

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Geol. Penins. Balk.	61	1	325-348	Београд, децембар 1997 Belgrade, Decembre 1997
--	----	---	---------	---

УДК 550.4:552.578.3(497.11)

Оригинални научни рад

ИСПИТИВАЊЕ ПОРЕКЛА И УСЛОВА ТАЛОЖЕЊА УЉНИХ ШКРИЉАЦА АЛЕКСИНАЧКОГ БАСЕНА НА ОСНОВУ САСТАВА НЕОРГАНСКЕ И ОРГАНСКЕ СУПСТАНЦЕ

од

Милице Кашанин-Грубин*, Татјане Глумичић**,
Бранимира Јованчићевића*** и Јелене Обрадовић*

Алексиначки басен је највеће лежиште уљних шкриљаца у Србији и због тога је често испитиван од стране већег броја аутора. На истоку, Алексиначки басен наслања се на палеозојске кристаласте шкриљце, а на западу ограничен је млађим неогеним седиментима. На основу присуства слатководних фосила, његова старост одређена је као доњомиоценска (Стевановић, 1969).

Седиментолошким испитивањима издвојене су следеће фације: алувијално-језерска фација представљена кластитима, мочварна фација представљена угљем, маргинално-језерска фација представљена туфовима, силицијским стенама, уљним шкриљцима и доломитима и унутарбасенска фација, представљена туфовима, туфовним стенама са аналцимом и лапоровитим стенама.

Таложње уљних шкриљаца може се поделити у две фазе. У првој фази, уљни шкриљци смењују се са силицијским стенама и чине подину главном угљеном слоју; у другој фази, уљни шкриљци таложје се са доломитима, чинећи повлату главном угљеном слоју.

Бројна теренска и лабораторијска испитивања неорганског и органског дела уљних шкриљаца довела су до закључка да су уљни шкриљци Алексиначког басена настали у плитководном слатководном језерском басену, у његовом маргиналном делу, таложњем алгалног материјала.

Кључне речи Алексиначки басен, уљни шкриљци, седиментологија, органска геохемија.

УВОД

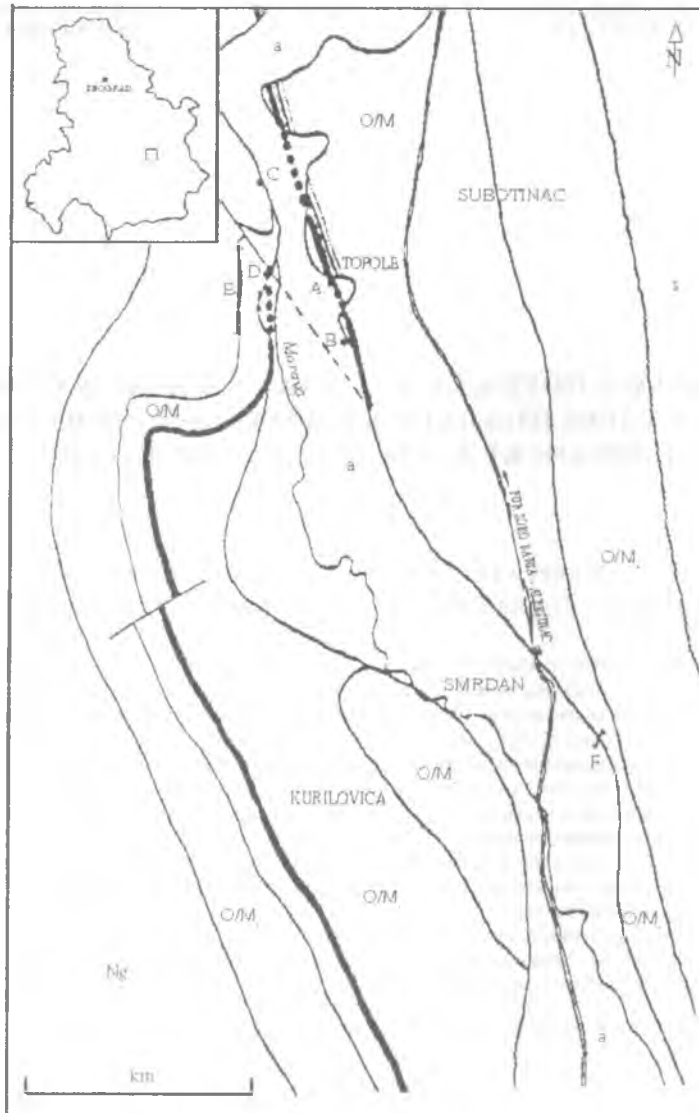
Пребаденска тектонска активност пре и током отварања Интракарпатског басена утицала је, како на Панонски басен, тако и на околне терене. Створени су басени који углавном имају правац ССЗ ЈЈИ до СЈ (Obradović et al., 1997). У неким од њих јављају се уљни шкриљци заједно са карбонатним, силицијским или пак, лапоровитим стенама (Obradović et al., 1990).

Алексиначки басен налази се у северном делу Велико-моравског рова, у близини града Алексинца. Заузима простор између Лужне Мораве и њене десне притоке Моравице.

* Рударско-геолошки факултет, Бушина 7, Београд

** ИХТМ, Његошева 12, Београд

*** Хемијски факултет, Академски трг 16, Београд



ЛЕГЕНДА - LEGEND

a - алувијум alluvium	O/M - битумнозни шкриљци bituminous schist	O/M - конгломерати и пешчари conglomerate and sandstone
Ng - неоген Neogene	— угаљ coal	С - кристаласти шкриљци crystalline schist
O/M - битумнозни лапорац bituminous marl	O/M - глинвоти пешчар clayey sandstone	A-F - сивмењени профили analysed profiles

Сл. 1. Геолошка карта Алексиначког басена. Фонд Алексиначких рудника угаља, 1968. год. (допуњено ознакама места снимљених профила).

Fig. 1. Geological map of Aleksinac basin. Aleksinac coal mines documents, 1968. god. (complemented with the sampling locations).

Подлогу и обод Алексиначког басена чине кристаласти шкриљци, док се миоцeнска серија дели на: базални комплекс, подину угљеног слоја, угљени слој и повлату угљеног слоја. Уљни шкриљци налазе се и у подини и у повлати угљеног слоја, па су сходно томе подељени на доњи и горњи пакет. На основу слатководних фосила, старост је одређена као доњомиоцeнска (Стевановић, 1969).

У циљу добијања што потпуније слике о еволуцији Алексиначког басена снимљено је пет локалних литолошких стубова и прикупљен је 101 узорак.

Теренским и лабораторијским испитивањима издвојене су: алувијално језерска фација (сл. 1, тачка F), маргинално-језерска (сл. 1, тачке A, B, D и E), мочварна (сл. 1, тачка A) и унутарбасенска фација (сл. 1, тачка C).

Кристаласти шкриљци чине источну границу басена и протежу се од западних падина Маринковог Косара, поред села Вакуп и Суботинац, ка северу. Ове стене припадају јужном делу великог планишког масива Буковик Рожај. Ранијим испитивањима, одређене су као хлоритски и лискунски гнајсеви, дијабази и уралитисани габрови и у њима је утврђено присуство апатита, биотита, циркона, епидота, хлорита, хорибленде, актинолита, илменита, калцита, кварца, магнетита, мусковита, ортокласа, плагиокласа, рутила, сфена, турмалина и доцита (Урошевић, 1928).

На кристаластим шкриљцима директно леже црвени полуvezани конгломерати који представљају алувијално језерску фацију и чине базалну серију језерских седимената. Прелаз ка маргинално језерској фацији представљају средње до добро сортирани пескови у којима је доминантно присуство кварца. Маргинално језерска фација представљена је туфовима, силцијским стенама, доломитима, уљним шкриљцима и туфовним стенама. Мочварна фација представљена је угљем, док је унутарбасенска представљена глишовито-лапоровитим стенама (Kašanin-Grubin, 1996).

У овом раду, из групе од 101-ог узорака различитих седимената, испитивано је 14 узорака уљних шкриљаца – неоргански и органски део. Учинjen је покушај да се, на основу састава неорганског дела и на основу расподеле биолошких маркера у битуменима органског дела, процени порекло и средина таложeња уљних шкриљаца Алексиначког басена.

УЗОРЦИ И МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА

Поред теренских испитивања која су обухватила снимање литостратиграфских стубова и описивање текстурих карактеристика седимената, у циљу карактеризације неорганског дела, рађена су и различита лабораторијска испитивања.

Узорци су микроскопски испитани у пропусној светлости на микроскопу Reichert Neovar-rol, док су у одбијеној светлости испитани узорци термички измењених уљних шкриљаца.

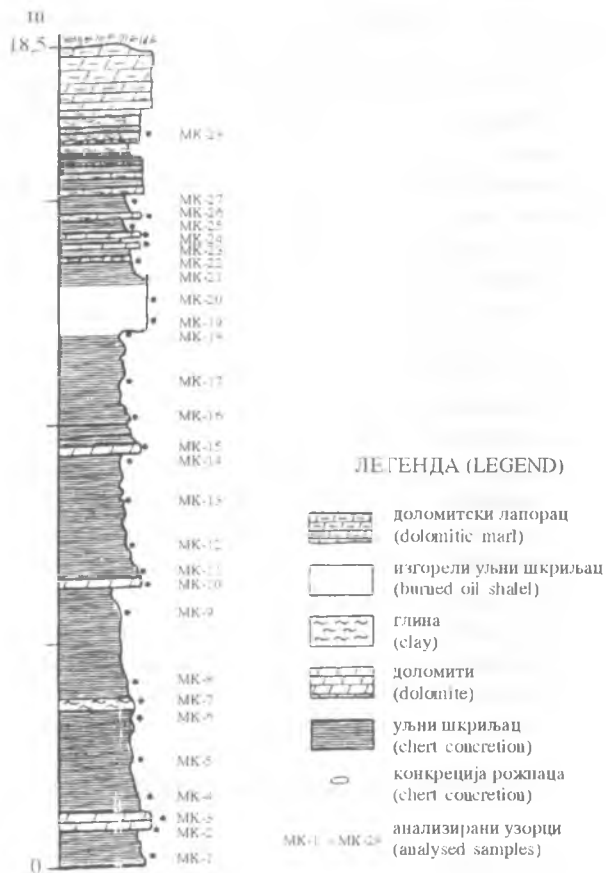
Снимање инфрацрвених спектра уљних шкриљаца урађено је на инструменту Perkin-Elmer 597, методом настиле. Као инертна супстанца коришћен је KBr, док је однос настиле и узорка био 1:100.

Рендгенска испитивања изгорелих уљних шкриљаца рађена су на инструменту Philips PW 1710. За $CuK\alpha$ зрачење коришћен је закривљени графитни монохроматор.

Садржај бора одређен је у уљним шкриљцима колметријском методом у раствору H_2SO_4 , уз присуство 0.5% раствора индикатора карминцрвено.

Битумен, растворна органска супстанца уљних шкриљаца, екстрахован је из узорака применом методе по Soxhlet-у. Као растварач коришћена је азеотропна смеша метил-хлорида и метанола. Фракција засићених угљоводоника изолована је из битумена

методом хроматографије на стубу (адсорбенси: силика-гел и алуминијум-оксид, елуент: петрол-етар). У алканским фракцијама биолошки маркери типа *n* алкана и изопреноидних алкана идентификовани су применом гаснохроматографске (GC) инструменталне технике. Користићен је инструмент Varian 3300 са неполарном капиларном колоном BP 1.



Сл. 2. Детаљни литолошки стуб уљних шкриљаца Алексиначког језерског басена (Суботинац).
Fig. 2. Detailed lithological column of oil shales from the Aleksinac lacustrine basin (Subotinaц).

Биомаркери типа дитерпана, тритерпана и стерана у алканским фракцијама идентификовани су применом гаснохроматографско-масеноспектрометријске (GC-MS) технике. Примењена је Selected Ion Monitoring (SIM) метода. За идентификацију тритерпана коришћен је јон m/z 191, дитерпана m/z 123, а за идентификацију стерана јон m/z 217. Рађено је на инструменту HP 5890/11 (гасни хроматограф, неполарна колона HP 5), односно HP 5971 (масени детектор).

ДИСКУСИЈА

Уљни шкриљци налазе се у подинском и повлатном делу у односу на главни угљени слој (сл. 1). На испитиваним профилима уљни шкриљци откривени су у

подножју напуштеног површноског кона уљних шкриљаца у близини села Суботинац, на профилу D као и у раскону A који се налази у близини етажа (сл. 1).

Испитивани су уљни шкриљци из подножја напуштеног површноског кона који се смењују са доломитима и ређе са слојевима глине (сл. 2).

Испитивања неорганског дела уљних шкриљаца

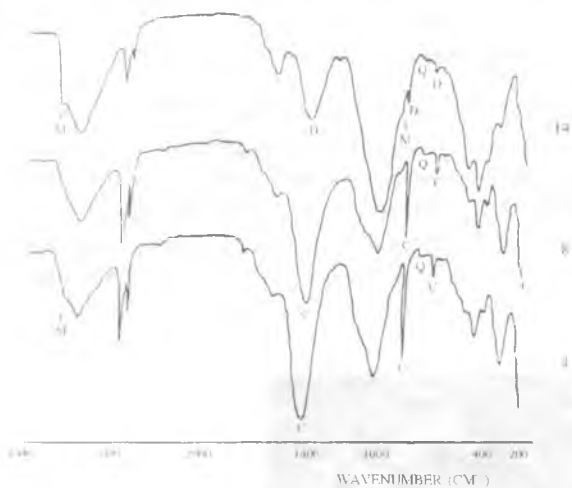
Уљни шкриљци изразито су ламнирани и јављају се у слојевима дебљине од 20 до 60 cm (сл. 3). Финозрне (пелитске) су структуре и тамномрке до црне боје. У њима се смењују ламне керогена и ламине израђене од минерала глина плитско монтморилонитског састава, кварца, карбонатних минерала (калцита или доломита), и органске материје (сл. 4). Микроскопским испитивањима утврђено је присуство лиски серицита које су оријентисане паралелно површинама ламнације, док кварц испуњава шупљине.



Сл. 3. Детаљ са профила уљних шкриљаца.

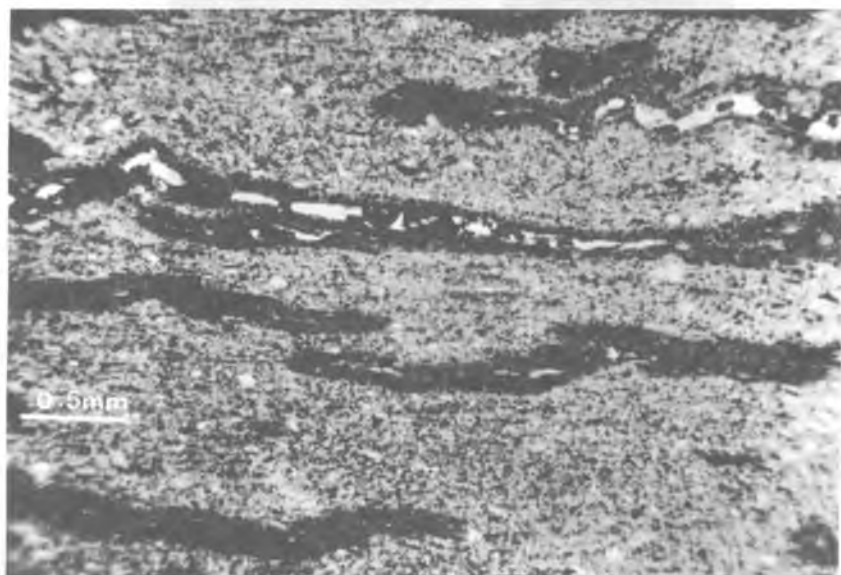
Fig. 3. Detail from the profile of oil shales.

У појединим слојевима уљних шкриљаца примећено је присуство силицијских конкреција (сл. 5). Уљни шкриљци у принципу не подлежу значајним минералош-



Сл. 4. ИС спектри уљних шкриљаца. D – доломит, C – калцит, Q – кварц, I – илит, M – монморијонит, 4,8 14 – ознаке узорка

Fig. 4. IR spectrums of oil shales. D – dolomite, C – calcite, Q – quartz, I – illite, M – montmorillonite, 4,8 14 – samples



Сл. 5. Микроснимак уљног шкриљаца.

Fig. 5. Microphotograph of oil shale.

ким променама након компакције. Једине јасно утврђене секундарне појаве јесу калцитске и калцедонске конкреције. Елипсоидног су облика и њихова величина варира од 0.25 до 2 mm. Конкреције у уљним шкриљцима настале су док су седименти били још увек пластични и својим растом "одгурали" су ламине (Carozzi, 1960).

Изгорели уљни шкриљци

На профилу откривеном у подножју пауштеног површинског копа код села Суботинац откривена су два слоја по пола метра дебљине. Доњи слој чине седименти светлоцрвене, тамноцрвене и љубичасте боје, а горњи седименти светло-жуте до мрке боје. У оба случаја лаки су и тропни. Ове стеле уједначеног су хемијског састава. Рендгенска анализа показала је да се стеле из доњег слоја састоје од хематита, кварца, кристобалита, шпита и плагиокласа, а из горњег слоја од аугита, плагиокласа, хематита и калцита (сл. 6).

Седименти доњег слоја изграђени су од ситних, угластих и табличастих фрагмената, величине од 0.5 mm до 2 mm. Текстура фрагмената је спужваста, са често израженом линеацијом састојака, представљених кварцом и другим силикатним минералима. У њима се у врло малој количини појављују врло ситни бубрежастии агрегати и сферолити, изграђени од хематита, а који су примарно били изграђени од пирита, што указује на редукциону средину таложeња. Њихова величина варира од 0.005 mm до 0.01 mm. Фрагменти су дифузно пигментисани ситним хидрохематитом или хематитом.

Седименти горњег слоја изграђени су од крупнијих фрагмената, величине од 1 mm до 10 mm. У структурном и текстурном погледу су идентични са претходним, а исто тако садрже хематит, који се осим у ситним сферолитима, појављује у гнездастим спужвастим агрегатима и жилицама, величине до 0.2 mm. За разлику од претходног слоја, овај слој садржи релативно велики број карбонатних фрагмената, углавном калцитских, ређе сидеритских, који су сви дифузно пигментисани хидрохематитом или хематитом.

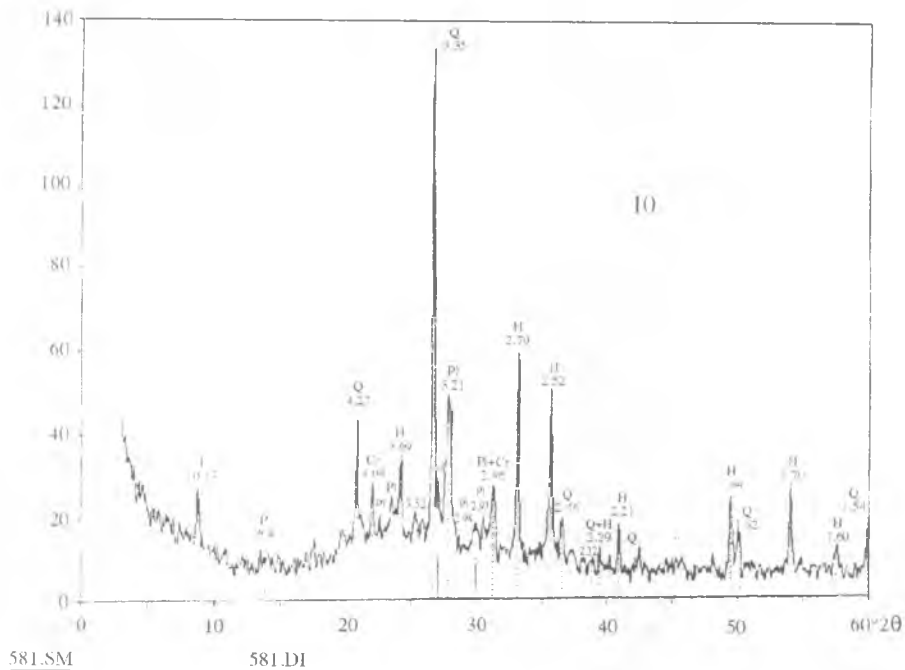
Бројна испитивања довела су нас до закључка да су описивани седименти настали горењем уљних шкриљаца. Услед пада нивоа воде, дошло је до прекида у седиментацији, наталожени уљни шкриљци долазе под субаерски утицај и на појединим местима горе. Температуре горења биле су веома високе, тако да је дошло до неке врсте метаморфизма, при чему је настао шпроксен. Хематит је постао оксидацијом пирита.

Састав ових стела добијен рендгенском анализом потврђен је и испитивањем хемијског састава (Табела 1). Повећан садржај фосфора може се објаснити присуством органске супстанце, којом су уљни шкриљци били богати пре горења.

Испитивања микроелемената

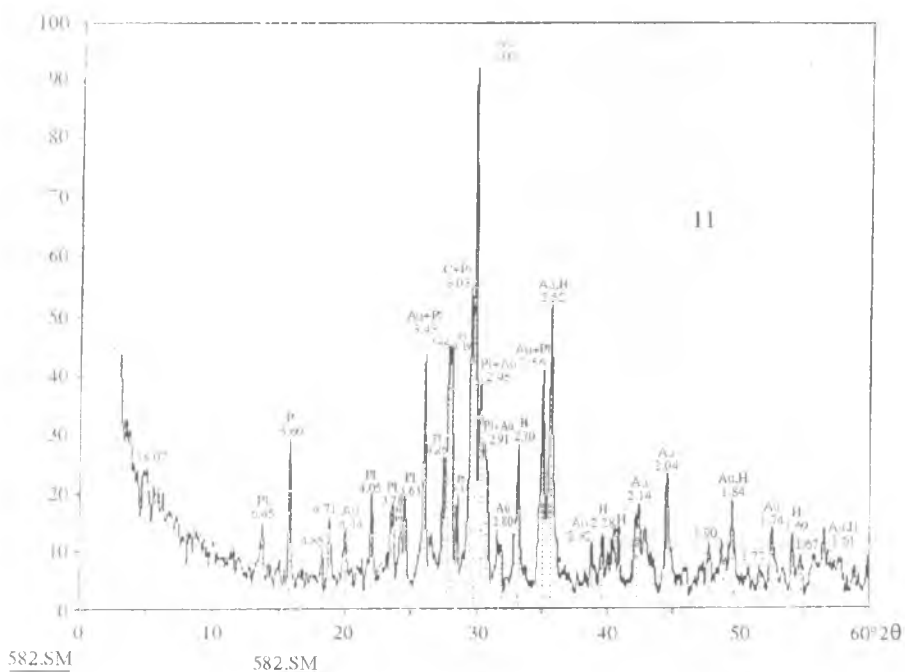
У уљним шкриљцима и органски и неоргански део могу бити носоци микроелемената у значајним количинама. Ови елементи јављају се најчешће у дисперзној стању и то у облику метало-органских једињења, а ређе као самостални минерали. Микроелементи веома су значајни параметри за геолошко економску оцену уљних шкриљаца (Ercegovac, 1990).

На овом месту поменућемо резултате испитивања садржаја бора и живе у уљним шкриљцима.



581.SM

581.D1



582.SM

582.SM

Сл. 6. Дифрактограми праха изгорелих уљних шкриљца. Q– кварц, Au– аугит, H– хематит, Pl– плагиоклас, C– калцит, Cr– кристобалит, I– илит.

Fig. 6. X ray of burned oil shales. Q– quartz, Au– augite, H– haematite, Pl– plagioclase, C– calcite, Cr– cristobalite, I– ilite.

Табела 1. Хемијски састав изгорелих уљних шкриљаца.

Table 1. Chemical composition of burned oil shales.

component (%)	sample 10	sample 11
SiO ₂	43.86	30.02
TiO ₂	0.50	0.50
Al ₂ O ₃	19.28	13.76
FeO	0.63	0.63
Fe ₂ O ₃	17.53	17.39
MnO	0.57	0.71
MgO	4.24	5.18
CaO	2.10	18.60
Na ₂ O	0.95	0.75
K ₂ O	1.90	0.70
P ₂ O ₅	0.84	1.48
H ₂ O ⁻	1.80	0.76
H ₂ O ⁺	6.83	8.86
Σ	101.03	99.34

Табела 2. Садржај бора у алексиначким уљним шкриљцима.

Table 2. Boron content in the Aleksinac oil shales.

Sample	B (ppm)
4	420
5	140
6	700
7	160
X	355
*	316
**	135
klark	10

X – средња вредност садржаја В у испитиваним уљним шкриљцима.

X – average B content in the investigated oil shales.

* – Средња вредност садржаја В у бушотинама BS-9 и BS-10 из алексиначког лежишта (Ерцеговац и Виторовић, 1985)

* – Average B content from boreholes BS-9 and BS-10 from the Aleksinac deposit (Ercegovac & Vitorović, 1985).

** – Садржај В у узорку из бушотине BZt-1/2 из лежишта јужно од Алексинца (Николић и Георгијевић, 1991).

** – B content in borehole (BZt-1/2) sample from the deposit southern of Aleksinac (Nikolic & Georgijević, 1991).

Садржај бора у испитиваним узорцима варира од 140 ppm до 700 ppm (Табела 2). Ови резултати слични су раније публикованим резултатима који су дати за уљне шкриљце ширег подручја, и у којима је овај елемент вероватно везан за минерале глина (Ерцеговац и Виторовић, 1985; Николић и Георгијевић, 1991).

Садржај живе одређен је у узорку уљног шкриљца са профила С и на узорку угља из раскопа А (сл. 1). Средња вредност овог елемента у Земљиној кори износи $4.5 \times 10^{-3} \%$. У уљном шкриљцу садржај Hg је 0.125 ppm, а у угљу 0.10 ppm. Повећан садржај живе у овим стенама указују да би се при њиховој експлоатацији морала обратити пажња због евентуалног загађења околне средине.

И уопште, познавање минералног састава и садржаја микроелемената у уљним шкриљцима, значајно је са аспекта заштите животне средине, јер сагоревањем уљних шкриљца долази до концентрисања микроелемената у земљишту, води или атмосфери.

Испитивања органске супстанце (биолошки маркери)

Да би се проценило порекло органске супстанце Алексиначких уљних шкриљца, у алканским фракцијама битумена свих 14 узорака детаљније су анализирани биолошки маркери типа *n*-алкана, изопреноидних алифатичних алкана, стерана, дитерпана и тригерпана.

Карактеристични гасни хроматограми укупних засићених угљоводоника приказани су на слици 7, а параметри који су израчунати из расподела *n*-алкана и изопреноидних алкана пристана и фитана, дати су у табели 3.

Табела 3. Параметри добијени на основу GC анализе алканске фракције.

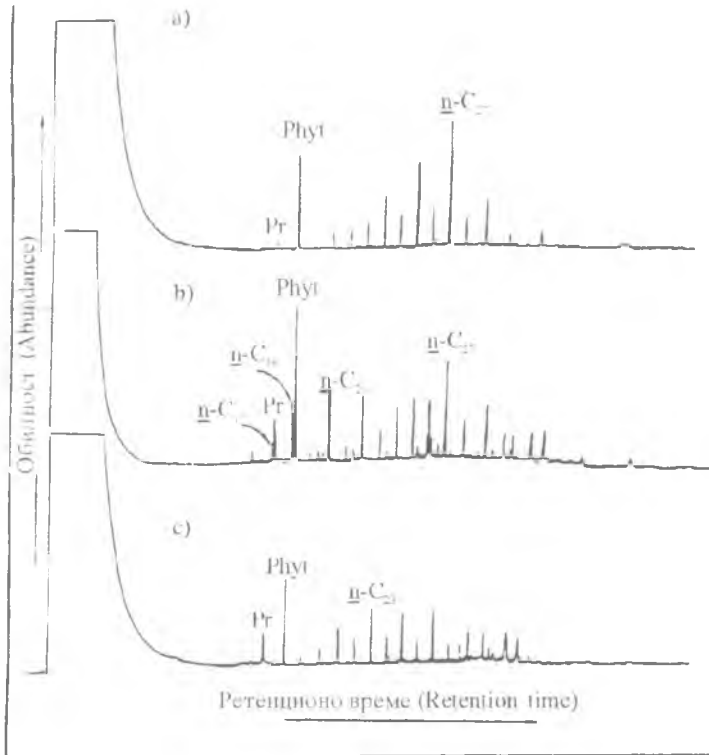
Table 3. Parameters obtained from GC results of alkane fraction.

Узорак Sample	Pr <i>n</i> -C ₁₇	Phyt <i>n</i> -C ₁₈	Pr/Phyt	Опсег <i>n</i> -алкана <i>n</i> -Alkane range	Најобилнији <i>n</i> -алкан Most abundant <i>n</i> -alkane
1	ND	28.50	0.15	C ₁₈ -C ₃₃	C ₂₇
2	10.00	19.75	0.08	C ₁₆ -C ₃₂	C ₂₇
3	6.25	2.92	0.26	C ₁₆ -C ₃₂	C ₂₇
5	30.50	68.50	0.45	C ₁₆ -C ₃₁	C ₂₇
6	20.57	39.25	0.41	C ₁₆ -C ₃₁	C ₂₇
8	4.00	5.70	0.45	C ₁₆ -C ₃₁	C ₂₇
9	10.10	3.47	0.42	C ₁₈ -C ₃₃	C ₂₀ :C ₂₇
12	2.20	2.70	0.23	C ₁₆ -C ₃₃	C ₂₀ :C ₂₇
13	1.47	2.14	0.32	C ₁₆ -C ₃₃	C ₁₈ :C ₂₇
14	14.25	17.00	0.42	C ₁₆ -C ₃₃	C ₂₃
Parameter	1	2	3	4	5

У свим узорцима изражена је доминација изопреноидних алкана пристана (Pr) и фитана (Phyt) у односу на *n*-алкане и доминација фитана и односу на пристан (Табела 3, параметри 1-3).

С обзиром да се однос обилности пристана и фитана сматра индикатором оксидно-редукционих услова средине таложења, и да је за редукциону средину таложења карактеристична доминација фитана и вредности Pr/Fit < 1.0 (Didyk et al., 1978; Imbus

and McKirdy, 1993), може се закључити да су сви седименти чији су узорци анализирани, исталожеени у изразито редукционој средини (Табела 3, параметар 3). Осим тога, значајна доминација фитана у свим узорцима, а посебно у 1, 2 и 12, може да укаже и на учешће неких врста археобактерија које поред хлорофила, такође могу бити извор фитана у фосилним седиментима (ten Haven et al., 1985).



Сл. 7. Гасни хроматограми алканских фракција са карактеристичним расподелама *n*-алкана.

Fig. 7. Gas chromatograms of alkane fractions with characteristic distribution of *n*-alkanes.

Код свих анализираних узорака изопрепоидни алкани, пристан и фитан, знатно су обилнији од *n* алкана (Табела 3, параметри 1 и 2). Међутим, на основу ових параметара не може се поуздано проценити да ли је то последица нематурисаности и/или алгалног, односно микробног порекла органске супстанце (Tissot and Welte, 1984).

На основу расподеле *n* алкана сви анализирани узорци могу се поделити у три групе (сл. 7). *n* Алкани са расподелом у којој доминирају виши чланови хомологог низа са непарним бројем C-атома и са максимално заступљеним n C₂₇ могу да потичу од кутикуларних воскова виших сувоzemних биљака (Табела 3, узорци 1, 2, 3, 5, 6 и 8, параметар 5). Већ дуги низ година оваква расподела сматра се поузданим параметром сувоzemног порекла (Tissot and Welte, 1984). Међутим, нађено је да и у седиментима алгалног порекла, посталим таложењем слатководне алге *Botryococcus braunii*, може да постоји иста расподела (Lichtfouse et al., 1994).

Расподела n алкана са доминацијом парних хомолога међу нижим члановима и максимумима на n C_{18} или n - C_{20} може се приписати биомаси бактеријског порекла (Табела 3 узорци 9, 12 и 13, параметар 4). Коначно, расподела n алкана са непарним бројем C атома и максимумом на n C_{23} (Табела 3, узорак 14, параметар 5), карактеристична је за пематурисану органску супстанцу алгалног порекла (Hunt, 1979; Volkman et al., 1986).

Да би се разрешила дилема око порекла органске супстанце алексиначких уљних покриваца, као и да би се употпунила сазнања о условима при којима је таложен седимент, GC-MS инструменталном техником у алканским фракцијама испитиваних узорака, анализирани су и биолошки маркери типа стерана, дитерпана и тритерпана.

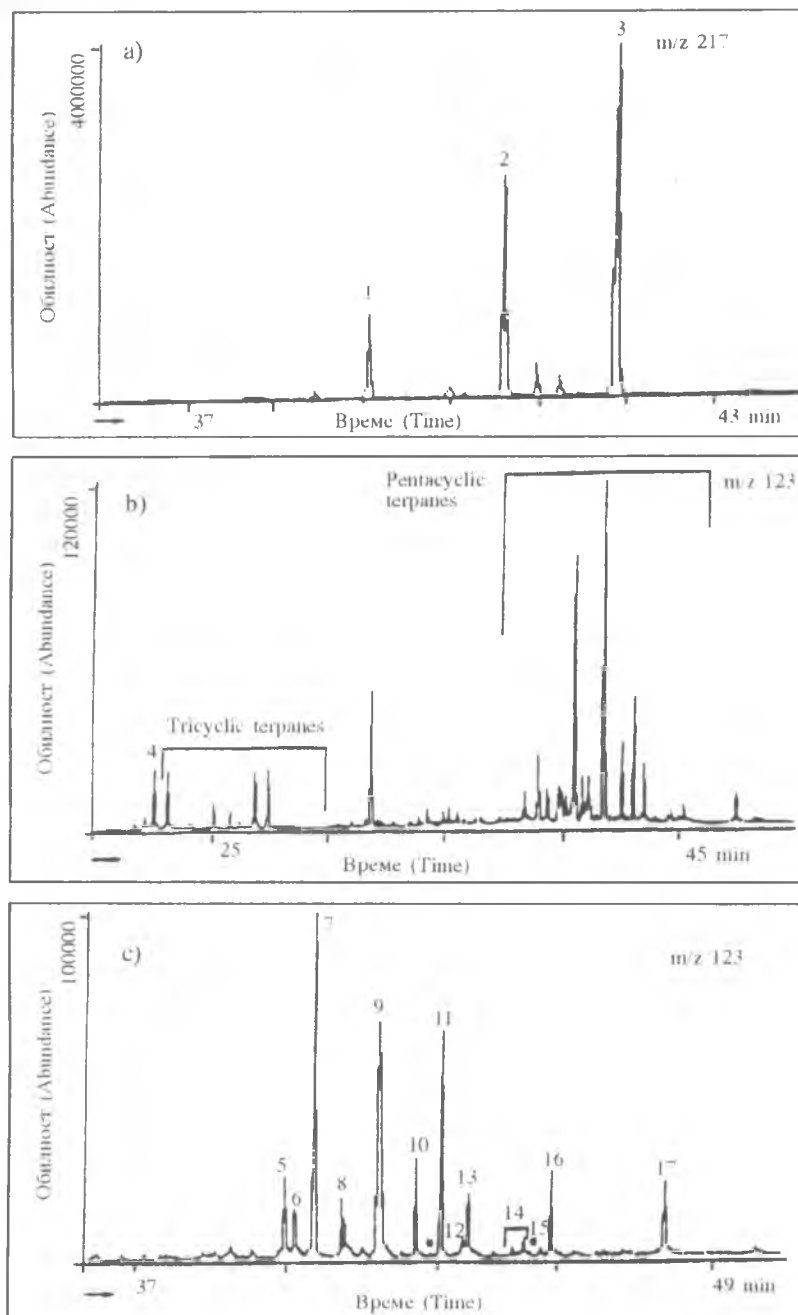
На слици 8 дати су хроматограми маса m/z 217 (стерани), m/z 123 (дитерпани) и m/z 191 (тритерпани) који су карактеристични за испитиване узорке. Идентификација пикова дата је у табели 4.

Табела 4. Идентификација пикова са слике 8.

Table 4. Peak identification (Fig. 8).

Број пика Peak No	Изомер Structural assignment
<i>m/z</i> 217	
1	C_{27} -14 α (H), 17 α (H)-sterane (20R)
2	C_{28} -14 α (H), 17 α (H)-sterane (20R)
3	C_{29} -14 α (H), 17 α (H)-sterane (20R)
<i>m/z</i> 123	
4	C_{15} -18 β (H)-drimane
<i>m/z</i> 191	
5	C_{27} -17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane (Tm)
6	C_{30} -tricyclic terpane
7	C_{27} -17 β (H)-trisnorhopane
8	28,30-bisnorhopane
9	C_{29} -17 α (H),21 β (H)-30-norhopane
10	C_{29} -17 β (H),21 α (H)-30-normoretane
11	C_{30} -17 α (H),21 β (H)-hopane
12	C_{30} -neoho-13(18)-ene
13	C_{30} -17 β (H),21 α (H)-moretane
14	C_{31} -17 α (H),21 β (H)-30-homohopane (22R + 22S)
15	C_{30} -17 β (H),21 β (H)-hopane
16	C_{31} -17 β (H),21 α (H)-30-homomoretane
17	C_{31} -17 β (H),21 α (H)-30-homohopane

На основу обилности стерана и тритерпана (сл. 8, бројне вредности на y -оси) може се закључити да су у свим испитиваним узорцима стерани заступљенији



Сл. 8. Карактеристични хроматограми маса m/z 217, стерани (а), m/z 123, дитерпани (б) и m/z 191, три-терпани (с). * Места у хроматограму где би требало да се појаве пикови који одговарају олеанану и гамацерану.

Fig. 8. Characteristic chromatograms m/z 217, steranes (a), m/z 123, dyterpanes (b) and m/z 191, triterpanes (c). * Chromatogram sections in which oleanane and gammacerane peaks are expected.

полициклични алкани (сл. 8а, с, стерани:тритерпани 4:1). Већа заступљеност стерана у односу на тритерпани указује на доминантно учешће алгалне биомасе таложене у језерској или маринској средини (Isaken, 1991).

Расподела 14 α (H), 17(II) α 20R биолипидних изомера C_{27} - C_{29} стерана, није могла да допринесе разјашњавању дилеме везане за порекло, пошто у свим узорцима доминира C_{29} биолипидни изомер (сл. 8а), који може да потиче како од виших сувоzemних биљака, тако и од цианобактерија и алги (Huang and Meinschein, 1976; Volkman et al., 1986).

У хроматограмима маса m/z 123 (сл. 8с) доминирају пикови који потичу од тритерпанских изомера (Табела 4) У испитиваним узорцима дитерпани, индикатори сувоzemног порекла, готово да и нису присутни. Од дитерпанских изомера идентификован је једино 18 β (H) дрипан, индикатор микробног порекла (Philp, 1985). Одсуство дитерпана доводи у сумњу терестријално порекло испитиваних узорака уљних шкриљаца.

GC MS анализа тритерпана (сл. 8с, m/z 191) показала је да ниједан узорак не садржи олеанан, који је несумњиви доказ сувоzemног порекла органске сустанце (Whitehead, 1974). Одсуство овог тритерпанског изомера такође представља чврст доказ да у формирању органске сустанце испитиваних уљних шкриљаца више сувоzemне биљке нису представљале доминантну прекурсорску биомасу. Као што се такође види са слике 8с, заступљеност трицикличних терпана у анализираним узорцима је мала, што је карактеристично за језерску слатководну или хиперслану средину таложења. Међутим, хиперслана средина, као средина таложења органске сустанце испитиваног лежишта, може се искључити с обзиром да испитивани узорци не садрже гамацеран, који се сматра врло поузданим индикатором хиперслане средине таложења (ten Haven et al., 1989).

У хроматограмима маса m/z 191 (сл. 8с) доминирају пикови који потичу од присуства биолипидних, нестабилних структурних и стереохемијских изомера (на пример: 17 β (H) трисорхопан, $\beta\beta$ -хопан, хопан, $\beta\beta$ -хомохопан, $\beta\alpha$ -хомохопан). Идентификован је и 28,30 бисорхопан који се, као и остали C_{28} хопани у седиментима налазе врло ретко и у малој количини. С обзиром да је овај хопан до сада идентификован у веома ограниченом броју средина таложења, неки аутори га сматрају јединственим и специфичним биомаркером о чијем пореклу се мало зна. Постоје мишљења да потиче од бактерија и неких врста алги (Jones et al., 1988). Овај пентациклични терпан до сада није идентификован у геוליидној фракцији уљних шкриљаца Србије (Глумичић и др., 1995), што указује на специфичност средине у којој је настао алексиначки уљни шкриљач.

ЗАКЉУЧАК

Уљни шкриљци Алексиначког језерског басена јављају се у подини и повлати главног угљеног слоја и међусобно се разликују по стенама са којима се смењују. У првој фази седиментације, уљни шкриљци смењују се са силицијским стенама, а у другој са доломитима.

Прва фаза седиментације, у којој је настао доњи пакет уљних шкриљаца у смеси са силицијским стенама, обухватила је таложење и тањих слојева угља. Оваква смена седимената, који настају у различитим срединама и при различитим

климатским условима, указује на значајне промене услова седиментације. Угаљ настаје на мочварном терену и при хумидној клими која погодује изразито бујној вегетацији, док уљни шкриљци настају у условима аридне климе, у маргиналном или унутарбасенском простору. Узаstopне смене ових седимената веома су ретке, јер до значајних промена климе, у тако кратким временским периодима не може доћи. У седиментолошком смислу, ова смена указује на промене средине таложења, односно померање обалске линије и самим тим на повремене прелазе маргинално–језерске средине таложења, у којој су стварани уљни шкриљци, у мочварну средину, када долази до таложења угља.

У другој фази седиментације, у повлати угљеног слоја, настаје горњи пакет уљних шкриљаца у смени са доломитима, и ретко слојевима глинца. Узорци обрађени за потребе овог рада узети су из овог пакета.

Уљни шкриљци и пратећи седименти из горњег пакета, такође представљају маргинално језерску фацију. На овакав закључак упућују две чињенице. Прва је појава слојева изгорелих уљних шкриљаца који се ту јављају. Да би дошло до горења, стене су морале доћи под субаерски утицај, што значи да је долазило до прекида у седиментацији, а то се најлакше могло десити у плитководној средини. Друга чињеница јесте постојање неравне границе између горњег слоја изгорелог уљног шкриљца и следећег слоја, такође уљног шкриљца. У нормалној језерској седиментацији, ова граница била би равна; пошто је долазило до прекида у таложењу, изласка на површину и потпадања под дејство ерозије, површина (граница) преко које се таложе уљни шкриљци је неравна.

Најчешћа средина таложења уљних шкриљаца је стратификована језерска вода, али у нашем случају, плитководна, маргинално–језерска средина тешко је могла бити стратификована, при чему је до стратификације вероватно дошло продубљивањем језера, што је утицало на очување органске материје. Извесна засољеност воде наступила је касније, што је доказано бројним анализама.

Параметри порекла органске супстанце добивени на основу резултата GC и GC-MS анализе биолошких маркера пружају доказе да су испитивани уљни шкриљци настали у слатководном, пространом језерском басену, таложењем алгалног материјала, делимично прерађеног микроорганизмима, чији су остаци такође уграђени у органску супстанцу.

ЗАХВАЛНОСТ

Аутори се захваљују др Небојши Васићу и мр Ненаду Грубицу на помоћ приликом теренских и лабораторијских испитивања, као и Оливеру Мудроњи на припреми цртежа.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	61	1	325-348	Београд, децембар 1997 Belgrade, Decembre 1997
--	----	---	---------	---

UDC 550.4:578.3(497.11)

Original scientific paper

INVESTIGATION OF ORIGIN AND SEDIMENTATION CONDITIONS OF THE ALEKSINAC OIL SHALES ON THE BASIS OF INORGANIC AND ORGANIC MATTER COMPOSITION

by

Milica Kašanin-Grubin^{*}, Tatjana Glumičić^{**},
Branimir Jovančičević^{***} and Jelena Obradović^{***}

Aleksinac basin is the biggest oil shale deposit in Serbia and therefore was investigated by numerous authors. The eastern border of the Aleksinac basin is represented by crystalline schists, while the younger Neogene sediments are settled on the west. Presence of the fresh water fossil fauna indicates the Lower Miocene age of the sediments (Stevanović, 1969).

After detailed sedimentological analysis, the following facies were distinguished: alluvial facies represented by clastic sediments; swamp facies represented by coal; marginal lacustrine facies containing tuffs, siliceous sediments, oil shales and dolomites and intrabasinal facies represented by tuffs, tuffaceous sediments with analcime and marly sediments.

The deposition of oil shales is separated in two phases. In the first phase, oil shales are alternating with siliceous sediments forming the underlying series of the main coal-seam. During the second phase, oil shales were deposited in chagement with dolomites, forming the overlying series of the main coal seam.

Numerous field and lab investigations of inorganic and organic part of the oil shales indicate the conclusion that oil shales were formed in the marginal part of the shallow, fresh-water lake basin, after the deposition of algal material.

Key words: Aleksinac basin, oil shales, sedimentology, organic geochemistry.

INTRODUCTION

Pre-Badenian tectonic activity before and during the opening of the Intracarpathian basin influenced in the certain degree not only the Panonian basin, but the surrounding area too. Basins of mostly NNW - SSE to N S directions were formed (Obradović et al., 1997). In some of these basins oil shales appear together with carbonaceous, siliceous and marly rocks (Obradović, 1990).

^{*} Faculty of Mining and Geology, Džušina 7, Belgrade.

^{**} Centre of Chemistry, ICTM, Njegoševa 12, Belgrade.

^{***} Faculty of Chemistry, Akademski trg 16, Belgrade.

Aleksinac basin is settled in the northern part of the Velika Morava rov, near the town Aleksinac. It covers the area between the Južna Morava river and its right tributary Moravica.

The crystalline schists form the basement and the margin of the Aleksinac basin. Miocene (productive) series is divided in: basal complex, coal seam underlying series, coal seam and overlying series. Oil shales are found under and over the coal-seam series and therefore were divided in two different sets.

In order to obtain the clearest possible picture of the Aleksinac basin evolution, detailed sedimentological investigations were undertaken on five local lithological columns with 101 rock samples collected. During the field and lab investigations the following facies were distinguished: alluvial lake (Fig. 1, point F), marginal lake (Fig. 1, point A, B, D and E), swamp (Fig. 1, point A) and intrabasinal facies (Fig. 1, point C).

Eastern border of the basin is covered by the crystalline schists which extends from the Marinkov Kosar Mt., to the North, near villages Vakup and Subotinac. These rocks belong to the southern part of the Bukovik Rožaj mountain massif. They were determined as chlorite and mica gneisses, diabases and uralitised gabbros containing apatite, biotite, zircon, epidote, chlorite, hornblende, actinolite, ilmenite, calcite, quartz, magnetite, muscovite, orthoclase, plagioclase, rutile, sphene, tourmaline and coesite (Urošević, 1928).

Red, poorly cemented conglomerates directly lie on the crystalline schists. They represent the alluvial lake facies and form the basal series of lake sediments. Transition into the marginal lake facies is marked with medium- to fine-sorted sands, predominantly containing quartz. Marginal-lake facies is represented with tuffs, siliceous rocks, dolomites, oil shales and tuffaceous rocks. Coal is a representative of swamp, and clayey-marly sediments of intrabasinal facies (Kašanin-Grubin, 1996).

Out of the group of 101 different rock samples, 14 samples of oil-shales were investigated in order to establish their origin and deposition environment on the basis of inorganic part composition and distribution of the biological markers in bitumens of the organic matter part

SAMPLES AND METHODOLOGY

Field investigations included detailed determination of sedimentary structures and lithostratigraphic columns. Laboratory researches included various optical, chemical and instrumental methods.

Oil shales were investigated in transmitted light using microscope Reichart Neovar-pol. Burned oil shales were investigated using refracted light microscopy.

Infrared investigations were undertaken in Laboratory for mineralogical investigations of Faculty of Mining & Geology on apparatus Perkin Elmer 597 by pastille method. KBr was used as the inert substance with the pastille/sample relation of 1:100.

X ray investigations of burned oil-shales were done on Philips PW 1710, with graphite monochromator for $\text{CuK}\alpha$ radiation.

The boron content in oil-shales was determined by colourimetric method in H_2SO_4 solution with 0.5% of red indicator.

The soluble organic matter of oil-shales is bitumen and it was extracted from the samples using Soxhlet method. As a solvent was used aseptropic mixture of methylen chloride and

methanol. Saturated hydrocarbons were isolated on silica gel and aluminium oxide column. This fraction was eluted by petroleum ether. Biological markers of *n*-alkane and isoprenoid alkane type in alkane fractions were identified using chromatographic techniques (Varian 3300 with nonpolar capillary column BP-1).

Biomarkers of diterpane, triterpane and sterane type in alkane fractions were identified using gas chromatography-mass spectrometric (GC-MS) techniques. Selected Ion Monitoring (SIM) was applied. For triterpane identification was used ion m/z 191, for diterpane m/z 123 and m/z 217 for sterane identification on instruments HP 5890.11 (gas chromatograph, nonpolar column HP 5) and HP 5971 (mass detector).

DISCUSSION

Oil-shales are found under and over the main coal-seam. Investigated sections contain oil-shales in the foothill of abandoned open cast near village Subotinac (between Aleksimac and Soko banja) and in mine-work A near the previous location (Fig. 1). Investigated oil-shales alternate with dolomites and clay beds rarely (Fig. 2).

Inorganic part of oil shales

The investigated oil-shales appear in layers thick 20 to 60 cm (Fig. 3). They are fine laminated, of pelitic texture and dark brown to black colour. Laminae of kerogen are changing with laminae built of clay minerals (illite-montmorillonite), quartz, carbonate minerals (calcite, or dolomite) and organic matter (Fig. 4). The sheets of sericite, oriented parallel to lamination surfaces and quartz filling the pore space were observed in transmitted light.

In some layers of oil shales siliceous concretions were found (Fig. 5). After the compaction processes, oil shales normally are not the object of significant mineralogical changes. The only clearly determined secondary changes are appearances of calcite and calcedone concretions of ellipsoidal shape, 0.25-2 mm in diameter. They were formed while the deposit was still plastic and their growth enabled the "pushing" of laminae (Carozzi, 1960).

Burned oil shales

At the foothill of abandoned open cast, two layers 0.5 m thick were observed. The lower layer is built of light-red, transiting into dark-red and pink coloured material. The upper layer is built of light-yellow to brown material. The material in both cases is very light and poorly cemented. X-ray investigations of both the materials (rocks) determined similar but uncommon mineral composition: lower layer is built of haematite, quartz, cristoballite, illite and plagioclase, and the upper one of augite, plagioclase, haematite and calcite (Fig. 6).

The fragments building the lower layer are small (0.5-2 mm) angular to platy, of spongy structure with lined quartz and other silicate mineral grains. Very often fragments contain small (0.005-0.01 mm) aggregates and spherulites built of haematite (primary mineral probably was pyrite) which indicates reducing deposition environment. Fragments are diffusively pigmented by hydrohaematite or haematite.

The upper layer is built of coarser (1-10 mm) fragments with similar structural and textural characteristics as in the previous case. They are also mineralized with haematite appearing in the shape of small spherulites, but also building nests of spongy aggregates and veins, thick up to 0.2 mm. Fragments are fissured and filled with calcite, rarely siderite, and also diffusionaly pigmented by hydrohaematite or haematite.

These rocks of very unusual look and mineral composition were formed during the processes which led to the burning of oil-shales after the decrease of the lake water level. The burning temperature were very high (in a way metamorphism), creating pyroxenes. Haematite was formed after pyrite oxidation.

The composition of these rocks obtained by x-ray powder analysis was confirmed by chemical analyses (Tab. 1). Higher content of phosphor is explained by the presence of organic matter, that oil shales were rich in before the burning.

Investigation of trace elements content

Organic and inorganic constituents of oil shales can both have higher content of trace elements. These elements appear most commonly in disperse condition in the shape of metal organic substances, rarely as minerals. Trace elements are very significant parameters for economic geological evaluation of oil shales (Ercegovac, 1990).

On this place we will mention analysis results of boron and mercury content in oil shales.

The content of boron in investigated samples varies from 140 to 700 ppm (Tab. 2). These contents are similar to those obtained in earlier investigations of oil-shales from the same area (Ercegovac and Vitorović, 1985; Nikolić and Georgijević, 1991). Boron is probably connected with clay minerals.

The content of mercury was determined on the oil-shale sample taken from the section C and on the coal sample from mine-work A (Fig. 1). The average content of this element in the Earth crust is $4.5 \cdot 10^{-9} \%$. The content of Hg in the oil shale from Aleksinac is 0.125 ppm, and in coal 0.1 ppm. The contents are obviously higher influencing caution in the case of eventual exploration and special environmental protection measures are necessary.

The content of other trace elements is also important for environmental protection. During the process of oil shale burning trace elements can concentrate in soil, water or atmosphere and therefore protection measures must be taken into account.

Characteristics of organic matter

In order to determine the origin of organic matter in Aleksinac oil shales, in saturated hydrocarbon fractions of these sediments, biological markers such as *n*-alkanes, isoprenoid aliphatic alkanes, sterane, diterpanes and triterpanes are investigated more detailed.

Typical gas chromatograms of the saturated hydrocarbons are shown in Fig. 7, while the parameters calculated from the distribution of identified *n*-alkanes and isoprenoid aliphatic alkanes, pristane (Pr) and phytane (Phyt), are given in Table 3.

A higher abundance of isoprenoid alkanes, pristane and phytane, relative to *n*-alkanes was found in all the analyzed samples, as well as a higher abundance of phytane relative to pristane (Table 3, parameters 1-3).

Since the pristane and phytane ratio is a routine parameter to evaluate the deposition environment, and that for the reducing deposition environment is characteristic higher abundance of phytane and values $Pr/Phyt < 1.0$ (Didyk et al., 1978; Imbus and McKirdy, 1993), it can be concluded that organic matter was deposited under predominantly reducing conditions. Additionally, the significant domination of phytane in all samples, especially in samples 1, 2 and 12, indicates that its origin, besides chlorophyll, can be from archaeobacteria (ten Haven et al., 1985).

Higher abundance of isoprenoid alkanes, pristane and phytane, relative to *n* alkanes was found in all analyzed samples (Table 3, parameters 2 and 3), but from these results it is still not clear whether or not this is due to the low degree of maturity and/or the algal-microbial origin of organic matter (Tissot and Welte, 1984).

On the bases of the distribution of *n* alkanes, all samples can be divided into three groups (Fig. 7). The distribution of *n*-alkanes with the domination of higher odd members (maxima at *n*-C₂₇) in the homologous series was long considered reliable proof that the organic substance originates from higher terrestrial plants (Table 3, samples 1, 2, 3, 5, 6 and 8, parameter 6) (Tissot and Welte, 1984). However, the same distribution has been found in sediments which originate from the freshwater alga *Botryococcus braunii* (Lichtfouse et al., 1994).

The distribution of *n*-alkanes with the domination of lower even members *n*-C₁₈ or *n*-C₂₀ indicates the bacterial origin of the organic matter. Finally, the distribution of *n* alkanes with the domination of odd members with the maxima at *n*-C₂₄ (Table 3, sample 10, parameter 6), indicates the low degree of maturity and algal origin of the organic matter (Hunt, 1979; Volkman et al., 1986).

In order to clarify the origin of Aleksinac oil shale organic matter and to complete our knowledge about the conditions of sedimentation, the GC-MS technique was used to analyse biological markers (steranes, diterpanes and triterpanes).

Characteristic chromatograms *m/z* 217 (steranes), *m/z* 123 (diterpanes) and *m/z* 191 (triterpanes) are given in Fig. 8. Identification of the peaks is given in Table 4.

In all samples, a significantly higher abundance of steranes compared to triterpanes was found (steranes:triterpanes=4:1, Figs. 8a and 8c). These results indicate the dominant participation of algal biomass in a freshwater or marine environment (Isaken, 1991).

The distribution of biolipid 14 α (H), 17 α (H) 20R sterane isomers in the range C₂₇-C₂₉ could not elucidate the dilemma about the origin of the organic matter, since the domination of C₂₉ steranes was found in all samples (Fig. 8a), which can originate from higher terrestrial plant sterols, as well as cyanobacteria and algal biolipid sterols (Huang and Meinschen, 1976; Volkman et al., 1986).

The domination of triterpane isomers was observed in chromatograms *m/z* 123 (Fig. 8c). The abundance of diterpanes, which are indicators of terrestrial origin, was negligible in all samples. Only 18 β (H) drimane was identified, which is an indicator of microbial origin (Philp, 1985).

The GC-MS analysis of triterpanes (*m/z* 191, Fig. 8c) showed that oleanane was not present in any of the samples. Oleanane is an indicator of terrestrial origin of the organic matter (Whitehead, 1974), and its absence suggests that higher terrestrial plants did not

participate in the formation of the processor biomass. Also, the small abundance of tricyclic terpanes should be noticed (Fig. 8c) which is characteristic of sedimentation in freshwater lakes or hypersaline environments. However, a hypersaline environment can be excluded since the samples did not contain gammacerane, which is considered as an indicator of the hypersaline environment (ten Haven et al., 1989).

In chromatograms *m/z* 191 (Fig. 8c), the domination of biolipid unstable structural and stereochemical isomers such as 17β (H)-trisnorhopane, $\beta\beta$ hopan, hopene, $\beta\beta$ homohopane and $\beta\alpha$ homohopane can be observed. 28, 30 Bisnorhopane was identified, which is, as same as the other C_{28} hopanes, present very rarely and in small amounts in sediments. It is considered a unique and specific biomarker in literature, whose origin is connected to bacteria and some types of algae (Jones et al., 1988). Until now, this pentacyclic terpane has not been identified in the geolipid fractions of Serbian oil shales (Glumičić et al., 1995), so it can be assumed that the formation of Aleksinac oil shale occurred under specific environmental conditions.

The obtained results from the GC-MS analysis of polycyclic alkanes indicate that the formation of Aleksinac oil shale occurred in a large freshwater lake basin without the possibility of stratification of the water column. The processor biomass originates from algae, partially transformed by microorganisms, whose residues are also incorporated in the organic matter.

CONCLUSIONS

Oil shales from the Aleksinac lacustrine basin occur in the underlying and the overlying series of the main coal seam. They differ between each other according to the rocks they are alternating with. During the first phase of sedimentation oil shales underlying series was formed, alternating with siliceous rocks. The second sedimentation phase gave the overlying series with oil shales alternating with dolomites.

The first sedimentation phase also includes the deposition of several coal layers of various, but small thickness. Appearance of such sediments that are deposited under the different climate conditions indicates significant sedimentation conditions changes. Coal occurs in swampy, vegetation rich-in environment, during the humid climate, while the sedimentation of oil shales is favored in the marginal or intrabasinal area, during the arid climate. Alternations of these sediments are very rare and considering the impossibility of significant changes of climate in such a short periods of time they indicate the occasional deposition changes, i.e. moving of the shore line and transitions from the marginal (with oil shales) to swamp (with coal) facies.

During the second phase of sedimentation the coal-seam overlying oil-shale series was formed, alternating with dolomites, and rarely with thin clayey beds. The samples investigated for the purpose of this paper were collected from the overlying oil-shales series.

Oil shales and other sediments from the overlying series also belong to the marginal lake facies. Two facts indicate this conclusion. The first one is the appearance of burned oil shales which clearly indicate the decrease of the lake water level and the interruption of deposition, which could happen most easily in the shallow water environment, i. e. in the marginal parts of the lake.

Presence of the irregular sedimentation surfaces between the uppermost layer of burned oil shale and the next layer (also oil shale, but not burned) is the other fact indicating the marginal lake depositional environment. Under the conditions of normal lacustrine sedimentation the surfaces would be flat but since the interruption of deposition happened the surfaces were exposed to the erosion processes and became wavy.

The most often depositional environment of oil shales is stratified lake water. In our case, stratification of lake water in marginal parts where the oil shales were deposited could hardly exist. It is more possible that the lake water was stratified after the process of the lake water excavation which enabled the preservation of the organic matter. Water salinity increased later, which is proved by numerous investigations.

The parameters of organic matter origin obtained by the results of GC and GC/MS analyses of biological markers indicate the conclusion that investigated oil shales were formed in the fresh water lake environment, after the deposition of algal material, partly transformed by microorganisms, whose residues are also incorporated in the organic matter.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors are grateful to Dr Nebojša Vasić and M. Sc. Nenad Grubin on their help during the field and lab investigations. Thanks to Olivera Mudronja on the help with drawings.

Translated by authors

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Carozzi A. V., 1960: Microscopic Sedimentary Petrography. - John Wiley & Sons, Inc., 485. New York and London.
- Didyk B. M., Simoneit B. R. Y., Brassell S. C. and Elington G., 1978: Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216-222.
- Ercegović M., 1990: Geologija uljnih škriljaca. Gradjevinska knjiga, 180 p., Beograd.
- Ercegović M. и Vitorović D. (=Ercegović and Vitorović), 1985. Уљни глинци Алексица: кероген, битумен и оцена нафтно-гасног потенцијала. - Записници СГД за 1984. 75-86. Београд.
- Glumičić T., Cvetković O., Saban M., Dogović N. и Vitorović D., 1995: Hidroptoliza aleksićkog bitumnoznoг škriljca. *Hemjska industrija* 49, 220-225.
- Huang W. Y. and Meinschein W. G., 1979: Sterols as ecological indicators. *Geochem. Cosmochim. Acta* 43, 739-745.
- Hunt, J. M., 1979: Habitat in: *Petroleum Geochemistry and Geology* (Edit. J. Gilluly), W. H. Freeman and Company, 259-351. San Francisco.
- Imbus S. W. and McKirdy D. M., 1993: Organic geochemistry of Precambrian sedimentary rocks. In: Engel M. and Macko S. (Eds.) *Organic Geochemistry. Principles and applications*. Plenum Press, 657-684, New York.
- Isaken G. H., 1991: Molecular indicators of lacustrine freshwater depositional environments. In: Manning D. A. C. (Ed.) *Organic Geochemistry. Advances and applications in the natural environment*. Manchester Univ. Press, 361-364, Manchester.
- Jones D. M., Douglas A. G. and Conman J., 1988: Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils. - *Org. Geochem.*, 13, 981-993.
- Kasanin-Grubin M., 1996: Sedimentologija serije uljnih škriljaca Aleksićkog jezerskog basena. Magistrarska teza, Rudarsko-geoloski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 155 str., Beograd.

- Lichtouse E., Derenne S., Mariotti A. and Largeau C., 1994: Possible algal origin of long chain odd *n*-alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios. - *Org. Geochem.*, 22, 1023-1027.
- Николић П. и Анђелковић М. (=Nikolić and Andjelković), 1989: Нова сазнања о развоју пространству и потенцијалности Алексиначког угљоносног басена.- *Геол. ан. Балк. пол.*, 53, 459-474. Београд.
- Николић П. и Георгијевић Б. (=Nikolić and Georgijević), 1991: Петки и расејани елементи у угљним шкриљцима јужно од Алексинца.- *Ibid.*, 55/2, 241-248. Београд.
- Obradovic J., Vasic N. & Djurdjevic J., 1990: Lacustrine carbonates, their characteristics and diagenesis, in the Middle Miocene lakes of Serbia, Yugoslavia. - 13th Inter. Sedim. Congress, 26-31 August 1990, 339. Nottingham (Abstract).
- Obradovic J., Vasic N. & Djurdjevic-Colson J., 1997: Phytogenic lacustrine sedimentation - oil shales in Neogene from Serbia, Yugoslavia. - *Jour. Paleolim.* (in press).
- Philp R. P., 1985: Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra.- Elsevier, Amsterdam.
- ten Haven H. L., de Leeuw J. W. and Schenck P. A., 1985: Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy): hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2181-2191.
- ten Haven H. L., Rohmer M., Rullkötter J. and Bisseret P., 1989: Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments.- *Ibid.*, 53, 3073-3079.
- Стевановић П. (=Stevanović), 1969: Стратиграфски приказ миоценске угљоносне серије алексиначког басена.- *Записници СДД за 1964, 1965, 1966 и 1967*, 239-248. Београд.
- Tissot, B. P. and Welte D. H., 1984: Petroleum Formation and Occurrence, Second revised and enlarged edition. - Springer-Verlag, Berlin.
- Урошевић С. (=Urosević), 1928: Буковик и Рожањ. Студија терена кристаластих шкриљаца.- *Геол. ан. Балк. пол.*, 9, 2, 87-110. Београд.
- Volkman J. K., Allen D. I., Stevenson P. L. and Burton H. R., 1986: Bacterial and algal hydrocarbons in sediments from saline Antarctic lake, Ace Lake. In: Eeythaeuser D. and Rullkötter J. (Eds.) *Advanced in Geochemistry 1985*. - Pergamon Journals Ltd., 671-681. Printed in Great Britain.
- Whitehead E. V., 1974: The structure of petroleum pentacyclanes. In: Tissot B. and Bienner F. (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1973*. - Edition Technip, 225-243. Paris.