

**Predmet:** Izveštaj Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije Nikole S. Vukovića, diplomiranog inženjera geologije

Poštovane kolegice i kolege,

Na redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 21. 01. 2016. godine određeni smo za članove Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije **Nikole S. Vukovića**, diplomiranog inženjera geologije, prijavljene pod naslovom:

**„Novi pristupi u proučavanju maturacionih promena organske supstance humusnih ugljeva”**

Komisija je doktorsku disertaciju pregledala i podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

## **I Z V E Š T A J**

### **A. Prikaz sadržaja disertacije**

Doktorska disertacija Nikole S. Vukovića napisana je na 198 strana A4 formata (font 12, prored 1,5), sadrži 67 slika i 16 tabela. Podeljena je na devet poglavlja: 1. Uvod (4 strane), 2. Teorijski deo (50 strana), 3. Osnovne geološke karakteristike područja uzorkovanja (4 strane), 4. Plan i cilj istraživanja (3 strane), 5. Eksperimentalni deo (7 strana), 6. Rezultati (59 strana), 7. Diskusija (48 strana), 8. Zaključci (6 strana) i 9. Literatura (17 strana, 273 citata). Pored toga, teza sadrži Zahvalnicu, Izvod na srpskom i engleskom jeziku, Sadržaj, Biografiju kandidata, Izjavu o autorstvu, Izjavu o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada i Izjavu o korišćenju.

U Uvodu kandidat ističe značaj petrografskog i organsko-geohemijskog ispitivanja ugljeva, čija organska supstanca na višim stepenima zrelosti može da stvori značajne količine prirodnog gasa. Sem toga, poznata su i brojna ležišta nafte koja vode poreklo od formacija uglja. Sistematično su navedeni faktori koji pored termičkog dejstva utiču na maturacione promene organske supstance ugljeva. Ukratko su prikazani i sadržaji svih ostalih poglavlja. U ovom delu kandidat taksativno ističe predmet i ciljeve rada. Predmet proučavanja ove disertacije su maturacione promene organske supstance humusnih ugljeva od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije. Osnovni ciljevi ove disertacije ogledali su se u utvrđivanju reaktivnosti macerala ugljeva i karakterizaciji proizvoda njihovog razlaganja. Pri tome ova istraživanja trebala su da omoguće i da se utvrdi koji maturacioni parametri su najprimenljiviji za procenu zrelosti organske supstance humusnih ugljeva u jednom širem opsegu maturacije (od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije), odnosno u kom opsegu zrelosti organske supstance određeni parametri mogu

da se primenjuju. Sledeći cilj disertacije je određivanje najefikasnije metode za tretiranje asfaltena uglja, čime bi se utvrdio potencijal asfaltenske frakcije za karakterizaciju organske supstance uglja, odnosno ocenila reprezentativnost proizvoda dobijenih transformacijom asfaltena u odnosu na originalnu raspodelu ugljovodonika u uglju. Takođe je procenjen i generativni potencijal asfaltena uglja za stvaranje tečnih ugljovodonika i upoređen sa generativnim potencijalom kerogena iz istog polaznog supstrata, pri čemu su asfalteni i kerogen tretirani na isti način. Konačno, otvorena je i mogućnost da se pri detaljnoj analizi frakcija zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u bitumenima ugljeva i proizvodima pirolize i blage oksidacije identifikuju novi izomeri ili nove klase jedinjenja.

U Teorijskom delu kandidat je dao detaljan pregled literaturnih podataka o organskoj supstanci uglja. U posebnim celinama su obrađeni kerogen (nerastvorna organska supstanca) i bitumen (rastvorna organska supstanca). Opisani su individualni macerali vitrinitne, liptinitne i inertinitne grupe i njihova analiza, refleksija vitrinita, fluorescentna analiza i piroliza kerogena. U odeljku koji se odnosi na bitumen posebna pažnja je posvećena biomarkerima i aromatičnim jedinjenjima koji su korišćeni u interpretaciji rezultata doktorske disertacije. Objašnjen je način njihove geneze iz bioloških prekursora i dalja transformacija u geosferi. Opisano je njihovo ponašanje pri elektronskoj jonizaciji i dati su primeri masenih spektara. Detaljno su obrađeni maturacioni parametri koji se izračunavaju iz raspodele i obilnosti biomarkera i aromatičnih jedinjenja.

U okviru poglavlja 3 opisane su Osnovne geološke karakteristike područja uzorkovanja. Opisana je geološka građa Bogovinskog ugljonosnog basena i dat stratigrafski i litološki prikaz tercijarnih sedimenata.

U poglavlju Plan i cilj istraživanja još jednom su jasno definisani zadaci i ciljevi rada na doktorskoj disertaciji i iznesen plan rada. Takođe, objašnjeni su razlozi za odabir uzoraka koji su korišćeni u ovoj disertaciji.

U poglavlju Eksperimentalni deo opisane su metode i postupci koje su korišćeni u ovom istraživanju. Sazrevanje organske supstance ugljeva je eksperimentalno simulirano pirolizom ekstrahovanih uzoraka u zatvorenom sistemu, u inertnoj atmosferi na dvema temperaturama 250 °C i 400 °C. Određen je prinos gasovitih, tečnih i čvrstih proizvoda pirolize na različitim temperaturama. Ispitivane su promene na nerastvornoj organskoj supstanci (kerogenu) i rastvornoj organskoj supstanci (bitumenu). Petrografskim analizama je proučavana reaktivnost macerala tokom sazrevanja organske supstance, a pomoću organsko-geohemijskih analiza su identifikovani tečni proizvodi njihovog razlaganja. Maturacione promene kerogena humusnih ugljeva ispitivane su merenjem refleksije vitrinita i intenziteta fluorescencije macerala liptinitne grupe. Kao dopuna petrografskim ispitivanjima, dodatne mikroskopske analize su obuhvatile identifikaciju liptinitnih macerala u ugljevima i čvrstim proizvodima njihove pirolize na konfokalnom laserskom mikroskopu, odnosno ispitivanje ugljeva i čvrstih proizvoda pirolize pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije. Analizirane su i promene u elementarnom sastavu organske supstance uglja (sadržaj C, H, N i S) i u sadržaju mineralnih materija nakon pirolize. Rastvorna organska supstanca je iz ugljeva izolovana ekstrakcijom po Soksletu (Soxhlet). Nakon taloženja asfaltena, bitumen je razdvojen na frakcije zasićenih ugljovodonika, aromatičnih jedinjenja i polarnih (NSO) jedinjenja metodom hromatografije na koloni. Za analizu brojnih individualnih biomarkera i aromatičnih jedinjenja primenjena je gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS). Asfalteni izolovani iz ugljeva su podvrgnuti pirolizi u zatvorenom sistemu pod istim uslovima kao i ugljevi iz kojih je prethodno ekstrahovan bitumen, a takođe i blagom oksidacionom razlaganju, koje je izvedeno na dva načina (vodonik-peroksid/sirćetna kiselina i natrijum-perjodat/natrijum-dihidrogenfosfat). Dalje su tečni proizvodi pirolize, odnosno blage oksidacije asfaltena analizirani na isti način kao i bitumen izolovan iz uglja. Primenom tačne hromatografije pod visokim pritiskom (HPLC) izolovana su dva nova biomarkerska

jedinjenja, C<sub>33</sub> i C<sub>34</sub> 31-metilbenzohopani ciklizovani na C-20, čija je struktura u potpunosti određena na osnovu rezultata nuklearne magnetne rezonance (NMR).

Poglavlje Rezultati podeljeno je u tri celine u kojima su sistematski izloženi rezultati analize nerastvorne i rastvorne organske supstance. U ovom poglavlju date su mikrofotografije macerala ugljeva i čvrstih proizvoda pirolize u reflektovanoj normalnoj i ultravioletnoj svetlosti, njihovi snimci pod skenirajućim elektronskim mikroskopom, spektralne krive intenziteta fluorescencije pojedinih macerala liptinitske grupe, kao i izgled pojedinih macerala grupe liptinita u konfokalnom mikroskopu. Takođe, dati su hromatogrami ukupne jonske struje zasićene i aromatične frakcije bitumena ugljeva, tečnih proizvoda pirolize ugljeva i asfaltena na različitim temperaturama, kao i tečnih proizvoda kontrolisane oksidacije asfaltena. Tipični hromatogrami jona dati su za 25 tipova jedinjenja koja su identifikovana u bitumenima ugljeva i/ili u tečnim proizvodima pirolize, odnosno kontrolisane oksidacije, a koja su korišćena u interpretaciji rezultata. Rezultati petrografskih analiza, vrednosti grupnih i velikog broja specifičnih organsko-geohemijskih parametara tabelarno su prikazane.

Poglavlje Diskusija podeljeno je u sedam celina, a većina od njih sadrži nekoliko odeljaka.

U prvoj celini u okviru poglavlja Diskusija diskutovani su proizvodi pirolize ugljeva na 250 °C i promene koje su se odigrale na organskoj supstanci uglja tokom procesa pirolize.

Pri pirolizi ugljeva na 250 °C došlo je do smanjenja mase uzoraka od oko 14 %. Refleksija vitrinita, R<sub>r</sub> je sa 0,42 %, odnosno 0,56 % kod polaznih ugljeva (mrkog) B26 i (kamenog) B30 porasla na 0,75 odnosno 0,78 %, što za organsku supstancu humusnih ugljeva odgovara početku i ranoj fazi zone generisanja tečnih ugljovodonika i gasa. Rezultati petrografske analize ukazuju na razlaganje pojedinih macerala liptinitske grupe (pre svega sporinita, rezinita, suberinita i alginita). Iako je talasna dužina maksimuma spektralne krive fluorescencije ( $\lambda_{max}$ ) pokazala nepromenjenu prosečnu vrednost, odnos relativnih intenziteta fluorescencije na 650 i 500 nm (Q<sub>650/500</sub>) ukazuje na proces termalne maturacije kod većine liptinitskih macerala. U proizvodima pirolize ugljeva na 250 °C zapaženo je blago povećanje ukupnog sadržaja vitrinita. Sadržaj inertinita je povećan u oba uzorka, međutim mnogo izraženije u uzorku B26. Udeo mineralnih materija je višestruko smanjen. Skenirajuća elektronska mikroskopija nije pokazala upadljive promene u izgledu i raspodeli veličina čestica ugljeva pre i posle pirolize. Čvrsti ostaci ugljeva nakon pirolize na 250 °C pokazuju blago povećanje sadržaja organskog ugljenika, kao i osiromašenje sumporom i vodonikom. Ovo je posledica razaranja labilnih S-S i C-S veza, kao i oslobađanja alifatičnih struktura iz kerogena, na šta ukazuje značajan porast udela zasićenih ugljovodonika u proizvodima pirolize na 250 °C u odnosu na bitumen ugljeva. Glavni sastojci tečnih proizvoda pirolize na 250 °C su *n*-alkani i *n*-alkilaromatične strukture sa dugim ugljeničnim lancima: *n*-alkilbenzeni, *n*-alkiltiofeni i *n*-alkilbenzo[b]tiofeni. Nastanak ovih jedinjenja je povezan sa razlaganjem sporinita, rezinita, suberinita i alginita. Iako u zasićenoj frakciji bitumena ugljeva i tečnih pirolizata na 250 °C dominiraju *n*-alkani, njihove raspodele se znatno razlikuju. Dok su u polaznim ugljevima najobilniji viši neparni homolozi, tečni pirolizati imaju ujednačene raspodele parnih i neparnih homologa, uz dominaciju srednjelančanih *n*-alkana. U aromatičnoj frakciji bitumena uglja i tečnih pirolizata identifikovani su: alkilbenzeni, alkilnaftaleni, alkilfenantreni, benzohopani, fluoren, fluoranten, piren, hrizen, benz[a]antracen, dibenzotiofen, naftotiofeni, dibenzofuran i metilovani derivati fluorena, pirena, hrizena, dibenzotiofena i dibenzofurana. Pojedini geohemijski maturacioni parametri zasnovani na raspodelama navedenih jedinjenja pokazali su osetljivost u ovom opsegu maturacije. Budući da je utvrđivanje primenljivosti maturacionih parametara predstavljalo jedan od glavnih ciljeva ove disertacije, ono je detaljno diskutovano u petoj celini ovog poglavlja.

U drugoj celini u okviru poglavlja Diskusija diskutovani su proizvodi pirolize asfaltena ugljeva na 250 °C. Sastav tečnog pirolizata upoređen je sa bitumenom uglja, kao i sa sastavom pirolitičkog ulja dobijenog pri pirolizi uglja pod identičnim uslovima. Pri pirolizi asfaltena, izolovanih iz ispitivanih ugljeva, na 250 °C došlo je do transformacije 65-75 % mase asfaltena u potpuno nerastvorne proizvode, svega 5-8 % u gas, dok je prinos tečnih proizvoda bio u opsegu 20-27 %. Dakle dobijena je čak 31-38 puta veća količina pirolitičkog ulja, nego pri pirolizi uglja pod istim uslovima. Ukupni prinos zasićenih ugljovodonika 10-18 puta je veći nego pri pirolizi uglja, dok kod aromatičnih ugljovodonika ovaj faktor iznosi 14-18. Ovo nesumnjivo govori o znatno većem potencijalu asfaltena ugljeva za formiranje tečnih ugljovodonika, nego što je to slučaj kod kerogena ugljeva. Na mikroskopskom nivou, došlo je do transformacije poroznih agregata asfaltena ugljeva (sa prečnikom pora do 15 µm) u sunderastu strukturu, sa gasnim mehurovima prečnika i do 100 µm. Grupni sastav proizvoda pirolize asfaltena donekle je sličan grupnom sastavu bitumena ugljeva, sa blago povišenim sadržajem zasićenih ugljovodonika i znatno većim sadržajem aromatičnih ugljovodonika. Upadljivo je da su pirolizom asfaltena mrkog i kamenog uglja dobijena ulja gotovo identičnog grupnog sastava. U celini gledano, zapažena je velika sličnost hemijskog sastava frakcije aromatičnih, a naročito frakcije zasićenih ugljovodonika kod proizvoda pirolize asfaltena i ugljeva pri 250 °C. Veća relativna obilnost izomera sa biološkom konfiguracijom u proizvodima pirolize asfaltena nego uglja na 250 °C ukazuje na značaj mineralnih supstanci kod izomerizacije biomarkerskih jedinjenja na nižim temperaturama. S druge strane, izrazito aromatična struktura i manji uticaj porekla prekursorske biomase na sastav asfaltena razlog su viših vrednosti maturacionih parametara zasnovanih na obilnosti aromatičnih jedinjenja nego u proizvodima pirolize ugljeva na 250 °C.

U trećoj celini u okviru poglavlja Diskusija diskutovani su proizvodi pirolize ugljeva na 400 °C i promene koje su se odigrale na organskoj supstanci u odnosu na polazni ugalj i proizvode pirolize na 250 °C. Pri pirolizi ugljeva na 400 °C došlo je do smanjenja mase uzoraka od oko 35 %. Petrografska analiza ukazuje na gotovo potpuno razaranje skoro svih macerala grupe liptinita što je onemogućilo merenje njihovog intenziteta fluorescencije. Sadržaj ukupnih vitrinita i svih individualnih macerala vitrinitne grupe se povećao s izuzetkom korpogelinita u oba uzorka i kolodetrinita u B30. Ukupni sadržaj inertinita je ostao nepromenjen u mrkom uglju, ali je zato višestruko smanjen u kamenom uglju. Pri tome je primećena veća reaktivnost funginita, makrinita i mikrinita u odnosu na fuzinit i inertodetrinit. Smanjivanje sadržaja mineralnih materija još je izraženije nego pri pirolizi na 250 °C. Refleksija vitrinita u čvrstim proizvodima pirolize iznosila je 1,78 % za B26 i 1,83 % za B30, što ukazuje na poluantracitski rang. Zaključeno je da termalni stres ima dominantnu ulogu, budući da su na odgovarajućim temperaturama pirolize (250 °C, odnosno 400 °C) vrednosti refleksija vitrinita ostataka oba uglja bile veoma bliske, bez obzira na početne razlike u rangu ispitivanih ugljeva. Sadržaj organskog ugljenika je pokazao trend povećanja, a sadržaji vodonika i sumpora izrazit trend smanjenja u odnosu na proizvode pirolize na 250 °C. Sastav zasićene frakcije tečnog pirolizata generalno je sličan sastavu zasićene frakcije bitumena uglja i tečnog pirolizata dobijenog na 250 °C na nivou klasa jedinjenja, međutim raspodele individualnih jedinjenja u okviru klasa biomarkera veoma se razlikuju i ukazuju na znatan porast termičke zrelosti. Velike promene zapažene su u sastavu aromatične frakcije. One se ne ogledaju samo u povećanju obilnosti termodinamički stabilnijih izomera u okviru pojedinih klasa jedinjenja, već i u prisustvu niza jedinjenja (fenilfenantreni, binaftili, benzo[c]fenantren, fenildibenzotiofeni, fenilnafto[b]tiofeni, trifenileno[1,12-bcd]tiofen i fenildibenzofurani), kojih u bitumenu uglja i pirolitičkom ulju dobijenom na 250 °C nema. Prisustvo ovih jedinjenja ukazuje na intenzivne procese dehidrociklizacije, kondenzacije i aromatizacije, kao i na reakcije organske supstance sa fenil-radikalima, vodonik-sulfidom i sumporom oslobođenim tokom pirolize. Prisustvo i slične raspodele sumpornih i kiseoničnih

aromatičnih jedinjenja ukazuju na sličan mehanizam njihovog nastanka, odnosno na sličan transformacioni put analognih klasa sumpornih i kiseoničnih aromata. Sa druge strane benzohopani, eudalen i kadalen, koji su veoma obilni u bitumenima ugljeva i u nešto manjoj meri u proizvodima pirolize na 250 °C, nisu identifikovani u proizvodima pirolize ugljeva na 400 °C. Pirolizat B26 na 400 °C sadrži i indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen, seriju ortokondenzovanih pentacikličnih aromatičnih ugljovodonika ( $m/z$  278), dibenzobenzoditiofene i dibenzobenzodifurane. Prisustvo ovih jedinjenja u proizvodima pirolize uglja B26, uprkos njegovoj nižoj zrelosti u odnosu na B30, ukazuje na značaj bentonitskih glina u aromatizacionim procesima organske supstance humusnih ugljeva. Kao što je već naglašeno, primenljivost maturacionih parametara u opsegu maturacije koji je postignut pirolizom na 400 °C detaljno je diskutovana u petoj celini ovog poglavlja.

U četvrtoj celini poglavlja Diskusija diskutovani su proizvodi pirolize asfaltena ugljeva na 400 °C. Sastav tečnog pirolizata upoređen je sa bitumenom uglja, sastavom pirolizata asfaltena na 250 °C, kao i sa sastavom pirolitičkog ulja dobijenog pri pirolizi uglja pod identičnim uslovima. Prinosa ulja pri pirolizi asfaltena na 400 °C, kao i na 250 °C, bio je mnogostruko veći nego pri pirolizi ugljeva, što potvrđuje znatno veći potencijal asfaltena za formiranje tečnih ugljovodonika u odnosu na kerogen. Međutim, tokom pirolize na 400 °C došlo je do stvaranja velike količine gasova, ali i manje količine ulja nego pri pirolizi na 250 °C. Grupni sastav bio je sličan grupnom sastavu pirolizata asfaltena na 250 °C, s time što je pirolizat dobijen iz kamenog uglja na 400 °C imao dvostruko veći sadržaj aromatičnih ugljovodonika. Generalno, zapažena je velika sličnost između sastava tečnog pirolizata asfaltena i kerogena dobijenih pri 400 °C. Vrednosti biomarkerskih maturacionih parametara u pirolizatima asfaltena i kerogena su ujednačene dok su vrednosti maturacionih parametara aromatičnih jedinjenja niže nego pri pirolizi ugljeva na 400 °C, što je posledica intenzivnog stvaranja brojnih pirogenih proizvoda (kako termodinamički stabilnih, tako i onih manje stabilnih) i odsustva mineralnih katalizatora.

U petoj celini ovog poglavlja detaljno je diskutovana primenljivost maturacionih parametara u proceni zrelosti organske supstance humusnih ugljeva i izvedeno poređenje rezultata pirolitičkih eksperimenata sa prirodnim geološkim maturacionim serijama. Refleksija vitrinita ( $R_r$ ) pokazala je veliku osetljivost na termičko dejstvo u širokom opsegu maturacije (od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije). Odnos relativnih intenziteta fluorescencije liptinita na 650 i 500 ( $Q_{650/500}$ ),  $n$ -alkanski maturacioni parametri i hopanski odnos  $C_{30}\beta\beta/(C_{30}\beta\beta+C_{30}\alpha\beta+C_{30}\beta\alpha)$  su pokazali osetljivost pri nižem stepenu zrelosti organske supstance,  $R_r = 0,4 - 0,8$  %. Hopanski odnos  $T_s/(T_s + T_m)$  i steranski maturacioni parametri su pokazali osetljivost pri višem stepenu zrelosti (tj. pri  $R_r > 0,75$  %). Primenljivost naftalenskih i fenantrenskih maturacionih parametara takođe je bila bolja pri višem stepenu zrelosti organske supstance ugljeva ( $R_r > 0,75$  %). U najširem opsegu refleksije vitrinita ( $R_r = 0,4 - 1,8$  %) najveću osetljivost su pokazali fenilnaftalenski parametar PhNR, metilhrizenski parametar MCI 2, metilpirenski parametar MPy 2 i metilfluorenski parametar MFI 2 =  $(2-MF + 3-MF)/(1-MF + 4-MF)$  koji je predložen u ovom radu. Takođe zaključeno je da maturacioni parametri koji se zasnivaju isključivo na reakcijama izomerizacije alkilaromata, a ne uključuju alkilaciono/dealkilacione procese, pokazuju znatno veću primenljivost pri ispitivanju organske supstance humusnih ugljeva. To je naročito uočljivo pri jačem termalnom dejstvu, kada se znatno intenzivnije stvaraju nesupstituisani aromatični ugljovodonici. S obzirom na dobro slaganje dobijenih rezultata sa podacima iz geoloških serija ugljeva rastuće zrelosti, zaključeno je da se pirolitički eksperimenti mogu koristiti za simulaciju prirodnih procesa i procenu pravaca transformacije humusnih organskih supstanci u Zemljinoj kori.

U šestoj celini poglavlja Diskusija interpretirani su proizvodi kontrolisane oksidacije asfaltena, koja je izvođena na dva načina, vodonik-peroksidom u prisustvu sirćetne kiseline i

natrijum-perjodatom u prisustvu natrijum-dihidrogenfosfata. Pri kontrolisanoj oksidaciji asfaltena ugljeva natrijum-perjodatom došlo je do oslobađanja maltena u iznosu od oko 1,6 % u odnosu na početnu masu asfaltena. Skoro dvostruko veći prinos dobijen je u eksperimentu sa vodonik-peroksidom. Prinosi maltena u oksidacionim eksperimentima 2-5 puta su veći od prirodnog sadržaja slobodnih maltena u ugljevima. I asfaltenski ostaci su pretrpeli oksidaciju, tako da su dobili svetlomrku boju, pretežno zemljastu teksturu i njihova masa je uvećana za oko 20 % pri oksidaciji sa vodonik-peroksidom. Pri eksperimentu sa natrijum-perjodatom asfaltenski ostatatak je bio tamnomrk, zadržao je pretežno staklastu teksturu i masa mu je uvećana za svega 2 %. Ukupni prinos zasićenih ugljovodonika pri oksidaciji asfaltena bio je 2-3 puta manji nego pri pirolizi asfaltena ugljeva, dok kod aromatičnih ugljovodonika ovaj faktor iznosi 5-7. Ovo nesumnjivo govori da pri pirolizi asfaltena ugljeva, za razliku od kontrolisane oksidacije, osim oslobađanja okludovanih jedinjenja dolazi i do termičkog krakovanja organske supstance i formiranja pirogenih proizvoda, naročito u klasi aromatičnih ugljovodonika. Grupni sastav maltena oslobođenih kontrolisanom oksidacijom asfaltena najbliži je grupnom sastavu bitumena ugljeva. Među zasićenim ugljovodonicima oslobođenim kontrolisanom oksidacijom asfaltena preovlađuju *n*-alkani. Odlikuju se maksimumima na C<sub>25</sub> i C<sub>26</sub> i jednakim učešćem parnih i neparnih članova homologog niza. Ove raspodele su slične onim u pirolizatima asfaltena i kerogena na 250 °C. Međutim, steranski i hopanski parametri pokazuju znatno više vrednosti nego u bitumenu uglja što ukazuje da ova metoda nije preporučljiva za procenu stepena zrelosti polaznih supstrata, pogotovu kod ugljeva niskog ranga. U tom smislu mnogo pouzdaniji rezultati su dobijeni pirolizom asfaltena na 250 °C. U frakciji aromatičnih ugljovodonika oslobođenih pri kontrolisanoj oksidaciji asfaltena preovlađuju funkcionalizovana jedinjenja – estri benzoeve kiseline, estri ftalne kiseline i različiti proizvodi oksidacije hopanoidnih i steroidnih jedinjenja. Pokazalo se da je oksidacioni tretman isuviše agresivan za aromatične ugljovodonike i rezultuje njihovom delimičnom oksidacijom. Benzohopani se javljaju tek u tragovima, sa raspodelama koje imaju sličnosti sa raspodelama u bitumenima ugljeva. *n*-Alkilbenzeni su prisutni u niskim koncentracijama, sa jednakim učešćem parnih i neparnih homologa i maksimumom na C<sub>21</sub>. Alkilnaftaleni praktično izostaju, a sadržaj fenilnaftalena je nizak. Fenantreni se javljaju u umerenim koncentracijama, sa raspodelama najbližijim proizvodima pirolize asfaltena i ugljeva na 250 °C. Najobilniji policiklični aromatični ugljovodonici u proizvodima oslobođenim kontrolisanom oksidacijom asfaltena su fluoranten i piren, verovatno zbog svoje stabilnosti u odnosu na oksidacione agense. Benzo[*a*]antracen, hrizen, trifenilen, dibenzotiofen i njegovi metil-derivati se javljaju u veoma niskim koncentracijama, a alkilfluoreni, benzofluoranteni, benzopireni, metildibenzofurani i benzonaftotiofeni tek u tragovima.

U sedmoj celini poglavlja Diskusija opisana je identifikacija i geohemijski značaj nove serije C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopana ciklizovanih na C-20. C<sub>33</sub> i C<sub>34</sub> homolozi su izolovani i njihova struktura potpuno je određena primenom NMR, dok je C<sub>35</sub> homolog definisan na osnovu masenog spektra. Osim u ugljevima ispitivanim u ovom radu, prisustvo ovih jedinjenja potvrđeno je u još 37 uzoraka ugljeva i 39 uzoraka nafte iz celog sveta. 31-Metilbenzohopani su strukturno srodni 31-metilhopanima i njihov nastanak zahteva prisustvo metil-grupe na ugljenikovom atomu C-31 u bočnom alkil-nizu hopanoidnih prekursora. Budući da prirodni hopanoidi sa metil-grupom na C-31 u bočnom nizu nisu detektovani, pretpostavljeno je da metil-grupa može da se ugradi u molekul supstitucijom OH-grupe u bakteriohopanopoliolima. Kao drugi moguć način postanka predložena je dehidratacija bakteriohopanopoliola i adicija molekula koji sadrži metil-grupu na stvorenu dvostruku vezu. Hopanoidni prekursori sa dve metil-grupe u bočnom nizu mogu da nastanu i pri reakcijama C<sub>32</sub> hopanoidnih aldehida i kiselina (oksidacionih proizvoda bakteriohopanopoliola) sa drugim organskim jedinjenjima u toku dijageneze. Identifikacija 31-metilhopana sa 33 i više

ugljenikovih atoma i 31-metilbenzohopana u istom opsegu ukazuje da se metilovanje bočnog alkil-niza odvija još na prekursorskim bakteriohopanopoliolima ili u reakcijama produžavanja bočnog niza C<sub>32</sub> hopanoidnih aldehida i kiselina tokom dijageneze. Ciklizacijom i aromatizacijom bočnog niza nastaju C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopani. S druge strane, dehidratacijom i hidrogenizacijom bočnog niza hopanoidnih prekursora nastaju 31-metilhopani. Zaključeno je da su obe klase jedinjenja tipične za organsku supstancu kopnenog porekla, pa mogu da imaju primenu u korelacionim analizama. GC-MS/MS analizom ugljeva različitog stepena termičke zrelosti i proizvoda pirolize ugljeva i asfaltena uočeno je da raspodela benzohopana zavisi od stepena termičke zrelosti. Ova ispitivanja su pokazala da su C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopani stabilni pri refleksiji vitrinita ugljeva manjoj od 0,80 %. Pored C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopana, otkrivena su i tri niza 31-metilbenzohopana sa dodatnom metil-grupom na A-prstenu. Na osnovu masenih spektara i relativnih retencionih vremena identifikovani su kao 2 $\alpha$ -metil-, 2 $\beta$ -metil- i 3 $\beta$ -metil-31-metilbenzohopani. Otkriven je i heptaciklični C<sub>35</sub> benzohopan, sa ciklopentanskim prstenom na C-31. Njegova struktura je pretpostavljena na osnovu masenog spektra. Ovo jedinjenje može da nastane ciklizacijom C<sub>35</sub> benzohopanskih, C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopanskih i drugih izo(benzo)hopanskih prekursora, pa ne zahteva postojanje specifičnog hopanoidnog prekursora sa dve alkil-grupe u bočnom nizu. Iz tog razloga, njegov značaj u korelacionim analizama verovatno je manji od značaja 31-metilbenzohopana.

U poglavlju Zaključci kandidat je na osnovu rezultata, kritički analiziranih i detaljno prodiskutovanih, sistematski rezimirao najznačajnije rezultate u vidu zaključaka.

Navedena Literatura obuhvata radove iz oblasti istraživanja (273 citata) i pokriva sve delove disertacije.

## **B. Kratak opis postignutih rezultata**

Proučavane su maturacione promene organske supstance humusnih ugljeva od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije. Osnovni ciljevi disertacije ogledali su se u utvrđivanju reaktivnosti macerala ugljeva i karakterizaciji proizvoda njihovog razlaganja kao i utvrđivanju primenljivosti maturacionih parametara. Ispitivana je i efikasnost metoda za tretiranje asfaltena uglja i ustanovljeno u kojoj meri tečni proizvodi dobijeni iz asfaltena verodostojno reprezentuju bitumen uglja. Takođe procenjen je i generativni potencijal asfaltena uglja za stvaranje tečnih ugljovodonika i upoređen sa generativnim potencijalom kerogena iz istog polaznog supstrata.

Detaljno proučavanje maturacionih promena organske supstance humusnih ugljeva omogućilo je da se utvrdi reaktivnost macerala. Ustanovljeno je da ukupni sadržaj vitrinita, kao i pojedinačni sadržaji telinita, kolotelinita i gelinita, rastu pri porastu maturacije od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije, što odgovara promenama u refleksiji vitrinita (R<sub>r</sub>) od 0,4 % do 1,8 %. Sadržaji korpogelinita i kolodetrinita rastu od kasne dijageneze do rane faze zone generisanja nafte i gasa, R<sub>r</sub> = 0,4 - 0,8 % i pokazuju opadajući trend pri porastu maturacije u opsegu od 0,8 do 1,8 % R<sub>r</sub>, što ukazuje da su oni najreaktivniji macerali vitrinitne grupe. Tokom maturacije dolazi do postepenog smanjenja sadržaja liptinita od kasne dijageneze do rane faze zone generisanja nafte i gasa, R<sub>r</sub> = 0,4 - 0,8 %. Najreaktivniji među liptinitskim maceralima su sporinit, rezinit, suberinit i alginit. Kao glavni tečni proizvodi degradacije ovih macerala postaju *n*-alkani, *n*-alkilbenzeni, *n*-alkiltiofeni i *n*-alkilbenzo[b]tiofeni. Veću termičku stabilnost među liptinitima su pokazali kutinit i liptodetrinit. Na poluantracitskom stepenu karbonifikacije dolazi do gotovo potpunog razlaganja liptinita uz generisanje pretežno *n*-alkana kraćeg i srednjeg niza. Ukupni sadržaj inertinita se povećava u opsegu maturacije, R<sub>r</sub> = 0,4 - 0,8 % i blago opada u opsegu

maturacije,  $R_r = 0,8 - 1,8 \%$ . Veća reaktivnost zapažena je kod funginita, makrinita i mikrinita, dok su najveću termičku stabilnost među inertinitima pokazali inertodetrinit i fuzinit.

Sadržaj organskog ugljenika je pokazao trend povećanja, a sadržaji vodonika i sumpora trend smanjenja u nizu ugljevi – proizvodi pirolize na  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $R_r \sim 0,8 \%$ ) – proizvodi pirolize na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $R_r \sim 1,8 \%$ ). Zaključeno je da termičko dejstvo ima dominantnu ulogu, budući da su na odgovarajućim temperaturama pirolize ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , odnosno  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) vrednosti refleksija vitrinita ostataka oba uglja, kao i prinosi gasovitih, tečnih i čvrstih proizvoda bili veoma bliski, bez obzira na početne razlike u rangu ispitivanih ugljeva (mrki i kameni).

Sastav zasićene frakcije tečnih pirolizata na  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  generalno je sličan sastavu zasićene frakcije bitumena uglja na nivou klasa jedinjenja, međutim raspodele individualnih jedinjenja u okviru klasa biomarkera veoma se razlikuju i ukazuju na znatan porast termičke zrelosti. Pirolizat na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ima naftnu raspodelu ugljovodonika. Velike promene zapažene su u sastavu aromatične frakcije u pirolizatima u odnosu na bitumen uglja, pogotovu na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . One se ne odnose samo na povećanje obilnosti termodinamički stabilnijih izomera u okviru pojedinih klasa jedinjenja (alkilbenzeni, alkilnaftaleni, alkilfenantreni, benzohopani, metil-derivati fluorena, pirena, hrizena, dibenzotiofena i dibenzofurana) već i na prisustvo niza jedinjenja (fenilfenantreni, binaftili, benzo[c]fenantren, fenildibenzotiofeni, fenilnafto[b]tiofeni, trifenileno[1,12-bcd]tiofen i fenildibenzofurani) kojih u bitumenu uglja i pirolitičkom ulju dobijenom na  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  nema. Prisustvo ovih jedinjenja ukazuje na intenzivne procese dehidrociklizacije, kondenzacije i aromatizacije, kao i na reakcije organske supstance sa fenil-radikalima, vodonik-sulfidom i sumporom oslobođenim tokom pirolize.

Refleksija vitrinita pokazala je veliku osetljivost na termalni uticaj u širokom opsegu maturacije (od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije). Odnos relativnih intenziteta fluorescencije liptinitskih macerala na  $650$  i  $500 \text{ nm}$  ( $Q_{650/500}$ ), *n*-alkanski maturacioni parametri i hopanski odnos  $C_{30}\beta\beta/(C_{30}\beta\beta+C_{30}\alpha\beta+C_{30}\beta\alpha)$  pokazali su osetljivost pri nižem stepenu zrelosti organske supstance tj. u opsegu refleksije vitrinita,  $R_r = 0,4 - 0,8 \%$ . Hopanski odnos  $T_s/(T_s + T_m)$  i steranski maturacioni parametri pokazali su osetljivost pri višem stepenu zrelosti (tj. pri  $R_r > 0,75 \%$ ). Primenljivost naftalenskih i fenantrenskih maturacionih parametara takođe je bila bolja pri višem stepenu zrelosti organske supstance ugljeva ( $R_r > 0,75 \%$ ). U najširem opsegu refleksije vitrinita ( $R_r = 0,4 - 1,8 \%$ ) najveću osetljivost su pokazali fenilnaftalenski parametar PhNR, metilhrizenski parametar MCI 2, metilpirenski parametar MPyI 2 i metilfluorenski parametar MFI 2 =  $(2\text{-MF} + 3\text{-MF})/(1\text{-MF} + 4\text{-MF})$ , koji je predložen u ovom radu. Takođe zaključeno je da maturacioni parametri koji se zasnivaju isključivo na reakcijama izomerizacije alkilaromata, a ne uključuju alkilaciono/dealkilacione procese pokazuju znatno veću primenljivost pri ispitivanju organske supstance humusnih ugljeva. To je naročito uočljivo pri jačem termalnom dejstvu, kada se znatno intenzivnije stvaraju nesupstituisani aromatični ugljovodonici. S obzirom na dobro slaganje dobijenih rezultata sa podacima iz geoloških serija ugljeva rastuće zrelosti, zaključeno je da se pirolitički eksperimenti mogu koristiti za simulaciju prirodnih procesa i procenu pravaca transformacije humusnih organskih supstanci u Zemljinoj kori.

Tokom rada na ovoj disertaciji detaljno su ispitivani i asfalteni. Oni su izolovani iz istih ugljeva koji su korišćeni za proučavanje maturacionih promena. Prinos ulja pri pirolizi asfaltena bio je mnogostruko veći nego pri pirolizi ugljeva pod istim uslovima ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), što ističe znatno veći potencijal asfaltena za formiranje tečnih ugljovodonika u odnosu na kerogen. Međutim, tokom pirolize na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  došlo je do stvaranja velike količine gasova, ali i manje količine ulja nego pri pirolizi na  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sastav tečnih pirolizata dobijenih



pirolizom asfaltena vrlo je sličan sastavu tečnih pirolizata ugljeva dobijenih na istim temperaturama. Potvrđeno je da se kontrolisanom oksidacijom asfaltena ugljeva iz makromolekulskih struktura oslobađaju malteni i to u količini 2-5 puta većoj od njihovog sadržaja u polaznim ugljevima. Skoro dvostruko veći prinos dobijen je u eksperimentu sa vodonik-peroksidom nego u eksperimentu sa natrijum-perjodatom. Na osnovu detaljne GC-MS analize zasićene i aromatične frakcije ustanovljeno je da je za karakterizaciju polaznih ugljeva pogotovu niskog ranga najefikasnija metoda piroliza asfaltena na 250 °C (sa izuzetkom *n*-alkanskih parametara), budući da piroliza na 400 °C značajno povećava maturaciju, a isti efekat na zasićene biomarkere je primećen i tokom oba eksperimenta kontrolisane oksidacije asfaltena. Takođe, oksidativni tretman nepodesan je za karakterizaciju aromatične frakcije, budući da dolazi do delimične oksidacije aromatičnih ugljovodonika, što rezultuje u njihovim niskim koncentracijama.

Tokom istraživanja zapažena je nova serija C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopana ciklizovanih na C-20. C<sub>33</sub> i C<sub>34</sub> homolog su izolovani i njihova struktura potpuno je određena primenom NMR, dok je C<sub>35</sub> homolog definisan na osnovu sličnosti u masenom spektru. Osim u ugljevima ispitivanim u ovom radu prisustvo ovih jedinjenja potvrđeno je u još 37 uzoraka ugljeva i 39 uzoraka nafte iz celog sveta. Zaključeno je da ova jedinjenja postaju tokom dijageneze i da su tipična za organsku supstancu kopnenog porekla. GC-MS/MS analizom ugljeva različitog stepena termičke zrelosti i proizvoda pirolize ugljeva i asfaltena uočeno je da raspodela benzohopana zavisi od stepena termičke zrelosti. Ova ispitivanja su pokazala da su C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopani stabilni pri refleksiji vitrinita ugljeva manjoj od 0,80 %. Pored C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopana, otkrivena su i tri niza 31-metilbenzohopana sa dodatnom metil-grupom na A-prstenu. Na osnovu masenih spektara i relativnih retencionih vremena identifikovani su kao 2 $\alpha$ -metil-, 2 $\beta$ -metil- i 3 $\beta$ -metil-31-metilbenzohopani. Otkriven je i heptaciklični C<sub>35</sub> benzohopan, sa ciklopentanskim prstenom na C-31. Njegova struktura je pretpostavljena na osnovu masenog spektra. Ovo jedinjenje može da nastane ciklizacijom C<sub>35</sub> benzohopanskih, C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopanskih i drugih izo(benzo)hopanskih prekursora, pa ne zahteva postojanje specifičnog hopanoidnog prekursora sa dve alkil-grupe u bočnom nizu. Iz tog razloga, njegov značaj u korelacionim analizama verovatno je manji od značaja 31-metilbenzohopana.

### C. Uporedna analiza rezultata kandidata sa rezultatima iz literature

Jedna od najznačajnijih oblasti organske geohemije odnosi se na istraživanje uglja. Osim što se ugalj koristi kao čvrsto gorivo, poznato je da organska supstanca uglja na višim stepenima zrelosti može generisati značajnu količinu prirodnog gasa, a u svetu su poznata i ležišta nafte (npr. u Nemačkoj, Nigeriji, Kini, Indoneziji, Australiji i na Novom Zelandu) koja vode poreklo iz ugljevitih formacija. Budući da generativni potencijal uglja za stvaranje gasa ili nafte zavisi od sastava i posebno od stepena maturanosti organske supstance, u ugljevima se detaljno ispituju kerogen i bitumen. Međutim, uprkos brojnim radovima, može se reći da nema idealnog maturanog parametra, budući da svi oni osim zrelosti zavise i od porekla i sredine taloženja organske supstance i mineralnog sastava. Osim toga, neki parametri su pokazali osetljivost samo u određenom opsegu maturanosti, dok su na višim ili nižim stupnjevima zrelosti organske supstance neprimenljivi. Zato je za realnu procenu maturanosti promena organske supstance ugljeva neophodno odrediti i interpretirati što je moguće veći broj maturanosti parametara. U prirodi je, međutim, nemoguće pronaći jedinstvenu geološku seriju uglja istog porekla i sredine taloženja, a širokog opsega maturanosti od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije. Imajući u vidu pomenuti uticaj porekla, sredine taloženja i mineralnog sastava, proučavanje maturanosti

promena organske supstance uglja na različitim prirodnim serijama ne bi bilo verodostojno. Da bi se precizno i detaljno pratile maturacione promene organske supstance, u ovom radu su uzorci mrkog (B26, refleksija vitrinita  $0,42 \pm 0,03$  %) i kamenog uglja (B30, refleksija vitrinita  $0,56 \pm 0,03$  %) niskog stepena zrelosti pirolizovani u zatvorenom sistemu u inertnoj atmosferi na različitim temperaturama, što je omogućilo simulaciju prirodne maturacije u opsegu od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije, u opsegu refleksije vitrinita 0,4 do 1,8 %. Na ovaj način je omogućeno da se u navedenom, širokom opsegu zrelosti detaljno prouče maturacione promene organske supstance uglja, uz izbegavanje uticaja porekla, sredine taloženja i mineralnog sastava. Praćenjem promena u maceralnom sastavu polaznog uglja i čvrstih ostataka nakon pirolize utvrđena je reaktivnost macerala, koja je u dostupnoj literaturi relativno malo opisana. Naime u dosadašnjim istraživanjima najčešće su pirolizovane glavne maceralne grupe (vitriniti, liptiniti i inertiniti) izolovani iz kerogena. Međutim, ovakav pristup ne može se smatrati u potpunosti verodostojnim jer se u realnim uzorcima oni nalaze u kompleksnoj smeši kako međusobom, tako i sa mineralnom komponentom uglja. Takođe, paralelno su detaljno proučavani sastavi odgovarajućih tečnih pirolizata na osnovu čega su identifikovani glavni proizvodi degradacije macerala. Određivanje velikog broja maturacionih parametara omogućilo je da se utvrdi koji su od njih najprimenljiviji za procenu maturisanosti organske supstance humusnih ugljeva u širokom opsegu maturacije (od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije). U ovom radu definisan je novi maturacioni parametar zasnovan na raspodeli metilhrizena,  $MFI\ 2 = (2-MF + 3-MF)/(1-MF + 4-MF)$ , osetljiv u ovom širokom opsegu maturacije. Određeni su opsezi maturacije u kojima se pojedini parametri mogu primenjivati. Rezultati ovog istraživanja su upoređeni sa rezultatima istraživanja odgovarajućih opsega maturacije u geološkim maturacionim serijama i zapažena je izuzetno dobra saglasnost. Stoga je zaključeno da se pristupi primenjeni u ovom radu mogu koristiti za simulaciju prirodnih procesa i procenu pravaca transformacije humusnih organskih supstanci u Zemljinoj kori, zbog čega bi mogli imati i značajnu primenu u istraživanju ugljonosnih basena.

Asfalteni nafte su proučavani i korišćeni pre svega za karakterizaciju nafte koje su u rezervoarskim stenama bile izložene sekundarnim procesima. Međutim, asfalteni ugljeva su vrlo malo proučavani. Zato je jedan od zadataka ove disertacije bio proučavanje asfaltena uglja i potencijala njihove primene za karakterizaciju organske supstance uglja. U tom cilju, asfalteni su izolovani iz bitumena mrkog i kamenog uglja koji su korišćeni za proučavanje maturacije i podvrgnuti pirolizi pod istim uslovima kao i ugljevi, a i kontrolisanoj oksidaciji i to na dva načina, koja su do sada primenjivana na asfaltenima nafte. Na osnovu detaljne GC-MS analize zasićene i aromatične frakcije ustanovljeno je da je za karakterizaciju polaznih ugljeva pogotovu niskog ranga najefikasnija metoda piroliza asfaltena na  $250\ ^\circ\text{C}$  (sa izuzetkom *n*-alkanskih parametara), budući da piroliza na  $400\ ^\circ\text{C}$  značajno povećava maturaciju, a isti efekat na zasićene biomarkere je primećen i tokom oba eksperimenta kontrolisane oksidacije asfaltena. Takođe, oksidativni tretman nepodesan je za karakterizaciju aromatične frakcije, budući da dolazi do delimične oksidacije aromatičnih ugljovodonika što rezultuje u njihovim niskim koncentracijama. Imajući u vidu da su polazni ugljevi slabo maturisani i da nisu bili izloženi sekundarnim procesima, može se zaključiti da su ovi rezultati od interesa ne samo za ispitivanje ugljeva, već i drugih kaustobiolita.

Sa razvojem instrumentalnih tehnika otkriva se sve veći broj biomarkerskih jedinjenja. Međutim, imajući u vidu kompleksnost geoloških procesa (uticaj porekla organske supstance, sredine taloženja, temperature, geotermalnog gradijenta, brzine sedimentacije, uticaj mineralnog sastava) i dužinu njihovog trajanja koja se meri milionima ili čak milijardama godina, pronalaženje novih molekulskih „fingerprint“-ova je uvek u žiži aktuelnosti, budući da mnogi do sada poznati zavise od većeg broja nabrojanih faktora, te im je primena u interpretaciji ograničena. U toku rada na ovoj doktorskoj disertaciji otkrivena je

nova serija C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopana ciklizovanih na C-20. C<sub>33</sub> i C<sub>34</sub> homolog su izolovani i njihova struktura potpuno je određena primenom NMR, dok je C<sub>35</sub> homolog definisan na osnovu masenog spektra. Osim u ugljevima ispitivanim u ovom radu, prisustvo ovih jedinjenja potvrđeno je u još 37 uzoraka ugljeva i 39 uzoraka nafte iz celog sveta. Predloženi su načini postanka ovih biomarkera iz prekursorskog materijala i definisana njihova primena u korelacionim studijama. Pored C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopana, otkrivena su i tri niza (2 $\alpha$ -metil-, 2 $\beta$ -metil- i 3 $\beta$ -metil-) 31-metilbenzohopana sa dodatnom metil-grupom na A-prstenu, kao i heptaciklični C<sub>35</sub> benzohopan, sa ciklopentanskim prstenom na C-31.

Na osnovu izloženog, može se zaključiti da se istraživanja izvedena tokom izrade ove doktorske teze potpuno uklapaju u trendove moderne organske geohemije. Možda najbolji dokaz o aktuelnosti proučavane problematike u doktorskoj disertaciji predstavlja činjenica da su iz nje proistekla dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima *International Journal of Coal Geology* i *Energy & Fuels* koji su decenijama vodeći u ovoj naučnoj oblasti.

#### **D. Objavljeni i saopšteni radovi koji čine deo disertacije**

Rezultati istraživanja proistekli iz ove doktorske disertacije objavljeni su u dva rada štampana u vrhunskim međunarodnim naučnim časopisima (oba kategorije M<sub>21</sub>) i četiri saopštenja štampana u izvodu na skupovima međunarodnog značaja (M<sub>34</sub>).

##### Radovi u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M<sub>21</sub>)

1. Vuković N., Životić D., Mendonça Filho J.G., Kravić-Stevović T., Hámor-Vidó M., Mendonça J.O., Stojanović K. (2016) The assessment of maturation changes of humic coal organic matter – insights from closed-system pyrolysis experiments. *International Journal of Coal Geology* 154-155, 213-239. Geosciences, Multidisciplinary (28/184); IF<sub>2015</sub> = 3,294. ISSN: 0166-5162. Publisher: Elsevier B.V.

2. Nytoft H.P., Vuković N.S., Kildahl-Andersen G., Rise F., Životić D.R., Stojanović K.A. (2016) Identification of a novel series of benzohopanes and its geochemical significance. *Energy & Fuels* 30, 5563-5575. Engineering, Chemical (25/135); IF<sub>2015</sub> = 2,835. Publisher: The American Chemical Society.

##### Saopštenja na naučnim skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M<sub>34</sub>)

1. Vuković N., Životić D., Mendonça Filho J.G., Šajnović A., Stojanović K. (2015) Assessment of humic coal organic matter maturation changes – insights from different approaches. *Book of Abstracts from the 27<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015)*, Prague, Czech Republic, 13-18 September 2015, pp. 386-387. Publisher: European Association of Organic Geochemists.

2. Vuković N., Nytoft H.P., Životić D., Stojanović K. (2015) GC-MS characterization of some novel benzohopanes in coals. *Book of Abstracts from the 67<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP)*, Potsdam, Germany, 5-11 September 2015, pp. 162-163. ISBN: 978-3-510-49236-7. Publisher: Deutsche Gesellschaft für Geowissenschaften.

3. Mitrović D., Đoković N., Vuković N., Životić D., Stojanović K. (2014) Polycyclic aromatic hydrocarbons, sulfur- and oxygen heterocycles released by pyrolysis of coal from Bogovina East field, Serbia. *Book of Abstracts from the 15<sup>th</sup> European Meeting on*

*Environmental Chemistry* – EMEC15, Brno, Czech Republic, 3-6 December 2014, p. 125. ISBN: 978-80-214-5073-8. Publisher: Brno University of Technology, Czech Republic.

4. Stojanović K., Vuković N., Hrepić V., Šajnović A., Životić D., Jovančičević B. (2011) Characterization of biomarkers occluded inside oil and coal asphaltenes. *Book of Abstracts from the 25<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2011)*, Interlaken, Switzerland, 18-23 September 2011, p. 412. Publisher: European Association of Organic Geochemists.

## E. Zaključak

Komisija je na osnovu detaljnog pregleda doktorske teze **Nikole S. Vukovića**, pod naslovom „**Novi pristupi u proučavanju maturacionih promena organske supstance humusnih ugljeva**“, zaključila da je kandidat uspešno odgovorio na sve postavljene zadatke i ciljeve.

Proučavane su maturacione promene organske supstance humusnih ugljeva od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije, što je značajno i sa fundamentalnog i sa prospekcijskog aspekta. Ispitivani su i asfalteni uglja i procenjen njihov generativni potencijal. Kao supstrat korišćeni su uzorci mrkog (B26, refleksija vitrinita,  $R_r = 0,42$  %) i kamenog uglja (B30,  $R_r = 0,56$  %) iz Bogovinskog basena. Maturacija organske supstance ugljeva simulirana je pirolizom u zatvorenom sistemu, na temperaturama 250 i 400 °C, uz praćenje promena na kerogenu i bitumenu. Asfalteni su podvrgnuti pirolizi pod istim uslovima kao i ugljevi, a takođe i kontrolisanoj oksidaciji.

Utvrđena je reaktivnost macerala i identifikovani su tečni proizvodi njihovog razlaganja. Sadržaj ukupnih vitrinita raste pri porastu maturacije od kasne dijageneze do poluantracitskog stepena karbonifikacije što odgovara opsegu refleksije vitrita,  $R_r = 0,4 - 1,8$  %. Najreaktivniji među liptinitima su sporinit, rezinit, suberinit i alginit. Kao glavni tečni proizvodi njihove degradacije postaju *n*-alkani, *n*-alkilbenzeni, *n*-alkiltiofeni i *n*-alkilbenzo[b]tiofeni. Na poluantracitskom stepenu karbonifikacije dolazi do gotovo potpunog razlaganja liptinitskih macerala uz generisanje pretežno *n*-alkana kraćeg i srednjeg niza. Ukupni sadržaj inertinitskih macerala se povećava u opsegu maturacije  $R_r = 0,4 - 0,8$  % i blago opada u opsegu  $R_r = 0,8 - 1,8$  %.

Raspodele individualnih jedinjenja u tečnim pirolizatima ukazuju na znatan porast termičke zrelosti, pogotovu na 400 °C. One se ne odnose samo na povećanje obilnosti termodinamički stabilnijih izomera u okviru pojedinih klasa jedinjenja već i na prisustvo niza jedinjenja (fenilfenantreni, binaftili, benzo[c]fenantren, fenildibenzotiofeni, fenilnafto[b]tiofeni, trifenileno[1,12-bcd]tiofen i fenildibenzofurani) kojih u bitumenu uglja i pirolitičkom ulju dobijenom na 250 °C nema. Prisustvo ovih jedinjenja ukazuje na intenzivne procese dehidrociklizacije, kondenzacije i aromatizacije, kao i na reakcije organske supstance sa fenil-radikalima, vodonik-sulfidom i sumporom oslobođenim tokom pirolize. Pirolizat na 400 °C ima naftnu raspodelu ugljovodonika.

Utvrđena je primenljivost maturacionih parametara u opsegu maturacije  $R_r = 0,4 - 1,8$  % i definisan je novi maturacioni parametar zasnovan na raspodeli metilfluorena,  $MFI_2 = (2-MF + 3-MF)/(1-MF + 4-MF)$ , osetljiv u ovom širokom opsegu maturacije. Rezultati ovog istraživanja su upoređeni sa rezultatima istraživanja odgovarajućih opsega maturacije u geološkim maturacionim serijama i zapažena je izuzetno dobra saglasnost.

Za karakterizaciju ugljeva, pogotovu niskog ranga, najefikasnija metoda je piroliza asfaltena na 250 °C, budući da piroliza na 400 °C, kao i kontrolisana oksidacija povećavaju maturaciju. Ustanovljeno je da asfalteni uglja imaju veći generativni potencijal od kerogena.

Otkrivena je i primenom NMR strukturno okarakterisana nova serija C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopana. Predloženi su načini postanka ovih biomarkera iz prekursorskog materijala i definisana njihova primena u korelacionim studijama. Identifikovani su i 2 $\alpha$ -, 2 $\beta$ - i 3 $\beta$ -metil derivati 31-metilbenzohopana, kao i heptaciklični C<sub>35</sub> benzohopan, sa ciklopentanskim prstenom na C-31.

Rezultati istraživanja proistekli iz ove doktorske disertacije objavljeni su u dva rada štampana u vrhunskim međunarodnim naučnim časopisima (kategorije M<sub>21</sub>) i četiri saopštenja štampana u izvodu na skupu međunarodnog značaja (M<sub>34</sub>).

Komisija smatra da rezultati ove doktorske disertacije predstavljaju značajan naučni doprinos u oblasti organske geohemije i da se u potpunosti uklapaju u savremene trendove ove naučne discipline.

Na osnovu svega izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu da podnetu doktorsku disertaciju **Nikole S. Vukovića** pod naslovom „**Novi pristupi u proučavanju maturacionih promena organske supstance humusnih ugljeva**“ prihvati i odobri njenu odbranu.

Komisija:

---

dr Ksenija Stojanović, vanredni profesor  
Hemijskog fakulteta  
Univerziteta u Beogradu,  
mentor

---

dr Dragana Životić, vanredni profesor  
Rudarsko-geološkog fakulteta  
Univerziteta u Beogradu,  
mentor

---

dr Branimir Jovančičević, redovni profesor  
Hemijskog fakulteta  
Univerziteta u Beogradu

---

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

U Beogradu, 28. 07. 2016. godine