спрегнуте плазме (ICP-MS, ICP-AES) на шејловима и пепелу угља, екстракција битумена, таложење асфалтена, раздвајање малтена на фракције засићених, ароматичних и поларних једињења са азотом, сумпором и кисеоником (NSO-фракција), гаснохроматографско-масеноспектрометријска анализа (GC-MS) засићених и ароматичних угљоводоника, гаснохроматографско–изотопско-масеноспектрометријска анализа (GC-ir-MS) засићених угљоводоника. У оквиру ових анализа приказани су и поступци и инструменти који су коришћени за испитивање, и наведене лабораторије у оквиру којих су анализе изведене.

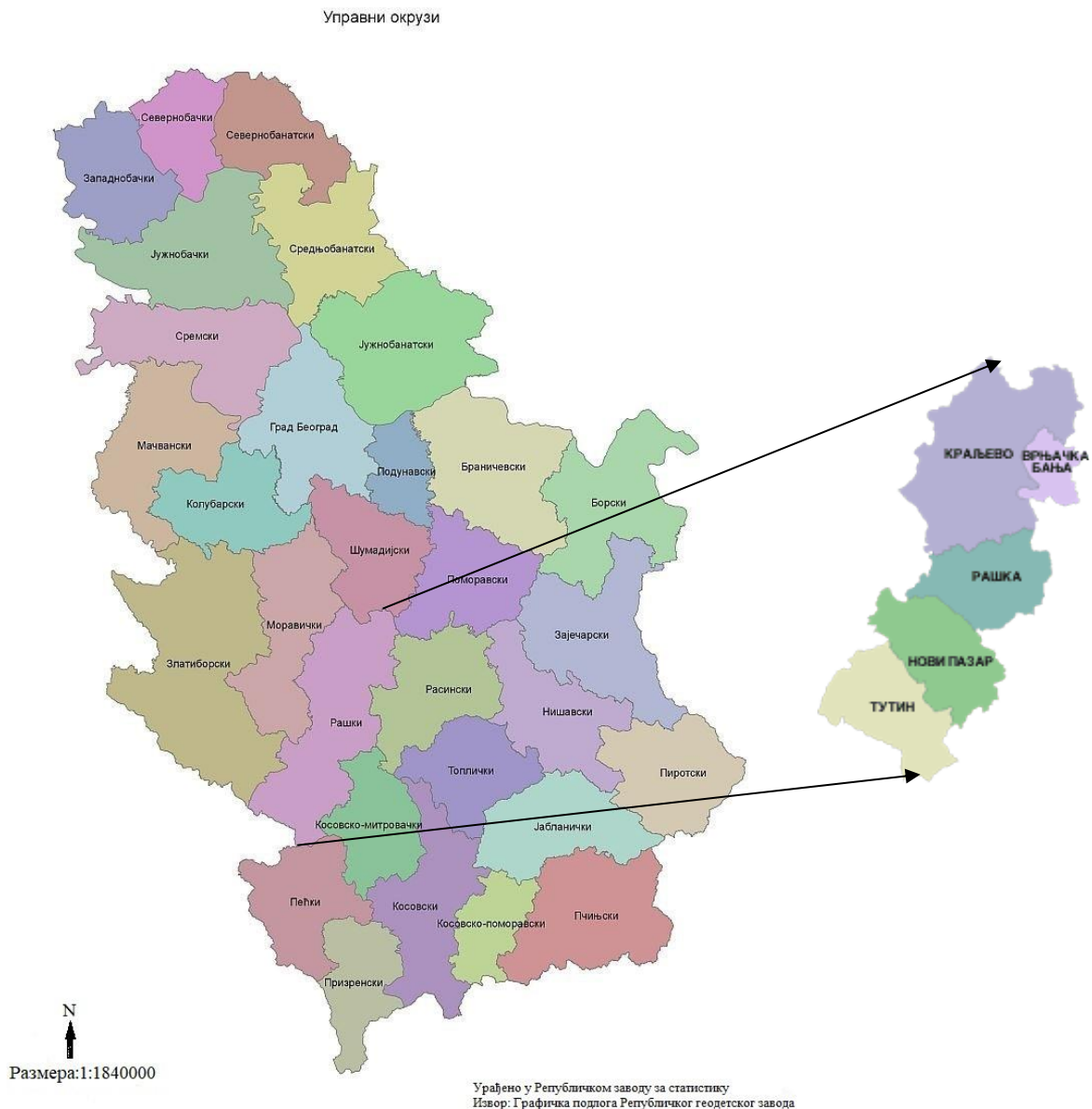
У шестом поглављу приказани су резултати изведених петрографских, минералошких и геохемијских испитивања, као и њихова обрада, анализа и интерпретација. У другом делу овог поглавља дата је дискусија која се односи на степен зрелости и депозиционе средине седиментације ОС угљева и шејлова. У седмом поглављу изнети су закључци до којих се дошло током израде докторске дисертације, док је у осмом поглављу дат преглед коришћене литературе.

Текст је праћен табеларним приказима и сликама, ради боље интерпретације и приказа резултата, као и прилозима приказаним након основних поглавља.

## 2. ПРИКАЗ ГЕОЛОШКИХ КАРАКТЕРИСТИКА ИБАРСКОГ БАСЕНА

### 2.1. Географски положај Ибарског басена

Ибарски угљоносни басен, са седиштем у Баљевцу, налази се у западној Србији, око 250 km јужно од Београда, у долини реке Ибар, на простору општина Рашка и Краљево, које припадају рашком округу (слика 2.1).



Слика 2.1. Географски положај општина Краљево и Рашка – Рашки управни округ (извор: <https://sh.wikipedia.org/wiki>)

Обзиром да се Ибарски басен простире на територији две општине, у наставку су дате њихове основне карактеристике.

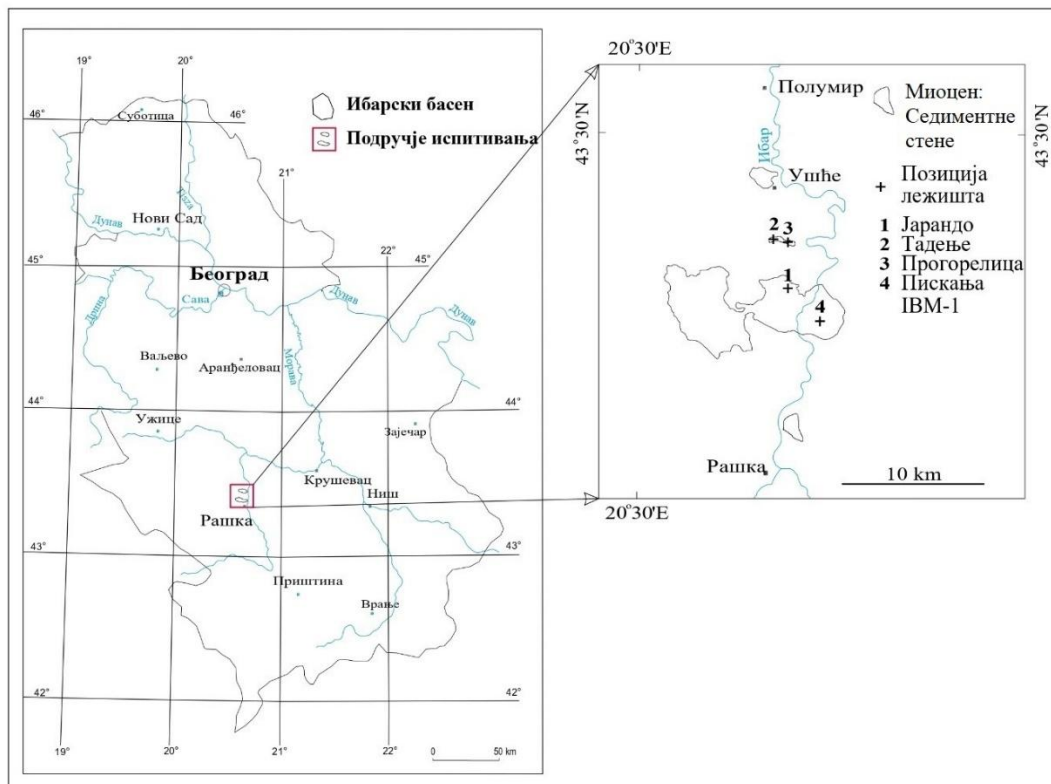
**Општина Краљево** је смештена у централном делу Србије, и припада Рашком округу. Средиште општине као и округа је град Краљево. Налази се на 43°43' северне

географске ширине и 20°41' источне географске дужине и захвата површину од 1.529 km<sup>2</sup>. На северу се граничи са општинама Чачак, Кнић, градском општином Пивара Града Крагујевца и Рековац, на истоку са општинама Трстеник, Врњачка Бања и Александровац, на југу са општином Рашка и на западу са општинама Ивањица и Лучани (<https://sh.wikipedia.org/wiki/>). Налази се на надморској висини од 190-208 m, на ушћу Ибра у Западну Мораву, од шумадијских планина (Котленик) до копаоничке групе планина (Жељин, Гоч и Столови). На западу се ослања на планинске делове Старог Влаха (Јелица, Чемерно). Према попису из 2022. године у Краљеву живи 111.499 становника. На територији општине налазе се значајни средњевековни споменици, укључујући манастире Жича и Студеница.

**Општина Рашка** се налази у југозападном делу Србије. Налази се на 43°17'10'' северне географске ширине и 20°36'47'' источне географске дужине и захвата површину од 670 km<sup>2</sup>. Општина захвата средишни део Ибарске долине, западне делове Копаоничке и источне падине Голије. Долином Ибра је на северу повезано са Западним Поморављем и Шумадијом, на југу са Косовом и Метохијом, на истоку долином Јошанице, десном притоком Ибра, са Александровачком жупом и Топлицом, на југозападу долином реке Рашке са Црном Гором. Према подацима са последњег пописа из 2022. године у општини Рашка живи 21.498 становника (<https://sh.wikipedia.org/wiki/>). Водеће привредне гране привреде су индустрија и рударство, туризам и пољопривреда. Општина поседује значајно рудно богатство, укључујући камени угаљ, азбест, олово, цинк и минерале бора, као и бројне споменике средњевековне културе, попут манастира Градац, Старе и Нове Павлице и Кончула. (<https://sh.wikipedia.org/wiki/>).

Ибарски басен чине је три међусобно одвојене депресије и четири лежишта: Јарандо, Тадење, Прогорелица и Ушће (слика 2.2). Укупна површина басена износи око 21,5 km<sup>2</sup>, од чега Јарандо захвата око 19 km<sup>2</sup>, Тадење и Прогорелица 0,5 km<sup>2</sup>, и Ушће око 2 km<sup>2</sup>. Лежиште Јарандо налази се на крајним источним падинама планине Радочела и западним падинама планине Копаоник. Река Ибар дели ово лежиште на северозападни (Јарандолски) и југоисточни (Пискањски) део. Јарандолски угљени басен обухваћен је листом Нови Пазар К34-3 (Урошевић и остали, 1970а). Лежиште Јарандо удаљено је од Београда 250 km јужно, од Краљева 65 km (јужно), од Рашке 15 km. Саобраћајне комуникације до овог лежишта су врло повољне - на удаљености 3 km југоисточно од лежишта налази се железничка станица Јошаничка Бања и пруга нормалног колосека Београд-Краљево-Скопље. Насеље Баљевац, налази се на овом угљоносном лежишту и то са леве стране асфалтног пута првог реда Краљево – Скопље. Басен је неправилног облика, а нешто израженије издужен у правцу запад-северозапад, исток-југоисток. Јарандолски (северозападни) део лежишта је угљоносан док је у Пискањском (југоисточном) делу истражено лежиште борних минерала. Истражни простор у административном погледу припада СО Рашка. С обзиром на то да је ово неразвијено подручје, где одређен број привредних субјеката не ради или ради са смањеним капацитетом, значај и улога овог рудника у локалној привреди је велики (Јанић, 2006; Лојаница, 2013).

Лежишта Тадење и Прогорелица налазе се на простору између планине Радочело на западу и реке Ибар и планине Жељин на истоку. Ерозијом и тектоником овај некада вероватно јединствени простор данас подељен је на два одвојена лежишта. Лежишта Тадење и Прогорелица су раздвојени реком Радушом. Територијално лежишта Тадење и Прогорелица припадају општини Краљево од које су удаљена око 55 km. Простор ових лежишта Тадење и Прогорелица се налазе на листу К-34-3, Нови Пазар (Лојаница, 2012).



Слика 2.2. Прегледна географска карта Србије са положајем лежишта угља у Ибарском басену (према Novković et al., 2024)

Лежиште Тадење је повезано са Баљевцом макадамским путем дужине око 5,5 km. До лежишта се долази од Ушће, такође макадамским путем, дужине 7 km. Кроз Ушће пролази и магистрални пут Београд – Краљево – Косовска Митровица, као и пруга нормалног колосека Београд – Косовска Митровица. Површина овог лежишта је око 15 ha. На подручју МЗ Ушће, поред рудника каменог угља Тадење, послује још и фабрика за израду металне галантерије „Економ“ и земљорадничка задруга Ушће. Од природних ресурса присутни су и мермери студеничке области (Савово, Чемерно), доломит (Ђаково), талк (Студеница), а један део (падине Чемерна) богат је шумом чије се дрво може употребити за техничку и другу грађу. На територији ове месне заједнице налази се историјски и културни споменик Манастира Студеница па подручје ове месне заједнице представља велики потенцијал за развој туризма (Јанић, 2005; Лојаница, 2012).

Лежиште Прогорелица се налази у југозападном делу Републике Србије, на простору између планине Копаоник на истоку, Голије на југозападу и Чемерна на северозападу, и заузима површину око 13 ha. Лежиште је повезано истим путним правцима као и лежиште Тадење па се саобраћајне комуникације могу оценити као повољне (слика 2.3; Бабовић, 1988; Ercegovac et al., 1991).

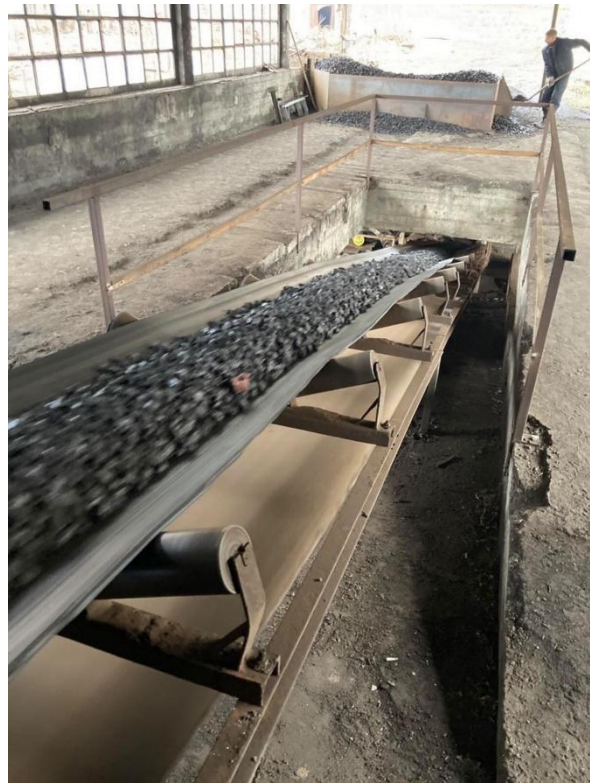
Лежиште угља Ушће представља најсевернији сачувани део некада вероватно јединственог Ибарског басена. Кроз лежиште протиче река Студеница, која га дели на северни, односно „ушћански део“ и јужни мањи или „студенички део“ (Ercegovac et al., 1991).



A)



Б)



В)

Слика 2.3. Лежиште угља Прогорелица А) изглед површинског копа; Б) угљени слој;  
В) угаљ на траци (фотографисано 2022. године)

## 2.2. Морфолошко-хидролошке и климатске карактеристике подручја

У орографском погледу, Ибарскибасен је брдовитог типа. Од широке долине реке Ибар, са апсолутном висином од 370 до 400 m, терен се постепено уздиже према западу у брдовите форме које постају стрмије, са апсолутним висинама од 375 до 850 m. Ова брда су у овом делу терена испресецаана са три главне притоке реке Ибар – Белостенским,

Побрђским и Јарандолским потоком као и њиховим притокама. На западу терен местимично досеже до вододелнице, између непосредног слива Ибра, који дренирају поменути потоци и Градачког басена на западу, који дренира Брвеничка река, лева притока Ибра. Гребени између Белостенског, Побрђског и Јарандолског потока су доста дуги и заравњени, те могу представљати делове абразионе површи плиоценског језера чији су седименти регистровани на испитиваном терену. Рударска активност довела је до слегања терена, а клижења услед денивелације су честа (Лојаница, 2013).

У широј околини Ибарског басена заступљена је континентално-планинска клима. Према подацима Хидрометеоролошког завода у Београду, за период од 2006-2011 године најхладнији месец је јануар, а просечном температуром 0,2 °С, а најтоплији јул са просечном температураом 22,2 °С. Просечне годишње суме падавина су 745 mm воденог стуба (Лојаница, 2012).

Подручје Ибарског басена припада сливу реке Ибар, а непосредно у подручју лежишта Јарандо хидрографску мрежу чини лева притока Ибра – Јарандолски поток. У летњим месецима овај поток има јако мали проток и најчешће пресуши, док у пролеће услед топљења снега добија бујични карактер.

Новом јамом у лежишту Јарандо рударски радови су се хипсонометријски спустили испод локалног ерозионог базиса реке Ибар. У лежишту Тадење радови су делом изведени испод локалног ерозионог базиса реке Радушје, док се лежиште Прогорелица се експлоатиште површинским копом (Лојаница, 2012).

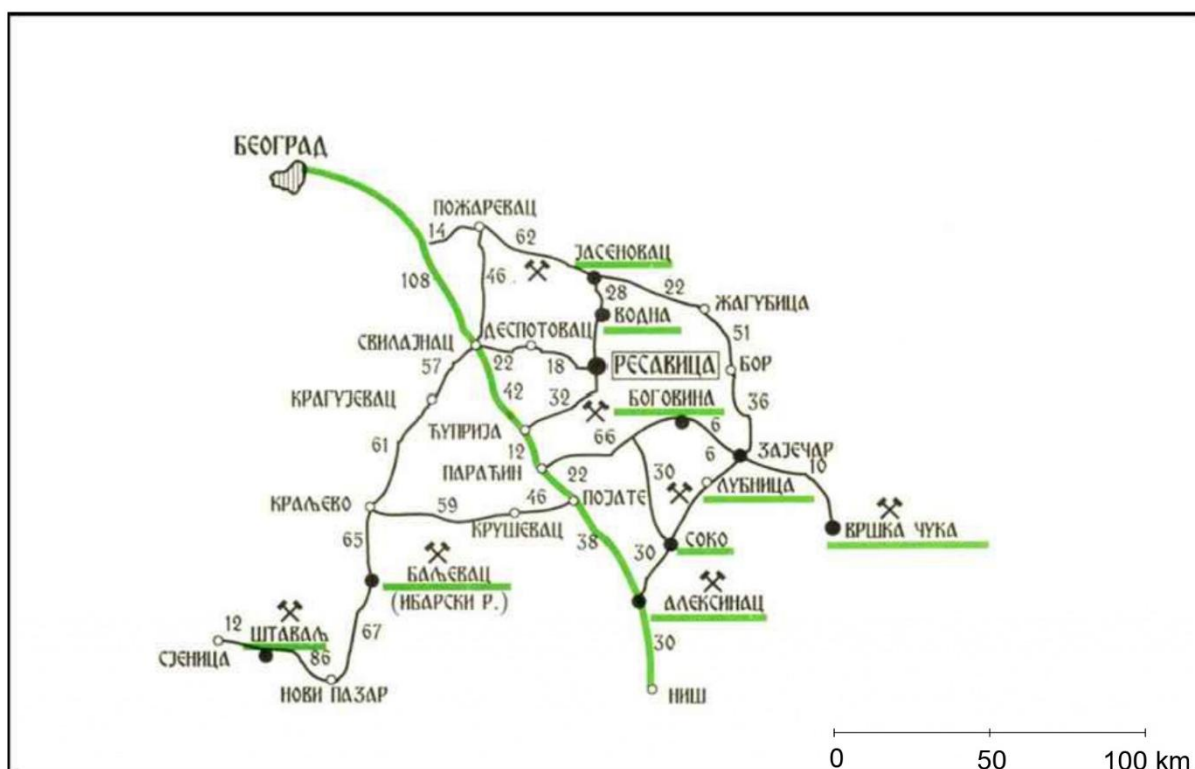
### **2.3. Историјат истраживања и експлоатације Ибарског басена**

Прва истраживања угља у Ибарском басену вршена су у периоду од 1885 до 1890. године, када је истражне радове изводила фирма The Silver Mining Company LTD – из Лондона. Истраживања су финансирана енглеским капиталом а фирма се услед финансијских потешкоћа повукла са овог терена 1890. године. Након тога, истраживања као и експлоатација угља у лежишту Јарандо настављају се у првим годинама XX века. Експлоатација угља у Ибарским рудницама одвијала се са прекидима у периоду од 1903 до 1924. године, при чему су се мењали како повластичари тако и концесионари ([https://www.jppeu.rs/ibarski\\_rudnici.html](https://www.jppeu.rs/ibarski_rudnici.html)).

Од 1903. године право експлоатације поседује каменорезац из Краљева, М. Чебинац, а у периоду 1905 – 1906. године право истраживања и експлоатације припада А. Ђирковићу и М. Павловићу из Београда. У том периоду угљ се испоручивао под веома неповољним транспортним условима, рабаџијским колима или караванима железничкој управи у Краљеву. Брзо се показало да је такав рад нерентабилан па су обе фирме напустиле посао ([https://www.jppeu.rs/ibarski\\_rudnici.html](https://www.jppeu.rs/ibarski_rudnici.html)).

Након Првог светског рата власници рудника Јарандо и рудника Ушће су А. Ђирковић и Блабец са 30% и Алкалај са 10% акција. Производња постаје несигурна и слабо организована. 1924. године рударском предузећу „Милан Савић и синови“, које је иначе било власник копа угља у Боговини надлежни државни орган издао је повластицу за овај терен који је био под именом „Ибар“. Од тада организовано истраживање и експлоатација трају и без прекида до данашњих дана ([https://www.jppeu.rs/ibarski\\_rudnici.html](https://www.jppeu.rs/ibarski_rudnici.html)).

Данас Ибарски рудници каменог угља послују у оквиру Јавног предузећа за подземну експлоатацију угља са седиштем у Ресавици (слика 2.4).



Слика 2.4. Просторне локације рудника ЈП ПЕУ Ресавица (према [Ивковић, 2012](#))

## Јарандо

У Ибарском басену налазе се лежишта каменог угља, бора и магнезита, па је овај басен изазвао интересовање великог броја истраживача. Прве податке о геологији басена и слојевима угља дали су Радовановић (1907), Цвијић (1926), Жујовић, Урошевић (1926). Подручје Јарандолског басена истраживали су и Динић, Јакшић и Чубрић (1936) а у циљу израде прве геолошке карте (Андрић, 2012).

У послератном периоду детаљнија геолошка истраживања, уз извођење истражних дубинских бушења на простору лежишта Јарандо вршио је Жика Ђорђевић који је резултате свога рада приказао у Извештајима из 1951 и 1955 године (Лојаница, 2013).

Лежишта угља испитивали су Ђорђевић (1951 – 1955), Јеленковић (1956/57, 1964), Максимовић (1982, 1984, 1986), и Радовић (1981, 1986), (Андрић, 2012).

Прве детаљне податке о лежишту магнезита Бела Стена дао је Илић (1952). Поред њега, лежиште су испитивали Зекић (1964), Јеленковић (1966, 1970), Божић (1973), Karamata et al., (1982, 1984). Лежиште магнезита Боровак истраживали су Јоксимовић (1982, 1983), Зекић и др. (1985). Изотопска испитивања магнезита вршили су Vakanjas, Tomanec (1983), Karlik et al., (1989), Falick et al., (1991). Степен термалних промена керогена у лежишту магнезита изучавао је Ерцеговац (1982), (Андрић, 2012).

Обимна истраживања укључујући и истражно бушење обављена су у периоду 1947 – 1957. године када је обухваћено цело Јарандолско лежиште, и укупно избушене 42 бушотине. 1957. године извршена су и обимна лабораторијска испитивања у циљу испитивања квалитета угљене супстанце и могућности даљег оплемењивања у вези са Пројектом проширења и реконструкције погона „Јарандо“ и „Ушће“. Све ове резултате

дао је Јеленковић, 1957. године у извештају „Угљоносни басен Јарандо-Геолошки приказ и процена лежишта“ (Јеленковић, 1975).

У периоду 1964 – 1965. године избушене су још 23 бушотине, у циљу детаљних истраживања, а резултате је приказао Ницетин у „Елаборату о класификацији и категоризацији резерви каменог угља за лежиште Јарандо“ (Јанић, 2006).

Пошто се 70-их година дошло у завршну фазу експлоатације истражених резерви настављено је пројектовање и истраживање југоисточног крила великог Јарандолског раседа који се пружа правцем југозапад-североисток (касније је назван „Спуштени део“) и северозападног дела који је био у експлоатацији почев од 1924 – 1988.године. 1974/75.године избушене су 4 бушотине на ужем простору „Спуштеног дела“, након чега је израђен Елаборат о резервама (1979. године). Након тога испитан је шири простор лежишта, јужно од андезитског масива, избушене су 4 нове бушотине којима је доказана угљоносност на знатно већој површини него сто се раније претпостављало (Јанић, 2005). У лежишту каменог угља Јарандо од 1974. до данас, избушено је 40 бушотина укупне дужине 26.210 m. Елаборатом о резервама са стањем 30. 09. 1985. године приказане су резерве А+Б+Ц<sub>1</sub> категорије у износу од 2.752.535 t.

На истраживаном пољу „Спуштени део“ – југоисточно крило великог Јарандолског раседа, са експлоатацијом каменог угља започето је 1988. и све од 31. 12. 2004. године извађено је 630.799 t.

Елаборатом о класификацији, категоризацији и прорачуну резерви каменог угља у лежишту Јарандо - Ибарски рудници, резерве са стањем 31. 12. 2005. године (Јанић, 2006) израчунате су резерве А+Б категорије у износу од 941.974 t. Најновијим Елаборатом о резервама, са стањем резерви 31. 12. 2012. године (Лојаница, 2013) израчунате су резерве у износу од 881.851 t.

Седиментолошке карактеристике Ибарског басена проучавали су Стефановска (1975 – 1992), Обрадовић (1983,1985), Обрадовић, Ђурђевић и Васић (1990), Обрадовић, Васић (2007), а стратиграфијом Јарандолског басена бавио се Павловић (1977). Палеонтолошким испитивањима и одређивањем старости седимената у басену бавили су се Пантић (1961), Миловановић (1976 – 1978), Гагић (1976, 1985, 1995). Аутигене минерале у Јарандолском басену испитивали су Стојановић (1966, 1992), Обрадовић, Васић (1990), Обрадовић и др. (1992), (Андрић, 2012). Стојановић је 1966. године први констатовао минерале бора (хаулит) у Јарандолу. Прва појава борних минерала од економског значаја откривена је неколико година касније на локалитету „Побрђски поток“, у току геолошко-проспекцијских истраживања магнезита на подручју „Беле Стене“. Борна минерализација на подручју Пискање откривена је 1987. године. После тога започела су детаљна геолошка истраживања бората у овом делу Јарандолског басена. Резултати вишегодишњег испитивања борне минерализације налазе се у извештајима Јоксимовића, Јовановића (1975 – 1984), Чонградца, Аничића (1985-1988), Аничића, Радовића (1989), Аничића, Секе и Миросављевића (1990-1993) и Аничића (1995), (Андрић, 2012).

У периоду 2006 – 2009. године на овом простору извршена су регионална геофизичка испитивања применом магнетно-телуричне и геоелектричних метода, те истражно бушење са пратећим геолошким и геофизичким радовима (каротажна испитивања). Избушено је укупно 14 дубоких истражних бушотина агрегатне дубине од 5.968 m, од којих је 9 дало позитивне резултате, а 5 негативне. Све бушотине су комплетно и систематски опробаване и на узетим узорцима су извршена испитивања садржаја борних минерала и обимна минералозна испитивања (Андрић, 2012).

## Тадење и Прогорелица

Истраживања лежишта Тадење и Прогорелица нису вршена све до 1968. године. Пре тога постојали су само писани подаци у виду фондовских, делом публикованих материјала. 1968. године почиње истражно бушење, на основу чијих резултата је урађен Елаборат о класификацији, категоризацији и прорачуну резерви каменог угља лежишта Тадење (Максимовић, 1970), од стране Завода за геолошка и геофизичка истраживања (Јанић, 2005).

У лежишту Прогорелица истражно бушење је изведено у две фазе: прва фаза 1976. године кад је избушено пет бушотина, и друга фаза у периоду од 1985 – 1987. године када је урађено 12 истражних бушотина (Бабовић, 1988). 1979. године урађен је Дугорочни пројекат детаљних рударско-геолошких истраживања за угљоносно лежиште Тадење и Прогорелица. Већ 1981. године започето је са изградом приступног пута до лежишта Тадење, а 1982. године урађено је 140 m истражног поткопа. Исте године урађен је Пројекат основних и детаљних рударско-геолошких истраживања каменог угља у Ибарском терцијарном басену, којим је обухваћено и угљоносно лежиште Тадење-Прогорелица. Концепцијски приступ истраживању лежишта Тадење није битније мењан тако да је настављено са изградом рударских истражних радова и бушења (Јанић, 2005).

У 1985. години урађен је Пројекат детаљних рударско-геолошких истраживања по коме је требало урадити 1100 m рударских истражних радова. Закључно са 1987. годином урађено је 930 m рударских истражних радова и избушено је 37 бушотина и тада је прекинуто са истраживањима због недостатака финансијских средстава (Јанић, 2005). 1988. године на основу резултата свих поменутих истраживања урађен је Елаборат о резервама угља у лежишту Тадење (Бабовић, 1988), при чему су срачунате резерве Б+Ц<sub>1</sub> категорије у износу од 1.102.570 t. Експлоатација угља у лежишту Тадење започета је 1992. године на изданачкој зони III, IV, и V угљеног слоја (Јанић, 2005).

Почетком 1999. године кренуло се са припремама за површинску експлоатацију I угљеног слоја. Паралелно са тим, у јами су рађени рударски инвестициони радови отварања и припреме лежишта за јамску експлоатацију. Јамска експлоатација је почела 2000. године и то у крајњим западним и југозападним деловима лежишта (Јанић, 2005). Године 2005. на основу резултата свих поменутих истраживања урађен је Елаборат о резервама угља у лежишту Тадење (Јанић, 2005). Године 2007. настављена су даља истражна бушења, тако да је исте године избушено 6 бушотина. Током 2008. године на простору лежишта Тадење укупно је избушено 18 бушотина. У 2009. години укупно је избушено 5 бушотина, а у 2010. години 17 бушотина. На основу свих истражних радова срачунате су резерве Б категорије угља у лежишту Тадење на дан 31.12.2011. године у износу од 438.470 t (Лојаница, 2012).

Петрографска и органско-геохемијска испитивања (Ercegovac et al., 1991) претходно су одрађена на узорцима из лежишта Јарандо, Тадење и Ушће, при чему је средња рефлексија витринита (%Rr) износила 0,83; 0,77 и 0,91 %Rr респективно. Проучавани узорци су имали висок садржај ароматичних угљоводоника (Јарандо - 50,3%; Тадење - 40,5%; Ушће - 52,5%) и нижи садржај засићених угљоводоника (Јарандо - 7,2%; Тадење - 15,3%; Ушће - 14,5%), NSO једињења (Јарандо - 27,9%; Тадење - 23,3%; Ушће - 22,7%), и асфалтена (Јарандо - 14,6%; Тадење - 20,9%; Ушће - 10,5%). Модел термалне историје Ибарског басена који је направљен на основу рефлексије витринита и података о траговима фисије апатита (Andrić et al., 2015) показао је да је постојала епизода загревања пре хлађења, које је почело пре око 10 милиона година. Епизода загревања је почела пре око 17 Ма и трајала је до 10-8 милиона година, при чему је достигла максималне палеотемпературе између 100 и 130°C. Више вредности у лежишту

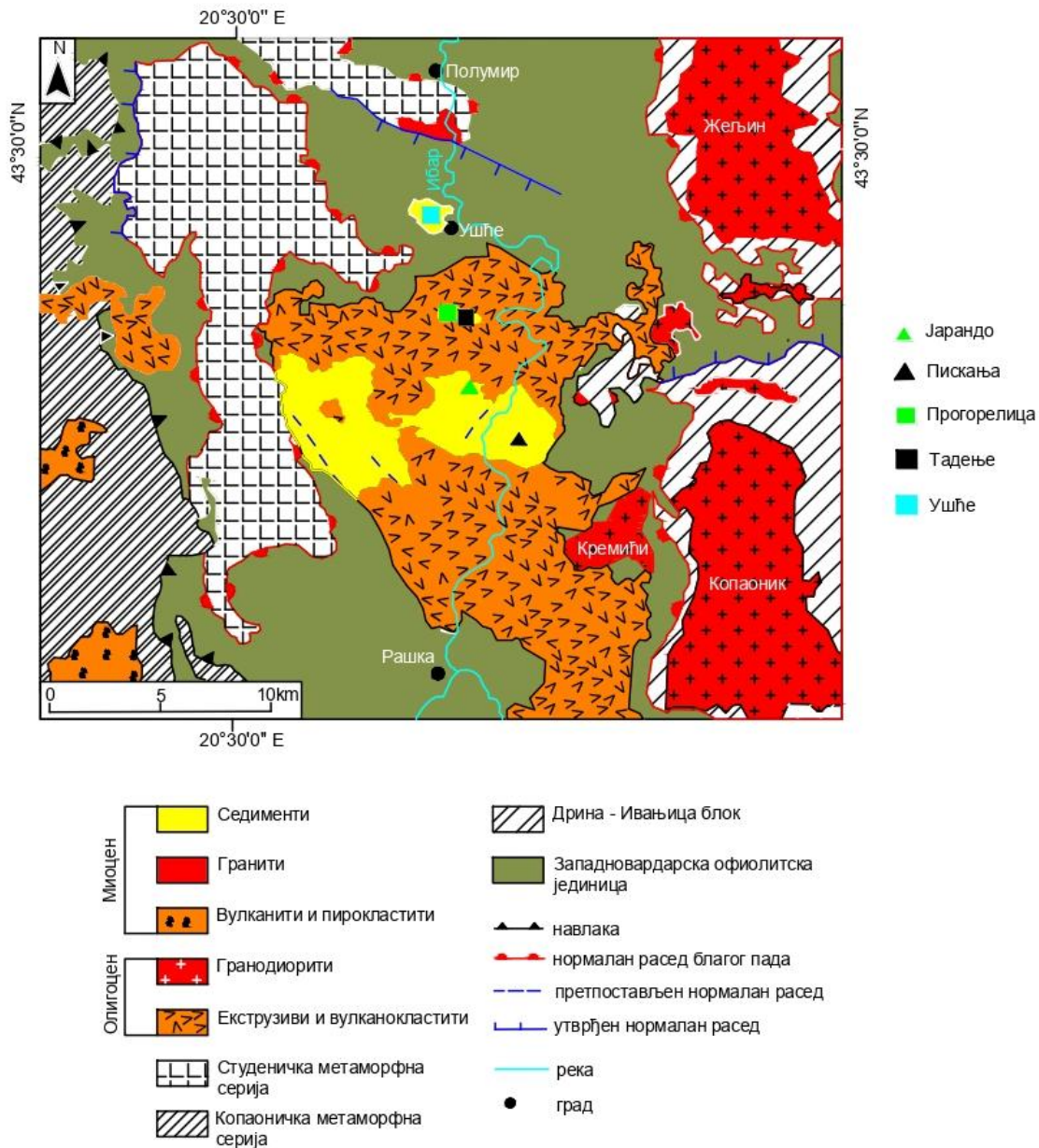
Тадење указале су на више максималне палеотемпературе него у Пискањи. Подаци о траговима фисије апатита такође указују на локалне термалне утицаје, регистроване у југоисточном делу Ибарског басена (лежиште Пискања), са временским оквиром ~7,1 Ма, што се највероватније може довести у вези са најмлађом вулканском фазом у региону.

## **2.4. Геолошка грађа Ибарског басена**

### **2.4.1. Еволуција Ибарског басена**

Шире подручје Ибарског басена обухвата контактну зону Динарида и Српско-македонске масе, односно источни обод западне Вардарске офиолитске јединице (Schmid et al., 2008). Сам басен припада унутрашњим Динарида, који су формирани колизијом Европске и Јадранске плоче (Памић, 2002; Schmid et al., 2008). Унутрашњи Динариди обухватају палеозојске метаседиментне стене и мезозојске стене пасивне маргине Јадранске плоче, које су прекривене алохтоним офиолитима (Ђоковић, 1985; Судар, Ковач, 2006). Током периода од касне креде до палеогена формирано је више система навлака, као што су Јадар–Копаоник и Дрина–Ивањица (Schmid et al., 2008; слика 2.5). Последња фаза компресије била је праћена интрузијом калко-алкалних гранодиоритских магмим I-типа (плутони Копаоника и Дрења) и пратећих дацито/андезитских лава и вулканокластичних стена (Cvetković, 2002, Mladenović et al., 2015) интродованих у периоду 31,77 – 30,70 Ма (Schefer et al., 2011).

Током миоцена, подручје је било погођено значајном екстензијом повезаном са отварањем „back-ark“ Панонског басена почев од ~20 Ма (Fodor et al., 1999, 2005; Horváth et al., 2006, 2015 и др). Током ове екстензије, каснокредне навлаке су поново активирани као екстензиони раседи под малим углом, што је довело до ексхумације метаморфних јединица од зелених шкриљаца до амфиболита (тј. метаморфна серија Студенице и Копаоника, од 21 – 17 Ма до 10 Ма, Schefer 2010) и формирања Ибарског басена у повлатном блоку регионалног детамент-а (Andrić et al., 2015). Декомпресионо топлење услед ексхумације Студеничке метаморфне серије резултирало је формирањем Полумирског гранита S-типа (18,1 – 17,4 милиона година, Schefer et al., 2011), након чега је уследила екструзија кварц-латита и депоновање вулканокластичних стена. Седиментација у Ибарском басену започела је у доњем миоцену (Обрадовић, Васић, 2007) прво у алувијалној, а касније у језерској средини. Поновни тектонски покрети током касног миоцена довели су до инверзије Ибарског басена. Услед интензивне ерозије, басен је подељен на четири суб-басена: Ушће, Тадење, Јарандо и Градац. Постседиментна раседна тектоника довела је до стварања структурних деформација угљених слојева и формирање сложене блоковске грађе лежишта угља.



Слика 2.5. Прегледна геолошка карта шире околине Ибарског басена, према ОГК СФРЈ, листови Нови Пазар (К34-3, Урошевић и др., 1970а), Врњци (К34-18, Урошевић и др., 1973), Сјеница (К32-29, Мојсиловић и др., 1978) и Ивањица (К34- 17, Брковић и др, 1976), допуњено (Andrić-Tomašević et al., 2025)

Миоценски седименти представљени су слатководно-језерским наслагама, велике фацијалне разноврсности са честим вертикалним и хоризонталним променама. Брече, конгломерати, пешчари, лапорци и угљоносна серија таложени су током алувијалне фазе, док језерску фазу карактеришу ламинирани доломитични лапорци и глинци са ретким сочивима пешчара. На основу геофизичких података, дебљина миоценских седимената износи око 1500 m (Урошевић и др., 1973; Обрадовић, Васић, 2007).

Ушће суб-басен налази се у северном делу Ибарског басена и има површину од око 2 km<sup>2</sup> (слика 2.6). Миоценски седименти дебљине око 200 m трансгресивно леже преко офиолита. Сукцесија почиње пешчарима и глинама преко којих се налази угљоносна

серија са четири слоја угља. Повлата угљеносне серије граде лапорци, дебљине до 100 m (Јеленковић, 1957; Обрадовић, Васић, 2007) који у вертикалној сукцесији прелазе у пешчаре са прослојцима глиновитих лапораца. Експлоатације угља у суб-басену Ушће је завршена због исцрпљивања резерви.

Тадење суб-басен формиран је на палеорељефу од андезита и вулканокластита. Лежишта Тадење и Прогорелица налазе се у овом суб-басену. Седиментни миоцена изграђени су од глинаца, лапораца, оолитичних кречњака, глиновитих, лапоровитих или туфитичних пешчара, бреча, конгломерата, вулканокластита и угљеносне серије са пет слојева угља у Тадењу и два слоја угља у Прогорелици. Сукцесија почиње са кластичним стенама, а наставља се са лапорцима и глинцима који се смењују са слојевима угља. Повремено, слојеви угља директно леже преко палеорељефа. Максимална дебљина миоценских седимената у лежишту Тадење износи око 125 m, а у Прогорелици око 60 m (Урошевић и др., 1973; Обрадовић, Васић, 2007).

Јарандо суб-басен налази се у јужном делу Ибарског басена и изграђен је од седимената таложених у алувијалним, плитким и дубоким језерским срединама (Обрадовић, Васић, 2007). Сукцесија почиње црвеним крупнозрним бречама, конгломератима и пешчарима који прелазе у финозрне лапоровито-глиновите и песковите седименти са слојевима угља. Угљеносна серија има девет слојева угља од којих само шест има економски значај. Максимална дебљина миоценских седимената износи преко 1000 m.

Градачки суб-басен налази се у западном делу Ибарског басена, захвата површину од 37 km<sup>2</sup>, и карактерише се плитководним фацијама. Серија овог басена почиње слабо везаним крупнозрним конгломератима који леже на дацито-андезитским вулканокластитима. Навише конгломерати прелазе у крупнозрне пешчаре који представљају подину продуктивне серије која је састављена од лапораца, глинаца, пешчара и угљених слојева мале дебљине. Повлату чине лапорци, пешчари, конгломерати и слабо стратификовани кречњаци. Дебљина миоценских седимената износи око 300 m. У овом басену изражена је тектоника са низом раседа, а поред радијалне тектонике која је довела до продубљивања басена локално су вршена и убирања. Лежиште магнезита Бела стена налази се у овом басену, са наслагама дебљине око 90 m.

Квартарни седименти Ибарског басена представљени су алувијалним глинама, песковима и шљунковима. Дебљина ових седимената износи од неколико до 50 метара.

| Ератем  | Систем | Серија   | Графички приказ | Дебљина (m)                            | Текстуални приказ   |   |                              |     |   |   |
|---|--------|----------|-----------------|--|---|---|------------------------------|-----|---|---|
| Кенозоик  | Неоген | Квартар  |                 | 50                                     | Глина, песак и шљунак   |   |                              |     |   |   |
|   |        | Миоцен   | Доњи - средњи   |  | 1100  | Масивни карбонати   |                              |     |   |   |
|   |        |          |                 |  |   | Минерализација магнезита  |                              |     |   |   |
|   |        |          |                 |  |   | Шејлови и лапорци алтерисани пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима |                              |     |   |   |
|   |        |          |                 |  |   | Минерализација бората   |                              |     |   |   |
|   |        |          |                 |  |   | Угљена серија са максимум 6 слојева   |                              |     |   |   |
|   |        |          |                 |  |   | Конгломерати, брече, пешчари и вулканокластити                                  |                              |     |   |   |
|   |        |          |                 |  |   | Палеоген  | Олигоцен                     |     | 100   | Гранодиорити, вулканити и пирокластичне стене |
|   |        |          |                 |  |   |   |                              |     |   | Гранити, вулканити и пирокластичне стене      |
|   |        | Мезозоик | Јура            | Средња - горња                         |   | 400   | Офиолити и офиолитски меланж |     |   |   |
| Харзбургити, серпентинити, ретко дајкови, габро и дијабаз |        |          |                 |  |   |   |                              |     |   |   |
| Тријас  | Средњи |          |                 |  |   |   |                              | 400 | Кречњаци, доломити, повремено рекристалисали мермер |   |
|   |        |          |                 |  |   |   |                              |     | Порфирити   |   |
| Палеозоик   | Доњи   |          | 50              | Пешчари, лапорци и лапоровити кречњаци |   |   |                              |     |   |   |
|   |        |          |                 | 2500                                   | Амфиболитски шкриљци, серицит-хлоритски шкриљци, калкшист, мермери и <b>метабазичне</b> стене |   |                              |     |   |   |

Слика 2.6. Геолошки стуб шире околине Ибарског басена (према Јанић, 2005; Лојаница, 2012, допуњено)

### 2.4.3. Геолошке карактеристике лежишта Ибарског басена

#### Јарандо

Доњомиоценска угљоносна серија лежишта Јарандо изграђена је од глиновито-лапоровитих- и песковитих седимената са слојевима угља. Неогени седименти су изграђени од глинаца, лапораца, кречњака, пешчара, конгломерата и девет слојева угља, од којих само шест има економски значај. (слика 2.7). Остала три слоја јављају се у виду танких прослојака и нису приказана у овом поглављу. Палеорељеф и обод лежишта изграђују андезити и серпентинити, који чине основу тектонске потолине у којој су таложени седименти неогена. Преко андезита лежи базална серија која је изграђена од туфова и конгломерата, а затим следе глиновито-лапоровите стене (глинци, пешчари, лапорци и кречњаци) и слојеви угља формирани у доњим деловима седиментног комплекса (Лојаница, 2013).

Због честог издизања и спуштања дна тресетишта, формирање угљених слојева више пута је понављано. У различитим деловима лежишта услови седиментације су били различити, па отуда и формирање броја слојева није било свуда исто. Само у најдубљем делу лежишта (блок 1) истражним бушењем констатовано је 9 угљених слојева (Лојаница, 2013).

Угљоносна серија, као што је претходно истакнуто, развијена је у северозападном делу лежишта, док је остали већи део лежишта стерилан - Луковик, Череење, Боровак, Бела Стена са леве стране Ибра и Корлаћко поље и Пискања са десне стране Ибра. У овим правцима угљоносна серија исклињава и прелазила у другу неугљоносну геолошку серију (Лојаница, 2013).

I УГЉЕНИ СЛОЈ развијен је на највећем пространству угљоносног дела Јарандолског лежишта, и у стратиграфском стубу представља највиши слој. Развијен је у блоковима 1 и 2 и експлоатисан, почев од 1924. године до половине 1990-их година (Лојаница, 2013). Највећу дебљину достигао је у блоку 1, и то до 15 m, а у блоку 2 до 10 m. Слој је понегде раслојен мрким лапорцима, глинцима и угљевитим глинцима, а дебљина ових прослојака се креће од 0,20 до 3,15 m. Док у претходна два блока имао доминантну улогу, у блоку 3 развијен је на врло малом простору, са дебљинама од 1,05 до 4,70 m. Кровину слоја чине угљевите глине, глинци или лапорци, ситнозрни или крупнозрни пешчари. Подина слоја је изграђена од сивога, тамносивога до мркога лапорца испресецаног СаСО<sub>3</sub> жилицама или од песковитих глинаца (Лојаница, 2013).

II УГЉЕНИ СЛОЈ овај слој развијен је на мањем растојању у односу на претходни, мање је дебљине, налази се на 10-30 m испод I угљеног слоја. Дебљине је од 1,00 до 2,40 m, и много мање је обухваћен експлоатацијом. Кровину чине угљевите глине и глинци, односно лапорци, а подину лапорци, пешчари или глинци (Лојаница, 2013).

III УГЉЕНИ СЛОЈ овај слој развијен је на већем пространству у односу на II угљени слој. Налази се на око 20 m испод II угљеног слоја, и дебљине је од 1,50 до 3,30 m. Често је раслојен лапорцима или угљевитим глинцима. Кровину овог слоја чине лапорци или глинци, а подину црни глинци или тамносиви лапорци, испресецан пукотинама и прслинама, попуњеним калцитом (Лојаница, 2013).

| Ератем   | Систем    | Серија | Графички приказ | Дебљина (m)                  | Текстуални приказ   |
|----------|-----------|--------|-----------------|------------------------------|---|
| Кенозоик | Неоген    | Миоцен |                 | ~ 2                          | Хумус и квартарне глине   |
|          |           |        |                 | > 5                          | Глинци и лапорци алтерисани са пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима |
|          |           |        |                 | 4-8                          | I угљени слој   |
|          |           |        |                 | 10-30                        | Глинци и лапорци алтерисани са пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима |
|          |           |        |                 | ~ 1                          | II угљени слој  |
|          |           |        |                 | 3-15                         | Глинци и лапорци алтерисани са пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима |
|          |           |        |                 | ~ 1,5                        | III угљени слој   |
|          |           |        |                 | 2-18                         | Глинци и лапорци алтерисани са пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима |
|          |           |        |                 | ~ 2                          | IV угљени слој  |
|          |           |        |                 | 6-20                         | Глинци и лапорци алтерисани са пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима |
|          |           |        |                 | ~ 1,5                        | V угљени слој   |
|          |           |        |                 | 4-10                         | Глинци и лапорци алтерисани са пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима |
|          |           |        |                 | ~ 4                          | VI угљени слој  |
|          |           |        |                 | > 5                          | Глинци и лапорци алтерисани са пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима |
| Палеоген | Олигоцен? |        | > 5             | Конгломерати, брече, пешчари |   |
|          |           |        | > 50            | Андезити, вулканокластити    |   |

Слика 2.7. Шематски приказ литолошког стуба лежишта Јарандо (према Лојаница, 2013, допуњено)

IV -УГЉЕНИ СЛОЈ развијен је у блоковима 1 и 2 а у блоку 3 има нешто мање развиће од осталих слојева. Дебљина слоја варира од 2,00 до 10,40 m. У неким деловима лежишта на овај угљени слој директно належе III угљени слој или између њих танки слојеви седимената. Кровину изграђују глинци, пешчари, угљевити глинци или лапорци, а подину тамносиви и мрки лапорци са жилицама калцита или песковити глинци (Лојаница, 2013).

V УГЉЕНИ СЛОЈ дебљине је око 1,50 m, а подину и кровину овог слоја чине глинци и лапорци алтерисани са пешчарима, ређе конгломератима и вулканокластитима.

VI УГЉЕНИ СЛОЈ има просечну дебљину око 4 m, а подина и кровина су исте као код V угљеног слоја.

### Тадење

Доњомиоценска продуктивна серија лежишта Тадење изграђена је од глинаца, лапораца, кречњака, пешчара, туфова и пет слојева угља (слика 2.8; Лојаница, 2012). Угљени слојеви имају различите дебљине и просторна развића, као последица више

тресетних фаза у време њиховог стварања. Дебљина угљоносне серије варира од 3,30 па до преко 96,00 m.

I УГЉЕНИ СЛОЈ је најмање просторно развијен и јавља се на дубини од 3,00 до 13,00 m од површине терена. Просечна дебљина слоја износи 4,40 m. Кровину слоја представљају угљевите глине и глинци, а у подини се налазе глинци и лапорци (Лојаница, 2012).

II УГЉЕНИ СЛОЈ је развијен на већем простору ода првог слоја, и налази се око 9,00 до 21,00 m испод њега, Просечна дебљина слоја износи око 2,30 m. Кровину другог угљеног слоја изграђују глинци, песковити глинци и лапорци а подину глинци, лапорци и пешчари (Лојаница, 2012).

III УГЉЕНИ СЛОЈ одликују експлоатабилна дебљина у западном и северо-источном делу Тадења која просечно износи 1,90 m. Кровину и подину овог слоја изграђују лапорци, и ређе кречњаци (Лојаница, 2012).

IV УГЉЕНИ СЛОЈ заједно са петим има највеће просторно развиће. У односу на претходни слој налази се на дубини од 5,00 до 42,00 m, и одликује се дебљином око 1,9 m. Кровину чине силификовани лапорци и кречњаци, а у подину глинци и пешчари. Унутар слоја јавља се прослојак лапорца дебљине од 0,10 до 0,30 m (Лојаница, 2012).

V УГЉЕНИ СЛОЈ се налази испод IV угљеног слоја на растојању 5–30 m. Одликује га континуитет у развићу и средња дебљина 2,51 m. Кровину слоја чине глинци и глиновити пешчари, а подину пешчари и глинци (Лојаница, 2012).

| Ератем   | Систем    | Серија  | Графички приказ | Дебљина (m)                | Текстуални приказ               |
|----------|-----------|---------|-----------------|----------------------------|---------------------------------|
|          |           |         |                 |                            |                                 |
| Кенозоик | Неоген    | Квартар |                 | ~ 2,0                      | Хумус и квартарне глине         |
|          |           |         |                 | 5,9                        | Глинци и лапорци, ретко пешчари |
|          |           |         |                 | 4,4                        | I угљени слој                   |
|          |           |         |                 | 4,4                        | Глинци и лапорци, ретко пешчари |
|          |           |         |                 | 2,0                        | II угљени слој                  |
|          |           |         |                 | 14,0                       | Глинци и лапорци, ретко пешчари |
|          |           |         |                 | 1,9                        | III угљени слој                 |
|          |           |         |                 | 9,5                        | Глинци и лапорци, ретко пешчари |
|          |           |         |                 | 1,9                        | IV угљени слој                  |
|          |           |         |                 | 9,4                        | Глинци и лапорци, ретко пешчари |
|          |           |         |                 | 2,5                        | V угљени слој                   |
|          |           |         |                 | 10,2                       | Конгломерати, брече, пешчари    |
| Палеоген | Олигоцен? |         | > 50            | Андезити, вулканокластички |                                 |

Слика 2.8. Шематски литолошки стуб лежишта Тадење (према Лојаница, 2012, допуњено)

## Прогорелица

У геолошкој грађи угљоносне серије лежишта Прогорелица учествују глинци, лапорци, кречњаци, пешчари и туфови са различитим садржајем карбоната и глиновите компоненте, као и два слоја угља (слика 2.9; Бабовић, 1988). Слојеви угља имају структуру благе синклинале и имају исто просторно развиће у лежишту. Дебљина угљоносне серије износи од 4,00 до 22,80 m (Бабовић, 1988).

I угљени слој (Повлатни угљени слој) дебљине је око 4 m, и поред угља изграђују угљевити глинци и лапорци, као и прослојци глинаца, лапораца и пешчара. Кровина слоја представљена је глинцима а у подини се налазе лапорци и глинци (Бабовић, 1988).

II угљени слој (Главни угљени слој) налази се на дубини од 1,60 – 8,20 m у односу на први слој, са просечном дебљином слоја од 5,66 m. Осим угља овај слој изграђују и угљевити лапорци и глинци. Непосредну кровину чине лапораци, а подину глине и лапорци (Бабовић, 1988).

| Ератем   | Систем | Серија   | Графички приказ | Дебљина (m) | Текстуални приказ               |                           |
|----------|--------|----------|-----------------|-------------|---------------------------------|---------------------------|
|          |        |          |                 |             |                                 |                           |
| Кенозоик | Неоген | Квартар  |                 | ~ 2         | Хумус и квартарне глине         |                           |
|          |        | Миоцен   |                 | 17,30       | Глинци и лапорци, ретко пешчари |                           |
|          |        |          |                 | 4,00        | Повлатни угљени слој            |                           |
|          |        |          |                 | 5,25        | Глинци и лапорци, ретко пешчари |                           |
|          |        |          |                 | 5,65        | Главни угљени слој              |                           |
|          |        |          |                 | > 10        | Глинци и лапорци, ретко пешчари |                           |
|          |        |          |                 | > 5         | Конгломерати, брече, пешчари    |                           |
|          |        | Палеоген | Олигоцен?       |             | > 50                            | Андезити, вулканокластити |

Слика 2.9. Шематски литолошки стуб лежишта Прогорелица (према Бабовић, 1988 допуњено)

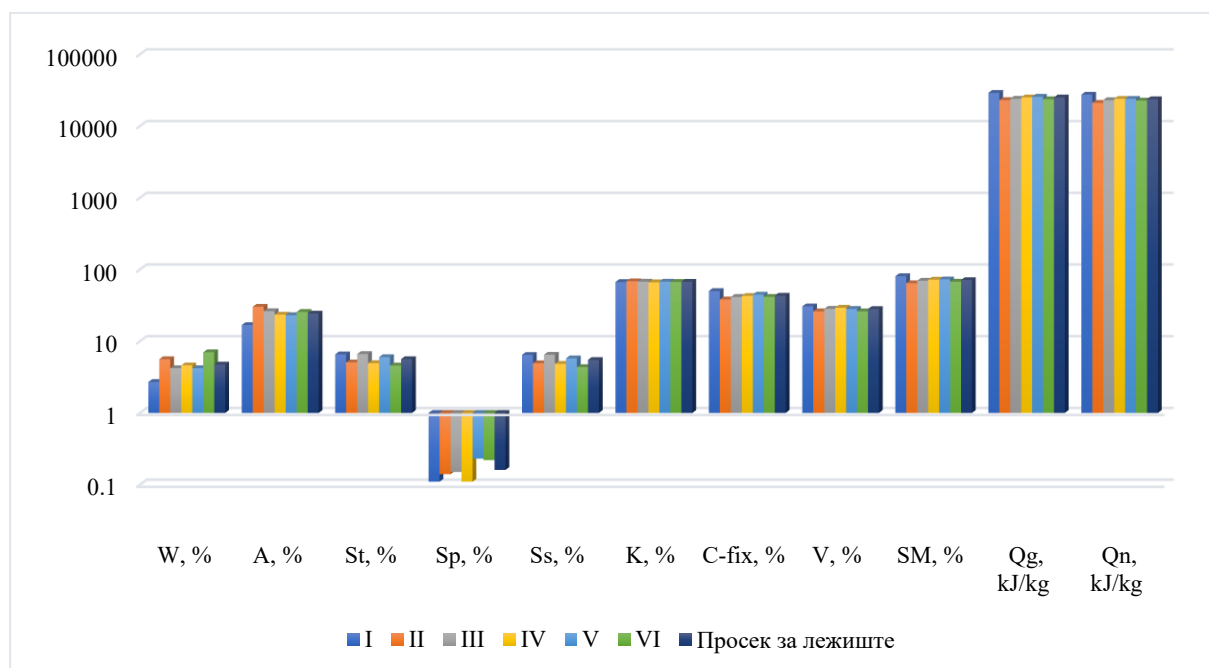
### 2.4.4. Квалитет угља

#### Јарандо

Угљени слојеви лежишта Јарандо одликују се ниским садржајем воде који варира од 2,70 до 7,00% (просечно 4,72%; табела 2.1; слика 2.10) и умереним садржајем пепела (16,76-30,18%, просечно 24,20%), високим садржајем сумпора (4,57-6,61%, просечно 5,62) и вишим садржајем испарљивих материја (26,04-30,57%, просечно 28,06%). Доња топлота сагоревања на укупну влагу креће се од 21.039 до 27.356 kJ/kg, просечно 23.617 kJ/kg. Анализа квалитета угља по слојевима показује да угаљ I угљеног слоја има најбољи квалитет, док угаљ II угљеног слоја има најнижу просечну доњу топлоту сагоревања (21.039 kJ/kg) и највиши садржај пепела (30,18%). Највиши садржај воде констатован је у угљу VI угљеног слоја (7,00%), док угаљ III угљеног слоја има највиши садржај сумпора и то сагорљивог сумпора (Лојаница, 2013).

Табела 2.1. Средње вредности параметара техничке анализе угља по слојевима лежишта Јарандо (према Лојаница, 2013)

| Параметар                            | Угљени слој |        |        |        |        |        | Просек за лежиште |
|--------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------|
|                                      | I           | II     | III    | IV     | V      | VI     |                   |
| Влага (W, %)                         | 2,70        | 5,60   | 4,20   | 4,60   | 4,20   | 7,00   | <b>4,72</b>       |
| Пепео (A, %)                         | 16,76       | 30,18  | 26,22  | 23,43  | 23,05  | 25,53  | <b>24,20</b>      |
| Сумпор укупан (St, %)                | 6,54        | 5,06   | 6,61   | 4,94   | 5,99   | 4,57   | <b>5,62</b>       |
| Сумпор у пепелу (Sp, %)              | 0,11        | 0,14   | 0,15   | 0,11   | 0,23   | 0,22   | <b>0,16</b>       |
| Сумпор сагорљив (Ss, %)              | 6,43        | 4,92   | 6,46   | 4,83   | 5,76   | 4,35   | <b>5,46</b>       |
| Коксни остатак (K, %)                | 66,73       | 68,35  | 67,55  | 66,16  | 67,62  | 66,96  | <b>67,23</b>      |
| Везани угљеник (C-fix, %)            | 49,97       | 38,17  | 41,33  | 42,73  | 44,57  | 41,43  | <b>43,03</b>      |
| Испарљиве материје (V, %)            | 30,57       | 26,05  | 28,25  | 29,24  | 28,18  | 26,04  | <b>28,06</b>      |
| Сагорљиве материје (SM, %)           | 80,54       | 64,22  | 69,58  | 71,97  | 72,75  | 67,47  | <b>71,09</b>      |
| Горња топлота сагоревања (Qg, kJ/kg) | 28.947      | 22.936 | 23.936 | 25.054 | 25.606 | 23.576 | <b>25.009</b>     |
| Доња топлота сагоревања (Qn, kJ/kg)  | 27.356      | 21.039 | 22.910 | 23.902 | 23.902 | 22.592 | <b>23.617</b>     |



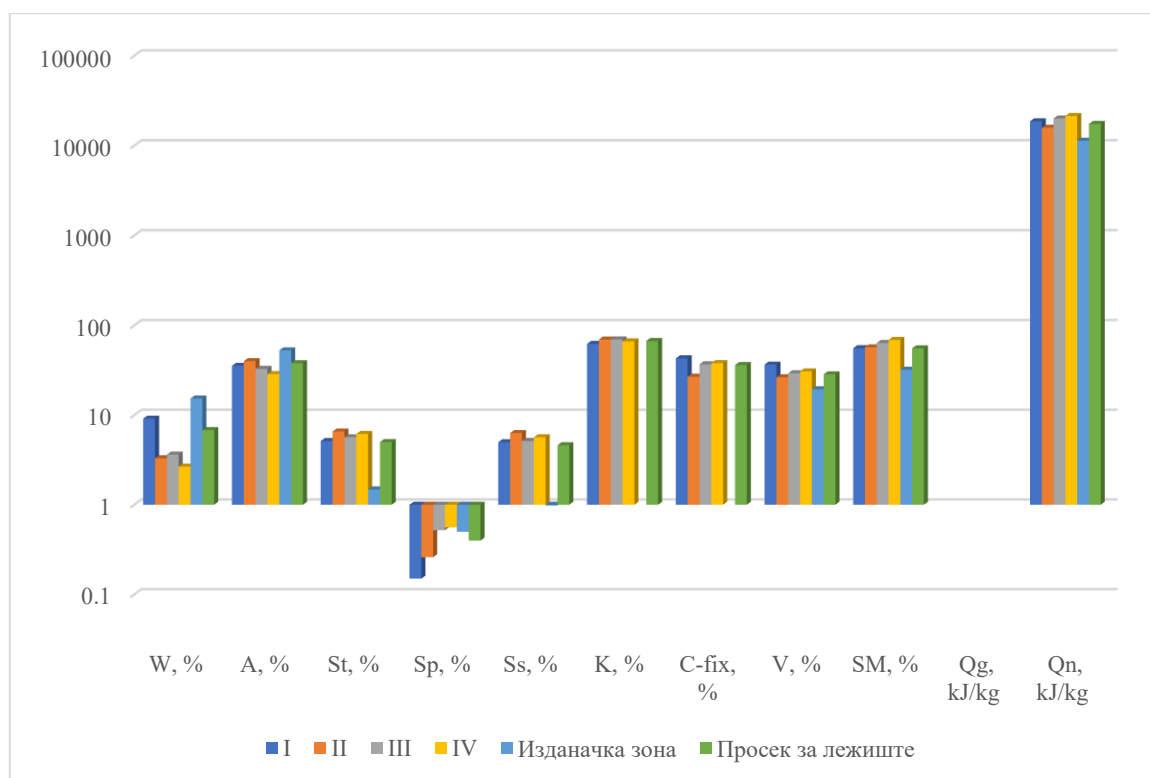
Слика 2.10. Просечне вредности параметара квалитета угља на укупну влагу лежишта Јарандо, приказане по слојевима и за читаво лежиште (према Лојаница, 2013)

## Тадење

Угаљ лежишта Тадење одликује се променљивим садржајем влаге (2,66-15,28%, просечно 6,79%; табела 2.2; слика 2.11) и пепела (28,58-52,66%, просечно 37,84%), високим садржајем сумпора (1,48-6,55%, просечно 4,99%) као и вишим процентом испарљивих материја (19,40-36,50%, просечно 28,43%). Доња топлота сагоревања на укупну влагу креће се од 11.318 до 20.019 kJ/kg, просечно 17.408 kJ/kg (Јанић, 2006). Овакви садржаји упућују на то да је угаљ из лежишта Тадење нешто лошијег квалитета у односу на угаљ из лежишта Јарандо.

Табела 2.2. Средње вредности параметара техничке анализе угља по слојевима лежишта Тадење (према Јанић, 2006)

| Параметар                            | Угљени слој |        |        |        |             | Просек за лежиште |
|--------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|-------------|-------------------|
|                                      | I           | II     | III    | IV     | Издан. зона |                   |
| Влага (W, %)                         | 9,11        | 3,29   | 3,62   | 2,66   | 15,28       | <b>6,79</b>       |
| Пепео (A, %)                         | 35,36       | 39,84  | 32,75  | 28,58  | 52,66       | <b>37,84</b>      |
| Сумпор укупан (St, %)                | 5,13        | 6,55   | 5,65   | 6,15   | 1,48        | <b>4,99</b>       |
| Сумпор у пепелу (Sp, %)              | 0,15        | 0,26   | 0,52   | 0,56   | 0,50        | <b>0,40</b>       |
| Сумпор сагорљив (Ss, %)              | 4,98        | 6,29   | 5,14   | 5,65   | 0,98        | <b>4,61</b>       |
| Коксни остатак (K, %)                | 62,20       | 69,35  | 69,55  | 66,26  | -           | <b>66,84</b>      |
| Везани угљеник (C-fix, %)            | 42,90       | 26,75  | 36,79  | 37,92  | -           | <b>36,09</b>      |
| Испарљиве материје (V, %)            | 36,50       | 26,36  | 29,23  | 30,66  | 19,40       | <b>28,43</b>      |
| Сагорљиве материје (SM, %)           | 55,53       | 56,87  | 63,63  | 68,76  | 32,06       | <b>55,37</b>      |
| Горња топлота сагоревања (Qg, kJ/kg) | -           | -      | -      | -      | -           | -                 |
| Доња топлота сагоревања (Qn, kJ/kg)  | 18.619      | 15.761 | 20.019 | 21.321 | 11.318      | <b>17.408</b>     |



Слика 2.11. Просечне вредности параметара квалитета угља на укупну влагу лежишта Тадење, приказане по слојевима и за читаво лежиште (према Јанић, 2006)

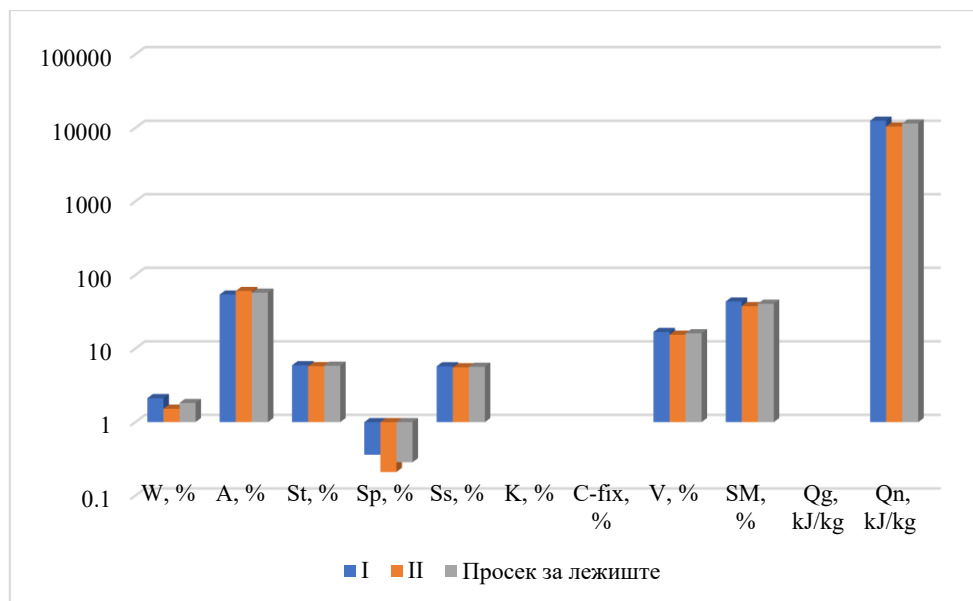
### Прогорелица

Угаљ у Прогореличком лежишту одликује се високим садржајем пепела (табела 2.3; слика 2.12) који је последица високог учешћа глина у равном угљу. У угљоносном

хоризонту издвојене су партије чистог угља као и угљевити глинац чији садржај пепела иде преко 60% (Бабовић, 1988). Садржај пепела у лежишту Прогорелица код оба слоја је јако висок, 54,26 за I слој и 60,74 за II слој. Просечни садржај укупног сумпора износи 5,93% и 5,77% за I и II слој респективно, а сагорљивог сумпора 5,56% и 5,75% за I и II слој респективно. Доња топлота сагоревања је у складу са садржајем пепела и рангом угља и просечно износи 12.539 kJ/kg за I и 10.463 за II слој (Бабовић, 1988, допуњено).

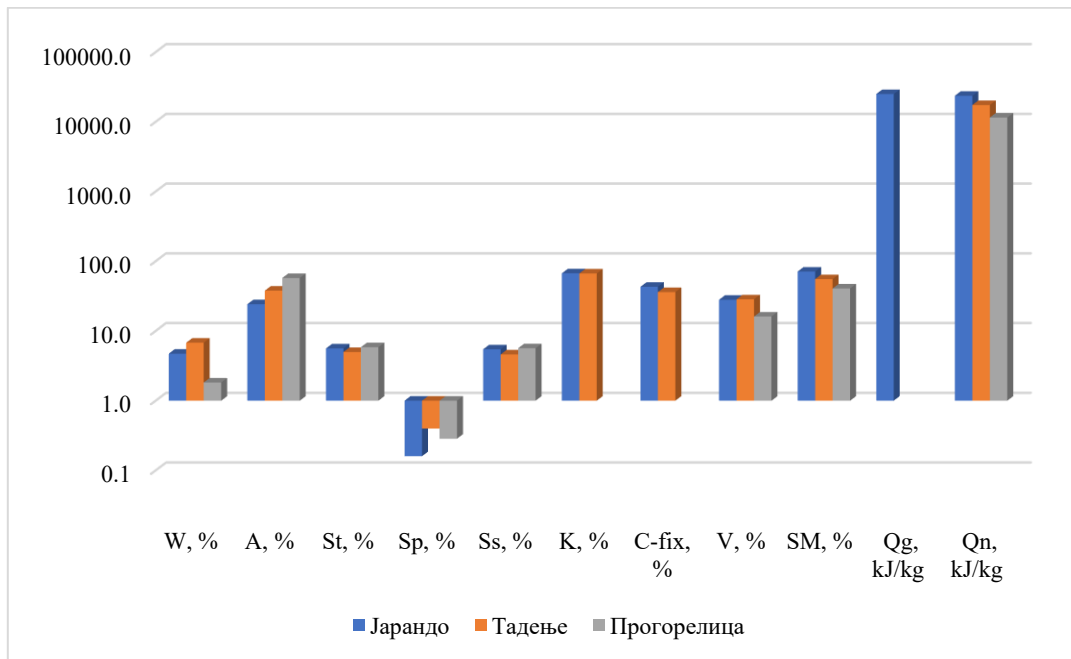
Табела 2.3. Средње вредности параметара техничке анализе угља по слојевима лежишта Прогорелице (Бабовић, 1988)

| Параметар                            | Угљени слој |        | Просек за лежиште |
|--------------------------------------|-------------|--------|-------------------|
|                                      | I           | II     |                   |
| Влага (W, %)                         | 2,12        | 1,52   | <b>1,77</b>       |
| Пепео (A, %)                         | 54,26       | 60,74  | <b>57,96</b>      |
| Сумпор укупан (St, %)                | 5,93        | 5,77   | <b>5,83</b>       |
| Сумпор у пепелу (Sp, %)              | 0,36        | 0,21   | <b>0,28</b>       |
| Сумпор сагорљив (Ss, %)              | 5,75        | 5,56   | <b>5,55</b>       |
| Коксни остатак (K, %)                | -           | -      | -                 |
| Везани угљеник (C-fix, %)            | -           | -      | -                 |
| Испарљиве материје (V, %)            | 16,83       | 15,41  | <b>16,02</b>      |
| Сагорљиве материје (SM, %)           | 43,62       | 37,74  | <b>40,27</b>      |
| Горња топлота сагоревања (Qg, kJ/kg) | -           | -      | -                 |
| Доња топлота сагоревања (Qn, kJ/kg)  | 12.539      | 10.463 | <b>11.351</b>     |



Слика 2.12. Просечне вредности параметара квалитета угља на укупну влагу лежишта Прогорелица, приказане по слојевима и за читаво лежиште (према Бабовић, 1988)

Просечне вредности параметара квалитет угља по лежиштима Ибарског басена (слика 2.13) јасно показују да угаљ из лежишта Јарандо има најбољи квалитет, у Тадењу је нешто нижи, док угаљ из Прогорелице има најнижи квалитет. Због високог садржаја сумпора угаљ Ибарског басена може се користити за сагоревање у топланама и домаћинству уз примену одговарајућих филтета за редукцију емисије SO<sub>x</sub> једињења.



Слика 2.13. Дијаграм просечних вредности параметара квалитета угља Ибарског басена по лежиштима

### **3. ПЕТРОГРАФСКЕ, МИНЕРАЛОШКЕ И ГЕОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ УГЉЕВА – ТЕОРИЈСКИ ДЕО**

У овом поглављу дати су општи појмови и параметри везани за петрологију и геохемију угљева који су коришћени у овој докторској дисертацији. Приказане су дефиниција угља и његова генеза, макроскопске компоненте угља и мацерали као основне органске петрографске јединице. Дат је осврт на методолошке приступе реконструкцији порекла органске супстанце и услова таложења, са посебним освртом на петрографске индексе.

Поред органске компоненте угљева, приказани су и минерали, са освртом на њихово порекло и њихову улогу у везивању макро- и микроелемената. Разматрани су елементи-индикатори који се користе за тумачење услова формирања лежишта, као и минерални носиоци појединих елемената. Такође су представљене најзначајније класе органских једињења које су од значаја за органско-геохемијска истраживања и интерпретацију депозиционе средине.

#### **3.1. Угаљ, дефиниција, постанак и подела**

Угаљ је органогено – седиментна стена која има способност да гори, и заједно са нафтом и земним гасом припада групи фосилних горива. Настаје у слатководним и приобалским мочварним срединама као продукт акумулације виших, ређе нижих копнених биљака, и ретко фито- и зоо- планктона (Taylor et al., 1998; Thomas, 2013; Животић, 2018). Тако наталожена органска супстанца формира мекан и растресит седимент – тресет. Тресет касније бива изложен тоњењу услед таложења нових седимената изнад њега услед чега он доспева на дубине и од по неколико километара од површине терена. На тим дубинама, под утицајем повишених температура и притисака, током дугог геолошког времена (од више милиона до стотина милиона година), одвијају се сложени физичко-хемијски процеси који доводе до трансформације тресета у угаљ (Taylor et al., 1998; Dai et al., 2020).

Угаљ се састоји се од органског и неорганског дела – минералних примеса чије учешће не прелази 50% и гасова. Састав и садржај органске супстанце (геохемијски састав) у угљу варира у широком опсегу, и зависе од степена зрелости - ранга угља, врсте прекурсорског материјала и услова таложења у тресетној мочвари (pH, Eh). Органску супстанцу изграђују кероген и битумен (Виторовић, Јованчићевић, 2005). Садржај органске супстанце у угљу се изражава преко садржаја укупног органског угљеника ТОС (Suárez-Ruiz, Crelling, 2008; Speight, 2015). Сагоревањем угља ослобађа се топлотна енергија, водена пара, угљен-диоксид и други гасови, несагорљиви део – минерали заостају у облику пепела.

Својства угља одређују се на основу три основна параметра: ранга, порекла органске супстанце и класе угља (ECE-UN, 1998; Taylor et al., 1998; ISO 11760, 2005; Dai et al., 2020). Ранг угља представља степен карбонификације који је биљни материјал претрпео током геолошког времена под утицајем температуре и притиска. Према рангу угља разликују се мрки, камени угљеве и антрацит (табела 3.1). Порекло органске супстанце представља врсту биљног материјала од којег је настао тресет, а потом угаљ, као и сам степен њиховог разлагања на и при површини терена. Класа угља дефинише степен чистоће органске супстанце у односу на присуство минералних примеса.

Код угљева се издвајају макроскопске и микроскопски препознатљиве компоненте.

Табела 3.1. Класификација угљева (према ИССР, 1963, 1971, 1975; Пантић, Николић, 1973; из Животић, 2018)

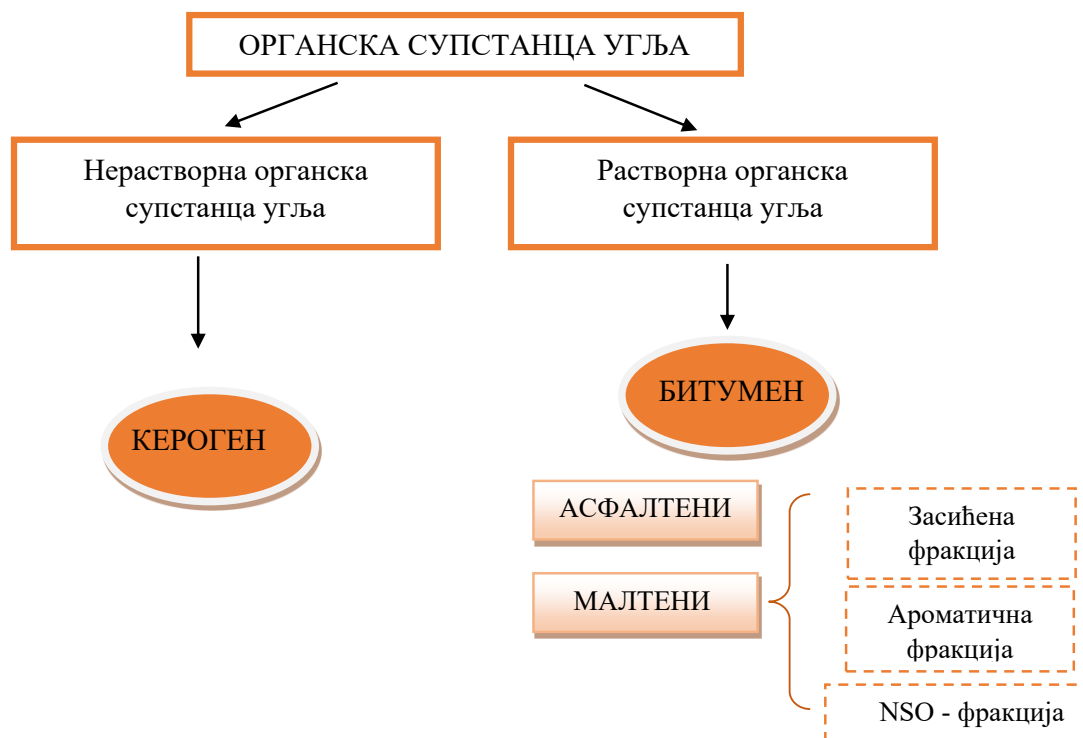
| ПОРЕКЛО ОРГАНСКЕ СУПСТАНЦЕ             |                           | СТЕПЕН ЗРЕЛОСТИ УГЉА                      | КЛАСА УГЉА                                      | НАМЕНА                   |
|--|---------------------------|---|---|--------------------------|
| Тип-генетска класификација             |                           | Ранг – степен карбонификације             | Квалитет  | Технолошка класификација |
| Угљеви настали од виших биљака         | Хумусни угљеви            | Мрки угљеви (%R <sub>r</sub> 0,26-0,50)   | Угаљ високог квалитета (A <sup>db</sup> < 10%)  | Коксни                   |
|  | Липтобиолитски угљеви     | Камени угљеви (%R <sub>r</sub> 0,51-2,00) | Угаљ средњег квалитета (A <sup>db</sup> 10-20%) | Полукоксни               |
| Угљеви настали од виших и нижих биљака | Хумусно-сапропелни угљеви | Антрацити (%R <sub>r</sub> 2,01-6,00)     | Угаљ ниског квалитета (A <sup>db</sup> 20-30%)  | Гасни                    |
| Угљеви настали од нижих биљака         | Сапропелни                |   | Врло неквалитетан угаљ (A <sup>db</sup> 30-50%) | Енергетски               |

Легенда: %R<sub>r</sub> – степен рефлексије угљева; A<sup>db</sup> – садржај пепела без влаге

### 3.1.1. Органска супстанца угљева

Органску супстанцу тресета, која се налази на стадијуму дијагенезе изграђују хумусне материје (хумин и хуминске- и фулво-киселине) и одређена количина битумена тзв. наслеђени битумен (Tissot, Welte, 1984; Виторовић, Јованчићевић, 2005; слика 3.1). Наслеђени битумен чине мање молекулске масе (геомономери), који представљају производе бактеријске деградације биополимера, а који нису уграђени у хумусне материје и кероген. Са напредовањем процеса карбонификације, у фази касне дијагенезе, услед повишених притисака и температура долази до полимеризације, кондензације и ароматизације неразрађених биополимера и производа њихове делимичне бактеријске деградације (олигомера и мономера), што доводи до формирања керогена. Истовремено се повећава и удео битумена термогеног порекла. Камени угљеви и антрацити садрже смешу наслеђеног и накнадно насталог (термогено) битумена, која се означава као укупни битумен, будући да се у тој смеси ова два типа више не могу поуздано разликовати (Стојановић, 2017). Током катагенезе долази до промене у саставу битумена.

**Битумен** представља комплексну смешу великог броја различитих органских једињења која су растворна у органским растварачима. У угљевима, уљним шејловима и седиментима може јавити као слободни или везани битумен. Слободни битумен је део органске супстанце који се након уситњавања и спрашивања узорка може екстраховати органским растварачима. Везани битумен представља органску компоненту заробљену у минералној материји у угљу и може да се издвоји тек након разарања минералних компонената у различитим киселинама (Стојановић, 2017; Животић, 2018). Битумен се састоји се од две фракције: малтенске и асфалтенске.



Слика 3.1. Шематски приказ расподеле органске супстанце угља (према Виторовић, Јованчићевић, 2005; допуњено)

**Асфалтени** представљају најзаступљенију фракцију у битуменима лигнита, а њихов садржај се смањује са повећањем зрелости угља. То су поларна једињења велике молекулске масе, која су богата хетероатомима (N, S и O; Стојановић, 2017). Асфалтени су пратиоци NSO-једињења која настају у току ране дијагенезе. У фази касне дијагенезе могу се инкорпорирати у макромолекулску структуру керогена или могу остати у наслеђеном битумену. Током термичких промена у катагенези могу се деградовати у једињења мање молекулске масе која чине малтенску фракцију и гасовите производе. Главни производ крековања асфалтена, као и керогена у фази метагенезе је гас.

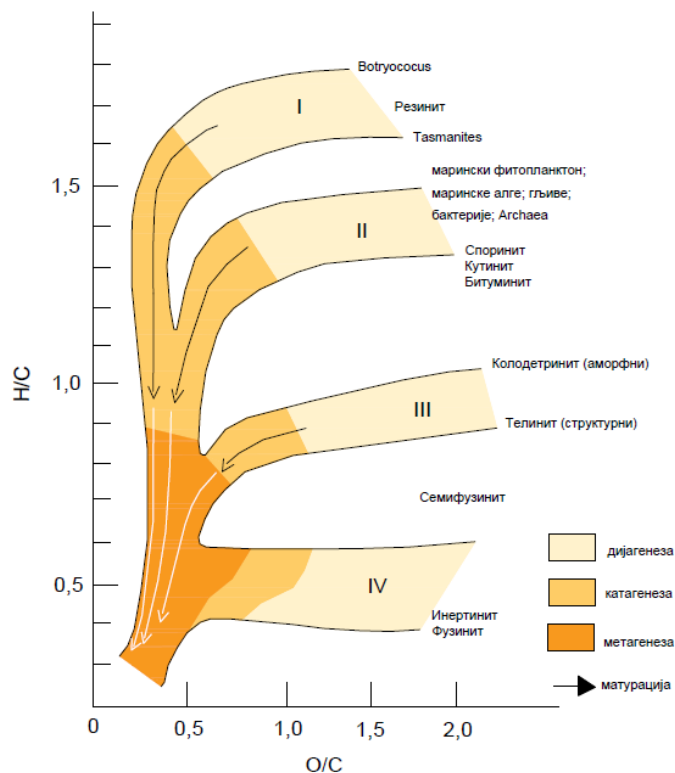
**Малтенска фракција** битумена састоји се одзасићене, ароматичне и фракције поларних једињења или NSO-фракције (Виторовић, Јованчићевић, 2005; слика 3.1). После таложења асфалтена, малтенска фракција се даље раздваја хроматографским методама. применом растварача или смеша растварача различите поларности Даљом применом инструменталних хроматографских метода врши се анализа сваке од три фракције појединачно. У досадашњим истраживањима ајчешће су проучавани молекулски биомаркери из засићене и ароматичне фракције.

**Кероген** представља нерастворну органску супстанцу угља и седимената, сачињен је од великог броја органских једињења која су нерастворна и у органском и неорганском растварачу. Настаје полимеризацијом, поликондензацијом и ароматизацијом геомономера и очуваних макромолекуларних фрагмената који воде порекло од липида, протеина и угљених хидрата флоре и фауне. На основу порекла органске супстанце и могућности продукције течних и гасовитих угљо водоника издвојена су четири типа керогена (Ерцеговац, 2002; Стојановић, 2017):

- Кероген типа I (сапропелни тип). Углавном је алгалног порекла (сапропелна прекурсорска материја: алге, протозое и планктон) и пиролизом даје највећи принос течних угљоводоника у односу на остале типове керогена.
- Кероген типа II (прелазни - угљевито-сапропелни тип). Води порекло делом од остатака копнених биљака, а делом од фито- и зоо-планктона; термичким разлагањем даје већу количину течних угљоводоника и мање количине гаса.
- Кероген типа III (угљевити тип). Потиче од копнених биљака богатих целулозом и лигнином, са ниским садржајем липида; термичким разлагањем углавном генерише гас и врло мале количине течних угљоводоника.
- Кероген типа IV који изграђује фузен тј. полициклични ароматични угљоводоници који настају аеробном деградацијом органске супстанце и немају могућност продуковања течних угљоводоника.

Тип и квалитет керогена одређују се из атомских односа H/C и O/C који се представљају на ван Кревеленовом дијаграму (слика 3.2). Однос H/C се користи за процену водоничног потенцијала керогена у фази дијагенезе. Уколико је вредност овог односа већа од 0,5 то указује на органску супстанцу која може да генерише нафту у одговарајућим повољним температурно-баричним условима (Ерцеговац, 2002). Вредност мања од 0,5 указује да се кероген у каснијим фазама еволуције трансформише у гас. Виши садржај водоника у керогену најчешће указује на веће учешће липида, а ниже вредности упућују на присуство копнених биљака. Уколико је атомски однос O/C виши то значи да органска материја потиче од копнених биљака. Незрели кероген има више концентрације кисеоника, а његова концентрација опада са порастом матурације (Ерцеговац, 2002).

Детаљнија карактеризација керогена може се вршити преко атомских односа S/C и N/C. Учешће сумпора и азота је знатно ниже од садржаја угљеника, водоника и кисеоника. Однос S/C зависи од порекла органске супстанце и услова седиментације, и варира код различитих типова керогена. Утврђено је да се однос S/C смањује са повећањем степена матурације (Durand, Monin, 1980). Садржај азота у керогену је углавном низак, и зависи од порекла органске материје, степена термичке еволуције и услова седиментације органске супстанце. Копнене биљке, због ниског садржаја протеина, карактерише виши атомски C/N однос (Meyers, Ishiwatari, 1993). Алге, гљиве и бактерије су богате протеинима и одликују се нижим C/N односом (Ерцеговац, 2002; Bechtel et al., 2007; Havelcova et al., 2015). Бракичне средине се генерално карактеришу нижим односом  $C_{org}/N_{org}$  од морских средина, али и то може да варира у зависности од извора органске материје. У раној дијагенези азот се делимично ослобађа из органских једињења, а са порастом матурације долази до његовог даљег смањења у структури керогена.



Слика 3.2. ван Кревеленов дијаграм типова керогена (према Walters, 2006)

### 3.1.2. Макроскопске компоненте угља

Литотип је макроскопски препознатљив састаојак угља, који може да представља комбинацију једне, две или све три групе мацерала (Taylor et al., 1998; ICCP, 1963, 1971, 1975, 1993). Литотипови имају различиту боју, огреб, сјај, структурно-текстурне карактеристике, мацерални и хемијски састав. Литотипови и њихови варијетети могу се схватити као угљене фације<sup>1</sup>. Разликујемо литотипове мрких и камених угљева. Јединствена класификација литотипова мрких угљева до данас није развијена. У употреби је она од стране Међународног комитета за петрологију угља и органску петрологију (ICCP, 1993) и аустралијских истраживача (George, 1975, из Thomas, 2013; Holdgate et al., 1995). Литотипови камених угљева дефинисани су од стране Међународног комитета за петрологију угља и органску петрологију (ICCP, 1971; Taylor et al., 1998).

Код мрких угљева издвајају се (ICCP, 1993; Taylor et al., 1998):

- **Барски литотип** изграђен је од хомогеног хумусног детритуса са остацима биљака – лишћем, спорама, поленом, смолама и восковима који су инкорпорирани у детритус. Деле се на *тракасте* и *нетракасте*.
- **Ксилитни литотип** показује добро очувану дрвенасту структуру, и карактерише се присуством гелифицираног биљног ткива, богатог целулозом. Разликује се

<sup>1</sup> Термин угљена фација (Stach et al., 1975) односи се на генетски тип органске супстанце, чије порекло зависи од услова средине образовања у тресетној мочвари. Угљена фација одређена је садржајем мацерала и минерала у угљу, геохемијским карактеристикама (које у мањој или већој мери зависе од ранга угља) као и од текстурних особености угља.

више типова овог литотипа: *мумифицирани ксилит, тракасти ксилит, структурни ксилит и доплеритски ксилит.*

- **Фузенизирани литотип** настаје у условима јаке оксидације најчешће ксилитног литотипа или услед шумских пожара.
- **Земљасти литотип** изграђују ситни фрагменти органске супстанце нижих биљака, тј. распаднути остаци целулозе, и др. резистентних делова биљака који су помешани са минералном материјом.
- **Доплеритски угаљ**, често је присутан код сјајних мрких угљева у виду прослојака и сочива, угалвном унутар барског, ређе ксилитног литотипа.

Код камених угљева издвајају се (ИССР, 1971; Taylor et al., 1998):

- **Витрен** води порекло од ксилитног литотипа мрких угљева.
- **Кларен** настаје у процесу карбонификације барског литотипа, нарочито тракастог. Витрен и делом кларен представљају сјајне компоненте угљева.
- **Дурен** представља мат састојак угљене масе.
- **Фузен** је јако сјајан састојак који се јавља у виду јако танких прослојака и сочива унутар угљеног слоја.

### **3.1.3. Микроскопске компоненте угља - мацерали**

Микроскопски посматрано у саставу угљева учествују мацерали и минералне супстанце.

Мацерали представљају основну компоненту у угљу, при чему се у ширем смислу мацерал може схватити као аналог минералу устенама (ИССР, 1963; Taylor et al., 1998). Мацерали су у суштини карбонификовани осаци биљних ткива или супстанци које потичу од биљака, а које су биле присутне током формирања тресета угљева (ИССР, 1971). Стварање мацерала у тресетишту зависи од више фактора, првенствено од биљне заједнице, потом од типа екосистема, климатских и седиментолошких услова (Taylor et al., 1998). Мацерали су према својим сличним карактеристикама сврстани у групе и подгрупе, типове и подтипове (табеле 3.2, 3.3).

Табела 3.2. Основни мацерали у оквиру хуминитске/витринитске групе мацерала (ICCP 1998; Sýkorová et al., 2005)

| МРКИ УГЉЕВИ    |                   |              |                                |                         | КАМЕНИ УГЉЕВИ  |                   |               |                         |
|----------------|-------------------|--------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------|---------------|-------------------------|
| Група мацерала | Подгрупа мацерала | Мацерал      | Тип мацерала                   | Варијетет               | Група мацерала | Подгрупа мацерала | Мацерал       | Варијетет               |
| ХУМИНИТ        | Телохуминит       | Текстинит    |                                | А (тамни)<br>Б (светли) | ВИТРИНИТ       | Теловитринит      | Телинит       |                         |
|                |                   | Улминит      |                                | А (тамни)<br>Б (светли) |                |                   | Колотелинит   | А (тамни)<br>Б (светли) |
|                | Детрохуминит      | Атринит      |                                |                         |                | Детровитринит     | Витродетринит |                         |
|                |                   | Денсинит     |                                |                         |                |                   | Колодетринит  |                         |
|                | Гелохуминит       | Корпохуминит | Флобафинит<br>Псеудифлобафинит |                         |                | Геловитринит      | Корпогелинит  |                         |
|                |                   | Гелинит      | Левигелинит<br>Поригелинит     |                         |                |                   | Гелинит       |                         |

Табела 3.3. Основни мацерали у оквиру липтинитске и инертинитске групе мацерала (Pickel, et al., 2017; ICCP, 2001)

| Мрки и камени угљеви |               |                |                |
|----------------------|---------------|----------------|----------------|
| Група мацерала       | Мацерал       | Група мацерала | Мацерал        |
| ЛИПТИНИТИ            | Споринит      | ИНЕРТИНИТИ     | Фузинит        |
|                      | Кутинит       |                | Семифузинит    |
|                      | Резинит       |                | Фунгинит       |
|                      | Суберинит     |                | Секретинит     |
|                      | Алгинит       |                | Макринит       |
|                      | Липтодетринит |                | Микринит       |
|                      | Битуминит     |                | Инертодетринит |
|                      | Хлорофилинит  |                |                |
|                      | Ексудатинит   |                |                |

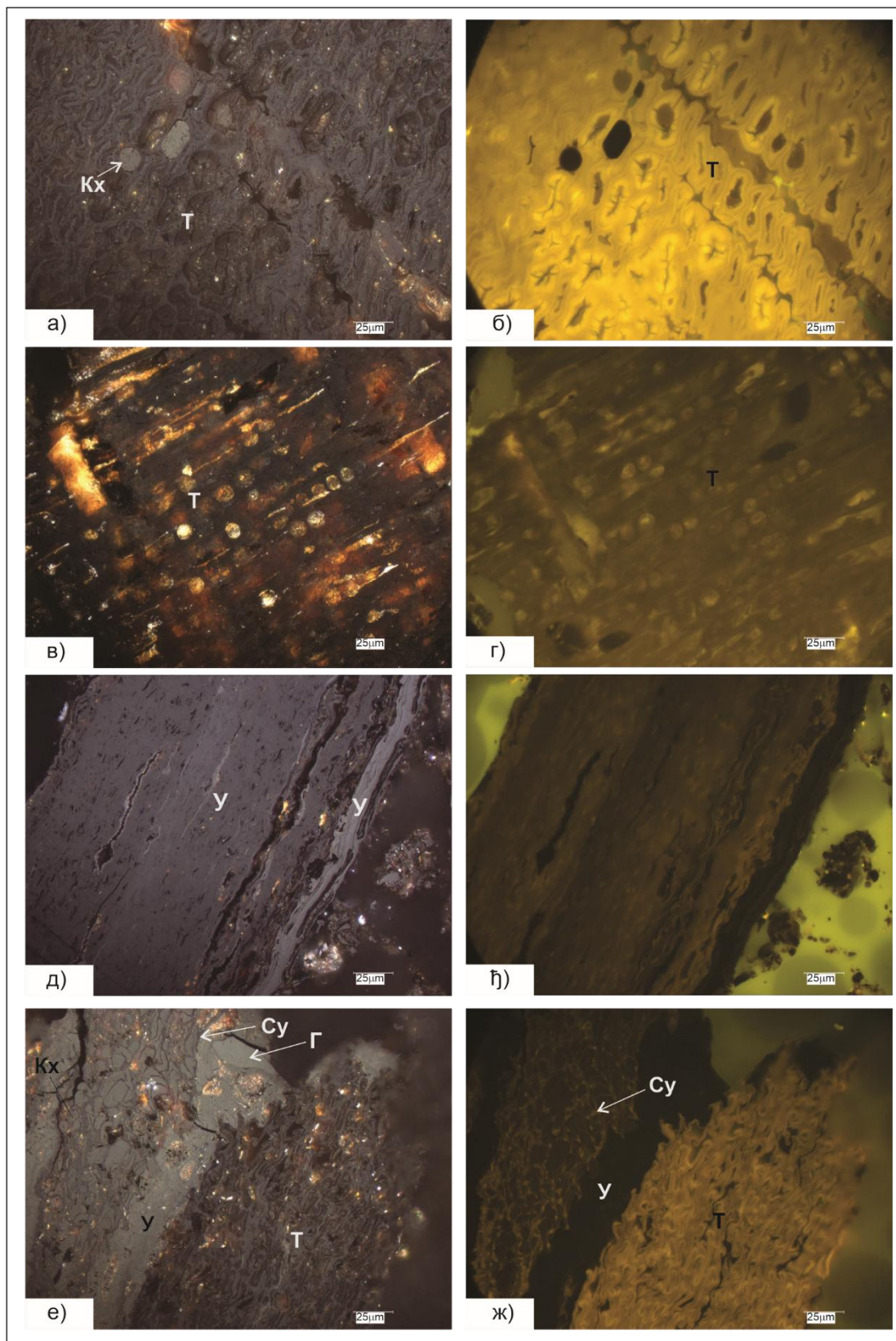
### 3.1.3.1. Група хуминита/витринита

Хуминитски/витринитски мацерали воде порекло највећим делом од хумусних материја, односно хуминских киселина. Мацерали ове групе су носиоци највеће количине угљеника и основних својстава угљева (Taylor et al., 1998; ICCP, 1998; Sykороva et al., 2005). У нормалној светлости ови мацерали су сиве боје (од светло до тамно сиве), а у ултраљубичастој светлости они обично не флуоресцирају. Флуоресценција, односно интезитет и боја су променљиви и зависе од ранга угља и степена деградација, хумификације органске супстанце (Sykороva et al., 2005). По правилу су мацерали из групе витринита оптички изотропни, осим ако у њима нису присутни остаци целулозе, када се јавља анизотропија. За разлику од липтинита витринити у одбијеној светлости имају већу рефлексију, а мању у односу на инертините, и у односу на обе ове групе хуминити имају релативно висок садржај кисеоника (Taylor et al., 1998).

**Телинит и колотелинит.** Телинит и колотелинит камених угљева (слике 3.6 и 3.7) настају из добро очуваних хумифицираних ткива (ICCP, 1998; Taylor et al., 1998), који се налазе у тресету и меким мрким угљевима, тј. из текстинита и улминита (слике 3.3, 3.4, 3.5) код којих постоји разлика у степену гелификације. У микроскопу телинит се распознаје јер има очувану структуру, за разлику од колотелинита који нема очувану структуру биљака. Ранг угља, тј. степен зрелости витинита одређује се мерењем рефлексије на светлом подтипу колотелинита (колотелинит Б).

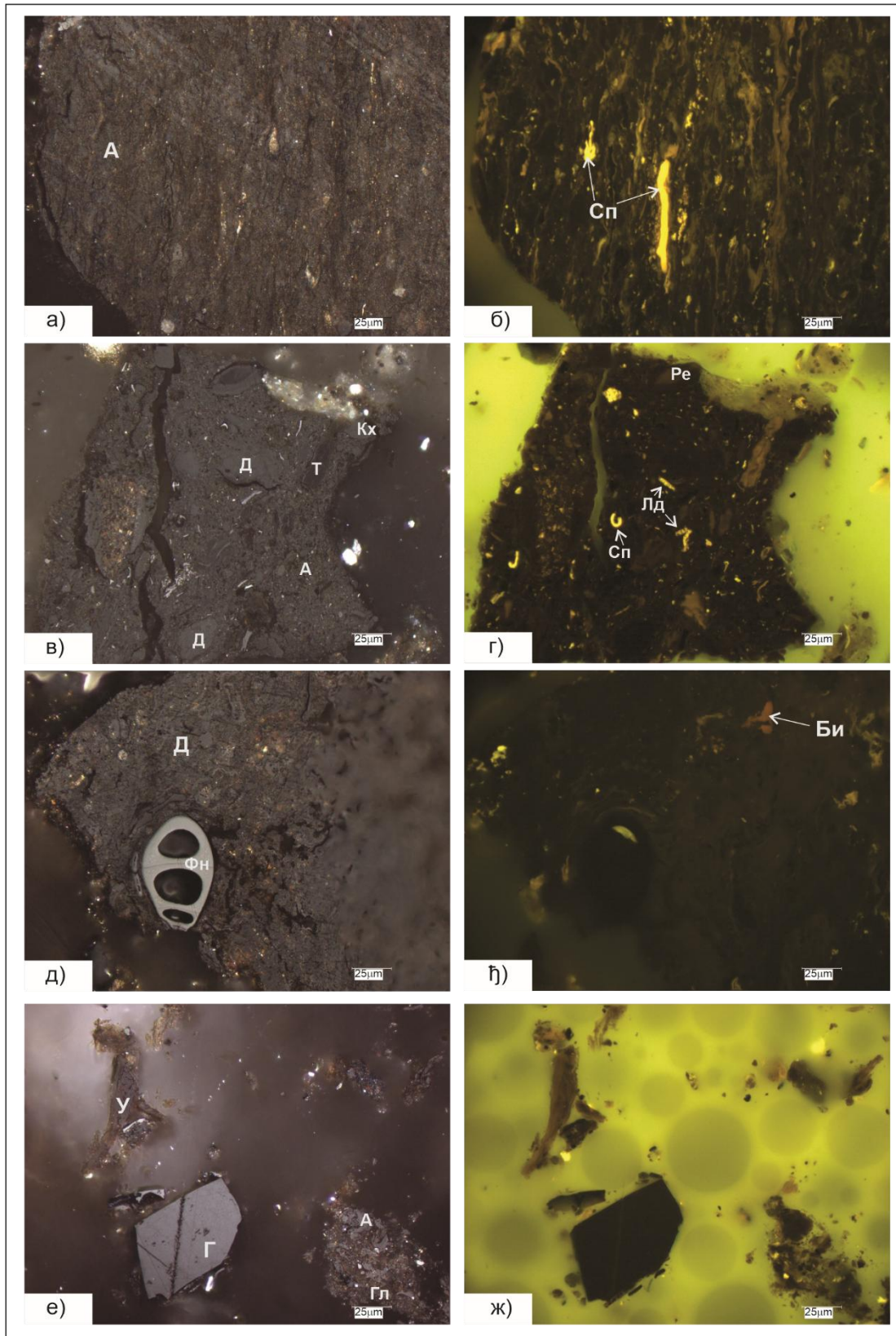
**Колодетринит, витродетринит.** Колодетринит представља мешавину финих честица витринита, чија величина не прелази 10  $\mu\text{m}$ , и аморфне витринитске масе (ICCP, 1998; Taylor et al., 1998; слике 3.6, 3.7) са фрагментима и/или мацералима липтинитске и инертинитске групе. Јавља се у виду компактне или прошаране витринитске масе и везује остале састојке угља (садржи и мацерале осталих група, као и субмикроскопске остатке неорганске материје) Колодетринит води порекло од атринита и денсинита мрких угљева (слике 3.4, 3.5). Витродетринит се обично јавља у виду мањих фрагмената витринита који су детритусног порекла и могу бити различитог облика (слика 3.7). Витродетринит је обично оивичен материјалом који није витринит (липтинити, инертинити, минералима глина, карбоната и др.) који се одликује нижом рефлексијом.

**Корпогелинит, гелинит.** Корпогелинит је хомогене је грађе, обично се јавља у неправилним формама, а може запуњавати и ћелијске структуре. Тип корпогелинита који је представљен хомогеним телима која запуњују ћелијске просторе води порекло од танина, и корпохуминита (слике 3.3), подтип мацерала флобафинит. Тип корпогелинита који се јавља у виду хомогених овалних тела код којих је хумусни гел накнадно запунио ћелијске просторе назива се псеудофлобафинит (ICCP, 1998; Taylor et al., 1998). Гелинит се може јавити у виду потпуно хомогеног и колоидног гела, при чему може бити различитих облика и величина (слике 3.3, 3.4 и 3.5), и ипсуњава празне просторе у угљу. Приликом миграције колоидних хумусних раствора у шупљине и пукотине на стадијуму тресета и мрких угљева долази до гелификације и стварања гела, где даљи процеси карбонификације доводе до очвршћавања гела и стварања гелинита (ICCP, 1998; Taylor et al., 1998).



Слика 3.3. Пример изгледа мацерала групе хуминита мрких угљева Србије из различитих лежишта. Микрофотографије у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, ж) одбијеној светлости.

Легенда: Т – текстинит, У – улминит, Кх – корпохуминит, Г – гелинит, Су – суберинит



Слика 3.4. Пример изгледа мацерала мрких угљева Србије из различитих лежишта. Микрофотографије у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, љ, ж) одбијеној светлости.

Легенда: Т – текстинит, У – улминит, А – атринит, Д – денсинит, Кх – корпохуминит, Г – гелинит, Лд – липтодетринит, Сп – споринит, Рс – резинит, Би – битуминит, Фн – фунгинит, Гл – глина

### 3.1.3.2. Група липтинита

Мацерали липтинитске групе се најчешће образују од липидних делова биљака (масти, уља, воскови и смоле; Pickel et al., 2017), и имају висок садржај алифатичних једињења (*n*-алкани). Могу настати као и продукт бактеријског разлагања протеина, целулозе, као и других угљоводоника. Тамних су боја, обично тамно браон до црне и одликују се способношћу да флуоресцирају у ултраљубичастој светлости, при чему се ефекат флуоресценције постепено губи са повећањем ранга угља.

**Споринит-Полинит.** Споринит је најчешћи липтинитски мацерал који води порекло од спора и полена копнених биљака. Обично се јавља у појединачним добро очуваним формама (слике 3.4, 3.5, 3.6, 3.7). У састав овог мацерала улази спорополенин који подразумева постојане нерастворне материје које се састоје од оксидисаних полимера као теноида и каротеноидних етара (Taylor et al., 1998; Животић, 2018).

**Кутинит.** Кутинит води порекло од кутикула, које биљке штите од исушивања. Кутинити обично показују ниску рефлексiju која се повећава тек на стадијуму коксних угљева, а на стадијуму антрацита је виша од витринита (Taylor et al., 1998; слика 3.5)

**Резинит и ексудатинит.** Резинит настаје од биљних смола и воскова. Обично се јавља у виду неправилних, јајастих и глобуларних форми (слике 3.4, 3.5, 3.6), као запуна у ћелијским структурама и импрегнација у витринитима. У зависности од порекла материјала од ког су настали резинити се деле на “терпенске резините”, “липидне резините” и “секундарне резините-ексудатинит”. Оштре промене резинита су при рефлексijaма витринита од 0,6 %, а на стадијуму коксних угљева неки резинити имају рефлексiju вишу од рефлексije витринита (Taylor et al., 1998; Pickel et al., 2017).

**Алгинит.** Алгинит води порекло од алги које су богате мастима (Taylor et al., 1998). Алгинит је редак у хумусним угљевима, а чешће се јавља у уљним шејловима и сапропелним угљевима, и одликује се ниском рефлексijом. Алгинит је носилац великих количина сирове нафте, а у зависности од типа алги које изграђују уљне шејлове разликујемо два типа алгинита:

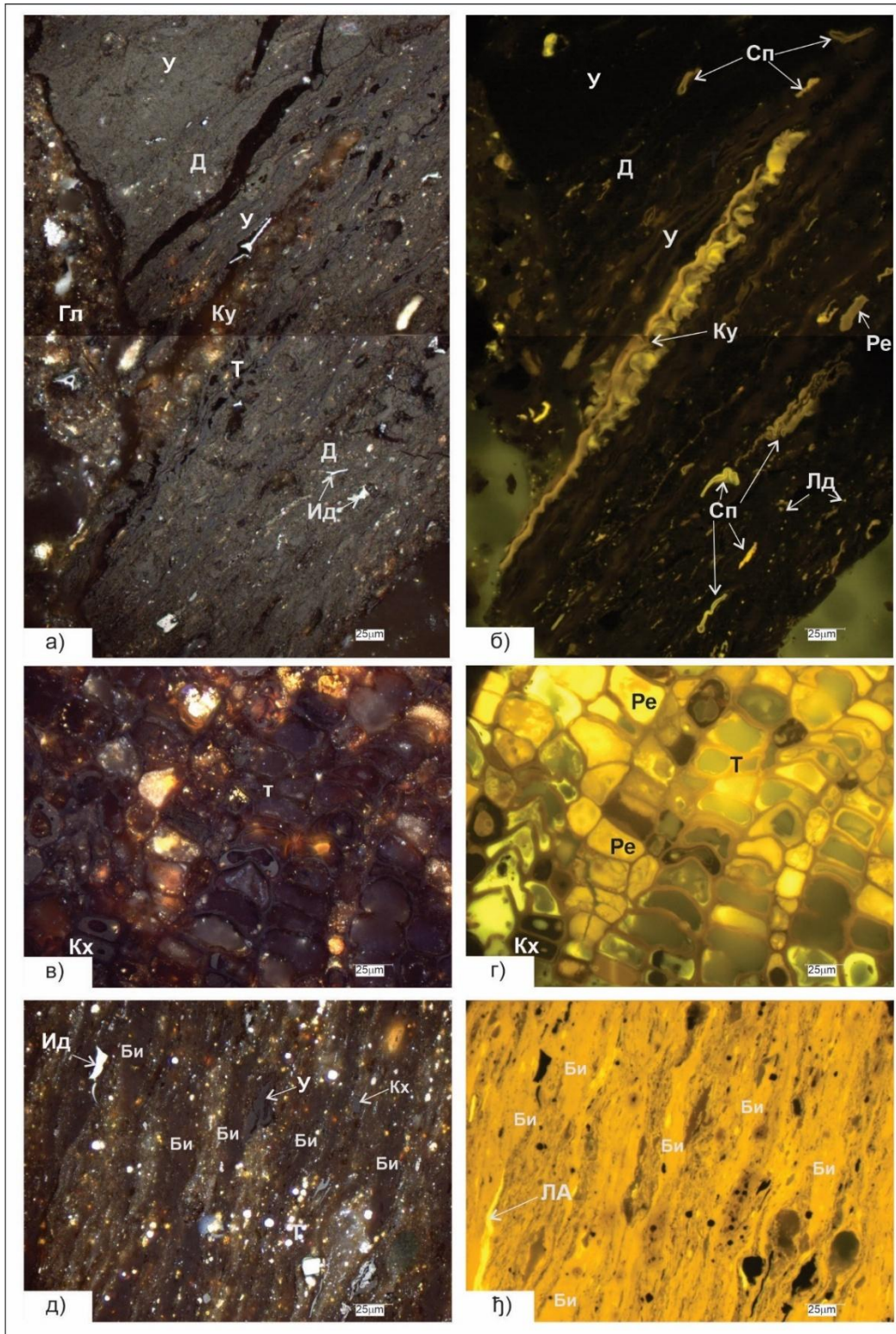
- Телалгинит са очуваном структуром и интензивнијом жутом флуоресценцијом и
- Ламалгинит, који се јавља у виду трака нешто слабије флуоресценције (Taylor et al., 1998; Pickel et al., 2017; слика 3.5).

**Суберинит.** Суберинит настаје од суберинизираних зидова ћелија (слике 3.3, 3.7). Има ниску рефлексiju и интензивну флуоресценцију. Рефлексija му се најпре повећава на стадијуму сјајних мрких угљева, а нешто више на стадијуму камених угљева вишег ранга (Taylor et al., 1998; Pickel et al., 2017).

**Липтодетринит.** Липтодетринит настаје од фрагмената других липтинита, и то углавном од споринита, кутинита и алгинита (Taylor et al., 1998; Pickel et al., 2017; слике 3.4, 3.5, и 3.7). Углавном се јавља као хетерогена зрнаста маса, која је понекад јако збијена. Виши садржај липтодетринита присутан је код липтобиолитских угљева.

**Хлорофилинит.** Хлорофилинит потиче од хлорофила – биљног зеленила. При флуоресценцији има интензивну црвену боју (Pickel et al., 2017). Хлорофилинит је присутан у тресету и мрким угљевима.

**Битуминит.** Битуминит нема неку специфичну форму појављивања. Представља мешавину хумусних материја и битумена који је продукт деградационоих процеса микроорганизама (Pickel et al., 2017; слике 3.4, 3.5). Главни је састојак сапропелних угљева, а у хумусним угљевима је присутан у ниским концентрацијама.



Слика 3.5. Пример изгледа мацерала мрких угљева Србије (а-г) из различитих лежишта и шејлова из Васекс басена УК (д-ђ). Микрофотографије у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, љ, ж) одбијеној светлости.

Легенда: Т – текстинит, У- улминит, Д – денсинит, Кх – корпохуминит, Г – гелинит, Лд – липтодетринит, Сп – споринит, Ре – резинит, Ку – кутинит, ЛА – ламалгинит, Би – битуминит, Ид – инертодетринит, Гл – глина

### 3.1.3.3. Група инертинита

Мацерали инертинитске групе су беле боје и високе рефлексије, не флуоресцирају у ултраљубичастој светлости, и представљају слабо реактивне компоненте угља (ИССР, 2001). Такође за ове мацерале карактеристична је висока рефлексија и незнатна промена током процеса карбонификације. Готово сви мацерали ове групе воде порекло од целулозе и лигнина у процесу фузенизације (изразити утицаји оксидације при таложењу или интезивне хемијске и биохемијске промене у тресетној фази), осим микринита који води порекло од битумија (табела 3.3).

**Фузинит, семифузинит.** Фузинит је мацерал инертинитске групе који показује високу рефлексију и добро очувану ћелијску структуру (слике 3.6, 3.7). Једино зидови ћелија ткива која се одликују високом рефлексијом се могу третирати као фузинит. Ови зидови ћелија су обично тањи него зидови ћелија које одговарају теловитринитима и семифузинитима (ИССР, 2001). У микроскопу фузинит и семифузинит могу се разликовати према, степену рефлексије и сјаности. Фузинит је беле боје, високе сјајности и има високу рефлексију (од 1,5-6 % Rr; ИССР, 2001). Семифузинит је полусјајан и има нижу рефлексију, и у односу на фузинит има слабије очувану биљну структуру (ИССР, 2001; слике 3.6, 3.7).

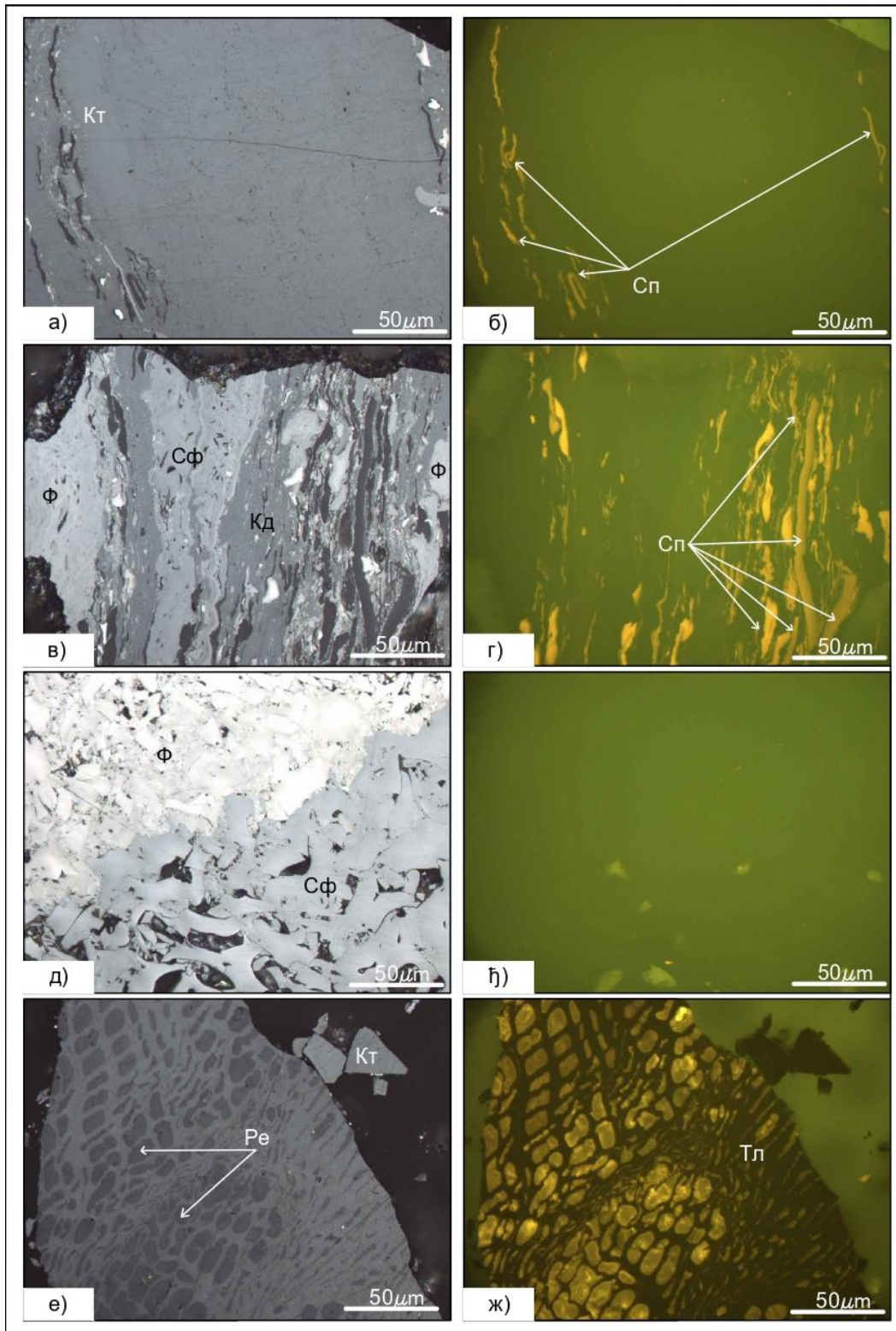
**Фунгинит и секретинит.** Фунгинит води порекло од остатака мицелија гљива, односно примарно „тамних“ органа гљива, као и оксидисалих делова смолних тела (ИССР, 2001; слика 3.4). Одликује се високом рефлексијом, која је нижа од рефлексије фузинита, а виша од рефлексије хуминита и витринита, а која потиче од иницијалног биљног материјала. Углавном се јавља у ниским концентрацијама у угљевима различитог ранга. Секретинит је мацерал обично овалног или издуженог облика, беле боје. Унутра овог зрна могу да се јаве и пукотине исушивања. Настаје од хумусног гела који је формиран унутар ћелија семене папрати које су обогаћене липидима, или као продукт оксидације резинита. Његово присуство најчешће се везује за мрке и камене угљеве карбонске и пермске старости (ИССР, 2001).

**Макринит.** Макринит представља аморфну материју која се образује фузенизацијом и/или оксидацијом гелинита (ИССР, 2001). Обично је беле боје, високе рефлексије и неправилног облика, променљивог хемијског састава. Нешто виши садржај овог мацерала забележен је код камених угљева вишег ранга, док се у мрким угљевима јавља у ниским процентима.

**Микринит.** Микринит је специфичан мацерал инертинитске групе, који се у микроскопу јавља у виду ситних зрна беле боје унутар мацерала из витринитске групе (ИССР, 2001). Представља секундарни мацерал који се јавља на стадијуму пламених камених угљева, који се поклапа са генезом нафте, при чему је првенствено повезан са сапропелним и семи сапропелним фацијама. Насупрот томе микринит се не јавља у тресету, крајње ретко га има код сјајних тврдих мрких угљева, као и код камених угљева ниског ранга (гаснопламени и пламени). Микринит је типичан мацерал сапропелних угљева, док се код хумусних угљева јавља у нижим концентрацијама (Taylor et al., 1998).

**Инертодетринит.** Инертодетринит се јавља у виду ситнијих зрна беле боје, неправилног облика и непрепознатљиве структуре (ИССР, 2001; слика 3.5). Представља специфичан мацерал који води порекло од дезинтегрисаних и преталожених остатака фузинита, семифузинита, фунгинита и макринита, и оптички је сличан мацералима инертинитске групе. Овај мацерал има релативно високу рефлексију која благо расте са степеном карбонификације, али је његова рефлексија увек нижа од рефлексије фузинита.

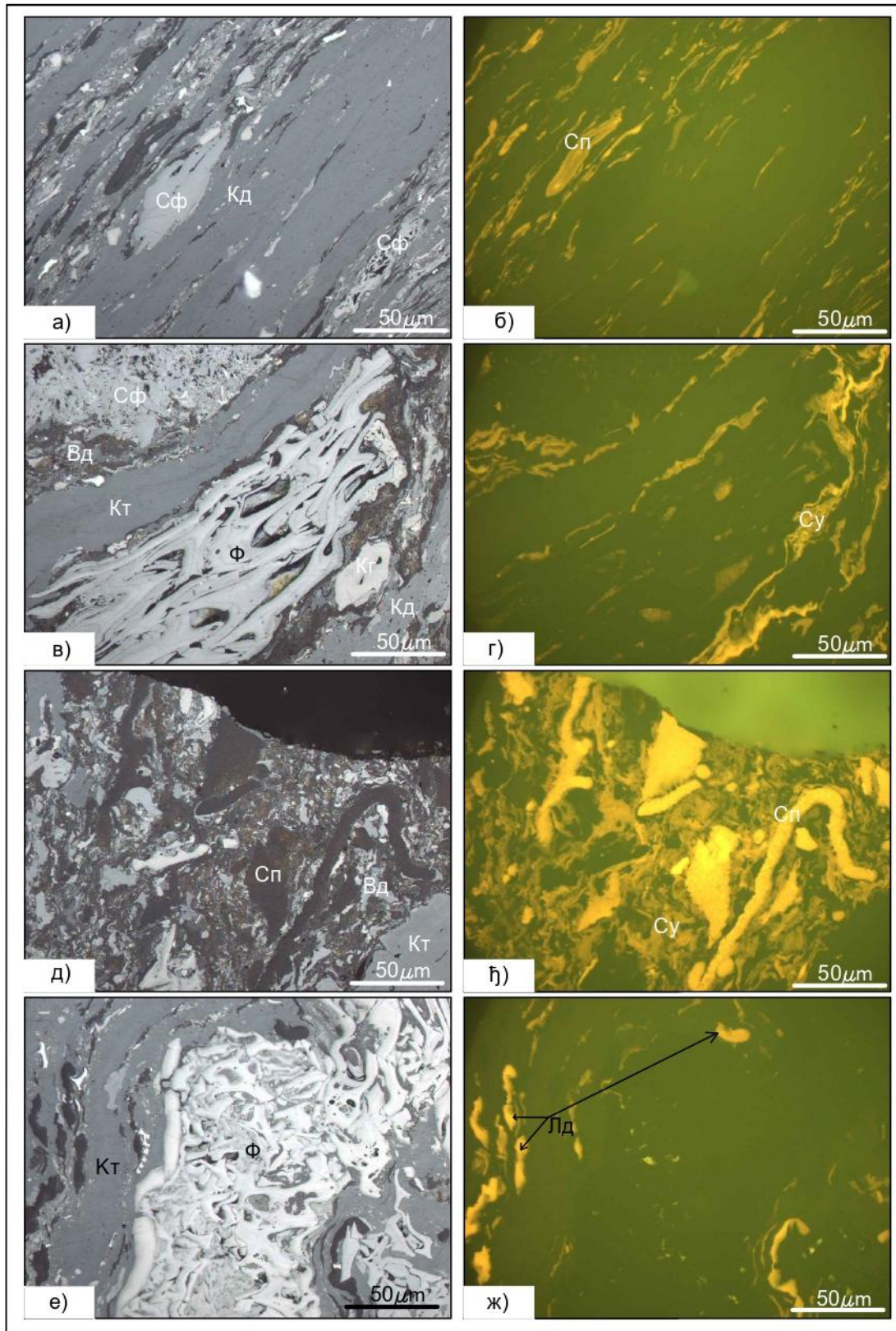
Јавља се у нижим концентрацијама у мрким угљевима, док је у вишим концентрацијама присутан у каменим угљевима Аустралије (Taylor et al., 1998).



Слика 3.6. Пример изгледа мацерала камених угљева Аустралије из различитих лежишта.

Микрофотографије у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, њ, ж) одбијеној светлости.

Легенда: Тл – телинит, Кт – колотелинит, Кд – колодетринит, Сп – споринит, Ре – резинит, Ф – фузинит, Сф – семифузинит



Слика 3.7. Пример изгледа мацерала камених угљева. Аустралије из различитих лежишта. Микрофотографије у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, њ, ж) одбијеној светлости.

Легенда: Кт – колотелинит, Кд – колодетринит, Вд – витродетринит, Лд – липтодетринит, Сп – споринит, Су – суберинит, Ф – фузинит, Сф – семифузинит

### 3.2. Реконструкција порекла и средине таложења органске супстанце на основу резултата петрографске анализе

Анализа мацерала може обезбедити корисне податке у циљу дефинисања порекла и средина таложења органске супстанце. У пракси се показало да су за тумачење генезе и палеоеколошких услова посебно значајни мацерали: телинит, колотелинит, фузинит, семифузинит, алгинит, споринит и инертодетринит (Diessel, 1986; Calder et al., 1991).

Телинит и колотелинит који воде порекло од дрвенастог ткива могу да укажу на присуство дрвенстих биљака и степен биохемијске гелификације који зависи од влажности и бактеријске активности. Њихово присуство повезује се са високим нивоом воденог стуба. Фузинит и семифузинит такође указују на присуство дрвенасте вегетације, али су карактеристични за ниже нивое воде, односно релативно суве услове. Фузинит може бити индикатор пожара (пирофузинит) или бактеријске деградације (деградофузинит) у оксидационим условима (Diessel, 1986, 1992). Поједини аутори не препоручују укључивање фузинита у петрографске индексе јер може бити алохтон и преношен ветром или водом (Calder et al., 1991; Kolcon, Sachsenhofer, 1999). Инертотетринит настаје дезинтеграцијом инертинита, и има исто порекло, при чему се ослобађа при формирању тресета. Мацерали липтинитске групе такође пружају значајне информације о средини таложења органске супстанце. Кутинит, суберинит и резинит указују на акумулацију тресета у мочварним шумама<sup>2</sup>, док споринит и липтотетринит упућују на бујну мочварну вегетацију (нпр. трску). Споринит се може везивати за разне делове мочваре, али највећим делом споринит је транспортован до лимно-телматских<sup>3</sup> или лимничких<sup>4</sup> зона (слика 3.8).

У циљу тумачења генезе угља Дизел (Diessel, 1986, 1992) је увео два петрографска индекса: индекс гелификације (GI – енг. Gelification indeks) и индекс очуваности биљног ткива (TPI – Tissue Preservation Index). Индекс гелификације (GI) одражава постојаност влажних услова; опадање вредности указује на аеробне услове и пораст оксидације, док повећање вредности указује на анаеробне услове тј. влажне услове. Уколико у угљевима преовлађују витринит и макринит то указује на константно влажне услове, ограничено присуство кисеоника и висок ниво воденог стуба. Висока вредност индекса очуваности биљног ткива (TPI) указује на висок степен очуваности биљне структуре која углавном потиче од шумске вегетације, као и на повећан садржај семифузинита и фузинита који настају у условима брзе оксидације. Комбинованим посматрањем ова два индекса могуће је проценити степен разлагања органске материје. Високе вредности TPI (>1) и GI (>1) указује на низак степен аеробног разлагања, док низак TPI (<1) и висок GI (>1) упућују на доминацију анаеробних услова разлагања. У односу на ова два индекса може се анализирати и динамика акумулације органске супстанце: брзо таложење при чему је ниво оксидације сведен на минимум, а прбрза акумулација при минималној оксидацији карактерише се високим вредностима GI и, у већини случајева, TPI, док спора

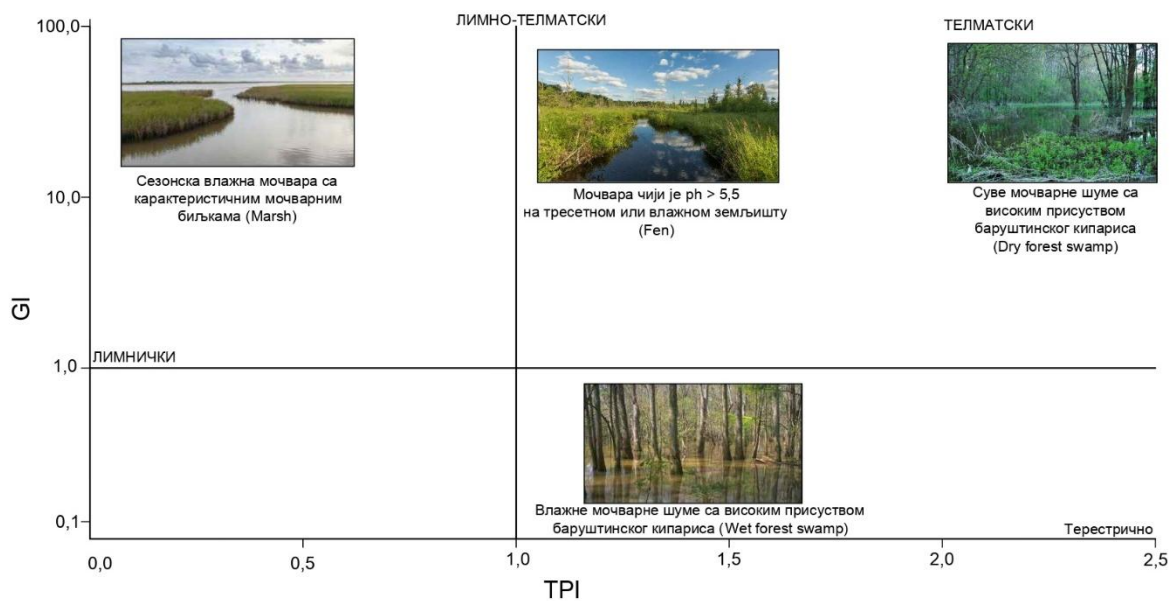
---

<sup>2</sup> Мочварне шуме у преводу од swamp fores које у ствари представљају мочварне шуме са високим присуством баруштинског кипариса. У односу на ниво воде оне се деле на суве (енг. – dry forest swamp) и влажне (енг. – dry forest swamp).

<sup>3</sup> Лимно-телматски у преводу од limnotelmatic што значи прелазна зона између најнижег нивоа воде и границе коренасте вегетације (максимална дубина је до око 2 m).

<sup>4</sup> Лимнички у преводу од limnic што подразумева језерску зону дубоке воде испод границе коренасте вегетације.

акумулација подразумева израженије оксидационе процесе (Diessel, 1986, из Животић, 2018).



Слика 3.8. Дизелов модел за процену различитих средина допознања органске супстанце у зависности од TPI и GI вредности (Diessel 1986, 1992)

Индекси TPI и GI израчунавају се према одређеним формулама (1) и (2) (Diessel, 1986; из Животић, 2018):

$$TPI = \frac{\text{Телинит} + \text{Колотелинит} + \text{Семифузинит} + \text{Фузинит}}{\text{Детровитринит}^5 + \text{Макринит} + \text{Инертодетринит}} \quad (1)$$

$$GI = \frac{\text{Витринит} + \text{Макринит}}{\text{Семифузинит} + \text{Фузинит} + \text{Инертодетринит}} \quad (2)$$

За лакше разумевање израза и термина који се користе а односе се на ниво воденог стуба и порекло нутријената у табели 3.4 су приказана појашњења терминологије која се користи.

Табела 3.4. Приказ израза и термина за различите врсте мочвара (Wheeler, Proctor, 2000, из Митровић, 2018, допуњено).

|    | Термин на енглеском језику | Значење на српском језику | Објашњење  |
|----|----------------------------|---------------------------|--|
| 1. | Telmatic                   | Телматски                 | Зона између најнижег и највишег нивоа воде   |
| 2. | Limnic                     | Лимнички                  | Зона дубоке воде – језерска зона, зона испод коренасте вегетације                                      |
| 3. | Limnotelmatic              | Лимно-телматски           | Прелазна зона – зона између најнижег нивоа воде и коренасте вегетације где је максимална дубина око 2m |
| 4. | Oligotrophic               | Олиготрофно               | Сиромашно садржајем нутријената (посебно N и P)  |
| 5. | Rheotrophic                | Реотрофно                 | Нутријенти пореклом из текућих надземних вода  |

<sup>5</sup> Детровитринит (витринит + колодетринит)

|     | Термин на енглеском језику | Значење на српском језику        | Објашњење  |
|-----|----------------------------|----------------------------------|--|
| 6.  | Ombrothropic               | Омботрофно                       | Зоне у којима је извор снабдевања водом примарно или потпуно пореклом од кишница, самим тим и вода и нутријенти потичу од атмосферских падавина.   |
| 7.  | Mezotrophic                | Мезотрофно                       | Средње богато садржајем нутријената (минералима)   |
| 8.  | Telmatic wetland           | Семи-терестрично влажно подручје | У оквиру овог подручја могу се издвојити: стална мочвара (Permanent wetland), сезонска мочвара (Sezonska моћвара) и флукутирајућа мочвара (Fluctuating wetland).                                     |
| 9.  | Permanent wetland          | Трајно мочварно земљиште         | Константно висок ниво воденог стуба са малим варијацијама које не могу да доведу до промене флоре.   |
| 10. | Seasonal/Temporary wetland | Сезонска/привремена мочвара      | Флукутације воденог стуба су јако честе или превелике да би ту опстале вишегодишње биљке па једногодишње биљке накратко колонизују ту средину.   |
| 11. | Fluctuating wetland        | Флукутирајуће мочварно земљиште  | Дуготрајне флукутације у висини воденог стуба са трајањем од по неколико година, које доводе до промене вегетације па се овде јављају вишегодишње биљке чији животни циклуси трају и преко 2 године. |
| 12. | Mire                       | Мочвара                          | Стална мочвара која се у зависности од састава земљишта дели на тресаву и мочвару влажног земљишта   |
| 13. | Bog                        | Мочвара                          | Мочвара чији је $pH < 5,5$ , углавном на тресетном земљишту  |
| 14. | Bog forest                 | Мочвара                          | Мочвара са дрвенастом вегетацијом  |
| 15. | Fen                        | Мочвара                          | Мочвара чији је $pH > 5,5$ на тресетном или влажном минералном земљишту.   |
| 16. | Marsh                      | Мочвара                          | Сезонска, влажна мочвара са биљкама типа трске, рогоза, локвања  |
| 17. | Swamp                      | Мочвара                          | Мочварне дрвенасте биљке са јако малим уделом трске, рогоза, при чему је ниво воде $> 25$ cm изнад земљишта током читаве или готово читаве године.   |
| 18. | Swamp forest               | Шумска мочвара                   | Мочварне шуме са великим присуством баруштинског кипариса, и онсе у односу на ниво воде могу поделити на влажне (Wet forest swamp) и суве (Dry forest swamp)   |
| 19. | Moor                       | Вресиште                         | Шуме се могу формирати над вресиштем каоја се у зависности од вегетације и нивоа воде деле на терестрична (Terrestrial forest moor) и влажна (Wet forest moor)                                       |

Diessel (1986) је развио моделе индекса за Пермске угљеве басена Hunter Valley (NSW, Аустралија), али они нису показали универзалну применљивост на угљеве различитих старости и географских подручја. TPI и GI индекси су чешће коришћени за детерминацију депозиционих средина тресета у односу на GWI и VI индекс, али су имали неке недостатке о чему су расправљали Dai et al. (2020).

Да би се интерпретирале депозиционе средине таложена угљева, формуле за израчунавање индекса TPI и GI су разматране у студијама које су предложили разни истраживачи (Diessel, 1986; Calder et al., 1991; Muller et al., 1992). Првобитне формуле (1) и (2) за које је предложио Diessel (1986) накнадно су модификовали Silva, Kalkreuth (2005). Даље промене предложио је Sahay (2011), који је у формуле (3) и (4) укључио и мацерале липтинитске групе :

$$TPI = \frac{\text{Витринит А}^6 + \text{Семифузинит} + \text{Фузинит} + \text{Споринит} + \text{Кутинит} + \text{Резинит} + \text{Хлорофилинит} + \text{Суберинит}}{\text{Витринит Б}^7 + \text{Макринит} + \text{Инертодетринит} + \text{Липтодетринит}} \quad (3)$$

$$GI = \frac{\text{Витринит} + \text{Макринит} + \text{Кутинит} + \text{Споринит} + \text{Хлорофилинит}}{\text{Семифузинит} + \text{Фузинит} + \text{Инертодетринит} + \text{Секретинит}} \quad (4)$$

Calder et al., 1991 је модификовао концепт Diessel (1986) преко три индекса: Индекс вегетације (VI), Индекс утицаја нивоа подземних вода (GWI). Ови индекси могу се изразити преко следећих формула (5), (6) (Calder et al, 1991; из Животић, 2018):

$$VI = \frac{\text{Телинит} + \text{Колотелинит} + \text{Суберит} + \text{Резинит} + \text{Фузинит} + \text{Семифузинит}}{\text{Витродетринит} + \text{Колодетринит} + \text{Инертодетринит} + \text{Кутинит} + \text{Споринит} + \text{Алгинит} + \text{Липтодетринит}} \quad (5)$$

$$GWI = \frac{\text{Гелинит} + \text{Корпогелинит} + \text{Минералне Материје} + \text{Витродетринит}}{\text{Телинит} + \text{Колотелинит} + \text{Колодетринит}} \quad (6)$$

Модел према Calder et al., 1991 одражава хидролошки режим у мочвари (слика 3.9) са издвојеним областима различитих типова вегетације и палеосредина седиментације. Вредности индекса GWI <0,5 указују на сушне периоде – и омботрофне услове (табела 3.4), док вредности >0,5 имплицирају утицај повишеног воденог стуба и повећану концентрацију гелифицираних мацерала односно реотрфоне услове средине седиментације (табела 3.4). Вредности GWI између 0,5 и 3 сугеришу мезотрофне услове, вредности 3-5 указују на лимнотелматске услове, док вредности GWI >5 упућују на плављењу мочвару, коју карактерише чест прилив неорганског материјала. На типове вегетације указује индекс VI. Вредности овог индекса <3 сугеришу на низак удео структурне прекурсорске ОС и лимничку средину седиментације, односно зону отворених водених површина, са доминацијом зељастих или акватичних биљака (сумерзне, емерзне и флотантне биљке). Високе вредности индекса VI >3 имплицирају високе концентрације добро очуване ОС копненог порекла.

Stock et al., 2016 укључили су садржај пепела, као што је изражено у једначинама (7) и (8), а које су касније применили Zieger, Littke (2019):

$$GWI_{ac} = \frac{\text{Геловитринит}^8 + (\text{Садржај пепела}/2)}{\text{Витринит} + \text{Геловитринит}} \quad (7)$$

$$VI = \frac{\text{Теловитринит}^9 + (\text{Семи-})\text{Фузинит} + \text{Резинит}}{\text{Детровитринит} + \text{Инертодетринит} + \text{Липтодетринит} + \text{Алгинит} + \text{Споринит} + \text{Кутинит}} \quad (8)$$

Према Jasper et al., 2010 индекс GI би требао да буде повезан са присуством влаге. Дакле висока вредност GI индекса би требала да указује на услове влажне мочваре. Међутим у Рурском басену, макринит се често јавља са денсоспоринитом у угљу са

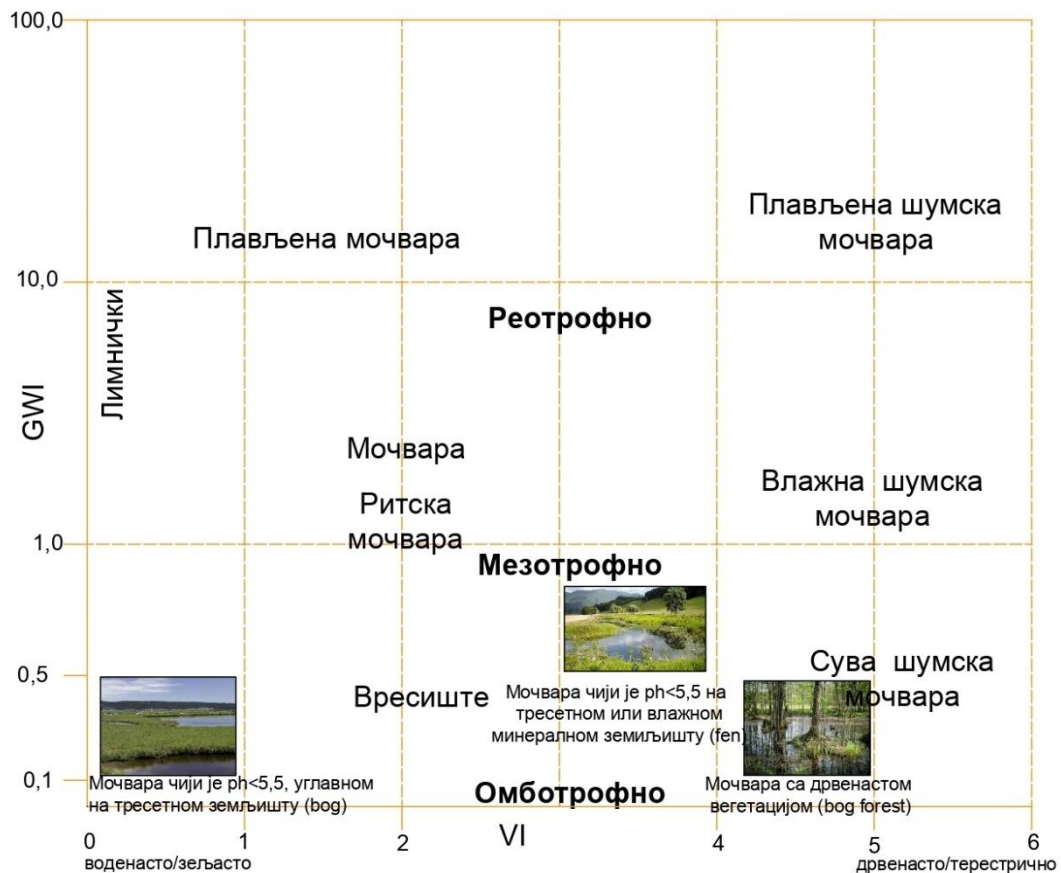
<sup>6</sup> Витринит А = колотелинит

<sup>7</sup> Витринит Б = колодетринит

<sup>8</sup> Геловитринит (гелинит + корпогелинит)

<sup>9</sup> Теловитринит (телинит + колотелинит)

ниским садржајем минералних материја, што сугерише на услове који владају у издигнутом тресетишту (енг. raised bog; Littke, 1987; Littke, ten Haven, 1989). Дакле висока вредност GI вероватно није увек индикативна за влажна мочварна окружења, иако је то сугерисао (Diessel, 1986).



Слика 3.9. Дијаграм депозиционих средина према модификованој Калдеровој формули (Calder et al., 1991, из Животић, 2018, допуњено; извор слика: <https://salishmagazine.org/swamps-bogs-marshes-meadows/>, <https://steemit.com//photography/@always1success/the-forest-bog>, [https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog\\_4331/objava\\_139653/fajlovi/7,%20Mocvare.pdf](https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog_4331/objava_139653/fajlovi/7,%20Mocvare.pdf))

ТПИ индекс (формула 9) се израчунава на основу теловитринита и фузинита/семифузинита у односу на деградирани мацерале и показује очуваност ткива у односу на степен деструкције и дегенерацију биљног материјала:

$$TPI = \frac{\text{Теловитринит} + (\text{Семи})\text{Фузинит}}{\text{Детровитринит} + \text{Геловитринит} + \text{Макринит} + \text{Микринит} + \text{Инертодетринит}} \quad (9)$$

Индекс гелификације (GI) и индекс очуваности биљног ткива (TPI) које је предложио Diessel 1986. године базирани на мацералној анализи и, данас представљају широко прихваћене индексе за корелацију фазија угља и одређивање реконструкцију депозиционих средина. Ипак, поједини аутори указали су на одређена ограничења ових индекса (Lamberson et al., 1991; Crosdale, 1993; Dehmer, 1995; Scott, 2002; Moore, Shearer, 2003; Amijaya, Littke, 2005).

GI индекс (формула 10) се израчунава преко односа витринита и других гелифицираних мацерала (макринита):

$$GI = \frac{\text{Витринит} + \text{Макринит}}{\text{Инертинит} - \text{Макринит}} \quad (10)$$

Индекс утицаја нивоа подземних вода (GWI) и Индекс вегетације (VI) који су уведени од стране Calder et al. (1991) означавају утицај реотрофних мочварних услова (GWI) и однос између мацерала који воде порекло од шумске вегетације и мацерала који воде порекло од зељастих/мочварних биљака (VI). GWI индекс (формула 11) се рачуна преко витринита и минералних материја и показује однос између строго гелифицираног материјала у збиру са минералним материјама и слабо гелифицираног ткива:

$$GWI = \frac{\text{Геловитринит} + \text{Минералне материје}}{\text{Теловитринит} + \text{Детровитринит}} \quad (11)$$

Индекс VI (формула 12) зависи од витринита, инертинита и липтинита и сличан је индексу TPI по Diessel-u (1986):

$$VI = \frac{\text{Теловитринит} + (\text{Семи})\text{Фузинит} + \text{резинит}}{\text{Детровитринит} + \text{Инертодетринит} + \text{Кутинит} + \text{Флуоринит} + \text{Споринит} + \text{Липтодетринит}} \quad (12)$$

Два индекса заснована на мацералима, Индекс влажности (WI) и Индекс ткива (TI; Petersen, Ratanasthien, 2011) такође су коришћени да допуне тумачења. Индекс WI (формула 13) је дефинисан као:

$$WI = \frac{\text{Поригелинит} + \text{Гелинит} + \text{Алгинит} + \text{Минералне материје} + \text{Пирит}}{\text{Текстинит} + \text{Текстоулминит} + \text{Еуулминит} + \text{Корпохуминит} + \text{Суберинит} + \text{Резинит}} \quad (13)$$

Овај индекс уствари представља модификацију Индекса утицаја нивоа подземних вода (GWI), Calder et al., (1991) јер укључује алгинит, суберинит и пирит, а искључује колодетринит (денсинит + атринит). Верује се да бројилац у једначини указује на влажне, и могуће више оксичне услове. Претпоставља се да се поригелинит и гелинит формирају излучивањем из ћелијских зидова током формирања тресета у влажним условима или таложењем из колоидних хумусних раствора (Sýková et al., 2005). Именилац у једначини може указивати на већу очуваност ткива. То је еквивалент бројиоцу у једначини индекса TI (формула 14), који је дефинисан као:

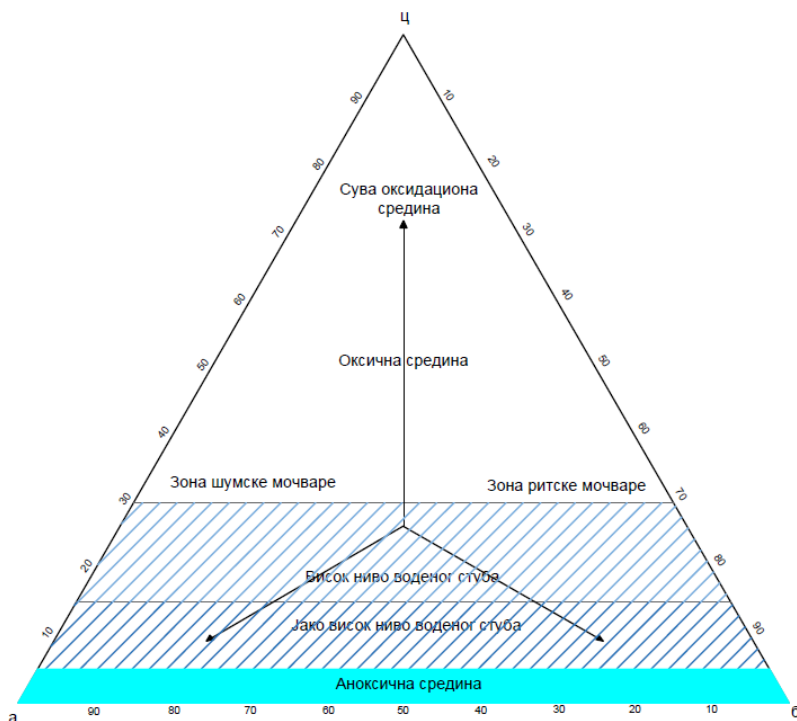
$$TI = \frac{\text{Текстинит} + \text{Текстоулминит} + \text{Еуулминит} + \text{Корпохуминит} + \text{Суберинит} + \text{Резинит}}{\text{Атринит} + \text{Денсинит} + \text{Липтодетринит}} \quad (14)$$

Индекс TI је модификација Индекса очуваности биљног ткива (TPI) Diessel-a 1986 и Индекса вегетације (VI) Caldera et al. (1991). Главна разлика је искључивање инертинита у TI индексу. Повећана очуваност ткива (текстинит, улминит) се конвенционално приписује дрвенастој вегетацији због већег садржаја лигнина у дрвету таквих биљака, али одсуство структурираних ћелијских ткива не мора нужно да указује на одсуство дрвенастих биљака (Crosdale, 1993; DiMichele, Phillips, 1994). Чини се да је очување структуре ткива функција бројних фактора, укључујући структуру и врсту дрвенасте вегетације која ствара тресет, ниво воденог стуба, могућ низак pH, и учесталост сушних периода у тресетној мочвари и тресету (Cohen et al., 1987; Dehmer, 1995; Diessel, 1992; Moore, Shearer, 2003; Stout, Spackman, 1987; van der Heijden et al., 1994). Осим поменутих индекса од стране различитих аутора, треба поменути и тенарни дијаграм депозиционих средина (слика 3.10) које су одређене на основу мацералног састава који је предложио Mukhopadhyay, 1986, из Животић, 2018. Сваки од три индекса на овом дијаграму а, б, ц обухвата одређене мацерале који су карактеристични за специфичне средине настанка угљева. Дијаграм се односи на зону зељасте вегетације, зону шумске вегетације и зону просушене мочваре, с тим да су код мацерала корпохуминита и флобафинита направљене мале измене јер су они припојени зони шумске мочваре. Индекси **а**, **б** и **ц** израчунавају се према следећим изразима:

**a** = текстинит + улминит + корпохуминит + флобафинит + споринит + кутинит + резинит + суберинит

**б** = атринит + денсинит + гелинит + липтодетринит + алгинит

**ц** = инертодетринит



Слика 3.10. Дијаграм депозиционих средина према модификованој формули Мукопадеја (Mukhopadhyay), (према Mukhopadhyay, 1986 из Животић 2018)

Бројним испитивањима угљева, тресета и седимената дошло се до закључка да је примена ових индекса (GI, TPI, VI, GWI, WI, TI а, б, ц) у тумачењу генезе угљева ограничена, тј. да их треба тумачити заједно са резултатима геохемијских, палинолошких, палеоботаничких, минералолошких и седиментолошких испитивања. Комплексним и свеобухватним тумачењем свих аспеката истраживања могуће је дати адекватну слику при тумачењу угљева (Животић, 2018).

### 3.3. Минерали у угљу

Минерали у угљу могу бити различитог порекла, односно могу представљати остатке некадашњег биљног материјала (биљни пепео) или новоформиране минералне материје. Они могу формирати тање или дебље прослојке у угљеном слоју (Ward, 2002, 2016; Dai et al., 2023). Могу се јавити као засебна зрна (кристалне или аморфне структуре), као срасли са мацералима (најчешће минерали глина и карбонати) или као растворне соли и друге неорганске материје унутар влаге у угљу.

Макроскопски и микроскопски видљиве минералне примесе често се налазе у пукотинама и прслинама угља. Количина ових примеса варира у зависи од мацералног и литотипног састава, ранга угља, као и степена продирања раствора кроз пукотине (Ward, 2002, 2016; Dai et al., 2023). Састав минералних примеса у великој мери зависи од хемијског састава раствора који циркулишу кроз угаљ.

Минералне материје у угљу могу се јавити у виду прослојака, сочива или минерализованих делова биљака, конкреција, или дисперзних честица. Јављају се и у ендогеним и егзогеним прслинама и пукотинама. Минерали могу настати сингенетски односно истовремено са таложењем органске супстанце у тресетној мочвари, или епигенетски тј. после стварања тресета у процесу карбонификације, током дијагенезе, катагенезе и метаморфизма угља (Ward, 2002, 2016). У оквиру сингенетских минералних материја издвајамо оне код којих матични органски материјал може да се наталожи непосредно на месту свога раста (аутохтонија), после краћег (хипаутохтонија) и/или дужег транспорта (алохтонија).

Код аутохтоних угљева минералне материје доспевају у тресетиште као саставни део биљака, ретко и у виду атмосферске прашине. Такви угљеви садрже мало минералних материја, и представљају угљеве високог квалитета (Taylor et al., 1998; Ward, 2002, 2016). Код хипаутохтоних угљева, минералне материје се јављају у тресетишту углавном као резултат преноса водом. Због тога су количине, састав и гранулометрија минералних материја које долазе у мочвару неједнаке у различитим деловима тресетишта (латерално), као и у разним периодима егзистенције неког тресетишта (вертикално). У таквим тресетиштима формирају се угљеви са променљивим садржајем минералних материја, односно угљеви средњег и ниског квалитета. Смењивање сјајних и мат компоненти у тракастим угљевима, може одражавати периодичне промене нивоа воденог стуба и количине нанетог материјала (органска – неорганска материја; Taylor et al., 1998) Алохтони угљеви спадају у групу нискоквалитетних угљева, због мање концентрације органске супстанце и високог садржаја минералних материја. Проучавање петрографског састава, и начина појављивања минералних материја, може бити корисно за одређивање могућности њиховог одстрањивања из угља.

Минералне примесе се могу срести у свим литотиповима угљева. Врста, садржај и начин појављивања у угљеном слоју зависе од више фактора као што су: висина воденог стуба, кретање воде, асоцијације флоре и вредности рН у тресетној мочвари током формирања слоја, геолошке грађе палеорељефа, близина мора, вулканске активности и други фактори (Taylor et al., 1998; Dai et al., 2023).

Развој аналитичких и оптичких метода у великој мери је допринео бољем познавању минералног састава угља и његовог понашања током процеса сагоревања, што има значајан утицај на процену загађење животне средине (Dai et al., 2023).

Велики број минерала је идентификован у угљевима различитог ранга (табела 3.5). Минерали у угљу могу се сврстати у пет основних група (Ward, 2002, 2016; Dai et al., 2023):

1. Алумосиликати
2. Силикати
3. Карбонати
4. Сулфиди и сулфати
5. Остали минерали (присутни у ниским концентрацијама или локално распрострањени).

Најзаступљенији минерали из групе алумосиликата су минерали глина, док се остали јављају у мањим количинама. Кварц је најзаступљенији минерал из групе силиката. Од карбоната су најчешће присутни калцит, доломит, анкерит и сидерит, а од сулфида то су пирит, марказит и сфалерит. Гипс/анхидрит и барит представљају најзаступљеније сулфате у угљу.

Табела 3.5. Приказ најчешћих минерала који се јављају у угљу и нискотемпературном пепелу угља (Ward, 2002, 2016; Finkelman et al., 2019; Dai et al., 2023)

| Класа                   | Минерал            | Хемијска формула  | Заступљеност   |       |
|-------------------------|--------------------|---|--|-------|
| <b>Силикати</b>         |                    |   |  |       |
| Тектосиликати           | Кварц              | SiO <sub>2</sub>  | Чест   |       |
| Тектосиликати-фелдспати | Плагиокласи        | NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | Редак  |       |
|                         | Албит              | NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | Редак  |       |
| Тектосиликати-зеолити   | Аналцим            | Na(AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O  | Јако редак   |       |
|                         | Хејландит          | (Ca <sub>0.5</sub> ,Sr <sub>0.5</sub> ,Ba <sub>0.5</sub> ,Mg <sub>0.5</sub> ,Na,K) <sub>9</sub> [Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> ]·24H <sub>2</sub> O                | Јако редак   |       |
|                         | Клиноптилолит      | (Na,K,Ca <sub>0.5</sub> ,Sr <sub>0.5</sub> ,Ba <sub>0.5</sub> ,Mg <sub>0.5</sub> ) <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ] 22H <sub>2</sub> O                | Јако редак   |       |
| Филосиликати-Лискуни    | Мусковит           | KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )   | Редак  |       |
|                         | Биотит             | K(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Al,Fe <sup>3+</sup> )Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>  | Редак  |       |
| Филосиликати            | Хризотил           | Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>  | Јако редак   |       |
| Филосиликати-хлорити    | Хлорит             | (MgFeAl) <sub>6</sub> (AlSi) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>   | Редак  |       |
|                         | Каолинит           | Al <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ](OH) <sub>4</sub>  | Чест   |       |
|                         | Илит               | K <sub>0.65</sub> (Al,Fe,Mg) <sub>2.0</sub> [Al <sub>0.65</sub> ,Si <sub>3.5</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>   | Чест   |       |
|                         | Филосиликати-глине | Смектит   | M <sub>x</sub> (Si <sub>4</sub> )(Al <sub>2-x</sub> ,((Mg,Fe <sup>3+</sup> )) <sub>x</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O | Редак |
|                         |                    | Монтморијонит   | M <sub>x</sub> (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>2-x</sub> ,Mg <sub>x</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O     | Редак |
|                         | Вермикулит         | Mg <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> [(Si,Al) <sub>4</sub> (Mg,Al,Fe) <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>  | Јако редак   |       |
| Незосиликати            | Гранати            | (Mg,Fe,Mn,Ca) <sub>3</sub> (Al,FeTi,Cr)Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>  | Редак  |       |
| Циклосиликати           | Турмалин           | (Na,Ca)(Mg,Fe,Mn,Li,Al) <sub>3</sub> (Al,Mg,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>6</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>9</sub> BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (O,OH) <sub>3</sub> (OH,F) | Редак  |       |
|                         |                    | Na(MgFeMn) <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>27</sub> (OH) <sub>4</sub>  |  |       |
| Иносиликати             | Хорбленда          | Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>4</sub> Al(Si <sub>7</sub> AlO <sub>22</sub> )(OH,F) <sub>2</sub>   | Јако редак   |       |
| <b>Сулфиди</b>          | Пирит              | FeS <sub>2</sub>  | Чест   |       |
|                         | Маркасит           | FeS <sub>2</sub>  | Редак  |       |
|                         | Сфалерит           | ZnS   | Чест   |       |
| <b>Карбонати</b>        | Калцит             | CaCO <sub>3</sub>   | Чест   |       |
|                         | Арагонит           | CaCO <sub>3</sub>   | Редак  |       |
|                         | Доломит            | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Чест   |       |
|                         | Анкерит            | Ca(Fe,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | Чест   |       |
|                         | Сидерит            | FeCO <sub>3</sub>   | Чест   |       |
| <b>Сулфати</b>          | Гипс               | CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O  | Чест   |       |
|                         | Барит              | BaSO <sub>4</sub>   | Чест   |       |
|                         | Сомолнокит         | FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O   | Редак  |       |
|                         | Кизерит            | MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O   | Јако редак   |       |
|                         | Целестин           | SrSO <sub>4</sub>   | Јако редак   |       |
| <b>Фосфати</b>          | Апатит             | Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  | Чест   |       |
| <b>Оксиди</b>           | Анатас             | TiO <sub>2</sub>  | Чест   |       |
|                         | Рутил              | TiO <sub>2</sub>  | Чест   |       |
|                         | Магнетит           | FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | Редак  |       |
|                         | Хематит            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Редак  |       |
| <b>Хидрокси</b>         | Бемит              | γ-AlO·(OH)  | Редак  |       |

### Минерали глина

Минерали глина могу бити детричног (теригеног) или дијагенетског порекла у угљу. Према начину настанка, разликују се минерале глина који се формирају

трансформацијом постојећих минерала и они који се таложе „in situ“ (аутигено). Каолинит је најзаступљенији минерал глина у угљевима, нарочито у каменим угљевима (Dai et al., 2020, 2023). Настаје као производ трансформације алкалних фелдспата. Најчешће се јавља у облику самосталних зрна, масивних компактних агрегата, вермикуларних агрегата појединих кристала, сочива, трака и прослојака, као и у виду испуне пора и ћелијских простора органске супстанце (Ward, 2002; Valentim, et al., 2016; Dai et al., 2020). Сингенетски каолинит често је аутигеног порекла, иако у појединим случајевима је детритичног, теригеног порекла. У угљевима вишег ранга каолинит се обично јавља уз колодетринит (Dai et al., 2013). Сингенетски и аутигени каолинит у угљу обично указује на киселу средину стања тресетне мочваре у којој је депонована органска супстанца (Dai et al., 2020).

Таложење каолинита у порамма и ћелијским просторима мацерала може бити приписано променама рН вредности у тресетној мочвари (Ward, 2002, 2016; Dai et al., 2020). Ниске вредност рН ( $\text{pH} < 3$ ) се могу развити локално услед оксидационих услова. Алуминијум, генерално, нерастворљив у природним, неутралним рН вредностима, је лако растворљив при ниским рН вредностима ( $\text{pH} < 3$ ; Loughnan, 1969; из Dai et al., 2020). У таквим условима Al може бити излужен из минерала који га садрже (укључујући и вулкански пепео), а затим би излужени Al-раствори циркулисали у друге делове тресета мочваре са релативно вишим, али и даље киселим рН вредностима, а након тога би дошло до таложења. Почетне фазе таложења могу укључивати Al-хидроксиде (нпр. гипсит), који су термодинамички нестабилни, у присуству Si. Интеракција раствореног Al и Si доводи до стварања аутигеног каолинита. Формирање илита у таквим условима је ограничено, због мобилности K, Na и Ca у киселој средини (Dai et al., 2020).

Степен кристализације каолинита у угљу, може имати генетски значај. Добро искристалисан каолинит обично указује на аутигено порекло и депоновање органске супстанце и нагомилавање тресета у континенталним срединама (Ward, 2002, 2016). Насупрот томе, повремени марински утицај може довести до стварања илита или мешавито слојевитих минерала типа илит/сметит (Dai et al., 2020). Илит, минерали групе хлорита (нпр. шамозит), као и тобелит ( $\text{NH}_4$ -илит), могу бити теригеног порекла (Dai et al., 2015, Ward, 2002, 2016). У другом случају могу настати сингенетско-аутигено ако су јони потребни за њихову кристализацију (нпр.  $\text{K}^+$  за илите при маринском утицају) били доступни у слабо алкалним условима у тресетној мочвари. У већини случајева су настали из постојећих минералних материја које су богате каолинитом и представљају производе који су алтерисани током дијагенетске или епигенетске фазе (Dai, Chou, 2007; Daniels et al., 1994; Susilawati, Ward, 2006; Dai et al., 2018b; Zhao et al., 2019).

### **Фосфатни минерали**

Велики број фосфатних минерала идентификован је у угљевима различитог ранга, укључујући апатит и чланове групе гојазит–горчексит–крандалит (Ward et al., 1996; Finkelman et al., 2019; Dai et al., 2023). Ови минерали се у многим угљевима појављују као испуне ћелијских и порних простора, што указује на могућу сингенетску депозицију у тресету. У појединим случајевима забележено је и епигенетско испуњавање пукотина и руптура (Dai et al., 2015b). Иако група минерала гојазит-горчексит-крандалит и апатит у угљу обично индицирају на вулкански утицај (Goodarzi et al., 1990, 2006; Hower et al., 1999; Mardon, Hower, 2004; Rao, Walsh, 1997; Zhao et al., 2012), такође могу настати и оксидацијом тресета и то исушивањем услед сниженог водостаја (Rao, Walsh, 1999). Овакви угљеви имају висок садржај инетринита, док начин појављивања алумо-фосфата групе гојазит-горчексит-крандалит указује на формирање у условима ниских рН

вредности, сниженог водостаја и оксидационог режима у тресетној мочвари. Иако релативно ретко, у појединим угљевима идентификовани су и фосфатни минерали који садрже елементе ретких земаља (REE), као што су рабдофан, силико-рабдофан, флоренсит и ксенотим. Ови минерали могу бити поново депоновани у алкалним условима из раствора. Они воде порекло из вулканског пепела обогаћеног елементима ретких земаља, који је био изложен испирању подземним водама или хидротермалним растворима, односно њиховим мешаним системима у киселим условима (Dai et al., 2016., 2018c).

### **Сулфиди и селениди**

Сингенетски пирит у угљу појављује се као ситнозрни аухедрални до еухедрални кристал, као запуна пора или ћелијских простора, у виду масивних агрегата или као замена мацерала.

У највећем броју случајева, сулфатима богата вода је морска вода због чега се присуство сингенетског пирита често користи као индикатор депозиционих средина под утицајем морске воде. Угљеви таложени под повременим утицајем морске воде често садрже веће количине пирита него угљеви формирану у слатководним срединама (Chou, 2012; Ward, 2002, 2016). Пирит који настаје током трансгресије морске воде у тресетним мочварама указује на благо киселу ( $\text{pH} > 4,5$ ), преко неутралне до алкалне средине таложења. Бактеријска редукција сулфата смањује концентрацију сулфидних минерала у условима ниских рН вредности (Dai et al., 2020).

Сингенетски пирит може бити присутан у угљевима формирану у језерским или другим слатководним срединама, без присуства морске воде (Ward 2002). У случајевима кад се сумња да су воде богате сулфатима учествовале у формирању пирита, такви пирити не би требало да се користе као индикатори депозиционих средина под утицајем морске воде (Dai et al., 2020).

Пирит који се јавља у пукотинама као њихова испуна и који је епигенетског порекла не би требало користити за тумачење рН вредности или депозиционих услова. Да би се разликовали, пирити формирану у морској води и пирити формирану у слаткој води, неопходна су детаљна седиментолошка истраживања пратећих стена и изотопска испитивања сумпора (Dai et al., 2002; Chou, 2012; Li, Tang, 2014). Ова комбинација омогућава да се разјасни порекло пирита, а самим тим и тип депозиционаих средина. У већини случајева, пирит је најчешћи сулфидни минерал у угљу. Остали сулфиди, који се ређе јављају, али су такође идентификовани у угљу, укључују: пиротин ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), галенит ( $\text{PbS}$ ), халкопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), гетчелит ( $\text{AsSbS}_3$ ; Dai et al., 2006b), алабандит ( $\text{MnS}$ ), зигерит ( $(\text{NiCo})_3\text{S}_4$ ), катиерит ( $\text{CoS}_2$ ) и милерит ( $\text{NiS}$ ). Селениди, који су генерално епигенетског порекла, такође се налазе у угљу и обухватају фероселит ( $\text{FeS}_2$ ), ескеборнит ( $\text{CuFeSe}_2$ ) и крутаит ( $\text{CuSe}_2$ ) (Dai et al., 2015).

### **Карбонатни минерали**

Карбонатни минерали који су идентификовани у угљевима су: калцит, анкерит, доломит и сидерит, са траговима арагонита ( $\text{CaCO}_3$ ), давсонита ( $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ ), стронцијанита ( $\text{SrCO}_3$ ), витерита ( $\text{BaCO}_3$ ), алстонита ( $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ) и карбонати који носе елементе ретких земаља или флуор (Ward, 2002, 2016; Dai et al., 2013; Finkelman et al., 2019).

Са изузетком сидерита, већина ових карбонатних минерала формирају се епигенетски у угљеном слоју, јављајући се као испуна пукотина и ћелијских простора, јер би се у киселој средини тресетних мочвара растварали. Због тога се ови карбонатни

минерали углавном не могу користити као индикатори депозиционих услова (Dai et al., 2020).

Детритични калцит и доломит теригеног порекла, иако ретки, пронађени су у појединим угљевима као ситне честице или интракласти у колодетриниту (Dai et al., 2015e, Yan et al., 2019). Појава других минерала као што су минерали глина распоређени дуж ивица карбонатних минераланих честица, који показују ефекат сабијања седимената, подржава детритично порекло карбоната (Dai et al., 2015e, Dai et al., 2017b). Идентификација доломита без јасно очуваних извора унутар тресета обично указује на неутралну до слабо алкалну средину у тресетној мочвари. Највероватније је да су ови услови били узроковани трансгресијом морске воде (Dai et al., 2015e).

Сингенетски сидерит је чешће проучаван у угљу него сингенетски калцит, анкерит и доломит. Обично се јавља у виду нодула са типичном зракастом структуром и у мањој мери као запуна ћелија и замена мацерала (Dai et al., 2020). За формирање сидерита потребна је редукциона средина јер је  $Fe^{2+}$  предуслов, при чему се трансформација и замена  $Fe^{2+}$  у  $Fe^{3+}$  јон одвија у оксидационој средини. Поред Eh стања, најповољнија вредност рН за формирање сидерита је 7–7,8; у супротном, редукциона и алкална средина (рН>7,8) била би повољна за формирање анкерита ако су доступни  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  (Dai et al., 2020).

Пропорционални односи између сингенетског сидерита и пирита могу се користити као индикатор услова седиментације. Присуство сингенетског сидерита у угљу обично утиче на минималан удео сингенетског пирита и обрнуто (Ward, 1989; Ward et al., 1999). Висок садржај сингенетског сидерита у угљу обично указује на таложење тресета углавном у језерској средини или у средини која садржи ниску концентрацију сулфата; гвожђе у таквим срединама би се комбиновало са раствореним  $CO_2$ , ослобођеним ферментацијом органске супстанце (Gould, Smith, 1979; из Dai et al., 2020), да би се створио сидерит. У супротном, очекује се да ће гвожђе у водама богатим сулфатима реаговати са бактеријски произведеним  $H_2S$  да би формирао пирит.

Сингенетски сидерит, иако не често, може настати заједно са сингенетским пиритом у угљу (Ward, 2002; Zheng et al., 2017b). Коегзистентни пирит и сидерит уопште нису формиран и истовремено, већ узастопно током накупљања тресета због промене рН средине од благо киселе преко неутралне до благо алкалне. Пирит се обично формира у благо киселој средини где су бактерије које редукују сулфат оптимално активне (Kortenski, 1992; Karayigit et al., 2017) и заједно са променама рН средине, сидерит би се формирао у неутралном или благо алкалним условима. Доказано је да истовремено формирање сингенетског сидерита и пирита се обично дешава под неутралним до слабо алкалним условима у тресетој мочвари. Међутим, бочне промене хемијског састава у мочвари такође би требало узети у обзир. На пример, синхронско таложење сидерита на ободима мочваре (виши рН) и таложење пирита у унутрашњим деловима мочваре где је рН низак (Karayigit et al., 2017).

Сидерит често показује варијацију хемијског састава која се користи за идентификацију депозиционих услова (Dai et al., 2020). Идентификоване су четири врсте сидерита: релативно чист сидерит, Mg-сидерит, Ca-сидерит и Mg-Ca-сидерит. Рано дијагенетски сидерит формиран у слатководној средини је релативно чист, док сидерит формиран у морској средини показује знатну супституцију Mg и Ca гвожђем (Dai et al., 2020).

## **Биогени минерали**

Поједини минерали у угљу настају директно из биолошке активности унутар тресетне мочваре (Dai et al., 2020) и називају се биогени минерали. У њих спадају силикатни скелети дијатомеја и спикуле сунђера (O'Keefe et al., 2011), остаци шкољки, као и минерал калцијум оксалата - вевелит (Bouska, 1981; Žaček, Fryda, 1995; Koukouzas, 2010; Dai et al., 2015b). Биогеног порекла могу бити и минерали депоновани у облику фекалних пелета (Diessel, 1992; Ward, 2002), као и минералне фазе формиране у живим биљним ткивима - фитолити (Ward, 2016).

Угаљ који садржи остатке шкољки највероватније се формира у слатководним интрамонтанским басенима (Ward, 2002). Осим унутар угљеног слоја, повлатни и подински седименти могу садржати остатке шкољки, што указује на слатководну средину стварања угља. Присуство прослојака богатих остацима шкољки тумачи се као последица продубљавања тресетне мочваре, чиме је прекинута акумулација органског материјала и њен екосистем замењен фауном акумулације дубље воде (Ward, 2002). Слични феномени су присутни и код формирања тресета у маргинално-морским условима. Ова појава, названа „ишчупана ивица” (енг. „ragged edge”), има сложено порекло и сматра се да је делом настала интеракцијом тресета и карбонатних седимената у мочварама приобалских-алувијалних низија, где је долазило до трансгресије мора. Таква трансгресија проузроковала је одређене разлике између тресета и наноса плаже. Слична ситуација се јавља када хидротермални раствори циркулишу унутар тресета у тектонски активним зонама. Стога би појаву шкољки унутар угљеног слоја требало користити с опрезом при реконструкцији услова таложења, јер могу указивати и на слатководне и на морске средине (Dai et al., 2020).

## **Кугле у угљу**

Кугле које се јављају унутар угљеног слоја имају сферичан до неправилан облик пречника до ~30 cm. Изграђене су углавном од сингенетског калцита, а ређе од сидерита, доломита, пирита и кварца (Scott et al., 1996; Greb et al., 1999a, b; Raymond et al., 2012; Siewers, Phillips, 2015), са добро очуваном структуром биљног ткива (Ward, 2002). Углавном се јављају у угљевима карбонске и доњопермске староси (323–299 Ma; Raymond et al., 2019) који су настали у тропским условима и у интервалу од 24 милиона година.

Постоји неколико могућих порекла кугли (Scott et al., 1996): 1) морска трансгресија приобалских (паралских) мочвара; 2) велике количине карбонатног блата које је путем олује унете у приобалске мочваре; 3) утискивање слане воде у формирану паралску тресет; 4) извори богати сулфатним јонима у паралским мочварама; и 5) нагло откривање затрпаног тресета уз појаву оксидације и пожара које изазива ослобађање CO<sub>2</sub> и таложење карбоната.

Истраживања Raymond et al. (2012) показали су да су кугле које се налазе у угљевима Кало формације горњокарбонске старости (Ајова, САД) формиране као одговор на трансгресију морске воде у мочвару. Минералошка испитивања су показала да се прво формирао пирит, затим калцит са високим садржајем магнезијума (Mg-калцит) и на крају калцит са високим садржајем стронцијума (Sr-калцит). Циклостратиграфска анализа појава кугли у пенсилванијским угљевима Северне Америке (басени Мидконтинент, Илиноис и Апалачи; Raymond et al., 2019) показала је везу између појава кугли, тропске климе и стопе релативног пораста нивоа мора. Сувља палеотропска клима довела је до слабе појаве кугли, док је бржа стопа релативног пораста нивоа мора резултирала стварањем велике количине кугли. Иако аутори

фаворизују морски утицај ( Stopes, Watson, 1909 из Dai et al., 2020), мале количине кугли идентификоване су и унутар слатководних пенсилванијских угљева. Чак и ако се кугле формирају у срединама у којима доминира слатка вода, повећање брзине пораста нивоа мора током појединих глацијалних еустатичких циклуса може имати сличан ефекат на формирање кугли акумулацијом органске супстанце у слатководној средини.

Иако минералoшки састави и блиска веза између обиља кугли и стопе релативног пораста нивоа мора указују на формирање у паралским басенима, биљни фосили унутар кугли упућују на њихов развој у слатководним срединама. Изотопски састав карбоната кугли такође указује на слатководно порекло (Dai et al., 2020). Кугле изграђене од сидерита претежно се јављају у слатководним басенима, па се сматра да су у њима и формиране.

Проучавање кугли које се јављају у угљеном слоју, не само да могу пружити корисне информације о великим променама флоре које су формирале тресет, већ могу пружити и доказе о интеракцији флоре и фауне (Dai et al., 2020) и заједницама фауне, која је утицала на разлагање биљног материјала, како је забезежено копролитним остацима (Dai et al., 2020). Асоцијација полена и спора, која се може наћи у куглама, тресету и угљу може указати на промене депозиционе средине. Такве корелације откриле су знатну физичку диференцијацију у срединама током стварања тресета (Dai et al., 2020), али још увек нису решили порекло кугли или ограничили ниво салинитета које су подносиле биљке у тресетним мочварама током палеозоика. Недавни напредак у утврђивање хемијског састава карбонатних кугли (Raymond et al., 2012; Siewers, Phillips, 2015) показују потенцијал да се ово порекло може расветлити, али су неопходна даља истраживања.

Геохемијска проучавања угљева обухватају проучавање органских компонената угљева – органско-геохемијска проучавања и проучавања неограничаних компоненти угљева – неорганичка геохемијска проучавања (енг. Inorganic geochemistry of coal). Проучавање неорганичаних компоненти угљева обухвата анализу главних (макро) елемената (%), елемената у траговима (микро елемената; ppm, ppb) и начина њиховог појављивања (минералoшка испитивања).

Проучавање неорганичаних састојака угља, њихових концентрација, њихових хемијских облика или начина настанка и механизма обогаћивања, чини основу неорганичке геохемије (Dai et al., 2023). Информације добијене овим проучавањима пружају нам информације о условима које су владале у некадашњој тресетној мочвари током депоновања ОС и формирање тресета. Такође, ова испитивања пружају увид у потенцијално загађење животне средине и здравље људи, током различитих технолошких поступака угљева. У новије време велика пажња поклања се проучавању продуката сагоревања угљева као потенцијалних извора ретких (REE) и критичних елемената (Ge, Ga, U, Y).

### 3.4. Елементи индикатори

Неколико елемената, или њихове комбинације, или међусобни однос користе се као индикатори депозиционих средина током или након акумулације тресета. Ово укључује, али није ограничено на, концентрације сумпора (S), бора (B), урана (U), као и на односе Th/U, Sr/Ba, B/Ga, V/Ni, V/(V+Ni), V/Cr и Ni/Co. Осим поменутих доста се користе и елементи ретких земаља и итријум (REE+Y, или REY; Dai et al., 2023). Параметри REY који се користе као индикатори депозиционих средина укључују обогаћење и/или осиромашење појединих елемената, као што су La, Ce, Gd, и Y. Неки истраживачи су

користили однос  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  у угљу као индикатор депозиционе средине таложења тресета (Ye et al., 1997, Qin et al., 2018; Zheng et al., 2017). Новија истраживања (Dai et al., 2023) показала су да овај индекс није применљив као индикатор депозиционе средине код угаљева.

Трансгресија морске воде тресетних мочвара је фактор о ком се највише расправља, и стога су бројни елементи проучавани и коришћени као индикатори оваквих утицаја [нпр. високе концентрације S, B и U; односи Sr/Ba, B/Ga, Th/U; изотопи сумпора ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) и стронцијума ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )]; Chou, 2012; Dai et al., 2002; Spears, 2015, 2017; Spiro et al., 2019). Повишене концентрације Cd, Ni, Sb и Cl такође могу бити узроковане продирањем морске воде кроз речне канале у време таложења ОС угљева и шејлова (Spears, 2015). Међутим, ови осетљиви геохемијски индекси који се користе за боље разумевање депозиционих средина тресетних мочвара, такође су били подвргнути вишеструким геолошким процесима (Rimmer, 2004). Због тога елементе индикаторе треба увек примењивати са опрезом и/или користити у комбинацији са другим индикаторима таложења, као и са минералним саставом и резултатима органско-геохемијских испитивања.

У тексту који следи приказане су опше карактеристике неких елемената индикатора и њихових односа који су коришћени као индикатори депозиционих средина у поглављу 6.5.

### **Сумпор (S)**

Пиритни и органски сумпор су доминантни облици сумпора у угљевима. Осим ове две форме, у угљевима су констатовани и сулфатни облик супора и врло ретко елементарни сумпор. Сулфатни минерали који се јављају у угљу имају углавном епигенетско порекло и настају у процесима распадања и оксидације примарних, сингенетских сулфидних минерала (пирита, халкопирита...; Dai et al., 2023). Органски сумпор у угљу се углавном јавља у облику тиофена, док су у мањој мери заступљени меркаптани, тиоетри, и дисулфиди (Chou, 2012). У рутинским анализама, сумпор у угљу се одређује као укупни сумпор, сулфатни сумпор, сулфидни сумпор и органски сумпор.

Висок садржај сумпора (>3%, без влаге) сингенетског порекла у угљу обично указује на утицај морске воде у тресетној мочвари. Многобројна истраживања показала су да садржај сумпора у угљу зависи од рН и Eh тресетне мочваре, утицаја морске воде, вода богатих сулфатним јонима и хидротермалних раствора током депоновања ОС, као и од степена карбонификације (Taylor et al., 1998; Chou, 2012; Dai et al., 2023). Угљеви са ниским садржајем сумпора се формирају у слабокиселим до неутралним језерским срединама, Док угљеви са високим садржајем сумпора потичу из средина које су биле под утицајем морске воде, подземних и површинских вода богатих сулфатним јонима, хидротермалних раствора, вулканске активности, као и алкалних (сланих) језера (Chou, 2012; Dai et al., 2020, 2023).

Истраживања су показала да је висок садржај сумпора у угљу генерално повезан са салинитетом тресетне мочваре (Taylor et al., 1998; Chou, 2012). Пре употребе садржаја сумпора као индикатора утицаја морске воде током формирања тресета треба размотрити и следеће: 1) осим морске на угаљ су такође утицале и слатке воде тј. мешавина морских и слатких вода; 2) повишене концентрације сумпора у угљевима могу бити последица хидротермалних раствора и/или површинских и подземних сулфатних вода, које су биле присутне у свим фазама формирања угља од акумулације тресета преко дијагенетских до каснијих катагенетских процеса и 3) Eh тресетне мочваре која утиче на појачан рад бактерија (Taylor et al., 1998; Chou, 2012; Dai et al., 2020).

Комплексна испитивања угљева различитих басена у свету, показала су да сумпор може водити порекло из вулканокластичног материјала, басенских раствора, епитермалних раствора, хидротермалних раствора, сингенетских есхалација (Dai et al., 2020).

### **Бор (В)**

Концентрације бора су веће у минералима базичних стена (нпр. оливин, ортопироксен, хлорит), који су главне компоненте у океанској кори. Интеракција океанске коре и флуида доводи до обогаћивања морске воде бором (Spivack et al., 1993; Tenthorei, Hermann, 2004, из Dai et al., 2020). Концентрације В у морској води (4,45 mg/l) су значајно веће него у слаткој води (~0,1 mg/l; Livingstone, 1963; Emiroglu et al., 2010, из Dai et al., 2020) и због тога се садржај В узима као индикатор палеосалинитета депозиционих средина угља и седимената (Couch, 1971; Bohor, Gluskoter, 1973; Goodarzi, Swaine, 1994). Према класификацији коју су дали Годарзи и Свејн (Goodarzi, Swaine, 1994) садржај бора у слатководним седиментима износи <50 ppm, док при утицају средње бракичних вода варира 50 до 110 ppm, а при утицају бракичних вода он износи > 110 ppm.

Генерално бор у угљу је доминантно органског порекла (Nevman et al., 1997), а да је у мањој мери повезан са минералима глина (углавном илитом) или је везан унутар кристалне решетке детритичног турмалина (Finkelman, 1981, 1995; Eskenazi et al., 1994; Boid, 2002; Vard, 1980; Kuerol, 1995; Oliveira et al., 2013). Употреба бора као индикатора палеосалинитета је уско повезана са његовом укупном концентрацијом. Мало се води рачуна о начинима његовог појављивања. Треба напоменути да и глина и органска супстанца унутар угља могу асимиловати бор из морске воде и задржати га током дијагенезе и каснијих катагенетских процеса (Goodarzi i Swaine 1994). Због тога укупна концентрација В која се користи као индикатор палеосалинитета није увек поуздана и требало би користити са другим индикаторима салинитета. Високе вредности салинитета углавном указују на утицај мора, али могу указивати и на слана језера (Dai et al., 2020). Употреба садржаја бора као индикатора палеосалинитета остаје контроверзан из следећих разлога (Dai et al., 2020):

- 1) Неки или сви илити могу бити детритичног порекла и према томе садржај В не може бити повезан са утицајем слане воде током формирања тресетишта.
- 2) Поред слане воде постоје и други извори повишених концентрација бора у угљу. Секундарно обогаћење бора у угљевима који су доминантно стварани у слатководној средини повезано са појавом евапорита, дијапира, екстензивних раседних система и активностима подземних вода. Повишене концентрација бора у угљу такође могу бити повезане са хидротермалним растворима, вулканском активношћу, утицају киселих вода, или због климатских промена.
- 3) Носилац В може бити и турмалин са концентрацијом В до приближно 3 %.
- 4) Неки угљеви који су били изложени утицају морске воде током акумулирања тресета могу имати ниске концентрације бора, као последица прекривања слоја угља слојем глине који га изолује од утицаја морске воде.

Због већ познатих лежишта борних минерала која су истраживана и експлоатисана у Ибарском басену, садржај овог елемента није могао да буде коришћен као индикатор палеосалинитета током депоновања ОС угљева и шејлова. Секундарно обогаћење бора у Ибарском басену свакако је везано за хидротермалне растворе.

## Sr/Ba

Однос Sr/Ba је један од најчешће коришћених индикатора, палеосалинитета за седиментне стене и за угаљ (Dai et al., 2018b; Spiro et al., 2019; Zhang et al., 2018; Zhao et al., 2016a, b; Vei et al., 2018, Zhao et al., 2019). Однос Sr/Ba у угљевима под утицајем морске воде је углавном  $>1$ ; док је генерално  $<1$  у угљевима ствараним у слатководној средини. Разлог за коришћење односа Sr/Ba као индикатора палеосалинитета депозиционе средине за седиментне стене и угаљ је тај што су концентрације Sr и Ba, много више у морској него у слаткој води. У многим случајевима се показало да је однос Sr/Ba ефикасан као индикатор за депозиционе средине таложења тресета (Dai et al., 2020). Генерално, вредности односа Sr/Ba  $>1$  и  $<1$  такође указују на сушне и влажне климатске услове, респективно (Vang et al., 2017a, b; Meng et al., 2012), а ова индикација је вероватно заснована на доминантној појави свеже воде, где је однос Sr/Ba  $<1$  што је вредност која одговара влажној клими (Dai et al., 2020).

Утврђено је да вредности Sr/Ba обично показују негативну корелацију са садржајем пепела код свих угљева, као и повлатних и подинских седимената, што указује да је степен теригеног приноса повезан са слатким водама (Spiro et al. 2019; Dai et al., 2018b). Обзиром да концентрације бора нису поуздан индикатор палеосалинитета депозиционе средине таложења ОС код антрацита, вредности однос Sr/Ba се може користити као поуздан показатељ код ових угљева (Dai et al., 2018b).

## Односи V/Ni и V/(V+Ni) и остали елементи у траговима

Поред U, Mo и V се такође сматрају редокс осетљивим елементима (Pratt, Davis, 1992; Crusius et al., 1996, из Dai et al., 2020) на основу којих би проценили палео-редокс услове у седиментним стенама. Уобичајени односи укључују V/Ni, V/(V+Ni) и V/Cr и Ni/Co користе се као геохемијски индекси осетљиви на редокс стенама (Levan, 1984; Hatch, Leventhal, 1992; Jones, Manning, 1994; Rimmer, 2004; Adegoke et al., 2014; Zhao et al., 2016b; Eble, Greb, 2018; Zhang et al., 2018). Наведени индикатори користе се зато што је V обично обогаћен у поређењу са Ni у аноксичним морским срединама (Levan, 1984; Peters, Moldovan, 1993). Висок однос V/Ni или V/(V+Ni), генерално, указује на редукционе, а низак на оксидационе услове (Adegoke et al., 2014). На пример, V/Ni  $>3$  и V/Ni = 1,9–3, респективно, указују на редукционо и субоксично окружење (Galarraga et al., 2008). Вредности односа V/(V+Ni) од 0,46–0,60, 0,54–0,82 и  $> 0,84$  указују на дисоксичне, аноксичне, и еуксинске услови седиментације респективно (Hatch, Leventhal, 1992 из Dai et al, 2020). Односи V/Cr од  $<2$ , 2–4,25 и  $> 4,25$  (Jones, Manning, 1994) указују на оксичну, дисоксичну, односно субоксичну до аноксичну средину седиментације респективно, док односи Ni/Co  $<5$ , 5–7 и  $> 7$  указују на оксичне, дисоксичне, и аноксичне услове. Наведени односи користе код седиментних стена, а ретко код угљева (Dai et al, 2020).

Генерално, односи Sr/Cu, Ga/Rb и Rb/Sr ситнозрних седимената су осетљиви на климатске промене током процеса таложења (Beckmann et al., 2005). Вредности односа Sr/Cu од 1,3–5,0 и  $> 5,0$  су повезане са влажном и аридним климом, респективно (Adegoke et al., 2014). Поред тога, вредности односа Ga/Rb и Rb/Sr опадају са повећањем аридности и смањењем температуре (Deng, Kian, 1993; Roi, Roser, 2013).

## **3.5. Минерали носиоци макро- и микроелемената**

У угљу је до сада откривено преко 200 минерала (Dai et al., 2023). Наки од њих се често јављају, док су други ретки и везани за специфичне услове настанка. Угљеник,

водоник, кисеоник и сумпор су главни елементи органске супстанце угљева, али се исто тако могу наћи и у кристалним решеткама појединих минерала, као и остали елементи.

**Силикати.** Силикати су највећа, најсложенија и генерално најзаступљенија група минерала у угљу. Они представљају носиоце Si и Al, а у мањој мери и Ca, Na, K, Mg, и Fe. Силицијум (Si) и алуминијум (Al) су главни елементи минерала глина. Поједини микроелементи у угљу, као што су, Li, F, Be, B, Sc, V, Cr, Ni, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sb, Cs, Ba, REE, Ta, Th и U се обично повезују са силикатима, најчешће минералима глина (Dai et al., 2023). На основу података о лужењу угља флороводоничном киселином, доказано је да су минерали глина носиоци и Sb, Be, Cs, Cr, Li, Mo, K, Rb, Sc, Na, Ti, и V. Елемент Ga се такође доводи у везу са минералима глина, али и са бемитом. Остали елементи са асоцијацијама силикатних минерала укључују Ba, Ni, Sr, Ta, U, елементе ретких земаља, Cr и Hf у цирконима, као и Ge у асоцијацији са кварцом (Saxsby, 2000). Минерали глина су носиоци главних елемената који чине неорганску компоненту у угљу. Са друге стране у минералима глина се могу наћи и елементи који се у угљу појављују само у траговима, као што су Li који је настао реакцијом каолинита са јонима Li и B који се јавља у минералу роскоелит (Dai et al., 2023).

**Сулфиди и селениди.** Пирит ( $FeS_2$ ) се издваја као један од најзначајнијих сулфида који су присутни у угљу. У већини угљева сулфидни минерали су носиоци следећих елемената: As, Cd, Fe, Pb, Zn, Hg, Mo, Ni, и Se. Главни носиоци As у угљевима јесу пирит и арсенопирит (ређе). Поред пирита важни минерали који су носиоци неких од ових елемената су: галенит – носилац Pb, сфалерит – носилац Cd и Zn, и халкопирит – носилац Cu (Dai et al., 2023). Што се тиче групе селенида, клаусталит је чест минерал у угљу и носилац Pb и Se у већим количинама, као и Hg у мањим количинама (Dai et al., 2023).

**Карбонати.** Карбонати који су присутни у угљу, калцит, сидерит, анкерит и доломит су носиоци Ca, Mg, Fe, Mn и Sr, елемената ретких земаља и у мањој количини F. Приликом третмана угља хлороводоничном киселином, може се детектовати следећи минерални састав: Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Mo и елемената ретких земаља у различитим концентрацијама (Dai et al., 2023).

**Оксиди.** Оксиди титана присутни у угљу, са рутилом као главним носиоцем Ti, представљају значајан извор овог елемента. Значајна количина Ti се у угљу може наћи у хромиту, који је уједно и носилац и Cr. Магнетит, лимонит и хематит су главни извори Fe у угљу. Што се тиче Al, корунд је секундарни минерал у угљевима. Обично се значајна количина Al налази у бемитима. Корунд је присутан у пепелу са високим садржајем глинице, који се добија из сировог угља богатог глиницом (Dai et al., 2023).

**Фосфати.** Апатит и монацит, су носиоци P, Ba, Sr, U. Апатит је у угљу обично у облику флуороапатита што указује на замену  $OH^-$  јона са  $F^-$  јоном (Dai et al., 2023).

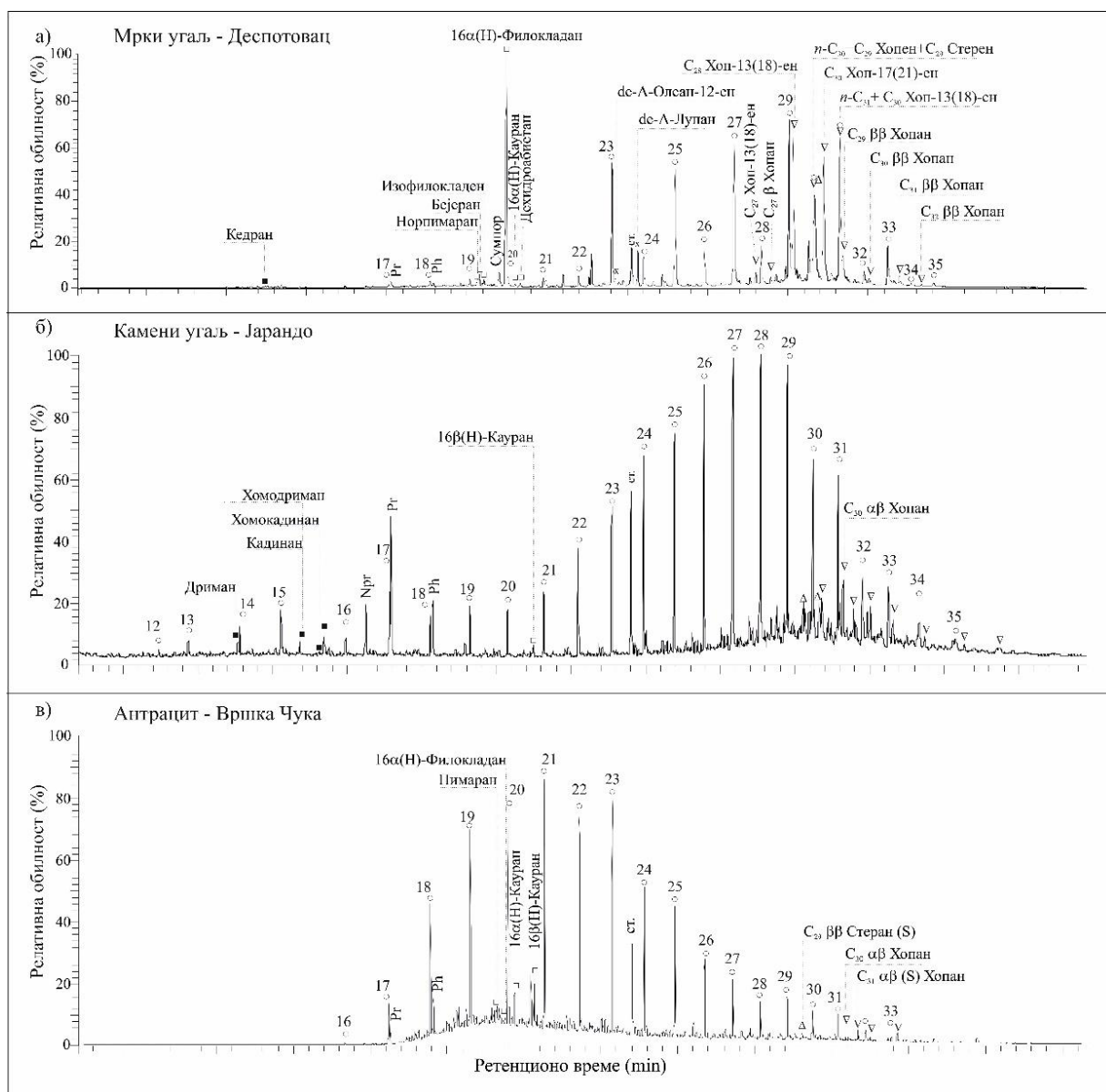
**Халогеноиди.** Халит и силвин су носиоци Na, K, Ca у угљу (Dai et al., 2023).

### **3.6. Најзначајније класе органских једињења у битумену угљева и седиментних стена угља**

Крајем 60-их година 20. века у издвојеном битумену фосилних горива пронађена су једињења сличне или измењене структуре у односу на једињења која постоје у биосфери. Та једињења нашла су примену у органско-геохемијским проучавањима и названа су „биолошки маркери“ или „биомаркери“. Биомаркери се највише користе за процену порекла и степена матурираности органске супстанце, обзиром да су током дијагенетских и катагенетских промена сачували основни угљеводонични скелет какав су имали у биосфери. Употреба биомаркера као матурационих параметара заснива се на

чињеници да током геолошке еволуције они трпе промене које касније воде ка настанку термодинамички стабилнијих геоизомера (Стојановић, 2017).

За идентификацију и квантификацију једињења у битуменима угљева користити се у већини случајева гасна хроматографија са масеном спектрометријом (GC-MS). GC-MS методом могуће је снимити укупни јонски ток (енг., Total Ion Current., TIC; слика 3.11), а снимају се јони у одређеном масеном опсегу (од 45 до 600; Стојановић, 2017). Такође, може да се изабере само одређи јон (SIM; енг. Single Ion Monitoring), када се анализира само одређена класа органских једињења. Свака класа органских једињења (у зависности од структуре) има карактеристичан, термодинамички начин разлагања молекулског јона, који даје мање фрагменте са одређеним  $m/z$  вредностима. Такође, свако органско једињење има типичан масени спектар, који одговара његовој фрагментацији након јонизације и јединствен је за сваки молекул.



Слика 3.11. TIC (Total Ion Current) засићене фракције битумена угља а) ниског ранга, б) средњег ранга и в) високог ранга.

Легенда: ○ - *n*-Алкани су обележени према броју C-атома; Pr – Пристан; Ph – Фитан; □ - Дитерпани; ■ - Сесквитерпани; x - Тритерпани; ∇ - Хопани; Δ - Стерани

### 3.6.1. Алкани нормалног низа и ациклични изопреноидни алкани

Алкани нормалног низа (*n*-Алкани) органске супстанце су класа једињења која је до сада навише испитивана током развоја органске-геохемије (Smith, 1954; Henderson et al., 1968; Vehtel et al., 2001, 2002; Стојановић, 2017). У нафтама они представљају најобилнију класу органских једињења у засићеној фракцији, док је код угљева њихова обилност знатно мања и зависи од услова седиментације, порекла органске супстанце и степена хемијске зрелости – ранга угља (Dai et al., 2020). Доминантан извор *n*-алкана су биљни епикутикуларни воскови настали директном синтезом у биљном ткиву и/или дефункционализацијом масних киселина, алкохола и естара (Eglinton, Hamilton, 1967). Највећа количина *n*-алкана настаје током катагенезе, деградацијом макромолекулског керогена. Како хумусни угљеви воде порекло од остатака виших сувоzemних биљака, тј. садрже углавном кероген типа III, њиховим крековањем у катагенези претежно настаје гас (Стојановић, 2017).

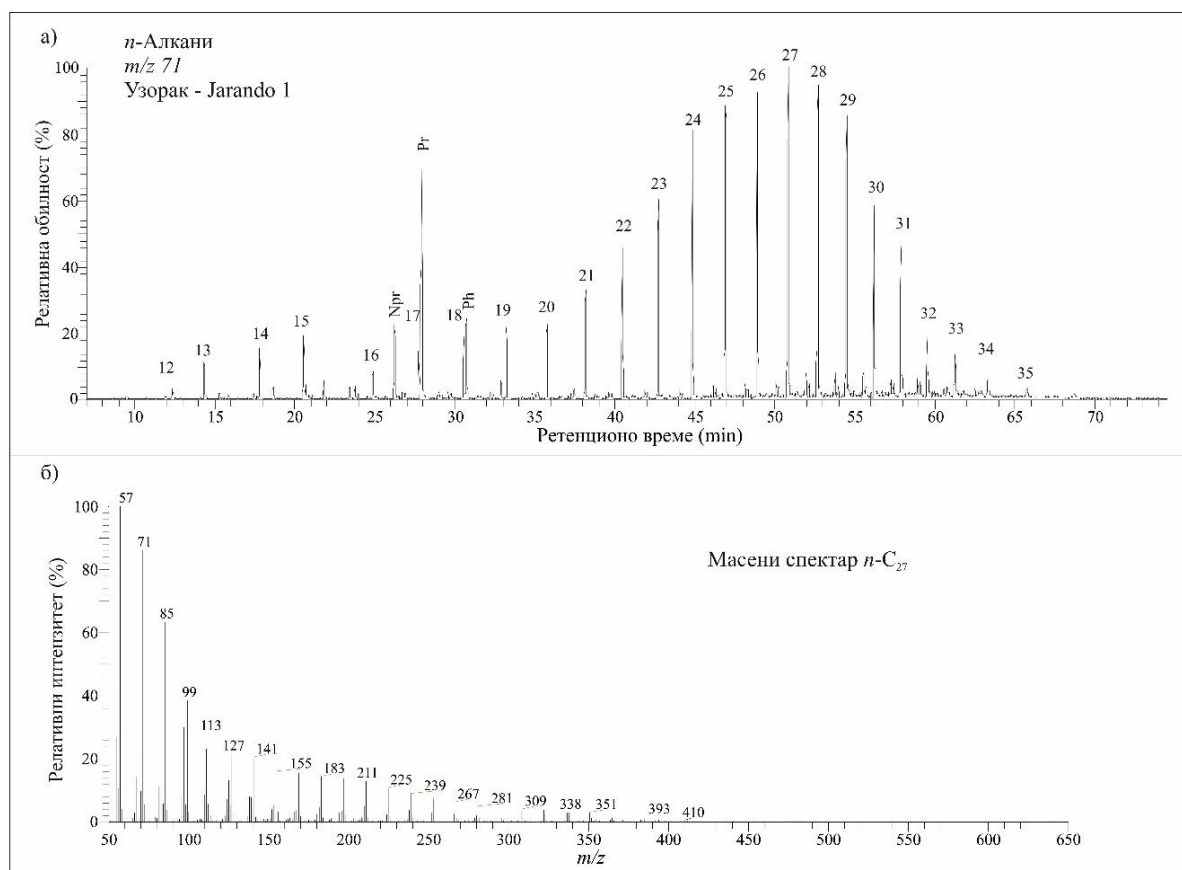
*n*-Алкани се квалитативно и квантитативно одређују гаснохроматографском (GC) и гаснохроматографско-масеноспектрометријском (GC-MS) анализом а на основу фрагментограма јона  $m/z$  71, 85 и 99; најчешће 71 засићене фракције (Philp, 1985, 1994; слика 3.12). Одликују се потпуно линеарном структуром, без бочних група, тако да у њиховим молекулима не постоје везе које су нарочито подложне или нарочито отпорне на раскидање, тј. фрагментацију при електронској јонизацији. Последица тога је постојање низа јона у масеном спектру, чија обилност постепено опада ка већим масама. Релативна обилност *n*-алкана одређује се из хроматограма јона  $m/z = 57, 71, 85$  или 99. На слици 3.12 приказан је фрагментограм  $m/z$  71 угља, са структуром и масеним спектром једног *n*-алкана.

*n*-Алкани у угљевима обухватају чланове нижих хомолога, до 20 угљеникових атома ( $< n-C_{20}$ ), средњих хомолога, са 21 до 25 угљеникових атома ( $n-C_{21}$  до  $n-C_{25}$ ) и виших хомолога са 27 до обично 33 угљеникових атома ( $n-C_{27}$  -  $n-C_{33}$ ). Нижи *n*-алкани ( $< n-C_{20}$ ) воде порекло од зелених и модрозелених алги и микроорганизама (Cranwell, 1977) са максимумом на нижим члановима ( $n-C_{15}$ ,  $n-C_{17}$ ) без доминације *n*-алкана са непарним бројем угљеникових (C) атома (Waples, 1985). Такође се могу стварати термокрековањем виших *n*-алкана (Peters et al., 2005b) *n*-Алкани средњих хомолога угљева ( $n-C_{21-25}$ ) воде порекло од зељастих биљака (Dehmer, 1995), *Sphagnum*-а и/или сумерзних и флотантних биљака (Nott et al., 2000; Fricken et al., 2000), микроалги и цијанобактерија (Giger, Schaffner, 1977; Matsumoto et al., 1990). Такође, висок садржај *n*-алкана средњих хомолога (Otto, Simoneit, 2001) констатован је у семењу и младарима миоценских четинара типа *Taxodium balticum*, *Athrotaxis couttsiae*, и *Pinus paleostrobis* са максимумом на парним угљениковим атомима ( $n-C_{24}$  код *Athrotaxis* и *Pinus*). Преовлађивање непарних угљеникових атома над парним члановима хомолога *n*-алканске фракције може да указује на деградацију *n*-алкана ниже молекулске масе од стране микроорганизама (Allen et al., 1971; Cranwell et al., 1987; Otto et al., 1995).

Биљни воскови, који који су саставни део спора, полена, кутикула, плода и семена биљака, најчешће садрже *n*-алкане у опсегу од  $n-C_{10}$  до  $n-C_{40}$ , са  $n-C_{27}$ ,  $n-C_{29}$  и  $n-C_{31}$  као најзаступљенијим, док су чланови до деветнаест ( $n-C_{19}$ ) и преко тридесеттри ( $n-C_{33}$ ) угљеникова атома знатно мање заступљени (Eglinton, Hamilton, 1967). Осим *n*-алкана воскови садрже и алифатичне алкоhole у опсегу од  $n-C_{24}$  до  $n-C_{36}$  са доминацијом парних чланова угљеникових атома, масне киселине у опсегу од  $n-C_8$  до  $n-C_{26}$  са доминацијом  $n-C_{16}$  и  $n-C_{18}$  и оксикиселине са 12 до 26 угљеникових атома (Tissot, Welte, 1984). Биљни воскови виших хомолога су познати као биомаркери виших копнених биљака (Eglinton, Hamilton, 1967). Новије студије показале су и да водене макрофите такође могу да

производе дуголанчане *n*-алкане (Ficken et al., 2000). Током ране дијагенезе под дејством микроорганизама они обично бивају деградовани у алдехиде, кетоне и алкане (Cranwell et al., 1987; Rüttmann, Bracke, 1995). Даљом деградацијом алдехида углавном настају *n*-алкани са доминацијом непарних чланова угљеникових атома. Са порастом матурираности долази до уједначавања садржаја непарних и парних хомолога, тако да се *n*-алкански максимум помера ка алканима мање молекулске масе. Ове промене се огледају у вредностима CPI (Carbon Preference Index) и OEP (Odd-Even Preference).

Често примењивани параметри расподеле *n*-алкана су: *n*-алкански максимум, CPI, OEP и LHSP.



Слика 3.12. Расподела *n*-алкана (фрагментограм јона  $m/z$  71) zasiћене фракције битумена угљева (а) средњег ранга, са масеним спектром  $n$ -C<sub>27</sub> (б).

Легенда: *n*-Алкани су приказани према броју C-атома; Npr – норпристан; Pr - пристан; Ph - фитан

Параметар **CPI** (скраћено од енг. Carbon Preference Index; Bray) представља однос обилности *n*-алкана са непарним и парним бројем угљеникових атома. Постоји више начина за израчунавање овог параметра (Bray, Evans 1961; Philippi, 1965) а у овој дисертацији је коришћена формула за цео опсег *n*-алкана:

$$CPI = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sum \text{непарни } C_{17}-C_{33}}{\sum \text{парни } C_{16}-C_{32}} + \frac{\sum \text{непарни } C_{17}-C_{33}}{\sum \text{парни } C_{18}-C_{34}} \right]$$

То је уједно и изворни и матурациони параметар. Код виших сувоземних биљака CPI има вредност око 10. Код моринских организама расподела парних и непарних хомолога потпуно је изједначена, па је CPI близак 1. Али примена овог параметра има и ограничења, јер у току дијагенетских и катагенетских промена долази до изједначавања концентрације парних и непарних хомолога, па вредност CPI која је блиска 1 упућује на

то да је у питању биомаса сувоземног порекла високог степена термичке матурисаности или прекурсорска биомаса маринског порекла (Јованчићевић, 1998; Стојановић, 2017).

Параметар **ОЕР** (скраћено од енг. Odd-Even Preference; Scalan, Smith, 1970) представља изведену једначину којом се одређује однос непарних и парних хомолога  $n$ -алкана, при чему обухвата пет узастопних припадника те серије. За израчунавање параметра ОЕР предложена су два начина:

$$\text{ОЕР 1} = 1/4 \times [(n-C_{21}+6 \times n-C_{23}+n-C_{25})/(n-C_{22}+n-C_{24})]$$

$$\text{ОЕР 2} = 1/4 \times [(n-C_{25}+6 \times n-C_{27}+n-C_{29})/(n-C_{26}+n-C_{28})]$$

Параметар **ЛНСР** (скраћено од енг. Low – to – High chain Carbon Preference Index; Littke et al., 1998) представља однос обилности кратколанчаних и дуголанчаних  $n$ -алкана и израчунава се по обрасцу

$$\text{ЛНСР} = (n-C_{17} + n-C_{18} + n-C_{19})/(n-C_{27} + n-C_{28} + n-C_{29})$$

Са повећањем термичке зрелости долази до повећања вредности параметра ЛНСР, смањења просечне дужине  $n$ -алканског ланца, померање  $n$ -алканског максимума ка нижим хомолозима и смањења вредности параметара СР и N/P (количник збира непарних и парних  $n$ -алкана) све до приближно један.

Параметар **TAR** (скраћено од енг. Terrigenous/Aquatic Ratio) користи се да би се одредио релативни удео органске супстанце терестричног и воденог порекла а преко односа  $n$ -алкана за које се зна да потичу од виших копнених биљака и  $n$ -алкана који потичу из водених организама (Bourbonniere, Meyers, 1996):

$$\text{TAR} = \frac{n - C_{27} + n - C_{29} + n - C_{31}}{n - C_{15} + n - C_{17} + n - C_{19}}$$

Параметар **P<sub>aq</sub>** представља  $n$ -алкански параметар који указује на заступљеност акватичних макрофита и оних које расту испод површине воде, тако и плутајућих у односу на заступљеност сувоземних биљака, у језерској седиментној органској супстанци. Представљен је релативним односом средњеланчаних ( $n-C_{23}$ ,  $n-C_{25}$ ) и дуголанчаних  $n$ -алкана ( $n-C_{29}$ ,  $n-C_{31}$ ) (Ficken et al., 2000):

$$P_{aq} = \frac{n - C_{23} + n - C_{25}}{n - C_{23} + n - C_{25} + n - C_{29} + n - C_{31}}$$

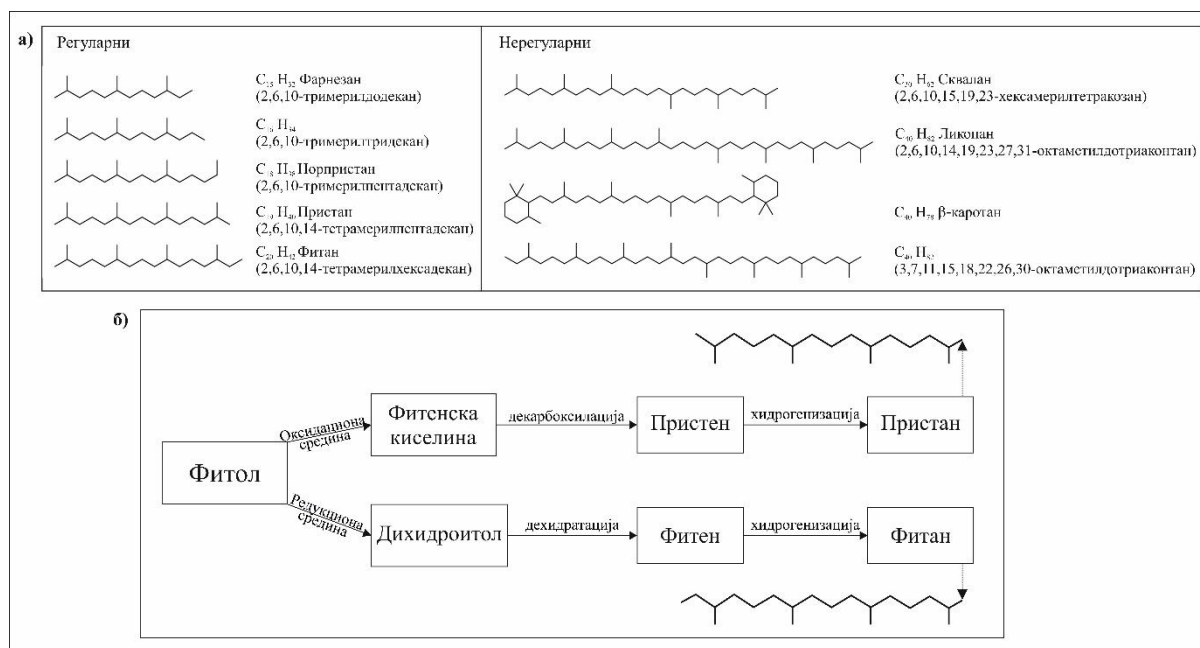
Вредности параметра  $P_{aq} < 0,1$  (Ficken et al., 2000) указују на доминацију сувоземних биљака, вредности у опсегу од 0,1 до 0,4 одговарају доминацији биљака укорењених у плиткој води са већинским делом флотантне вегетације, а вредности у опсегу од 0,4 до 1 су типичне подводне/плутајуће макрофите. Свакако се овај параметар мора посматрати са опрезом јер у случају седиментне органске супстанце, граничне вредности представљају комбинацију утицаја таложња различитих биљних остатака (Митровић, 2018).

**Ациклични изопреноидни алкани** су распрострањена једињења у битумену угљева и седимената. Ова једињења воде порекло од хлорофила виших биљака, алги и бактерија, токоферола, архејских липида и протеина. Најзначајнији извор  $C_{19}$  и  $C_{20}$  изопреноидних алкана је фитолски ланац у структури хлорофила и бактериохлорофила (Brooks et al., 1969; Peters et al., 2005a). На основу врсте изопренског везивања, ова једињења могу се поделити на три типа: „глава-реп“, „реп-реп“ и „глава-глава“

(Воторовић, Јованчићевић, 2005; Стојановић, 2017). Регуларни изопреноиди имају само везе „глава-реп“ и ту спадају фарнезан (C<sub>15</sub>), норпристан (C<sub>18</sub>), пристан (C<sub>19</sub>), фитан (C<sub>20</sub>), и други хомолози до C<sub>45</sub> (Tissot, Welte, 1984). У нерегуларне изопреноиде у серији везивања „глава-реп“ веза садрже једну „глава-глава“ или „реп-реп“ везу. У нерегуларне изопреноиде спадају сквалан, β-каротан, γ-каротана и ликопан.

Изопреноидни алкани се идентификују GC- или GC-MS-анализом а на основу фрагментограма јона *m/z* 183 (Philp, 1985) засићене фракције, а често и из ТИС-а (слика 3.19).

Пристан (Pr) и фитан (Ph) представљају најзаступљеније регуларне изопреноиде (слика 3.13а) у битуменима седимената, угљева, нафте и уљних шејлова. Воде порекло од фитола, изопреноидног алкохола хлорофила α. Осим фитола прекурсори пристана и фитана могу бити хлорофил *b*, α- и β-токоферол, каротиноидни пигменти и компоненте мембране *archaeobacteria* (Chappe et al., 1982; Illich, 1983; Goosens et al., 1984; Rowland, 1990; ten Haven et al., 1987; Vehtel et al., 2007). У оксидационој средини од фитола настаје фитенска киселина, чијом декарбоксилацијом настаје пристен, а хидрогенизацијом пристена ствара се пристан (слика 3.13б). У редукционој средини од фитола настаје дихидро-фитол, који током процеса дехидратације и хидрогенизације прелази у фитан. Током крековања фитана могу настати и неки нижи изопреноиди.



Слика 3.13. Структурне формуле (а) најзначајнијих регуларних и нерегуларних изопреноидних алкана и шема формирања пристана и фитана из фитола (б), (Виторовић, Јованчићевић, 2005; Стојановић, 2017, допуњено)

Осим изопреноида који су наслеђени од живих организама, који чине део битумена у дијагенетској фази, у току катагенезе битумен се обогађује новим изопреноидним молекулима који настају услед термичке деградације керогена. У већини случајева чак и код битумена рецентних седимената не долази до прости акумулације биолипидних изопреноида. Већ се у дијагенези прекурсорски биомолекули трансформишу у засићене угљоводоничне облике, који су идентификовани у геолитидним фракцијама (Стојановић, 2017).

Релативни однос садржаја пристана и фитана (Pr/Ph) је најчешће примењивани изопреноидни параметар као индикатор матурираности и процене средине таложња

(Peters, Moldowan, 1993). Вредности Pr/Ph > 1 указују на оксидационе, а < 1 на редукционе услове током депоновања органске супстанце (Didyk et al., 1978; Waples, 1985). Утврђено је да код нематурисаних узорака битумена Pr/Ph > 3,0 указује на копнено порекло органске супстанце која је депонована у оксидационој средини, док Pr/Ph < 0,6 указује на моринске услове и јаку редукциону средину (Volkman, Maxwell, 1986). Уочено да у току матурације пристан настаје нешто брже у односу на фитан, тако да у узорцима наталоженим при истим оксидо-редукционим условима, вредност Pr/Ph расте са степеном матурисаности (Pagès et al., 2016). Органска супстанца угљева најчешће је таложена у континенталним срединама уз мање или веће присуство кисеоника, тако да код већине угљева доминира пристан над фитаном. Будући да је његов постанак из фитола током дијагенезе фаворизован у оксидационој средини, однос Pr/Ph у угљевима најчешће варира од 1 до 3, а често је и већи од 3 (Bechtel et al., 2004).

Односи пристана и фитана са *n*-алканима C<sub>17</sub> и C<sub>18</sub> (Pr/*n*-C<sub>17</sub> и Ph/*n*-C<sub>18</sub>; Tissot et al., 1971) повезан је са почетком истраживања нафте. Пошто ови парови једињења имају слична ретенциона времена, њихови пикови у гасним хроматограмима засићених фракција дају веома карактеристичне и лако препознатљиве дублете. У току стадијума катагенезе количина *n*-алкана C<sub>17</sub> и C<sub>18</sub> расте више него пристан и фитан, те се вредности ових параметара код узорака наталожених под сличним редокс условима са порастом степена зрелости (матурације) снижавају (Стојановић, 2017). Поменути параметри су обрнуто пропорционални матурисаности нафти сродног порекла, који су настали у сличним оксидо-редукционим условима (Alexander et al., 1981). Дијаграм Pr/*n*-C<sub>17</sub> и Ph/*n*-C<sub>18</sub> нашао је примену код процене средине таложња ОС седимената, док је код угљева ова два параметра имају оријентациони карактер и морају се користити са осталим параметрима.

**β-каротан** је нерегуларни изопреноид са типом везе „реп-реп“ и структуром каротеноида C<sub>40</sub>. Први пут је констатован у еоценским уљним шејловима Грeen Ривер формације (САД; Murphy et al., 1967), а касније је детектован у многим седиментним стенама и сировим нафтама насталих у разних депозиционих средина (Jiang, Fowler, 1986; Peters et al., 1989; Koopmans et al., 1997; Grba et al., 2014; Ding et al., 2017). Биолошки прекурсори β-каротана су каротеноиди синтетисани вероватно од стране алги, цијанобактерија или виших биљака (Anders, Robinson, 1971; Hall, Douglas, 1983; Moldowan et al., 1985; Brocks, Schaeffer, 2008; Ding et al., 2020). Већина каротеноида не преживљава ране дијагенетске процесе, међутим β-каротан је добро очуван у сировим нафтама и седиментним стенама насталих у сланим и ултра-сланим језерским срединама (Hall, Douglas, 1983; Moldowan et al., 1985; Mello et al., 1993), пермским седиментима богатим ОС (Судет, Пољска; Yawanarajah et al., 1993), сланим формацијама (Лопаре, Босна и Херцеговина; Grba et al., 2014), доњопермским шејловима Ирати формације (Парана басен, Бразил; Martins et al., 2020), као и седиментима Јунгар басен (Кина; Ma et al., 2020; Wang et al., 2021; Xia et al., 2022; Zhang et al., 2022).

β-каротан се обично тумачио као индикатор биолошких извора (Moldowan et al., 1985; Peters et al., 2005a; Ding et al., 2017), високог салинитета (Jiang, Fowler, 1986; Mello et al., 1993; Rippen et al., 2013) и редукционих депозиционих услова (Peters et al., 2005a; Ding et al., 2017). Најновија истраживања показала су да су примарни биолошки прекурсори β-каротана у хиперсалинским условима дубоких језера халотолерантни фотосинтетски организми (нпр. *Dunaliella*) који могу да акумулирају β-каротен до >14% своје суве ћелијске тежине (Çelekli, Dönmez, 2006; Francavilla et al., 2010). β-каротен се у редукционим услова, током дијагенезе седимената трансформише у β-каротан (Murphy et al., 1967; Fu et al., 1990).

**γ-каротан** је нерегуларни изопреноид са типом везе „реп-реп“ и води порекло од γ-каротена. Првобитно је идентификован као биомаркер зелених и љубичастих сумпорних бактерија (Brocks et al., 2005; Lee, Brocks, 2011) у морским седиментима Северне Аустралије, старости око 1640 милиона година (Ma). γ-каротен, такође може да настане из једињења миксоксантофил (мухоxanthophyll) који се налази у цијанобактеријама, *Chlorobiaceae* (аноксичне, фототрофне бактерије карактеристичне за стратификована језера) и зеленим несумпорним бактеријама (*Chloroflexi*). Постоји преко 600 различитих каротеноида, различитих структурних формула, чиме се мења њихов апсорпциони спектар. Конкретно, *Chromatiaceae* (љубичасте сумпорне бактерије) егзистирају у воденим срединама на дубинама између 1,5 и 24 m, при чему се више од 75% „цветања“ микроба одвија на дубинама изнад 12 метара. Други каротеноиди као што су хлоробактан и изорениератен су такође биомаркери који указују на присуство зелених несумпорних бактерија. Конкретно, γ-каротен је индикатор дубина на којима оксидациони услови прелазе у аноксичне, односно указују на услове у којима зелене и љубичасте сумпорне бактерије заузимају гранични слој. Познато је да зелене несумпорне бактерије производе 2,3,6-триметиларил изопреноиде који су недвосмислени индикатори оксичних/аноксичних услова седиментације. β-каротан често коегзистира са γ-каротаном, за који се сматра да се ствара из β-каротана при високој термичкој зрелости (Xia et al., 2024), или су оба продукти фотосинтетских организама (Jiang, Fowler, 1986). На обиље β-каротана и γ-каротана углавном утичу Eh и салинитет воде (Ben-Amotz et al., 1989; Borowitzka et al., 1990).

**Ликопан** је ациклични нерегуларни изопреноид (C<sub>40</sub>) са типом везе „реп-реп“ и налази се у неким метанотрофним и метаногеним бактеријама, али је такође производ разградње каротеноида биљака (разни ликопени) и зелених алги (ликопадиен). Константован је у седиментима ствараним у морским срединама (Wakeham et al., 1993; Freeman et al., 1994), стратификованим, аноксичним и еуксинским срединама (Wakeham et al., 1993; Schouten et al., 1997; Sinninghe, Damsté et al., 2003, 2008; van Bentum et al., 2009; Behrooz et al., 2018; Sabino et al., 2021), сланим и хиперсланим језерима (Grice et al., 1998) и током периода продора слатке воде у морске средине (Weller, Stein, 2008). У многим поменутих срединама порекло ликопана остаје двосмислено. Први организми за које се сматра да производе ликопан у морским седиментима су метаногене бактерије (Brassell et al., 1981). Међутим, према истим ауторима, ликопан није констатован у срединама које су типичне за оксидацију метана, тако да дуги низ година нису истаживани. Касније су идентификовани и други извори ликопана као што су метанотрофне бактерије, врсте *Thermococcus* (Lattuat et al., 1998; Cario et al., 2015) и родови Haloarchaea (Urasani et al., 1994; Dummer et al., 2011; Yang et al., 2015; Squillaci et al., 2017) и зелене алге (*Botryococcus*; Derenne et al., 1990; Metzger, Largeau, 2005). Присуство ликопана и других изопреноида у аутигеним карбонатима са локације Монте Палку, Сицилија (Италија; Rouwendaal et al., 2024) указује на могуће нове изворе. Ова истраживања слажу се са претпостављеном улогом ликопана у ћелијским мембранама термофилних, халофилних и алкалофилних археја (Cario et al., 2015; Salvador-Castell et al., 2019, 2021). Стварање ликопана вероватно је повезано са адаптацијом организама на екстремне услове животне средине, као што су екстремне рН вредности, висока температура и притисак или висок салинитет, што је случај код карбоната (Rouwendaal et al., 2024).

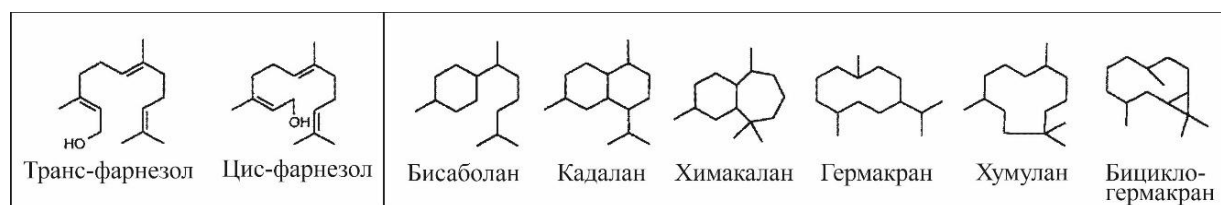
### 3.6.2. Полициклични алкани (сесквитерпеноиди, дитерпеноиди, тритерпеноиди са неохопанодиним скелетом)

Полициклични алкани типа терпана широко су распрострањени биомаркери у седиментима, угљевима, уљним шејловима и нафти. Воде порекло од терпеноида великог броја биљних врста и родова. Према литературним подацима, терпеноиди конифера (четинара) различите старости, нарочито терцијарне, пружају информације о пореклу органске супстанце (одређеној фамилији, читавој групи, а понегде и одређеном роду). Дијагенетски процеси код терпеноида поспешују одређене трансформације, које утичу на губитак функционалних група (Peters, Moldowan, 1993) и формирање ароматичних или засићених деривата, при чему задржавају своју основну структуру (Brassell et al., 1983). Према броју угљеникових атома терпани се деле на: монотерпане (C<sub>10</sub>), сесквитерпане (C<sub>15</sub>), дитерпане (C<sub>20</sub>), тритерпане (C<sub>30</sub>). У органској супстанци угљева присутни су три-, тетра- и пентациклични терпани.

#### 3.6.2.1. Сесквитерпеноиди

Сесквитерпеноиди представљају класу терпеноидних једињења која су присутна у смолама виших биљака. До сада је откривено преко 2500 једињења, који су подељени у две велике групе (Suhk Dev, 1989; Otto, Wilde, 2001): ацикличне сесквитерпане типа фарнезана и цикличне, који су подељени у неколико група (бисаболан, кадалан, химакалан, гермакран, хумулан, бициклогермакран...; слика 3.14). Ове групе су даље подељене у структурне класе. Сесквитерпани и сесквитерпани се идентификују GC-MS анализом на основу фрагментograma јона  $m/z$  206 и 208 (Stefanova et al., 2005), док су за ароматичне сесквитерпеноиде типични  $m/z$  202 и 183.

Сесквитерпани су широко распрострањени у смолама ангиосперми и гимносперми и подложни су термичким и микробиолошким променама током процеса дијагенезе. Због тога већина биомаркера нису биомаркери специфичних фамилија, већ воде порекло од неколико родова и фамилија биљака. Једињења типа седрана и купарана констатована су само у биљним врстама фамилије *Cupressaceae*, тако да се они користе као карактеристични маркери за ову фамилију.



Слика 3.14. Структурне формуле група и класа сесквитерпана четинара, (Otto, Wilde, 2001 из Животић, 2008)

Ароматични сесквитерпан кадален, са скелетом кадинана, често се среће у ароматичној фракцији угљева. Бројна истраживања су показала да најчешће води порекло од кадинола и кадинена виших биљака (Püttmann, Villar, 1987; Grice et al., 2005, 2015; Lu et al., 2013), као и бриофита и гљива (Bordoloi et al., 1989; Noble et al., 1991). Однос изокадален/кадален се широко примењује као матурациони параметар, при чему концентрација изокадалена расте са повећањем термичке зрелости (Alexander et al., 1994, Lopes Martins et al., 2020).

### 3.6.2.2. Дитерпеноиди

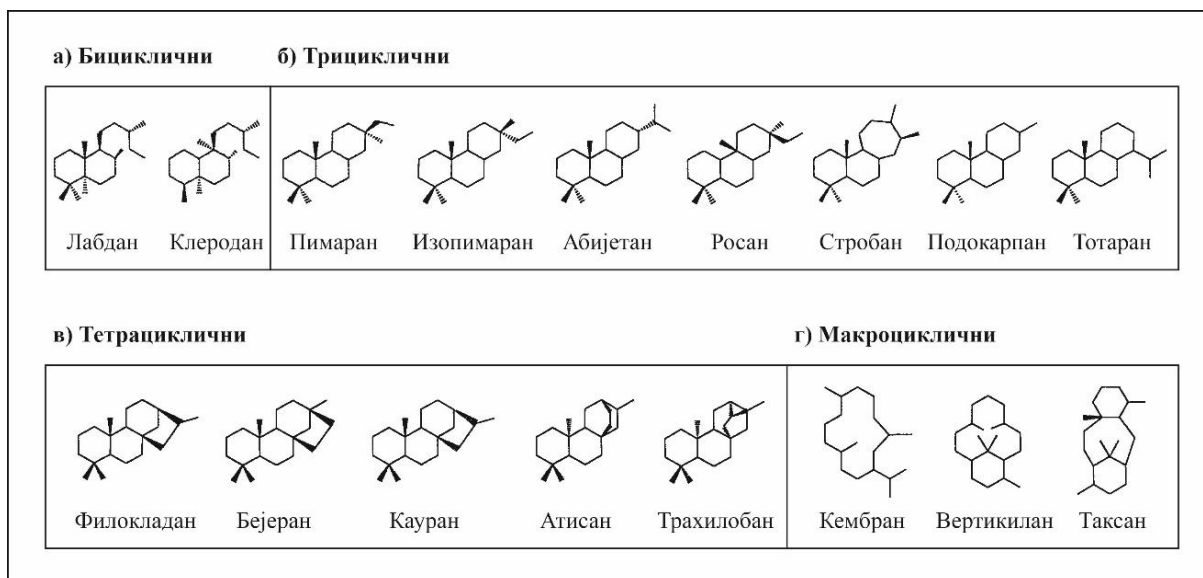
Дитерпеноиди су друга велика класа терпана са преко 2200 једињења који су широко присутни у угљевима. У многим угљевима, дитерпани представљају главне састојке, који воде порекло од дитерпеноида који изграђују смоле гимносперми. Деле се на (Otto, Wilde, 2001): бицикличне, трицикличне, тетрацикличне и макроцикличне (слика 3.15). Дитерпеноиди се идентификују GC-MS на основу фрагментograma јона  $m/z=123$  за засићене дитерпане, док се ароматични дитерпани, дехидорабијетан, симонелит и ретен идентификују на преко фрагментograma јона  $m/z=270$  (255), 252 (237) и 219 (234).

Бициклични дитерпанени сврстани су у структурне класе лабдана и клеродана (Suhk Dev, 1989; Otto, Wilde, 2001) који су утврђени у различитим једињењима. Једињења лабдана распрострањена су у свим фамилијама четинара изузев *Cephalotaxaceae*, док се једињења структурне класе клеродана ретко јављају у четинарима и до сада их је у роду *Araucaria* констатовано само неколико.

Трициклични терпани сврстани у неколико структурних класа (Otto, Wilde, 2001): пимаран, изопимаран, абијетан, росан, римуен, стробан, подокарпан и тотаран (слика 3.21). Свака од класа обухвата велики број једињења присутних у четинарима. Једињења пимарана познати су као биомаркери свих родова фамилија *Pinaceae*, *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, и неких родова фамилија *Podocarpaceae* (*Halocarpus*, *Prumnopitys*) и *Araucariaceae* (*Agathis*), док су једињења изопимарана, као и код лабдана распрострањена у свим фамилијама четинара изузев *Cephalotaxaceae*. Од трицикличних дитерпеноида најзаступљенији су пимаран и абијетан. Моноароматична једињења, као што су дехидроабијетанска киселина и др., су широко распрострањена у четинарима, а воде порекло од лигнина. Остала једињења трицикличних терпана су знатно мање заступљена и констатована су у мањем броју фамилија и родова четинара. Поларна једињења дитерпеноидних фенола и кетофенола, у првом реду, феругинол, сугиол, хинокион, као и њихови дијагенетски производи често су идентификовани у лигнитима. Ови фенолни абијетани су уобичајени састојци врста *Cupressaceae/Taxodiaceae* и *Podocarpaceae* и обзиром да су одсутни у другим фамилијама четинара, користе се као карактеристични биомаркери за ове три наведене фамилије (Otto, Wilde, 2001, Stefanova et al., 2002, 2016).

Тетрациклични терпани сврстани су у структурне класе: филокладан, бејеран, кауран, трахилобан и атисан (Otto, Wilde, 2001; слика 3.21). Једињења структурне класе филокладана познати су као биомаркери фамилија *Cupressaceae*, *Podocarpaceae*, *Araucariaceae*, *Taxodiaceae*, и родовима *Phyllocladus*, *Picea*. Једињења бејерана констатована у родовима *Cupressaceae*, *Podocarpaceae*, и фамилији *Araucaria*, а каурана у скоро свим фамилијама четинара сем *Taxaceae*, и ретко у *Pinaceae*, док су трахилобан и атисан констатовани само у роду *Araucaria*.

Једињења макроцикличних дитерпана (Otto, Wilde, 2001; слика 3.21), структурне класе кембрана детерминисана су у четинарима фамилије *Pinaceae*, као и у *Chamaecyparis*, структурне класе вертикилана у роду *Sciadopitys*, а таксана у фамилији *Taxaceae*, и то у родовима *Austrotaxus* и *Taxus*.



Слика 3.15. Структурне формуле најзначајнији група и класа дитерпана четинара, (Otto, Wilde, 2001 из Животић, 2008)

Производи ароматизације дитерпеноида, дехидроабијетан, симонелит и ретен присутни су у ароматичној фракцији угљева (Chaffee, Johns, 1985; Otto, Wilde, 2001; Bechtel et al., 2002; Grice et al., 2005, 2015). Анаеробном или комбинацијом аеробне и анаеробне микробне деградације абијетанске киселине (Simoneit et al., 1986) ствара се прво дехидроабијетан, затим диароматични, симонелит и на крају триароматични ретен (Wakeham et al., 1980; слика 3.16). Термална алтерација такође је један од начина генерисања ароматичних дитерпана, на шта указују остацима сагорелог дрвећа (фузена) које садрже дитерпеноидне смоле (Oros, Simoneit, 1999). Могући прекурсор ароматичних дитерпана могу бити и деривати пимарана и филокладана (Wakeham et al., 1980; Alexander et al., 1987), при чему изомеризација пимарана и филокладана може да буде убрзана присуством минерала глина у киселој средини (Simoneit et al., 1986; Otto et al., 2003). Прекурсор симонелита и ретена сем абијетанске киселине су фенолни абијетани типа таксон и феруинол (Otto et al., 1997) али и дехидроабијетан (Otto and Simoneit, 2001), који је пронађен у смолама рецентних четинара. Симонелит и ретен настају у релативно раној фази дијагенезе о чему сведочи њихова појава у угљевима ниског ранга и то у високим концентрацијама (Stojanović, Životić, 2013).

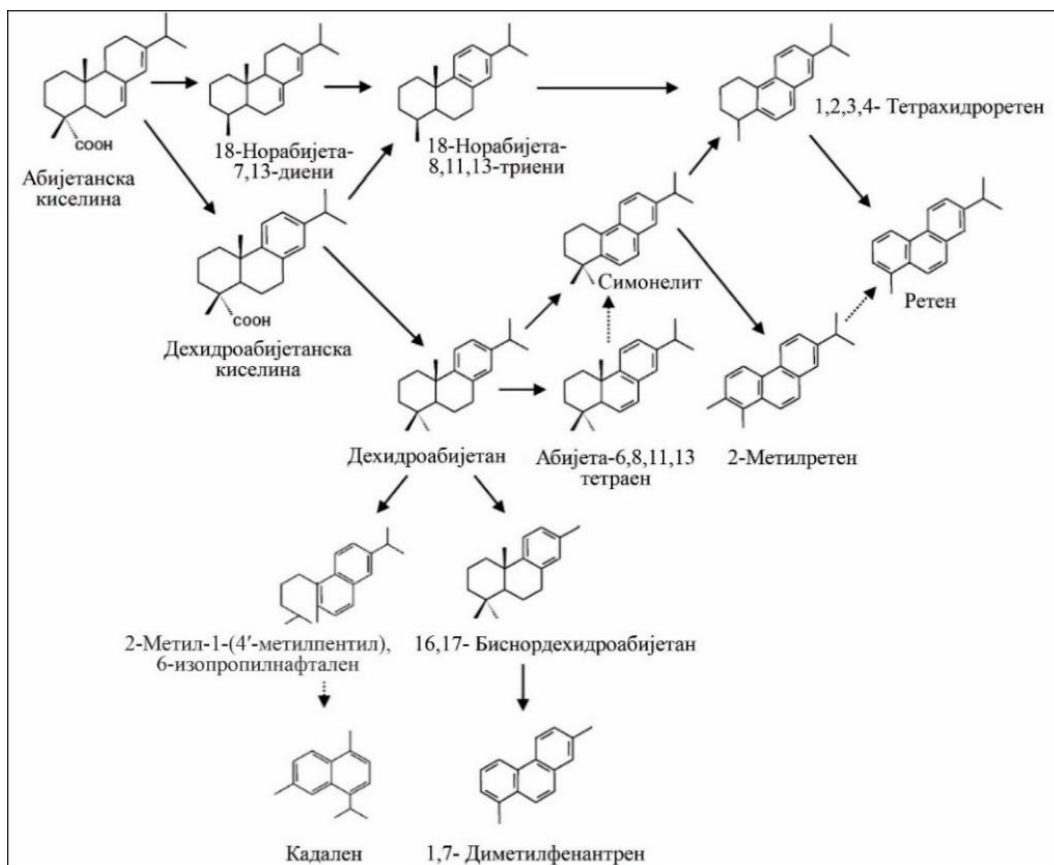
Код угљева ниског рага (мрки угљеви) за одређивање услова депозиционих средина користи се параметар расподеле ароматичних дитерпеноида. Параметар представља однос ароматичних дитерпеноида са једним ароматичним прстеном и суме свих ароматичних дитерпеноида (Haberer et al., 2006):

Дитерпеноиди са 1-аро. прстеном/( $\Sigma$ Дитерпеноиди са 1-+2-+3-аро. прстена).

Употреба овог параметра заснива се на чињеници да до ароматизације у незрелим узорцима долази најчешће услед микробне активности и оксидационих услова, па је тада овај параметар нижи, него код незрелих узорака који су таложени у редукционој средини (Haberer et al., 2006).

Поред овог параметра често се користи и параметар за интерпретацију порекла органске супстанце а који представља однос укупних дитерпеноида и збира дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида (Haberer et al., 2006; Nakamura et al., 2010):

Ди/(Ди+Три)= $\Sigma$ Дитерпеноиди/( $\Sigma$ Дитерпеноиди+ $\Sigma$ Тритерпеноиди).



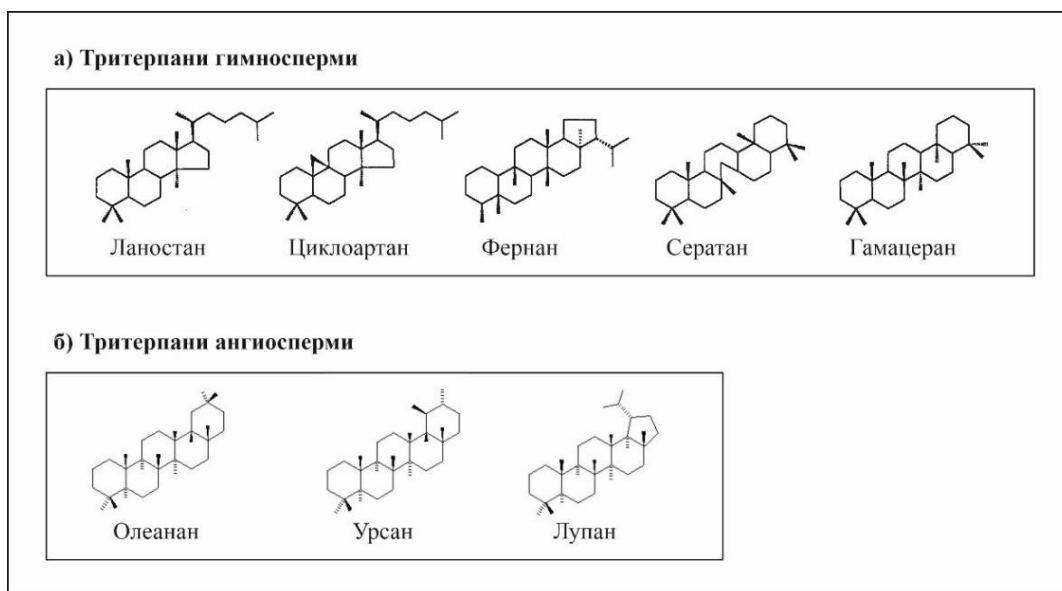
Слика 3.16. Шематски приказ ароматизације дитерпана (Otto, Wilde, 2001; Qin et al., 2012; Simoneit et al., 1986; Stefanova et al., 2005)

Параметар се примењује на све ди- и нехопаноидне тритерпеноиде из засићене или ароматичне фракције, мада се може користити и сума ди- и нехопаноидних тритерпеноида обе фракције. На основу вредности овог параметра може да се утврди које биљне врсте су биле доминантне у прекурсорском органском материјалу, будући да дитерпеноиди воде порекло од гимносперми (*Taxodiaceae*, *Cupressaceae*, *Phyllocladaceae*, *Pinaceae*...), док нехопаноидни тритерпеноиди упућују на ангиоспермно порекло (Otto, Wilde, 2001; Otto, Simoneit, 2001; Otto et al., 2003, 2005).

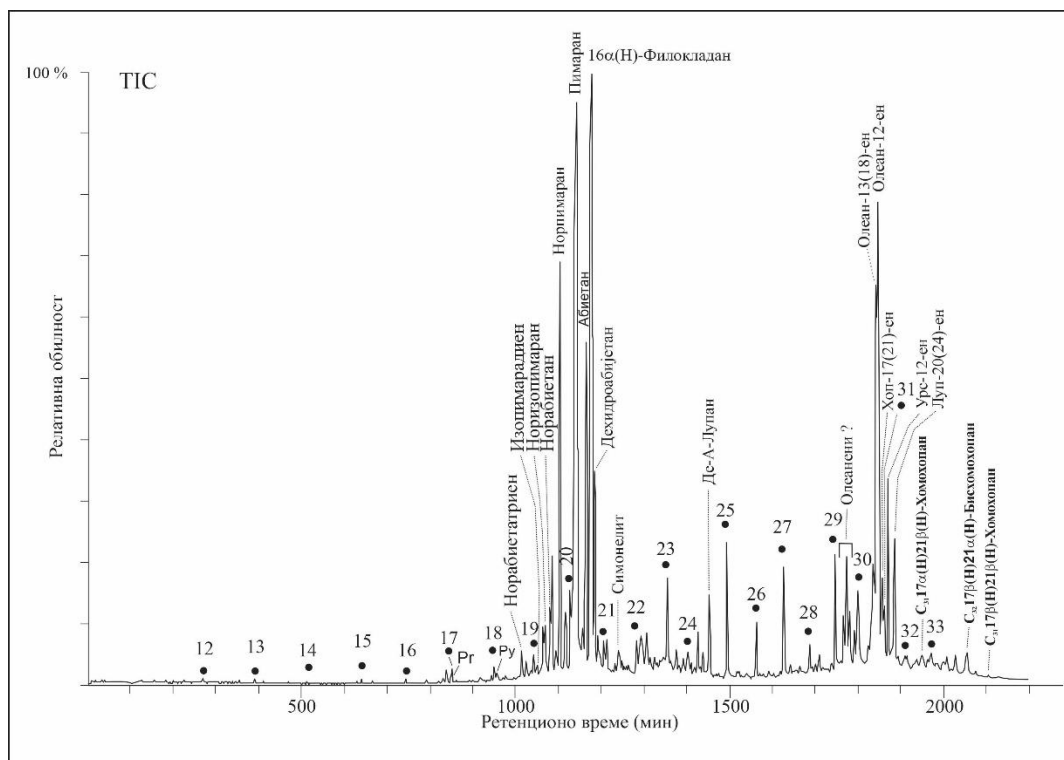
### 3.6.2.3. Тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом

Тритерпеноиди се састоје од шест изопренских јединица (30 C-атома) Они садрже пет прстенова (А, В, С, D и Е) и бочне функционалне групе. Нису широко распрострањени у четинарима, при чему су издвојене следеће структурне класе (Otto, Wilde, 2001): ланостан, циклоартан, фернан, сератан, гамацеран, хопан и чамецидин. Једињења структурних класа сератана, ланостана, циклоартана и гамацерана (слика 3.23а) констатована само у фамилији *Pinaceae* и то у родовима (*Abies*, *Larix*, *Picea*, *Pinus*, *Pseudotsuga*). Хопандиол је пронађен само у *Abies veitchii*, док је чамецидин констатован у *Chamaecyparis*, (*Cupressaceae*) и у *Cryptomeria* (*Taxodiaceae*; Otto, Wilde, 2001; Животић, 2008). Тритерпеноиди се идентификују GC-MS на основу фрагментograma јона  $m/z=191$ . Моноароматични тритерпани дају серију карактеристичних фрагментационих јона:  $m/z$  145, 158, 170 и 219 у зависности од степена незасићености прстенова В и С. Тетрациклични тритерпани са три ароматична прстена (А, В и D) и отвореним прстеном С (8(14)-секо структуре) имају основни јон  $m/z$  169 (Chaffee et al., 1984; Nazai et al., 1989).

Пентациклични тритерпани ангиосперми (скривеносемица) у угљевима, уљним шејловима, седиментима и нафтама сврстани су у структурне класе (Peters, Moldowan, 1993; Otto et al., 2005) олеанана, урсана, лупана (слике 3.17б; 3.18), фриделана и арборана. Детаљнија таксономска одредба фамилија и родова на основу поменутих класа за сада није могућа јер су они широко распрострањени у свим фамилијама ангиосперми (Suhk, Dev, 1989). Новијим истраживања констатован је висок садржај тритерпана поменутих класа у родовима ангиосперми *Betula*, *Lithocarpus*, *Queecus* (Otto et al., 2005).



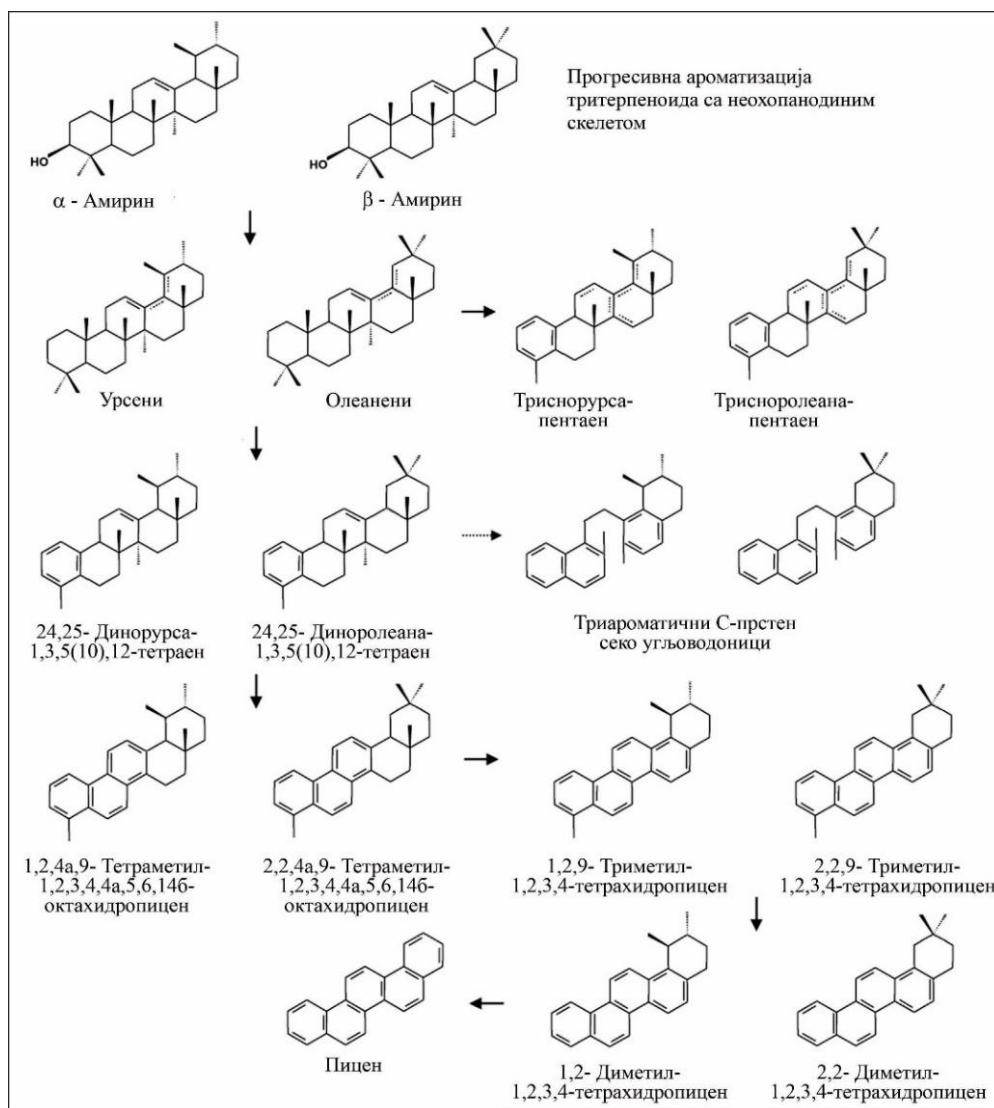
Слика 3.17. Структурне формуле најзначајнијих група тритерпана, (Otto, Wilde, 2001 из Животић, 2008)



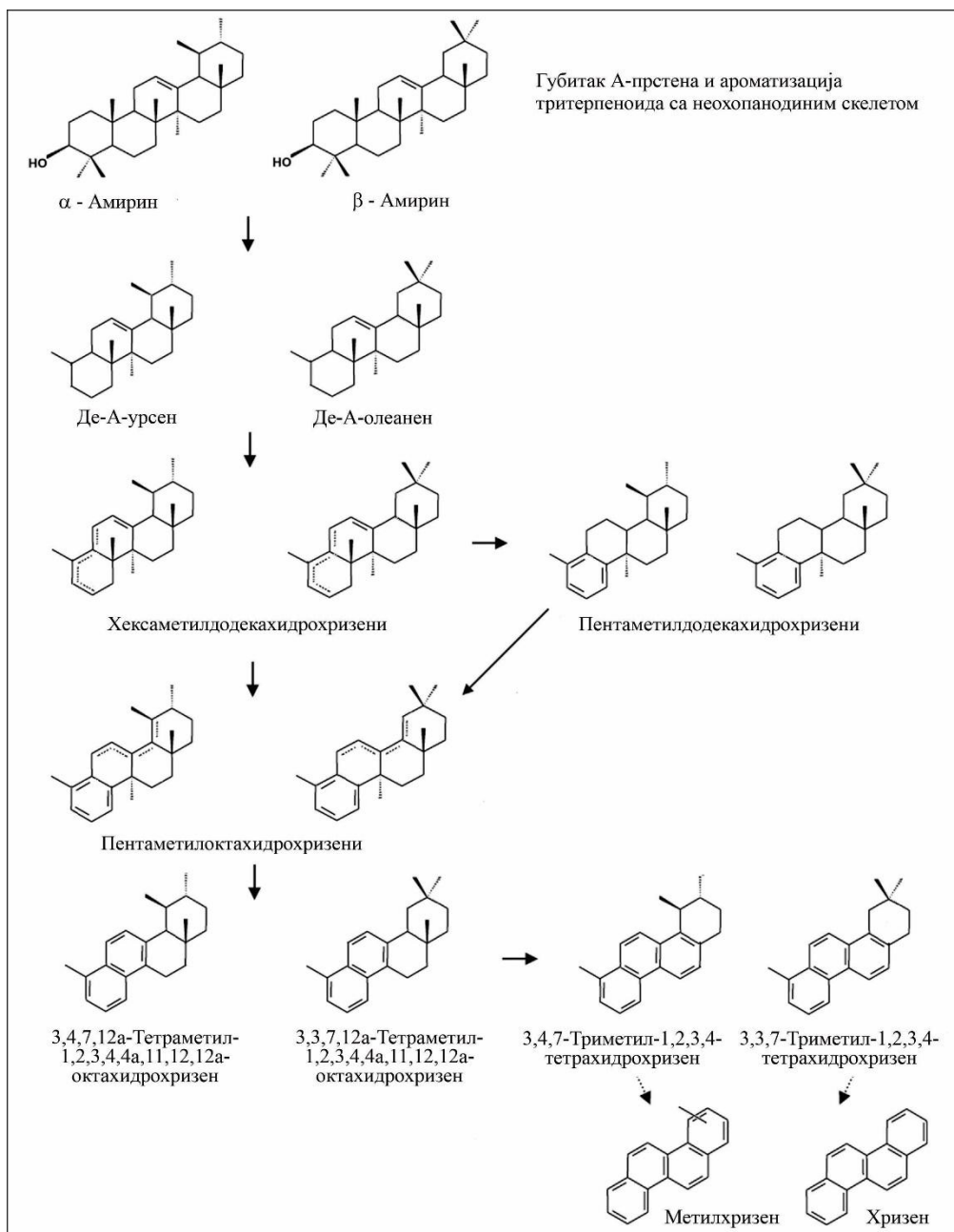
Слика 3.18. Гасни хроматограм укупне алканске фракције битумена угља (TIC-Total Ion Chromat) из лежишта Јеловац, Сењско-ресавског басена (Животић, 2008)

Највећи број тритерпана изовлован је из коре дрвећа (Baker, 1982; Bianchi, 1995). Једињења са олеананским лупанским, урсанским, фернанским и фриделаским скелетом води порекло од дикотиледоних скривеносеменица (Trendel et al., 1989; Rullkötter et al., 1994). Такође присуство ових биомаркера указује на стратиграфску припадност узорака горњој креди или млађим геолошким јединицама, обзиром да су ангиосперме постале раширене тек у горњој креди. Са друге стране одсуство засићених тритерпена у узорцима угља, који потичу од ангиосперми (нпр. урсан или олеанан) указују на незрелу органску супстанцу (слика 3.18).

Прогресивна ароматизација тритерпеноида са једне стране може одиграти преко низа делимично ароамизованих полицикличних структура што доводи до стварања пицена и/или његових алкил – деривата (слика 3.19). Са друге стране дијегенетски пут трансформације тритерпеноида може бити и праћен деградацијом прстена А услед чега постају тетрациклична једињења која су позната под називом де-А-једињења. Даље промене подразумевају постепено повећање степена незасићења, при чему као крајњи производ настаје хризен и/или његови алкил деривати (слика 3.20; Wakeham et al., 1980; Tan, Heit, 1981; Stout, 1992).



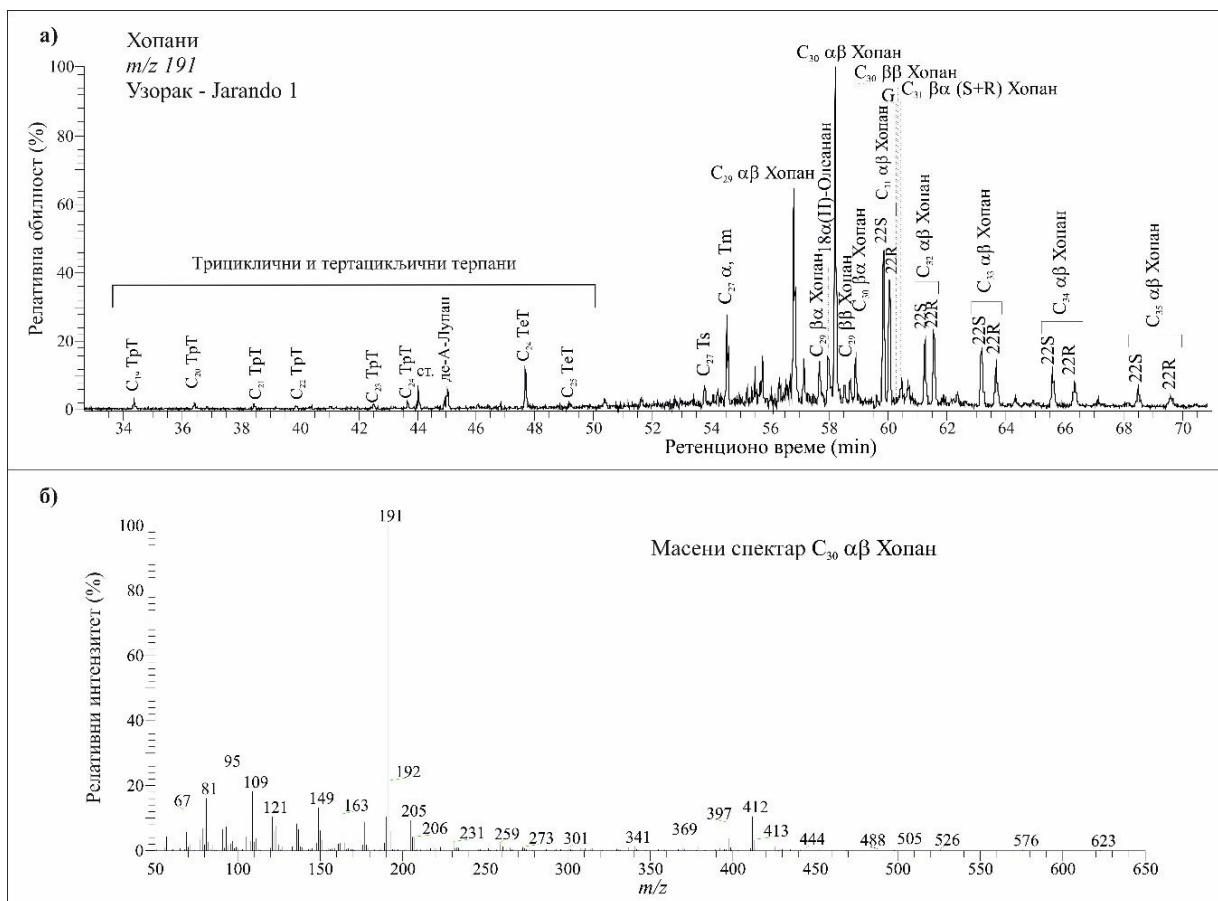
Слика 3.19. Шематски приказ прогресивне ароматизације тритерпана и образовање пицена (Stout, 1992; Tan, Heit, 1981; Wakeham et al., 1980)



Слика 3.20. Шематски приказ прогресивне ароматизације тритерпана и образовање хризена (Stout, 1992; Tan, Heit, 1981; Wakeham et al., 1980)

### 3.6.3. Хопаноиди

Најзаступљенији тритерпани у засићеној фракцији битумена су пентациклични терпеноиди хопанске серије C<sub>27</sub>-C<sub>40</sub> (Farrimond et al., 1990), који у основном скелету садрже четири шесточлана (А, В, С, D) и један петочлани (Е) прстен. Имајући у виду да хопаноиди воде порекло од прокариотских (бактеријских) организама, који учествују у трансформацији органске супстанце током дијагенезе, присутни су у битуменима свих седиментних стена (Peters et al., 2005a). Хопаноиди се идентификују GC-MS на основу фрагментограма јона  $m/z=191$  (слика 3.21).



Слика 3.21. Расподела хопана (фрагментограм јона  $m/z$  191) засићене фракције битумена угљева (а) средњег ранга, са масеним спектром  $C_{30}\alpha\beta$  хопана (б)

Пар година након разјашњења структуре геохопана откривен је главни прекурсор пентацикличних терпана - тетраоксибактериохопан (бактериохопантетрол), који представља учвршћивач ћелијских мембрана различитих врста микроорганизама, који у дијагенези учествују у разградњи органске супстанце. Могући прекурсори пентацикличних терпана су и хопаноидне киселине, градивне компоненте виших биљака (Bennett, Abbott, 1990; Tissot, Welte, 1984). Хопаноиди се уопште не јављају код археја и животиња, док у малим количинама могу да их садрже неке папрати, маховине и гљиве (Mahato, Sen, 1997; Ourisson et al., 1987).

Хомохопани односно хопани са 31 или више угљеникових атома воде порекло од бактериохопанополиола, док  $C_{27}$ - $C_{30}$  хопани могу да настану и од диплоптена (хоп-22(29)-ена) и диплоптерола (хопан-22-ола; Rohmer, 1987). У присуству кисеоника бактериохопанополиоли се оксидују до  $C_{32}$  киселина, од којих декарбоксилацијом настају  $C_{31}$  хопани (Demaison et al., 1983). У угљевима су концентрације  $C_{32}$ - $C_{35}$  хопана по правилу ниске (Вуковић, 2016). Нова истраживања показала су да се геохопаноидни  $C_{31}$   $\beta\beta/(\alpha\beta + \beta\beta)$  индекси могу користити за реконструкцију рН вредности у модерним и древним тресетиштима (Inglis et al., 2018).

У биолошким хопаноидима јавља се искључиво  $17\beta(H)21\beta(H)$  конфигурација, а током матурационих промена долази до њене изомеризације у  $17\beta(H)21\alpha(H)$  и  $17\alpha(H)21\beta(H)$  конфигурацију (слика 3.22; Peters, Moldowan, 1993; Kvenvolden, Simoneit, 1990).  $17\beta(H)21\alpha(H)$ -хопани (тзв. моретани) термички су мање стабилни од  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопана, на чему се заснивају параметри  $C_{29}\beta\alpha/C_{29}\alpha\beta$  и  $C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta$ .

$$C_{29}\beta\alpha/C_{29}\alpha\beta = C_{29}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан}/C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан}$$

$$C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta = C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан}/C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан}.$$

Вредности свих ових параметара се смањују при сазревању органске супстанце, до вредности означене као равнотежна која износи 0,05 (Mackenzie et al., 1980; Seifert, Moldowan, 1980). Постоји мишљење да при нормалним геотермалним градијентима ова вредност одговара рефлексiji витринита од око 0,70-0,75 %Rr. Биолошки хомохопаноиди поседују само R конфигурацију на C-22. У раној фази дијагенезе долази до изомеризације у 22S конфигурацију (Ensminger et al., 1973), на чему се заснива параметар  $C_{31}\alpha\beta S/(S+R)$ .

$$C_{31}\alpha\beta S/(S+R) = C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-хопан}/(C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-хопан} + C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R\text{-хопан}).$$

Током сазревања седиментне органске супстанце, вредност ових параметара расте до 0,57-0,62 (равнотежна вредност) а која се обично достиже у почетној фази катагенезе. При нормалној брзини загревања ова вредност одговара рефлексiji витринита од око 0,60 % Rr (Seifert, Moldowan, 1980). Симулацијама изведеним у лабораторијским условима утврђено је да слободни хомохопани у битумену брже изомеризују од хомохопана везаних у структури керогена (Peters, Moldowan, 1993).

$C_{27}17\alpha(H)$ -Хопан ( $C_{27}17\alpha(H)$ -22,29,30-триснорхопан, скраћено Tm) показује нижу термичку стабилност од  $C_{27}18\alpha(H)$ -неохопана ( $C_{27}18\alpha(H)$ -22,29,30-триснорнеохопана, скраћено Ts). На овој разлици у стабилности заснива се параметар Ts/Tm (Moldowan et al., 1985; Seifert, Moldowan, 1978).

$$Ts/Tm = C_{27}18\alpha(H)\text{-неохопан}/C_{27}17\alpha(H)\text{-хопан}$$

Одређан утицај на овај параметар може имати присуство глина, pH вредност и редукциони потенцијал у седиментационој средини (Peters et al., 2005a). Поред ова два изомера јавља се и  $C_{27}17\beta(H)$ -хопан ( $C_{27}17\beta(H)$ -22,29,30-триснорхопан). Ово једињење има ниску термичку стабилност – нешто већу од  $17\beta(H)21\beta(H)$ -хопана, али ипак у потпуности ишчезава на почетку „нафтног прозора“ (Hong et al. 1986; Seifert, Moldowan, 1978).

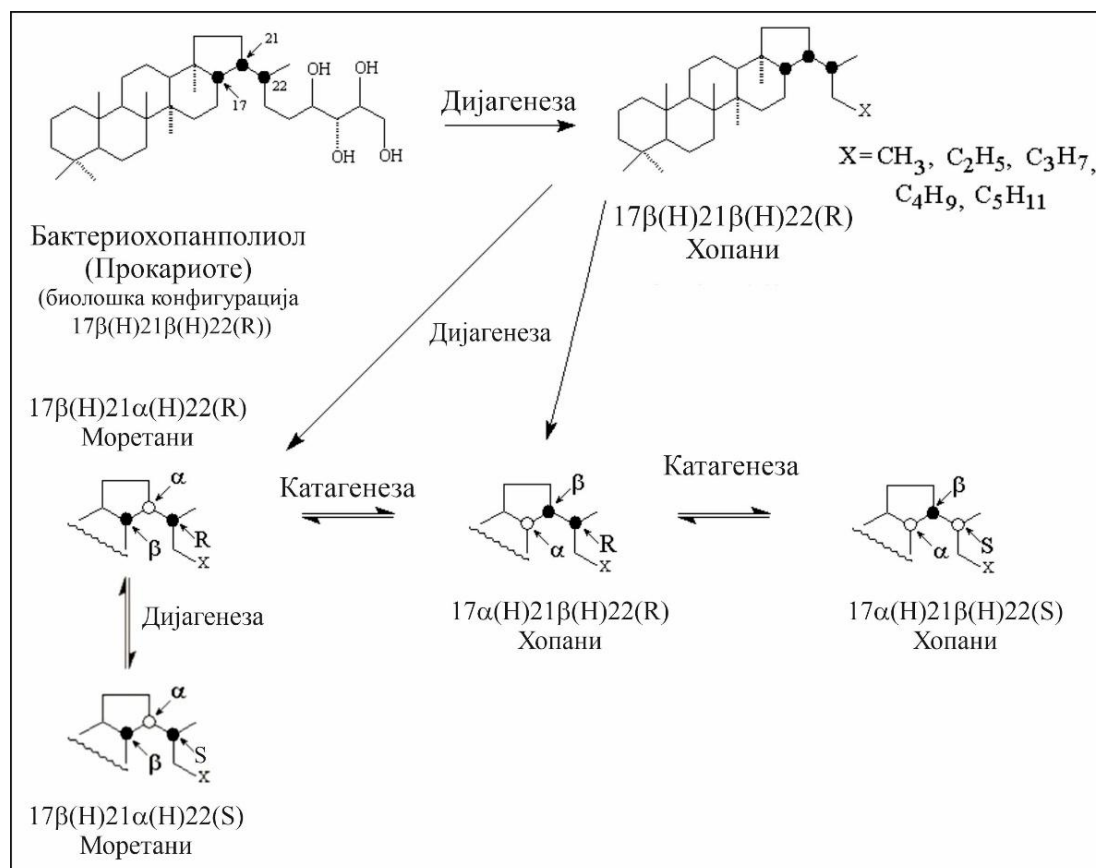
Високе концентрације гамацерана карактеристичне су за органску супстанцу седимената који су исталожени испод стратификованог стуба воде у маринским и немаринским срединама, што може бити последица температурног градијента у води или хиперсланих раствора (Sinninghe Damsté et al., 1995; Стојановић, 2017). Изразито велика обилност гамацерана обично индикује редукционе хиперслане средине, али треба имати у виду да органској супстанци из оваквих депозиционих средина садржај гамацерана не мора бити увек висок. Садржај гамацерана у узорку обично се изражава преко гамацеранског индекса (GI). У циљу потврђивања редукционе хиперслане средине добро је комбиновати гамацерански индекс са односом пристан/фитан и обилношћу  $C_{35}$  хомохопана у расподели  $C_{31}$ - $C_{35}$  хомохопана (Стојановић, 2017). Постоји више формула за прорачунавање гамацеранско индекса.

$$GI = \text{Гамацеран} / C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан};$$

Олеанан се најбоље може очувати у делтним срединама које су под утицајем дотока морске воде, а и током ране дијагенезе (Murray et al., 1997; Стојановић, 2017). Дијагенетски контакт морске воде са органском супстанцом виших сувоземних биљака значајно поспешује хидрогенизацију и очување олеананског скелета. Самим тим у узорцима из делтних средина може се запазити позитивна корелација између садржаја

олеанана и тичичних индикатора моринског утицаја, као што су садржај сумпора, обилност C<sub>35</sub> хохохопана у расподели C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> хохохопана и однос дибензотиофен/фенантрен. Уколико у фази дијагенезе нема контакта са морском водом прекурсори олеанана подлежу прогресивној ароматизацији што се репрезентује одсуством олеанана у узорцима и присуством великог броја ароматичних тритерпеноида. Садржај олеанана у узорку се изражава преко олеананског индекса (OI).

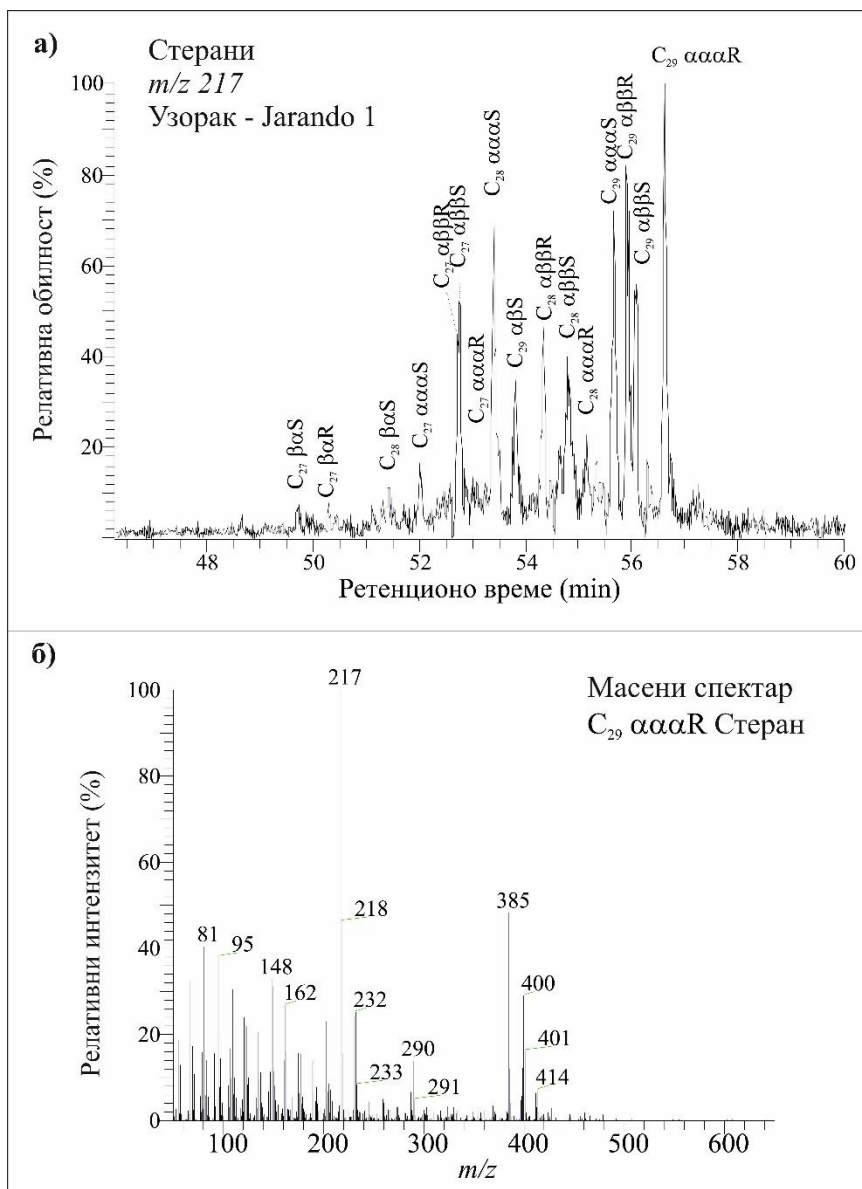
$$OI = 18 \alpha(H)\text{-Олеанан} / C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{- хопан};$$



Слика 3.22. Шематски приказ трансформације хопаноида (Philp, 1985; Стојановић, 2017)

### 3.6.4. Стероиди

Стероиди представљају врло важне и сложене биомаркере и у засићеној фракцији угљева се обично налазе у малим концентрацијама за разлику од *n*-алкана који су обично више заступљени. Стерани се квантитативно и квалитативно одређују GC-MS анализом, фрагментограм јона *m/z* 217 (слика 3.23) фракције засићених угљоводоника, док је за њихове незасићене аналоге, стерене типичан јон *m/z* 215. Стерани са 14β(H),17β(H)-конфигурацијом за разлику од 14α(H),17α(H)-конфигурације имају обимнији фрагментограм *m/z* 218. Диастерани поред *m/z* 217 имају и уочљив фрагментограм *m/z* 259 (Philp, 1985; Peters, Moldowan, 1993; Стојановић, 2017).



Слика 3.23. Расподела стерена (фрагментограм јона  $m/z$  217) у zasiћеној фракцији камених угљева (а), са масеним спектром  $C_{29}$   $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)20(R)$ -стераном (б)

Биолошки прекурсори стерана су стероли, станоли, стенони и станони, који могу чинити и до поливине есенцијалних липида који се налазе у ћелијским мембранама еукариота (Peters et al., 2005b). Мада су стероли карактерични баш за еукариоте, показало се да и неке прокариотске врсте, бактерије и модно-зелене алге могу садржати стероле (Kohl et al., 1983; Tissot, Welte, 1984; McCaffrey et al., 1989).

Најраспрострањенији у животињском свету је  $C_{27}$ -холестерол, а за гљиве и квасце карактеристичан је ергостерол ( $C_{28}$ ), док су велике количине фукостерола ( $C_{29}$ ) откривене у дијатомејама и организмима других алги.  $C_{29}$ -стероли, кампестерол, ситостерол и стигмастерол идентификовани су у фотосинтетичким алгама вишим сувоземним биљкама (Mackenzie et al., 1982; Volkman, 1986).

У битуменима најзаступљенији су  $C_{27}$ - $C_{29}$  стерани, па се они најчешће и примењују у органско-геохемијским испитивањима. Управо овим испитивањима битумена различите старости упознати су трансформациони путеви стерана. Различити стероиди изумрлих организама у току ране дијагенезе а микробиолошком разградњом при ниским

температурама и притисцима и на малим дубинама разним процесима дефункционализације претварају се у стероидне и стерене (Стојановић, 2017).

У току касне дијагенезе, изомеризацијом и хидогенизацијом од њих настају стерани и диастерени (слика 3.24а). Процес трансформације стерана у диастерене може бити катализован од стране минерала глина (Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979). Под истим условима може доћи и до ароматизације прстенова А или С (слика 3.24б). Најзад, на већим дубинама и вишим температурама од диастерена постају диастерани (слика 3.24а). Високе концентрације диастерана утврђене су и у седиментним стенама које су настале у киселим, јако оксичним срединама (Moldowan et al., 1992). Осим тога, високе концентрације 24- етилдихолестерола констатоване су у микроалгама (Volkman et al., 1999). Од стероида са ароматичним прстеном А или С, постају триароматични стероиди, и тиме се процес ароматизације завршава. Триароматични стероиди се могу трансформисати у фенантрен или његове алкил – деривате (слика 3.24б) (Waples, Machihara, 1991; Стојановић, 2017).

У процесу катагенезе, или у дијагенези у хиперсланим срединама, у молекулима  $5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})20\text{R}$  стерана долази до структурних и стереохемијских промена на 14, 17 и 20 С-атому при чему постају термодинамички стабилнији изомери са  $5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})20\text{S}$ ;  $5\alpha(\text{H})14\beta(\text{H})17\beta(\text{H})20\text{R}$  и  $5\alpha(\text{H})14\beta(\text{H})17\beta(\text{H})20\text{S}$  конфигурацијама (слика 3.240а) које у живом свету нису нађене (Rullkötter, Marzi, 1988; Reakman et al., 1989; Стојановић, 2017).

Дефункционализацијом хидроксилне и карбонилне групе на малим дубинама и при ниским температурама, и притисцима у раној дијагенези постају стера-диени. У процесу касне дијагенезе, хидогенизацијом од њих постају  $5\alpha(\text{H})$  и  $5\beta(\text{H})$  изомери стерана док биолошка  $\alpha$ -конфигурација на 14 и 17 С-атому, односно R конфигурација на  $\text{C}_{20}$  остају непромењене. Изомер  $5\beta(\text{H})$  је нестабилан и брзо се претвара у  $5\alpha(\text{H})$  облик, тако да је  $5\beta(\text{H})$  изомер стерана идентификован само у битуменима рецентних седимената, и то у фази ране дијагенезе (Peters et al., 2005b).

У процесу касне дијагенезе стерени могу изомеризовати у диастерене. Ова изомеризација подразумева премештање метил група са С-10 и С-13 на С-5 и С-14. Тада може доћи и до ароматизације стера-диена услед чега постају ароматични стерани са ароматичним прстеном А (слика 3.24б) (Стојановић, 2017).

Обзиром да су  $\text{C}_{29}$  стерани производи дефункционализације и хидрогенизације  $\text{C}_{29}$  стерола, доминација ових стеранских хомолога типична је за органску супстанцу хумусних угљева (Clayton, 1993). Битумени незрелих седимената и лигнита се због непотпуне хидрогенизације чешће карактеришу већом обилношћу тј. доминацијом  $\text{C}_{29}$   $\Delta^2$ ,  $\Delta^4$  и  $\Delta^5$  – стерана у самом поређењу са стеранима (Митровић, 2018).

Поред примене у процени зрелости, релативне заступљености  $\text{C}_{27}$ -,  $\text{C}_{28}$ - и  $\text{C}_{29}$ -стероида могу да пруже информације о пореклу и средини таложења органске супстанце. Ова груба карактеризација порекла и средине таложења широко се примењује коришћењем триангуларног дијаграма (слика 3.25).



### 3.6.5. Ароматични угљоводоници

Ароматична једињења су уобичајене компоненте тресетних мочвара, угља, матичних стена, сирове нафте, и седимената и имају виталну улогу у процени термичке зрелости, порекла и услова таложења органске супстанце (Alexander et al., 1985; Chaffee, Fookes, 1988; George et al., 1998; Hautevelle et al., 2006; Hughes et al., 1995; Huang et al., 2015; Radke et al., 1982a,b; van Aarssen et al., 2000). Мали део ароматичних једињења формира се током дијагенезе, док се током катагенезе формира највећа количина ароматичних угљоводоника. Идентификовани су моно-, ди-, три- (са 1 до 3 ароматична прстена) и поли- ароматична једињења (са 4 до 6 ароматичних прстенова - енг. Polycyclic aromatic hydrocarbons, ПАХ; Lima et al., 2005). Ароматичну фракцију угљева изграђује широк спектар једињења чија структура (број ароматичних и алифатичних прстенова) и обилност зависе од ранга угља и прекурсорске органске супстанце (ОС). Ова једињења представљају делимично ароматизоване биолошке структуре терпеноида и стероида биљака, бактерија, гљива и др. примарне ОС. Током трансформације ОС од лигнита до камених угљева концентрација ПАХ-ова се мења и приближно одговара рангу угља (Apostolova et al., 2017).

Ароматични угљоводоници се квалитативно и квантитативно одређују GC-MS анализом. Применом типичних фрагмантограма јона ( $m/z$ ) добија се детаљнија слика о већем броју једињења.

#### 3.6.5.1. Моноароматични угљоводоници

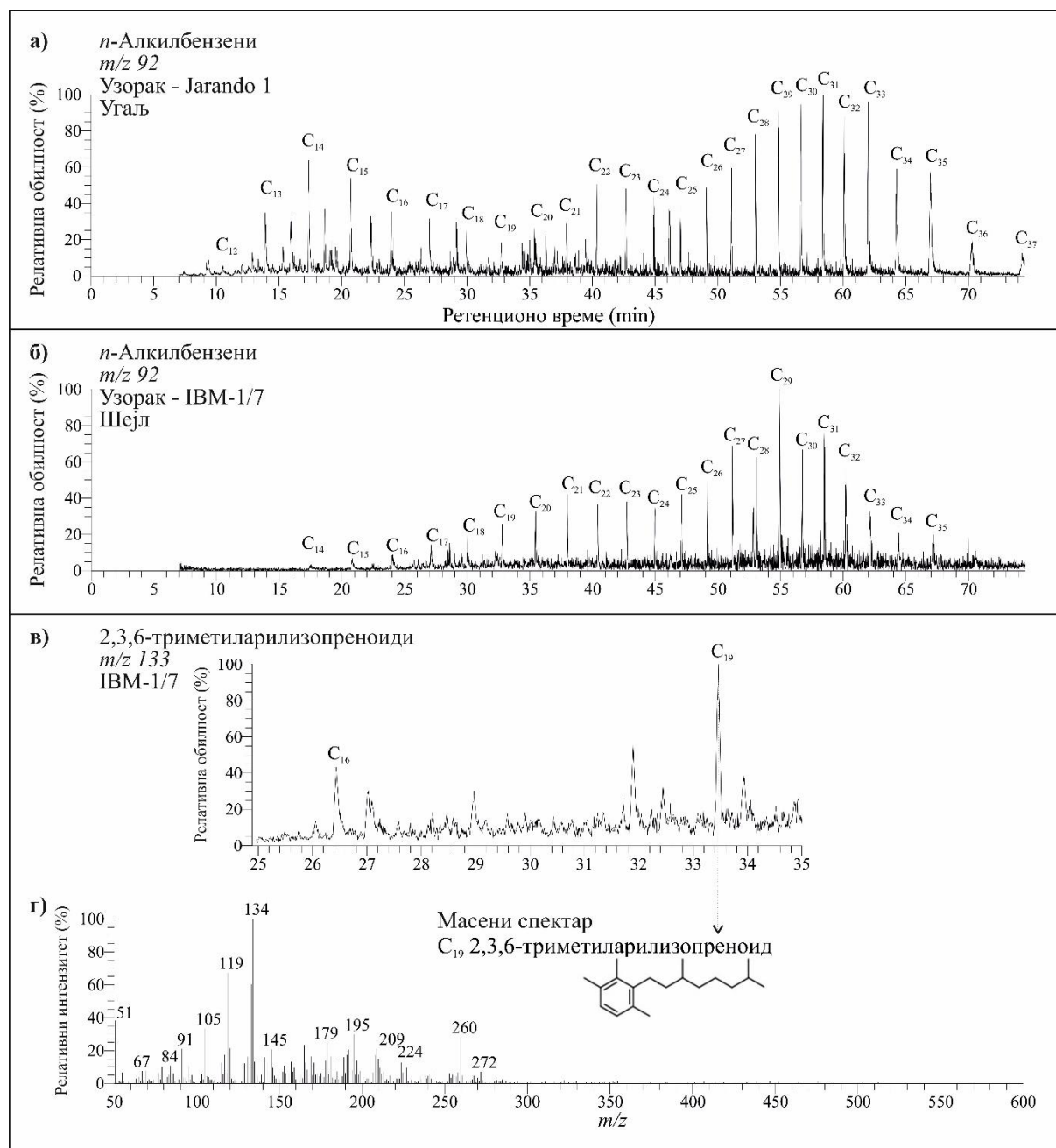
Моноароматични угљоводоници су угљоводоници који садрже један ароматични прстен. Најиспарљивији и у води најбоље растворни ароматични угљоводоници укључују бензен, толуен, етилбензен и ксилен. Једињења у хомологој групи угљоводоника која се називају алкилбензени имају општу формулу  $C_nH_{2n-6}$  (где је  $n \geq 6$ ). Најчешћи идентификовани моноароматични угљоводоници су *n*-Алкилбензени већих молекулских маса, бензохопани, моноароматични стерани и моноароматични  $\beta$ -каротани.

Пекуратори моноаромата у битуменима седимената, матичних стена, нафтама и угљу су масне киселине, алкохоли, каротеноиди, стероиди и терпеноиди. Дефункционализација, циклизација и ароматизација је карактеристична за масне киселине, док су код терпеноида и стероида присутни дефункционализација и ароматизација. Каротеноиди, који се код угљева подређено јављају, подлежу деградацији и ароматизацији. Највећа количина ароматичних угљоводоника настаје током катагенезе када долази до њиховог ослобађања крековањем керогена (Стојановић, 2017).

##### 3.6.5.1.1. *n*-Алкилбензени

*n*-Алкилбензени су идентификовани у ароматичној фракцији битумена стена, уљних шејлова, угљева и нафте. Као и *n*-алкани и *n*-алкилбензени се идентификују GC-MS анализом у опсегу  $C_{12}$ - $C_{35}$  (Стојановић, 2017). Карактеристичан јон у масеном спектру је  $m/z$  92 (неки аутори користе и  $m/z$  91; слика 3.26). *n*-Алкилбензени, као и *n*-алкани воде порекло од масних киселина, воскова, алкохола и алдехида, кетона и *n*-алкадиена и триена и у већој количини настају током разградње керогена (Peters et al., 2005a). Новија истраживања пиролизе мрког угља у аутоклаву показала су да се концентрација *n*-алкилбензена повећава са порастом рефлексије витринита (0,5 -0,8 % R<sub>r</sub>; Вуковић, 2016) при чему долази до уједначавања обилности парних и непарних хомолога, тако да се максимум помера ка нижим члановима. Закључак истраживања

указује да се однос непарних и парних хомолога и однос кратколанчаних и дуголанчаних хомолога (као код *n*-алкана) може користити као матурациони параметар и то у раној фази катагенезе ОС (Vuković et al., 2016).



Слика 3.26. GC-MS анализа ароматичне фракције камених угљева (а) и шејлова (б) са расподелом алкилбензена (фрагментограм јона *m/z* 92), (в) Расподела 2,3,6-триметиларилизопреноида (фрагментограм јона *m/z* 133), г) Масени спектар *C*<sub>19</sub> 2,3,6-триметиларилизопреноида

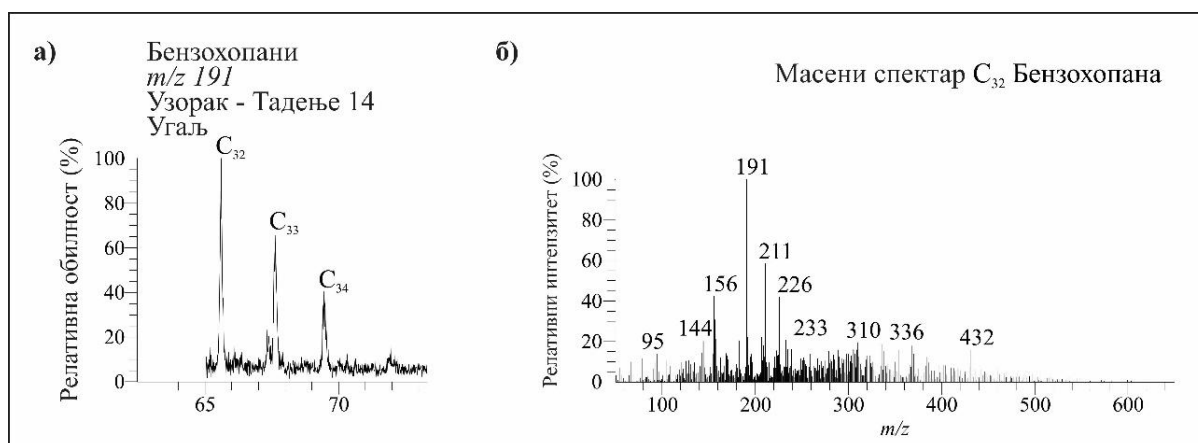
Детаљно о изопреноидима, као и β-каротену више је било речи у поглављу 3.6.1. Током дијагенезе и катагенезе β-каротен подлеже циклизацији, ароматизацији и крековању (Koortmans et al., 1997; Стојановић, 2017). Ови процеси доводе до формирања моноароматичних једињења која су представљена алкилбензенима, која на ароматичном прстену имају две метил групе (2,3-диметил-арилизопреноиди), односно три метил групе (2,3,6-триметил-арилизопреноиди; Стојановић, 2017). Идентификација ових једињења

врши се GC-MS анализом на основу фрагментограма јона  $m/z$  119 или 120 за 2,3-диметил-супституисаних алкилбензена, односно фрагментограма јона  $m/z$  133 или 134 за 2,3,6-триметил-супституисане алкилбензене. Присивство 2,3,6-триметил-арилизопреноида у већим концентрацијама се користи као параметар за процену порекла и средине таложења ОС и представља доказ постојања зелених сумпорних бактерија (*Chlorobiaceae*) које егзистирају у фотичној зони аноксије (Коортманс et al., 1997; Стојановић, 2017). За разлику од горе поменутих, једињења 2,3-диметил-арилизопреноиди су релативно неспецифична и ретко се користе као индикатори средине таложења.

### 3.6.5.1.2. Бензохопани

Бензохопани су моноароматични хопани, а настају циклизацијом и ароматизацијом хопаноидних прекурсора. Најраспрострањенија једињења бензохопанске структуре су бензохопани циклизовани на C-20, C-16 и C-30, при чеми су за незрелу ОС типични бензохопани циклизовани на C-16 и C-30 (Hussler et al., 1984 a,b; Schaeffer et al., 1995; Song et al., 2014). Идентификација бензохопана врши се GC-MS анализом на основу фрагментограма јона  $m/z$  191, који одговара фрагменту као и код хопана (слика 3.27).

У фази дијагенезе и катагенезе ароматизација тритерпана са хопанским скелетом почиње од прстена D, наставља се са прстеном C, затим B и на крају прстеном A. Ароматизација хопана терестричне ОС у раној дијагенези може бити фаворизирана у оксичним условима на шта указује присуство моно-, ди-, три- и тетра-ароматичних хопана код лигнита мрких угљева (код рефлексije хуминита  $R_o$  - 0,3 до 0,40%; Sinnighe Damsté et al., 2014; Stojanović, Životić, 2013; Mitrović et al., 2016). Без обзира на то, ова једињења су релативно стабилна и констатовано је да њихова обилност опада при вредностима рефлексije витринита  $> 0,97$  %Rr (Tian et al., 2013 из Стојановић, 2017).



Слика 3.27. GC-MS анализа ароматичне фракције каменних угљева са расподелом (а) бензохопана (фрагментограм јона  $m/z$  191), б) Масени спектар C<sub>32</sub> бензохопана

### 3.6.5.1.3. Моноароматични стерани

Моноароматични стерани су једињења која поред једног ароматичног садржи више засићених (нафтенских) прстенова чија је структура слична скелету природних стероида. Моноароматични стерани са ароматичним А прстеном (слика 3.30б), идентификовани су у рецентним седиментима, док су стерани са ароматичним С прстеном идентификовани у битуменима угљева, матичних стена, нафти и седиментима (Стојановић, 2017). Ароматизације стероида и стварање прво моноароматичних, а касније триароматичних

стероида приказано је у поглављу 3.2.3.4. Идентификација моноароматичних стерана врши се GC-MS анализом на основу фрагментograma јона  $m/z$  253.

### 3.6.5.2. Диароматични угљоводоници

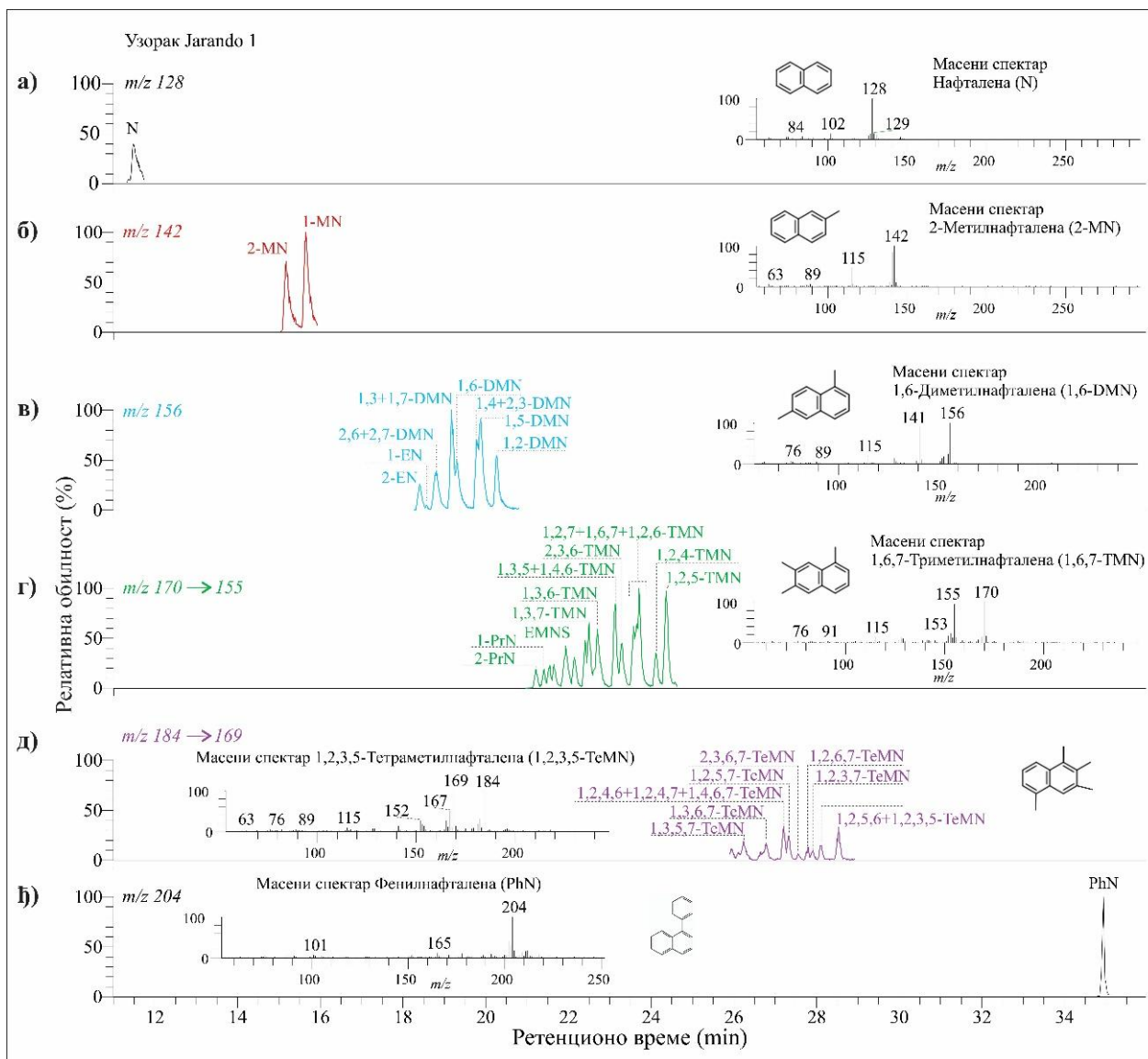
Диароматични угљоводоници су једињења која се јављају у ароматичној фракцији угљевима, нафти, матичних стена и седимената. Присуство диароматичних угљоводоника у битумену угљева везано је за ранг угља и порекло органске супстанце. Од диароматичних угљоводоника у битумену угљева најчешће су присутни кадален (1,6-диметил-4-изопропилнафтален), изокадален (1,6-диметил-3-изопропилнафтален), нафтенонафталени, од који су најпознатији симонелит (слика 3.24), 1,2,3,4-тетрахидроретен, о којима је било више речи у поглављу 3.2.3.2. Алкилнафталени, алкилбифенили и 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрахидрофенатрен ( $m/z$  223), који припадају овој групи једињења, су мање заступљени у угљевима.

Досадашња истраживања порекла диароматичних биомаркера који се јављају у угљевима, шејловима, матичним стенама и нафти расветлила је неке путеве њиховог настанка из живог света. Као што је раније приказано присуство кадалена указује на присуство сувоземних биљака у ОС, а симонелит и 1,2,3,4-тетрахидроретен на присуство гимносперми (голосеменица) са абијетанским скелетом (Haberer et al., 2006; Стојановић, 2017). За разлику од поменутих биомаркера за 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрахидрофенатрен сматра се да настаје деградацијом и ароматизацијом прекурсора гамацерана или трицикличних терпана (Стојановић, 2017). Присуство ових једињења у угљевима указује на присуство алкалних раствора тј. депоновање ОС у сланим језерима или маринску трансгресију. Висока обилност дехидроабијетана и симонелита карактеристична је за угљеве ниског ранга, лигните.

#### 3.6.5.2.1. Алкилнафталени

Међу диароматичним угљоводонцима у битуменима матичних стена најобилнији су алкилнафталени (Стојановић, 2017), док се код угљева јављају у нижим концентрацијама. Два кондензована ароматична прстена чине структуру алкилнафталена врло стабилном и могу да садрже једну до пет метил ( $\text{CH}_3$ ) група везаних за ароматичне прстене. Идентификовани су изомери метилнафталена (MN), диметилтафталена (DMN), триметилнафталена (TMN), тетраметилнафталена (TeMN), пентаметилнафталена (PMN), етилнафталена (EN) и *n*-алкилнафталена (Стојановић, 2017). Идентификација нафталена, метилнафталена, диметилтафталена, триметилнафталена, тетраметилнафталена и пентаметилнафталена врши се преко фрагментograma јона  $m/z$  128,  $m/z$  142,  $m/z$  156,  $m/z$  170,  $m/z$  184 и  $m/z$  198 респективно (слика 3.28). И структура фенилнафталена (PhN) је веома стабилна, а његова обилност одређује се из фрагментograma јона  $m/z$  204.

Највећа количина алкилнафталена настаје при термичкој разградњи керогена, али су нека од њих присутна у живом свету, нпр. кадален који се јавља у смолама сувоземних биљака (Weiss, Edwards, 1980), а бројни алкилнафталени могу да настану дефункционализацијом и ароматизацијом биолошких терпеноида. Висока обилност ових једињења такође може да индицира присуство алги *Botryococcus braunii* и *Gloeocapsomorpha prisca* у примарној биомаси шејлова, нафте и матичних стена (Стојановић, 2017), ређе угљева.



Слика 3.28. Расподела алкилнафтаљена ароматичне фракције камених угљева (а) нафтаљена (N)  $m/z$  128 са масеним спектром, (б) метилнафтаљена (MN)  $m/z$  142 са масеним спектром 2-метилнафтаљена, (в) диметилнафтаљена (DMN)  $m/z$  156 са масеним спектром 1,6-диметилнафтаљена, г) триметилнафтаљена (TMN9)  $m/z$  170 са масеним спектром 1,6,7-триметилнафтаљена, д) тетраметилнафтаљена (TeMN)  $m/z$  184 са масеним спектром 1,2,3,5-тетраметилнафтаљена, и h) ) фенил нафтаљена (PhN)  $m/z$  204 са масеним спектром фенилнафтаљена

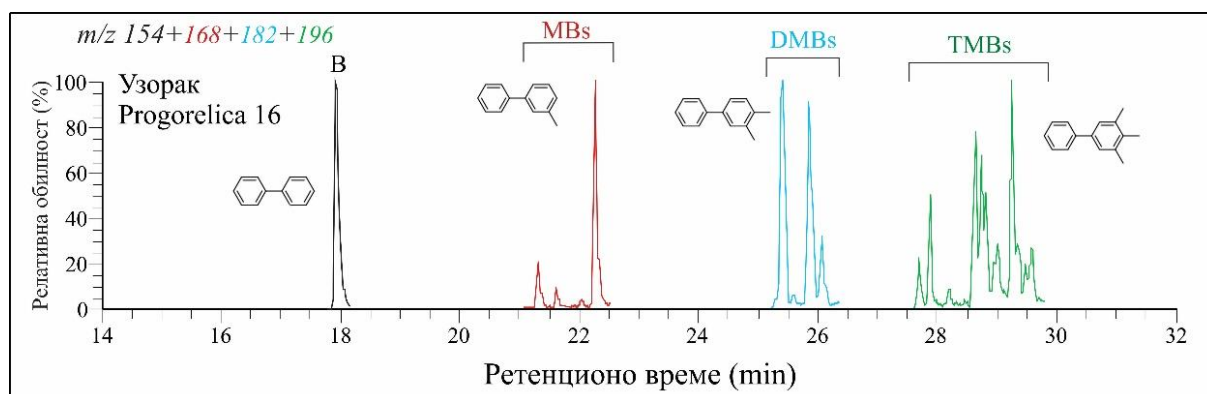
Матурациони параметри код алкилнафтаљена се заснивају на изомеризацији алкил-група. Изомеризација може да се одвијају унутар керогенских структура, међутим ти процеси су бржи на слободним молекулима (Radke, 1987; Radke et al., 1982b; van Aarssen et al., 1999). Према неким истраживањима степен метиловања нафтаљена може да зависи од минералног састава стена (Стојановић, 2017). Због тога се матурациони параметри нафтаљена морају посматрати са осталим матурационим параметрима. Ови параметри представљају односе термодинамички стабилних и мање стабилне нафтаљена. До сада је дефинисан велики број матурационих параметара, а неки од њих су приказати у табели 3.6 (Стојановић, 2017).

Табела 3.6. Преглед изабраних матурационих параметара нафталена (Стојановић, 2017)

| Параметар                             | Скраћеница и формула   |
|---------------------------------------|--|
| Метиленски однос                      | MNR=2-MN/1-MN  |
| Диметиленски однос                    | DNR=(2,6-+2,7-DMN)/1,5-DMN                                       |
| Диметиленски однос                    | DMNR=(2,6-+2,7-DMN)/(1,4-+1,5-+1,6-+2,3-+2,6-+2,7-DMN)           |
| Диметиленски однос                    | DNr-x=(2,6-+2,7-DMN)/1,6-DMN                                     |
| Триметиленски однос 1                 | TNR 1=2,3,6-TMN/(1,3,5-+1,4,6-TMN)                               |
| Триметиленски однос 3                 | TNR 3=1,3,6-TMN/1,2,5-TMN  |
| Триметиленски однос                   | TMNR=,3,7-TMN/(1,2,5-+1,3,7-TMN)                                 |
| $\alpha/\beta$ Триметиленски индекс 1 | $\alpha/\beta$ TN 1=(1,2,4-+1,2,5-TMN)/(2,3,6-+1,2,7-+1,6,7-TMN) |
| Тетраметиленски однос                 | TeMNR=2,3,6,7-TeMN/1,2,3,6-TeMN                                  |

### 3.6.5.2.2. Алкилбифенили

Алкилбифенили су много мање присутни у ароматичној фракцији битумена угљева, нафте и шејловима у поређењу са алкилнафталима. Њихов низак садржај се може објаснити малом термодинамичком стабилношћу. Ароматични прстенови ових молекула нису компланарни, тако да је њихова стабилност мања (Стојановић, 2017). Идентификација бифенила (B), метилбифенила (MBs), диметилбифенила (DMBs) и триметилбифенила (TMBs) врши се преко фрагментограма јона  $m/z$  154,  $m/z$  168,  $m/z$  182 и  $m/z$  196 респективно (слика 3.29).



Слика 3.29. Расподела алкилбифенила ароматичне фракције камених угљева.  
 Легенда: бифенил (B)  $m/z$  154, метилбифенил (MBs)  $m/z$  168, диметилбифенила (DMBs)  $m/z$  182 триметилбифенила (TMBs)  $m/z$  196

### 3.6.5.3. Триароматични угљоводоници

У угљевима средњег и високог ранга триароматични угљоводоници су доста заступљени у односу на моно- и диароматичне и од великог су значаја у органско-геохемијским истраживањима. Према начинима спајања бензенских прстенова идентификована су два изомера, фенантрен, ангуларни распоред прстенова и антрацен, линеарни распоред прстенова (Стојановић, 2017). Најзаступљенија су једињења са фенантренским скелетом (алкилфенантрени, ретен...), а мање са антраценским скелетом (алкилантрацени). У групу триароматичних једињења спадају и триароматични стерани и триароматични хопани (Liao et al., 2015).

### 3.6.5.3.1. Алкилфенантрени

Алкилфенантрени представљају широко распрострањену класу ароматичних једињења у угљевима и седиментној органској супстанци. Структура алкилфенантрена са три ароматична прстена чини ове молекуле веома стабилним. Идентификација и квантификација фенантрена (P), метилфенантрена (MP) и етилфенантрена (EP), диметилфенантрена (DMP) и триметилфенантрена (TMP) одређује се из хроматограма јона  $m/z$  178, 192, 206 и 220 респективно (слика 3.30).

Алкилфенантрени могу да настану дефункционализацијом и ароматизацијом биолошких терпеноида (филокладена, абијетанске и пимаранске киселине), стероида и хопаноида; нпр. ретен ((1-метил-7-(1-метилетил)-фенантрен) који је структурно сродан дитерпеноидима из смола сувоземних биљака (Simoneit, 1986; Стојановић, 2017). Највећа количина алкилфенантрена се ствара у катагенези (Ishiwatari, Fukushima, 1979; Radke, 1987) приликом трансформације керогена.

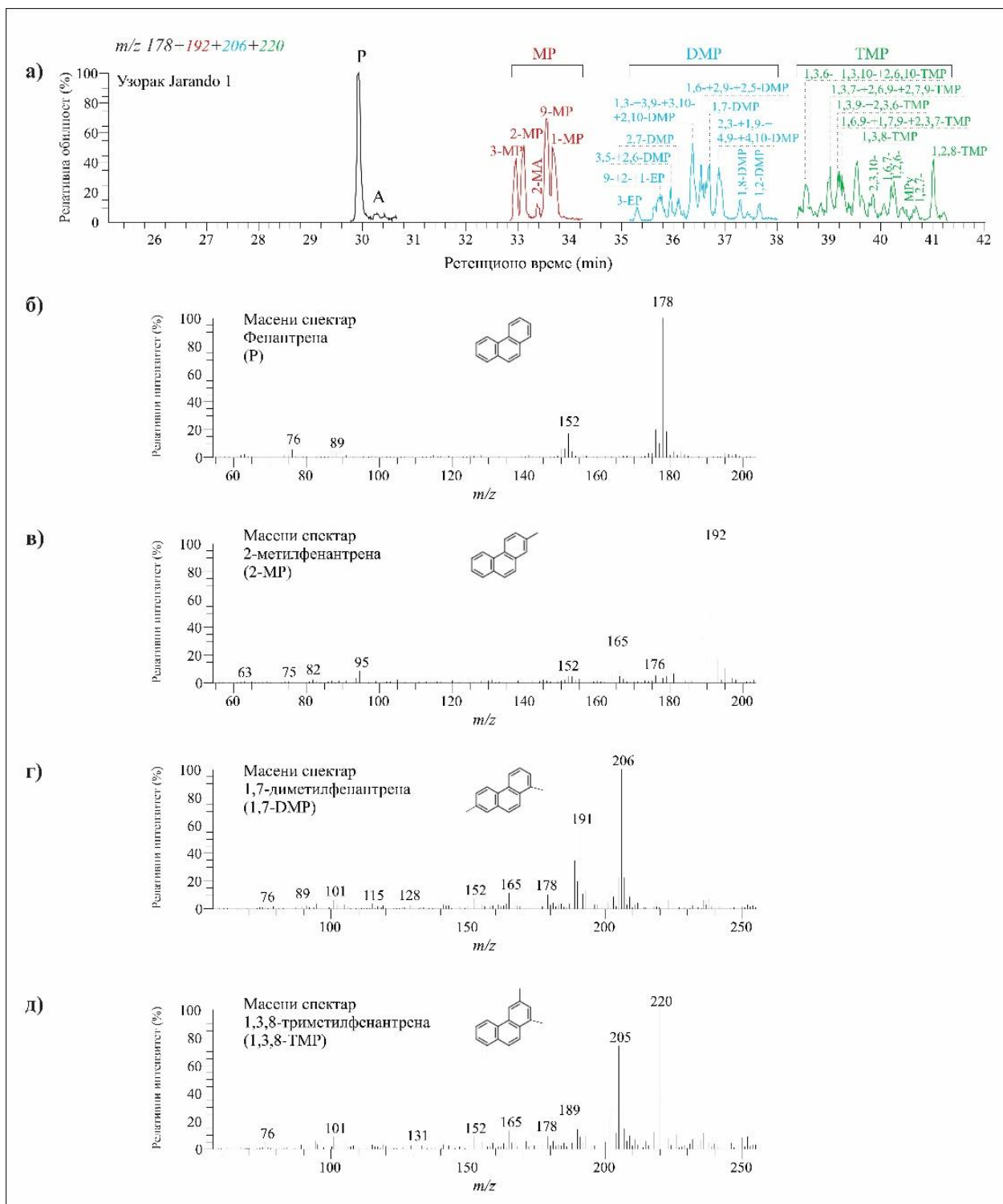
Матурациони параметри се код алкилфенантрена заснивају на реакцијама изомеризације алкил-група и на алкилационо-деалкилационим процесима. До сада је дефинисан веома велики број алкилфенантренских матурационих параметара, а неки од њих су приказати у табели 3.7 (Стојановић, 2017).

Анализа фенантренских хомолога у битумену и измерене рефлексije витринита керогена на великом броју узорака омогућила је развој великог броја једначина за примену матурационих параметара. Метилфенатренски индекс 3 (MPI 3; табела 3.7) је најчешће примењивани матурациони параметар у литератури.

Табела 3.7. Преглед изабраних матурационих параметара фенантрена (Стојановић, 2017)

| Параметар                      | Скраћеница и формула  |
|--------------------------------|---|
| Метилфенатренски индекс 1      | $MPI\ 1 = 1,5 \times (2-+3-MP)/(1-+9-MP+P)$<br>$MPI\ 1^* = [1,89 \times (2-+3-MP)]/[1,26 \times (1-+9-MP)+P]$   |
| Метилфенатренски индекс 3      | $MPI\ 3 = (2-+3-MP)/(1-+9-MP)$<br>$MPDF^{**} = (2-+3-MP)/(1-+2-+3-+9-MP)$                                       |
| Диметилфенатренски индекс 1    | $DMPI\ 1 = 4 \times (2,6-+2,7-+3,5-+3,6-DMP+1-+2-+9-EP)/$<br>$(P+1,3-+1,6-+1,7-+2,5-+2,9-+2,10-+3,9-+3,10-DMP)$ |
| Диметилфенатренски индекс 2    | $DMPI\ 2 = (2,6-+2,7-+3,5-DMP)/$<br>$(1,3-+1,6-+2,5-+2,9-+2,10-+3,9-+3,10-DMP)$                                 |
| Индекс алкиловања фенантрена 1 | $PAI\ 1 = \Sigma MP/P$  |
| Индекс алкиловања фенантрена 2 | $PAI\ 2 = \Sigma DMP/P$   |
| Индекс алкиловања фенантрена 3 | $PAI\ 3 = \Sigma TMP/P$   |

\* Модификована верзија формуле; \*\* Модификована верзија формуле.



Слика 3.30. Расподела алкилфенантрена ароматичне фракције камених угљева (а) фенантрена (P) и антрацен (A)  $m/z$  178, метилфенантрена (MP) и метилантрацена (MA)  $m/z$  192, диметилфенантрена (DMP) и етилфенантрена (EP)  $m/z$  156 и триметилнафталена (TMP); (б) масени спектар фенантрена (P); (в) масени спектар 2-метилнафталена (2-MP); г) масени спектар 1,7-диметилфенантрена (1,7-DMP); д) масени спектар 1,3,8-триметилфенантрена (1,3,8-TMP)

### 3.6.5.3.2. Триароматични стерани

Триароматични стерани су једињења која поред три ароматична садржи и један нафтенски прстен чија је структура слична скелету природних стероида. Идентификовани су у битуменима угљева, матичних стена, нафти и седиментима (Стојановић, 2017). Ароматизација стероида и стварање прво моноароматичних, а касније триароматичних стероида приказана је у поглављу 3.4.5.4. Идентификација триароматичних стерана врши се GC-MS анализом на основу фрагментograma јона  $m/z$  231.

### 3.6.5.3.3. Алкилфлуорени, дибензотиофени и дибензофурани

Алкилфлуорени представљају класу трицикличних ароматичних угљоводоника која је широко распрострањена у природи, међутим у релативно ниским концентрацијама. Присутни су у угљу, седиментним стенама, нафтама (Hallett et al., 1983; Rovere et al., 1983), али и као производи антропогеног загађења, при непотпуном сагоревању фосилних горива и биомасе (Behrmer, Nites, 1984; Ramdahl, Becher, 1982; Schirmer et al., 1984). Највећа количина алкилфлуорена највероватније настаје термичком разградњом керогена, с обзиром да се формирају при пиролизи керогена (нпр. van Graas et al., 1981) и немају директне биолошке прекурсоре (Стојановић, 2017).

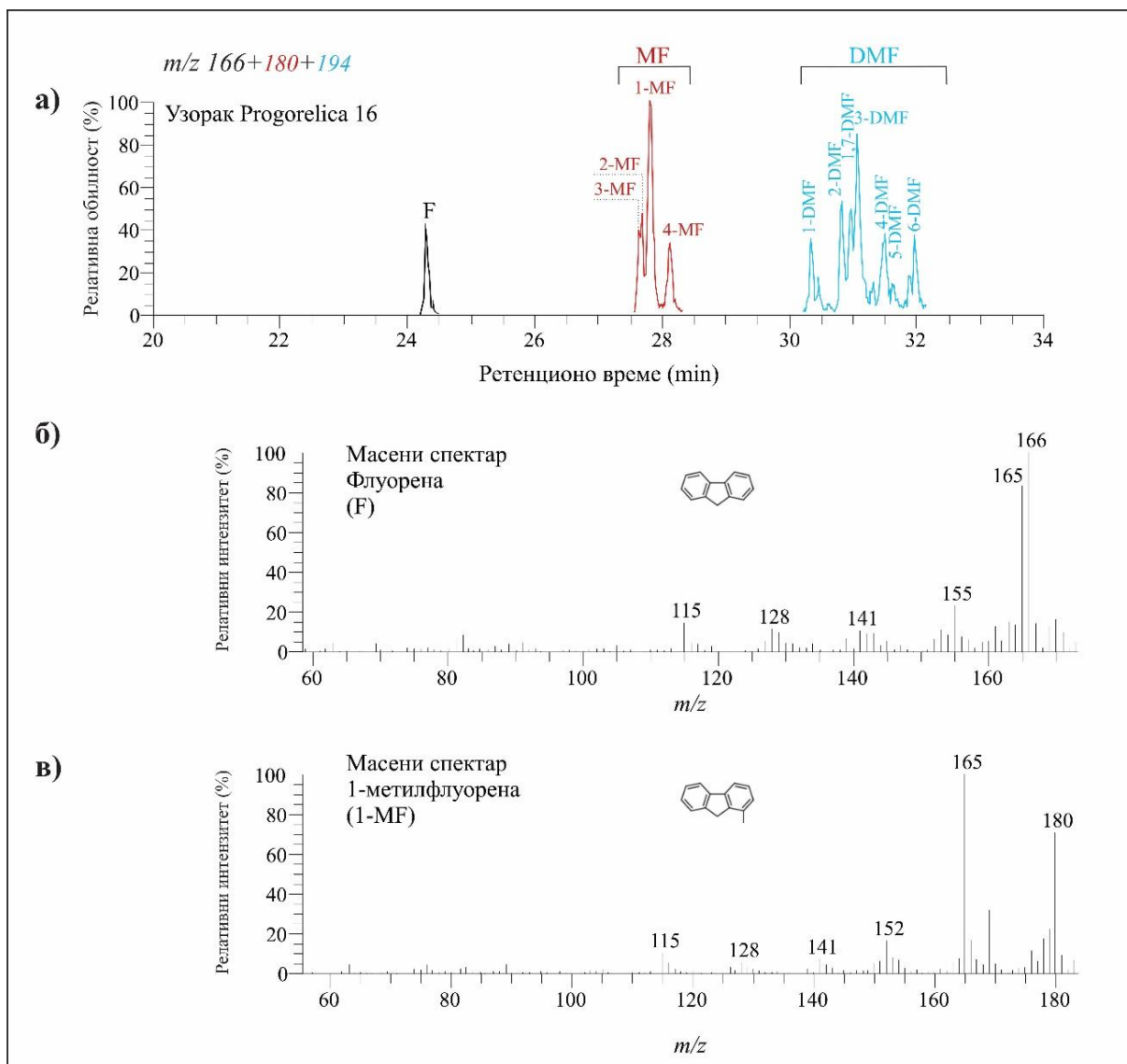
Структура флуорена (F) веома је стабилна, тако да је молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру (слика 3.31б). Релативна обилност флуорена одређује се из хроматограма јона  $m/z$  166 или 165, метилфлуорена из хроматограма јона  $m/z$  180 или 165, а диметилфлуорена из хроматограма јона  $m/z$  194.

Испитивања органске супстанце хумусних угљева (Вуковић, 2016, Vuković et al., 2016) показала су знатно већу применљивост матурационих параметара заснивану на реакцијама изомеризације алкиларомата. Предложена су два метилфлуоренска индекса који се заснивају на већој обилности 2-MF и 3-MF (табела 3.8)

Табела 3.8. Преглед матурационих параметара метилфлуорена (Вуковић, 2016)

| Параметар                | Скраћеница и формула                            |
|--------------------------|---|
| Метилфлуоренски индекс 1 | $MFI\ 1 = 1,5 \times (2-MF+3-MF)/(F+1-MF+4-MF)$ |
| Метилфлуоренски индекс 2 | $MFI\ 2 = (2-MF+3-MF)/(1-MF+4-MF)$              |

F – флуорен; MF – метилфлуорен



Слика 3.31. Распореда алкилфлуорена ароматичне фракције камених угљева (а) флуорена (F)  $m/z$  166, метилфлуорена (MF)  $m/z$  180, диметилфлуорена (DMF)  $m/z$  194; (б) масени спектар флуорена (F); (в) масени спектар 1-метилфлуорена (1-MF)

#### 3.6.5.3.4. Алкилдибензотиофени

Сумпор је јако важан елемент у органској супстанци. У угљевима и матичним стенама осим угљеника и водоника, сумпор је најзаступљенији елемент. Јавља се у сумпорним ароматичним једињењима као што су бензотиофен, дибензотиофен, бензонафтотиофени и њихови алкил-деривати (Li et al., 2013). Ова једињења немају директне биолошке прекурсоре.

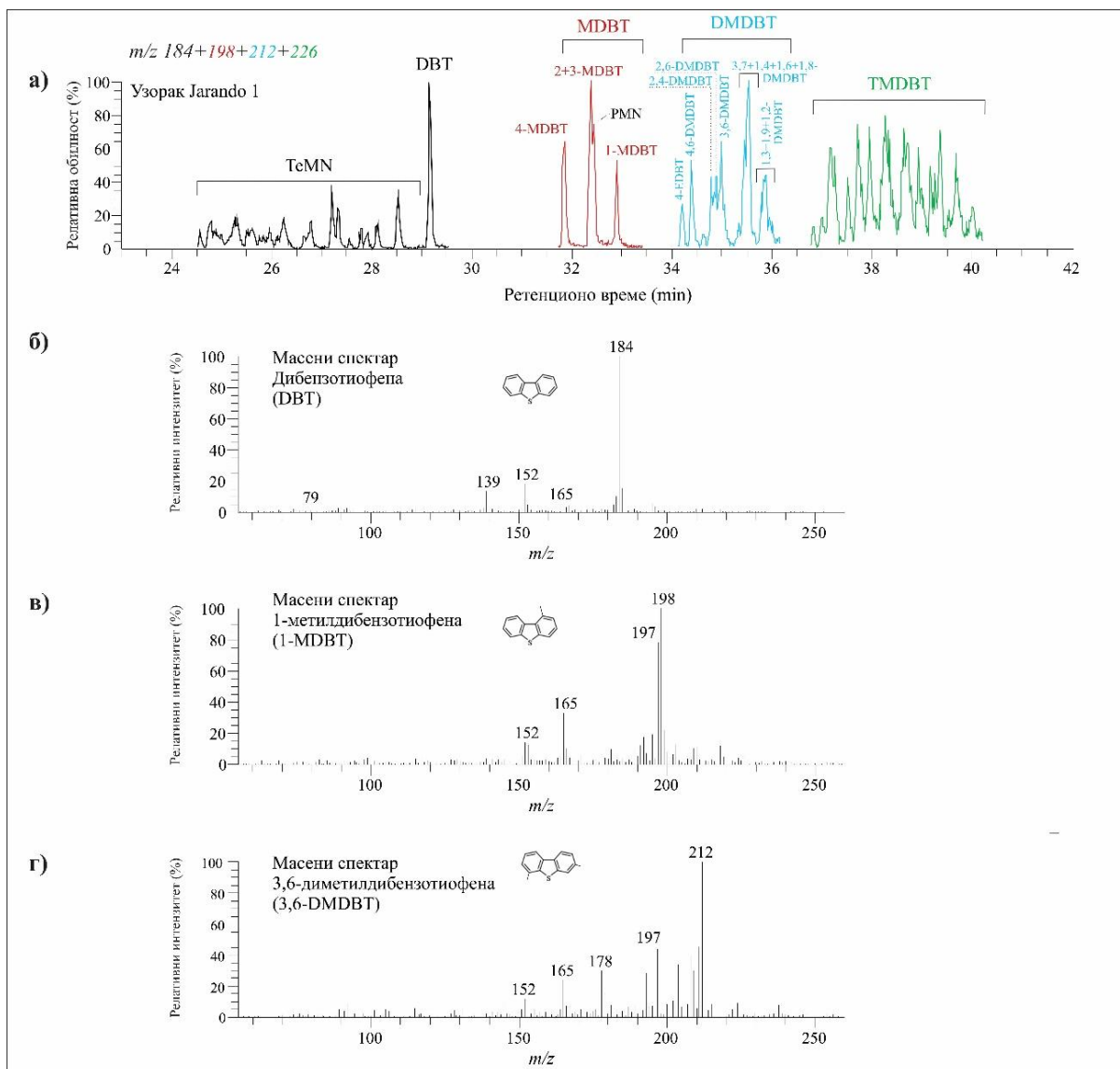
Постанак ових једињења везан је за реакције сумпора или водоник-сулфида са органском супстанцом у седиментима при повишеним температурама (Douglas, Mair, 1965). То је и експериментално показано синтезом дибензотиофена и метилдибензотиофена реакцијом бифенила, односно метилбифенила са сумпором (Xia, Zhang, 2002). За ослобађање алкилдибензотиофена из керогена током катагенезе потребно је мање енергије него за ослобађање ароматичних угљоводоника (Warple, 1985), а присуство дибензотиофена и алкилдибензотиофена утврђено је у бројним

узорцима нафте, угљева и седиментних стена (Radke, Willsch, 1994; Santamaria-Orozco et al., 1998).

Релативна обилност дибензотиофена (DBT) одређује се из хроматограма јона  $m/z$  184, метилдибензотиофена (MDBT) из хроматограма јона  $m/z$  198, а диметилдибензотиофена (DMDBT) из хроматограма јона  $m/z$  212 (слика 3.32), а нафтодибензотиофена из хроматограма јона  $m/z$  234.

Ароматична сумпорна једињења имају већу обилност у алкалним редукционим срединама, поготову у седиментима сиромашним у халкофилним елементима (посебно Fe) који имају висок афинитет према сумпору. Однос дибензотиофен/фенантрен (DBT/P) предложен је као параметар за процену средине таложења ОС и литолошког састава матичних стена, док неки аутори користе однос 4-метилдибензотиофена и фенантрена (4-MDBT/P) или укупан садржај метилдибензотиофена (MDBF) и укупан садржај метил фенантрена (MP). Најчешће се примењује однос DBT/P, при чему вредност овог параметра је  $>1$  указују на маринске карбонате и седименте сланих језерских средина (Стојановић, 2017), док вредност  $<1$  указује на депоновање у осталим срединама. Дијаграм односа дибензотиофен/фенантрен (DBT/P) и пристана и фитана (Pr/Ph) често се користи код класификације узорака у зависности од депозиционе средине ОС и литолошког састава матичних стена (Hughes et al., 1995 из Стојановић, 2017). Триангуларни дијаграм релативне обилности флуорена (F), дибензотиофена (DBT) и дибензофурана (DBFu) и/или њихових метил- деривата такође се користи за процену средине таложења ОС (Li et al., 2013). Генерално, доминација DBT карактеристична је за маринске карбонате, деривати флуорена најобилнији су у слатководним и флувијално-делтним шејловима, док су деривати дибензофурана најобилнији у угљевима и угљевитим седиментима ствараним у мочарним срединама.

Матурациони параметри код алкилдибензотиофена (MDBT и DMDBT; Radke et al., 1986; Radke, 1988) нашла су примену у широком оспегу термичке зрелости ОС. У органско-геохемијским истраживањима користи се релативно мали број алкилдибензотиофенских матурационих параметара приказаних у табели 3.9. Ови параметри се заснивају на реакцијама изомеризације алкил група и на алкилационо-деалкилационим процесима. У органско-геохемијским истраживањима користи се релативно мали број алкилдибензотиофенских матурационих параметара, зато што при рутинској GC-MS анализи дибензотиофен коелуира са нафтотиофенима, а 1-MDBT коелуира са 3-MP (Garrigues et al., 1988; Radke, 1987; из Вуковић, 2016). Ефекти термичке зрелости на бензонафтотиофене (BNT) у угљу (Li, Zhang, 2023) проучавани су преко расподеле термодинамички стабилнијег бензо[b]нафто[2,1-d]тиофена ([2,1]BNT), и мање стабилних бензо[b]нафто[2,3-d]тиофена ([2,3]BNT) и бензо[b]нафто[1,2-d] тиофена ([1,2]BNT). Од стране истих аутора предложена су два индекса BNTR-1 и BNTR-2 (табела 3.9).



Слика 3.32. Распoдела алкилдибензотиoфeна камених угљeва (a) дибензoтиoфeна (DBT)  $m/z$  184, метилдибензoтиoфeна (MDBT)  $m/z$  198, диметилдибензoтиoфeна (DMDBT)  $m/z$  212 и триметилдибензoтиoфeна (TMDBT)  $m/z$  226; (б) масeни спектар дибензoтиoфeна (DBT); (в) масeни спектар 1-метилдибензoтиoфeна (1-MDBT); г) масeни спектар 3,6-диметилдибензoтиoфeна (3,6-DMDBT); PMN-пeнтaметилнaфтaлeн.

Табeлa 3.9. Преглeд мaтурaциoних пaрaмeтaрa дибензoтиoфeна (Стојaнoвић, 2017)

| Пaрaмeтaр                       | Скрaћeницa и фoрмулa                            |
|---------------------------------|---|
| Метилдибензoтиoфeнски oднoс     | $MDBTR = 4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}$           |
| Диметилдибензoтиoфeнски oднoс 1 | $DMDBTR\ 1 = 4,6\text{-DMDBT}/1,4\text{-DMDBT}$ |
| Диметилдибензoтиoфeнски oднoс 2 | $DMDBTR\ 2 = 2,4\text{-DMDBT}/1,4\text{-DMDBT}$ |
| Бeнзoнaфтoтиoфeнски oднoс 1     | $BNTR\text{-}1 = [2,1]BNT/[2,3]BNT$             |
| Бeнзoнaфтoтиoфeнски oднoс 2     | $BNTR\text{-}2 = [2,1]BNT/[2,3]BNT + [1,2]BNT$  |

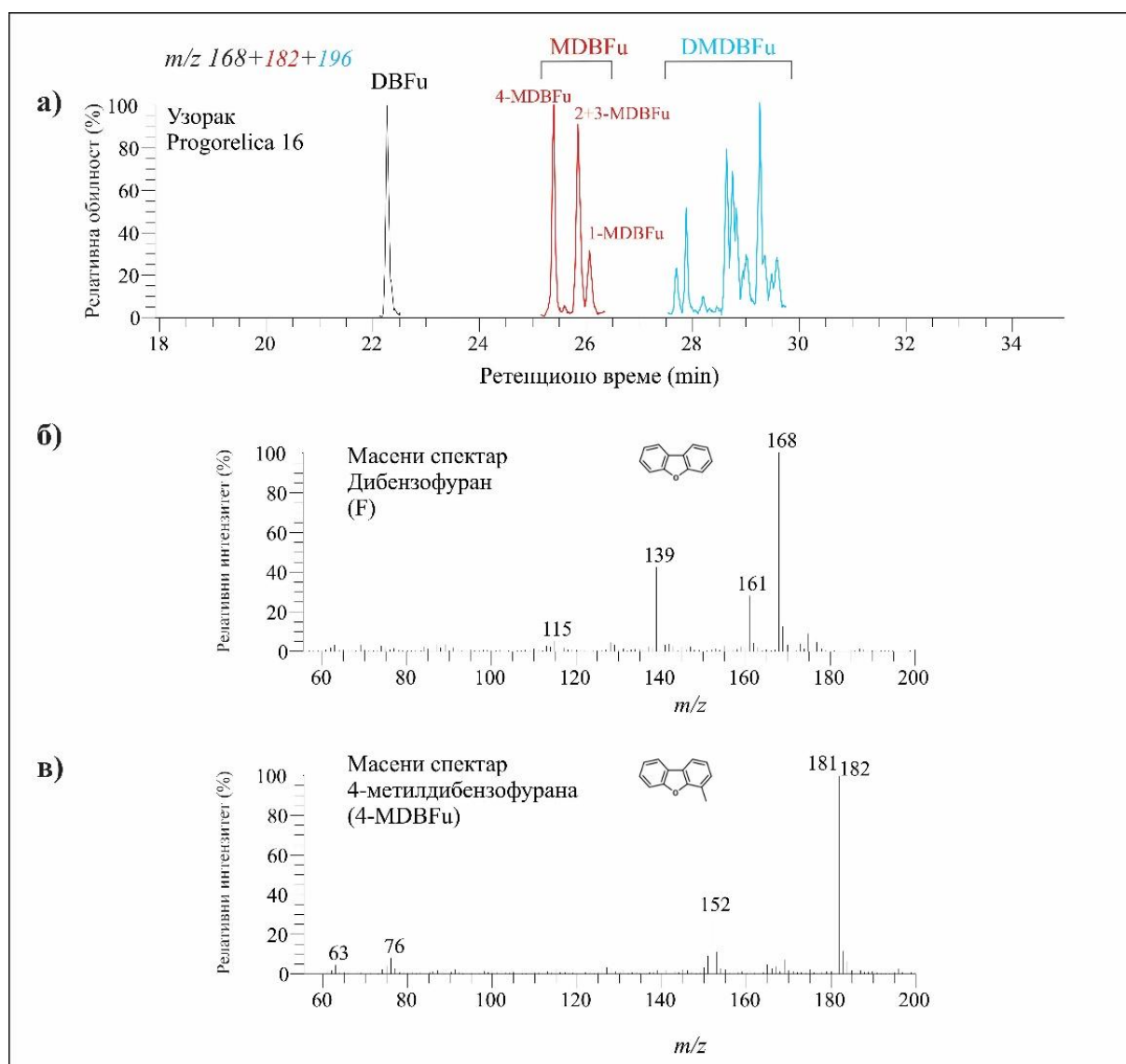
### 3.6.5.3.5. Алкилдибензофурани

Јeдињeњa алкилдибензофурана са два ароматична прстeна кoндeнзoвaнa са фуранским прстeнoм чини oвe мoлeкулe врлo стaбилним. Збoг тoгa је кoд дибензофурана (DBFu) и метилдибензофурана (MDBFu) мoлeкулски јoн нaјoбилнији јoн у масeнoм спектру (сликa 3.33). Дибензофурани изгрaђују дeо кeрoгeнских структура камених

угљева. На то је указало селективно оксидационо разлагање угљева (Hayatsu et al., 1978; Стојановић, 2017), као и стварање великих количина кисеоничних хетероцикличних једињења при производњи катрана каменог угља (Karr et al., 1967; Lang, Eigen, 1967).

Релативна обилност дибензофурана (DBFu) одређује се из хроматограма јона  $m/z$  168, метилдибензофурана (MDBFu) из хроматограма јона  $m/z$  182, а диметилдибензофурана (DMDBFu) из хроматограма јона  $m/z$  196 (слика 3.33).

Метилдибензофурани обично преовлађују над метилдибензотиофенима у битуменима угљева са рефлексијом витринита између 0,7 и 1,7 % (Radke et al., 1982a). Сматра се да је кисеоник у алкилдибензофуранима, ослобођен при катагенетском разлагању керогена, углавном наслеђен из биолошких прекурсора керогена (Radke et al., 2000). Неке врсте лишајева су способне да синтетишу дибензофуранске структуре (Marynowski et al., 2001; Radke et al., 2000).



Слика 3.33. Расподела алкилдибензофурана камених угљева (а), дибензофурана (DBFu)  $m/z$  168 и диметилдибензофурана (DMDBFu)  $m/z$  196; (б) масени спектар дибензофурана (DBFu); (в) масени спектар 4- диметилдибензофурана (DMDBFu)

Као и код алкилдибензотиофена и полицикличних ароматичних угљоводоника, матурациони параметри код алкилдибензофурана се заснивају на реакцијама изомеризације алкил-група и на алкилационо-деалкилационим процесима (Вуковић, 2016).

#### **3.6.5.4. Полироматични угљоводоници**

##### **3.6.5.4.1. Алкилпирени**

Алкилпирени су класа тетрацикличних ароматичних угљоводоника, која се сврстава у групу пирогених супстанци. У значајним количинама изграђују фузенизирани литотип јер настају непотпуним сагоревањем фосилне дрвне биомасе при шумским пожарима. Важни су састојци битумена мрких и камених угљева (Page et al., 1999). Уколико нема директног утицаја антропогеног загађења, пирогена ароматична једињења чине свега неколико процената укупних полицикличних ароматичних угљоводоника у седиментној органској супстанци (Peters et al., 2005b). Међутим, алкилпирени су ипак редовни састојци угља, нафте и битумена седиментних стена (Fang et al., 2015). Структура алкилпирена са четири кондензована ароматична прстена је изузетно стабилна, тако да је код пирена (Py) и метилпирена молекулски јон најобилнији јон у масеном спектру. Релативна обилност алкилпирена одређује се из хроматограма јона  $m/z = 202$  и  $216$  (Стојановић, 2017).

##### **3.6.5.4.2. Перилен**

Перилен је полиациклично ароматично угљоводонично (РАН) једињење које чине два нафтаљенска молекула која су међусобно повезана угљеничним мостовима. За разлику од других РАН-ова, перилен настаје само у траговима током непотпуног сагоревања органске супстанце, а што је вероватно последица његове термодинамичке нестабилности, или чак веће реактивности (Стојановић, 2017). Перилен је широко распрострањен у моринским и слатководним седиментима, нема га у планктонима, и у већини земљишта се веома ретко може идентификовати. У седиментима се обично у већим количинама налази у слојевима на већим дубинама што је у супротности са другим РАН-овима (Silliman et al., 2001). Обзиром на широку распрострањеност у седиментима, и изражен дубински профил предложен је *in situ* настајак перилена у подводним седиментима (Gschwend et al., 1983). Сматра се да су прекурсори перилена структурно повезани са перилехинонима и њиховим дериватима, који представљају црне пигменте који су широко распрострањени у модерним биљкама, инсектима, гљивама и криноидима (Jiang et al., 2000). Перилен је палеоиндикатор аноксичних услова у току или након таложења прекурсорског материјала (Aizenshitat, 1973; Garrigues et al., 1988, из Митровић, 2018).

Гљиве су веома важна компонента микробног царства. Због хетеротрофног начина исхране, одговорне су за разградњу копнене органске супстанце, укључујући и целулозу и лигнин. Заједнице гљива које колонизују мочварне односно тресетне средине било као паразити, симбиоти или сапрофити (хетеротрофни организми који у исхрани користе угинуле делове других организама) су потенцијални прекурсори перилена (Grice et al., 2009). Управо из тог разлога је ово једињење скоро увек присутно у лигнитима и угљевима нижег ранга. Понекад перилен може бити обилан у седиментима чија је органска супстанца алгалног порекла, што указује да акватичне гљиве такође продукују прекурсоре перилена (Silliman et al., 1998). Релативна обилност перилена одређује се из хроматограма јона  $m/z = 252$ .

## 4. ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА

Циљеви докторске дисертације били су да се утврди петрографски, минерални и геохемијски састав угља и пратећих седиментних стена богатих органском супстанцом (шејлови) Ибарског басена. Основни циљ је био одређивање порекла органске супстанце (тип вегетације) и услова депоновања, укључујући палеоклиматске услови, рН и Eh палеомочваре и језера, као и процеса трансформације током геолошке еволуције басена.

План истраживања, у циљу реализације дефинисаних задатака дисертације, обухватао је примену више научних метода геолошких истраживања угљева, као и примену општих методских поступака (анализа, синтеза, генерализација, класификација и др.). Након прегледа расположиве научне и стручне литературе и фондовске документације публиковане о Ибарском басену, као и научних радова везаних за решавање сличне проблематике у свету направљен је план теренских и лабораторијских истраживања.

Теренска истраживања обухватала су:

- Картирање подземних рударских просторија, узорковање угљених слојева на челима радилишта лежишта Јарандо и Тадење,
- Картирање отворених етажа, опробавање и узорковање угљених слојева на лежишту и површинском копу Прогорелица,
- Картирање опробавање и узорковање структурних бушотина из лежишта Пискања.

После теренских радова, изводили су се лабораторијски радови, који су подразумевали припрему и обраду проба/узорака, израду препарата и примену адекватних метода испитивања.

Припрема и обрада узетих проба обухватала је:

- Припрему одговарајућих проба за минералозна, хемијска и геохемијска испитивања (сушење, дробљење, млевење, пулверизација, скраћивање и др.),
- Израду препарата за петрографска испитивања у одбијеној светлости.

Лабораторијска истраживања обухватала су петрографске, минералозна, хемијске и геохемијске анализе.

Петрографска анализа обухватила је:

- Одређивање квантитативног састава мацерала и минерала у угљу и шејловима,
- Мерење рефлексије витринита на узорцима угља и шејлова.

Минерални састав угља и седиментних стена утврђен је применом:

- Рендгенске дифракције праха (XRD),
- Инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR),
- Скенирајуће електронске микроскопије са енергетском дисперзивном спектроскопијом (SEM-EDS) и
- Седиментолошких анализа угљева.

Хемијска и геохемијска испитивања угља и седиментних стена обухватала су следеће методе и технике:

- Елементарна анализа (одређивање садржаја сумпора, водоника, азота и укупног органског угљеника),
- Одређивање садржаја пепела,
- Пиролиза Rock – Eval,
- Рендгенска флуоресцентна анализа (XRF), Масена спектрометрија индуковане спрегнуте плазме (ICP -MS) и Атомска емисиона спектрометрија индуковане спрегнуте плазме (ICP-AES) за одређивање концентрације макро- и микроелемената. На пепелу угљева рађене су ICP -MS и ICP-AES анализе.
- Екстракција битумена, таложење асфалтена и раздвајање малтена на фракције засићених, ароматичних и поларних једињења са азотом, сумпором и кисеоником (NSO-једињења),
- Идентификација и квантификација индивидуалних једињења засићених угљоводоника применом Гаснохроматографско-масеноспектрометријске анализе (GC-MS):
  - *n*-Алкани и изопреноидни алифатични алкани (фрагментограм јона  $m/z$  71 и 183);
  - Дитерпеноиди ( $m/z$  123);
  - Нехопаноидни тритерпеноиди ( $m/z$  218 и  $m/z$  328, 313);
  - Хопаноиди ( $m/z$  191);
  - Стероиди ( $m/z$  217).
- Идентификација и квантификација индивидуалних једињења ароматичних угљоводоника применом Гаснохроматографско-масеноспектрометријске анализе (GC-MS):
  - *n*-Алкилбензени ( $m/z$  91 и 92);
  - Нафтаген, метилнафталини, диметилнафталини, триметилнафталини и фенилнафтаген ( $m/z$  128,  $m/z$  142,  $m/z$  156,  $m/z$  170,  $m/z$  184 и  $m/z$  204);
  - Бифенил, метилбифенили, диметилбифенили и триметилбифенили ( $m/z$  154,  $m/z$  168,  $m/z$  182 и  $m/z$  196);
  - Фенантрен, антрацен, метилфенантрени, диметилфенантрени и триметилфенантрени ( $m/z$  178,  $m/z$  192,  $m/z$  206 и  $m/z$  220);
  - Флуорен, метилфлуорени и диметилфлуорени ( $m/z$  166,  $m/z$  180 и  $m/z$  194);
  - Дибензотиофен, метилдобензотиофени, диметилдобензотиофени и триметилдобензотиофени ( $m/z$  184,  $m/z$  198,  $m/z$  212 и  $m/z$  226);
  - Дибензофуран, метилдобензофурани и диметилдобензофурани ( $m/z$  168,  $m/z$  182 и  $m/z$  196);
  - Ароматични сесквитерпеноиди ( $m/z$  183,  $m/z$  198);
  - Ароматични дитерпеноиди ( $m/z$  234,  $m/z$  219);
  - Ароматични нехопаноидни тритерпеноиди ( $m/z$  228,  $m/z$  274 и 259,  $m/z$  324);
  - Ароматични хопаноиди ( $m/z$  191,  $m/z$  197);
  - Ароматични стероиди ( $m/z$  253 и  $m/z$  231)

- Изотопски састав угљеника у најобилнијим индивидуалним једињењима засићене фракције битумена угља и шејлова применом Гаснохроматографско- изотопски однос-масеноспектрометријске анализе (GC-ir-MS);
- Израчунавање великог броја специфичних геохемијских параметара и интерпретација резултата.

## 5. УЗОРЦИ И ПРИМЕЊЕНЕ МЕТОДЕ

### 5.1. Узорци

Узорци који су обрађени овом докторском дисертацијом узети су из четири лежишта - Јарандо, Тадење, Прогорелица и Пискања. Из лежишта Јарандо и Тадење узорци угљева су узети са чела радилишта јамских просторија, а из Прогорелице са активних етажа површинског копа. Из лежишта Пискања узети су узорци шејлова из бушотине IBM-1 (табела 5.1, слике 5.1-5.4).

Укупно је обрађено 60 узорака, од којих је 51 узорак угљева и 9 узорака шејлова. Из лежишта Јарандо анализирано је 5, из лежишта Тадење 13, из лежишта Прогорелица 33, и то са профила 1 (6 узорака), са профила 2 (13 узорака) и са профила 3 (14 узорака). Из бушотине IBM-1 лежишта Пискања анализирано је 9 узорака.

Табела 5.1. Списак узорака са описом и примењеним методама испитивања

| Рудник/<br>Лежиште | Координате  | Назив<br>узорка | Литологија/<br>Литотип | Слој | Дубина        | Методe испитивања   |
|--------------------|---|-----------------|------------------------|------|---------------|---|
| ЈАРАНДО            | N 43.40264<br>E 20.62593<br><br>X 7470133<br>Y 4806532<br>Z 475 | Jarando 1       | Угаљ/ВК                | VI   | 296,00-296,50 | 1. Мацерална анализа,<br>Рефлексија витринита<br>2. Седиментолошка<br>анализа, XRD, FTIR<br>3. ICP-AES, Елементарна<br>анализа, Rock – Eval, GC-<br>MS и GC-ir-MS |
|                    |   | Jarando 2       | Угаљ/К                 | VI   | 296,50-297,30 | 2. XRD<br>3. ICP-AES,   |
|                    |   | Jarando 3       | Угаљ/К                 | VI   | 297,30-297,90 | 1. Мацерална анализа,<br>Рефлексија витринита<br>2. Седиментолошка<br>анализа, XRD, SEM-EDS,<br>FTIR<br>3. ICP-AES, Елементарна<br>анализа, Rock – Eval GC-<br>MS |
|                    |   | Jarando 4A      | Угаљ/К                 | VI   | 297,90-298,10 | 2. XRD<br>3. ICP-AES  |
|                    |   | Jarando 4B      | Угаљ/К                 | VI   | 298,10-298,60 | 2. XRD<br>3. ICP-AES  |
| ТАДЕЊЕ             | N 43.43155<br>E 20.61397<br><br>X 7469194<br>Y 4809867<br>Z 553 | Tadenje 11      | Угаљ/К                 | III  | 47,60-48,60   | 1. Мацерална анализа,<br>2. Седиментолошка<br>анализа, XRD, SEM-EDS,<br>FTIR<br>3., ICP-AES, , Елементарна<br>анализа, Rock – Eval, GC-<br>MS и GC-ir-MS          |
|                    |   | Tadenje 12      | Пешчар                 | III  | 48,60-48,80   | 2. XRD<br>3. ICP-AES  |
|                    |   | Tadenje 13      | Угаљ/К                 | III  | 48,80-49,20   | 2. XRD<br>3. ICP-AES  |
|                    |   | Tadenje 14      | Угаљ/К                 | III  | 49,60-50,30   | 1. Мацерална анализа,<br>2. XRD, FTIR<br>3., ICP-AES, Елементарна<br>анализа, Rock – Eval, GC-<br>MS  |
|                    |   | Tadenje 1       | Угаљ/ВК                | V    | 68,40-68,60   | 1. Мацерална анализа,<br>2. Седиментолошка<br>анализа, XRD, FTIR,   |

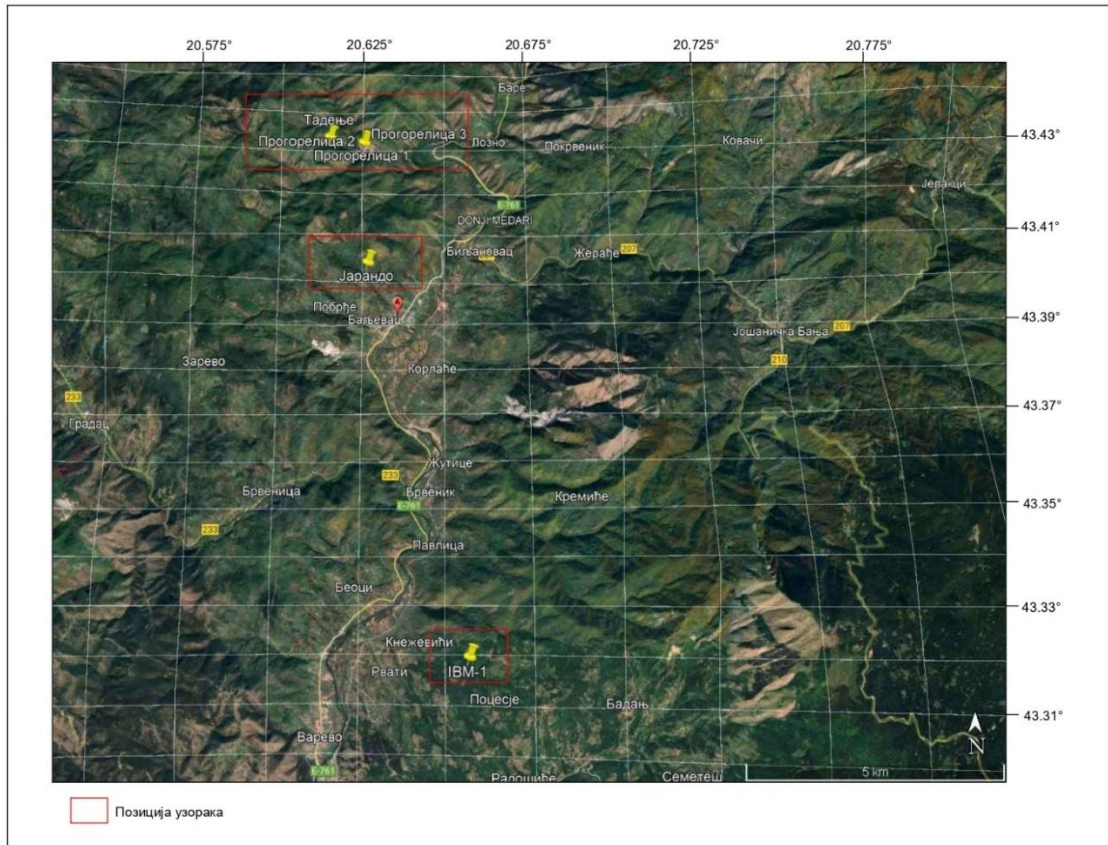
| Рудник/<br>Лежиште | Координате | Назив<br>узорка   | Литологија/<br>Литотип | Слој    | Дубина       | Методe испитивања   |   |
|--------------------|------------|---|------------------------|---------|--------------|---|---|
|                    |            |   |                        |         |              | 3., ICP-AES, Елементарна анализа, Rock – Eval GC-MS и GC-ir-MS  |   |
|                    |            | Tadenje 2   | Угаљ/К                 | V       | 68,60-68,90  | 2. XRD<br>3.ICP-AES   |   |
|                    |            | Tadenje 4   | Угаљ/К                 | V       | 69,20-69,50  | 2. XRD<br>3.ICP-AES   |   |
|                    |            | Tadenje 6   | Угаљ/К                 | V       | 69,70-69,80  | 2. XRD<br>3. ICP-AES  |   |
|                    |            | Tadenje 7   | Угаљ/К                 | V       | 69,80-70,10  | 2. XRD<br>3.ICP-AES   |   |
|                    |            | Tadenje 8   | Угаљ/К                 | V       | 70,10-70,30  | 2. XRD<br>3.ICP-AES   |   |
|                    |            | Tadenje 9   | Угаљ/К                 | V       | 70,30-70,50  | 2. XRD<br>3.ICP-AES   |   |
|                    |            | Tadenje 10A   | Угаљ/К                 | V       | 70,50-70,70  | 1. Мацерална анализа,<br>2. XRD, SEM-EDS, FTIR<br>3.ICP-AES, , Елементарна анализа, Rock – Eval I, GC-MS и GC-ir-MS |   |
|                    |            | Tadenje 10B   | Угаљ/ВК                | V       | 70,70-71,00  | 1. Мацерална анализа,<br>2. XRD, FTIR<br>3. ICP-AES, Елементарна анализа, Rock – Eval, GC-MS и GC-ir-MS             |   |
| ПРОГОРЕЛИЦАЦА      | Профил 1   | N 43.43093<br>E 20.62405<br><br>X 7469995<br>Y 4809676<br>Z 506 | Progorelica 3          | Угаљ/ГУ | I - повлатни | 2,20-2,70   | 1. Мацерална анализа,<br>Рефлексија витринита<br>2. XRD, SEM-EDS, FTIR<br>3., ICP-AES, , Елементарна анализа, Rock – Eval, GC-MS и GC-ir-MS               |
|                    |            |   | Progorelica 5          | Угаљ/ГУ | I - повлатни | 4,30-5,80   | 1. Мацерална анализа,<br>Рефлексија витринита<br>2. Седиментолошка анализа, XRD, FTIR,<br>3. ICP-AES, Елементарна анализа, Rock – Eval, GC-MS             |
|                    |            |   | Progorelica 1          | Угаљ/ВК | II - главни  | 17,80-18,00   | 1. Мацерална анализа,<br>Рефлексија витринита<br>2. Седиментолошка анализа, XRD, FTIR<br>3. ICP-AES, , Елементарна анализа, Rock – Eval, GC-MS и GC-ir-MS |
|                    |            |   | Progorelica 10         | Угаљ/К  | II - главни  | 20,30-21,30   | 1. Мацерална анализа,<br>Рефлексија витринита<br>2. Седиментолошка анализа, XRD, FTIR<br>3. ICP-AES, Елементарна анализа, Rock – Eval, GC-MS              |
|                    |            |   | Progorelica 16         | Угаљ/К  | II - главни  | 33,80-34,30   | 1. Мацерална анализа,<br>Рефлексија витринита<br>2. XRD, SEM-EDS, FTIR<br>3. ICP-AES, Елементарна анализа, Rock – Eval, GC-MS                             |
|                    |            |   | Progorelica 11         | Угаљ/К  | II - главни  | 42,30-43,10   | 1. Мацерална анализа,<br>Рефлексија витринита<br>2. XRD, FTIR   |

| Рудник/<br>Лежиште | Координате  | Назив<br>узорка | Литологија/<br>Литотип | Слој                                      | Дубина      | Методe испитивања   |
|--------------------|---|-----------------|------------------------|---|-------------|---|
|                    |   |                 |                        |   |             | 3., ICP-AES, Елементарна анализа, Rock – Eval, GC-MS                  |
| Профил 2           | N 43.43069<br>E 20.62439<br><br>X 7470022<br>Y 4809649<br>Z 816 | PGUG 13         | Угаљ/К                 | II - главни                               | 0,00-0,30   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 12         | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 0,30-0,60   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 11         | Угаљ/К                 | II - главни                               | 0,80-1,90   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита<br>2.Седиментолошка анализа |
|                    |   | PGUG 10         | Угаљ/К                 | II - главни                               | 3,40-4,30   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 9          | Угаљ/К                 | II - главни                               | 7,80-8,50   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 8          | Угаљ/К                 | II - главни                               | 8,50-9,20   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 7          | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 9,20-9,85   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 6          | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 9,90-11,00  | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 5          | Угаљ/К                 | II - главни                               | 11,05-11,65 | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 4          | Угаљ/К                 | II - главни                               | 11,75-12,35 | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 3          | Угаљ/К                 | II - главни                               | 12,40-13,05 | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 2          | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 13,15-13,70 | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 1          | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 13,80-14,70 | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
| Профил 3           | N 43.43074<br>E 20.62450<br><br>X 7470031<br>Y 4809655<br>Z 804 | PGUG 27         | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 0,20-0,60   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 26         | Угљевита глина         | II - главни                               | 0,60-1,70   |   |
|                    |   | PGUG 25         | Угаљ/К                 | II - главни                               | 1,70-2,00   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 24         | Угаљ/К                 | II - главни                               | 2,15-3,55   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 23         | Угаљ/К                 | II - главни                               | 3,55-4,45   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 22         | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 4,75-5,05   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 21         | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 7,05-7,75   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 20         | Угаљ/ГУ                | II - главни                               | 7,75-8,15   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 19         | Угаљ/БК                | II - главни                               | 8,21-8,84   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 18         | Угаљ/БК                | II - главни                               | 8,92-9,32   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 17         | Угаљ/БК                | II - главни                               | 9,36-9,91   | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 16         | Угаљ/К                 | II - главни                               | 10,03-10,43 | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
|                    |   | PGUG 15         | Угаљ/К                 | II - главни                               | 10,58-11,18 | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита                             |
| PGUG 14            | Угаљ/ГУ   | II - главни     | 11,26-11,96            | 1.Мацерална анализа, Рефлексија витринита |             |   |

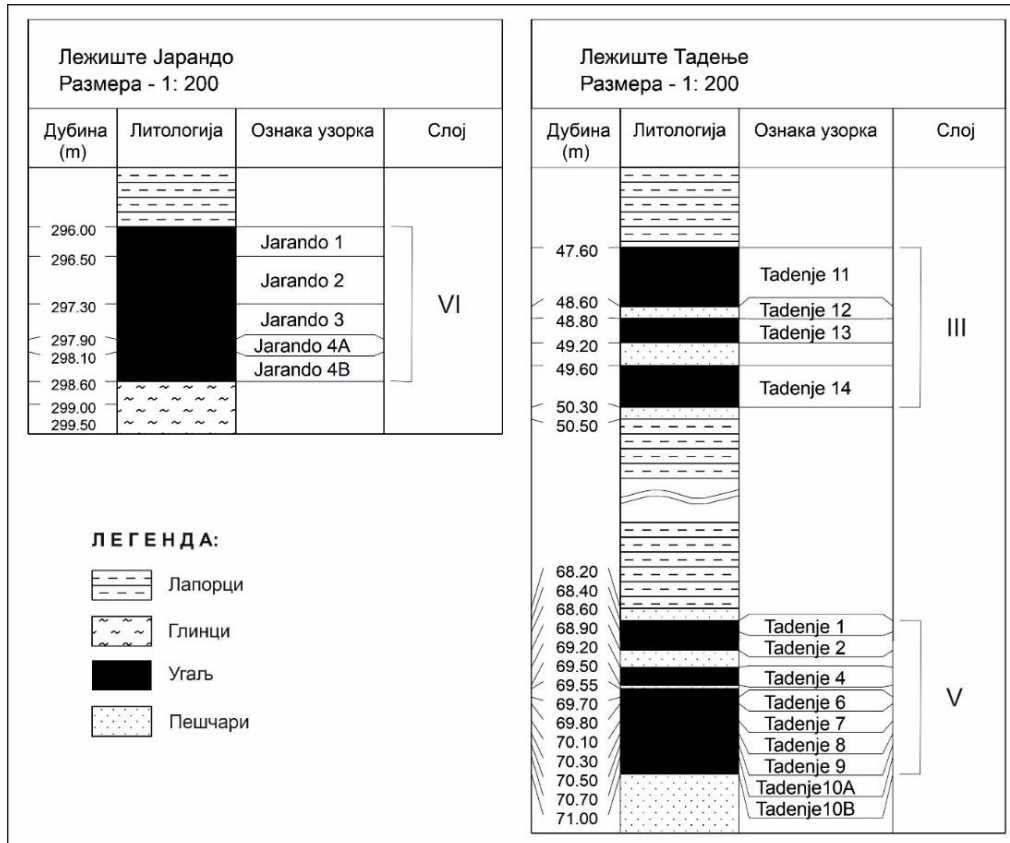
| Рудник/<br>Лежиште | Координате   | Назив<br>узорка | Литологија/<br>Литотип | Слој | Дубина        | Методe испитивања  |
|--------------------|--|-----------------|------------------------|------|---------------|--|
|                    |  |                 |                        |      |               | 2. Седиментолошка<br>анализа   |
| ПИСКАЊА            | N 43.38174<br>E 20.65376<br><br>X<br>7472377,63<br>Y<br>4804201,05<br>Z 454,00 | IBM-1/1         | Шејл                   |      | 43,50-44,50   | 2. SEM-EDS, FTIR<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS и GC-ir-MS       |
|                    |  | IBM-1/2         | Шејл                   |      | 47,00-47,90   | 2. XRD, SEM-EDS, FTIR,<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS и GC-ir-MS |
|                    |  | IBM-1/3         | Шејл                   |      | 63,20-66,80   | 2. XRD, SEM-EDS, FTIR,<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS            |
|                    |  | IBM-1/4         | Шејл                   |      | 122,80-123,90 | 2. XRD, SEM-EDS, FTIR,<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS и GC-ir-MS |
|                    |  | IBM-1/6         | Шејл                   |      | 127,00-128,20 | 2. SEM-EDS, FTIR,<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS                 |
|                    |  | IBM-1/7         | Шејл                   |      | 195,40-196,60 | 2. XRD, FTIR<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS и GC-ir-MS           |
|                    |  | IBM-1/8         | Шејл                   |      | 226,30-227,60 | 2. XRD, SEM-EDS, FTIR<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS             |
|                    |  | IBM-1/27        | Шејл                   |      | 344,20-344,50 | 2. XRD, SEM-EDS, FTIR,<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS и GC-ir-MS |
|                    |  | IBM-1/29        | Шејл                   |      | 352,20-353,20 | 2. SEM-EDS, FTIR,<br>3. XRF, ICP-MS,<br>Елементарна анализа, Rock<br>– Eval, GC-MS и GC-ir-MS      |

Легенда: К – кларен; ВК – витрокларен; ГУ – глиновити угаљ;

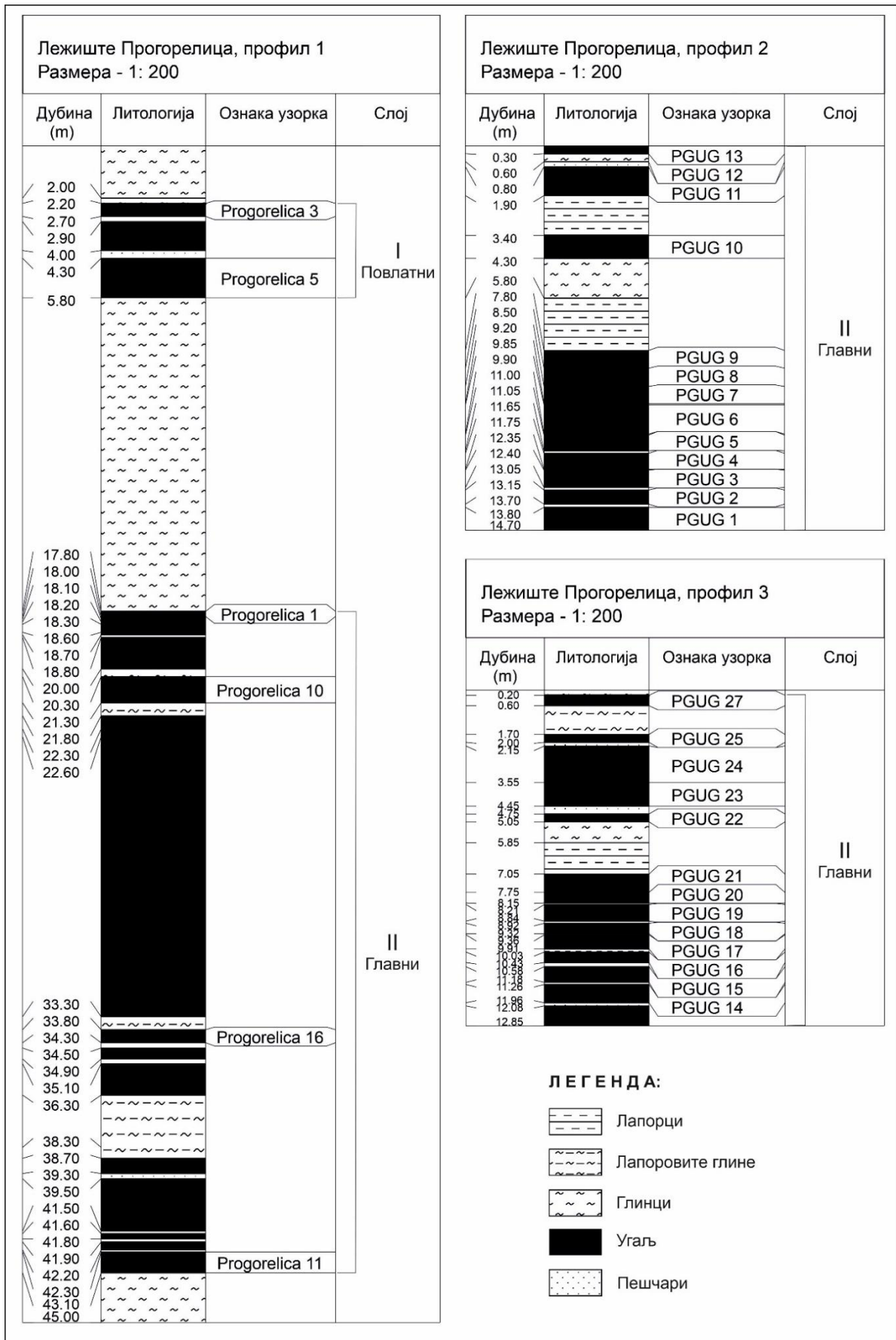
1. Петрографска испитивања; 2. Минералозна испитивања; 3. Геохемијска испитивања



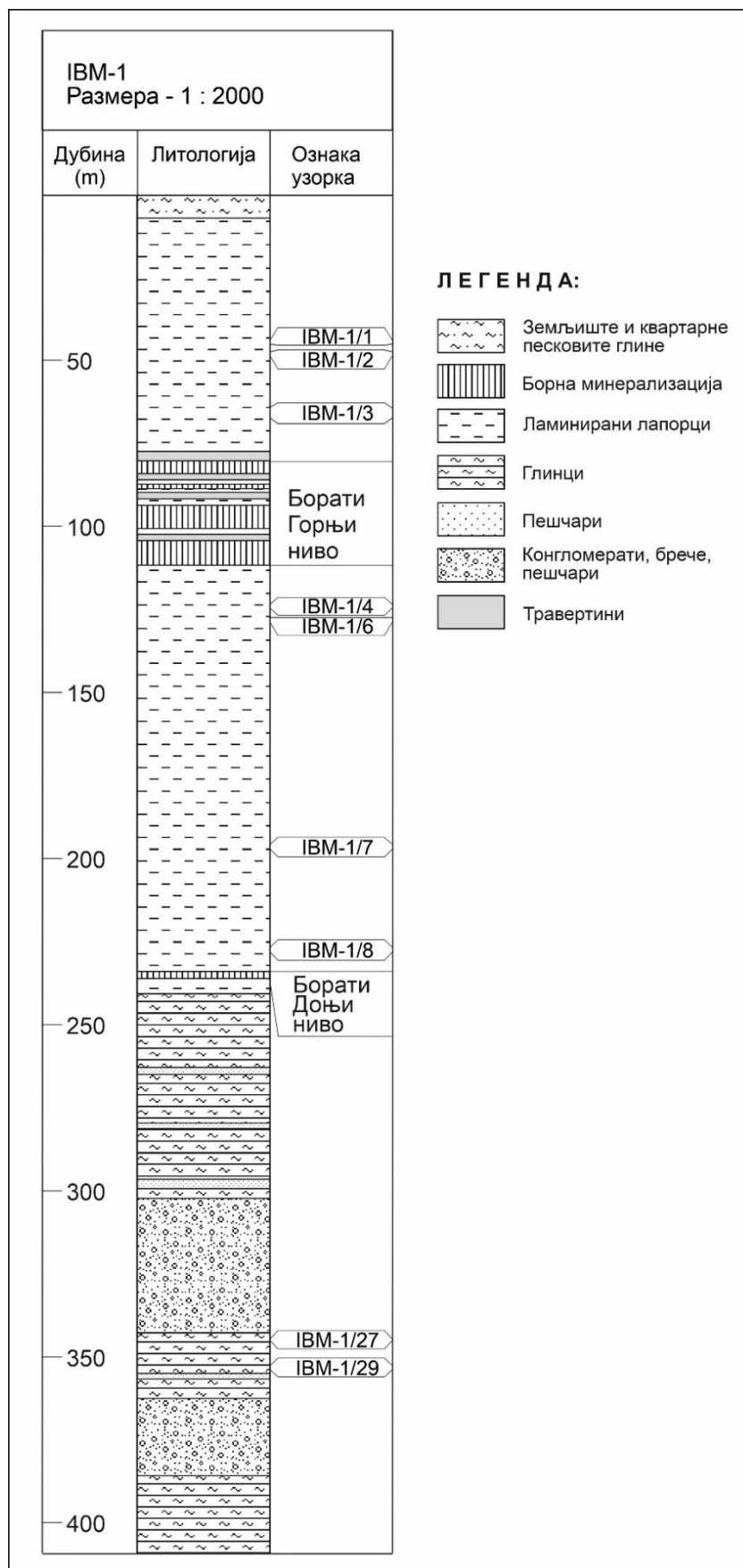
Слика 5.1. Просторни положај узетих и испитиваних узорака Ибарског басена



Слика 5.2. Позиција узетих узорака у лежишту Јарандо и Тадење



Слика 5.3. Позиција узетих узорака у лежишту Прогорелица – профил 1, 2, 3



Слика 5.4. Позиција узетих узорка у лежишту Пискања (бушотина IBM-1, према Andrić et al., 2015 допуњено)

## 5.2. Примењене методе испитивања

У циљу испитивања петрографског, минералошког и геохемијског састава, на узорцима угља и шејлова из Ибарског басена у овој докторској дисертацији коришћене су следеће методе и анализе:

- Мацерална анализа и рефлексција витринита,
- Рендгенска дифракција праха (XRD),
- Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR),
- Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом (SEM-EDS),
- Седиментолошка анализа,
- Елементарна анализа,
- Одређивање садржаја пепела,
- Пиролиза Rock – Eval ,
- Рендгенска флуоресцентна анализа (XRF),
- Масена спектрометрија индуковане спрегнуте плазме и Атомска емисиона спектрометрија индуковане спренуте плазме (ICP-MS, ICP-AES) на шејловима и пепелу угља,
- Екстракција битумена,
- Таложење асфалтена,
- Раздвајање малтена на фракције засићених, ароматичних и поларних једињења са азотом, сумпором и кисеоником (NSO-фракција),
- Гаснохроматографско-масеноспектрометријска анализа (GC-MS) засићених и ароматичних угљоводоника,
- Гаснохроматографско-изотопско-масеноспектрометријска анализе (GC-ir-MS) засићених угљоводоника.

### 5.2.1. Петрографска испитивања

Петрографска испитивања имају значајну улогу у испитивању угљева, јер омогућавају одређивање њиховог састава и структуре (микрокомпоненти) у одбијеној и пропуштеној светлости. Петрографска анализа подразумева детекцију мацерала и минерала у угљу, односно дефинисање врсте/типа и количине присутних мацерала, одређивање рефлексције хуминита/витринита, као и одређивање степена карбонификације (ранга) угља.

#### 5.2.1.1. *Анализа мацерала*

Мацерална анализа представља микропетрографску методу којом се детектују микроскопски видљиви састојци угља – мацерали, на основу морфологији и рефлексiji. Метода је дефинисана ISO стандардом (енг. International Organization for Standardization) стандарду, а сва питања која се односе на номенклатуру и класификацију из области угљева и петрографије угљева дефинише Међународни Комитет за петрологију угља и органску петрологију (енг. International Committee for Coal and Organic Petrology, ICCP).

Микропетрографска испитивања угљева и шејлова Ибарског басена извршена су на полираним препаратима који су направљени од угља гранулације зрна до 1 mm без одсејавања (ISO 7404-2, 2009) и утопљени у епоксидну смолу. Мацерална анализа урађена је на моторизованом микроскопу Цајс Аксио Имицер II (Zeiss Axio Imager II)

који је повезан са Дискус-Фосил (Diskus-Fossil) системом на 500 мерних тачака у угљу (ISO 7404-3, 2009) у нормалној и ултраљубичастој светлости на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду, Катедра за Економску геологију.

Детерминација мацерала вршена је према номенклатури која је развијена од стране Међународног комитета за петрографију угља и органску петрологију (ICCP) за камене угљеве, тј. за витрините (ICCP, 1998), липтините (Pickel et al., 2017) и инертините (ICCP, 2001).

### **5.2.1.2. Рефлексија витринита**

Одређивање рефлексије хуминита/витринита представља један од основних параметара петрологије угљева. Овај параметар је добар показатељ термичких промена, ОС јер се и хуминит/витринит, а самим тим и рефлексија мењају са степеном зрелост угља, тј. карбонификације. Корелише се са бројним параметрима који се тичу ранга угља, и користи се у широком опсегу матурације. Ово га чини стандардним показатељем зрелости, који расте са матурацијом органске супстанце због пораста њене ароматизације. Одређивање рефлексије хуминита/витринита је метода која је стандардизована од стране Међународне комисије за стандарде ISO 7404-5 (1994, 2009) и ASTM D2798-05 (2005).

Мерење рефлексије хуминита/витринита врше се на препаратима за одбијену светлост у уљној имерзији у монохроматској светлости таласне дужине 546 nm, на микроскопима који су повезани са системима за мерење рефлексије. Пре мерења рефлексије на препарату, систем за мерење се подешава (калибрише) на стандард одређене рефлексије. Код класичних система за мерење рефлексије тзв. МПВ система, користи се више оптичких стандарда (нпр. 0,413%, 0,596%, 0,880%, 0,919%, 1,719%, 3,114%, 5,237%) за подешавање система. Ранг угља који би требало да се мери одређује рефлексију стандарда за подешавање система.

Мерење рефлексије на одређеном узорку може се обавити на два начина: случајна или насумична рефлексија витринита  $R_r$  (енг. random reflectance) и максимална,  $R_{max}$  (енг. maximum reflectance). Случајна рефлексија,  $R_r$ , представља рефлексију зрна витринита случајне оријентације, мерену у неполаризованој светлости, а изражава се у процентима (%). Максимална рефлексија,  $R_{max}$ , подразумева да је поларизатор укључен у оптички систем под углом од 45 степени у односу на сноп светлости, а ротацијом микроскопског сточића, зрно витринита долази у положај максималне рефлексије. Код угљева ниског ранга, ове две вредности рефлексије су исте јер су мацерали изотропни. Случајна рефлексија може да се одреди као просек измерене максималне рефлексије витринита и рефлексије, измерене на истом зрну када се сточић окрене за 90 степени (Hower et al., 1994, из Животић, 2018).

Рефлексија хуминита код лигнита врши се на мацералу, улминиту Б, а код камених угљева на мацералу колотелиниту Б на 100 тачака (ISO 7404-5, 2009). Након обављеног мерења ради се хистограм измерених вредности да би се утврдио ниво поузданости података, исказан преко вредности стандардне девијације која је прописана стандардом. Осим тога мора се водити рачуна о томе да хуминити истог угља могу да имају различито порекло (од различитих биљака), па самим тим и њихове рефлексије могу бити различите. Ниже вредности рефлексије хуминита/витринита су примећене код сапропелних угљева са високим садржајем водоника (Wilkins, George, 2002; Thomas, 2013). У таквим случајевима морају се применити друге методе за одређивање ранга угља и степена зрелости органске супстанце.

Мерења рефлексије витринита узорака угљева и шејлова из Ибарског басена извршена су у монохроматској светлости таласне дужине 546 nm на Цајс Аксио Имицер II (Zeiss Axio Imager II) микроскопскопу који је повезан са Дискус-Фосил (Diskus-Fossil) системом за мерење рефлексије. Као оптички стандард узет је стандард рефлексије 0,899% у уљу. Мерење рефлексије витринита извршено је на мацералу колотелиниту Б на 100 тачака за сваки појединачни узорак, а према стандардима Међународног комитета за петрологију угљева и органску петрологију (ICCP; Taylor et al., 1998; ISO 7404-5, 2009). Анализа је рађена на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду.

## 5.2.2. Минералозна испитивања

Минералозна проучавања угљева су саставни део испитивања угљева и дају податке о минералном саставу угља. Минералне материје представљају неоргански састојак угља. Могу да буду саставни део некадашњег биљног материјала (биљни пепео) и да изграђују тање или дебље прослојке у угљеном слоју. Минералне материје представљају саставни део угља и обухватају различите минерале (Ward, 2002, 2016; Dai et al., 2023) који се јављају: као засебна зрна (кристалне и/или аморфне структуре), као срасли са мацералима (најчешће минерали глина и карбонати) и као растворене соли и друге неорганске материје унутар влаге у угљу.

### 5.2.2.1. Рендгенска дифракција праха (XRD)

Рендгенска дифракција праха (енг. X-Ray diffraction; XRD) је аналитичка метода која се заснива на дифракцији рендгенских зрака. Овом методом врши се анализа узорака у облику праха, масивни узорци, као и танки филмови од нанометарских до микрометарских величина зрна (минерали, стене, метали, легуре, керамички материјали, полимери, композити, угљенични материјали и др.). При испитивању овом методом потребна је јако мала количина материјала од 2 до 20 mg. Ова метода је изузетно прецизна и недеструктивна па се узорак након испитивања може користити за друге анализе (Павков и др., 2019). Испитивање поликристалног<sup>10</sup> узорка овом методом у циљу идентификације присутних кристалних фаза назива се квалитативна рендгенска анализа, уколико се врши детерминисање масених удела појединачних кристалних фаза у узорку онда се таква анализа назива квантитативном (Павков и др., 2019).

**Рендгенско зрачење.** Како би се добили подаци о самој кристалној структури материјала користи се зрачење чија таласна дужина одговара међуатомском растојању у кристалима, а такав услов испуњавају рендгенски, односно X- зраци, који се налазе између  $\gamma$  - зрачења и ултраљубичастог (Павков и др., 2019). Код дифракционе анализе користи се рендгенско зрачење малих таласних дужина, што одговара енергијама фотона од 1KeV до 120 keV. Примена овог зрачења погодна је за одређивање структуре атома и молекула у различитим материјалима, јер је таласна дужина овог зрачења приближна величини атома (Павков и др., 2019).

**Дифрактометар за прах.** Инструмент помоћу кога је могуће добити дифрактограм праха поликристалног материјала представља дифрактометар за прах. Његов најважнији део је рендгенска цев помоћу које се генерише рендгенско зрачење. Поред ове цеви дифрактограм се састоји и од следећих елемената (Павков и др., 2019): генератора (извора високог напона), гониометра, детектора, система за хлађење и рачунара.

---

<sup>10</sup> Поликристални узорак представља материјал у спрашеном облику који се састоји од више истоврсних или разноврсних кристала (Павков и др., 2019).

**Дифрактометар праха** је у ствари резултат снимања поликристалног материјала на дифрактограму. Сваки снимљени дифрактограм праха састоји се од пикова. Сваки од тих пикова одликује интензитет и ширина на полувисини. На осам, апсциси налази се положај пика који је одређен углом  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ), а на ординати се налази интензитет који је представљен бројним вредностима (Павков и др., 2019). Две главне карактеристике које одређују сам изглед дифрактограма прахова су положај дифракционих максимума и њихов интензитет. Добијањем експерименталних вредности које се налазе на дифрактограму праха врши се упоређивање са подацима из литературе који се налазе у JCPDS датотеци (енг. Joint Committee on Powder Diffraction Standards), при чему се одређује присуство кристалних фаза. За идентификацију неке кристалне фазе потребно је да се сви пикови на дифрактограму праха поклопе са оним пиковима на JCPDS картици (Павков и др., 2019).

Анализа рендгенске дифракције праха (XRD) узорака Ибарског басена изведена је на узорцима угља коришћењем Rigaku SmartLab вишенаменског система дифрактометром у  $\theta$ - $\theta$  геометрији (узорци су постављени хоризонтално) у парафокусирајућој Bragg-Brentano геометрији коришћењем D/teX Ultra 250 тракастог детектора у 1D XRD режиму супресије са  $K_{\beta}$  филтрираним  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$  извором зрачења ( $U = 40 \text{ kV}$  и  $I = 30 \text{ mA}$ ). Услови снимања били су: опсег углава  $5$ - $90^{\circ}$ , корак  $0,01^{\circ}$ , брзина снимања  $10 / \text{min}$ .

За узорке шејлова из лежишта бората Пискања рендгенска дифракција праха (XRD) рађена је на: 1) равном узорку – прах, 2) оријентисаном узорку, 3) узорку засићеном гликолом. Анализа на оријентисаним узорцима и узорцима засићеним гликолом вршена како би се ближе детерминисали минерали глина, обе припремљене као оријентисани узорци за интензивирање базне рефлексије у плочастим минералима (тј. филосиликатима). Узорак величине честица  $<2\mu\text{m}$  добијен је суспензијом у води, декантацијом и проучаван као оријентисани препарат у амбијенталним условима, а након тога засићен етилен гликолом. Третирани узорци су проучавни кораком од  $0,05^{\circ}$  сваке 3 секунде, опсегом углава  $2$ - $65^{\circ}$  у случају равних узорака, и кораком од  $0,05^{\circ}$  сваке секунде, и опсегом углава  $2$ - $15^{\circ}$  у оријентисаним узорцима. Коришћен је Siemens D-500 XRD дифрактограм са  $\text{CuK}\alpha$  зрачењем и графитним монохроматором.

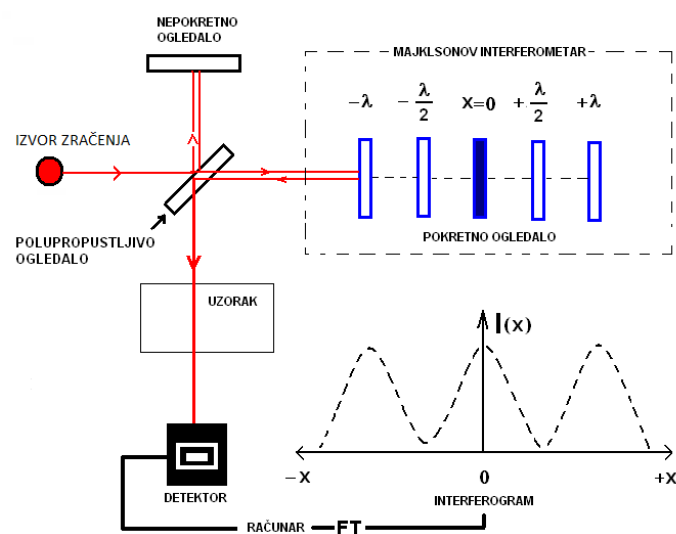
Идентификација кристалних фаза свих узорака извршена је у софтверу Rigaku PDKSL 2.0 софтверу (добијени дифрактограми су упоређивани са подацима из базе података ICCD PDF – 2 2016). XRD анализа шејлова рађена је на Департману за Геологију Универзитета у Саламанки (Шпанија), а угљева у Институту за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду.

#### **5.2.2.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)**

Инфрацрвена спектроскопија бави се проучавањем како молекули апсорбују, рефлектују и пропуштају инфрацрвено зрачење, и конвертују га у топлоту. Проучавањем самог процеса апсорпције могуће је добити значајне информације о структури молекула. Инфрацрвена спектроскопија може да се поистовети са „фотографисањем молекула“ из којег може да се одреди парцијална структура молекула (Јовић, 2021). Првобитни инфрацрвени спектрометри који су кориштени за анализе били су дисперзионог типа, такозвани дисперзиони спектрометри, који су имали могућност разлагања појединачних фреквенција емитованих од стране извора светлости. У новије време ови спектрометри замењени су новим модерним инфра црвеним спектрометрима са Фуријеовом трансформацијом (енг. Fourier Transform InfraRed – FTIR). Предности овог спектрометра у односу на дисперзионим су бројне (Јовић, 2021): а) Велика брзина снимања спектра –

свега неколико десетина секунди; б) Виша осетљивост – границе детекције су ниже; в) Висока моћ разлагања (боља резолуција) – одлично разлагање и спектрална резолуција до  $0,0005 \text{ cm}^{-1}$ ; г) Бољи однос снаге сигнала и снаге шума (однос сигнал-шум) – много боље раздвајање корисних од некорисних информација добијених у спектру.

**Принцип рада спектрометра.** Код FTIR спектрометра (слика 5.5) узорак се озрачује полихроматском светлошћу, при чему се не врши разлагање светлости па нема потребе за призмом. Најважнији део FT инфрацрвеног спектрометра је Мајклсонов интерферометар (Јовић, 2021). Извор светлости емитује полихроматску светлост која долази до полупропустљивог огледала, које половину тог зрачења пропушта ка покретном огледалу, а другу половину рефлектује на непокретно огледало. Након тога оба зрака се рефлектују од огледала и враћају се на полупропустљиво огледало, а одатле се усмеравају ка детектору. Тада долази до њихове интерференције зависно од тога колики су пут пре тога прешли, односно зависно од положаја самог огледала



Слика 5.5. Схема FTIR спектрометра (из Јовић, 2021)

**Основни делови FTIR спектрометра.** Најважнији део апарата (слика 5.5) је Мајклсонов интерферометар. Поред њега јако је битно познавати карактеристике извора зрачења, полупропустљивог огледала и детектора. Извор инфрацрвеног зрачења (слика 5.6) у инфрацрвеним спектрометрима најчешће се користе два типа извора зрачења (Јовић, 2021): 1) Нернстов штапић и 2) Глобар. Нернстов штапић представља извор континуалног зрачења, при чему емитује полихроматско зрачење у инфрацрвеном опсегу загревањем на  $2000^\circ\text{C}$  и услед тога га је потребно хладити. Глобар емитује полихроматско зрачење при загревању на  $1100^\circ\text{C}$ , не захтева хлађење и одликује се стабилнијим радом у односу на Нернстов штапић. Делилац снопа зрачења (полупропустљиво огледало) – за средњу инфрацрвену област ( $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) користи се делилац добијен тако што се на транспарентну плочицу направљену од калијум-бромида наноси танак слој чистог германијума. Уколико је блиска инфрацрвена област онда се користе на исти начин припремљени делиоци само што се на плочицу од цезијум-јодида наноси чист силицијум. Ласер се користи за калибрацију FTIR спектрометра, помаже у контроли позиције огледала и сигнализира снимање података. Детектор – најчешће су у употреби пироелектрични и фотоиндуктивни детектори.



Слика 5.6. Изглед делова FTIR спектрометра а) извор, б) делилац снопа, в) ласер и г) детектор (из Јовић, 2021)

**Облици трака и обрада сигнала.** Инфрацрвени спектри састоје се од серије врхова пикова као и различитих линија које се налазе изнад нивоа шума, при чему сваки од тих пикова представља карактеристичну апсорбанцу или карактеристични структурни део компоненте. Облик и положај пика у спектру представљају резултат комбинације физичко-хемијских процеса који су везани за процес интеракције молекула и зрачења и услова снимања. За квалитативну хемијску анализу неопходно је познавање положаја пика у инфрацрвеном спектру, док је за квантитативну хемијску анализу потребно познавање висине и површине пика. Позиције, површине и висине пикова одређују се помоћу софтвера (Јовић, 2021). Изглед и положај трака дефинисан је енергетским вибрационим нивоима молекула, њиховом насељеношћу, температуром и др. Када је реч о вибрацијама, оне се означавају са  $\nu_n$  и свакој основној вибрацији одговара одређена основна фреквенција која зависи како од јачине хемијске везе тако и од редуковане масе. С обзиром да постоји укупно  $3N-6$  односно  $3N-5$  различитих основних фреквенција самим тим постоји толико и трака у инфрацрвеном спектру (Јовић, 2021). Многе траке се могу јавити у истим опсезима таласних бројева и тако онемогућити утврђивање од које функционалне групе потичу. За њихову идентификацију поред положаја од значаја је и облик траке. Ово је јако важно код примене инфрацрвене спектроскопије у квалитативној анализи. Облици трака у инфрацрвеној спектроскопији се обележавају као: веома јака и оштра трака – very strong (vs), јака трака – strong (s), средња трака – medium (m), и слаба трака – weak (w).

FTIR спектри праха угљева и шејлова Ибарског басена снимљени су коришћењем Перкин Елмер Two спектрометра (Perkin Elmer Spectrum Two) опремљеног Универсал АТР прибором (Universal ATR). Спектар сваког спрашеног узорка је снимљен у средњем инфрацрвеном опсегу  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  са 20 поступака скенирања и спектралном резолуцијом од  $4\text{ cm}^{-1}$ . Корекција основне линије и одређивање положаја траке обављени су помоћу софтвера Spectragryph (Menges, 2022). Расподела трака је извршена кроз

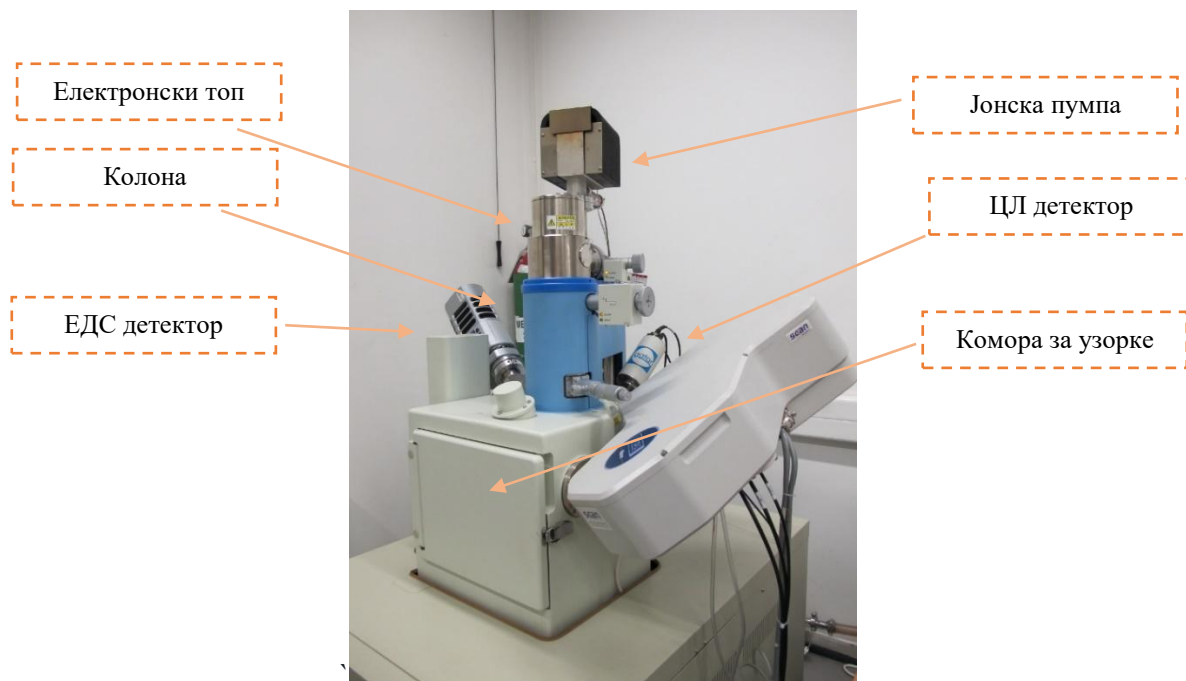
упоређивање добијених података на аналогном материјалу. Добијени спектрални подаци су статистички обрађени кроз анализу главних компоненти (PCA – Principal Component Analysis) коришћењем верзије софтвера Orange 3 (Demšar et al., 2013). FTIR анализа узорака рађена је на Институту за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду.

### **5.2.2.3. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спекроскопијом (SEM-EDS)**

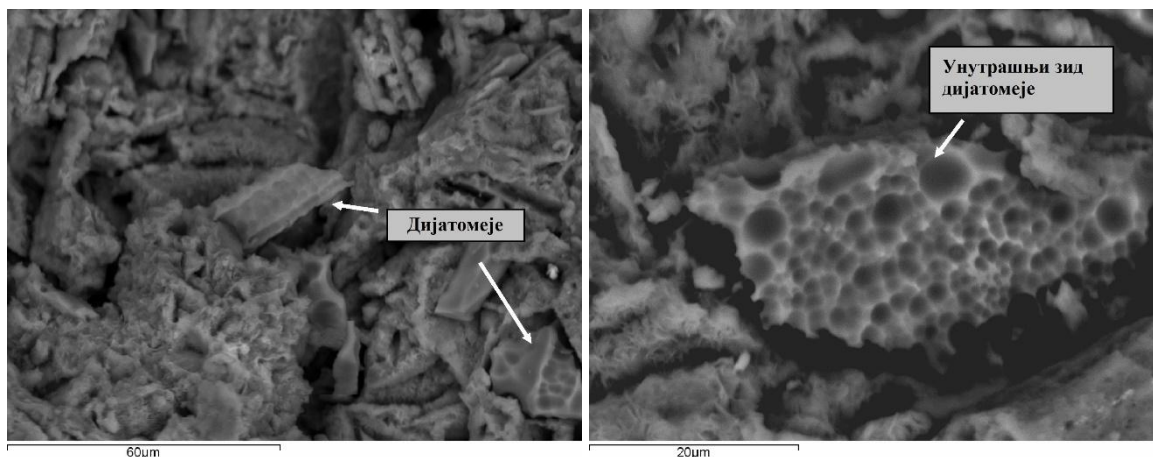
За разлику од оптичког микроскопа који за увећање предмета користи светлост и постиже увећање и до 10000 пута, електронски микроскоп је уређај који користи високоенергетске електроне за формирање увећане слике посматраних предмета, и постиже увећања већа од милион пута (<https://rgf.bg.ac.rs/semlab/sem/lab>). Постоје две врсте електронских микроскопа: трансмисиони електронски микроскопи (ТЕМ) и скенирајући електронски микроскопи (SEM) (<https://rgf.bg.ac.rs/semlab/sem/lab>). Уз помоћ SEM-а могуће је проучавати морфологију, фазни и хемијски састав најразличитијих материјала.

Анализа узорка се врши под електронским снопом, па је потребно да испитивани узорак буде електропроводан како не би дошло до нагомилања наелектрисања (charging) и загревања узорка. Узорак је претходно потребно напарити тј. прекрити танким слојем (15-25 nm) електропроводног материјала – злато или угљеник. Прекривање узорака златом се чешће користи када анализа има за циљ добијање SE – снимака на неполираним (необрађеним) узорцима, с обзиром да злато даје бољи контраст на снимку, односно, боље истиче ивице, поре и друге морфолошке карактеристике узорка. Прекривање узорака угљеником се углавном користи за полиране површине, када готово не постоји морфологија узорка, а за циљ испитивања се има хемијска анализа. Предност угљеника у односу на злато у хемијској анализи је у томе што угљеник у мањој мери „подиже“ основну линију (background) и има само један пик, чиме се умањује могућност маскирања пикова неког елемента у анализираном узорку (<https://rgf.bg.ac.rs/semlab/sem/lab>).

На слици 5.7 дат је приказ скенирајућег електронског микроскопа тип JEOL JSM 6610LV. Овај тип микроскопа постиже велику резолуцију слике са увећањима до 100000x, може да ради у условима ниског и високог вакуума. Као извор електрона користи волфрамско влакно или кристал LaB6. Поред детектора за секундарне електроне (SE) и повратно расуте електроне (BSE) којим су опремљени скоро сви електронски микроскопи, овај микроскоп је опремљен и савременим енергетско – дисперзивним спектрометром (EDS), као и детектором за катодолуминесценцију (CL) (<https://rgf.bg.ac.rs/semlab/sem/lab>). Изглед дијатомеје из узорка измењеног туфа који се налази у серији лапораца у лежишту Трешња код Новог Поповца снимљене на овом микроскопу приказан је на слици 5.8.



Слика 5.7. Електронски микроскоп типа JEOL JSM 6610LV, са приказом основних делова (<https://rgf.bg.ac.rs/semlab/sem/lab>)



Слика 5.8. Изглед изломљене дијатомеје из лежишта Трешња код Новог Поповца, скенирајућа електронска микроскопија (секундарни електрони; Секулић, 2015)

За потребе SEM-EDS методе, односно неопходне проводљивости, узорци су пре анализе напарени златом на напаривачу типа BALTEC-SCD-005. Дебљина напареног слоја износила је 15 nm. Анализе су рађене на скенирајућем електронском микроскопу типа JEOL JSM-6610LV (слика 5.7) у условима високог вакума. Снимци узорака добијени су помоћу детектора за повратно-расуте (*backscattered*) електроне (BSE). Као извор електрона коришћено је волфрамско влакно.

Хемијске анализе урађене су на енергетско-дисперзионом спектрометру типа X-Max Large Area Analytical Silicon Drift (Oxford), уз употребу унутрашњих стандарда. Рађене су хемијске анализе у тачки а хемијски састав је приказан као сума садржаја елемената или оксида датих у масеним процентима и нормализованих на 100%. Граница детекције садржаја анализираних елемената је око 0,1 масених %, што значи да уколико неки елемент није присутан у анализи, тај елемент може бити присутан у узорку, али у

концентрацији испод 0,1 мас.%. Садржај лаквих елемената (елементи са редним бројем 1-5, т.ј. од Н до В) није мерен зато што овом методом не могу бити детектовани елементи са редним бројем 1-5. Анализе су рађене у Институту за рударство и металургију Бор и Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду.

#### **5.2.2.4. Седиментолошка анализа**

Испитивања минералног састава везаних кластичних седиментних стена (пешчара и алевролита) врши се директно на петрографским препаратима, док код невезаних стена потребно је претходно извршити просејавање у циљу издвајања фракција одређене величине зрна. Узорак се након просејавања дели на одређене фракције различитих величина зрна. Потом се оперу и осуше до константне масе, на температури до 105 °С, и онда се од сваке фракције издвоји око 300 зрна која представљају репрезентативан узорак за даља испитивања. Минералошко-петрографска анализа се даље обавља макроскопски, визуелним прегледом зрна или помоћу бинокулара (Матовић и др., 2019).

#### **Испитивање садржаја лаквих и тешких минерала**

**Лаки минерали** представљају минерале чија је специфична маса мања од 2,87 g/cm<sup>3</sup>. Најраспрострањенији су кварц, фелдспати, лискуни и одломци стена који заједно са глауконитом и карбонатним минералима изграђују лаку фракцију (Матовић и др., 2019).

**Тешки минерали** су минерали који имају већу специфичну масу од 2,87 g/cm<sup>3</sup> и представљају акцесорне састојке кластичних седиментних стена чија је заступљеност мања од 1 % стене. За раздвајање лаквих и тешких минерала најчешће се користи тешка течност бромформ са специфичном масом од 2,87 g/cm<sup>3</sup> (Матовић и др., 2019).

#### **Сепарација минерала**

Оптичка идентификација тешких минерала врши се након претходне сепарације лаквих и тешких фракција. Минерали се издвајају коришћењем физичких особина као што су специфична маса, магнетне особине и електропроводљивост што омогућава утврђивање порекла материјала и извођење палеогеографских закључака. У већини случајева као прва фаза користи се сепарација тешким течностима, а потом се електромагнетном сепарацијом врши даље раздвајање минерала у групу парамагнетичних и дијамагнетичних минерала (Матовић и др., 2019).

Припрема узорка угљева Ибарског басена за седиментолошку анализу почела је гранулометријском (ситовном) методом. Узорак тежине око 30 g потопљен је у дестиловану воду и благо загрејан око 30 минута на 40 °С ради олакшаног раздвајања честица које могу бити залепљене. Након тога, узорак је третиран у ултразвучном купатилу 30 минута ради даљег раздвајања зрна и честица.

Након хлађења на собној температури (~ 22-23 °С), узорак је просејан мокрим поступком кроз сито величине 0,063 mm, чиме је издвојена песковита фракција. Остатак на сити од 0,063 mm је сушен и просејаван кроз стандардна сита са величином отвора 0,5; 0,25; 0,125; и 0,063 mm. Фракција мања од 0,063 mm даље није третирана и није била предмет ових испитивања, обзиром да садржи минерале глина и друге честице мање од алеврита/прашине, које нису релевантне за анализу минералног састава крупнијих састојака. Из укупне фракције познате масе на сити (веће од 0,063 mm) издвојени су ручним магнетом јако магнетични минерали, пре свега магнетит и пиротин, јер су то најчешћи јако магнетични минерали у овом типу узорака, а и детектовани су оптичким

прегледом у бинокуларној лупи (стереомикроскоп). Слабо магнетични или немагнетични минерали остали су у узорку за даљу анализу.

За утврђивање минералног састава изабрана је на фракцији величине 0,125-0,25 mm, јер она најбоље одражава реални минерални састав уз минимални утицај веома ситних или крупних зрна. Пре минералошко-петрографске анализе извршена је сепарација минерала тешким течностима, при чему је коришћен бромформ са специфичном масом од 2,87 g/cm<sup>3</sup>, што је стандардна гранична вредност за раздвајање лаке и тешке фракције. Овим поступком су лакша зрна (нпр. кварц и фелдспати) одвојена од тежих минерала (нпр. циркон, рутил, тешки оксиди и сулфиди).

Оптичка испитивања извршена су у бинокуларном микроскопу са интегрисаним LED лед светлом и дигиталном камером Leica E34D, уз израду препарата у ксилолу (Матовић и др., 2019) и њиховом анализом у поларизационом микроскопу DMLSP повезаног са дигиталном камером Leica DC 300. Бинокулар и микроскоп били су интегрисани са софтвером који омогућава снимање и документовање фотографија узорака. Све анализе су реализоване на Рударско-геолошком факултету, Универзитета у Београду у просторијама Лабораторије за седиментологију.

### **5.2.3. Геохемијска проучавања**

#### **5.2.3.1. Макро- и микроелементи**

Садржај макро - главних елемената у узорцима шејлова одређиван је рендгенском флуоресцентном анализом (XRF), док је садржај микро елемената – елемената у траговима одређен методом масена спектрометрија са индуковано – спрегнутом плазмом (ICP-MS). Макро и микро елементи у пепелу угља анализирани су методом атомска емисиона спектрометрија са индукованом куплованом плазмом (ICP-AES).

XRF анализа је извршена на RUGACU Super Mini 200 анализатору. Осушени узорци су жарени на 1000 °C. Након хлађења одмерено је 2,5 g сваког узорка и 6 g топитеља/растварача који се састоји од смесе литијум тетрабората и литијум метабората у односу 3:1. Након миксовања и хомогенизовања узорка са топитељима, такав узорак ставља се у пећ где се врши мешање и топљење узорка да би се добио стакласти узорак. Пећ за топљење узорака је FLUXANA. Тако добијен узорак је потом анализиран на XRF уређају.

Одређивање елемената у траговима, т.ј. микро елемената у узорцима шејлова рађена су према стандардној методи ASTM D 6357-21a (2021). Сваки узорак је рађен у дуплику на инструменту ICP-MS - Agilent 7700.

Макро и микро елементи у пепелу угља одређени су помоћу инструмента ICP-AES Spectro Ciros а према стандарду ASTM D6349-21 (2021) на ICP-AES инструменту.

Дигестија узорака пепела угљева вршена је на следећи начин. Око 0,2-0,5 g пулверизованог ( $\varnothing < 150 \mu\text{m}$ ) узорка пепела угља измерено је у тефлонској посуди 100 или 200 mg. Затим је у ту посуду додато око 20 ml воде и 20 ml концентроване хлороводоничне (HCl) киселине. Потом је посуда загревана на 130 °C до 150 °C. Након што је раствор испарио, посуда је склоњена и остављена да се охлади на собној температури. Затим је у посуду додато 1ml концентроване HNO<sub>3</sub> киселине и 20 ml H<sub>2</sub>O и загревано на температури од 90 °C до 100 °C. Раствор је потом охлађен на собној температури и разблажен водом. Одређивње садржаја макро- и микроелемената рађено је у Институту за рударство и металургију Бор.

### 5.2.3.2. Елементарна анализа

Хемијске особине угљева одређује елементарни састав угљева који зависи од порекла органске супстанце, оптичких особина, начина појављивања, хемијско-технолошких и физичких особина. Елементарни састав угљева чине угљеник (C), водоник (H), сумпор (S), азот (N) и кисеоник (O). Приликом одређивања степена карбонификације односно ранга угља користе се подаци елементарне анализе, али без влаге и пепела (Животић, 2018). Елементарна анализа подразумева квантитативно одређивање садржаја угљеника ( $C^{ar}$ ), водоника ( $H^{ar}$ ), азота ( $N^{ar}$ ) и сагорљивог сумпора ( $S^{ar}$ ), док се садржај кисеоника ( $O^{ar}$ ) израчунава из разлике садржаја сагорљивих материја ( $Sm^{ar}$ ).

Садржај угљеника и кисеоника код угљева варира у зависности од ранга и литотипног, односно мацералног састава. Генерално, садржај угљеника расте са рангом угља и најнижи је код тресета, а највиши код антрацита, односно графита. Садржај водоника зависи првенствено од количине липтинита у угљевима. Садржај азота је низак (0,5-1,5%), док садржај сумпора може да варира у широком опсегу. Варијације сумпора зависе од услова седиментације у тресетној мочвари, односно од рН (кисело-базно) и Eh (оксидационо-редукционо) вредности средине у којој се таложила органска супстанца (Животић, 2018).

Елементарна анализа испитиваних узорака угљева и шејлова вршена је у циљу одређивања садржаја укупног сумпора, азота, водоника и органског угљеника ( $C_{org}$ ). Органски угљеник ( $C_{org}$ ) је одређен након уклањања карбоната разблаженом хлороводоничном киселином (однос 1:3). Узорци су анализирани помоћу Elementar Analysensysteme GmbH – Vario EL III CHNS/O елементарним анализатором. Садржај пепела у узорцима је обављен по стандардној процедури (ISO 1171, 1997) на Хемијском факултету Универзитета у Београду.

### 5.2.3.3. Rock – Eval пиролиза

Најчешће коришћене аналитичке лабораторијске методе за утврђивање термичке зрелости органске супстанце и нафтно-матичног потенцијала су пиролиза Rock – Eval као и органо-петрографске методе које обухватају квалитативно испитивање дисперзне органске супстанце у нормалној одбијеној светлости и флуоресценцији укључујући и рефлексију витринита (Костић, 2015).

Пиролиза Rock – Eval је најјефтинији и најбржи поступак за одређивање типа керогена, и има широку употребу у нафтној индустрији као стандардни метод у геохемијском испитивању седимената. Прва конструкција инструмента Rock – Eval била је 1977. године (Espitalié et al., 1977) након чега је уследило усавршавање и развојем технике дошло се до данашње генерације Rock – Eval инструмента који се карактерише великом брзином, једноставношћу и релативно ниском ценом. Због свега овог ова метода се данас нашироко примењује за одређивање садржаја укупног органског угљеника (енг., Total Organic Carbon – TOC), за процену степена зрелости, типа и генеративног потенцијала керогена и одређивање степена карбонификације угља (Teichmüller, Durand, 1983). Недостатак ове методе огледа се у томе што она не може прецизније да одреди порекло органске супстанце (примарно или секундарно) у стени (Костић, 2015).

Уређај за пиролизу (слика 5.9) за кратко време може да симулира услове кроз које је прошла потенцијална матична стена. Повећавањем температуре симулира се реакција на температурне утицаје којима је стена могла бити изложена током своје историје.

Свакако се мора водити рачуна о томе да је ово вештачка симулација и да сами лабораторијски услови не могу поистоветити са реалним условима.

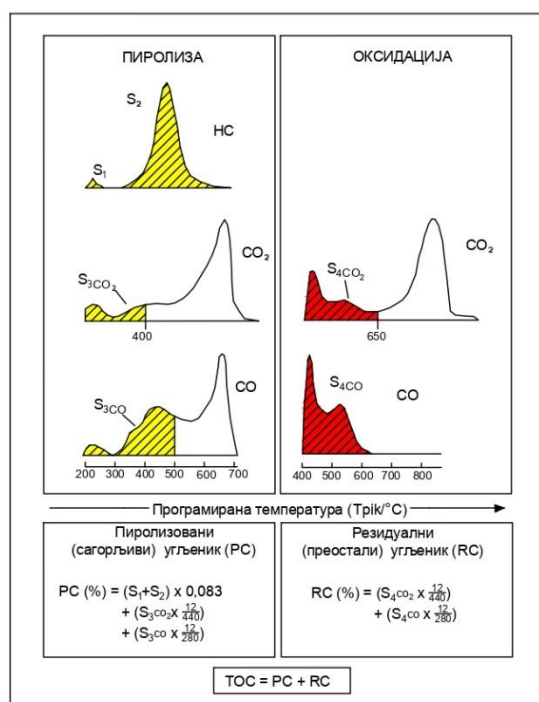
Узорци који се могу анализирати могу бити са сита и из језгра бушотине, а за саму анализу су довољне мале количине стене (до 150 mg; Костић, 2015). Цео процес анализе једног узорка код пиролизе Rock – Eval траје 90 минута. Прво се одвија пиролиза на температурама од 300°C, и иде до температуре од 650°C. Цео процес са хлађењем (враћање на температуру од 300°) траје 30 минута. Након тога следи процес оксидације који траје 30 минута и одвија се на температурама од 850°C. Након тога следи хлађене апаратуре које траје такође 30 минута. Укупно у апаратуру може да стане 48 узорака, самим тим пошто је читав процес аутоматизован он се континуирано може наставити, па је укупно трајање процеса 72 часа (за свих 48 узорака).



Слика 5.9. Изглед апаратуре Rock – Eval 6 (извор: <https://scu.ac.ir/en/web/pggrc/>)

Rock – Eval техника се заснива на програмираном температурном загревању мале количине узорка стене (до 150 mg) у атмосфери инертног гаса (азота), како би се утврдили (Костић, 2015; слика 5.10): а) количина органског угљеника (ТОС), б) количина слободних угљоводоника присутних у узорку (пик S1), в) генеративни потенцијал (пик S2), као и г) количина кисеоника (пик S3) која се може створити термичким крековањем керогена. Осим поменутих, региструју се и пикови S4 и S5 који омогућавају интерпретацију минералног састава узорка (Lafargue et al., 1998).

Укупни органски угљеник (ТОС, мас %) као индикатор количине органске супстанце у стени, добија се загревањем на температури до 850°C. Током пиролизе одређује се количина укупног органског угљеника и то сабирањем сагорљивог (пиролизованог) угљеника (РС) и резидуалног-нереактивног угљеника (RC;  $ТОС = РС + RC$ ;) при чему се континуираним регистровањем CO и CO<sub>2</sub> побољшава одређивање (Lafargue et al., 1998).



Слика 5.10. Шематски приказ Rock – Eval пиролизера (Lafargue et al., 1998, модификовано)

Укупни минерални (неоргански) угљеник (MINC, мас. %) указује је на учешће различитих карбоната у узорку. Осим процентуалне заступљености карбоната, различити облици криве упућују и на врсту минерала (калцит, доломит, сидерит), што се изражава пиковима S4 и S5 (Lafargue et al., 1998).

Количина слободних угљоводоника у стени (S1, mg HC/g стене) представља неистиснуте угљоводонике у матичним стенама или домигриране угљоводонике. Региструје се на температури до 300°C. Наведени параметар обично одговара количини слободног битумена (Стојановић, 2017).

Количина генерисаних угљоводоника (S2, mg HC/g стене) представља преостали генеративни потенцијал керогена. Региструје се као количина угљоводоника која настаје крековањем керогена са порастом температуре са 300 на 650°C, а омогућава и посредно одређивање водононичног индекса. Врло добре матичне стене се одликују почетним генеративним потенцијалом од преко 10 mg HC/g стене; добре 5 до 10, средње од 2-5, а лоше испод 2 mg HC/g стене (Костић, 2015). Генеративни потенцијал стене је највећи док је стена незрела.

Садржај угљен-диоксида настао током крековања (S3, mgCO/g TOC) мери се у одређеном температурном интервалу са посебним детектором (Стојановић, 2017). Пик S3 пропорционалан је садржају O<sub>2</sub> у керогену. Количина CO<sub>2</sub> настала разлагањем карбоната представљена је пиком S4, (mgCO<sub>2</sub>/g TOC).

Температура маскимальног генерисања угљоводоника (T<sub>max</sub>, °C) одговара амплитуди пика S2 и указује на степен зрелости керогена у анализираном узорку. Са порастом зрелости преостали генеративни потенцијал се смањује и помера ка вишим температурама (Dembicki, 2017; Стојановић, 2017). Почетак генерисања нафте керогена типа I одговарају вредности T<sub>max</sub> око 445 °C (Peters et al., 1992), за кероген типа II око 435 °C, а за кероген типа III 440 °C. Крај генерисања нафте код керогена типа I је у интервалу 447-450 °C, керогена типа II око 455 °C и код керогена типа III износи 470 °C.

Поред наведених параметара рачунају се и индекси Rock – Eval пиролизе који су од значаја за интерпретацију резултата (Peters et al., 2005a):

Кисеонични индекс (OI) представља количник садржаја CO и CO<sub>2</sub> који су настали из органске супстанце и ТОС, а директно одговара атомском односу O/C.

$$OI = \left( \frac{S_3}{\text{ТОС}} \right) * 100; \left( \frac{\text{mgCO}_2}{\text{gТОС}} \right)$$

Водонични индекс (HI) представља количину угљоводоника која може да буде генерисана из једног грама органског угљеника керогена. За нзереле узорке керогена типа I карактерише водонични индекс преко 700, типа II 300-700, а типа III мање од 300 mgHC/gТОС.

$$HI = \frac{S_2}{\text{ТОС}} * 100; \left( \frac{\text{mgHC}}{\text{gТОС}} \right)$$

Индекси HI и OI указују на доминантан тип керогена. Однос S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> одражава склоност керогена ка генерисању нафте или гаса, па тако вредности изнад 5 карактеришу кероген нафтног потенцијала, а вредности мање од 3 кероген гасног потенцијала (Стојановић, 2017).

Продукциони индекс (PI) представља индикатор ефективности матичних стена и зоне истискивања угљоводоника. При порасту матурације у хомогеним матичним стенама овај параметар равномерно расте, а у зонама у којима је дошло до истискивања угљоводоника долази до наглог пада овог индекса. Уколико су присутне повишене вредности оне су последица домигрираних угљоводоника и контаминације.

$$PI = \frac{S_1}{S_1 + S_2}$$

Матичним стенама у нафтном прозору по правилу одговарају вредности продукционог индекса од 0,08 до 0,40 а максимуму генерисања одговарају вредности 0,30-0,40. Повишене вредности су по правилу последица домигрираних угљоводоника или контаминација (Radlinski et al., 2006; Dembicki, 2017).

Индекс примарне миграције (MI) користи се како би се утврдила дубина на којој матичне стене могу да истискују нафту.

$$MI = \frac{S_1}{\text{ТОС}}$$

На основу базе података “Shell Oil Co“ утврђено је да вредности индекса примарне миграције преко 0,1-0,2 означавају да је из матичне стене могло да отпочне истискивање нафте (Dembicki, 2017).

Поред наведених индекса код угљева примену су нашли Битуменски индекс (BI) и квалитативни индекс (QI; Sykes, Snowdon, 2002). Битуменски индекс (BI) се користи за одређивање почетка експулзије (истискивања) угљоводоника и израчунава се према следећој формули:

$$BI = \frac{S_1}{\text{ТОС}}$$

Квалитативни индекс (QI) се израчунава према формули:

$$QI = \frac{S_1 + S_2}{\text{ТОС}}$$

**Проблеми при интерпретацији.** Приликом интерпретације резултата један од основних проблема који се јавља јесте непоузданост вредности параметра  $T_{max}$ . Мора се истаћи да се вредност  $T_{max}$  не може третирати као поуздана у случају узорка са керогеном типа I, уколико је количина генерисаних угљоводоника изражених кроз параметар S2 мања од 0,2 mg HC/g TOC, уколико је садржај укупног органског угљеника испод 0,30 mas. %, као и у случају присутних акумулираних угљоводоника. Такође вредности  $T_{max}$  се одбацују у случајевима ако не прелазе 395 °C и уколико је водонични индекс (HI) испод 50 mg HC/g TOC (Espitalie et al., 1986, Espitalie et al., 1987). Осим поменутих при интерпретацији „високих“ вредности параметра  $T_{max}$  посебну пажњу треба обратити код узорака који су презрели, богати органским сумпором, имају висок садржај глине, висок однос S1/TOC, површински измењени (коре распадања) и богатих ураном (Yang, Horsfield, 2020).

Rock – Eval пиролиза испитиваних узорака је изведена у дубликату користећи RockEval 6 инструмент (Espitalié et al., 1977; Peters, 1986). Овом анализом одређени су садржаји слободних угљоводоника (S1; mg HC/g стене), угљоводоници који се ослобађају из керогена током постепеног загревања (S2; mg HC/g стене), док су продукциони индекс ( $PI = S1/(S1+S2)$ ), водонични индекс ( $HI = 100*S2/C_{org}$ ; mg HC/g  $C_{org}$ ), битуменски индекс ( $BI = 100*S1/C_{org}$ ; mg HC/g  $C_{org}$ ; Killops et al., 1998) и квалитативни индекс ( $QI = (S1+S2)/C_{org} * 100$ ; mg HC/g  $C_{org}$ ; Pepper and Corvi, 1995) израчунати. Као параметар сазревања одређена је температура максималног генерисања угљоводоника ( $T_{max}$ ; °C). Пиролиза Rock – Eval рађена је на Универзитету у Леобену, Аустрија.

#### 5.2.3.4. *Анализа биомаркера*

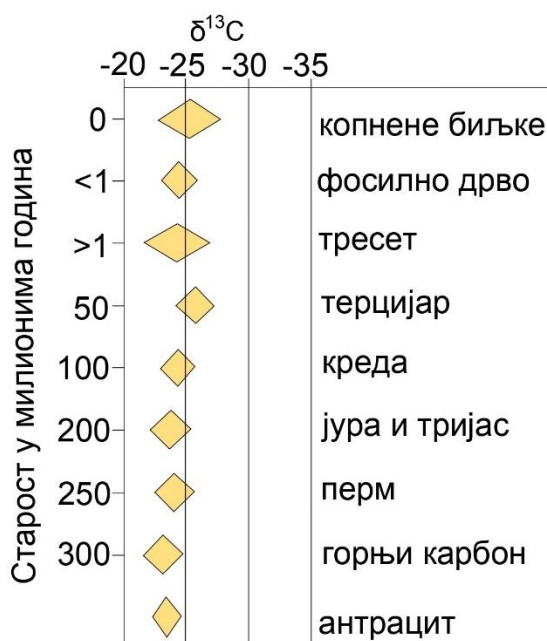
За одређивање молекуларног састава органске супстанце, приближно 5 g сваког узорка је пулверизовано (<150  $\mu$ m), помешано са стандардном инертном супстанцом и хомогенизовано. Екстракција битумена извршена је у уређају Dionex ASR 200 коришћењем дихлорометана током 1 сата, при температури на 75 °C и притиску од 50 бара. Растварач је упарен помоћу уређаја Zymark Turbo Var 500. Издвојени битумен је растворен у смеси растварача хексан:дихлорометан (80:1), а асфалтени су потом одвојени центрифугирањем. Органска једињења растворна у хексану (малтени) су раздвојена на засићене и ароматичне угљоводонике и NSO компоненте коришћењем Kohnen-Willsch MPLC инструмента (течна хроматографија средњег притиска; Radke et al., 1980).

Фракције засићених угљоводоника анализирани су на гасном хроматографу опремљеном са капиларном колоном са стационарном фазом DB-1 (дужина 30 m; унутрашњи пречник 0,25 mm; дебљина филма 0,25  $\mu$ m), повезаном са FinniganMAT GCQ масеним спектрометром са јонским коморама. Температура пећи је програмирана од 70° до 300°C, брзином од 4°C min<sup>-1</sup>, праћено изотермним периодом од 15 минута. Хелијум је коришћен као носећи гас. Температура убризгивача је била 275°C. Масени спектрометар је радио у EI (електронски удар) режиму у опсегу скенирања од  $m/z$  50 до  $m/z$  650 (укупно време скенирања 0,7 s). Подаци су обрађени помоћу Finnigan система за обраду података. Идентификација појединачних једињења је извршена на основу времена задржавања у хроматограму укупне јонске струје (TIC) и поређења масених спектра са објављеним/постојећим подацима. Релативни проценти и апсолутне концентрације различитих група једињења у засићеним фракцијама угљоводоника израчунати су коришћењем површина пикова из гасних хроматограма у односу на површине пикова интерних стандарда (деутеризовани *n*-тетракозан). Концентрације су

нормализоване на  $C_{org}$ . Анализа биомаркера рађена је на Универзитету у Леобену, Аустрија.

### 5.2.3.5. Анализа изотопског састава угљеника појединачних биомаркера

Темељ модерне геохемије изотопа постављен је средином 20. века (Urey, 1947 из Ђоковић, 2019) када је дизајниран и масени спектометар који је омогућавао мерење малих разлика у садржају изотопа. Самим тим поред анализе биомаркера за тумачење порекла и услова настанка фосиних каустобиолита у земљиној кори почели су да се користе и изотопи угљеника, кисеоника, водоника и сумпора. Специфична изотопска анализа укупног органског угљеника, азота и појединачних једињења из различитих фракција угља дају веома корисне податке за успостављање везе између молекула и прекурсорског материјала. Такође се може проценити тип вегетације (односно ангиосперми и гимносперми), као и допринос алгалне биомасе и бактерија, јер на циклус угљеника утиче и биогеохемијско разлагање биљних остатака услед дејства бактерија, што се одражава и на вредност  $\delta^{13}C$  угља (Peters, Moldowan, 1993; Vehtel et al., 2003, 2004; Peters et al., 2005a; Dai et al., 2020). Резултати изотопске анализе азота се користе за разликовање морске од копнене органске супстанце. Изотопски састав угљева различите стратиграфске припадности показује да без обзира на промене органске супстанце током времена овај фактор нема битнијег утицаја на  $\delta^{13}C$  угљева, као и да не постоји корелација између изотопског састава, стратиграфске припадности угља и степене коалификације (слика 5.11).



Слика 5.11.  $\delta^{13}C$  угљева различите старости (Craig, 1953; Wickman, 1956; Compston, 1960);  
**Напомена:**  $\delta^{13}C$  у копненим биљкама, фосилним остацима дрвета и тресету дато је ради поређења (Eglinton, Murphy, 1969)

Изотопски састав угљеника заснива се на поређењу  $\delta^{13}C$  вредности стандарда и узорка. Као стандард се најчешће употребљава фосилна шкољка PDB (Pee Dee Belemnite), при чему се  $\delta^{13}C$  вредност узорка изражава у промилима (‰) и израчунава по следећој формули (Стојановић, 2017):

$$\delta^{13}C_{PDB} = \frac{\frac{^{13}C}{^{12}C} \text{ узорка} - \frac{^{13}C}{^{12}C} \text{ стандарда}}{\frac{^{13}C}{^{12}C} \text{ стандарда}} \times 1000$$

Методом изотопске анализе могу се упоређивати вредности појединачних органских једињења (нпр. *n*-алкана, пристана и фитана, дитерпеноида, сесквитерпеноида и хопаноида), и повезати са њиховим специфичним изворима (нпр. хлорофил, кутикуларни воскови и бактерије; Dai et al., 2020).

Одређивање изотопа угљеника на *n*-алканима, изопреноидима и цикличним угљоводонцима узорака из Ибарског басена извршено је коришћењем Trace GC ultra уређаја, повезаног са ir-MS преко интерфејса за сагоревање (GC Isolink, ThermoFisher). За калибрацију, CO<sub>2</sub> стандард је убризган на почетку и на крају сваке анализе. GC повезан са ir-MS био је опремљен колоном описаном у поглављу 5.2.3.4, а температурни програм је био исти као за GC-MS анализу. Изотопски састави су приказани у δ нотацији у односу на PDB стандард. Анализа изотопског састава рађена је на Универзитету у Леобену, Аустрија.

## 6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 6.1. Петрографска испитивања

#### 6.1.1. Мацерални састав и петрографски индекси

##### 6.1.1.1. Мацерални састав и петрографски индекси угљева

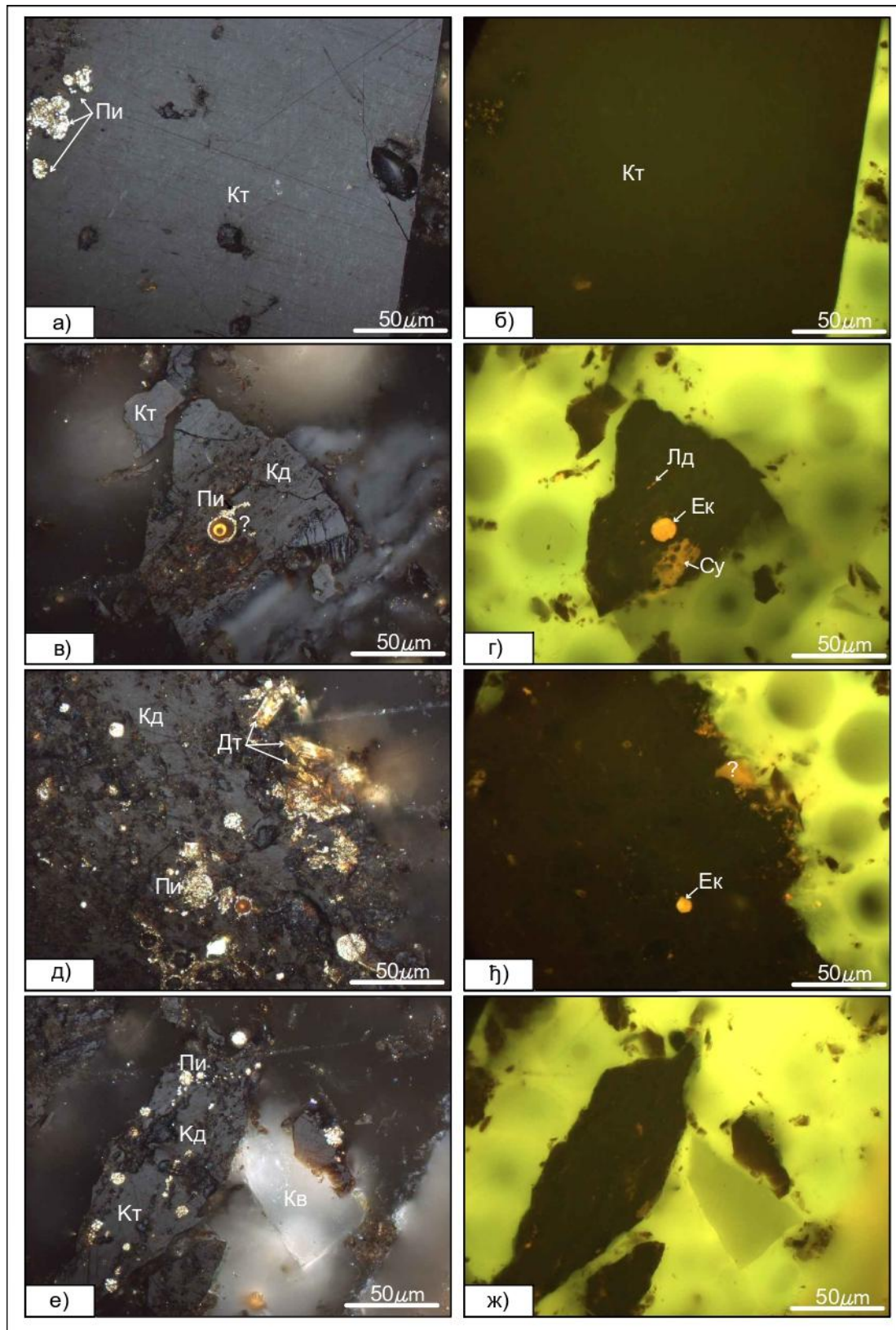
Микропетрографским испитивањима утврђено је да узорци из лежишта Јарандо одликују високим садржајем мацерала групе витринита, 73,1 зап.% и 80,0 зап.%, узорци Jarando 1 и Jarando 3, респективно (табела 6.1, слике 6.1 и 6.2а). У узорку Jarando 1 констатовани су сви мацерали из витринитске групе. Највише су заступљени мацерали колотелинит и колодетринит (> 25,0 зап.%), после њих најзаступљенији је витродетринит (12,0 зап.%), и корпогелинит (5,0 зап.%). Овај узорак се одликује ниским садржајем гелинита (1,4 зап.%) и телинита (0,8 зап.%). У узорку Jarando 3 такође су констатовани сви мацерали из витринитске групе, са колодетринитом као најзаступљенијим (60,5 зап.%). Након њега следе колотелинит (17,7 зап.%), витродетринит и гелинит (са 0,7 зап.%), корпогелинит (0,3 % зап.) и телинит (0,1 зап.%). Садржај мацерала липтинитске групе је сличан у оба узорка и износи мање од 5,0 зап.%, при чему је у оба узорка највише заступљен липтодетринит у садржајима 2,6 и 1,9 зап.% респективно. Поред липтодетринита из ове групе мацерала констатовано је присуство, споринита, резинита, ексудатинита и суберинита само у узорку Jarando 1. Споринит има душло виши садржај у узорку Jarando 3, и то 1,6 зап.%. Ексудатинит има садржај у оба узорка око 1,0 зап.%, док мацерали из ове групе имају ниске садржаје који не прелазе 0,3 зап.%. Мацерали инертинитске групе имају низак садржај и он износи 0,6 зап.% у узорку Jarando 1 и 0,8 зап.% у узорку Jarando 3, са инертдетринитом као најзаступљеним мацералом. Фунгинит и инертдетринит констатовани су оба узорка, док су фузинит, семифузинит, и макринит констатовани само у узорку Jarando 3. Садржај минералних материја 21,6 %, у узорку Jarando 1 и 14,4 % у узорку Jarando 3, са глином као најзаступљенијом у првом узорку. Оба узорка имају висок садржај пирита (8,0 зап.% узорак Jarando 1 и 6,6 зап.% узорак Jarando 3), док се карбонати, кварц и остали минерали и минерално-битуминозни комплекс јављају у нижим концентрацијама. Осим поменутих минерала у узорку Jarando 3 констатовано је присуство силицијских алги дијатомеја (слика 6.1д) у врло ниским концентрацијама. Подела и детаљан приказ мацерала све три групе дат је у поглављу 3.1.3.

Табела 6.1. Мацерални састав и петрографски индекси узорка угљева из лежишта Јарандо и Тадење (зап. %)

| Мацерали и минерали,<br>зап. % | Jarando 1 | Jarando 3 | Tadenje 11 | Tadenje 14 | Tadenje 1 | Tadenje 10A | Tadenje 10B |
|--------------------------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-------------|-------------|
| Телинит                        | 0,8       | 0,1       | 0,1        | 2,6        | 0,3       | 1,5         | 1,4         |
| Колотелинит                    | 27,8      | 17,7      | 13,5       | 17,8       | 30,4      | 18,1        | 27,0        |
| Теловитринит                   | 28,6      | 17,8      | 13,6       | 20,4       | 30,7      | 19,6        | 28,4        |
| Витродетринит                  | 12,0      | 0,7       | 20,0       | 0,4        | -         | 0,6         | -           |
| Колодетринит                   | 26,1      | 60,5      | 22,5       | 49,8       | 39,8      | 43,3        | 42,6        |
| Детровитринит                  | 38,1      | 61,2      | 42,5       | 50,2       | 39,8      | 43,9        | 42,6        |

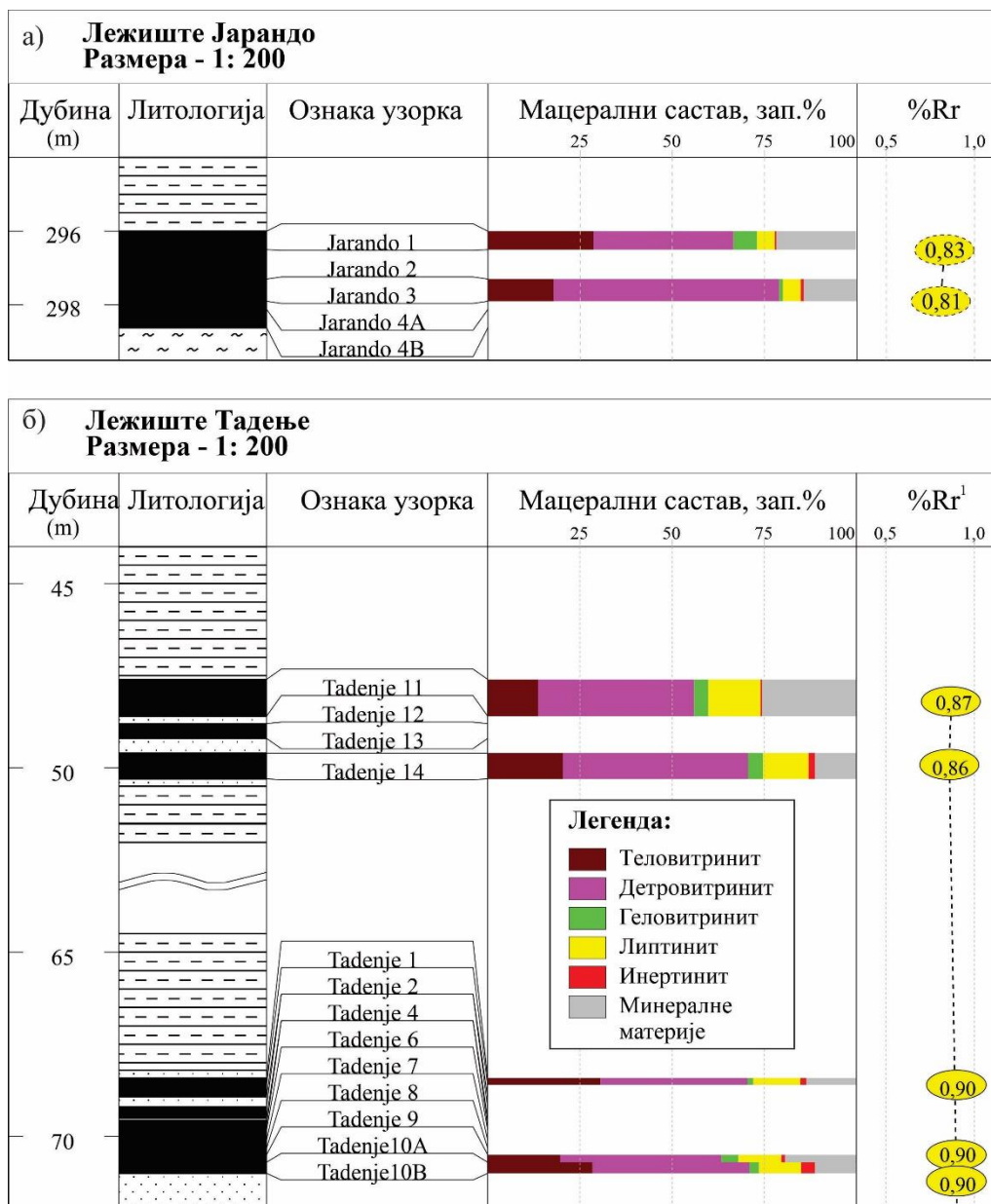
| Мацерали и минерали,<br>зап. % | Jarando 1   | Jarando 3   | Tadenje 11  | Tadenje 14  | Tadenje 1   | Tadenje 10A | Tadenje 10B |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Корпогелинит                   | 5,0         | 0,3         | 3,3         | 3,3         | 0,3         | 2,6         | 2,0         |
| Гелинит                        | 1,4         | 0,7         | 0,4         | 0,7         | 1,3         | 1,9         | 0,7         |
| Геловитринит                   | 6,4         | 1,0         | 3,7         | 4,0         | 1,6         | 4,5         | 2,7         |
| <b>ВИТРИНИТ УКУПНО</b>         | <b>73,1</b> | <b>80,0</b> | <b>59,8</b> | <b>74,6</b> | <b>72,1</b> | <b>68,0</b> | <b>73,7</b> |
| Споринит                       | 0,8         | 1,6         | 6,4         | 3,2         | 6,9         | 4,7         | 6,4         |
| Кутинит                        | -           | -           | 0,6         | 0,2         | 1,0         | 1,1         | 0,2         |
| Резинит                        | 0,3         | 0,3         | 1,0         | 2,7         | 0,5         | 2,4         | 1,8         |
| Суберинит                      | 0,2         | -           | -           | 1,6         | 0,3         | 0,5         | -           |
| Алгинит                        | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Липтодетринит                  | 2,6         | 1,9         | 6,2         | 2,8         | 3,5         | 2,7         | 2,3         |
| Битуминит                      | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Ексудатинит                    | 0,8         | 1,0         | -           | 1,9         | 0,6         | 0,2         | 0,7         |
| <b>ЛИПТИНИТ УКУПНО</b>         | <b>4,7</b>  | <b>4,8</b>  | <b>14,2</b> | <b>12,4</b> | <b>12,8</b> | <b>11,6</b> | <b>11,4</b> |
| Фузинит                        | -           | 0,1         | -           | -           | -           | 0,2         | 1,1         |
| Семифузинит                    | -           | 0,1         | -           | 0,4         | -           | -           | 0,5         |
| Макринит                       | -           | 0,1         | -           | -           | 0,2         | 0,5         | 0,2         |
| Микринит                       | -           | -           | -           | -           | -           | 0,3         | -           |
| Фунгинит                       | 0,3         | 0,1         | 0,1         | 1,2         | 0,8         | -           | 0,7         |
| Секретинит                     | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Инертодетринит                 | 0,3         | 0,4         | 0,3         | 0,2         | 0,6         | -           | 1,2         |
| <b>ИНЕРТИНИТ УКУПНО</b>        | <b>0,6</b>  | <b>0,8</b>  | <b>0,4</b>  | <b>1,8</b>  | <b>1,6</b>  | <b>1,0</b>  | <b>3,7</b>  |
| Глина                          | 11,1        | 3,2         | 11,7        | 1,2         | 1,4         | 3,1         | 1,8         |
| Пирит                          | 8,0         | 6,6         | 10,7        | 9,1         | 9,5         | 6,8         | 5,3         |
| Карбонати                      | 0,8         | 2,9         | 1,0         | 0,7         | 2,6         | 9,1         | 3,9         |
| Минерално-битуминозни комплекс | -           | -           | -           | -           | -           | 0,2         | -           |
| Кварц и остали минерали        | 1,7         | 1,7         | 2,2         | 0,2         | -           | 0,2         | 0,2         |
| <b>МИНЕРАЛНЕ МАТЕРИЈЕ</b>      | <b>21,6</b> | <b>14,4</b> | <b>25,6</b> | <b>11,2</b> | <b>13,5</b> | <b>19,4</b> | <b>11,2</b> |
| Петрографски индекси           |             |             |             |             |             |             |             |
| TRI (D) <sup>1</sup>           | 0,6         | 0,3         | 0,3         | 0,4         | 0,7         | 0,4         | 0,7         |
| GI (D) <sup>1</sup>            | 121,8       | 114,4       | 149,5       | 41,4        | 51,6        | 137,0       | 21,1        |
| VI (C) <sup>2</sup>            | 1,0         | 0,3         | 0,4         | 0,4         | 0,6         | 0,4         | 0,6         |
| GWI (C) <sup>2</sup>           | 1,9         | 4,3         | 3,8         | 3,2         | 1,8         | 3,4         | 2,0         |
| TRI (J) <sup>3</sup>           | 0,6         | 0,3         | 0,3         | 0,4         | 0,7         | 0,4         | 0,7         |
| GI (J) <sup>3</sup>            | 121,8       | 114,4       | 149,5       | 41,4        | 51,6        | 137,0       | 21,1        |
| VI (J) <sup>3</sup>            | 0,7         | 0,3         | 0,3         | 0,4         | 0,6         | 0,4         | 0,6         |
| GWI (J) <sup>3</sup>           | 0,4         | 0,2         | 0,5         | 0,2         | 0,2         | 0,4         | 0,2         |
| VI (S) <sup>4</sup>            | 0,7         | 0,3         | 0,3         | 0,4         | 0,6         | 0,4         | 0,6         |
| GWlac (S) <sup>4</sup>         | 0,3         | 0,2         | 0,3         | 0,2         | 0,2         | 0,3         | 0,2         |

<sup>1</sup> Diessel, 1982, 1986; <sup>2</sup> Calder et al., 1991; <sup>3</sup> Jasper et al., 2010; <sup>4</sup> Stock et al., 2016.



Слика 6.1. Карактеристичан изглед мацерала угљева из лежишта Јарандо у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, њ, ж) одбијеној светлости.

Легенда: КТ – колотелинит, Кд–колодетринит, Вд – витродетринит, Лд – липтодетринит, Пи – пирит, Ка – карбонати, Дт – дијатомеје.



Слика 6.2. Дистрибуција мацералног састава и рефлексije витринита по дубини а) VI угљеног слоја лежишта Јарандо и б) V и III угљеног слоја лежишта Тадење (%Rr према Adrić et al., 2015)

Вредности петрографских индекса израчунате према различитим формулама приказаним у поглављу 3.2. омогућиле су прецизније приказивање услова седиментације ОС угљева.

Вредности TPI (J) и TPI (D) у лежишту Јарандо су идентичне, и износе 0,3 и 0,6, као и вредности GI (J) и GI (D) које износе 114,4 и 121,8. Вредности VI (J) и VI (S) су исте и износе 0,3 и 0,7 док се VI (C) разликује за узорак Jarando 1 и износи 1,0. Вредности GWI (J) износе 0,2 до 0,4, док GWI (C) износе 1,9 и 4,3. Вредности GWIac су 0,2 и 0,3.

Угаљ III слоја лежишта Тадење (узорци Tadenje 11 и Tadenje 14) одликује се вишим садржајем мацерала витринитске групе који варира од 59,8 зап.% до 74,6 зап.% (табела 6.1, слике 6.2б и 6.3). У узорку Tadenje 11 садржај мацерала витринитске групе износи 59,8 зап.%, са колодетринитом (22,5 зап.%) као најзаступљенијим мацералом. Ниже садржаје имају витродетринит (20,0 зап.%), колотелинит (13,5 зап.%) и гелинит (3,3

зап.%), док се корпогелинит (0,3 зап.%), и телинит (0,1 зап.%) јављају у јако ниским садржајима. У узорку Тадење 14 забележено је изузетно високо присуство колодетринита (49,8 зап.%), затим колотелинита (17,8 зап.%), корпогелинита (3,3 зап.%) и телинита (2,6 зап.%). Гелинит (0,7 %) и витродетринит (0,4 %) су знатно мање заступљени. Садржај групе липтинита је повишен код оба узорка и износи 14,2 зап.% у узорку Тадење 11 и 12,4 зап.% у узорку Тадење 14. Најзаступљенији мацерали ове групе су споринит (6,4 зап.% - Тадење 11 и 3,2 зап.% - Тадење 14) и липтодетринит (6,2 зап.% - Тадење 11 и 2,8 зап.% - Тадење 14). Резинит и кутинит су констатовани у оба узорка у нижим концентрацијама, док су ексудатинит (1,9 зап.%), суберинит (1,6 зап.%) и флуоринит (0,4 зап.%) забележени само у узорку Тадење 14. Садржаји мацерала инертинитске групе ја низак и износи 0,4 зап.% узорку Тадење 11 и 1,8 зап.% у узорку Тадење 14. Садржај минералних материја је знатно виши у узорку Тадење 11 (25,6 зап.%) него у узорку Тадење 14 (11,2 зап.%). Глина је најзаступљенија у узорку Тадење 11 (11,7 зап.%). Садржај пирита је висок у оба узорка и износи 10,7 зап.% у узорку Тадење 11 и 9,1 зап.% у узорку Тадење 14, док су карбонати и кварц и остали минерали констатовани у ниским садржајима.

Угаљ V слоја лежишта Тадење (узорци Тадење 1, Тадење 10А и Тадење 10В; табела 6.1) има висок садржај мацерала витринитске групе (68,0 - 73,7 зап.%), повишен садржај мацерала липтинитске групе (11,4 - 12,8 зап.%), низак садржај мацерала инертинитске групе (3,7 - 1,6 зап.%) и нижи садржај минералних материја (11,2 - 19,4 зап.%). Узорак Тадење 1 има високо присуство колодетринита (39,8 зап.%), и колотелинита (30,4 зап.%). Остали мацерали ове групе имају ниже садржаје телинита и корпогелинита од 0,3 зап.%, а садржај гелинита прелази 1 зап.%. За разлику од осталих узорака из лежишта Тадење мацерал витродетринит у овом узорку није констатован. Узорак Тадење 10А као и претходна два узорка има висок садржај колодетринита (43,3 зап.%) и виши садржај колотелинита (18,1 зап.%). Садржај осталих мацерала је нижи и то корпогелинита (2,6 зап.%), гелинита (1,9 зап.%) телинита (1,5 зап.%), и низак садржај витродетринита (0,6 зап.%). Узорак Тадење 10В као и претходна три узорка има висок садржај колодетринита (42,6 зап.%) и виши садржај колотелинита (27,0 зап.%). Садржај осталих мацерала је нижи, и не прелази 2 зап.%, и то корпогелинита (2,0 зап.%), гелинита (0,7 зап.%) и телинита (1,4 зап.%). Као и у узорку Тадење 1 витродетринит у овом узорку није констатован. Што се липтинитске групе тиче садржаји у сваком узорку прелазе 10 зап.%. Најзаступљенији мацерал у свим узорцима је споринит и његови садржаји варирају до 6,9 зап.% у узорку Тадење 1, 6,4 зап.% у узорку Тадење 10В и 4,7 зап.% у узорку Тадење 10А. Од осталих мацерала ове групе констатовани су кутинит чији је садржај виши у односу на остале у узорцима Тадење 1 (1,0 зап.%) и Тадење 10А (1,1 зап.%). Поред кутинита, ту је и резинит у вишим садржајима код узорака Тадење 10 А (2,4 зап.%), Тадење 10 В (1,8 зап.%) и Тадење 1 (0,5 зап.%). Суберинит је констатован у узорцима Тадење 1 (0,3 зап.%) и Тадење 10А (0,5 зап.%), а липтодетринит у свим узорцима и његови садржаји прелазе 2 зап.%, и то у узорцима Тадење 1 (3,5 зап.%), Тадење 10А (2,7 зап.%), Тадење 10 В (2,3 зап.%). Ексудатинит је констатован у ниским садржајима у сва три узорка. Садржаји мацерала инертинитске групе су највиши у узорку Тадење 10В (3,7 зап.%), док су у осталим узорцима нижи од 2 зап.% (Тадење 14 1,8 зап.%, Тадење 1 (1,6 зап.% и Тадење 10А 1,0 зап.%). Фузинит је присутан у узорцима Тадење 10А (0,2 зап.%) и Тадење 10В (1,1 зап.%). Семифузинит у узорцима Тадење 14 (0,4 зап.%) и Тадење 10В (0,5 зап.%). Макринит је констатован у узорцима Тадење 1 и Тадење 10В у садржају од 0,2 %, и у узорку Тадење 10А у садржају 0,5 зап.%. Микринит је констатован само у узорку Тадење 10А (0,3 зап.%). Фунгинит и инертодетинит констатовани су у свим узорцима осим у узорку Тадење 10А, у садржајима нижим од 1 зап.%, осим у узорку Тадење 10В (1,2 зап.%). Највиши садржај минералних материја забележен је у узорку

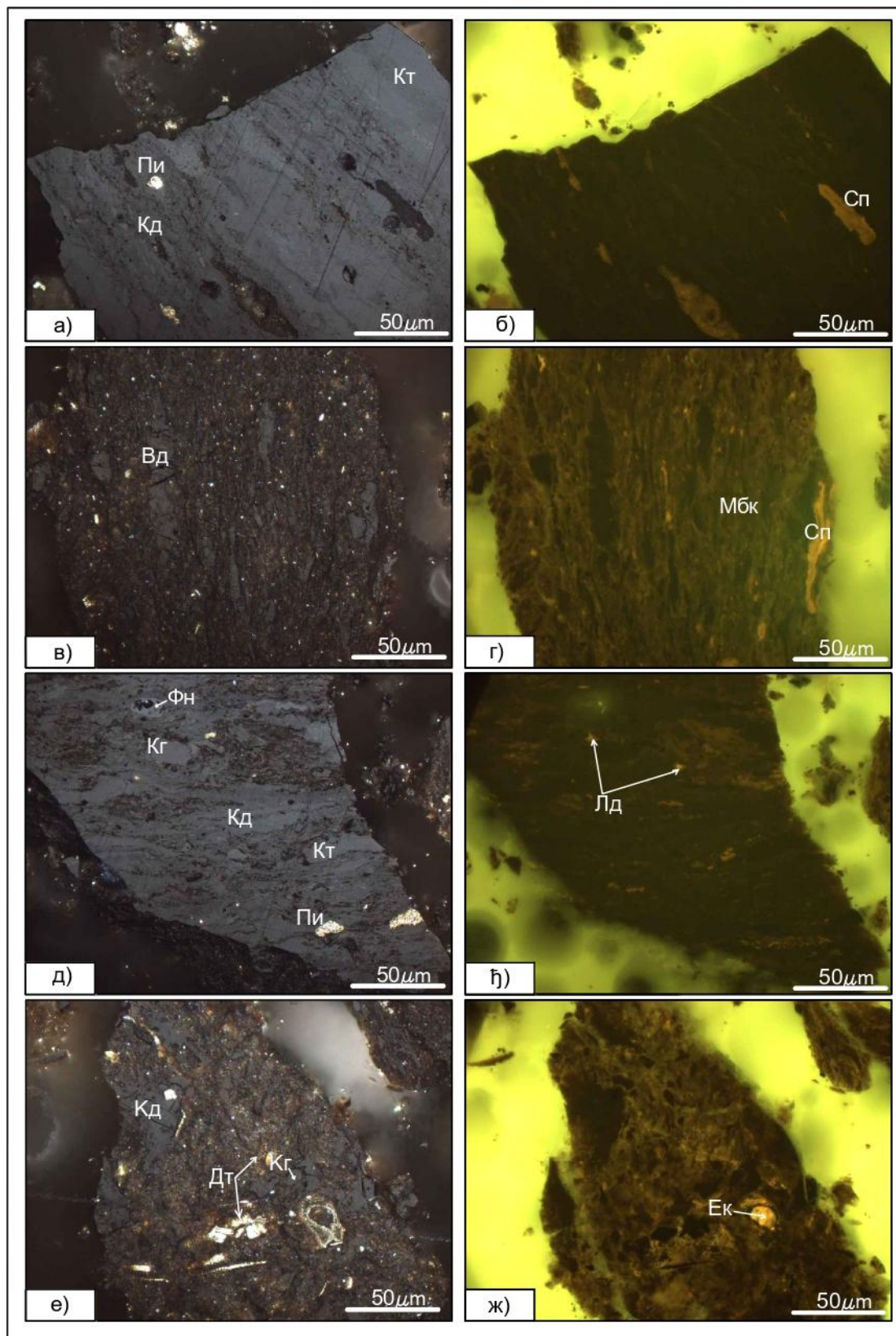
Tadenje 10A (19,4%). У осталим узорцима тај садржај је мањи од 15 зап.% (Tadenje 1, 13,5 зап.% и Tadenje 10B, 11,2 зап.%). Од минерала констатовани су глина, пирит, карбонати у свим узорцима, док је минерално битуминозни комплекс констатован само у узорку Tadenje 10 A (0,2 %), а кварц и остали минерали су констатовани у свим узорцима осим у узорку Tadenje 1. Глина је констатована у нижим концентрацијама у свим узорцима (Tadenje 1, 1,4 %, Tadenje 10A, 3,1 % и Tadenje 10B, 1,8 %), док су садржаји пирита високи у свим узорцима и то Tadenje 1 (9,5 %), Tadenje 10A (6,8 %) и Tadenje 10 B (5,3 %). Садржај карбоната је висок у узорку Tadenje 10 A (9,1 %), док је у осталим узорцима нижи - Tadenje 1 (2,6 %), и Tadenje 10 B (3,9 %). Садржај кварца и осталих минерали у узорцима Tadenje 10A и Tadenje 10B износи 0,2 %. У врло ниским концентрацијама констатоване су дијатомеје у узорку Tadenje 11 (слика 6.3e).

Вредности TPI (J) и TPI (D) у лежишту Тадење су исте, и крећу се од 0,3 до 0,7, као и вредности GI (J) и GI (D) и варирају од 21,1 до 149,5. Вредности VI (J) и VI (S) су исте и крећу се од 0,3 до 0,6, док се VI (C) разликује само за узорак Tadenje 11. Вредности GWI (J) крећу се од 0,2 до 0,5, док се GWI (C) крећу од 1,8 до 3,8. Вредности GWI<sub>ac</sub> крећу се од 0,2 до 0,3.

Угаљ лежишта Прогорелица – профил 1 има висок садржај мацерала групе витринита (56,5 – 87,1 зап.%; табела 6.2, слике 6.4 - 6.6), нижи садржај мацерала липтинитске групе (3,5 – 8,8 зап.%), низак садржај мацерала инертинитске групе (0,3 – 2,2 зап.%) и варијабилан садржај минералних материја (7,2 – 38,7 зап.%). Колодетринит је најзаступљенији мацерал у свим узорцима – Progorelica 3 (30,8 зап.%), Progorelica 5 (31,6 зап.%), Progorelica 1 (63,3 зап.%), Progorelica 10 (29,2 зап.%), Progorelica 16 (29,0 зап.%), Progorelica 11 (39,2 зап.%). Након колодетринита најзаступљенији мацерал је витродетринит у узорцима Progorelica 3 (23,4 зап.%) и Progorelica 5 (21,4 зап.%), док је у осталим узорцима садржај овог мацерала нижи Progorelica 10 (15,2 зап.%), Progorelica 16 (10,8 зап.%) и Progorelica 11 (8,5 зап.%). Трећи по заступљености мацерал из ове групе је колотелинит – Progorelica 1 (20,9 зап.%), Progorelica 10 (24,7 зап.%), Progorelica 16 (25,1 зап.%), Progorelica 11 (18,7 зап.%), док је у узорцима Progorelica 3 (5,3 зап.%) и Progorelica 5 (2,1 зап.%) садржај овог мацерала доста нижи. Телинит се јавља у јако ниским садржајима у узорцима Progorelica 3 (0,1 зап.%), Progorelica 16 (0,3 зап.%), Progorelica 11 (0,5 зап.%), док у осталим узорцима није констатован. Корпогелинит је присутан у свим узорцима - Progorelica 3 и 5 (0,2 зап.%), Progorelica 1 (0,9 зап.%), Progorelica 10 (1,3 зап.%), Progorelica 16 и 11 (2,7 зап.%). Гелинит је такође присутан у свим узорцима - Progorelica 3 (1,7 зап.%), Progorelica 5 (1,2 зап.%), Progorelica 1 (2,0 зап.%), Progorelica 10 (0,3 зап.%), Progorelica 16 (2,6 зап.%), Progorelica 11 (1,3 зап.%).

Липтодетринит је мацерал са највишим садржајем у узорцима Progorelica 3 (3,5 зап.%), Progorelica 10 (1,8 зап.%), Progorelica 16 (4,8 зап.%), Progorelica 11 (2,5 зап.%), док су у узорцима Progorelica 5 (0,7 зап.%), Progorelica 1 (0,9 зап.%) ниски. У узорку Progorelica 11 садржај споринита је нешто виши (5,0 зап.%). У осталим узорцима споринит је присутан у нижим садржајима Progorelica 5 (2,2 зап.%), Progorelica 1 (1,7 зап.%), Progorelica 16 (1,3 зап.%), а у узорцима Progorelica 3 и Progorelica 10 у садржајима нижим од 1 зап.%. Кутинит се јавља у ниским садржајима (>0,5 зап.%), док је суберинит присутан само у два узорка, Progorelica 16 (0,3 зап.%) и Progorelica 11 (0,2 зап.%). Алгинит и битиминит су присутни у два узорка у ниским концентрацијама. Ексудатинит је констатован у узорцима Progorelica 3 (2,6 зап.%); Progorelica 1 (0,7 зап.%), Progorelica 10 (0,3 зап.%); Progorelica 16 (1,8 зап.%), Progorelica 11 (0,8 зап.%).

Од мацерала инертинитске групе у свим узорцима јавља се инертодетринит у ниским концентрацијама. Фузинит, семифузинит и фунгинт се јављају у ниским концентрацијама.



Слика 6.3. Карактеристичан изглед мацерала угљева из лежишта Тадење у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, њ, ж) одбијеној светлости; Легенда: Кт – колотелинит, Кд – колодетринит, Вд – витродетринит, Кг – корпогелинит, Сп – споринит, Лд – липтодетринит, Ек – ексудатинит; Пи – пирит, Дт – дијатомеје.

Минералне материје у узорцима Прогорелице – прогил 1 изграђене су од глина, пирит, карбонати, кварца и осталих минерала у свим узорцима, док је минерално битуминозни комплекс констатован у два узорка Progorelica 5 (11,3 зап.%) и Progorelica 11 (2,0 зап.%). Највећу заступљеност имају минерали глина, и то - Progorelica 3 (19,1 зап.%), Progorelica 5 (6,7 зап.%), Progorelica 1 (1,3 зап.%), Progorelica 10 (11,4 зап.%), Progorelica 16 (10,6 зап.%) и Progorelica 11 (10,1 зап.%). Пирит је најзаступљенији у узорку Progorelica 10 (10,8 зап.%), док су у осталим узорцима садржаји овог минерала нижи, Progorelica 3 (1,9 зап.%), Progorelica 5 (2,4 зап.%), Progorelica 1 (3,3 зап.%), Progorelica 16 (5,8 зап.%) и Progorelica 11 (2,3 зап.%). Карбонати су најзаступљенији у узорку Progorelica 5 (13,3 зап.%), много мање су заступљени у узорцима Progorelica 3 (5,9 зап.%), Progorelica 11 (2,2 зап.%), Progorelica 10 (1,6 зап.%), Progorelica 16 (1,9 зап.%), Progorelica 1 (0,9 зап.%). Кварц и остали минерали су констатовани у узорцима Progorelica 3 (3,9 зап.%), Progorelica 5 (5,0 зап.%), Progorelica 1 (1,7 зап.%), Progorelica 10 (2,1 зап.%), и Progorelica 16 (1,4 зап.%).

Табела 6.2. Мацерални састав и петрографски индекси узорака угљева из лежишта Прогорелица – профил 1 (зап. %)

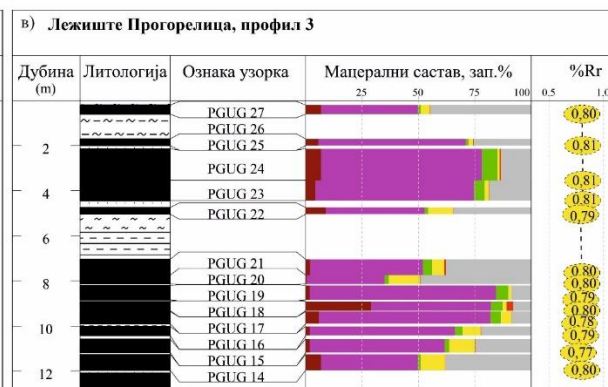
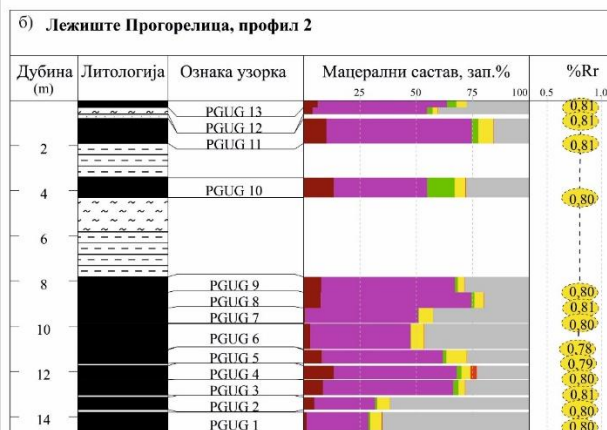
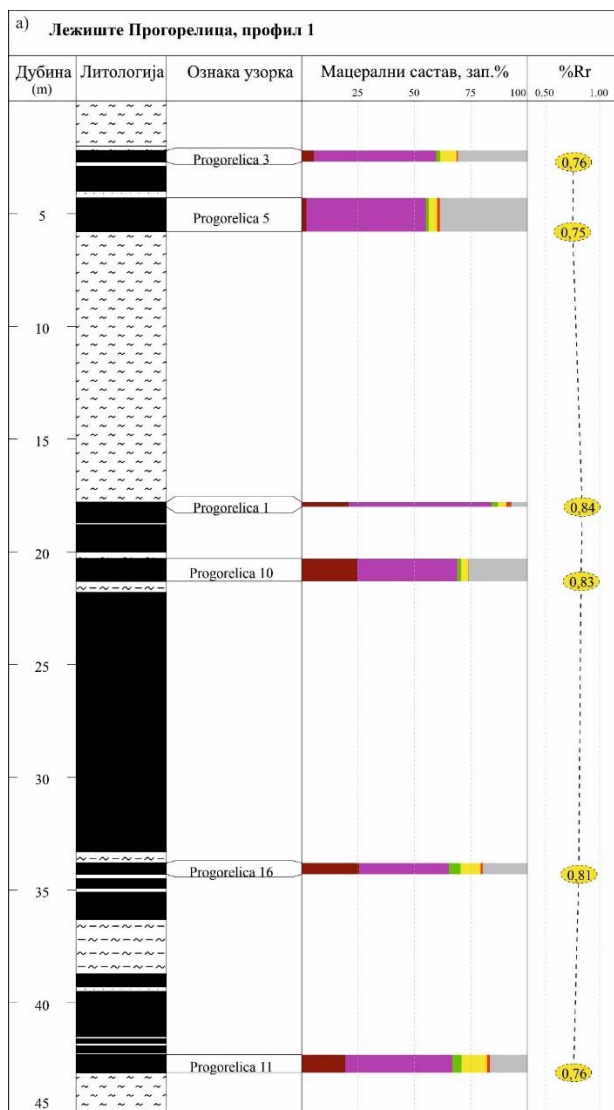
| Мацерали и минерали,<br>зап. % | Progorelica 3 | Progorelica 5 | Progorelica 1 | Progorelica 10 | Progorelica 16 | Progorelica 11 |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Телинит                        | 0,1           | -             | -             | -              | 0,3            | 0,5            |
| Колотелинит                    | 5,3           | 2,1           | 20,9          | 24,7           | 25,1           | 18,7           |
| Теловитринит                   | <b>5,4</b>    | <b>2,1</b>    | <b>20,9</b>   | <b>24,7</b>    | <b>25,4</b>    | <b>19,2</b>    |
| Витродетринит                  | 23,4          | 21,4          | -             | 15,2           | 10,8           | 8,5            |
| Колодетринит                   | 30,8          | 31,6          | 63,3          | 29,2           | 29,0           | 39,2           |
| Детровитринит                  | <b>54,2</b>   | <b>53,0</b>   | <b>63,3</b>   | <b>44,4</b>    | <b>39,8</b>    | <b>47,7</b>    |
| Корпогелинит                   | 0,2           | 0,2           | 0,9           | 1,3            | 2,7            | 2,7            |
| Гелинит                        | 1,7           | 1,2           | 2,0           | 0,3            | 2,6            | 1,3            |
| Геловитринит                   | <b>1,9</b>    | <b>1,4</b>    | <b>2,9</b>    | <b>1,6</b>     | <b>5,3</b>     | <b>4,0</b>     |
| <b>ВИТРИНИТ УКУПНО</b>         | <b>61,5</b>   | <b>56,5</b>   | <b>87,1</b>   | <b>70,7</b>    | <b>70,5</b>    | <b>70,9</b>    |
| Споринит                       | 0,4           | 2,2           | 1,7           | 0,9            | 1,3            | 5,0            |
| Кутинит                        | 0,3           | 0,4           | 0,2           | -              | 0,2            | 0,5            |
| Резинит                        | 0,3           | 0,2           | -             | 0,1            | 0,3            | 1,5            |
| Суберинит                      | -             | -             | -             | -              | 0,2            | 0,3            |
| Алгинит                        | -             | -             | -             | -              | 0,2            | 0,2            |
| Липтодетринит                  | 3,5           | 0,7           | 0,9           | 1,8            | 4,8            | 2,5            |
| Битуминит                      | 0,1           | -             | -             | -              | -              | 0,3            |
| Флуоринит                      |               |               |               |                |                |                |
| Ексудатинит                    | 2,6           | -             | 0,7           | 0,3            | 1,8            | 0,8            |
| <b>ЛИПТИНИТ УКУПНО</b>         | <b>7,2</b>    | <b>3,5</b>    | <b>3,5</b>    | <b>3,1</b>     | <b>8,8</b>     | <b>11,1</b>    |
| Фузинит                        | -             | 0,1           | 0,6           | -              | -              | 0,2            |
| Семифузинит                    | 0,1           | 0,1           | 0,4           | -              | -              | 0,3            |
| Макринит                       | -             | -             | -             | -              | -              | -              |
| Микринит                       | -             | -             | -             | -              | -              | -              |
| Фунгинит                       | -             | 0,4           | 0,6           | -              | 0,5            | 0,2            |
| Секретинит                     | -             | -             | -             | -              | -              | -              |
| Инертодетринит                 | 0,4           | 0,7           | 0,6           | 0,3            | 0,5            | 0,7            |
| <b>ИНЕРТИНИТ УКУПНО</b>        | <b>0,5</b>    | <b>1,3</b>    | <b>2,2</b>    | <b>0,3</b>     | <b>1,0</b>     | <b>1,4</b>     |

| Мацерали и минерали,<br>зап. %    | Progorelica 3 | Progorelica 5 | Progorelica 1 | Progorelica 10 | Progorelica 16 | Progorelica 11 |
|-----------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Глина                             | 19,1          | 6,7           | 1,3           | 11,4           | 10,6           | 10,1           |
| Пирит                             | 1,9           | 2,4           | 3,3           | 10,8           | 5,8            | 2,3            |
| Карбонати                         | 5,9           | 13,3          | 0,9           | 1,6            | 1,9            | 2,2            |
| Минерално-битуминозни<br>комплекс | -             | 11,3          | -             | -              | -              | 2,0            |
| Кварц + остали минерали           | 3,9           | 5,0           | 1,7           | 2,1            | 1,4            | -              |
| <b>МИНЕРАЛНЕ МАТЕРИЈЕ</b>         | <b>30,8</b>   | <b>38,7</b>   | <b>7,2</b>    | <b>25,9</b>    | <b>19,7</b>    | <b>16,6</b>    |
| <b>Петрографски индекси</b>       |               |               |               |                |                |                |
| <b>TPI (D)<sup>1</sup></b>        | 0,1           | 0,05          | 0,3           | 0,5            | 0,6            | 0,4            |
| <b>GI (D)<sup>1</sup></b>         | 123,0         | 43,5          | 39,6          | 235,7          | 70,5           | 50,6           |
| <b>VI (C)<sup>2</sup></b>         | 0,2           | 0,1           | 0,3           | 0,8            | 0,7            | 0,4            |
| <b>GWI (C)<sup>2</sup></b>        | 11,8          | 34,1          | 3,5           | 2,3            | 2,1            | 3,1            |
| <b>TPI (J)<sup>3</sup></b>        | 0,1           | 0,05          | 0,3           | 0,5            | 0,6            | 0,4            |
| <b>GI (J)<sup>3</sup></b>         | 123,0         | 43,5          | 39,6          | 235,7          | 70,5           | 50,6           |
| <b>VI (J)<sup>3</sup></b>         | 0,1           | 0,04          | 0,3           | 0,5            | 0,6            | 0,4            |
| <b>GWI (J)<sup>3</sup></b>        | 0,5           | 0,7           | 0,1           | 0,4            | 0,4            | 0,3            |
| <b>VI (S)<sup>4</sup></b>         | 0,1           | 0,04          | 0,3           | 0,5            | 0,5            | 0,4            |
| <b>GWiac (S)<sup>4</sup></b>      | 0,3           | 0,4           | 0,1           | 0,3            | 0,3            | 0,2            |

<sup>1</sup> Diessel, 1982, 1986; <sup>2</sup> Calder et al., 1991; <sup>3</sup> Jasper et al., 2010; <sup>4</sup> Stock et al., 2016.

Вредности TPI (J) и TPI (D) у лежишту Прогорелица – профил 1, су исте и крећу се од 0,05 до 0,6, као и вредности GI (J) и GI (D) које варирају од 39,6 до 235,7. Вредности VI (J) и VI (S) су исте, осим у узорку Progorelica 16, и крећу се од 0,04 до 0,6, односно 0,5 док вредности VI (C) варирају од 0,1 до 0,8. Вредности GWI (J) крећу се од 0,1 до 0,7, док се GWI (C) крећу од 2,1 до 34,1. Вредности GWiac крећу се од 0,1 до 0,4.

Угаљ из лежишта Прогорелица – профил 2 према микропетрографским испитивањима има променљив садржај витринита (29,6 - 75,9 зап.%; табела 6.3, слике 6.4 - 6.6), низак садржај липтинита (2,8 – 9,0 зап.%), низак садржај инетринита (0,1 – 2,8 зап.%) и повишен до висок садржај минералних материја (15,8 – 61,6 зап.%). Најзаступљенији мацерали витринитске групе су витродетинит (1,0 – 51,4 зап.%) и колодетринит (2,3 – 60,2 зап.%). Колодетринит је заступљенији у узорцима PGUG 3 (29,1 %), PGUG 4 (33,8 %), PGUG 5 (28,7 %), PGUG 8 (60,2 %), PGUG 9 (46,9 %), PGUG 10 (40,4%), и PGUG 11 (59,1 %). Садржај витродетринита је виши у узорцима PGUG 1 (24,3 %), PGUG 2 (24,8 %), PGUG 6 (37,0 %), PGUG 7 (47,7 %), PGUG 12 (46,5 %) и PGUG 13 (51,4 %). Садржај телинита је низак и не прелази 1% док садржај колотелинита варира од 0,8 зап.%(PGUG 7), до 13,5 зап.%(PGUG 10). Садржај корпогелинита је углавном низак осим у узорку PGUG 10 где износе 11,0 %. Гелинит је констатован у узорцима PGUG 1, PGUG 10, PGUG 11, PGUG 12, PGUG 13, у ниским садржајима од 0,1 до 2,2 зап.%.



Слика 6.4. Дистрибуција мацералног састава и рефлексије витринита лежишта Прогорелица

Липтодетринит и битуминит су констатовани у свим узорцима. Липтодетринит је најзаступљенији мацерал групе липтинита са ниским садржајима у два узорка PGUG 10 (0,7 зап.%) и PGUG 8 (1,0 зап.%), док у осталим узорцима његов садржај је преко 2,0 % Садржај битуминита је виши у узорцима PGUG 8 (2,9 %) и PGUG 11 (2,0 %), док је у осталим узорцима нижи, а само у три узорка не прелази 0,1 %. Споринит је присутан у четири узорка, са садржајима који не прелазе 1 %. Суберинит је такође констатован у четири узорка, са садржајима од 0,1 % до 0,6 %, као и ексудатинит чији садржај не прелази 0,4 %. Резинит је констатован већем броју узорка са садржајима од 0,1 зап.% (PGUG 3 и PGUG 12) до 2,7 зап.% (PGUG 10).

Инертодетринит и фунгинит су најчешћи мацерали инертинитске групе са садржајима који не прелазе 0,2 зап.%. Фузинит (2,4 зап.%) и семифузинит (0,2 зап.%) констатовани су само у узорку PGUG 4.

У узорцима PGUG 1 и PGUG 2 садржај укупних минерала је >60 зап.%, а узорцима PGUG 6, PGUG 7 и PGUG 12 нешто виши од 40 зап.%. У осталим узорцима садржај је нижи, али и даље >20 зап.%. Од свих минерала највиши садржај има минерално-битуминозни комплекс који у узорку PGUG 1 износи 57,4 зап.%, а у узорку PGUG 2, 55,7 зап.%. Након њега следи пирит, чији садржај варира од 0,9 до 8,1 зап.% сем у узорку PGUG 10 где је констатован изразито висок садржај од 22,6 зап.%. Карбонати су детектовани у свим узорцима, са садржајима који не прелазе 2 зап.%, осим у узорцима PGUG 2 (2,4 зап.%) и PGUG 6 (3,4 зап.%). Минерали глина детектовани су у 4 узорка, при чему у два са ниским садржајем који не прелази 1 зап.%, а у узорку PGUG 12 садржај износи 9,5 зап.%. Кварц и остали минерали детектовани су у шест узорка у ниским садржајима који не прелазе 0,5 зап.%. Силицијске алге, дијатомеје су констатоване су само у узорку PGUG 11.

Табела 6.3. Мацерални састав и петрографски индекси узорака угљева из лежишта  
Прогорелица – профил 2 (зап. %)

| Мацерали и минерали, зап. % | PGUG 1      | PGUG 2      | PGUG 3      | PGUG 4      | PGUG 5      | PGUG 6      | PGUG 7      | PGUG 8      | PGUG 9      | PGUG 10     | PGUG 11     | PGUG 12     | PGUG 13     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Телинит                     | 0,3         | 0,8         | 0,3         | 0,2         | 0,9         | 0,4         | -           | -           | -           | -           | 0,2         | 0,1         | 2,2         |
| Колотелинит                 | 1,2         | 4,0         | 8,3         | 13,2        | 7,3         | 2,6         | 0,8         | 7,6         | 7,8         | 13,5        | 10,1        | 3,9         | 4,3         |
| Теловитринит                | <b>1,5</b>  | <b>4,8</b>  | <b>8,6</b>  | <b>13,4</b> | <b>8,2</b>  | <b>3,0</b>  | <b>0,8</b>  | <b>7,6</b>  | <b>7,8</b>  | <b>13,5</b> | <b>10,3</b> | <b>4,0</b>  | <b>6,5</b>  |
| Витродетринит               | 24,3        | 24,8        | 28,8        | 20,8        | 24,9        | 37,0        | 47,7        | 6,7         | 12,5        | 1,0         | 5,2         | 46,5        | 51,4        |
| Колодетринит                | 3,1         | 2,3         | 29,1        | 33,8        | 28,7        | 7,5         | 2,3         | 60,2        | 46,9        | 40,4        | 59,1        | 4,3         | 5,8         |
| Детровитринит               | <b>27,4</b> | <b>27,1</b> | <b>57,9</b> | <b>54,6</b> | <b>53,6</b> | <b>44,5</b> | <b>50,0</b> | <b>66,9</b> | <b>59,4</b> | <b>41,4</b> | <b>64,3</b> | <b>50,8</b> | <b>57,2</b> |
| Корпогелинит                | 0,6         | 0,8         | 2,3         | 2,1         | 1,7         | 0,2         | 0,5         | 1,4         | 1,3         | 11,0        | 2,0         | 2,0         | 2,0         |
| Гелинит                     | 0,1         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 1,1         | 0,8         | 0,5         | 2,2         |
| Геловитринит                | <b>0,7</b>  | <b>0,8</b>  | <b>2,3</b>  | <b>2,1</b>  | <b>1,7</b>  | <b>0,2</b>  | <b>0,5</b>  | <b>1,4</b>  | <b>1,3</b>  | <b>12,1</b> | <b>2,8</b>  | <b>2,5</b>  | <b>4,2</b>  |
| <b>ВИТРИНИТ УКУПНО</b>      | <b>29,6</b> | <b>32,7</b> | <b>68,8</b> | <b>70,1</b> | <b>63,5</b> | <b>47,7</b> | <b>51,3</b> | <b>75,9</b> | <b>68,5</b> | <b>67,0</b> | <b>77,4</b> | <b>57,3</b> | <b>67,9</b> |
| Споринит                    | 0,1         | 0,1         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 1,0         | -           | 0,2         | -           |
| Кутинит                     | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Резинит                     | 0,3         | 0,2         | 0,1         | -           | 1,1         | 0,4         | 0,3         | -           | -           | 2,7         | 0,5         | 0,1         | -           |
| Суберинит                   | -           | 0,2         | 0,1         | -           | 0,6         | -           | -           | -           | 0,1         | -           | -           | -           | -           |
| Алгинит                     | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Липтодетринит               |             | 3,5         | 2,4         | 3,6         | 6,0         | 5,3         | 5,7         | 1,0         | 2,3         | 0,7         | 3,9         | 1,5         | 2,6         |

| Мацерали и минерали, зап. %     | PGUG1       | PGUG2       | PGUG3       | PGUG4       | PGUG5       | PGUG6       | PGUG7       | PGUG8       | PGUG9       | PGUG10      | PGUG11      | PGUG12      | PGUG13      |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Битуминит                       | 0,6         | 1,4         | 0,1         | 0,3         | 1,3         | 0,1         | 0,1         | 2,9         | 0,4         | 0,4         | 2,0         | 0,6         | 1,7         |
| Ексудатинит                     | 0,4         | 0,2         | 0,1         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 0,2         | -           | -           |
| <b>ЛИПТИНИТ<br/>УКУПНО</b>      | <b>5,1</b>  | <b>5,6</b>  | <b>2,8</b>  | <b>3,9</b>  | <b>9,0</b>  | <b>5,8</b>  | <b>6,1</b>  | <b>3,9</b>  | <b>2,8</b>  | <b>4,8</b>  | <b>6,6</b>  | <b>2,4</b>  | <b>4,3</b>  |
| Фузинит                         | -           | -           | -           | 2,4         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Семифузинит                     | -           | -           | -           | 0,2         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Макринит                        | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Микринит                        | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Фунгинит                        | 0,1         | -           | 0,1         | -           | -           | 0,1         | 0,1         | 0,2         | 0,1         | 0,3         | -           | -           | -           |
| Секретинит                      | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Инертодетринит                  | 0,2         | 0,1         | 0,1         | 0,2         | 0,1         | -           | -           | -           | -           | -           | 0,2         | 0,2         | 0,1         |
| <b>ИНЕРТИНИТ<br/>УКУПНО</b>     | <b>0,3</b>  | <b>0,1</b>  | <b>0,2</b>  | <b>2,8</b>  | <b>0,1</b>  | <b>0,1</b>  | <b>0,1</b>  | <b>0,2</b>  | <b>0,1</b>  | <b>0,3</b>  | <b>0,2</b>  | <b>0,2</b>  | <b>0,1</b>  |
| Глина                           | 0,6         | -           | 0,4         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 9,5         | 1,9         |
| Пирит                           | 5,1         | 3,4         | 3,7         | 4,6         | 2,2         | 4,2         | 4,4         | 4,0         | 8,1         | 22,6        | 4,6         | 5,2         | 0,9         |
| Карбонати                       | 1,5         | 2,4         | 0,1         | 0,5         | 1,6         | 3,4         | 1,0         | 1,0         | 1,4         | -           | 0,5         | 1,4         | 0,7         |
| Минерално-битуминозни комплекс  | 57,4        | 55,7        | 23,7        | 18,1        | 23,6        | 38,8        | 37,1        | 15,0        | 18,8        | 5,0         | 10,7        | 24,0        | 23,8        |
| Кварц и остали минерали         | 0,4         | 0,1         | 0,3         | -           | -           | -           | -           | -           | 0,3         | 0,3         | -           | -           | 0,4         |
| <b>МИНЕРАЛНЕ<br/>МАТЕРИЈЕ</b>   | <b>65,0</b> | <b>61,6</b> | <b>28,2</b> | <b>23,2</b> | <b>27,4</b> | <b>46,4</b> | <b>42,5</b> | <b>20,0</b> | <b>28,6</b> | <b>27,9</b> | <b>15,8</b> | <b>40,1</b> | <b>27,7</b> |
| <b>Петрографски<br/>индекси</b> |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
| <b>ТPI (D)<sup>1</sup></b>      | 0,1         | 0,2         | 0,1         | 0,3         | 0,1         | 0,1         | 0,02        | 0,1         | 0,1         | 0,3         | 0,2         | 0,1         | 0,1         |
| <b>GI (D)<sup>1</sup></b>       | 98,7        | 327,0       | 344,0       | 25,0        | 635,0       | 477,0       | 513,0       | 379,5       | 685,0       | 223,3       | 387,0       | 286,5       | 679,0       |
| <b>VI (C)<sup>2</sup></b>       | 0,3         | 0,9         | 0,3         | 0,4         | 0,3         | 0,3         | 0,1         | 0,1         | 0,2         | 0,4         | 0,2         | 0,7         | 0,8         |
| <b>GWI (C)<sup>2</sup></b>      | 45,9        | 13,5        | 6,9         | 4,4         | 7,0         | 18,0        | 56,6        | 10,7        | 9,8         | 6,0         | 7,5         | 11,7        | 5,8         |
| <b>ТPI (J)<sup>3</sup></b>      | 0,1         | 0,2         | 0,1         | 0,3         | 0,1         | 0,1         | 0,02        | 0,1         | 0,1         | 0,3         | 0,2         | 0,1         | 0,1         |
| <b>GI (J)<sup>3</sup></b>       | 98,7        | 327,0       | 344,0       | 25,0        | 635,0       | 477,0       | 513,0       | 379,5       | 685,0       | 223,3       | 387,0       | 286,5       | 679,0       |
| <b>VI (J)<sup>3</sup></b>       | 0,1         | 0,2         | 0,1         | 0,3         | 0,2         | 0,1         | 0,02        | 0,1         | 0,1         | 0,4         | 0,2         | 0,1         | 0,1         |
| <b>GWI (J)<sup>3</sup></b>      | 2,3         | 2,0         | 0,5         | 0,4         | 0,5         | 1,0         | 0,8         | 0,3         | 0,4         | 0,7         | 0,2         | 0,8         | 0,5         |
| <b>VI (S)<sup>4</sup></b>       | 0,1         | 0,2         | 0,1         | 0,3         | 0,2         | 0,1         | 0,02        | 0,1         | 0,1         | 0,4         | 0,2         | 0,1         | 0,1         |
| <b>GWIac (S)<sup>4</sup></b>    |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |

<sup>1</sup> Diessel, 1982, 1986; <sup>2</sup> Calder et al., 1991; <sup>3</sup> Jasper et al., 2010; <sup>4</sup> Stock et al., 2016.

Вредности ТPI (J) и ТPI (D) у лежишту Прогорелица – профил 2 су исте за све узорке, и крећу се од 0,02 до 0,3, као и вредности GI (J) и GI (D) које су исте за све узорке и крећу се од 25,0 до 685,0. Вредности VI (J) и VI (S) су исте и крећу се у опсегу од 0,02 до 0,4. Вредности VI према Calder-у крећу се од 0,1 до 0,9. Вредности GWI (J) крећу се од 0,2 до 2,3, док се GWI (C) крећу од 4,4 до 45,9.

Угаљ из лежишта Прогорелица – профил 3 има висок садржај витринита (51,0 -89,9 зап.%; табела 6.4, слике 6.4 - 6.6), низак до повишен садржај липтинита (1,1 – 13,7 зап.%), низак садржај инетринита (0,1 – 2,9 зап.%) и променљив садржај минералних материја (8,0 – 49,2 зап.%). Витродетринит и колодетринит су најзаступљенији мацерали витринитске групе. Витродетринит показује више садржаје у 10 узорака, при чему су

његови садржаји у четири узорка изузетно високи PGUG15 (56,4 зап.%), PGUG 16 (61,5 зап.%), PGUG 17 (65,4 зап.%), и PGUG 19 (79,2 зап.%). Колодетринит је заступљенији у узорцима PGUG 23 (51,1 зап.%), PGUG 24 (64,3 зап.%) и PGUG 25 (39,8 зап.%). Садржај телинита је низак у шест узорака, док у узорку PGUG 18 садржај износи 26,0 зап.‰а колотелинита варира од 0,5 зап.‰ (PGUG 20) до 8,9 зап.‰ (PGUG 22). Корпогелинит је присутан у нижим концентрацијама и креће се од 0,1 зап.‰ до 3,8 зап.‰, осим у узорку PGUG 10 где износи 11,0 зап.‰. Такође и садржај гелинита је низак и креће се од 0,1 зап.‰ (PGUG 14 и PGUG 25) до 4,8 зап.‰ (PGUG 24).

Липтодетринит је најзаступљенији мацерал групе липтинита са најнижим садржајем у узорку PGUG 24 (0,5 зап.‰), а највишим у узорку PGUG 20 (11,6 зап.‰). Битуминит има више садржаје у узорцима PGUG 14 и PGUG 15 од 3,2 зап.‰, а најнижи садржај од 0,1 зап.‰ је у узорку PGUG 24. Споринит је присутан у шест узорака, са садржајима од 0,2 % до 0,8 %, док је кутинит детектован само у узорку PGUG 17 (0,2 зап.‰). Суберинит је констатован у три узорка у ниским концентрацијама (до 0,2 зап.‰). Резинит је присутан у пет узорка са садржајима од 0,1 зап.‰ (PGUG 25) до 1,0 зап.‰ (PGUG 27).

Инертодетринит је најчешћи мацерал инертинитске групе са садржајем од 0,1 зап.‰ (PGUG 19) до 0,7 зап.‰ (PGUG 21). Фузинит је присутан само у узорку PGUG 24 (0,2 зап.‰), семифузинит у истом узорку са садржајем од 0,3 зап.‰ и у узорку PGUG 18 (2,9 зап.‰). Фунгинит је констатован у три узорка са јако ниским садржајима који не прелазе 0,2 зап.‰.

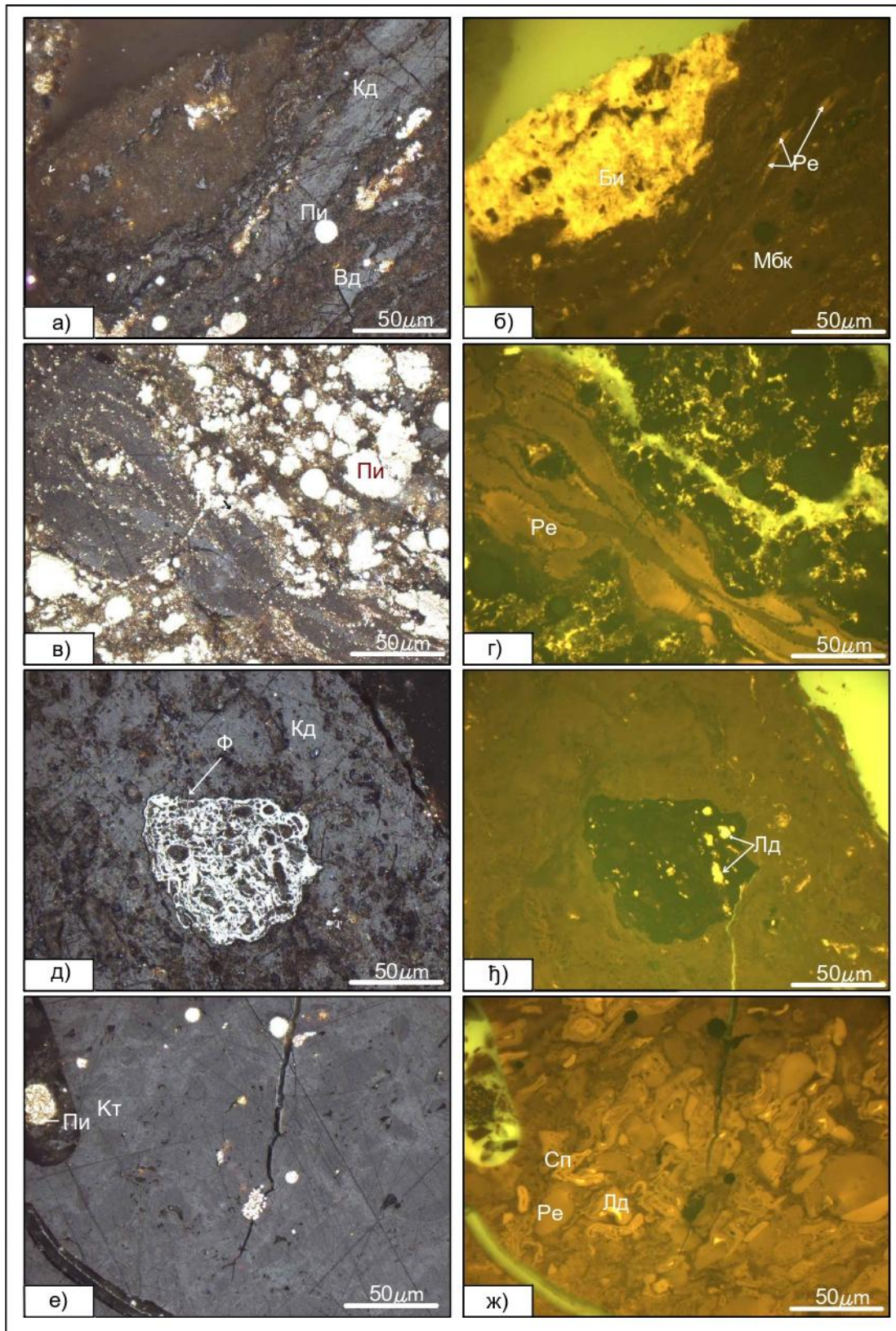
Минералне материје у узорцима из Прогорелице са профила 3 не прелазе 50 зап.‰. Највиши садржај укупних минерала је детектован у узорку PGUG 20 и износи 49,2 зап.‰. Висок садржај констатован је и у узорцима PGUG 27 (44,8 зап.‰), PGUG 14 (37,9 зап.‰), PGUG 21 (37,7 зап.‰) и PGUG 22 (34,5 зап.‰), док је у осталим узорцима садржај минералних материја испод 30 зап.‰. Најнижи садржај одређен је у узорку PGUG 16 и износи 8,0 зап.‰. Минерално-битуминозни комплекс је назаступљенији минерал са садржајима од 4,9 зап.‰ (PGUG 18) до 47,2 зап.‰ (PGUG 27). Глина је констатована већем броју узорака и њен садржај не прелази 2,0 зап.‰, колико је у узорку PGUG 18. Пирит је констатован у скоро свим узорцима. Највиша вредност констатована је у узорку PGUG 14 (7 зап.‰), док је у осталим узорцима садржај пирита прелази 1 зап.‰. Карбонати су такође детектовани у свим узорцима у ниским садржајима испод 1,5 зап.‰. Кварц и остали минерали су детектовани у ниским концентрацијама од 0,1 зап.‰ (PGUG 21 и PGUG 25) до 2,5 зап.‰ (PGUG 19). На профили 3 у узорцима PGUG 14, и PGUG 24 констатовано је нешто више присуство дијатомеја (слике 6.6в, д).

Табела 6.4. Мацерални састав и петрографски индекси узорака угљева из лежишта Прогорелица – профил 3 (зап. ‰)

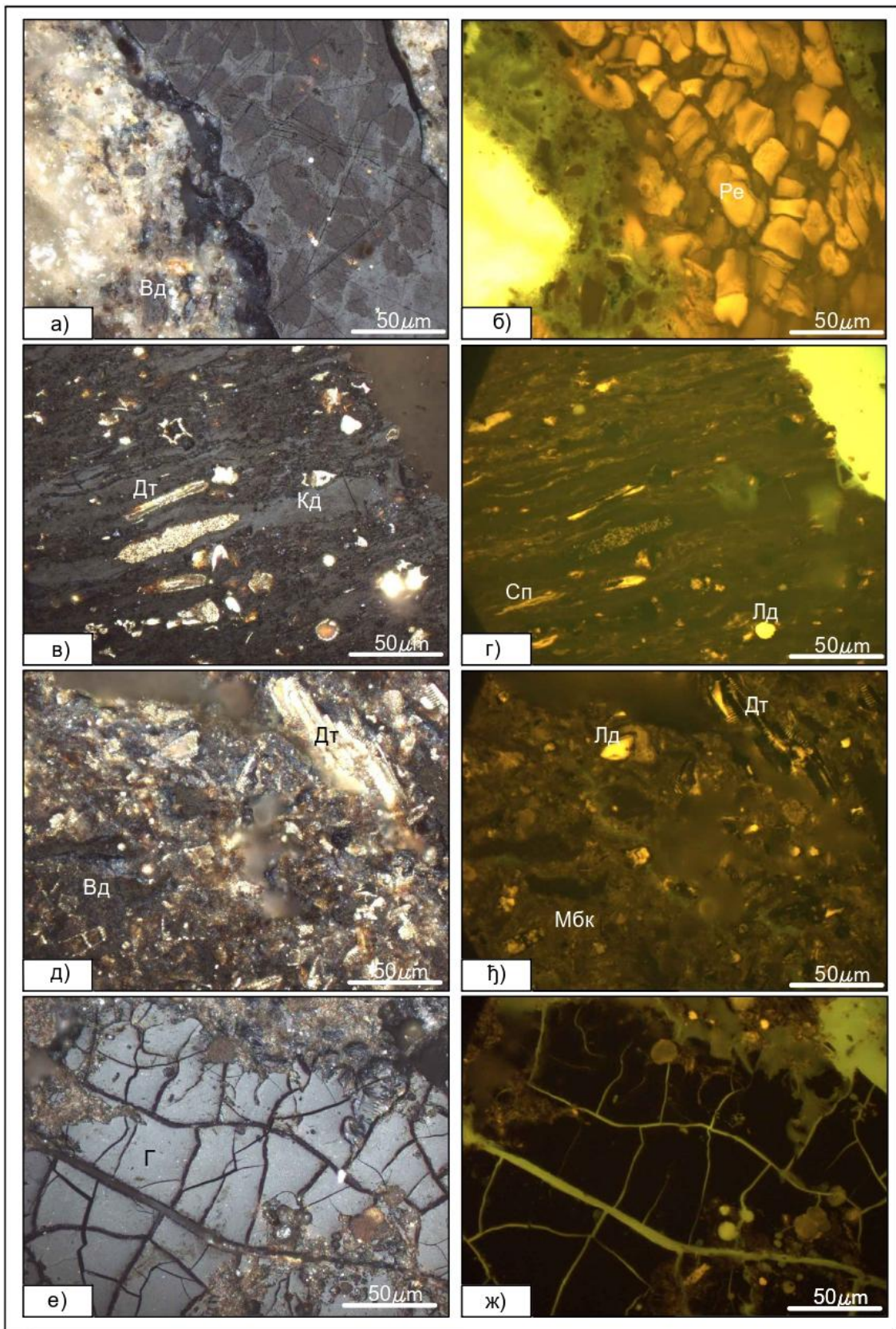
| Мацерали и минерали, зап. ‰ | PGUG 14    | PGUG 15    | PGUG 16    | PGUG 17    | PGUG 18     | PGUG 19    | PGUG 20    | PGUG 21    | PGUG 22    | PGUG 23    | PGUG 24    | PGUG 25    | PGUG 27    |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Телинит                     | 0,9        | -          | 0,2        | 3,3        | 26,0        | -          | -          | 0,1        | 0,1        | -          | -          | 0,7        | -          |
| Колотелинит                 | 5,9        | 1,8        | 1,7        | 2,7        | 3,1         | 1,8        | 0,5        | 2,0        | 8,9        | 4,4        | 6,9        | 5,0        | 6,9        |
| Теловитринит                | <b>6,8</b> | <b>1,8</b> | <b>1,9</b> | <b>6,0</b> | <b>29,1</b> | <b>1,8</b> | <b>0,5</b> | <b>2,1</b> | <b>9,0</b> | <b>4,4</b> | <b>6,9</b> | <b>5,7</b> | <b>6,9</b> |
| Витродетринит               | 36,1       | 56,4       | 61,5       | 65,4       | 36,4        | 79,2       | 30,5       | 37,5       | 26,2       | 19,4       | 7,1        | 25,5       | 27,6       |
| Колодетринит                | 6,9        | 3,4        | 2,9        | 10,4       | 16,8        | 3,5        | 4,1        | 12,5       | 17,6       | 51,1       | 64,3       | 39,8       | 15,4       |

| Мацерали и минерали, зап. %    | PGUG 14     | PGUG 15     | PGUG 16     | PGUG 17     | PGUG 18     | PGUG 19     | PGUG 20     | PGUG 21     | PGUG 22     | PGUG 23     | PGUG 24     | PGUG 25     | PGUG 27     |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Детровитринит                  | 43,0        | 59,8        | 64,4        | 75,8        | 53,2        | 82,7        | 34,6        | 50,0        | 43,8        | 70,5        | 71,4        | 65,3        | 43,0        |
| Корпогелинит                   | 1,1         | 0,1         | 0,8         | 1,1         | 1,6         | 0,7         | 1,5         | 3,8         | 1,7         | 1,5         | 1,9         | 1,2         | 1,2         |
| Гелинит                        | 0,1         | 1,9         | 2,6         | 3,8         | 3,4         | 4,7         | 0,3         | 0,2         | -           | 3,1         | 4,8         | 0,1         | -           |
| Геловитринит                   | 1,2         | 2,0         | 3,4         | 4,9         | 5,0         | 5,4         | 1,8         | 4,0         | 1,7         | 4,6         | 6,7         | 1,3         | 1,2         |
| <b>ВИТРИНИТ<br/>УКУПНО</b>     | <b>51,0</b> | <b>63,6</b> | <b>69,7</b> | <b>86,7</b> | <b>87,3</b> | <b>89,9</b> | <b>36,9</b> | <b>56,1</b> | <b>54,5</b> | <b>79,5</b> | <b>85,0</b> | <b>72,3</b> | <b>51,1</b> |
| Споринит                       | 0,8         | -           | -           | -           | -           | -           | 0,3         | 0,2         | 0,3         | -           | -           | 0,4         | 0,2         |
| Кутинит                        | -           | -           | -           | 0,2         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Резинит                        | 0,9         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 0,3         | -           | 0,5         | 0,1         | 1,0         |
| Суберинит                      | 0,2         | -           | -           | -           | -           | -           | 0,1         | -           | 0,1         | -           | -           | -           | -           |
| Алгинит                        | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Липтодетринит                  | 5,8         | 8,2         | 5,7         | 4,0         | 1,6         | 1,1         | 11,6        | 3,8         | 7,3         | 1,5         | 0,5         | 1,2         | 2,0         |
| Битуминит                      | 3,2         | 3,2         | 2,2         | 0,4         | 0,2         | -           | 1,7         | 1,2         | 2,3         | 0,3         | 0,1         | 0,2         | 0,8         |
| Ексудатинит                    |             |             |             |             |             | -           | -           | 0,1         | 0,4         | -           | -           | -           | -           |
| <b>ЛИПТИНИТ<br/>УКУПНО</b>     | <b>10,9</b> | <b>11,4</b> | <b>7,9</b>  | <b>4,6</b>  | <b>1,8</b>  | <b>1,1</b>  | <b>13,7</b> | <b>5,3</b>  | <b>10,7</b> | <b>1,8</b>  | <b>1,1</b>  | <b>1,9</b>  | <b>4,0</b>  |
| Фузинит                        | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 0,3         | -           | -           |
| Семифузинит                    | -           | -           | -           | -           | 2,9         | -           | -           | -           | -           | -           | 0,2         | -           | -           |
| Макринит                       | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Микринит                       | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Фунгинит                       | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 0,2         | -           | -           | 0,2         | -           | 0,1         |
| Секретинит                     | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Инертодетринит                 | 0,2         | 0,2         | 0,2         | 0,2         | -           | 0,1         | 0,2         | 0,7         | 0,3         | 0,2         | -           | 0,3         | -           |
| <b>ИНЕРТИНИТ<br/>УКУПНО</b>    | <b>0,2</b>  | <b>0,2</b>  | <b>0,2</b>  | <b>0,2</b>  | <b>2,9</b>  | <b>0,1</b>  | <b>0,2</b>  | <b>0,9</b>  | <b>0,3</b>  | <b>0,2</b>  | <b>0,7</b>  | <b>0,3</b>  | <b>0,1</b>  |
| Глина                          | -           | 0,3         | 0,8         | 0,4         | 2,0         | -           | -           | 0,1         | -           | -           | 0,3         | 0,1         | -           |
| Пирит                          | 7,0         | 0,3         | 0,8         | 0,2         | -           | 0,4         | 0,6         | 0,1         | 0,3         | 0,6         | 0,2         | 0,7         | 0,2         |
| Карбонати                      | 0,2         | 0,6         | 0,3         | -           | 1,1         | 0,7         | 0,9         | 0,4         | 1,2         | 0,8         | 0,5         | 0,6         | 1,5         |
| Минерално-битуминозни комплекс | 30,2        | 22,9        | 20,0        | 6,4         | 4,9         | 5,3         | 47,2        | 37,0        | 32,7        | 17,1        | 11,9        | 24,0        | 43,1        |
| Кварц и остали минерали        | 0,5         | 0,7         | 0,3         | 1,5         | -           | 2,5         | 0,5         | 0,1         | 0,3         | -           | 0,3         | 0,1         | -           |
| <b>МИНЕРАЛНЕ МАТЕРИЈЕ</b>      | <b>37,9</b> | <b>24,8</b> | <b>22,2</b> | <b>8,5</b>  | <b>8,0</b>  | <b>8,9</b>  | <b>49,2</b> | <b>37,7</b> | <b>34,5</b> | <b>18,5</b> | <b>13,2</b> | <b>25,5</b> | <b>44,8</b> |
| <b>Петрографски индекси</b>    |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
| <b>ТPI (D)<sup>1</sup></b>     | 0,2         | 0,03        | 0,03        | 0,1         | 0,5         | 0,02        | 0,01        | 0,04        | 0,2         | 0,1         | 0,1         | 0,1         | 0,2         |
| <b>GI (D)<sup>1</sup></b>      | 255,0       | 318,0       | 348,5       | 433,5       | 30,1        | 899,0       | 184,5       | 62,3        | 181,7       | 397,5       | 121,4       | 241,0       | 511,0       |
| <b>VI (C)<sup>2</sup></b>      | 0,6         | 0,2         | 0,2         | 0,4         | 1,7         | 0,4         | 0,0         | 0,1         | 0,4         | 0,1         | 0,1         | 0,1         | 0,4         |
| <b>GWI (C)<sup>2</sup></b>     | 6,8         | 16,8        | 15,0        | 4,0         | 1,0         | 9,9         | 110,2       | 25,8        | 6,0         | 16,9        | 12,2        | 11,7        | 8,9         |
| <b>ТPI (J)<sup>3</sup></b>     | 0,2         | 0,03        | 0,03        | 0,1         | 0,5         | 0,02        | 0,01        | 0,04        | 0,2         | 0,1         | 0,1         | 0,1         | 0,2         |
| <b>GI (J)<sup>3</sup></b>      | 255,0       | 318,0       | 348,5       | 433,5       | 30,1        | 899,0       | 184,5       | 62,3        | 181,7       | 397,5       | 121,4       | 241,0       | 511,0       |
| <b>VI (J)<sup>3</sup></b>      | 0,2         | 0,03        | 0,03        | 0,1         | 0,6         | 0,02        | 0,01        | 0,04        | 0,2         | 0,1         | 0,1         | 0,1         | 0,2         |
| <b>GWI (J)<sup>3</sup></b>     | 0,8         | 0,4         | 0,4         | 0,2         | 0,2         | 0,2         | 1,5         | 0,8         | 0,7         | 0,3         | 0,3         | 0,4         | 0,9         |
| <b>VI (S)<sup>4</sup></b>      | 0,2         | 0,03        | 0,03        | 0,1         | 0,6         | 0,02        | 0,01        | 0,04        | 0,2         | 0,1         | 0,1         | 0,1         | 0,2         |
| <b>GWlac (S)<sup>4</sup></b>   |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |

<sup>1</sup> Diessel, 1982, 1986; <sup>2</sup> Calder et al., 1991; <sup>3</sup> Jasper et al., 2010; <sup>4</sup> Stock et al., 2016.



Слика 6.5. Карактеристичан изглед мацерала угљева из лежишта Прогорелица у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, њ, ж) одбијеној светлости;  
 Легенда: Кт – колотелинит, Кд–колодетринит, Вд – витродетринит, Ре – резинит, Сп – споринит,  
 Би – битуминит, Лд – липтодетринит, Ф- фузинит, Пи – пирит.



Слика 6.6. Карактеристичан изглед мацерала угљева из лежишта Прогорелица у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, ђ, ж) одбијеној светлости; Легенда: Вд – витродетринит, Г – гелинит, Ре – резинит, Сп – споринит, Лд – липтодетринит, Мбк – минерално битуминозни комплекс, Дт – дијатомеје.

Вредности TPI (J) и TPI (D) у лежишту Прогорелица – профил 3, су исте за све узорке, и крећу се од 0,01 до 0,5, као и вредности GI (J) и GI (D) које варирају од 30,1 до 899,0. Вредности VI (J) и VI (S) су исте и крећу се у опсегу од 0,01 до 0,6. Вредности VI (C) крећу се од 0,0 до 1,7. Вредности GWI (J) крећу се од 0,2 до 1,5, док се GWI (C) крећу од 1,0 до 110,2.

### **6.1.1.2. Мацерални састав и петрографски индекси шејлова**

Приказ петрографског састав шејлова базира се на подацима Андрић (2012) и допуњен је са петрографским индексима. Детаљан приказ мацералног састава дат је због израчунавања петрографских индекса и реконструкције палеосредина седиментације. Органска супстанца узорака шејлова из бушотине IBM-1 лежишта Пискања (Андрић, 2012) има висок садржај мацерала липтинитске групе (15,6 – 39,7 зап.%; табела 6.5, слика 6.7) и низак садржај витринита (3,5 – 20,5 зап.%) и нешто виши садржај инертинита (0,5 – 11,8 зап.%). Садржај минералних материја у свим узорцима је очекивано висок (51,3 – 66,4 зап.%). Колотелинит и колодетринит су констатовани у свим узорцима. Садржај колотелинита је низак и не прелази 1 % осим у три узорка где је њихов садржај око 3 %. Колодетринит има нешто више садржаје који само у једном узорку испод 3 зап.%, IBM-1/3 (2,9 зап.%), док је највиши садржај у узорку IBM-1/29 (17,3 зап.%). Поред ова два мацерала констатован је и телинит у два узорка са садржајем од 0,2 зап.% (IBM-1/7, IBM-1/29), и витродетринит у једном узорку IBM-1/1 (0,1 зап.%).

Липтодетринит, споринит и алгинит су најзаступљенији мацерали липтинитске групе. Липтодетринит је констатован у свим узорцима са садржајима од 5,2 зап.% (IBM-1/2) до 20,3 зап.% (IBM-1/8). Садржај споринита варира од 3,1 зап.% (IBM-1/3) до 11,7 зап.% (IBM-1/27), кутинита од 0,1 зап.% (IBM-1/3) до 2,3 зап.% (IBM-1/6). Ламалгинит је присутан у свим узорцима, са највишим садржајем у узорку IBM-1/3 (28,6 зап.%), а потом у узорцима IBM-1/6 (13,3 зап.%) и IBM-1/27 (8,1 зап.%). У осталим узорцима садржаји су нижи од 5%. Највиши садржај телалгинита констатован је у узорку IBM-1/1 (20,4 зап.%), потом у узорцима IBM-1/2 (5,3 зап.%), IBM-1/4 (3,4 зап.%), IBM-1/8 (2,2 зап.%), док у осталим узорцима не прелази 0,5 зап.%. Резинит је детектован у три узорка при чему његов садржај не прелази 1 зап.%. Битуминит је констатован у 6 узорака, при чему је у 3 узорка његов садржај 0,2 зап.%, у остала два не прелази 0,5 зап.% а у једном је 1,0 зап.%.

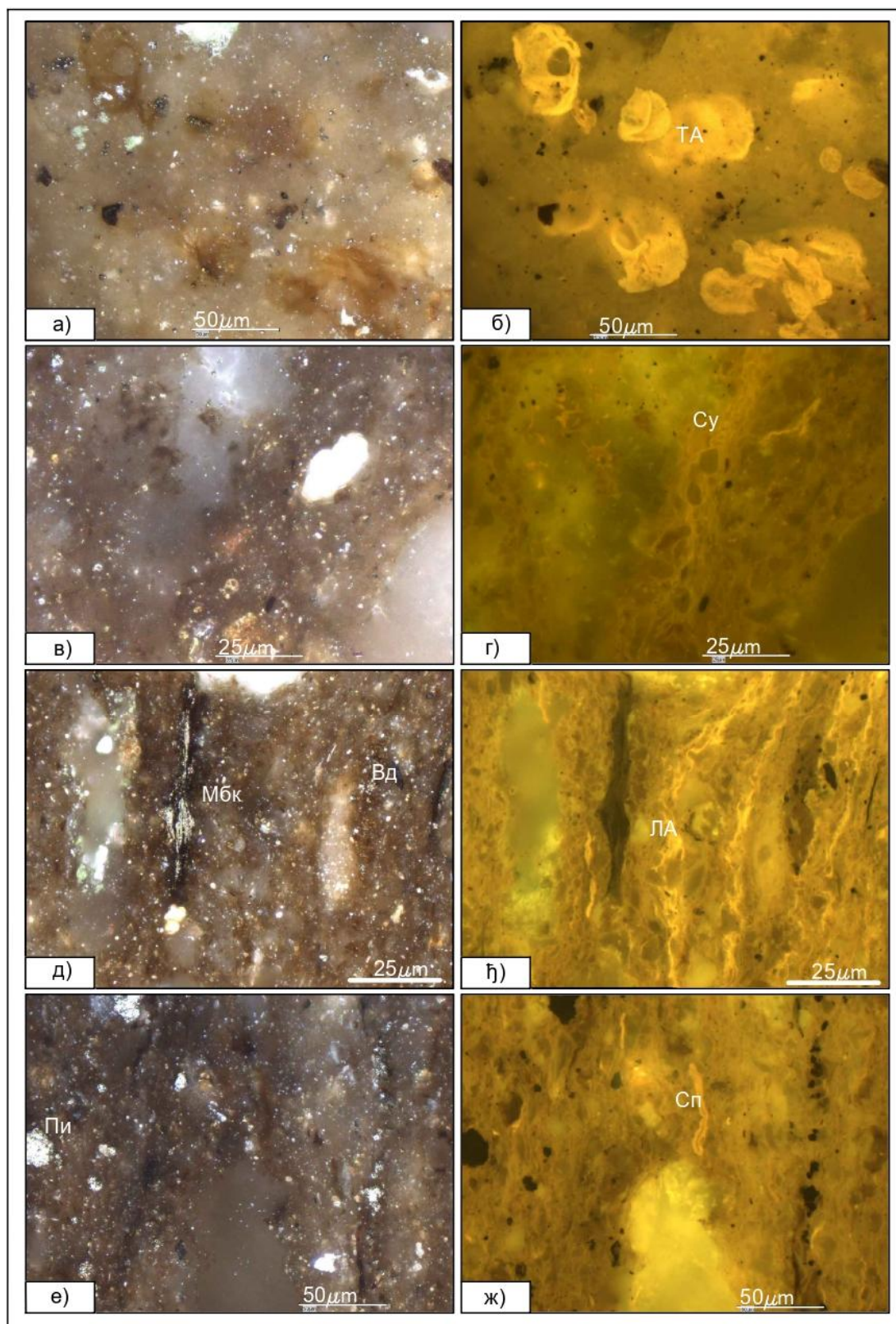
Од мацерала инертинитске групе фузинит је најчешћи и присутан је у скоро свим узорцима. У узорку IBM-1/7 његов садржај је изузетно висок и прелази 10 зап.%, у два узорка прелази 7 зап.%, у два 3 зап.%, у два 1 зап.%, док је у узорку IBM-1/6 низак и износи 0,2 зап.%. Семифузинит је присутан у пет узорака, и његов садржај се креће од 0,1 зап.% (IBM-1/3) до 7,5 зап.% (IBM-1/2). Микринит је констатован већини узорака са садржајима од 0,2 зап.% (IBM-1/8 и IBM-1/27), до 4,0 зап.% (IBM-1/4). Макринит је констатован у два узорка са јако ниским садржајима (0,1 зап.%). Инертодетринит је присутан увећем броју узорка, са садржајима од 0,1 зап.% (IBM-1/4) до 2,5 зап.% (IBM-1/1).

Вредности TPI (J) и TPI (D) у лежишту Пискања, варирају од 0,1 до 2,1, при чему нису у сваком узорку исте. Вредности GI (J) и GI (D) су исте и варирају од 0,5 до 28,3. Вредности VI (D) и VI (S) су исте и крећу се у опсегу од 0,01 до 0,4. Вредности VI (J) крећу се од 0,02 до 0,6. Вредности GWI (J) крећу се од 18,3 до 325,0, док се GWI (C) крећу од 1,0 до 110,2. Вредности GWI<sub>ас</sub> (S) крећу се од 2,0 до 12,1.

Табела 6.5. Мацерални састав и петрографски индекси испитиваних шејлова из бушотине IBM-1 (зап. % према Андрић, 2012, допуњено са петрографским индексима)

| Мацерали и минерали,<br>зап. % | IBM-1/1     | IBM-1/2     | IBM-1/3     | IBM-1/4     | IBM-1/6     | IBM-1/7     | IBM-1/8     | IBM-1/27    | IBM-1/29    | Просек      |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Телинит                        | -           | -           | -           | -           | -           | 0,2         | -           | -           | 0,2         | 0,04        |
| Колотелинит                    | 0,3         | 0,6         | 0,8         | 0,9         | 3,3         | 3,1         | 0,4         | 0,2         | 3,0         | 1,4         |
| Теловитринит                   | <b>0,3</b>  | <b>0,6</b>  | <b>0,8</b>  | <b>0,9</b>  | <b>3,3</b>  | <b>3,3</b>  | <b>0,4</b>  | <b>0,2</b>  | <b>3,2</b>  | <b>1,4</b>  |
| Витродетринит                  | 0,1         | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | 0,01        |
| Колодетринит                   | 3,1         | 3,6         | 2,9         | 5,4         | 7,9         | 6,2         | 7,8         | 7,7         | 17,3        | 6,9         |
| Детровитринит                  | <b>3,2</b>  | <b>3,6</b>  | <b>2,9</b>  | <b>5,4</b>  | <b>7,9</b>  | <b>6,2</b>  | <b>7,8</b>  | <b>7,7</b>  | <b>17,3</b> | <b>6,9</b>  |
| Корпогелинит                   | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Гелинит                        | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Геловитринит                   | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| <b>ВИТРИНИТ УКУПНО</b>         | <b>3,5</b>  | <b>4,2</b>  | <b>3,7</b>  | <b>6,3</b>  | <b>11,2</b> | <b>9,5</b>  | <b>8,2</b>  | <b>7,9</b>  | <b>20,5</b> | <b>8,3</b>  |
| Споринит                       | 10,7        | 5,8         | 3,1         | 10,8        | 7,7         | 5,1         | 9,1         | 11,7        | 3,6         | 7,5         |
| Кутинит                        | 0,3         | 1,5         | 0,1         | 2,1         | 2,3         | 1,1         | 2,0         | 0,6         | 0,2         | 1,1         |
| Резинит                        | -           | -           | -           | -           | 1,0         | -           | 0,4         | -           | 0,6         | 0,2         |
| Суберинит                      | -           | -           | -           | -           | 0,2         | -           | -           | -           | -           | 0,02        |
| Телалгинит                     | 20,4        | 5,3         | 0,3         | 3,4         | 0,2         | 0,2         | 2,2         | 0           | 0,4         | 3,6         |
| Ламалгинит                     | 0,1         | 1,9         | 28,6        | 3,7         | 13,3        | 2,3         | 2,5         | 8,1         | 0,9         | 6,8         |
| Липтодетринит                  | 7,2         | 5,2         | 6,2         | 13,2        | 11,0        | 10,8        | 20,3        | 5,6         | 9,9         | 9,9         |
| Битуминит                      | 1,0         | 0,5         | -           | 0,3         | 0,2         | 0,2         | 0,2         | -           | -           | 0,3         |
| <b>ЛИПТИНИТ УКУПНО</b>         | <b>39,7</b> | <b>20,2</b> | <b>38,3</b> | <b>33,5</b> | <b>35,9</b> | <b>19,7</b> | <b>36,7</b> | <b>26,0</b> | <b>15,6</b> | <b>29,5</b> |
| Фузинит                        | -           | 1,0         | 3,1         | 1,4         | 0,2         | 10,1        | 3,4         | 8,7         | 7,6         | 3,9         |
| Семифузинит                    | 0,1         | 7,5         | 0,1         | 1,3         | 0,2         | -           | -           | -           | -           | 1,0         |
| Макринит                       | -           | -           | -           | 0,1         | 0,1         | -           | -           | -           | -           | 0,02        |
| Микринит                       | 0,4         | -           | 0,9         | 4,0         | -           | 0,3         | 0,2         | 0,2         | 3,6         | 1,1         |
| Фунгинит                       | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Секретинит                     | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Инертодетринит                 | 2,5         | 0,7         | 0,9         | 0,1         | -           | 0,2         | 0,2         | -           | 0,6         | 0,6         |
| <b>ИНЕРТИНИТ УКУПНО</b>        | <b>3,0</b>  | <b>9,2</b>  | <b>5,0</b>  | <b>6,9</b>  | <b>0,5</b>  | <b>10,6</b> | <b>3,8</b>  | <b>8,9</b>  | <b>11,8</b> | <b>6,6</b>  |
| <b>МИНЕРАЛНЕ МАТЕРИЈЕ</b>      | <b>53,8</b> | <b>66,4</b> | <b>53,0</b> | <b>53,3</b> | <b>52,4</b> | <b>60,2</b> | <b>51,3</b> | <b>57,3</b> | <b>52,1</b> | <b>55,5</b> |
| <b>Петрографски индекси</b>    |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
| <b>TPI (D)<sup>1</sup></b>     | 0,1         | 2,5         | 1,4         | 0,7         | 0,5         | 2,2         | 0,5         | 1,2         | 0,6         |             |
| <b>GI (D)<sup>1</sup></b>      | 1,2         | 0,5         | 0,7         | 0,9         | 28,3        | 0,9         | 2,2         | 0,9         | 1,7         |             |
| <b>VI (C)<sup>2</sup></b>      | 0,01        | 0,4         | 0,1         | 0,1         | 0,1         | 0,5         | 0,1         | 0,3         | 0,3         |             |
| <b>GWI (C)<sup>2</sup></b>     | 189,7       | 116,7       | 69,9        | 65,2        | 18,3        | 20,1        | 147,8       | 325,0       | 21,7        |             |
| <b>TPI (J)<sup>3</sup></b>     | 0,1         | 2,1         | 0,9         | 0,4         | 0,5         | 2,0         | 0,5         | 1,1         | 0,5         |             |
| <b>GI (J)<sup>3</sup></b>      | 1,2         | 0,5         | 0,7         | 0,9         | 28,3        | 0,9         | 2,2         | 0,9         | 1,7         |             |
| <b>VI (J)<sup>3</sup></b>      | 0,02        | 0,5         | 0,3         | 0,1         | 0,2         | 0,6         | 0,1         | 0,3         | 0,4         |             |
| <b>GWI (J)<sup>3</sup></b>     | 15,4        | 15,8        | 14,3        | 8,5         | 4,7         | 6,3         | 6,3         | 7,3         | 2,5         |             |
| <b>VI (S)<sup>4</sup></b>      | 0,01        | 0,4         | 0,1         | 0,1         | 0,1         | 0,5         | 0,1         | 0,3         | 0,3         |             |
| <b>GWlac (S)<sup>4</sup></b>   | 12,1        | 9,8         | 11,4        | 6,7         | 3,7         | 4,7         | 4,9         | 5,3         | 2,0         |             |

<sup>1</sup> Diessel, 1982, 1986; <sup>2</sup> Calder et al., 1991; <sup>3</sup> Jasper et al., 2010; <sup>4</sup> Stock et al., 2016.



Слика 6.7. Карактеристичан изглед мацерала из узорака уљних шејлова из лежишта Пискања – бушотина ИВМ-1 у нормалној (а, в, д, е) и ултраљубичастој (б, г, љ, ж) одбијеној светлости; Легенда: Вд – витродетринит, ТА – телалгинит, ЛА – ламалгинит, Сп – споринит, Су - суберинит, Мбк – минерално битуминозни комплекс, Пи – пирит.

### 6.1.2. Рефлексија витринита угљева

Резултати измерене рефлексије угља из лежишта Јарандо и Прогорелица приказани су у табели 6.6. За лежиште Тадење резултати рефлексије витринита преузети су из Andrić et al., (2015).

Мерења рефлексије витринита у лежишту Прогорелица на појединим узорцима са профила 2 и 3 вршена је на мањем броју тачака (од предвиђених 100) због немогућности проналаска довољног броја зрна Колотелинита Б. То су узорци PGUG 12, PGUG 14, PGUG18 (који имају мање од 50 мерења), PGUG 1, PGUG 2, PGUG 3, PGUG 4, PGUG 5, PGUG 6, PGUG 6, PGUG 15 (који имају 50 мерења), PGUG 16, PGUG 20, PGUG 21, PGUG 22 (који имају више од 50 мерења).

Табела 6.6. Вредности измерене рефлексије витринита угљева Ибарског басена

| Лежиште, слој                       | Ознака узорка  | Рефлексија (%Rr) ± стандардна девијација |
|-------------------------------------|----------------|--|
| Јарандо, слој VI                    | Jarando 1      | 0,83 ± 0,02                              |
|                                     | Jarando 3      | 0,81 ± 0,04                              |
| Тадење, слој III <sup>1</sup>       | Tadenje 11     | 0,87 ± 0,03                              |
|                                     | Tadenje 14     | 0,86 ± 0,03                              |
| Тадење, слој V <sup>1</sup>         | Tadenje 1      | 0,90 ± 0,02                              |
|                                     | Tadenje 10A    | 0,90 ± 0,03                              |
|                                     | Tadenje 10B    | 0,90 ± 0,03                              |
| Прогорелица, повлатни слој          | Progorelica 3  | 0,76 ± 0,04                              |
|                                     | Progorelica 5  | 0,75 ± 0,03                              |
| Прогорелица, главни слој – профил 1 | Progorelica 1  | 0,84 ± 0,03                              |
|                                     | Progorelica 10 | 0,83 ± 0,03                              |
|                                     | Progorelica 16 | 0,81 ± 0,03                              |
|                                     | Progorelica 11 | 0,76 ± 0,03                              |
| Прогорелица – профил 2              | PGUG 1         | 0,80 ± 0,03                              |
|                                     | PGUG 2         | 0,80 ± 0,03                              |
|                                     | PGUG 3         | 0,81 ± 0,03                              |
|                                     | PGUG 4         | 0,80 ± 0,03                              |
|                                     | PGUG 5         | 0,79 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 6         | 0,78 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 7         | 0,80 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 8         | 0,81 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 9         | 0,80 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 10        | 0,80 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 11        | 0,81 ± 0,05                              |
|                                     | PGUG 12        | 0,81 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 13        | 0,81 ± 0,04                              |
| Прогорелица – профил 3              | PGUG 14        | 0,80 ± 0,05                              |
|                                     | PGUG 15        | 0,77 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 16        | 0,79 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 17        | 0,78 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 18        | 0,80 ± 0,05                              |
|                                     | PGUG 19        | 0,79 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 20        | 0,80 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 21        | 0,80 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 22        | 0,79 ± 0,04                              |
|                                     | PGUG 23        | 0,81 ± 0,04                              |

| Лежиште, слој | Ознака узорка | Рефлексија (%Rr) ± стандардна девијација |
|---------------|---------------|--|
|               | PGUG 24       | 0,81 ± 0,04                              |
|               | PGUG 25       | 0,81 ± 0,04                              |
|               | PGUG 27       | 0,80 ± 0,05                              |

<sup>1</sup>Andrić et al., (2015)

...

Просечна вредност рефлексије витринита у лежишту Јарандо износи  $0,82 \pm 0,03$  %Rr (табела 6.7). Угаљ оба анализирана узорка из слоја VI потврдио је да се ОС налази на стадијуму катагенезе и да припада каменим угљевима са високим садржајем испарљивих материја.

Просечна вредност рефлексије угља у лежишту Тадење (Andrić et al., 2015) износи  $0,89 \pm 0,03$  %Rr. Просечна рефлексија у слоју III износи  $0,87 \pm 0,03$  %Rr, док је у слоју V -  $0,90 \pm 0,03$  %Rr, што је и највиша измерена рефлексија у свим анализираним узорцима. Угаљ оба угљена слоја лежишта Тадење према рангу припада каменим угљевима са високим садржајем испарљивих материја.

Рефлексија витринита узорака угља из лежишта Прогорелица креће се од  $0,75 \pm 0,03$  %Rr до  $0,84 \pm 0,03$  %Rr. У повлатном – првом слоју она износи  $0,76 \pm 0,04$  %Rr. На узорку Progorolica 5 измерена је уједно најнижа рефлексија ( $0,75 \pm 0,03$  %Rr), и то је најнижа измерена вредност у односу на све посматране делове лежишта, као и лежишта у целини. Рефлексија на узорцима главног угљеног слоја слична је на сва три профила, и варира од  $0,80 \pm 0,04$  %Rr, до  $0,81 \pm 0,03$  %Rr. Просечна вредност рефлексије у лежишту Прогорелица износи  $0,80 \pm 0,04$  %Rr. Угаљ оба угљена слоја лежишта Прогорелица има нешто ниже вредности у односу на угаљ из лежишта Јарандо и Тадење и такође припада каменим угљевима са високим садржајем испарљивих материја.

Табела 6.7 Просечне вредности рефлексије витринита по лежиштима

| Лежиште/слој                         | Просечна рефлексија (%Rr) |
|--------------------------------------|---------------------------|
| <b>Лежиште Јарандо</b>               | <b>0,82 ± 0,03</b>        |
| Тадење слој III <sup>1</sup>         | 0,87 ± 0,03               |
| Тадење слој V <sup>1</sup>           | 0,90 ± 0,03               |
| <b>Лежиште Тадење</b>                | <b>0,89 ± 0,03</b>        |
| Прогорелица повлатни – I угљени слој | 0,76 ± 0,04               |
| Прогорелица главни – II угљени слој  | 0,80 ± 0,04               |
| <b>Лежиште Прогорелица</b>           | <b>0,80 ± 0,04</b>        |
| <b>Лежиште Пискања<sup>2</sup></b>   | <b>0,73 ± 0,09</b>        |

<sup>1</sup>Andrić et al., (2015); <sup>2</sup>Андрић (2012)

Рефлексија витринита узорака шејлова из бушотине IBM -1 у лежишту Пискања (Андрић, 2012; Andrić et al., 2015) креће се од  $0,66 \pm 0,10$  %Rr (IBM-1/1) до  $0,77 \pm 0,09$  %Rr (IBM-1/7 и IBM-1/8) и просечно износи  $0,73 \pm 0,09$  (табела 6.7). У оквиру проучаваног дубинског интервала (45-380 m) може се закључити да није изражен тренд промене по

дубини. Разлике у рефлексији витринита испитиванх узорака могу да буду последица утицаја локалних хидротермалих раствора и/или тектонике.

### 6.1.3. Резиме

Мацерали витринитске групе су најзаступљенији у узорцима угља из свих лежишта. У сваком лежишту њихов просечан садржај прелази 60,0 зап.% (табела 6.8). Највиши је у лежишту Јарандо и износи 76,6 зап.%. У лежишту Тадење је 69,2 зап.%, а у лежишту Прогорелица садржај је најнижи и износи 62,2 зап.%. Од мацерала из ове групе најзаступљенији је колодетринит, у свим лежиштима, при чему у лежишту Јарандо прелази 40,0 зап.%, у лежишту Тадење је 39,0 зап.%, а у лежишту Прогорелица 27,8 зап.%. Након колодетринита највећу заступљеност у лежиштима Јарандо и Тадење има колотелинит, док је код Прогорелице то витродетринит. Просечан садржај колотелинита у лежиштима Јарандо и Тадење је преко 20,0 зап.%, док је у лежишту Прогорелица тај садржај нижи од 10,0 зап.%, а садржај витродетринита је 25,8 зап.%. Телинит у лежишту Тадење има вредност од 1,2 зап.%, у лежишту Јарандо од 0,5 зап.%, а у лежишту Прогорелица 0,7 зап.%. Корпогелинит има приближне садржаје у лежишту Јарандо и Тадење који су преко 2,0 зап.%, а у лежишту Прогорелица просечан садржај износи 1,0 зап.%. Гелинит има садржаје око 1,0 зап.% у сваком лежишту.

Што се тиче мацерала липтинитске групе просечан садржај сличан је у лежиштима Јарандо и Прогорелица, и износи 4,8 зап.% и 5,5 зап.%, респективно. У лежишту Тадење садржај је виши и износи 12,5 зап.%. Од мацерала ове групе у лежиштима Јарандо и Прогорелица липтодетринит је најзаступљенији мацерал и у овим лежиштима износи 2,3 зап.% и 3,5 зап.% респективно. У лежишту Тадење садржај липтодетринита је исти као у лежишту Прогорелица и износи 3,5 зап.%. Споринит је најзаступљенији мацерал у лежишту Тадење и његов садржај износи 5,5 зап.%. У лежиштима Јарандо и Прогорелица ти садржаји су доста нижи и износе 1,2 зап.% и 0,5 зап.%, редом. Кутинит је констатован у лежиштима Тадење где износи 0,6 зап.% и Прогорелици где износи 0,1 зап.%. Резинит у лежиштима Јарандо и Прогорелица има садржај од од 0,3 зап.%, а у лежишту Тадење тај садржај је виши и износи 1,6 зап.%. Суберинит има ниске садржаје у лежиштима Јарандо и Прогорелица (0,1 зап.%), док је у лежишту Тадење нешто виши (0,8 зап.%). Битуминит је констатован само у лежишту Прогорелица у просечном садржају од 0,9 %, као и алгинит у јако ниском садржају од 0,01 зап.%. Ексудатинит у лежиштима Јарандо и Тадење има сличне садржаје, 0,9 зап.% и 0,7 зап.% респективно, а у лежишту Прогорелица 0,2 зап.%.

Мацерали инертинитске групе у лежиштима Јарандо и Прогорелица имају сличан садржај и просечно износе 0,7 зап.% и 0,8 зап.%, респективно. Угаљ лежишта Тадење има више вредности мацерала инертинитске групе, чак два пута више него у друга два лежишта, и њихов садржај износи 1,6 зап.%. Фузинит има сличне садржаје и у сва три лежишта је јако низак, и то 0,1 зап.% у лежиштима Јарандо и Прогорелица, и 0,2 зап.% у лежишту Тадење. У истим садржајима констатован је и семифузинит. Макринит је констатован у лежиштима Јарандо и Тадење и износи 0,1 зап.% и 0,2 зап. % респективно. Микринит је констатован само у лежишту Тадење у просечном садржају од 0,1 зап.%. Инертодетринит има просечан садржај од 0,4 зап.% у сва три лежишта.

Садржај минерала у лежиштима Јарандо и Тадење је доста сличан и износи просечно 18,0 зап.% и 16,6 зап.%, респективно, док је у лежишту Прогорелица тај садржај доста виши и у просеку износи 31,7 зап.%.

Табела 6.8. Просечне вредности мацералног састава и рефлексije витринита угља и шејлова из лежишта Јарандо, Тадење, Прогорелица и Пискања

| Мацерали и минерали, зап. % | Јарандо     | Тадење      |             |             | Прогорелица |                   |                  | Пискања     |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|------------------|-------------|
|                             |             | VI слој     | III слој    | V слој      | Лежиште     | Повлатни (I) слој | Главни (II) слој |             |
| Телинит                     | 0,5         | 1,4         | 1,1         | 1,2         | 0,1         | 1,3               | 0,7              | 0,04        |
| Колотелинит                 | 22,8        | 15,7        | 25,2        | 20,4        | 3,7         | 7,5               | 5,6              | 1,4         |
| <b>Теловитринит</b>         | <b>23,3</b> | <b>17,1</b> | <b>26,3</b> | <b>21,6</b> | <b>3,8</b>  | <b>8,8</b>        | <b>6,3</b>       | <b>1,4</b>  |
| Витродетринит               | 6,4         | 10,2        | 0,2         | 5,2         | 22,4        | 29,2              | 25,8             | 0,01        |
| Колодетринит                | 43,3        | 36,2        | 41,9        | 39,0        | 31,2        | 24,4              | 27,8             | 6,9         |
| <b>Детровитринит</b>        | <b>49,7</b> | <b>46,4</b> | <b>42,1</b> | <b>44,2</b> | <b>53,6</b> | <b>53,6</b>       | <b>53,6</b>      | <b>6,9</b>  |
| Корпогелинит                | 2,7         | 3,3         | 1,6         | 2,4         | 0,2         | 1,8               | 1,0              | -           |
| Гелинит                     | 1,1         | 0,6         | 1,3         | 1,0         | 1,5         | 1,2               | 1,3              | -           |
| <b>Геловитринит</b>         | <b>3,8</b>  | <b>3,9</b>  | <b>2,9</b>  | <b>3,4</b>  | <b>1,7</b>  | <b>3,0</b>        | <b>2,3</b>       | <b>-</b>    |
| <b>ВИТРИНИТ УКУПНО</b>      | <b>76,6</b> | <b>67,2</b> | <b>71,3</b> | <b>69,2</b> | <b>59,0</b> | <b>65,4</b>       | <b>62,2</b>      | <b>8,3</b>  |
| Споринит                    | 1,2         | 4,8         | 6,0         | 5,4         | 1,3         | 0,4               | 0,8              | 7,5         |
| Кутинит                     |             | 0,4         | 0,8         | 0,6         | 0,3         | 0,04              | 0,2              | 1,1         |
| Резинит                     | 0,3         | 1,9         | 1,6         | 1,7         | 0,2         | 0,3               | 0,2              | 0,2         |
| Суберинит                   | 0,1         | 0,8         | 0,3         | 0,5         |             | 0,1               | 0,1              | 0,02        |
| Алгинит                     |             |             |             |             |             | 0,01              | 0,01             | 10,4        |
| Липодетринит                | 2,3         | 4,5         | 2,8         | 3,6         | 2,1         | 3,6               | 2,8              | 9,9         |
| Хлорофилинит                |             |             |             |             |             |                   |                  | -           |
| Битуминит                   |             |             |             |             | 0,1         | 0,9               | 0,5              | 0,3         |
| Ексудатинит                 | 0,9         | 1,0         | 0,5         | 0,8         | 1,3         | 0,2               | 0,7              | -           |
| <b>ЛИПТИНИТ УКУПНО</b>      | <b>4,8</b>  | <b>13,3</b> | <b>11,9</b> | <b>12,6</b> | <b>5,3</b>  | <b>5,5</b>        | <b>5,3</b>       | <b>29,5</b> |
| Фузинит                     | 0,1         |             | 0,4         | 0,2         | 0,1         | 0,1               | 0,1              | 3,9         |
| Семифузинит                 | 0,1         | 0,2         | 0,2         | 0,2         | 0,1         | 0,1               | 0,1              | 1,0         |
| Макринит                    | 0,1         |             | 0,3         | 0,1         |             |                   |                  | 0,02        |
| Микринит                    |             |             | 0,1         | 0,1         |             |                   |                  | 1,1         |
| Фунгинит                    | 0,2         | 0,7         | 0,5         | 0,6         | 0,2         | 0,1               | 0,2              |             |
| Секретинит                  |             |             |             |             |             |                   |                  |             |
| Инертодетринит              | 0,4         | 0,3         | 0,6         | 0,4         | 0,6         | 0,2               | 0,4              | 0,6         |
| <b>ИНЕРТИНИТ УКУПНО</b>     | <b>0,7</b>  | <b>1,1</b>  | <b>2,1</b>  | <b>1,6</b>  | <b>0,9</b>  | <b>0,5</b>        | <b>0,8</b>       | <b>6,6</b>  |
| <b>УКУПНО УГАЉ</b>          | <b>82,0</b> | <b>81,6</b> | <b>85,3</b> | <b>83,4</b> | <b>65,2</b> | <b>71,4</b>       | <b>68,3</b>      | <b>44,5</b> |
| <b>МИНЕРАЛИ УКУПНО</b>      | <b>18,0</b> | <b>18,4</b> | <b>14,7</b> | <b>16,6</b> | <b>34,8</b> | <b>28,6</b>       | <b>31,7</b>      | <b>55,5</b> |

|                 |                |                             |                             |                             |                |                |                |                             |
|-----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| %R <sub>r</sub> | 0,82<br>± 0,03 | 0,87<br>± 0,03 <sup>1</sup> | 0,90<br>± 0,03 <sup>1</sup> | 0,89<br>± 0,03 <sup>1</sup> | 0,76<br>± 0,04 | 0,80<br>± 0,04 | 0,80<br>± 0,04 | 0,73<br>± 0,09 <sup>1</sup> |
|-----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|

<sup>1</sup>Andrić et al., (2015); <sup>2</sup>Андрић (2012)

На основу девет узорака из бушотине IBM-1 изведени су просечни садржаји мацералног састава за шејлове (табела 6.8). Мацерали липтинитске групе су најзаступљенији у оквиру органске супстанце шејлова и просечно износе 29,5 зап.%. Најчешћи мацерал је алгинит са просечним садржајем од 10,4 % (ламалгинит – 6,8 зап.% и телалгинит 3,6 зап.%). Липтодетринит је констатован у просечном садржају од 9,9 зап.%, а потом споринит од 7,5 зап.%. Садржај кутинита је 1,1 зап.%, резинита 0,2 зап.%, битуминита 0,3 зап.%, и суберинита од свега 0,02 зап.%. Мацерали витринитске групе имају садржај од 8,3 зап.%. Најзаступљенији је мацерал колодетринит у садржају од 6,9 зап.%, потом колотелинит од 1,4 зап.%. Телинит има просечан садржај 0,04 зап.%, а витродетринит 0,01 зап.%. Мацерали инертинитске групе имају укупан садржај од 6,6 зап.%. Фузинит је најзаступљенији мацерал у садржају од 3,9 зап.%. Садржај семифузинита износи 1,0 зап.%, макринита 0,02 зап.%, микринита 1,1 зап.%, а инертродетринита 0,6 зап.%.

Просечна рефлексија витринита у свим испитиваним узорцима износи  $0,73 \pm 0,09$ , што указује да је органска супстанца на стадијуму катагенезе.

## **6.2. Минералозна испитивања**

### **6.2.1. Рендгенска дифракција праха (XRD)**

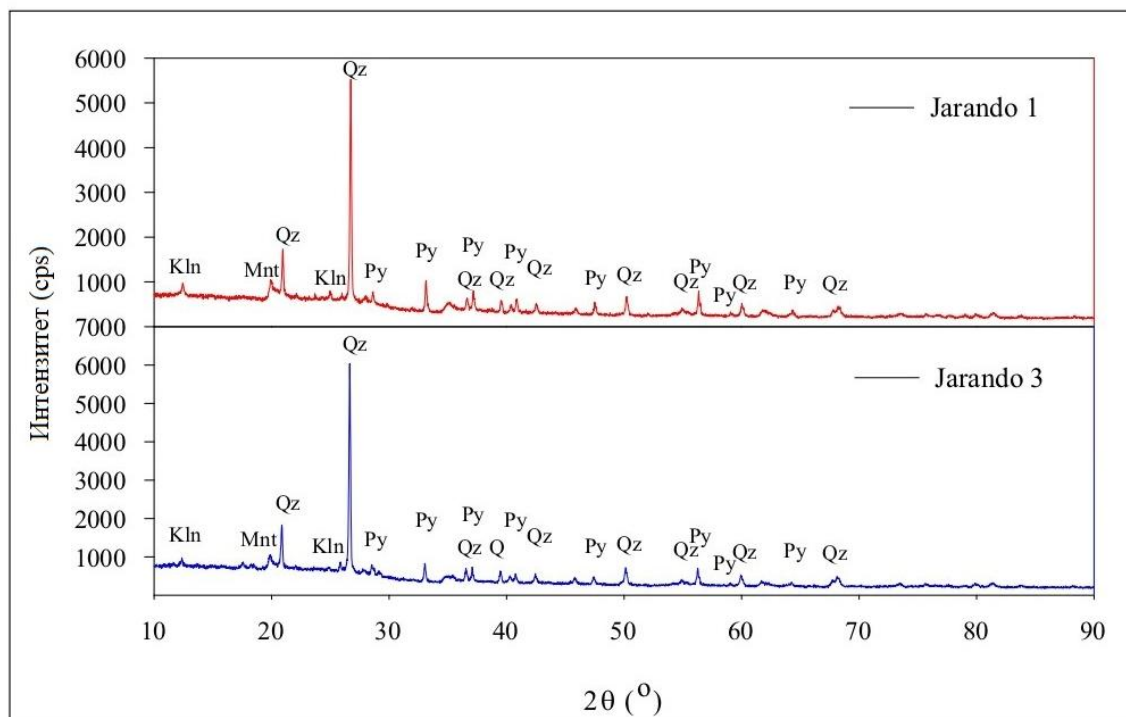
#### **6.2.1.1. XRD Угљева**

У лежишту Јарандо најзаступљенији минерал је кварц, док су каолинит, монтморијонит и пирит мање заступљени. Сви набројани минерали констатовани су у оба узорка у лежишту Јарандо. Најзаступљенији минерал у угљеном слоју III лежишта Тадење је кварц, а мање заступљени пирит, гипс, и сомолнокит ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )/кизерит ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) присутни у променљивим садржајима. Најмање су заступљени илит, монтморијонит и каолинит. Калцит је најзаступљенији минерал у подинском делу V угљеног слоја лежишта Тадење. Кварц, пирит и сомолнокит/кизерит су мање заступљени минерали са променљивим садржајем. Илит и интерстратификовани смектит-хлорит/вермикулит су мање заступљени. Аналцим је у малој количини уочен само у узорку Тадење 1. У лежишту Прогорелица најзаступљенији минерал је кварц у свим узоцима и у повлатном и у главном угљеном слоју, а мање су заступљени монтморијонит, каолинит, пирит и то у променљивим садржајима, при чему је пирит констатован само у главном угљеном слоју (табела 6.9 слике 6.8-6.10).

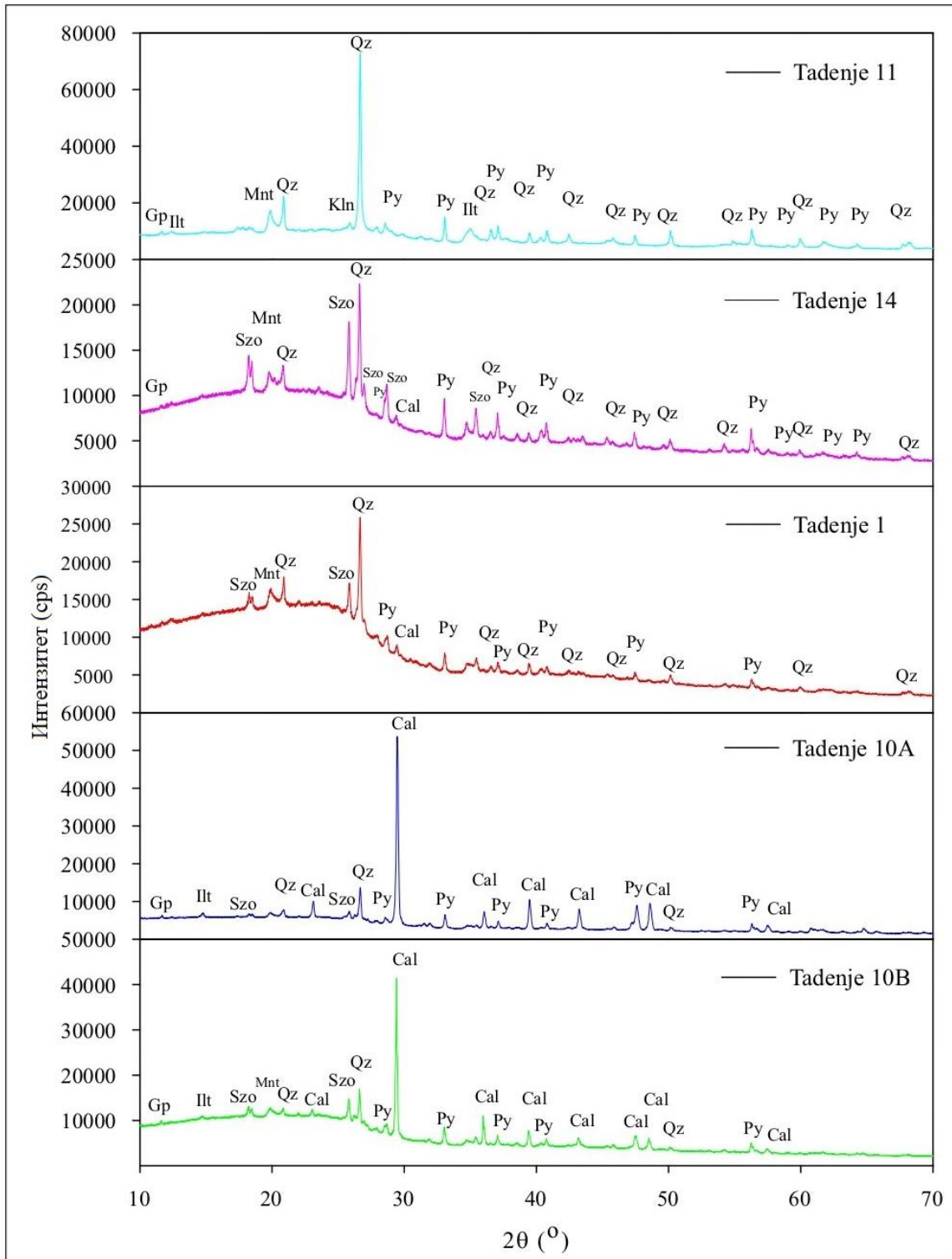
Табела 6.9. Минерални састав угљева утврђен на основу XRD анализе

| Ознака узорка  | Qz | Ilt | Mnt | Kln | Chl | Ms/ Ilt | INT Sme-Ilt | INT Sme-Chl/Vrm | Cal | Dol | Ank | Py | Gp | Szo/Kie | Pl | Cpt/Hul | Anl |
|----------------|----|-----|-----|-----|-----|---------|-------------|-----------------|-----|-----|-----|----|----|---------|----|---------|-----|
| Jarando 1      | 1  |     | 2   | 2   |     |         |             |                 |     |     |     | 2  |    |         |    |         |     |
| Jarando 3      | 1  |     | 2   | 2   |     |         |             |                 |     |     |     | 2  |    |         |    |         |     |
| Tadenje 11     | 1  | 3   | 3   | 3   |     |         |             |                 |     |     |     | 2  | 2  |         |    |         |     |
| Tadenje 14     | 1  |     | 3   |     |     |         |             |                 | 3   |     |     | 2  | 3  | 2       |    |         |     |
| Tadenje 1      | 1  |     | 3   |     |     |         |             | 3               | 2   |     |     | 2  |    | 2       |    |         | 3   |
| Tadenje 10A    | 2  | 3   |     | 3   |     |         |             |                 | 1   |     |     | 2  | 3  | 3       |    |         |     |
| Tadenje 10B    | 2  | 3   |     |     |     |         |             |                 | 1   |     |     | 2  | 3  | 2       |    |         |     |
| Progorelica 3  | 1  |     |     | 2   |     |         |             |                 |     |     |     |    |    |         |    |         |     |
| Progorelica 5  | 1  |     | 2   | 2   |     |         |             |                 |     |     |     |    |    |         |    |         |     |
| Progorelica 1  | 1  |     |     |     |     |         |             |                 |     |     |     |    |    |         |    |         |     |
| Progorelica 10 | 1  |     | 2   | 2   |     |         |             |                 |     |     |     | 2  |    |         |    |         |     |
| Progorelica 16 | 1  |     | 2   | 2   |     |         |             |                 |     |     |     | 2  |    |         |    |         |     |
| Progorelica 11 | 1  |     | 2   | 2   |     |         |             |                 |     |     |     |    |    |         |    |         |     |

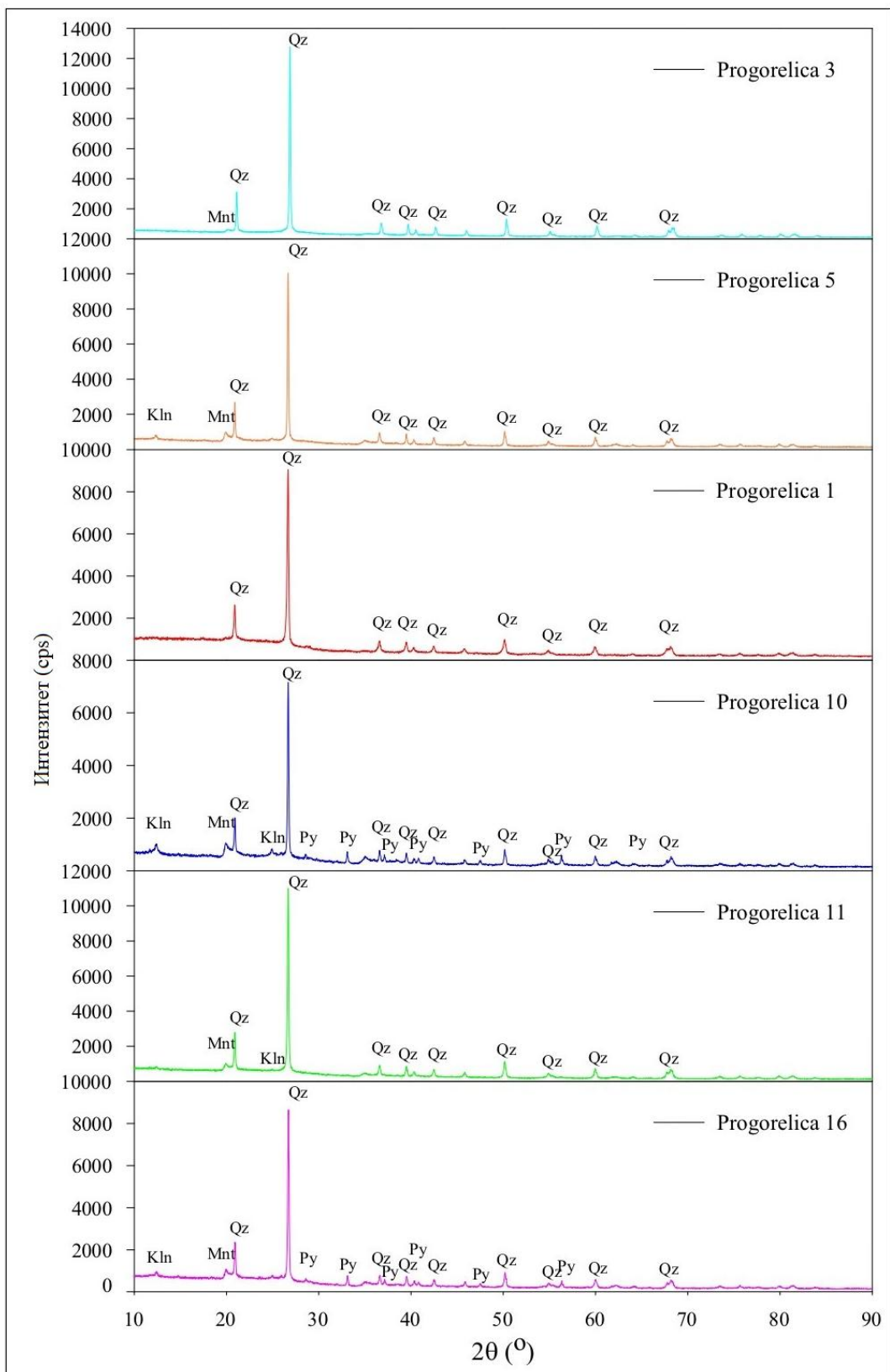
Легенда: Qz – кварц; Ilt - илит; Mnt - монтморијонит; Kln – каолинит; Chl – хлорит; Ms/ Ilt – мусковит/илит; INT Sme-Ilt – интерстратификован смектит-илит; INT Sme-Chl/Vrm – интерстратификован смектит-хлорит/вермикулит; Pl – плагиоклас; Cal - калцит; Dol – доломит; Ank – анкерит; Py - пирит; Gp – гипс; Szo/Kie - сомолнокит/кизерит; Cpt/Hul – клиноптилолит/хеуландит; Anl – анацим.  
1 - најзаступљенији, 2 – средње заступљен, 3 – мало заступљен.



Слика 6.8. XRD спектри равних узорка угљева из лежишта Јарандо;  
Легенда: Qz – кварц; Mnt - монтморијонит; Kln – каолинит; Py – пирит



Слика 6.9. XRD спектри ровних узорка угљева из лежишта Тадење;  
 Легенда: Qz – кварц; Ilt – илит; Mnt - монтморијонит; Kln – каолинит;  
 Cal - калцит; Py – пирит; Gp – гипс; Szo - сомолнокит/кизерит



Слика 6.10. XRD спектри ровних узорака угљева из лежишта Прогорелица.  
 Легенда: Qz – кварц; Mnt - монтморијонит; Kln – каолинит; Py – пирит

### 6.2.1.2. XRD Шејлова

Кварц је идентификован као доминантан минерал у свим узорцима шејлова (табела 6.10, слике 6.11-6.13).

Интензивни дифракциони пикови на 2,89 и 2,19 Å, који одговарају доломиту констатовани су у узорку IBM-1/2, док је пик нижег интензитета у узорку IBM-1/4. Цепане пика на две вредности (2,89 и 2,91 Å), је карактеристично за доломит и анкерит, уочено је само у узорку IBM-1/2.

Минерали глина и лискуна су идентификовани на основу карактеристичних пикова у опсегу 14-12 Å, као и на 10 и 7 Å. Дифракциони пикови (10, 4,95 и 3,34 Å) који одговарају мусковиту/илиту истакли су се у оријентисаним препаратима, и остали непромењени након третирања етил-гликолом. Није било могуће раздвојити да ли пикови одговарају мусковиту или илиту обзиром да имају сличне обрасце појављивања. Једино је у узорку IBM-1/2 примећено да шаблон појављивања пикова одговара мусковиту.

Дифракциони максимум око 14 Å може указивати на присуство смектита, вермикулита и хлорита, док појава пика на 7 Å може упућивати на хлорит или вермикулит. Пик на 7 Å је такође карактеристичан и за каолинит, међутим, обзиром да нема других јачих пикова у свим узорцима шејлова ови пикови се приписују хлориту или вермикулиту. Хлорит показује одређене сличности са хидратисаним халојзитом на 10 Å, међутим, одсуство (100) рефлексије карактеристичне за халојзит у испитиваним узорцима искључује његово присуство у анализираним узорцима шејлова. У опсегу од 14-12 Å, уочена су два типа дифракционих максимума: а) релативно уски максимуми око 14 Å у узорцима IBM-1/3, IBM-1/7, IBM-1/8, IBM-1/27., и б) широки комплексни максимуми у опсегу 14-12 Å у узорцима IBM-1/2 и IBM-1/4.

Дифракциони пикови који достижу максимуме на 14 Å у равним и оријентисаним препаратима а након третмана етил гликолом се померају на 15-16 Å указују на присуство интерстратификованих компоненти бубрења и небубреће компоненте у слоју мешовите глине, или глине или као интерстратификовани смектит-хлорит или смектит-вермикулит. Додатни пикови на 28-30 Å у оријентисаним узорцима и пикови на 32-33 Å у узорцима третираним етил-гликолом указују на интерстратификовану структуру слоја мешовите глине. Присуство пикова слабог интензитета на 14 Å, као и на 7 Å у узорцима третираним етил-гликолом додатно указује на присуство мале количине хлорита/вермикулита. Ово је примећено у узорцима IBM-1/3, IBM-1/7 и IBM-1/8.

У узорцима IBM-1/2 и IBM-1/4 јављају се пикови са максимумом у опсегу 14,8-12,7 Å како у равним тако и у оријентисаним узорцима. У узорку IBM-1/2 третираном етил – гликолом овај пик се помера у опсегу 15-17 Å, а у узорку IBM-1/4 у опсегу 15-17 Å. Присуство овог пика у области од 15-13 Å у нетретираним узорцима указује на присуство интерстратификованог илита/смектита или илита/вермикулита. Ово је у складу са померањем овог пика ка 15-17 Å у узорку IBM-1/2EG. Померање комплексног пика (тј. 15-13 Å регион) у равном узорку IBM-1/4 ка 17,3 Å пре указује на смектит са малом количином илита. Код узорака третираних етилен гликолом, поред експанзије рефлексије смектита (001) на 17 Å, примећена је додатна рефлексија (002) на 8,5 Å која је одсутна у узорцима оријентисаним на ваздуху. Недостатак рефлексија вишег интегралног реда у узорцима IBM-1/2 и IBM-1/4 шејлова додатно сугерише насумичну мешану структуру глине. Ипак, присуство непромењене рефлексије слабог интензитета на 10 Å у оба узорка засићена гликолом додатно указује на присуство мале количине илита. Рефлексија веома ниског интензитета на 7 Å као и слаб пик на 14 Å у региону од

17-15 Å јака рефлексија у узорцима засићеним гликолом указује на малу количину хлорита.

Од фелдспата идентификован је плагиоклас, који је присутан у малим количинама. Најинтезивнији пик је у региону 3,21-3,18 Å. Ово је констатовано у узорцима IBM-1/2, IBM-1/3, IBM-1/7, IBM-1/27, у нешто вишем садржају у узорцима IBM-1/4 и IBM-1/8.

Мала количина пирита је идентификована на основу два најинтезивнија пика на 2,71 и 1,63 Å у IBM-1/4 и једва примећена у IBM-1/27.

Низак интензитет и широк пик дифракције на 9-8,9 и 9,45 Å вероватно се приписују зеолитима добијеним из девитрификованог вулканског стакла у шејловима. Пикови од 9-8,9 Å уочени у IBM-1/8 најбоље се поклапају са (020) рефлексијом Na-клиноптилолита (8,95 Å) или Са-хејландита (8,96 Å) који су због уобичајеног табличастог облика после (010) интензивирани у оријентисаним узорцима као што је уочено.

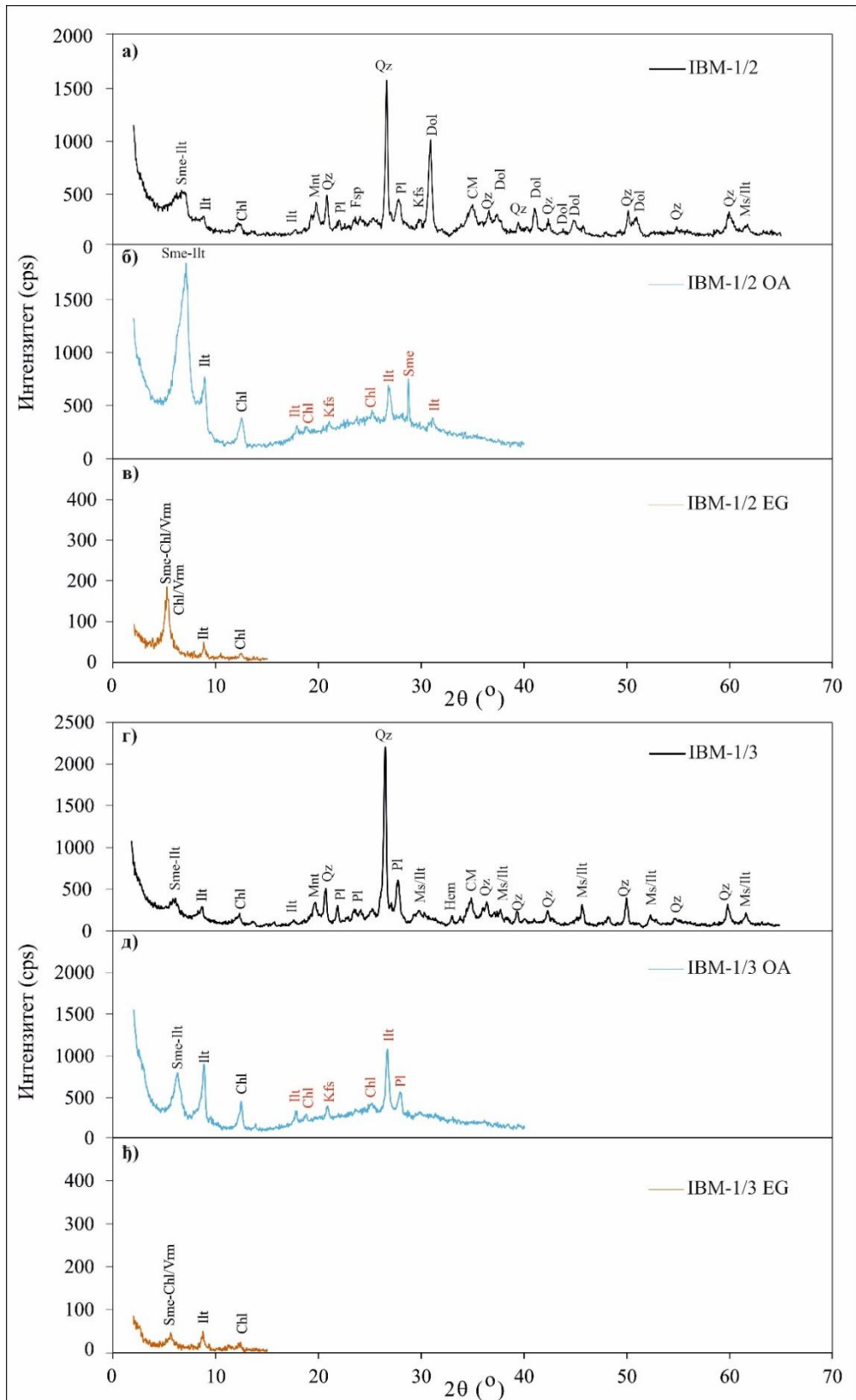
Табела 6.10. Минерални састав шејлова утврђен на основу XRD анализе

| Ознака узорка | Qz | Chl | Ms/ Ill | INT Sme-Ill | INT Sme-Chl/Vrm | Dol | Ank | Py | Pl | Cpt/Hul |
|---------------|----|-----|---------|-------------|-----------------|-----|-----|----|----|---------|
| IBM-1/2       | 1  |     | 3       |             |                 | 2   | 3   |    | 3  |         |
| IBM-1/2 OA    |    |     | 3       |             |                 | 3   |     |    |    |         |
| IBM-1/2 EG    |    | 3   | 3       | 3           |                 |     |     |    |    |         |
| IBM-1/3       | 1  |     | 3       |             |                 |     |     |    | 3  |         |
| IBM-1/3 OA    |    |     | 3       |             |                 |     |     |    |    |         |
| IBM-1/3 EG    |    | 3   | 3       |             | 3               |     |     |    |    |         |
| IBM-1/4       | 1  |     | 3       |             |                 |     |     | 3  | 2  |         |
| IBM-1/4 OA    |    |     | 3       |             |                 |     |     |    |    |         |
| IBM-1/4 EG    |    | 3   | 3       | 3           |                 |     |     |    |    |         |
| IBM-1/7       | 1  |     | 3       |             |                 |     |     |    | 3  |         |
| IBM-1/7 OA    |    |     | 3       |             |                 |     |     |    |    |         |
| IBM-1/7 EG    |    | 3   | 3       |             | 3               |     |     |    |    |         |
| IBM-1/8       | 1  |     | 3       |             |                 |     |     |    | 2  |         |
| IBM-1/8 OA    |    |     | 3       |             |                 |     |     |    |    | 3       |
| IBM-1/8 EG    |    | 3   | 3       |             | 3               |     |     |    |    |         |
| IBM-1/27      | 1  |     | 3       |             |                 |     |     | 3  | 3  |         |
| IBM-1/27 OA   |    | 3   | 3       |             |                 |     |     |    |    |         |

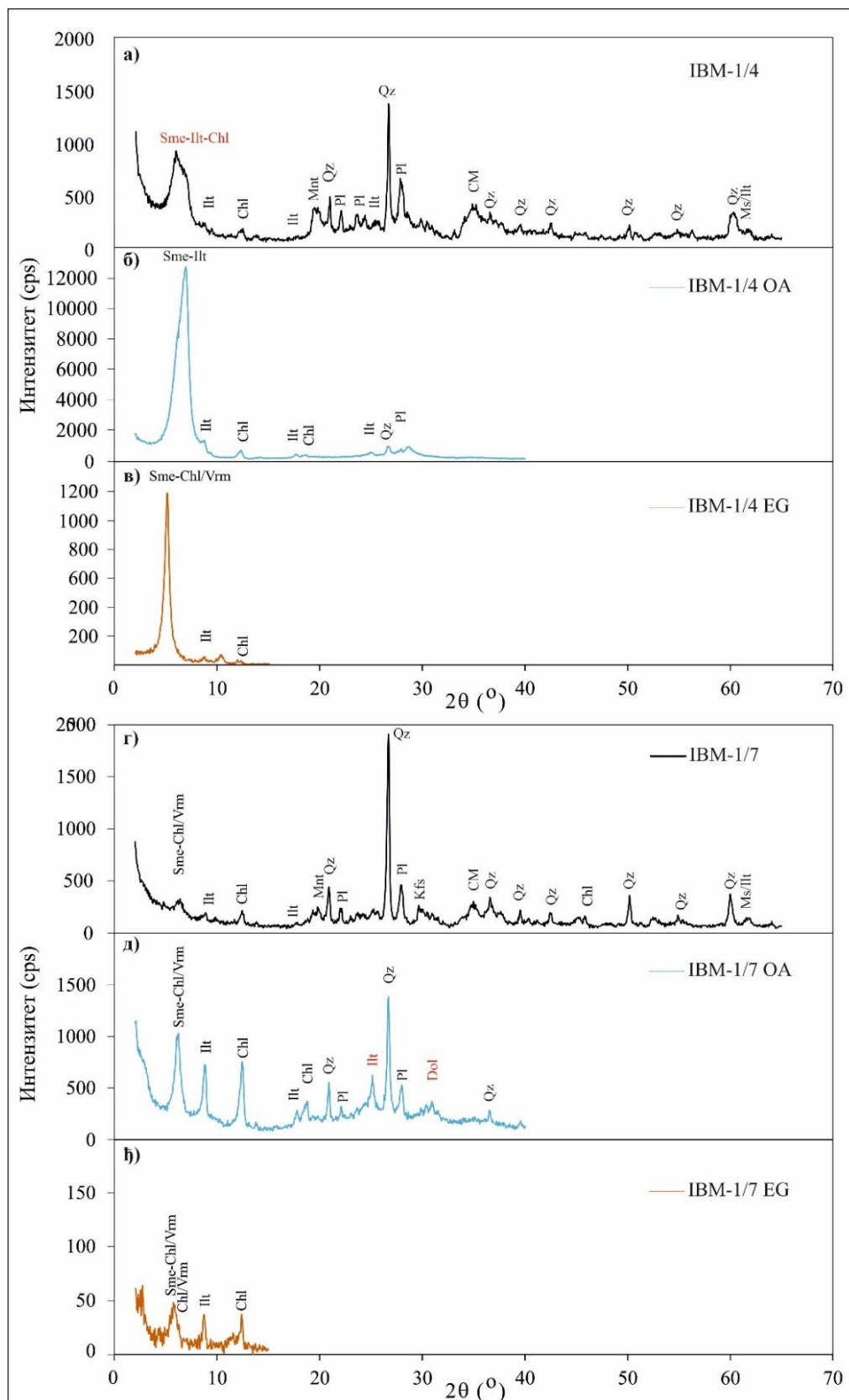
Скраћенице: Qz – кварц; Ill - илит; Mnt - монтморијонит; Kln – каолинит; Chl – хлорит; Ms/ Ill – мусковит/илит; INT Sme-Ill – интерстратификован смектит-илит; INT Sme-Chl/Vrm – интерстратификован смектит-хлорит/вермикулит; Pl – плагиоклас; Cal - калцит; Dol – доломит; Ank – анкерит; Py - пирит; Gr – гипс; Szo/Kie - сомолнокит/кизерит; Cpt/Hul – клиноптилолит/хејландит; Anl – аналцим.

Легенда: 1 - најзаступљенији, 2 – средње заступљен, 3 – мало заступљен.

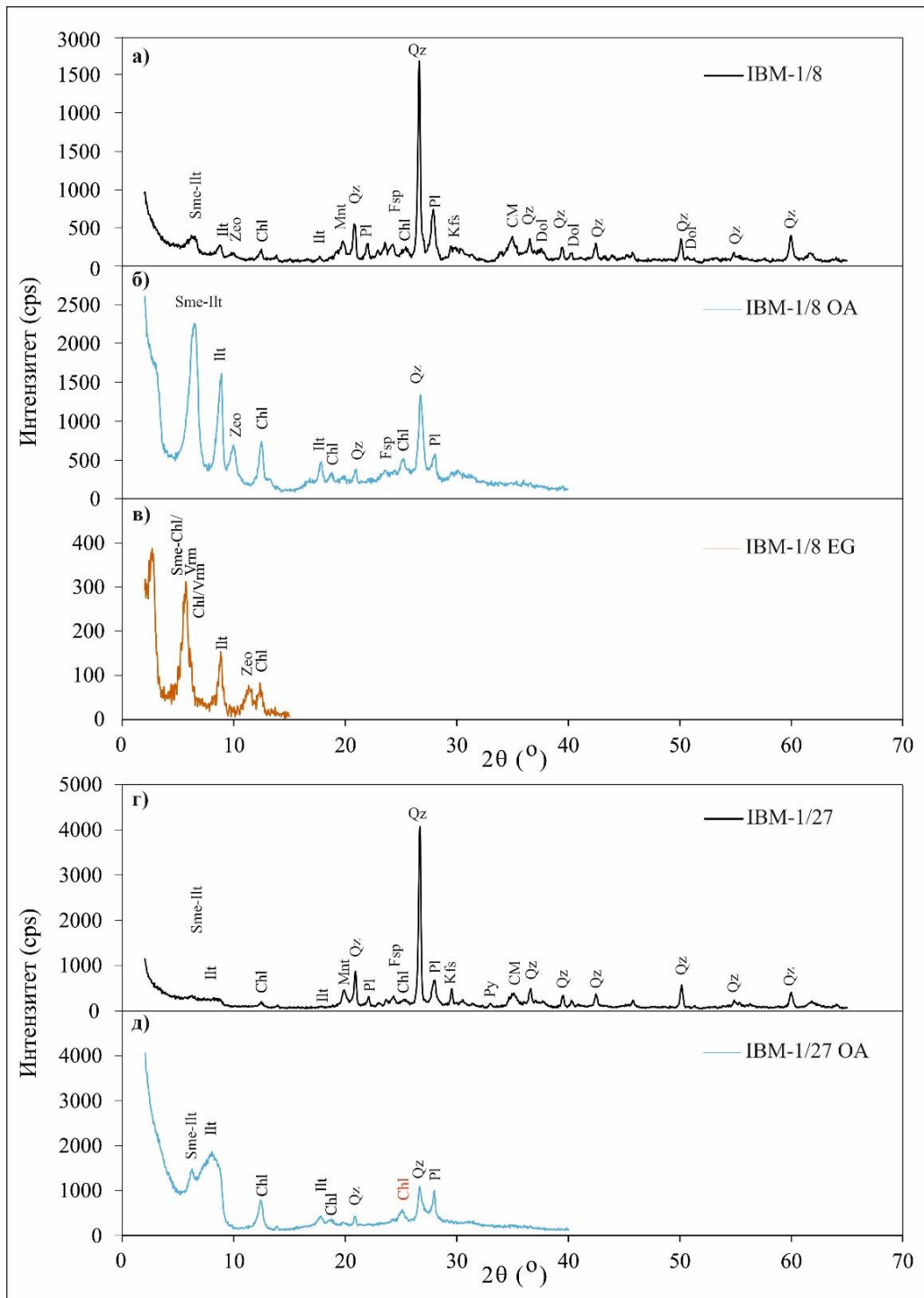
OA - нетретирани оријентисани узорак ; EG - узорак засићен гликолом.



Слика 6.11. XRD спектри узорака IBM-1/2 и IBM-1/3 из лежишта Пискања; равни узорак (а, г), нетретирани оријентисани узорак (ОА; б, д), узорак засићен гликолом (ЕГ; в, ж).  
 Легенда: Qz – кварц; Ill – илит; Mnt - монтморијонит; Chl – хлорит; Sme-Ill – интерстратификовани смектит-илит; Sme-Chl/Vrm – интерстратификован смектит-хлорит/вермикулит; Pl – плагиоклас; Dol – доломит



Слика 6.12. XRD спектри узорка IBM-1/4 и IBM-1/7 из лежишта Пискања; ровни узорак (а, г), нетретирани оријентисани узорак (ОА; б, д), узорак засићен гликолом (EG; в, ж).  
 Легенда: Qz – кварц; Ill – илит; Mnt – монтморијонит; Chl – хлорит; Sme-Ill – интерстратификовани смектит-илит; Sme-Chl/Vrm – интерстратификован смектит-хлорит/вермикулит; Pl – плагиоклас; Dol – доломит



Слика 6.13. XRD спектри узорака IBM-1/8 и IBM-1/27 из лежишта Пискања; ровни узорак (а, г), нетретирани оријентисани узорак (ОА; б, д), узорак засићен гликолом (ЕГ; в, ђ).

Легенда: Qz – кварц; Ilt – илит; Mnt - монтморијонит; Chl – хлорит; Sme-Ilt – интерстратификовани смектит-илит; Sme-Chl/Vrm – интерстратификован смектит-хлорит/вермикулит; Pl – плагиоклас; Dol – доломит

## 6.2.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)

### 6.2.2.1. FTIR угљева

Добијени спектри узорака угљева показују присуство органских и минералних компоненти (слика 6.14, табела П1.1 – Прилог 1). Идентификација компонената заснована на карактеристичним вибрацијама трака које дају информације о функционалним групама у инфрацрвеној области од  $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  приказане су на десној страни слике 6.14, док су хидроксилна  $\text{OH}^-$  група и алифатичне органске компоненте у опсегу  $2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  приказане на левој страни исте слике.

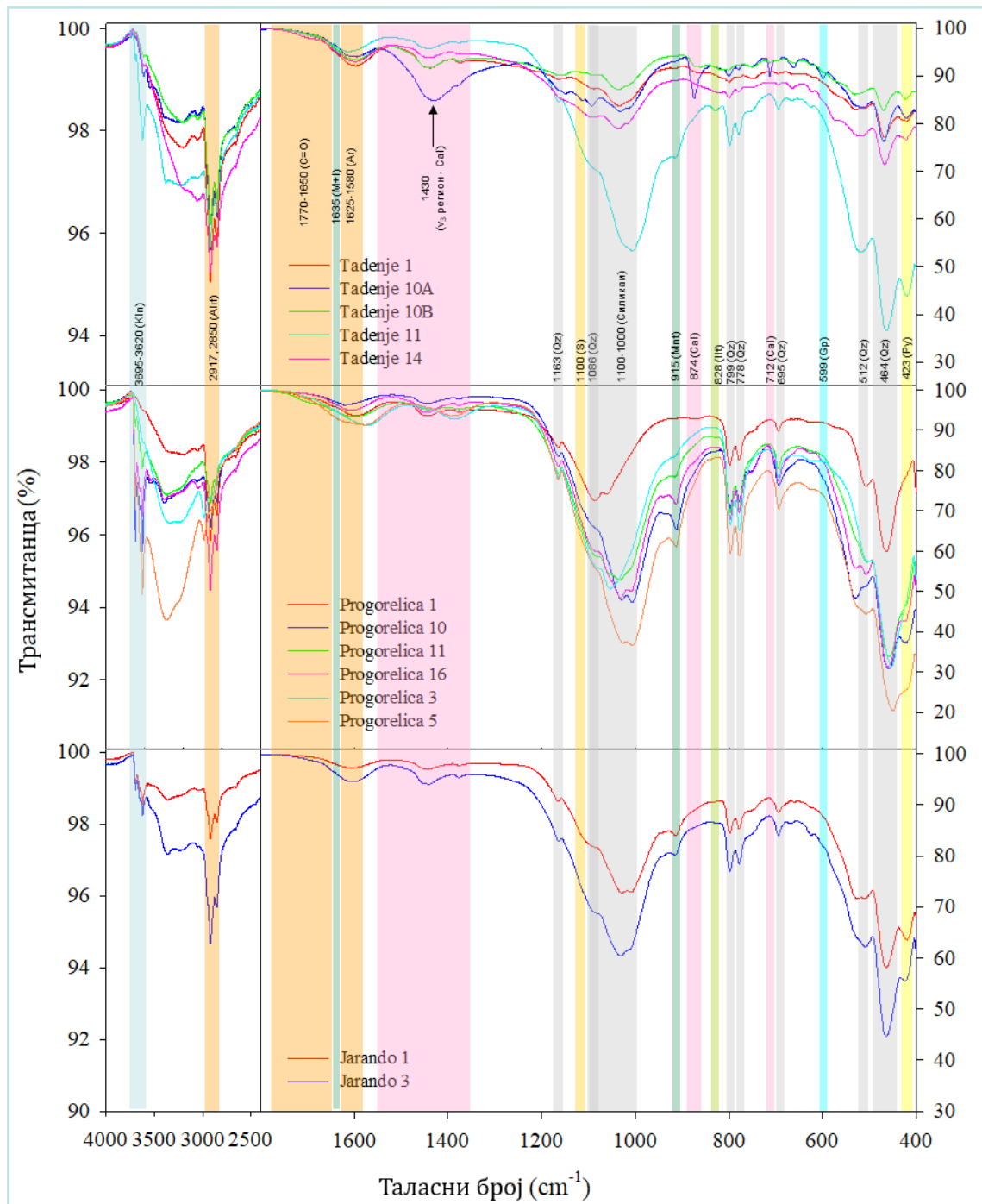
#### 6.2.2.1.1. Минералне (неорганске) компоненте

Јака трака у опсегу од  $1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  приписује се  $\text{Si-O-Si}$  вибрацијама истезања што указује на присуство силиката. За неорганску компоненту, најинтензивнија трака на око  $464$ , праћена тракама на око  $1163$ ,  $1086$ ,  $799$ ,  $778$  и  $695\text{ cm}^{-1}$  се приписује се кварцу. У свим узорцима из сва три лежишта кварц је најдоминантнија минерална (неорганска) компонента. Симетрична вибрација савијања на траци  $695\text{ cm}^{-1}$  односи се на октаедарску симетрију што је дијагностички индикатор кристалинитета кварца који је одсутан у аморфној фази силиције (Hlavay *et al.*, 1978). Ово указује да је кварц у узорцима из лежишта Прогорелица и Јарандо високог степена кристалинитета, док остали узорци из лежишта Тадење показују нешто нижи степен, осим узорка Tadenje 11.

Глиновиту компоненту карактеришу истезање и вибрације траке унутрашње површи  $\text{OH}$  група у области од  $3700$  до  $3600\text{ cm}^{-1}$  (Müller *et al.*, 2014). Најинтензивније траке  $3695$  и  $3621\text{ cm}^{-1}$  унутар  $\text{OH}$  региона уочене су у узорцима из Прогорелице, осим узорака Progozelica 1 и Progozelica 3 и указује на недостатак глиновите компоненте у њима. У узорцима из лежишта Тадење, тачније у Tadenju 11 је јасно уочена слаба трака у  $\text{OH}$  региону, а једва приметна у осталим узорцима што указује на мању количину глине. Слабе траке уочене у овом региону указују на присуство глиновите компоненте у оба узорка из лежишта Јарандо. Унутар серпентин-каолинске групе, искључујући  $\text{Mg}$ -серпентит, присуство уске и јаке траке близу  $3700\text{--}3697\text{ cm}^{-1}$  приписује се унутар-фазном режиму истезања  $\text{OH}$  група и указује на присуство пикова каолинита у узорку (Balap *et al.*, 2005; Srodon, 2013). Траке на око  $3650$  и  $3620\text{ cm}^{-1}$  су додељене ванфазним режимима истезања  $\text{OH}$  група (Balap *et al.*, 2005), због чега се оштра трака на  $3695\text{ cm}^{-1}$ , као и  $3648$  и  $3621\text{ cm}^{-1}$  приписује каолиниту који је уочен у узорцима Progozelica 10, Progozelica 11, Progozelica 16, оба узорка из лежишта Јарандо, узорку Progozelica 5, као веома слаба у узорку Progozelici 3. Осим узорка Tadenju 11, остали узорци из Тадења могу садржати мању количину каолинита.

Широка трака од  $3630\text{ cm}^{-1}$  указује на вибрације истезања  $\text{OH}$  групе у илиту (Srodon, 2013; Müller *et al.*, 2014). Ова трака није јасно уочена у испитиваним узорцима због делимичног преклапања интензивним траком каолинита на  $3621\text{ cm}^{-1}$ . Посебну карактеристику у области  $1620\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$  карактерише широка трака  $1579\text{--}1571\text{ cm}^{-1}$  која је уочена само у узорцима Progozelica 3 и Progozelica 5, док је широка трака  $1620\text{--}1596\text{ cm}^{-1}$  у свим осталим узорцима из Прогорелице и узорку Progozelica 5. Ово последње се поклапа са вибрацијом савијања  $\text{OH}$  групе од око  $1635\text{ cm}^{-1}$  у илиту и монтморијониту, као и регионима ароматичних и  $\text{C=O}$  група. Међутим, додатна вибрација на  $828\text{ cm}^{-1}$  је вибрација савијања која се приписује  $\text{Al-OH-Mg}$  вибрацији у октаедарском листу, дискриминаторном за илит (Müller *et al.*, 2014), а уочена је само као слаба трака у узорку Tadenje 11. Опсег близу  $915\text{ cm}^{-1}$  приписује се  $\text{Al-OH-Al}$  вибрацијама савијања у диоктаедарском смектиту (Srasra *et al.*, 1994; Müller *et al.*, 2014). Ова слаба трака уочена

је у узорцима Tadenje 11, Progorelica 5, Progorelica 10, Progorelica 11, Progorelica 16, Jarando 1 и Jarando 3 (слика 6.21б) што указује на присуство монтморијонита.

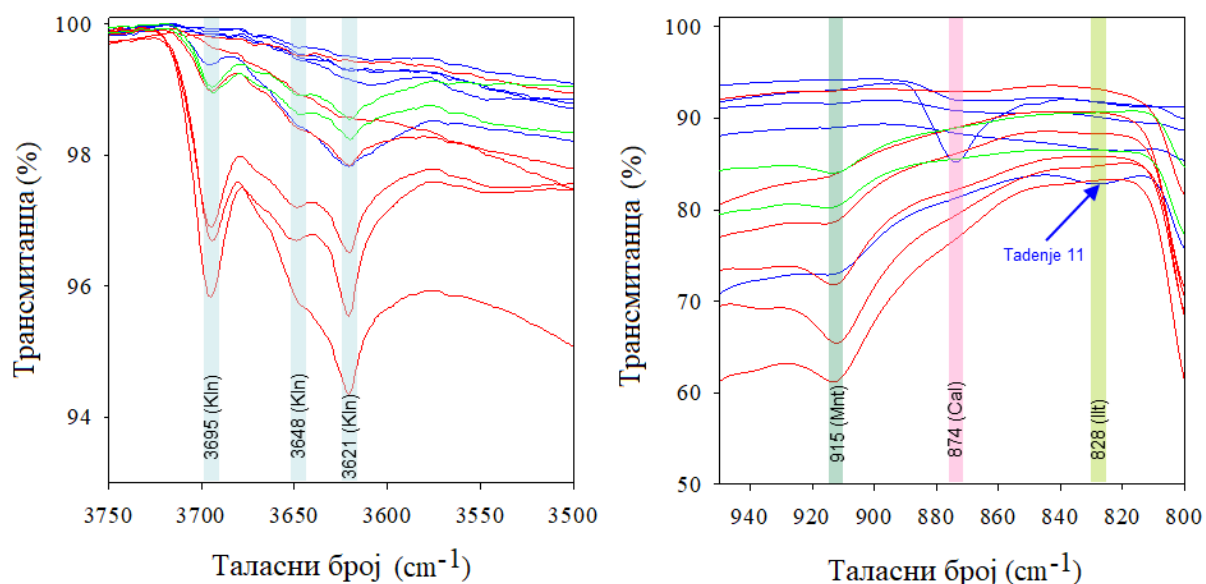


Слика 6.14. FTIR спектри узорака угља лежишта Јарандо, Тадење и Прогорелица. ОН-регион и регион алифатичних једињења (2800-3800  $\text{cm}^{-1}$ ) приказан је на левој страни, а инфрацрвена област (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) је приказана на десној страни.

Легенда: Qz – кварц, Kln – каолинит, Mnt – монтморијонит, Cal – калцит, Ilт – илит, S – сулфати, Py – пирит, Gr – гипс, Alif – алифатична једињења, Ar – ароматична једињења, C=O – регион функционалних група са кисеоником

Вибрације карактеристичне за каолинит налазе се у регионима на 3750-3500, 3965, 3948 и 3921  $\text{cm}^{-1}$  (слика 6.15а). Регион на 950-800  $\text{cm}^{-1}$  показује слабу траку на 915  $\text{cm}^{-1}$

(слика 6.15б) карактеристичну за монтморијонит уочен у узорцима лежишта Прогорелица и Јарандо, али не и у узорцима лежишта Тадење осим у узорку Таденје 11. Вибрације на  $874\text{ cm}^{-1}$  карактеристична је за калцит уочена је у неким узорцима из Тадења, а веома танка трака на  $828\text{ cm}^{-1}$  карактеристична за илит уочена је само у узорку Таденје 11.



Слика 6.15. FTIR спектри минерала глина - каолинита (а) и монтморијонита и илита (б) у лежишту Јарандо (зелена линија), Тадење (плава линија) и Прогорелица (црвена линија).  
 Легенда: Kln – каолинит, Mnt – монтморијонит, Cal – калцит, Ill – илит

Вибрације на  $1795$ ,  $1430$ ,  $874$  и  $712\text{ cm}^{-1}$  (слика 6.14) се приписују калциту. Широки опсег у области  $1550\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  приписује се  $\nu_3$  антисиметричној карбонатној вибрацији истезања. Карбонатни знак савијања у равни  $\nu_4$  се користи за разликовање присуства калцита ( $712\text{ cm}^{-1}$ ) и доломита ( $729\text{ cm}^{-1}$ ) у узорцима (Chester, Elderfield, 1967; Luzinova *et al.*, 2011). Само вибрације на  $712\text{ cm}^{-1}$  карактеристичне за дијагностиковање калцита су примећене у  $\nu_4$  региону. Широка трака у  $\nu_3$  региону не дискриминише директно карбонатне минерале (Luzinova *et al.*, 2011) и трака на  $874\text{ cm}^{-1}$  може се посматрати као дијагностичка за калцит. Тако је вибрација од  $874\text{ cm}^{-1}$  уочена као средње слаба трака у узорку Таденје 10А и као веома слаба трака у узорку Таденје 10В и једва приметна у узорку Таденје 1. Једва приметна трака на  $1795\text{ cm}^{-1}$  је додељена збиру  $\nu_1+\nu_4$  - карбонатни вибрациони модови и примећује се само у узорку Таденје 10А. Узорци из лежишта Прогорелица и Јарандо не показују јасно присуство калцита.

Вибрација у опсегу  $423\text{--}419\text{ cm}^{-1}$  одговара пириту, као и на  $422\text{ cm}^{-1}$  која је описана као типична за пирит (Dunn *et al.*, 1992). Ова трака је у свим испитиваним узорцима уочена као средња до слаба трака, осим у узорцима Progorelica 1, Progorelica 3 и Progorelica 11 где је уочен као једва истакнут пик.

Јаки интензитети кварца где су присутни у вишим концентрацијама прикривају присуство других фаза чија се фреквенција опсега поклапа са тракама кварца. То је случај са регионом од око  $1170\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  који је примећен као јак у сулфатима (Lane, 2007). Присуство сулфата је примећено само на  $1149$ ,  $1113$ ,  $1093\text{ cm}^{-1}$  у узорку Таденје 10А,

сиромашним кварцом и једва приметно на опсегу 1113 и 1090  $\text{cm}^{-1}$  у Tadenju 10B. Веома слаб појас на око 599  $\text{cm}^{-1}$  приписује се вибрацијама савијања  $\text{SO}_4^{2-}$ ; спектри другог диференцијала откривају ову траку на 602  $\text{cm}^{-1}$  што указује на присуство гипса. Због веома слабих интензитета ових, као и низа минерала који садрже сулфате, који имају сличне фреквенције опсега у том региону, даља идентификација минерала није могућа.

#### 6.2.2.1.2. Органске компоненте

FTIR спектри проучаваних узорка угља показују слабе траке органских функционалних група које су нејасне услед делимичног преклапања са силикатима (слика 6.14). Присуство органских компоненти угља је доминантно примећено у алифатичним и ароматичним регионима. Алифатичке компоненте могу се видети у опсегу од 3000-2700  $\text{cm}^{-1}$  као оштре, јаке, различите вибрације на око 2917 и 2850  $\text{cm}^{-1}$  које се односе на асиметричне вибрације истезања и симетричне вибрације истезања –  $\text{CH}_2$  групе, респективно (Ibarra *et al.*, 1996; Yin *et al.*, 2019). Међутим, ароматични регион на око 1625-1580  $\text{cm}^{-1}$  и регион функционалних група са кисеоником око 1770-1650  $\text{cm}^{-1}$  (карбоксилном (1575  $\text{cm}^{-1}$ ) и карбонилном (хинон, 1650  $\text{cm}^{-1}$ ; алдехид/кетон, 1710  $\text{cm}^{-1}$  и естар, 1770  $\text{cm}^{-1}$ ) групом нису добро одређени због преклапање са подручјем ОН савијања карактеристичним за смектитско-илитске глине, посебно за узорке из Прогорелице. Преклапање органских и минералних компоненти је решено коришћењем FTIR спектра другог диференцијала (слика 6.16) која је открила додатне траке које се не могу уочити у FTIR спектрима.

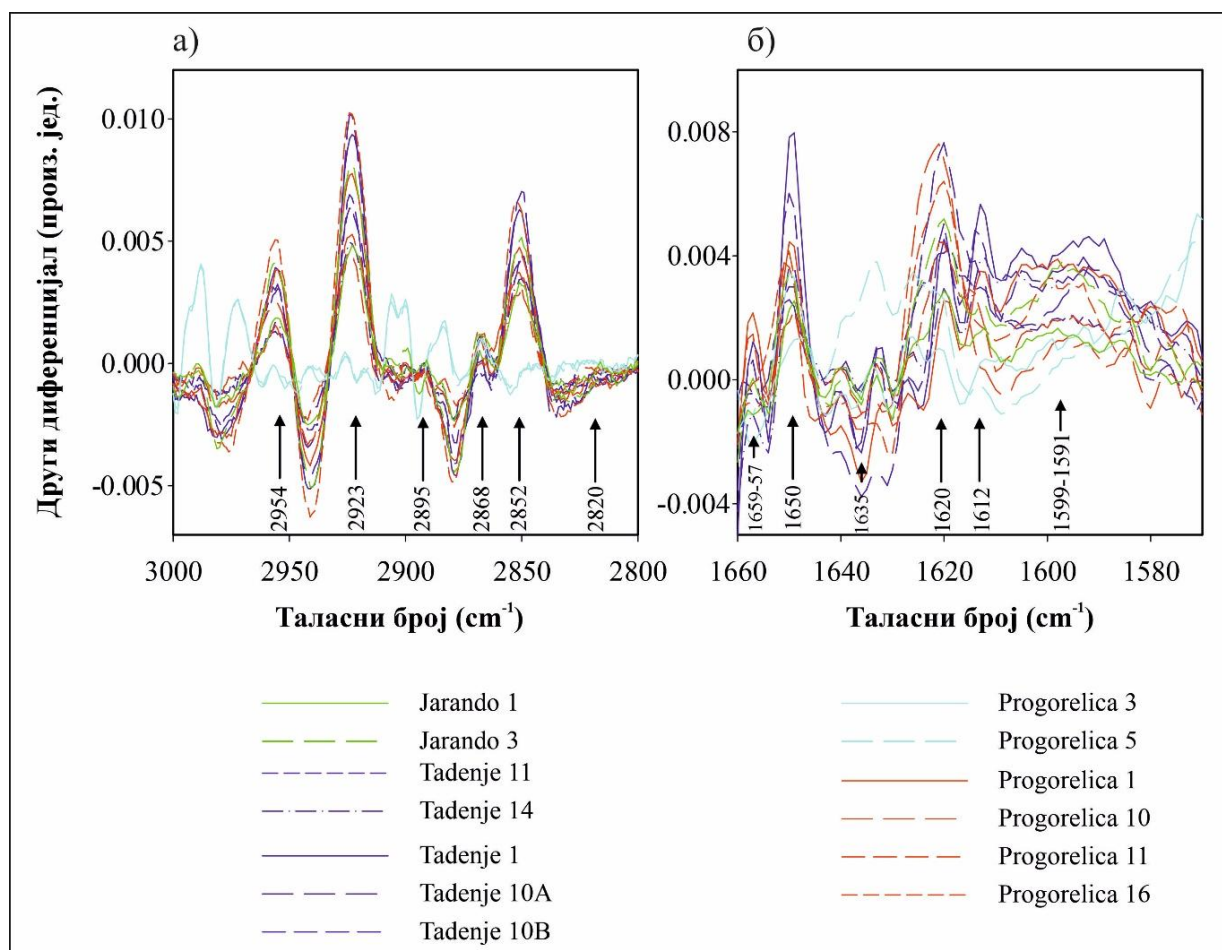
#### Алифатичне компоненте

Спектри другог диференцијала такође откривају две траке на 2923 и 2852  $\text{cm}^{-1}$  у алифатичном региону које се добро поклапају са онима у FTIR спектрима (слика 6.16а) Интензивније траке у алифатичном региону примећене су у узорцима Тадења, Прогорелица и Јарандо, али су веома слабе у оба узорка Прогорелица у повлатном – првом слоју што указује на ниске алифатичне органске компоненте или високу органску фракцију у њима. Прогресивна карбонификација (сазревање) угљева може довести до сложенијих алифатичних структура и већег доприноса метил група које се могу појавити у додатним тракама на 2954  $\text{cm}^{-1}$  (асиметрично  $-\text{CH}_3$  истезање), 2895  $\text{cm}^{-1}$  (метин  $\text{C}-\text{H}$  истезање) и 2870  $\text{cm}^{-1}$  (симетрично  $-\text{CH}_3$  истезање; Ibarra *et al.*, 1996). Трака од 2955  $\text{cm}^{-1}$  уочена је у свим узорцима осим у оба узорка из Прогорелице 3 и Прогорелица 5, док се вибрација од 2870  $\text{cm}^{-1}$  јавља као веома слаба трака (слика 6.16а). Веома слаб пик на 2820  $\text{cm}^{-1}$  је такође уочен у спектрима другог диференцијала чија је расподела остала непозната (Ibarra *et al.*, 1996).

#### Ароматичне компоненте

У ароматичном региону (1625-1580  $\text{cm}^{-1}$ ) и региону функционалних група са кисеоником (1770-1650  $\text{cm}^{-1}$ ) констатованим у FTIR (слика 6.14) и спектрима другог диференцијала (слика 6.16б), најистакнутије траке на 1620  $\text{cm}^{-1}$  и 1650  $\text{cm}^{-1}$  уочене су у свим испитиваним узорцима. Оне се приписују вибрацијама ароматичног прстена и карбонилне функционалне групе, респективно (Ibarra *et al.*, 1996; Craddock *et al.*, 2015). Трака средњег интензитета на 1612  $\text{cm}^{-1}$  уочена је у узорцима из Тадења и само у узорцима Progorolica 1 и Jarando 1, приписује се истезању ароматичног прстена (Craddock *et al.*, 2015). Ово је уочено код угља веће зрелости који има рефлексију витринита од 0,83 %Rr. Слаба трака на око 1635  $\text{cm}^{-1}$ , настала преклапањем илит/смектит и ароматичних  $\text{C}=\text{C}$  вибрација, уочена је у угљу из лежишта Прогорелица (осим у узорку Progorolici 1), узорку Tadenju 11 и узорцима из лежишта Јарандо. Обзиром да је у овим узорцима

констатовано присуство илита/сметита на основу XRD-a, вероватно је да глине имају веће учешће. Спектри другог диференцијала укажују на траку од  $1659\text{ cm}^{-1}$  која се приписује апсорпцији везе C=O (Li *et al.*, 2015). Од осталих функционалних група које садрже кисеоник у функцији ранга угља, слаба трака на око  $1705\text{ cm}^{-1}$  приписана растежањем карбонилних/карбоксилних група (C=O) је најистакнутија у Progorelici 11 (са најnižом рефлексијом), једва изражена у узорцима Progorelica 1 и Tadenje 14, а скоро да је и нема у другим узорцима. Најинтензивнија у FTIR-у и широка трака у спектрима другог диференцијала  $1599\text{--}1591\text{ cm}^{-1}$ , у просеку  $1595\text{ cm}^{-1}$ , приписује се ароматичној вибрацији истежања C=C прстена (тј. лигнину). Уочена је у свим испитиваним узорцима осим у узорцима Progorelici 3 и Progorelici 5 због ниског садржаја органске супстанце (слике 6.14, 6.166). Веома слаба трака на  $1375\text{ cm}^{-1}$  уочена код свих узорака је израженија у Progorelica 3 и Progorelica 5 у поређењу са осталим узорцима. Ова трака се приписује метил симетричним вибрацијама савијања у терцијарним бутил групама које су израженије код угљева нижег ранга (Balachandran, 2014). Комплексна трака ( $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ) приписана деформацији C-H у ароматичним структурама (Ibarrá *et al.*, 1996) је скоро потпуно прекривена јаким тракама на око  $870\text{ cm}^{-1}$  које представљају калцит, као и  $798\text{ cm}^{-1}$  и  $777\text{ cm}^{-1}$  које представљају кварц.



Слика 6.16. FTIR спектри другог диференцијала а) регион алифатичних компоненти ( $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ) и б) регион ароматичних компоненти ( $1625\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ ) и региона функционалних група са кисеоником ( $1770\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ )

### 6.2.2.2. FTIR шејлова

FTIR спектри шејлова из лежишта бората Пискања приказани су на слици 6.17. Најинтензивнији пик налази се у опсегу  $1010\text{--}980\text{ cm}^{-1}$  и припада Si–O–Si вибрацијама истезања што указује на присуство силиката. Најинтензивнија трака на око  $464\text{ cm}^{-1}$  праћена тракама на око  $1163$ , једва приметном слабом траком на  $1083$ , дублетима на  $799$  и  $778$  и слабом траком на  $695\text{ cm}^{-1}$  приписују се кварцу.

Од карбоната, доломит је идентификован на основу присуства две различите траке на  $878$  и  $728\text{ cm}^{-1}$  које се приписују вибрацији савијања  $\nu_2(\text{CO}_3)$  ван равни и  $\nu_4(\text{CO}_3)$  савијању траке у равни, респективно (Herzberg, 1945; Reig *et al.*, 2002). Широка трака у региону  $1550\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  приписана је  $\nu_3$  антисиметричној карбонатној вибрацији (Chester, Elderfield, 1967). Доломит је идентификован у IBM - 1/1, IBM - 1/2, IBM-1/6 и као споредни минерал у узорцима IBM-1/3, IBM-1/27, IBM-1/29.

Унутар ОН-група минерала глина, уочавају се три траке на  $3620\text{--}3626$ ,  $3575\text{--}3555$  и  $3420\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ . Трака на  $3620\text{--}3626\text{ cm}^{-1}$  је присутна код свих узорака осим као слабији пик у IBM-1/3 и IBM-1/8. Трака на  $3575\text{--}3555\text{ cm}^{-1}$  је констатована у свим шејловима осим у IBM – 1/4. Трака на  $3420\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  уочена је у свим шејловима.

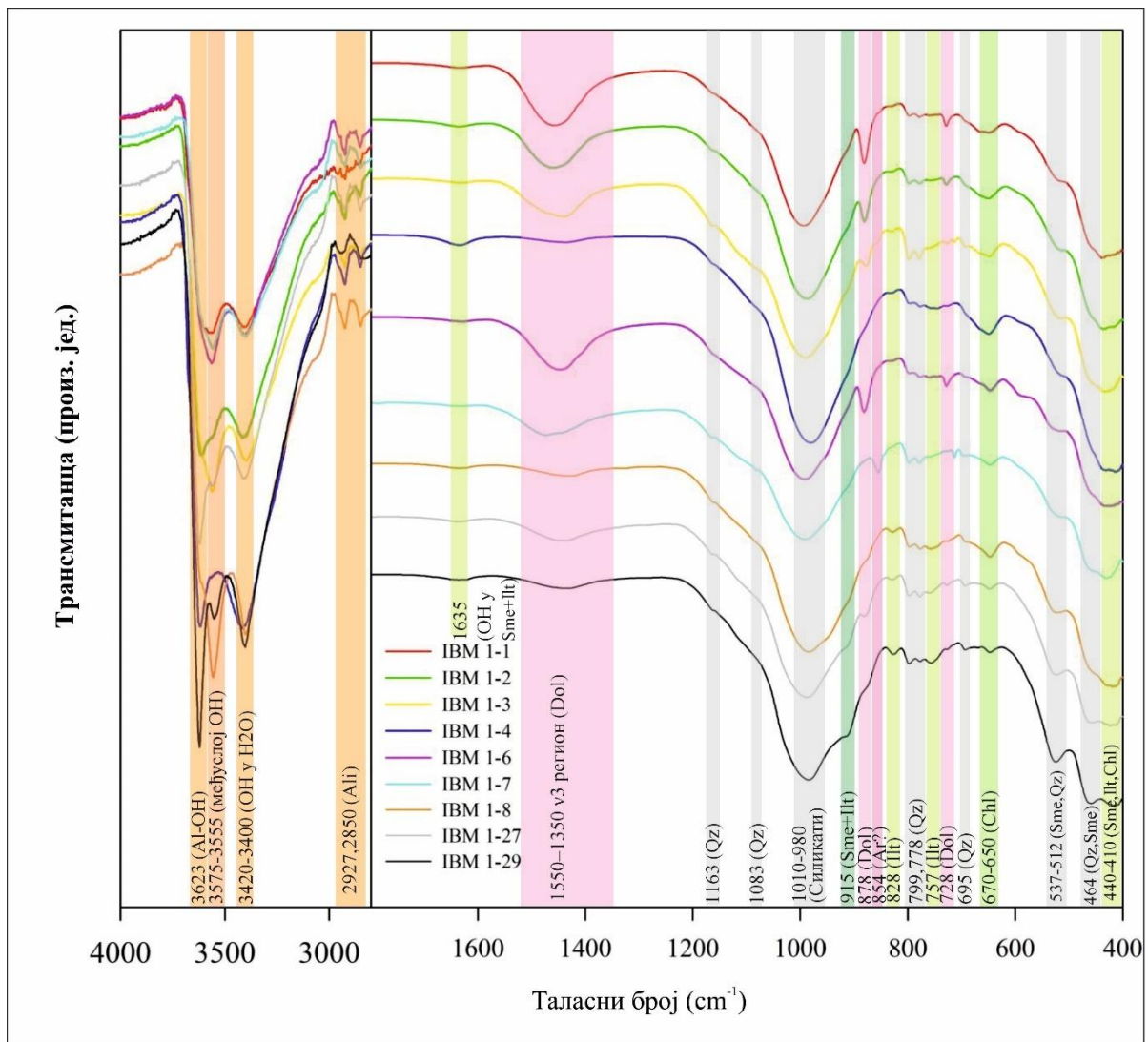
Недостатак траке од  $3695\text{ cm}^{-1}$  и других вибрација  $>3620\text{ cm}^{-1}$  у свим узорцима указује на одсуство каолинита и других минерала из групе каолинитских глина. Недостатак других трака на вишој фреквенцији од  $3620\text{ cm}^{-1}$  такође указује на одсуство триоктаедарских смектита као и минерала серпентинске групе. Недостатак карактеристичног пика на  $3659\text{ cm}^{-1}$  и  $3620\text{ cm}^{-1}$ , као и на  $933\text{ cm}^{-1}$  ОН траке савијања типичне за мусковит, указује на његово одсуство у свим шејловима. Недостатак широке ОН траке на  $3607\text{ cm}^{-1}$  истезања и пика близу  $3676\text{ cm}^{-1}$  који су изведени из групе  $\text{Mg}_3\text{OH}$ , обе типичне за вермикулит указује на његово одсуство у свим шејловима.

Апсорпциона трака близу  $3620\text{ cm}^{-1}$  приписује се вибрацијама унутрашњих хидроксилних група, које леже између тетраедарског и октаедарског слоја (Madejová, 2003; Balan *et al.*, 2005). FTIR спектри диоктаедарских смектита и илита показују само једну траку у ОН области растезања – монтморијонит на  $3620\text{ cm}^{-1}$ , нонтронит на  $3567\text{ cm}^{-1}$ , илит  $3623\text{ cm}^{-1}$  (Madejová, 2003). Трака  $3620\text{--}3626\text{ cm}^{-1}$  уочена у свим шејловима типична је за смектите (тј. монтморијонит) са великом количином Al у октаедрима и илиту (Madejová, 2003; Srodon, 2013). Бејделит као смектит богат Al показују додатну траку на  $3652\text{ cm}^{-1}$  (Madejová *et al.*, 2017) која је одсутна, чиме се искључује његово присуство у шејловима. Широки појас у региону  $3420\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  приписује се ОН вибрацијама истезања молекула воде у смектитима (Madejová *et al.*, 2017) који је констатован у свим узорцима шејлова. Трака на  $3575\text{--}3555\text{ cm}^{-1}$  је додељена међуслојним окси-хидроксилним групама у хлоритима чији положај зависи од садржаја октаедарског гвожђа (Madejová *et al.*, 2017). Ова трака је примећена у свим узорцима шејлова осим у IBM-1/4 који је у складу са једва приметним пиком на  $14\text{ \AA}$  у узорку засићеном гликолом (слика 2.18в) у поређењу са другим третираним узорцима шејлова. Поред тога, трака на  $3674\text{ cm}^{-1}$ , као једини опсег на вишој фреквенцији од  $3620\text{ cm}^{-1}$ , уочена је као слаб пик у IBM-1/4. Положај ОН траке у области хлорита од  $3610\text{--}3683\text{ cm}^{-1}$  у великој мери зависи од садржаја Fe, односно Fe замењује Mg на октаедарским местима при константном  $^{\text{IV}}\text{Al}$  (Chukanov, Chervonnyi, 2016). Учесталост овог појаса опада са повећањем садржаја Fe од хлорита богатих Mg ( $3683\text{ cm}^{-1}$ ) до оних богатих Fe ( $3610\text{ cm}^{-1}$ ; Chukanov, Chervonnyi, 2016). Трака на  $3620\text{--}3626\text{ cm}^{-1}$  која је такође уобичајена за смекте и илите, захтева значајан садржај Fe у хлоритима у проучаваним узорцима. Изузетак је веома слаб пик на  $3674\text{ cm}^{-1}$  у IBM-1/4 за које се претпоставља да потиче од вибрација растезања  $\text{Mg}_3\text{OH}$  у

триоктаедарском слоју 2:1 у распону од  $3679\text{ cm}^{-1}$  у клинохлору до  $3671\text{ cm}^{-1}$  у варијетету клинохлора богатим Fe (рипидолит) (Madejová *et al.*, 2017) што може указивати на присуство веома мале количине Mg-Fe хлорита. Опсег у региону  $3520\text{--}3586\text{ cm}^{-1}$  одговара ОН групама интермодуларног октаедарског слоја и положај траке се помера ка нижим фреквенцијама услед замене Mg са  $\text{Al/Fe}^{2+}$  (Chukanov, Chervonnyi, 2016; Madejová *et al.*, 2017) који сугеришу да уочена трака од  $3575\text{--}3555\text{ cm}^{-1}$  такође указује на одређену количину супституције Mg са  $\text{Al/Fe}^{2+}$  катјонима.

Трака на  $1635\text{ cm}^{-1}$  приписана ОН савијајућим вибрацијама молекуларне воде у смектитима и илиту је уочена као слаб појас у свим шејловима, међутим, као мало истакнута у IBM-1/4 и IBM-1/4, што указује на већу заступљеност у њима у поређењу са осталим узорцима шејлова. Слаба трака на  $915\text{ cm}^{-1}$ , заклоњена најнеосетљивијом траком силиката, приписана Al–OH–Al вибрацијама савијања ( $\delta(\text{Al}_2\text{OH})$ ) у диоктаедарском смектиту и илиту, примећена је у IBM-1/27 и IBM-1/29, и једва истакнута у другима. Одсуство траке  $847\text{--}843\text{ cm}^{-1}$  Al–OH–Mg вибрације савијања ( $\delta(\text{AlMgOH})$ ) указује на недостатак суштинске супституције октаедарског Al са Mg у смектитима проучаваних шејловаа. Ово се примећује у свим узорцима шејлова осим у IBM-1/7 где се јавља слаб пик на  $843\text{ cm}^{-1}$ . Слаба трака на  $828\text{ cm}^{-1}$  и  $757\text{ cm}^{-1}$  приписана вибрацијама савијања Al–OH–Mg у октаедарском листу и Al–O–Si вибрацијама у равни, респективно, карактеристичне су за илит уочене у свим узорцима шејлова. Интензитет Al–O–Si у равни траке на  $757\text{ cm}^{-1}$  је дијагностички за мусковит и минерале глина сличне мусковиту, односно илиту, док је трака интензивнија у мусковиту него илиту. Тако веома слаба трака на  $757\text{ cm}^{-1}$  додатно потврђује присуство илита у свим шејловима. Широка трака на  $670\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  уочена у свим узорцима шејлова и као најинтензивнија у IBM-1/4 и IBM-1/6 приписује се ОН вибрацијама савијања у слоју 2:1 и у хидроксидним листовима у хлориту (Madejová *et al.*, 2017). Широка трака  $537\text{--}512\text{ cm}^{-1}$  у FTIR спектрима, откривена је као сложена трака у спектрима другог диференцијала који представљају комбинацију вибрације савијања Al–O–Si (октаедарски Al) у глини (смектит) и  $\nu_2(\text{Si–O})$  симетрично савијање у кварцу. Први потврђује висок садржај Al у смектитима. Они су уочени у свим узорцима шејлова. Широка трака на  $464\text{ cm}^{-1}$  је карактеристична за  $\nu_4(\text{Si–O})$  асиметрично савијање у кварцу и савијање Si–O–Si у смектитима и илиту. У најнижем фреквентном подручју, широки опсег у области  $440\text{--}410\text{ cm}^{-1}$  настаје услед Si–O–Si вибрација савијања у смектитима, илиту и хлориту.

Пирит, који је идентификован применом XRD-а, у неким узорцима показује траку ниске фреквенције на око  $418\text{ cm}^{-1}$  која је заклоњена јачим тракама других филосиликата. Трака на  $854\text{ cm}^{-1}$  је јасно примећена само у IBM-1/7, исто толико слабији у IBM-1/3, једва приметан у IBM-1/1 и IBM-1/6 док се код других узорака не примећује. Порекло ове траке није јасно и може одговарати вибрацији савијања од  $854\text{ cm}^{-1}$   $\nu_2(\text{CO}_3)$  ван равни која се јавља као најјача трака арагонита (Chakrabarty, Mahapatra, 1999). Веома слабе траке на око  $2920$  и  $2853\text{ cm}^{-1}$  уочене у свим узорцима шејлова који припадају  $-\text{CH}_2$  асиметричној и симетричној алифатичној компоненти растезања указују на присуство мале количине органске материје.



Слика 6.17. FTIR спектри узорака шејлова из лежишта бората Пискања. ОН-регион и регион алифатичних једињења (2800-3800  $\text{cm}^{-1}$ ) приказан је на левој страни, а инфрацрвена област (1800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) је приказана на десној страни;

Легенда: Qz – кварц; Sme – смектит; Ilt – илит; Chl – хлорит; Dol – доломит, Ali – алифатична једињења, Ar – ароматична једињења

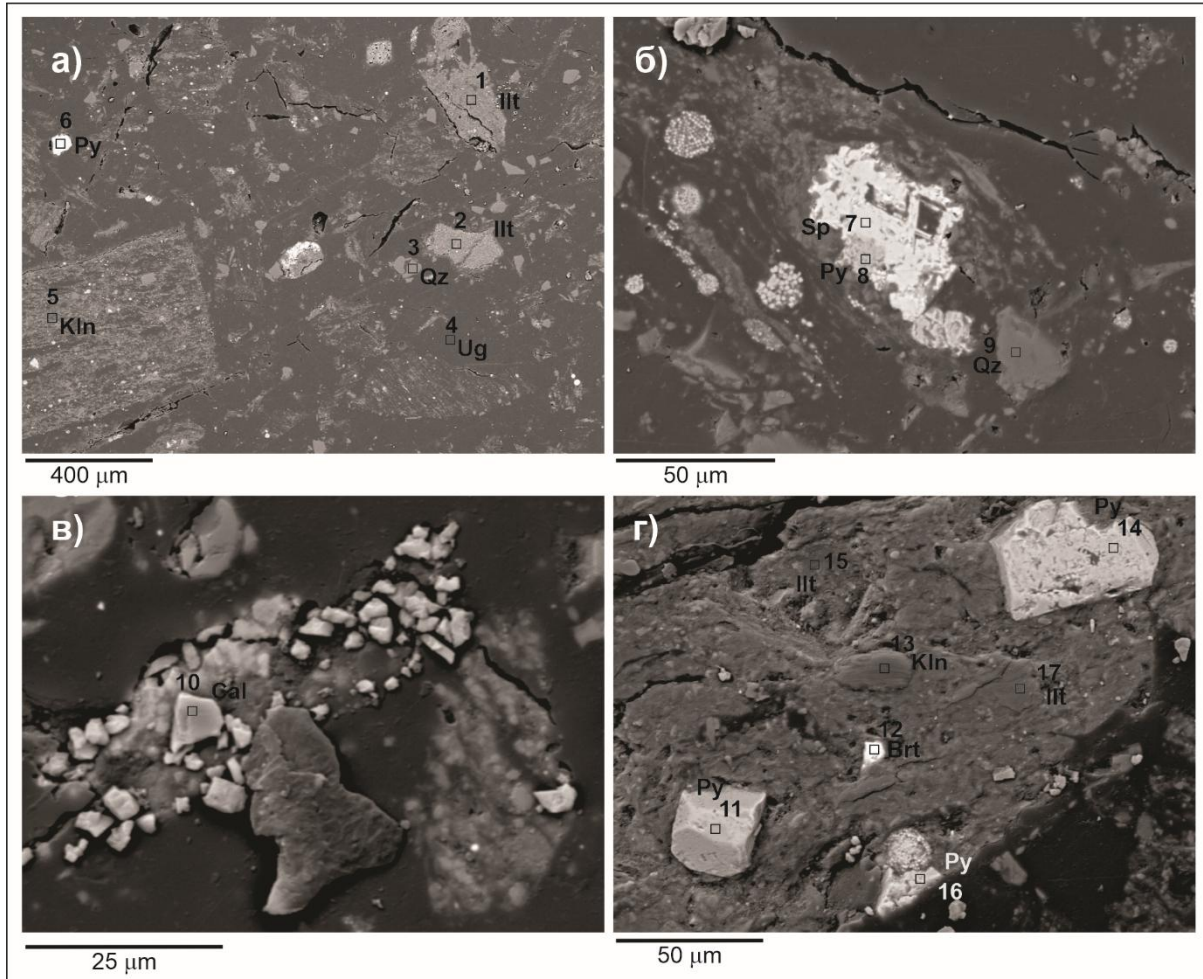
### 6.2.3. SEM-EDS анализа

#### 6.2.3.1. SEM-EDS анализа угљева

SEM-EDS анализа угљева је показала да су најзаступљенији минерали у узорцима из лежишта Јарандо, Прогорелица и у већини узорака из лежишта Тадење кварц, минерали глина (илит, каолинит) и пирит (табела 6.11). Калцит је доста заступљен минерал у два узорка из лежишта Тадење, а мање заступљен у угљевима из лежишта Јарандо и Прогорелица. Барит и гипс се повремено јављају у узорцима из сва три лежишта. Други мање заступљени минерали као што су рутил, хематит, биотит, бемит и сфалерит су констатовани у неколико узорака. Дијатомеје су детектоване у узорку Тадење 11.

У узорку Јарандо 3, констатовани су угаљ, кварц, минерали глина – илит и каолинит, пирит, сфалерит, калцит и барит (табела 6.11, слика 6.18). У бариту констатовано је присуство стронцијума (Sr) са садржајем од 1,43 %. Никл (Ni) је присутан у пириту у

узорку Тадење 11, са садржајима који не прелазе 1,0 %, са изузетком једног минерала где садржај прелази 3,0 %. У истом узорку, пирит са највишим садржајем никла садржи и бакар (Cu; 0,59 %) и арсен (As; 0,42 %). Мале количине цинка (Zn; 1,71 %) констатоване су у пириту у узорку Jarando 3. Молибден (Mo) је детектован у минералима глина, и то у илиту (2,65 %) и каолиниту (4,23 %; табела 6.11; узорак Jarando 3).



Слика 6.18. Микрофотографије угља и минерала из лежишта Јарандо, скенирајућа електронска микроскопија (секундарни електрони).

Легенда: Qz – кварц; Ill – илит; Kln – каолинит, Brt – барит, Py – пирит; Sp – сфалерита; Gal – галенит; Ug – угаљ.

У узорку Tadenје 11 констатовано је присуство пирита, кварца и илита, као и минерал који по саставу вероватно одговара биотиту (слика 6.19б). Осим минерала у овом узорку констатовано је присуство дијатомеја (слика 6.19в). У узорку Tadenје 10А осим угља констатовано је присуство кварца, пирита, минерала глина – илита и каолинита, калцита и гипса.

У узорку Progorelica 3 констатовани су кварц, минерали глина, илит, гипс, хематит/гетит, барит, сфалерит, и сомолнокит. Кварц, пирит, минерали глина, илит, калцит, гипс и сфалерит констатовани су у узорку Progorelica 16 (слика 6.20).

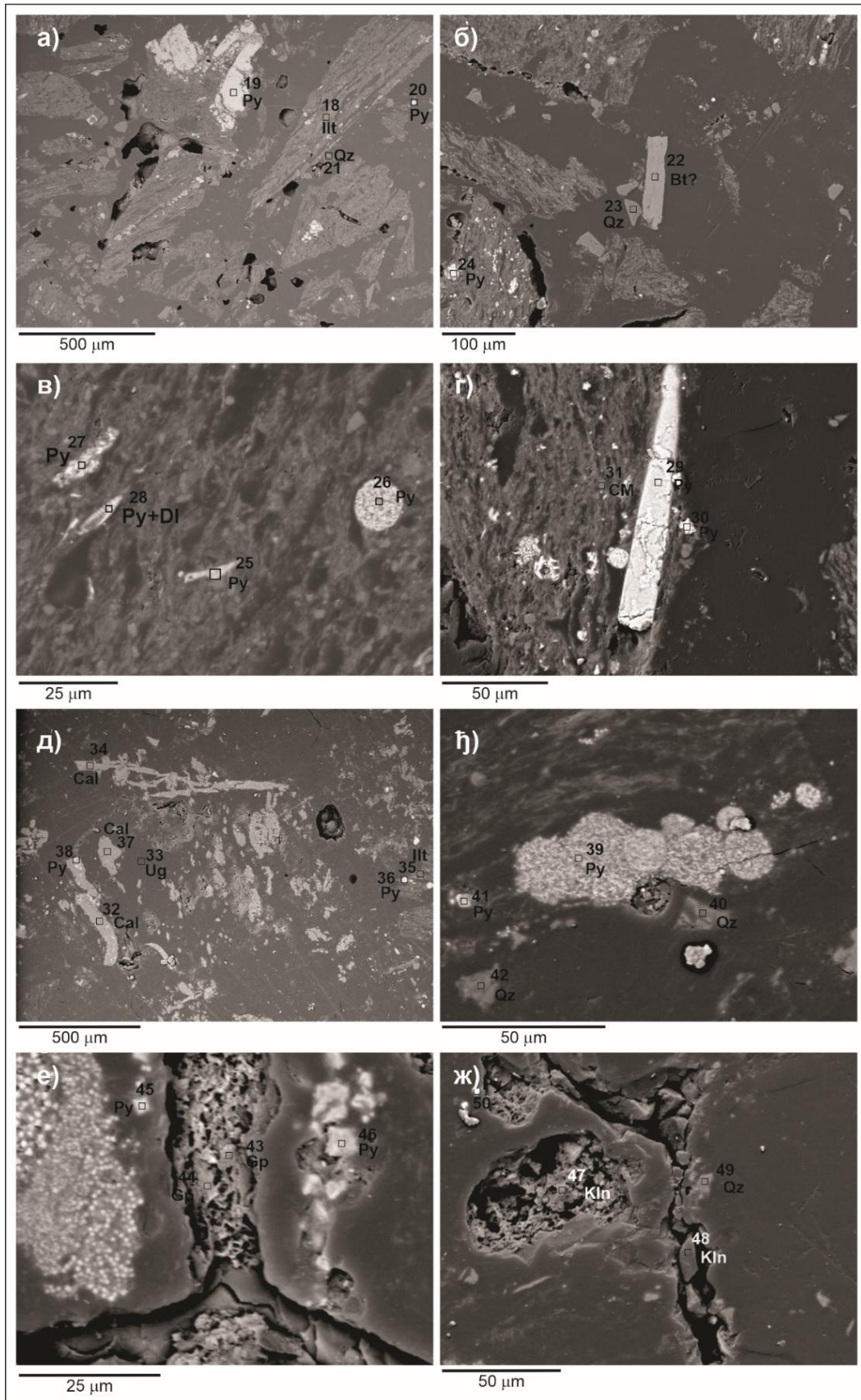
Табела 6.11. ЕДС семи-квантитативна анализа узорака (мас.%; бројеви одговарају правоугаоницима на сликама 6.18-6.20)

| Ред. Бр. | Ознака узорка | Минерал | C     | O     | Mg   | Al    | Si    | P | S     | K    | Ca    | Ti   | Mn | Fe    | Ni   | Cu   | Zn    | As   | Sr   | Mo   | Ba    |
|----------|---------------|---------|-------|-------|------|-------|-------|---|-------|------|-------|------|----|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| 1        | Jarando 3     | Ilt     |       | 54.49 | 1.28 | 13.16 | 26.13 |   | 0.86  | 1.69 |       | 0.82 |    | 1.58  |      |      |       |      |      |      |       |
| 2        | Jarando 3     | Ilt     |       | 56.65 | 0.64 | 5.96  | 30.75 |   |       | 1.16 |       |      |    | 2.19  |      |      |       |      |      | 2.65 |       |
| 3        | Jarando 3     | Qz      |       | 45.73 |      |       | 53.88 |   |       |      |       |      |    | 0.38  |      |      |       |      |      |      |       |
| 4        | Jarando 3     | Ug      | 82.32 | 17.53 |      |       |       |   | 0.15  |      |       |      |    |       |      |      |       |      |      |      |       |
| 5        | Jarando 3     | Kln     |       | 53.13 |      | 14.70 | 21.07 |   | 5.44  |      |       |      |    | 1.43  |      |      |       |      |      | 4.23 |       |
| 6        | Jarando 3     | Py      |       |       |      |       |       |   | 50.70 |      |       |      |    | 49.31 |      |      |       |      |      |      |       |
| 7        | Jarando 3     | Sp      |       |       |      |       | 0.44  |   | 31.03 |      |       |      |    | 1.09  |      |      | 67.45 |      |      |      |       |
| 8        | Jarando 3     | Py      |       | 3.68  |      | 0.56  | 0.53  |   | 50.02 |      |       |      |    | 43.50 |      |      | 1.71  |      |      |      |       |
| 9        | Jarando 3     | Qz      |       | 47.25 |      |       | 52.75 |   |       |      |       |      |    |       |      |      |       |      |      |      |       |
| 10       | Jarando 3     | Cal     | 20.28 | 50.12 | 0.30 |       | 0.28  |   | 0.53  |      | 27.70 |      |    | 0.80  |      |      |       |      |      |      |       |
| 11       | Jarando 3     | Py      |       |       |      |       |       |   | 53.51 |      |       | 0.39 |    | 46.11 |      |      |       |      |      |      |       |
| 12       | Jarando 3     | Brт     |       | 28.21 |      |       |       |   | 17.55 |      |       |      |    | 1.80  |      |      |       |      | 1.43 |      | 51.01 |
| 13       | Jarando 3     | Kln     |       | 58.24 |      | 22.23 | 18.98 |   |       |      |       |      |    | 0.55  |      |      |       |      |      |      |       |
| 14       | Jarando 3     | Py      |       |       |      |       | 0.21  |   | 53.16 |      |       |      |    | 46.62 |      |      |       |      |      |      |       |
| 15       | Jarando 3     | Ilt     |       | 61.05 | 1.34 | 13.56 | 20.33 |   |       | 1.78 | 0.41  | 0.20 |    | 1.33  |      |      |       |      |      |      |       |
| 16       | Jarando 3     | Py      |       | 9.57  |      | 1.25  | 0.40  |   | 44.14 |      |       | 5.44 |    | 39.19 |      |      |       |      |      |      |       |
| 17       | Jarando 3     | Ilt     |       | 53.63 | 2.57 | 12.04 | 26.60 |   |       | 1.90 | 0.87  |      |    | 2.40  |      |      |       |      |      |      |       |
| 18       | Tadenje11     | Ilt     |       | 41.35 | 1.15 | 14.35 | 30.90 |   | 1.67  | 4.22 |       |      |    | 6.34  |      |      |       |      |      |      |       |
| 19       | Tadenje11     | Py      |       | 3.38  |      |       |       |   | 48.38 |      |       |      |    | 48.24 |      |      |       |      |      |      |       |
| 20       | Tadenje11     | Py      |       | 4.35  |      |       |       |   | 48.08 |      |       |      |    | 47.58 |      |      |       |      |      |      |       |
| 21       | Tadenje11     | Qz      |       | 43.00 |      |       | 56.34 |   |       |      |       |      |    | 0.66  |      |      |       |      |      |      |       |
| 22       | Tadenje11     | Br?     |       | 40.01 | 5.00 | 8.53  | 16.56 |   |       | 5.44 |       | 3.02 |    | 21.45 |      |      |       |      |      |      |       |
| 23       | Tadenje11     | Qz      |       | 51.58 |      |       | 48.42 |   |       |      |       |      |    |       |      |      |       |      |      |      |       |
| 24       | Tadenje11     | Py      |       | 6.57  |      | 0.98  |       |   | 48.04 |      |       |      |    | 44.39 |      |      |       |      |      |      |       |
| 25       | Tadenje11     | Py      |       | 11.94 |      | 1.01  | 3.93  |   | 41.75 | 0.20 |       |      |    | 36.73 | 3.42 | 0.59 |       | 0.42 |      |      |       |
| 26       | Tadenje11     | Py      |       | 6.42  |      | 0.66  |       |   | 46.64 |      |       |      |    | 46.28 |      |      |       |      |      |      |       |
| 27       | Tadenje11     | Py+DI   |       | 5.19  |      |       | 0.40  |   | 48.35 |      |       |      |    | 45.38 | 0.67 |      |       |      |      |      |       |
| 28       | Tadenje11     | Py      |       | 10.67 |      | 2.62  | 6.15  |   | 40.34 | 0.54 |       |      |    | 39.07 | 0.62 |      |       |      |      |      |       |
| 29       | Tadenje11     | Py      |       | 6.08  |      |       | 0.73  |   | 49.81 |      |       |      |    | 42.82 | 0.55 |      |       |      |      |      |       |

| Ред. Бр. | Ознака узорка | Минерал | C     | O     | Mg   | Al    | Si    | P    | S     | K    | Ca    | Ti   | Mn | Fe    | Ni | Cu | Zn | As | Sr | Mo | Ba |  |
|----------|---------------|---------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|----|-------|----|----|----|----|----|----|----|--|
| 30       | Tadenje11     | Py      |       |       |      |       |       |      | 54.37 |      |       |      |    | 45.63 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 31       | Tadenje10A    | CM      |       | 57.91 |      | 1.45  | 35.26 |      | 2.78  | 0.32 |       |      |    | 2.28  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 32       | Tadenje10A    | Cal     | 17.85 | 39.80 |      |       |       |      |       |      | 41.05 |      |    | 1.30  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 33       | Tadenje10A    | Ug      | 79.27 | 14.94 |      |       | 1.99  |      | 3.38  |      | 0.42  |      |    |       |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 34       | Tadenje10A    | Cal     | 15.69 | 43.68 |      |       |       |      |       |      | 39.77 |      |    | 0.86  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 35       | Tadenje10A    | Ilit    |       | 51.10 | 1.06 | 12.74 | 27.12 |      | 3.07  | 3.11 |       |      |    | 1.82  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 36       | Tadenje10A    | Py      |       | 14.03 |      | 2.95  | 2.67  |      | 40.56 |      |       |      |    | 39.79 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 37       | Tadenje10A    | Cal     | 16.45 | 42.81 | 0.51 |       |       |      |       |      | 38.64 |      |    | 1.59  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 38       | Tadenje10A    | Py      |       | 11.60 |      |       |       |      | 44.98 |      | 0.56  |      |    | 42.86 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 39       | Tadenje10A    | Py      |       | 8.23  |      | 1.20  |       |      | 45.90 |      |       |      |    | 44.67 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 40       | Tadenje10A    | Qz      |       | 49.12 |      |       | 49.79 |      |       |      | 0.36  |      |    | 0.73  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 41       | Tadenje10A    | Py      |       | 10.10 |      | 0.85  |       |      | 45.67 |      | 0.25  |      |    | 43.13 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 42       | Tadenje10A    | Qz      |       | 51.41 |      |       | 48.59 |      |       |      |       |      |    |       |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 43       | Tadenje10A    | Gp      |       | 59.58 |      | 2.77  | 0.74  |      | 15.07 |      | 16.13 |      |    | 5.71  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 44       | Tadenje10A    | Gp      |       | 50.94 |      | 2.40  | 0.46  |      | 17.94 |      | 22.09 |      |    | 6.17  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 45       | Tadenje10A    | Py      |       | 6.75  |      | 1.07  |       |      | 49.05 |      |       |      |    | 43.12 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 46       | Tadenje10A    | Py      |       | 10.79 |      |       |       |      | 46.61 |      |       |      |    | 42.60 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 47       | Tadenje10A    | Kln     |       | 77.52 |      | 7.75  | 8.43  |      | 4.08  |      |       |      |    | 2.23  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 48       | Tadenje10A    | Kln     |       | 80.33 |      | 5.92  | 6.23  |      | 5.16  |      | 0.31  |      |    | 2.04  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 49       | Tadenje10A    | Qz      |       | 55.07 |      |       | 44.93 |      |       |      |       |      |    |       |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 50       | Tadenje10A    | Py      |       | 9.25  |      |       |       |      | 48.16 |      |       |      |    | 42.58 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 51       | Progorelica3  | Gp      |       | 54.54 | 1.00 |       | 0.69  |      | 15.83 |      | 24.35 |      |    | 3.58  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 52       | Progorelica3  | CM      |       | 59.13 |      | 6.21  | 27.81 |      | 1.73  | 0.24 | 3.86  |      |    | 1.03  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 53       | Progorelica3  | Szo     |       | 40.76 |      | 2.41  | 2.78  |      | 10.02 | 3.01 | 3.24  |      |    | 37.78 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 54       | Progorelica3  | Hem/Gth |       | 31.72 |      | 1.15  | 1.73  | 0.52 | 0.48  |      | 0.80  | 0.91 |    | 62.66 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 55       | Progorelica3  | Hem/Gth |       | 38.46 |      | 1.22  | 0.90  | 0.56 | 0.32  |      | 0.47  | 0.66 |    | 57.40 |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 56       | Progorelica3  | Qz      |       | 51.63 |      |       | 47.87 |      |       |      |       |      |    | 0.49  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 57       | Progorelica3  | CM+Gp   |       | 57.08 | 1.14 | 1.76  | 8.93  |      | 9.79  |      | 14.26 |      |    | 7.03  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 58       | Progorelica3  | Qz      |       | 47.85 |      |       | 51.59 |      |       |      |       |      |    | 0.56  |    |    |    |    |    |    |    |  |
| 59       | Progorelica3  | Hem/Gth |       | 26.87 |      | 1.35  | 1.11  |      |       |      | 0.69  | 0.70 |    | 69.29 |    |    |    |    |    |    |    |  |

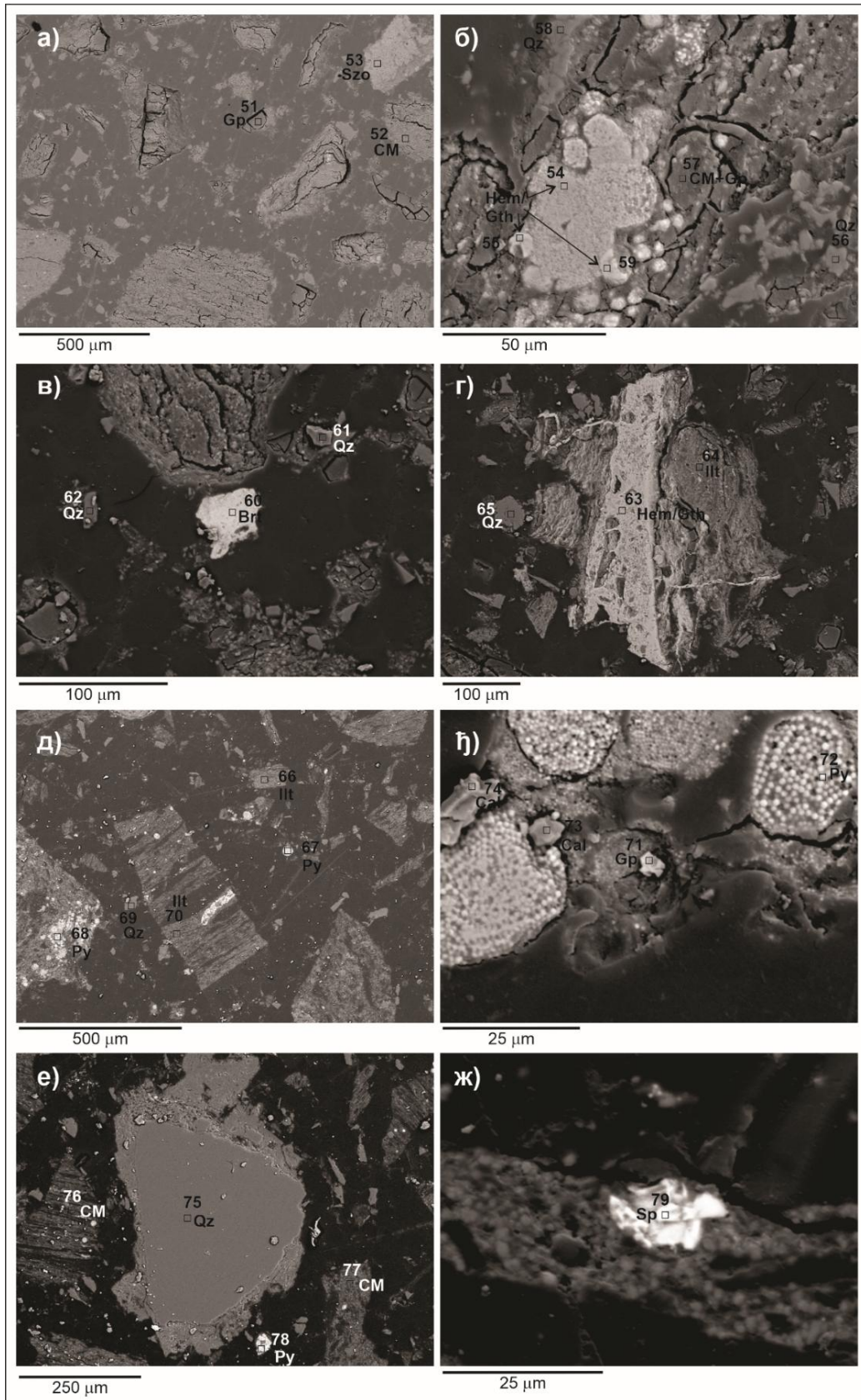
| Ред. Бр. | Ознака узорка | Минерал | C     | O     | Mg   | Al    | Si    | P    | S     | K    | Ca    | Ti | Mn | Fe    | Ni | Cu | Zn    | As | Sr | Mo | Ba    |
|----------|---------------|---------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|----|----|-------|----|----|-------|----|----|----|-------|
| 60       | Progorelica3  | Brt     |       | 35.07 |      |       |       |      | 13.44 |      |       |    |    | 0.11  |    |    |       |    |    |    | 51.37 |
| 61       | Progorelica3  | Qz      |       | 55.81 |      |       | 44.20 |      |       |      |       |    |    |       |    |    |       |    |    |    |       |
| 62       | Progorelica3  | Qz      |       | 47.27 |      |       | 52.73 |      |       |      |       |    |    |       |    |    |       |    |    |    |       |
| 63       | Progorelica3  | Hem/Gth |       | 37.86 |      | 0.78  | 1.29  | 0.33 | 0.30  |      | 0.40  |    |    | 59.05 |    |    |       |    |    |    |       |
| 64       | Progorelica3  | Ill     |       | 53.84 | 0.93 | 12.11 | 22.01 |      | 0.98  | 0.86 | 2.54  |    |    | 6.74  |    |    |       |    |    |    |       |
| 65       | Progorelica3  | Qz      |       | 56.58 |      |       | 43.42 |      |       |      |       |    |    |       |    |    |       |    |    |    |       |
| 66       | Progorelica16 | Ill     |       | 54.59 | 0.56 | 10.15 | 30.17 |      | 2.35  | 0.79 | 0.47  |    |    | 0.95  |    |    |       |    |    |    |       |
| 67       | Progorelica16 | Py      |       | 14.79 |      | 2.50  | 1.75  |      | 42.40 |      |       |    |    | 38.58 |    |    |       |    |    |    |       |
| 68       | Progorelica16 | Py      |       | 23.06 |      | 2.92  | 0.42  |      | 39.15 |      |       |    |    | 34.46 |    |    |       |    |    |    |       |
| 69       | Progorelica16 | Qz      |       | 47.90 |      | 1.43  | 50.17 |      |       |      |       |    |    | 0.49  |    |    |       |    |    |    |       |
| 70       | Progorelica16 | Ill     |       | 40.00 | 0.51 | 9.01  | 41.28 |      | 7.44  | 0.51 |       |    |    | 1.25  |    |    |       |    |    |    |       |
| 71       | Progorelica16 | Gp      |       | 62.10 |      | 2.36  | 1.07  |      | 5.35  |      | 25.38 |    |    | 3.75  |    |    |       |    |    |    |       |
| 72       | Progorelica16 | Py      |       | 11.16 |      |       | 0.68  |      | 45.89 |      |       |    |    | 42.26 |    |    |       |    |    |    |       |
| 73       | Progorelica16 | Cal     | 19.03 | 41.53 |      |       | 0.24  |      | 1.40  |      | 36.01 |    |    | 1.80  |    |    |       |    |    |    |       |
| 74       | Progorelica16 | Cal     | 21.16 | 48.20 | 0.29 |       |       |      |       |      | 29.73 |    |    | 0.62  |    |    |       |    |    |    |       |
| 75       | Progorelica16 | Qz      |       | 50.41 |      |       | 49.59 |      |       |      |       |    |    |       |    |    |       |    |    |    |       |
| 76       | Progorelica16 | CM      |       | 51.92 |      | 7.74  | 26.04 |      | 12.35 | 0.50 |       |    |    | 1.45  |    |    |       |    |    |    |       |
| 77       | Progorelica16 | CM      |       | 50.62 | 0.47 | 7.03  | 34.27 |      | 5.73  | 0.53 | 0.32  |    |    | 1.02  |    |    |       |    |    |    |       |
| 78       | Progorelica16 | Py      |       | 7.70  |      | 1.59  | 0.58  |      | 46.43 |      |       |    |    | 43.70 |    |    |       |    |    |    |       |
| 79       | Progorelica16 | Sp      |       | 5.14  |      |       |       |      | 32.16 |      |       |    |    | 0.65  |    |    | 62.05 |    |    |    |       |

Скраћенице минерала: Qz – кварц; Ill - илит; Kln – каолинит; CM – минерали глина; Cal - калцит; Brt – барит, Py – пирит; Sp – сфалерита; Gal – галенит; Hem/Gth – хематит/гетит; Gp – гипс; Szo – сомолнокит; Ug – угаљ; DI – дијатомеје.



Слика 6.19. Микрофотографије угља и минерала из лежишта Тадење, скенирајућа електронска микроскопија (секундарни електрони).

Легенда: Qz – кварц; Ill – илит; Kln – каолинит; Bt – биотит; Py – пирит; Gr – гипс; Cal – калцит; Ug – угаљ; DI – дијатомеје



Слика 6.20. Микрофотографије угља и минерала из лежишта Прогорелица, скенирајућа електронска микроскопија (секундарни електрони).

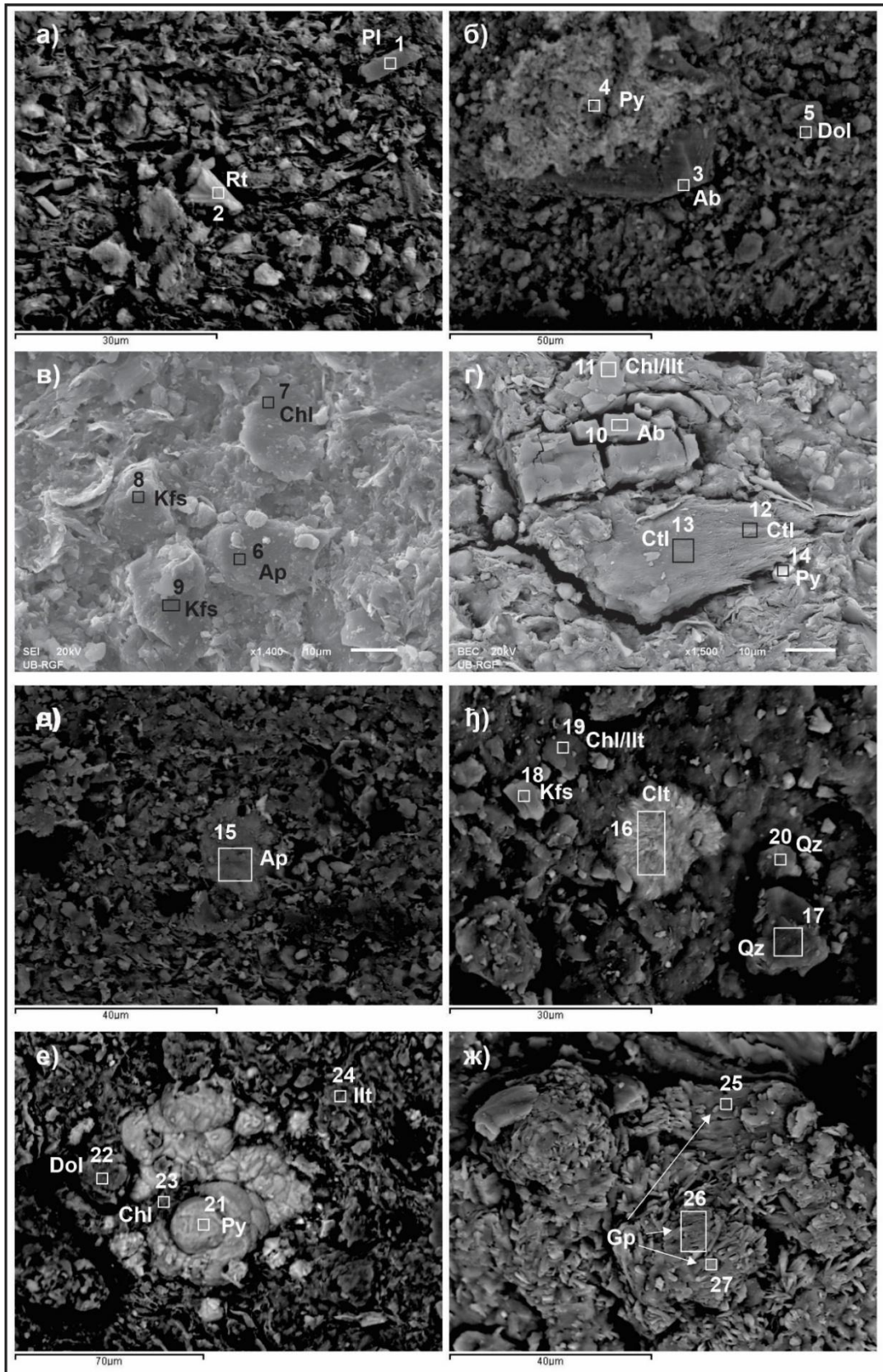
Легенда: Qz – кварц; Ill – илит; CM – минерали глина; Py – пирит; Sp – сфалерита; Hem/Gth – хематит/гетит; Gp – гипс; Szo – сомолнокит.

### 6.2.3.2. SEM-EDS анализа шејлова

SEM-EDS анализа узорака из бушотине IBM-1 у лежишту Пискања показала је да се анализирани узорци углавном састоје од мешавине различитих минерала: доломита, минерала глина, лискуна, плагиокласа (од албита до андезина; слика 6.21; табела 6.12), К-фелдспата, кварца, хлорита и ретко минерала пореклом од офиолитских стена. Од лискуна то су углавном биотит и ређе мусковит, док су илит, обично богат Mg-Fe, и хлорит најзаступљенији минерали глина. У узорку IBM-1/4 пронађени су још и аутигени сепиолит и палигорскит и хризотил.

SEM анализа је показала да су у узорку IBM-1/1 констатовани плагиоклас и рутил, а у узорку IBM-1/2 албит, доломит и пирит. У узорку IBM-1/3 утврђени су апатит, хлорит и К-фелдспати, док су у узорку IBM-1/4 констатовани албит, хлорит/илит, хризотил и пирит. Присуство апатита утврђено је у узорку IBM-1/6, док су узорку IBM-1/8 идентификовани целестин, кварц, К-фелдспат, и хлорит/илит. У узорку IBM-1/27 констатовани су пирит, доломит, илит и хлорит, док је у узорку IBM-1/29 утврђено присуство гипса (табела 6.12).

Горњи део посматране серије богат је пиритом, што потврђује EDS анализа. У дубљим деловима басена откривени су редепоновани сулфиди Pb, Zn и Cu. Гипс и целестин се јављају у истом нивоу, што указује на формирање аутигених минерала у средини богатој сумпором (слика 6.21e). Међутим, део гипса може бити редепонован што се види на слици 6.21ж, у виду заобљених агрегата. Барит је такође констатован, али је највероватније редепонован. Рутил и апатит се повремено јављају као појединачна зрна. Према резултатима може се претпоставити да је највећи део редепонованог материјала настао из хидротермално измењених андезита и пирокластичних стена. Такав материјал је заступљенији у дубљим деловима лежишта Пискања, док у плићим деловима преовладавају доломитични карбонати.



Слика 6.21. Микрофотографије минерала из лежишта Пискања, скенирајућа електронска микроскопија (секундарни електрони).

Легенда: Qz – кварц; Illt - илит; Chl – хлорит; Kfs – К-фелдспат; Pl – плагиоклас; Ab – албит; Rt – рутил; Dol – доломит; Py – пирит; Gp – гипс; Ap – апатит; Clt – целестин Ctl – хризотил

Табела 6.12. ЕДС семи-квантитативна анализа узорака (мас.%; бројеви одговарају правоугаоницима на слици 6.21)

| Ред. бр. | Ознака узорка | Минерал | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>tot</sub> | MnO  | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S <sub>tot</sub> |
|----------|---------------|---------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| 1        | IBM-1/1       | Pl      | 58.32            | 0.26             | 24.03                          | 0.89              |      | 2.77  | 6.50  | 6.63              | 0.61             | -                             | -                |
| 2        | IBM-1/1       | Rt      | 14.69            | 68.46            | 5.74                           | 1.85              |      | 6.94  | 0.96  | 0.86              | 0.50             | -                             | -                |
| 3        | IBM-1/2       | Ab      | 63.44            | -                | 21.36                          | 0.44              |      | -     | -     | 14.76             | -                | -                             | -                |
| 4        | IBM-1/2       | Py      | 9.75             | -                | 3.17                           | 21.20             |      | 4.10  | 1.96  | 1.91              | -                | -                             | 57.91            |
| 5        | IBM-1/2       | Dol     | 8.22             | -                | 2.72                           | 2.73              |      | 36.79 | 49.54 | -                 | -                | -                             | -                |
| 6        | IBM-1/3       | Ap      | 1.39             | -                | 0.83                           | 1.10              |      | 0.62  | 46.85 | -                 | -                | 41.78                         | -                |
| 7        | IBM-1/3       | Chl     | 34.24            | -                | 24.09                          | 19.93             |      | 21.20 | 0.32  | -                 | 0.23             | -                             | -                |
| 8        | IBM-1/3       | Kfs     | 65.33            | -                | 17.88                          | 1.03              |      | 0.73  | 0.42  | 2.06              | 12.54            | -                             | -                |
| 9        | IBM-1/3       | Kfs     | 67.09            | -                | 17.35                          | 1.10              |      | 0.61  | 0.53  | 1.47              | 11.85            | -                             | -                |
| 10       | IBM-1/4       | Ab      | 68.57            | -                | 18.41                          | 0.75              |      | 0.89  | 0.29  | 11.09             | -                | -                             | -                |
| 11       | IBM-1/4       | Chl/Ilt | 45.37            | -                | 21.95                          | 12.51             |      | 13.29 | 1.50  | 1.52              | 2.85             |                               |                  |
| 12       | IBM-1/4       | Ctl     | 49.30            | -                | 1.86                           | 6.42              |      | 39.60 | 0.51  | -                 | -                | -                             | -                |
| 13       | IBM-1/4       | Ctl     | 51.03            | -                | 2.29                           | 5.68              |      | 40.68 | 0.32  | -                 | -                | -                             | -                |
| 14       | IBM-1/4       | Py      | 1.90             | -                | 0.39                           | 23.49             |      | 1.67  | 0.09  | -                 | -                | -                             | 72.45            |
| 15       | IBM-1/6       | Ap      | 0.43             | -                | 0.66                           | 0.89              |      | 0.99  | 50.01 | 1.21              | -                | 40.15                         | -                |
| 16       | IBM-1/8       | Clt     | 15.48            | -                | 4.88                           | 4.85              |      | 2.51  | 2.17  | -                 | 1.31             |                               | 29.90            |
| 17       | IBM-1/8       | Qz      | 90.98            | -                | 4.93                           | 1.14              |      | 1.32  | 0.34  | -                 | 1.29             |                               | -                |
| 18       | IBM-1/8       | Kfs     | 65.50            | -                | 17.86                          | 0.74              |      | 0.58  | 0.51  | 0.65              | 14.16            |                               | -                |
| 19       | IBM-1/8       | Chl/Ilt | 55.63            | -                | 25.90                          | 4.77              |      | 4.84  | 0.59  | 0.84              | 7.42             |                               | -                |
| 20       | IBM-1/8       | Qz      | 95.70            | -                | 1.78                           | 0.73              |      | 0.72  | -     | -                 | 0.36             |                               | 0.70             |
| 21       | IBM-1/27      | Py      | 0.25             |                  | 0.16                           | 27.88             | 0.32 | -     | -     | -                 | -                |                               | 71.38            |
| 22       | IBM-1/27      | Dol     | 2.14             |                  | 1.32                           | 3.36              | 0.72 | 35.89 | 56.56 | -                 | -                |                               | -                |
| 23       | IBM-1/27      | Chl     | 40.89            |                  | 17.59                          | 11.05             | -    | 17.21 | 8.02  | 0.70              | 0.45             |                               | 4.10             |
| 24       | IBM-1/27      | Ilt     | 54.21            |                  | 32.52                          | 1.86              | -    | 1.98  | 0.24  | 0.59              | 7.86             |                               | 0.73             |
| 25       | IBM-1/29      | Gp      | 3.38             |                  | 2.34                           | 0.60              |      | 0.37  | 33.76 | -                 | 0.23             |                               | 59.33            |
| 26       | IBM-1/29      | Gp      | 8.09             |                  | 4.81                           | 3.34              |      | 2.95  | 29.11 | -                 | 0.27             |                               | 51.43            |
| 27       | IBM-1/29      | Gp      | 2.02             |                  | 1.17                           | 0.64              |      | -     | 35.28 | -                 | 0.20             |                               | 60.68            |

Скраћенице минерала: Qz – кварц; Ilt - илит; Chl – хлорит; Kfs – К-фелдспат; Pl – плагиоклас; Ab – албит; Rt – рутил; Dol – доломит; Py – пирит; Gp – гипс; Ap – апатит; Clt – целестин Ctl – хризотил.

#### 6.2.4. Седиментолошка анализа

Резултати седиментолошке анализе приказани су у табелама 6.13 и 6.14. Фракција мања од 0,063 mm није била предмет ових испитивања. Њен удео у укупној маси узорка износи око 30 %, а углавном се састоји од финозрне пелитске и алевритске компоненте, у којима се налазе угљевита материја и минерали глина. Овом методом минерали глина нису испитивани, јер примењена методологија није прилагођена за њихову анализу.

Из фракције величине 0,125–0,25 mm сепарацијом бромформом су издвојене лака и тешка фракција. Лака фракција је углавном угљевита и чини 93–99% укупне масе узорка. Тешка фракција је претежно песковитог састава и заступљена је у распону 1–7%. Додатно, ручним магнетом из фракције веће од 0,063 mm издвојено је од 0,5 до 10,1% магнетних компоненти.

Табела 6.13. Резултати мокрог просејавања и масени удели различитих фракција узорака угља

| Редни број | Ознака узорка  | Почетна маса | Мокро просејавање на ситу 0,063 mm |       |               |       | ФРАКЦИЈЕ |       |          |       |            |       |             |       |              |       | Укупно |
|------------|----------------|--------------|------------------------------------|-------|---------------|-------|----------|-------|----------|-------|------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|--------|
|            |                |              | Мање од 0,063                      |       | Веће од 0,063 |       | >0,5     |       | 0,5-0,25 |       | 0,25-0,125 |       | 0,125-0,063 |       | Ручни магнет |       |        |
|            |                |              | (g)                                | (%)   | (g)           | (%)   | (g)      | (%)   | (g)      | (%)   | (g)        | (%)   | (g)         | (%)   | (g)          | (%)   |        |
| 1.         | Jarando 1      | 30,00        | 9,92                               | 33,07 | 20,08         | 66,93 | 5,08     | 25,30 | 7,54     | 37,55 | 4,39       | 21,86 | 2,67        | 13,30 | 0,40         | 1,99  | 100,00 |
| 2.         | Jarando 3      | 50,00        | 2,78                               | 5,56  | 47,22         | 94,44 | 13,12    | 27,79 | 17,62    | 37,32 | 10,52      | 22,28 | 5,25        | 11,10 | 0,71         | 1,51  | 100,00 |
| 3.         | Tadenje 1      | 30,00        | 11,60                              | 38,67 | 18,40         | 61,33 | 3,92     | 21,30 | 7,34     | 39,89 | 4,55       | 24,73 | 2,15        | 11,68 | 0,44         | 2,39  | 100,00 |
| 4.         | Tadenje 9      | 30,00        | 16,20                              | 54,00 | 13,80         | 46,00 | 3,29     | 23,84 | 5,41     | 39,20 | 3,22       | 23,33 | 1,88        | 13,63 | /            | /     | 100,00 |
| 5.         | Tadenje 11     | 30,00        | 13,26                              | 44,20 | 16,74         | 55,80 | 2,86     | 17,08 | 7,12     | 42,52 | 5,29       | 31,59 | 1,14        | 6,81  | 0,33         | 2,00  | 100,00 |
| 6.         | Progorelica 5  | 30,00        | 22,99                              | 76,63 | 7,01          | 23,37 | 0,53     | 7,56  | 2,25     | 32,10 | 2,38       | 33,96 | 1,14        | 16,26 | 0,71         | 10,12 | 100,00 |
| 7.         | Progorelica 1  | 30,00        | 9,14                               | 30,47 | 20,86         | 69,53 | 4,82     | 23,11 | 8,57     | 41,08 | 4,49       | 21,52 | 2,25        | 10,79 | 0,73         | 3,50  | 100,00 |
| 8.         | Progorelica 10 | 30,00        | 13,51                              | 45,03 | 16,49         | 54,97 | 4,51     | 27,34 | 6,05     | 36,68 | 3,47       | 21,04 | 2,18        | 13,22 | 0,28         | 1,72  | 100,00 |
| 9.         | PG UG 11       | 30,00        | 3,68                               | 12,27 | 26,32         | 87,73 | 14,44    | 54,86 | 7,31     | 27,77 | 3,09       | 11,74 | 1,34        | 5,09  | 0,14         | 0,54  | 100,00 |
| 10.        | PG UG 14       | 30,00        | 7,12                               | 23,73 | 22,88         | 76,27 | 7,36     | 32,17 | 8,35     | 36,50 | 5,02       | 21,94 | 2,04        | 8,92  | 0,11         | 0,47  | 100,00 |

Табела 6.14. Сепарација бромформом: маса и проценат лаке и тешке фракције у узорцима угља (0,125-0,25 mm)

| Редни број | Ознака узорка  | Резултати сепарације тешким течностима |      |               |       |
|------------|----------------|--|------|---------------|-------|
|            |                | Тешка фракција                         |      | Лака фракција |       |
|            |                | (g)                                    | (%)  | (g)           | (%)   |
| 1.         | Jarando 1      | 0,0745                                 | 1,70 | 4,3155        | 98,30 |
| 2.         | Jarando 3      | 0,0488                                 | 0,46 | 10,4712       | 99,54 |
| 3.         | Tadenje 1      | 0,0500                                 | 1,10 | 4,5045        | 99,00 |
| 4.         | Tadenje 9      | 0,2195                                 | 6,82 | 3,0005        | 93,18 |
| 5.         | Tadenje 11     | 0,0342                                 | 0,65 | 5,2558        | 99,35 |
| 6.         | Progorelica 5  | 0,0443                                 | 1,86 | 2,3357        | 98,14 |
| 7.         | Progorelica 1  | 0,0316                                 | 0,70 | 4,4584        | 99,30 |
| 8.         | Progorelica 10 | 0,0431                                 | 1,24 | 3,4269        | 98,76 |
| 9.         | PG UG 11       | 0,0791                                 | 2,56 | 3,0109        | 97,44 |
| 10.        | PG UG 14       | 0,0841                                 | 1,68 | 4,9359        | 98,32 |

#### 6.2.4.1. Тешка фракција

Тешке фракције испитиваних узорака из лежишта Јарандо, Тадење и Прогорелица састоје се углавном од агрегатних зрна различите природе. У оквиру фракције веће од 0,063 mm, ручним магнетом издвојени су магнетит и агрегати (одломци стена) са израженим магнетним својствима. У остатку тешке фракције (0,250-0,125 mm) идентификовани су сулфиди, одломци стена и фрагменти угља са сулфидима.

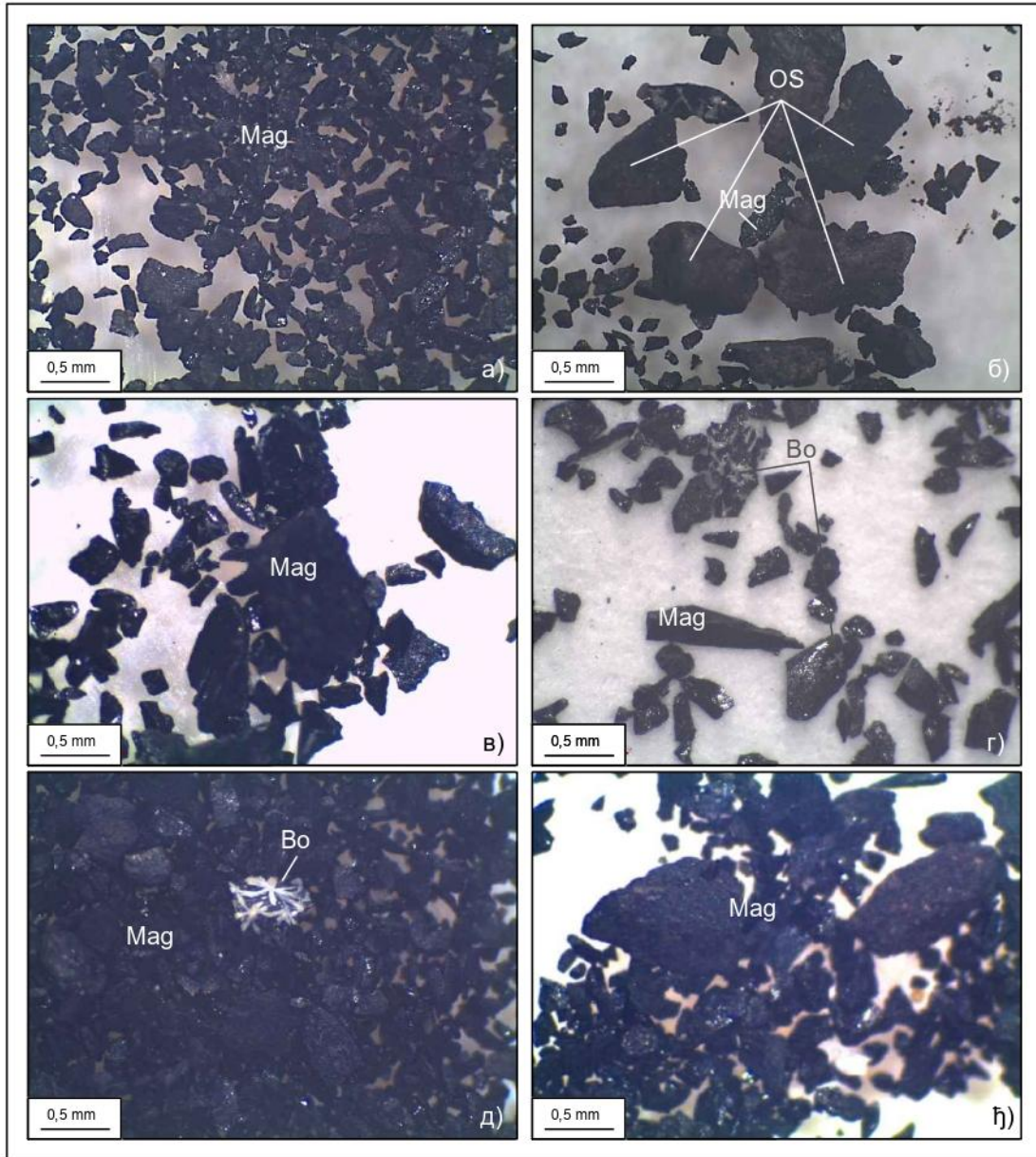
Магнетит је присутан у више форми мономинералних зрна, агрегатних зрна и ретко у правилним кристалним формама и сфероидалним агрегатима (слика 6.22). Зрна у кристалним формама имају висок, дијамантски сјај, али могу показивати и матиране површине. У испитиваним узорцима из лежишта Прогорелица магнетит се јавља искључиво са матираним површинама. У појединим фракцијама издвојеним ручним магнетом (PM), у већини узорака присутна су појединачна зрна одломака стена/агрегата са ситним кристалима магнетита, као и агрегати носиоци борних минерала са специфичном тежином већом од  $2,87 \text{ g/cm}^3$  (слике 6.22г, 6.22д). Њихово присуство у магнетној фракцији је могуће јер су у асоцијацији са магнетичним минералима, које привлачи ручни магнет.

У преосталој тешкој фракцији присутни су сулфиди, који се по боји могу повезати са пиритом и маркаситом (слике 6.23а, 6.23б). Ови минерали се јављају у различитим облицима, од којих су најупадљивији правилни кристални формама, попут тесералних, коцкастих и бипирамидалних кристала, али су такве морфологије забележене искључиво у узорцима Јарандо 1 и Јарандо 2. Поред њих, уочене су и неправилне зрнасте форме, као и агрегатна зрна изграђена од ситних лоптастих форми сулфида, које указују на могуће бактеријско порекло. Ове структуре су вероватно настале током дијагенезе или у процесу карбонификације угља. На појединим зрнима примећени су ефекти лимонитизације, што указује на делимичну измену сулфида под утицајем оксидационих услова.

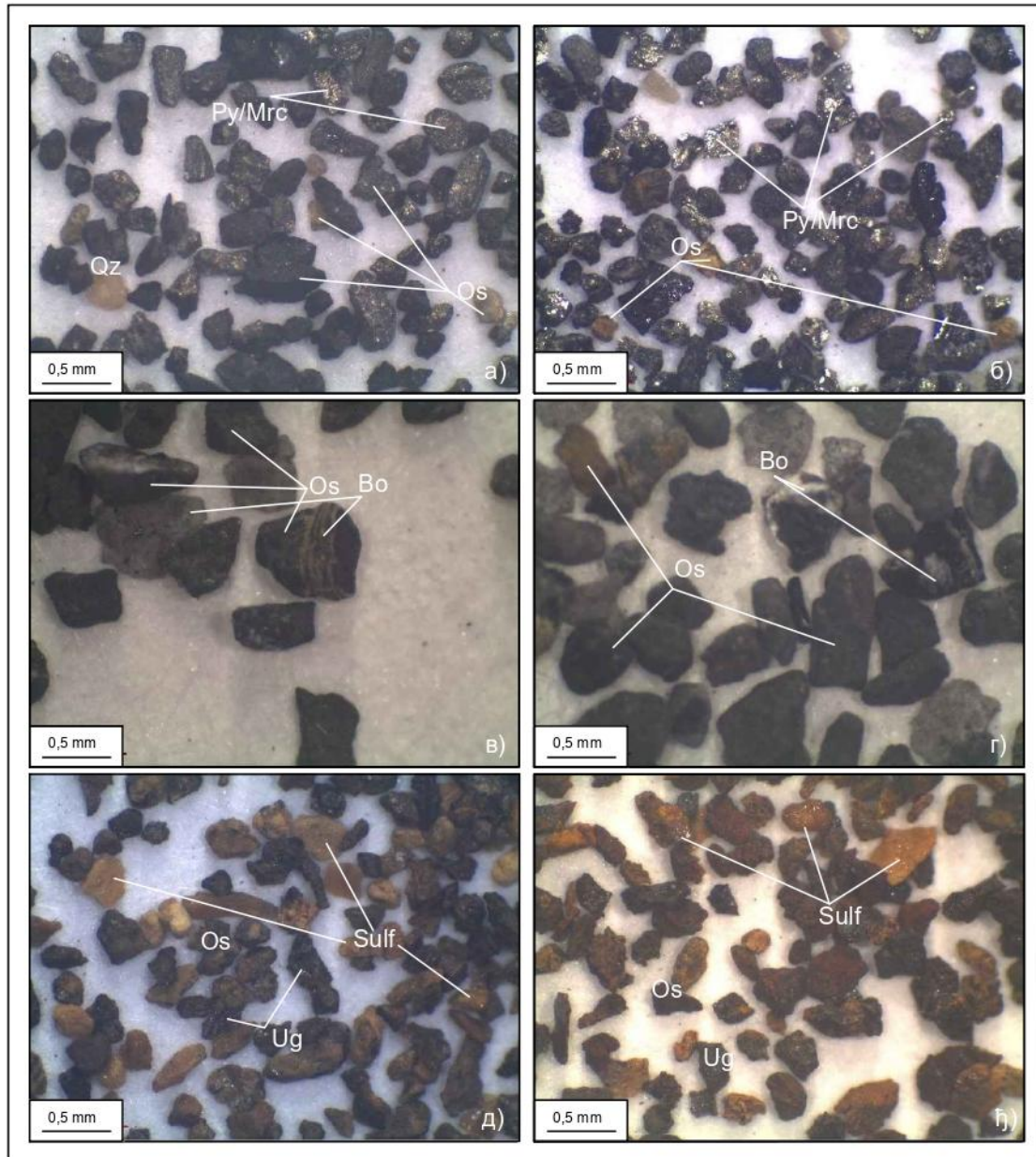
Одломци стена у тешкој фракцији (слика 6.23) углавном су тешко одредљиви, али су у појединим узорцима уочени специфични састојци. У узорцима Тадење 1, Тадење 9, Тадење 10В и Тадење 11 идентификована су зрна лапоровитог карактера, која су импрегнисана ситним кристалима магнетита и боратима (слике 6.23в, 6.23г). У узорцима из Прогорелице поред одломака стена присутни су и јако оксидисали фрагменти сулфида (слике 6.23д, 6.23ђ).

Посебно су занимљиви узорци Јарандо 1 и Прогорелица 16 (слика 6.22д), у којима су издвојени фрагменти угља са индицираним минералима бора који се јављају у виду радијално зракастих зрна.

Остали састојци тешке фракције само су констатовани или су одређени у ниским садржајима. У узорцима из лежишта Јарандо присутни су гранати и турмалин; у лежишту Тадење гранати, рутил и доломит; а у лежишту Прогорелица хорнбленда, сидерит, гранат и турмалин.



Слика 6.22. Изглед магнетичне фракције (> 0,063 mm) у узорцима Jarando 1 (а), Jarando 3 (б) Tadenje 1 (в), Tadenje 11 (г), Progorelica 16 (д), PG-UG 11 (ђ).  
 Легенда: Mag – магнетит, OS – одломци стена, Bo – минерали бора

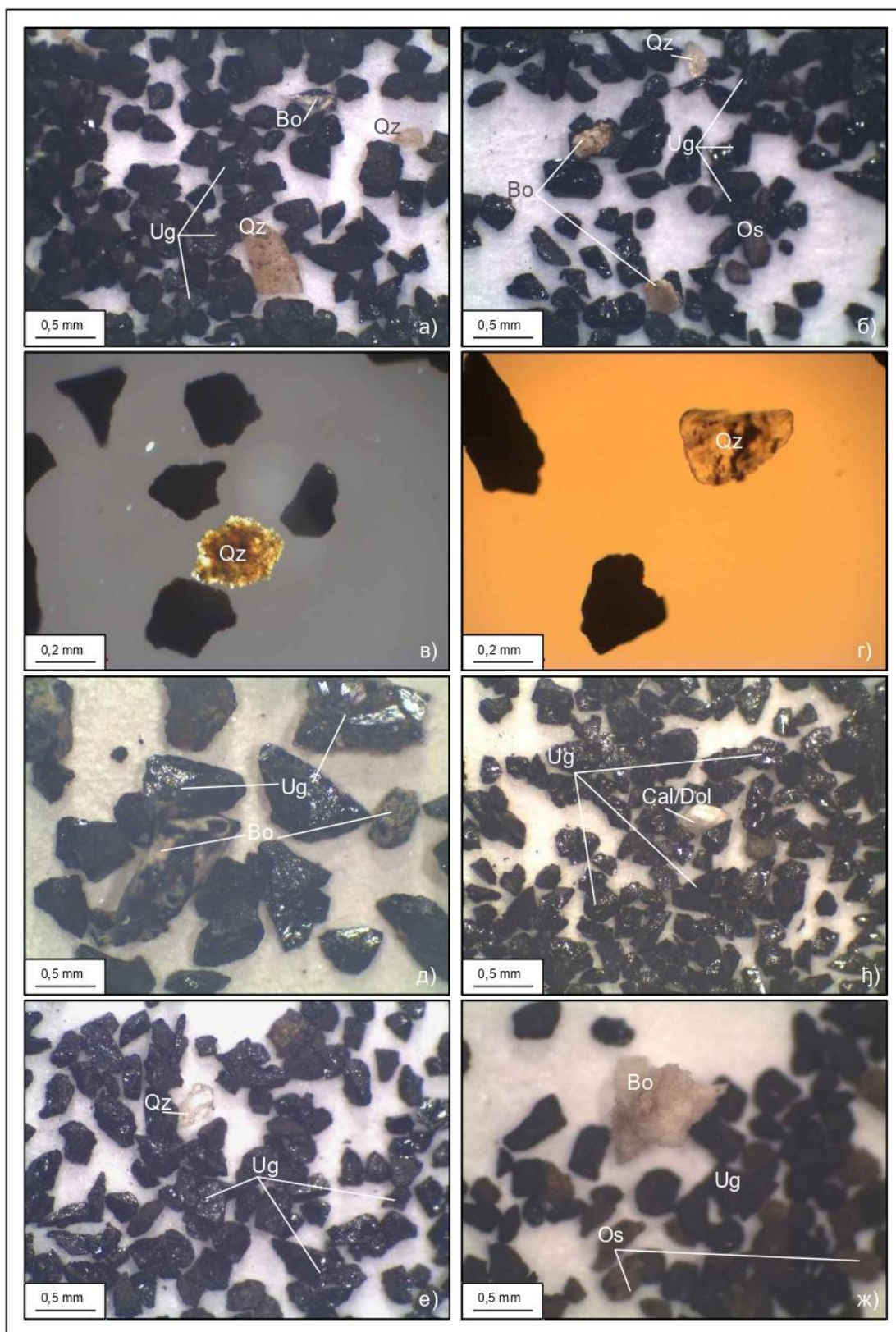


Слика 6.23. Изглед тешке фракције (> 0,125-0,25 mm) у узорцима Jarando 1 (а), Jarando 3 (б), Tadenje 9 (в), Tadenje 11 (г), Progorelica 1 (д), PG-UG 14 (ж).

Легенда: OS – одломци стена, Bo – минерали бора, Py/Mrc – пирит/маркасит, Qz – кварц, Ug – угаљ, Sulf – сулфиди (оксидисали фрагменти сулфида)

#### 6.2.4.2. Лака фракција

Лака фракција у свим испитиваним узорцима из лежишта Јарандо, Тадење и Прогорелица углавном се састоји од фрагмената угља (слике 6.24а, 6.24б, 6.24д – 6.24ж). Ови фрагменти обухватају најзаступљеније фрагменте угља, као и фрагменте глиновитих угљева и угљевитих глина. Ови фрагменти су црно или тамно сиве боје. Код оних који садрже финозрну кластичну компоненту (глиновиту/алевритску), класичне оптичке методе нису довољне за поуздану процену минералног садржаја.



Слика 6.24. Изглед лаке фракције (>0,125-0,25 mm) у узорцима Jarando 1 (а, в, г), Jarando 3 (б), Tadenje 9 (д), Tadenje 11 (љ), Progorelica 1 (е), Progorelica 5 (ж) – слике урађене у бинокуларном и поларизационом микроскопу.

Легенда: OS – одломци стена, Bo – минерали бора, Py/Mtc – пирит/маркасит, Qz – кварц, Ug – угаљ, Cal/Dol – калцит/доломит

У узорцима из лежишта Тадење појављују се и стенски одломци са индицираним минералима бора који се јављају у виду танких ламина (слика 6.24д) или радијално зракастих минерала. Поред тога, у лакој фракцији су присутна агрегатна зрна калцита и доломита (слика 6.24ђ) док се кварц и фелдспати се јављују у мањим количинама.

Минерално-седиментни састојци варирају у зависности од лежишта. У узорцима из лежишта Јарандо и Тадење, најзаступљенији су кварц (слике 6.24а, 6.24б, 6.24в и 6.24г), кварцит, калцит, доломит, уз ретку појаву фелдспата. У лежишту Прогорелица, поред кварца (слика 6.24е) и кварцита одломци стена, ређе фелдспати, а такође су индицирани и минерали бора (слика 6.24ж). Ове разлике у саставу указују на варијације у седиментогенези и могуће различите изворе материјала.

**Појава борних минерала у испитиваним узорцима.** Борати су у узорцима присутни као самостална зрна или у асоцијацији са другим борним минералима, минералима и стенама, а њихова дистрибуција између лаке и тешке фракције зависи од специфичне тежине. У највећем броју случајева, борати су безбојни или млечно бели, уз различит степен прозрачности. Њихова боја може варирати од светлих нијанси до смеђих и сивих тонова, што је условљено саставом минералних агрегата у којима се налазе. Морфолошки, најчешће се јављају у виду радијално зракастих и приткастих форми, као и у облику неправилних и плочастих агрегата.

У седиментним стенама Ибарског басена утврђено је присуство следећих минерала бора (Васић, 2018, Andrić-Tomašević et al., 2025):

|              |  |
|--------------|--|
| Са-борати    | колеманит – $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$ ,<br>јарандолит – $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ ,<br>ноблеит – $\text{CaB}_6\text{O}_9(\text{OH})_23\text{H}_2\text{O}$ ,<br>инјоит – $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_54\text{H}_2\text{O}$ и<br>мејерховерит – $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$ ; |
| Са-На борати | улексит – $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_65\text{H}_2\text{O}$ ,<br>пробертит – $\text{NaCaB}_5\text{O}_7(\text{OH})_43\text{H}_2\text{O}$ ,<br>тузлаит – $\text{NaCaB}_5\text{O}_8(\text{OH})_23\text{H}_2\text{O}$ и<br>студеницит - $\text{NaCa}_2\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_42\text{H}_2\text{O}$ ;                                    |
| Са-Si борати | хаулит – $\text{CaB}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$   |
| Sr борати    | вичит – $\text{Sr}(\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH}))_2\text{B}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$  |
| Са-Sr борати | стронциогинорит – $(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  |
| Са-Mg борати | хидроборатит – $\text{CaMgB}_6(\text{OH})_63\text{H}_2\text{O}$  |

### 6.2.5. Резиме

Узорци из лежишта Јарандо, Прогорелица и Тадење карактеришу се високим садржајем силиката и алумосиликата, пирита, Fe-Mg-сулфата и карбонатних минерала (табела 6.15).

Углавном су заступљени кварц и минерали глина, док су плагиокласи и лискуни ретко уочени. Каолинит се јавља у асоцијацији са смектитом, а ређе са илитом и интерстратификованим смектит–хлорит–вермикулитом. Минерали глина су претежно кластичног порекла, изузев каолинита, који указује на претежно дијагенетско порекло. Каолинит је вероватно настао услед распадања и/или хидротермалном алтерацијом фелдспата, лискуна, смектита и илита из околних гранитодних стена. Плагиоклас и биотит, који највероватније потичу из суседних гранитоидних маса, обично се јављају у асоцијацији глином богатим слојевима.

Пирит је најзаступљенији сулфидни минерал, са променљивим садржајем. Сингенетски пирит је уочен у виду фрамбоидалних и еухедралних кристала дуж стратификованих трака или као испуна шупљина унутар органске материје. Епигенетски пирит је утврђен у шупљинама и пукотинама органског матрикса. Зрна пирита из лежишта Тадење садрже As и Ni (SEM-EDS), што је у сагласности са геохемијским саставом пепела угља. Сфалерит је детектован у лежишту Јарандо.

Гипс и сомолнокит/кизерит су утврђени у лежиштима Тадење и Прогорелица аутогеног, претежно епигенетског порекла, настали као продукти распадања. Сомолнокит је највероватније настао као секундарни минерал из пирита, што указује на веома киселе, оксидационе и аридне услове током формирања тог дела угљеног слоја. Барит је утврђен у веома малим количинама и углавном је обogaћен стронцијумом (Sr).

Оксиди/хидроксида гвожђа (Fe) присутни су у лежишту Прогорелица, вероватно настали као последица распадања минерала богатих гвожђем (пирита и сидерита), док мањи део може бити теригеног порекла.

Рутил/анатас је уочен у малим количинама, у виду ситних агрегата са ниским садржајем ванадијума (V).

Калцит је обилнији у лежишту Тадење, у виду појединачних средње заобљених до угластих зрна.

Лежиште Пискања карактерише монотона секвенца веће дебљине лапоровитих стена и глинаца, стратиграфски млађа од угља. Испитивани узорци представљају органски богате језерске и алувијалне седиментне стене са силикатима и алумосиликатима као најзаступљенијим минералима, уз променљив садржај карбонатних минерала.

Кварц и минерали глина (илит, смектит, хлорит) представљају главне минералне фазе у шејловима, уз променљив садржај плагиокласа, док је доломит главни карбонатни минерал. Лискуни (мусковит и биотит) и зоолити су ретки. Пирит је најзаступљенији сулфидни минерал, али у мањим количинама у односу на угаљ.

Минерали бора у седиментним стенама лежишта Пискања одговарају хаулиту, колеманиту, јарандолиту и улекситу. Минерални и геохемијски састави су у сагласности и указују на варијације у депозиционом окружењу и локалним климатским условима, као и на постдепозиционе хидротермалне фазе у Ибарском басену.

Табела 6.15. Преглед минерала у свим лежиштима, утврђених на основу свих изведених минералошких испитивања

| Ознака узорка  | Литолошка ознака | Рендгенска дифракција праха (XRD)               | Инфрацрвена спектрометрија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) | SEM-EDS анализа                             | Седиментолошка анализа                                     |
|----------------|------------------|---|---|---|--|
| Jarando 1      | Угаљ             | Qz, Mnt, Kln, Py                                | Qz, Kln, Sme (Mnt), Ilt, Py                                     | Qz, Py, CM (Ilt), Cal                       | Mag, OS, Py, Mrc, Sulf, Grt, Tur, Qz, kvarcit, Mb, Fsp     |
| Jarando 3      | Угаљ             | Qz, Mnt, Kln, Py                                | Qz, Kln, Sme (Mnt), Ilt, Py                                     | Qz, Ilt, Kln, Py, Sp, Cal, Brt (+Sr)        | Mag, OS, Py, Mrc, Sulf, Grt, Tur, Qz, kvarcit, Mb, Fsp     |
| Tadenje 11     | Угаљ             | Qz, Ilt, Mnt, Kln, Py, Gp                       | Qz, Kln, Sme (Mnt), Ilt, Py                                     | Qz, Ilt, Py, Bt, DI                         | Mag, Sulf, OS, OST, Py, Mrc, Mb, Grt, Rt, Cal/Dol, Qz, Fsp |
| Tadenje 14     | Угаљ             | Qz, Mnt, Cal, Py, Gp, Szo/Kie                   | Qz, Kln, Sme, Ilt, Py   | Py, CM (Ilt, Kln), Qz,                      | Mag, Sulf, OS, OST, Py, Mrc, Mb, Grt, Rt, Cal/Dol, Qz, Fsp |
| Tadenje 1      | Угаљ             | Qz, Mnt, INT Sme-Chl/Vrm, Cal, Py, Szo/Kie, Anl | Qz, Kln, Sme, Ilt, Cal, Py                                      |   | Mag, Sulf, OS, OST, Py, Mrc, Mb, Grt, Rt, Cal/Dol, Qz, Fsp |
| Tadenje 9      | Угаљ             |   |   |   | Mag, Sulf, OS, OST, Py, Mrc, Mb, Grt, Rt, Cal/Dol, Qz, Fsp |
| Tadenje 10A    | Угаљ             | Qz, Ilt, Kln, Cal, Py, Gp, Szo/Kie              | Qz, Kln, Sme, Ilt, Cal, Py, Gp                                  | Cal, Py, CM (Ilt), Qz, Kln, Gp              |  |
| Tadenje 10B    | Угаљ             | Qz, Ilt, Cal, Py, Gp, Szo/Kie                   | Qz, Kln, Sme, Ilt, Cal, Py, Gp                                  | Cal, Py, CM (Ilt), Qz                       |  |
| Progorelica 3  | Угаљ             | Qz, Kln   | Qz, Kln, Sme, Ilt, Py   | Gp, CM, Szo, Hem/Gth, Qz, Cm + Gp, Brt, Ilt |  |
| Progorelica 5  | Угаљ             | Qz, Mnt, Kln                                    | Qz, Kln, Sme (Mnt), Ilt, Py                                     | Qz, CM (Ilt), Cal                           | Mag, OS, Sulf, Mb, Grt, Tur, Sd, Hbl, Qz, kvarcit, Fsp     |
| Progorelica 1  | Угаљ             | Qz  | Qz, Sme, Ilt, Py  | Qz, Py, CM, Brt, Gp                         | Mag, OS, Sulf, Mb, Grt, Tur, Sd, Hbl, Qz, kvarcit, Fsp     |
| Progorelica 10 | Угаљ             | Qz, Mnt, Kln, Py                                | Qz, Kln, Sme (Mnt), Ilt, Py                                     | Py, CM (Ilt), Qz                            | Mag, OS, Sulf, Mb, Grt, Tur, Sd, Hbl, Qz, kvarcit, Fsp     |
| Progorelica 16 | Угаљ             | Qz, Mnt, Kln, Py                                | Qz, Kln, Sme (Mnt), Ilt, Py                                     | CM (Ilt), Qz, Py, Cal, Gp, Sp               |  |
| Progorelica 11 | Угаљ             | Qz, Mnt, Kln                                    | Qz, Kln, Sme (Mnt), Ilt, Py                                     | Py, CM (Ilt), Qz, Cal                       |  |
| PG UG 11       | Угаљ             |   |   |   | Mag, OS, Sulf, Mb, Grt, Tur, Sd, Hbl, Qz, kvarcit, Fsp     |
| PG UG 14       | Угаљ             |   |   |   | Mag, OS, Sulf, Mb, Grt, Tur, Sd, Hbl, Qz, kvarcit, Fsp     |
| IBM-1/1        | Шејл             | -   | Dol, Sme (Mnt), Ilt, Chl, Arg                                   | Dol, Chl, Bt, Pl (rare Ab), CM, Ant/Rt, Py  |  |

| Ознака узорка | Литолошка ознака | Рендгенска дифракција праха (XRD)             | Инфрацрвена спектрометрија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) | SEM-EDS анализа   | Седиментолошка анализа |
|---------------|------------------|---|---|---|------------------------|
| IBM-1/2       | Шејл             | Qz, Chl, Ms/Ilt, INT Sme-Ilt, Dol, Ank, Pl    | Dol, Sme (Mnt), Ilt, Chl  | Dol, Pl (Ab), CM, Py  |                        |
| IBM-1/3       | Шејл             | Qz, Chl, Ms/Ilt, INT Sme-Chl/Vrm, Pl          | Dol, Sme (Mnt), Ilt, Chl, Arg                                   | Bt, Pl (And), Chl, Dol, Kfs, Ap   |                        |
| IBM-1/4       | Шејл             | Qz, Chl, Ms/Ilt, INT Sme-Ilt, Py, Pl          | Sme (Mnt), Ilt, Chl   | Chl, Bt, Pl (And, Ab), Qz, Py, Mg-Fe-Si min, Dol, Sep/Plg, Ctl                |                        |
| IBM-1/6       | Шејл             | -   | Dol, Sme (Mnt), Ilt, Chl, Arg                                   | Chl, Bt (Mg-K-Fe rich clay), Pl (Ab), Dol, SLF (Pb, Zn, Fe, Cu), Brt, Clt, Ap |                        |
| IBM-1/7       | Шејл             | Qz, Chl, Ms/Ilt, INT Sme-Chl/Vrm, Pl          | Sme (Mnt), Ilt, Chl, Arg  | NA  |                        |
| IBM-1/8       | Шејл             | Qz, Chl, Ms/Ilt, INT Sme-Chl/Vrm, Pl, Cpt/Hul | Sme (Mnt), Ilt, Chl   | Chl/Ilt, Bt (Mg-K-Fe rich clay), Pl (Ab), Dol, Kfs, Qz, Sp, Gp, Clt           |                        |
| IBM-1/27      | Шејл             | Qz, Chl, Ms/Ilt, INT Sme-Chl/Vrm, Py, Pl      | Dol, Sme (Mnt), Ilt, Chl  | Ms, Chl, Dol, Ilt, Py   |                        |
| IBM-1/29      | Шејл             |   | Dol, Sme (Mnt), Ilt, Chl  | Ilt, Qz, Gp, Arg  |                        |

Легенда: Qz – кварц; Ilt - илит; Mnt - монтморијонит; Kln – каолинит; Chl – хлорит; Ms/ Ilt – мусковит/илит; INT Sme-Ilt – интерстратификовани смектит-илит; INT Sme-Chl/Vrm – интерстратификовани смектит-хлорит/вермикулит; Sme – смектит; CM – минерали глина; Kfs – К-фелдспат; Pl – плагиоклас; Ab – албит ; And – андесин; ; Ms – мусковит; Bt – биотит; Cal – калцит; Arg – арагонат; Dol – доломит; Ank – анкерит; Py – пирит; Sp – сфалерит; Sulf – сулфидни минерали; Gp – гипс; Szo/Kie – сомолокит/кизерит; Brt – барит; Clt – целестин; Cpt/Hul – клиноптилолит/хејландит; Anl – аналцим; Bhm – бемит; Hem – хематит; Ant/Rt – анатас/рутил; Ap – апатит; Sep – сепиолит; Plg – палигорскит; Ctl – хризотил; DI – дијатомеје; Mag – магнетит, Mrc – маркасит; Tur – турмалин; Grt - гранати, Fsp - фелдспати, Hbl – хорнбленда, Sd -сидерит, Ug – угаљ; Mb – индицирани минерали бора; OS – Одломци стена, OdST – Одломци стена у лежишту Тадење су лапоровитог карактера импрегнисани кристалима магнетита и бората.

Највише заступљени минерали, средње заступљени минерали, најмање заступљени минерали, специфични минерали.

Сомонокит –  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Кизерит –  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Клиноптилолит –  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ;

Хејландит –  $(\text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_9 [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ,

Аналцим -  $\text{Na} (\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$

### 6.3. Геохемијска проучавања

#### 6.3.1. Садржај макро- и микроелемената

##### 6.3.1.1. Садржај макро- и микроелемената у угљевима

Најзаступљенији оксид у пепелу угља је  $\text{SiO}_2$  чији садржаји варирају у распону од 60,57-65,09% (табела 6.16; слике 6.25, 6.26) у лежишту Јарандо, 5,08-73,60% у лежишту Тадење и 63,70-78,79% у лежишту Прогорелица. Веће разлике у садржају  $\text{SiO}_2$  уоче су између III (31,58-56,67%) и V слоја (5,08-73,60%) лежишта Тадење, док су те разлике мале између I (67,77-73,34%) и II (63,70-78,79%) слоја лежишта Прогорелица. Следећи по садржају је  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и у лежиштима Јарандо (11,29-17,04%) и Прогорелица (3,64-19,29%) просечно износе 14,97 % и 11,10 % респективно. У лежишту Тадење просечна вредност  $\text{Al}_2\text{O}_3$  износи 13,52 %, а варира од 1,44% до 27,12% у слоју V. Садржај  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  релативно низак у пепелу угља лежишта Јарандо (6,48-14,18%, просечно 10,92 %) и Прогорелица (3,18-10,99%, просечно 6,22 %), док је у лежишту Тадење знатно виши (3,31-51,71%, просечно 19,56 %) у оба слоја. Максимални садржај  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  који је забележен у лежишту Тадење је више од 3 пута већи од максималних садржаја у другим лежиштима. Садржај  $\text{SO}_3$  је највиши у лежишту Тадење (0,88-19,68%) и просечно износи 6,43 %, док је у лежиштима Прогорелица (0,77-7,96%) и Јарандо (1,15-2,50%) нижи и просечно износи 3,10 % за Прогорелицу, и 1,83 % за Јарандо. Максимална вредност  $\text{SO}_3$  је 3 пута већа од максималне вредности измерене у лежишту Прогорелица и чак 8 пута већа од максималне вредности измерене у лежишту Јарандо.

Садржај  $\text{CaO}$  варира и најнижи је у лежишту Јарандо (1,01-1,61%; просечно 1,27%), нешто виши у Прогорелици (0,85-8,74%; просечно 3,38%), а највиши у лежишту Тадење (0,65-45,63%; просечно 10,22%). Варијације  $\text{CaO}$  у лежишту Тадење су евидентне код слојева и у слоју III износе од 0,65% до 5,83%, просечно 2,68%, док су код слоја V знатно веће, од 1,00% до 45,63%, просечно 13,58%. У лежишту Прогорелица више вредности  $\text{CaO}$  констатоване су у I слоју (5,48-8,74%; просечно 7,11%) него у слоју II (0,85-2,33%, просечно 1,52%). Вредности  $\text{MgO}$  крећу се од 0,97% до 2,22 % у лежишту Јарандо, од 0,30% до 1,99% у лежишту Тадење и од 0,33% до 0,83% у лежишту Прогорелица. Просечне вредности у лежиштима Јарандо, Тадење и Прогорелица износе 1,53%, 1,13% и 0,63 % респективно. Вредности  $\text{Na}_2\text{O}$  су ниске и крећу од 0,66% до 1,18% у лежишту Јарандо, од 0,28% до 1,04% у лежишту Тадење и од 0,11% до 0,32% у лежишту Прогорелица. Садржај  $\text{K}_2\text{O}$  у пепелу угља просечно износи 2,12% у лежишту Јарандо, 1,34 у лежишту Тадење и 0,77% у лежишту Прогорелица. Садржај  $\text{P}_2\text{O}_5$  у свим лежиштима је низак и просечно износи 0,11% у лежишту Јарандо, 0,29% у лежишту Тадење и 0,29% у лежишту Прогорелица.

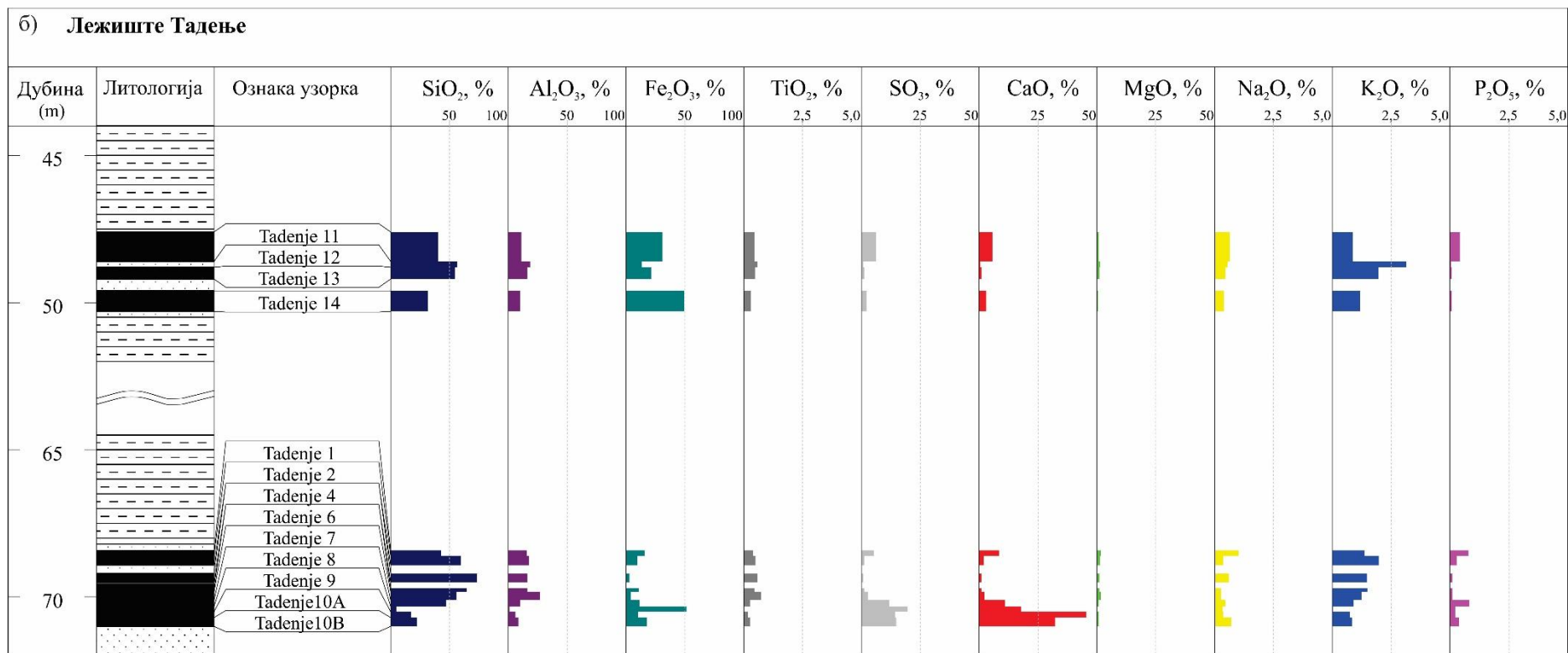
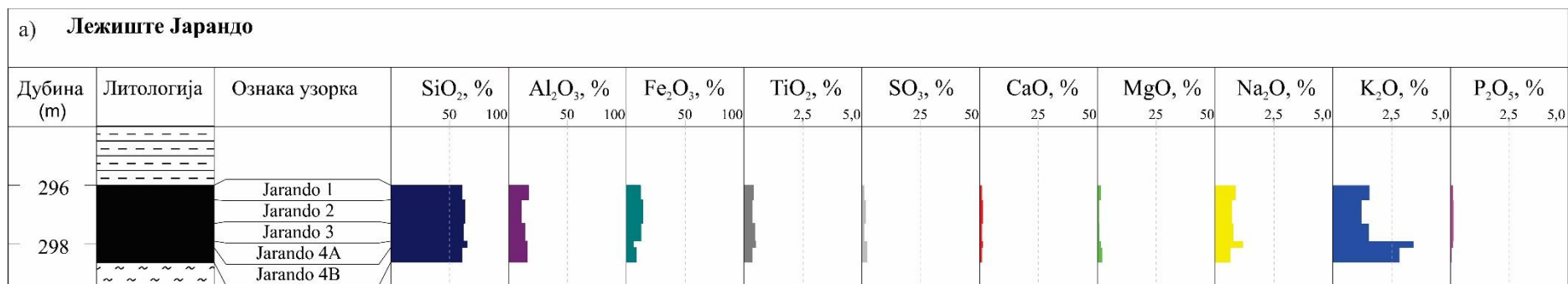
Вредности садржаја макроелемената у свим испитиваним узорцима приказани су у Прилогу 2, табела П2.1.

Табела 6.16. Статистички показатељи садржаја макро- и микроелемената у пепелу угља по лежиштима Ибарског басена (према Novković et al., 2024, допуњено)

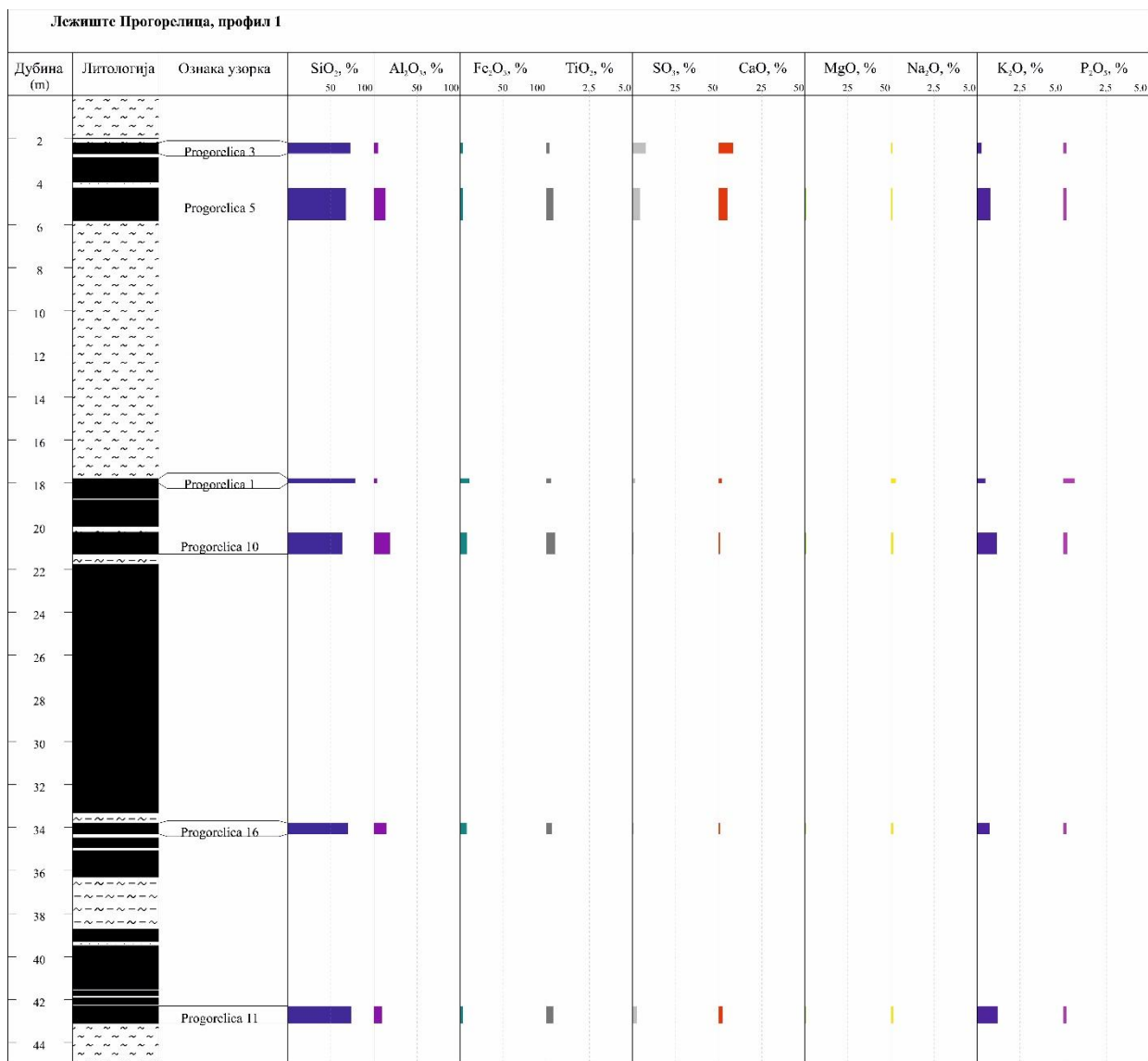
| Једињење/<br>елемент           | Јарандо     |       | Тадење       |       |              |       |            | Прогорелица |       |             |       |            | Кларк <sup>1</sup> ,<br>ppm |
|--------------------------------|-------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|------------|-------------|-------|-------------|-------|------------|-----------------------------|
|                                | Слој VI     |       | Слој III     |       | Слој V       |       |            | Слој I      |       | Слој II     |       |            |                             |
|                                | Мин.-Макс.  | Прос. | Мин.-Макс.   | Прос. | Мин.-Макс.   | Прос. | Прос. Леж. | Мин.-Макс.  | Прос. | Мин.-Макс.  | Прос. | Прос. Леж. |                             |
| Макроелементи, %               |             |       |              |       |              |       |            |             |       |             |       |            |                             |
| SiO <sub>2</sub>               | 60,57-65,09 | 62,35 | 31,58-56,67  | 45,88 | 5,08-73,60   | 43,39 | 44,16      | 67,77-73,34 | 70,56 | 63,70-78,79 | 71,55 | 71,22      |                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,29-17,04 | 14,97 | 10,00-18,86  | 14,12 | 1,44-27,12   | 13,25 | 13,52      | 5,40-13,90  | 9,65  | 3,64-19,29  | 11,83 | 11,10      |                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6,48-14,18  | 10,92 | 13,81-49,78  | 29,22 | 3,31-51,71   | 15,26 | 19,56      | 3,18-3,81   | 3,50  | 3,23-10,99  | 7,58  | 6,22       |                             |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,36-0,52   | 0,42  | 0,30-0,59    | 0,46  | 0,04-0,73    | 0,39  | 0,41       | 0,20-0,41   | 0,31  | 0,29-0,50   | 0,38  | 0,36       |                             |
| SO <sub>3</sub>                | 1,15-2,50   | 1,83  | 0,91-6,40    | 2,75  | 0,88-19,68   | 8,06  | 6,43       | 4,47-7,96   | 6,22  | 0,77-2,85   | 1,55  | 3,10       |                             |
| CaO                            | 1,01-1,61   | 1,27  | 0,65-5,83    | 2,68  | 1,00-45,63   | 13,58 | 10,22      | 5,48-8,74   | 7,11  | 0,85-2,33   | 1,52  | 3,38       |                             |
| MgO                            | 0,97-2,22   | 1,53  | 0,66-1,49    | 1,05  | 0,30-1,99    | 1,16  | 1,13       | 0,48-0,81   | 0,65  | 0,33-0,83   | 0,62  | 0,63       |                             |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,66-1,18   | 0,85  | 0,41-0,67    | 0,53  | 0,28-1,04    | 0,50  | 0,51       | 0,11-0,12   | 0,12  | 0,13-0,32   | 0,19  | 0,16       |                             |
| K <sub>2</sub> O               | 1,24-3,44   | 2,12  | 0,88-3,17    | 1,80  | 0,03-1,98    | 1,13  | 1,34       | 0,26-0,79   | 0,53  | 0,49-1,20   | 0,89  | 0,77       |                             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,06-0,13   | 0,11  | 0,06-0,43    | 0,17  | 0,11-0,83    | 0,35  | 0,29       | 0,19-0,21   | 0,20  | 0,20-0,66   | 0,33  | 0,29       |                             |
| Микроелементи, ppm             |             |       |              |       |              |       |            |             |       |             |       |            |                             |
| As                             | 28,2-96,2   | 70,1  | 216,0-852,7  | 399,4 | <2,3-1170,3  | 272,3 | 318,5      | 31,4-57,9   | 44,7  | 49,1-127,5  | 105,3 | 85,1       | 46±5                        |
| Ba                             | 374,8-551,7 | 462,3 | 180,3-617,4  | 385,7 | 65,8-435,7   | 206,4 | 261,6      | 474,7-698,6 | 586,7 | 268,7-582,2 | 403,0 | 464,2      | 980±60                      |
| Be                             | 2,2-8,1     | 4,8   | 5,0-11,6     | 8,8   | 0,9-11,1     | 5,0   | 6,2        | 1,0         | 1,0   | 1,2-6,5     | 2,7   | 2,2        | 12±1                        |
| Cd                             | 0,3-2,4     | 1,0   | 0,5-0,8      | 0,6   | 0,2-1,0      | 0,6   | 0,6        | <0,10       | -     | <0,1-0,2    | 0,2   | 0,2        | 1.2±0.3                     |
| Co                             | 19,0-145,1  | 69,7  | 21,3-55,4    | 39,2  | 8,4-62,4     | 34,4  | 35,9       | 1,8-2,7     | 2,2   | 5,1-26,6    | 15,6  | 11,1       | 37±2                        |
| Cu                             | 21,3-57,6   | 43,1  | 81,2-138,0   | 104,4 | 18,5-240,7   | 103,0 | 103,0      | 60,5-122,9  | 91,7  | 32,5-126,8  | 68,8  | 76,3       | 110±5                       |
| Cr                             | 42,5-66,2   | 53,8  | 244,0-391,8  | 311,4 | 35,5-278,6   | 158,1 | 205,3      | 40,6-68,2   | 54,4  | 58,6-133,4  | 90,9  | 78,7       | 120±5                       |
| Ni                             | 37,9-145,3  | 89,6  | 575,8-1025,6 | 750,5 | 190,2-731,9  | 473,5 | 558,7      | 14,1-19,6   | 16,9  | 34,5-107,7  | 70,2  | 52,4       | 100±5                       |
| Mn                             | 142,3-762,9 | 433,9 | 55,1-89,2    | 68,9  | 27,1-362,4   | 164,0 | 134,7      | 19,0-25,3   | 22,1  | 50,6-81,5   | 66,2  | 51,5       | 430±30                      |
| Mo                             | 2,0-9,0     | 6,4   | 10,1-30,4    | 21,1  | <1,0-45,5    | 22,1  | 21,7       | 8,4-16,3    | 12,3  | 17,0-25,7   | 22,2  | 18,9       | 14±1                        |
| Sb                             | <1,5-2,8    | 2,4   | 6,9-20,0     | 12,5  | <1,5-21,7    | 12,4  | 12,4       | 1,7-2,4     | 2,0   | 1,7-4,9     | 3,2   | 2,8        | 7.5±0.6                     |
| Sr                             | 285,2-473,4 | 348,5 | 126,7-244,2  | 163,8 | 144,2-1520,5 | 440,0 | 355,1      | 253,7-279,0 | 266,4 | 186,0-270,6 | 226,2 | 239,6      | 730±50                      |
| Pb                             | 21,5-30,4   | 25,6  | 40,2-73,9    | 58,2  | 2,2-91,7     | 39,3  | 45,1       | 10,0-21,0   | 15,5  | 11,0-20,2   | 16,3  | 16,0       | 55±6                        |
| V                              | 93,9-201,1  | 143,5 | 259,1-434,7  | 316,4 | 1,9-302,9    | 136,2 | 191,6      | 41,4-99,6   | 70,5  | 110,3-233,8 | 166,0 | 134,2      | 170±10                      |
| Zn                             | 67,2-312,4  | 151,2 | 75,8-129,7   | 93,9  | 22,4-194,7   | 111,2 | 105,9      | 13,3-24,5   | 18,9  | 21,9-108,3  | 61,1  | 47,0       | 170±10                      |

Мин.-Макс. – Минимална вредност - Максимална вредност; Прос. – Просек (средња аритметичка вредност); Прос. Леж. – Просек за лежиште;

Кларк<sup>1</sup> – Вредност Кларка у пепелу камених угљева (Ketris, Yudovich, 2009).



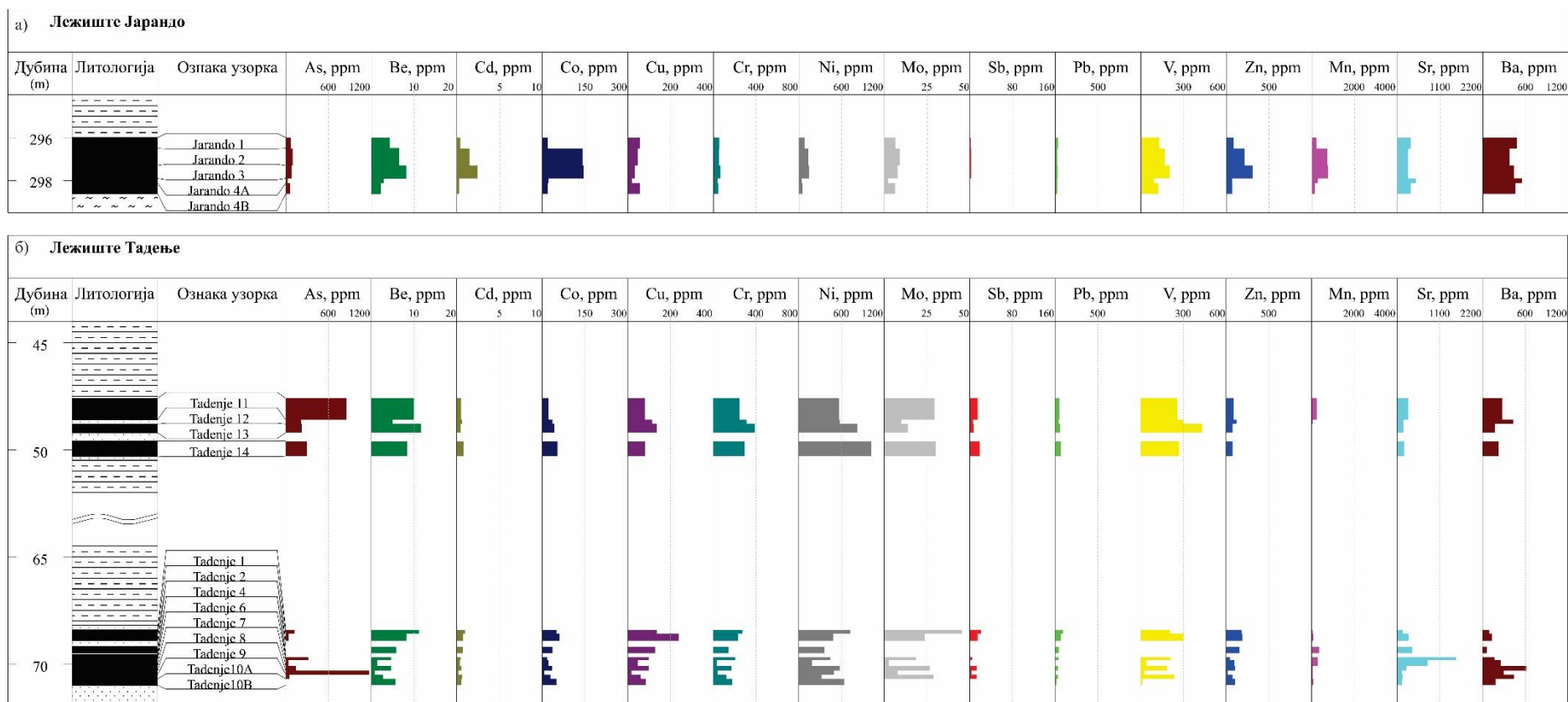
Слика 6.25. Дистрибуција садржаја макроелемената (%) у пепелу угља лежишта Јарандо (а) и Тадење (б) по дубини



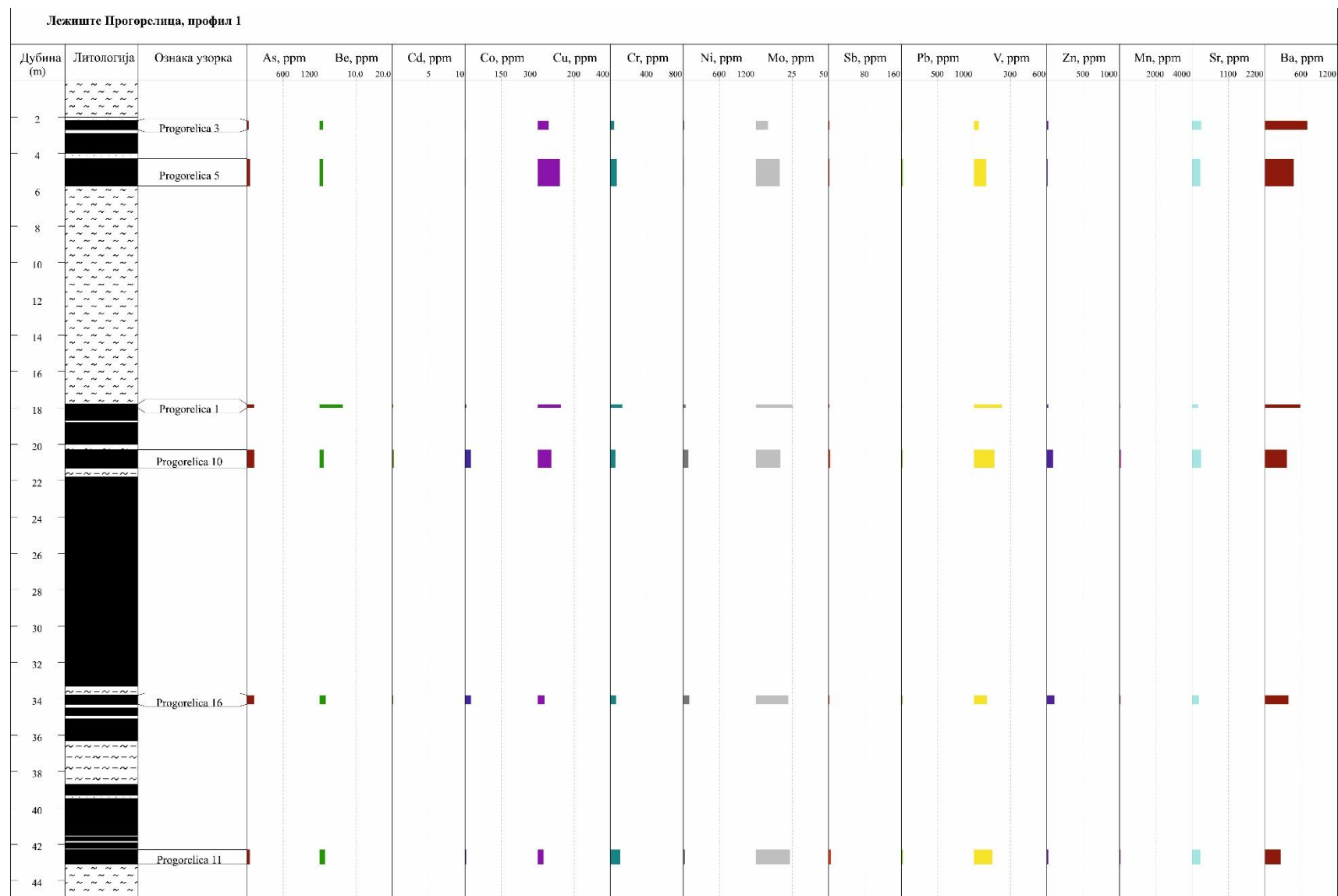
Слика 6.26. Дистрибуција садржаја макроелемената (%) у пепелу угља лежишта Прогорелица по дубини

Садржај арсена (As) варира у распону од 28,2-96,2ppm (табела 6.16; слике 6.27, 6.28) у лежишту Јарандо, <2,3-1170,3ppm у лежишту Тадење и 31,4-127,5ppm у лежишту Прогорелица. Више вредности As у односу на вредност Кларка забележене су у свим лежиштима, при чему је у лежишту Тадење просечна вредност виша за око 7 пута, док су у лежиштима Јарандо и Прогорелица просечне вредности ниже, и у односу на Кларк веће за 1,5 односно 1,9 пута респективно. Максималан садржај As који је забележен у лежишту Тадење је виши 9 пута од максималних садржаја у другим лежиштима. Просечне вредности баријума (Ba) су сличне у лежиштима Јарандо и Прогорелица и износе 462,3ppm и 464,2ppm, респективно. У лежишту Тадење просечна вредност баријума је нижа и износи 261,6ppm. Садржај берилијума (Be) варира у распону од 2,2-8,1ppm у лежишту Јарандо, 0,9-11,6ppm у лежишту Тадење и 1,0-6,5ppm у лежишту Прогорелица. У сва три лежита просечне вредности Ba и Be су ниже од вредности Кларка. Садржај кадмијума (Cd) варира у распону од 0,3-2,4ppm у лежишту Јарандо, 0,2-1,0ppm у лежишту Тадење и <0,10-0,2ppm у лежишту Прогорелица. У лежиштима Тадење и Прогорелица вредности Cd нема већих варијација између слојева, и у сва три лежишта вредности Cd су ниже од вредности Кларка. Садржај кобалта (Co) варира од 19,0-145,1ppm у лежишту Јарандо, од 8,4-62,4ppm у лежишту Тадење и од 1,8-26,6ppm у лежишту Прогорелица. Веће разлике у садржају Co уочене су између између I (1,8-2,7ppm) и II (5,1-26,6ppm) слоја лежишта Прогорелица. У лежишту Јарандо просечна вредност Co је виша од вредности Кларка.

Просечан садржај бакра (Cu) варира у распону од 43,1ppm у лежишту Јарандо, преко 68,8ppm у лежишту Прогорелица до 103,0ppm колико је у лежишту Тадење. Просечан садржај хрома (Cr) је највиши у лежишту Тадење и износи 205,3ppm, што је и виша вредност у односу на Кларк. У лежиштима Јарандо и Прогорелица садржаји су нижи и износе 53,8ppm и 78,7ppm, респективно. Садржај никла (Ni) варира у распону од 37,9-145,3ppm у лежишту Јарандо, 190,2-1025,6ppm у лежишту Тадење и 14,1-107,7ppm у лежишту Прогорелица. Веће разлике у садржају Ni уочене су између I (14,1-19,6ppm) и II (34,5-107,7ppm) слоја лежишта Прогорелица, а изузетно веће између III (575,8-1025,6ppm) и V слоја (190,2-731,9ppm) лежишта Тадење. Просечна вредност Ni у лежишту Тадење је чак више од пет пута већа од вредности Кларка, а максимална измерена вредност у слоју III више од 7 пута већа од максималних вредности измерених у другим лежиштима. Садржај мангана (Mn) варира у распону од 142,3-762,9ppm у лежишту Јарандо, 27,1-362,4ppm у лежишту Тадење и 19,0-81,5ppm у лежишту Прогорелица. Веће варијације садржаја уочене су у лежишту Тадење између III (55,1-89,2ppm) и V слоја (27,1-362,4ppm). Садржај молибдена (Mo) варира у распону од 2,0-9,0ppm у лежишту Јарандо, <1,0-45,5ppm у лежишту Тадење и 8,4-25,7ppm у лежишту Прогорелица. У лежиштима Тадење и Прогорелица просечан садржај је нешто виши у односу на вредност Кларка. Просечни садржаји антимиона (Sb) су слични у лежиштима Јарандо и Прогорелица и износе 2,4ppm и 2,8ppm респективно. У лежишту Тадење садржаји су виши и износе 12,4ppm. Просечни садржаји стронцијума (Sr) слични су у лежиштима Јарандо и Тадење и износе 348,5ppm и 355,1ppm, респективно. У лежишту Прогорелица садржај је нижи и износи 239,6ppm. Веће варијације у садржајима уочене су између III (126,7-244,2ppm) и V (144,2-1520,5ppm) слоја у лежишту Тадење.



Слика 6.27. Дистрибуција садржаја микроелемената (ppm) у пепелу угља лежишта Јарандо (а) и Тадење (б) по дубини



Слика 6.28. Дистрибуција садржаја микроелемената (ppm) у пепелу угља лежишта Прогорелица по дубини

Просечни садржаји олова (Pb) најнижи су у лежишту Прогорелица (16ppm) и поприлично су уједначени у оба слоја. У лежишту Јарандо садржај Pb нешто виши (25,6ppm), а највиши је у лежишту Тадење (45,1ppm). Просечни садржаји ванадијума (V) су слични у лежиштима Јарандо и Прогорелица и износе 143,5 ppm и 134,2 ppm, респективно. У лежишту Тадење просечан садржај износи 191,6 ppm и нешто је виши од вредности Кларка. Веће варијације V уочене су између III (259,1-434,7 ppm) и V слоја (1,9-302,9ppm) лежишта Тадење, и између I (41,4-99,6ppm) и II (110,3-233,8ppm) слоја лежишта Прогорелица. Просечни садржаји цинка (Zn) су најнижи у лежишту Прогорелица и износе 47,0 ppm, док су у лежиштима Јарандо и Прогорелица 151,2 ppm и 105,9 ppm, респективно.

За микроелементе приказана је и вредност Кларк-а. Кларк вредност је иницијално дефинисана као просечан садржај елемената у Земљиној кори, али у пракси се термин „кларк“ усталио у интерпретацији аномалија микроелемената, а не главних оксида - макроелемената. Вредности Кларка које су овде приказане односе се на просечне концентрације елемената у каменим угљевима и шејловима.

Вредности садржаја микроелемената у свим испитиваним узорцима приказани су у Прилогу 2, табела П2.2.

### **6.3.1.2 Садржај макро- и микроелемената у шејловима**

Од оксида у шејловима највише је заступљен SiO<sub>2</sub> са просечним садржајем од 56,2 %, а варира од 50,2% до 62,3% (табела 6.17; слике 6.29, 6.30). Следећи по заступљености је Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чији садржај варира у распону од 12,6 % до 19,4 %, а просечно износи 14,8%. Трећи по заступљености је MgO чији се садржај креће од 3,9 % до 14,2 %, просечно 8,6%. После следе CaO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> који имају сличне просечне садржаје од 6,9 % и 6,7 %, респективно. Садржај CaO варира од 1,5% до 13,1%, а Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> од 6,0% до 7,9%. Просечан садржај K<sub>2</sub>O износи 3,2 %, Na<sub>2</sub>O 2,4 %, а TiO<sub>2</sub> 0,6 %. Најниже садржаје имају SO<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, са просечним садржајима од 0,2 % и 0,1 %, респективно.

Садржај арсена (As) у шејловима лежишта Пискања креће се од 19,1ppm до 225,3ppm (табела 6.9; слика 6.36) у најдубљим деловима лежишта и просечно износи 64,7ppm. Просечна вредност баријума (Ba) износи 544,4ppm, а варирају од 390,8 до 722,5 ppm. Садржај кобалта (Co) варира од 18,6 до 31,5ppm, просечно 26,8 ppm и нешто је виши од вредности Кларка. Највише вредности садржаја бакра (Cu; 337,5ppm) констатоване су у најплићем, а најнижа вредност (64,2ppm) у најдубљем делу лежишта, а средња вредност износи 142,3ppm. Садржај хрома (Cr; 142,2-274,6 ppm, просечно 216,7ppm) и никла (Ni; 109-273,0, просечно 214,4) у свим узорцима је виши у односу на вредности Кларка. Просечна вредност мангана (Mn) у шејловима износи 1424,9ppm, а варира од 508,0 до 2661,8ppm. Средња вредност антимона (Sb) износи 10,2ppm и варира од 2,2 до 32,0ppm у најдубљим деловима лежишта. Садржај стронцијума (Sr) се креће од повишеног (195,3ppm) до високог (1285,3ppm), просечно 776,3ppm и повезан је са повишеним садржајем MgO. Високе вредности садржаја олова (Pb; 718,3ppm) констатоване су у најдубљим, а најниже (90,0ppm) у централним деловима лежишта, са просечном вредношћу од 238,7ppm, што је 10 пута виша од вредности Кларка. Садржај цинка (Zn) је до два пута виши у односу на вредност Кларка и креће се од 118,8 до 555,4ppm, просечно 210,1ppm.

Низак садржај имају берилијум (Be), кадмијум (Cd) и молибден (Mo) са средњим вредностима 1,8 ppm, 0,9 ppm и 9,3 ppm, респективно, који су испод вредности Кларка за уљне шејлове (Ketrис, Yudovich, 2009).

Вредности садржаја макроелемената и микроелемената у свим испитиваним узорцима шејлова приказани су у Прилогу 2, табеле П2.1 и П2.2.

Табела 6.17. Статистички показатељи садржаја макро- и микроелемената у шејловима Ибарског басена

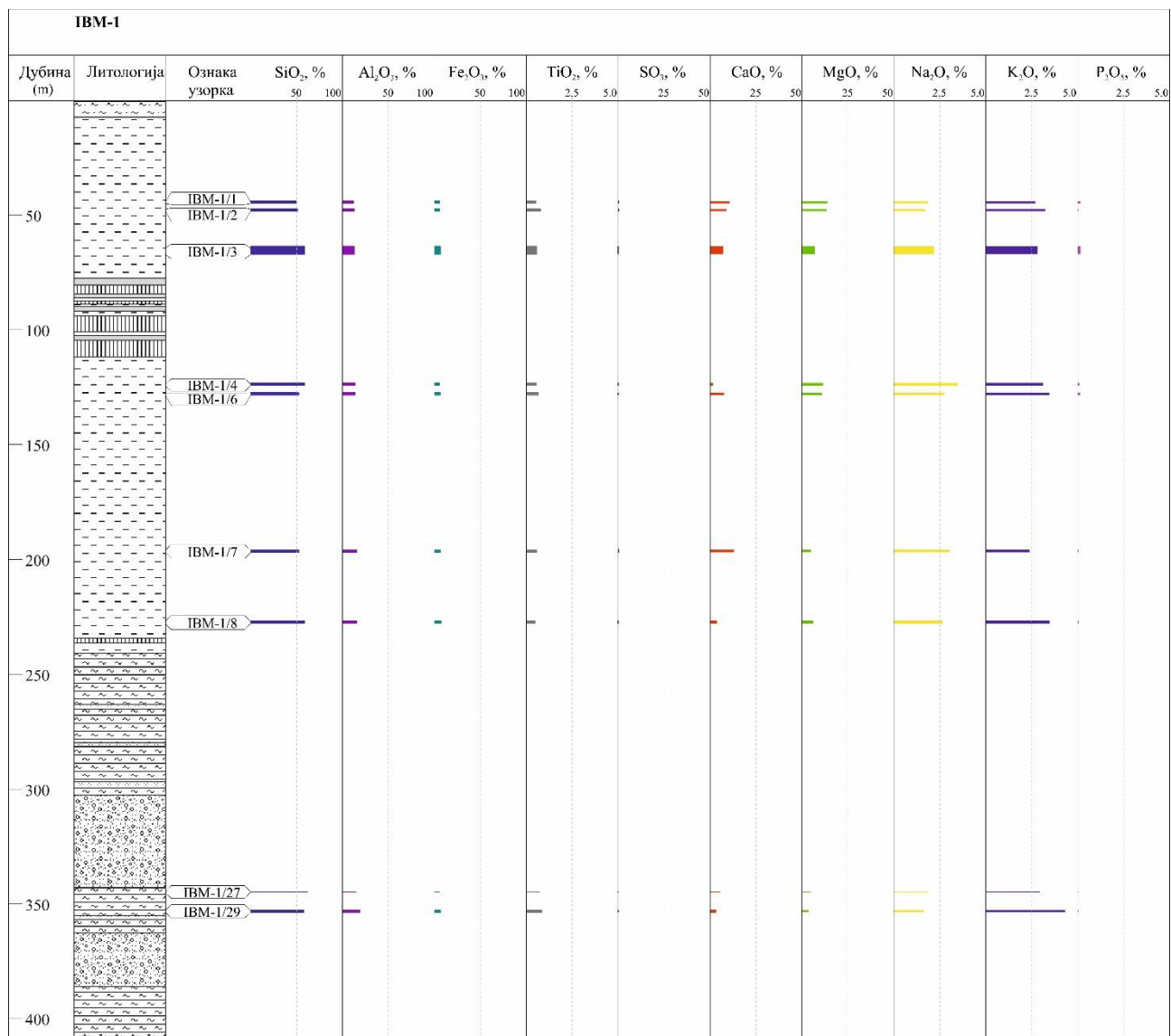
| Једињење/ елемент              | Мин.-Макс.   | Прос.  | Кларк <sup>2</sup> , ppm |
|--------------------------------|--------------|--------|--------------------------|
| Макроелементи, %               |              |        |                          |
| SiO <sub>2</sub>               | 50,21-62,25  | 56,20  |                          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,60-19,39  | 14,81  |                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6,03-7,89    | 6,72   |                          |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,48-0,86    | 0,64   |                          |
| SO <sub>3</sub>                | 0,09-0,44    | 0,19   |                          |
| CaO                            | 1,50-13,06   | 6,89   |                          |
| MgO                            | 3,95-14,19   | 8,65   |                          |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,63-3,49    | 2,36   |                          |
| K <sub>2</sub> O               | 2,38-4,34    | 3,17   |                          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,11-0,17    | 0,14   |                          |
| Микроелементи, ppm             |              |        |                          |
| As                             | 19,1-225,3   | 64,7   | 30±3                     |
| Ba                             | 390,8-722,5  | 544,4  | 500±20                   |
| Be                             | 1,4-2,4      | 1,8    | 2,0±0,1                  |
| Cd                             | 0,5-2,6      | 0,9    | 5,0±0,6                  |
| Co                             | 18,6-31,5    | 26,8   | 19±1                     |
| Cu                             | 64,2-337,5   | 142,3  | 70±3                     |
| Cr                             | 142,2-374,6  | 216,7  | 96±3                     |
| Ni                             | 109,1-273,0  | 214,4  | 70±2                     |
| Mn                             | 508,0-2661,8 | 1424,9 | 400±20                   |
| Mo                             | 1,8-29,0     | 9,3    | 20±1,5                   |
| Sb                             | 2,2-32,0     | 10,2   | 5,0±0,5                  |
| Sr                             | 195,3-1285,3 | 776,3  | 190±10                   |
| Pb                             | 90,0-718,3   | 238,7  | 21±1                     |
| V                              | НА           | НА     | 205±15                   |
| Zn                             | 118,8-555,4  | 210,1  | 130±10                   |

Мин.-Макс. – Минимална вредност - Максимална вредност;

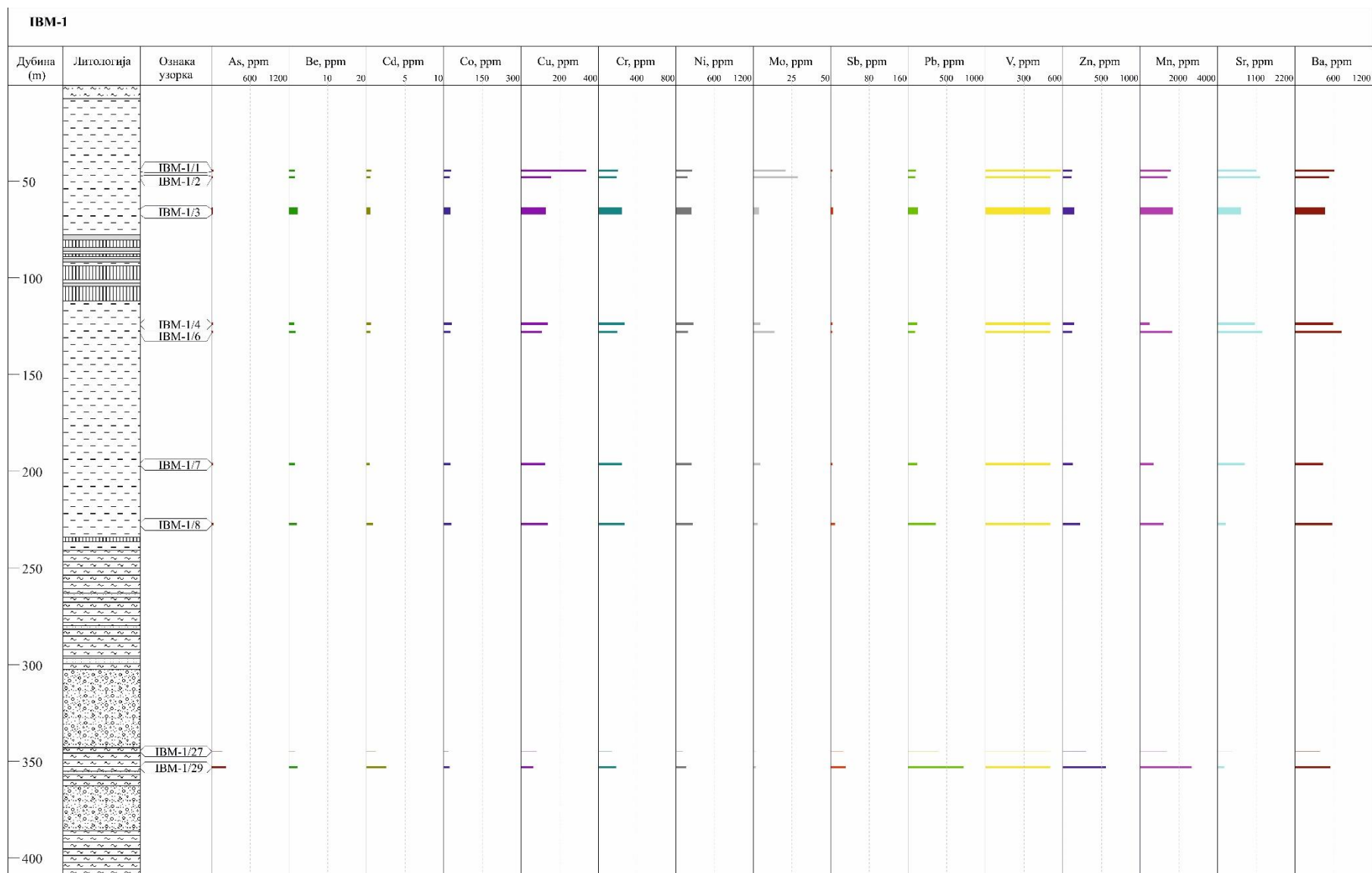
Прос. – Просек (средња аритметичка вредност).

Кларк<sup>2</sup> – Вредност Кларка у шејловима (Ketrис, Yudovich, 2009)

Легенда: НА –није анализирано



Слика 6.29. Дистрибуција садржаја макроелемената (%) у шељовима Ибарског басена по дубини



Слика 6.30. Дистрибуција садржаја микроелемената (ppm) у шејловима Ибарског басена по дубини

### 6.3.2. Садржај пепела, органског угљеника и параметара елементарне анализе

Садржај укупне влаге ( $W^{ar}$ ; табела 6.18) у угљу је низак и варира од 1,27% у узорку из V слоја лежишта Тадења (слика 6.31) до 7,66% у узорку из I слоја лежишта Прогорелица (слика 6.32). Просечан садржај у свим испитиваним узорцима угља износи 3,20%. Мале варијације садржаја укупне влаге уочене су у угљу из лежишта Јарандо (просечно 2,39%) и Тадење (просечно 2,05%). Угаљ из лежишта Прогорелица има нешто виши садржај и просечно износи 4,43%.

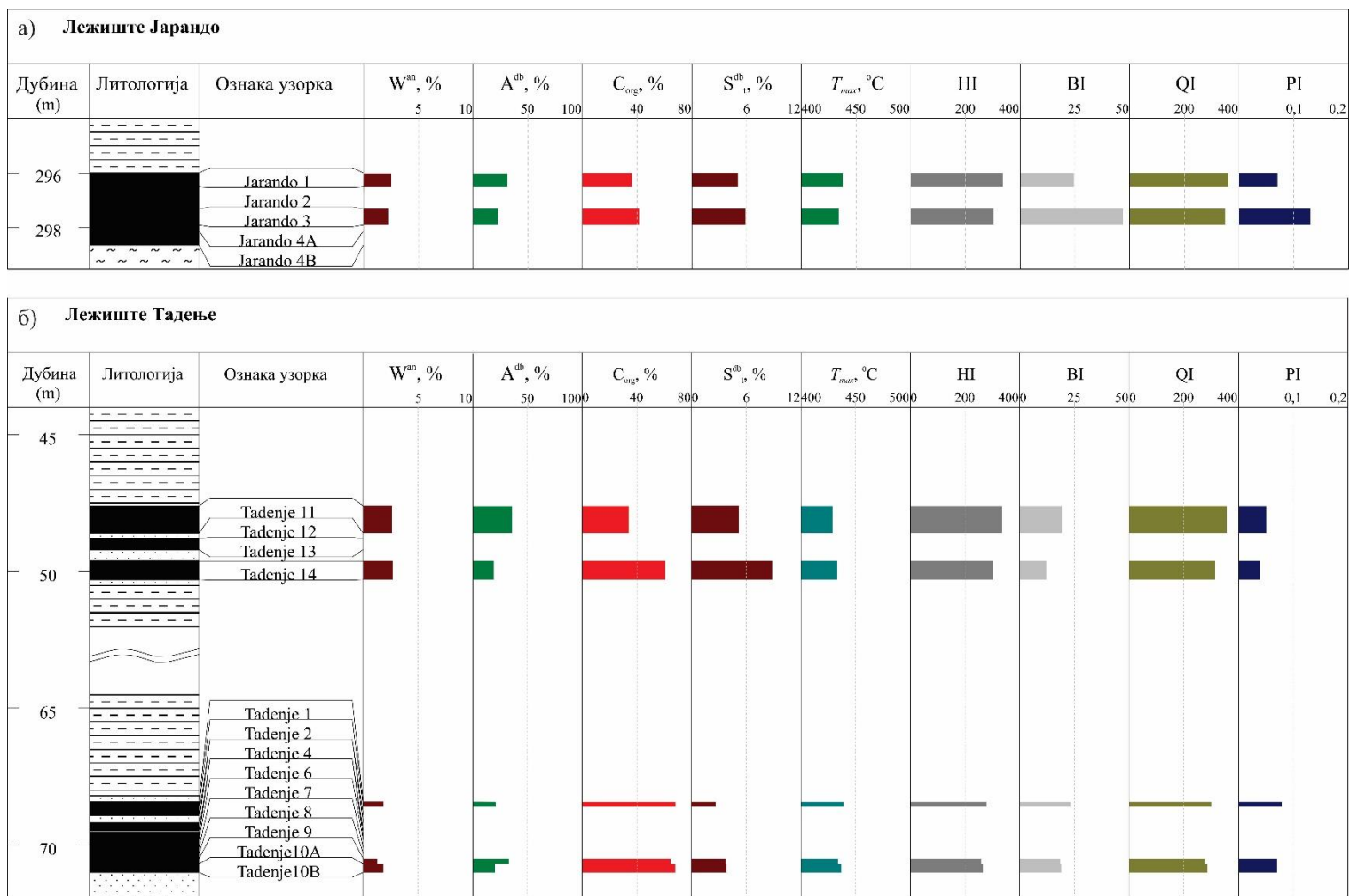
Садржај пепела (без влаге,  $A^{db}$ ) у узорцима угља креће се од 10,05 до 48,92% (табела 6.18), што указује на средњи (>10%) до висок ниво садржаја пепела (<50%). Просечна вредност садржаја пепела, без влаге износи 29,09%. Угаљ лежишта Јарандо и Тадење има сличан садржај пепела док су веће разлике уочене у угљу лежишта Прогорелица. Знатно виши садржај пепела констатован је у I слоју (просечно 44,55%) лежишта Прогорелица, док је у II слоју (просечно 26,05%) садржај пепела сличан садржају пепела у Јарандолу (просечно 26,98%) и Тадењу (просечно 26,18%). Очекивано, садржај пепела у узорцима шејлова је веома висок и варира између 79,57 и 90,23%, просечно 83,55% (слика 6.33).

Узорци угља показују променљив садржај органског угљеника ( $C_{org}$ , без; табела 6.18) од 13,88 % до 68,65.%. Низак садржај има угаљ I (повлатног) слоја лежишта Прогорелица, док највиши садржај имају узорци из V слоја лежишта Тадење. Садржај  $C_{org}$  у шејловима варира између 0,31% (узорак IBM-1/29) и 2,81% (узорак IBM-1/2), просечно 1,28%. Укупни садржај сумпора (S, без влаге; табела 6.18) у узорцима угља је на средњем до високом нивоу и креће се од 1,09 % (I слој, лежиште Прогорелица) до 8,85% (III угљени слој, лежиште Тадење). Угаљ III слој лежишта Тадење и Јарандо има виши до висок садржај укупног сумпора. Присуство пирита, карбоната и сулфата откривених минералшким и петрографским испитивањима одговара високом садржају сумпора. Узорци шејлова (слика 6.33) углавном имају низак садржај укупног сумпора (0,43-1,64 %; просечно 0,99%). Постоји општа тенденција ка повећању сумпора са повећањем органског угљеника, као и односа  $C_{org}/S$ . Однос  $C_{org}/S$  варира између 4,62 и 54,88 (просечно 14,25), 0,3 и 6,53 (просечно 1,76) у угљу и шејловима респективно. Вредности односа  $C_{org}/N$  крећу се од 25,68 до 80,37 (просечно 37,54; табела 6.18) у угљу и од 0,29 до 17,56 (просечно 8,39) у шејловима. Генерално, угаљ има виши садржај водоника (H, без влаге; 1,06–4,80%, просечно 3,09%; табела 6.18) од шејлова (0,45–0,61%, просечно 0,51%). Виши садржај водоника присутан је у угљу оба слоја лежишта Тадење. Садржај азота (N) очекивано је виши у угљевима (0,48-2,34%, просечно 1,27%) него у шејловима (0,12-1,79%, просечно 0,42%).

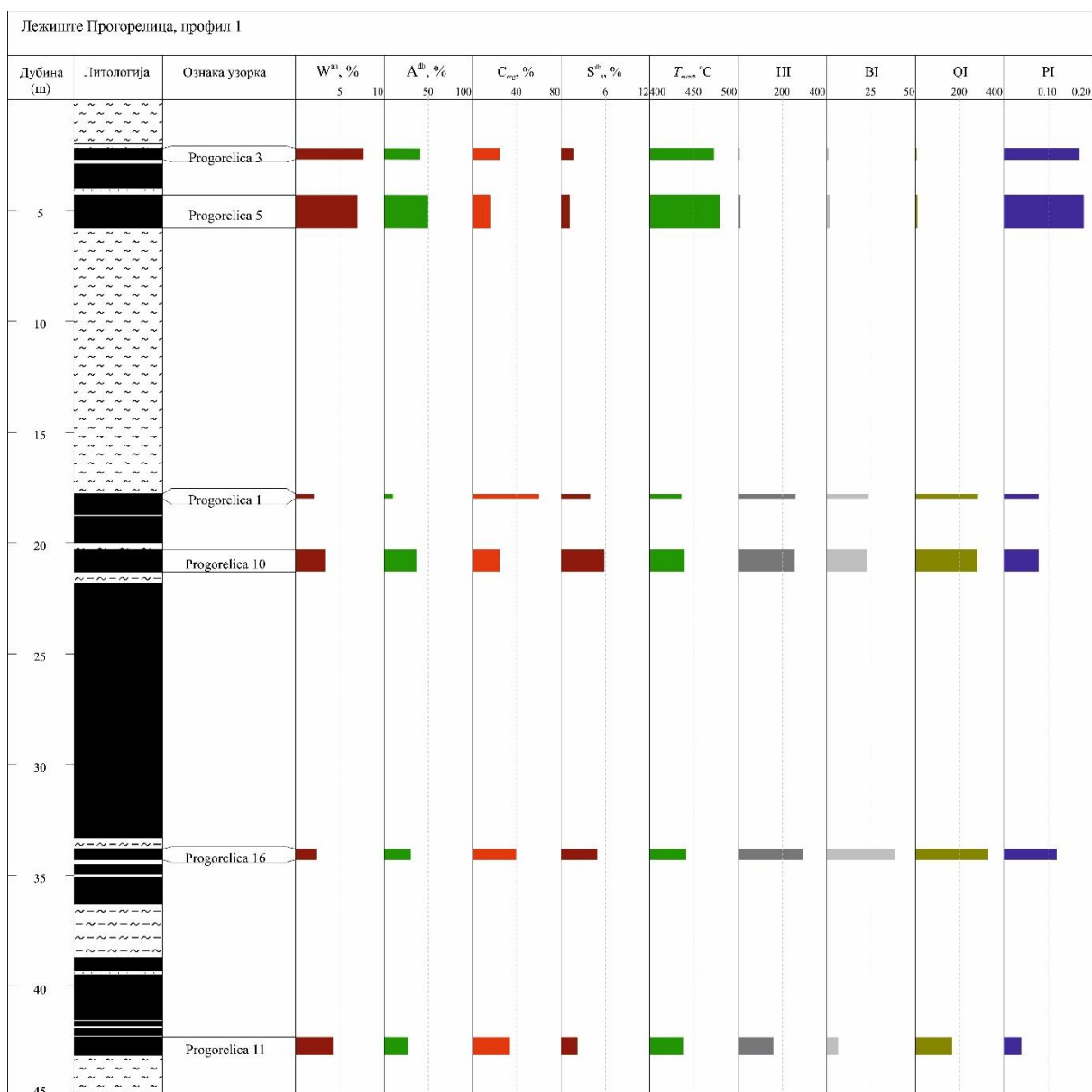
Табела 6.18. Садржај пепела, органског сумпора и параметара елементарне анализе угљева и шејлова Ибарског басена

| Ознака узорка              | W <sup>ar</sup><br>(%) | A <sup>db</sup><br>(%) | C <sub>org</sub><br>(%) | S <sup>db</sup><br>(%) | H <sup>db</sup><br>(%) | N <sup>db</sup><br>(%) | C <sub>org</sub> /S <sup>db</sup> | C <sub>org</sub> /N <sup>db</sup> |
|----------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Угљеви</b>              |                        |                        |                         |                        |                        |                        |                                   |                                   |
| Jarando 1                  | 2,50                   | 31,28                  | 36,60                   | 6,11                   | 2,58                   | 0,80                   | 5,99                              | 45,75                             |
| Jarando 3                  | 2,27                   | 22,67                  | 41,71                   | 6,74                   | 3,07                   | 0,87                   | 6,19                              | 47,94                             |
| Tadenje 11                 | 2,63                   | 36,30                  | 34,21                   | 5,96                   | 2,67                   | 1,12                   | 5,74                              | 30,54                             |
| Tadenje 14                 | 2,72                   | 19,53                  | 60,43                   | 8,85                   | 4,80                   | 2,19                   | 6,83                              | 27,59                             |
| Tadenje 1                  | 1,80                   | 21,54                  | 68,65                   | 3,36                   | 4,73                   | 2,14                   | 20,43                             | 32,08                             |
| Tadenje 10A                | 1,27                   | 33,19                  | 52,83                   | 3,94                   | 3,42                   | 1,60                   | 13,41                             | 33,02                             |
| Tadenje 10B                | 1,81                   | 20,35                  | 68,05                   | 1,24                   | 4,42                   | 2,11                   | 54,88                             | 32,25                             |
| Progorelica 3              | 7,66                   | 40,18                  | 22,51                   | 1,75                   | 1,06                   | 0,60                   | 12,86                             | 37,52                             |
| Progorelica 5              | 7,01                   | 48,92                  | 13,88                   | 1,09                   | 1,23                   | 0,48                   | 12,73                             | 28,92                             |
| Progorelica 1              | 2,07                   | 10,05                  | 60,09                   | 3,42                   | 4,62                   | 2,34                   | 17,57                             | 25,68                             |
| Progorelica 10             | 3,33                   | 36,28                  | 23,76                   | 5,14                   | 3,07                   | 0,71                   | 4,62                              | 33,46                             |
| Progorelica 16             | 2,31                   | 30,47                  | 39,38                   | 5,88                   | 2,11                   | 0,49                   | 6,70                              | 80,37                             |
| Progorelica 11             | 4,22                   | 27,39                  | 34,16                   | 1,98                   | 2,40                   | 1,04                   | 17,25                             | 32,85                             |
| Минимум <sub>угаљ</sub>    | 1,27                   | 10,05                  | 13,88                   | 1,09                   | 1,06                   | 0,48                   | 4,62                              | 25,68                             |
| Максимум <sub>угаљ</sub>   | 7,66                   | 48,92                  | 68,65                   | 8,85                   | 4,80                   | 2,34                   | 54,88                             | 80,37                             |
| Просек <sub>угаљ</sub>     | 3,20                   | 29,09                  | 42,79                   | 4,27                   | 3,09                   | 1,27                   | 14,25                             | 37,54                             |
| Просек Јарандо             | 2,39                   | 26,98                  | 39,16                   | 6,43                   | 2,83                   | 0,84                   | 6,09                              | 46,85                             |
| Просек Тадење III слој     | 2,68                   | 27,92                  | 47,32                   | 7,41                   | 3,74                   | 1,66                   | 6,28                              | 29,07                             |
| Просек Тадење V слој       | 1,63                   | 25,03                  | 63,18                   | 2,85                   | 4,19                   | 1,95                   | 29,57                             | 32,45                             |
| Просек Тадење              | 2,05                   | 26,18                  | 56,83                   | 4,67                   | 4,01                   | 1,83                   | 20,26                             | 31,10                             |
| Просек Прогорелица I слој  | 7,34                   | 44,55                  | 18,20                   | 1,42                   | 1,15                   | 0,54                   | 12,80                             | 33,22                             |
| Просек Прогорелица II слој | 2,98                   | 26,05                  | 39,35                   | 4,11                   | 3,05                   | 1,15                   | 11,54                             | 43,09                             |
| Просек Прогорелица         | 4,43                   | 32,22                  | 32,30                   | 3,21                   | 2,42                   | 0,94                   | 11,96                             | 39,80                             |
| <b>Шејлови</b>             |                        |                        |                         |                        |                        |                        |                                   |                                   |
| IBM-1/1                    |                        | 84,89                  | 1,11                    | 0,82                   | 0,50                   | 0,15                   | 1,35                              | 7,40                              |
| IBM-1/2                    |                        | 82,57                  | 2,81                    | 0,43                   | 0,61                   | 0,16                   | 6,53                              | 17,56                             |
| IBM-1/3                    |                        | 84,01                  | 1,34                    | 0,88                   | 0,52                   | 0,12                   | 1,52                              | 11,17                             |
| IBM-1/4                    |                        | 84,96                  | 1,37                    | 0,74                   | 0,55                   | 0,12                   | 1,85                              | 11,42                             |
| IBM-1/6                    |                        | 81,97                  | 1,83                    | 0,84                   | 0,52                   | 0,14                   | 2,18                              | 13,07                             |
| IBM-1/7                    |                        | 90,23                  | 0,91                    | 0,94                   | 0,46                   | 0,12                   | 0,97                              | 7,58                              |
| IBM-1/8                    |                        | 79,57                  | 0,90                    | 1,59                   | 0,55                   | 0,14                   | 0,57                              | 6,43                              |
| IBM-1/27                   |                        | 83,17                  | 0,98                    | 1,64                   | 0,45                   | 1,79                   | 0,60                              | 0,55                              |
| IBM-1/29                   |                        | 80,57                  | 0,31                    | 1,04                   | 0,46                   | 1,06                   | 0,30                              | 0,29                              |
| Минимум <sub>шејл</sub>    |                        | 79,57                  | 0,31                    | 0,43                   | 0,45                   | 0,12                   | 0,30                              | 0,29                              |
| Максимум <sub>шејл</sub>   |                        | 90,23                  | 2,81                    | 1,64                   | 0,61                   | 1,79                   | 6,53                              | 17,56                             |
| Просек <sub>шејл</sub>     |                        | 83,55                  | 1,28                    | 0,99                   | 0,51                   | 0,42                   | 1,76                              | 8,39                              |

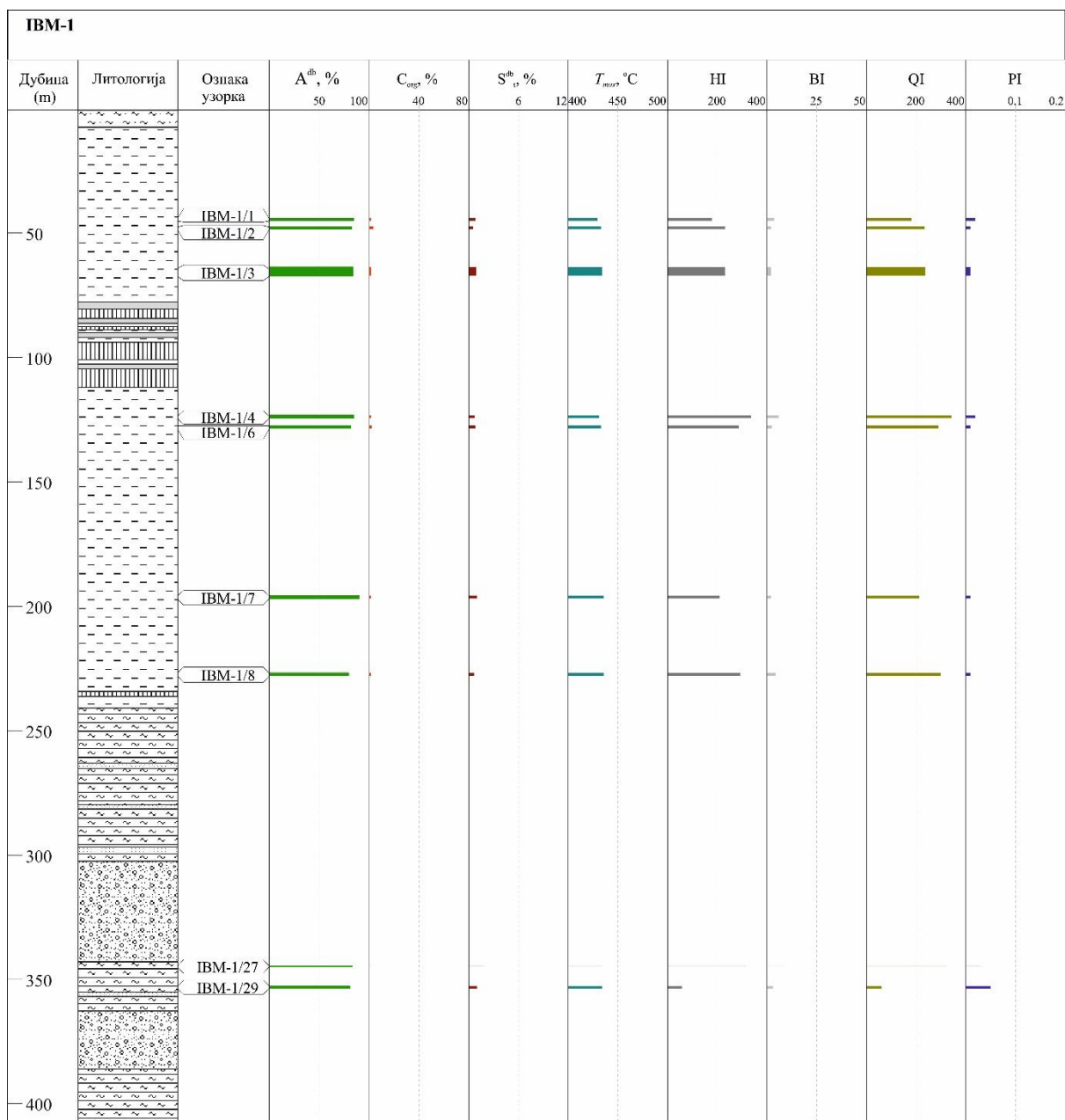
Легенда: W<sup>ar</sup> – садржај укупне влаге; A<sup>db</sup> – садржај пепела, без влаге; C<sub>org</sub> – садржај органског угљеника, без влаге; S<sup>db</sup> – садржај укупног сумпора, без влаге; H<sup>db</sup> – садржај угљеника, без влаге; N<sup>db</sup> – садржај азота, без влаге; Минимум<sub>угаљ</sub> – минимална вредност у узорцима угља; Максимум<sub>угаљ</sub> – максимална вредност у узорцима угља; Просек<sub>угаљ</sub> – средња аритметичка вредност у узорцима угља; Минимум<sub>шејл</sub> – минимална вредност у узорцима шејлова; Максимум<sub>шејл</sub> – максимална вредност у узорцима шејлова; Просек<sub>шејл</sub> – средња аритметичка вредност у узорцима шејлова.



Слика 6.31. Вертикална дистрибуција садржаја укупне влаге ( $W^{ar}, \%$ ), пепела ( $A^{db}, \%$ ), органског угљеника ( $C_{org}, \%$ ), водоника ( $H^{db}, \%$ ) и азота ( $N^{db}, \%$ ) угља лежишта Јарандо (а) и Тадење (б)



Слика 6.32. Вертикална дистрибуција садржаја укупне влаге ( $W^{ar}$ , %), пепела ( $A^{db}$ , %), органског угљеника ( $C_{org}$ , %), водоника ( $H^{db}$ , %) и азота ( $N^{db}$ , %) угља лежишта Прогорелица



Слика 6.33. Вертикална дистрибуција садржаја пепела (A<sup>db</sup>, %), органског угљеника (C<sub>орг</sub>, %), водоника (H<sup>db</sup>, %) и азота (N<sup>db</sup>, %) у шејловима Ибарског басена

### 6.3.3. Rock – Eval пироллиза

Садржај слободних угљоводоник (S<sub>1</sub>) у узорцима угља варира по лежиштима, па чак и у оквиру истог слоја. Најнижа вредност измерена је у I слоју лежишта Прогорелица (0,25 mgHC/g стене; табела 6.19), а највиша у угљу лежишта Јарандо (19,65 mgHC/g стене). Просечна вредност у угљевима Ибарског басена износи 9,15 mgHC/g стене. Узорци шејлова показују низак садржај слободних угљоводоника (0,01-0,08, просечно 0,05 mgHC/g стене). Најнижа вредност генерисаних угљоводоника (S<sub>2</sub>) у узорцима угља констатована је такође у I слоју лежишта Прогорелица (1,11 mgHC/g стене; табела 6.19), а највиша у угљу V слоја лежишта Тадење (190,64 mgHC/g стене). Просечна вредност у угљевима Ибарског басена износи 111,25 mgHC/g стене. Садржај генерисаних угљоводоника у шејловима варира од 0,18 до 6,54 mgHC/g стене и просечно износи 3,27 mgHC/g стене.

Табела 6.19. Параметри Rock – Eval пиролизе угљева и шејлова Ибарског басена

| Ознака узорка              | S <sub>1</sub><br>(mg HC/<br>g стене) | S <sub>2</sub><br>(mg HC/<br>g стене) | T <sub>max</sub><br>(°C) | HI<br>(mg HC/<br>g C <sub>org</sub> ) | PI   | BI<br>(mg HC/<br>g C <sub>org</sub> ) | QI<br>(mg HC/<br>g C <sub>org</sub> ) |
|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Угљеви</b>              |                                       |                                       |                          |                                       |      |                                       |                                       |
| Jarando 1                  | 9,00                                  | 122,93                                | 438                      | 336                                   | 0,07 | 24,6                                  | 360                                   |
| Jarando 3                  | 19,65                                 | 125,93                                | 434                      | 302                                   | 0,13 | 47,1                                  | 349                                   |
| Tadenje 11                 | 6,63                                  | 115,14                                | 429                      | 337                                   | 0,05 | 19,4                                  | 356                                   |
| Tadenje 14                 | 7,34                                  | 182,96                                | 433                      | 303                                   | 0,04 | 12,1                                  | 315                                   |
| Tadenje 1                  | 15,96                                 | 190,64                                | 439                      | 278                                   | 0,08 | 23,2                                  | 301                                   |
| Tadenje 10A                | 9,82                                  | 136,52                                | 434                      | 258                                   | 0,07 | 18,6                                  | 277                                   |
| Tadenje 10B                | 12,93                                 | 182,56                                | 437                      | 268                                   | 0,07 | 19,0                                  | 287                                   |
| Progorelica 3              | 0,27                                  | 1,35                                  | 473                      | 6                                     | 0,17 | 1,2                                   | 7                                     |
| Progorelica 5              | 0,25                                  | 1,11                                  | 480                      | 8                                     | 0,18 | 1,8                                   | 10                                    |
| Progorelica 1              | 14,25                                 | 156,58                                | 436                      | 261                                   | 0,08 | 23,7                                  | 284                                   |
| Progorelica 10             | 5,45                                  | 61,06                                 | 440                      | 257                                   | 0,08 | 22,9                                  | 280                                   |
| Progorelica 16             | 15,12                                 | 114,87                                | 441                      | 292                                   | 0,12 | 38,4                                  | 330                                   |
| Progorelica 11             | 2,22                                  | 54,44                                 | 438                      | 159                                   | 0,04 | 6,5                                   | 166                                   |
| Минимум <sub>угаљ</sub>    | 0,25                                  | 1,11                                  | 429                      | 6                                     | 0,04 | 1,2                                   | 7                                     |
| Максимум <sub>угаљ</sub>   | 19,65                                 | 190,64                                | 480                      | 337                                   | 0,18 | 47,1                                  | 360                                   |
| Просек <sub>угаљ</sub>     | 9,15                                  | 111,24                                | 442                      | 236                                   | 0,09 | 19,9                                  | 256                                   |
| Просек Јарандо             | 14,33                                 | 124,43                                | 436                      | 319                                   | 0,10 | 35,9                                  | 355                                   |
| Просек Тадење III слој     | 6,99                                  | 149,05                                | 431                      | 320                                   | 0,05 | 15,8                                  | 335                                   |
| Просек Тадење V слој       | 12,90                                 | 169,91                                | 437                      | 268                                   | 0,07 | 20,3                                  | 288                                   |
| Просек Тадење              | 10,54                                 | 161,56                                | 434                      | 289                                   | 0,06 | 18,5                                  | 307                                   |
| Просек Прогорелица I слој  | 0,26                                  | 1,23                                  | 477                      | 7                                     | 0,18 | 1,5                                   | 8                                     |
| Просек Прогорелица II слој | 9,26                                  | 96,74                                 | 439                      | 242                                   | 0,08 | 22,9                                  | 265                                   |
| Просек Прогорелица         | 6,26                                  | 64,90                                 | 451                      | 164                                   | 0,11 | 15,8                                  | 180                                   |
| <b>Шејлови</b>             |                                       |                                       |                          |                                       |      |                                       |                                       |
| ИВМ-1/1                    | 0,04                                  | 1,99                                  | 430                      | 179                                   | 0,02 | 3,6                                   | 183                                   |
| ИВМ-1/2                    | 0,06                                  | 6,54                                  | 433                      | 233                                   | 0,01 | 2,1                                   | 235                                   |
| ИВМ-1/3                    | 0,03                                  | 3,14                                  | 434                      | 234                                   | 0,01 | 2,2                                   | 237                                   |
| ИВМ-1/4                    | 0,08                                  | 4,62                                  | 431                      | 337                                   | 0,02 | 5,8                                   | 343                                   |
| ИВМ-1/6                    | 0,05                                  | 5,25                                  | 433                      | 287                                   | 0,01 | 2,7                                   | 290                                   |
| ИВМ-1/7                    | 0,02                                  | 1,93                                  | 436                      | 212                                   | 0,01 | 2,2                                   | 214                                   |
| ИВМ-1/8                    | 0,04                                  | 2,64                                  | 436                      | 293                                   | 0,01 | 4,4                                   | 298                                   |
| ИВМ-1/27                   | 0,08                                  | 3,10                                  | 434                      | 316                                   | 0,03 | 8,2                                   | 324                                   |
| ИВМ-1/29                   | 0,01                                  | 0,18                                  | 434                      | 58                                    | 0,05 | 3,2                                   | 61                                    |
| Минимум <sub>шејл</sub>    | 0,01                                  | 0,18                                  | 430                      | 58                                    | 0,01 | 2,1                                   | 61                                    |
| Максимум <sub>шејл</sub>   | 0,08                                  | 6,54                                  | 436                      | 337                                   | 0,05 | 8,2                                   | 343                                   |
| Просек <sub>шејл</sub>     | 0,05                                  | 3,27                                  | 433                      | 239                                   | 0,02 | 3,8                                   | 243                                   |

Легенда: S<sub>1</sub> – слободни угљеводоници; S<sub>2</sub> – генерисани угљеводоници; T<sub>max</sub> – температура максималног генерисања угљеводоника; HI – Водонични индекс (HI = S<sub>2</sub> × 100 / C<sub>org</sub>; mgHC/g C<sub>org</sub>); PI – Продукциони индекс (PI = S<sub>1</sub> / (S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>)); BI – Битуменски индекс (BI = 100 \* S<sub>1</sub> / C<sub>org</sub>; mg HC/g C<sub>org</sub>; Killors et al., 1998); QI – Квалитативни индекс (QI = ((S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>) / C<sub>org</sub>) \* 100; mg HC/g C<sub>org</sub>; Pepper, Corvi, 1995); Минимум<sub>угаљ</sub> – минимална вредност у узорцима угља; Максимум<sub>угаљ</sub> – максимална вредност у узорцима угља; Просек<sub>угаљ</sub> – средња аритметичка вредност у узорцима угља; Минимум<sub>шејл</sub> – минимална вредност у узорцима шејлова; Максимум<sub>шејл</sub> – максимална вредност у узорцима шејлова; Просек<sub>шејл</sub> – средња аритметичка вредност у узорцима шејлова.

Вредности температуре максималног генерисања угљеводоника (T<sub>max</sub>) за узорке угља (429–480°C; просечно 442°C; слике 6.37 и 6.38) и шејлова (430–436 °C; просечно

433°C; слика 6.39) указују на гранично зреле до зреле за скоро све узорке осим за I слој лежишта Прогорелица. Вредности водоничног индекса (HI) у узорцима угља крећу се од 159 до 337 mg HC/g C<sub>org</sub>, осим два узорка са најнижим вредностима (6–8, mg HC/g C<sub>org</sub>) у I слоју лежишта Прогорелице (табела 6.24; слика 6.38). HI шејлова су између 58 и 337 mg HC/g C<sub>org</sub> (слика 6.39), просечно 239 mg HC/g C<sub>org</sub>. Неколико фактора могло би бити одговорно за веома ниске вредности S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, као и HI у узорцима Progorelica 3 и Progorelica 5. Као што су истакли Yang, Horsfield (2020), висок садржај минералних материја, посебно глина, као и низак садржај C<sub>org</sub> могли су да утичу на одступања ка нижим вредностима HI. Продукциони индекс (PI) креће се од 0,04 до 0,18 (просечно 0,09) у угљу и од 0,01 до 0,05 (просечно 0,01) у узорцима шејлова (табела 6.19; слике 6.31, 6.32 и 6.33). Битуменски индекс у узорцима угља варира између 1,2 до 47,1 mg HC/g C<sub>org</sub> (просечно 19,9 mg HC/g C<sub>org</sub>), а у шејловима од 2,1 до 8,2 mg HC/g C<sub>org</sub> (просечно 3,6 mg HC/g C<sub>org</sub>). Квалитативни индекс (QI) угљевим варира од 166 до 360 mg HC/g C<sub>org</sub>, осим у узорцима из I слоју лежишта Прогорелица, где су изразито ниски (7 и 10 mg HC/g C<sub>org</sub>; табела 6.11). Вредност индекса QI у шејловима креће се од 61 до 343, просечно 243 mg HC/g C<sub>org</sub>.

#### 6.3.4. Групни састав битумена

Садржај слободног битумена у испитиваним узорцима угља варира од 0,79 mg/g C<sub>org</sub> у I слоју лежишта Прогорелица (табела 6.25) до 60,59 mg/g C<sub>org</sub> у II слоју лежишта Прогорелица. У шејловима његова вредност варира од 6,85 до 75,33 mg/g C<sub>org</sub> у узорцима шејлова и (табела 6.20). У испитиваним узорцима угља, садржај засићених угљоводоника (4,8–56,2 %), аромата (5,6–38,9 %), NSO једињења (2,2–74,0 %) и асфалтена (1,0–45,4 %) је веома варијабилан за матуриран терестрични органски материјал. Резултати групног састава битумена шејлова преузети су из Андрић (2012) и допуњени.

Табела 6.20. Садржај групних огранско геохемијских параметара у угљевима и шејловима Ибарског басена

| Ознака узорка              | СБ<br>(mg/ g C <sub>org</sub> ) | Засић.<br>(%) | Аром.<br>(%) | Пол.<br>(%) | Асфал.<br>(%) |
|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------|-------------|---------------|
| <b>Угљеви</b>              |                                 |               |              |             |               |
| Jarando 1                  | 43,26                           | 12,5          | 26,4         | 56,2        | 4,9           |
| Jarando 3                  | 47,26                           | 9,7           | 24,8         | 61,8        | 3,7           |
| Tadenje 11                 | 18,25                           | 24,3          | 18,5         | 56,3        | 1,0           |
| Tadenje 14                 | 21,97                           | 10,3          | 13,9         | 72,5        | 3,3           |
| Tadenje 1                  | 37,97                           | 12,3          | 10,8         | 65,6        | 11,3          |
| Tadenje 10A                | 38,98                           | 12,6          | 10,8         | 74,0        | 2,6           |
| Tadenje 10B                | 13,19                           | 12,2          | 16,2         | 35,5        | 36,1          |
| Progorelica 3              | 0,79                            | 56,2          | 5,6          | 2,2         | 36,0          |
| Progorelica 5              | 1,43                            | 16,8          | 33,9         | 3,9         | 45,4          |
| Progorelica 1              | 60,59                           | 4,8           | 17,1         | 41,5        | 36,6          |
| Progorelica 10             | 42,07                           | 7,2           | 38,9         | 39,3        | 14,6          |
| Progorelica 16             | 59,60                           | 8,3           | 32,0         | 31,5        | 28,2          |
| Progorelica 11             | 27,59                           | 9,5           | 17,9         | 54,5        | 18,0          |
| <b>Шејлови<sup>1</sup></b> |                                 |               |              |             |               |
| IBM-1/1                    | 17,00                           | 54,7          | 25,3         | 13,7        | 6,3           |
| IBM-1/2                    | 6,85                            | 17,5          | 7,2          | 65,5        | 9,8           |
| IBM-1/3                    | 13,87                           | 16,0          | 11,2         | 56,4        | 16,5          |
| IBM-1/4                    | 31,71                           | 18,1          | 12,8         | 67,4        | 1,6           |

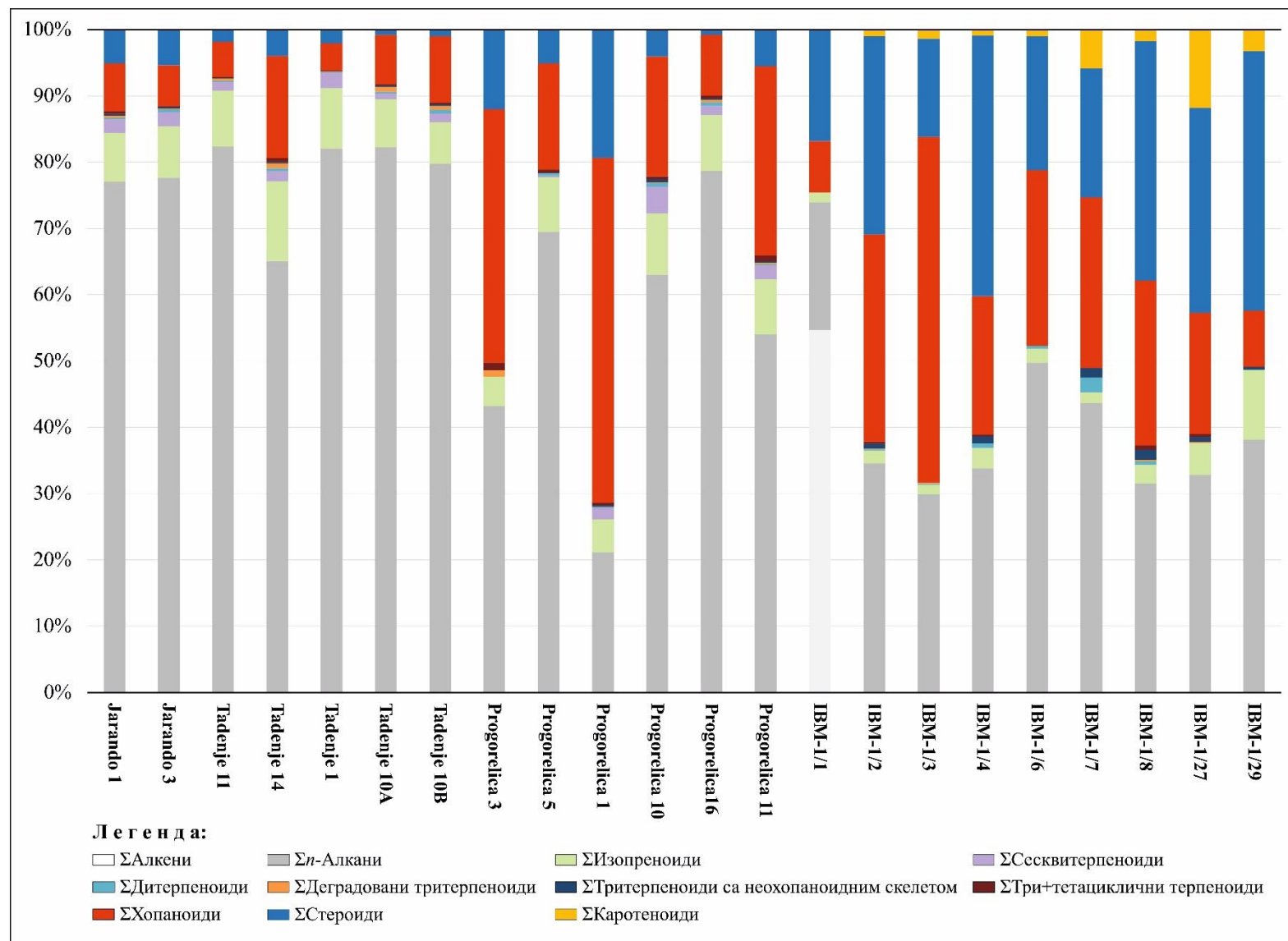
| Ознака узорка              | СБ<br>(mg/ g C <sub>org</sub> ) | Засић.<br>(%) | Аром.<br>(%) | Пол.<br>(%) | Асфал.<br>(%) |
|----------------------------|---------------------------------|---------------|--------------|-------------|---------------|
| IBM-1/6                    | 13,26                           | 4,9           | 5,7          | 81,6        | 7,8           |
| IBM-1/7                    | 23,42                           | 1,4           | 5,1          | 80,0        | 13,5          |
| IBM-1/8                    | 55,01                           | 28,4          | 6,7          | 59,9        | 5,0           |
| IBM-1/27                   | 75,33                           | 23,6          | 14,2         | 58,2        | 4,0           |
| IBM-1/29                   | 73,45                           | 42,1          | 4,4          | 39,5        | 14,0          |
| Минимум <sub>угаљ</sub>    | 0,79                            | 4,8           | 5,6          | 2,2         | 1,0           |
| Максимум <sub>угаљ</sub>   | 60,59                           | 56,2          | 38,9         | 74,0        | 45,4          |
| Просек <sub>угаљ</sub>     | 31,77                           | 15,13         | 20,52        | 45,75       | 18,59         |
| Минимум <sub>шејл</sub>    | 6,85                            | 1,4           | 4,4          | 13,7        | 1,6           |
| Максимум <sub>шејл</sub>   | 75,33                           | 54,7          | 25,3         | 81,6        | 16,5          |
| Просек <sub>шејл</sub>     | 34,43                           | 22,97         | 10,29        | 58,02       | 8,72          |
| Просек Јарандо             | 45,26                           | 11,11         | 25,61        | 59,00       | 4,29          |
| Просек Тадење III слој     | 20,11                           | 17,28         | 16,22        | 64,38       | 2,12          |
| Просек Тадење V слој       | 30,05                           | 12,37         | 12,61        | 58,35       | 16,66         |
| Просек Тадење              | 26,07                           | 14,34         | 14,06        | 60,76       | 10,84         |
| Просек Прогорелица I слој  | 1,11                            | 36,48         | 19,75        | 3,10        | 40,67         |
| Просек Прогорелица II слој | 47,46                           | 7,46          | 26,48        | 41,71       | 24,35         |
| Просек Прогорелица         | 32,01                           | 17,13         | 24,23        | 28,84       | 29,79         |

Легенда: СБ – Садржај слободног битумена; Засић. – Садржај засићених угљоводоника; Аром. – Садржај ароматичних угљоводоника; Пол. – Садржај поларне фракције (NSO једињења); Асфал. – Асфалтени. <sup>1</sup>према Андрић, 2012, допуњено

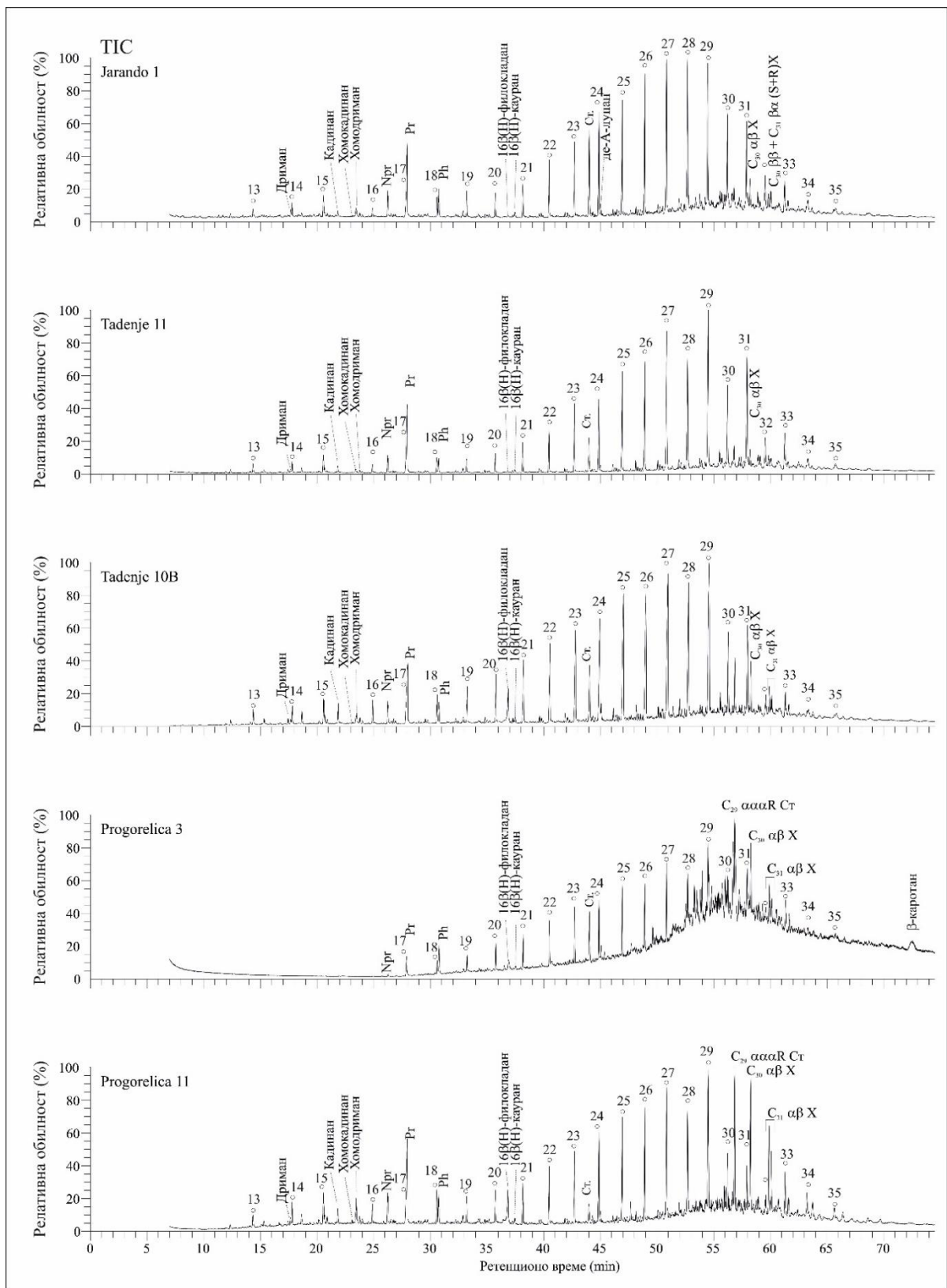
### 6.3.5. Органско-геохемијски састав

Засићена фракција угља највећим делом изграђена је од *n*-алкана, хопаноида, изопреноида и стероида (слике 6.34-6.36). Дитерпеноиди, сесквитерпеноиди, пентациклични (недеградовани) и тетрациклични (де-А-деградовани) тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом, који представљају типичне индикаторе прекурсора ангиосперми, идентификовани су у веома малим количинама. Засићена фракција шејлова има висок садржај *n*-алкана, стероида, хопаноида, изопреноида и каротеноида. Само један најплићи узорак (IBM-1/1), има висок садржај алкена (слике 6.34 и 6.36). Висок садржај стероида утврђен је у већем броју узорака, док је јако високо учешће хопаноида присутно у узорку IBM-1/3. Дитерпеноиди и тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом су идентификовани у скоро свим узорцима у малим количинама, док су сесквитерпеноиди и деградовани тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом идентификовани у неколико узорака у малим количинама.

Ароматичну фракцију битумена угљева карактерише присуство метилованих нафталена, фенантрена, дибензотиофена, дибензофурана, флуорена, бифенила (слике 6.37 и 6.38) као и несупституисаних аромата: нафталена, фенантрена, дибензотиофена (DBT), дибензофурана (DBFu), флуорантена (Flu), флуорена (F) и пирена (Py). Ароматични деривати стерана (углавном триароматични стерани и метиловани триароматични стерани), дитерпеноида (углавном ретен) и тритерпеноида са нехопаноидним скелетом, су присутни у ниским концентрацијама осим у једном узорку из I слоја лежишта Прогорелице (Progorelica 3) где је њихов садржај виши. Ароматични сесквитерпеноиди, бензохопани и *n*-алкилбензени су детектовани у малим количинама у свим узорцима. Главни састојци ароматичне фракције битумена шејлова су стерани (моноароматични и триароматични стерани), метиловани нафталени, фенантрени, дибензотиофени и *n*-алкилбензени. Ароматични сесквитерпеноиди, дитерпеноиди, тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом и бензохопани идентификовани су у нижим садржајима. Приказ свих детектованих биомакера приказан је у поглављу 3.6.

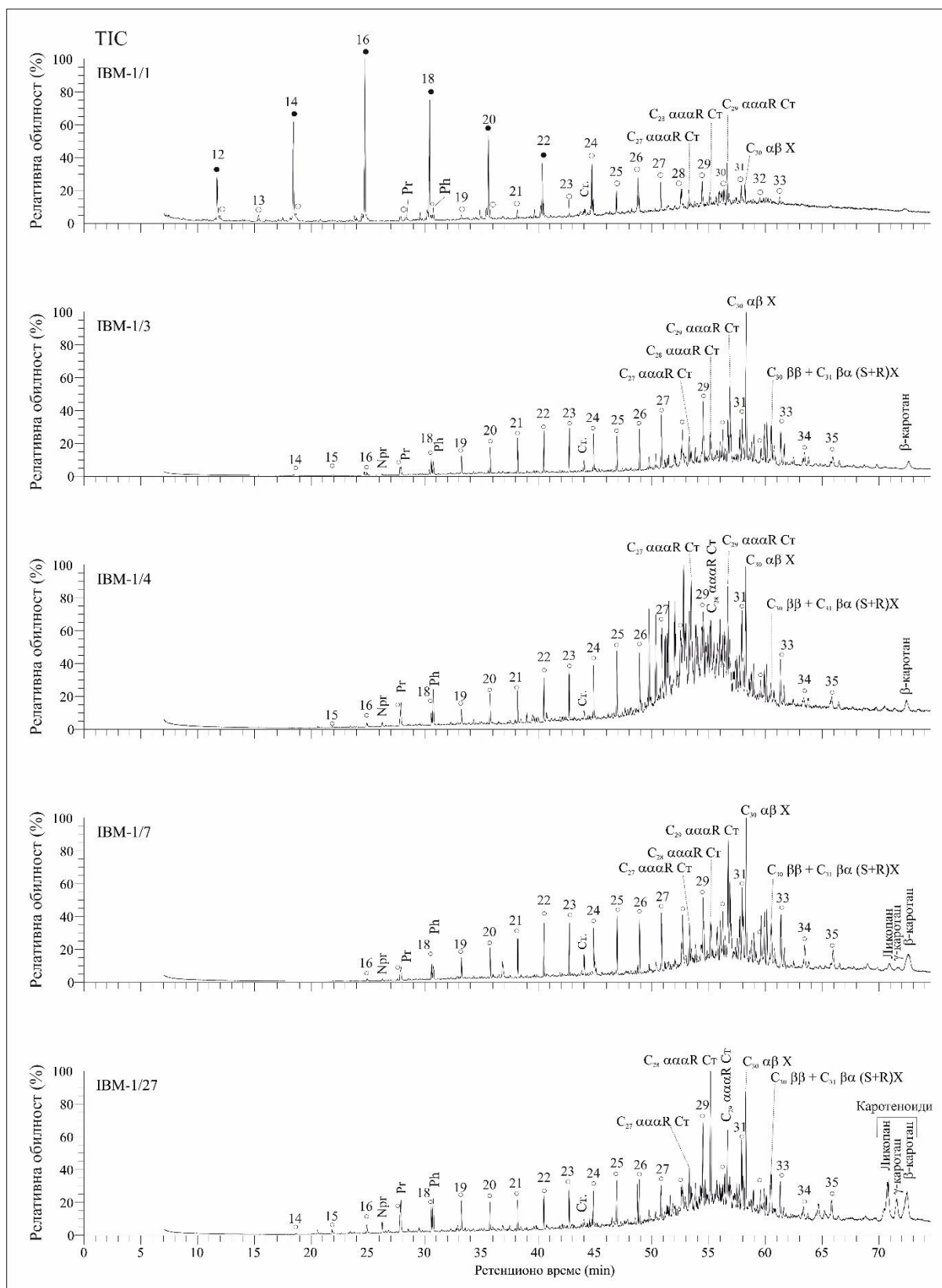


Слика 6.34. Релативна заступљеност једињења у засићеној фракцији у узорцима угљева и шејлова Ибарског басена



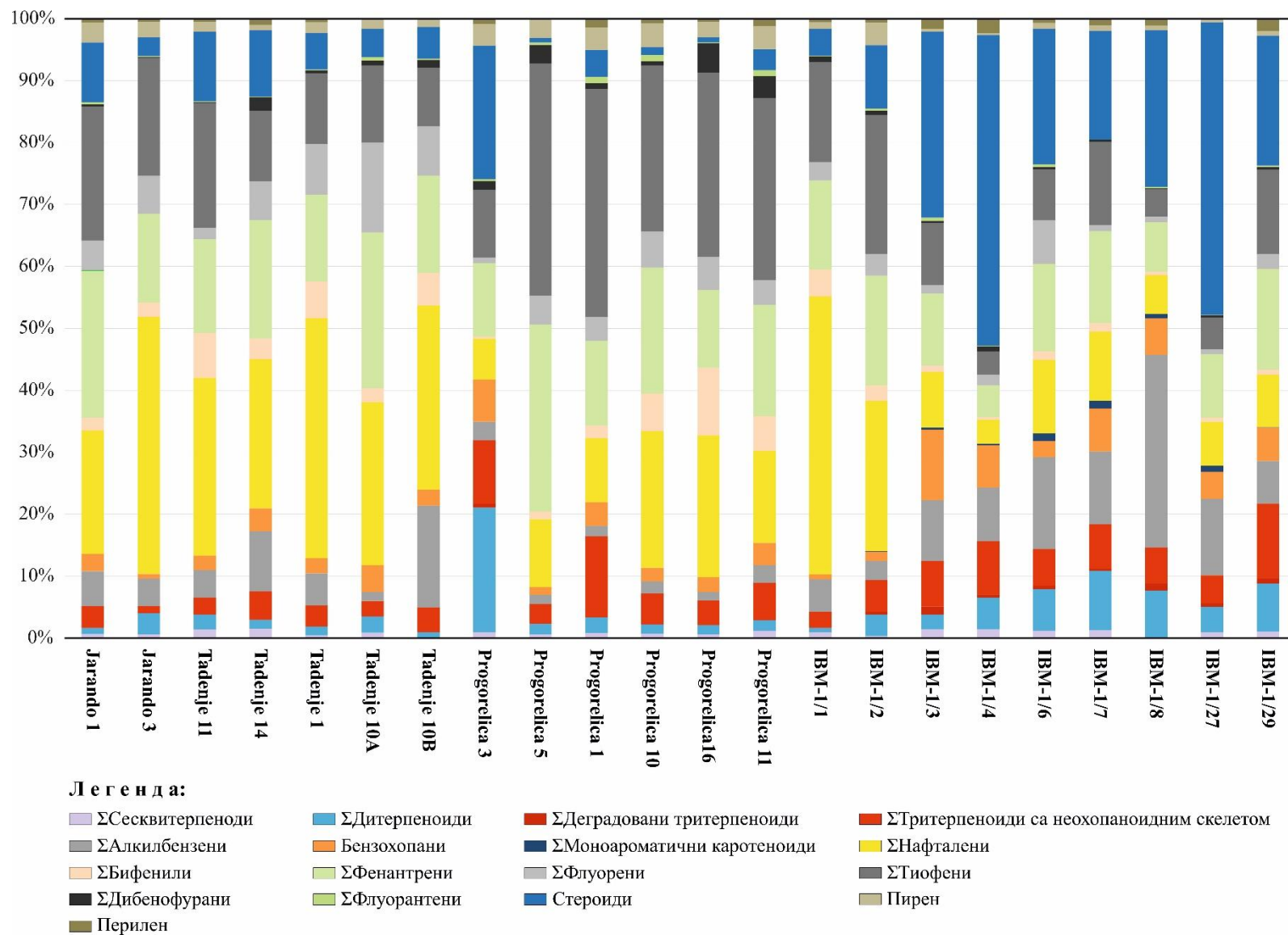
Слика 6.35. Хроматограми засићене фракције (TIC, енг. Total Ion Current) у узорцима угљева Ибарског басена.

Легенда: ○ - *n*-Алкани су обележени према броју C-атома; Npr – Норпристан Pr – Пристан; Ph – Фитан; Cr. – стандард. Скраћеница Cr (нпр. C<sub>29</sub> ααα R Cr) односи се на стеране, а X (нпр. C<sub>31</sub> αβ X) на хопане

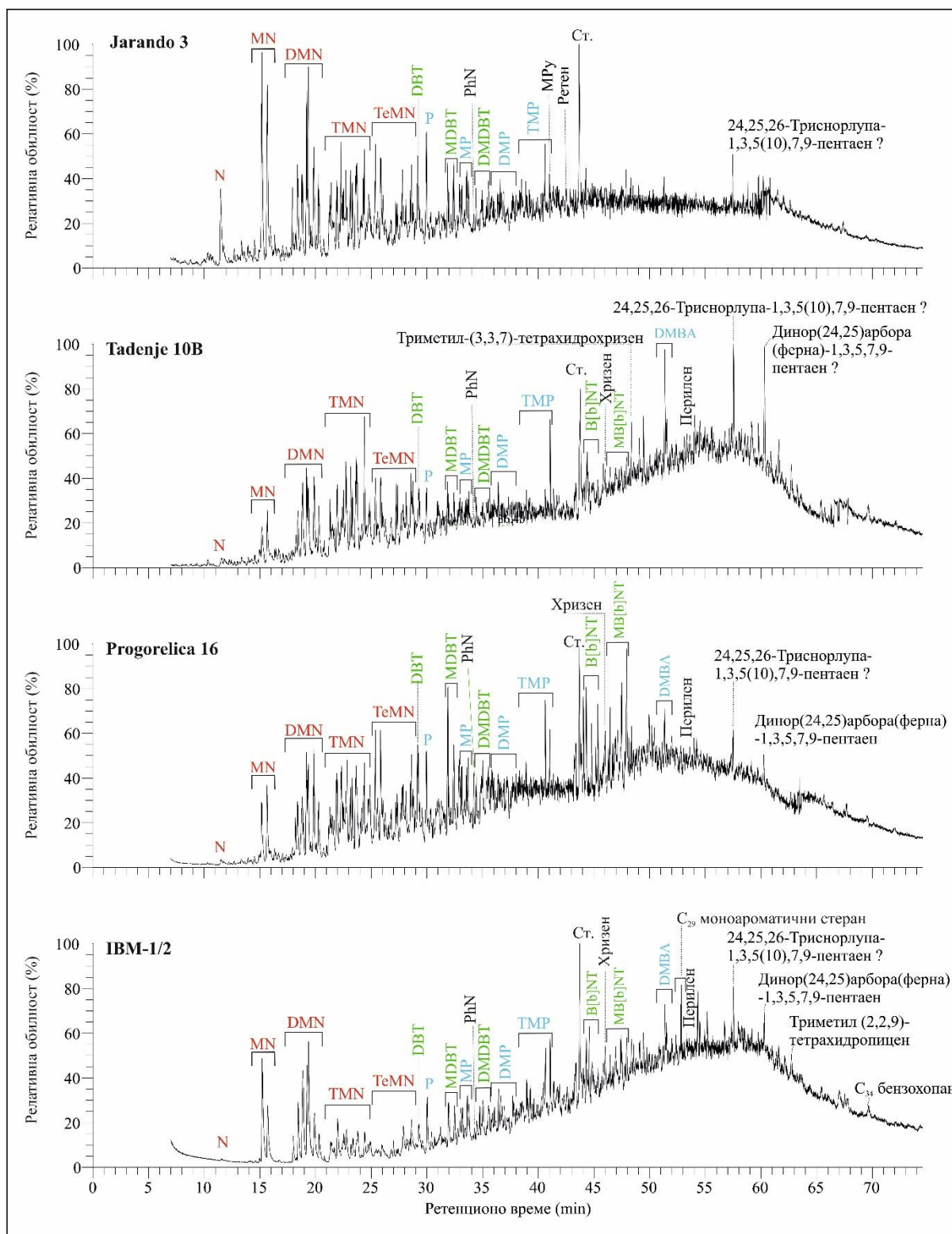


Слика 6.36. Хроматограми засићене фракције (TIC, енг. Total Ion Current) у узорцима шејлова Ибарског басена.

Легенда: ○ - *n*-Алкани и ● - *n*-Алкени су обележени према броју C-атома; Npr – Норпристан Pr – Пристан; Ph – Фитан; Ст. – стандард. Скраћеница Ст (нпр. C<sub>29</sub> αααR Ст) односи се на стеране, а X (нпр. C<sub>31</sub> αβ X) на хопане



Слика 6.37. Релативна заступљеност једињења у ароматичној фракцији у узорцима угљева и шејлова Ибарског басена



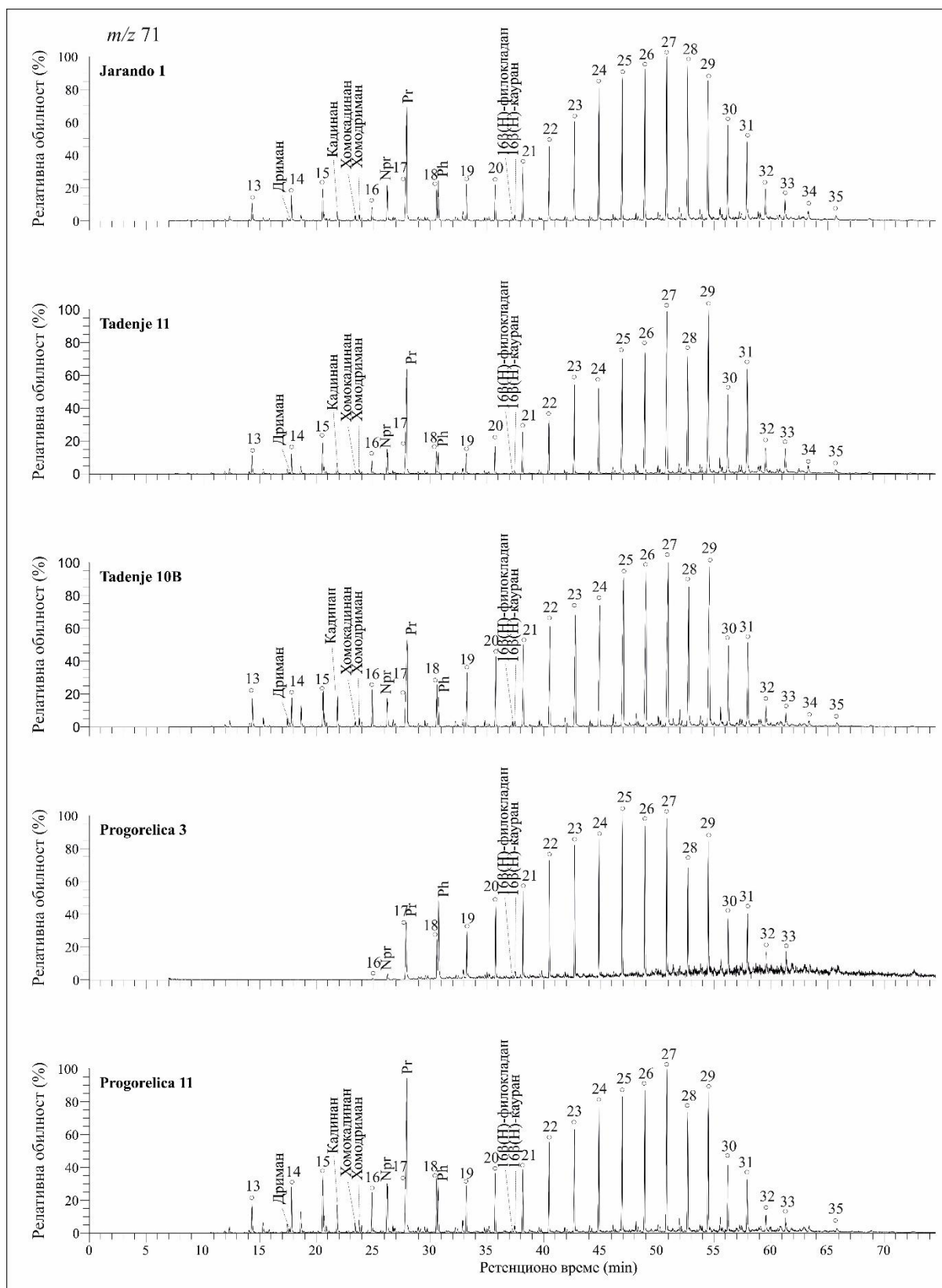
Слика 6.38. Хроматограми ароматичне фракције (TIC, енг. Total Ion Current) у узорцима угљева и шејлова Ибарског басена.

Легенда: N-нафтаген, MN-метилнафтаген, DMN-диметилнафтаген, TMN-триметилнафтаген, TeMN-тетраметилнафтаген, PhN-фенилнафтаген, P-фенантрен, MP-метилфенантрен, DMP-диметилфенантрен, TMP-триметилфенантрен, DBT-добензотиофен, MDBT-метилдобензотиофен, DMDBT-диметилдобензотиофен, B[b]NT-бензо[b]нафотиофен, MB[b]NT-метилбензо[b]нафотиофен, DMBA-диметилбензоантрацен, MPy-метилпирен, Ст.-стандард

### 6.3.5.1. *n*-Алкани и изопреноиди

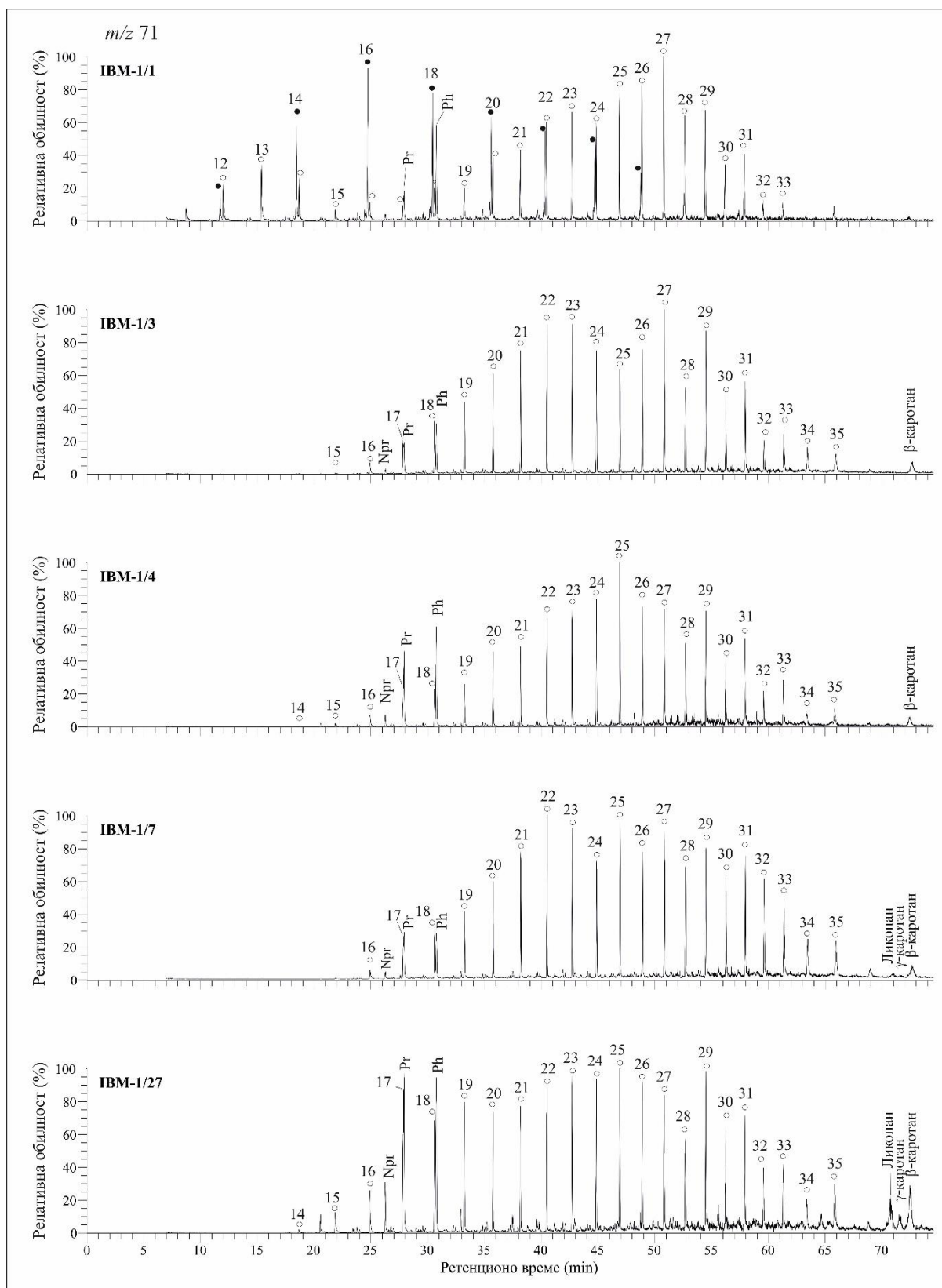
Најзаступљенија једињења у засићеној фракцији у скоро свим узорцима угља су *n*-алкани (слике 6.34 и 6.35). Алкани нормалног низа присутни су у опсегу *n*-C<sub>12</sub> – *n*-C<sub>35</sub> у свим испитиваним узорцима угља (слика 6.39). Преминација дуголанчаних *n*-алкана (0,42-0,63; табела 6.21) над средњеланчаним (0,20-0,47) и кратколанчаним (0,08-0,19) хомолозима у скоро свим узорцима указује на знатно веће учешће копнених биљака у прекурсорском материјалу угљева. У узорку Progorelica 3 садржај *n*-алкана и хопаноида је сличан, док је садржај хопаноида већи у узорку Progorelica 1, што указује на знатно веће учешће бактерија. Однос *n*-C<sub>17</sub>/*n*-C<sub>27</sub> има вредности од 0,04 до 0,25. Вредности CPI<sub>13-33</sub> варирају од 1,02 до 1,56, а CPI<sub>23-33</sub> од 1,05 до 1,65, док се вредности LHСPI крећу од 0,06 до 0,24 (табела 6.21). Параметар ОЕР1 има вредности од 0,89 до 1,48, а ОЕР2 од 0,96 до 1,44. Вредности параметара P<sub>aq</sub> (0,20-0,54) и TAR (3,77-14,17) заједно са осталим поменутих параметрима указују на преминацију виших копнених биљака у односу на акватичне макрофите. Изопреноиди пристан (Pr) и фитан (Ph) присутни су у значајним количинама у свим узорцима, што је типично за матурисану ОС камених угљева, док је норпристан констатован у нешто нижим концентрацијама. Висок однос Pr/*n*-C<sub>17</sub> (2,91-16,67), нижи однос Ph/*n*-C<sub>18</sub> (0,83-4,35), као и висок однос Pr/Ph (>1,8) у скоро свим узорцима сем узорка Progorelica 3, указује на копнено порекло органске супстанце која је депонована у оксидационој средини.

У узорцима шејлова садржај *n*-алкана варира и виши је у већем броју узорака над стероидима, хопаноидима и каротеноидима (слика 6.34). Доминација нижих хомолога алкена са максимумом на C<sub>16</sub> присутна је само у узорку IBM-1/1. У осталим узорцима алкени нису констатовани. Дистрибуција *n*-алкана у узорцима шејлова лежишта Пискања (IBM-1) је другачија него у угљевима. Већина узорака показује бимодалну дистрибуцију *n*-алкана са максимумом на *n*-C<sub>29</sub> и *n*-C<sub>27</sub> (слика 6.40). Преминација дуголанчаних *n*-алкана (0,40-0,73; табела 6.21) над средњеланчаним (0,22-0,44) и кратколанчаним (0,05-0,26) хомолозима у већини узорака указује на мешовито порекло органске супстанце и нешто веће учешће копнених биљака у прекурсорском материјалу неких узорака шејлова. Ово је у складу са вредностима CPI>1 (CPI<sub>13-33</sub>, 1,07-2,96 и CPI<sub>23-33</sub>, 1,11-3,59) и мацералним саставом (мешавина алгинита и терестричних липтинита у променљивим садржајима). Пиролизати обогачени угљоводоницима нормалног низа су типични за узорке богате терестричним липтинитима (Alias et al., 2012; Farhaduzzaman et al., 2012; Nakimi et al., 2013a; Petersen et al., 2001). Променљив садржај алгинита, споринита и липтодетринита (табела 6.5, поглавље 6.1.1.2) утицао је на дистрибуцију *n*-алкана шејлова. Виши садржај кратколанчаних *n*-алкана (0,26) са максимумом на *n*-C<sub>19</sub>, висок LHСPI (1,48) у узорку IBM-1/7, као и садржај липтодетринита (10,8 зап.%; табела 6.5) могу да укажу на алгално порекло ситних фрагмената липтинита. Вредности ОЕР1 варирају од 0,82 до 1,11, а ОЕР2 од 1,14 до 1,92, сем у узорку IBM-1/6 са изразитом доминацијом *n*-C<sub>27</sub>. Параметари P<sub>aq</sub> (0,34-0,56) и TAR (0,56-0,88) такође указују на мешовито порекло ОС шејлова. Узорци шејлова Ибарског басена имају висок однос Ph/*n*-C<sub>18</sub> (1,24-10,9) и ниске односе Pr/*n*-C<sub>17</sub> (0,81-3,95) и Pr/Ph (0,22-0,88; табела 6.21), што указује на депоновање ОС у редукционој средини. Добра корелација између рефлексије витринита и односа Pr/Ph (r=0,78) указује да овај параметар може да индикује и матурисаност ОС. Присуство дублета *n*-алкена/*n*-алкана у високим концентрацијама, са максимумом на C<sub>16</sub> (слика 6.40), и то у само у узорку IBM-1/1, који има и висок садржај телалгинита (20,4 зап.%, табела 6.5) могли би да укажу на утицај локалних хидротермалних раствора и деградацију алгеанана.



Слика 6.39. Распореда *n*-алкана и изопреноида ( $m/z$  71) у засићеној фракцији угљева Ибарског басена.

Легенда: ○- *n*-Алкани су обележени према броју C-атома; Npr – Норпристан Pr – Пристан; Ph – Фитан



Слика 6.40. Расподела  $n$ -алкана и изопреноида ( $m/z$  71) у засићеној фракцији шејлова Ибарског басена.

Легенда: ○-  $n$ -Алкани и ●-  $n$ -Алкени су обележени према броју C-атома; Npr – Норпристан  
Pr – Пристан; Ph – Фитан

Табела 6.21. Параметри израчунати на основу расподеле *n*-алкана и изопреноида у угљевима и шејловима Ибарског басена

| Ознака узорка  | <i>n</i> -Алкански опсег         | <i>n</i> -Алкански максимум | $n-C_{12}-n-C_{19}/\Sigma n$ -алкана | $n-C_{21}-n-C_{25}/\Sigma n$ -алкана | $n-C_{27}-n-C_{35}/\Sigma n$ -алкана | $n-C_{17}/n-C_{27}$ | СРI <sub>13-33</sub> | СРI <sub>23-33</sub> | ОЕР1 | ОЕР2 | LHCPI | P <sub>ац</sub> | TAR   | Pr/Ph | Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> | Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------|------|-------|-----------------|-------|-------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>Угљеви</b>  |                                  |                             |                                      |                                      |                                      |                     |                      |                      |      |      |       |                 |       |       |                               |                               |
| Jarando 1      | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>28</sub>   | 0,10                                 | 0,35                                 | 0,55                                 | 0,09                | 1,16                 | 1,18                 | 1,15 | 1,02 | 0,18  | 0,45            | 7,21  | 4,26  | 6,30                          | 1,05                          |
| Jarando 3      | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>27</sub>   | 0,15                                 | 0,42                                 | 0,43                                 | 0,08                | 1,02                 | 1,05                 | 1,02 | 1,02 | 0,16  | 0,54            | 5,02  | 3,66  | 7,25                          | 0,88                          |
| Tadenje 11     | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,08                                 | 0,31                                 | 0,61                                 | 0,04                | 1,56                 | 1,65                 | 1,18 | 1,44 | 0,06  | 0,34            | 14,17 | 5,77  | 13,75                         | 1,19                          |
| Tadenje 14     | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,10                                 | 0,31                                 | 0,59                                 | 0,06                | 1,48                 | 1,52                 | 1,12 | 1,41 | 0,06  | 0,33            | 8,74  | 6,58  | 16,67                         | 2,69                          |
| Tadenje 1      | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,10                                 | 0,39                                 | 0,51                                 | 0,05                | 1,32                 | 1,36                 | 1,02 | 1,31 | 0,09  | 0,45            | 8,36  | 5,26  | 12,01                         | 1,28                          |
| Tadenje 10A    | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,09                                 | 0,38                                 | 0,53                                 | 0,06                | 1,42                 | 1,48                 | 1,05 | 1,39 | 0,09  | 0,41            | 9,84  | 4,10  | 6,98                          | 1,03                          |
| Tadenje 10B    | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>27</sub>   | 0,11                                 | 0,43                                 | 0,47                                 | 0,05                | 1,26                 | 1,33                 | 1,06 | 1,24 | 0,11  | 0,49            | 7,64  | 4,55  | 7,50                          | 0,83                          |
| Progorelica 3  | C <sub>16</sub> -C <sub>32</sub> | <i>n</i> -C <sub>27</sub>   | 0,11                                 | 0,47                                 | 0,42                                 | 0,04                | 1,14                 | 1,21                 | 1,00 | 1,35 | 0,23  | 0,53            | 7,12  | 0,76  | 8,45                          | 2,29                          |
| Progorelica 5  | C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,12                                 | 0,42                                 | 0,46                                 | 0,06                | 1,10                 | 1,20                 | 0,89 | 1,00 | 0,22  | 0,47            | 6,45  | 2,73  | 12,58                         | 0,88                          |
| Progorelica 1  | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,17                                 | 0,20                                 | 0,63                                 | 0,10                | 1,27                 | 1,32                 | 1,26 | 1,18 | 0,08  | 0,20            | 5,99  | 1,82  | 11,17                         | 4,35                          |
| Progorelica 10 | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,19                                 | 0,39                                 | 0,42                                 | 0,25                | 1,08                 | 1,15                 | 0,98 | 1,03 | 0,24  | 0,49            | 4,03  | 1,87  | 2,91                          | 1,40                          |
| Progorelica 16 | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,12                                 | 0,39                                 | 0,49                                 | 0,05                | 1,16                 | 1,18                 | 1,48 | 0,96 | 0,15  | 0,47            | 8,21  | 2,32  | 12,74                         | 1,46                          |
| Progorelica 11 | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,18                                 | 0,39                                 | 0,43                                 | 0,16                | 1,25                 | 1,34                 | 1,05 | 1,13 | 0,18  | 0,46            | 3,77  | 3,57  | 6,16                          | 1,12                          |
| <b>Шејлови</b> |                                  |                             |                                      |                                      |                                      |                     |                      |                      |      |      |       |                 |       |       |                               |                               |
| IBM-1/1        | C <sub>12</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>27</sub>   | 0,16                                 | 0,44                                 | 0,40                                 | 0,18                | 1,15                 | 1,19                 | 0,82 | 1,53 | 0,19  | 0,65            | 5,19  | 0,31  | 0,81                          | 3,78                          |
| IBM-1/2        | C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>27</sub>   | 0,10                                 | 0,41                                 | 0,49                                 | 0,06                | 1,23                 | 1,36                 | 1,01 | 1,59 | 0,27  | 0,54            | 7,42  | 0,29  | 1,55                          | 1,49                          |
| IBM-1/3        | C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>29</sub>   | 0,12                                 | 0,40                                 | 0,48                                 | 0,12                | 1,11                 | 1,15                 | 1,09 | 1,28 | 0,23  | 0,50            | 5,47  | 0,52  | 1,21                          | 1,24                          |
| IBM-1/4        | C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>27</sub>   | 0,09                                 | 0,35                                 | 0,56                                 | 0,06                | 1,41                 | 1,54                 | 0,93 | 1,92 | 0,14  | 0,45            | 9,60  | 0,68  | 3,95                          | 3,45                          |
| IBM-1/6        | C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>27</sub>   | 0,05                                 | 0,22                                 | 0,73                                 | 0,01                | 2,96                 | 3,59                 | 0,90 | 7,78 | 0,05  | 0,52            | 28,97 | 0,25  | 1,29                          | 2,91                          |
| IBM-1/7        | C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> | <i>n</i> -C <sub>19</sub>   | 0,26                                 | 0,29                                 | 0,45                                 | 0,15                | 1,75                 | 1,27                 | 1,00 | 1,70 | 1,48  | 0,44            | 0,94  | 0,77  | 1,45                          | 1,26                          |

| Ознака узорка            | $n$ -Алкански опсег              | $n$ -Алкански максимум | $n$ -C <sub>12</sub> - $n$ -C <sub>19</sub> / $\Sigma n$ -алкана | $n$ -C <sub>21</sub> - $n$ -C <sub>25</sub> / $\Sigma n$ -алкана | $n$ -C <sub>27</sub> - $n$ -C <sub>35</sub> / $\Sigma n$ -алкана | $n$ -C <sub>17</sub> / $n$ -C <sub>27</sub> | CPI <sub>13-33</sub> | CPI <sub>23-33</sub> | ОЕР1        | ОЕР2        | ЛНСРІ       | P <sub>ақ</sub> | TAR         | Pr/Ph       | Pr/ $n$ -C <sub>17</sub> | Ph/ $n$ -C <sub>18</sub> |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------|--|--|--|---|----------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|
| ІВМ-1/8                  | C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub> | $n$ -C <sub>29</sub>   | 0,13   | 0,41   | 0,46   | 0,16  | 1,07                 | 1,11                 | 0,94        | 1,27        | 0,27        | 0,46            | 5,26        | 0,66        | 2,31                     | 1,85                     |
| ІВМ-1/27                 | C <sub>14</sub> -C <sub>35</sub> | $n$ -C <sub>31</sub>   | 0,16   | 0,34   | 0,50   | 0,37  | 1,62                 | 1,88                 | 1,11        | 1,73        | 0,51        | 0,36            | 4,01        | 0,70        | 2,04                     | 2,12                     |
| ІВМ-1/29                 | C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> | $n$ -C <sub>29</sub>   | 0,10   | 0,36   | 0,54   | 0,42  | 1,61                 | 1,79                 | 0,99        | 1,14        | 0,21        | 0,34            | 7,54        | 0,22        | 1,80                     | 10,90                    |
| Минимум <sub>угаљ</sub>  |                                  |                        | 0,08   | 0,20   | 0,42   | 0,04  | 1,02                 | 1,05                 | 0,89        | 0,96        | 0,06        | 0,20            | 3,77        | 0,76        | 2,91                     | 0,83                     |
| Максимум <sub>угаљ</sub> |                                  |                        | 0,19   | 0,47   | 0,63   | 0,25  | 1,56                 | 1,65                 | 1,48        | 1,44        | 0,24        | 0,54            | 14,17       | 6,58        | 16,67                    | 4,35                     |
| Просек <sub>угаљ</sub>   |                                  |                        | <b>0,12</b>  | <b>0,37</b>  | <b>0,50</b>  | <b>0,08</b>                                 | <b>1,25</b>          | <b>1,31</b>          | <b>1,10</b> | <b>1,19</b> | <b>0,14</b> | <b>0,43</b>     | <b>7,43</b> | <b>3,63</b> | <b>9,57</b>              | <b>1,57</b>              |
| Минимум <sub>шејл</sub>  |                                  |                        | 0,05   | 0,22   | 0,40   | 0,01  | 1,07                 | 1,11                 | 0,82        | 1,14        | 0,05        | 0,34            | 0,56        | 0,22        | 0,81                     | 1,24                     |
| Максимум <sub>шејл</sub> |                                  |                        | 0,26   | 0,44   | 0,73   | 0,42  | 2,96                 | 3,59                 | 1,11        | 7,78        | 1,48        | 0,65            | 0,88        | 0,77        | 3,95                     | 10,90                    |
| Просек <sub>шејл</sub>   |                                  |                        | <b>0,13</b>  | <b>0,36</b>  | <b>0,51</b>  | <b>0,17</b>                                 | <b>1,54</b>          | <b>1,65</b>          | <b>0,98</b> | <b>2,22</b> | <b>0,37</b> | <b>0,47</b>     | <b>0,68</b> | <b>0,49</b> | <b>1,82</b>              | <b>3,22</b>              |

**Легенда:**  $n$ -C<sub>12</sub>- $n$ -C<sub>19</sub>/ $\Sigma n$ -алкана =  $(\Sigma n$ -C<sub>12</sub> -  $n$ -C<sub>19</sub>)/ $\Sigma$  укупних  $n$ -алкана;  $n$ -C<sub>21</sub>- $n$ -C<sub>25</sub>/ $\Sigma n$ -алкана =  $(\Sigma n$ -C<sub>21</sub> -  $n$ -C<sub>25</sub>)/ $\Sigma$  укупних  $n$ -алкана;  $n$ -C<sub>27</sub>- $n$ -C<sub>35</sub>/ $\Sigma n$ -алкана =  $(\Sigma n$ -C<sub>27</sub> -  $n$ -C<sub>35</sub>)/ $\Sigma$  укупних  $n$ -алкана; CPI<sub>13-33</sub> - *eng.*, Carbon Preference Index израчунаут у опсегу  $n$ -алкана C<sub>13</sub>-C<sub>33</sub>, CPI<sub>13-33</sub> =  $1/2 \times [\Sigma$ непарни( $n$ -C<sub>13</sub> -  $n$ -C<sub>33</sub>)/ $\Sigma$ парни( $n$ -C<sub>12</sub> -  $n$ -C<sub>32</sub>) +  $\Sigma$ непарни( $n$ -C<sub>13</sub> -  $n$ -C<sub>33</sub>)/ $\Sigma$ парни( $n$ -C<sub>14</sub> -  $n$ -C<sub>34</sub>)]; CPI<sub>23-33</sub> - *eng.*, Carbon Preference Index израчунаут у опсегу  $n$ -алкана C<sub>23</sub>-C<sub>33</sub>, CPI<sub>23-33</sub> =  $1/2 \times [\Sigma$ непарни( $n$ -C<sub>23</sub> -  $n$ -C<sub>33</sub>)/ $\Sigma$ парни( $n$ -C<sub>22</sub> -  $n$ -C<sub>32</sub>) +  $\Sigma$ непарни( $n$ -C<sub>23</sub> -  $n$ -C<sub>33</sub>)/ $\Sigma$ парни( $n$ -C<sub>24</sub> -  $n$ -C<sub>34</sub>)] (Bray, Evans 1961; Philippi, 1965); ОЕР - *eng.*, Odd-Even Preference, ОЕР 1 =  $1/4 \times [(n$ -C<sub>21</sub> + 6  $n$ -C<sub>23</sub> +  $n$ -C<sub>25</sub>)/( $n$ -C<sub>22</sub> +  $n$ -C<sub>24</sub>)] ; ОЕР 2 =  $1/4 \times [(n$ -C<sub>25</sub>+6  $\times$   $n$ -C<sub>27</sub>+ $n$ -C<sub>29</sub>)/( $n$ -C<sub>26</sub>+ $n$ -C<sub>28</sub>)] (Scalan, Smith, 1970); ЛНСРІ - *eng.*, Low - to - High chain Carbon Preference Index, ЛНСРІ =  $(n$ -C<sub>17</sub> +  $n$ -C<sub>18</sub> +  $n$ -C<sub>19</sub>)/( $n$ -C<sub>27</sub>+  $n$ -C<sub>28</sub>+  $n$ -C<sub>29</sub>) (Littke et al., 1998); P<sub>ақ</sub> =  $(n$ -C<sub>23</sub> +  $n$ -C<sub>25</sub>)/( $n$ -C<sub>23</sub> +  $n$ -C<sub>25</sub> +  $n$ -C<sub>29</sub> +  $n$ -C<sub>31</sub>) (Ficken et al., 2000); TAR - *eng.*, Terrigenous/Aquatic Ratio, TAR =  $(n$ -C<sub>27</sub>+  $n$ -C<sub>28</sub>+  $n$ -C<sub>29</sub>)/( $n$ -C<sub>15</sub> +  $n$ -C<sub>17</sub> +  $n$ -C<sub>19</sub>), (Bourbonniere, Meyers, 1996)  $n$ -алкани су квантификовани из фрагментограма јона  $m/z$  71; Pr/Ph = Пристан/Фитан (Didyk et al., 1978); Минимум<sub>угаљ</sub> - минимална вредност у узорцима угаља; Максимум<sub>угаљ</sub> - максимална вредност у узорцима угаља; Просек<sub>угаљ</sub> - средња аритметичка вредност у узорцима угаља; Минимум<sub>шејл</sub> - минимална вредност у узорцима шејлова; Максимум<sub>шејл</sub> - максимална вредност у узорцима шејлова; Просек<sub>шејл</sub> - средња аритметичка вредност у узорцима шејлова.

### 6.3.5.2. Сесквитерпеноиди, дитерпеноиди, и тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом

Сесквитерпеноиди, дитерпеноиди, тритерпеноиди и де-А-деградовани тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом су детектовани у веома малим количинама у засићеној фракцији (слике 6.34-6.36). Дитерпеноиди и тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом су више заступљени у узорцима шејлова, док су сесквитерпеноиди више присутни у узорцима угља. Сесквитерпеноиди алифатичне фракције угља у променљивим садржајима представљени су кадинаном, хомакадинаном,  $8\beta(\text{H})$ -дриманом и  $8\beta(\text{H})$ -хомодриманом као најзаступљенијим биомаркерима. У ниским концентрацијама сесквитерпеноиди су констатовани само у једном узорку шејлова (ИВМ-1/27). Дитерпеноиди су представљени  $16\beta(\text{H})$ -филокладаном и спорадично  $16\beta(\text{H})$ -каураном. Тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом структурне класе олеанана идентификовани су у ниским концентрацијама у скоро свим узорцима угља (осим Procorelica 3) и то са доминацијом  $18\alpha(\text{H})$ -олеанана (слика 6.41). Деградовани тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом присутни су у свим узорцима угљева и неколико узорака шејлова у ниским концентрацијама, и то са де-А-лупаном као доминантним представником (Philp, 1985).

Сесквитерпеноиди се користе као индикатори виших копнених биљака, зато што се налазе у њиховим смолама. Међутим, ови биомаркери често нису корисни за прецизно таксономско одређивање прекурсорске биљне врсте (Otto, Simoneit, 2001; Otto et al., 1997, 2002; van Aarssen et al., 1990). Присуство  $16\beta(\text{H})$ -филокладана указује да је прекурсорска вегетација угља припадале фамилијама *Taxodiaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae*, *Araucariaceae*, *Sciadopityaceae* и *Phyllocladaceae*, док су деривати каурана присутни у неким гљивама (Otto et al., 1997; Otto, Wilde, 2001).  $18\alpha(\text{H})$ -Олеанан ( $m/z$  191; слика 6.41) и де-А-лупан су једини идентификовани алифатични нехопаноидни тритерпеноиди који воде порекло од ангиосперми. (Karrer et al., 1977; Sukh Dev, 1989). Деградација А-прстена имплицира интензивну микробну активност, која се огледа и кроз високу обилност хопана. Веће концентрације дитерпеноида у односу на нехопаноидне тритерпеноиде имплицирају већи допринос гимносперми (голосеменица) у односу на ангиосперме (скривеносеменице) у скоро свим узорцима угља. Насупрот томе, већа обилност олеанана и лупана у односу на дитерпеноиде сугерише већи допринос ангиосперми у шејловима.

Ароматични сесквитерпеноид, кадален констатован је у свим испитиваним узорцима у ниским концентрацијама. Изокадален је нађен у узорцима из Прогорелице, III слоја лежишта Тадење и скоро свим узорцима шејлова у веома ниским концентрацијама (Grantham, Douglas, 1980; Simoneit, Mazurek, 1982). Највећу обилност од ароматичних дитерпана има ретен (слика 6.38) који је идентификован у свим испитиваним узорцима, док је 2-метилретен констатован у једном узорку угља (Procorelica 3) и већем броју шејлова. Симонелит је присутан у већем броју узорака шејлова (ИВМ-1/3, ИВМ-1/4, ИВМ-1/7, ИВМ-1/8, ИВМ-1/27 I ИВМ-1/29), али у ниским концентрацијама. У врло ниским концентрацијама у малом броју узорака нађени су 1,2,3,4-тетрахидроретен (ИВМ-1/7, ИВМ-1/8), тотаран (ИВМ-1/4, ИВМ-1/7), као и моноароматични 19-норабидијета-8,11,13-триен (ИВМ-1/29). Ароматични тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом су заступљени у већини узорака угља и шејлова, и чине их: 3,4,7-триметилтетрахидрохризен, 3,3,7-триметилтетрахидрохризен, хризен, 2,2,9-триметилтетрахидропицен. Осим поменутих једињења, у појединим узорцима угља из лежишта Прогорелица утврђено је присуство моноароматичног пентаметилдодекахидрохризена

(Progorelica 3, Progorelica 5) и 24,25,26-триснорлуца-1,3,5(10),7,9-пентаена. У већини узорака шејлова констатовани су и 1,2,4а,9-тетраметил-октахидропицен и 2,2,4а,9-тетраметил-октахидропицен. Значајно већа заступљеност ароматизованих у односу на алифатичне тритерпеноиде ангиосперми (табела 6.22) указује на интензивну ароматизацију тритерпеноида током дијагенезе. Однос дитерпеноида и тритерпеноида у засићеној (Di/(Di+Tri) засићена), ароматичној (Di/(Di+Tri) ароматична) и сумарно у обе фракције, Di/(Di+Tri) засићена + ароматична (Bechtel et al., 2002, 2003; табела 6.22) указује на промене висине воденог стуба, што је изазвало промене редокс потенцијала (Eh) у палеомочварама и разлике у прекурсорским биљним заједницама. Виши термални флукс Ибарског басена током доњег Миоцена вероватно је утицао на интензивну микробну активност током тресетизације, док је даља термална историја повезана са бржом ароматизацијом органске супстанце.

Табела 6.22. Параметри израчунати на основу расподеле сесквитерпана, дитерпана и нехопаноидних тритерпана у угљевима и шејловима Ибарског басена

| Ознака узорка            | Di/(Di+Tri-) засићена | Di/(Di+Tri-) ароматична | Di/(Di+Tri-) засићена+ ароматична | Хомодриман/ дриман | Ретен/ (ретен+кадален) |
|--------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------|
| <b>Угљевци</b>           |                       |                         |                                   |                    |                        |
| Jarando 1                | 0,34                  | 0,22                    | 0,24                              | 0,94               | 0,40                   |
| Jarando 3                | 0,57                  | 0,76                    | 0,73                              | 2,01               | 0,58                   |
| Tadenje 11               | 0,33                  | 0,46                    | 0,43                              | 1,57               | 0,38                   |
| Tadenje 14               | 0,29                  | 0,24                    | 0,25                              | 1,51               | 0,32                   |
| Tadenje 1                | 0,66                  | 0,29                    | 0,32                              | 0,70               | 0,48                   |
| Tadenje 10A              | 0,19                  | 0,51                    | 0,41                              | 1,40               | 0,50                   |
| Tadenje 10B              | 0,41                  | 0,18                    | 0,26                              | 2,40               | 0,65                   |
| Progorelica 3            | 0,0001                | 0,65                    | 0,44                              |                    | 0,64                   |
| Progorelica 5            | 0,85                  | 0,34                    | 0,39                              | 44,20              | 0,58                   |
| Progorelica 1            | 0,39                  | 0,16                    | 0,17                              | 1,91               | 0,55                   |
| Progorelica 10           | 0,54                  | 0,23                    | 0,23                              | 1,26               | 0,48                   |
| Progorelica 16           | 0,48                  | 0,27                    | 0,29                              | 4,16               | 0,52                   |
| Progorelica 11           | 0,21                  | 0,22                    | 0,22                              | 1,79               | 0,51                   |
| <b>Шејлови</b>           |                       |                         |                                   |                    |                        |
| IBM-1/1                  | -                     | 0,22                    | 0,22                              |                    | 0,29                   |
| IBM-1/2                  | 0,14                  | 0,38                    | 0,25                              |                    | 0,73                   |
| IBM-1/3                  | 0,37                  | 0,24                    | 0,27                              |                    | 0,66                   |
| IBM-1/4                  | 0,38                  | 0,36                    | 0,36                              |                    | 0,46                   |
| IBM-1/6                  | 1,00                  | 0,51                    | 0,63                              |                    | 0,78                   |
| IBM-1/7                  | 0,60                  | 0,56                    | 0,57                              |                    | 0,69                   |
| IBM-1/8                  | 0,23                  | 0,52                    | 0,31                              |                    | 0,95                   |
| IBM-1/27                 | 0,06                  | 0,45                    | 0,33                              |                    | 0,34                   |
| IBM-1/29                 | 0,17                  | 0,37                    | 0,27                              | 0,70               | 0,27                   |
| Минимум <sub>угаљ</sub>  | 0,0001                | 0,16                    | 0,17                              | 44,20              | 0,32                   |
| Максимум <sub>угаљ</sub> | 0,85                  | 0,76                    | 0,73                              | 5,32               | 0,65                   |
| Просек <sub>угаљ</sub>   | <b>0,40</b>           | <b>0,35</b>             | <b>0,34</b>                       |                    | <b>0,51</b>            |
| Минимум <sub>шејл</sub>  | 0,06                  | 0,22                    | 0,22                              |                    | 0,27                   |
| Максимум <sub>шејл</sub> | 1,00                  | 0,56                    | 0,63                              |                    | 0,95                   |
| Просек <sub>шејл</sub>   | <b>0,37</b>           | <b>0,40</b>             | <b>0,36</b>                       |                    | <b>0,57</b>            |

Di/(Di+Tri) засићена =  $\frac{\Sigma \text{Дитерпеноиди}}{\Sigma \text{Дитерпеноиди} + \Sigma \text{Тритерпеноиди}}$ , срачунато из ПИС-а засићене фракције; Di/(Di+Tri) ароматична =  $\frac{\Sigma \text{Ароматични дитерпеноиди}}{\Sigma \text{Ароматични дитерпеноиди} + \Sigma \text{Ароматични тритерпеноиди}}$ , срачунато из ПИС-а ароматичне фракције; Di/(Di+Tri) засићена+ ароматична =  $\frac{\Sigma \text{Дитерпеноиди засићена} + \Sigma \text{Дитерпеноиди ароматична}}{\Sigma \text{Дитерпеноиди засићена} + \Sigma \text{Дитерпеноиди ароматична} + \Sigma \text{Тритерпеноиди засићена} + \Sigma \text{Тритерпеноиди ароматична}}$ .

### 6.3.5.3. Хопаноиди

Пентациклични тритерпани типа хопана ( $m/z$  191) су важни састојци у битуменима угљева и шејлова Ибарског басена (табела 6.23; слика 6.41). У угљевима и шејловима Ибарског басена идентификовани су хопани са  $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ ,  $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$  и  $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$  конфигурацијом у серији од  $\text{C}_{27}$  до  $\text{C}_{35}$ , уз одсуство  $\text{C}_{28}$  изомера (слика 6.47). Доминантан хопаноид већине узорака угља и свих узорака шејлова је  $\text{C}_{30}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопан, док  $\text{C}_{29}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -норхопан преовладава у четири узорка угља (Таденје 11, Таденје 14, Таденје 10А и Progorelica 3), што се може видети и из односа  $\text{C}_{29}\alpha\beta/\text{C}_{30}\alpha\beta$  који варира 0,18-1,69 у угљевима и 0,28-0,74 у шејловима (табела 6.23). У врло ниским концентрацијама идентификовани су трициклични терпани у опсегу од  $\text{C}_{19}$  до  $\text{C}_{25}$ . Тетрациклични терпани у опсегу  $\text{C}_{24}$ - $\text{C}_{25}$  идентификовани су у ниским концентрацијама са тиме што је  $\text{C}_{24}$  хомолог обилнији, док се  $\text{C}_{27}$ ,  $\text{C}_{29}$  и  $\text{C}_{30}$  хомолози у серији 8,14-секохопана јављају у неколико узорака угља (Таденје 10А, Progorelica 1, Progorelica 10 и Progorelica 16) и шејлова (ИВМ-1/4, ИВМ-1/8, ИВМ-1/27). Бројна истраживања показала су да су трициклични терпани, нарочито  $\text{C}_{23}$  обилнији у седиментима ствараним у сланих језерима и морима. Присуство  $\text{C}_{24}$  и  $\text{C}_{25}$  тетрацикличних терпана може да укаже на матичне стене стваране у карбонатним и евапоритним срединама (Peters, Moldovan, 1993). Осим тога, присуство тетрацикличних терпана може да индицира и терестричну органску супстанцу у седиментним стенама. Гамацеран је идентификован у већем броју узорака угља и свим узорцима шејлова у ниским концентрацијама.

Висок однос  $n$ -Алкани/Хопани (Olivella et al., 2006) израчунат као однос укупних  $n$ -алкана и укупних хопана је у већини узорака угља (0,41-19,89, просечно 7,83; табела 6.23) и шејлова (0,57-4,52, просечно 1,88) у је складу са рефлексijом витринита и вишом зрелошћу органске супстанце и високим уделом бактерија у биомаси. Познато је да однос  $\text{Ts}/(\text{Ts} + \text{Tm})$  представља индикатор зрелости у читавом опсегу нафтног простора у случају узорака сличног порекла (Peters et al., 2005a). Веома ниске вредности овог параметра (просечно 0,066 за угљеве и 0,002 за шејлове) у узорцима из Ибарског басена не могу се узети као индикатори зрелости. Вредности  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\beta)$  хопана су јако ниске у угљевима (0,001-0,0539, просечно 0,012; табела 6.23) и шејлова (0,006-0,172, просечно 0,080) и указују на доминантно присуство термички зрелих  $\alpha\beta$  хопана. Однос моретана и хопана виши је код  $\text{C}_{29}$  хомолога (изражено као  $\text{C}_{29}\beta\alpha/\text{C}_{29}\alpha\beta$ ; 0,06-0,43 за угљеве и 0,16-2,00 за шејлове) нарочито код узорка ИВМ-1/1, у односу на  $\text{C}_{30}$  хомологе (изражено као  $\text{C}_{30}\beta\alpha/(\beta\alpha + \alpha\beta)$ ) (0,03-0,40 за угљеве и 0,08-0,18 за шејлове). Просечне вредности параметра односа  $\text{C}_{31}\alpha\beta(\text{S})/\text{C}_{31}\alpha\beta(\text{S}+\text{R})$  изомера  $\text{C}_{31}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хомохопана износи 0,60 за угљева и 0,56 за шејлове. Ове вредности су у складу са вредностима рефлексije витринита (Mackenzie, Maxwell, 1981), што је потврђено добрим коефицијентом корелације за угљеве ( $r=0,58$ ) и нешто лошијим за шејлове ( $r=0,42$ ) између ова два параметра.

Табела 6.23. Параметри израчунати на основу расподеле хопаноида у угљевима и шејловима Ибарског басена

| Ознака узорка            | <i>n</i> -Алкани/<br>Хопаноиди | T <sub>s</sub> /<br>(T <sub>s</sub> +T <sub>m</sub> ) | ββ/<br>(ββ+αβ) | C <sub>29</sub> βα/<br>C <sub>29</sub> αβ | C <sub>30</sub> βα/<br>(βα+αβ) | C <sub>29</sub> αβ/<br>C <sub>30</sub> αβ | C <sub>31</sub> αβ(S)/<br>C <sub>31</sub> αβ(S+R) | GI   | OI          |
|--------------------------|--------------------------------|---|----------------|---|--------------------------------|---|---|------|-------------|
| <b>Угљеви</b>            |                                |   |                |   |                                |   |   |      |             |
| Jarando 1                | 10,69                          | 0,008   | 0,026          | 0,28                                      | 0,03                           | 0,62                                      | 0,56  | 0,07 | 0,29        |
| Jarando 3                | 12,56                          | 0,017   | 0,014          | 0,15                                      | 0,31                           | 0,78                                      | 0,58  | 0,02 | 0,14        |
| Tadenje 11               | 15,68                          | 0,012   | 0,004          | 0,36                                      | 0,11                           | 1,20                                      | 0,59  | 0,00 | 0,11        |
| Tadenje 14               | 4,23                           | 0,057   | 0,006          | 0,27                                      | 0,40                           | 1,08                                      | 0,62  | 0,01 | 0,10        |
| Tadenje 1                | 19,89                          | 0,007   | 0,007          | 0,16                                      | 0,08                           | 0,86                                      | 0,59  | 0,02 | 0,02        |
| Tadenje 10A              | 11,04                          | 0,030   | 0,001          | 0,12                                      | 0,17                           | 1,03                                      | 0,64  | 0,01 | 0,11        |
| Tadenje 10B              | 7,95                           | 0,031   | 0,005          | 0,25                                      | 0,23                           | 0,97                                      | 0,68  | 0,00 | 0,12        |
| Progorelica 3            | 1,13                           | 0,329   | 0,053          | 0,19                                      | 0,19                           | 1,69                                      | 0,51  | 0,01 |             |
| Progorelica 5            | 4,32                           | 0,069   | 0,015          | 0,06                                      | 0,14                           | 0,89                                      | 0,60  | 0,00 | 0,02        |
| Progorelica 1            | 0,41                           | 0,000   | 0,005          | 0,10                                      | 0,11                           | 0,92                                      | 0,60  | 0,00 | 0,02        |
| Progorelica 10           | 3,48                           | 0,016   | 0,009          | 0,21                                      | 0,08                           | 0,81                                      | 0,61  | 0,01 | 0,12        |
| Progorelica 16           | 8,57                           | 0,161   | 0,011          | 0,43                                      | 0,05                           | 0,18                                      | 0,58  | 0,01 | 0,05        |
| Progorelica 11           | 1,89                           | 0,059   | 0,004          | 0,12                                      | 0,30                           | 0,99                                      | 0,59  | 0,00 | 0,04        |
| <b>Шејлови</b>           |                                |   |                |   |                                |   |   |      |             |
| IBM-1/1                  | 2,48                           | НР  | 0,019          | 2,00                                      | 0,16                           | 0,52                                      | 0,51  | 0,04 |             |
| IBM-1/2                  | 1,11                           | 0,001   | 0,227          | 0,24                                      | 0,08                           | 0,38                                      | 0,50  | 0,53 | 0,09        |
| IBM-1/3                  | 0,57                           | 0,001   | 0,059          | 0,54                                      | 0,18                           | 0,50                                      | 0,51  | 0,13 | 0,01        |
| IBM-1/4                  | 1,62                           | НР  | 0,062          | 0,36                                      | 0,18                           | 0,41                                      | 0,53  | 0,08 | 0,19        |
| IBM-1/6                  | 1,88                           | 0,004   | 0,157          | 0,16                                      | 0,15                           | 0,46                                      | 0,53  | 0,34 |             |
| IBM-1/7                  | 1,70                           | 0,001   | 0,160          | 0,31                                      | 0,18                           | 0,74                                      | 0,51  | 0,23 | 0,24        |
| IBM-1/8                  | 1,26                           | 0,002   | 0,197          | 0,19                                      | 0,13                           | 0,30                                      | 0,86  | 0,24 | 0,20        |
| IBM-1/27                 | 1,79                           | 0,002   | 0,238          | 0,20                                      | 0,11                           | 0,31                                      | 0,54  | 0,20 | 0,11        |
| IBM-1/29                 | 4,52                           | 0,001   | 0,121          | 0,45                                      | 0,10                           | 0,28                                      | 0,52  | 0,09 | 0,10        |
| Минимум <sub>угаљ</sub>  | 0,41                           | 0,007   | 0,001          | 0,06                                      | 0,03                           | 0,18                                      | 0,51  | 0,00 | 0,02        |
| Максимум <sub>угаљ</sub> | 19,89                          | 0,329   | 0,053          | 0,43                                      | 0,40                           | 1,69                                      | 0,68  | 0,07 | 0,29        |
| Просек <sub>угаљ</sub>   | <b>7,83</b>                    | <b>0,066</b>  | <b>0,012</b>   | <b>0,21</b>                               | <b>0,17</b>                    | <b>0,92</b>                               | <b>0,60</b>                                       | 0,01 | <b>0,10</b> |
| Минимум <sub>шејл</sub>  | 0,57                           | 0,001   | 0,006          | 0,16                                      | 0,08                           | 0,28                                      | 0,50  | 0,04 | 0,01        |
| Максимум <sub>шејл</sub> | 4,52                           | 0,004   | 0,172          | 2,00                                      | 0,18                           | 0,74                                      | 0,86  | 0,53 | 0,24        |
| Просек <sub>шејл</sub>   | <b>1,88</b>                    | <b>0,002</b>  | <b>0,080</b>   | <b>0,49</b>                               | <b>0,14</b>                    | <b>0,43</b>                               | <b>0,56</b>                                       | 0,21 | <b>0,13</b> |

*n*-Алкани/Хопани = Σ*n*-Алкани / ΣХопани; За узорак IBM-1/1 Σ*n*-Алкани узета је као Σ *n*-Алкани/*n*-Алкени.  
*n*-Алкани/ Хопани = Σ*n*-Алкани/ΣХопани, израчунат из ТИС-а засићене фракције (Olivella et al., 2006);

$T_s/(T_s+T_m) = C_{27}18\alpha(H)-22,29,30\text{-триснорнеохопан} / (C_{27}18\alpha(H)-22,29,30\text{-триснорнеохопан} + C_{27}17\alpha(H)-22,29,30\text{-триснорнеохопан});$

$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\beta) = C_{30}17\beta(H)21\beta(H)\text{-хопан} / (C_{30}17\beta(H)21\beta(H)\text{-хопан} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан});$

$C_{29}\beta\alpha/C_{29}\alpha\beta = C_{29}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-норхопан} / C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-норхопан};$

$C_{30}\beta\alpha/(\beta\alpha+\alpha\beta) = C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан} / (C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-хопан} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан});$

$C_{29}\alpha\beta/C_{30}\alpha\beta = C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-норхопан} / C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан};$

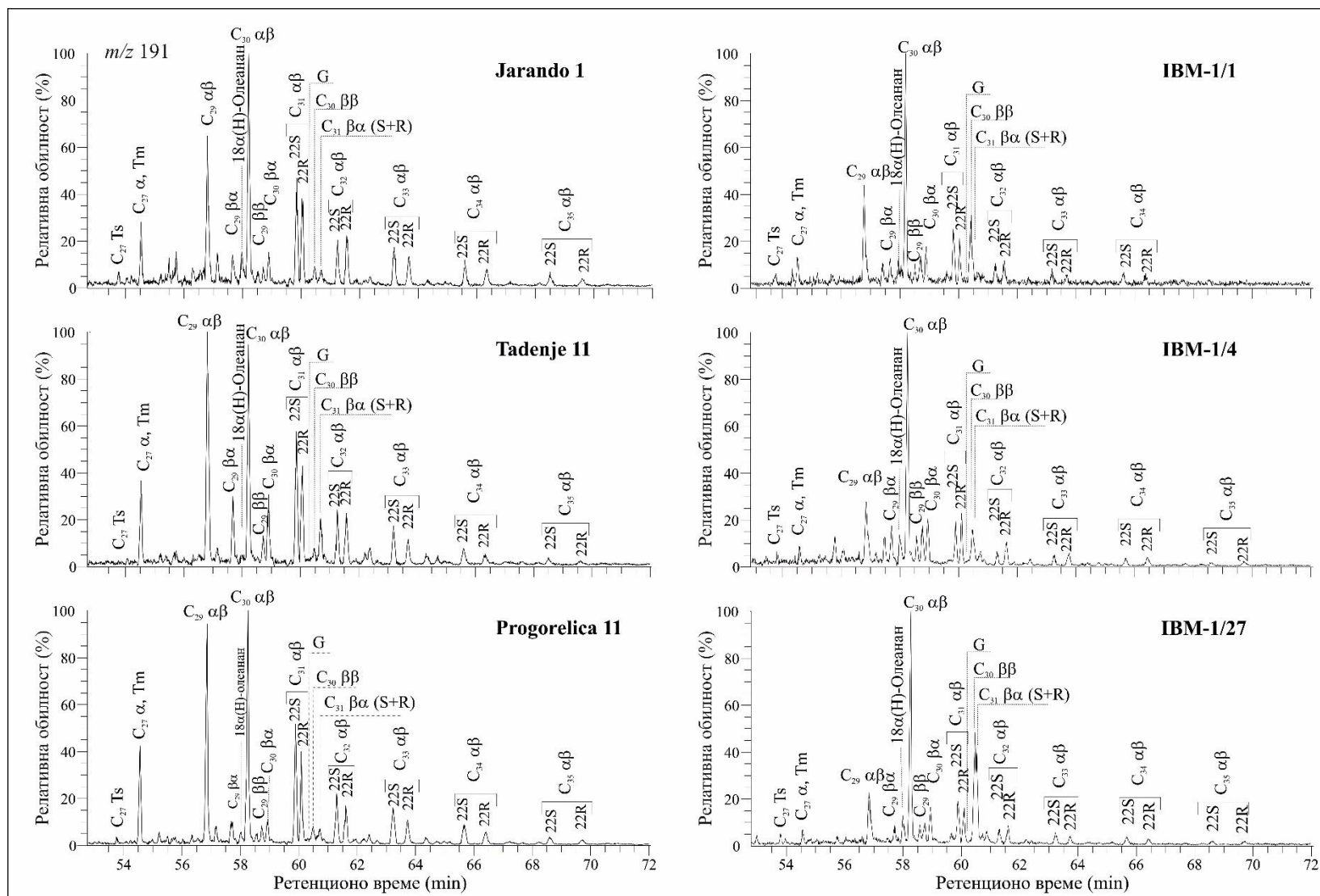
$C_{31}\alpha\beta(S)/C_{31}\alpha\beta(S+R) = C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(S)\text{-хопан} / (C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(S)\text{-хопан} +$

$C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(R)\text{-хопан});$

GI – Гамацерански Индекс = Гамацеран / C<sub>30</sub>17α(H)21β(H)-хопан;

OI – Олеанански Индекс = 18 α(H)-Олеанан / C<sub>30</sub>17α(H)21β(H)-хопан;

НР – Није рачунато због одсуства Ts-а.



Слика 6.41. Распада трициклических, тетрациклических и пентациклических тритерпеноидов ( $m/z$  191) у засићеној фракцији угљева и шејлова Ибарског басена

Гамацерански индекс (GI) у угљевима је низак и креће се од 0,00 до 0,07, просечно 0,01, док у шејловима варира од 0,04 до 0,53, просечно 0,21 што може да укаже на органску супстанцу седимената која је депонована на граници између оксичне и аноксичне зоне у стратификованом воденом стубу (Harvey, McManus, 1991; Sinninghe Damsté et al., 1995). Раслојавање воде обично је узроковано високим салинитетом, као и разликама у температурном градијенту воде.

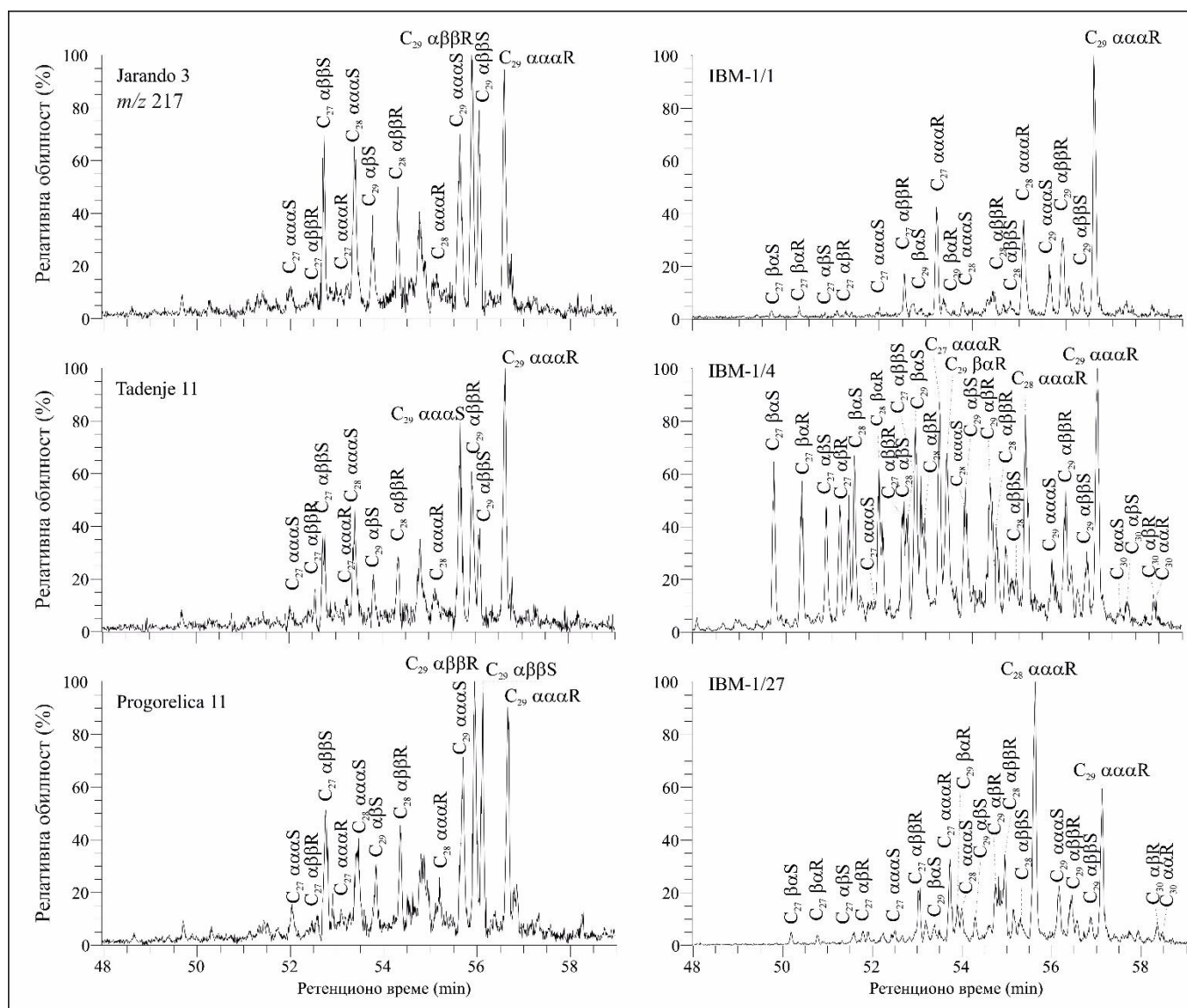
Присуство пентацикличног нехопаноидног терпана структурне класе олеанана 18 $\alpha$ (H)-олеанана на основу кога се израчунава Олеанански индекс (OI; табела 6.23) указује на зrelu органску супстанцу ангиосперми која је учествовала у изградњи биомасе. Вредности OI крећу се од 0,02 до 0,29 за угљеве и 0,01 до 0,24 за шејлове.

Серија C<sub>32</sub>- до C<sub>35</sub>- бензохопана циклизованих на C-20 (Hussler et al., 1984a) идентификована је у малим количинама у ароматичним фракцијама угљева и шејлова, са доминацијом C<sub>33</sub> хомолога (слика 6.48). Моноароматични 8,14 секохопани (C<sub>29</sub>-C<sub>32</sub>; *m/z* 365) са ароматичним прстеном Д заступљени су у веома ниским концентрацијама у ароматичној фракцији угљева и шејлова. У свим узорцима преовађују једињења са 29 и 30 угљеникових атома. Регуларна серија бензохопана C<sub>32</sub>-C<sub>35</sub> је генерално најзаступљеније у узорцима који потичу из карбонатних и евапоритних средина (Hussler et al., 1984b; Wei, Songnian, 1990; Peters et al., 2005a). Серије бензохопана и секохопана могу бити формиране из микробног прекурсора хопана у различитим фазама дијагенезе. Бензохопани могу да настану у релативно раној фази дијагенезе, услед катализе минералним матрксом (Hussler et al., 1984b), док се 8,14-секохопани стварају у каснијој фази сазревања услед термо-каталитичког цепања 8(14) везе у хопанима. Низак садржај бензохопана у узорцима из Ибарског басена је у складу са резултатима истраживања неких аутора (Tian et al., 2013), који су открили да при рефлексiji витринита од ~0,97 % концентрација свих бензохопана и метилбензохопана је изузетно ниска, тј. да они постају минорне компоненте.

#### 6.3.5.4. Стероиди

Регуларни стерани (*m/z* 217) су присутни у променљивим количинама у засићеној фракцији, при чему је у шејловима присутна већа обилност ових биомаркера (слика 6.40). Присутни су у опсегу C<sub>27</sub>-29 (слика 6.42; табела 6.24) са доминацијом 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$  (H) стераном над 5 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$  (H) изомерима, што је у складу са већом зрелошћу и пореклом органске супстанце. Хомолози C<sub>29</sub> преовлађују у узорцима угља и већини узорака шејлова, а затим следе стерани C<sub>27</sub> и C<sub>28</sub> који су присутни у нижим количинама. Диастерани су присутни у променљивим количинама (табела 6.24) у свим испитиваним узорцима. Виши садржај диастерана присутан је у шејловима. Серија C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> и C<sub>30</sub> 4 – метилованих стерана (*m/z* 231) су присутна у ниским концентрацијама (слика 6.42) у узорцима шејловима са преовлађујућим C<sub>30</sub> хомолозима. У узорцима угљева идентификовани су само 4-метил-24-етилхолестан (C<sub>30</sub>) хомолози у ниским концентрацијама.

Дистрибуција регуларних стерана са доминацијом C<sub>29</sub> хомолога над C<sub>28</sub> и C<sub>27</sub> (табела 6.24) у већини узорака угљева и шејлова упућује на виши принос терестричне органске супстанце. C<sub>28</sub> регуларни стерани преовлађују у једном узорку угља (Jarando 1) и шејла (IBM-1/27). Диастерани су посебно заступљени у једном узорку шејла (IBM-1/4). Регуларни стерани су заступљенији од диастерана (табела 6.24) у скоро свим узорцима осим у IBM-1/4, где преовлађују дисастерани.



Слика 6.42. Расподела стерана ( $m/z$  217) у засићеној фракцији угљева и шејлова Ибарског басена

У ароматичној фракцији моноароматични стероиди детектовани су само у шејловима, док су триароматични стероиди и њихови метиловани деривати детектовани у променљивим садржајима у угљевима и шејловима.

Преовлађивање  $C_{29}$  стерана може бити повезано са  $C_{29}$  стеролима који су типични за копнене биљке (Volkman, 1986), док неке алге, па чак и неке бактерије (Stroeva et al., 2014) производе  $C_{29}$  стероиде и они су можда допринели стварању појединих мацерала липтинитске групе. Више присуство  $C_{27}$  стерана може бити повезана са  $C_{27}$  стеролима из алги посебно у узорцима уљних шејлова богатих алгинитима. Већа зрелост угља се огледа у присуству термодинамички стабилнијих изомера са  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$  конфигурацијом и кроз релативно смањење  $5\beta(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$  – стерана у поређењу са  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$  – хомолозима (слика 6.42, табела 6.24). Метил стероиди са скелетом  $C_{30}$  диностерола сматрају се биомаркерима типичним за динофлагелате (Robinson et al., 1984), док би се остали  $C_{30}$  4-метилстероиди могли повезати са прекурсорима маринског и језерског порекла (Volkman et al., 1990; Peters et al., 2005a). Моноароматични стероиди настају раном дијагенетском трансформацијом стерола, праћеном ароматизацијом на прстену А, а затим на прстену С (Mackenzie et al., 1981). Повећање термичке зрелости кроз дијагенетско/катагенетске процесе доводи до конверзије моноароматичних стероида у триароматичне (Seifert, Moldowan, 1978) што је праћено губитком метил групе. Већа зрелост узорака угља утицала је на већу обилност триароматичних стероида и њихових метил-деривата и присуство моноароматичних стероида само у траговима, сем у узорку Progorelica 3 (MAC/TAC). У шејловима однос моноароматичних и триароматичних стероида (MAC/TAC) варира од 0,05 до 1,33, што може да одражава катагенетску фазу зрелости и/или разлике у саставу прекурсорске органске супстанце.

Табела 6.24. Параметри израчунати на основу расподеле стероида у угљевима и шејловима Ибарског басена

| Ознака узорка  | Стеран/<br>Хопан | Диастерани/<br>Стерани | $C_{27}$ $\alpha\alpha\alpha(R)$ (%) | $C_{28}$ $\alpha\alpha\alpha(R)$ (%) | $C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(R)$ (%) | $C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(S)/$<br>$\alpha\alpha\alpha(S+R)$ | $C_{29}\alpha\beta\beta(R)/$<br>$(\alpha\beta\beta(R)+\alpha\alpha\alpha(R))$ | $C_{27}\beta\alpha(S)/$<br>$(\beta\alpha(S) + \alpha\alpha\alpha(R))$ | $C_{27}$ $\alpha\alpha\alpha(R)/$<br>$C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(R)$ | MAC/TAC |
|----------------|------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|---|---|---|---------|
| <b>Угљеви</b>  |                  |                        |                                      |                                      |                                      |  |   |   |   |         |
| Jarando 1      | 0,72             | 0,15                   | 3,87                                 | 42,30                                | 53,82                                | 0,83   | 0,75  | 0,38  | 0,09  | 0,00    |
| Jarando 3      | 0,87             | 0,29                   | 6,70                                 | 3,45                                 | 89,86                                | 0,48   | 0,51  | 0,56  | 0,07  | 0,00    |
| Tadenje 11     | 0,36             | 0,30                   | 9,58                                 | 6,13                                 | 84,29                                | 0,48   | 0,42  | 0,37  | 0,11  | 0,00    |
| Tadenje 14     | 0,26             | 0,22                   | 7,43                                 | 14,74                                | 77,83                                | 0,47   | 0,42  | 0,34  | 0,10  | 0,00    |
| Tadenje 1      | 0,50             | 0,18                   | 11,13                                | 5,46                                 | 83,41                                | 0,30   | 0,43  | 0,09  | 0,13  | 0,00    |
| Tadenje 10A    | 0,11             | 0,17                   | 8,10                                 | 18,18                                | 73,72                                | 0,51   | 0,53  | 0,42  | 0,11  | 0,00    |
| Tadenje 10B    | 0,10             | 0,26                   | 2,67                                 | 4,21                                 | 93,13                                | 0,48   | 0,51  | 0,71  | 0,03  | 0,00    |
| Progorelica 3  | 0,31             | 0,34                   | 8,26                                 | 28,53                                | 63,21                                | 0,32   | 0,30  | 0,12  | 0,13  | 0,36    |
| Progorelica 5  | 0,32             | 0,26                   | 13,30                                | 3,07                                 | 83,63                                | 0,31   | 0,42  | 0,34  | 0,16  | 0,00    |
| Progorelica 1  | 0,37             | 0,50                   | 10,01                                | 25,17                                | 64,82                                | 0,51   | 0,53  | 0,51  | 0,15  | 0,00    |
| Progorelica 10 | 0,22             | 0,39                   | 4,17                                 | 0,81                                 | 95,02                                | 0,54   | 0,54  | 0,58  | 0,04  | 0,00    |
| Progorelica 16 | 0,08             | 0,21                   | 2,55                                 | 3,63                                 | 93,82                                | 0,15   | 0,36  | 0,57  | 0,03  | 0,00    |
| Progorelica 11 | 0,19             | 0,47                   | 6,22                                 | 6,91                                 | 86,87                                | 0,47   | 0,55  | 0,05  | 0,07  | 0,00    |
| <b>Шејлови</b> |                  |                        |                                      |                                      |                                      |  |   |   |   |         |
| IBM-1/1        | 2,18             | 0,12                   | 23,99                                | 17,54                                | 58,47                                | 0,19   | 0,24  | 0,07  | 0,41  | 0,64    |
| IBM-1/2        | 0,96             | 0,32                   | 20,76                                | 23,31                                | 55,93                                | 0,15   | 0,28  | 0,37  | 0,37  | 0,35    |

| Ознака узорка            | Стеран/<br>Хопан | Диастерани/<br>Стерани | C <sub>27</sub> ααα(R) (%) | C <sub>28</sub> ααα(R) (%) | C <sub>29</sub> ααα(R) (%) | C <sub>29</sub> ααα(S)/<br>ααα(S+R) | C <sub>29</sub> αββ(R)/<br>(αββ(R)+ααα(R)) | C <sub>27</sub> βα(S)/<br>(βα(S) + ααα(R)) | C <sub>27</sub> ααα(R)/<br>C <sub>29</sub> ααα(R) | МАС/ТАС     |
|--------------------------|------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--|--|---|-------------|
| IBM-1/3                  | 0,28             | 0,31                   | 21,77                      | 35,93                      | 42,29                      | 0,22                                | 0,29                                       | 0,20                                       | 0,51  | 0,63        |
| IBM-1/4                  | 1,88             | 1,76                   | 28,58                      | 29,32                      | 42,10                      | 0,19                                | 0,17                                       | 0,61                                       | 0,68  | 1,31        |
| IBM-1/6                  | 0,76             | 0,21                   | 20,21                      | 17,38                      | 62,41                      | 0,01                                | 0,01                                       | 0,16                                       | 0,32  | 0,42        |
| IBM-1/7                  | 0,76             | 0,20                   | 17,65                      | 28,98                      | 53,38                      | 0,09                                | 0,29                                       | 0,19                                       | 0,33  | 0,47        |
| IBM-1/8                  | 1,45             | 0,22                   | 26,16                      | 44,08                      | 29,76                      | 0,21                                | 0,33                                       | 0,17                                       | 0,88  | 1,33        |
| IBM-1/27                 | 1,69             | 0,19                   | 16,04                      | 54,41                      | 29,56                      | 0,34                                | 0,24                                       | 0,17                                       | 0,54  | 0,31        |
| IBM-1/29                 | 4,64             | 0,11                   | 20,18                      | 29,09                      | 50,73                      | 0,23                                | 0,34                                       | 0,07                                       | 0,40  | 0,05        |
| Минимум <sub>угаљ</sub>  | 0,08             | 0,15                   | 2,55                       | 0,81                       | 42,30                      | 0,15                                | 0,30                                       | 0,05                                       | 0,03  |             |
| Максимум <sub>угаљ</sub> | 0,87             | 0,50                   | 13,30                      | 42,30                      | 53,82                      | 0,83                                | 0,75                                       | 0,71                                       | 0,16  |             |
| Просек <sub>угаљ</sub>   | <b>0,34</b>      | <b>0,29</b>            | <b>7,23</b>                | <b>12,51</b>               | <b>80,26</b>               | <b>0,45</b>                         | <b>0,48</b>                                | <b>0,39</b>                                | <b>0,09</b>                                       |             |
| Минимум <sub>шејл</sub>  | 0,28             | 0,11                   | 16,04                      | 17,38                      | 29,56                      | 0,01                                | 0,01                                       | 0,07                                       | 0,32  | 0,05        |
| Максимум <sub>шејл</sub> | 4,64             | 1,76                   | 28,58                      | 54,41                      | 62,41                      | 0,34                                | 0,34                                       | 0,61                                       | 0,88  | 1,33        |
| Просек <sub>шејл</sub>   | <b>1,62</b>      | <b>0,38</b>            | <b>21,71</b>               | <b>31,11</b>               | <b>47,18</b>               | <b>0,18</b>                         | <b>0,24</b>                                | <b>0,22</b>                                | <b>0,49</b>                                       | <b>0,61</b> |

Стеран/Хопан = ΣСтерани/ΣХопани;

Диастерани/Стерани = ΣДиастерани/ΣСтерани;

C<sub>27</sub> ααα(R) (%) = 100 x C<sub>27</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран / Σ(C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>)5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран;

C<sub>28</sub> ααα(R) (%) = 100 x C<sub>28</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран / Σ(C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>)5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран;

C<sub>29</sub> ααα(R) (%) = 100 x C<sub>29</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран / Σ(C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>)5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран;

C<sub>29</sub> ααα(S)/ααα(S + R) = C<sub>29</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(S)-стеран / (C<sub>29</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(S)-стеран +

C<sub>29</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран);

C<sub>29</sub>αββ(R)/(αββ(R) + ααα(R)) = C<sub>29</sub>5α(H)14β(H)17β(H)20(R)-стеран / (C<sub>29</sub>5α(H)14β(H)17β(H)20(R)-стеран +

C<sub>29</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран);

C<sub>27</sub>βα(S)/(βα(S) + ααα(R)) = C<sub>27</sub>13β(H)17α(H)20(S)-диастеран / (C<sub>27</sub>13β(H)17α(H)20(S)-диастеран +

C<sub>27</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран);

C<sub>27</sub> ααα(R)/C<sub>29</sub> ααα(R) = C<sub>27</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран / C<sub>29</sub>5α(H)14α(H)17α(H)20(R)-стеран;

МАС/ТАС = ΣМоноароматични стерани / (ΣТриароматични стерани + ΣМетилувани Троароматични стерани);

0,00 – Због присуства Моноатоматичних стероида у траговима.

### 6.3.5.5. Каротеноиди

Каротеноиди су идентификовани у скоро свим узорцима шејлова, осим у узорку IBM-1/1, са β-каротаном као доминантним биомаркером. Садржај каротеноида у шејловима варира и посебно је висок у узорцима IBM-1/27 и IBM-1/7 (слика 6.40). У свим узорцима идентификован је β-каротан у променљивим концентрација док се ликопан и γ-каротан јављају само у два узорка (IBM-1/27 и IBM-1/7; слика 6.41). Висока концентрација јавља се у узорцима IBM-1/27, који се одликује високим садржајем сумпора (1,64 %; табела 6.18) и ниским односом Pr/Ph (0,70; табела 6.21). β-каротан је идентификован у многим матичним стенама, седиментима, угљевитим шејловима и сировим нафтама (Peters et al., 2005b?). β-каротан често коегзистира са γ-каротаном, а сматра се да γ-каротан настаје из β-каротана при високој термичкој зрелости, или су оба изведена из производа фотосинтетских организама (Jiang, Fowler, 1986). На висок садржај β-каротана (и γ-каротана) углавном утичу редокс потенцијал и салинитет воде у којој се депонује органска супстанца (Ven-Amotz et al., 1989; Borowitzka et al., 1990). Ликопан је широко распрострањен и посебно је заступљен у језерским седиментима који су таложени у аноксичним условима (Freeman et al., 1990; Kimble et al., 1974a; Freeman, 1991). Висок садржај ликопана такође је забележен у стенама ствараним у хиперсланим еуксинским условима, као што је долостон богат халитом и у мезосалинским

карбонатима (Grice et al., 1998; Schwark et al., 1998). Извори лycopана могу бити бројни микроорганизми, као што су љубичасте фототрофне сумпорне бактерије, више биљке (Schmidt, 1978), евентуално *Botryococcus braunii* (Metzger, Casadevall, 1987; Metzger et al., 1991) и метаногене археје (Brassell et al., 1981), што се данас сматра мало вероватним.

Моноароматични  $\beta$ -каротан је такође присутан у скоро свим узорцима шејлова. Што је у складу са зрелошћу органске супстанце.

#### 6.3.5.6. Изотопски састав угљеника појединачних биомаркера засићене фракције

Вредности  $\delta^{13}\text{C}$  кратколанчаних ( $n\text{-C}_{15-20}$ ) и средњеланчаних ( $n\text{-C}_{21-26}$ )  $n$ -алкана узорака угљева и шејлова из Ибарског басена показују благо смањење са повећањем дужине ланца. Код кратколанчаних  $n$ -алкана ове вредности се крећу у опсегу од  $-27,3\text{‰}$  до  $-32,2\text{‰}$  у угљевима и од  $-25,1\text{‰}$  до  $-29,3\text{‰}$  у шејловима (табела 6.25). Средњеланчани  $n$ -алкани имају вредности  $\delta^{13}\text{C}$  од  $-29,0\text{‰}$  до  $-33,3\text{‰}$  у угљевима и од  $-25,1\text{‰}$  до  $-30,4\text{‰}$  у шејловима. Дуголанчани хомолози ( $n\text{-C}_{27-31}$ ) показују веће смањење са повећањем дужине ланца са вредности  $\delta^{13}\text{C}$  од  $-27,7\text{‰}$  до  $-36,0\text{‰}$  у угљевима и од  $-23,4\text{‰}$  до  $-35,1\text{‰}$  у шејловима. Општи тренд смањења  $^{13}\text{C}$  са дужином ланца чест је случај код угљева (нпр. Collister et al., 1994; Huang et al., 1995; Rieley et al., 1993), али овај тренд није очигледан и могао би бити резултат суперпозиције хопаноида који имају значајно лакше вредности изотопа угљеника (Schwarzbauer et al., 2013). Мале разлике између узорака угља и шејлова засноване на расподели вредности  $\delta^{13}\text{C}$  могу бити узроковане разликама у мацералном саставу и већем приносу термички генерисаних  $n$ -алкана, који нису својствени за угљеве ниског ранга. Дистрибуција вредности  $\delta^{13}\text{C}$  у узорцима угља може указивати на липиде који воде порекло из листова копнених биљака (Collister et al., 1994; Murray et al., 1994), углавном четинара, али неке биљке и жбунаста вегетација се не могу искључити, јер и они производе значајне количине  $\text{C}_{29}\text{--}\text{C}_{33}$   $n$ -алкана (Nott et al., 2000). Дистрибуција вредности  $\delta^{13}\text{C}$  у узорцима шејлова указује на мешавину  $n$ -алкана из акватичних и терестричних извора.

Код изопреноида вредности  $\delta^{13}\text{C}$  у угљевима крећу се од  $-27,7\text{‰}$  до  $-29,0\text{‰}$  за норпристан и пристан и  $-26,7\text{‰}$  до  $-29,2\text{‰}$  за фитан (табела 6.26). Вредности  $\delta^{13}\text{C}$  у шејловима крећу се од  $-25,8\text{‰}$  до  $-27,6\text{‰}$  за норпристан,  $-27,0\text{‰}$  до  $-29,5\text{‰}$  за пристан и  $-25,6\text{‰}$  до  $-27,3\text{‰}$  за фитан.

Вредности изотопа  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{29}$  и  $\text{C}_{30}$  хопана у узорцима угљева варирају у опсегу од  $-38,6\text{‰}$  до  $-49,3\text{‰}$ , и од  $-38,7\text{‰}$  до  $-44,7\text{‰}$  респективно, док  $\text{C}_{31}$  хопана (S и R) варира између  $-37,4\text{‰}$  и  $-44,7\text{‰}$  (табела 6.25). Шејлови показују нешто ширу дистрибуцију изотопа хопана  $\text{C}_{29}$  ( $-23,5\text{‰}$  и  $-36,6\text{‰}$ ) и  $\text{C}_{30}$  ( $-32,2\text{‰}$  и  $-44,4\text{‰}$ ).  $\delta^{13}\text{C}$  хопана  $\text{C}_{31}$  (S и R) код шејлова варира у опсегу између  $-29,8\text{‰}$  и  $-42,5\text{‰}$ . Хопаноиди обично представљају бактеријски допринос укупној органској супстанци. Смањење вредности  $\delta^{13}\text{C}$  хопана у немаринским седиментима различите старости (Freeman et al., 1990; Spooner et al., 1994) објашњава се као резултат секундарне трансформације органске супстанце бактеријском активношћу, и користи се за разликовање приноса бактерија у односу на примарну органску супстанцу (Collister et al., 1994). Новија истраживање стабилних изотопа угљеника на палеозојским угљевима (Schwarzbauer et al., 2013) показала су да изотопске вредности изопреноида и хопаноида не зависе значајно од зрелости и мацералног састава угља. Дистрибуција вредности  $\delta^{13}\text{C}$  хопаноида у Ибарском басену је нижа у односу на оне измерене у  $n$ -алканима и изопреноидима. Добијени опсег у угљевима сличне зрелости (Schwarzbauer et al., 2013) може указивати на промене у микробним заједницама укљученим у кружење угљеника са преовлађујућим учешћем цијанобактерија и/или хетеробактерија.

Табела 6.25.  $\delta^{13}\text{C}$  Вредности појединачних  $n$ -алкана у угљевима и шејловима Ибарског басена

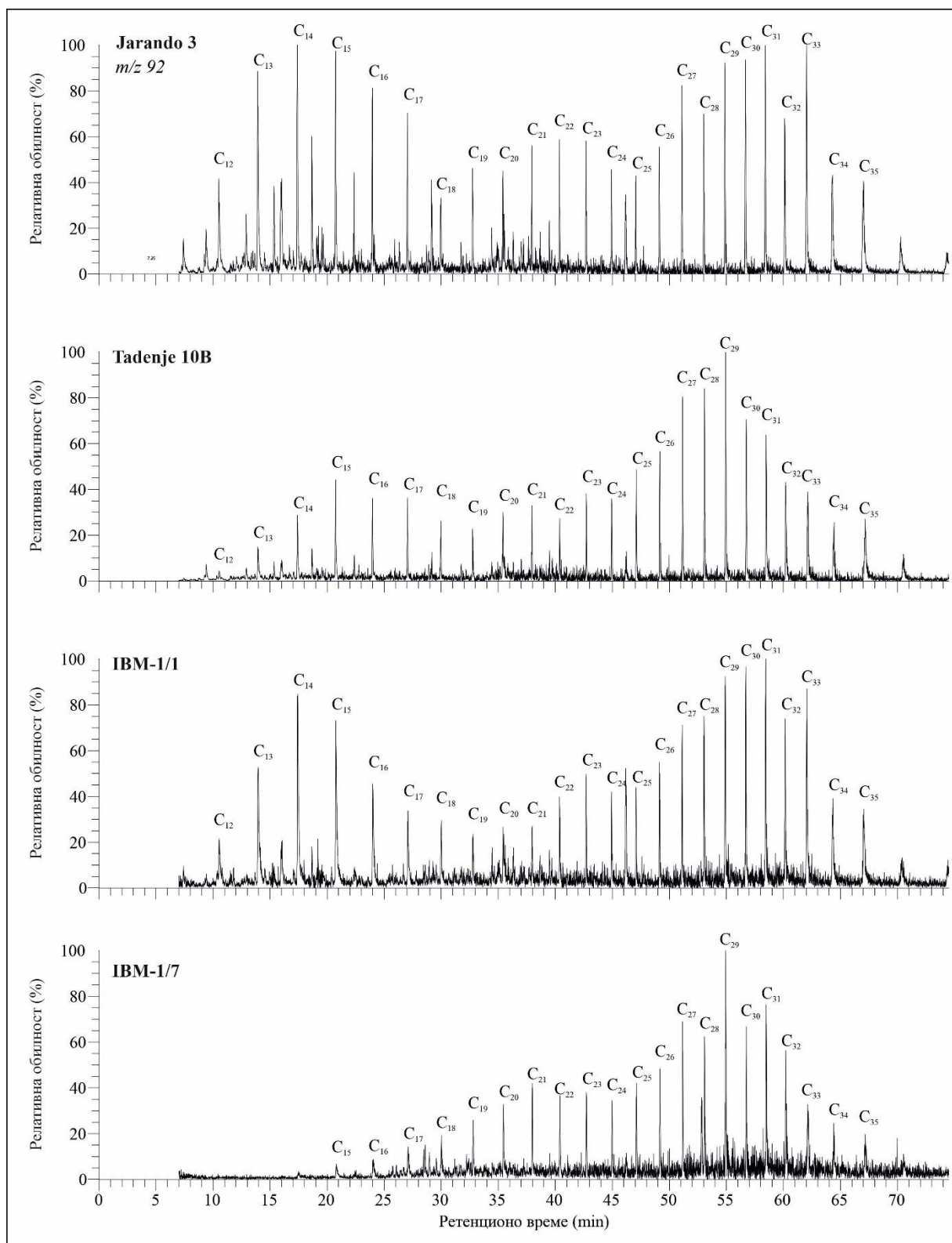
| Ознака узорка            | $n\text{-C}_{15}$ | $n\text{-C}_{16}$ | $n\text{-C}_{17}$ | $n\text{-C}_{18}$ | $n\text{-C}_{19}$ | $n\text{-C}_{20}$ | $n\text{-C}_{21}$ | $n\text{-C}_{22}$ | $n\text{-C}_{23}$ | $n\text{-C}_{24}$ | $n\text{-C}_{25}$ | $n\text{-C}_{26}$ | $n\text{-C}_{27}$ | $n\text{-C}_{28}$ | $n\text{-C}_{29}$ | $n\text{-C}_{30}$ | $n\text{-C}_{31}$ |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Угљеви</b>            |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| Jarando 1                | -28.8             | -27.2             | -29.6             | -30.1             | -29.9             | -29.9             | -30.1             | -30.2             | -30.3             | -30.2             | -30.1             | -30.2             | -30.2             | -30.5             | -30.6             | -28.5             | -30.8             |
| Tadenje 11               | -30.6             | -29.8             | -29.7             | -30.8             | -32.2             | -31.8             | -33.0             | -33.3             | -33.1             | -32.1             | -31.9             | -31.9             | -31.2             | -33.1             | -31.6             | -36.0             | -33.6             |
| Tadenje 1                | -29.7             | -30.1             | -29.8             | -30.3             | -31.6             | -31.3             | -31.8             | -31.7             | -32.1             | -31.2             | -31.7             | -30.7             | -30.7             | -31.0             | -30.0             | -30.8             | -29.8             |
| Progorelica 3            |                   |                   | -27.3             | -27.5             | -29.7             | -28.9             | -29.3             | -29.4             | -29.9             | -29.9             | -30.1             | -30.2             | -30.9             | -29.7             | -30.0             | -28.1             | -29.9             |
| Progorelica 1            | -28.1             | -28.1             | -28.3             | -28.4             | -28.8             | -28.0             | -29.5             | -29.4             | -29.5             | -29.6             | -30.0             | -29.0             | -29.6             | -29.6             | -30.8             | -27.7             | -37.5             |
| <b>Шејлови</b>           |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| IBM-1/1                  |                   |                   |                   |                   | -27.6             |                   | -29.8             |                   | -28.8             | -27.6             | -28.0             | -27.6             | -28.3             | -27.8             | -28.3             |                   |                   |
| IBM-1/2                  |                   |                   |                   |                   |                   | -26.9             | -28.0             | -29.1             | -30.4             | -29.2             | -27.9             | -29.4             | -27.5             | -30.2             | -28.7             |                   |                   |
| IBM-1/4                  |                   | -25.1             | -26.1             | -25.3             | -26.0             | -26.0             | -26.3             | -27.1             | -26.7             | -27.0             | -27.0             | -26.1             | -26.3             |                   | -26.2             |                   | -26.7             |
| IBM-1/7                  |                   | -26.3             | -26.8             | -29.3             | -28.3             | -28.0             | -28.4             | -28.4             | -28.8             | -29.2             | -28.0             | -29.7             | -29.6             | -28.8             | -30.9             | -35.1             | -30.9             |
| IBM-1/27                 | -26.9             | -25.7             | -25.3             | -25.2             | -25.3             | -25.1             | -25.3             | -25.9             | -25.9             | -26.5             | -26.1             | -26.3             | -27.6             | -26.6             | -28.4             | -26.5             | -23.4             |
| IBM-1/29                 |                   |                   | -26.7             | -26.1             | -26.3             | -26.0             | -26.3             | -26.4             | -25.8             | -25.4             | -25.1             | -25.8             | -25.3             | -25.6             | -27.3             | -24.2             | -27.9             |
| Минимум <sub>угаљ</sub>  | -28.1             | -27.2             | -27.3             | -27.5             | -28.8             | -28.0             | -29.3             | -29.4             | -29.5             | -29.6             | -30.0             | -29.0             | -29.6             | -29.6             | -30.0             | -27.7             | -29.8             |
| Максимум <sub>угаљ</sub> | -30.6             | -30.1             | -29.8             | -30.8             | -32.2             | -31.8             | -33.0             | -33.3             | -33.1             | -32.1             | -31.9             | -31.9             | -31.2             | -33.1             | -31.6             | -36.0             | -37.5             |
| Просек <sub>угаљ</sub>   | <b>-29.3</b>      | <b>-28.8</b>      | <b>-28.9</b>      | <b>-29.4</b>      | <b>-30.4</b>      | <b>-30.0</b>      | <b>-30.7</b>      | <b>-30.8</b>      | <b>-31.0</b>      | <b>-30.6</b>      | <b>-30.8</b>      | <b>-30.4</b>      | <b>-30.5</b>      | <b>-30.8</b>      | <b>-30.6</b>      | <b>-30.2</b>      | <b>-32.3</b>      |
| Минимум <sub>шејл</sub>  |                   | -25.1             | -25.3             | -25.2             | -25.3             | -25.1             | -25.3             | -25.9             | -25.8             | -25.4             | -25.1             | -25.8             | -25.3             | -25.6             | -26.2             | -24.2             | -23.4             |
| Максимум <sub>шејл</sub> |                   | -26.3             | -26.8             | -29.3             | -28.3             | -28.0             | -29.8             | -29.1             | -30.4             | -29.2             | -28.0             | -29.7             | -29.6             | -30.2             | -30.9             | -35.1             | -30.9             |
| Просек <sub>шејл</sub>   | <b>-26.9</b>      | <b>-25.7</b>      | <b>-26.2</b>      | <b>-26.5</b>      | <b>-26.7</b>      | <b>-26.4</b>      | <b>-27.4</b>      | <b>-27.4</b>      | <b>-27.7</b>      | <b>-27.5</b>      | <b>-27.0</b>      | <b>-27.5</b>      | <b>-27.4</b>      | <b>-27.8</b>      | <b>-28.3</b>      | <b>-28.6</b>      | <b>-27.2</b>      |

Табела 6.26. Вредности стабилних изотопа  $\delta^{13}\text{C}$  изопреноида и хопаиноида алифатичне фракције угљева и шејлова Ибарског басена

| Ознака узорка            | Норпристан   | Пристан      | Фиган        | $\text{C}_{29}$ 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Хопан | $\text{C}_{30}$ 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ - Хопан | $\text{C}_{31}$ 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22S- Хопан | $\text{C}_{31}$ 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22R- Хопан | $\text{C}_{32}$ 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22S- Хопан | $\text{C}_{32}$ 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22R- Хопан |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|---|--|---|---|---|---|
| <b>Угљевни</b>           |              |              |              |   |  |   |   |   |   |
| Jarando 1                | -27.7        | -27.9        | -27.4        | -36.7   | -39.1  | -38.7   | -37.4   |   |   |
| Tadenje 11               | -28.8        | -29.0        | -29.0        | -45.5   | -49.3  |   |   |   |   |
| Tadenje 1                | -28.4        | -27.7        | -28.2        | -41.2   | -42.6  | -39.7   | -38.1   |   |   |
| Progorelica 3            | -27.7        | -28.2        | -26.7        | -38.0   | -38.6  | -38.7   | -38.6   |   |   |
| Progorelica 1            | -29.0        | -28.9        | -29.2        | -46.4   | -46.8  | -44.7   | -43.6   | -41.2   | -43.4   |
| <b>Шејлови</b>           |              |              |              |   |  |   |   |   |   |
| IBM-1/1                  | -27.6        | -27.9        | -27.0        | -36.6   | -44.4  | -41.7   | -41.6   | -41.4   | -41.8   |
| IBM-1/2                  |              | -28.6        | -27.3        | -28.0   | -32.7  | -29.8   | -30.8   |   |   |
| IBM-1/4                  | -25.8        | -27.0        | -25.6        | -32.9   | -35.7  | -38.5   | -38.1   |   |   |
| IBM-1/7                  | -26.0        | -27.7        | -27.3        | -28.9   | -34.5  | -36.1   | -42.5   |   |   |
| IBM-1/27                 | -26.1        | -27.1        | -26.6        | -30.2   | -40.2  | -33.7   | -37.1   |   |   |
| IBM-1/29                 | -27.1        | -29.5        | -26.9        | -23.5   | -32.2  |   |   |   |   |
| Минимум <sub>угаљ</sub>  | -27.7        | -27.7        | -26.7        | -36.7   | -38.6  | -38.7   | -37.4   |   |   |
| Максимум <sub>угаљ</sub> | -29.0        | -29.0        | -29.2        | -46.4   | -49.3  | -44.7   | -43.6   |   |   |
| Просек <sub>угаљ</sub>   | <b>-28.3</b> | <b>-28.3</b> | <b>-28.1</b> | <b>-41.6</b>                                    | <b>-43.3</b>                                     | <b>-40.5</b>  | <b>-39.4</b>  | <b>-41.2</b>  | <b>-43.4</b>  |
| Минимум <sub>шејл</sub>  | -25.8        | -27.0        | -25.6        | -23.5   | -32.2  | -29.8   | -30.8   |   |   |
| Максимум <sub>шејл</sub> | -27.6        | -29.5        | -27.3        | -36.6   | -44.4  | -41.7   | -42.5   |   |   |
| Просек <sub>шејл</sub>   | <b>-26.5</b> | <b>-28.0</b> | <b>-26.8</b> | <b>-30.0</b>                                    | <b>-36.6</b>                                     | <b>-35.9</b>  | <b>-38.0</b>  | <b>-41.4</b>  | <b>-41.8</b>  |

### 6.3.5.7. Ароматични угљоводоници

**Алкилбензени.** Моноароматични *n*-Алкилбензени ( $m/z$  92) идентификовани су у ароматичној фракцији свих испитиваних узорка у опсегу  $\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{36}$  у променљивим садржајима (слика 6.43). Веће присуство *n*-алкилбензена констатовано је у узорцима шејлова са максимумом у узорку IBM-1/8 (слика 6.43). У узорцима угљева ови биомаркери се јављају у нижим концентрацијама. Нешто виши садржај констатован је у узорку Tadenje 10B. Расподела *n*-алкилбензена у испитиваним узорцима угљева и шејлова (слика 6.43) слична је расподели *n*-алкана, али са уједначавањем обилности парних и непарних хомолога, што је у складу је са недавним истраживањима (Вуковић, 2016; Vuković et al., 2016).



Слика 6.43. Расподела *n*-алкилбензена (*m/z* 92) у ароматичној фракцији угљева и шејлова Ибарског басена

**Алкилнафталени.** Присуство метилованих нафталена у вишим концентрацијама у већем броју узорака угља и неколико узорака шејлова (слика 6.44) је у складу са зрелошћу и пореклом органске супстанце. Триметил- (ТМН) и тетраметилнафталени (ТеМН) преовлађују у угљу и већини узорака шејлова. Нафтален, метилнафтален (МН) и диметилнафтален (ДМН) имају ниже концентрације у скоро свим узорцима. Дистрибуција метилованих нафталена у узорцима угља и већини узорака шејлова карактерише се вишим садржајем 1,3-+1,7-DMN, 1,6-DMN и 1,4-+2,3-DMN, док су други изомери DMN присутни у нижим садржајима. Типична карактеристика угљева и шејлова је веће присуство 1,6-DMN (слика 6.44), који се сматра типичним копненим биомаркером (Alexander et al., 1992). Параметри зрелости засновани на дистрибуцији DMN показују више вредности код шејлова у односу на угаљ (табела 6.27). Дobar коефицијент корелације параметра DNMR са рефлексijом витринита ( $R_r=0,52$ ) у узорцима угља потврђује да је дистрибуција алкилнафталена контролисана зрелошћу. Параметри зрелости засновани на ТМН прате односе зрелости DMN, док се односи зрелости MN благо повећавају код угља у поређењу са шејловима. Нека једињења, 1,2,5-ТМН, 1-МР и 1,7-ДМР, као и горе поменути 1,6-DMN, лако се формирају из прекурсора копнених биљака током микробних процеса дијагенетске ароматизације, посебно у присуству глина (Alexander et al., 1992; Chaffee, Johns, 1983; Chaffee et al., 1984). Такође, могуће је и хопаноидно порекло 1,2,5-ТМН (Grice et al., 2001). Висок садржај метил- и диметилнафталена са преовлађивањем 2-MN указује на високу зрелост органске супстанце, што није у складу са рефлексijом витринита.

Фенилнафталени (PhN) су фениловани аромати идентификовани у свим узорцима угљева и већини узорака шејлова (слика. 6.44). Могу се формирати из бензо[b]нафто[2,1-d]фурана или бензо[b]нафто[2,1-d]тиофена путем термokatалитичког редуктивног уклањања хетероатома током дијагенезе (Marynowski et al., 2001). PhN су такође добијени вештачким термичким сазревањем целулозе издвојене из ксилита мрких угљева.

Табела 6.27. Вредности нафталенских и фенантренских матурационих параметара за угљеве и шејлове Ибарског басена

| Ознака узорка  | MNR  | DMNR | TNR 1 | TNR 3 | MPI 1 | MPI 3 | DMPI 1 | DMPI 2 | PAI 1 | PAI 2 |
|----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| <b>Угљеви</b>  |      |      |       |       |       |       |        |        |       |       |
| Jarando 1      | 0,75 | 0,22 | 0,62  | 0,65  | 0,58  | 0,69  | 0,69   | 0,35   | 2,15  | 2,41  |
| Jarando 3      | 1,20 | 0,29 | 0,93  | 1,18  | 0,52  | 0,68  | 0,50   | 0,31   | 1,72  | 1,38  |
| Tadenje 11     | 1,02 | 0,29 | 0,86  | 0,73  | 0,78  | 0,83  | 0,56   | 0,21   | 3,05  | 2,81  |
| Tadenje 14     | 0,55 | 0,22 | 0,73  | 0,60  | 0,78  | 0,88  | 0,99   | 0,33   | 2,77  | 5,36  |
| Tadenje 1      | 0,74 | 0,29 | 1,01  | 0,60  | 0,72  | 1,00  | 0,86   | 0,31   | 1,86  | 4,94  |
| Tadenje 10A    | 1,07 | 0,28 | 0,89  | 0,67  | 0,74  | 0,85  | 0,93   | 0,27   | 2,57  | 9,93  |
| Tadenje 10B    | 0,74 | 0,32 | 0,82  | 0,80  | 0,81  | 0,97  | 0,93   | 0,30   | 2,46  | 5,66  |
| Progorelica 3  | 0,10 | 0,03 | 1,76  | 0,45  | 0,79  | 0,59  | 0,40   | 0,28   | 12,33 | 18,16 |
| Progorelica 5  | 0,96 | 0,20 | 1,26  | 0,68  | 0,56  | 0,67  | 0,66   | 0,18   | 2,11  | 5,50  |
| Progorelica 1  | 0,37 | 0,13 | 0,48  | 0,46  | 0,38  | 0,70  | 0,59   | 0,27   | 0,95  | 2,30  |
| Progorelica 10 | 0,63 | 0,32 | 1,15  | 1,20  | 0,67  | 0,68  | 0,77   | 0,23   | 3,11  | 6,46  |

| Ознака узорка  | MNR         | DMNR        | TNR 1       | TNR 3       | MPI 1       | MPI 3       | DMPI 1      | DMPI 2      | PAI 1       | PAI 2       |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Progorelica 16 | 0,86        | 0,27        | 1,06        | 1,04        | 0,61        | 0,75        | 0,35        | 0,28        | 2,08        | 0,84        |
| Progorelica 11 | 0,79        | 0,25        | 1,00        | 0,88        | 0,68        | 0,81        | 0,54        | 0,30        | 2,31        | 1,89        |
| <b>Шејлови</b> |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
| IBM-1/1        | 2,75        | 0,46        | 1,73        | 2,82        | 0,67        | 0,74        | 0,45        | 0,18        | 2,71        | 3,07        |
| IBM-1/2        | 2,05        | 0,41        | 1,41        | 1,17        | 0,76        | 0,91        | 0,86        | 0,36        | 2,41        | 2,83        |
| IBM-1/3        | 1,23        | 0,44        | 1,31        | 0,65        | 0,69        | 0,83        | 0,52        | 0,27        | 2,26        | 3,10        |
| IBM-1/4        | 1,58        | 0,22        | 0,62        | 0,75        | 0,59        | 0,54        | 0,35        | 0,14        | 4,11        | 9,61        |
| IBM-1/6        | 0,56        | 0,22        | 1,67        | 1,16        | 0,59        | 0,72        | 0,43        | 0,22        | 2,08        | 3,83        |
| IBM-1/7        | 1,02        | 0,27        | 1,99        | 0,96        | 0,88        | 0,80        | 0,70        | 0,40        | 5,02        | 7,59        |
| IBM-1/8        | 1,88        | 0,32        | 1,58        | 0,80        | 0,84        | 0,97        | 0,46        | 0,35        | 2,65        | 1,50        |
| IBM-1/27       | 2,22        | 0,26        | 0,91        | 0,39        | 0,63        | 0,60        | 0,26        | 0,18        | 3,71        | 3,89        |
| IBM-1/29       | HP          | 0,10        | 1,62        | 0,49        | 0,74        | 0,58        | 0,41        | 0,42        | 8,74        | 23,51       |
| Минимумугаљ    | 0,10        | 0,03        | 0,48        | 0,45        | 0,38        | 0,59        | 0,35        | 0,18        | 0,95        | 0,84        |
| Максимумугаљ   | 1,20        | 0,3         | 1,76        | 1,20        | 0,81        | 1,00        | 0,99        | 0,35        | 12,33       | 18,16       |
| Просекугаљ     | <b>0,75</b> | <b>0,24</b> | <b>0,97</b> | <b>0,76</b> | <b>0,66</b> | <b>0,78</b> | <b>0,67</b> | <b>0,28</b> | <b>3,04</b> | <b>5,20</b> |
| Минимумшејл    | 0,56        | 0,10        | 0,62        | 0,39        | 0,59        | 0,54        | 0,26        | 0,14        | 2,08        | 1,50        |
| Максимумшејл   | 2,75        | 0,46        | 1,99        | 2,82        | 0,88        | 0,97        | 0,86        | 0,42        | 8,74        | 23,51       |
| Просекшејл     | <b>1,66</b> | <b>0,30</b> | <b>1,43</b> | <b>1,02</b> | <b>0,71</b> | <b>0,74</b> | <b>0,49</b> | <b>0,28</b> | <b>3,74</b> | <b>6,55</b> |

MNR = 2-MN/1-MN (Radke et al., 1982a);

DMNR = (2,6-+2,7-DMN)/(1,4-+1,5-+1,6-+2,3-+2,6-+2,7-DMN) (Yawanarajah, Kruge, 1994) ;

TNR 1 = 2,3,6-TMN/(1,3,5-+1,4,6-TMN) (Alexander et al., 1985);

TNR 3 = 1,3,6-TMN/1,2,5-TMN (Strachan et al., 1988);

MPI 1 = 1.5 x (2-+3-MP)/(P+1-+9-MP) (Radke et al., 1982b);

MPI 3 = (2-+3-MP)/(1-+9-MP) (Radke, 1987);

DMPI 1 = 4 x (2,6-+2,7-+3,5-+3,6-DMP+1-+2-+9-EP)/(P+1,3-+1,6-+1,7-+2,5-+2,9-+2,10-+3,9-+3,10-DMP) (Radke et al., 1982b);

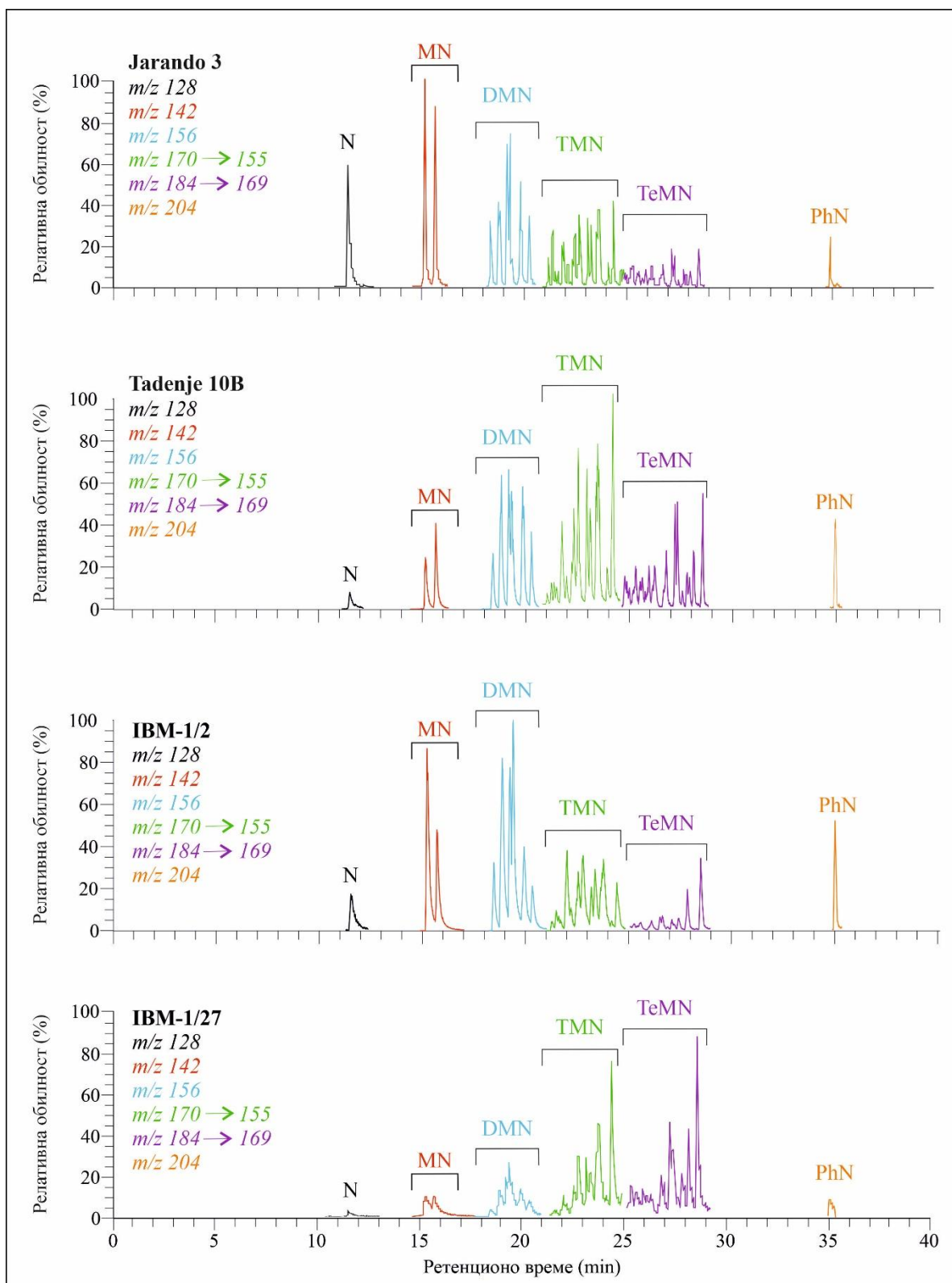
DMPI 2 = (2,6-+2,7-+3,5-DMP)/(1,3-+1,6-+2,5-+2,9-+2,10-+3,9-+3,10-DMP) (Radke et al., 1982a);

PAI 1 = ΣMP/P (Ishiwatari, Fukushima, 1979);

PAI 2 = ΣDMP/P (Ishiwatari, Fukushima, 1979);

MN – метилнафтален; DMN – диметилнафтален; TMN – триметилнафтален; P – фенантрен; MP – метилфенантрен;

DMP – диметилфенантрен, EP – етилфенантрен; HP – није рачунато.

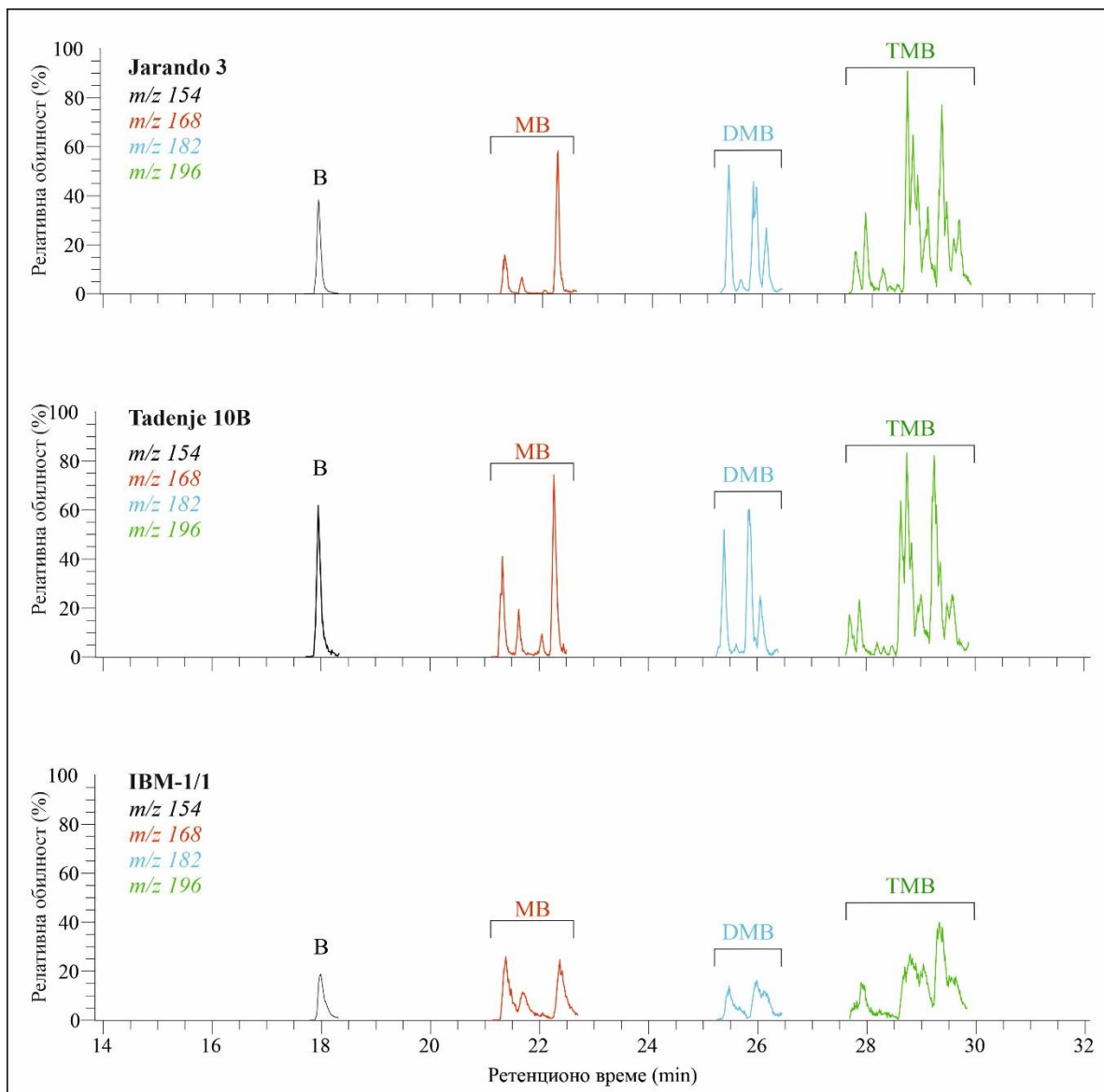


Слика 6.44. Распореда алкилнафталена у ароматичној фракцији угљева и шејлова Ибарског басена.

Легенда: N-нафтаген, MN-метилнафтаген, DMN-диметилнафтаген, TMN-триметилнафтаген, TeMN-тетраметилнафтаген, PhN-фенилнафтаген

**Алкилбифенили.** Бифенил (B), метилбифенили (MB), диметилбифенили (DMB) и триметилбифенили (TMB) присутни су у угљу и шејловима Ибарског басена у

варијабилним концентрацијама (слика 6.45). Обилност ових биомаркера најнижа је у узорку угља Progorelica 3, а највиша у Progorelici 16 са доминацијом диметилтбифенила. Шејлови генерално имају јако ниске обилности алкилованих бифенила. Нешто више вредности констатоване су у узорку IBM-1/1. Расподела алкил бифенила испитиваних узорака приказана је на слици 6.45.

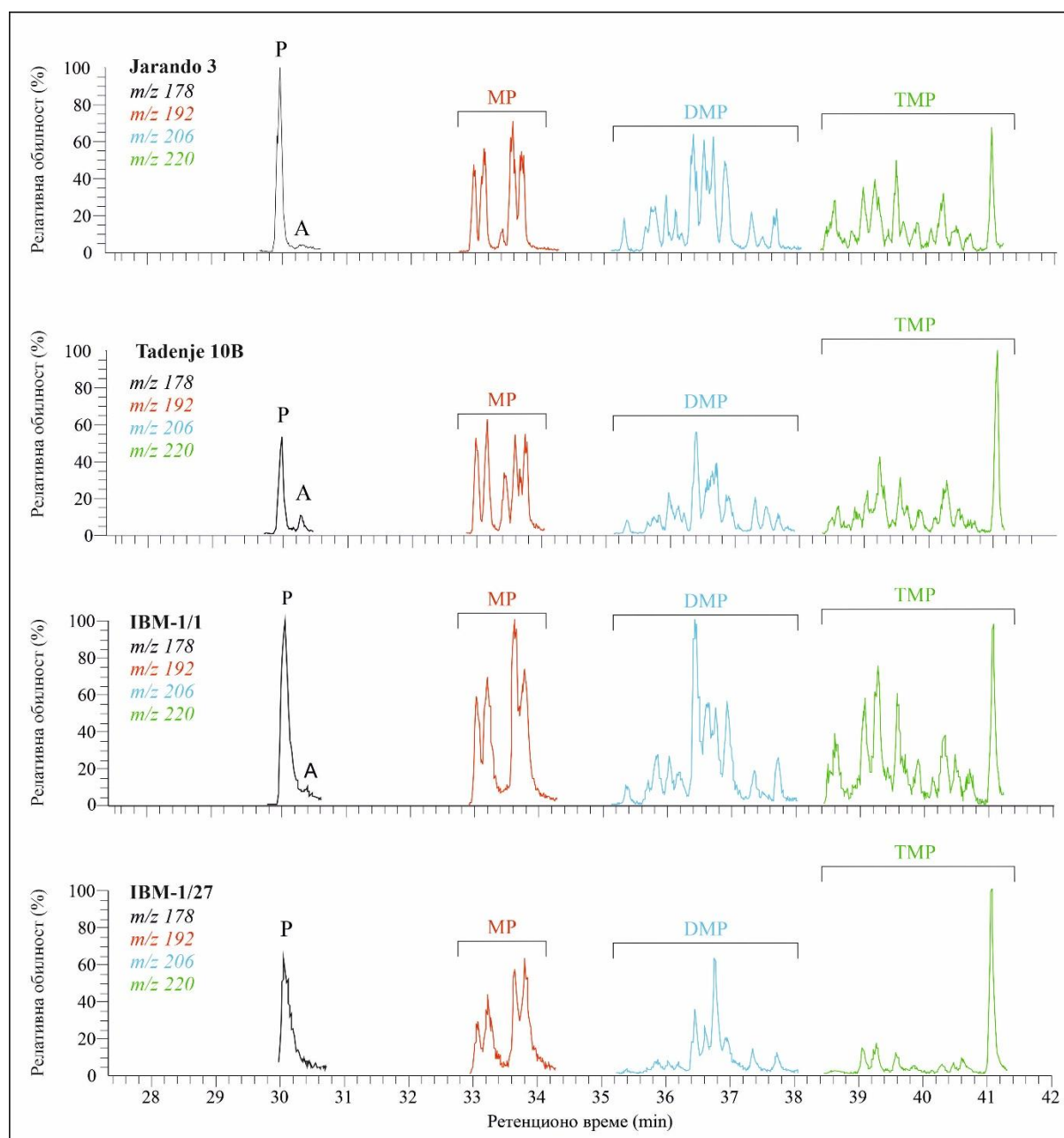


Слика 6.45. Расподела алкилбифенила ароматичне фракције угљева и шејлова Ибарског басена.

Легенда: В-бифенили; МВ – метилбифенил; ДМВ – диметилбифенил; ТМВ – триметилбифенил

**Алкилфенантрени.** Присуство метилованих нафталена и фенантрена (слика 6.46) у већим концентрацијама запажено је у већем броју узорака, што је у складу са зрелошћу и пореклом органске супстанце. Фенантрен (Р), метилфенантрени (МР) и диметилфенантрени (ДМР) показују релативно сличну дистрибуцију (слика 6.46), као и метиловани нафталени. Више вредности алкилфенантрена имају угљеви II слоја лежишта Прогорелица. Антрацен је констатован у ниским концентрацијама у угљевима и јако ниским концентрацијама у шејловима. Веће присуство диметилбензоантрацена констатовано је у угљевима из II слоја лежишта Прогорелица. Највиша вредност

констатована је у узорку Progoreslica 10 који има више вредности метилфенантрена, диметилфенантрена и триметилфенантрена.



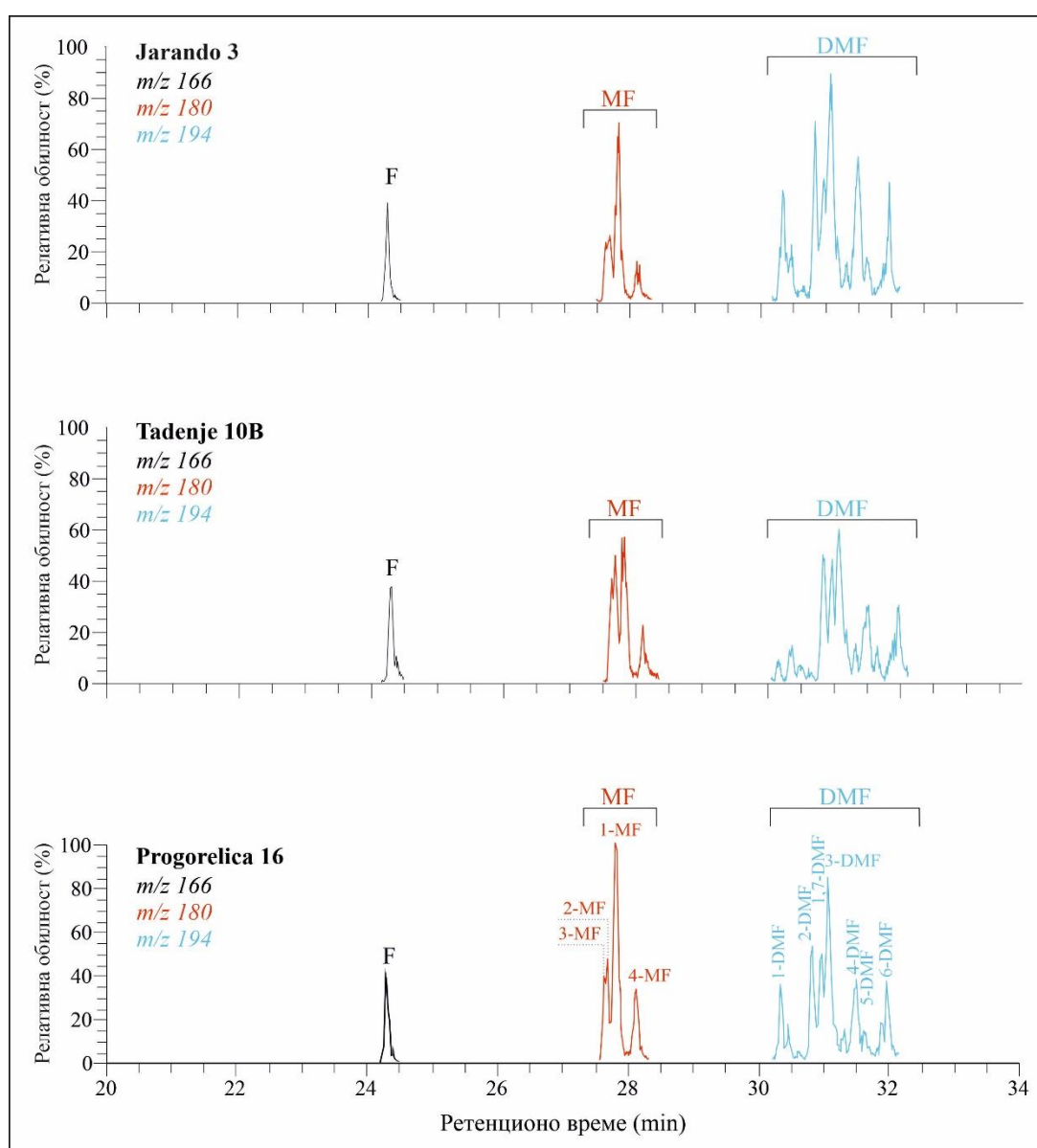
Слика 6.46. Расподела алкилфенантрена у ароматичној фракцији угљева и шејлова Ибарског басена.

Легенда: P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен;  
TMP – триметилфенантрен

Метилфенантренски индекс (MPI; Radke, Welte, 1983) је често коришћен матурациони параметар за кероген типа III. Према Böcker et al. (2013) MPI треба калибрисати за сваки седиментни басен појединачно, јер показује различите вредности за рефлексију витринита до 0,9% Rr (Michael et al., 1993) и 1,35% Rr (Peters et al., 20056). Израчуната су два различита MPI индекса (MPI 1, MPI 3; табела 6.27), при чему MPI 3 за узорке угља показује веома добар коефицијент корелације са рефлексијом витринита (Rr=0,75). Израчунати су и параметри зрелости засновани на расподели DMP-а (DMPI 1 и DMPI 2; табела 6.27). Добар резултат је постигнут између DMPI 1 и рефлексије

витринита ( $R_r=0,70$ ) у узорцима угља. Добијени резултати указују на то да су расподеле алкилнафталена и алкилфенантрена у узорцима угља прилично контролисане зрелошћу, док су у узорцима шејлова више контролисане пореклом него зрелошћу.

**Алкилфлуорени.** Флуорен (F) и метиловани флуорени, метилфлуорени (MF) и диметилфлуорени (DMF) идентификовани су у скоро свим узорцима у ниским концентрацијама (слика 6.47) са доминацијом метилфлуорена осим у једном узорку шејла (IBM-1/4; слика 6.47) у коме преовлађују диметилфлуорени. Већа обилност алкилфлуорена присутна је код угљева из Прогорелице (узорци Progorelica 10 и Progorelica 16) и два узорка шејлова (IBM-1/1 и IBM-1/4). Вредности метилфлуоренских параметара (MFI 1 и MFI 2; Вуковић, 2016) приказани су у табели 6.28. Оба индекса код узорка угљева показују негативну корелацију са рефлексијом витринита ( $R_r:MFI\ 1 = -0,72$ ;  $R_r:MFI\ 2 = -0,55$ ), док је код узорка шејлова ова корелацију позитивна ( $R_r:MFI\ 1 = 0,59$ ;  $R_r:MFI\ 2 = 0,55$ ).

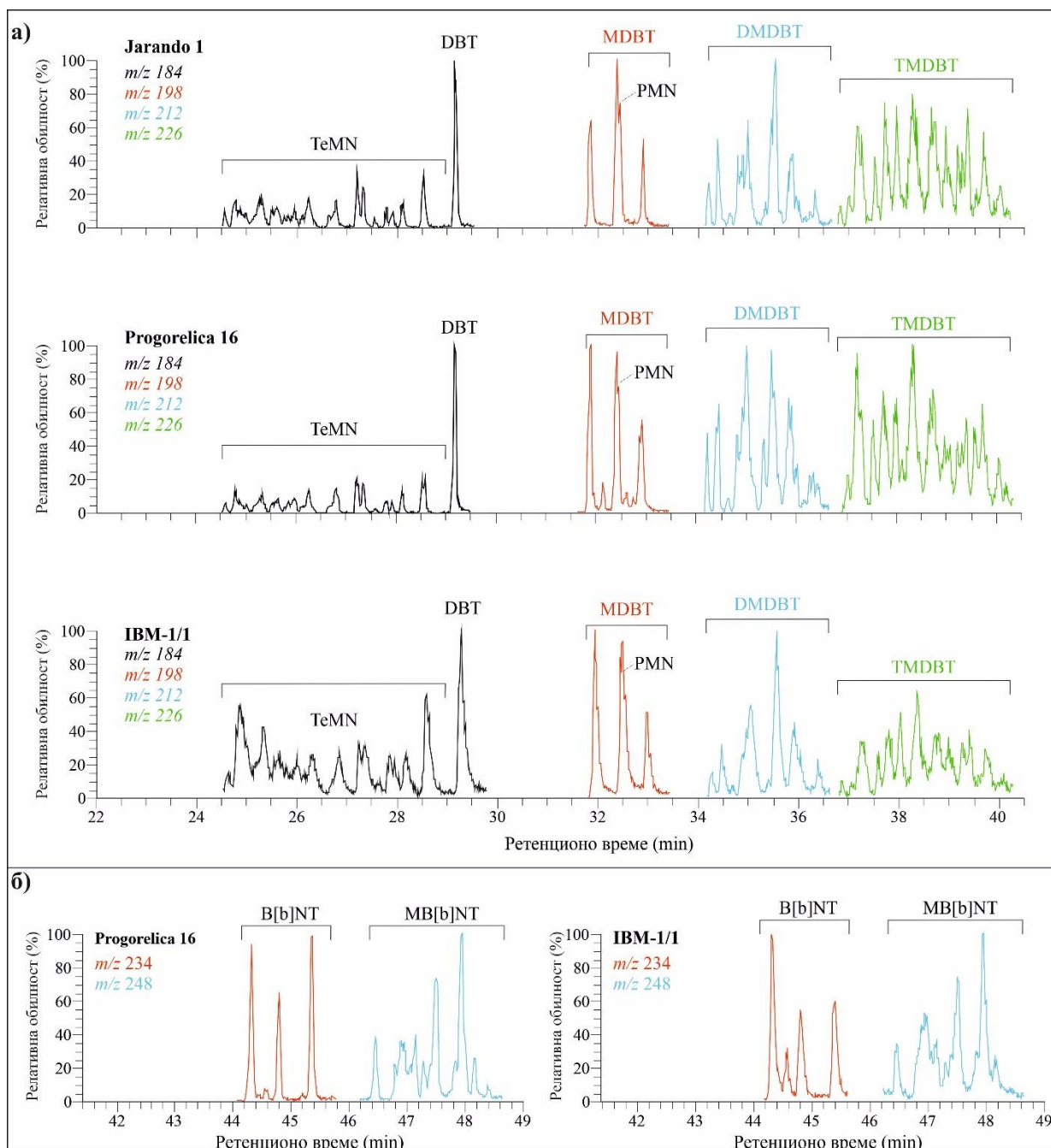


Слика 6.47. Расподела алкилфлуорена у ароматичној фракцији угљева и шејлова Ибарског басена.

Легенда: F – флуорен; MF – метилфлуорен; DMF – диметилфлуорен

**Алкилдибензотиофени.** Хетероциклична сумпорна ароматична једињења констатована у узорцима угља и шејлова представљена су дибензотиофенима (DBT), нафтеноотиофенима (NT) и њихови метилованим дериватима (слика 6.48). Метилдибензотиофени (MDBT) су заступљенији од дибензотиофена (DBT) и диметилдибензотиофена (DMDBT). У дистрибуцији MDBT у угљу и шејловима доминира термодинамички стабилан 4-MDBT. Занимљиво је да су термодинамички мање стабилни изомери MDBT (са метил групом на позицији 3+2- и 1-) такође констатовани у значајним количинама у овим узорцима (слике 6.48). Дистрибуција MDBT и израчунати параметар MDBTR (Radke et al., 1986; Radke, 1988) указују да су у Ибарском басену, они контролисани депозиционим средином и литологијом и да не показују јасан тренд са рефлексijом витринита. Ово је у складу са претходним резултатима (Dzou et al., 1995; Radke et al., 2000) који су показали да параметар MDBTR не показује јасан тренд матурације за угљеве са рефлексijом R<sub>r</sub> између 0,5 и 1,0%. Параметри израчунати на основу расподеле бензонафтоотиофена (BNTR-1 и BNTR-1; Li, Zhang, 2023) показали су да ова једињења и код угљева и код шејлова нису контролисана зрелошћу, због одсуства корелације са рефлексijом витринита.

Присуство алкилтиофена у узорцима шејлова показује да се ова једињења и њихови прекурсори могу формирати уградњом редукованих неорганских врста сумпора у функционизоване липиде (углавном полинезасићене прекурсоре, кетоне и алдехиде) током веома ране дијагенезе (Kohnen et al., 1990; Philp et al., 1992; Damsté et al., 1989; Vairavamurthy, Mopper, 1987).



Слика 6.48. Распoдела алкилдибензотиoфeна у ароматичној фракцији угљeва и шeјлoва Ибарског басeна.

Лeгeндa: TeMN – тeтрамeтилнaфтaлeн; DBT – дибeнзoтиoфeн; MDBT – мeтилдибeнзoтиoфeн ;  
 PMN – пeнтaмeтилнaфтaлeн; DMBDT – димeтилдибeнзoтиoфeн;  
 TMBDT – тримeтилдибeнзoтиoфeн; B[b]NT – бeнзo(b)нaфтoтиoфeн;  
 MB[b]NT – мeтeилбeнзo[b]нaфтoтиoфeн

Табела 6.28. Вредности параметара израчунатих из дистрибуције метилфлуорена и метилдобензотиофена у угљевима и шејловима Ибарског басена

| Ознака узорка            | MFI 1       | MFI 2       | DBT/P       | MDBTR       | DBT/<br>ΣMDBT | ΣMDBT/<br>ΣDMDBT | BNTR-1      | BNTR-2      |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|------------------|-------------|-------------|
| <b>Угљеви</b>            |             |             |             |             |               |                  |             |             |
| Jarando 1                | 0,48        | 0,55        | 1,56        | 1,53        | 0,65          | 3,29             | 1,28        | 0,77        |
| Jarando 3                | 2,39        | 5,50        | 1,12        | 1,51        | 0,49          | 1,29             | 1,59        | 0,87        |
| Tadenje 11               | 0,16        | 0,50        | 0,56        | 0,64        | 0,08          | 2,61             | 0,84        | 0,51        |
| Tadenje 14               | 2,35        | 1,82        | 0,45        | 0,51        | 0,18          | 0,92             | 0,24        | 0,16        |
| Tadenje 1                | 0,76        | 0,71        | 0,17        | 0,62        | 0,04          | 4,67             | 0,82        | 0,63        |
| Tadenje 10A              | 4,07        | 4,62        | 0,19        | 5,60        | 0,07          | 0,95             | 1,52        | 0,83        |
| Tadenje 10B              | 0,05        | 0,03        | 0,27        | 4,74        | 0,12          | 2,76             | 0,89        | 0,61        |
| Progorelica 3            | 4,10        | 2,73        | 0,63        | 1,21        | 0,04          | 1,90             | 0,90        | 0,62        |
| Progorelica 5            | 7,78        | 5,19        | 0,90        | 1,80        | 0,23          | 1,22             | 1,14        | 0,69        |
| Progorelica 1            | 2,26        | 1,51        | 1,81        | 1,02        | 0,28          | 5,13             | 1,09        | 0,65        |
| Progorelica 10           | 2,64        | 5,67        | 1,73        | 1,70        | 0,29          | 1,00             | 0,97        | 0,60        |
| Progorelica 16           | 3,17        | 4,79        | 1,33        | 1,22        | 0,34          | 1,44             | 0,95        | 0,61        |
| Progorelica 11           | 5,02        | 4,87        | 0,52        | 1,12        | 0,16          | 1,10             | 1,15        | 0,68        |
| <b>Шејлови</b>           |             |             |             |             |               |                  |             |             |
| IBM-1/1                  | 2,47        | 2,93        | 0,71        | 2,20        | 0,26          | 1,26             | 1,60        | 0,90        |
| IBM-1/2                  | 2,40        | 1,98        | 0,42        | 11,99       | 0,24          | 0,74             | 2,45        | 0,92        |
| IBM-1/3                  | 2,75        | 2,54        | 0,00        | 1,66        | 0,00          | 0,83             | 3,07        | 0,74        |
| IBM-1/4                  | 3,39        | 3,60        | 0,00        | 9,02        | 0,00          | 0,83             | 6,02        | 0,76        |
| IBM-1/6                  | 4,99        | 3,33        | 0,00        | 2,89        | 0,00          | 1,26             | 1,74        | 1,01        |
| IBM-1/7                  | 10,73       | 7,15        | 0,00        | 1,62        | 0,00          | 0,05             | 2,07        | 1,05        |
| IBM-1/8                  | 4,32        | 2,88        | 0,06        | 1,40        | 0,02          | 1,98             | 2,33        | 1,08        |
| IBM-1/27                 | 6,52        | 4,35        | 0,13        | 5,79        | 0,05          | 4,01             | 2,66        | 0,70        |
| IBM-1/29                 | 4,16        | 2,77        | 1,00        | 1,26        | 0,08          | 1,80             | 1,39        | 0,79        |
| Минимум <sub>угаљ</sub>  | 0,05        | 0,03        | 0,17        | 0,51        | 0,04          | 0,92             | 0,24        | 0,16        |
| Максимум <sub>угаљ</sub> | 7,78        | 5,67        | 1,81        | 5,60        | 0,65          | 5,13             | 1,59        | 0,87        |
| Просек <sub>угаљ</sub>   | <b>2,71</b> | <b>2,96</b> | <b>0,86</b> | <b>1,79</b> | <b>0,23</b>   | <b>2,17</b>      | <b>1,03</b> | <b>0,63</b> |
| Минимум <sub>шејл</sub>  | 2,40        | 1,98        | 0,00        | 1,26        | 0,00          | 0,05             | 1,39        | 0,70        |
| Максимум <sub>шејл</sub> | 10,73       | 7,15        | 1,00        | 11,99       | 0,26          | 4,01             | 6,02        | 1,08        |
| Просек <sub>шејл</sub>   | <b>4,64</b> | <b>3,50</b> | <b>0,26</b> | <b>4,20</b> | <b>0,07</b>   | <b>1,42</b>      | <b>2,59</b> | <b>0,88</b> |

MFI 1 =  $1,5 \times (2\text{-MF}+3\text{-MF})/(F+1\text{-MF}+4\text{-MF})$ ; MFI 2 =  $(2\text{-MF}+3\text{-MF})/(1\text{-MF}+4\text{-MF})$  (Вуковић, 2016)

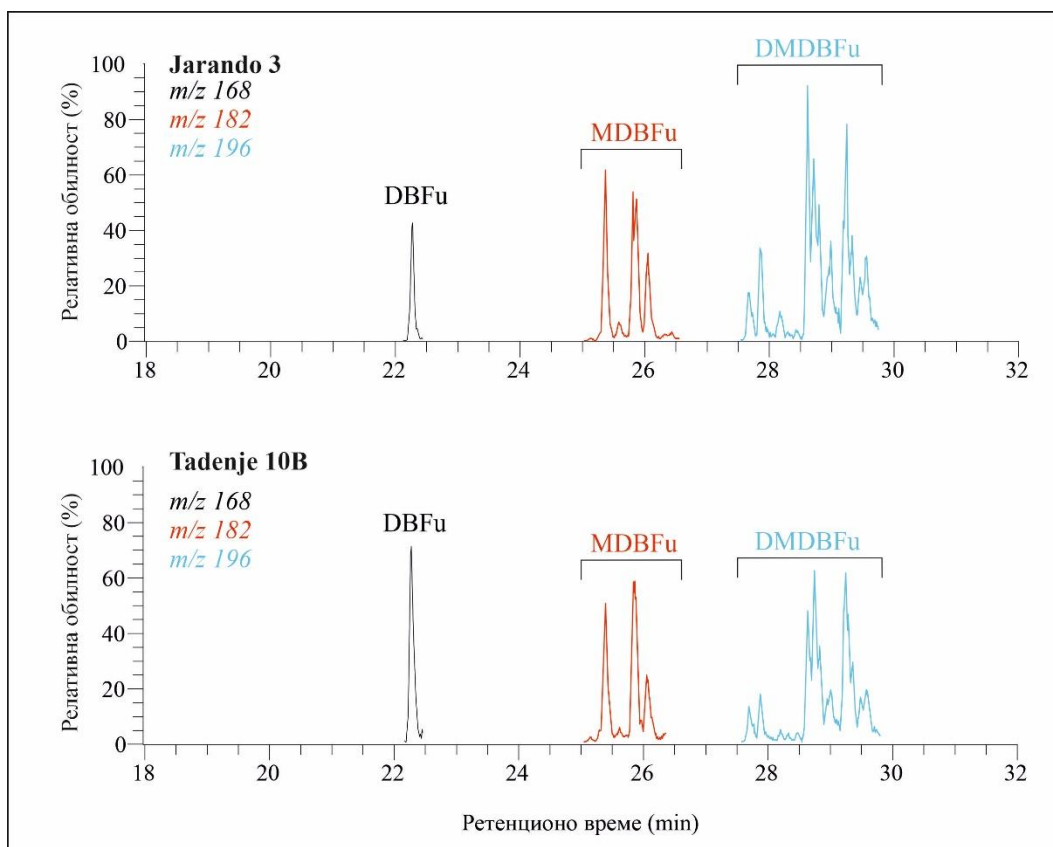
DBT/P =  $\Sigma \text{DBT}/P$ ;

MDBTR =  $4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}$  (Radke et al., 1986; Radke, 1988);

BNTR-1 =  $[2,1]\text{BNT}/[2,3]\text{BNT}$ ; BNTR-2 =  $[2,1]\text{BNT}/[2,3]\text{BNT}+[1,2]\text{BNT}$  (Li, Zhang, 2023);

F – флуорен; MF – метилфлуорен; DBT – дибензотиофени; MDBT – метилдобензотиофени; DMDBT – диметилдобензотиофени; P – фенантрен; [2,1]BNT – бензо[b]нафто[2,1-d] тиофен; [2,3]BNT – бензо[b]нафто[2,3-d] тиофен; [1,2]BNT – бензо[b]нафто[1,2-d] тиофен.

**Алкилдибензофурани.** Ароматична једињења са кисеоником представљена су дибензофураном (DBFu) и његовим метил дериватима метилдибензофураном (MDBFu; слика 6.49). Генерално, дистрибуција метилдибензофурана је слична дистрибуцији метилдобензотиофена, али су они присутни у нижим концентрацијама. Дибензофуран и метилдибензофуран могу се формирати из широко распрострањених угљених хидрата у прекурсорској биомаси угља. Штавише, објављено је да су неки лишајеви способни да синтетишу DBFu скелет (Marynowski et al., 2001; Radke et al., 2000).



Слика 6.49. Расподела алкилдибензофурана у ароматичној фракцији угљева и шејлова Ибарског басена.

Легенда: DBFu – дибензофуран; MDBFu – метилдибензофуран; DMDBFu – диметилдибензофуран

**Алкилпирени.** Садржај тетрацикличних пирогених ароматичних пирена је низак у свим испитиваним узорцима Ибарског басена, што је у складу са мацералним саставом.

**Перилен.** Генерално, садржај перилена је низак у свим испитиваним узорцима Ибарског басена. Веће присуство перилена утврђено је у угљу II слоја лежишта Прогорелица. У узорцима шејлова нешто више присуство перилена присутно је у узорку IBM-1/4.

#### 6.4. Степен зрелости органске супстанце

Рефлексија витринита узорака угљева лежишта Јарандо (прос.  $0,82 \pm 0,03$  %Rr), Тадење (прос.  $0,89 \pm 0,03$  %Rr) и Прогорелица (прос.  $0,75 \pm 0,03$  %Rr), као и шејлова (прос.  $0,73 \pm 0,09$  %Rr; Andrić et al., 2015) потврдила је висок степен карбонификације ОС. Према степену зрелости органска супстанца припада каменим угљевима са високим садржајем испарљивих материја и налази се на стадијуму катагенезе. Проучавања трагови фисије апатита и рефлексије витринита (Andrić et al., 2015) указују на постдепозициони термални утицај на седименте Ибарског басена. Загревање се вероватно одиграло од око 17 Ма до око 10-8 Ма, када је почело хлађење, са палеотемпературама од око 120-130°C (Andrić et al., 2015). Више вредности рефлексије витринита угља V и III слоја лежишта Тадење у односу на угаљ VI слоја лежишта Јарандо и оба слоја лежишта Прогорелица указују на више максималне палеотемпературе. Обзиром да је лежиште Тадење најближе метаморфном комплексу Студенице, логично је очекивати виши степен карбонификације ОС у овом лежишту. Термална историја Ибарског басена била је контролисана ексхумацијом и хлађењем

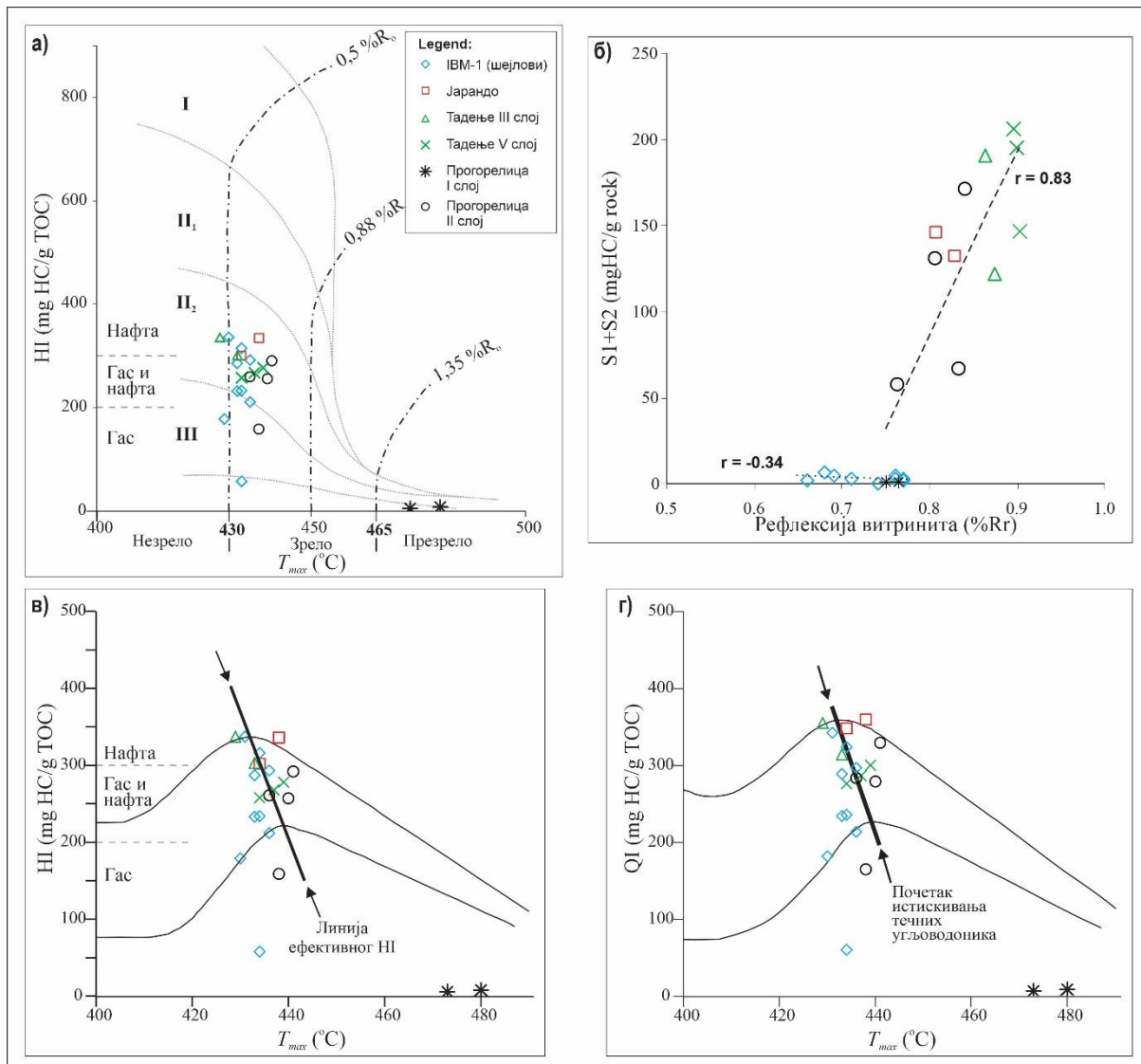
комплекса Студенице и Копаоника, чије је брзо хлађење пренело топлоту у басен (Andrić et al., 2015). Утицај локалних хидротермалних раствора такође треба узети у обзир.

Степен зрелости ОС у лежишту Пискања (југоисточни део Ибарског басена) је најнижи што је и очекивано. Претходна испитивања (Andrić et al., 2015) показала су да су максималне просечне температуре у седиментној сукцесији Пискање биле око  $\sim 100$ – $110^{\circ}\text{C}$ . Локални температурни максимуми дуж маргине басена достигали су температуре изнад  $120^{\circ}$  на  $\sim 7$  Ма. Аутори су овај локални максимум повезали са хидротермалним растворима локализованим вероватно дуж раседа/раседне зоне која ограничава басен. Најновија истраживања (Andrić-Tomašević et al., 2025) показала су да су циркулација хидротермалних раствора богатих бором и депозиција бората и калцита унутар пора микробиолита и пукотина трајале од око  $\sim 17$  до  $\sim 2$  Ма. Испитивања флуидних инклузија у колеманиту и калциту указују на иницијалну преципитацију која почиње на око 3 % салинитета и температурама од око  $80$ – $100^{\circ}\text{C}$ . Појава течних угљоводоника у бушотини ИВМ-12 на дубини од  $566,80$  m (Илић, Ерић, 2009) потврђује да је локална температура достигла услове нафтног прозора.

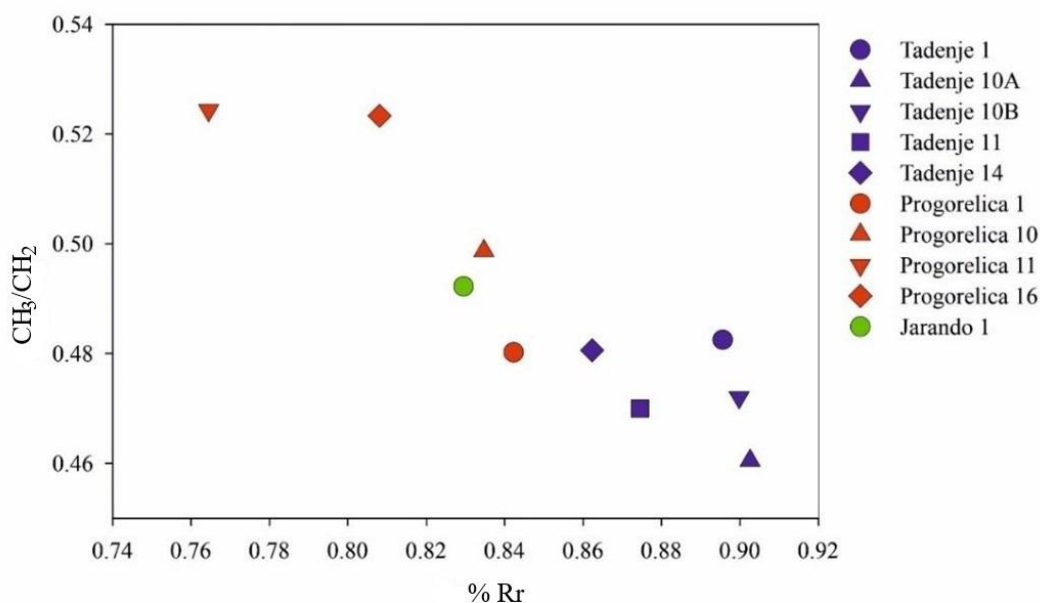
Резултати Rock – Eval пиролизе испитиваних узорка угљева и шејлова (табела 6.19; слике 6.31-6.33) потврђују зрелост ОС осим за два узорка из I слоја лежишта Прогорелица. Дијаграм водоничног индекса (HI) и температуре максималног генерисања угљоводоника ( $T_{max}$ ) показује да ОС већине узорка припада керогену типа III и типа II<sub>2</sub> (слика 6.50a; Peters, Cassa, 1994). Висок садржај минералних материја и низак садржај  $C_{org}$  у узорцима угља I слоја лежишта Прогорелица (Progorelica 3, Progorelica 5) вероватно је утицао на ниске вредности параметара  $S_1$ ,  $S_2$ , као и HI (Yang, Horsfield, 2020). Зрелост ОС угљева потврђује и добра корелација између рефлексije витринита и пикова  $S_1$ ,  $S_2$  ( $r=0,83$ ; слика 6.50b). Дијаграми водоничног индекса (HI) и квалитативног индекса (QI) у односу на температуре максималног генерисања угљоводоника ( $T_{max}$ ; слике 6.50в, г; Sykes, Snowdon, 2002) указују на прагове генерисања и експулзије течних угљоводоника за већину узорка угља и шејлова. Присуство ексудатинита (секундарног мацерала липринитске групе) у угљевима из лежишта Јарандо, Тадење и делом Прогорелице потврђује праг генерисања и експулзије течних угљоводоника.

Утицај степена зрелости ОС угљева посматран је као однос рефлексije витринита (%Rr) односа алифатичних  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  група и у оквиру FTIR спектра. Регион интензитета од  $3000$ – $2800$   $\text{cm}^{-1}$ , који се приписује вибрацијама истезања алифатичних C–H група ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , CH) открива шест трака ( $2955$ ,  $2922$ ,  $2895$ ,  $2968$ ,  $2851$ ,  $2821$   $\text{cm}^{-1}$ ; слика 6.14; Ibarra et al., 1996 и референце у њима; Li et al., 2015). Тачан положај трака одређиван је из спектра другог диференцијала. Прорачун интегрисаних интензитета појединачних трака извршен је поступком прилагођавања криве најмањег квадранта. Основна линија је одузета као права линија која повезује крајеве региона. Појединачне траке су постављене као комбинације Lorentzian/Gaussian (Voigt) криве омогућавајући ширину и Lorentzian/Gaussian допринос да варирају од почетне претпоставке. Однос интегрисаних интензитета  $2955$   $\text{cm}^{-1}/2920$   $\text{cm}^{-1}$  повезан је са односом метил/метилен ( $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ) који делује као индикатор дужине алифатичног ланца и степена индекса гранања (Lin, Patrick Ritz, 1993; Ibarra et al., 1996). Интегрисани однос интензитета  $2955$   $\text{cm}^{-1}/2920$   $\text{cm}^{-1}$  није у корелацији са хемијским саставом органске компоненте или H/C односом, али је у доброј негативној корелацији са рефлексijом витринита (слика 6.51). Генерално, однос алифатичних трака  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  опада са повећањем ранга угља. Предлаже се да посматрани тренд указује на конверзију хидроароматичних метил

структура у ароматичне прстенове и губитак алкил ланаца (Dun *et al.*, 2013). Однос метил/метилен група је најмањи код угљева са највишом рефлексijом (Tadenje 1, Tadenje 10B, Tadenje 10A), а највећи код угља из Прогорелице (са најнижом рефлексijом). Разлике односа  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  у односу на вредности рефлексijе витринита (%Rr) могу бити последица разлика у садржају метилених структура у прекурсорским биљним асоцијацима и/или условима који су владали у депозиционим срединама током формирања угља (Ibarra *et al.*, 1996), као и последица постдепозиционог термалног утицаја.



Слика 6.50. Rock – Eval дијаграми а) HI vs  $T_{max}$ , класификација типова керогена (према Peters, Cassa, 1994), б) S1+S2 vs %Rr; в) HI vs  $T_{max}$ , (према Sykes, Snowdon, 2002); г) QI vs  $T_{max}$  (према Sykes, Snowdon, 2002)



Слика 6.51. Однос метил/метилен ( $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ) у функцији рефлексије витринита (%R<sub>r</sub>)

Доминација *n*-алкана у скоро свим узорцима угља, осим у два узорка из Прогорелице (Progorelica 3 и Progorelica 1), као и садржај пристана (Pr) и фитана (Ph) јасно указују на матурисану ОС камених угљева (Dai et al., 2020; Стојановић, 2017). Висока обилност алкилнафталена и алкилфенантрена (слика 6.37) указује на термичку разградњу керогена у катагенези (Стојановић, 2017). Матурациони параметри израчунати на основу расподеле DMN (DNMR; табела 6.27) у узорцима угљева потврђују да је дистрибуција алкилнафталена контролисана зрелошћу. Висок садржај метил- и диметилнафталена са преовлађивањем 2-MN (слика 6.44) указује на високу зрелост органске супстанце. Параметри зрелости засновани на расподели алкилфенантрена, односно DMP-а (DMPI 1 и DMPI 2; табела 6.27) у корелацији са рефлексијом витринита указују да је њихова расподела код угљева контролисана зрелошћу, док је у узорцима шејлова више контролисана пореклом него зрелошћу.

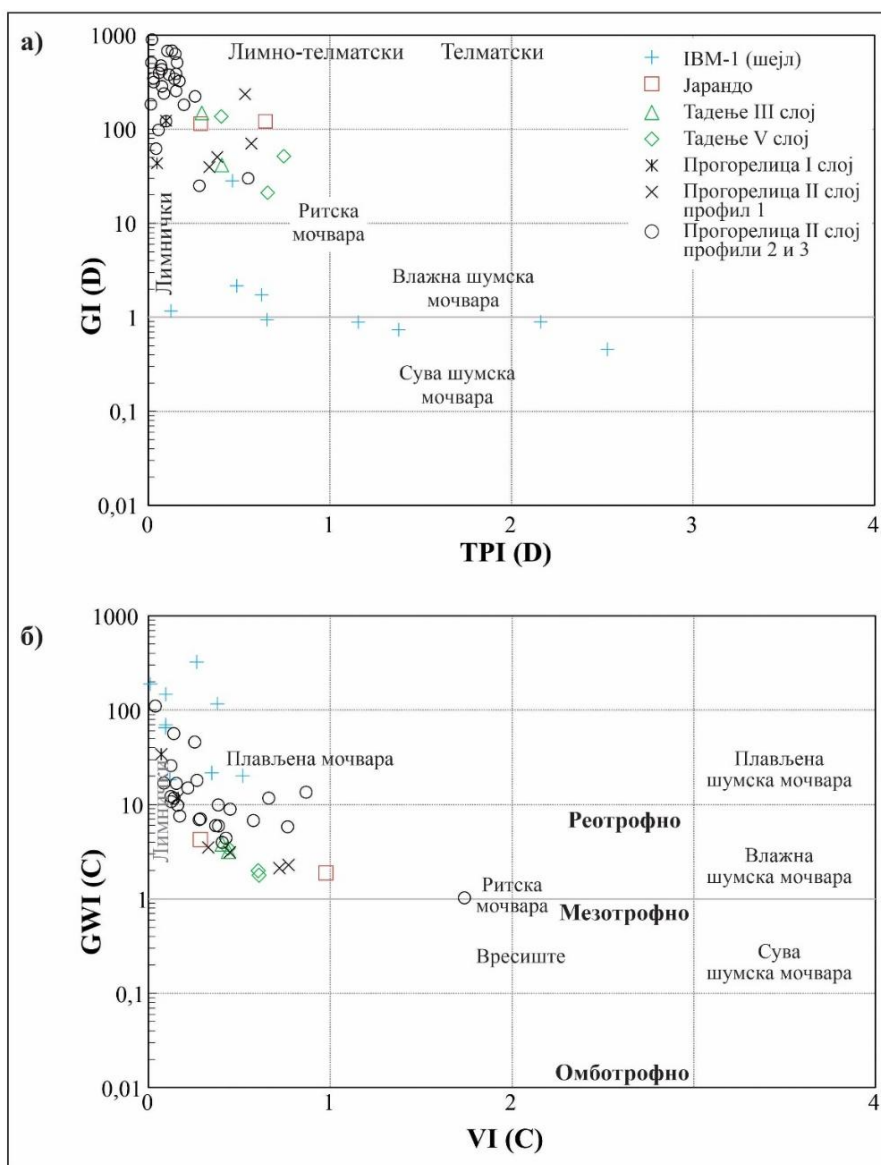
У угљу и шејловима доминира термодинамички стабилан 4-MDBT, али су и термодинамички мање стабилни изомери MDBT (са метил групом на позицији 3+2 и 1) присутни у значајним количинама (слика 6.48). Дистрибуција MDBT и израчунати параметар зрелости MDBTR ((Radke et al., 1986; Radke, 1988) сугеришу да су дибензотифени и њихови метиловани деривати у Ибарском басену значајно под утицајем средине таложења и литологије и не показују јасан тренд са рефлексијом витринита. Ово је у складу са претходним закључцима (Dzou et al., 1995; Radke et al., 2000) да матурациони параметри израчунати на бази MDBT ( $\text{MDBTR} = 4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}$ ) не показују јасан тренд за угљеве са рефлексијом (%R<sub>r</sub>) између 0,5 и 1,0%.

## 6.5. Порекло органске супстанце и депозиционе средине седиментације

Процена порекла прекурсорске биомасе која изграђује ОС угљева и седиментних стена Ибарског басена, као и депозиционе средине седиментације урађена је на основу резултата петрографских, минералошких и геохемијских испитивања. Елементи индикатори палеосредина седиментације коришћени су за реконструкцију, палеоклиматских услова, палоредокс услова и палеосалинитета у тресетним мочварама који су владали током депоновања ОС.

Дијаграм заснован на садржају мацерала који је коришћен у анализи угљених фазија урађен је на основу Индекса очуваности биљног ткива (TPI – Tissue Preservation Indeks), Индекса гелификације (GI – енг. Gelification Indeks; Diessel, 1982, 1986), Индекса утицаја нивоа подземних вода (GWI – енг. Groundwater Index; Calder et al., 1991) и Индекса вегетације (VI – енг. Vegetation Index). Поменути индекси су касније модификовани и прилагођени за угаљ различите старости и зрелости од стране различитих аутора (Kalkreuth et al., 1991; Kalaitzidis et al., 2000; Bechtel et al., 2003; Amijaya, Littke, 2005; Jasper et al., 2010; Stock et al., 2016; Zieger, Littke, 2019). Приказ поменутих индекса и формуле за њихово израчунавање приказани су у поглављу 3.2. Ипак све предложене једначине за израчунавање индекса, показала су одређена ограничења (Dai et al., 2020). Ограничена примена индекса TPI и GI у угљевима Ибарског басена је последица јако ниског садржаја инертинита и вероватно брзе ароматизације ОС услед специфичних геотермалних услова региона. Вредности петрографских индекса према различитим ауторима приказане су у табелама 6.1-6.5 (поглавље 6.1). Реконструкција палеосредина у мочварама током депоновања ОС угљева Ибарског басена урађена је на основу вредности TPI (D) и GI (D) (Diessel, 1982, 1986; слика 6.52) и GWI (C) и VI (C) (Calder et al., 1991). Све вредности узете су са одређеном дозом резерве, нарочито код шејлова и коментарисане су у склопу резултата свих испитивања.

Интерпретација палеоклиматских услова средине таложења угљева и седиментних стена Ибарског басена урађена је преко параметара израчунатих на основу садржаја макро- и микроелемената, C-value (Прилог 2, табела П2.3; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016), Sr/Cu (Deng et al., 2019). Процена палоредокс услова седиментације ОС угљева и седиментних стена урађена је преко редокс сензитивних елемената V/Cr, Ni/Co, V/(V+Ni) (Deng et al., 2019) и односа пристана и фитана (Pr/Ph; Стојановић, 2017) За процену слинитета коришћени су: Sr/Ba (Dai et al., 2020), Ca/(Ca+Fe) (Hu et al., 2012; Khan et al., 2023) и  $S^{db}/C_{org}$  (Remírez, Algeo, 2020; Wei, Algeo, 2020) у корелацији са минералним саставом и специфичним биомаркерима. Сви коришћени параметри детаљно су приказани у поглављу 3.4.



Слика 6.52. Петрографски индекси угљева и шејлова Ибарског басена

### 6.5.1. Јарандо

Органска супстанца VI угљеног слоја лежишта Јарандо изграђена је доминантно од витринита (В) и то највећим делом од детровитринита (ДВ; колодетринит + витродетринит; 38,1-61,2 зап.%; табела 6.1), док се теловитринит (ТВ; колотелинит + телинит; 17,8-28,6 зап.%) јавља у нижим концентрацијама. Садржај липтинита (Л; <4,8 зап.%) је низак са споринитом и липтодетринитом као најчешћим мацералима, док је инертинит (И) слабо заступљен (<1 зап.%). ТРП представља однос структурних и неструктурних мацерала витринитске и инертинитске групе (Diessel, 1982, 1986), док је GI изражен као однос гелифицираних и негелифицираних мацерала ове две групе мацерала. Ниске вредност ТРП (D) (0,3 - 0,6; слика 6.52а) и веома високе вредности GI (D) (114,4 – 121,8) указују на мочвару са ограниченим приливом воде (В>И и ДВ>ТВ; Diessel, 1982, 1986) на зону нешто вишег нивоа воденог стуба (ритска и зељаста вегетације) карактериљстичну за влажну средину седиментације са ограниченим присуством кисеоника. Индекси VI (C) Calder et al., 1991) и GWI (C) одражавају хидролошки режим у мочвари. За Јарандо VI (C) (табела 6.1; слика 6.52б) за лежиште

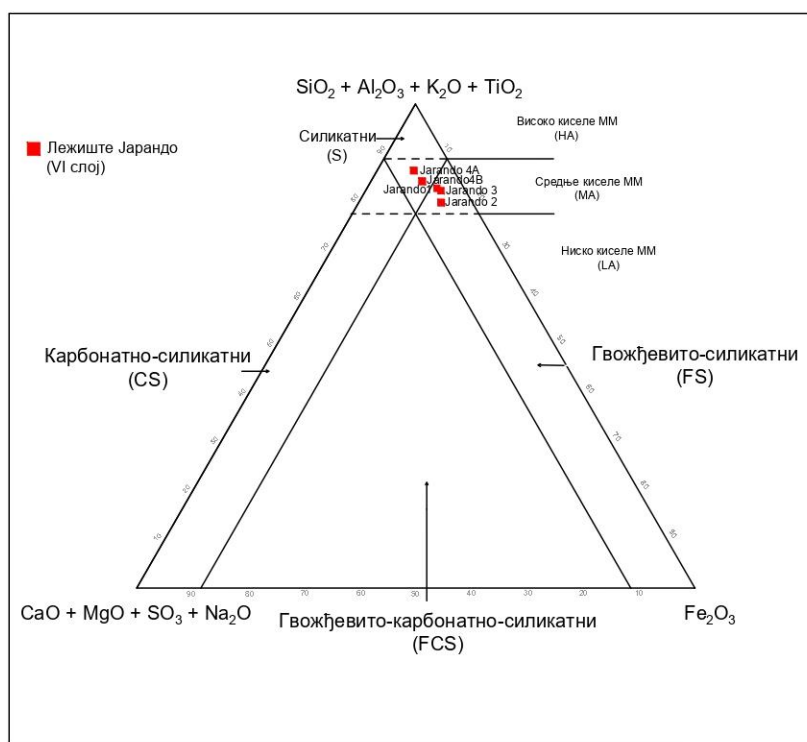
Јарандо износе 0,3 и 1,0, а за GWI (C) су од 1,9 до 4,3 и имплицирају реотрофне услове седиментације, односно влажну мочвару са мешавином зељасте и шумске вегетације. Нешто виши садржај пепела (22,67-31,28 %; табела 6.18) указује на виши ниво воденог стуба, док однос  $C_{org}/N^{db}$  (45,75-47,94) указује на копнено порекло ОС угља (Meeyers, Ishiwatari, 1993).

Депоноване ОС VI угљеног слоја Јарандо одвијало се највећим делом у влажним климатским условима ( $C$ -value > 0,8; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; слика 6.53a) са кратким периодима семи-влажне климе. Вредности Sr/Cu (Deng et al., 2019) указују на семи-влажну до семи-аридну климу, уз повремене кратке периоде аридних услова, што треба тумачити са резервом. Односи сензитивних палеоредокс елемената (V/Cr, Ni/Co, V/(V+Ni); Deng et al., 2019), као и однос пристана и фитана (Pr/Ph) указују на дисоксичну средину седиментације тј. на виши ниво воденог стуба са ограниченим приступом кисеоника, што је у сагласности са горе поменутих петрографским индексима (TPI (D), GI (D), VI (C)- GWI (C)). Однос Sr/Ba (Dai et al., 2020), Ca/(Ca+Fe) (Hu et al., 2012; Khan et al., 2023) и  $S^{db}/C_{org}$  (Remírez, Algeo, 2020; Wei, Algeo, 2020; Прилог 2, табела П2.3), као и минерални састав указују на слатководну средину седиментације ОС угљева лежишта Јарандо.

Присуство дуголанчаних  $n$ -алкана (0,43-0,55; табела 6.21), однос  $n$ -C<sub>17</sub>/ $n$ -C<sub>27</sub> (0,08-0,09), вредности CPI<sub>13-33</sub> (1,02-1,16), OEP1 (1,02-1,15), LHCP1 (0,16-0,18), P<sub>aq</sub> (0,45-0,54) и TAR (5,02-7,21), као и висок однос Pr/Ph (5,02-7,21) указују на доминантно порекло виших копнених биљака (Cranwell et al., 1987; Ficken et al., 2000; Bush, McInerney, 2013), са одређеним уделом зељастих биљака, *Sphagnum*-а и/или сумерзних и флотантних биљака (Dehmer, 1995; Nott et al., 2000; Fricken et al., 2000) и микроорганизама (Allen et al., 1971; Cranwell et al., 1987; Otto et al., 1995) у језерској средини највероватније уз делимично присуство кисеоника. Низак садржај сесквитерпана, дитерпана, тритерпана структурне класе олеанана (18 $\alpha$ (H)-олеанан) и деградованих тритерпана структурне класе лупана (де-А-лупана) у алифатичној фракцији битумена (табела 6.23; слика 6.41) указује на више копнене биљке као прекурсоре ОС и то мешавину гимносперми и ангиосперми. Расподела и обилност ароматичних сесквитерпана (кадален), дитерпана (ретен) и тритерпана са неохопаноидним скелетом (3,4,7 – триметил-тетрахидрохризен, 3,3,7-триметил-тетрахидрохризен, хризен, 2,2,9-триметил-тетрахидропицен) потврђује веће присуство четинара у формирању ОС тресета у нижим деловима слоја (узорак Јарандо 3), док су у повлатним деловима слоја (узорак Јарандо 1) доминантније скривеносеменице. Висока обилност алкилнафталена (слика 6.37) у битумену угљева из лежишта Јарандо указује на биолошке терпеноиде као прекурсоре. Веће присуство 1,6-DMN (слика 6.44) потврђује копнено порекло ОС угљева (Alexander et al., 1992). Такође треба нагласити да су једињења, 1,2,5-TMN, 1-MP и 1,7-DMP, као и 1,6-DMN, могла бити формирана из прекурсора копнених биљака током микробних процеса дијагенетске ароматизације, посебно у присуству глина (Alexander et al., 1992; Chaffee, Johns, 1983; Chaffee et al., 1984). Обилност и дистрибуција хопана указује на нижи допринос бактерија у прекурсорској биомаси. Дистрибуција регуларних стерана упућује на виши принос терестричне органске супстанце у тресетној мочвари. Однос Стеран/Хопан < 1 (табела 6.24) указује на више присуство виших копнених биљака или ОС која је микробиолошки прерађена (Jiamao et al., 1990; Стојановић, 2017).



Минералозна испитивања угљева VI угљеног слоја лежишта Јарандо указују на силицикличастичну средину седиментације са кварцом (табела 6.15) и минералима глина (углавном каолинитом и монтморијонитом) као најчешћим алумо-силикатним минералима, док је илит најмање заступљен. Геохемијске карактеристике пепела угља потврђују минерални састав и силикатни тип пепела (Vassilev, Vassileva, 2009; Vassilev et al., 2009; слика 6.54). Силикатни тип пепела има тенденцију високе до средње киселости (Vassilev et al., 2009) и висок садржај  $\text{SiO}_2$  (60,57-65,09 %; табела 6.16) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11,29-17,04 %), што је последица високог садржаја кварца и минерала глина. Карактеристика овог типа пепела је висока заступљеност детритичних минерала и смањена појава аутигених минерала. Од сулфидних минерала пирит је најчешћи, док се марказит и сфалерит јављају у јако ниским концентрацијама. У јако ниским концентрацијама констатовани су калцит, магнетит, фелдспати, турмалин, гранати, кварцити и одломци стена. Нешто виши садржај  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6,48-14,18 %) у пепелу угља лежишта Јарандо је последица минералног састава (садржај пирита и делом магнетита; табела 6.15). Присуство фрагмената угља са радијално зракастим боратима у узорку Јарандо 1 указују на пост-седиментациони утицај топлих хидротерманих раствора.



Слика 6.54. Триангуларни дијаграм типова пепела лежишта Јарандо (према Vassilev, Vassileva, 2009 и Vassilev et al., 2009)

Висок садржај укупног сумпора без влаге (просечно 6,43 %; табела 6.18) је у складу са вишим садржајем пирита који је констатован петрографским и минералозким испитивањима, као и вишим садржајем алкилдибензотиофена у ароматичној фракцији битумена угљева. Формирање пирита условљено је доступношћу сулфатних јона, што је уобичајено за слатководне средине седиментације ( $C_{org}/S > 2,8$ ; Berner, 1984). Вредности  $C_{org}/S$  у угљу лежишта Јарандо (5,99-6,19; табела 6.18) указују да је доступност сулфата била већа током таложења угља.

Хетероциклична сумпорна ароматична једињења, углавном алкилтиофени констатовни су у значајним количинама, при чеми је метилдибензотиофен (MDBT) заступљенији од дибензотиофена (DBT) и диметилдибензотиофена (DMDBT). У узорцима доминира термодинамички стабилан 4-MDBT, док је мање стабилан изомер MDBT (са метил групом на позицији 3+2 и 1) је такође присутан у значајним количинама. Дистрибуција MDBT и израчунати параметар зрелости MDBTR (Radke et al., 1986; Radke, 1988) сугеришу да су дибензотиофени и њихови метиловани деривати контролисани зрелошћу, уз утицај средине таложења и литологије.

### 6.5.2. Тадење

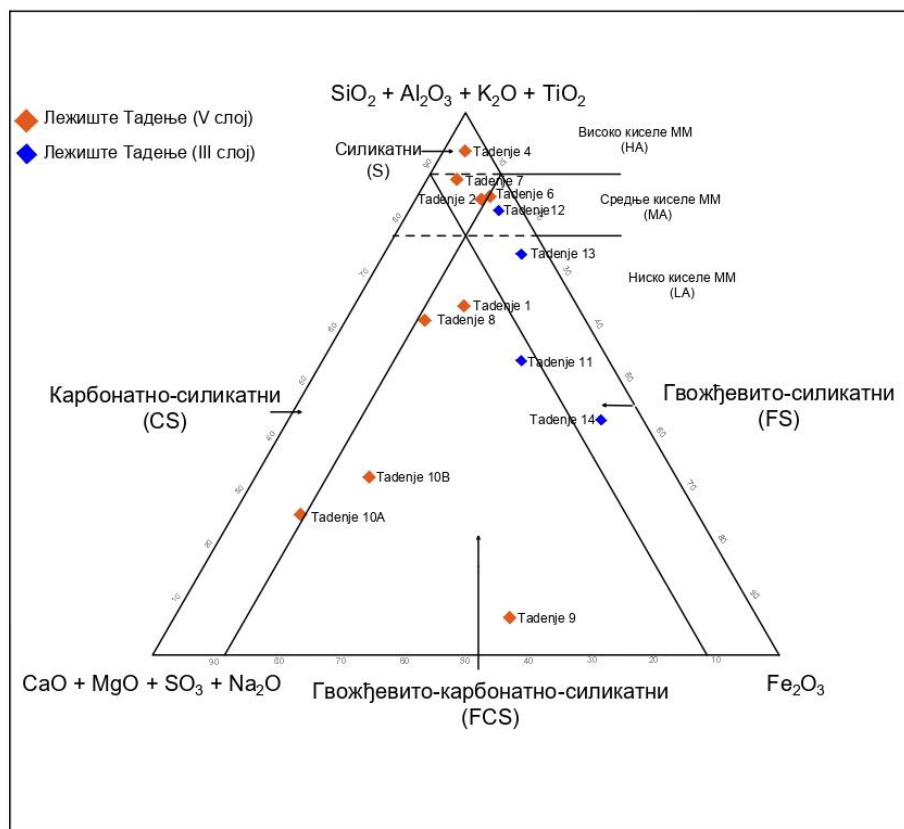
Органску супстанцу V угљеног слоја лежишта Тадење карактерише преминација детровитринита (ДВ; 39,8-43,9 зап.%; табела 6.1) са високим уделом теловитринита (ТВ; 19,6-30,7 зап.%) и липтинита (11,4-12,8 зап.%), углавном копнених типова (споринит, резинит, кутинит, суберинит), као и ниским учешћем инертинита (1,0-3,7 зап.%) и минералних материја (11,2-19,4 зап.%). Вредности GI (D) су високе, у распону од 21,1 до 137,0, док су вредности TPI (D) ниске (0,4 - 0,7; слика 6.52а) и указују на влажну мочвару са варијацијом воденог стуба. Нижи делови угљеног слоја вероватно су стварани у зони ниског воденог стуба, док су виши делови стварани у дубљим деловима мочваре са ограниченим присуством кисеоника.

Вредности индекса VI (C) (табела 6.1; слика 6.52б) за V угљени слој у лежишту Тадење износе од 0,4 до 0,6 а за GWI (C) од 1,8 до 3,4, што имплицира реотрофне услове седиментације, односно влажну шумску мочвару са мешавином зељасте и шумске вегетације. Повећан садржај пепела (20,35-33,19 %; табела 6.18) указује на виши ниво воденог стуба, док однос  $C_{org}/N^{db}$  (32,08-33,02) потврђује копнено порекло OC (Meyers, Ishiwatari, 1993).

Депоноване OC V угљеног слоја одвијало се у влажним климатским условима ( $C$ -value > 0,8; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; слика 6.53б), са периодима семи-влажне до семи-аридне климе. Вредности Sr/Cu (Deng et al., 2019) указују на влажну климу, уз краће интервале аридних услова. Односи сензитивних палеоредокс елемената (V/Cr, V/(V+Ni); Deng et al., 2019), указују на оксичну средину седиментације тј. средину у којој се таложе седименти у присуству слободног кисеоника ( $O_2$ ) у воденом стубу, али релативно ниским нивоом воденог стуба. Такви услови омогућавају интензивне оксидационе процесе, активност аеробних организама и разградњу органске материје, што резултује славим очувањем органске супстанце у седиментима. Однос Ni/Co упућује на субоксичну/аноксичну средину као и однос пристана и фитана (Pr/Ph) који упућује на аноксичну средину. Ови услови упућују на средине са вишим нивоом воденог стуба, без слободног кисеоника. Генерално формирање V слоја одвијало се у влажној мочвари са варијацијом воденог стуба. Нижи делови угљеног слоја вероватно су стварани у зони ниског нивоа воденог стуба, а виши делови слоја у нешто дубљим деловима мочваре са ограниченим присуством кисеоника. Однос Ca/(Ca+Fe) (Hu et al., 2012; Khan et al., 2023) указује на преовлађујућу слатководну, делом бракичну средину седиментације, док вредности  $S^{db}/C_{org}$  (0,02-0,07; Прилог 2, табела П2.3), указује на слатководну средину седиментације OC угљева у повлатном и подинским деловима V слоја у лежишту Тадење. Однос Sr/Ba (Dai et al., 2020) такође имплицира промену pH средине од неутралне до алкалне посебно у централним деловима V слоја, што треба узети са резервом.

Варијације макроелемената пепела угља V слоја лежишта Тадење ( $SiO_2$ , 5,08-73,60%;  $Fe_2O_3$ , 3,31-51,71%; CaO, 1,00-45,63%; табела 6.16) потврђују мешовити

силикатни, гвожђевито-силикатни и гвожђевито-карбонатно-силикатни тип пепела (Vassilev, Vassileva, 2009; Vassilev et al., 2009; слика 6.55) и варијације у условима седиментације. Најнижи делови слоја припадају гвожђевито-силикатном и гвожђевито-карбонатно-силикатном типу пепела са калцитом, пиритом, сулфатима гвожђа (сомолнокит/кизерит) и кварцом, као најзаступљенијим минералима (табела 6.15). Минерали глина (каолинит, монтморијонит, илит и интерстратификовани смектит – хлорит и вермикулит) су присутни у мањим количинама. Повлатни делови слоја имају силикатни тип пепела са тенденцијом високе до средње киселости (Vassilev et al., 2009) са кварцом и минералима глина као најзаступљенијим минералима. Поред пирита од сулфида је констатован и марказит. У јако ниским концентрацијам констатовани су магнетит, фелдспати, гранати, рутил, анализим и одломци стена. Лапоровити одломци стена који су импрегнисани ситним кристалима магнетита и бората, као и високе концентрације арсена (1170,3 ppm; Прилог 2, табела П2.2) и никла (731,9 ppm), а које су вишеструко веће у односу на вредност Кларка указују на утицај киселих хидротермалних раствора на формирање секундарних сулфата гвожђа, вероватно на на рачун примарно створених пирита.



Слика 6.55. Триангуларни дијаграм типова пепела лежишта Тадење (према Vassilev, Vassileva, 2009 и Vassilev et al., 2009)

Вредности дуголанчаних *n*-алкана (0,47-0,53; табела 6.13), однос *n*-C<sub>17</sub>/*n*-C<sub>27</sub> (0,05-0,06), вредности CPI<sub>13-33</sub> (1,26-1,42), ОЕР1 (1,02-1,06), ЛНСPI (0,09-0,11), P<sub>aq</sub> (0,41-0,49) и TAR (7,64-9,84), као и висок однос Pr/Ph (4,10-5,26) указују на преминацију виших копнених биљака, са одређеним уделом зељасте вегетације и акватичних биљака, као и мањи удео микроорганизама (Ficken et al., 2000; Bush, McInerney, 2013; Dehmer, 1995; Nott et al., 2000; Allen et al., 1971; Cranwell et al., 1987; Otto et al., 1995) у прекурсорској ОС тресета депонованој у језерској средини уз варијабилно присуство кисеоника. Нижи

делови угљеног слоја одликују се вишим присуством ароматичних дитерпана (табела 6.22) и тритерпана, док повлатни делови слоја имају нешто више дитерпана у засићеној и тритерпана и деградованих тритерпана у ароматичној фракцији. Оваква расподела указује на мешавину гимносперми и ангиосперми у прекурсорској ОС, тј потврђује варијације воденог стуба током њеног депоновања у тресетној мочвари. Висока обилност алкилнафталена (слика 6.37) у битумену угљева V слоја лежишта Тадење указује на биолошке терпеноиде као прекурсоре. Веће присуство 1,6-DMN (слика 6.44) потврђује копнено порекло ОС угљева (Alexander et al., 1992). Нешто нижа обилност алкилфенантрена такође указује на биолошке терпеноиде четинара као прекурсоре. Обилност и дистрибуција хопана указује на нижи допринос бактерија у прекурсорској биомаси. Доминација C<sub>29</sub> регуларних стерана, као однос Стеран/Хопан < 1 (табела 6.24) упућује на виши принос терестричне органске супстанце у биомаси тресета (Jiamao et al., 1990; Стојановић, 2017).

Садржај укупног сумпора без влаге у V слоју лежишта Тадење (просечно 2,85 %; табела 6.18) је нижи у односу на III слој и указује на знатно нижи ниво сулфатних јона током депоновања ОС. Изузетно високе вредности C<sub>org</sub>/S у угљу V слоја лежишта Тадење (13,41-54,88 %; табела 6.18) указују на слатководну средину седиментације. Низак садржај сумпорних ароматичних једињења, метилдобензотиофена (MDBT) потврђује низак садржај органски везаног сумпора и виши садржај сулфида и сулфата што је потврђено минералošким испитивањима.

Варијације петрографског састава угља III угљеног слоја указују на промене услова депоновања ОС. Нижи део угљеног слоја (узорак Тадење 14) има висок садржај колодетринита (49,8 зап.%; табела 6.1), копнених липтинита (резинита, суберинита и споринита) и фунгинита који индицирају нижи ново воденог стуба и оксичне услове седиментације (зона жбунова). Виши садржај витродетринита (22,5 зап.% ; табела 6.1), липтодетринита (6,2 зап.%) и пирита (10,7 зап.%) у узорку Тадење 11 индицира виши ниво воденог стуба, редукциону средину седиментације са појачаном анаеробном микробиолошком активношћу (Taylor et al., 1998; ICCP, 1998). Ниске вредности TPI (D) и високе вредности GI (D) су у складу са претходно изнетим запажањима. Такође вредности VI (C) које износе 0,4 и GWI (C) 3,2 и 3,8 су у складу са претходно изнетим запажањима. Виши садржај пепела (19,53-36,30 %; табела 6.18) указује на виши ниво воденог стуба, а однос C<sub>org</sub>/N<sup>db</sup> (27,59-30,54 %) указује на копнено порекло ОС угља (Meyers, Ishiwatari, 1993).

Депоновање ОС III угљеног слоја лежишта Тадење одвијало се у влажним климатским условима (C-value > 0,8; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; слика 6.53б). Вредности Sr/Cu (Deng et al., 2019) такође указују на влажну климу. Односи сензитивних палеоредокс елемената (V/Cr, V/(V+Ni); Deng et al., 2019), указују на оксичну средину седиментације. Однос Ni/Co упућује на субоксичну/аноксичну средину као и однос пристана и фитана (Pr/Ph) који упућује на аноксичну средину. Сви ови параметри/односи показали су слично понашање као и у слоју V, тако да се изведени закључци односе и на овај слој. Односи Ca/(Ca+Fe) (Hu et al., 2012; Khan et al., 2023), Sr/Ba (Dai et al., 2020), као и однос S<sup>db</sup>/C<sub>org</sub> (0,15-0,17; Прилог 2, табела П2.3), указују на слатководну средину седиментације ОС угљева III слоја у лежишту Тадење.

Геохемијске карактеристике пепела угља III слоја лежишта Тадење (SiO<sub>2</sub>, 31,58-56,67%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13,81-49,78%; табела 6.16) потврђују силикатни, гвожђевито-силикатни и гвожђевито-карбонатно-силикатни тип пепела (Vassilev, Vassileva, 2009; Vassilev et al., 2009; слика 6.56). Минерални састав са кварцом, гипсом и пиритом (табела 6.15) као најчешћим минералима указују на силицикластичну средину седиментације и потврђује

геохемијске карактеристике. Минерали глина (каолинит, монтморијонит, илит и смектит) су мање заступљени. Поред пирита од минерала гвожђа констатовану су маркасит, магнетит, сомолнокит/кизерит, који заједно са јако ниским концентрацијама калцита/доломита, фелдспата, граната потврђују гвожђевиито-силикатни и гвожђевиито-карбонатно-силикатни тип пепела. Осим поменутих минерала у јако ниским концентрацијама присутни су рутил, одломци стена и дијатомеје. Присуство дијатомеја у овом слоју указују на виши прилив  $\text{SiO}_2$  током депоновања органске материје. Садржај арсена (216,0-852,7) и никла (190,2-731,9) су вишеструко веће у односу на вредност Кларка за пепео камених угљева.

Расподеле и обилност дуголанчаних *n*-алкана (0,59-0,61; табела 6.21), као и однос  $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{27}$  (0,04-0,06), вредности  $\text{CPI}_{13-33}$  (1,48-1,56),  $\text{OEP1}$  (1,12-1,18),  $\text{LHCPI}$  (0,06),  $\text{P}_{\text{aq}}$  (0,33-0,34) и  $\text{TAR}$  (8,74-14,17), као и висок однос  $\text{Pr/Ph}$  (5,77-6,58) указују на преминацију виших копнених биљака, са мањим уделом зељасте вегетације, акватичних биљака, и мањим уделом микроорганизама (Ficken et al., 2000; Bush, McInerney, 2013; Dehmer, 1995; Nott et al., 2000; Allen et al., 1971; Cranwell et al., 1987; Otto et al., 1995) у прекурсорској ОС депонованој у језерској средини уз варијабилно присуство кисеоника. Нижи делови угљеног слоја одликују се вишим присуством тритерпана (табела 6.22), док повлатни делови слоја имају нешто више дитерпана у засићеној и ароматичној фракцији. Оваква расподела указује на мешавину гимносперми и ангиосперми у прекурсорској ОС, што је последица варијације воденог стуба током њеног депоновања у тресетној мочвари. Обилност и расподела алкилнафталена (слика 6.37) у битумену угљева III слоја лежишта Тадење указује на биолошке терпеноиде као прекурсоре. Веће присуство 1,6-DMN (слика 6.44) потврђује копнено порекло ОС угљева (Alexander et al., 1992). Нижа обилност и расподела алкилфенантрена такође указује на биолошке терпеноиде четинара као прекурсоре ОС. Обилност и дистрибуција хопана са преовладавањем  $\text{C}_{29}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -норхопана у оба узорка угља III слоја (Таденје 11, Таденје 14), што се може видети и из односа  $\text{C}_{29}\alpha\beta/\text{C}_{30}\alpha\beta$  (1,08-1,20) указује на присуство микроорганизама у прекурсорској ОС тресета. Доминација  $\text{C}_{29}$  регуларних стерана (77,83-84,29%; табела 6.24), као и низак однос  $\text{Стеран/Хопан} < 1$  указује на више присуство виших копнених биљака или ОС која је микробиолошки прерађена (Jiama et al., 1990; Стојановић, 2017).

Висок садржај укупног сумпора без влаге (просечно 7,41 %; табела 6.18) у III слоју је у складу са вишим садржајем сулфида (пирита, маркасита) који су констатовани петрографским и минералогским испитивањима, као и вишим садржајем алкилдибензотиофена у ароматичној фракцији битумена угљева. Формирање пирита у узорцима угља било је условљено доступношћу сулфатних јона, што је уобичајено за слатководне средине седиментације ( $\text{C}_{\text{org}}/\text{S} > 2,8$ ; Berner, 1984). Хетероциклична сумпорна ароматична једињења, алкилдибензотиофени констатовани су у значајним количинама у угљевима III слоја лежишта Тадење, при чему је метилдибензотиофен (MDBT) заступљенији од дибензотиофена (DBT) и диметилдибензотиофена (DMDBT). У узорцима доминира термодинамички мање стабилан 1-MDBT у односу на термодинамички стабилан изомер 4-MDBT, што указује на нешто нижу зрелост ОС.

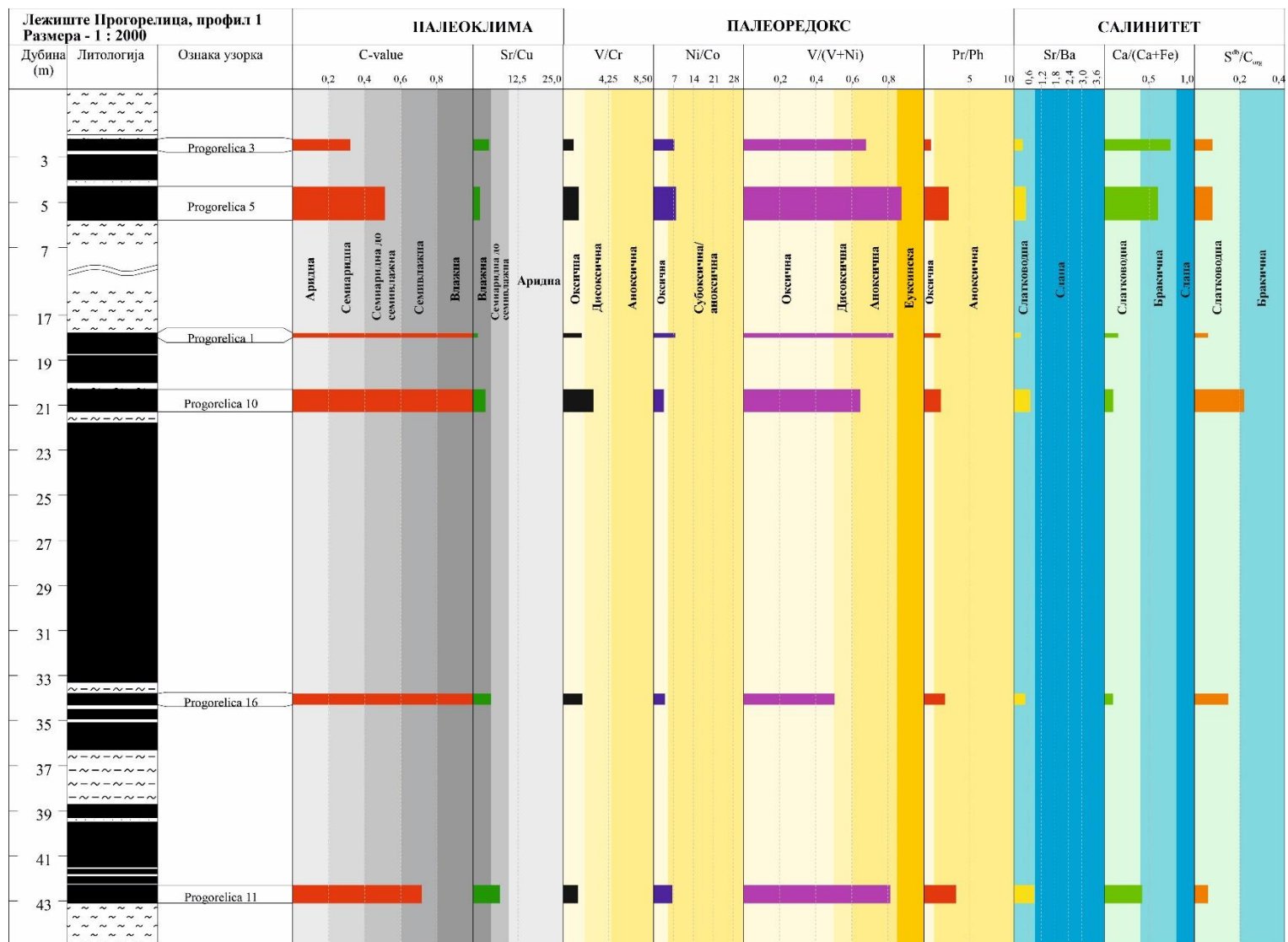
### 6.5.3. Прогорелица

Органску супстанцу II (главног) угљеног слоја лежишта Прогорелица карактерише доминација детровитринита (ДВ; 27,1-82,7 зап.%; табеле 6.2-6.4; просечно 53,6 зап.% табела 6.8) уз мање присуство теловитринита (ТВ; просечно 8,8 зап.% табела 6.8), нижим уделом липтинита (просечно 5,5 зап.%), са липтодетринитом, битуминитом и споринитом као најчешћим мацералима, ниским учешћем инертинита (просечно 0,5

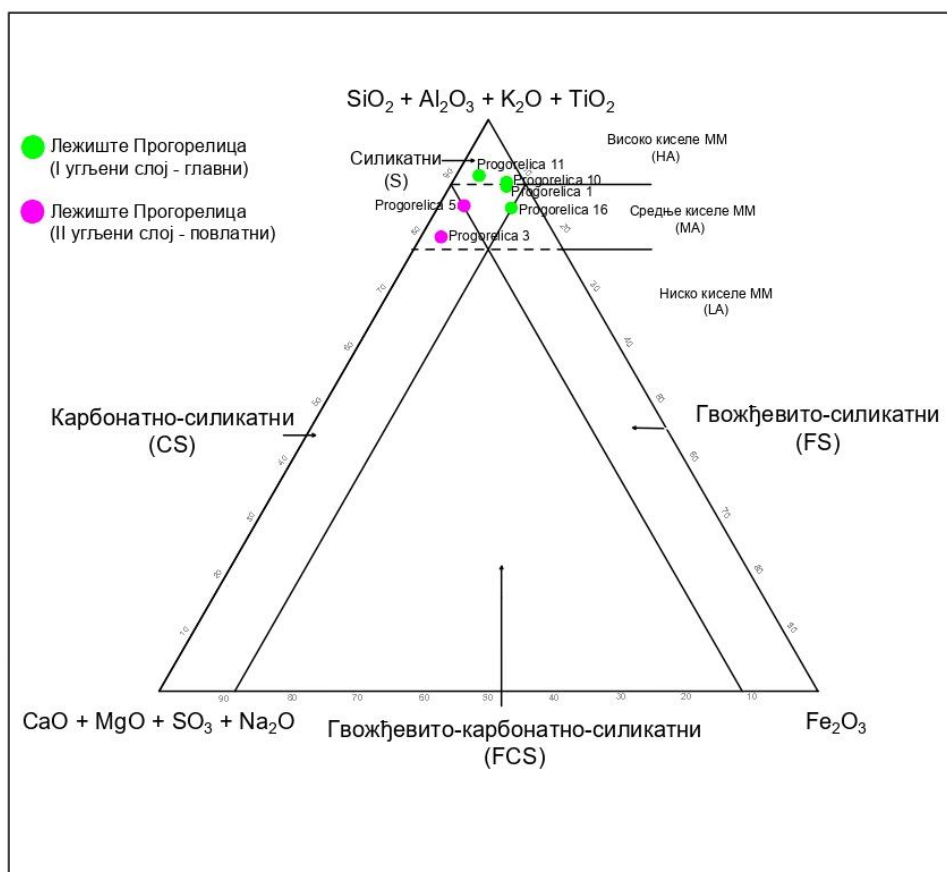
зап.%) и вишим уделом минералних материја (просечно 28,6 зап.%). Варијација садржаја витродетринита (1,0-79,2 зап.%; табеле 6.2-6.4), колодетринита (2,3-64,3 зап.%), теловитринита и минералних материја у свим испитиваним узорцима из лежишта Прогорелица указују на колебање нивоа воденог стуба током током формирања овог слоја. Високе вредности GI (D) (25,0-899,0; табеле 6.2-6.4; слика 6.52а) и ниске вредности TPI (D) (0,01-0,6; слика 6.52а) и указују на ритску мочвару са ограниченим приливом воде (B>И и ДВ>ТВ; Diessel, 1982, 1986) и то зоне зељасте вегетације и отворених водених површина које карактеришу влажа средина седиментације, средњи до висок ниво воденог стуба са ограниченим присуством кисеоника. Вредности VI (C) (табеле 6.2-6.4; слика 6.52б) II слој лежишта Прогорелица варирају од 0,04 до 1,7, а за GWI (C) од 1,0 до 110,2 и имплицирају реотрофне услове седиментације, односно плавлјену мочвару. Један узорак са вишим уделом колотелинита имплицира нижи ниво воденог стуба тј. ритску мочвару са мешавином шумске и зељасте вегетације. Променљив и виши садржај пепела (10,05-36,28 %; табела 6.23) указује на варијацију воденог стуба, док однос  $C_{org}/N^{db}$  (25,68-80,37) указује на копнено порекло ОС угља (Meyers, Ishiwatari, 1993).

Депонување ОС II угљеног слоја одвијало се у влажним климатским условима (C-value > 0,8; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; слика 6.56), осим најнижег дела слоја где се депонување одвијало у семивлажним климатским условима. Вредности Sr/Cu (Deng et al., 2019) такође указују на влажну климу, а узорак из најнижег дела слоја указује на семиаридну до семивлажну климу. Однос V/Cr; Deng et al., 2019, углавном указује на оксичну средину седиментације, а односи V/(V+Ni) и Pr/Ph на аноксичну средину. Однос Ni/Co упућује и на субоксичну/аноксичну средину и делом на оксичну средину. Односи Sr/Ba (Dai et al., 2020), Ca/(Ca+Fe) (Hu et al., 2012; Khan et al., 2023), као и однос  $S^{db}/C_{org}$ , (0,06-0,22; Прилог 2, табела П2.3) указује на слатководну средину седиментације ОС угљева.

Геохемијске карактеристике пепела угља лежишта Прогорелица указују на силикатни тип пепела (Vassilev, Vassileva, 2009; Vassilev et al., 2009; слика 6.57), тј. силицикластичну средину седиментације. Силикатни тип пепела II угљеног слоја лежишта Прогорелица има тенденцију високе до средње киселости (Vassilev et al., 2009) и одликује се високим садржајем SiO<sub>2</sub>, (63,70-78,79%; табела 6.16) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,64-19,29%), са кварцом и минералима глина као најзаступљенијим минералима, што је потврђено и минералошким испитивањим (табела 6.15). У нижим концентрацијама констатован је пирит, док су у јако ниским концентрацијама констатовани барит, гипс, магнетит, сулфиди, сидерит, фелдспати, кварцит, гранати, турмалин, борати, хорнбленда и одломци стена. У пепелу угља II слоја лежишта Прогорелици уочене су нешто више концентрације арсена и никла (табела 6.16) у односу на Кларк. Присуство дијатомеја у појединим узорцима (PGUG 11, PGUG 14, PGUG 24; слика 6.6в,д) свакако указују на виши принос силиције у тресетну мочвару током депонувања ОС.



Слика 6.56. Реконструкција палеоклиме, палеоредокс и салинитета у којој је депонована ОС угљева лежишта Прогорелица (према Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; Deng et al., 2019; Dai et al., 2020; Hu et al., 2012; Khan et al., 2023)



Слика 6.57. Триангуларни дијаграм типова пепела лежишта Прогорелица (према Vassilev, Vassileva, 2009 и Vassilev et al., 2009)

У II угљеном слоју преминација дуголанчаних *n*-алкана (0,42-0,63; табела 6.21), однос *n*-C<sub>17</sub>/*n*-C<sub>27</sub> (0,05-0,25), вредности CPI<sub>13-33</sub> (1,08-1,27), OEP1 (0,98-1,48), LHCP1 (0,08-0,24), P<sub>aq</sub> (0,20-0,49) и TAR (3,77-8,21) указују на претежно копнено порекло OC са значајним ушечћем акватичних макрофита у централним и подинским деловима слоја. Приказани параметри такође указују на таложење OC највероватније у зони ритске мочваре. Висок однос Pr/*n*-C<sub>17</sub> (8,45-12,58), нижи Ph/*n*-C<sub>18</sub> (0,88-4,35), као и однос Pr/Ph (>1,8) указује на копнено порекло органске супстанце која је депонована у оксидационој средини. Више присуство дитерпана констатовано је у алифатичној фракцији овог слоја (Di/(Di+Tri) zasiћена; табела 6.22), док су у ароматичној фракцији више заступљени тритерпани са нехопаноидним скелетом (Di/(Di+Tri) ароматична; табела 6.22), што имплицира веће учешће ангиосперми у прекурсорској биомаси тресета, што је условљено климом и нивоом воденог стуба у тресетној мочвари. Садржај хопаноида је нижи од садржаја *n*-алкана осим у узорку Progoreliца 1 (слика 6.34) где они доминирају, што потврђује и однос *n*-Алкани/Хопаноиди (0,41; табела 6.23) и указује на веће учешће бактерија у OC тресета у повлатном делу II угљеног слоја лежишта Прогорелица. Однос Стеран/Хопан < 1 (табела 6.24) такође указује на присуство виших копнених биљака или OC која је микробиолошки прерађена (Jiamo et al., 1990; Стојановић, 2017). Алкилтиофени, ароматична сумпорна једињења, констатовани су у значајним количинама у угљевима II угљеног слоја лежишта Прогорелица (слика 6.37), при чему су метилдобензотиофени (MDBT; табела 6.28) заступљенији од добензотиофена (DBT) и диметилдобензотиофена (DMDBT). У узорцима преовлађује термодинамички

стабилан 4-MDBT, док је мање термодинамички стабилан изомер MDBT (са метил групом на позицији 3+2 и 1) такође констатован у значајним количинама. Садржај укупног сумпора без влаге варира и знатно је виши у узорцима Progorelica 10 и Progorelica 16 (>5 %; табела 6.18) је у складу са високим садржајем дибензотиофена и пирита (табела 6.2) а било је условљено већим приносом сулфатних јона у слатководној средини седиментације ( $C_{org}/S > 2,8$ ; Berner, 1984; табела 6.18).

Органску супстанцу I угљеног слоја лежишта Прогорелица карактерише преминација детровитринита (ДВ; 53,0-54,2 зап.%; табела 6.1) са високим уделом колодетринита (30,8-31,6 зап.%;) и витродетринита (21,4-23,4 зап.%;), нижим уделом теловитринита (ТВ; 2,1-5,4 зап.%), нижим уделом липтинита (3,5-7,2 зап.%), јако ниским учешћем инертинита (0,5-1,3 зап.%) и јако високим уделом минералних материја (30,8-38,7 зап.%). Вредности GI (D) су високе и варирају од 43,5 до 123,0, док су вредности TPI (D) јако ниске (0,05 - 0,1; слика 6.52a) и указују на ритску мочвару са ограниченим приливом воде ( $V > I$  и  $DV > TV$ ; Diessel, 1982, 1986) и то зону нешто вишег нивоа воденог стуба (зоне отворених водених површина и зељасте вегетације) коју карактеришу влажа средина седиментације са ограниченим присуством кисеоника. Вредности VI (C) (табела 6.1; слика 6.53b) за I слој лежишта Прогорелица износе 0,1 и 0,2, а за GWI (C) 11,8 и 34,1 и имплицирају реотрофне услове седиментације, односно плављену мочвару за коју је карактеристична такође зељаста вегетација. Изузетно висок садржај пепела (40,18-48,92 %; табела 6.18) указује на виши ниво воденог стуба, и потврђује висок садржај минералних материја, док однос  $C_{org}/N^{db}$  (45,75-47,94) указује на копнено порекло ОС угља (Meyers, Ishiwatari, 1993).

Депонување ОС I угљеног слоја лежишта Прогорелица одвијало се у семиаридним и семиаридним до семивлажним климатским условима ( $C$ -value < 0,8; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; слика 6.56). Вредности Sr/Cu (Deng et al., 2019) указују на влажну климу, што треба узети са резервом. Односи сензитивних палеоредокс елемената (Ni/Co,  $V/(V+Ni)$ ; Deng et al., 2019), указују на аноксичну средину седиментације тј. средина у којој се таложе седименти без присуства слободног кисеоника ( $O_2$ ). Однос  $V/Cr$  упућује на оксичну средину док однос пристана и фитана (Pr/Ph) упућује на оксичну средину у горњем делу слоја, и на аноксичну средину у доњем делу слоја. Односи  $Ca/(Ca+Fe)$  (Hu et al., 2012; Khan et al., 2023) и Sr/Ba (Dai et al., 2020) указују на бракичну средину седиментације, док однос  $S^{db}/C_{org}$  (0,08; Прилог 2, табела П2.3) указује на слатководну средину седиментације ОС угљева. Геохемијске карактеристике пепела угља I слоја лежишта Прогорелица указују на карбонатно-силикатни и силикатни тип пепела са тенденцијом средње киселости (Vassilev, Vassileva, 2009; Vassilev et al., 2009; слика 6.57). Ови типови пепела одликује се високим садржајем  $SiO_2$ , (67,77-73,34%; табела 6.16) и  $Al_2O_3$  (5,40-13,90%), као и променљивим садржајем  $CaO$  (5,48-8,74%) и  $SO_3$  (4,47-7,96) што је последица високог садржаја кварца и минерала глина (каолинит и монтморијонит, ређе илит; табела 6.15). Поред ових минерала присутни су и пирит и калцит, а у ниским концентрацијама сомолнокит, хематит/гетит, барит, гипс. У јако ниским концентрацијама присутни су магнетит, сулфиди, сидерит, фелдспати, кварцит, гранати, турмалин, борати, хорнбленда и одломци стена.

У I угљеном слоју преминација дуголанчаних *n*-алкана (0,46; Progorelica 5; табела 6.13) је у подинском делу слоја, док је преминација средњеланчаних присутна у повлатном делу слоја (0,47; Progorelica 3; табела 6.21), однос  $n-C_{17}/n-C_{27}$  (0,04-0,06), вредности CPI<sub>13-33</sub> (1,10-1,14), OEP1 (0,89-1,00), LHCP1 (0,22-0,23),  $P_{aq}$  (0,47-0,53) и TAR (6,45-7,12), као и однос Pr/Ph (0,76-2,73) указују на мешовито порекло са мањим или већим учешћем копнених или акватичних биљака током формирања тресета у ритској мочвари. Ова мочвара одликовала се средњим до високим нивоом воденог стуба и

делимичним присуства, а касније одсуством кисеоника тј, делично оксичним до аноксичним условима седиментације. Више присуство дитерпана у подинским деловима слоја констатовано је у алифатичној фракцији овог слоја (Di/(Di+Tri) zasiћена; табела 6.22), док су у ароматичној фракцији више заступљени тритерпани (Di/(Di+Tri) ароматична; табела 6.22), што указује на веће учешће ангиосперми у прекурсорској биомаси тресета нижег дела слоја. Присуство моноароматичног пентаметилдодекахидрохризена и 24,25,26-триснорлупа-1,3,5(10),7,9-пентаена, који је детектован у веома ниској концентрацији, указује на нижу зрелост органске супстанце ангиосперми и то деградованих тритерпана структурне класе лупана. У повлатном делу дитерпани су више заступљени у ароматичној фракцији, док је алифатична доминантно изграђена од тритерпана. Састав и обилност обе фракције указују на мешовито порекло, преминацију ангиосперми, са већом или мањом заступљеношћу гимносперми у формирању тресета. Обилност и расподела хопана са преминацијом C<sub>29</sub>17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)-норхопана, као и однос Стеран/Хопан у повлатном делу слоја указују на микробиолошки прерађену ОС (Jiamao et al., 1990; Стојановић, 2017). Садржај укупног сумпора без влаге (1,09-1,75%; табела 6.18), као и однос C<sub>org</sub>/S (>12%) указују са слатководну средину седиментације (Bernier, 1984).

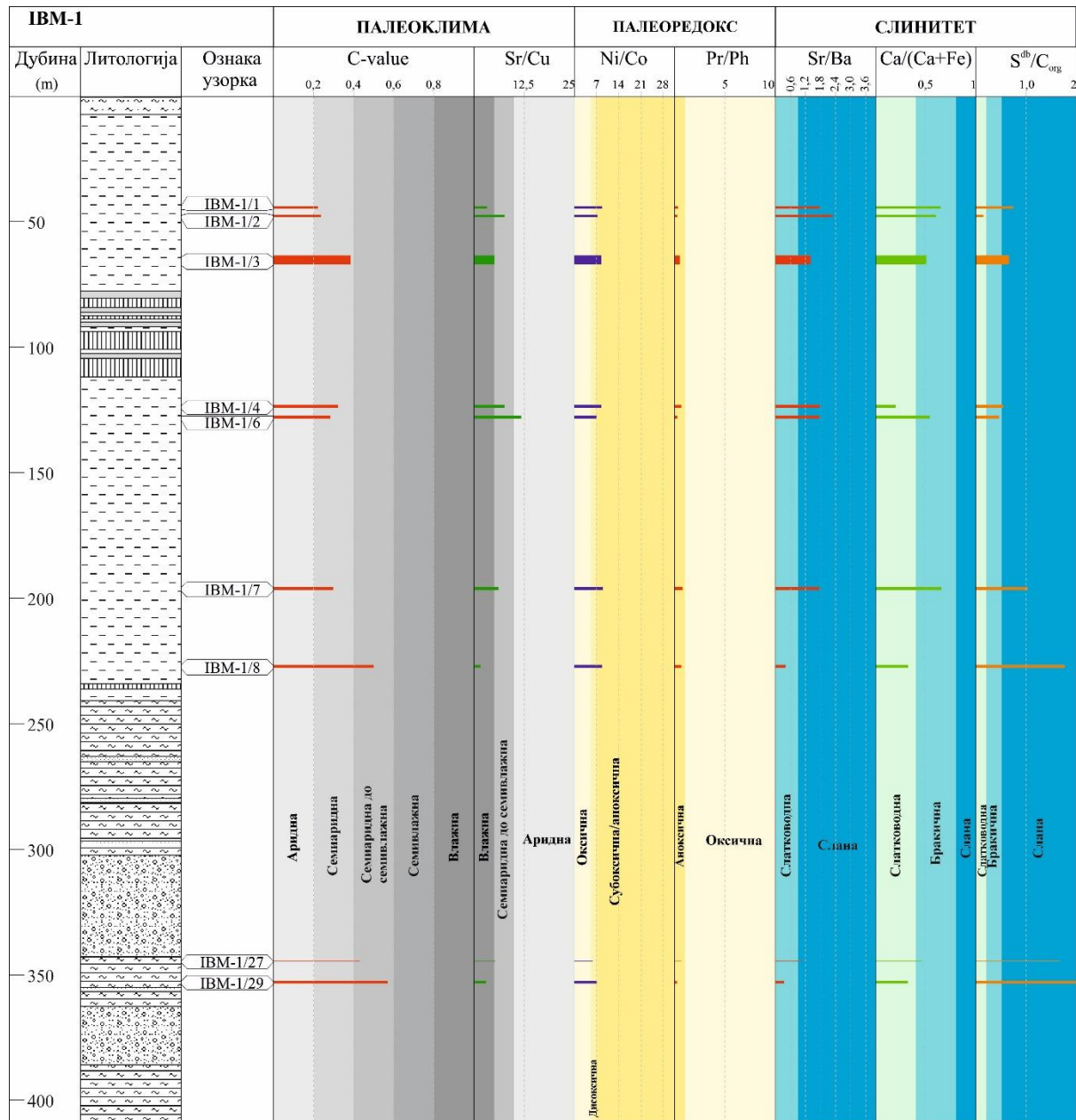
#### 6.5.4. Пискања

Детаљна проучавања седиментата и минерализације бора у лежишту Пискања (Andrić-Tomašević et al., 2025) показала су да њихова еволуција иде од алувијалне средине седиментације до делтних лепеза и доминантно језерске средине у којој су издвојене две главне фазе (отворено и затворено стратификовано језеро). Најнижи узорковани интервали у бушотини IBM-1 (IBM-1/29 и IBM-1/27) припадају алувијално-језерском и маргинално-језерском циклусу (Андрић, 2012). Ову групу карактерише доминантно кластична сукцесија, са мешовитом органском супстанцом, теригено-алгалног порекла и ниским до средњим садржајем C<sub>org</sub> (0,31-0,98 %; табела 6.18). Минерални састав узорака овог пакета са високим учешћем кварца и минерала глина (хлорита, илита, смектита; табела 6.15), као и високим садржајима (SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; слика 6.29), потврђују седиментолошка испитивања. Висок садржај витринита (20,5 зап.%; и то детровитринита; табела 6.5), и инертинита (11,8 зап.%) и то фузинта, као и садржаји споринита и липтодетринита у узорку IBM-1/29 указују на депоновање хетерогеног материјала терестрично-алгалног порекла на почетку сукцесије. Након тога долази до благе промене у седиментацији и депоновања нешто више алгалног материјала (11,7 зап.% споринита и 8,1 зап.% ламалгинита у узорку IBM-1/27) у плитководним маргинално-језерским условима (Андрић, 2012). Преминација дуголанчаних *n*-алкана (0,50-0,54; табела 6.21), однос *n*-C<sub>17</sub>/*n*-C<sub>27</sub> (0,37-0,42), вредности CPI<sub>13-33</sub> (1,61-1,62), OEP1 (0,99-1,11), LHCP1 (0,21-0,51), P<sub>aq</sub> (0,34-0,36) и TAR (4,01-7,54), као и низак однос Pr/Ph (0,22-0,70) указују на мешовиту копнено-алгалну-бактеријску ОС са уделом флотантних биљака (Ficken et al., 2000; Bush, McInerney, 2013; Nott et al., 2000; Cranwell et al., 1987; Otto et al., 1995). Присуство 18 $\alpha$ (H)-олеанана и де-А-лупана у нешто вишим концентрацијам у односу на дитерпане и сесквитерпане у алифатичној фракцији битумена шејлова, као и њихови ароматични деривати указују на више присуство ангиосперми у односу на гимносперме у копненој прекурсорској биомаси ОС. Однос Стеран/Хопан (1,69-4,64; табела 6.24) указује на више присуство алги у биомаси нарочито у узорку IBM-1/27, које је потврђено преовлађивањем C<sub>28</sub>  $\alpha\alpha\alpha$ (R) стерана (54,41%; табела 6.24) и микропетрографским саставом (8,1 зап.% ламалгинита; табела 6.5). Обилност и дистрибуција хопана указује на нешто виши допринос бактерија у прекурсорској биомаси нарочито код узорка IBM-1/27. Висок удео каротеноида (слика 6.34) у поменутом узорку уз присуство  $\beta$ -каротана,  $\gamma$ -каротана и ликопана (слика 6.37)

указују на специфичне депозиционе услове. Присуство необично високих концентрација  $\beta$ -каротана указује на изразито редукционе услове који укључују стратификацију у погледу салинитета (Peters et al., 2005a). Такође, то може бити повезано са цветањем љубичастих халофилних бактерија у седиментима испод нивоа језера (Jiang Zhusheng, Fowler, 1986), као и доминацију једне или присуство неколико врста халофилних бактерија депонованих у језерској средини у условима аридне климе.  $\gamma$ -Каротан се често јавља са  $\beta$ -каротаном, а њихов садржај може да расте са термичком зрелашћу и опада са биоразградњом, али зависи и од извора органске супстанце (Peters et al., 2005a) и салинитета (Ben-Amotz et al., 1989; Borowitzka et al., 1990). Ликопан, као и  $\beta$ -каротан би се могли ослободити из сумпорних комплекса. Ликопан, као и  $\beta$ -каротан, потиче од високо незасићеног прекурсора-ликопена и указују на језерске аноксичне услове. Појава  $C_{16}$  и  $C_{19}$  арил изопреноида (1-алкил,2,3,6-триметилбензена) у ниским концентрацијама у ароматичној фракцији битумена узорка IBM-1/27, индицира да су настали из каротеноида у оквиру специфичних фотосинтетичких зелених сумпорних бактерија (*Chlorobiaceae*; Summons and Powell, 1987), којима је за раст потребна светлост и  $H_2S$  (вода богата сулфатима), тј. фотичну зону аноксије. Не може се искључити ни присуство осталих халофилних бактерија као извора  $\beta$ -каротана. Осим поменутог присуство  $\gamma$ -каротана може да буде последица локалног хидротермалног утицаја, што се поклапа и са вишом рефлексijом витринита ( $0,76 \pm 0,08$ ; Андрић, 2012).

Фаза отвореног језера карактерише се сменом алувијалних седиментних пакета и језерских средина са четири пораста нивоа језера (Andrić-Tomašević et al., 2025). У најнижем делу прва два циклуса издизања језера обележена су сменом алувијалних и литоралних до сублиторалних језерских средина (маргинални језерски глинци и пешчари и литорални до сублиторални уљни шејлови) које су удаљене од кластичног прилива. У профундалном делу доминирају глинци са пешчарима и карбонати са таласастом ламинацијом. Након тога следи релативни пад нивоа језера обележен сменом алувијалних и делтних средина, што имплицира повећање степена седиментног приноса у односу на степен акомодационих промена. Делтни седименти настали су у периодима високих количина падавина. Утицај тектонике изражен кроз активност раседа на маргинама басена (Andrić-Tomašević et al., 2025) не може се искључити. Овај пакет шејлова карактерише кластично-теригена сукцесија, са мешовитом органском супстанцом, копнено-алгалног порекла (табела 6.5; узорци IBM-1/4 до IBM-1/8) и средњим садржајем  $C_{org}$  (0,90-1,83 %; табела 6.18). Бимодална расподела *n*-алкана са преминацијом дуголанчаних *n*-алкана (0,45-0,73; табела 6.21; слика 6.40) над средњеланчаним (0,22-0,41) и кратколанчаним (0,05-0,26) хомолозима такође указује на мешовито порекло ОС. Вредности поменутих параметара, као и ЛНСРП, ТАР и  $P_{aq}$  указују на знатно виши удео копнене ОС у узорку IBM-1/6. Висок удео гимносперми у биомаси шејлова констатован је у узорцима IBM-1/6 и IBM-1/7 (табела 6.22), док је у остала два узорка (IBM-1/4 и IBM-1/8) виши удео ангиосперми. Однос Стеран/Хопан (0,76-1,88; табела 6.24) указује на нешто више присуство распаднутог алгалног материјала у биомаси два узорка (IBM-1/4 и IBM-1/8) које је потврђено преовлађивањем  $C_{28}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$  стерана (44,08%; IBM-1/8; табела 6.24). Обилност и расподела хопана (табела 6.23; слика 6.41), као и  $\beta$ -каротана указује на присуство неколико врста халофилних бактерија у прекурсорској биомаси. Присуство  $\gamma$ -каротана и ликопана само у узорку IBM-1/7, поред  $\beta$ -каротана (слика 6.40) указују на фотичну зону аноксије, као и присуство зелених сумпорних бактерија (*Chlorobiaceae*; Summons, Powell, 1987). Минерални састав узорака овог пакета указује на високо учешће кварца и минерала глина (хлорита, илита, смектита; табела 6.15), са варијабилним уделом доломита, што је потврђено високим садржајима  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , као и варијабилним  $CaO$  (слика 6.29).

Депоноване ОС отвореног језера према резултатима петрографских, минералošких и геохемијских испитивања, вршено је у семиаридној до семивлажној средини (C-value < 0,6; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; слика 6.58) у аноксичним (Ni/Cr >7 и Pr/Ph <1; Deng et al., 2019; Didyk et al., 1978; Waples, 1985) сланим (Sr/Ba >0,5 и S<sup>db</sup>/C<sub>org</sub> >0,5; Wei, Algeo, 2020; Remírez, Algeo, 2020; Wei, Algeo, 2020) условима.



Слика 6.58. Реконструкција палеоклиме, палеоредокс и салинитета у којој је депонована ОС шејлова лежишта Пискача (према Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; Deng et al., 2019; Dai et al., 2020; Hu et al., 2012; Khan et al., 2023)

Фаза затвореног стратификованог језера обележена је повећањем учесталости карбоната унутар профундалног дела језера што је праћено ширењем језера током претходне фазе (Andrić-Tomašević et al., 2025). Ово је обележено смењивањем делтних депозиционих средина (фронт делте и проделта), гравитационих мешаних карбоната, литоралних до сублиторалних језерских (микробиолити и уљни шејлови) и

профундалних средина (силицикластични турбидити и гравитациони мешовити карбонати). Пакети у којима доминирају седименти делти указују на висок принос седимената, вероватно одражавајући периоде високих количина падавина и/или тектонске активности. Делтни систем дистално прелази у профундалне глинце богате органском супстанцом интеркалиране са турбидитним токовима (профундални језерски силицикластични турбидити; Andrić-Tomašević et al., 2025). Очување органске супстанце подразумева аноксичне услове на дну и таложење испод фотичне зоне аноксије, што имплицира стратификацију језера (Graf et al., 2015). Латерално, у литоралним областима без приноса кластичних седимената са копна, и срединама богатим хранљивим материјама и кисеоником уз помоћ микроба долази до формирања строматолита. Фације строматолита таложене су у плитким срединама током прилично кратких влажних периода када је слатка вода доспевала у језеро преко делти, што је случај са језерима Источноафричког рифта (Renaut, Owen, 2023)

Овај пакет шејлова карактерише мешовита органска супстанца (узорци IBM-1/1 до IBM-1/3), алгално-копненог порекла са доминацијом алгинита (>20 зап.%; табела 6.5) у узорцима IBM-1/1 и IBM-1/3 и средњим до високим садржајем  $C_{org}$  (1,11-2,81 %; табела 6.18). Варијација садржаја дуголанчаних (0,40-0,49; табела 6.21), средњеланчаних (0,40-0,44) и кратколанчаним (0,10-0,16) *n*-алкана такође указује на мешовито порекло ОС. Доминација нижих хомолога алкена са максимумом на  $C_{16}$  констатован је само у узорку IBM-1/1 и указује на доминацију алги. Евидентан је низак удео гимносперми и преминација ангиосперми у биомаси шејлова копненог порекла (табела 6.22). Варијабилан однос Стеран/Хопан (0,28-2,18; табела 6.24), као и удео  $C_{27}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$  стерана (20,76-23,99 %; табела 6.24),  $C_{28}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$  стерана (17,54-35,93 %) и  $C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$  стерана (42,29-58,47 %) је у сагласности са варијабилним петрографским саставом. Резултати петрографског, минералног и геохемијског састава шејлова указују да је ОС највишег пакета депонована у семиаридним климатским условима ( $C$ -value < 0,4; Cao et al., 2012; Fu et al., 2016; слика 6.58) у аноксичним ( $Ni/Cr > 7$  и  $Pr/Ph < 1$ ; Deng et al., 2019; Didyk et al., 1978; Waples, 1985) сланим ( $Sr/Ba > 0,5$  и  $S^{db}/C_{org} > 0,5$ ; Dai et al., 2020; Remírez, Algeo, 2020; Wei, Algeo, 2020) условима. Висок садржај алкена и одсуство дитерпана и  $\beta$ -каротана у алифатичној фракцији, као и присуство моноароматичног  $\beta$ -каротана и обилност и расподела метилнафталена (слика 6.37) у ароматичној фракцији узорка IBM-1/1 индицирају присуство специфичних врста алги богатих алкенима и/или на постдепозициони хидротермални утицај доминантно алгалне органске супстанце стваране у сланој средини. Присуство доломита (табела 6.15) и висок садржај  $CaO$  и  $MgO$  (10,86%; 14,19%; Прилог 2, табела П2.1) потврђују депоновање ОС у сланој језерској средини.

## 7. ЗАКЉУЧАК

Ибарски угљоносни басен је типични интрамонтански језерски басен, настао у тектонској депресији на палеорељефу од дацито-андезита, офиолита, вулканита и пирокластита. Камени угаљ је доњомиоценске старости, што је јединствени случај у Србији за угаљ тог ранга. Пост-седиментациона тектонска активност довела је до формирања засебних лежишта угља Јарандо, Тадење, Прогорелица и Ушће, која имају своје геолошке специфичности.

Предмет рада докторске дисертације била је реконструкција порекла и палеосредине стварања угља и седиментних стена Ибарског басена, применом петрографских, минералолошких и геохемијских метода. Прикупљено је и анализирано 60 узорака од чега 51 узорак угљева из лежишта Јарандо, Тадење и Прогорелица и 9 узорака шејлова из лежишта Пискања. Одабрани узорци репрезентују пет угљених слојева (VI, V, III, II и I) из лежишта Јарандо, Тадење и Прогорелица, као и шејлове повлатних седимената лежишта Пискања. Узорци из лежишта Јарандо и Тадење прикупљени су из подземних експлоатационих просторија, из лежишта Пискања са три отворена профила површинског копа, а из лежишта Пискања анализирани су узорци из бушотине IBM-1.

Испитивани угљеви представљају типичне хумусне угљеве у којима доминира витринит, са променљивим садржајем липтинита, ниским садржајем инертинита и средњим до високим садржајем минералних материја. Најзаступљенији мацерал групе витринита је колодетринит са променљивим садржајима колотелинита и витродетринита. Споринит и липтодетринит су најзаступљенији у групи липтинита, док је садржај ексудатинита, резинита, суберинита и кутинита променљив. Инертодетринит је најчешћи мацерал групе инертинита, док се фунгинит, фузинит, семифузинит, и микринит јављају у веома ниским концентрацијама. Садржај пирита у испитиваним узорцима угља варира од средњег до високог.

Вредности рефлексije витринита потврђују да се органска супстанца (ОС) угљева налази на стадијуму катагенезе, и да према рангу припада каменим угљевима са високим садржајем испарљивих материја. Мале разлике у рефлексiji витринита између слојева и лежишта, указују на различит степен сазревања угља, што је вероватно последица геолошког времена депоновања и састава ОС.

Најзаступљенији минерали у угљевима су кварц, минерали глина (каолинит, смектит, илит) и пирит. Веће присуство сулфатних минерала (сомолнокит/кизерит) утврђено је у лежиштима Тадење и Прогорелица, карбоната у Тадењу, а оксида/хидроксида гвожђа у лежишту Прогорелица. У ниским концентрацијама присутни су гипс, барит, рутил/анатас, магнетит, К-фелдспат, плагиокласи и минерали бора. Силикатни тип пепела угља са високим садржајем  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{TiO}_2$  карактеристичан је за угаљ лежишта Јарандо, делом V слој лежишта Тадење и II слој лежишта Прогорелица што је у сагласности са минералним саставом. Присуство сулфатних и карбонатних минерала калцијума, магнезијума и гвожђа, заједно са кварцом и минералима глина потврђује мешовити гвожђевиито-карбонатно-силикатни, гвожђевиито-силикатни и карбонатно-силикатни тип пепела угља лежишта Тадење. Овакав минерални и геохемијски састав указује на специфичне услове депоновања и дијагенетских промена ОС угљева V и III слоја лежишта Тадење. Високе вредности арсена (As) детектоване су у III слоја лежишта Тадење, највише 1170,3 ppm у подинском делу V слоја. Више вредности никла (Ni) и хрома (Cr) такође су детектоване у оба слоја, а највише 1025,6 ppm (Ni) и 391,8 ppm (Cr) у подинском делу III слоја. Обзиром да су минерали бора индицирани седиментолошким анализама, даља истраживања биће

усмерена на њихову детаљну минералошку и геохемијску карактеризацију, као и разматрање њихове генезе и услова формирања.

Кварц и минерали глина (илит, смектит, хлорит) су најзаступљенији минерали у шејловима, уз променљив садржај доломита и плагиокласа. Пирит је најчешћи сулфидни минерал, али у нижим садржајима у односу на угаљ. Мусковит, биотит и зеолити су ретки. Борни минерали одговарају хаулиту, колеманиту, јарандолиту и улекситу. Минерални и геохемијски састав су у сагласности и указују на промене током депоновања органске супстанце, локалне климатске услове, и евентуалне постдепозиционе хидротермалне утицаје у Ибарском басену.

Већина угљева има висок садржај органског угљеника, осим угља из Повлатног (I) слоја и делом Главног (II) слоја лежишта Прогорелица (<30%). Укупан садржај сумпора у угљу је висок. Највиша вредност (8,85 %) констатована је у III угљеном слоју лежишта Тадење, у складу са мацералним и минералним саставом. Садржај органског угљеника у шејловима варира од ниског до високог (0,31-2,81 %), а укупног сумпора је углавном низак (0,43-1,64 %).

Резултати Rock – Eval пиролизе испитиваних узорака угљева и шејлова показује да ОС већине узорака припада керогену типа III и II<sub>2</sub>, и потврђује зрелост ОС осим за два узорка из I слоја лежишта Прогорелица. Вредности водоничног индекса (HI), квалитативног индекса (QI) и температуре максималног генерисања угљоводоника ( $T_{max}$ ) указују на прагове генерисања и експулзије течних угљоводоника за већину узорака. Присуство ексудатинита у угљевима из лежишта Јарандо, Тадење и делом Прогорелице, као и појава течних угљоводоника у травертинима у лежишту Пискања потврђују резултате Rock – Eval пиролизе.

У засићеној фракцији битумена угљева присути су *n*-алкани, хопаиноиди, изопреноиди и стероиди. Дитерпеноиди, сесквитерпеноиди, тритерпеноиди са нехопаиноидним скелетом и њихови деградовани продукти идентификовани су у веома ниским концентрацијама. Засићене фракције шејлова се карактеришу високим садржајем *n*-алкана, стероида, хопаиноида, изопреноида и каротеноида. Само један најплићи узорак, има висок садржај *n*-алкена. Висок садржај стероида запажен је у већем броју узорака, док је јако високо учешће хопаиноида присутно само у једном узорку. Дитерпеноиди и тритерпеноиди са нехопаиноидним скелетом су идентификовани у скоро свим узорцима у малим количинама, док су сесквитерпеноиди и деградовани тритерпеноиди са нехопаиноидним скелетом идентификовани у неколико узорака у јако ниским концентрацијама.

Ароматичну фракцију битумена угљева карактерише присуство метилованих нафталена, фенантрена, дибензотиофена, дибензофурана, флуорена, бифенила, флуорантена и пирена. Ароматични деривати стерана, дитерпана и тритерпеноида са нехопаиноидним скелетом, присутни су у ниским концентрацијама, осим у једном узорку из I слоја лежишта Прогорелице где је њихов садржај виши. Обилност ароматичних сесквитерпеноида, бензохопана и *n*-алкилбензена је врло мала у свим узорцима. Главни састојци ароматичне фракције битумена шејлова су стерани (моноароматични и триароматични стерани), метиловани нафталени, фенантрени, дибензотиофени и *n*-алкилбензени. Ароматични сесквитерпеноиди, дитерпеноиди, тритерпеноиди са нехопаиноидним скелетом и бензохопани идентификовани су у ниским концентрацијама.

Петрографски индекси, расподела и обилност *n*-алкана, стероида, хопаиноида, сесквитерпана, дитерпана, неохопаиноидних тритерпана и деградованих неохопаиноидних тритерпана, као и осталих класа једињења у засићеној и ароматичној фракцији угљева указује на преминацију виших копнених биљака, са одређеним уделом зељасте вегетације, акватичних биљака, и микроорганизама у прекурсорској ОС тресета.

Органска супстанца виших копнених биљака је мешовитог порекла са варијабилним уделом гимносперми (фамилије *Podocarpaceae*, *Araucariaceae*) и ангиосперми. Депоновање ОС одиграло се највећим делом у влажним до семивлажним, подређено семиаридним до семивлажним климатским условима, у слатководној силицикластичној средини, осим у Тадењу, где је повремено долазило до промена рН воде од неутралне до благо алкалне. Појава карбоната и секундарних сулфата, као и гвожђевито-силицикластични и гвожђевито-карбонатно-силицикластични тип пепела угља, потврђује ову интерпретацију. Ниво воденог стуба у мочвари је варирао од дубљих делова са ограниченим присуством кисеоника, (зона отворених водених површина), преко делова са нижим и ниским нивоом воденог стуба (зона зељасте вегетације), односно од редукционих до субоксичних и подређено оксичних услова.

Органска супстанца шејлова лежишта Пискања је терестрично-алгално-бактеријског порекла и депонована је у редукционој језерској средини променљивог салинитета, од ниског до изразито високог, што се поклапа са фазама отвореног и затвореног стратификованог језера. Већа заступљеност ангиосперми у односу на гимносперме карактерише копнену прекурсорску биомасу ОС шејлова. Присуство  $\beta$ -каротана,  $\gamma$ -каротана и ликопана, као и 2,3,6-триметил-арилизопреноида у појединим нивоима индицира слану средину седиментације на граници оксичних/аноксичних услова (фотична зона аноксије), где зелене и љубичасте сумпорне бактерије заузимају гранични слој. Осим поменутих, не може се искључити присуство других бактерија (цијанобактерија, *Chlorobiaceae*; зелених несумпорних бактерија) и зелених алги (*Botryococcus*) које су карактеристичне за стратификоване, аноксичне, слане и хиперслане језерске средине. Стварање  $\gamma$ -каротана може бити последица и локалних хидротермалних утицаја. Клима је била семивлажна до семиаридна што је свакако утицало на стварање стратификованог сланог језера у појединим временским периодима.

## 8. ЛИТЕРАТУРА

- Adegoke, A.K., Abdulalah, W.H., Hakimi, M.H., Yandoka, B.M.S., Mustapha, K.A., Aturamu, A.O., 2014. Trace elements geochemistry of kerogen in Upper Cretaceous sediments, Chad (Bornu) Basin, northeastern Nigeria: origin and paleo-redox conditions. *Journal of African Earth Science* 100, 675-683.
- Aizenshtat, Z., 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 559-567.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Woodhouse, G.W., 1981. Geochemical correlation of Windalia oils and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow sub basin, Western Australia. - *AAPG Bulletin* 65, 235-250.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N., Chirila, T.V., 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 385-395.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Singh, R.K., Sosrowidjojo, I.B., 1994. The effect of maturity on the relative abundances of cadalene and isocadalene in sediments from the Gippsland Basin, Australia. *Organic Geochemistry* 21, 115-120.
- Alexander, R., Kralert, P.G., Kagi, R.I., 1992. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of esters in sediments. *Organic Geochemistry* 19, 133-140.
- Alexander, G., Hazai I., Grimalt, J., Albaiges, J., 1987. Occurrence and transformation of phyllocladane in brown coals from Nograd Basin, Hungary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2065-2073.
- Alexander, R., Cumbers, K.M., Kagi, R.I., 1986. Alkylbiphenyls in ancient sediments and petroleum. *Organic Geochemistry* 10, 841-845.
- Alias, F.L., Abdullah, W.H., Hakimi, M.H., Azhar, M.H., Kugler, R.L., 2012. Organic geochemical characteristics and depositional environment of the Tertiary Tanjong Formation coals in the Pinangah area, onshore Sabah, Malaysia. *International Journal of Coal Geology* 104, 9-21.
- Alibo, D., Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: particie association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 363-372.
- Allen J.E., Fornery F.W., Markovetz A.J., 1971. Microbial degradation of n-alkanes. *Lipids* 6, 448-452.
- Amijaya, H., Littke, R., 2005. Microfacies and depositional environment of Tertiary Tanjung Enim low rank coal, South Sumatra basin, Indonesia. *International Journal of Coal Geology* 61, 197-221.
- Anders, D.E., Robinson, W.E., 1971. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 661-678.
- Андрећ, Н., 2012. Цикличност језерских седиментних стена на подручју лежишта бората Пискања (Јарандолски басен). Мастер рад. Универзитет у Београду – Рударско-геолошки факултет, Београд, 60 стр.
- Andrić, N., Fügenschuh, B., Životić, D., Cvetković, V., 2015. The thermal history of the Miocene Ibar Basin (Southern Serbia): new constraints from fission track and vitrinite reflectance data. *Geologica Carpathica* 66, 37-50.
- Andrić-Tomašević, N., Simić, V., Životić D., Nikolić, N., Pavlović, A., Kluge T., Beranoaguirre, A., Bechtel, A., 2024. Tectonically induced travertine deposition in the Middle Miocene Levač intramountain basin (Central Serbia). *Sedimentology* 71 (4), 1214-1244.
- Andrić-Tomašević, N., Walter, B.F., Simić, V., Raza, M., Životić D., Novković, Ž., Kolb J., Gerdes A., Beranoaguirre A., 2025. Contributions of arid climate and hydrothermal fluid

- flow on sedimentation in saline-alkaline lakes: Insight from the Ibar intramontane basin (Southern Serbia). *The Depositional Record* 11 (4), 1029–1062. <https://doi.org/10.1002/dep2.70017>.
- Apostolova, D., Bechtel, A., Markova, K., Kostova, I., 2017. Biomarkers composition and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) characteristic of Bulgarian coals with different rank and origin. *Comptes rendus de l'Académie Bulgare des Sciences* 70 (2), 243–252.
- Arbuzov, S.I., Volostnov, A.V., Rikhvanov, L.P., Mezhibor, A.M., Ilenok, S.S., 2011. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia). *International Journal of Coal Geology* 86, 318–328.
- ASTM D6357-21a, 2021. Determination of Trace Elements in Coal, Coke and Combustion Residues from Coal Utilization Processes Using ICP-AES, ICP-MS and GFAAS. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 16 pp.
- ASTM D6349-21, 2021. Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Using ICP-AES. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 12 pp.
- Бабовић, М., 1988: Елаборат о резервама угља у лежишту „Тадење – Прогорелица“. Угљај пројект – Београд;
- Baker, E.A., 1982. Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes. In: Cutler, D.F., Alvin, K.L., Price C.E. (Eds.), *The Plant Cuticle*. Linnean Society Symposium Series, Academic Press, London, 10, pp. 139–165.
- Balan, E., Lazzeri, M., Saitta, A. M., Allard, T., Fuchs, Y., Mauri, F., 2005. First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite, and nacrite. *American Mineralogist*, 90(1): 50–60.
- Balachandran, M., 2014. Role of Infrared Spectroscopy in Coal Analysis - An Investigation. *American Journal of Analytical Chemistry* 5(6): 367–372.
- Bau, M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93, 219–230.
- Bechtel, A., Gruber W., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Püttmann, W., 2001. Organic geochemical and stable carbon isotopic investigation of coals formed in low-lying and raised mires within the Eastern Alps (Austria). *Organic Geochemistry* 32, 1289–1310.
- Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2003. Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes. *International Journal of Coal Geology* 53, 153– 180.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2002. Parameters determining the carbon isotopic composition of coal and fossil wood in the Early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria). *Organic Geochemistry*. 33, 1001–1024.
- Bennett B., Abbott G., 1999. A natural pyrolysis experiment – hopanes from hopanoic acids. *Organic Geochemistry* 30, 1509–1516.
- Bechtel, A., Markic, M., Sachsenhofer, R.F., Jelen, B., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2004. Paleoenvironment of the upper Oligocene Trbovlje coal seam (Slovenia). *International Journal of Coal Geology* 57, 23–48.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Zdravkov, A., Kostova, I., Gratzer, R., 2005. Influence of flora assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Burgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria). *Organic Geochemistry* 36, 1498–1522.

- Bechtel, A., Reischenbacher, D., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Lücke, A., 2007. Paleogeography and paleoecology of the upper Miocene Zillingdorf lignite (Austria). *International Journal of Coal Geology* 69, 119-143.
- Ben-Amotz, A., Shaish, A., Avron, M., 1989. Mode of Action of the Massively Accumulated  $\beta$ -Carotene of *Dunaliella bardawil* in Protecting the Alga against damage by Excess Irradiation. *Plant Physiol.* 91, 1040–1043. <https://doi.org/10.1104/pp.91.3.1040>.
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1984. C/S methods for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* 12, 365-368.
- Behymer, T.D., Hites, R.A., 1984. Similarity of some organic compounds in spark ignition and diesel engine particulate extracts. *Environmental Science & Technology* 18, 203-206.
- Behrooz, L., Naafs, B.D.A., Dickson, A.J., Love, G.D., Batenburg, S.J., Pancost, R.D., 2018. Astronomically driven variations in depositional environments in the South Atlantic during the early cretaceous. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33, 894–912. <https://doi.org/10.1029/2018PA003338>.
- Bianchi, G., 1995. Plant waxes. In: Hamilton R.J. (Ed.), *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions*. The Oily Press, Dundee, Scotland, pp. 175-222.
- Bordoloi, M., Shukla, V.S., Nath, S.C., Sharma, R.P., 1989. Naturally occurring cadinenes. *Phytochemistry* 28, 2007–2037.
- Borowitzka, M.A., Borowitzka, L.J., Kessly, D., 1990. Effects of salinity increase on carotenoid accumulation in the green alga *Dunaliella salina*. *Journal of Applied Phycology* 2, 111–119. <https://doi.org/10.1007/BF00023372>.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352-359.
- Böcker, J., Littke, R., Hartkopf-Fröder, C. Jasper, K., Schwarzbauer, J., 2013. Organic geochemistry of Duckmantian (Pennsylvanian) coals from the Ruhr Basin, western Germany. *International Journal of Coal Geology* 107, 112-126.
- Bouska, V., 1981. *Geochemistry of Coal*. Elsevier, Amsterdam, 284 pp.
- Boyd, R.J., 2002. The participating behaviour of boron from tourmaline during ashing of coal. *International Journal of Coal Geology* 53, 43-54.
- Bohor, B.F., Gluskoter, H.J., 1973. Boron in illite as an indicator of paleosalinity of Illinois coals. *Journal of Sedimentary Research* 43, 945-956.
- Brassell, S.C., Wardroper, A.M.K., Thomson, I.D., Maxwell, J.R., Eglinton, G., 1981. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature* 290, 693–696. <https://doi.org/10.1038/290693a0>.
- Brassell, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R., 1983. The geochemistry of terpenoids and steroids. *Biochemical Society Transactions* 11, 575–586.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B. 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 781-795.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution on *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Брковић, Т., Малешевић, М., Урошевић, М., Трифуновић, С., Радовановић, З. (1968/1977). Основна геолошка карта СФРЈ 1:10000, Лист Ивањица (К34-17). Савезни геолошки завод, Београд.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature* 222, 257-259.
- Brooks J.J., Love G.D., Summons R.E., Knoll A.H., Logan G.A., Bowden S.A., 2005. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea". *Nature*, 437 (7060) 866–870. [doi:10.1038/nature04068](https://doi.org/10.1038/nature04068)

- Brocks, J.J., Schaeffer, P., 2008. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (5), 1396-1414. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.006>.
- 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.
- Vairavamurthy, A., Mopper, K., 1987. Geochemical formation of organosulphur compounds (thiols) by addition of H<sub>2</sub>S to sedimentary organic matter. *Nature* 329, 623-625.
- van Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R., Kagi, R.I., 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* 30, 1213-1227.
- van Aarssen, B.G.K., Alexander, R., Kagi, R.I., 2000. Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1417–1424.
- van Aarssen, B.G.K., Cox, H.C., Hoogendoorn, P., de Leeuw, J.W. 1990. A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3021–3031
- van Bentum, E.C., Hetzel, A., Brumsack, H.J., Forster, A., Reichart, G.J., Sinninghe Damst'e, J.S., 2009. Reconstruction of water column anoxia in the equatorial Atlantic during the Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event using biomarker and trace metal proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 280, 489–498. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.07.003>.
- van Graas, G., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Haverkamp, J., 1981. Kerogen of Toarcian shales of the Paris Basin. A study of its maturation by flash pyrolysis techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2465-2474.
- van der Flier, E., Fyfe, W.S., 1985. Uranium-thorium systematics of two Canadian coals. *International Journal of Coal Geology* 4, 335-353.
- van der Filer Keller, E., 1993. Rare earth elements in western Canadian coals. *Energy Sources* 15, 623-638.
- van der Heijden, E., Boon, J.J., 1994. A combined pyrolysis mass spectrometric and light microscopic study of peatified Calluna wood isolated from raised bog peat deposits. *Organic Geochemistry* 22, 903-919.
- Васић, Н., 2018. Минералошко-петролошко-седиментолошка својства борних минерала у лежишту Пискања код Баљевца на Ибру II. Студија. Београд, 44 стр.
- Виторовић, Д., Јованчићевић Б., 2005. *Основи органске геохемије*. Хемијски факултет Универзитета у Београду, 249 ст.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol biomarkers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-89.
- Volkman, J.K., Kearney, P., Jeffrey, S.W., 1990. A new source of 4-methyl steroids and 5(H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus Pavlova. *Organic Geochemistry* 15, 489–497.
- Volkman, J.K., Allen, D.I., Stevenson, P.L., Burton, H.R., 1986. Bacterial and algal hydrocarbons from a saline Antarctic lake. Ace Lake. *Organic Geochemistry* 10, 671–681.
- Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Johns, R.B. (Ed.) *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, New York, pp. 1-42.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C<sub>29</sub> sterols, C<sub>22</sub>–C<sub>28</sub> n-alcohols and C<sub>28</sub>–C<sub>32</sub> n-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry* 30, 307–318.

- Вуковић, Н., 2016. Нови приступи у проучавању матурационих промена органске супстанце хумусних угљева. Докторска дисертација. Хемијски факултет Универзитета у Београду, Београд.
- Vuković, N., Životić, D., Mendonça Filho, J.G., Kravić-Stevović, T., Hámor-Vidó, M., Mendonça, J.O., Stojanović, K., 2016. The assessment of maturation changes of humic coal organic matter – insights from closed-system pyrolysis experiments. *International Journal of Coal Geology* 154-155, 213-239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2016.01.007>
- Galarraga, F., Reategui, K., Martinez, A., Martinez, M., Llamas, J.F., Marquez, G., 2008. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of non-mature mediumcrude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 61, 9-14.
- Garrigues, P., De Sury, R., Angelin, M.L., Bellocq, J., Oudin, J.L., Ewald, M., 1988. Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 375-384.
- Gayer, R.A., Rose, M., Dehmer, J., Shao, L.-Y., 1999. Impact of sulphur and trace element geochemistry on the utilization of marine-influenced coal-case study from the South Wales Variscan foreland basin. *International Journal of Coal Geology* 40, 151-174.
- George, S.C., Eadington, P.J., Lisk, M., Quezada, R.A., 1998. Geochemical comparison of oil trapped in fluid inclusions and reservoir oil in Blackback oilfield, Gippsland Basin, Australia. *Petroleum Exploration Society of Australia Journal* 26, 64–81.
- Giger, W., Schaffner, C., 1977. Aliphatic, olefinic and aromatic hydrocarbons in recent sediments of a highly eutrophic lake. In: Campos, R., Goni, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry, 1975*. Pergamon, Oxford, 375–390.
- Goodarzi, F., Grieve, D.A., Labonte, M., 1990. Tonsteins in East Kootenay coalfields, south eastern British Columbia. *Energy Sources* 12, 265-295.
- Goodarzi, F., Swaine, D.J., 1994. The influence of geological factors on the concentration of boron in Australian and Canadian coals. *Chemical Geology* 118, 301-318
- Goodarzi, F., Sanel, H., Stasluk, L.D., Bagheri-Sadeghi, H., Reyes, J., 2006. A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran. *International Journal of Coal Geology* 65, 35-50.
- Goosens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312, 440-442.
- Gould, K.W., Smith, J.W., 1979. The genesis and isotopic composition of carbonates associated with some Permian Australian coals. *Chemical Geology* 24, 137-150.
- Grantham, P.J., Douglas, A.G., 1980. The nature and origin of sesquiterpenoids in some Tertiary fossil resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1801–1810.
- Graham, I.T., Pogson, R.E., Colchester, D.M., Hergt, J., Martin, R., Williams, P.A., 2007. Pink lanthanite – (Nd) from Whitianga Quarry, Coromandel peninsula, New Zealand. *Canadian Mineralogist* 45, 1389-1396.
- Grba, N., Šajnović, A., Stojanović, K., Simić, V., Jovančević, B., Roglić, G., Erić, V., 2014. Preservation of diagenetic products of  $\beta$ -carotene in sedimentary rocks from the Lopare Basin (Bosnia and Herzegovina). *Geochemistry* 74 (1), 107e123. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2013.10.002>.
- Greb, S.F., Eble, C.F., Chesnut, D.R., Phillips, T.L., Hower, J.C., 1999a. An in situ occurrence of coal balls in the Amburgy Coal Bed, Pikeville Formation (Duckmantian), Central Appalachian Basin, USA. *Palaios* 14, 432-450.

- Greb, S.F., Eble, C.F., Hower, J.C., 1999b. Depositional history of the Fire Clay coal bed (Late Duckmantian) Eastern Kentucky, U.S.A. *International Journal of Coal Geology* 40, 255-280.
- Grice, K., Audino, M., Boreham, C.J., Alexander, R., Kagi, R.I., 2001. Distribution of stable isotopic compositions of biomarkers in torbanites from different palaeogeographical locations. *Organic Geochemistry* 32, 1195-1210.
- Grice, K., Schouten, S., Nissenbaum, A., Charrach, J., Sinninghe Damst'e, J.S., 1998. A remarkable paradox: sulfurised freshwater algal (*Botryococcus braunii*) lipids in an ancient hypersaline euxinic ecosystem. *Organic Geochemistry* 28, 195-216. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00127-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00127-7).
- Grice, K., Backhouse, J., Alexander, R., Marshall, N., Logan, G.A., 2005. Correlating terrestrial signatures from biomarker distributions,  $\delta^{13}C$ , and palynology in fluvio-deltaic deposits from NW Australia (Triassic-Jurassic). *Organic Geochemistry* 36, 1347-1358.
- 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.
- Grice, K., Riding, J.B., Foster, C.B., Neher, S., Greenwood, P.F., 2015. Vascular plant biomarker distributions and stable carbon isotopic signatures from the Middle and Upper Jurassic (Callovian-Kimmeridgian) strata of Staffin Bay, Isle of Skye, northwest Scotland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 440, 307-315.
- Gschwend, P.M., Chen, P.H., Hites, R.A., 1983. On the formation of perylene in recent sediments: kinetic models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2115-2119.
- Dai, S., Ren, D., Tang, Y., Shao, L., Li, S., 2002. Distribution, isotopic variation and origin of sulfur in coals in the Wuda coalfield, Inner Mongolia, China. *International Journal of Coal Geology* 51, 237-250.
- Dai, S., Ren, D., Chou, C.-L., Li, S., Jiang, Y., 2006a. Mineralogy and geochemistry of the No.6 coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology* 66, 253-270.
- Dai, S., Zeng, R., Sun, Y., 2006b. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China. *International Journal of Coal Geology* 66, 217-226.
- Dai, S., Zhou, Y., Ren, D., Wang, X., Li, D., Zhao, L., 2007. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songyao Coalfield, Chongqing, southwestern China. *Sci. China Series D: Earth Sciences* 50, 678-688.
- Dai, S., Ren, D., Zhou, Y., Chou, C.-L., Wang, X., Zhao, L., Zhu, X., 2008. Mineralogy and geochemistry of a super-high-organic-sulfur coal, Yanshan coalfield, Yunnan, China: evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation. *Chemical Geology* 255, 182-194.
- Dai, S., Zhang, W., Ward, C., Seredin, V.V., Hower, J.C., Li, X., Song, W., Wang, X., Kang, H., Zheng, L., Wang, P., Zhou, D., 2013. Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: Influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids. *International Journal of Coal Geology* 105, 60-84.
- Dai, S., Hower, J.C., Ward, C.R., Guo, W., Song, H., O'Keefe, J.M.K., Xie, P., Hood, M.M., Yan, X., 2015a. Elements and phosphorus minerals in the middle Jurassic inertinite-rich coals of the Mull Coalfield on the Tibetan Plateau. *International Journal of Coal Geology* 144-145, 23-47.
- Dai, S., Li, T., Jiang, Y., Ward, C.R., Hower, J.C., Sun, J., Liu, J., Song, H., Wei, J., Li, Q., Xie, P., Huang, Q., 2015b. Mineralogical and geochemical compositions of the

- Pennsylvanian coal in the Hailiushu Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: implications of sediment-source region and acid hydrothermal solutions. *International Journal of Coal Geology* 137, 92-110.
- Dai, S., Wang, P., Ward, C.R., Tang, Y., Song, X., Jiang, J., Hower, J.C., Li, T., Seredin, V.V., Wagner, N.J., Jiang, Y., Wang, X., Liu, J., 2015e. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: key role of N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> – mixed hydrothermal solutions. *International Journal of Coal Geology* 152, 19-46.
- Dai, S., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Xing, Y., Zhang, W., Song, W., Wang, P., 2015g. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China. *Mineralium Deposita* 50, 159-186.
- Dai, S., Chekryzhov, I.Y., Seredin, V.V., Nechaev, V.P., Graham, I.T., Hower, J.C., Ward, C.R., Ren, D., Wang X., 2016a. Metaliferous coal deposits in East Asia (Primorye of Russia and South China): A review of geodynamic controls and styles of mineralization. *Gondwana Research* 60-82.
- Dai, S., Graham, I.T., Ward, C.R., 2016b. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology* 159, 82-95.
- Dai, S., Ward, C.R., Graham, I.T., French, D., Hower, J.C., Zhao, L., Wang, X., 2017a. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance. *Earth-Science Reviews* 175, 44-74.
- Dai, S., Xie, P., Jia, S., Ward, C.R., Hower, H.C., Yan, X., French, D., 2017b. Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: genetic implications from geochemical and mineralogical data. *Ore Geology Reviews* 80, 1-17.
- Dai, S., Guo, W., Nechaev, V.P., French, D., Ward, C.R., Spiro, B.F., Finkelman, R.B., 2018a. Modes of occurrence and origin of mineral matter in the Paleogene coal (No. 19-2) from the Hunchun Coalfield, Jilin Province, China. *International Journal of Coal Geology* 189, 94-110.
- Dai, S., Ji, D., Ward, C.R., French, D., Hower, J.C., Yan, X., Wei, Q., 2018b. Mississippian anthracites in Guangxi Province, southern China: Petrological, mineralogical, and rare earth element evidence for high-temperature solutions. *International Journal of Coal Geology* 197, 84-114.
- Dai, S., Nechaev, V.P., Chekryzhov, I.Y., Zhao, L., Vysotskiy S.V., Graham, I., Ward, C.R., Ignatiev, A.V., Velivetskaya, T.A., Zhao, L., French, D., Hower, J.C., 2018c. A model for Nb-Zr-REE-Ga enrichment in Lopingian altered alkaline volcanic ashes: Key evidence of H-O isotopes. *Lithos* 302-303, 359-369.
- Dai S, Bechtel A, Eble CF, Flores RM, French D, Graham IT, Hood M, Hower JC, Korasidis VA, Moore TA, Puttmann W, Qi We, Zhao L, O'Keefe JMK., 2020. Recognition of peat depositional environments in coal: a review. *International Journal of Coal Geology* 219, 103383.
- Dai, S., Finkelman, R. B., Hower, J. C., French, D., Graham, I. T., Zhao, L., 2023. *Inorganic Geochemistry of Coal*. Elsevier. ISBN: 978-0-323-95634-5. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02977-1>
- Daniels, E.J., Aronson, J.L., Altaner, S.P., Clauer, N., 1994. Late Permian age of NH<sub>4</sub>- bearing illite in anthracite from eastern Pennsylvania: temporal limits on coalification in the central Appalachians. *Geological Society of America Bulletin*. 106, 760-766
- Demaison, G., Holck, A.J.J., Jones, R.W., Moore, G.T., 1983. Predictive source bed stratigraphy; a guide to regional petroleum occurrence. In: Proceedings of the 11th World Petroleum Congress, Volume 2. John Wiley & Sons: London, pp. 1-13.

- Dembicki, H. Jr., 2017. Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production. Elsevier, ISBN 9780128033500, <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03244-3>.
- Demšar, J., Curk, T., Erjavec, A., Gorup, Č., Hočevar, T., Milutinovič, M., Možina, M., Polajnar, M., Toplak, M., Starič, A., Štajdohar, M., Umek, L., Žagar, L., Žbontar, J., Žitnik, M., Zupan, B., 2013. Orange: Data Mining Toolbox in Python. *Journal of Machine Learning Research* 14(35): 2349-2353.
- Deng, H.W., Qian, K., 1993. Elemental geochemistry. In: Deng, H.W., Qian, K. (Eds.), *Sedimentary Geochemistry and Environmental Analysis*. Science and Technology of Gansu Press, Lanzhou, China, pp. 4-31
- Deng, T., Li, Y., Wang, Z., Yu, Q., Dong, S., Yan, L., Hu, W., Chen, B., 2019. Geochemical characteristics and organic matter enrichment mechanism of black shale in the Upper Triassic Xujiahe Formation in the Sichuan basin: Implications for paleoweathering, provenance and tectonic setting. *Marine and Petroleum Geology* 109, 698–716.
- Dehmer, J., 1995. Petrological and organic geochemical investigation of recent peats with known environments of deposition. *International Journal of Coal Geology* 28, 111-138.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Sellier, N., 1990. Direct relationship between the resistant biopolymer and the tetraterpenic hydrocarbon in the lycopadiene race of *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 29 (7), 2187-2192. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(90\)83035-Y](https://doi.org/10.1016/0031-9422(90)83035-Y).
- Dzou, L.I.P., Noble, R.A., Senftle, J.T., 1995. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Organic Geochemistry* 23, 681–697.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassel, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216–222.
- Diessel, C.F.K., 1986. On the correlation between coal facies and depositional environments. 20th Newcastle Symposium on “Advances in the Study of the Sydney Basin”: Publ., 246, Department of Geology, University of Newcastle, Australia, pp. 19-22.
- Diessel, C.F.K., 1992. Coal-bearing depositional systems. Springer, Berlin, 721 pp., ISBN 3-540-52516-5.
- DiMichele, W.A., Phillips, T.L., 1994. Palaeobotanical and palaeoecological constraints on models of peat formation in the Late Carboniferous of Euramerica. *Palaeogeography, Palaeoclimatology* 106, 39-90.
- Ding, W.J., Hou, D.J., Jiang, L., Jiang, Y.H., Wu, P., 2020. High abundance of carotanes in the brackish-saline lacustrine sediments: a possible cyanobacteria source? *International Journal of Coal Geology* 219, 103373. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103373>.
- Ding, X.J., Gao, C.H., Zha, M., Chen, H., Su, Y., 2017. Depositional environment and factors controlling b-carotane accumulation: a case study from the Jimsar Sag, Junggar Basin, northwestern China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 485, 833e842. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.07.040>.
- Douglas, A.G., Mair, B.J., 1965., Sulfur: role in genesis of petroleum. *Science* 147, 499-501.
- Dummer, A.M., Bonsall, J.C., Cihla, J.B., Lawry, S.M., Johnson, G.C., Peck R.F., 2011. Bacterioopsin-Mediated Regulation of Bacterioruberin Biosynthesis in *Halobacterium salinarum*. *Journal of Bacteriology* 193, 5658-5667. <https://doi.org/10.1128/JB.05376-11>.
- Dun, W., Gujian, L., Ruoyu, S., Xiang, F. (2013) Investigation of Structural Characteristics of Thermally Metamorphosed Coal by FTIR Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Energy & Fuels* 27(10): 5823-5830.
- Dunn, J. G., Gong, W., Shi, D., 1992. A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. *Thermochimica Acta* 208: 293-303.

- Doković, I., 1985. The use of structural analysis in determining the fabric of Paleozoic formation in Drina-Ivanjica Region. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva* 49, 1–11.
- Eble, C.F., Greb, S.F., 2018. Geochemical, petrographic and palynologic characteristics of two late middle Pennsylvanian (Asturian) coal-to-shale sequences in the eastern Interior Basin, USA. *International Journal of Coal Geology* 190, 99-125.
- Elderfield, H., Greaves, M.J. 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214-219.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Eglinton, G., Murphy, M.T.J., 1969. Organic Geochemistry - Methods and Results. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Germany, 828 pp.
- Elswick, E.R., Hower, J.C., Carmo, A.M., Sun, T., Mardon, S.M., 2007. Sulfur and carbon isotope geochemistry of coal and derived coal-combustion by-products: an example from an eastern Kentucky mine and power plant. *Applied Geochemistry* 22, 2065-2077.
- Ensminger, A., van Dorsselaer, A., Spycykerelle, C., Albrecht, P., Ourisson, G., 1973. Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. In Tissot, B., Bienner, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. Editions Technip, Paris, France, pp. 245-260.
- Ерцеговац, М. Д., 2002: Геологија нафте. Универзитет у Београду, Рударско геолошки факултет, Београд, 463 стр. (ИСБН 86-7352-095-9)
- Ercegovac, M., Wolf, M., Hagemann, H.W., Püttmann, W., Petrological and geochemical studies of the coals of the Ibar River basin (Yugoslavia). *International Journal of Coal Geology* 19 (1991), pp. 145-162 (in German)
- Eskenazy, G.M., 1987. Rare earth elements and yttrium in lithotypes of Bulgarian coals. *Organic Geochemistry* 11, 83-89.
- Eskenazy, G.M., Delibaltova, D., Mincheva, E., 1994. Geochemistry of boron in Bulgarian coals. *International Journal of Coal Geology* 25, 93-110
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (Partie III). *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 41, 73–89.
- Espitalié, J., Marquis, F., Sage, L., 1987. Organic geochemistry of the Paris Basin. In J. Brooks & K. W. Glennie (Eds.), *Petroleum Geology of North-West Europe* (pp. 71–86). London: Geological Society/Graham & Trotman.
- Espitalié, J., Bordenave, M.L., 1993. Rock Eval pyrolysis. In: Bordenave, M.L. (Ed.), *Applied Petroleum Geochemistry*. Éditions Technip, Paris, pp. 237-261.
- Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., Mennig, J., Leplat, P., 1977. Source Rock Characterization Method for Petroleum Exploration, the 9th Annual Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, Houston, Texas. pp. 439–444.
- Žáček, V., Frýda, J., 1995. Chemical Composition of the Sulphides Accompanying Coal Measures in the Kladno Coal District, Central Bohemia. *Vestník České geologické ústavy (Bull. Czech Geological Survey)* 70, 81-87.
- Животић, Д., 2008. Петрографске и огранско геохемијске карактеристике мрких угљева из лежишта Источне Србије. Докторска дисертација. Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, 193 стр.
- Животић, Д. (2018). Геологија угљева. Универзитет у Београду – Рударско – геолошки факултет, Београд, 229 стр.
- Zieger, L., Littke R (2019) Bolsovian (Pennsylvanian) tropical peat depositional environments: the example of the Ruhr Basin, Germany. *International Journal of Coal Geology* 211:103209
- Zhang, Z.D., Gu, Y.L., Jin, J., Li, E.T., Yu, S., Pan, C.C., 2022. Assessing source and maturity of oils in the Mahu sag, Junggar Basin: Molecular concentrations, compositions and carbon isotopes. *Marine and Petroleum Geology* 141, 105724. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105724>.

- Zhao, L., Ward, C.R., French, D., Graham, I.T., 2012. Mineralogy of the volcanic-influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology* 113, 94-110.
- Zhao, L., Sun, J., Guo, W., Wang, P., Ji, D., 2016a. Mineralogy of the Pennsylvanian coal seam in the Datanhao mine, Daqinshan Coalfield, Inner Mongolia, China: genetic implications for mineral matter in coal deposited in an intermontane basin. *International Journal of Coal Geology* 167, 201-214
- Zhao, L., Jin, Z., Jin, Z., Geng, Y., Wen, X., Yan, C., 2016b. Applying sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of organic-rich shale deposition in the Sichuan Basin, China. *International Journal of Coal Geology* 163, 52-71
- Zhang, S., Liu, S., Liang, H., Wang, J., Bal, J., Yang, M., Liu, G., Huang, H., Guan, Y., 2018. Paleoenvironmental conditions, organic matter accumulation, and unconventional hydrocarbon potential for the Permian Lucaogou Formation organic-rich rocks in Santanghu, NW China. *International Journal of Coal Geology* 185, 44-60
- Zhao, L., Dai, S., Nechaev, V.P., Nechaeva, E.V., Graham, I.T., French, D., Sun, J., 2019. Enrichment of critical elements (Nb-Ta-Zr-Hf-REE) within coal and host rocks from the Datanhao mine, Daqingshan Coalfield, northern China. *Ore Geology Reviews* 111, 102951.
- Zheng, Q., Shi, S., Liu, Q., Xu, Z., 2017a. Modes of occurrences of major and trace elements in coal from Yangquan Mining District, North China. *Journal of Geochemical Exploration* 175, 36-47.
- Zheng, X., Wang, Z., Wang, L., Xu, Y., Liu, J., 2017b. Mineralogical and geochemical compositions of the lopingian coals and carbonaceous rocks in the Shugentian Coalfield, Yunnan, China: with emphasis of Fe-bearing minerals in a continental-marine transitional environment. *Minerals* 7(9), 170. <https://doi.org/10.3390/min7090170>.
- Ibarra, J. V., Munoz, E., Moliner, R., 1996. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry* 24(6), 725-735.
- Ивковић, М. 2012. Систематизација природно-геолошких услова експлоатације угља у подземним рудницима у Србији, Ресавица 2012, Монографија, СР – каталогизација у публикацији, Народна библиотека Србије, Београд
- Illich, H.A., 1983. Pristane, phytane and lower molecular weight isoprenoid distributions in oils. - *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 67, 385-393.
- Inglis, G. N., Naafs, B.D.A., Zheng, Y., McClymont, E.L., Evershed R.P., Pancost R.D., 2018. Distributions of geohopanoids in peat: Implications for the use of hopanoid-based proxies in natural archives, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 224, 249-261. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.029>.
- ICCP 1963 - International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1963. International Handbook of Coal Petrography, 2nd ed. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.
- ICCP 1971 - International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1971. International Handbook of Coal Petrography, 1st supplement to 2nd ed. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.
- ICCP 1975 - International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1975. International Handbook of Coal Petrography, 2nd Supplement to the 2nd edition. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.
- ICCP 1993 - International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1993. International handbook of coal petrography, 3rd supplement to 2nd edition. University of Newcastle upon Tyne, England.

- Ilić, B., Erić, V., 2009. Završni Elaborat o rezultatima geoloških istraživanja po projektu "Geološka istraživanja bornih mineral Jarandolskog tercijarnog basena" (za period od 01.09.2006. do 21.07.2009. god). GEOEKSPLORER PROJEKT doo, Beograd, 106 str.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, 5, 349–358.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459–471.
- Ishiwatari, R., Fukushima, K., 1979. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1343-1349.
- ISO 1171, 1997. Methods for analysis and testing of coal and coke. Determination of ash content. International Organization for Standardization, Switzerland. 10 pp.
- ISO 11760, 2005. Classification of coals, 1st ed. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 9 pp.
- ISO 7404-2, 2009. Methods for the Petrographic Analysis of Coals - Part 2: Methods of Preparing Coal Samples. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 12 pp.
- ISO 7404-3, 2009. Methods for the Petrographic Analysis of Coals-Part 3: Method of Determining Maceral Group Composition. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 7 pp.
- ISO 7404-5, 2009. Methods for the Petrographic Analysis of Coal-Part 5: Methods of Determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 14 pp.
- Ishiwatari, R., Fukushima, K., 1979. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1343-1349.
- Јанић, М., 2006. Елаборат о резервама каменог угља лежишта Јарандо. ЈП ПЕУ Ресавица, Ресавица, 99 стр.
- Јанић, М., 2006. Елаборат о резервама каменог угља лежишта Јарандо. ЈП ПЕУ Ресавица, Ресавица, 99 стр.
- Jasper, K., Hartkopf-Fröder, C., Flajs, G., Littke, R., 2010. Evolution of Pennsylvanian (late Carboniferous) peat swamps of the Ruhr Basin, Germany: comparison of palynological, coal petrographical and organic geochemical data. *International Journal of Coal Geology* 83 (4), 346–365.
- Јеленковић, Ј., 1975. Ибарски басен. Геологија Србије, VII – Каустобиолити, Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, Београд, 58-64
- Jiampo, 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. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80020-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80020-1).
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 2000. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry* 31, 1545-1559.
- Jiang, Y., Elswick, E.R., Mastalerz, M., 2008. Progression in sulfur isotopic compositions from coal to fly ash: examples from single-source combustion in Indiana. *International Journal of Coal Geology* 73,273-284.
- Јованчићевић, Б., 1998. Практикум органске геохемије са хемијом горива. Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Београд, 49 стр.
- Јовић 2021.: ИНФРАЦРВЕНА СПЕТРОСКОСКОПИЈА, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, Нови Сад, 68 стр.

- Jones, B., Manning, D.A.C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*. 111, 111-129.
- Kalaitzidis, S., Bouzinos, A., Christanis, K., 2000. The lignite-forming palaeoenvironment before and after the volcanic tephra deposition in the lignite deposit of the Ptolemais Basin. *Mineral Wealth* 115, 29–42.
- Kalkreuth, W.D., Marchioni, D.L., Calder, J.H., Lamberson, M.N., Naylor, R.D., Paul, J., 1991. The relationship between coal petrography and depositional environments from selected coal basins in Canada. *International Journal of Coal Geology* 19,21-76.
- Karayigit, A.I., Littke, R., Querol, X., Jones, T., Oskay, R.G., Christanis, K., 2017. The Miocene coal seams in the Soma Basin (W. Turkey): Insights from coal petrography, mineralogy and geochemistry. *International Journal of Coal Geology* 173, 110-128.
- Karr, C., Estep, P.A., Chang, T.C.L., Comberati, J.R., 1967. Identification of distillable paraffins, olefins, aromatic hydrocarbons, and neutral heterocyclics from a low-temperature bituminous coal tar. *Bureau of Mines Bulletin* 637, 1-198.
- Karrer, W., Cherbuliez, E., Eugster, C.H., 1977. Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. Ergänzungsband I, Birkhäuser, Basel, Stuttgart, 1038 pp.
- Katz, B.J., 1983. Limitations of Rock-Eval. pyrolysis for typing organic matter. *Organic Geochemistry* 4, 195-199.
- Ketris, M.P., Yudovich, Ya.E., 2009. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol.* 78, 135-148.
- Killops, S., Killops, V., 2005. Introduction to Organic Geochemistry, 2nd Edition. Blackwell Publishing, Oxford, 393 pp.
- Killops, S.D., Funnell, R.H., Suggate, R.P., Sykes, R., Peters, K.E., Walters, C., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Boudou, J.-P., 1998. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals. *Organic Geochemistry* 29, 1–21.
- Kvenvolden, K.A., Simoneit, B.R.T., 1990. Hydrothermally derived petroleum: examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escanaba Trough, northeast Pacific Ocean. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 223-237.
- Kolcon, I., Sachsenhofer, R.F., 1999. Petrography, palynology and depositional environment of the early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria). *International Journal of Coal Geology* 41, 275-308.
- Kortenski, J., 1992. Carbonate minerals in Bulgarian coals with different degrees of coalification. *International Journal of Coal Geology* 20, 225-242.
- Костић, А., (2015). Лежишта и истраживање нафте и гаса. Рударско – геолошки факултет, уџбеник. Универзитет у Београду – Рударско -геолошки факултет, Београд, 177стр.
- Koukoulas, N., Ward, C.R., Li, Z., 2010. Mineralogy of lignites and associated strata in the Mavropigi field of the Ptolemais Basin, northern Greece. *International Journal of Coal Geology* 81, 182-190.
- Kohl, W., Gloe A., Reichenbach H., 1983. Steroids from the myxobacterium *Nannocystis exendes*. – *Journal of General Microbiology* 129, 1629-1635.
- Kohnen, M.E.L., Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., ten Haven, H.L., Rullkötter J., de Leeuw J.W., 1990. Origin and diagenetic transformations of C<sub>25</sub> and C<sub>30</sub> highly branched isoprenoid sulphur compounds: Further evidence for the formation of organically bound sulphur during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3053-3063.

- Koopmans, M.P., De Leeuw, J.W., Sinninghe Damste, J.S., 1997. Novel cyclised and aromatised diagenetic products of  $\beta$ -carotene in the Green River Shale. *Organic Geochemistry* 26, 451–466.
- Khan, D., Zijun, L., Qiu, L., Kuiyuan, L., Yongqiang, Y., Cong, N., Bin, L., Li, X., Habulashenmu Y., 2023. Mineralogical and geochemical characterization of lacustrine calcareous shale in Dongying Depression, Bohai Bay Basin: Implications for paleosalinity, paleoclimate, and paleoredox conditions. *Geochemistry*, 83(3), 125978
- Lamberson, M. N., Bustin, R. M., & Kalkreuth, W., 1991. Lithotype (maceral) composition and variation as correlated with paleo-wetland environments, Gates Formation, northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology* 18(1–2), 87–124.
- Lang, K.F., Eigen, I., 1967. Im Steinkohlenteer nachgewiesene Verbindungen. *Fortschritte der Chemischen Forschung* 8, 91-170.
- Lane, M. D., 2007. Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals. *American Mineralogist* 92(1): 1-18.
- Lattuati, A., Guezennec, J., Metzger, P., Largeau, C., 1998. Lipids of *Thermococcus hydrothermalis*, an archaea isolated from a deep-sea hydrothermal vent. *Lipids* 33, 319–326. <https://doi.org/10.1007/s11745-998-0211-0>.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Francais du Petrole* 53, 421-437.
- Lewan, M.D., 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel ratios in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2231-2238.
- Lei, J.J, Ren, D.-Y. Tang, Y.-G., Chu, X.L., Zhao, R., 1994. Sulfur accumulation model of superhigh organosulfur coal from Guiding, China. *Chinese Science Bulletin*. 39, 1817-1821.
- Li, M., Wang, T.-G., Simoneit, B.R.T., Shi, S., Zhang, L., Yang, F., 2012. Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts. *Journal of Chromatography A* 1233, 126-136.
- Li, W., Tang, Y., 2014. Sulfur isotopic composition of superhigh-organic-sulfur coals from the Chenxi coalfield, southern China. *International Journal of Coal Geology* 127, 3-13.
- Li J., Zhang Z., 2023. Benzonaphthothiophene: Molecular Indicators for Thermal Maturity. *ACS Earth and Space Chemistry* 7 (2), 427-438. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00309>
- Li, K., Khanna, R., Zhang, J., Barati, M., Liu, Z., Xu, T., Yang, T., Sahajwalla, V., 2015. Comprehensive Investigation of Various Structural Features of Bituminous Coals Using Advanced Analytical Techniques. *Energy & Fuels*, 29(11): 7178-7189.
- Liao, J., Lu, H., Sheng, G., Peng, P.A., Hsu, C.S., 2015. Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in Kukersite shale and their stable carbon isotopic composition. *Energy & Fuels* 29, 3573–3583.
- Lin, R., Patrick Ritz, G., 1993. Studying individual macerals using i.r. microspectrometry, and implications on oil versus gas/condensate proneness and "low-rank" generation. *Organic Geochemistry*, 20(6): 695-706.
- Littke, R., 1987. Petrology and genesis of Upper Carboniferous coal seams from the Ruhr region, West Germany. *International Journal of Coal Geology* 7, 147-184.
- Littke, R., Ten Haven, H.L., 1989. Palaeoecologic trends and petroleum potential of Upper Carboniferous coal seams of western Germany as revealed by their petrographic and organic geochemical characteristics. *International Journal of Coal Geology* 13,529-574.

- Littke, R., Lückge, A., Wilkes, H., 1998. Organic matter in Neogene sediments of the Southern Canary Channel, Canary Island (Sites 955 and 956). In: Weaver, P.P.E., Schminke, H.-U., Firth, J.V., Duffield, W. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 157*. College Station, Texas, USA, pp. 361-372.
- Liu, J., Ward, C.R., Graham, I.T., French, D., Dai, S., Song, X., 2018b. Modes of occurrence of non-mineral inorganic elements in lignites from the Mile Basin, Yunnan Province, China. *Fuel* 222, 146-155.
- Lopes Martins, L., Schulz, H., Severiano Ribeiro, H. J. P., Adolphsson do Nascimento C., Soares de Souza E., Feitosa da Cruz G., 2020. Cadalenes and norcadalenes in organic-rich shales of the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): Tracers for terrestrial input or also indicators of temperature-controlled organic-inorganic interactions? *Organic Geochemistry* 140, 103962 (<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.103962>).
- Лојаница, В., 2012: Елаборат о резервама каменог угља лежишта Тадење. ЈП ПЕУ Ресавица, Биро за пројектовање и развој „Угљепројект“ Београд, 98 стр.
- Лојаница, В., 2013. Елаборат о резервама лежишта угља Јарандо. ЈП ПЕУ Ресавица, Биро за пројектовање и развој „Угљепројект“ Београд, 115 стр.
- Lu, Y., Hautevelle, Y., Michels, R., 2013. Determination of the molecular signature of fossil conifers by experimental palaeochemotaxonomy – Part 1: The Araucariaceae family. *Biogeosciences* 10, 1943–1962.
- Luzinova, Y., Dobbs, G., Lapham, L., Chanton, J., Mizaikoff, B., 2011. Detection of cold seep derived authigenic carbonates with infrared spectroscopy. *Marine Chemistry* 125(1-4): 8-18.
- Ma, L., Zhang, Y., Zhang, Z.H., Zhang, G.L., Wang, S.Z., 2020. The geochemical characteristics of the Fengcheng Formation source rocks from the Halaalate area, Junggar Basin, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 184, 106561. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106561>.
- Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1-10.
- Madejová, J., Gates, W. P., Petit, S., 2017. Chapter 5 - IR Spectra of Clay Minerals. In: W. P. Gates, J. T. Kloprogge, J. Madejová and F. Bergaya (Editors), 8, *Developments in Clay Science*. Elsevier, 107-149.
- Максимовић, Б., 1970. Класификација и категоризација резерви каменог угља у лежишту „Тадење“. Завод за геолошка и геофизичка истраживања - Београд
- Mardon, S.M., Hower, J.C., 2004. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant. *International Journal of Coal Geology* 59, 153-169.
- Marynowski, L., Czechowski, F., Simoneit, B.R.T., 2001. Phenylanthracenes and polyphenyls in Paleozoic source rocks of the Holy Cross Mountains, Poland. *Organic Geochemistry* 32, 69-85.
- Martins, L.L., Schulz, H.-M., Ribeiro, H.J.P.S., Nascimento, C.A. do, Souza, E.S., Cruz, de, da, G.F., 2020. Organic geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil). *Organic Geochemistry* 140, 103958. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.103958>.
- Матовић, В., Гајић, В., Васић, Н., 2019. Методе испитивања седиментних стена. Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, Београд, Србија, 310 стр. ISBN 978-86-7352-341-5.
- Matsumoto, G.I., Akiyama, M., Watanuki, K., Torii, T., 1990. Unusual distribution of long-chain *n*-alkanes and *n*-alkenes in Antarctic soil. *Organic Geochemistry* 15, 403–412.

- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France – I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1709-21.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science* 217, 491-504.
- Mackenzie, A.S., Hoffmann, C.F., Maxwell, J.R., 1981. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1345–1355.
- Mahato, S.B., Sen, S., 1997. Advances in terpenoid research 1990-1994. *Phytochemistry* 44, 1185-236.
- Mello, M.R., Koutsoukos, E.A.M., Santos Neto, E.V., Silva Telles Jr., A.C., 1993. Geochemical and micropaleontological characterization of lacustrine and marine hypersaline environments from Brazilian sedimentary basins. In: Katz, B.J., Pratt, L.M. (Eds.), *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Ok, pp. 17e34.
- Meng, Q.T., Liu, Z.J., Bruch, A.A., Liu, R., Hu, F., 2012. Paleoclimatic evolution during Eocene and its influence on oil shale mineralisation, Fushun basin, China. *Journal of Asian Earth Sciences* 45, 95-105.
- Menges, F., 2022. Spectragryph - optical spectroscopy software, Version 1.2.16.1., <http://www.effemm2.de/spectragryph/>.
- Metzger, P., Largeau, C., 2005. *Botryococcus braunii*: a rich source for hydrocarbons and related ether lipids. *Applied Microbiology Biotechnology* 66, 486–496. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1779-z>.
- Metzger, P., Casadevall, E., 1987. Lycopadiene, a tetraterpenoid hydrocarbon from new strains of the green alga *Botryococcus braunii*. *Tetrahedron Letters* 28, 3931–4.
- Metzger, P., Largeau, C., Casadevall, E., 1991. Lipids and macromolecular lipids of the hydrocarbon-rich microalga *Botryococcus braunii*. Chemical structure and biosynthesis. In: *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe* 57 (W. Herz, eds.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 1–70.
- 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(7), 867–900.
- Митровић, Д., 2018: Реконструкција порекла и палеосрдине стварања угља у лежишту Ковин“ основу петрографских и геохемијских испитивања, Универзитет у Београду, Хемијски факултет, Београд, докторска дисертација, 243 стр.
- Mitrović, D., Đoković, N., Životić, D., Bechtel, A., Šajnović, A., Stojanović, K., 2016. Petrographical and organic geochemical study of the Kovin lignite deposit, Serbia. *International Journal of Coal Geology* 168, 80-107.
- Michael, G.E., Anders, D.E., Law, B.E., 1993. Geochemical evaluation of Upper Cretaceous Fruitland Formation coals, San Juan Basin, New Mexico and Colorado. *Organic Geochemistry* 20, 475–498.
- Мојсиловић, С., Баклајић, Д., Ђоковић, И. (1978). Основна геолошка карта СФРЈ 1:100000, Лист Сјеница (К34-29). Савезни геолошки завод, Београд.
- Mladenović, A., Trivić, B., Cvetković V., 2015. How tectonics controlled post-collisional magmatism within the Dinarides: Inferences based on study of tectono-magmatic events in the Kopaonik Mts. (Southern Serbia). *Tectonophysics* 646, 36-49.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American*

- Association of Petroleum Geologists Bulletin.* 69, 1255e1268. <https://doi.org/10.1306/ad462bc8-16f7-11d7-8645000102c1865d>.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Salvatori, T., Alajbeg, A., Đukić, B., Lee, C.Y., Demaison, G.J., 1992. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.) *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, New York, pp. 370-401.
- Moore, T.A., Shearer, J.C., 2003. Pet/coal type and depositional environment – are they related? *International Journal of Coal Geology* 56, 233-252
- Mukhopadhyay, P.K., 1986. Petrography of selected Wilcox and Jackson Group lignites from the Tertiary of Texas, In: Finkelman, R.B., Casagrande D.J. (Eds), *Geology of Gulf Coast Lignites, Field Trip Guide Book*. Geological Society of America, Boulder, Colorado, p. 140.
- Müller, B., Zoback, M. L., Fuchs, K., Mastin, L., Gregersen, S., Pavoni, N., Stephansson, O., & Ljunggren, C., 1992. Regional patterns of tectonic stress in Europe. *Journal of Geophysical Research* 97, 11,983–12,003.
- Müller, C., Pejčić, B., Esteban, L., Delle Piane, C., Raven, M., Mizaikoff, B., 2014. Infrared attenuated total reflectance spectroscopy: An innovative strategy for analyzing mineral components in energy relevant systems. *Scientific Reports* 4(1).
- Murphy, S.M.T.J., McCormick, A., Eglinton, G., 1967. Perhydro- $\beta$ -carotene in the Green River Shale. *Science* (80-) 157, 1040–1042. <https://doi.org/10.1126/science.157.3792.1040>.
- Murray, R.W., Buchholtz, T., Brink, M.R., Jones, D.L., Gerlach, D.C., Russ, G.P., 1990. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology* 18, 268-272.
- Murray, A.P., Summons, R.E., Boreham, C.J., Dowling, L.M., 1994. Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting. *Organic Geochemistry* 22, 521–542.
- Murray, A.P., Sosrowidjojo, I.B., Alexander, R., Kagi, R.I., Norgate, C.M., Summons, R.E., 1997. Oleananes in oils and sediments: Evidence of marine influence during early diagenesis? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1261-1276
- McKirdy, D.M., Kantsler, A.J., Emmett, J.K., Aldridge, A.K., 1984. Hydrocarbon genesis and organic facies in Cambrian carbonates of the eastern Officer Basin, South Australia. *Petroleum Geochemistry. Source Rock Potential Carbonate Rocks*. 13–32.
- McCaffrey, M.A., Farrington, J.W., Repeta, D.J., 1989. Geochemical implications of the lipid composition of *Thioploca spp.* from the Peru upwelling region-15°S. *Organic Geochemistry* 14, 61-68.
- Newman, N.A., Moore, T.A., Esterle, J.S., 1997. Geochemistry and petrography of the Taupiri and Kupakupa coal beds (Eocene), North Island, New Zealand. *International Journal of Coal Geology* 33, 103-133.
- Novković, Ž., Nikolić, N., Andrić-Tomašević, N., Gajić, V., Suárez, M., García-Romero, E., Simić, V. & Životić, D. (2024). Mineralogy, chemistry, and distribution of selected trace elements in coal and shale from the Ibar Basin (South Serbia). *Thermal Science* 28(5), 4131-4151. <https://doi.org/10.2298/TSCI240405143N>
- Nott, C.J., Xie, S., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2000. *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climate variation. - *Organic Geochemistry* 31, 231–235.
- O'Keefe, J.M.K., Hower, J.C., 2011. Revisiting Coos Bay, Oregon: a re-examination of funginite-huminite relationships in Eocene subbituminous coals. *International Journal of Coal Geology* 85, 34-42.

- Oliveira, M.L.S., Ward, C.R., Sampalo, C.H., Querol, X., Cutruneo, C.M.N.L., Taffarel, S.R., Silva, L.F.O., 2013. Partitioning of mineralogical and inorganic geochemical components of coals from Santa Catarina, Brazil, by industrial beneficiation processes. *International Journal of Coal Geology* 116-117, 75-92.
- Olivella, M.A., Gorchs, R., de Las Heras, F.X.C., 2006. Origin and distribution of biomarkers in the sulphur rich Utrillas coal basin - Teruel mining district - Spain. *Organic Geochemistry* 37, 1727-1735.
- Oros, D. R., Simoneit, B. R. T., 1999. identification of molecular tracers in organic aerosols from temperate climate vegetation subjected to biomass burning. - *Aerosol Science and Technology* 31, 433-445.
- Otto, A., Wilde, V., 2001. Sesqui-, di- and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers-a review. *The Botanical Review* 67, 141-238.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2001. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3505-3527.
- Otto, A., Walther, H., Püttmann, W., 1995. Molecular composition of a leaf- and root bearing Oligocene oxbow Lake Clay, Weissenster Basin, Germany. *Organic Geochemistry* 22, 275-286.
- Otto, A., Walther, H., Püttmann, W., 1997. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weissenster Basin, Germany. *Organic Geochemistry* 26, 105-115.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Wilde, V., Kunzmann, L., Püttmann, W., 2002. Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. *Review of Palaeobotany and Palynology* 120, 203-215.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Williams R.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., Simoneit, B.R.T., Rember, W.C., 2005. Conifer and angiosperm biomarker in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Organic Geochemistry* 36, 907-922.
- Ourisson, G., Rohmer, M., Poralla, K., 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Microbiology* 41, 301-333.
- Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin* 38, 247-260.
- Pagès, A., Schmid, S., Edwards, D., Barnes, S., He, N., Grice, K., 2016. A molecular and isotopic study of palaeoenvironmental conditions through the middle Cambrian in the Georgina Basin, central Australia. *Earth and Planetary Science Letters* 447, 21-32.
- Pamić, J., 2002. The Sava-Vardar Zone of the Dinarides and Hellenides versus the Vardar Ocean. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 95, 99-113.
- Пантић, Н., Николић, П., 1973. Угаљ. Научна књига. Београд, 559.
- Павков, В., Бакић, Г., Максимовић, В., Матовић, Б., Ђукић, М., 2019 – Рендгенска дифрактометрија праха – XRPD, синтеза 2019, INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE ON INFORMATION TECHNOLOGY AND DATA RELATED RESEARCH, 347 стр.
- Peakman, T.M., Maxwell, J.R., 1988. Early diagenesis pathways of steroid alkenes. *Organic Geochemistry* 13, 583-592.
- Peakman, T.M., ten Haven, H.L., Rechka, J.R., de Leeuw, J.W., Maxwell, J.R., 1989. Occurrence of (20R)- and (20S)- $\Delta^{(8,14)}$  and  $\Delta^{(14)}$  5 $\alpha$ (H)-sterenes and the origin of

- 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-steranes in an immature sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2001-2009.
- Pepper, A.S., Corvi, P.J., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology* 12, 291–319.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin* 70, 318–329.
- Peters, K.E. & Nelson, D.A., (1992). REESA – An expert system for geochemical logging of wells. Program abstract, Annual Convention of AAPG, Calgary, pp. 103.
- Peters, K.E., Moldowan, J. M., 1993. The biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 363.
- Peters, K. E., Cassa, M. R., 1994. Applied source rock geochemistry. In *The Petroleum System – From Source to Trap* (L. B. Magoon & W. G. Dow, Eds.), American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, Tulsa, OK, pp. 93–117.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., Driscoll, A.R., Demaison, G.J., 1989. Origin of Beatrice oil by co-sourcing from Devonian and Middle Jurassic source rocks, Inner Moray Firth, United Kingdom. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin* 73, 454–471.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005a. *The Biomarker Guide*, Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press, Cambridge.
- Peters, K.E., Walters, C. C., Moldowan, J. M., 2005b. *The biomarker Guide*. Second Edition. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge University Press, Cambridge, 475-1155.
- Petersen, H.I., Andersen, C., Anh, P.H., Bojesen-Koefoed, J.A., Nielsen, L.H., Nytoft, H.P., 2001. Petroleum potential of Oligocene lacustrine mudstones and coals at Dong Ho, Vietnam - an outcrop analogue to terrestrial source rocks in the greater Song Hong Basin. *Journal of Asian Earth Science* 19, 135–154.
- Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B.J., Misz-Kennan, M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vido, M., Crosdale, P., Wagner N., 2017. Classification of liptinite – ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* 169, 40-61.
- Poynter, J., Farrimond, P., Robinson, N., Eglinton, G., 1989. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Springer, Netherlands, pp. 435-462.
- Powell, T.G., 1988. Pristane/phytane ratio as environmental indicator. *Nature* 333, 604. <https://doi.org/10.1038/333604a0>
- Pratt, L.M., Davis, C.L., 1992. Interwined fates of metals, sulfur, and organic black shales. In: Pratt, L.M., Comer, J.B., Brassell, S.C. (Eds.), *Geochemistry of Organic Matter in Sediments and Sedimentary Rocks*. SEPM Short Course Notes 27 pp. 1-27.
- Philippi, G.T., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 29, 1021-1049.
- Philp, R.P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers: Applications and Spectra. *Methods in Geochemistry and Geophysics* 23. Elsevier, 294 pp.
- Philp R.P., 1994. High temperature gas chromatography for the analysis of fossil fuels. *Journal of the High Resolution Chromatography* 17, 398-406.
- Philp, R.P., Suzuki, N., Galvez-Sinibaldi, A., 1992. Early-stage incorporation of sulfur into protokerogens and possible kerogen precursors. In: Whelan, J.K., Farrington, J.W. (Eds.), *Organic Matter: Productivity, Accumulation, and Preservation in Recent and Ancient Sediments*. Columbia University Press, New York, pp. 264-282.

- Püttmann, W., Bracke, R., 1995. Extractable organic compounds in the clay mineral sealing of a waste disposal site. *Organic Geochemistry* 23, 43-54.
- Püttmann, W., Villar, H., 1987. Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3023–3029.
- Radlinski, A.P. Edwards, D.S. Hinde, A.L., Davenport, R., Kennard, J.M., 2006. Hydrocarbon Generation and Expulsion from Early Cretaceous Source Rocks in the Browse Basin, North West Shelf, Australia: a Small Angle Neutron Scattering and Pyrolysis Study. Geoscience Australia, Canberra.
- Radke, M., 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: Radke, M. (Ed.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, pp.141-205.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 224-236.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley and Sons, Chichester, pp. 504-512.
- Radke, M., Willsch, H., 1994. Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5223-5244.
- Radke, M., Vriend, S.P., Ramanampisao, L.R., 2000. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: influence of organic facies and maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 275-286.
- Radke M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982a. 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.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 52, 406–411.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry* 10, 51-63.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1982b. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1831–1848.
- Ramdahl, T., Becher, G., 1982. Characterization of polyaromatic hydrocarbon derivatives in emissions from wood and cereal straw combustion. *Analytica Chimica Acta* 144, 83-91.
- Rao, P.D., Walsh, D.E., 1997. Nature and distribution of phosphorus minerals in Cook Inlet coals, Alaska. *International Journal of Coal Geology* 33, 19-42.
- Raymond, A., Gullemette, R., Jones, C.P., Ahr, W.M., 2012. Carbonate petrology and geochemistry of Pennsylvanian coal balls from the Kalo Formation of Iowa. *International Journal of Coal Geology* 94, 137-149.
- Raymond, A., Lambert, L.L., Costanza, S.H., 2019. Are coal balls rare?: a cyclostratigraphic analysis of coal-ball occurrence in North America. *International Journal of Coal Geology* <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.01.012>
- Reig, F., Gimeno-Adelantado, J. V., Moreno, M., 2002. FTIR Quantitative Analysis of Calcium Carbonate (Calcite) and Silica (Quartz) Mixtures Using the Constant Ratio Method. Application to Geological Samples. *Talanta* 58, 811-21.
- Reimann, C., de Caritat, P., 1998. *Chemical Elements in the Environment*. Springer, Berlin, Germany, pp. 397.
- Rieley, G., Collister, J.W., Stern, B., Eglinton, G., 1993. Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry dioxide metabolisms. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 7, 488-491.

- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology* 206, 373-391.
- Rippen, D., Littke, R., Bruns, B., Mahlstedt, N., 2013. Organic geochemistry and petrography of Lower Cretaceous Wealden black shales of the Lower Saxony Basin: the transition from lacustrine oil shales to gas shales. *Organic Geochemistry* 63, 18e36. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.07.013>.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4a-methylsteroids and 5b(H)-stanols. *Nature* 308, 439-442.
- Rouwendaal, S.E., Birgel, D., Peckmann, J., 2024. Reinterpretation of lycopane as a biomarker of archaea based on its occurrence in authigenic sulfur-bearing carbonates. *Chemical Geology* 670, 122410. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122410>.
- Rohmer, M., 1987. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. In: Schriener, E., Richmond, M.H., Seibert, G., Schwarz, U. (Eds.), *Surface Structures of Microorganisms and their Interactions with the Mammalian Host*. VCH Publishing, Weinlein, Germany, pp. 227-242.
- Rovere, C.E., Crisp, P.T., Ellis, J., Bolton, P.D., 1983. Chemical characterization of shale oil from Condor, Australia. *Fuel* 62, 1274-1282.
- Rowland, S.J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Organic Geochemistry* 15, 9-16.
- Roy, D.K., Roser, B.P., 2013. Climatic control on the composition of Carboniferous-Permian Gondwana sediments, Khalaspir basin, Bangladesh. *Gondwana Research* 23, 1163-1171.
- Rubinstein, I., Sieskind, O., Albrecht, P., 1975. Rearranged steranes in a shale: Occurrence and simulated formations. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction* 1, 1833-1836.
- Rullkötter, J., Marzi, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry* 13, 639-645.
- Rullkötter, J., Peakman, T.M., ten Haven, H.L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 21, 215-233.
- Sabino, M., Pierre, F.D., Natalicchio, M., Birgel, D., Gier, S., Peckmann, J., 2021. The response of water column and sedimentary environments to the advent of the Messinian salinity crisis: insights from an onshore deep-water section (Govone, NW Italy). *Geological Magazine*. 158, 825-841. <https://doi.org/10.1017/S0016756820000874>.
- Salvador-Castell, M., Tourte, M., Oger, P. M. (2019). In Search for the Membrane Regulators of Archaea. *International Journal of Molecular Sciences* 20 (18), 4434. <https://doi.org/10.3390/ijms20184434>.
- Salvador-Castell, M., Golub, M., Erwin, N. et al. Characterisation of a synthetic Archeal membrane reveals a possible new adaptation route to extreme conditions. *Communication Biology* 4, 653 (2021). <https://doi.org/10.1038/s42003-021-02178-y>
- Santamaría-Orozco, D., Horsfield, B., di Primio, R., Welte, D.H., 1998. Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Organic Geochemistry* 28, 423-439.
- Sahay, V (2011) Limitation of petrographic indices in depositional environmental interpretation of coal deposits. *Open Geosci* 3:287-290
- Saxby, J. D. (2000). Minerals in coal. In *Organic matter and mineralisation: Thermal alteration, hydrocarbon generation and role in metallogenesis* (pp. 314-328). Springer, Dordrecht.
- Sverjenski, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Science Letters* 67, 70-78.
- 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.

- Секулић, Ж., 2015. Алтерација туфа у лежишту лапорца „Трешња“ код Новог Поповца. Завршни рад. Универзитет у Београду – Рударско геолошки факултет, Београд, 22 стр.
- Seredin, V.V., 1996. REE-bearing coals from Russian Far East. *International Journal of Coal Geology* 30, 101-129.
- Seredin, V.V., 2005. Rare earth elements in germanium-bearing coal seams of the Spetsugli deposit (Primor'e Region, Russia). *Geology of Ore Deposits* 47, 238-255.
- Seredin, V.V., Finkelman, R.B., 2008. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology* 94, 67-93.
- Seredin, V.V., Dai, S., 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology* 94, 67-93.
- Seto, M., Akagi, T., 2008. Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters. *Geochemical Journal* 42, 371-380.
- Siewers, F.D., Phillips, T.L., 2015. Petrography and microanalysis of Pennsylvanian coalball concretions (Herrin Coal, Illinois Basin, USA) bearing on fossil plant preservation and coal-ball origins. *Sedimentary Geology* 329, 130-148.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry* 29, 1737-1744.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., Val Klump, J., 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology* 177, 309-322.
- Spivack, A.J., You, C.F., Smith, H.J., 1993. Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr. *Nature* 363, 149-151.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and mono-aromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.
- Sieskind O., Joly G., Albrecht P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols. Superacid effects of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1675-1679.
- Silva M, Kalkreuth W (2005) Petrological and geochemical characterization of Candiota coal seams, Brazil—implication for coal facies interpretations and coal rank. *International Journal of Coal Geology* 64:217–238
- Simoneit, B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, New York, pp. 43-99.
- Simoneit, B.R.T., 1998. Biomarker PAHs in the environment. In: Neilson, A.H. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry 3, Part I, PAHs and Related Compounds*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 176–221. Chapter 5.
- 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, amber and coal. *Organic Geochemistry* 10, 877-889.
- Sinninghe-Damste, J. Rijpstra, I., de Leeuw, J., Schenck, P., 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 depositional environments and their possible applications as source, palaeoenvironmental and maturity indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53. 1423-1441.
- Sinninghe, Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1895-1900.
- Sinninghe, Damsté, J.S., Kuypers, M.M.M., Schouten, S., Schulte, S., Rullkötter, J., 2003. The lycopane/C31 n-alkane ratio as a proxy to assess palaeoacidity during sediment

- deposition. *Earth Planet. Science Letters* 209, 215–226. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00066-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00066-9).
- Sinninghe Damsté, J.S., Kuypers, M.M.M., Pancost, R.D., Schouten, S., 2008. The carbon isotopic response of algae, (cyano)bacteria, archaea and higher plants to the late Cenomanian perturbation of the global carbon cycle: Insights from biomarkers in black shales from the Cape Verde Basin (DSDP Site 367). *Organic Geochemistry* 39, 1703–1718. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.01.012>.
- Sinninghe, Damsté, J.S., Schouten, S., Volkman, J.K., 2014. C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> Neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 402-421.
- Strachan, M.G., Alexander, R., Kagi, R.I., 1988. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1255–1264.
- Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A., 1982. Organic matter of the troposphere – II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment* 16, 2139–2159.
- Smith, P.V., 1954. Studies on origin of petroleum: Occurrence of hydrocarbons in recent sediments. - *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 38, 377-382.
- Spears, D.A., 2015. The geochemistry and mineralogy of high-S coals, with examples mainly from the East Pennines Coalfield in Yorkshire and Nottinghamshire, UK: an overview. *Proc. Yorks. Geological Society* 60, 204-226.
- Speight, J. G., 2015. *Handbook of Coal Analysis* (2. izd.). John Wiley & Sons. ISBN: 978-1-118-36924-1.
- Spiro, B.F., Liu, J., Zeng., R., Large, D., French, D., 2019. Marine derived <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr in coal, a new key to geochronology and paleoenvironment: elucidation of the India-Eurasia and China-Indochina collisions in Yunnan, China. *International Journal of Coal Geology* 215, 103304.
- Spooner, N., Rieley, G., Collister, J.W., Lander, M., Cranwell, P.A., Maxwell, J.R., 1994. Stable carbon isotopic correlation of individual biolipids in aquatic organisms and a lake bottom sediment. *Organic Geochemistry* 21, 823–827.
- Srasra, E., Bergaya, F., Fripiat, J., 1994. Infrared Spectroscopy Study of Tetrahedral and Octahedral Substitutions in an Interstratified Illite-Smectite Clay. *Clays and Clay Minerals* 42, 237-241.
- Srodon, J., 2013. Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals. In: F. Bergaya and G. Lagaly (Editors), 5, *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. Elsevier, 25-49.
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Telchmuller, M., Taylor, G.H. Chandra, D., Teichmuller, R., 1975. *Coal Petrology*. Gebruder Borntraeger, Berlin, Germany (428 p).
- Stefanova, M., Markova, K., Marinov, S., Simoneit, B.R.T., 2005. Biomarkers in the fossils from the Miocene-aged Chukurovo lignite, Bulgaria: sesqui- and diterpenoids. *Bull. Geosci.* 80, 93–97.
- Stefanova, M., Oros, D.R., Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2002. Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. *Organic Geochemistry* 33, 1079–1091.
- Stefanova M., Simoneit B. R.T., Marinov S. P., Zdravkov A., Kortenski J., 2016. Novel polar biomarkers of the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. *Organic Geochemistry* 96, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.03.002>.
- Стојановић, К., 2017. Геохемија нафте и гаса. Универзитет у Београду – Хемијски факултет, 219 стр., ISBN: 978-86-7220-086-7
- Stojanović, K., Životić, D., 2013. Comparative study of Serbian Miocene coals – insights from biomarker composition. *International Journal of Coal Geology* 107, 3-23.

- Stopes, M.C., Watson, D.M.S., 1909. On the present distribution and origin of the Calcareous concretions in coal seams, known as „coal balls“. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. B200*, 167-218.
- Stout, S. A., Spackman, W., 1987. A microscopic investigation of woody tissues in peats: Some processes active in the peatification of ligno-cellulosic cell walls. *International Journal of Coal Geology*.
- Stout, S., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry* 18, 51–66.
- Stock, AT, Littke, R, Lucke, A, Zieger, L, Thielemann, T., 2016. Miocene depositional environment and climate in western Europe: the lignite deposits of the Lower Rhine Basin, Germany. *International Journal of Coal Geology* 157:2–18
- Stroeva, A.R., Giruts, M.V., Koshelev, V.N., Gordadze, G.N., 2014. Modeling of formation of petroleum biomarker hydrocarbons by thermolysis and thermocatalysis of bacterium biomass. *Petroleum Chemistry* 54, 347-354.
- Stüeken, E.E., Martinez, A., Love, G., Olsen, P.E., Bates, S., Lyons, T.W., 2019. Effects of pH on redox proxies in a Jurassic rift lake: Implications for interpreting environmental records in deep time. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 252, 240–267. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.014>.
- Sudar, M., Kovács, S., 2006. Metamorphosed and ductilely deformed conodonts from Triassic limestones situated beneath ophiolite complexes: Kopaonik Mountain (Serbia) and Bükk Mountains (NE Hungary) – a preliminary comparison. *Geologica Carpathica* 57(3), 157–176.
- Sukh Dev., 1989. Terpenoids. In *Natural Products of Woody Plants I*. (ed. Rowe J.W.). Springer, Berlin. pp. 691–807.
- Summons, R. E., Powell, T. G., 1987. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 557–566. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90069-X
- Susilawati, R., Ward, C.R., 2006. Metamorphism of mineral matter in coal from the Bukit Asam deposit, south Sumatra, Indonesia. *International Journal of Coal Geology* 68, 171-195
- Suárez-Ruiz, I., Ward, C.R., 2008. Basic factors controlling coal quality and technological behavior of coal. In: Suárez-Ruiz, I., Crelling, J.C. (Eds.), *Applied Coal Petrology. The Role of Petrology in Coal Utilization*. Elsevier, Academic Press, Amsterdam, 19-59.
- Shanmugam, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* 69, 1241-1254.
- Scalan, R.S., Smith, J.E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 611-620.
- Scot, A.C., Matthey, D.P., Howard, R., 1996. New data on the formation of Carboniferous coal balls. *Review of Palaeobotany and Palynology* 93, 317-331.
- Scott, A.C., 2002. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? *International Journal of Coal Geology* 50, 119-134.
- Schaeffer, P., Adam, P., Trendel, J.-M., Albrecht, P., Connan, J., 1995. A novel series of benzohopanes widespread in sediments. *Organic Geochemistry* 23, 87-89.
- Schatzel, S.J., Stewart, B.W., 2003. Rare earth element sources and modification in the Lower Kittanning coal bed, Pennsylvania: implications for the origin of coal mineral matter and rare element exposure in underground mines. *International Journal of Coal Geology* 54, 223-251.

- Schwark, L., Vliex, M., Schaeffer, P., 1998. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Organic Geochemistry* 29, 1921–52.
- Schwarzbauer, J., Littke, R., Meier, R., Strauss, H., 2013. Stable carbon isotope ratios of aliphatic biomarkers in Late Palaeozoic coals. *International Journal of Coal Geology* 107, 127–140.
- Schefer, S., 2010. Tectono-metamorphic and magmatic evolution of the Internal Dinarides (Kopaonik area, southern Serbia) and its significance for the geodynamic evolution of the Balkan Peninsula. PhD thesis, University of Basel, Basel, Switzerland, 230 pp.
- Schefer, S., Cvetković, V., Fügenschuh, B., Kounov, A., Ovtcharova, M., Schaltegger, U., Schmid, S., M., 2011. Cenozoic granitoids in the Dinarides of southern Serbia: age of intrusion, isotope geochemistry, exhumation history and significance for the geodynamic evolution of the Balkan Peninsula. *International Journal of Earth Science* 100 (5), 1181–1206.
- Schirmer, R.G., Pahl, T.R., Elliott, D.C., 1984. Analysis of thermochemically-derived wood oil. *Fuel* 63, 368–372.
- Schmidt, K. (1978) Biosynthesis of carotenoids. In: *Photosynthetic Bacteria* (R. K. Clayton and W. R. Sistrom, eds.), Plenum Press, New York, pp. 729–50.
- Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., Ustaszewski, K., 2008. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences* 101, 139–183.
- Schouten, S., Schoell, M., Rijpstra, W.I.C., Sinninghe Damst'e, J.S., de Leeuw, J.W., 1997. A molecular stable carbon isotope study of organic matter in immature Miocene Monterey sediments, Pismo basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2065–2082. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00062-8).
- Sykes, R., Snowdon, L.R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry* 33, 1441–1455.
- Sýkorová, I., Pickel, W., Christianis, K., Wolf, M., Taylor, G.H., Flores, D., 2005. Classification of huminite: ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* 62, 85–106.
- Squillaci, G., Parrella, R., Carbone, V., Minasi, P., La Cara, F., Morana, A., 2017. Carotenoids from the extreme halophilic archaeon *Haloterrigena turkmenica*: identification and antioxidant activity. *Extremophiles* 21, 933–945 <https://doi.org/10.1007/s00792-017-0954-y>
- Tan, Y.L., Heit, M., 1981. Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2267–2279.
- Tao, K., Cao, J., Chen, X., Nueraili, Z., Hu, W., Shi, C., 2019. Deep hydrocarbons in the northwestern Junggar Basin (NW China): Geochemistry, origin, and implications for the oil vs. gas generation potential of post-mature saline lacustrine source rocks. *Marine and Petroleum Geology* 109, 623–640. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.06.041>.
- Taylor, S.R., McLennan, S.H., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 704 pp.
- Tenthorey, E., Hermann, J., 2004. Composition of fluids during serpentinite breakdown in subduction zones: evidence for limited boron mobility. *Geology* 32, 865–868.
- ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Rullkötter J., Sinninghe Damste J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641–643.

- Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the rock-eval pyrolysis. *International Journal of Coal Geology* 2, 197–230.
- Tian, H., Cheng, P., Zhou, Q., Xiao, X., Wilkins, R.W.T., 2013. Abnormal elevations of C34 2á-methylhopane and C34 2á-methylbenzohopane in a Lower Triassic mudstone sample, NW Sichuan Basin. *Organic Geochemistry* 63, 139-144.
- Tissot B.P., Califet-Debyser Y., Deroo G., Oudin, J.L., 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 55, 2177-2193.
- Tissot, B.T., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrences, 2<sup>nd</sup> ed. Springer, Berlin, 699 pp.
- Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiarone, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* 45, 4457-4470.
- Turner, B.R., Richardson, D., 2004. Geological controls on the sulphur content of coal seams in the Northumberland Coalfield, northeast England. *International Journal of Coal Geology* 60, 169-196.
- Thomas, L., 2013. Coal geology 2<sup>nd</sup> ed. Wiley-Blackwell, Chichester, p 444.
- Upasani, V.N., Desai, S.G., Moldoveanu, N., Kates, M., 1994. Lipids of extremely halophilic archaeobacteria from saline environments in India: a novel glycolipid in *Natronobacterium* strains. *Microbiology* 140, 1959–1966. <https://doi.org/10.1099/13500872-140-8-1959>.
- Urey, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562-581.
- Урошевић, М., Павловић, З., Клисић, М., Брковић, Т., Малешевић, М., Трифуновић, С., 1970б. Основна геолошка карта СФРЈ, Лист Нови Пазар, 1:100000. Савезни геолошки завод, Београд.
- Урошевић, М., Павловић, З., Клисић, М., Малешевић, М., Стефановић, М., Марковић, О., Трифуновић, С., 1973. Основна геолошка карта СФРЈ, Лист Врњци (К34-18) 1:100000. Савезни геолошки завод, Београд.
- Fang, R., Li, M., Wang, T.-G., Zhang, L., Shi, S., 2015. Identification and distribution of pyrene, methylpyrenes and their isomers in rock extracts and crude oils. *Organic Geochemistry* 83-84, 65-76.
- Farrimond, P., Telnæs, N., 1996. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy). *Organic Geochemistry* 25, 165-177.
- Farrimond, P., Taylor, A., Telnæs, N., 1998. Biomarker maturity parameters: The role of generation and thermal degradation. In: *Organic Geochemistry*. Elsevier Sci Ltd, pp. 1181–1197. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00079-5).
- Farhaduzzaman, M., Abdullah, W.H., Islam, M.A., 2012. Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Permian Gondwana coals from the Barapukuria Basin, Northwest Bangladesh. *International Journal of Coal Geology* 90–91, 162–179.
- Finkelman, R. B., Dai, S., & French, D., 2019. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: A review. *International Journal of Coal Geology* 212, 103251.
- 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.
- Francavilla, M., Trotta, P., Luque, R., 2010. Phytosterols from *Dunaliella tertiolecta* and *Dunaliella salina*: a potentially novel industrial application. *Bioresource Technology*. 101, 4144–4150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.139>.

- Finkelman, R.B., 1981. Modes of occurrence of trace elements in coal. In: USGS Open-File Report 81-99, (322 pp).
- Finkelman, R.B., 1995. Modes of occurrence of environmentally sensitive trace elements in coal. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 24-50 Chapter 3.
- Finkelman, R. B., Dai, S., & French, D. (2019). The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements: A review. *International Journal of Coal Geology* 212, 103251.
- Fodor, L., Csontos, L., Bada, G., Györfi, I., & Benkovics, L., 1999. Tertiary tectonic evolution of the Pannonian Basin system and neighbouring orogens: A new synthesis of paleostress data. In B. Durand, L. Jolivet, F. Horváth & M. Séranne (Eds.), *The Mediterranean Basins: Tertiary Extension within the Alpine Orogen* (pp. 295–334). Geological Society, London, Special Publications.
- Freeman, K.H., Wakeham, S.G., Hayes, J.M., 1994. Predictive isotopic biogeochemistry: hydrocarbons from anoxic marine basins. *Organic Geochemistry* 21, 629–644. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90009-4).
- Freeman, K. H., Hayes, J. M., Trendel, J. M. and Albrecht, P. 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature* 343, 254–6.
- 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 paleoenvironment conditions. *Journal of Geology* 51, 443–454.
- 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. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90116-H](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90116-H).
- Haberer, M.R., Mangelsdorf, K., Wilkes, H., Horsfield, B., 2006. Occurrence and palaeoenvironmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Mallik 5L-38 Gas Hydrate Production Research Well (Canada). *Organic Geochemistry* 37, 519–538.
- Havelcova, M., Sykorova, I., Mach, K., Trejtnarova, H, Blazek, J., 2015. Petrology and organic geochemistry of the lower Miocene lacustrine sediments (Most Basin, Eger Graben, Czech Republic). *International Journal of Coal Geology* 139, 26-39.
- Hazai, I., Alexander, G., Székely, T., 1989. Study of aromatic biomarkers in brown coal extracts. *Fuel* 68, 49-54.
- Hakimi, M.H., Abdullah, W.H., Alias, F.L., Azhar, M.H., Makeen, Y.M., 2013a. Organic petrographic characteristics of Tertiary (Oligocene–Miocene) coals from eastern Malaysia: rank and evidence for petroleum generation. *International Journal of Coal Geology* 120, 71–81.
- Hakimi, M.H., Abdullah, W.H., Sia, S.G., Makeen, Y.M., 2013b. Organic geochemical and petrographic characteristics of Tertiary coals in the northwest Sarawak, Malaysia: implications for palaeoenvironmental conditions and hydrocarbon generation potential. *Marine and Petroleum Geology* 48, 31–46.
- Hall, P., Douglas, A., 1983. The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits. In: Bjoroy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry*. Wiley, Chichester, 576–587.
- Hallett, D.J., Onuska, F.I., Comba, M.E., 1983. Aliphatic and polyaromatic compounds of weathered and unweathered southern Louisiana crude oil. *Marine Environmental Research* 8, 73-85.
- Harvey H.R., Mcmanus G.B., 1991. Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 $\beta$ -ol in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3387–3390. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90496-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90496-R).

- Hatch, J.R., Leventhal, J.S., 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee Conty, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology* 99, 65-82.
- Hautevelle, 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.
- Hayatsu, R., Winans, R.E., Scott, R.G., Moore, L.P., Studier, M.H., 1978. Trapped organic compounds and aromatic units in coals. *Fuel* 57, 541-548.
- Henderson, W., Eglinton, G., Simmonds, P., Lovelock, J.E., 1968. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum. *Nature* 219, 1012-1014.
- Herzberg, G., 1945. Molecular Spectra and Molecular Structure. Part II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand Comp., New York, 650 pp.
- Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S., Inczedy, J. (1978) Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by IR spectrophotometry and other instrumental methods II. Investigations on quartz and feldspar. *Clays and Clay Minerals* 26(2), 139-143.
- Hower, J.C., Rathbone, R.F., Wild, G.D., Davis, A., 1994. Observations on the use of vitrinite maximum reflectance versus vitrinite random reflectance for high volatile bituminous coals. *Journal of Coal Quality* 13, 71-76.
- Hower, J.C., Ruppert, L.F., Eble, C.F., 1999. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology* 39, 141-154.
- Hower, J.C., Eble, C.F., O’Keefe, J.M.K., Dai, S., Wang, P., Xie, P., Liu, J., Ward, C.R., French, D., 2015. Petrology, Palynology, and Geochemistry of Gray Hawk Coal (Early Pennsylvanian Langsettian) in Eastern Kentucky, USA. *Minerals* 5, 592-622.
- Hower, J.C., Berti, D., Hocchella Jr., M.F., Mardon, S.M., 2018a. Rare earth minerals in a „no tonstein“ section of the Dean (Fire Clay) coal, Knox County, Kentucky. *International Journal of Coal Geology* 193,73-86.
- Hower, J.C., Berti, D., Hochella, M.F., Rimmer, S.M., Taulbee, D.N., 2018b. Submicron-scale mineralogy of lithotypes and the implications for trace element associations: Blue Gem coal, Knox Country, Kentucky. *International Journal of Coal Geology* 192, 73-82
- Holdgate, G., Kershaw, A.P., Sluiter, I.R.K., 1995. Sequence stratigraphic analysis and the origins of Tertiary brown coal lithotypes, Latrobe Valley, Gippsland Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology* 28, 249-275.
- Hong, Z.-H., Li, H.-X., Rullkötter, J., Mackenzie, A.S., 1986. Geochemical application of sterane and triterpane biological marker compounds in the Linyi Basin. *Organic Geochemistry* 10, 433-439.
- Horváth, F., Bada, G., Szafián, P., Tari, G., Ádám, A. & Cloetingh, S. A. P. L., 2006. Formation and deformation of the Pannonian Basin: constraints from observational data. *Memoirs of the Geological Society of London* 32, 191–206.
- Horváth, F., Musitz, B., Balázs, A., Végh, A., Uhrin, A., Nádor, A., Koroknai, B., Pap, N., Tóth, T. & Wórum, G., 2015. Evolution of the Pannonian Basin and its geothermal resources. *Geothermics* 53, 328–352.
- Hu, X.F., Liu, Z.J., Liu, R., Sun, P.C., Hu, S.C., Meng, Q.T., Liu, S.Y., 2012. Clay mineral and inorganic geochemical characteristics of Eocene Huadian formation in Huadian Basin and their paleoenvironment implications. *Journal of China Coal Societe* 37, 416–423.
- Huang, W.Y., Meinshein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.

- Huang, Y., Lockheart, M.J., Collister, J.W., Eglinton, G., 1995. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: hydrocarbons and alcohols. *Organic Geochemistry* 23, 785-801.
- Huang, H., Zhang, S., Su, J., 2015. Pyrolytically derived polycyclic aromatic hydrocarbons in marine oils from the Tarim Basin, NW China. *Energy & Fuels* 29, 5578–5586.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3581–3598.
- Hussler, G., Albrecht, P., Ourisson, G., 1984a. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters* 25, 1179-1182.
- Hussler, G., Connan, J., Albrecht, P., 1984b. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. *Organic Geochemistry* 6,39-49.
- Cao, J., Wu, M., Chan, Y., Hu, K., Bian, L.Z., Wang, L.G., Zhang, Y., 2012. Trace and rare earth elements geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam basin, north-west China. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 72, 245–252.
- Cario A., Grossi V., Schaeffer P., Oger P.M., 2015. Membrane homeoviscous adaptation in the piezo-hyperthermophilic archaeon *Thermococcus barophilus*. *Frontiers in Microbiology* 6, 1152. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01152>.
- Calder, J.H., Gibling, M.R., Mukhopadhyay, P.K., 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of rheotrophic and raised paleomires. *Bulletin de la Société Géologique de France* 162, 283-298.
- Cvetković, V., 2002. Nature and origin of pyroclastic deposits of the Miocene Eruptive Complex of Borač (Central Serbia). *Bulletin CXXV of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Class of Mathematical and Natural Sciences, Natural Sciences Section* 342, 209–215.
- Çelekli, A., Dönmez, G., 2006. Effect of pH, light intensity, salt and nitrogen concentrations on growth and  $\beta$ -carotene accumulation by a new isolate of *Dunaliella* sp. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 22, 183–189. <https://doi.org/10.1007/s11274-005-9017-0>.
- Cong, X.-S., Zong, Z.-M., Wei, Z.-H., Li, Y., Fan, X., Zhou, Y., Li, M., Zhao, Y.-P., Wei, X.-Y., 2014. Enrichment and identification of arylhopanes from Shengli lignite. *Energy & Fuels* 28, 6745-6748.
- Cohen, A.D., Spackman, W., Raymond, R., 1987. Interpreting the characteristics of coal seams from chemical, physical and petrographic studies to peat deposits. In: Scott, A.C. (Ed.), *Coal and Coal-Bearing Strata*. Geological Society Special Publication No. 32pp. 107-125 London.
- Craddock, P., Van, T., Doan, L., Bake, K., Polyakov, M., Charsky, A., Pomerantz, A., 2015. Evolution of Kerogen and Bitumen during Thermal Maturation via Semi-Open Pyrolysis Investigated by Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels* 29(4): 2197-2210.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments–II. *Organic Geochemistry* 11, 513–527.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145, 65-78.
- Chaffee, A.L., Johns, R.B., 1985. Aliphatic components of Victorian brown coal lithotypes. *Organic Geochemistry* 8, 349-365.

- Chaffee, A.L., Johns, R.B., 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2141-2155.
- Chaffee, A.L., Johns, R.B., Baerken, M.J., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Boon, J.J., 1984. Chemical effects in gelification process and litotype formation in Victorian brown coal. *Organic Geochemistry* 6, 409-416.
- Chaffee, A.L., Fookes, C.J.R., 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals—III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Organic Geochemistry* 12, 261–271.
- Chakrabarty, D., Mahapatra, S., 1999. Aragonite crystals with unconventional morphologies. *Journal of Materials Chemistry* 9, 2953-2957.
- Chappe, B., Albrecht, P., Michaelis, W., 1982. Polar lipids of archaebacteria in sediments and petroleum. *Science* 217, 65-66.
- Chen, J., Algeo, T.J., Zhao, L., Chen, Z.-Q., Cao, L., Zhang, L., Li, Y., 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. *Earth-Science Reviews* 149, 182-202.
- Chester, R., Elderfield, H., 1967. The application of infra-red absorption spectroscopy to carbonate mineralogy. *Sedimentology* 9(1): 5-21.
- Chou, C.-L., 2012. Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins. *International Journal of Coal Geology* 100, 1-13.
- Chukanov, N. V., Chervonnyi, A. D., 2016. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Springer Mineralogy. Springer International Publishing, Cham, 1109 pp.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B., 1994. Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analysis of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism. *Organic Geochemistry* 21, 619–627.
- Compston, W., 1960. Carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 18, 1-22.
- Couch, E.L., 1971. Calculation of paleosalinities from boron and clay mineral data. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 55, 1829-1837.
- Craig, H., 1953. The geochemistry of stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3, 53-92.
- Cranwell, P.A., 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. *Chemical Geology* 20, 205-221.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments, II. *Organic Geochemistry* 11, 513-525.
- Crosdale, P.J., 1993. Coal maceral ratios as indicators of environment of deposition: do they work for ombrogenous mires? *Organic Geochemistry* 20, 797-809.
- Chukhrov, F.V., Ermilova, L.P., Churikov, V.S., Nosik, L.P., 1980. The isotopic composition of plant sulfur. *Organic Geochemistry* 2, 69-75.
- Qin, S., Sun, Y., Tang, Y., Jin, K., 2012. Early diagenetic transformation of terpenoids from conifers in the aromatic hydrocarbon fraction: a long term, low temperature maturation experiment. *Organic Geochemistry* 53, 99–108.
- Qin, S., Gao, K., Sun, Y., Wang, J., Zhao, C., Li, S., Lu, Q., 2018. Geochemical characteristics of rare-metal, rare-scattered, and rare-earth elements and minerals in the late permian coals from the Moxinpo Mine, Chongqing, China. *Energy & Fuel* 32, 3138-3151.
- Wakeham S.G., Schaffner C., Giger W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments. II. Compounds derived from biological precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 415-429.
- Wakeham S.G., 1990. Algal and bacterial hydrocarbons in particulate material and interfacial sediment of the Cariaco-Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1325–1336.

- Walters, C.C., 2006. The origin of petroleum. In: Hsu, S.C., Robinson, P. (Eds.), *Practical Advances in Petroleum Processing*. Springer, New York, pp. 79-101, ISBN 978-3-319-49345-9.
- Wang T.-G., Simoneit B.R.T., 1990. Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China. 2. Biomarker assemblage and significance. *Fuel* 69, 12-20.
- Wang, W., Qin, Y., Sang, S., Zhu, Y., Wang, C., Weiss, D.J., 2008. Geochemistry of rare earth elements in a marine influenced coal and its organic solvent extracts from the Antaibao mining district, Shanxi, China. *International Journal of Coal Geology* 76, 309-317.
- Wang, X., Tang, Y., Jiang, Y., Xie, P., Zhang, S., Chen, Z., 2017A. Mineralogy and geochemistry of an organic – and V-Cr-Mo-U- rich siliceous rock of Late Permian age, western Hubei Province, China. *International Journal of Coal Geology* 172, 19-30.
- Wang, Z., Fu, X., Feng, X., Song, C., Wang, D., Chen, W., Zeng, S., 2017b. Geochemical features of the black shales from the Wuyu Basin, southern Tibet: implications for paleoenvironment and paleoclimate. *Geological Journal* 52, 282-297.
- Wang, T.T., Cao, J., Jin, J., Xia, L.W., Xiang, B.L., Ma, W.Y., Li, W.W., He, W.J., 2021. Spatiotemporal evolution of a Late Paleozoic alkaline lake in the Junggar Basin, China. *Marine and Petroleum Geology* 124, 104799. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104799>.
- Waples, D., 1985. *Geochemistry in Petroleum Exploration*. International Human Resources Development Corporation, Boston.
- Waples, D.W., Machihara, T., 1991. *Biomarkers for Geologists - A practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology*. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, USA, 91 pp.
- Ward, C.R., 1980. Mode of occurrence of trace elements in some Australian coals. *Coal Geology* 2, 77-98.
- Ward, C.R., 1989. Minerals in bituminous coals of the Sydney Basin (Australia) and the Illinois Basin (U.S.A.). *International Journal of Coal Geology* 13, 455-479
- Ward, C.R., Corcoran, J.F., Saxsby, J.D., Read, H.W., 1996. Occurrence of phosphorus minerals in Australian coal seams. *International Journal of Coal Geology* 31, 185-210.
- Ward, C.R., Spears, D.A., Booth, C.A., Station, I., Gurba, L.W., 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. *International Journal of Coal Geology* 40, 281-308.
- Ward, C.R., 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology* 50, 135-168
- Ward, C.R., 2016. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review. *International Journal of Coal Geology* 165, 1-27
- Wei, W., Algeo, T.J., 2020. Elemental proxies for paleosalinity analysis of ancient shales and mudrocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 287, 341–366.
- Weller, P., Stein, R., 2008. Paleogene biomarker records from the Central Arctic Ocean (Integrated Ocean Drilling Program Expedition 302): Organic carbon sources, anoxia, and sea surface temperature. *Paleoceanography* 23, PA1S17. <https://doi.org/10.1029/2007PA001472>.
- Wilkins, R.W.T., George, S.C., 2002. Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology* 50, 317-361.
- Wickman, F.E., 1956. The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 9, 136-153.
- Weiss, U., Edwards, J.M., 1980. *The biosynthesis of aromatic compounds*. John Wiley & Sons, New York, 744 pp.

- Wheeler, B.D., Proctor, M.C.F., 2000. Ecological gradients, subdivisions and terminology of north-west European mires. *Journal of Ecology* 88, 187-203.
- Xia, Y., Zhang, G., 2002. Investigation of mechanisms of formation of biphenyls and benzonaphthothiophenes by simulation experiment. *Science in China Series D* 45, 392-398.
- Xia, L.W., Cao, J., Bian, L.Z., Hu, W.X., Wang, T.T., Zhi, D.M., Tang, Y., Li, E.T., 2022. Coevolution of paleo-environment and bio-precursors in a Permian alkaline lake, Mahu mega-oil province, Junggar Basin: Implications for oil sources. *Science China Earth Sciences* 65 (3), 462e476. <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9861-4>.
- Xia L., Cao J., Wang T., Hu W., Zhi D., Tang Y., 2024. Deep-time alkaline lake enigma: Rare or undiscovered? *Earth-Science Reviews* 253, 104785. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2024.104785>
- Xia, L.W., Cao, J., Hu, W.H., Zhi, D.M., Tang, Y., Li, E.T., He, W.J., 2021. Coupling of paleoenvironment and biogeochemistry of deep-time alkaline lakes: A lipid biomarker perspective. *Earth-Science Reviews*. 213, 103499. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103499>.
- Xia, L.W., Cao, J., Stüeken, E.E., Zhi, D.M., Wang, T.T., Li, W.W., 2020. Unsynchronized evolution of salinity and pH of a Permian alkaline lake influenced by hydrothermal fluids: A multi-proxy geochemical study. *Chemical Geology* 541, 119581. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119581>.
- Yang, S., Horsfield, B., 2020. Critical review of the uncertainty of Tmax in revealing the thermal maturity of organic matter in sedimentary rocks. *International Journal of Coal Geology* 225, 103500.
- Yang Y, Yatsunami R, Ando A, Miyoko N, Fukui T, Takaichi S, Nakamura S., 2015. Complete Biosynthetic Pathway of the C<sub>50</sub> Carotenoid Bacterioruberin from Lycopene in the Extremely Halophilic Archaeon *Haloarcula japonica*. *Journal of Bacteriology* 197, 1614-1623. <https://doi.org/10.1128/jb.02523-14>.
- Yawanarajah, S.R., Kruge, M.A., 1994. Lacustrine shales and oil shales from Stellarton Basin, Nova Scotia, Canada: organofacies variations and use of polyaromatic hydrocarbons as maturity indicators. *Organic Geochemistry* 21, 153-170.
- Yawanarajah, S.R., Kruge, M.A., Mastalerz, M., Sliwinski, W., 1993. Organic geochemistry of Permian organic-rich sediments from the Sudetes area, SW Poland. *Organic Geochemistry* 20 (2), 267e281. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90044-c](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90044-c).
- Yan, X., Dai, S., Graham, I.T., French, D., 2019. Mineralogy and geochemistry of the Palaeogene low-rank coal from the Baise Coalfield, Guangxi Province, China: Contributions from surrounding terrigenous lithologies and the depositional environment. *International Journal of Coal Geology* 214, 103282.
- Ye, D.M., Luo, J.W., Xiao, W.Z., 1997a. Origin and Application of Maceral in Southwestern China. Geological Publishing House, Beijing, pp. 20-23.
- Yin, Y., Yin, H., Wu, Z., Qi, C., Tian, H., Zhang, W., Hu, Z., Feng, L., 2019. Characterization of Coals and Coal Ashes with High Si Content Using Combined Second-Derivative Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy. *Crystals* 9(10), 513. <https://doi.org/10.3390/cryst9100513> .

#### Web reference:

ЈП ПЕУ РЕСАВИЦА. Историјат истраживања и експлоатације Ибарског басена: [https://www.jppeu.rs/ibarski\\_rudnici.html](https://www.jppeu.rs/ibarski_rudnici.html) (последњи пут приступљено сајту 18.02.2026.).

SEMLAB - Лабораторија за скенирајућу електронску микроскопију. Скенирајућа електронска микроскопија: <https://rgf.bg.ac.rs/semlab/sem/lab> (последњи пут приступљено сајту 18.02.2026.).

Географски положај Ибарског басена – општине Краљево и Рашка: <https://sh.wikipedia.org/wiki> (последњи пут приступљено сајту 18.02.2026.).

SALISH MAGAZINE – From swamps & bogs to marshes & meadows: <https://salishmagazine.org/swamps-bogs-marshes-meadows/> (последњи пут приступљено сајту 18.02.2026.).

Steemit – The forest bog: <https://steemit.com//photography/@always1success/the-forest-bog> (последњи пут приступљено сајту 18.02.2026.).

Хидробиологија, презентација Мочваре: [https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog\\_4331/objava\\_139653/fajlovi/7,%20Mocvare.pdf](https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog_4331/objava_139653/fajlovi/7,%20Mocvare.pdf) (последњи пут приступљено сајту 18.02.2026.).

## ПРИЛОЗИ

### Прилог 1. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR)

Табела III.1. FTIR апсорпционе траке снимљених спектра на узорцима угљева из лежишта Тадење, Јарандо и Прогорелица у компарацији са раније објављеним подацима

| Опсег фреквенција (мерено) (cm <sup>-1</sup> ) | Други диференцијал (cm <sup>-1</sup> ) | Опсег фреквенција (литература) (cm <sup>-1</sup> ) | Опис  | Минерал/једињење                    | Референца |
|--|--|--|---|-------------------------------------|-----------|
| 3695   |  | 3695   | режим истења унутрашњих површи ОН-група                                     | Каолинит                            | 7,8,9     |
| 3648   |  | 3651   | режим истења ван унутрашњих површи ОН-група                                 |                                     | 6,8       |
| 3621-3620                                      |  | 3619   | истезање унутрашњости ОН група  |                                     | 6,8       |
|  | 2965-2955                              | 2954   | -CH <sub>3</sub> асиметрично истењање                                       | Алифатичне компоненте               | 12        |
| 2919-2926                                      | 2923                                   | 2921,2915-2923,2918                                | -CH <sub>2</sub> асиметрично истењање                                       |                                     | 11        |
|  | 2868-2867                              | 2870   | -CH <sub>3</sub> symmetric stretching                                       |                                     | 12        |
| 2850   | 2851                                   | 2851   | -CH <sub>2</sub> symmetric stretching                                       |                                     | 11        |
|  | 2820                                   | 2820   | непознато   |                                     | 12        |
| 1795   |  | 1795   | v <sub>1</sub> +v <sub>4</sub> вибрациони модови                            | Калцит                              | 1         |
|  |  | 1705   | карбоксилне киселине  | Oxygenated (C=O) functional groups  | 12        |
|  | 1659-1657                              | 1659   | C=O   |                                     | 14        |
|  | 1650-1649                              |  | коњугована C=O  |                                     | 12,13     |
| 1620-1596                                      |  | 1635   | ОН савијајуће вибрације   | Смектит, илит                       | 6         |
|  | 1620                                   |  | истезање ароматичног C=C прстена  | Ароматичне компоненте (e.g. lignin) | 12,13     |
|  | 1613-1611                              |  |   |                                     | 13        |
| 1600-1598                                      | 1599-1591                              | 1606   |   |                                     | 11        |
| 1430   |  | 1427   | v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) асиметрично истењање                      | Калцит                              | 1,5       |
| 1375   |  | 1375   | терцијарне бутил групе  |                                     | 15        |
| 1164-1162                                      |  | 1173-1170, 1175                                    | v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) асиметрично истењање (Al/Si супституција) | Кварц                               | 1,3       |
| 1149-1090                                      |  | 1150-1080  | v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) асиметрично истењање                      | Сулфати                             | 1,2,10    |
| 1093-1086                                      |  | 1084, 1085-1081                                    | v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) асиметрично истењање (Al/Si супституција) | Кварц                               | 1,3       |
| 1035-1026                                      |  | 1032   | истезање Si-O-Si у равни  | Силикати                            | 11        |
| 1008-1006                                      |  | 1009   |   |                                     | 11        |
| 915-913  |  | 915  | Савијање Al-OH-Al   | Монтморијонит                       | 6,9       |
| 874  |  | 876  | v <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) савијање ван равни                        | Калцит                              | 1         |
| 828  |  | 828  | Савијање Al-OH-Al   | Илит                                | 6         |
| 802-797  |  | 798, 801-797                                       | v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) симетрично истењање                       | Кварц                               | 1,3       |
| 779-777  |  | 779-778, 782-778                                   |   |                                     | 1,3       |
| 712  |  | 712  | v <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) савијање у равни                          | Калцит                              | 1,5       |
| 695-694  |  | 696, 695-691                                       | v <sub>2</sub> (Si-O) симетрично савијање                                   | Кварц                               | 1,3       |
| 599  | 602                                    | 604  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> савијање                                      | Гипс                                | 11        |
| 532  |  | 536, 538   | Al-O-Si савијање  | Каолинит                            | 1,11      |

| Опсег<br>фреквенција<br>(мерено)<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Други<br>диференцијал<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Опсег<br>фреквенција<br>(литература)<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Опис                                      | Минерал/<br>једињење | Референца |
|--|---|--|---|----------------------|-----------|
| 512-507  |   | 513-512, 524-512   | $\nu_2(\text{Si-O})$ симетрично савијање  | Кварц                | 1,3       |
| 467-463  |   | 459,462-457, 466-463   | $\nu_4(\text{Si-O})$ асиметрично савијање | Кварц                | 1,3,4     |
| 423-419  |   | 425, 425-422   |   | Пирит                | 2,10      |

Референца: 1. Chukanov (2014), 2. Chukanov and Chervonnyi (2016), 3. Saikia *et al.* (2008), 4. Saikia (2014), 5. Luzinova *et al.* (2011), 6. Müller *et al.* (2014), 7. Srodon (2013), 8. Balan *et al.* (2005), 9. Srasra *et al.* (1994), 10. Dunn *et al.* (1992), 11. Yin *et al.* (2019), 12. Ibarra *et al.* (1996), 13. Craddock *et al.* (2015), 14. Li *et al.* (2015), 15. Balachandran (2014).

Табела III.2. FTIR апсорпционе траке снимљених спектара на узорцима шејлова из лежишта Пискања у компарацији са раније објављеним подацима

| Опсег фреквенција (мерено) (cm <sup>-1</sup> ) | Опсег фреквенција (литература) (cm <sup>-1</sup> ) | Опис  | Минерал/једињење      | Референца |
|--|--|---|-----------------------|-----------|
| 3674   | 3679-3671  | Mg <sub>3</sub> OH савијање   | Хлорит                | 10        |
| 3620-3626                                      | 3619, 3622–3621                                    | истезање унутрашњости ОН група  | Смектит, илит         | 11        |
| 3575-3555                                      |  | међуслојни окси-хидроксилни листови   | Хлорит                | 10        |
| 3420-3400                                      | broad band near 3420                               | ОН вибрације истезања (у H <sub>2</sub> O)                                  | Смектит               | 10        |
| 2920   | 2921, 2915–2923, 2918                              | –CH <sub>2</sub> асиметрично истезање                                       | Алифатичне компоненте | 8,9       |
| 2853   | 2851   | –CH <sub>2</sub> симетрично истезање  |                       |           |
| 1635   | 1635   | ОН вибрације савијања   | Смектит, илит         | 5         |
| 1473-1437                                      | 1441   | v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) асиметрично истезање                      | Доломит               | 12        |
| 1163   | 1173-1170, 1175                                    | v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) асиметрично истезање (Al/Si супституција) | Кварц                 | 1,3       |
| 1083   | 1084, 1085-1081                                    | v <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) асиметрично истезање (Al/Si супституција) | Кварц                 | 1,3       |
| 1010-980                                       | 1032, 1009   | Si-O-Si истезање у равни  | Силикати              | 1,2       |
| 915  | 915  | Al–OH–Al савијање   | Смектит, илит         | 5,6       |
| 878  | 881  | v <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) савијање ван равни                        | Доломит               | 13        |
| 854  | 858-854  | v <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) савијање ван равни                        | Арагонит?             | 14        |
| 828  | 828  | Al–OH–Mg савијање   | Илит                  | 5         |
| 799  | 798, 801-797                                       | v <sub>1</sub> (Si–O) симетрично истезање                                   | Кварц                 | 1,3       |
| 778  | 779-778, 782-778                                   |   |                       | 1,3       |
| 757  | 756  | Al–O–Si у равни   | Илит                  | 10        |
| 728  | 730  | v <sub>4</sub> (CO <sub>3</sub> ) савијање у равни                          | Доломит               | 13        |
| 695  | 696, 695-691                                       | v <sub>2</sub> (Si–O) симетрично савијање                                   | Кварц                 | 1,3       |
| 670-650  | 675-650  | ОН савијање   | Хлорит                | 10        |
| 537-512  | 534-520  | Al–O–Si савијање  | Смектит               | 10        |
|  | 513-512, 524-512                                   | v <sub>2</sub> (Si–O) симетрично савијање                                   | Кварц                 | 1,3       |
| 464  | 459, 462-457, 466-463                              | v <sub>4</sub> (Si–O) симетрично савијање                                   | Кварц                 | 1,3,4     |
| 440-410  |  | Si-O-Si савијање  | Смектит, илит, хлорит | 10        |
| 423-419  | 425, 425-422                                       |   | Пирит                 | 2,7       |

Референца: 1. Chukanov (2014), 2. Chukanov and Chervonnyi (2016), 3. Saikia et al. (2008), 4. Saikia (2014), 5. Müller et al. (2014), 6. Srasra et al. (1994), 7. Dunn et al. (1992), 8. Yin et al. (2019), 9. Ibarra et al. (1996), 10. Madejová *et al.* (2017), 11. Madejová (2003), 12. Chester and Elderfield (1967), 13. Reig *et al.* (2002), 14. Chakrabarty and Mahapatra (1999)

## Прилог 2. Садржај макро- и микроелемената

Табела П2.1. Садржај макроелемената (%) у пепелу угља и шејловима Ибарског басена (према Novković et al., 2024, допуњено)

| Ознака узорка  | Слој | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|----------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|
| Jarando 1      | VI   | 60,57            | 17,04                          | 12,20                          | 0,41             | 1,15            | 1,01  | 1,53  | 0,88              | 1,56             | 0,11                          |
| Jarando 2      | VI   | 63,24            | 11,29                          | 14,18                          | 0,36             | 1,96            | 1,60  | 0,97  | 0,75              | 1,24             | 0,13                          |
| Jarando 3      | VI   | 61,89            | 14,15                          | 12,83                          | 0,46             | 1,17            | 1,01  | 1,18  | 0,78              | 1,53             | 0,13                          |
| Jarando 4A     | VI   | 65,09            | 16,04                          | 6,48                           | 0,52             | 2,50            | 1,61  | 1,73  | 1,18              | 3,44             | 0,10                          |
| Jarando 4B     | VI   | 60,95            | 16,32                          | 8,91                           | 0,36             | 2,37            | 1,12  | 2,22  | 0,66              | 2,85             | 0,06                          |
| Tadenje 11     | III  | 40,58            | 11,47                          | 31,50                          | 0,47             | 6,40            | 5,83  | 0,84  | 0,67              | 0,88             | 0,43                          |
| Tadenje 12     | III  | 56,67            | 18,86                          | 13,81                          | 0,59             | 0,91            | 0,65  | 1,49  | 0,56              | 3,17             | 0,06                          |
| Tadenje 13     | III  | 54,68            | 16,13                          | 21,79                          | 0,48             | 1,28            | 1,07  | 1,21  | 0,46              | 1,97             | 0,08                          |
| Tadenje 14     | III  | 31,58            | 10,00                          | 49,78                          | 0,30             | 2,41            | 3,17  | 0,66  | 0,41              | 1,18             | 0,09                          |
| Tadenje 1      | V    | 43,14            | 15,65                          | 16,45                          | 0,42             | 5,46            | 8,58  | 1,99  | 1,04              | 1,38             | 0,78                          |
| Tadenje 2      | V    | 59,77            | 17,73                          | 9,95                           | 0,51             | 1,32            | 2,15  | 1,30  | 0,40              | 1,98             | 0,28                          |
| Tadenje 4      | V    | 73,60            | 16,19                          | 3,31                           | 0,59             | 0,88            | 1,00  | 1,17  | 0,61              | 1,50             | 0,11                          |
| Tadenje 6      | V    | 64,71            | 16,23                          | 11,31                          | 0,46             | 1,25            | 1,11  | 1,15  | 0,28              | 1,51             | 0,11                          |
| Tadenje 7      | V    | 56,24            | 27,12                          | 4,48                           | 0,73             | 2,90            | 2,36  | 1,88  | 0,28              | 1,27             | 0,12                          |
| Tadenje 8      | V    | 47,36            | 10,11                          | 11,89                          | 0,28             | 11,83           | 11,20 | 0,96  | 0,45              | 0,90             | 0,83                          |
| Tadenje 9      | V    | 5,08             | 1,44                           | 51,71                          | 0,04             | 19,68           | 17,83 | 0,30  | 0,34              | 0,03             | 0,24                          |
| Tadenje 10A    | V    | 17,99            | 6,05                           | 10,30                          | 0,19             | 14,31           | 45,63 | 0,95  | 0,38              | 0,77             | 0,25                          |
| Tadenje 10B    | V    | 22,64            | 8,75                           | 17,96                          | 0,29             | 14,94           | 32,33 | 0,78  | 0,71              | 0,87             | 0,40                          |
| Progorelica 3  | I    | 73,34            | 5,40                           | 3,18                           | 0,20             | 7,96            | 8,74  | 0,48  | 0,12              | 0,26             | 0,19                          |
| Progorelica 5  | I    | 67,77            | 13,90                          | 3,81                           | 0,41             | 4,47            | 5,48  | 0,81  | 0,11              | 0,79             | 0,21                          |
| Progorelica 1  | II   | 78,79            | 3,64                           | 10,99                          | 0,29             | 1,60            | 1,99  | 0,33  | 0,32              | 0,49             | 0,66                          |
| Progorelica 10 | II   | 63,70            | 19,29                          | 8,22                           | 0,50             | 0,97            | 0,90  | 0,83  | 0,13              | 1,15             | 0,26                          |
| Progorelica 16 | II   | 70,06            | 14,71                          | 7,89                           | 0,33             | 0,77            | 0,85  | 0,69  | 0,15              | 0,73             | 0,21                          |
| Progorelica 11 | II   | 73,66            | 9,68                           | 3,23                           | 0,41             | 2,85            | 2,33  | 0,62  | 0,14              | 1,20             | 0,20                          |
| IBM-1/1        |      | 50,21            | 12,60                          | 6,04                           | 0,54             | 0,32            | 10,86 | 14,19 | 1,83              | 2,72             | 0,17                          |
| IBM-1/2        |      | 51,93            | 13,13                          | 6,04                           | 0,78             | 0,44            | 8,99  | 13,43 | 1,72              | 3,23             | <0,1                          |
| IBM-1/3        |      | 59,06            | 13,47                          | 7,08                           | 0,60             | 0,09            | 7,12  | 7,15  | 2,22              | 2,84             | 0,15                          |
| IBM-1/4        |      | 59,18            | 14,05                          | 6,03                           | 0,55             | 0,09            | 1,50  | 11,69 | 3,49              | 3,14             | 0,11                          |
| IBM-1/6        |      | 52,73            | 14,43                          | 6,63                           | 0,66             | 0,17            | 7,73  | 10,93 | 2,76              | 3,45             | 0,14                          |
| IBM-1/7        |      | 52,64            | 15,76                          | 6,90                           | 0,59             | 0,37            | 13,06 | 5,05  | 3,05              | 2,38             | <0,1                          |
| IBM-1/8        |      | 59,40            | 15,60                          | 7,89                           | 0,48             | 0,09            | 3,77  | 6,38  | 2,67              | 3,49             | <0,1                          |
| IBM-1/27       |      | 62,25            | 14,81                          | 6,44                           | 0,73             | 0,09            | 5,56  | 5,04  | 1,86              | 2,96             | <0,1                          |
| IBM-1/29       |      | 58,45            | 19,39                          | 7,42                           | 0,86             | 0,09            | 3,42  | 3,95  | 1,63              | 4,34             | <0,1                          |

Табела П2.2. Садржај микроелемената (ppm) у пепелу угља и шејловима Ибарског басена (према Novković et al. 2024, допуњено)

| Ознака узорка  | Слој | As     | Ba    | Be   | Cd   | Co    | Cu    | Cr    | Ni     |
|----------------|------|--------|-------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| Jarando 1      | VI   | 75,2   | 485,2 | 4,3  | 0,4  | 20,8  | 57,6  | 57,0  | 78,1   |
| Jarando 2      | VI   | 96,2   | 374,8 | 6,5  | 1,5  | 141,8 | 46,6  | 54,6  | 137,0  |
| Jarando 3      | VI   | 88,6   | 442,6 | 8,1  | 2,4  | 145,1 | 33,4  | 66,2  | 145,3  |
| Jarando 4A     | VI   | 28,2   | 551,7 | 2,8  | 0,3  | 21,7  | 21,3  | 42,5  | 37,9   |
| Jarando 4B     | VI   | 62,3   | 457,1 | 2,2  | 0,3  | 19,0  | 56,8  | 48,9  | 49,9   |
| Tadenje 11     | III  | 852,7  | 617,4 | 10,1 | 0,5  | 21,3  | 81,2  | 244,0 | 575,8  |
| Tadenje 12     | III  | 216,0  | 301,3 | 5,0  | 0,7  | 36,6  | 115,8 | 315,6 | 578,5  |
| Tadenje 13     | III  | 232,3  | 444,0 | 11,6 | 0,5  | 43,5  | 138,0 | 391,8 | 822,1  |
| Tadenje 14     | III  | 296,4  | 180,3 | 8,5  | 0,8  | 55,4  | 82,7  | 294,3 | 1025,6 |
| Tadenje 1      | V    | 130,7  | 276,4 | 11,1 | 1,0  | 49,5  | 137,2 | 278,6 | 731,9  |
| Tadenje 2      | V    | 45,4   | 435,7 | 8,2  | 0,8  | 62,4  | 240,7 | 234,3 | 488,8  |
| Tadenje 4      | V    | <2,3   | 178,8 | 5,9  | 0,7  | 36,6  | 129,1 | 145,9 | 361,3  |
| Tadenje 6      | V    | 318,6  | 232,8 | 4,7  | 0,5  | 18,2  | 99,5  | 208,8 | 446,4  |
| Tadenje 7      | V    | 40,4   | 101,2 | 1,4  | 0,4  | 21,2  | 49,5  | 35,5  | 190,2  |
| Tadenje 8      | V    | 145,1  | 136,2 | 4,7  | 0,6  | 34,5  | 98,8  | 175,8 | 581,2  |
| Tadenje 9      | V    | 1170,3 | 65,8  | 0,9  | 0,2  | 8,4   | 18,5  | 43,1  | 497,3  |
| Tadenje 10A    | V    | 56,0   | 168,4 | 2,7  | 0,6  | 28,5  | 62,8  | 124,3 | 327,1  |
| Tadenje 10B    | V    | <2,3   | 261,9 | 5,7  | 0,6  | 50,4  | 85,5  | 176,3 | 637,4  |
| Progorelica 3  | I    | 31,4   | 698,6 | 1,0  | <0,1 | 2,7   | 60,5  | 40,6  | 19,6   |
| Progorelica 5  | I    | 57,9   | 474,7 | 1,0  | <0,1 | 1,8   | 122,9 | 68,2  | 14,1   |
| Progorelica 1  | II   | 122,6  | 582,2 | 6,5  | 0,2  | 6,2   | 126,8 | 133,4 | 47,2   |
| Progorelica 10 | II   | 127,5  | 367,2 | 1,2  | 0,2  | 24,4  | 75,5  | 58,3  | 91,3   |
| Progorelica 16 | II   | 122,2  | 394,1 | 1,8  | 0,2  | 26,6  | 39,8  | 61,7  | 107,7  |
| Progorelica 11 | II   | 49,1   | 268,7 | 1,6  | <0,1 | 5,1   | 32,5  | 110,2 | 34,5   |
| IBM-1/1        |      | 31,6   | 612,6 | 1,7  | 0,7  | 29,0  | 337,5 | 203,7 | 253,8  |
| IBM-1/2        |      | 19,1   | 528,9 | 1,6  | 0,6  | 25,3  | 158,0 | 191,3 | 185,7  |
| IBM-1/3        |      | 20,3   | 472,9 | 2,4  | 0,5  | 28,1  | 129,4 | 243,3 | 240,2  |
| IBM-1/4        |      | 26,3   | 599,5 | 1,4  | 0,6  | 31,5  | 138,6 | 274,6 | 273,0  |
| IBM-1/6        |      | 28,2   | 722,5 | 1,8  | 0,6  | 27,3  | 108,7 | 196,4 | 189,5  |
| IBM-1/7        |      | 24,8   | 440,1 | 1,7  | 0,5  | 27,8  | 124,7 | 242,1 | 250,4  |
| IBM-1/8        |      | 33,3   | 581,5 | 2,1  | 0,9  | 30,3  | 138,0 | 270,7 | 264,4  |
| IBM-1/27       |      | 173,5  | 390,8 | 1,7  | 1,3  | 18,6  | 81,9  | 142,2 | 109,1  |
| IBM-1/29       |      | 225,3  | 550,7 | 2,2  | 2,6  | 23,1  | 64,2  | 185,6 | 163,9  |

Наставак табеле П2.2.

| Ознака узорка  | Слој | Mn     | Mo   | Sb   | Sr     | Pb    | V     | Zn    |
|----------------|------|--------|------|------|--------|-------|-------|-------|
| Jarando 1      | VI   | 231,5  | 6,7  | 1,9  | 350,1  | 30,4  | 130,8 | 88,0  |
| Jarando 2      | VI   | 733,9  | 9,0  | 2,4  | 285,2  | 21,5  | 170,2 | 218,1 |
| Jarando 3      | VI   | 762,9  | 7,8  | 2,8  | 285,5  | 27,8  | 201,1 | 312,4 |
| Jarando 4A     | VI   | 298,7  | 2,0  | <1,5 | 473,4  | 24,1  | 93,9  | 67,2  |
| Jarando 4B     | VI   | 142,3  | 6,4  | <1,5 | 348,5  | 24,3  | 121,7 | 70,1  |
| Tadenje 11     | III  | 64,8   | 29,6 | 15,5 | 244,2  | 54,3  | 259,1 | 93,5  |
| Tadenje 12     | III  | 55,1   | 10,1 | 6,9  | 126,7  | 40,2  | 299,4 | 129,7 |
| Tadenje 13     | III  | 66,4   | 14,1 | 7,7  | 144,3  | 64,4  | 434,7 | 75,8  |
| Tadenje 14     | III  | 89,2   | 30,4 | 20,0 | 140,1  | 73,9  | 272,2 | 76,6  |
| Tadenje 1      | V    | 256,2  | 45,5 | 21,7 | 287,0  | 91,7  | 208,1 | 187,3 |
| Tadenje 2      | V    | 60,1   | 23,8 | 15,6 | 172,5  | 67,3  | 302,9 | 194,7 |
| Tadenje 4      | V    | 27,1   | <1,0 | <1,5 | 169,0  | 49,1  | 1,9   | 158,8 |
| Tadenje 6      | V    | 29,5   | 18,6 | 5,2  | 179,1  | 44,6  | 212,3 | 49,7  |
| Tadenje 7      | V    | 41,3   | 3,0  | <1,5 | 144,2  | 2,2   | 40,4  | 98,0  |
| Tadenje 8      | V    | 90,8   | 26,9 | 14,2 | 299,3  | 39,1  | 187,1 | 105,8 |
| Tadenje 9      | V    | 362,4  | 7,8  | 3,4  | 395,1  | 7,3   | 24,6  | 22,4  |
| Tadenje 10A    | V    | 315,0  | 29,2 | 14,2 | 1520,5 | 32,8  | 237,8 | 78,6  |
| Tadenje 10B    | V    | 293,4  | <1,0 | <1,5 | 793,5  | 19,9  | 10,5  | 105,4 |
| Progorelica 3  | I    | 25,3   | 8,4  | 1,7  | 279,0  | 10,0  | 41,4  | 24,5  |
| Progorelica 5  | I    | 19,0   | 16,3 | 2,4  | 253,7  | 21,0  | 99,6  | 13,3  |
| Progorelica 1  | II   | 50,6   | 25,7 | 1,7  | 186,0  | 11,0  | 233,8 | 21,9  |
| Progorelica 10 | II   | 81,5   | 17,0 | 3,5  | 270,6  | 17,3  | 168,3 | 91,0  |
| Progorelica 16 | II   | 69,5   | 22,5 | 2,6  | 202,9  | 16,4  | 110,3 | 108,3 |
| Progorelica 11 | II   | 63,2   | 23,7 | 4,9  | 245,2  | 20,2  | 151,8 | 23,0  |
| IBM-1/1        |      | 1581,4 | 21,2 | 4,6  | 1102,7 | 105,3 |       | 123,2 |
| IBM-1/2        |      | 1404,9 | 29,0 | 2,2  | 1211,7 | 95,4  |       | 118,8 |
| IBM-1/3        |      | 1711,6 | 3,9  | 5,9  | 667,2  | 134,4 |       | 154,3 |
| IBM-1/4        |      | 508,0  | 4,7  | 4,0  | 1073,1 | 122,2 |       | 149,9 |
| IBM-1/6        |      | 1659,7 | 14,0 | 3,7  | 1285,3 | 90,0  |       | 124,8 |
| IBM-1/7        |      | 704,8  | 4,5  | 4,5  | 775,4  | 122,7 |       | 130,6 |
| IBM-1/8        |      | 1206,6 | 2,9  | 9,3  | 240,1  | 364,9 |       | 229,6 |
| IBM-1/27       |      | 1385,5 | 1,9  | 25,7 | 435,5  | 395,5 |       | 304,6 |
| IBM-1/29       |      | 2661,8 | 1,8  | 32,0 | 195,3  | 718,3 |       | 555,4 |

Табела П2.3. Параметри за процену и реконструкцију палеоклиме, палеоредокса и палеосалинитета угља и шејлова Ибарског басена

| Ознака узорка  | Слој       | C-value <sup>1</sup> | Sr/Cu <sup>2</sup> | V/Cr <sup>3</sup> | Ni/Co <sup>4</sup> | V/(V+Ni) <sup>5</sup> | Pr/Ph     | Sr/Ba <sup>6</sup> | Ca/(Ca+Fe) <sup>7</sup> | S <sup>db</sup> /C <sup>org</sup> <sup>8</sup> |
|----------------|------------|----------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-----------|--------------------|-------------------------|--|
|                | Палеоклима |                      |                    | Палеоредокс       |                    |                       | Салинитет |                    |                         |  |
| Jarando 1      | VI         | 2,3                  | 6,1                | 2,3               | 3,8                | 0,6                   | 4,26      | 0,7                | 0,08                    | 0,17   |
| Jarando 2      | VI         | 3,0                  | 6,1                | 3,1               | 1,0                | 0,6                   |           | 0,8                | 0,10                    |  |
| Jarando 3      | VI         | 2,7                  | 8,5                | 3,0               | 1,0                | 0,6                   | 3,66      | 0,6                | 0,07                    | 0,16   |
| Jarando 4A     | VI         | 0,8                  | 22,2               | 2,2               | 1,7                | 0,7                   |           | 0,9                | 0,20                    |  |
| Jarando 4B     | VI         | 1,2                  | 6,1                | 2,5               | 2,6                | 0,7                   |           | 0,8                | 0,11                    |  |
| Tadenje 11     | III        | 1,3                  | 3,5                | 1,1               | 27,0               | 0,3                   | 5,77      | 1,0                | 0,35                    | 0,17   |
| Tadenje 12     | III        | 1,6                  | 1,5                | 0,9               | 15,8               | 0,3                   |           | 0,4                | 0,18                    |  |
| Tadenje 13     | III        | 0,8                  | 1,2                | 1,1               | 18,9               | 0,3                   |           | 0,9                | 0,24                    |  |
| Tadenje 14     | III        | 2,7                  | 2,2                | 0,9               | 18,5               | 0,2                   | 6,58      | 0,8                | 0,09                    | 0,15   |
| Tadenje 1      | V          | 0,8                  | 1,1                | 0,7               | 14,8               | 0,2                   | 5,26      | 1,4                | 0,35                    | 0,05   |
| Tadenje 2      | V          | 0,9                  | 1,2                | 1,3               | 7,8                | 0,4                   |           | 2,2                | 0,49                    |  |
| Tadenje 4      | V          | 2,7                  | 3,1                | 0,0               | 9,9                | 0,0                   |           | 6,0                | 0,26                    |  |
| Tadenje 6      | V          | 0,2                  | 15,3               | 1,0               | 24,6               | 0,3                   |           | 9,0                | 0,82                    |  |
| Tadenje 7      | V          | 0,5                  | 16,0               | 1,1               | 9,0                | 0,2                   |           | 3,0                | 0,65                    |  |
| Tadenje 8      | V          | 3,7                  | 2,5                | 1,1               | 16,8               | 0,2                   |           | 0,4                | 0,16                    |  |
| Tadenje 9      | V          | 2,2                  | 6,9                | 0,6               | 59,2               | 0,0                   |           | 0,4                | 0,05                    |  |
| Tadenje 10A    | V          | 4,4                  | 2,3                | 1,9               | 11,5               | 0,4                   | 4,10      | 0,3                | 0,05                    | 0,07   |
| Tadenje 10B    | V          | 8,8                  | 1,6                | 0,1               | 12,6               | 0,0                   | 4,55      | 0,8                | 0,06                    | 0,02   |
| Progorelica 3  | I          | 0,3                  | 4,6                | 1,0               | 7,3                | 0,7                   | 0,76      | 0,4                | 0,74                    | 0,08   |
| Progorelica 5  | I          | 0,5                  | 2,1                | 1,5               | 7,9                | 0,9                   | 2,73      | 0,5                | 0,60                    | 0,08   |
| Progorelica 1  | II         | 3,3                  | 1,5                | 1,8               | 7,6                | 0,8                   | 1,82      | 0,3                | 0,16                    | 0,06   |
| Progorelica 10 | II         | 2,6                  | 3,6                | 2,9               | 3,7                | 0,6                   | 1,87      | 0,7                | 0,10                    | 0,22   |
| Progorelica 16 | II         | 3,1                  | 5,1                | 1,8               | 4,0                | 0,5                   | 2,32      | 0,5                | 0,10                    | 0,15   |
| Progorelica 11 | II         | 0,7                  | 7,5                | 1,4               | 6,7                | 0,8                   | 3,57      | 0,9                | 0,42                    | 0,06   |
| IBM-1/1        |            | 0,2                  | 3,3                |                   | 8,7                |                       | 0,18      | 1,8                | 0,65                    | 0,74   |
| IBM-1/2        |            | 0,2                  | 7,7                |                   | 7,3                |                       | 0,06      | 2,3                | 0,60                    | 0,15   |
| IBM-1/3        |            | 0,4                  | 5,2                |                   | 8,5                |                       | 0,12      | 1,4                | 0,51                    | 0,66   |
| IBM-1/4        |            | 0,3                  | 7,7                |                   | 8,7                |                       | 0,06      | 1,8                | 0,20                    | 0,54   |
| IBM-1/6        |            | 0,3                  | 11,8               |                   | 6,9                |                       | 0,01      | 1,8                | 0,54                    | 0,46   |
| IBM-1/7        |            | 0,3                  | 6,2                |                   | 9,0                |                       | 0,15      | 1,8                | 0,66                    | 1,03   |
| IBM-1/8        |            | 0,5                  | 1,7                |                   | 8,7                |                       | 0,16      | 0,4                | 0,33                    | 1,77   |
| IBM-1/27       |            | 0,4                  | 5,3                |                   | 5,9                |                       | 0,37      | 1,1                | 0,47                    | 1,67   |
| IBM-1/29       |            | 0,6                  | 3,0                |                   | 7,1                |                       | 0,42      | 0,4                | 0,32                    | 3,35   |

<sup>1</sup>C-value (Cao et al., 2012; Fu et al., 2016).

C-value= (Fe + Mn + Cr + V + Ni + Co)/ (Ca + Mg + K + Na + Sr + Ba)

<sup>2</sup>Sr/Cu; <sup>3</sup>V/Cr; <sup>4</sup>Ni/Co (Deng et al., 2019)

<sup>5</sup>V/(V+Ni) (Deng et al., 2019)

<sup>6</sup>Sr/Ba (Wei, Algeo, 2020)

<sup>7</sup>Ca/(Ca+Fe) (Hu et al., 2012; Khan et al., 2023)

<sup>8</sup> S<sup>db</sup>/C<sup>org</sup> (Remírez, Algeo, 2020; Wei, Algeo, 2020)

## Биографија

Жељана Новковић (девојачко Секулић) рођена је 08.07.1993. године у Пријепољу. Завршила је Основну школу „Владимир Перић Валтер“ у Пријепољу. Након завршетка Основне школе уписала је средњу Економско-трговинску школу, смер финансијски администратор, у Пријепољу. Средњу школу је завршила 2012. године са одличним успехом и као ђак генерације.

Након завршене средње школе уписује Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду, студијски програм геологија. На другој години студија бира модул Економска геологија. Основне академске студије је завршила 2015. године, са просечном оценом 9,77 и стекла звање геолог – из области геонаука. Након завршетка основних студија уписује мастер академске студије на Рударско-геолошком факултету, на студијском програму геологија модул Економска геологија. Мастер академске студије завршила је 2017. године са просечном оценом 9,78 и стекла звање мастер геолог – из области геонауке. Након мастер студија, 2018. године уписује докторске студије на Рударско-геолошком факултету, Универзитет у Београду, из научне области геологија, а уже научне области економска геологија.

Од 01.11.2017. године до данас Жељана Новковић је у радном односу у Институту за рударство и металургију Бор, одељење Угаљ инжењеринг, у Београду. 11.12.2018. године изабрана је у звање истраживач-приправник, а 02.02.2022 године у звање истраживач сарадник. Стручни испит положила је 2019. године.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Жељана Новковић \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ Г803/18 \_\_\_\_\_

### Изјављујем

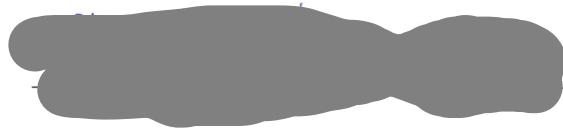
да је докторска дисертација под насловом

Петрографски и геохемијски састав угљева и седиментних стена Ибарског басена као индикатор промена депозиционе средине

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

У Београду, 24.02.2026.

Потпис аутора

A large, dark grey, irregularly shaped redaction mark covering the signature area.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије  
докторског рада**

Име и презиме аутора Жељана Новковић

Број индекса Г803/18

Студијски програм Геологија

Наслов рада Петрографски и геохемијски састав угљева и седиментних стена Ибарског басена као индикатор промена депозиционе средине

Ментор Проф. др Драгана Животић, редовни професор

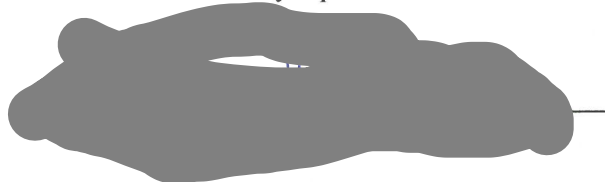
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

У Београду, 24.02.2026.

Потпис аутора



## Изјава о коришћењу

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

Петрографски и геохемијски састав угљева и седиментних стена Ибарског басена као индикатор промена депозиционе средине

која је моје ауторско дело.

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

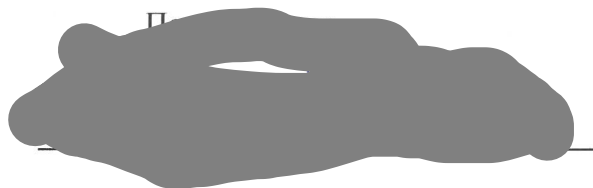
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 24.02.2026.

П  


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

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

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

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

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

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