

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Geol. Penins. Balk.	63 (1999)	135–154	Београд, децембар 2000 Belgrade, Decembre 2000
---	-----------	---------	---

UDC (УДК) 551.782:551.312.4:549.6/7:550.4(497.11)

Original scientific paper  
Оригинални научни рад

## NEOGENE LACUSTRINE SEDIMENTS AND AUTHIGENIC MINERALS GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS

by

Jelena Obradović\*, Nebojša Vasić\*,  
Milica Kašanin-Grubin\* and Nenad Grubin†

During Neogene, especially from Oligocene to Pliocene, many lacustrine basins were developed on the territory of Serbia due to activity of several tectonic cycles that generally were controlled by formation and evolution of the Pannonian basin. This paper concerns the occurrences of authigenic minerals within sediments of lacustrine basins, especially silicates, aluminum-silicates, borosilicates, carbonates, complex boron-phosphate minerals and sulfides, and their geochemical characteristics.

**Key words:** Neogene, lacustrine sedimentation, authigenic minerals, geochemical characteristics.

Током неогена, посебно од олигоцена до плиоцена, на територији данашње Србије формиран су језерски басени под утицајем неколико тектонских циклуса, који се међусобно разликују по различитим тектонским фазама и који су контролисани образовањем и еволуцијом Панонског басена. Рад се односи на појаве аутигених минерала у седиментима језерских басена, при чему је посебна пажња дата минералима из групе силиката, алумосиликата, боросиликата, карбоната, те сложеним минералима бора и фосфора и сулфидима и њиховим геохемијским карактеристикама.

**Кључне речи:** неоген, језерска седиментација, аутигени минерали, геохемијске карактеристике.

### INTRODUCTION

In Serbia, in Neogene especially during Oligocene to Pliocene, many lacustrine basins were developed due to several tectonic cycles that differ from each other in different tectonic phases. Generally they were controlled by the formation and evolution of the Pannonian basin.

According to Marović et al. (1999) individualized basins are associated with local crustal extensions or transtensions of NE-SW and WNW-ESE faults, as well as by two stage subsidence. The first Karpathian-Badenian-Sarmatian stage resulted from the crust extension, it was fast and bounded by faults. The second subsidence, Pannonian-Plio-

† University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Džusina 7, 11000 Belgrade.

cene, was slower and caused by cooling and contractions of the lithosphere following the extension phase.

The common characteristics of Neogene lacustrine basins in Serbia are: huge influence of volcanic activity; change of humid and arid periods of sub-tropic to tropic climate; stronger or weaker lake water stratification; facies distribution and the similar paleo-temperature of lake water around 25°C.

The differences between the basins are influenced by: distribution patterns of some depositional clastic and volcanoclastic systems which fed detritus into the basin; rate of sedimentation; lowstand and highstand lake stages; hydrologic closed or open lake system phases; occurrences of different authigenic minerals (some of them being of economic interest).

The geochemical characteristics of lacustrine sedimentary rocks – carbonates were given in the paper by Obradović et al. (1994). This paper concerns the geochemical characteristics of shale, oil shale, mudstone and claystone with more or less quantity of carbonate and tuffaceous material.

Product of authigenesis – authigenic minerals are connected specifically to sediments and sedimentary rocks. Like so many other terms in this field, the term authigenesis has been often liberally interpreted and randomly redefined since its introduction, owing of disparity of opinion as to the score of interrelated terms applied to sedimentary genesis (Orme, 1978). According to Fairbridge (1967), authogenesis is a collective term encompassing those processes, operating throughout diagenetic evolution, which result in the formation of new minerals, regardless of form, provided they are generated more or less within the sedimentary body. Some authigenic minerals are good environmental indicators and give information regarding the physicochemical nature of the beds or provide clues to subsequent trend of diagenesis.

Authigenic minerals occur in many lacustrine basins which were connected between each other for longer or shorter period. They belong to zeolite, carbonate, silicate, borate, silicoborate and contain borate and phosphate minerals. Among the authigenic minerals analcime is the dominant one (Djurdjević, 1988; Obradović et al., 1995a). It occurs in many basins in smaller or bigger amount, sometimes forms separate beds ("analcimolites") together with carbonate (Ražanj basin). Minerals from heulandite groups (heulandite and clinoptilolite) are also common, forming economic deposits. Other authigenic minerals appear only in some basins, like searlesite (Valjevo–Mionica, Jadar, Kremna), borate minerals and lueneburgite (Jarandol basin), carbonate – trona, shortite, gaylussite (Valjevo–Mionica basin). Opal CT, chalcedony, quartz, K-feldspar and albite appear also in some of the basins (Valjevo–Mionica, Vranje). Gypsum is very common in numerous basins, pyrite and other metallic minerals too.

## METHODS

Complex investigation were run of many samples to determine the composition of the sedimentary rocks, their geochemical characteristics and authigenic minerals occurring in them. In Valjevo–Mionica basin were analyzed 93 samples, in Aleksinac 42, in Vranje

basin with deposit Zlatokop 19, in Pranjani 12 and in basins of Gornji Milanovac (Nevade, Šilopaj and Kačer) 7 samples. Besides optical and chemical analyses gravimetric methods and Electron Microprobe Analysis (Modena, Italy; Moscow, Russia; Thessaloniki, Greece), the content of As, Ca, Mg, K, Na, Sr, Li and B is determined by Aqua Reggia Dipast ICP-OES; Si – by Peroxide Fusion AAS; CO<sub>3</sub> – by HCl Leach-Leco C/S Analyzer; SO<sub>4</sub> – by Carbonate Leach Ion Chromatography; Cl – by Water Leach Ion Chromatography; F – by Water Leach Ion Chromatography (Lakefield, Canada).

Content of trace elements on the whole rock was determined in Moscow, Russia, with Spectrometer FRE-30 Karl Zeiss, Jena. XRD analyses were used to determine authigenic minerals and as correlation tool with microscopic and chemical analyses. XRD were run in Lab. for Crystallography, Faculty of Mining & Geology, Belgrade, on the automatic powder diffractograph PW-1710, 1 Philips, with CU anti-cathode (= 1.54178 Å) using scanning technique (step 0.02°, counting stop 2.5"). In some case thermal investigations were done on natural and heated samples (Derivatograph -C, MOM; Sedimentology Lab., Faculty of Mining & Geology, Belgrade), as well as IR analyses (Perkin-Elmer 597, pastille method; KBr, 1:100; Mineralogy Lab., Faculty of Mining & Geology, Belgrade).

## RESULTS

Sediments and sedimentary rocks from the **Valjevo-Mionica basin** – mostly oil-shale (thin beds of kerogen alternating with beds of dolomitic mud), shale and marlstone (all of them with various content of tuffaceous material) consist mostly of dolomite, calcite, clay (mostly smectite), quartz, plagioclase, muscovite, rarely lepidolite and contain also searlesite, analcime, K-feldspar and silica minerals, shortite, trona and gaylussite (Obradović et al., 1990, 1997; Obradović & Jovanović, 1987).

The parent rock in which authigenic minerals occur expectedly shows variation in composition (Table 1) since different sediments are concerned, but variation occurs among the same group of rocks due to diagenetic processes and formation of the new minerals. Chemical analysis of 93 samples show: SiO<sub>2</sub> varies from 23.90 (oil shale) to 47.90% (shale – oil shale); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 3.77 to 13.40%; MgO – 2.49 to 7.90%; CaO – from 3.95 to 24.3%; Na<sub>2</sub>O from 1.56 to 3.30– rarely 6.06%; K<sub>2</sub>O – 0.59 to 4.57%; CO<sub>3</sub> from 6.50 to 26.70% and B from 0.04 to 0.85– rarely 1.66%.

The content of some elements, As, B, Ca, Cl, F, Li, Mg, Na, K, Sr and SO<sub>4</sub> from the same basin is given on the Table 3.

In the **Aleksinac basin**, within the so called Aleksinac series with shale, oil shale, clay, marlstone with tuffaceous material analcime appears (especially in marlstone and shale; Kašanin-Grubin, 1996). Chemical analyses of the basin sediments are given on the Table 2. Variation in composition is huge (like in the Valjevo-Mionica basin). Chemical analysis of 42 samples show that SiO<sub>2</sub> varies from 19.40 to 46.40%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 7.55 to 16.90%; MgO from 0.70 to 5.19%; CaO from 2.69 to 12.60%; Na<sub>2</sub>O from 0.16 to 3.40%; K<sub>2</sub>O – 1.27 to 3.47%; CO<sub>3</sub> from 4.98 to 12.60%; B from 0.009 to 0.013%.

Table 1. Chemical composition of some sedimentary rocks from the Valjevo–Mionica basin.  
Табела 1. Хемијски састав одабраних седимената Ваљевско–мионичког басена.

(%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	32.90	32.80	47.10	23.90	36.00	40.90	47.90	30.60	42.50	31.60
TiO <sub>2</sub>	0.43	0.45	0.51	0.15	0.44	0.45	0.50	0.34	0.35	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.00	12.20	13.40	3.77	11.60	12.20	13.40	9.52	13.40	13.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.58	3.95	4.94	3.89	4.08	3.31	4.07	2.66	3.57	4.13
MnO	0.06	0.07	0.03	0.03	0.08	0.12	0.11	0.11	0.07	0.08
MgO	5.54	5.02	2.49	5.75	7.90	5.76	4.50	4.37	7.16	5.82
CaO	12.70	9.15	3.95	24.30	11.90	9.66	6.85	10.60	8.29	10.30
Na <sub>2</sub> O	3.01	2.18	6.06	3.30	1.56	1.76	1.83	5.13	2.75	2.15
K <sub>2</sub> O	2.59	4.57	3.93	0.59	3.23	3.96	3.49	2.15	2.74	3.70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.02	0.02	<0.01	0.02	0.02	<0.01	<0.01	0.02	<0.01
SO <sub>4</sub>	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40	3.40	<0.40	<0.40
CO <sub>3</sub>	18.20	13.60	6.50	26.70	22.50	17.30	13.50	13.30	17.40	15.80
B	0.27	0.45	1.66	0.85	0.04	0.09	0.06	1.24	0.31	0.05
GZ(LO)	7.60	13.10	10.90	6.30	0.80	3.60	3.60	15.90	1.10	11.60
Total	99.34	98.01	101.95	99.97	100.60	99.58	100.28	99.38	100.10	99.13

1. oil–shale – shale; 2. oil–shale; 3. shale (with searlesite and analcime); 4. oil–shale (with searlesite and analcime); 5. shale; 6. shale – oil–shale; 7. shale – oil–shale; 8. oil–shale (with searlesite and analcime); 9. oil–shale (with searlesite); 10. oil–shale (with analcime). All samples are from surface profiles. Analyst: R. Pang.

1. уљни шкриљац – ламинирани глинац; 2. уљни шкриљац; 3. ламинирани глинац (са сирлезитом и аналцимом); 4. уљни шкриљац (са сирлезитом и аналцимом); 5. ламинирани глинац; 6. ламинирани глинац – уљни шкриљац; 7. ламинирани глинац – уљни шкриљац; 8. уљни шкриљац (са сирлезитом и аналцимом); 9. уљни шкриљац (са сирлезитом); 10. уљни шкриљац (са аналцимом). Све пробе су са површине. Анализирао: Р. Панг.

The content of As, B, Ca, Cl, F, Li, Mg, Na, K, Sr and SO<sub>4</sub> is given on the Table 3.

Within the oil shale series (oil shale, shale, marlstone) in the **Vranje basin** (Jovanović & Novković, 1988; Ercegovac et al., 1995) analcime occurs; this mineral appears also in the Zlatokop deposit, in the same basin, in zeolitized tuffs with clinoptilolite, rare gmelinite, chalcedony and fine grained quartz (Obradović & Dimitrijević, 1987).

The content of As, B, Ca, Cl, F, Li, Mg, Na, K, Sr and SO<sub>4</sub> in the series with oil shale and zeolitized tuff is given on the Table 3.

In the **Zlatokop deposit** the fine grained ash–fall tuffs are clinoptilolitized up to 80–90%. The series with tuffs transits into the silicificated bed with analcime and gmelinite while this one further into marlstone with diminishing content of tuffaceous material and dolomite – calcite transition upward the layer. Chemical analyses of tuffs and clinoptilolite are presented in the paper by Obradović & Dimitrijević (1987).

Table 2. Chemical composition of some sedimentary rocks from the Aleksinac basin.  
Табела 2 Хемијски састав одабраних седимената Алексиначког басена.

(%)	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	46.40	43.70	19.40	44.80	44.70	46.00	42.50
TiO <sub>2</sub>	1.01	0.88	0.21	0.65	0.63	0.68	0.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.90	16.30	7.55	15.10	15.10	16.68	15.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.20	6.25	4.14	5.92	5.09	6.74	7.23
MnO	0.09	0.09	0.04	0.09	0.12	0.11	0.09
MgO	3.64	3.24	0.70	4.17	4.30	4.07	5.19
CaO	6.91	10.10	2.69	7.69	8.04	5.78	6.02
Na <sub>2</sub> O	1.32	1.39	0.16	1.71	3.40	3.11	1.83
K <sub>2</sub> O	3.47	2.98	1.27	2.65	2.75	3.18	2.82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18	0.24	0.27	0.14	0.09	0.14	0.10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.02	<0.01	0.03	0.02	0.02	0.02
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
SO <sub>4</sub>	<0.40	<0.40	0.40	<0.40	<0.40	<0.40	<0.40
CO <sub>2</sub>	6.68	10.50	4.98	9.88	11.60	7.50	12.60
B	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01
GZ(LO)	6.82	6.68	57.72	7.82	3.70	6.30	5.40
Total	101.09	101.80	99.56	101.09	99.97	100.74	100.83

1. shale; 2. claystone; 3. oil-shale; 4. shale; 5. shale; 6. shale – marl; 7. shale. All samples are from surface profiles. Analyst: R. Pang.

1. ламинирани глинац; 2. глинац; 3. уљни шкриљац; 4. ламинирани глинац; 5. ламинирани глинац; 6. ламинирани глинац – лапорац; 7. ламинирани глинац. Све пробе су са површине. Анализирао: Р. Панг.

Table 3. Content of certain elements in basins with oil shale.  
Табела 3. Садржај неких елемената у басенима са уљним шкриљцима.

Content (Садржај) (ppm)	Valjevo–Mionica	Aleksinac	Vranje	Zlatokop	Pranjani	Jadar
As	20–138	20–35	10–338	<20	20–54	27–334
B	50–20.0; 1.66%	19–146	10–28	51	41–585	46–146
Ca (%)	3.30–8.90	2.75–10.47	0.42–16.70	2.46	10.00–13.30	5.04–25.20
Cl	27–80	17–38	28	22	28–35	29–46
F	*	*	5	*	5	5–13
Li	38–349	8–47	12–192	156	145–478	192–1010
Mg (%)	0.81–6.92	0.51–5.75	0.71–8.15	2.14	8.48–10.40	4.07–8.77
Na	0.40–6.30%	700–7000	105–2750	920	606–4270	423–801
K	1322–6702	1479–8577	3.05 %	6486	1770–2870	2790–6000
Sr	200–1140	250–606	31–1340	384	895–1330	*
SO <sub>4</sub>	30–507	36–11,500	102	102	51–90	*

In the **Jadar basin**, within the oil shale series (oil shale, shale, marl, mudstone) analcime and searlesite were found, together with pyrite and elongated crystals of Fe sulfides (pyrrhotite?). The content of As, B, Ca, Cl, F, Li, Mg, Na, K, Sr and SO<sub>4</sub> in the sediments of the Jadar basin is presented on the Table 3 (9 samples).

In the **Pranjani basin** in the series of oil shale and pyroclastic rocks analcime and K-feldspar appear (Djurdjević, 1992).

Another group of basins with magnesites and/or borates as **Jarandol**, **Kremna**, **Kačar**, **Gornji Milanovac** (**Nevade** and **Šilopaj**) besides magnesite contain also dolomite, rarely limestone, marlstone, shale, claystone, sandstone and conglomerate with higher or lower content of tuffaceous material (tuffs and tuffites). The content of some elements (same ones as in the first group of basins) is given on the Table 4. Characteristics of this group of basins with dominant carbonate rocks are given in the papers by Obradović et al. (1990; 1992a; 1994; 1995b) and Pavlović & Radukić (1961).

Table 4. Content of certain elements in basins with magnesites and/or borates  
Табела 4. Садржај неких елемената у басенима са магнетитима и/или боратима.

Content (Садржај) (ppm)	Jarandol	Kremna	Kačar	Nevade	Šilopaj
As	10–49	20	*	*	10–91
B	430–4400	18–300	*	*	10–3700
Ca (%)	1.16–5.60	3.00–3.54	3.99–6.38	7.80–8.51	2.84–3.64
Cl	28	30.59	*	*	*
F	5	5–92	*	*	*
Li	38–158	5–92	*	*	10–182
Mg (%)	3.35–23.60	17.80	18.20–23.73	13.05–17.01	20.97–26.11
Na	99–900	520–4080	800–11,000	3340–3520	65–4640
K	3470–3997	*	*	*	*
Sr	142–1000	173–1500	110–870	110–300	49–1340
SO <sub>4</sub>	111–186	31–108	*	*	*

Chemical analyses of the sediments (including volcanoclastic rocks) from the investigated basins indicate not only the composition and the characteristics of rocks, but also the presence of some authigenic minerals. The content of Na and Ca, especially in the Valjevo–Mionica basin indicates the presence of shortite and trona moulds (Obradović et al., 1990; 1997) and possibly gaylussite. The content of SO<sub>4</sub> indicates the presence of gypsum, boron on searlesite (Valjevo–Mionica, Jadar and Kremna) and borate (Jarandol basin).

The presence of **boron** in sediments and sedimentary rocks from lacustrine basins is very interesting, especially from the economic point of view (Obradović et al., 1992a; 1992b; 1995b; Joksimović et al., 1995; Jovanović–Janković, 1996). The average content of boron in sediments is 100–120 ppm while in the investigated basins content of boron varies from 1 ppm up to 1.66%, Valjevo–Mionica basin, (the boron deposit in Jarandol basin is not including here). This relatively high concentration of boron is

probably the consequence of the mobility of boron compounds in geothermal vapors and volcanic emanations.

The content of **Na** is also interesting, since in some samples goes up to 6% (Valjevo–Mionica basin). Such a content is supposed to be the result of leaching of volcanic glass (ash–fall tuffs) in the lake water; leaching of pre–deposited tuffs; other source (bottom thermal spring).

The content of **K** goes up to 3.05% (Vranje basin) indicating the presence of K–feldspar, clay or lepidolite (Valjevo–Mionica).

**Mg** is present in all of the investigated basins. Higher content is observed within the basins with magnesite (up to 23.60%) or with dolomite and Mg–calcite (up to 10.40% – Pranjani basin). Mg originates from basement and surrounding serpentinite, or older dolomite.

Within the closed–hydrology lake **Li** can be connected to micas, Li chlorides in evaporates and solutions (brine), crystal lattice of montmorillonite and lime deposits of bottom thermal springs. Sediments of a closed lake system usually contain Li from 30 to 1500 ppm, while in the open system from 20 to 150 ppm. Average content of Li in shale is 60 ppm. The content of Li in investigated sediments varies from 5 to 478 ppm, rarely to the 1010 ppm (Jadar basin). Li is connected to shale, clay and maybe carbonate. Keith & Degens (1959) reported that Li and B in shales seemed to be indicators of non–marine vs. freshwater depositional environment. Depositional environment in our case corresponds to lacustrine, alkaline and saline environment, thus explaining relatively high content in some cases.

The content of **F** varies from 5 to 92 ppm (Kremna basin). The average content of F in sedimentary rocks, especially in shale varies from 10 to 600 ppm. The presence of F in investigated lacustrine basin is in connection with the clay content in shale, and it is smaller than the average content.

Higher content of **Sr** is characteristic for investigated basins. Average content of Sr in shale is 400 ppm, in sandstone much lower (up to 20 ppm), in carbonate to 610 ppm. Shale from investigated basins contain up to 2700 ppm of Sr, while magnesite up to 1500 ppm.

As appears in many of investigated basin sediments with variation from 10 to 338 ppm (Vranje basin). In non–marine bituminous shale content of As varies from 3–12 ppm (or 1–10 ppm). According to Onishi (1972) average content of As in oil shale is 32 ppm. In investigated basins the highest content of As occurs in oil shale basins, obviously much higher than the average content, but so far without determined As minerals.

Content of **Cl** is lower than the average in shale (180 ppm). Basins with oil shale contain up to 80 ppm, while with magnesite up to 60 ppm.

### AUTHIGENIC MINERALS

**Silicates** and **aluminum–silicates**: fine–grained quartz and opal CT appear as authigenic in investigated basins, the first quite often, while opal CT only in Valjevo–Mionica, Vranje and Gornji Milanovac (Nevade locality; Djurić et al., 1989/90).

Authigenic **K–feldspar** is determined by XRD associated with analcime and searlesite within tuffite in the Valjevo–Mionica basin, and within tuffs in NW part of the Pranjani basin. Appears as euhedral replacing pre–formed plagioclase, and connected to analcime.

Authigenic **albite** is very rare. It occurs associated with K-feldspar and analcime. It was observed in siltstone, shale and dolomicrite in the Valjevo-Mionica basin.

**Clays**, especially smectite, are common compounds of altered tuffs. They are determined in Slanci, Aleksinac, Pranjani, Jadar, Valjevo-Mionica basins, in the lower parts of series (except in the Slanci basin). Beside smectite, other kinds of clays appear too (illite and kaolinite).

**Zeolites** – the composition of sedimentary zeolites can serve as a criterion of environment. The richest and more diverse composition of zeolites can be observed in the tuffaceous sediments from lakes, especially from the alkaline and saline ones.

Among the sedimentary zeolites analcime is widespread mineral which occur in sediments from many lacustrine basins. In the investigated lacustrine sediments analcime occurs in association with tuffaceous rocks (Djurđević, 1988; Obradović et al., 1995b). Analcime amount is different, only in the Ražanj basin it builds separated beds, some cm thick ("analcimolithe"), with calcite as cement. In the Valjevo-Mionica basin, in sediment from drill-hole analcime builds beds together with searlesite and also thin beds of analcime with mud cement.

The main characteristics of investigated analcime are: 1. besides the dominant Na it contains small quantities of Ca and Mg (influence of host rock; Slanci basin); 2. Si/Al ratio indicates the sedimentary origin and mostly medium content of silica (2.20–2.70); 3. transition of clinoptilolite to analcime (Slanci basin) and clinoptilolite ± gmelinite ((Na<sub>2</sub>Ca)Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·6H<sub>2</sub>O) to analcime (Vranje basin, Zlatokop deposit); transition of analcime to K-feldspar and albite (Valjevo-Mionica basin).

The heulandite group of zeolites ((Ca, Na<sub>2</sub>)Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>·6H<sub>2</sub>O) (series heulandite-Ca, -Sr, -Na, -K, and clinoptilolite series -K, -Na, -Ca) is also widespread.

Ca-clinoptilolite from the Zlatokop deposit (Vranje basin; Obradović et al., 1984) was formed from volcanic glass of fine-grained ash-fall tuffs in the alkaline, slightly saline lakes. With the clinoptilolite (up to 90% of rock volume), small quantities of quartz, plagioclase (30–35% An) and rarely biotite occur too. Between zeolitized tuff beds and cover of marly rock black chert bed occurs, composed of chalcedony and fine-grained quartz with analcime and small amount of gmelinite.

Zeolitized tuff from the Igroš deposit (near Brus, Kruševac basin) is built up of heulandite, small quantities of quartz, plagioclase, biotite and amphibole (Dimitrijević et al., 1997a).

Toponica deposit (Kosovo basin) contains zeolitized tuff which corresponds to heulandite (up to 82%), errionite (Na<sub>2</sub>K<sub>2</sub>CaMg)<sub>4</sub>Al<sub>9</sub>Si<sub>27</sub>O<sub>72</sub>·27H<sub>2</sub>O – up to 17%) and small quantities of quartz, plagioclase and mica (Dimitrijević et al., 1997b).

**Borosilicates** – Searlesite (NaBSi<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) occurs in the Valjevo-Mionica, Jadar and Kremna basin within oil shale, mudstone and dolomicrite. Appears as spheroidal, and elongated (II generation) in the moulds of easy-soluble minerals. Associates with analcime and K-feldspar.

**Borates** – although borates are not characteristic authigenic minerals, they will be mentioned here since they often associate with authigenic minerals in lake systems. Borate deposits are determined only in the Jarandol basin (Pobrdski potok and Piskanja deposits) where

appear as lenses within analcime-rich tuffite. The most often are colemanite, howlite (calcium borosilicate), inyoite, nobelite, probertite, ulexite, vichite, tincalconite (Joksimović et al., 1995) and new boron minerals (studenicit –  $\text{NaCa}_2\text{B}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_4\text{2H}_2\text{O}$ ; serbianit –  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6$ ). Beside them, gypsum, bituminous mater and calcite occur too, the last often builds porous calcite rock – tuffa, very near to the ore body.

**Complex minerals with boron and phosphates** – Lueneburgite ( $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)6\text{H}_2\text{O}$ ) was observed only in the Jarandol basin as coarse crystal (few mm to cm) within magnesite (Obradović et al., 1984).

**Sulfates** – Gypsum is very often in almost all of the investigated basins. Appears in the crystal shapes of cm size, sometimes with only moulds preserved filled with calcite or dolomite.

**Sulfides** – Pyrite is very often in oil shale which were probably formed on the lake bottom, beneath the mud/water border. Pyrite crystals were formed later during sediment compaction, together with elongated Fe-sulfides (pyrrhotite?).

**Carbonates** – moulds of shortite, trona and probably gaylussite so far were observed only in the Valjevo–Mionica basin, mostly in the drill-core material.

Shortite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{2CaCO}_3$ ) appears mostly as isolated, submicroscopic crystals in oil shale and dolomicrite, now representing only moulds filled with calcite (Obradović et al., 1990, 1997).

Trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{HCO}_3\text{2H}_2\text{O}$ ) or more precisely moulds of trona crystals of radial shape, were observed in oil shale.

Gaylussite ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{CaCO}_3\text{5H}_2\text{O}$ ) is rare mineral, its presence was determined on XRD.

## DISCUSSION

Complex composition of lacustrine basins of Neogene age in Serbia is very well reported. Their economic significance concerns not only the sediments (magnesite, clay, etc.) but authigenic minerals too (sedimentary zeolites, borates, Na and Na–Ca carbonates). Some authigenic minerals (analcime, K-feldspar, silicates, lueneburgite) serve as important tool for environment determination.

The parent rock in which authigenic minerals occur shows variation in composition (Tables 1, 2, 3, 4) since different sediments are concerned, but variation occurs among the same group of sediments due to presence of the tuffitic material, diagenetic processes and formation of the new minerals.

Origin, physicochemical conditions and geochemical characteristics of forming of some minerals is still unknown and further investigations of basins where they appear will give the answers.

Among authigenic aluminum-silicates, zeolites can be formed under various conditions though originating from the same material – volcanic ash and glass, connected to the certain volcano eruption of mostly acidic to middle acidic lava, in the case of our basins.

Analcime can be formed by transition from a pre-formed zeolite (mostly clinoptilolite) following the horizontal zoning (volcanic glass, bentonite, clinoptilolite – analcime) that appears in the saline lakes (Slanci basin case); from clinoptilolite directly formed from glass (without bentonite) and gmelinite (Zlatokop deposit, Vranje basin). Gmelinite

is determined by XRD and we cannot discuss any possible transition into analcime, though experimental data of such a transformation exist (Joshi et al., 1991). Presence of analcime within tuffaceous sediments with no other zeolite as source indicates the possibility of direct precipitation from lake or interstitial waters. Si/Al ratio in analcime corresponds to salinity of interstitial solutions thus the high ratio indicates the lower salinity and vice versa (Ijima & Hay, 1968). Sodium enrichment of lake and especially interstitial waters is probably connected to leaching of ash fall (glass) or pre-deposited tuffs. Certain enrichment can come from the thermal springs on the lake bottom. Hence, using all the possibilities we can explain the formation of pure-analcime beds ("analcimolites") cemented by calcite (Ražanj basin) or occurrence of analcime within mud cement, or together with searlesite (Valjevo-Mionica basin).

Heulandite and clinoptilolite are also connected to volcanic glass transformation with or without bentonite in the chain, or to aluminum-silica gel rich in sodium within the alkaline or saline environment. Associations of these zeolites with errionite, phillipsite, clay, K-feldspar or searlesite are well known. Some of these associations were observed within the investigated basins: with errionite (Toponica deposit, Kosovo basin), bentonite (Slanci basin), analcime (Slanci basin, Vranje basin).

Zeolites and other associated minerals were formed during diagenesis through the reaction of volcanic glass with interstitial solutions (waters), regardless they are meteoric, conatic or trapped within saline lake waters (Hay, 1964; 1966; Hay & Moilola, 1963). Zeolites and K-feldspars, formed under low surface temperature and pressure conditions are dependent on relatively high ratio of alkaline ion/hydrogen activity. This ratio exists in saline lakes, but what zeolite is going to be formed in that environment depends on SiO<sub>2</sub> activity, H<sub>2</sub>O activity and K/Na+Ca+Mg ratio within the interstitial waters. For instance, clinoptilolite and errionite need high SiO<sub>2</sub> activity and low K/Na+Ca+Mg ratio, while the reverse case will form phyllipsite.

Same environment is indicated by searlesite which occasionally can represent the only silica mineral connected to the saline non-marine environment (Hay, 1964), like in the Valjevo-Mionica, Jadar and Kremna basin.

Saline alkaline lake is also necessary environment for analcime into K-feldspar transformation, on temperature of 25°C and low pressures. It is possible for shortite to be formed on analcime, but before its transformation into K-feldspar, and in the presence of sodium-carbonate-bicarbonate-chloride solutions (brines), which was not observed so far in the investigated basins. SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> necessary for K-feldspar or analcime formation originate from volcanic ash.

Shortite can be formed from pirssonite:  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{CaCO}_3\text{H}_2\text{O} + \text{calcite} = \text{shortite} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Trona, and moulds of trona, indicate the saline environment. The mineral is formed in the later stages of diagenetic processes, strictly after compaction and can often replace pre-formed shortite.

Lueneburgite is so far determined only in the Jarandol basin, within sedimentary magnesite series. This mineral is also typical for saline environments: in Lueneburg, Germany it appears together with boracite in gypsum marls or within salt deposits in New Mexico and Texas (USA).

Borate minerals are also found only in the Jarandol basin (Pobrdski potok and Piskanja deposits) where appear within tuffaceous sediments rich in analcime. Borates were formed in shallow lake system fed with boron solutions by thermal springs connected to volcanism. Fast evaporation in warm arid climate supersaturated the basin with boron and did not allow the borate leaching. Tuffa limestone (spring deposit) following borates was also formed serving as source of Ca and Sr necessary for some borate mineral formation. The origin of sodium was previously discussed (Obradović et al., 1992b).

Presence of authigenic minerals within lacustrine sediments indicates the conclusion that lake systems in Serbia during Neogene and partly Paleogene (Vranje basin) were alkaline saline, regardless their waters were fresh and stratified only at the top of the water column, or there was a changement of fresh to saline regime.

### REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Dimitrijević R., Tomašević-Čanović M., Mojić S. & Obradović J., 1997a: Mineralogy and geology of zeolitized tuff from the deposit Igroš near Brus, Yugoslavia.– Zeolite '97, 5<sup>th</sup> Intr. Conf. of the Occurrences, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, 21–29 Sept., 1997. Abs., 135–137, Ishia, Naples, Italy.
- Dimitrijević R., Tomašević-Čanović M., Obradović J., Dumić M. & Vukičević O., 1997b: Mineralogical Characterization of Zeolitized Tuff from the Miocene Lacustrine Basin of Toponica, Serbia. In: Kirov G., Filizova L. & Petrov O. (Eds.), Natural zeolites, Sofia'95, 241–249, Sofia.
- Djurdjević J., 1988: Contribution to the knowledge of lacustrine sedimentation in the Middle Miocene – Occurrence of analcime rich rock in Pranjani basin.– Geol. glasnik, pos. izd., 6, 47 – 49, Titograd (in Serbian, English summary).
- Djurdjević J., 1992: Sedimentology of the Neogene lake basin, on the example of the Pranjani basin.– Magistarska teza, Rud.–geol. fak., 1–194, Beograd (in Serbian, English abstract, unpublished).
- Djurić S., Ilić M. & Radukić G., 1989/90: Opal from the magnesite deposit of Nevada near Gornji Milanovac (Serbia, Yugoslavia).– Glasnik Prirod. muz., ser. geol., A, 44/45, 15–29, Beograd (in Serbian, English summary).
- Ercegovac M., Hagemann H., Hollerbach A., Puttmann W. & Wolf M., 1995: Petrographical and geochemical study of the oil shales in the Vranje basin (Serbia).– Geol. an. Balk. poluos., 59/1, 339–363, Beograd (in Serbian and English).
- Fairbridge R. W., 1967: Phases of diagenesis and authigenesis. In: Larsen & Chiliger (Eds.), Diagenesis of sediments.– Elsevier, 18–89, Amsterdam.
- Hay R. L., 1964: Philipsite of saline lakes and soils.– Am. Miner., 49, 1366–1387.
- Hay R. L., 1966: Zeolites and zeolite reactions in sedimentary rocks.– Geol. Soc. America, Spec. Paper 85, 1–130.
- Hay R. L. & Moilola R. J., 1963: Authigenic silicate minerals in Searles Lake, California.– Sedimentology, 2, 312–332.
- Ijima A. & Hay R. L., 1968: Analcime composition in tuffs of the Green River Formation of Wyoming.– Am. Min., 53, 184–200.
- Joksimović D., Aničić S., Stefanovska D. & Seke L., 1995: Potencial from mineral sources of Neogene Basin "Jarandol".– Savet. Geol. metalog. Kopaonika, 350–369, Kopaonik (in Serbian, English abstract).
- Joshi P. N., Thangaraj A. & Shiralkar V. P., 1991: Studies on zeolite transformation of high-silica gmelinite into analcime.– Zeolites, 11, 164–168.
- Jovanović-Janković O., 1996: Depositional environments of the Neogene lacustrine basins in Serbia and their mineral potential. In: Knežević V. & Krstić B. (Eds.), Terranes of Serbia, 197–205, Beograd.

- Jovanović O. & Novković M., 1988: Tertiary sedimentary complex of Vranje basin.– *Vesnik Geozavoda*, 44, 197–213, Beograd (in Serbian, English summary).
- Kašanin-Grubin M., 1996: Sedimentology of the oil-shale series from the Aleksinac basin.– *Magistarska teza*, Rud.-geol. fak. Beograd, 1–154, Beograd (in Serbian).
- Keith R. & Degens E.L., 1959: Lythium. In: Wedepohl K.H. (Ed.), *Handbook of Geochemistry* – Springer-Verlag, 3–A–1–3–O–1, Berlin-Heidelberg.
- Marović M., Krstić N., Stanić N., Cvetković V. & Petrović M., 1999: The evolution of Neogene sedimentation provinces of central Balkan peninsula.– *Radovi Geoinstituta*, Beograd (in press).
- Obradović J., Karamata S., Vasić N., Dimitrijević R. & Milojković R., 1984: Lueneburgite from sedimentary magnesite deposit "Bela Stena".– *I Jug. sim. za mineralogiju*, Arandjelovac 1983, 34–42, Beograd (in Serbian, English summary).
- Obradović J. & Dimitrijević R., 1987: Clinoptololitized tuff from deposit Zlatokop, near Vranje.– *Glas CCXLIX SANU. Odelj. priro.-mat. nauka*, 51, 7–18, Beograd (in Serbian, English summary).
- Obradović J. & Jovanović O., 1987: Some characteristics of sedimentation in Valjevo-Mionica lacustrine basin.– *Glas CCXLIX. SANU, Odelj. priro.-mat. nauka*, 51, 53–62, Beograd (in Serbian, English summary).
- Obradović J., Djurdjević J. & Vasić N., 1990: Carbonates from Neogene lacustrine basins from Serbia – Dolomites and marlstones.– *XII Kongres geol. Jug.* 1, 267–291, Ohrid (in Serbian, English summary).
- Obradović J., Karamata S., Vasić N. & Djurdjević J., 1992a: Carbonate rocks from Neogene lacustrine basins from Serbia – magnesites.– *Bull. T. CV de l'Acad. Serbe de Sci. et des Arts*, 33, 1–22, Beograd.
- Obradović J., Stamatakis M. G., Aničić S. & Economou G., 1992b: Borate and borosilicate deposits in the Miocene Jarandol basin, Serbia, Yugoslavia.– *Econ. Geology*, 87, 2169–2174.
- Obradović J., Colson-Djurdjević J., Vasić N., Radaković A. & Potkonjak B., 1994: Carbonate rocks from Neogene lacustrine basins of Serbia – Geochemical characteristics.– *Geol. an. Balk. poluos.*, 58/1, 177–199, Beograd (in Serbian and English).
- Obradović J., Dimitrijević R., Vasić N. & Kašanin M., 1995a: Analcime from Tertiary lacustrine basins of Serbia.– *Ibid.*, 50/2, 255–273, Beograd (in Serbian and English).
- Obradović J., Karamata S., Vasić N. & Grubin N., 1995b: Characteristics of lacustrine sediments of Jarandol basin.– *Sim. "Geologija i metalogenija Kopaonika"*, 147–155, Kopaonik (in Serbian, English summary).
- Obradović J., Colson-Djurdjević J. & Vasić N., 1997: Phytogenic lacustrine sedimentation – Oil shales in Neogene from Serbia, Yugoslavia.– *Jour. of Paleolimnology*, 18, 351–364.
- Onishi H., 1972: As – Abundance in Common Sedimentary Rock.– In: Wedepohl K.H. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*.– Springer-Verlag, 33–B–M, Berlin-Heidelberg.
- Orme G. R., 1978: Authigenesis.– In Fairbridge R. & Bourgeois J. (Eds), *The Encyclopedia of Sedimentology* 20–24.
- Pavlović S. & Radukić G., 1961: Investigation of magnesites from Šilopaja.– *Glas SANU. CCXXXV*, 17, 67–85, Beograd (in Serbian, English summary).

## РЕЗИМЕ

### НЕОГЕНИ ЈЕЗЕРСКИ СЕДИМЕНТИ И АУТИГЕНИ МИНЕРАЛИ ГЕОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ

#### УВОД

У Србији, током неогена, а посебно од олигоцена до плиоцена, формиран су језерски басени под утицајем неколико тектонских циклуса, који се разликују међу

собом по различитим тектонским фазама. Углавном, сви ти процеси су контролисани образовањем и еволуцијом Панонског басена.

Према *Marković et al.* (1999) појединачни басени везани су са локалном екстензијом или трансензијом коре (омотача) дајући раседе правца СИ–ЈЗ и ЗСЗ–ИЈИ, као и са два стадијума субсиденције. Први стадијум у карпат–баден–сармату настао услед екстензије коре, био је брз и ограничен раседима. Други, у панон–плиоцену, био је спорији и настао је под утицајем хлађења и контракције литосфере која је пратила фазу екстензије.

Главне карактеристике неогених језерских басена у Србији су: знатан утицај вулканске активности; промена хумидних и аридних периода суптропске – тропске климе; слабија или јача стратификација воде језера; дистрибуција фауна и слична палеотемпература воде језера – око 25°C.

Разлике које се јављају везане су за дистрибуцију неких кластичних и вулканокластичних система који хране басен; брзину седиментације; хидролошку отвореност или затвореност језерских система, те појаву различитих аутигених минерала, од којих су неки економски интересантни.

Геохемијске карактеристике језерских карбонатних седимената – магнезита, доломита и лапораца дате су у раду *Obradović et al.* (1994). У овом раду показане су геохемијске карактеристике алеврита, уљних шкриљаца, ламинираних глинаца, муљевитих стена и глина, са већом или мањом количином карбоната и пирокластита.

Аутигени минерали, продукти аутигенезе, везани су специјално за седimente и седиментне стене. Као и многи други термини из ове области, термин аутигенеза је често слободно интерпретиран и наново одређен због различитог схватања термина везаног за седиментогенезу (*Orme, 1978*). Према *Fairbridge (1967)*, аутигенеза је скупни термин који обухвата процесе који се јављају у току дијагенезе, који доводе до образовања нових минерала, без обзира на њихов облик, ако су образовани, мање или више унутар седиментног тела. Неки аутигени минерали су добри индикатори средина и дају информације о физичко–хемијској природи наслага или указују на тренд дијагенезе.

Аутигени минерали јављају се у многим језерским басенима који су комуницирали међу собом у дужем или краћем периоду. Они обухватају многе минерале, као нпр. карбонате, силикате, алумосиликате, боросиликате, као и сложене минерале бора и фосфора, сулфиде и друге.

Међу аутигеним минералима који се јављају у језерским басенима неогена Србије, поред раније приказаних карбоната, посебно се издваја аналцим (*Djurđević, 1988; Obradović et al., 1995a*). Јавља се у већим или мањим количинама, некад градећи "аналцимолите" скупа са карбонатним или силицијским везивом. Минерали хејландитске групе (хејландит и клиноптилолит) такође су чести и формирају лежишта од економског интереса. Други аутигени минерали везани су за поједине басене: сирлезит (Ваљево–Мионица, Јадар, Кремна), минерали бора и линебургит (Јарандол), карбонати – трона, шортит, гејлусит (Ваљево–Мионица). Опал СТ, калцедон и кварц, као и К–фелдспат и албит, такође се јављају у појединим басенима (Ваљево–Мионица, Врање). Гипс је чест минерал у многим басенима, као и пирит и други металични минерали.

## МЕТОДЕ

Да би одредили састав седиментних стена, њихове геохемијске карактеристике и аутигене минерале који се јављају у њима, урађена су комплексна испитивања на већем броју узорка. У Ваљево–мионичком басену анализирано је 93 узорка, у алексиначком 42, у врањанском са лежиштем Златокоп 19 узорка, у јадарском 9, горњомилановачком (Неваде, Шилопаја, Качер) 7 и у прањанском 12 узорка. Поред оптичких и хемијских испитивања гравиметријским методама и електронском микросондом (Модена, Италија; Москва, Русија; Солун, Грчка), садржаји As, Са, Mg, K, Na, Sr, Li и В анализирани су емисионом спектрометријом индуковане спрегнуте плазме, Si атомском адсорпцијом, а SO<sub>4</sub>, Cl и F јонском хроматографијом (Лејкфилд, Канада).

Садржај елемената у траговима одређен је на целокупној маси стене на спектрографу високе дисперсије STE-1 и на спектрометру FRE-30 Карл Цајс, Јена у Москви, Русија. Рендгенске анализе рађене су ради одредбе аутигених минерала и корелације резултата оптичких и хемијских испитивања. Снимање је вршено на аутоматском дифрактограму за прах PW-1710, Филипс, Cu антикатаодама ( $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ ) уз примену технике скеновања (корак 0.02°, задржавање бројача у времену 2.5"), у Лабораторији за кристалографију РГФ-а, Београд. На одређеном броју узорка извршена су термичка снимања на природним и жареним пробама на Дериватографу-С, МОМ, у Лабораторији за седиментологију РГФ-а, Београд, као и IR испитивања (Перкин-Елмер 597, метода пастиле са инертним KBr, однос пастиле и узорка 1:100, у Лабораторији за минералологију, РГФ, Београд).

## РЕЗУЛТАТИ

Седименти и седиментне стене **Ваљевско–мионичког басена** (серија са уљним шкриљцима) одговарају уљним шкриљцима (смена ламина керогена са ламинама доломикрита или муљевите материје), алевритима, ламинираним глинцима и лапорцима са већим или мањим садржајем пирокластичног материјала. Ове стене, поред доломита, калцита, глине (претежно смектитског карактера), кварца, плагиокласа, мусковита, ретког лепидолита, садрже и сирлезит, аналцим, K-фелдспат, албит и минерале силиције, као и шортит, трону и гејлусит (Obradović et al., 1990, 1997; Obradović & Jovanović, 1987).

Испитиване стене у којима се јављају поменути минерали показују варијације у саставу (табела 1) што је разумљиво, пошто се ради о различитим стенама, али разлике се јављају и међу истом врстом седимената у зависности од присуства пирокластичног материјала и дијагенетских процеса. Хемијске анализе 93 узорка показале су да SiO<sub>2</sub> варира од 23,90 (уљни шкриљац) до 47,90% (алевролит (ламинирани глинац) – уљни шкриљац); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> од 3,77 до 13,40%; MgO од 2,49 до 7,90%; CaO од 3,95 до 24,3%; Na<sub>2</sub>O од 1,56 до 3,30, изузетно до 6,06%; K<sub>2</sub>O од 0,99 до 4,57; CO<sub>3</sub> од 13,50 до 26,70 и В од 0,04 до 0,85 и ређе до 1,66%.

Садржај неких елемената: As, В, Са, Cl, F, Li, Mg, Na, K, Sr и SO<sub>4</sub> у седиментима из истог басена дати су на табели 3.

У **Алексиначком басену**, у Алексиначкој серији (Kašanin-Grubin, 1996) у присутним седиментима – алевритима, уљним шкриљцима, глинама, лапорцима са пирокластичним материјалом, а специјално у алевритима и лапорцима, јавља се

аналцим. Хемијске анализе одабраних испитиваних стена представљене су на табели 2. На основу 42 узорка варијације у саставу се, такође, јављају као и у претходном басену:  $\text{SiO}_2$  варира од 19,40 до 46,40%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  од 7,55 до 16,90%;  $\text{MgO}$  од 0.70 до 5,19%,  $\text{CaO}$  од 2,69 до 12,60%,  $\text{Na}_2\text{O}$  од 0,16 до 3,40%,  $\text{K}_2\text{O}$  од 1,27 до 3,47%,  $\text{CO}_2$  од 4,98 до 12,60%;  $\text{B}$  од 0,009 до 0,013%.

Садржај елемената  $\text{As}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Sr}$  и групе  $\text{SO}_4$  приказани су на табели 3.

У **Врањском басену** (Јовановић & Novković, 1988; Ercegovac et al., 1995), у серији уљних шкриљаца (уљни шкриљци, алеврити, ламинирани глинци, лапорци) јавља се аналцим, а у лежишту Златокоп из истог басена, у зеолитисаном туфу, поред клиноптилолита, констатовани су и аналцим, редак гмелинит, калцедон као и ситнозрни кварц (Obradović & Dimitrijević, 1987). Садржај горе поменутих елемената, као и групе  $\text{SO}_4$ , из серије са уљним шкриљцима и из зеолитизирајућих туфова, дати су на табели 3.

У лежишту **Златокоп**, падавински туф (ash-fall) клиноптилолитизован је до 80–90% од масе стене. Серија са туфовима прелази навише у силификовани слој, црне рожнаце са аналцимом и ретким гмелинитом, а изнад њих се јављају доломитски лапорци, који постепено имају све мању количину туфитичног материјала, и у којима се доломит замењује калцитом. Хемијске анализе туфова и клиноптилолита презентоване су у раду Obradović & Dimitrijević (1987).

У **Јадарском басену**, у серији са уљним шкриљцима (уљни шкриљци, алеврити, лапорци, муљевите стене) јављају се аналцим и сирлезит. И у овом, као и у раније поменутих басенима, констатовано је присуство пирита, мање или више оксидисалог, као и издужених, некад приткастих кристала сулфида гвожђа (пирхотина?). Садржај  $\text{As}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{SO}_4$  приказан је на табели 3 (9 узорака).

У **Прањанском басену**, у серији са уљним шкриљцима и у туфитичним стенама, констатован је аналцим, као и  $\text{K}$ -фелдспат (Djurđević, 1992).

Друга група басена са магнезитима и/или борним минералима, као што су **Јарандолски басен**, **Кремански басен**, **Качерски басен** и **Горњомилаповачки басен** (Неваде и Шилопај), садржи поред магнезита, доломите, ређе кречњаке, лапорце, алеврите, глиновите стене, пешчаре и конгломерате са више или мање пирокластичног материјала (туфова и туфита). Карактеристике ове групе басена са доминирајућим карбонатним стенама, приказане су у радовима Obradović et al. (1990, 1992a, 1994, 1995b), те у Pavlović & Radukić (1961). Садржај одређених елемената ове групе басена дат је на табели 4.

Хемијске анализе седиментних стена, укључујући и вулканокластичне стене, не само што су дале карактеристике стена, већ су указале и на промене у стадијуму дијагенезе, када су образовани нови минерали. Садржаји  $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$ , специјално у Ваљевско–мионичком басену, указали су на присуство калупа троне, шортита (Obradović et al., 1990, 1997) и евентуално гејлусита. Садржај  $\text{SO}_4$  указује на присуство гипса, честог минерала у скоро свим басенима, а садржај бора на сирлезит (Ваљево–Мионица, Јадар и Кремна), као и борате (Јарандол).

Присуство **бора** у седиментима и седиментним стенама језерских басена је врло интересантно (Obradović et al., 1992a, 1992b, 1995b), на шта су указали и други аутори (Joksimović et al., 1995; Jovanović–Janković, 1996, и др.), специјално са економске тачке гледишта. Средњи садржај бора у седиментима се креће око 100–120 ppm.

У испитиваним басенима садржај В износи од 1 ppm до 1,66% (у Ваљевско–мионичком басену, док Јарандолски басен са боратима овде није узет у разматрање). Релативно повишена концентрација бора је вероватно везана за мобилност бора у геотермалним гасовима и изворима као и вулканским еменацијама.

Интересантно је знатно присуство **Na** чији садржај у појединим седиментима иде до преко 6% (Ваљевско–мионички басен). Његова заступљеност везана је за растварање вулканског стакла (пепела) и/или већ исталоженог туфа у води језера или је, пак, до обогаћења дошло и из неког другог разлога (термални извори на дну језера).

**K** је заступљен са садржајем до 3,05% (Врањски басен). Указује на присуство **K**–фелдспата и глина, као и лепидолита (Ваљевско–мионички басен).

**Mg** је присутан у свим испитиваним басенима. Повишен садржај **Mg** јавља се специјално у басенима са магнезитима (до 23,60%), мада и у басенима где се јавља доломит или **Mg**–калцит његов садржај иде до 10,40% (Прањански басен). Порекло магнезијума везује се за серпентините, који се јављају у подлози и око већег броја басена, као и за старије доломите.

**Li** у хидролошки затвореним басенима може да буде везан за литијум хлориде у евапоритима и растворима (брине), у кристалној решетки монморијонита и у карбонатним талозима термалних извора и језерских басена. У седиментима затворених језерских система садржај **Li** варира од 30 до 1.500 ppm, док је у хидролошки отвореним мањи од 20 до 150 ppm. Средњи садржај **Li** у ламинираним глинцима (shale) износи 60 ppm. У испитиваним седиментима варира од 5 до 478 ppm, ретко до 1.010 ppm (Јадарски басен) и везан је за алеврите, глиновите стене и мањим делом за карбонате. Keith & Degens (1959) саопштили су да **Li** и **B** могу бити индикатори немаринске, односно слатководне депозиционе средине. У нашем случају, депозициона средина је језерска, често хидролошки затвореног језера, повремено алкална и засољена, што вероватно може објаснити повишен садржај **Li**.

Присуство **F** варира од 5 до 92 ppm (Кремански басен). Средњи садржај **F** у седиментним стенама, специјално у алевритима, варира од 10 до 600 ppm, што је много више него у испитиваним басенима. Присуство **F** вероватно се може довести у везу са садржајем глине у ламинираним глинцима и алевритима.

Повишен садржај **Sr** је карактеристичан за испитиване басене. Средњи садржај **Sr** у ламинираним глинцима износи 400 ppm, у пешчарима је много мањи, до 20 ppm, док је у карбонатним стенама нешто већи, до 610 ppm. У испитиваним басенима са глиненим шкриљцима садржај **Sr** иде до 2.700 ppm, а у басенима са магнезитима до 1.500 ppm.

У многим седиментима испитиваних басена јавља се **As** са количином која варира од 10 до 338 ppm (Врањски басен). У немаринским битуминозним шкриљцима, **As** варира од 3–12 ppm; према Onishi (1972), у уљним шкриљцима средњи садржај **As** износи 32 ppm. Код нас је **As**, такође, везан за уљне шкриљце, односно највећи садржај се јавља у њима, али је ипак много већи од средњег садржаја у седиментима. За сада, у седиментима испитиваних басена нису констатовани минерали арсена.

Садржај **Cl** је нешто нижи од средњег садржаја у ламинираним глинцима (shale), где износи 180 ppm. У басенима са уљним шкриљцима иде до 80 ppm, док је у басенима са магнезитима нижи садржај, до 60 ppm.

## АУТИГЕНИ МИНЕРАЛИ

**Силикати и алумосиликати:** ситнозрни кварц и опал СТ јављају се као аутигени минерали испитиваних језерских басена. Док је кварц чешћи, опал СТ констатован је у Ваљевско–мионичком, Врањском и Горњомилановачком басену, локалитет Неваде (Djurić et al., 1989/90).

Аутигени **К–фелдспат** констатован је рендгенским путем у асоцијацији са аналцимом и сирлезитом у туфитичним стенама Ваљевско–мионичког басена, као и у туфу северозападног дела Прањанског басена. Јавља се у еухедралним облицима, може да замењује раније формиран плагиоклас, а у нашем случају везан је за аналцим.

**Албит** је доста редак аутигени минерал, јавља се у асоцијацији са К–фелдспатом и аналцимом. Констатован је и у алевритима, ламинираним глинцима (shale) и у доломикритима Ваљевско–мионичког басена.

**Глине**, специјално смектитског карактера, чести су састојци алтерисаних туфова. Констатовани су у Сланачком, Алексиначком, Прањанском, Јадарском и Ваљевско–мионичком басену и то претежно у доњим деловима серија (у Сланачком басену случај је обрнут). Поред смектита, констатовано је присуство и других врста глина (илита и каолинита).

**Зеолити** – састав седиментних зеолита може да послужи као критеријум за издвајање средина. Најбогатији и најразличитији састав зеолита везан је за туфитичне стене језерске средине, специјално за средине алкалних и сланих језера.

Међу седиментним зеолитима, аналцим је најраспрострањенији минерал седимената језерских басена. У испитиваним језерским басенима аналцим се јавља најчешће у асоцијацији са туфитичним стенама (Djurđević, 1988; Obradović et al., 1995b). Аналцим је заступљен у различитим количинама, само у Ражањском басену гради издвојен слој, дебео 10–12 cm ("аналцимолит"), где су аналцима везани карбонатним цементом. У Ваљевско–мионичком басену аналцим скупа са сирлезитом гради посебне слојиће, а такође и танке слојеве аналцима у муљевитом везиву.

Главне карактеристике испитиваних аналцима су: 1. поред доминантног Na, садрже и мале количине Ca и Mg (утицај стене домаћина, Сланачки басен); 2. однос Si/Al указује на седиментно порекло аналцима и претежно средњи садржај силиције (2,20–2,70); 3. прелаз клиноптилолита у аналцим (Сланачки басен) и клиноптилолита ± гмелинита у аналцим (Врањски басен, лежиште Златокоп); 4. прелаз аналцима у К–фелдспат и албит (Ваљевско–мионички басен и Прањански басен).

Хејландитска група зеолита ((Ca, Na)<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>·6H<sub>2</sub>O) –хејландитска серија са хејландитом–Ca, –Sr, –Na, –K; и клиноптилолитска серија –K, –Na, –Ca са клиноптилолитом је такође распрострањена.

Са–клиноптилолит из лежишта Златокоп (Врањски басен; Obradović et al., 1984), образован је од вулканског стакла падавинског туфа (ash–fall tuff) у алкалном, засољеном басену. Са клиноптилолитом који гради до 80–90% масе стене, јављају се мале количине кварца, плагиокласа (30–35% An) и редак биотит. Између слојева туфова и лапоровитих стена које леже изнад, констатован је слој црног рожнаца изграђеног од калцедона и ситнозрног кварца са аналцимом и ретким гмелинитом.

Зеолитизиран туф лежишта Игрош, близу Бруса (Крушевачки басен) одговара хејландиту са малим количинама кварца, плагиокласа, биотита и амфибола (Dimitrijević et al., 1997a).

Лежиште Топоница, код Косовске Каменице (Косовски басен) садржи зоолитисани туф – хејландит (до 82%) и ерионит ( $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ) до 17% масе стене са малим количинама кварца, плагиокласа и лискуна (Dimitrijević et al., 1997b).

**Боросиликати** – Сирлезит ( $\text{NaBSi}_2\text{6H}_2\text{O}$ ) јавља се у Ваљевско–мионичком, Јадарском и Креманском басену у уљним шкриљцима, муљевитим стенама и у доломикриту. Поред сферолитног, који је најзаступљенији, констатовани су и издужени кристали (II генерација) који се јављају у калупима лако растворних минерала. Асоцира са аналцимом и К–фелдспатом.

**Борати** – иако многи борати нису карактеристични аутигени минерали, у овом раду биће поменути, пошто су са њима често удружени и везани за језерске басене. Наслаге бората констатоване су једино у Јарандолском басену (Побрдски поток и Пискања), где се јављају претежно у облику сочивастих тела у туфитичним стенама, богатих аналцимом. Поред колеманита, хаулита (боросиликат калцијума), ињонита, нобелита, пробертита, улексута, вичита, тинкалконита и др. (Joksimović et al., 1995), као и нових минерала бора (студеницит –  $\text{NaCa}_2\text{B}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; србијанит –  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6$ ), јављају се и гипс, битумија и калцит, од којих последњи некад гради порозну калцитску стену – "туфа" и налази се у непосредној близини рудног тела.

**Сложени минерали са бором и фосфатима** – Линебургит ( $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)6\text{H}_2\text{O}$ ) је констатован једино у Јарандолском басену и јавља се у доста крупним кристалима (од неколико mm до cm) у магнезитима, поред остата флоре (Obradović et al., 1984).

**Сулфати** – Гипс је веома чест састојак седимената скоро свих испитиваних басена. Јавља се у кристалним облицима до више mm величине. Некад су сачувани само калупи гипса који су мање или више испуњени калцитом и ређе доломитом.

**Сулфиди** – Пирит је чест састојак седимената испитиваних басена, специјално уљних шкриљаца, у којима се јавља у виду ситних сферолита. Они су вероватно формиран на дну језера, нешто испод површине муљ–вода. Кристали пирита су образовани касније, када је почела компакција седимента. Поред њега, констатовано је и присуство издужених кристала који често граде агрегате гвожђе сулфида (пирхотина?).

**Карбонати** – Калупи шортита, троне и вероватно гејлусита констатовани су до сада само у Ваљевско–мионичком басену, и то највећим делом у материјалу из бушотина.

Шортит ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{CaCO}_3$ ) се јавља претежно у изолованим кристалима у уљним шкриљцима и доломикриту. Кристали су углавном идиоморфни, субмикроскопских величина, данас представљају калупе испуњене калцитом (Obradović et al., 1990; 1997).

Трона ( $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3)2\text{H}_2\text{O}$ ) односно калупи кристала троне, карактеристичне радијално зракасте грађе, констатовани су уљним шкриљцима, односно у седиментима богатим органском материјом.

Гејлусит ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) је редак минерал и његово присуство потврђено је рендгенским путем.

## ДИСКУСИЈА

О комплексној грађи језерских басена у Србији неогене старости, претежно доњи–средњи миоцен, има доста података у литератури, тако да се на томе нећемо дуже задржавати. Поред економског значаја самих седиментних стена (магнезита,

глина и др.) формираних у стадијуму сингенезе и дијагенезе, новоформирани минерали, претежно аутигени, имају значајну економску важност (седиментни зеолити, борати, Na и Na–Ca карбонати). Други минерали, такође образовани у стадијуму дијагенезе, имају више научни значај (аналцим, K–фелдспат, SiO минерали, линсбургит, сирлезит и др.) указујући на услове и карактеристике средине.

Седименти и седиментне стене са аутигеним минералима показују варијације у саставу, што је и разумљиво пошто се ради о различитим стенама, али разлике се јављају и међу истом врстом седимента у зависности од присуства туфитичне материје и дијагенетских процеса. Порекло, физичко–хемијски и геохемијски услови у којима су формиран поједини минерали у одређеним језерским басенима нису у потпуности још објашњени и тек новија и детаљна испитивавања даће одговоре.

Међу аутигеним алумосиликатима, зеолити могу бити образовани под различитим условима, иако потичу од исте врсте материјала– вулканског пепела–стакла везаног за одређену ерупцију, али могу бити везани и за вулканска стакла различитог састава. У испитиваним басенима то су претежно стакла киселих до средње киселих стена.

Аналцим настаје преображајем раније формираног зеолита, претежно клиноптилолита, следећи хоризонталну зоналност која иде од вулканског стакла, бентонита, клиноптилолита до аналцима која се јавља у засољеним језерским срединама (Сланачки басен); преко клиноптилолита, везаног за директан преображај вулканског стакла (без појаве бентонита) и гмелинита (лежиште Златокоп). Последњи је констатован рендгенским путем и то као редак минерал, тако да за сада не можемо разматрати трансформацију гмелинита у аналцим, иако постоје експериментални подаци о тој трансформацији (Joshi et al., 1991). Налазак аналцима у серији са туфитичним и туфозним стенама у којима није констатован ниједан други зеолит из кога би могао бити формиран, указује на могућност директне преципитације из језерске и порне воде. Однос Si/Al аналцима одговара вероватно салинитету интерстицијалних раствора. Виши однос указује на нижи салинитет, а нижи однос на повешани салинитет интерстицијалних раствора (Ijima & Hay, 1968). Обогаћење са натријумом језерске воде, а специјално порне воде (интерстицијалних раствора) вероватно је везано како за растварање вулканског падавинског пепела (стакла), тако и за излуживање натријума из већ исталожених туфова и туфита. До извесног обогаћења могло је доћи и из термалних извора на дну језерских басена. На тај начин, узимајући у обзир све три могућности, вероватно се може и објаснити настајак слојева скоро чистог аналцима у "аналцимитима" који су везани карбонатним везивом (Ражањски басен), као и за појаву самог аналцима у муљевитом везиву или у асоцијацији са сирлезитом (Ваљевско–мионички басен).

Хејландит и клиноптилолит такође су везани за трансформацију вулканског стакла преко бентонита или директно из алумосиликатног гела богатог натријумом у језерској алкалној и засољеној средини. Познате су асоцијације ових зеолита са шабазитом, ерионитом, филипситом, минералима глина, K–фелдспатом и сирлезитом. У испитиваним басенима за сада је констатована њихова асоцијација са ерионитом (Топоница, Косовски басен), бентонитом (Сланачки басен) и аналцимом (Сланачки басен, Златокоп, Врањски басен).

Зеолити и са њима у асоцијацији други аутигени минерали формиран су за време дијагенезе реакцијом вулканског стакла са интерстицијалним растворима (водама), било да они потичу од метеорских вода, конатне воде или уклопљене воде сланих језера (Hay, 1964; 1966; Hay & Moiloa, 1963). Зеолити и K–фелдспати.

образовани у условима ниских, површинских температура и притисака, зависни су од релативно високог односа алкалног јона према активности водоника. Такав однос, потребан за образовање зеолита у туфовима, јавља се у средини сланог алкалног језера. Који ће зеолити бити формиран зависи од активности  $\text{SiO}_2$ ; активности  $\text{H}_2\text{O}$  и односа  $\text{K}/\text{Na}+\text{Ca}+\text{Mg}$  у порним водама; тако за формирање клиноптилолита и ерионита, активност  $\text{SiO}_2$  се повећава, а однос  $\text{K}/\text{Na}+\text{Ca}+\text{Mg}$  се смањује, а у обрнутом случају образује се филипсит.

На исту средину указује и сирлезит, који некад представља једини аутигени силикатни минерал везан за слану немаринску средину (Нау, 1964), (Ваљевско–мионички, Јадарски, Кремански басен).

Слана алкална средина језера је, такође, неопходна за трансформацију аналцима у К–фелдспат, који се тада формира при температурама око  $25^\circ\text{C}$  и ниским притисцима. Могуће је да у извесним случајевима шортит буде формиран на рачун аналцима, али пре него што исти пређе у К–фелдспат, и то када се јављају натријум карбонатно–бикарбонатно–хлоридски раствори (брине), што у испитиваним басенима до сада није запажено.  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  потребни за формирање К–фелдспата, као и аналцима, пореклом су из вулканског пепела.

Шортит, односно његови калупи, констатовани у Ваљевско–мионичком басену, може настати из пирсонита –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + калцит –  $\text{CaCO}_3$  = шортит –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Трона, односно његови калупи, исто као и шортит указује на засољену средину. Формира се у каснијем стадијуму дијагенезе, обавезно после компакције, и често замењује кристале шортита, као прво формираног минерала.

Линебургит, констатован до сада само у Јарандолском басену у седиментним магнезитима, типичан је минерал сланих средина, у којима се јавља скупа са борацитом у лапорцима са гипсом (Линебург, Немачка) или у соном лежишту Новог Мексика и Тексаса.

Борати су, такође, везани само за Јарандолски басен (Побрдски поток и Пискања) где се јављају у туфозним седиментима богатим са аналцимом. Формирани су у плитком језерском басену, где су термални извори везани за вулканизам доносили борна једињења и обогаћивали воду језера. Брза евапорација у аридној топлој клими доводила је до суперсатурације раствора са бором и није дозвољавала растварање бората. Ту су образоване и појаве бигровитих кречњака ("tuffa" spring deposit) који прате борате и који су извор Са и делом Sr потребних за образовање појединих врста бората. О пореклу Na је већ било дискутовано (Obradović et al., 1992b).

Присуство аутигених, ново формираних минерала у језерским седиментима, указује, као што је то већ и раније напоменуто, да су језерски басени у неогену, а делом и у палеогену (Врањски басен) имали све карактеристике алкалних сланих језера, било да се ради о стратификованом језеру са слатком водом само при врху воденог стуба или о смени режима воде језера од слатке до слане и од слане до слатке воде.