

UNIVERZITET U BEOGRADU  
HEMIJSKI FAKULTET

Danica D. Mitrović

REKONSTRUKCIJA POREKLA I  
PALEOSREDINE STVARANJA UGLJA U  
LEŽIŠTU „KOVIN“ NA OSNOVU  
PETROGRAFSKIH I GEOHEMIJSKIH  
ISPITIVANJA

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF CHEMISTRY

Danica D. Mitrović

ORIGIN AND PALEOENVIRONMENTAL  
RECONSTRUCTION OF THE „KOVIN“  
COAL DEPOSIT – IMPLICATIONS FROM  
PETROGRAPHIC AND GEOCHEMICAL  
INVESTIGATIONS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentor:

---

dr Ksenija Stojanović  
Redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu  
Hemijski fakultet

Članovi Komisije:

---

dr Dragana Životić  
Vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu  
Rudarsko-geološki fakultet

---

dr Branimir Jovančičević  
Redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu  
Hemijski fakultet

Datum odbrane:

---

## Zahvalnica

*Za izradu ove doktorske disertacije bilo je potrebno integrisati različite aspekte eksperimentalnog rada sa sveobuhvatnim pristupom interpretacije dobijenih rezultata i iscrpnim prikupljanjem kako literaturnih, tako i podataka dobijenih konsultacijama sa kolegama i saradnicima ne samo u Beogradu, već i širom Evrope.*

*Prvenstveno bih se zahvalila Perić Arsiju i master-hemičaru, Žarku Bučalini, tehničkim saradnicima na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu za svu tehničku pomoć u laboratoriji tokom godina eksperimentalnog rada; Snežani Trifunović, višem naučnom saradniku na Katedri za organsku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu za elementarnu analizu ugljeva, kao i Alfu Ekblad, profesoru sa fakulteta za Nauku i Tehnologiju Univerziteta u Orebru (Švedska) i Janu Švarcbaueru, profesoru Instituta za Geologiju i Geohemiju nafte i uglja na RWTH, Ahen (Nemačka) za to što su me „uveli“ u svet analize i tumačenja izotopskog sastava uglja. Posebno sam zahvalna Ahimu Behtelu, naučnom savetniku na Montanuniverzitetu Leoben u Austriji, na podršci i saradnji u oblasti izotopske analitike ugljeva korišćenih u ovoj disertaciji.*

*Zahvalnost dugujem i kolegama sa Centra za Hemiju IHTM, Olgii Cvetković, naučnom savetniku, Sanji Stojadinović, naučnom saradniku i Gordani Gajici, istraživaču-saradniku.*

*Najlepše hvala svojim dragim kolegama i prijateljima, Nataši Đoković, istraživaču-saradniku Inovacionog Centra Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu i Nikoli Vukoviću, geologu po struci, doktoru hemijskih nauka po zvanju, na svim stručnim i prijateljskim savetima tokom godina.*

*Posebnu zahvalnost na savetima i stručnoj pomoći dugujem članovima Komisije, Branimiru Jovančeviću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu i Dragani Životić, vanrednom profesoru Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Mentoru Kseniji Sojanović, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, zahvaljujem na pomoći tokom svih godina rada i konačnog uobličavanja disertacije.*

*Najviše sam zahvalna na podršci svoje porodice i mog Saše za sve što je bilo dobro, a posebno za ono što nije, tokom godina izrade doktorske disertacije.*

## SAŽETAK

### **Rekonstrukcija porekla i paleosredine stvaranja uglja u ležištu „Kovin“ na osnovu petrografskih i geohemijskih ispitivanja**

Ispitivani su uzorci lignita, starosti gornjeg miocena (pont), iz ležišta „Kovin“ u cilju utvrđivanja porekla organske supstance (OS) i određivanja karakteristika depozicione sredine. Korišćene su petrografska analiza, grupni organsko-geohemijski parametri, biomarkerska analiza i merenje izotopskog sastava ugljenika ( $\delta^{13}\text{C}$ ) pojedinačnih biomarkerskih jedinjenja u zasićenoj i aromatičnoj frakciji uglja.

Ležište je podeljeno na dva polja, „A“ i „B“ sa po dve bušotine u svakom polju (GD-601 i GD-603; KB-79 i KB-91, respektivno), a uzorci (43) su odabrani tako da predstavljaju sva tri ugljena sloja (I - Ia i Ib, II i III sloj). Dominantni macerali su ulminit i densinit, što ispitivane uzorke svrstava u tipične humusne ugljeve. Kovinske lignite čine četiri litotipa: ksilitni (KL), barski (BL), mešavina barskog i zemljastog (MBZL) i mešavina barskog i kslitinog litotipa (MBKL). Njihove karakteristike su posebno proučavane zbog (ne)mogućnosti primene određenog litotipa za briketiranje, mlevenje i gasifikaciju.

Maceralni indeksi i raspodele biomarkera pokazuju da je drvenasta materija, koju pretežno čine gimnosperme (četinari) otporne na razgradnju, preovladavala u tresetnom materijalu većine uzoraka u odnosu na zeljastu vegetaciju (trave i žbunovi). Četinarska vegetacija OS lignita pripadala je familijama *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Phyllocladaceae*, *Araucariaceae* i *Pinaceae*. Doprinos familija *Pinaceae* i *Cupressaceae* OS se smanjivao od III ka I ugljenom sloju, dok je doprinos familija *Taxodiaceae* i *Araucariaceae* imao suprotan trend. U svim uzorcima, glavni izvor angiospermi je bila familija *Betulaceae*. Takođe, primetan je i blagi doprinos paprati (*Sphagnum*), gljiva i akvatičnih makrofita u prekursorskom organskom materijalu. Udeo drvenaste vegetacije se smanjuje sledećim redosledom: KL>BL>MBKL>MBZL, što je praćeno povećanjem udela travnate (zeljaste) vegetacije. MBZL karakteriše i veći doprinos algi,

bakterija i gljiva u odnosu na ostale litotipove. KL je nastao u suvim do vlažnim uslovima šumske močvare (blago ombrotrofni do mezotrofni uslovi), dok su BL i MBZL nastali u topogenoj, slatkovodnoj, tresetnoj močvari sa otvorenim vodenim površinama (limnički uslovi). MBKL je nastala u močvari sa žbunastom vegetacijom. Najveće fluktuacije u nivou vodenog stuba/vlažnosti (GWI, GI) prate postanak mešovityh litotipova (MBKL i MBZL).

Raspodela hopanoida i izotopski sastav ovih biomarkera upućuju na aktivne mikrobne zajednice u fazi rane dijageneze. Dijagenetske transformacije OS lignita odvijale su se pod uticajem hemoautotrofnih, metanotrofnih i heterotrofnih bakterija. Aktivnost metanotrofnih mikroorganizama je opadala u sledećem nizu: MBZL>BL>MBKL>KL, dok su heterotrofne bakterije imale najveći uticaj na treset KL.

C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-en je po prvi put identifikovan u ekstraktima lignita. Na osnovu izotopskih vrednosti, zaključeno je da ovo jedinjenje potiče od hemoautotrofnih bakterija. Takođe, predložen je novi dijagenetski put progresivne aromatizacije počev od C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ena do serije aromatičnih hopanoida sa etil-grupom na C-21 atomu.

Ksilitni litotip pokazuje najslabije karakteristike meljivosti, ali je najprimenljiviji za proces gasifikacije u fluidizovanom sloju. Svi litotipovi kovinskog lignita su nepodesni za briketiranje. Toplotna moć opada u nizu: KL>BL>MBKL>MBZL, ali za sve litotipove zadovoljava kriterijume za korišćenje lignita u termoelektranama.

**Ključne reči:** lignit, Kovin, litotipovi, macerali, biomarkeri, izotopski sastav ugljenika.

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Geohemija

UDK:

## ABSTRACT

### **Origin and paleoenvironmental reconstruction of the „Kovin“ coal deposit – implications from petrographic and geochemical investigations**

Lignite samples from Upper Miocene (Pontian) „Kovin“ deposit were investigated in order to assess the origin of organic matter (OM) and evaluate characteristics of depositional environment. Petrographic analysis, bulk organic geochemical parameters, biomarker analysis and carbon isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of individual biomarker compounds in saturated and aromatic fraction of coal were used.

The deposit is divided in two fields, „A“ and „B“, with two boreholes in each field (GD-601 and GD-603; KB-79 and KB-91) and samples (43) were chosen to represent all three coal seams (I – Ia, Ib, II, III seam). Ulminite and densinite represent dominant macerals, which is a characteristic of typical humic coal. „Kovin“ lignites were classified in four lithotypes: xylite-rich (XL), matrix (ML), mixture of matrix and xylite-rich (MMXL) and mixture of matrix and mineral-rich (MMML) coal. Their characteristics were studied separately for evaluation of (im)possibility of utilization in briquetting, grinding and fluidized bed gasification.

Maceral indices and biomarker distribution show that woody vegetation, characterized by decay resistant gymnosperms (conifers), dominated the OM of peat in majority of samples in response to herbaceous vegetation (grasses and shrubs). Conifer vegetation of OM belongs to the families *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Phyllocladaceae* and *Pinaceae*. Contribution to OM from families *Pinaceae* and *Cupressaceae* decreased starting at III towards I coal seam, whereas impact of families *Taxodiaceae* and *Araucariaceae* had the opposite trend. In all samples, main source of angiosperms was from *Betulaceae* family. Also, a slight contribution from ferns (*Sphagnum*), fungi and aquatic macrophyta is noticeable in the precursor OM. The contribution from woody vegetation is decreasing as follows: XL>ML>MMXL>MMML,

which is associated by an increase in the contribution of herbaceous vegetation. OM of MMML is characterized by higher content of algae, bacteria and fungi in comparison to other lithotypes. XL is deposited in dry to wet conditions of forest swamp (slightly ombrotropic to mesotrophic); ML and MMML were formed in topogenous, freshwater peat mire with open water areas (limnic conditions). MMXL was formed in bush moore. The most pronounced fluctuations in water column height/wetness (GWI, GI) followed the genesis of mixed lithotypes (MMXL and MMML).

Distribution of hopanoids and isotopic composition of these biomarkers suggest active microbial communities during early diagenesis. Diagenetic transformations of lignite OM occurred under the influence of methanotrophic, chemoautotrophic and heterotrophic bacteria. Activity of methanotrophic microorganisms decreased in the following order: MMML>ML>MMXL>XL, while heterotrophic bacteria had the greatest influence on XL peat formation.

C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ene is for the first time identified in lignite extracts. Based on  $\delta^{13}\text{C}$  of this compound it can be deduced that it is derived from chemoautotrophic bacteria. The progressive aromatization pathway has also been proposed starting from C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ene leading to series of orphan aromatic hopanoids, bearing ethyl-group at C-21.

Xylite rich lithotype has shown least favorable grindability properties but is instead best for fluidized bed gasification process. None of the „Kovin“ lithotypes are suitable for briquetting. The calorific value is declining in following order: XL>ML>MMXL>MMML but for all investigated lithotypes meets the criteria requested for usage of lignites in thermal power plants.

**Keywords:** lignite, Kovin, lithotypes, macerals, biomarkers, carbon isotopic composition.

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Geochemistry

UDK:



## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1. Ugalj, definicija, postanak i podela	5
2.2. Litotipovi uglja	6
2.3. Organska supstanca uglja	8
2.4. Nerastvorna organska supstanca uglja	9
2.5. Petrografska analiza uglja	10
2.5.1. Macerali uglja	10
2.5.1.1. Grupa huminita/vitrinita	11
2.5.1.2. Grupa liptinita	18
2.5.1.3. Grupa inertinita	21
2.5.2. Primena rezultata petrografske analize za rekonstrukciju porekla i sredine taloženja organske supstance lignita	23
2.5.3. Primena rezultata petrografske analize za procenu primenljivosti uglja u procesima prerade	30
2.6. Rastvorna organska supstanca lignita	36
2.6.1. Pregled najznačajnijih klasa organskih jedinjenja u bitumenu lignita	37
2.6.1.1. <i>n</i> -Alkani i izoprenoidni alifatični alkani	37
2.6.1.2. Steroidi	46
2.6.1.3. Hopanoidi	54
2.6.1.4. Seskviterpenoidi	69
2.6.1.5. Diterpenoidi	73
2.6.1.6. Triterpenoidi sa nehopanoidnim skeletom	81
2.6.1.7. Perilen	88
3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA „KOVIN“	93
3.1. Geografsko ekonomske karakteristike ležišta „Kovin“	93
3.2. Geološka građa ležišta „Kovin“	95

3.2.1. Paleozoik (Pz)	95
3.2.2. Neogen (Ng)	95
3.2.3. Kvartar (Q)	99
3.3. Tektonske karakteristike ležišta „Kovin“	104
3.4. Paleoklima u Srbiji i paleoflora u ležištu „Kovin“ tokom gornjeg miocena	105
4. PLAN I CILJ ISTRAŽIVANJA	107
5. EKSPERIMENTALNI DEO	111
5.1. Petrografska analiza	111
5.2. Određivanje sadržaja vlage i pepela	111
5.3. Elementarna analiza i određivanje toplotne moći	111
5.4. Izolovanje i analiza rastvorne organske supstance	111
5.4.1. Ekstrakcija bitumena	111
5.4.2. Taloženje asfaltena	112
5.4.3. Razdvajanje bitumena na frakcije	112
5.4.4. Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza zasićene i aromatične frakcije	113
5.4.5. Merenje izotopskog sastava ugljenika u individualnim biomarkerima	115
6. REZULTATI I DISKUSIJA	117
6.1. Petrografska analiza	117
6.1.1. Litotipovi lignita ležišta „Kovin“	117
6.1.2. Maceralni sastav i maceralni indeksi	119
6.2. Grupni organsko-geohemijski parametri	135
6.3. Molekulski sastav OS	139
6.3.1. <i>n</i> -Alkani i njihov $\delta^{13}\text{C}$	145
6.3.2. Izoprenoidni alifatični alkani	152
6.3.3. Seskviterpenoidi i njihov $\delta^{13}\text{C}$	153
6.3.4. Diterpenoidi i njihov $\delta^{13}\text{C}$	154
6.3.5. Nehopanoidni triterpenoidi i njihov $\delta^{13}\text{C}$	162
6.3.6. Steroidi	166

6.3.7. Hopanoidi i njihov $\delta^{13}\text{C}$	169
6.3.8. Perilen	185
6.4. Sumarni prikaz porekla i sredine taloženja OS ugljenih slojeva ležišta „Kovin“	186
6.4.1. Ugljeni sloj III	186
6.4.2. Ugljeni sloj II	188
6.4.3. Ugljeni sloj I	189
6.5. Karakterizacija litotipova lignita ležišta „Kovin“	190
6.6. Maceralni sastav litotipova lignita ležišta „Kovin“	190
6.7. Grupni organsko-geohemijski parametri litotipova lignita ležišta „Kovin“	196
6.8. Molekulski sastav OS litotipova lignita ležišta „Kovin“	196
6.8.1. <i>n</i> -Alkani u litotipovima lignita ležišta „Kovin“	201
6.8.2. Diterpenoidi u litotipovima lignita ležišta „Kovin“	202
6.8.3. Nehopanoidni triterpenoidi u litotipovima lignita ležišta „Kovin“	205
6.8.4. Steroidi u litotipovima lignita ležišta „Kovin“	206
6.8.5. Hopanoidi u litotipovima lignita ležišta „Kovin“	206
7. ZAKLJUČCI	215
8. LITERATURA	222

## **1. UVOD**

Kao rezultat povoljnih klimatskih uslova tokom miocena, na teritoriji današnje Srbije, nastala su brojna ležišta uglja među kojima se zbog svog ekonomskog značaja i primene u termoelektranama posebno ističu baseni lignita „Kolubara“ i „Kostolac“, kao i ležište „Kovin“. Ovi baseni imaju velike rezerve lignita, koje su relativno lako dostupne za eksploataciju, zbog generalno jednostavnih geomorfoloških karakteristika terena. Gotovo sav eksploatisan lignit u Srbiji (90 %) se koristi u termoelektranama za proizvodnju električne energije. Osim neospornog ekonomskog značaja, ligniti se mogu posmatrati kao važan fosilni zapis suvozemne organske supstance (OS) koji odslikava promene u klimatskim uslovima sredine koje su uslovljavale smenu flore i faune datog područja tokom geoloških razdoblja.

Opsežna ispitivanja lignita obavezno započinju sa petrografskim analizama koje obuhvataju makro- i mikropetrografiju, tj. određivanje maceralnog sastava i litotipa uglja, kao i parametara zasnovanih na zastupljenosti određenih macerala i palinološka ispitivanja (ispitivanje palinomorfi). Rezultati petrografskih analiza se koriste za karakterizaciju porekla OS i njene sredine taloženja, i pomažu rasvetljavanju procesa formiranja treseta od suvozemnog biljnog materijala, što je prva faza u nastanku lignita.

Maceralnom analizom se omogućava sagledavanje očuvanih, kompleksnih struktura prekursorskog organskog materijala u nerastvornoj OS (kerogen). Tako macerali iz grupe huminita predstavljaju ostatke biljnih tkiva, macerali iz grupe liptinita predstavljaju lipidne biljne komponente i ostatke protozoa, a macerali iz grupe inertinita predstavljaju fuzenizirane komponente OS lignita. Huminiti i liptiniti predstavljaju proizvode humifikacije i gelifikacije uglja. Međutim sastav, a samim tim i tehnička svojstva pojedinačnih macerala se razlikuju, čak i u okviru iste maceralne grupe, što za rezultat ima različito ponašanje litotipova prilikom određenih procesa tehničke obrade lignita.

Litotipovi lignita se određuju na osnovu makropetrografskog sastava, strukture, boje i teksture samog uzorka. Klasifikacioni sistem za litotipove lignita

(meki mrki ugalj) predlaže Međunarodni komitet za ugalj i organsku petrologiju (ICCP – *eng.*, International Committee for Coal and Organic Petrology) i razlikuje četiri vrste litotipa: ksilitni, barski, zemljasti i fuzenizirani litotip. Ksilitni litotip obuhvata sve fragmente sa dobro očuvanom drvenastom strukturom. Barski litotip je izgrađen od humusnog detritusa (lišće, spore, polen, vosak, ...), dok zemljasti litotip čine fragmenti svih ostalih litotipova i mineralne materije (najčešće su to kvarc, glina, karbonati i sulfidi). Koji će se litotip formirati zavisi od uslova sredine tokom stvaranja treseta, kao i od stepena transformacije OS tokom dijageneze. Primena lignita zavisi od vrste litotipa koji preovladava. Određivanje litotipa uglja i korelisanje različitih maceralnih, grupnih organsko-geohemijskih i biomarkerskih parametara su bitne stavke koje govore o primenljivosti datog lignita u procesima briketiranja, meljivosti i gasifikacije u fluidizovanom sloju.

Poslednjih decenija su se na petrografiju i geologiju nadovezala i organsko-geohemijska ispitivanja uz pomoć kojih se, na osnovu analize biomarkerskih jedinjenja u ekstraktu rastvorne organske supstance uglja (bitumena), dolazi do podataka o zastupljenosti i učešću određenih biljnih vrsta, ali i mikroorganizama (bakterija, algi, gljiva) u tresetnom materijalu. Pored toga, biomarkeri mogu ukazati na uslove u sredini taloženja OS i na intenzitet njenih dijagenetskih promena. Iako se ovom vrstom analize može mnogo postići u proceni prekursorskog organskog materijala i depozicionih uslova sredine, često se dešava da interpretaciju pojedinačnih biomarkerskih jedinjenja, ali i parametara koji se iz njihovih raspodela i obilnosti izračunavaju, komplikuje mogućnost višestrukog izvora za isto jedinjenje ili određeni tip biomarkera.

U tom smislu, savremene instrumentalne metode za ispitivanje izotopskog sastava pojedinačnih jedinjenja, poput GH-irMS (gasnohromatografska-izotopski odnos-maseno spektrometrijska analiza) predstavljaju odlično analitičko pomoćno sredstvo za utvrđivanje postojanja veze između bioloških prekursora i njihovih dijagenetskih proizvoda, na osnovu „nasleđene” hemijske strukture i izotopskog sastava ugljenika pojedinačnih biomarkera. Kombinovanjem tradicionalnog

analitičkog pristupa za određivanje molekulskog sastava gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom (GH-MS) analizom i novijeg (GH-irMS), za određivanje izotopskog sastava, povećava se mogućnost za preciznu procenu porekla OS i tumačenje kruženja ugljenika u drevnim sredinama, i tako stiče saznanje o biogeohemijskim procesima i depozicionim uslovima u tim sredinama.

U ovoj tezi su detaljno ispitivane petrografske karakteristike, biomarkerske raspodele i izotopski sastav ugljenika ( $\delta^{13}\text{C}$ ) pojedinačnih jedinjenja iz zasićene i aromatične frakcije u 43 reprezentativna uzorka lignita ležišta „Kovin“ (polje „A“ – bušotine GD-601 i GD-603 i polje „B“ – bušotine KB-79 i KB-91) koji potiču iz sva tri ugljena sloja (I – Ia i Ib, II i III). Ovi uzorci su svrstani u četiri litotipa: ksilitni, barski, mešavina barskog i ksilitnog i mešavina barskog i zemljastog litotipa. Na osnovu parametara korišćenih za procenu porekla OS i karakteristika sredine u kojoj je došlo do taloženja tresetnog materijala, primećene su razlike u uzorcima iz različitih ugljenih slojeva i litotipova. Ovu rezultati su temeljno interpretirani, na osnovu čega je izvedena rekonstrukcija porekla i paleosredine stvaranja uglja u ležištu „Kovin“. Pored toga, po prvi put su petrografske, biomarkerske i izotopske karakteristike povezane sa litotipom lignita. Procenjena je primenljivost litotipova kovinskog lignita u procesima gasifikacije u fluidizovanom sloju i briketiranja.

Ova disertacija se sastoji iz osam poglavlja. Nakon uvoda, sledi teorijski deo u kom su opisani način postanka, sastav i klasifikacije uglja, a poseban deo u sklopu petrografskih analiza je posvećen litotipovima, maceralima i parametrima koji se iz njih izračunavaju (maceralni indeksi). Najobuhvatniji deo teorijskog dela čini detaljno upoznavanje sa tipovima biomarkera koji se javljaju u zasićenoj i aromatičnoj frakciji lignita, praćeno masenim spektrima karakterističnih predstavnika svakog tipa i gasnim hromatogramima na kojima su prikazane raspodele i obilnosti *n*-alkana, diterpenoida, nehopanoidnih triterpenoida i hopanoida, tipične za lignite.

Treće poglavlje sadrži podatke o geografskom položaju, geološkim i geomorfološkim karakteristikama ležišta „Kovin“, kao i detaljnom opisu bušotina i uzoraka korišćenih u okviru ove teze.

Četvrto poglavlje predstavlja plan i objašnjava cilj istraživanja, sa spiskom analiza i popisom najvažnijih fragmentacionih jona ( $m/z$ ) na osnovu kojih su identifikovana brojna biomarkerska jedinjenja.

Eksperimentalni deo, u petom poglavlju, obuhvata opis metoda i instrumenata korišćenih za petrografsku (maceralnu) analizu, elementarnu analizu, određivanje toplotne moći, vlage i pepela, izolovanje rastvorne organske supstance i asfaltena, razdvajanje rastvorne organske supstance na frakcije, gasnohromatograsko-masenospektrometrijsku analizu i gasnohromatografsku-izotopski odnos-masenospektrometrijsku analizu za određivanje izotopskog sastava ugljenika u pojedinačnim jedinjenjima.

Šesto poglavlje čine rezultati i diskusija, sa hromatogramima svih identifikovanih tipova jedinjenja u zasićenoj i aromatičnoj frakciji lignita, pratećim dijagramima i tabelarnim podacima. Svi rezultati su praćeni diskusijom; u prvom delu poglavlja sa osvrtom na razlike u maceralnom, biomarkerskom i izotopskom sastavu uzoraka u zavisnosti od ugljenog sloja kome pripadaju (I, II i III), a u drugom delu poglavlja, u odnosu na različite litotipove lignita. U ovom poglavlju je data i predložena šema aromatizacije  $C_{28}$  28,30-bisnorneohop-13(18)-ena preko mono-, di- i tri- do tetraaromatičnog hopana, koja je utvrđena na osnovu merenja izotopskog sastava ovih hopanoida.

Sedmo poglavlje su zaključci do kojih se došlo na osnovu detaljne interpretacije dobijenih rezultata. Za njim sledi poslednje poglavlje koje sadrži pregled literaturnih navoda.

## **2. TEORIJSKI DEO**

### **2.1. Ugalj, definicija, postanak i podela**

Ugljevi se definišu kao organogene sedimentne stene koje gore (grupa: kaustobioliti) postale taloženjem ostataka kopnenih, ređe vodenih biljaka, zajedno sa promenljivom količinom mineralnog materijala (ispod 50 %). Iako organska supstanca ugljeva većinskim delom vodi poreklo od viših i nižih biljaka, ipak manjim delom može poticati i od algi, bakterija, fito- i zooplanktona (Pantić, Nikolić, 1973).

U zemljinoj kori se nalaze različite vrste ugljeva. Sve one se sastoje od organskog, sagorljivog dela i neorganskog, mineralnog dela, koji se pri sagorevanju menja u ograničenoj meri i uglavnom zaostaje u vidu pepela.

Kao što je već rečeno, većina ugljeva vodi poreklo od ostataka viših kopnenih biljaka. U najvećem broju slučajeva ugljevi su nastali u jezerskim ili priobalskim močvarnim sredinama. Prekursorski organski materijal (POM) je bio izložen dejstvu bakterija, delimično se razlagao i taložio dok su se nove količine stenskog materijala formirale nad njim potiskujući ga na sve veće dubine. POM je na većim dubinama bio zaštićen od biodegradacije i procesa oksidacije. Nakon taloženja i tonjenja na veće dubine, biljni ostaci trpe niz složenih biohemijskih (dijagenetskih) promena. Kasnije, pod uticajem povišene temperature i pritiska odigravaju se kompleksne geohemijske (katagenetske) promene, nakon kojih nastupaju metagenetske promene i konačno metamorfizam. Nataložena organska supstanca tokom procesa karbonifikacije prolazi kroz stadijume treseta, lignita, mrkih i kamenih ugljeva (Tissot, Welte, 1984; Vitorović, Jovančičević, 2005).

Ugljevi se dele prema (Nikolić, Dimitrijević, 1990):

- a) poreklu organske supstance (genetska klasifikacija);
- b) stepenu zrelosti (stepen karbonifikacije);
- c) klasi uglja i
- d) nameni (tehnološka klasifikacija).

Prema poreklu, ugljevi se dele na humusne, sapropelne i humusno-sapropelne ugljeve. Humusni ugljevi su većinski zastupljeni, a poreklo vode od ostataka viših



kopnenih biljaka, dok je POM sapropelnih ugljeva izgrađen od algalnog materijala za čije su taloženje i očuvanje neophodni posebni uslovi (Stach et al., 1975, 1982).

Stepen zrelosti, tj. rang uglja je stepen hemijske zrelosti koji je nataloženi biljni materijal pretrpeo tokom procesa karbonifikacije kroz geološku evoluciju basena. Zavisi od geotermalnog gradijenta basena i vremenskog perioda izloženosti POM određenim temperaturama i pritiscima. Na rang uglja u najvećem broju slučajeva utiče stratigrafska dubina ugljenog sloja, ali i geotektonski položaj basena, odnosno prisustvo/odsustvo magmatskih tela i regionalnih rasednih struktura u neposrednoj blizini. Prema rangu, ugljevi se dele na treset, mrke ugljeve, kamene ugljeve i antracit, dok je grafit poznat kao „dead carbon” poslednji stepen transformacije organske supstance ugljeva (Nikolić, Dimitrijević, 1990).

Klasa uglja je predstavljena odnosom organskog i neorganskog (mineralnog) dela uglja, pri čemu se sadržaj mineralnih materija u uglju može povećati bilo tokom taloženja prekursorskog materijala (tresetna faza i faza tonjenja), bilo tokom procesa karbonifikacije. Visok sadržaj organske supstance čini ugalj, ugljem visoke klase bez obzira na poreklo ili stepen zrelosti (Nikolić, Dimitrijević, 1990).

Prema nameni, ugljevi mogu biti koksni, polukoksni, gasni, energetski i drugi. Koksni ugljevi su kameni ugljevi sa do 30 % isparljivih materija koji tokom suve destilacije na temperaturama  $>750^{\circ}\text{C}$  daju koksni ostatak. Polukoksni ugljevi služe za dobijanje tečnih proizvoda. Za gasifikaciju se koriste kameni ugljevi sa  $>30\%$  isparljivih materija, dok su energetski ugljevi bolji ukoliko sadrže manje pepela, vlage i sumpora i imaju veći toplotni efekat (Nikolić, Dimitrijević, 1990).

## **2.2. Litotipovi uglja**

Litotipovi su makroskopski prepoznatljive komponente uglja koje se razlikuju prema strukturnim i optičkim karakteristikama. Svojim spoljašnjim izgledom, bojom, strukturom i fizičkim svojstvima, ove komponente daju uglju posebno obeležje. Izdvojena su 4 litotipa kamenih ugljeva (Taylor et al., 1998):

a) vitren,

- b) klaren,
- c) duren i
- d) fuzen.

Vitren i delom klaren predstavljaju sjajne komponente ugljeva dok je duren tamni, mat sastojak ugljene mase.

Klasifikacija litotipova mrkih ugljeva izvedena je znatno kasnije (ICCP, 1993; Taylor et al., 1998). Nju čine:

- a) barski,
- b) ksilitni,
- c) zemljasti i
- d) fuzenizirani litotip.

Podela je izvedena na osnovu različitosti biljnog sastava i uslova sredine taloženja u tresetnim močvarama koje su polazna tačka nastanka uglja. Njihove fizičke karakteristike po kojima se međusobno razlikuju su: boja, ogreb, strukturne karakteristike, sjaj, prelom i maceralni sastav (ICCP, 1963; Taylor et al., 1998). Za ugljeve karbonske starosti ova podela je proširena kako bi obuhvatila i sapropelne ugljeve (Stach et al., 1982): kenel i boged. Kenel ugalj karakteriše se visokim prisustvom mikrospora i fragmentima kutikula, dok je boged ugalj izgrađen od fragmenata algi.

**Barski litotip** je izgrađen od humusnog detritusa nastalog od degradiranog celuloznog i lignino-celuloznog tkiva koje je pomešano sa raznim otpornim sastojcima biljaka poput smola, polena, spora i voskova i deli se na trakasti i netrakasti.

**Ksilitni litotip** se karakteriše prisustvom gelificiranog biljnog tkiva sa očuvanom drvenastom građom, bogatom celulozom (*xylon* grč. - drvo).

**Zemljasti litotip** se odlikuje zemljastom strukturom sačinjenom od sitnih fragmenata nižih biljaka, lišća, raspadnute celuloze i hemiceluloze najčešće povezanih sa mineralima (karbonati, sulfidi, kvarc i gline).

**Fuzenizirani litotip** (*fusain lat.* - mek) je crne boje, vlaknaste strukture i izrazito sjajan. Nastaje u specifičnim aerobnim uslovima visoke oksidacije ili usled šumskih požara koji od biljaka stvaraju „drveni ugalj“ (ćumur) (Petković, 1976).

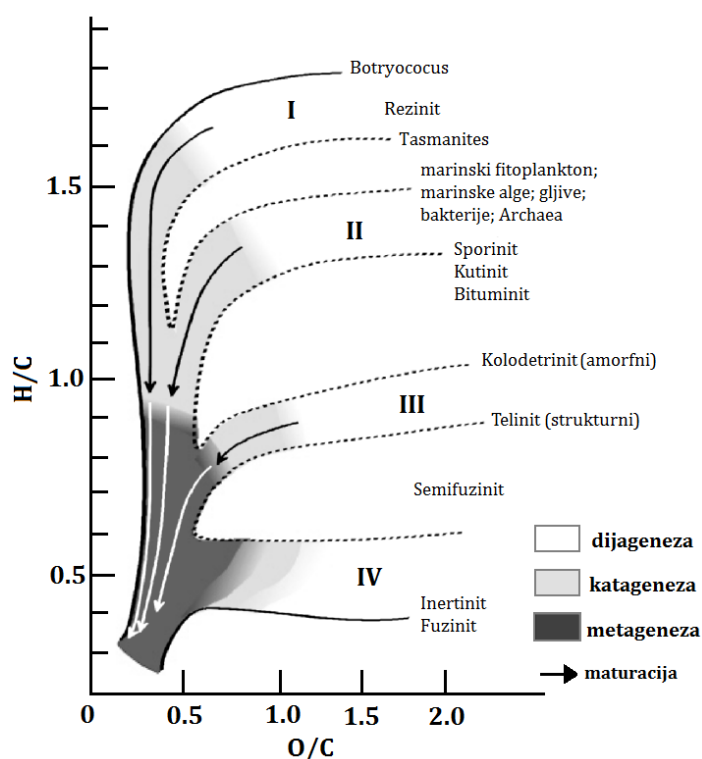
### 2.3. Organska supstanca uglja

U zavisnosti od prekursorskog materijala, uslova sredine taloženja i transformacionih procesa tokom taloženja, tonjenja i karbonifikacije ishodnog tresetnog materijala, sadržaj organske supstance u uglju varira u širokom opsegu. Sadržaj organske supstance u uglju može se izraziti preko TOC-a (*eng.*, Total Organic Carbon – ukupni organski ugljenik) koji u slučaju lignita obično varira između 30 i 60 % (Bechtel et al., 2003; Stefanova et al., 2005; Bechtel et al., 2007; Fabiańska, Kurkiewicz, 2013). U početnoj fazi dijageneze (rana dijageneza), humusne materije, humo- i fulvo kiseline zajedno sa nasleđenim bitumenom čine početnu organsku supstancu treseta. Tokom druge faze dijageneze (kasna dijageneza) dolazi do polimerizacije, kondenzovanja i aromatizacije polaznih nerazgrađenih biopolimera i proizvoda njihove delimične bakterijske degradacije (oligomera i monomera), usled uticaja povišene temperature i pritiska sa porastom dubine. Tada se formira kerogen, kompleksna mešavina organske supstance nerastvorna u organskim i neorganskim rastvaračima, čijim se krakovanjem u fazi katageneze stvara bitumen koji predstavlja rastvornu organsku supstancu uglja. Izvesna količina bitumena (tzv. nasleđeni bitumen) nastaje tokom dijageneze i sačinjen je od manjih molekula (geomonera), proizvoda bakterijske degradacije biopolimera koji se nisu ugradili u kerogen. Ovaj bitumen se u katagenezi meša sa bitumenom postalim krakovanjem kerogena (Tissot, Welte, 1984).

Ligniti sadrže kerogen i nasleđeni bitumen, dok mrki ugljevi sadrže i malu količinu bitumena nastalog razlaganjem kerogena. Sa povećanjem stepena zrelosti uglja, povećava se udeo bitumena termogenog porekla, tako da kameni ugljevi i antraciti sadrže mešavinu nasleđenog i naknadno nastalog bitumena.

## 2.4. Nerastvorna organska supstanca uglja

Kerogen je nerastvorna organska supstanca uglja i sedimenata bogatih organskom supstancom, nastala polimerizacijom, polikondenzacijom i aromatizacijom geomonomera i očuvanih makromolekulskih fragmenata koji vode poreklo od lipida, proteina i ugljenih hidrata flore (više i niže biljke) i faune (fito- i zooplanktoni). Na osnovu porekla POM i mogućnosti produkcije tečnih i gasovitih ugljovodonika, definisana su 4 tipa kerogena (slika 1; Ercegovac, 2002).



**Slika 1.** van Krevelenov dijagram tipova kerogena (Walters, 2006).

Kerogen tipa II je planktonskog porekla (fito- i zoo-). Nastaje u marinskim, redukcionim sredinama. Često sadrži značajnu količinu sumpora. Osnovne maceralne komponente kerogena tipa II su sporinit, kutinit i liptinit. Termičkim razlaganjem daje veću količinu tečnih proizvoda i malo gasa (Ercegovac, 2002).

Kerogen tipa III nastaje od kopnenih biljaka, bogatih celulozom i ligninom, sa niskim sadržajem lipida. Ovaj tip kerogena javlja se u humusnim ugljevima;

Kerogen tipa I je većinski algalnog porekla (sapropelna prekursorska materija: planktoni, protozoe i alge); formira se u pretežno anoksičnoj, jezerskoj, ređe brakičnoj ili marinskoj sredini; ima visok saržaj alginita. Pirolizom daje najveći sadržaj tečnih ugljovodonika u odnosu na ostale tipove kerogena (Ercegovac, 2002).

prvenstveno u lignitima. Pirolizom daje gasovite produkte i vrlo malo tečnih ugljovodonika (Ercegovac, 2002).

Kerogen tipa IV se sastoji od degradovane organske supstance u obliku policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAU) i nema sposobnost produkovanja tečnog pirolizata (Ercegovac, 2002).

## **2.5. Petrografska analiza uglja**

Petrografska analiza ugljeva obuhvata određivanje mikrokomponenti uglja, tačnije, tip/vrstu i količinu prisutnih macerala i stepen karbonifikacije (rang) uglja, kao i određivanje refleksije huminta/vitrinita.

### **2.5.1. Macerali uglja**

Macerali su osnovne mikroskopske komponente ugljeva. S obzirom da potiču od različitih biljnih tkiva i delova biljaka, predstavljaju njihove izmenjene, karbonifikovane ostatke. Oni su pokazatelji fizičkih, hemijskih i tehnoloških svojstava uglja. Ta svojstva variraju kako u zavisnosti od ranga uglja, tako i u okviru istog ranga. Iako se mogu poistovetiti sa mineralima u stenama, maceralima nije moguće odrediti tačan hemijski sastav jer će on zavistiti od POM-a, klimatskih uslova taloženja, Eh i pH sredine taloženja i biohemijske i geohemijske transformacije tokom karbonifikacije (Taylor at al., 1998). Macerali ugljavnom sadrže i mikroelemente, tzv. neorganske nečistoće, inkorporirane u organski matriks.

Po svojim karakteristikama, svrstani su u tipove i podtipove, grupe i podgrupe (tabela 1). Za klasifikaciju i nomenklaturu ugljeva zadužen je Međunarodni Komitet za Petrologiju uglja i Organsku petrologiju - ICCP (International Committee for Coal and Organic Petrology).

Identifikacija macerala se izvodi na osnovu mikroskopskog posmatranja poliranih preparata u odbijenoj normalnoj i ultraljubičastoj svetlosti. Klasifikacija macerala je godinama usložnjavana i dopunjavana (ICCP 1963, 1971, 1975, 1994, 1998, 2001; Sýkorová et al., 2005).

**Tabela 1.** Osnovne grupe macerala ugljeva

<b>Mrki ugljevi</b>	<b>Kameni ugljevi</b>
Huminiti	Vitriniti
Liptiniti	
Inertiniti	

Maceralna analiza je standardizovana na osnovu propisa ISO 7404/3 (1994a) i ASTM D2799-05 (2005a), pomoću kojih se određuju zapreminski udeli sastojaka uglja u reprezentativnom uzorku. Uzorci moraju biti usitnjeni i pripremljeni za petrografsku analizu prema ISO 7404/2 (1985) i ASTM D2797-04 (2004) ili ekvivalentnim procedurama. Za maceralnu analizu se koristi petrografski mikroskop koji je opremljen lampom sa belom svetlošću, imerzionim objektivima za rad sa uljem, uveličanja 25-60 puta i okularima uveličanja 8-12,5 puta, od kojih jedan mora biti sa mernom skalom (končanicom).

Za detaljnu procenu macerala liptinitske grupe, potrebno je da se preparati gledaju pod mikroskopom i u ultraljubičastoj svetlosti. Merjenja se obavljaju na 500 tačaka u uglju, a rezultati se izražavaju u zapreminskim procentima za svaku maceralnu grupu.

#### **2.5.1.1. Grupa huminita/vitrinita**

Macerali ovih grupa su osnovni sastojci humusnih ugljeva, a poreklo vode od humusnih materija (huminskih kiselina, lignina, celuloze, tanina i sl.). Stvaranje huminskih kiselina zavisi od Eh i pH uslova sredine (Taylor et al., 1998). U anaerobnim uslovima i kiseloj sredini celuloza je prekursor huminskih kiselina, a u aerobnim uslovima – lignin. Sa povećanjem ranga uglja, nizom procesa (aromatizacija i kondenzacija) dolazi do transformacije početnih fenolnih i aromatičnih struktura u policiklične aromatične strukture višeg stepena uređenosti, čime huminiti prelaze u vitrinite koji se smatraju njihovim direktnim dijagenetskim proizvodom. Macerali ovih grupa su nosioci osnovnih fizičkih i hemijskih svojstava uglja. Pod mikroskopom u

normalnoj svetlosti, njihova boja varira od svetlo do tamno sive. Refleksija huminita i vitrinita se koristi za određivanje ranga ugljeva i kao indikator stepena zrelosti organske supstance sedimentnih stena. Huminiti/vitriniti se dele u tri podgrupe i šest osnovnih macerala, kao što je prikazano u tabeli 2 (ICCP 1994, 1998, 2001; Sýkorová et al., 2005).

**Tabela 2.** Macerali mrkih i kamenih ugljeva (ICCP 1998; Sýkorová et al., 2005)

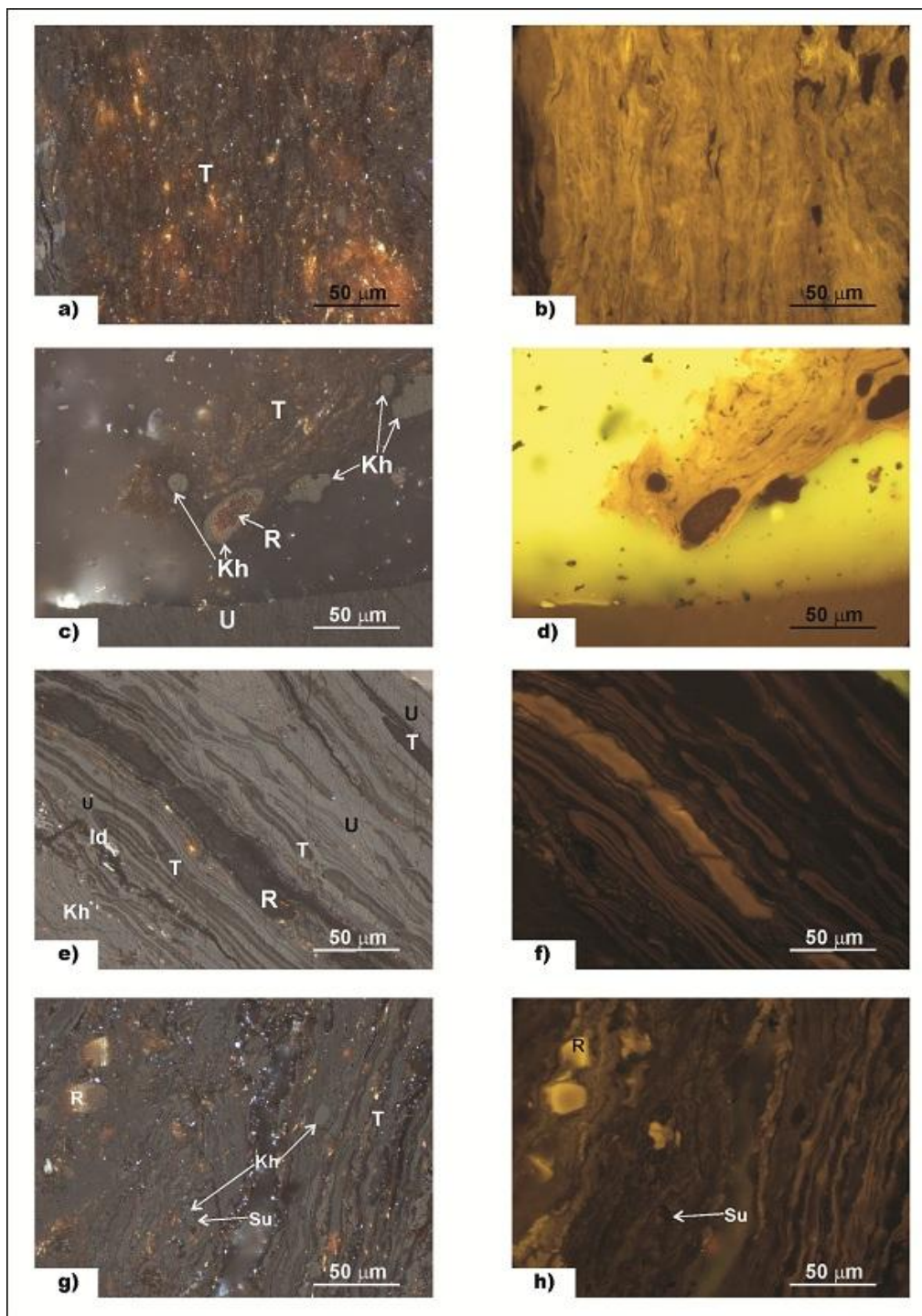
MRKI UGLJEVI			KAMENI UGLJEVI		
Grupa macerala	Podgrupa macerala	Maceral	Grupa Macerala	Podgrupa Macerala	Maceral
HUMINITI	Telohuminit	Tekstinit	VITRINITI	Telovitrinit	Telinit
		Ulmunit			Kolotelinit
	Detrohuminit	Atrinit		Detrovitrinit	Vitrodetrinit
		Densinit			Kolodetrinit
	Gelohuminit	Koprohuminit		Gelovitrinit	Korpogelinit
		Gelinit			Gelinit

### **Podgrupa telohuminita**

Podgrupu telohuminita predstavljaju macerali tamno sive do sive boje sa dobro očuvanom strukturom biljnog tkiva. U zavisnosti od stepena gelifikacije mogu se izdvojiti: **tekstinit** (negelificiran) i **ulmunit** (gelificiran).

**Tekstinit** je maceral sa dobro očuvanom strukturom tkiva koja nisu gelificirana i još uvek imaju otvorene šupljine ćelija, kao i veliku sličnost sa primarnim biljnim materijalom. Ćelijski prostor je uglavnom otvoren ili ispunjen smolama i voskovima kada intenzivno fluorescira u ultraljubičastoj svetlosti, drugim maceralima ili mineralnim materijama (slika 2). Najčešće ispune su rezinit, korpohuminit, porigelinit, mikrinit, minerali gline ili karbonati (Sýkorová et al., 2005).

**Ulmunit** može da predstavlja mestimično gelificirano tkivo sa prepoznatljivom ćelijskom strukturom ili potpuno gelificirano tkivo, a razlikuju se prema stepenu gelifikacije (slike 2 i 3). Nastaje kao rezultat biohemijske i/ili geohemijske gelifikacije tekstinita. Intenzitet fluorescencije ulminita zavisi od porekla i stepena gelifikacije (Sýkorová et al., 2005).



**Slika 2.** Karakterističan izgled macerala iz ležišta uglja „Kovin“ u normalnoj svetlosti (a, c, e, g) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h).

Legenda: T-tekstinit, U-ulminit, Kh-korpohuminit, R-rezinit, Su-suberinit, Id- inertodetrinit.



### **Podgrupa detrohuminita**

Detrohuminiti predstavljaju smešu humusnog detritusa sa disperzno raspršenim humusnim gelom, koji se obrazuje iz razloženih čestica rastinja obogaćenih celulozom. U zavisnosti od stepena gelifikacije izdvojena su dva macerala: **atrinit** (negelificiran) i **densinit** (gelificiran).

**Atrinit** je maceral koji predstavlja smešu finih čestica huminita (<10 µm) različitih oblika i suđeraste do porozne negelificirane amorfne humusne supstance (slika 3). Raspadnute čestice atrinita su fino, ali labavo pomešane jedne sa drugima, pa se u mikroskopu ne mogu razlikovati jedne od drugih. Formirana humusna koloidna masa, koja je bez oblika, deluje kao neka vrsta cementa. U hemijskom pogledu atrinit se sastoji od jako sitnih ostataka celuloze i lignina. Nastaje kao rezultat jakog razlaganja tkiva stabla, grana i lišća viših i nižih biljaka koje su primarno bile izgrađene od celuloze koja je impregnirana ligninom (Sýkorová et al., 2005).

U procesima **geohemijske gelifikacije atrinit prelazi u densinit**.

**Densinit** je maceral koji se sastoji od finih čestica huminita (<10 µm) raznih oblika koji su cementovani amorfnom gustom humusnom supstancom. U preparatima za odbijenu svetlost ovaj maceral pokazuje više ili manje homogenu strukturu sa izraženim reljefom (slike 3 i 4). Densinit je manje ili više gelificirana humusna osnovna masa. U hemijskom pogledu densinit se sastoji od humusne supstance i ostataka lignina koji nisu prepoznatljivi (Sýkorová et al., 2005).

### **Podgrupa gelohuminita**

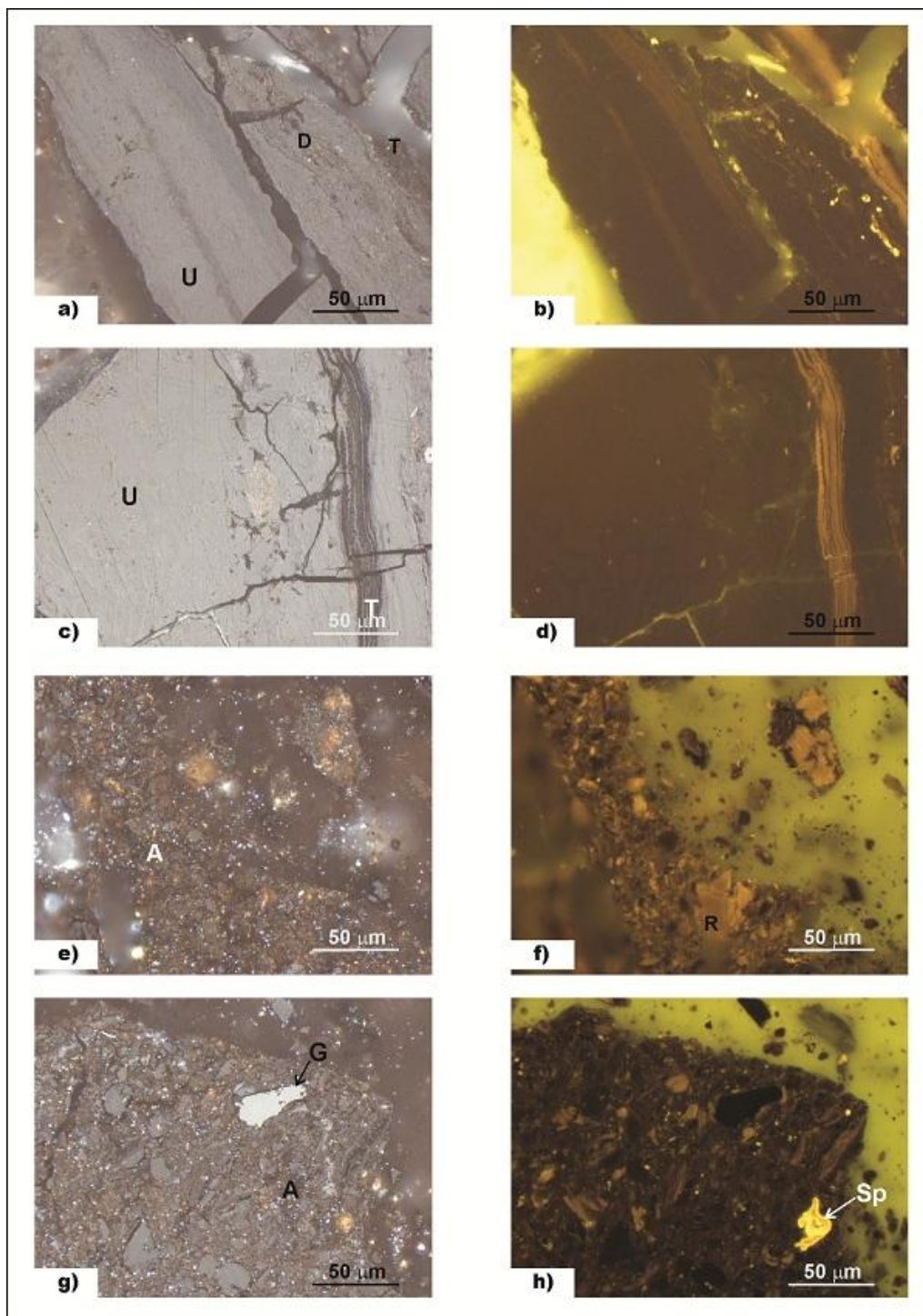
Podgrupa gelohuminita predstavlja macerale sive boje, homogene stukture tj. bez strukture. U okviru ove grupe izdvojena su dva macerala: **korpohuminit** i **gelinit**.

**Korpohuminit** predstavlja maceral koji se javlja u obliku homogenih izdvojenih tela koja zapunjavaju ćelijske prostore. Oblik korpohuminita može biti sferični, ovalni ili izdužen. Često se javlja u asocijaciji sa tekstinitom, ulminitom (slika 2), a najčešće sa suberinitom (maceralom liptinitske grupe, slika 4). Korpohuminit ne fluorescira u ultraljubičastoj svetlosti. U procesima geohemijske gelifikacije **korpohuminit prelazi u korpogelinit** kamenih ugljeva (Sýkorová et al., 2005).

**Gelinit** je sekundarni maceral homogene građe koji zapunjava prazne prostore (slika 3). Obrazuje se iz koloidnih humusnih rastvora, koji migriraju u šupljine i pukotine u kojima se oni pretvaraju u gel. Dalji procesi karbonifikacije dovode do očvršćavanja gela i stvaranja gelinita. Gelinit zapunjava praznine i potpuno razložene organe rastinja (na primer kanale korena drveća) (Sýkorová et al., 2005).

Određivanje refleksije huminita/vitrinita vrši se zbog toga što su macerali ovih grupa najzastupljeniji u većini ugljeva, a samim tim najviše utiču na promenu fizičkih, hemijskih i tehničkih osobina uglja. Ovaj parametar prvenstveno ukazuje na stepen karbonifikacije uglja jer je povećanje stepena zrelosti uglja praćeno pojačanom aromatizacijom i konverzijom macerala iz grupe huminita u macerale grupe vitrinita i njihovom promenom refleksije. Merenje refleksije huminita/vitrinita standardizovano je prema propisima ISO 7404/5 (1994b) i ASTM D2798-05 (2005b).

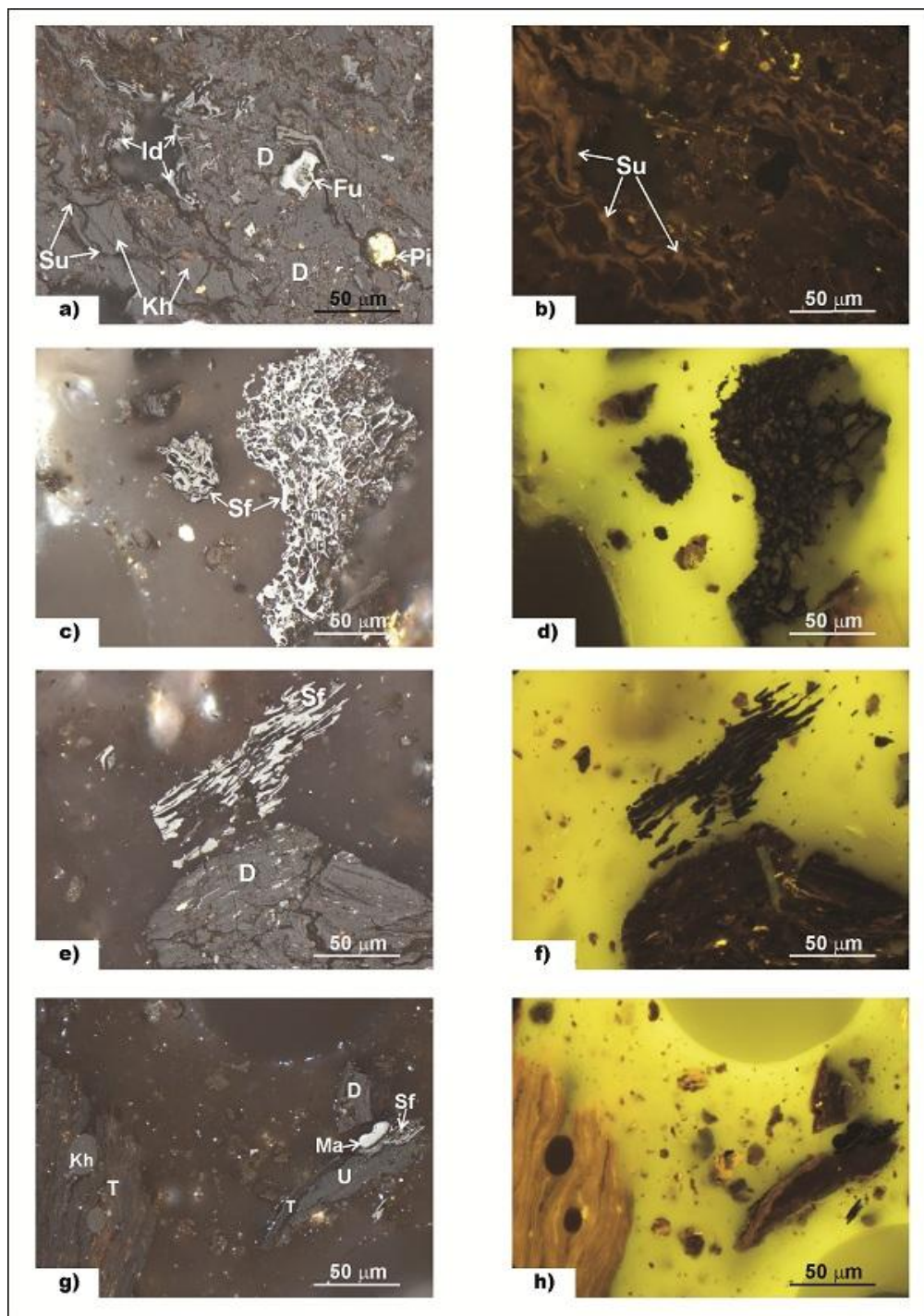
Merenje refleksije na određenom uzorku može se obaviti na dva načina: slučajna ili nasumična refleksija vitrinita ( $R_r$  – eng., random reflectance i  $R_{max}$  – eng., maximum reflectance).  $R_r$  predstavlja refleksiju zrna vitrinita slučajne orijentacije, merenu u nepolarizovanoj svetlosti.  $R_{max}$  podrazumeva da je polarizator uključen u optički sistem pod uglom od 45 stepeni u odnosu na snop svetlosti, a rotacijom mikroskopskog stočića, zrno vitrinita dolazi u položaj maksimalne refleksije. Kod ugljeva niskog ranga, ove dve vrednosti refleksije su iste jer su macerali izotropni. Slučajna refleksija može da se odredi kao prosek izmerene maksimalne refleksije vitrinita i refleksije izmerene na istom zrnu kada se stočić okrene za 90 stepeni (Hower et al., 1994). Refleksija vitrinita se najčešće koristi u korelaciji sa drugim parametrima koji ukazuju na zrelost i poreklo uglja, ali u nekim slučajevima, sama refleksija može biti veoma različita za isti ugalj ukoliko su vitriniti tog uglja nastali od različitog prekursorskog materijala. Isto tako, saporopelni ugljevi (algalnog porekla), pokazuju snižene vrednosti refleksije vitrinita bez obzira na njihov rang, pa se moraju pažljivo interpretirati dobijeni rezultati  $R_r$  i kombinovati sa drugim, pouzdanijim parametrima.



**Slika 3.** Karakterističan izgled macerala iz ležišta uglja „Kovin“ u normalnoj svetlosti (a, c, e, g) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h).

Legenda: T-tekstinit, U-ulminit, A-atrinite, D-densinit, G-gelinit,

Sp-sporint, R-rezinit.



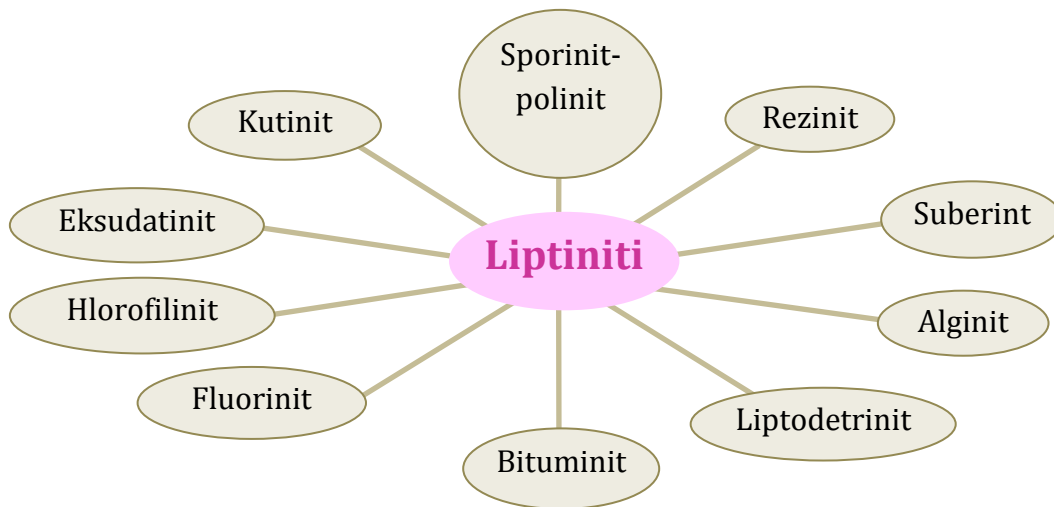
**Slika 4.** Karakterističan izgled macerala iz ležišta uglja „Kovin“ u normalnoj svetlosti (a, c, e, g) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h).

Legenda: T-tekstinit, U-ulminit, D-densinit, Kh-korpohuminit, Su-suberinit, Fu-fuzinit, Sf-semifuzinit, Id-inertodetrinit, Pi-Pirit.

### 2.5.1.2. Grupa liptinita

Macerali ove grupe se u manjoj meri javljaju u humusnim ugljevima, dok su dominantna vrsta u liptobiolitskim ugljevima. Vode poreklo od rezistentnih, jednorodnih delova biljaka bogatih vodonikom poput masti, smola, voskova, suberina, bitumija itd., kao i produkata bakterijskog razlaganja proteina i celuloze (Pickel et al., 2017). Pošto najvećim delom nastaju od lipidnih delova biljaka: masti, smola, ulja, voskova, imaju veći sadržaj alifatičnih jedinjenja, koja se po svojoj rastvorljivosti u organskim rastvaračima mogu podeliti u dve grupe, rastvorna (masti i voskovi) i nerastvorna (suberin i kutin).

Pri termičkoj obradi, zbog povećanog sadržaja vodonika, dobijaju se gasoviti i tečni proizvodi uz razlaganje najvećeg dela liptinita dok preostali deo macerala dobija optička svojstva vitrinita. Boja im je crna do tamno braon, a u ultraljubičastoj svetlosti jako fluoresciraju s tim da intenzitet fluoroscencije opada sa porastom ranga uglja (žuta boja kod lignita, prestanak boje kod antracita). Podela je data na slici 5.



**Slika 5.** Macerali liptinitske grupe.

**Sporinit-polinit** vodi poreklo od unutrašnje opne (egzine) spora i polena biljaka. U njihov sastav ulazi sporopolenin koji predstavlja postojeane nerastvorne

supstance, koje se sastoje od oksidovanih polimera karotenoida i karotenoidnih etara. Hemijski sastav sporopolenina je promenljiv, a zavisi od vrste flore koja ulazi u sastav uglja (Taylor et al., 1998; Pickel et al., 2017).

**Kutinit** vodi poreklo od kutikularnih slojeva i kutikula, koje imaju sve nadzemne biljke. Kutin se sastoji od zasićenih masnih kiselina i alkohola. Predstavlja visokopolimerizovane materije i hemijski je blizak suberinu. Jedna je od najpostojanijih materija živih biljaka (Taylor et al., 1998; Pickel et al., 2017).

**Rezinit**, **fluorinit** i **eksudatinit** vode poreklo prvenstveno od smola, voskova, balzama, lateksa, ulja i masti. Prema poreklu materijala dele se na: "terpenske", "lipidne" i "sekundarne" rezinite. "Terpenski reziniti" vode poreklo od smola, balzama, lateksa, eteričnih ulja, odnosno različitih terpena, složenih estara, fenola i složenih smesa različitih smolnih kiselina. Smole se obrazuju u sekretornim ćelijama, naročito kod četinara. **Rezinit** koji nastaje od terpena javlja se u vidu smolnih tela unutar zidova ćelija i izolovanih tela. **Fluorinit** koji se obrazuje iz biljnih ulja (crne je boje sa unutrašnjim refleksima i neobično intenzivnom žutom fluorescencijom). "Lipidni reziniti" vode poreklo od masti koje učestvuju u građi rezervnih materija, naročito u plazmi ćelija semenki i voskova (koji se javljaju na površini listova i plodova), kao i u kori tropskog i pustinskog rastinja. Nemaju karakterističnu formu. "Sekundarni reziniti" - **eksudatinit** predstavlja tvrdi naftni bitumit. Obrazuje se iz lipida liptinita i huminita. Njegova geneza je povezana sa sazrevanjem kerogena i izdvajanjem tečnih ugljovodonika i obrazovanjem nafte u matičnim stenama. Usled izdvajanja nafte kao zaostatak tih procesa dolazi do obrazovanja eksudatinita u vidu izolovanih zrna nepravilnog oblika. Navedeni procesi odigravaju se pri refleksiji oko 0,6 % R<sub>r</sub> i V<sup>daf1</sup> 44-40 % (stadijum kamenih - plamenih ugljeva; Taylor et al., 1998). Novija istaživanja (Zhao et al., 1990; Životić, 2008) pokazala su da u specifičnim uslovima obrazovanje eksudatinita može da se odigrava i pri refleksiji od 0,4 % R<sub>r</sub> (stadijum mrkih ugljeva) (Zhao et al., 1990; Životić, 2008; Životić et al., 2010).

---

<sup>1</sup> Međunarodna oznaka za sadržaj isparljivih materija bez vlage i pepela.

**Alginit** vodi poreklo od algi koje su bogate mastima, kao što su kolonije algi: *Pila*, *Reinschia*, *Botryococcus*, *Tasmanites*, *Gleocapsomorpha* i njima srodne modrozeleno i zelene alge. Javlja se u malim količinama u humusnim ugljevima, a karakterističan je za uljne šejlove i sapropelne ugljeve. Karakteriše se visokim sadržajem masti i proteinskih materija, kao i visokim sadržajem  $n\text{-C}_{16}$  i  $n\text{-C}_{18}$  masnih kiselina. Alginit ima nisku refleksiju. Predstavlja glavni prekursor sirove nafte u uljnim šejlovima (Taylor et al., 1998).

**Suberinit** vodi poreklo od suberiniziranih zidova ćelija. Predstavlja zidove ćelija koji su različiti od onih u telohuminitu. Javlja se u tkivu kore biljaka. Suberin se sastoji iz složenih etara glicerina, visokomolekularnih nezasićenih i zasićenih masnih kiselina i oksimasnih kiselina. Ima nisku refleksiju, koja se pojačava najpre na stadijumu sjajnih mrkih ugljeva, a nešto više na stadijumu kamenih ugljeva višeg ranga. Javlja se u humusnim ugljevima obično u asocijaciji sa korpohuminitom (Taylor et al., 1998).

**Liptodetrinit** vodi poreklo od mehanički dezintegriranih liptinita uglavnom od ostataka sporinita, kutinita i alginita. Optički je sličan maceralima liptinitske grupe. Javlja se kao heterogena zrnasta masa, ponekad jako zbijena. Ima nisku refleksiju, koja se pojačava na stadijumu kamenih ugljeva srednjeg i visokog ranga. Javlja se u nižim koncentracijama u humusnim ugljevima koji su nastali u subakvatičnim uslovima. Viši sadržaj liptodetrinita prisutan je kod liptobiolitskih ugljeva (Taylor et al., 1998).

**Hlorofilinit** vodi poreklo od hlorofila biljnog zelenila (hlorofil *a* je veoma složeno organsko jedinjenje molekulske formule  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$ , koje se nalazi u svim zelenim delovima biljaka). Specifičan je maceral liptinitske grupe, a predstavlja bituminoznu supstancu koja podseća na hlorofil viših biljaka. Prisutan je u specifičnim facijama, jer se teško može očuvati nakon taloženja organskog materijala. Za njegovo očuvanje neophodni su jako anaerobna sredina i hladna klima. Prisutan je u tresetu i mrkim ugljevima (Taylor et al., 1998; Pickel et al., 2017).

**Bituminit** predstavlja mešavinu humusnih materija i bitumena koja nastaje kao proizvod metabolitičkih i degradacionih procesa mikroorganizama. Nema

specifičnu formu. U svetlim litotipovima mekih mrkih ugljeva Nemačke, eocenske starosti, bituminit predstavlja fino poroznu osnovnu masu koja ima jaku tamnobraonu boju u odbijenoj svetlosti. Javlja se u niskim koncentracijama u humusnim ugljevima, a glavni je sastojak sapropelnih ugljeva (Taylor et al., 1998; Pickel et al., 2017).

### 2.5.1.3. Grupa inertinita

Macerali ove grupe vode poreklo od celuloze i lignina koji prolaze kroz proces fuzenizacije (izraziti uticaji oksidacije pre taloženja ili intenzivne hemijske i biohemijske promene u tresetnoj fazi). Mikrinit vodi poreklo od bitumija, a može da nastane u toku karbonifikacije od drugih macerala bogatih vodonikom (ICCP, 2001).

Zbog specifičnog načina postanka ovih macerala, njihov hemijski sastav čine kondenzovane poliaromatične strukture. Bogati su ugljenikom a siromašniji u sadržaju kiseonika i vodonika u odnosu na druge maceralne grupe (van Krevelen, 1993). Karakteriše ih visoka refleksija i neznatna promena tokom karbonifikacije imajući u vidu da je ugljenik u kondenzovanim poliaromatičnim strukturama većim delom inertan u uslovima visokih temperatura. U odbijenoj svetlosti su bele do žućkaste ili sivkaste boje i ne fluoresciraju u ultraljubičastoj svetlosti.

Njihova klasifikacija (tabela 3; ICCP, 2001) zavisi od stepena očuvanosti biljnih struktura, a ona zavisi od porekla i postdepozicionih uslova.

**Tabela 3.** Macerali inertinitske grupe (ICCP, 2001)

Stepen očuvanosti biljnog tkiva	Maceral
Macerali sa <b>dobro</b> očuvanom ćelijskom strukturom biljaka	Fuzinit
	Semifuzinit
	Funginit
Macerali sa <b>delimično</b> očuvanom ćelijskom strukturom biljaka	Sekretinit
	Makrinit
	Mikrinit
Fragmenti inertinita	Inertodetrinit



Macerale **fuzinit** i **semifuzinit** je moguće razlikovati pod mikroskopom prema boji, sjajnosti i stepenu refleksije, odnosno prema stepenu fuzenizacije.

**Fuzinit** je bele boje, izrazite sjajnosti i visoke refleksije. **Semifuzinit** ima slabije očuvanu biljnu strukturu, polusjajan je i niže refleksije u odnosu na fuzinit. Obrazovanje fuzinita povezano je sa šumskim požarima ili požarima u tresetištu u kojima dolazi do ugljenisanja, procesima dehidratacije i oksidacije tresetišta, procesima geohemijske gelifikacije huminit-liptinitskih ćelija, odnosno iz drveća koja su zasićena smolom, kao i iz tamnih delova ćelija čiji zidovi imaju visoku refleksiju, kao kod gljiva, rastavića, trske i drugo (Taylor et al., 1998).

**Funginit** vodi poreklo od ostataka micelija gljiva, odnosno primarno "tamnih"organa gljiva kao i oksidovanih delova smolnih tela. Visoka refleksija funginita, kao i kod nekih fuzinita potiče još iz inicijalnog biljnog materijala. Obrazuje se iz tamnih spora gljiva, tamnih sklerocija i tkiva sklerocija koje gljivi služe za preživljavanje nepovoljnih uslova. Tamna boja i visoka refleksija funginita vodi poreklo od melanina. Ima relativno visoku refleksiju koja nije u velikoj meri uslovljena stepenom karbonifikacije, ali je uvek niža od fuzinita, a viša od huminita i vitrinita. Javlja se u niskim koncentracijama u ugljevima različitog ranga (ICCP, 2001).

**Sekretinit** je maceral bele boje i ovalnog ili izduženog oblika. Unutar ovog zrna mogu da se jave pukotine isušivanja. Nastaje kao produkt oksidacije rezinita, kao i od humusnog gela koji je formiran unutar ćelija semena paprati koje su obogaćene lipidima. Visoke koncentracije ovog macerala verovatno nastaju kao posledica selektivnog obogaćenja tokom šumskih požara ili jake degradacije lipidnih supstanci koje izgrađuju tkiva semena paprati, a koje dovode do stvaranja humusnog gela ili jako oksidovanog rezinita. Široko je rasprostranjen u mrkim i kamenim ugljevima kabonske i permske starosti (ICCP, 2001).

**Makrinit** predstavlja amorfnu materiju koja se obrazuje oksidacijom i fuzenizacijom gela i/ili gelinita. Odlikuje se belom bojom, nepravilnim oblikom i visokom refleksijom. Hemijski sastav je promenljiv. Viši sadržaj makrinita zapažen je kod kamenih ugljeva višeg ranga, dok se kod mrkih ugljeva javlja u niskim

koncentracijama. Vodi poreklo od degradovanih delova biljaka i humusnog gela koji su pretrpeli sekundarne procese fuzenizacije. Geneza makrinita nije do kraja proučena (Taylor et al., 1998).

**Mikrinit** je specifičan maceral inertinitske grupe, koji se pod mikroskopom javlja u vidu jako sitnih zrna bele boje unutar macerala vitrinitske grupe. Mikrinit nije prisutan u tresetu, krajnje retko se javlja u lignitima i retko u mrkim- i kamenim ugljevima niskog ranga. Obrazuje se u procesima oksidacije i fuzenizacije lipidnih komponenti različitih liptinita, ređe huminita (rezinita, bituminita i kolodetrinita). Mikrinit je sekundarni maceral koji se javlja na stadijumu kamenih ugljeva srednjeg ranga, koji se poklapa sa genezom nafte. Povezan je prvenstveno sa sapropelnim i semisapropelnim facijama. Tipičan je maceral sapropelnih ugljeva, dok se kod humusnih ugljeva javlja u nižim koncentracijama (Taylor et al., 1998).

**Inertodetrinit** se javlja u vidu sitnih zrna bele boje, nepravilnog oblika i neprepoznatljive strukture. To je specifičan maceral koji vodi poreklo od dezintegrisanih i pretaloženih ostataka fuzinita, semifuzinita, sklerotinita i makrinita. Optički je sličan maceralima inertinitske grupe. Ima relativno visoku refleksiju koja blago raste sa porastom stepena karbonifikacije, ali je uvek niža od refleksije fuzinita. Javlja se u nižim koncentracijama u mrkim ugljevima, dok je u višim koncentracijama prisutan u kamenim ugljevima Australije (Taylor et al., 1998).

### **2.5.2. Primena rezultata petrografske analize za rekonstrukciju porekla i sredine taloženja organske supstance lignita**

Ukoliko su delovi originalne biljne strukture fitoklasta<sup>2</sup> i palinomorfa<sup>3</sup> dovoljno dobro očuvani i vidljivi pod mikroskopom, petrografskom analizom je moguće identifikovati biljnu vrstu koja čini prekursorski materiljal treseta, tj. uglja. Za identifikaciju su najčešće korišćeni biljni delovi spore i polen (paleopalinologija).

---

<sup>2</sup> Mikroskopski biljni fragmenti prisutni u fosilnim ostacima (drvo, list).

<sup>3</sup> Mikrofosili organskog porekla poput: spora, polena, gljiva, i dinoflagelata; dimenzija 5-500 µm.

Poznavanje močvarnih paleoflorističkih asocijacija, koje su dale najveći deo organske supstance za stvaranje ugljeva u kombinaciji sa procesima njihovog daljeg preobražaja (razlaganje, biohemijska i geohemijska gelifikacija) utiče na pravilno tumačenje geneze ugljeva. Razmatrajući pitanje geneze ugljeva na osnovu petrografskog sastava Dizel je 1986. (Diessel, 1986) uveo dva petrografska faktora: **indeks gelifikacije** (GI – Gelification Index) i **indeks očuvanosti biljne materije** (TPI – Tissue Preservation Index). Zbog ograničenosti primene Dizelove formule na mrke ugljeve, Kalkrojt je sa saradnicima (Kalkreuth et al., 1991a,b) modifikovao formulu. Na ovaj način Dizel (Diessel, 1986) je definisao polja unutar dijagrama facija koja se podudaraju sa hidrologijom, razlaganjem i vegetacijom. Hidrološki režim definisan je nivoom vode na: **terestrični** (kopneni/suvozemni) - koji se nalazi iznad nivoa vode, suvi uslovi (aerobna sredina); **telmatski** (*eng.*, telmatic) – koji se nalazi u zoni kolebanja nivoa vode, između visokog i niskog nivoa, a koji karakterišu vlažni uslovi, uglavnom anaerobna sredina sa ograničenim prisustvom kiseonika i **limnički** – subakvalni, u kome je najvećim delom razvijena zeljasta vegetacija sa vrlo retkim stablima šumske vegetacije (tabela 4).

TPI (*eng.*, Tissue Preservation Index – Indeks Očuvanosti Biljne materije) daje pretpostavku o količini očuvanog nasuprot oštećenog tkiva i mera je stepena humifikacije uglja. Takođe daje indikaciju o količini očuvanog drvenastog materijala, s obzirom da strukturni vitrinit i inertinit uglavnom potiču od prekursora bogatih ligninom. Vrednost  $TPI > 1$  pokazuje dominaciju drvenaste vegetacije (Diessel, 1986; Kalkreuth et al., 1991a). Izračunavanje vrednosti TPI za mrke ugljeve izvodi se na osnovu sledeće formule:

$$TPI = \frac{(\text{Tekstinit} + \text{Ulminit} + \text{Korpohuminit} + \text{Fuzinit})}{(\text{Atrinit} + \text{Densinit} + \text{Makrinit})}$$

GI (*eng.*, Gelification Index – Indeks Gelifikacije) ukazuje na relativnu vlažnost močvare kao i na brzinu akumulacije treseta i porast relativne visine vodenog stuba nadzemnih voda, koji raste sa povećanjem vlažnosti (Diessel, 1986; Bechtel et al., 2003).

$$GI = \frac{(\text{Ulminit} + \text{Korpohuminit} + \text{Gelinit} + \text{Densinit} + \text{Makrinit})}{(\text{Tekstinit} + \text{Atrinit} + \text{Fuzinit} + \text{Inertodetrinit})}$$

Diessel-ov model je podeljen na 4 kvadranta na osnovu vrednosti TPI i GI indeksa: visoka vrednost, >1 i niska, <1 (Slika 6). Objašnjenje brojnih oznaka na slici 6, dato je u tabelama 4 i 5. Stepen razlaganja predstavlja aproksimativnu kombinaciju ova dva indeksa, tako da visoka vrednos TPI (>1) i GI (>1) ukazuje na nizak stepen aerobnog razlaganja, dok nizak TPI (<1) i visok GI (>1) ukazuju na visok stepen anaerobnog razlaganja. Akumulacija organske supstance takođe može biti izvedena na dva načina: kada se ona brzo taloži, pri čemu je nivo oksidacije sveden na minimum, a predstavljen je visokim GI i u većini slučajeva visokim TPI; i sporim taloženjem za koje je karakterističan visok GI (>1) i nizak TPI (<1).

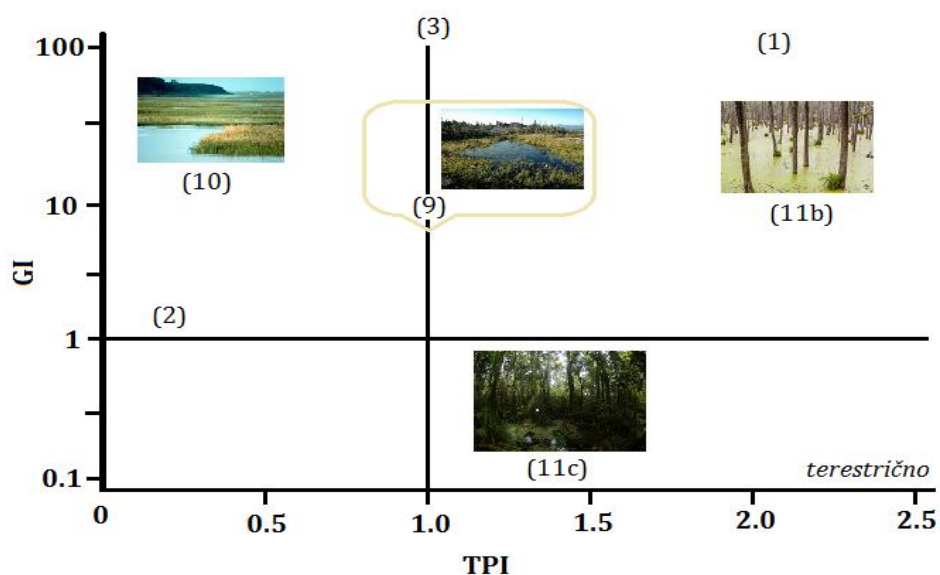
**Tabela 4.** Pregled izraza koji se odnose na nivo vodenog stuba i poreklo nutrijenata (na engleskom) i njihovo objašnjenje (na srpskom)

Engleski	Srpski
<b><i>Telmatic (1)</i></b>	Telmatski - Zona između najnižeg i najvišeg nivoa vode.
<b><i>Limnic (2)</i></b>	Limnički - Jezerska zona (limno, <i>gr.</i> - jezero) zona duboke vode, ispod granice korenaste vegetacije.
<b><i>Limnotelmatic (3)</i></b>	Limnotelmatski - Prelazna zona; između najnižeg nivoa vode i granice korenaste vegetacije (maksimalna dubina je oko 2 m).
<b><i>Oligotrophic</i></b>	Oligotrofno - Siromašno nutritivnim materijama (posebno, N i P).
<b><i>Rheotrophic (4)</i></b>	Reotrofno - Nutrijenti iz tekućih nadzemnih voda.
<b><i>Ombrothropic (5)</i></b>	Ombrotrofno - Vlažna staništa kod kojih je izvor snabdevanja vode potpuno ili primarno ombrogen (kišnica). Voda i nutrijenti potiču od atmosferskih padavina.
<b><i>Mezotrophic (6)</i></b>	Mezotrofno - Srednje bogato nutrijentima (mineralima).

**Tabela 5.** Pregled izraza za različite vrste močvara (na engleskom) i njihovo objašnjenje (na srpskom) (Wheeler, Proctor, 2000)

<b>Engleski</b>	<b>Srpski</b>
<b><i>Telmatic wetland</i></b>	Semi-terestrično vlažno područje. Deli se na: <ul style="list-style-type: none"> <li>– Permanent wetland (Stalna močvara);</li> <li>– Seasonal/Temporary wetland (Sezonska močvara);</li> <li>– Fluctuating wetland (Fluktuirajuća močvara).</li> </ul>
<b><i>Permanent wetland</i></b>	Konstantno visok nivo vodenog stuba sa kratkotrajnim i malim varijacijama nedovoljnim da dovedu do promene flore (relativno stabilna vegetacija).
<b><i>Seasonal/Temporary wetland</i></b>	Fluktuacije vodenog stuba su prevelike ili prečeste da bi se održale višegodišnje biljke; jednogodišnje biljne vrste nakratko kolonizuju sredinu.
<b><i>Fluctuating wetland</i></b>	Dugotrajne fluktuacije u visini vodenog stuba sa trajanjem od po nekoliko godina; dovoljno da prouzrokuje promenu vegetacije, tj. javljaju se višegodišnje biljke čiji životni ciklusi traju i preko 2 godine).
<b><i>Mire (7)</i></b>	Primer stalne močvare koja se u zavisnosti od sastava zemljišta deli na tresavu <sup>4</sup> i močvaru vlažnog zemljišta.
<b><i>Bog (8)</i></b> <b><i>Bog forest (8a)</i></b>	Močvara čiji je pH < 5,5, uglavnom na tresetnom zemljištu (8). Močvara sa drvenastom vegetacijom (8a).
<b><i>Fen (9)</i></b>	Močvara čiji je pH > 5,5, na tresetnom ili vlažnom mineralnom zemljištu.
<b><i>Marsh (10)</i></b>	Primer sezonske, vlažne močvare sa travnatim biljkama (trska, rogoz, lokvanji).
<b><i>Swamp (11)</i></b> <b><i>Swamp forest (11a)</i></b> <b><i>Wet forest swamp (11b)</i></b> <b><i>Dry forest swamp (11c)</i></b>	Močvarni habitati drvenastih biljaka sa jako malim udelom travnate vegetacije (trske, rogoza), sa nivoom vode >25 cm iznad zemljišta tokom čitave ili gotovo čitave godine (11). Močvarne šume sa visokim prisustvom baruštinskog kiparisa (11a) u odnosu na nivo vode dele se na vlažne (11b) i suve (11c).
<b><i>Moor (12)</i></b> <b><i>Terrestrial forest moor (12a)</i></b> <b><i>Wet forest moor (12b)</i></b>	Vresište (12). Šume se mogu formirati nad vresištem koja se u zavisnosti od vegetacije i nivoa vode dele na terestrična (12a) i vlažna vresišta (12b).

<sup>4</sup> Lazarević (2013)



**Slika 6.** Dizelov model za procenu različitih sredina u zavisnosti od TPI/GI vrednosti (Diessel 1986, 1992).

Legenda: Objašnjenje brojeva u zagradama na slici dato je u tabelama 4 i 5.

Kalder je sa saradnicima 1991. godine (Calder et al., 1991) modifikovao Dizelov koncept preko dva indeksa: Indeksa vegetacije (VI) i Indeksa uticaja nivoa podzemnih voda (GWI), koji odražavaju hidrološki režim u močvari.

VI (*eng.*, Vegetation Index – Indeks vegetacije) predstavlja odnos macerala koji su vezani za šumsku vegetaciju, tj. macerala koji potiču iz biljaka bogatih ligninom i zeljastom vegetacijom, tj. macerala iz biljaka siromašnih ligninom, a koji nastaju u nešto dubljim vodenim sredinama. Izračunava se na osnovu sledeće formule (Diessel, 1986; Calder et al., 1991; modifikovane prema Bechtel et al., 2003):

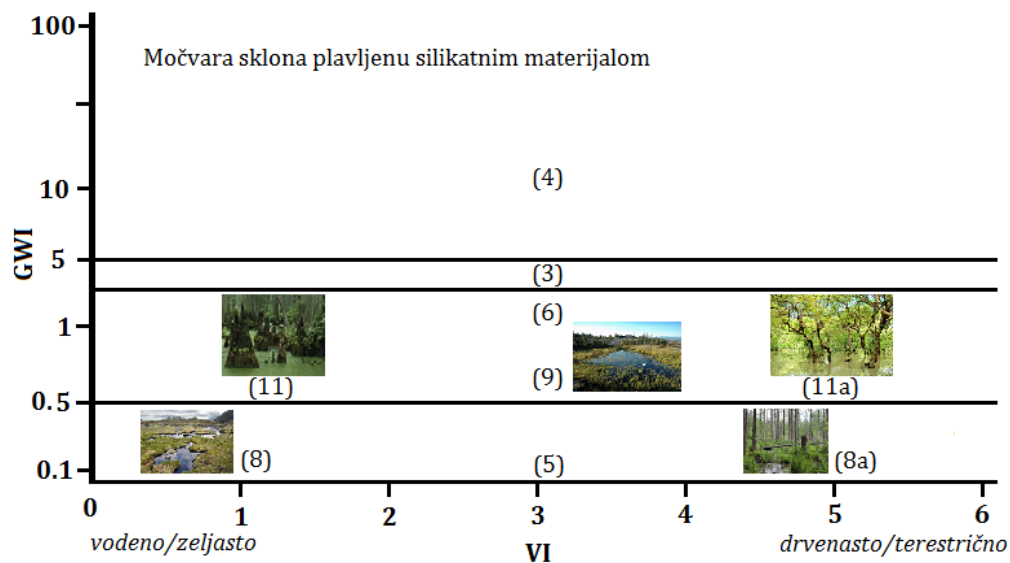
$$VI = \frac{(\text{Telohuminit} + \text{Fuzinit} + \text{Semifuzinit} + \text{Kutinit} + \text{Sporinit} + \text{Suberinit} + \text{Rezinit})}{(\text{Detrohunit} + \text{Inertodetrinit} + \text{Alginit} + \text{Liptodetrinit} + \text{drugi Liptiniti})}$$

GWI (*eng.*, Groundwater Influence Index – Indeks uticaja nivoa podzemnih voda) poredi jako gelificirane macerale i mineralnu materiju sa slabo gelificiranim maceralima. Trendovi koji favorizuju nastanak i opstanak određene biljne vrste (samim tim i očuvanje gelificiranih macerala) zavise od hidrološkog režima. Prisustvo mineralnih materija ukazuje na epizode plavljenja, osim u slučaju kada je poznato da

su mineralne materije vulkanskog porekla; i tada se one moraju izostaviti iz jednačine (Calder at al., 1991; Calder, 1993 modifikovana prema Bechtel et al., 2003).

$$GWI = \frac{(\text{Gelohuminit} + \text{Densinit} + \text{Mineralna Materija})}{(\text{Telohuminit} + \text{Atrinit})}$$

Kalderov model je prikazan na grafiku na kome su predstavljene oblasti različitih paleosredina i tipova vegetacije (slika 7). Niže vrednosti GWI su pokazatelj sušnih perioda ( $GWI < 0,5$ ), tj. ombrotrofne sredine (5, tabela 4). Više vrednosti GWI ( $> 0,5$ ) ukazuju na uticaj vodenog stuba i visoku koncentraciju gelificiranog materijala odnosno, reotrofne uslove sredine (4, tabela 4). Na mezotrofne uslove sredine (6, tabela 4) ukazuju GWI vrednosti između 0,5 i 3. GWI u opsegu 3-5 se smatra pokazateljem limnotelmatske sredine (3, tabela 4), dok je  $GWI > 5$  indikativno za močvaru sklonu plavljenju neorganskim materijalom. Dominantni tip vegetacije u ovim sredinama predočen je vrednošću VI. Visoke vrednosti ( $VI > 3$ ) pokazatelj su visokog prisustva drvenastog materijala, prevashodno kopnene sredine. Niže vrednosti ( $VI < 3$ ) ukazuju na manje koncentracije očuvane strukture prekusorskog materijala i limničku sredinu sa dominacijom akvatičnih ili zeljastih biljaka.



**Slika 7.** Kalderov model različitih sredina i tipova vegetacije u zavisnosti od vrednosti indeksa GWI i VI (Calder at al., 1991).

Legenda: Objašnjenje brojeva u zagradama na slici dato je u tabelama 4 i 5.

Triangularni dijagram depozicionih sredina na osnovu maceralnog sastava (ABC dijagram) koje je razvio Mukhopadhyay, 1986 i 1989 predstavlja sumu macerala određene maceralne grupe izraženu u procentnom odnosu prema drugoj maceralnoj grupi pri čemu svaki od indeksa, A, B i C, obuhvata određene macerale koji su karakteristični za specifične uslove sredine nastanka uglja (slika 8).

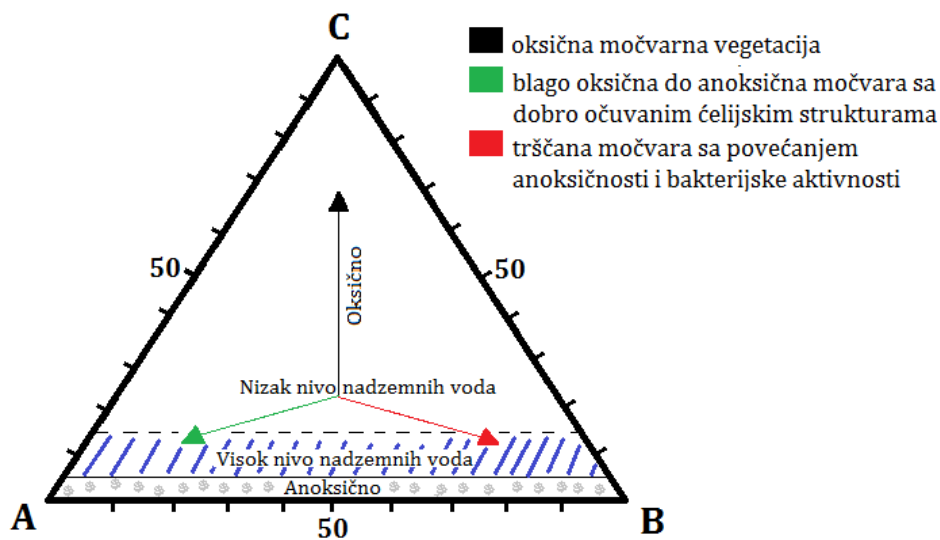
Indeks A predstavlja šumsku močvarnu sredinu koja se nalazi u aluvijalnoj ravnici ili delti gornjeg toka reke. Indeks B predstavlja močvaru zeljaste vegetacije bogatu trskom ili subakvalnu sredinu koja se nalazi u delti. Indeks C predstavlja suhu, izrazito oksičnu sredinu. Navedeni indeksi računaju se prema sledećim formulama:

A= Telohuminit + Sporinit + Kutinit + Rezinit + Suberinit

B= Detrohuminat + Alginat + Gelinit + Liptodetrinit

C= Inertinit

Ugljevi koji se na dijagramu nalaze između indeksa A i B, su ugljevi čija je paleosredina nastanka - močvara gornje delte.



**Slika 8.** Triangularni dijagram (ABC dijagram) (Mukhopadhyay, 1986, 1989).

Indeks C povezan je sa nivoom oksidacije koji je funkcija visine vodenog stuba. Granica srednje vrednosti nivoa vode je postavljena na C=15 %. Vrednosti C>15 %



predstavljaju nizak nivo nadzemnih voda, a  $C > 30$  % ukazuju na oksične uslove sredine. Vrednosti  $C$  niže od 15 % su indikativne za visok nivo nadzemnih voda, a ispod 5 % za anoksične uslove sredine (slika 8).

### **2.5.3. Primena rezultata petrografske analize za procenu primenljivosti uglja u procesima prerade**

S obzirom na široku primenu uglja u raznim granama industije i privrede, prevashodno kao fosilno gorivo koje se najčešće koristi u termoelektranama (TE) za proizvodnju energije, potrebno je izvesti procenu kvaliteta uglja na osnovu njegovih karakteristika.

Meljivost je jedna od osobina uglja koja zavisi od velikog broja faktora. To je važan tehnički parametar u proceni relativne tvrdoće ugljeva različitog ranga prilikom mlevenja (Collot, 2006). Petrografski sastav ugljeva, o kome nam govori petrografska i mikrolitotipna (mikroskopske asocijacije macerala i minerala) analiza, kontroliše ponašanje ugljeva prilikom mlevenja i pulverizacije (Hower et al., 1987). Pošto se za potrebe sagorevanja u TE koristi samleveni ugalj, kapacitet mlinova koji za to služe je vrlo bitan faktor u procesu prerade uglja. Zbog toga je važno odrediti kako će se određeni ugalj ponašati prilikom mlevenja, a to zavisi od niza uslova: petrografskih karakteristika, elementarnog sastava, sadržaja vlage, sadržaja fiksnog ugljenika, stepena zrelosti uglja, sastava mineralnih materija itd. Ligniti su u vlažnom stanju po svojoj prirodi žilavi, mekani i masni. Snižavanjem sadržaja vlage ligniti postaju krhkiji. Iz ovih razloga, indeks meljivosti ima različite vrednosti ukoliko se određuje pri različitim sadržajima vlage.

Hardgrove Indeks Meljivosti (HGI – Hardgrove Grindability Index) se koristi jer obuhvata i uračunava sve ove karakteristike uglja koje utiču na njegovu meljivost. HGI pokazuje, na osnovu etalona, kako se jedan ugalj melje u poređenju sa drugim. Sama vrednost HGI nije linearno zavisna od lakoće mlevenja uglja, mada se može zapaziti sveopšti trend po kome veće vrednosti HGI odgovaraju uglju koji se lakše melje, obrnuto važi za suporne vrednosti, što zahteva povećanje energije koja se troši za rad

mlina, dok je kapacitet mlina smanjen. Neki autori (npr. Sengupta, 2002) za izračunavanje HGI koriste sadržaj vlage, pepela, isparljivih (volatilnih) materija i fiksnog ugljenika (C-fix). Međutim, vrednosti dobijene na ovaj način nisu pokazale dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima. Sa druge strane, formula za izračunavanje HGI koja uključuje sadržaj vlage, pepela, isparljivih materija i ukupnog sumpora dala je bolje rezultate (Chelgania et al., 2008). Rezultati su pokazali da više vrednosti sadržaja vlage i ukupnog sumpora daju veće HGI vrednosti, dok viši sadržaj isparljivih materija, rezultuje nižim HGI vrednostima. Pošto je HGI, ipak prvenstveno funkcija maceralnog sastava, tj. kombinacije macerala, meljivost će najviše zavisiti upravo od toga. Veći sadržaj liptinita, poput sporinita, kutinita, rezinita i alginita, pogotovo u kombinaciji sa dispergovanim inertinitima, daje niži HGI (Hower et al., 1996).

Kada su u pitanju ugljevi nižeg ranga, poput lignita i mekih mrkih ugljeva, njihova eksploatacija i sagorevanje su u disproportiji sa količinom energije koja se time može dobiti. Zato je gasifikacija efektivnija metoda za iskorišćenje rezervi uglja. Gasifikacija je visokotemperaturni proces (obično >800 °C) koji se izvodi pri povišenom pritisku u različitim medijumima za gasifikaciju (vazduh, kiseonik ili vodena para) (Smoliński et al., 2006, 2011). Tokom gasifikacije dolazi do raskidanja hemijskih veza u molekulima, što je praćeno oslobađanjem gasova. Gas dobijen gasifikacijom uglja naziva se singas (što je skraćenica od engleskih reči, synthesis gas - sintetički gas), a čine ga vodena para, ugljen-monoksid i vodonik. Hemijski sastav singasa zavisi od kvaliteta lignita, gasifikacionih agenasa, uslova samog procesa gasifikacije (vreme zagrevanja, temperatura, pritisak) i konfiguracije sistema (Bielowicz, 2013). Kako su mnoge studije pokazale, reaktivnost uglja je najbitniji parametar za proces gasifikacije jer određuje brzinu reakcije između uglja i gasifikacionog agensa, a samim tim i efikasnost čitavog procesa (Bielowicz, 2010). Ne postoji univerzalna metoda po kojoj se može odrediti ovaj parametar za sve ugljeve, pošto brojne osobine uglja utiču na njegovu reaktivnost, ali se većina istraživača slaže da su petrografski sastav i veličina čestica glavni faktori. Različiti macerali imaju

različitu reaktivnost. Macerali grupe huminita/vitrinita su najreaktivniji, macerali inertinitske grupe su najmanje reaktivni, a liptinitske negde između (Wall et al., 2002). Gelificirane i homogene komponente su sklone stvaranju pukotina, a zajedno sa inertinitskim maceralima predstavljaju nepoželjne sastojke uglja za proces gasifikacije. Sa druge strane, komponente sa dobro očuvanim biljnim tkivom pozitivno utiču na ovaj proces. Isto važi i za komponente koje se karakterišu sunderastom, poroznom osnovnom masom, koja sadrži deo potpuno raspadnutog tkiva (podgrupa telohuminita).

Kod lignita humusnog porekla, najveći uticaj na gasifikaciju imaju macerali iz grupe huminita. U poređenju sa drugim maceralnim grupama, huminiti sadrže dosta kiseonika i manju količinu ugljenika (Stach et al., 1975, 1982).

Tekstinit ima uticaja na tehnološke osobine uglja samo kada je prisutan u velikoj količini. Zbog visokog sadržaja celuloze i/ili ostataka smola, tekstinit tokom karbonizacije daje 15 - 20 % katrana i prirodnog gasa. Zbog količine vlaknastih ostataka, meljivost tekstinita je jako loša, pa čak dovodi i do začepijivanja sistema za gasifikaciju. Dodatno, sagorevanje i gasifikacija tako velikih zrna je nepotpuna. Pogodnost tekstinita za proces gasifikacije ogleda se u tome što je to porozan maceral, koji pozitivno utiče na reaktivnost uglja (Sýkorová et al., 2005).

Tehnološke karakteristike ulminita zavise od stepena gelifikacije, što je ona viša, viša je i tvrdoća macerala. Sušenjem dolazi do nastanka pukotina. Istovremeno, ulminit ima bolju meljivost od tekstinita i bogatiji je sitnijim česticama, dok je njegova poroznost manja, što otežava gasifikaciju. Tokom karbonizacije, ulminit daje niži prinos katrana i gasa, i više čađi nego tekstinit (Collot, 2006). Atrinit, zajedno sa densinitom čini primarnu masu barskih ugljeva i karakterišu ga veoma dobre tehnološke osobine. Ugljevi bogati atrinitom su savršeni za sve industrijske procese. Takođe ima visok stepen meljivosti (Teichmüller, Thomson, 1958).

Tehnološke osobine densinita zavise od homogenosti i stepena gelifikacije. Podležu čestim transformacijama u atrinit. Sa porastom gelifikacije, tehnološke osobine densinita se pogoršavaju. On ima dobar stepen meljivosti.

Gelinit i korpohuminit generalno imaju nepovoljne karakteristike za mehaničke i termohemijske procese. Osobine gelinita su glatka površina, krtost, sklonost ka isušivanju i stvaranju spoljašnjih i unutrašnjih pukotina, što je uzrokovano njegovom slabom strukturom (Kwiecińska, Wagner, 2001).

Liptiniti utiču na energetske osobine lignita. Toplota sagorevanja je proporcionalna sadržaju liptinita (Wagner, 1996).

Neki od macerala inertinitske grupe, poput semifuzinita i mikrinita su reaktivni i podložni fizičkim i hemijskim promenama tokom različitih tehnoloških procesa. Nizak sadržaj macerala ove grupe (<15 %) ne utiče značajnije na energetske osobine lignita. Visok sadržaj ugljenika (u proseku >80 %) proporcionalno povećava toplotu sagorevanja i smanjuje sadržaj lako isparljivih materija. Zbog izuzetne krtosti, sklone su da se pretvore u prašinu, što slabi mehaničke osobine, otežava mlevenje, briketiranje i sušenje lignita. Nizak sadržaj vodonika je takođe razlog zašto su macerali inertinitske grupe nepovoljni za proces gasifikacije (Bielowicz, 2012a,b).

Gelifikacija je važan indikator kvaliteta uglja jer je u bliskoj vezi sa parametrima poput vlage i toplote sagorevanja. Sa druge strane, zbog izuzetne krtosti gelificiranih macerala, oni su nepoželjna komponenta. Postoji više metoda za određivanje gelifikacije uglja. Najjednostavnija se zasniva na sadržaju gelificiranih macerala i izračunava se prema formuli koju je predložio Penschel (1989).

$$\Sigma G^{mmf5} = \Sigma (\text{gelinit} + \text{korpohuminit}) + 2/3 (\text{ulminit} + \text{densinit}) [\text{zap. \%}]$$

Vrednost  $\Sigma G^{mmf} > 20 \%$  pokazuje da ugalj nije isplativ za briketiranje (Szwed-Lorenz, 2001).

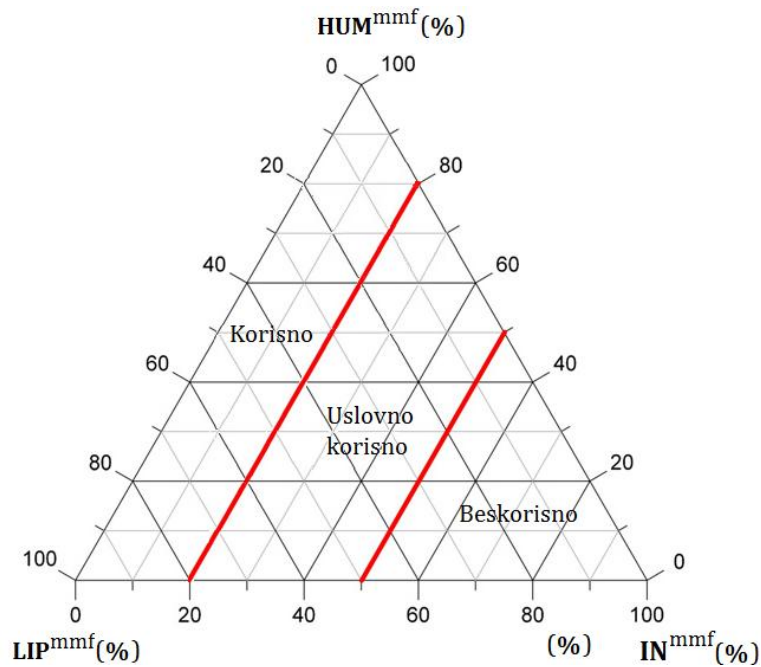
Ligniti sadrže mineralne materije (MM) u obliku neorganskih jedinjenja i soli huminskih i masnih kiselina. Te kiseline mogu sadržati mnoge retke elemente uključujući teške i radioaktivne metale. Sastav i sadržaj mineralnih materija uglja ima značajan uticaj na proces gasifikacije jer se neki minerali ponašaju kao katalizatori u određenim reakcijama dok se drugi ponašaju kao njihovi inhibitori. Visok sadržaj mineralnih materija smanjuje efikasnost gasifikacije (van Dyk et al., 2001). Dozvoljeni

---

<sup>5</sup> mmf – sračunato bez mineralnih materija, *eng.* - mineral matter free basis.

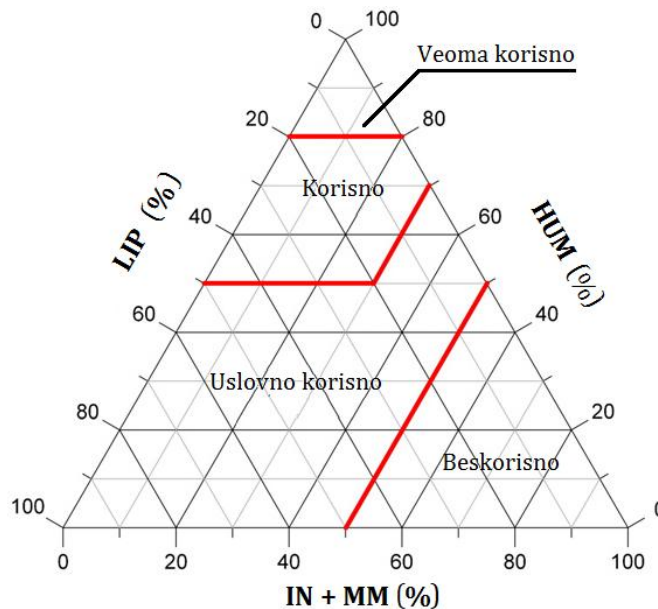
sadržaj MM u uglju zavisi od tehnologije koja se primenjuje za gasifikaciju. Sadržaj pepela, tačka topljenja pepela i tačka sagorevaja oksida su veoma bitni parametri prilikom ispitivanja podobnosti uglja za gasifikaciju. Po nekim autorima (Sekine et al., 2006), prisustvo Ca, K i Na povećava brzinu reakcije, dok je Si i Al smanjuju, a ponekad čak i potpuno onemogućavaju. Indeks alkaliniteta/aciditeta se može korelisati sa reaktivnošću uglja tokom gasifikacionih procesa. Kao rezultat toga, nađena je jasna veza između sadržaja Ca i reaktivnosti uglja, dok za Mg, K, Na i Fe to nije bio slučaj. Takođe, zapaženo je da oksidi, uglavnom SiO<sub>2</sub>, CaO i oksidi Fe mogu korozivno uticati na materijal koji se koristi za refrakciju u reaktorima (Collot, 2006).

Za procenu primenljivosti lignita za proces gasifikacije može se koristiti dijagram koji je predložila Bielowicz (2012b) (slika 9). Lignit sa <20 % inertinitskih macerala (računato bez prisustva MM) se smatra korisnim. Kada je taj sadržaj između 20 i 50 %, upotreba lignita u gasifikacionim procesima je diskutabilna. Sagorevanje lignita u fluidizovanom sloju (*eng.*, FBG – Fluidized Bed Gasification) pokazuje da su sadržaj pepela i reaktivnih petrografskih komponenti najbitniji kriterijumi za procenu uspešnosti upotrebe lignita u gasifikaciji. Optimalan maksimalni sadržaj pepela, izračunat na suvo je 20 %, što u slučaju lignita daje približno 10 -15 % MM u petrografskoj analizi (Ward, 2002; Suárez-Ruiz, Ward, 2008). Na osnovu inicijalnog dijagrama (slika 9) i eksperimentalnih rezultata, predložen je detaljniji dijagram za procenu primenljivosti lignita za FBG (slika 10). Na osama su prikazani sadržaji macerala iz grupe huminita i liptinita, kao i suma inertinita i MM. Prema ovom dijagramu, ugalj koji sadrži najmanje 80 % huminita, sa sumom macerala inertinitske grupe i MM <20 %, kategoriše se kao veoma koristan za gasifikaciju. Lignit koji je u „korisnoj“ kategoriji treba da sadrži <30 % inertinita i MM, i <50 % liptinita; dok za „uslovno korisnu“ kategoriju, lignit može sadržati do 50 % inertinita i MM, i do 50 % liptinita. Ligniti koji sadrže >50 % inertinita i MM pripadaju nepovoljnoj ili „beskorisnoj“ kategoriji za FBG.



**Slika 9.** Triangularni dijagram za procenu primenljivosti lignita u procesu gasifikacije u zavisnosti od maceralnog sastava (Bielowicz, 2012b).

Legenda: HUM – huminiti; LIP – liptiniti; IN – inertiniti; mmf – *eng.*, mineral matter free basis - sračunato bez mineralnih materija.



**Slika 10.** Triangularni dijagram za procenu primenljivosti lignita u procesu gasifikacije u zavisnosti od maceralnog sastava i sadržaja MM (Bielowicz, 2013).

Legenda: HUM – huminiti; LIP – liptiniti; IN – inertiniti; MM – mineralne materije.

## 2.6. Rastvorna organska supstanca lignita

Kao što je opisano u poglavlju 2.3., organsku supstancu lignita čine kerogen i nasleđeni bitumen. Bitumen se sastoji od dve frakcije, maltenske i asfaltenske (tabela 6).

Asfalteni su najzastupljenija frakcija u bitumenima lignita, a njihov sadržaj se smanjuje sa povećanjem zrelosti uglja. To su polarna jedinjenja velike molekulske mase bogata heteroatomima. Kiseonik je najviše zastupljen u karboksilnim i fenolnim grupama, sumpor najčešće u tiofenskim prstenovima i azot u pirolskim i piridinskim prstenovima. Asfalteni su pratioci NSO-jedinjenja, nastali u toku rane dijageneze. U kasnoj dijagenezi mogu se inkorporirati u makromolekulsku strukturu kerogena ili ostatati u nasleđenom bitumenu. Tokom termičkih promena u katagenezi mogu se degradovati u komponente manje molekulske mase koje čine maltensku frakciju i gasovite proizvode. Glavni proizvod krakovanja asfaltena, kao i kerogena u fazi metageneze je gas. Odvajanje maltenske i asfaltenske frakcije izvodi se taloženjem asfaltena različitim nepolarnim rastvaračima poput *n*-pentana, *n*-heksana ili *n*-heptana, ceđenjem kroz filter papir tačno određene poroznosti ili centrifugiranjem. Odabir rastvarača utiče na vidljiva fizička svojstva istaloženih asfaltena, kao što su njihova boja i izgled.

Maltenska frakcija bitumena sastoji se iz tri frakcije, zasićene, aromatične i frakcije polarnih jedinjenja ili NSO-frakcije (tabela 6). Po taloženju asfaltena iz bitumena, maltenska frakcija se hromatografskim metodama razdvaja na osnovu polarnosti, počevši od najmanje polarne (zasićene frakcije) do najpolarnije (NSO-frakcije) primenom rastvarača ili smeša rastvarača, različite polarnosti. Daljom primenom hromatografskih instrumentalnih metoda, posebno se analizira svaka od tri maltenske frakcije. U dosadašnjim istraživanjima najviše su primenjivani molekularni biomarkeri iz zasićene i aromatične frakcije (Peters et al., 2005a).

**Tabela 6.** Raspodela organske supstance lignita

Nerastvorna organska supstanca lignita	Rastvorna organska supstanca lignita		
<b>KEROGEN</b>	<b>BITUMEN</b>	<b>ASFALTENI</b>	
		<b>MALTENI</b>	Zasićena frakcija
			Aromatična frakcija
			NSO-frakcija

### 2.6.1. Pregled najznačajnijih klasa organskih jedinjenja u bitumenu lignita

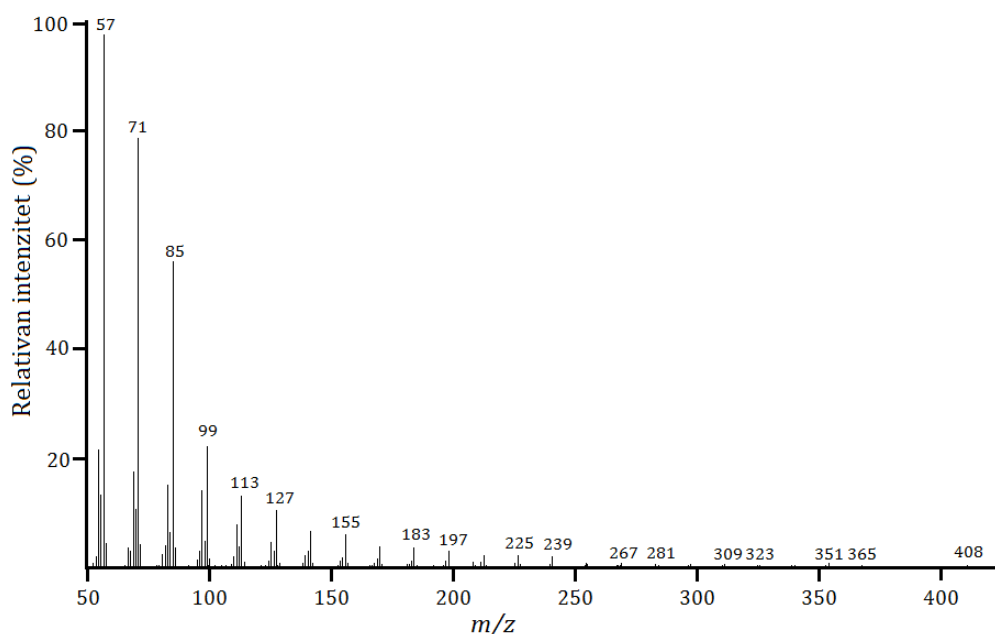
Odgonetanje povezanosti određenih molekula sa njihovim ishodnim molekulima koji su pripadali prekursorskoj organskoj supstanci je bezmalo forenzika jer dok su neki molekuli posredni ili neposredni dokaz učešća određene biljne vrste, algi, bakterija ili gljiva u tresetnom materijalu, drugi ukazuju na klimatske uslove i uslove taloženja sredine. Ova biomarkerska jedinjenja pripadaju različitim klasama organskih jedinjenja, o kojima će biti reči u daljem tekstu.

#### 2.6.1.1. *n*-Alkani i izoprenoidni alifatični alkani

*n*-Alkani su često relativno obilni u bitumenu lignita. Četrdesetih i pedesetih godina u istraživačkim krugovima smatralo se da u geosferi dolazi do proste akumulacije *n*-alkana iz biosfere. Kasnija istraživanja su pokazala da osim *n*-alkana biosfere, prekursori ovih bioloških markera mogu biti: voskovi, zasićene i nezasićene masne kiseline, viši alkoholi, aldehidi i ketoni, a da najveća količina *n*-alkana nastaje tokom katageneze degradacijom makromolekulskog kerogena (Vitorović, Jovančičević, 2005; Peters et al., 2005a).

*n*-Alkani se kvalitativno i kvantitativno određuju gasnohromatografskom (GH) i gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom (GH-MS) analizom (na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  71, 85 i 99; najčešće 71). Tipičan maseni spektar jednog *n*-alkana dat je na slici 11.





**Slika 11.** Maseni spektar alkana  $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$ .

(Napomena: spektar nativnog jedinjenja iz uzorka lignita Kovin).

U bitumenima su primenom ovih metoda identifikovani  $n$ -alkani do  $\text{C}_{40}$ , a razvoj instrumentalnih tehnika omogućio je identifikaciju  $n$ -alkana koji sadrže i do 120 C-atoma. Međutim, u organsko-geohemijskim ispitivanjima bitumena najčešće se upotrebljava opseg  $n$ -alkana  $\text{C}_{12}\text{-C}_{35}$ .  $n$ -Alkani sa manje od 12 C-atoma su relativno lako isparljivi i u značajnoj meri se gube prilikom udaljavanja rastvarača posle ekstrakcije i eluiranja sa kolone. Sa druge strane, analiza  $n$ -alkana sa više od 35 C-atoma, zahteva primenu posebne opreme, visokotemperaturnih gasnih hromatografa (Vitorović, Jovančičević, 2005).

Na osnovu gasnohromatografske analize  $n$ -alkana, moguće je odrediti specifične korelacione parametre.

Iz raspodele i obilnosti individualnih  $n$ -alkana izračunava se indeks dominacije  $n$ -alkanskih homologa, tzv. Carbon Preference Index (CPI). Ovaj parametar pokazuje kakav je odnos članova sa neparnim i parnim brojem C-atoma. Za izračunavanje CPI koriste se različiti opsezi  $n$ -alkana. Najčešće se primenjuje CPI koji se izračunava prema sledećoj formuli (Bray, Evans 1961):

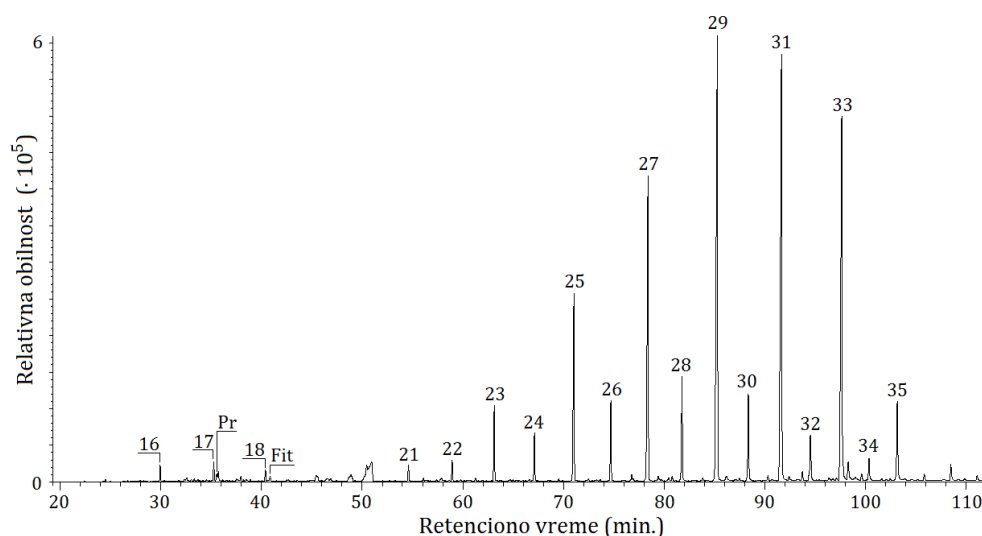
$$\text{CPI}_{23-33} = 1/2 \left[ \frac{\sum_{\text{neparni}} (n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33})}{\sum_{\text{parni}} (n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{32})} + \frac{\sum_{\text{neparni}} (n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33})}{\sum_{\text{parni}} (n\text{-C}_{24} - n\text{-C}_{34})} \right]$$

CPI se može računati za nekoliko različitih opsega  $n$ -alkana. To je i izvorni i maturacioni parametar. Pošto raspodelu  $n$ -alkana viših suvozemnih biljaka (koje su glavni prekursorski materijal pri nastajanju većine humusnih ugljeva) karakteriše izrazita dominacija  $n$ -alkana sa neparnim brojem C-atoma, na osnovu vrednosti CPI moguće je proceniti da li je u formiranju bitumena u uglju učestvovala samo suvozemna prekursorska biomasa. Kod viših suvozemnih biljaka CPI može imati vrednosti i oko 10. Na to utiču kako različiti tipovi biljaka (angiosperme, gimnosperme), tako i uslovi očuvanja prekursorske organske supstance i metabolizam mikroorganizama prisutnih u tresetištu (Papanicolaou et al., 2000). Kod marinskih organizama (pre svega kod marinskih algi koje se kao prekursorska biomasa javljaju kod sapropelnih ugljeva), raspodela neparnih i parnih homologa potpuno je izjednačena. Drugim rečima, CPI kod marinskih organizama je blizak 1 (Vitorović, Jovančićević, 2005).

Ipak, primena odnosa CPI ima svoja ograničenja. Ta ograničenja tiču se promena u  $n$ -alkanimskim raspodelama terestrične prekursorske biomase u toku dijageneze i posebno katageneze, kada dolazi do postepenog izjednačavanja koncentracija neparnih i parnih homologa, pa CPI vrednost teži jedinici.

Pored CPI, iz obilnosti  $n$ -alkana određuje se i  $n$ -alkanski maksimum koji takođe ukazuje na poreklo prekursorske organske supstance. Maksimumi na neparnim dugolančanim  $n$ -alkanima ( $n\text{-C}_{27,29,31}$ ) indikator su dominacije suvozemne biomase. Oni delom potiču iz ishodnog biljnog materijala, a tokom dijagenetskih transformacija njihova količina se povećava usled dekarboksilacije parnih dugolančanih karboksilnih kiselina, odnosno oksidacije i dekarboksilacije parnih normalnih alkohola, prisutnih u lišću i kutikularnim voskovima viših biljaka (Tissot, Welte, 1984).  $n$ -Alkanski maksimum na srednjelančanim  $n$ -alkanima ( $n\text{-C}_{21-25}$ ) u bitumenu uglja pokazatelj je dominacije akvatičnih organizama (makrofite) u prekursorskom organskom

materijalu (Bechtel et al., 2012). *n*-Alkani sa manje od 20 C-atoma, koji su uglavnom slabo zastupljeni u humusnim ugljevima (osim na visokom stepenu maturisanosti), a pogotovu u lignitama, potiču iz algi i mikroorganizama (Cranwell, 1984). Tipičan primer *n*-alkanske raspodele u lignitima dat je na slici 12.



**Slika 12.** Raspodela *n*-alkana (fragmentogram jona  $m/z$  71) u zasićenoj frakciji lignita iz basena Kostolac (Đoković et al., 2015).

Legenda: *n*-Alkani su obeleženi prema broju C-atoma; Pr – Pristan; Fit – Fitan.

$P_{aq}$  je *n*-alkanski parametar koji ukazuje na zastupljenost akvatičnih makrofita (kako onih koje rastu ispod površine vode, tako i plutajućih) u odnosu na zastupljenost suvozemnih biljaka, u jezerskoj sedimentnoj organskoj supstanci. Predstavljen je relativnim odnosom srednjelančanih (*n*-C<sub>23</sub>, *n*-C<sub>25</sub>) i dugolančanih *n*-alkana (*n*-C<sub>29</sub>, *n*-C<sub>31</sub>) (Ficken et al., 2000):  $P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$ .

Na osnovu studije autora koji su predložili ovaj parametar, vrednost  $P_{aq} < 0,1$  ukazuje na dominaciju suvozemnih biljaka, 0,1 – 0,4 odgovara dominaciji emergentnih<sup>6</sup> makrofita, dok je opseg  $P_{aq}$  0,4 – 1 tipičan za podvodne/plutajuće makrofite.  $P_{aq}$  se mora tumačiti sa oprezom jer u slučaju sedimentne organske

<sup>6</sup> Biljka ukorenjena u plitkoj vodi sa većinskim delom vegetacije iznad površine vode.

supstance, granične vrednosti predstavljaju zapravo kombinaciju uticaja taloženja različitih biljnih ostataka.

Određivanje izotopskog sadržaja ugljenika ( $\delta^{13}\text{C}$ ) pojedinačnih jedinjenja daje važne paleološke i ekofiziološke indikacije o poreklu organske supstance, pošto je dokazano da vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  variraju u značajnoj meri u zavisnosti od biljne vrste, iako one potiču sa istog staništa (Diefendorf et al., 2011; Eley et al., 2016).

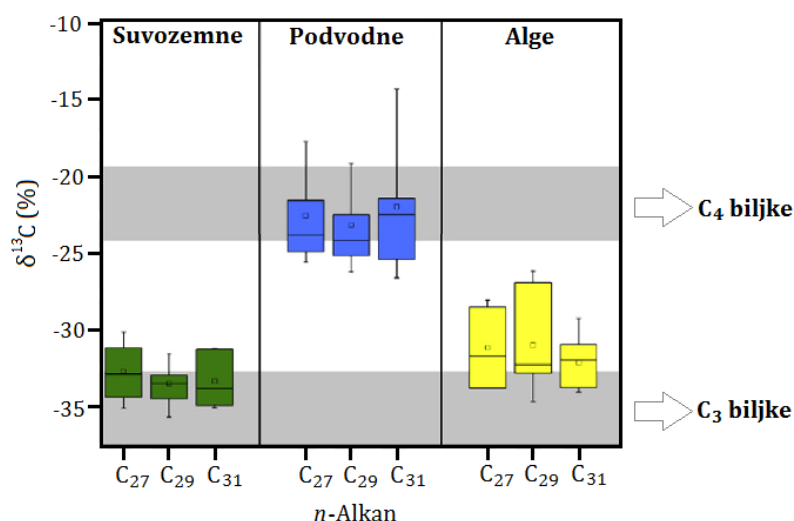
Za određivanje izotopskog sastava bilo kog molekula, potrebno je pre svega da dati molekul bude prisutan u uzorku u meri značajnoj za kvantifikaciju, inače je određivanje nemoguće. U slučaju *n*-alkana u zasićenoj frakciji lignita, najzastupljeniji su neparni dugolančani alkani (*n*-C<sub>25-33</sub>; slika 12) koji prvenstveno potiču od viših suvozemnih biljaka. Pošto su relativno otporni na degradaciju, dugolančani *n*-alkani su uglavnom dobro očuvani u sedimentima i njihov signal  $\delta^{13}\text{C}$  može biti „nasledan“ i ukazivati na putanju fiksiranja ugljenika od strane njihovih prekursorskih biljaka (Liu et al., 2015). Određivanje  $\delta^{13}\text{C}$  se izvodi na osnovu poređenja sa  $\delta^{13}\text{C}$  vrednošću standarda, što je najčešće fosilna školjka PDB (Pee Dee Belemnite) prema sledećoj formuli:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{uzorak}} = \left[ \frac{\left[ \begin{array}{c} [^{13}\text{C}] \\ [^{12}\text{C}] \end{array} \right]_{\text{uzorak}}}{\left[ \begin{array}{c} [^{13}\text{C}] \\ [^{12}\text{C}] \end{array} \right]_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

$\delta^{13}\text{C}$  vrednost se izražava se u promilima.

Način na koji biljke frakcionišu lakši od težeg izotopa ugljenika, što je uzrokovano sporijom difuzijom  $^{13}\text{C}$  u biljnim tkivima i time što enzimi prevashodno koriste  $^{12}\text{C}$ , vode ka različitim mehanizmima usvajanja  $^{13}\text{C}$  i različitim krajnim vrednostima  $\delta^{13}\text{C}$ . U slučaju suvozemnih biljaka zavisice od udela težeg izotopa u  $\text{CO}_2$  koji biljke usvajaju tokom procesa fotosinteze, dok se kod površinskih, emergentnih i podvodnih makrofita situacija dodatno usložnjava jer one ugljenik usvajaju i preko  $\text{HCO}_3^-$  jona iz vodenog rastvora.

Tako su opsezi  $\delta^{13}\text{C}$  neparnih  $n$ -alkana  $\text{C}_{27}$ - $\text{C}_{31}$  za biljke koje vrše fotosintezu po  $\text{C}_3$  mehanizmu od  $-20$  do  $-34$  ‰. Skrivenosemenice (angiosperme) imaju vrednosti ovog parametra veće od  $-30$  ‰, dok za golosemenice (gimnosperme) iznose oko  $-25$  ‰ (Chikaraishi, Naraoka, 2003; Castañeda et al., 2009). Podvodne biljke (makrofite) u plitkim vodenim sredinama imaju vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  neparnih  $n$ -alkana  $\text{C}_{27}$ - $\text{C}_{31}$  bliske suvozemnim biljkama koje fotosintezu vrše po  $\text{C}_4$  mehanizmu ( $-10$  –  $-17$  ‰), dok su za zelene alge ( $> -28$  ‰) bliske vrednostima  $\text{C}_3$  suvozemnih biljaka (slika 13).



**Slika 13.** Opsezi  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti  $\text{C}_{27}$ - $\text{C}_{31}$  neparnih  $n$ -alkana kod biljaka (Liu et al., 2015).

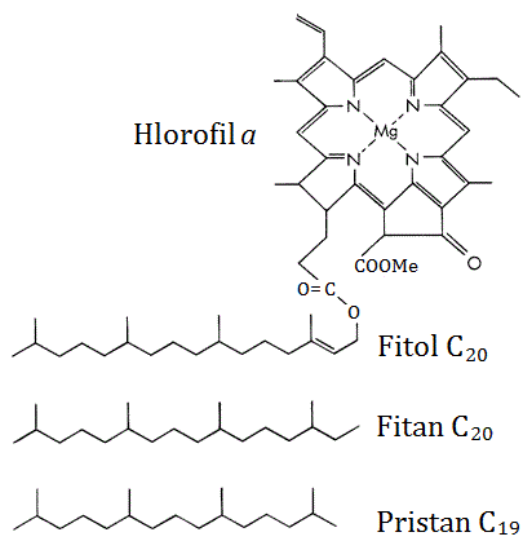
Primećeno je da kod  $n$ -alkana  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti postaju osiromašenije težim ugljenikovim izotopom, tj. pomeraju se ka nižim vrednostima sa povećanjem broja C-atoma u molekulu.

U bitumenima recentnih i starih sedimenata identifikovani su izoprenoidi koji se na osnovu vrste izoprenskog vezivanja mogu podeliti na tri tipa. Najveći broj izoprenoida identifikovanih u geolipidima karakteriše se „glava-rep“ izoprenskim vezivanjem. Ovi izoprenoidni alkani nazivaju se regularnim. Manji broj identifikovanih izoprenoidnih ugljovodonika u bitumenima recentnih i starih sedimenata ima jednu

„rep-rep“ ili „glava-glava“ vezu u seriji „glava-rep“ vezivanja. Ovi izoprenoidi nazivaju se neregularnim (Stefanova, 2000).

$C_{16}$ - $C_{20}$  regularni izoprenoidi nastaju od hlorofila *a*. Za neregularne izoprenoide sa tipom veze „rep-rep“ smatra se da imaju algalno, a za neregularne izoprenoide sa jednim „glava-glava“ vezivanjem, bakterijsko poreklo (Vitorović, Jovančićević, 2005).

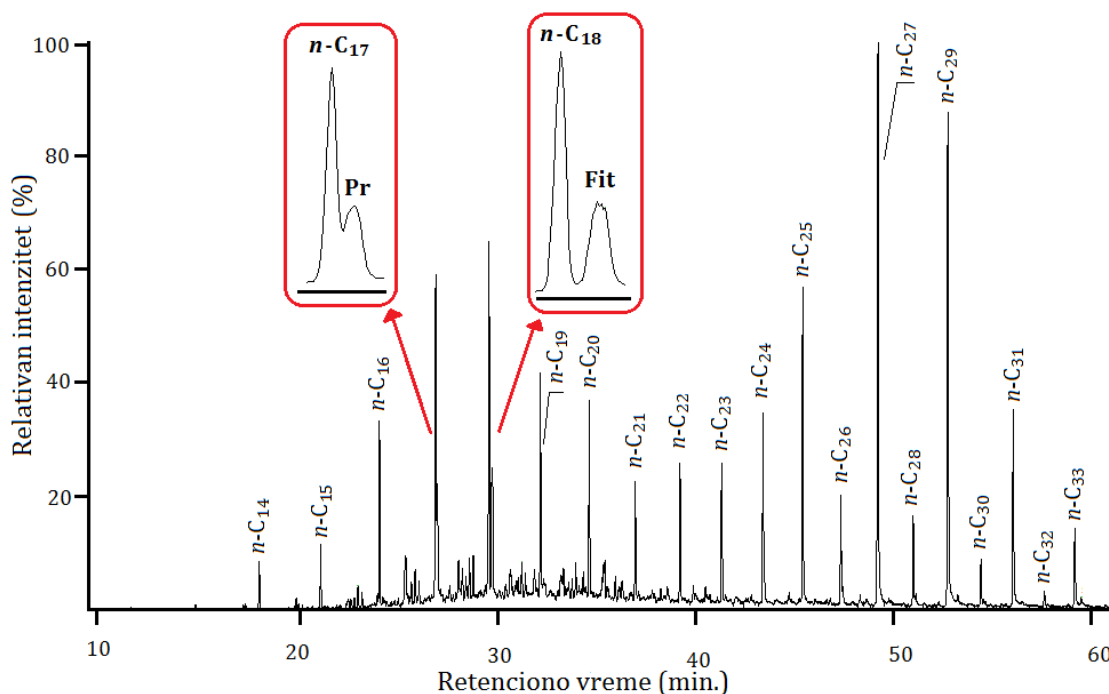
Za organsko-geohemijska ispitivanja od najvećeg značaja su  $C_{19}$  i  $C_{20}$  regularni izoprenoidi pristan (Pr) i fitan (Fit). Osim krakovanjem kerogena tokom katageneze, oni postaju dijagenetskim transformacijama fitola, izoprenoidnog alkohola hlorofila *a* sa 20 C-atoma (slika 14).



**Slika 14.** Hlorofil *a*, fitan i pristan.

U oksidacionoj sredini od fitola postaje fitenska kiselina. Njenom dekarboksilacijom postaje pristen, od kojeg se na kraju, hidrogenizacijom, stvara pristan. U redukcionoj sredini od fitola postaje dihidro-fitol, koji se dehidratacijom i hidrogenizacijom pretvara u fitan. Pri krakovanju fitana mogu postati neki niži izoprenoidi (Grice et al., 1998; Vitorović, Jovančićević, 2005).

Izoprenoidni ugljovodonici se kvalitativno i kvantitativno određuju GH ili GH-MS analizom (fragmentogram jona  $m/z$  183) frakcije zasićenih ugljovodonika; pri čemu se pristan i fitan javljaju uz alkane sa 17 i 18 C-atoma u obliku dubleta (slika 15).



**Slika 15.** Gasni hromatogram *n*-alkana zasićene frakcije uglja iz Fushun basena (Kina) sa vidljivim dubletima *n*-C<sub>17</sub> i pristan (Pr); *n*-C<sub>18</sub> i fitan (Fit) (Strobl et al., 2014).

Na osnovu dosadašnjih organsko-geohemijskih analiza velikog broja uzoraka bitumena različite starosti i različitog stepena termičke maturisanosti, dokazano je da vrednost odnosa Pr/Fit zavisi od sredine taloženja, od vrste prekursorske biomase i od stepena termičke maturisanosti (Grice et al., 1998).

Ukoliko je prekursorska biomasa staložena u oksidacionoj/aerobnoj (>1 ml O<sub>2</sub>/L vode) sredini, pristan je obilniji od fitana (Pr/Fit>1). Ako je pak prekursorska biomasa staložena u redukcionalj/anaerobnoj sredini (<0,1 ml O<sub>2</sub>/L vode), vrednost Pr/Fit je manja od 1. Kada je vrednost ovog odnosa 1-3, smatra se da je količina rastvorenog kiseonika po 1 L vode iznosila 0,1-1 ml (Didyk et al., 1978). Isto tako, dokazano je da se bitumeni čija je prekursorska biomasa staložena u sredinama povećanog saliniteta (marinska sredina) karakterišu većom obilnošću fitana od pristana. U toku maturacionih procesa odnos Pr/Fit se menja, i to najpre raste, a zatim sa visokim stepenom maturisanosti opada zbog termičke degradacije pristana, pri čemu sadržaj fitana uglavnom ostaje nepromenjen (Dzou et al., 1995; Radke et al.,

1980; Vuković et al., 2016). Na odnos Pr/Fit utiču i razlike u prekursorima acikličnih izoprenoida (biljno, bakterijsko poreklo, ...) (Tissot, Welte, 1984).

U slučaju prekursora izoprenoidnih alkana u lignitu, nizak stepen maturisanosti uobičajno se smatra ograničavajućim faktorom za postanak pristana iz tokoferola (vitamin E) ili hromana (Peters et al., 2005a). Sa druge strane ne sme se odbaciti mogućnost nastanka fitana iz fitanil-etara lipida koje produkuju određene bakterije (Archeobacteria) (Bechtel et al., 2007). Međutim, imajući u vidu poreklo lignita, oba izoprenoida u bitumenu lignita uglavnom potiču od fitola hlorofila *a* viših suvozemnih biljaka.

Određivanje izotopskog sadržaja  $\delta^{13}\text{C}$  pristana i fitana nije uvek moguće zbog njihove male obilnosti u odnosu na ostala jedinjenja u zasićenoj frakciji bitumena lignita.  $\delta^{13}\text{C}$  pristana i fitana je mereno u 34 uzoraka ugljeva sa različitih lokaliteta (24 iz Rhur basena u Nemačkoj), starosti od donjeg karbona do gornjeg perma, koji su na višem stepenu maturisanosti i samim time sadrže veće količine izoprenoida. Vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  ovih biomarkera (norpristan, pristan i fitan) kretale su se u opsegu od -25 ‰ do -34 ‰ (Schwarzbauer et al., 2013). Pri tome,  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pristana su bile više (bogatije težim izotopom) od  $\delta^{13}\text{C}$  fitana. Razlog ovome može biti derivatizacija izvesne količine fitana iz lipida metanogenih ili halofilnih bakterija, koje se karakterišu izrazito negativnim  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima (Freeman et al., 1990). Halofilne bakterije su hemoheterotrofi, što znači da kao izvor ugljenika koriste jednostavna organska jedinjenja poput aminokiselina i ugljenih hidrata. Stoga je izotopski sastav lipida koje biosintetiše heterotrofni organizam u funkciji izotopskog sastava ugljenika koji mu je izvor hrane. Pošto su lipidi siromašniji u  $^{13}\text{C}$  u poređenju sa drugim proizvodima biosinteze (proteini, ugljeni hidrati), onda će lipidi koje sintetišu halofili biti siromašniji težim ugljenikovim izotopom u odnosu na biomasu primarnih fotosintetskih organizama. U uzorcima evaporita miocenske starosti bogatih dolomitom (Sdom formacija; basen Mrtvog mora, Izrael) vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  pristana i fitana iznosile su oko -28 ‰ (Grice et al., 1998), što je objašnjeno mešovitim poreklom ova dva izoprenoida od algi/cijanobakterija. Sa druge strane, isti autori su



mereći  $\delta^{13}\text{C}$  pristana i fitana na uzorcima anhidrida i halita sa istog lokaliteta (procenjena starost uzoraka je gornji miocen ili pliocen) dobili vrednosti  $-19\text{‰}$ , odnosno  $-24\text{‰}$ . Ove razlike jasno ukazuju da je  $\delta^{13}\text{C}$  individualnih izoprenoida veoma osetljiv pokazatelj razlika u prekursorskom materijalu i izotopskoj frakcionalizaciji tokom dijageneze.

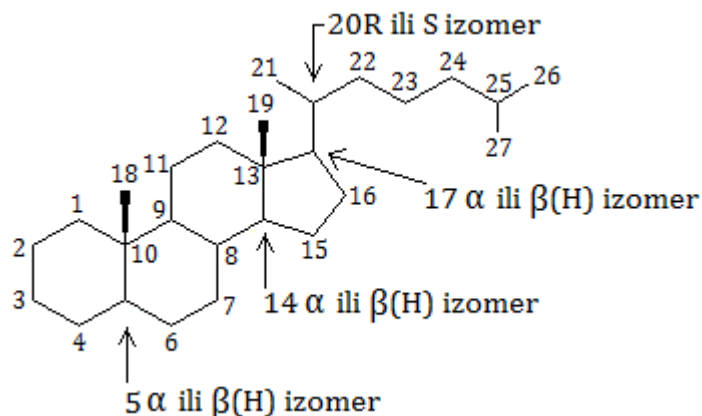
U uzorcima nafte iz bušotine 2/2-5 u Severnom moru izmerene su vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  visoko- i niskomolekularnih izoprenoida. Najveći deo izoprenoida čine niskomolekularni aciklični izoprenoidi sa manje od 20 C-atoma, dok su predstavnici visokomolekularnih jedinjenja,  $\text{C}_{36}$  do  $\text{C}_{40}$  neregularni aciklični izoprenoidi (čine ih različite kombinacije  $\text{C}_{15}$ - $\text{C}_{20}$  regularnih izoprenoida povezanih „rep-rep“ vezom). Dobijene vrednosti za  $\delta^{13}\text{C}$  obe izoprenoidne frakcije iznosile su oko  $-19\text{‰}$ , što je veoma obogaćeno sa  $^{13}\text{C}$  u odnosu na  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti *n*-alkana iz istih uzoraka koje su bile oko  $-31\text{‰}$ . Autori su prepostavili da su izoprenoidi velike molekulske mase biosintetisani od strane prekursorskih organizama, dok su izoprenoidi male molekulske mase generisani iz njih nakon termalnog krakovanja, pošto je mala verovatnoća da su i jedne i druge sintetisali isti prekursorski organizmi, kao što bi se moglo zaključiti po njihovim istovetnim  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima (Pancost et al., 2001).

#### 2.6.1.2. Steroidi

Biološki prekursori sterana su steroli, stanoli, stenoni i stanoni živog sveta. Najrasprostranjeniji u životinjskom svetu je  $\text{C}_{27}$ -holesterol, dok je ergosterol ( $\text{C}_{28}$ ) tipičan za kvasce i gljive. Velike količine fukosterola ( $\text{C}_{29}$ ) otkrivene su u organizmima dijatomejskih i drugih algi.  $\text{C}_{29}$ -steroli, kampasterol, sitosterol i stigmasterol, identifikovani su u višim biljkama. Značajne količine  $\text{C}_{30}$ -sterola identifikovane su u fotosintetičkim algama. Iako je prisustvo sterola karakteristično za eukariote utvrđeno je da i neke prokariotske vrste takođe sadrže sterole (Volkman, 1986; Peters et al., 2005a).

U bitumenima, najzastupljeniji su  $\text{C}_{27}$ - $\text{C}_{29}$  sterani, zbog čega se oni najčešće primenjuju u organsko-geohemijskim istraživanjima. Takođe, u bitumenima starih sedimenata identifikovani su diasterani opsega  $\text{C}_{27}$ - $\text{C}_{29}$ . Pored njih, u geološkim

supstratima nađeni su  $C_{21}$ - i  $C_{22}$ -sterani, označeni kao pregnan i homopregnan, kao i cela serija  $C_{23}$ - $C_{26}$  sterana i  $C_{30}$  sterani koji su tipični za marine alge (Peters et al., 2005a; Wang et al., 2006). Pretpostavlja se da su biološki prekursori ovih sterana hormoni, pregnanol i pregnanon, kao i da tokom dijagenetsko-katagenetske sekvence oni mogu postati i degradacijom viših sterana (Tissot i Welte, 1984). Strukturni skelet  $C_{27}$  sterana sa numeracijom C-atoma i stereoizomerijom vodonikovih atoma prikazan je na slici 16.



**Slika 16.** Struktura  $C_{27}$  sterana.

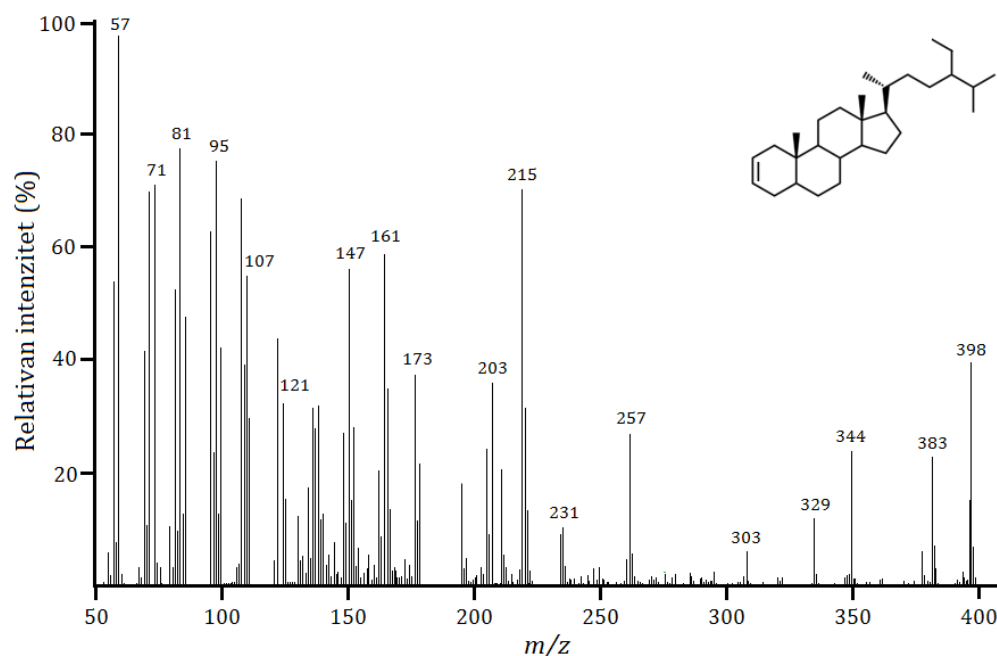
Sterani i diasterani se kvalitativno i kvantitativno određuju GH-MS analizom (fragmentogram jona  $m/z$  217) frakcije zasićenih ugljovodonika. Za diasterane je tipičan i jon 257 (Philp, 1985). Nezasićeni analozi, stereni identifikuju se na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  215 (slika 17).

Za biolipidne steroidne izomere karakteristično je da su svi prstenovi u trans-položaju, tako da su vodonikovi atomi na  $C_5$ ,  $C_{14}$  i  $C_{17}$  u  $\alpha$ -položaju, metil-grupe vezane na  $C_{10}$  i  $C_{13}$  u  $\beta$ -položaju, dok hiralni  $C_{20}$  ima R konfiguraciju (slika 16).

Defunkcionalizacijom hidroksilne ili karbonilne grupe sa C-3 na malim dubinama i niskim temperaturama i pritiscima u ranoj dijagenezi postaju stera-dieni. U toku kasne dijageneze, hidrogenizacijom, od njih postaju sterani i  $5\alpha$ (H) i  $5\beta$ (H) izomeri sterana, dok biološka  $\alpha$ -konfiguracija na 14 i 17 C-atomu, odnosno R konfiguracija na C-20 ostaju nepromenjene. Izomer  $5\beta$ (H) je nestabilan i brzo se

pretvara u  $5\alpha(H)$  oblik, tako da je  $5\beta(H)$  izomer sterana identifikovan samo u bitumenima recentnih sedimenata u fazi dijageneze (slika 18).

U kasnoj dijagenezi sterani (proizvodi nepotpune hidrogenizacije stera-diena) mogu izomerizovati u diasterene. Ova izomerizacija podrazumeva premeštanje metil-grupa sa  $C_{10}$  i  $C_{13}$  na  $C_5$  i  $C_{14}$  (Petrov et al., 1985; slika 18).



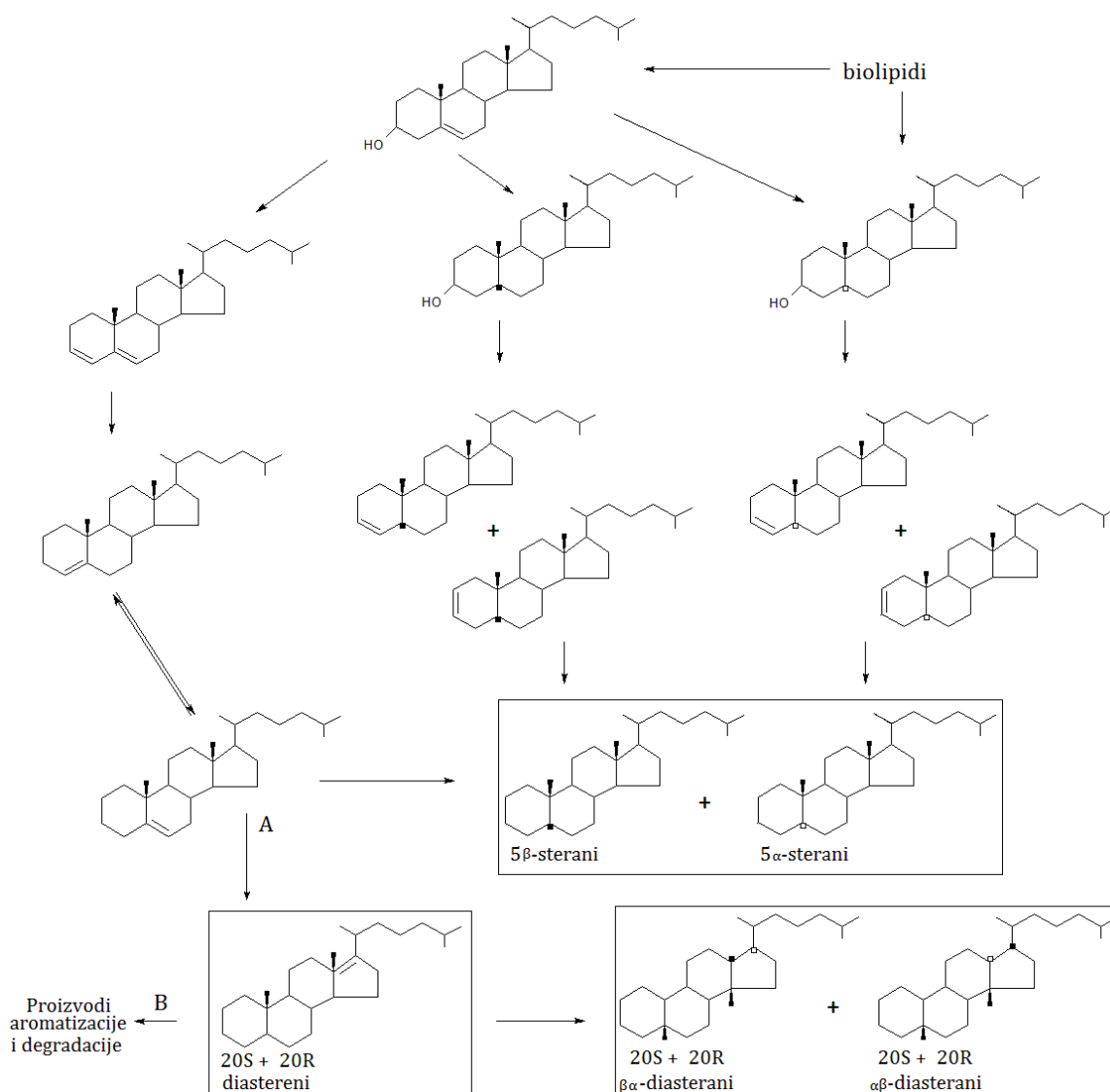
**Slika 17.** Maseni spektar i struktura  $C_{29}$   $\Delta^2$ -sterena.

(Napomena: spektar nativnog jedinjenja iz uzorka lignita Kovin).

Budući da su  $C_{29}$  sterani proizvodi defunkcionalizacije i hidrogenizacije  $C_{29}$  sterola, dominacija ovih steranskih homologa tipična je za organsku supstancu humusnih ugljeva (Clayton, 1993). Bitumeni nezrelih sedimenata i lignita se zbog nepotpune hidrogenizacije češće karakterišu većom obilnošću tj. dominacijom  $C_{29}$   $\Delta^2$ ,  $\Delta^4$  i  $\Delta^5$ -sterena u poređenju sa steranima.

Tokom maturacije dolazi do postepene izomerizacije na C-20 sterana iz R u S. Ona započinje još tokom kasne dijageneze i nastavlja se kroz katagenezu, pri čemu se ravnoteža u ovom procesu uspostavlja na piku generisanja tečnih ugljovodonika, što u basenima sa normalnom brzinom zagrevanja odgovara refleksiji vitrinita,  $R_r \sim 0,80$ - $0,85$  %. Posledično, kao maturacioni parametar koristi se odnos  $\alpha\alpha\alpha S$  i  $\alpha\alpha\alpha R$  sterana.

Uporedo sa izomerizacijom  $R \rightarrow S$ , u fazi katageneze započinje i izomerizacija na C-14 i C17, pri čemu se  $\alpha\alpha$ -sterani transformišu u termodinamički stabilnije  $\beta\beta$ -sterane. Ravnoteža u ovom procesu se u basenima sa normalnom brzinom zagrevanja uspostavlja pri  $R_r \sim 0,95$  %. Stoga je odnos  $\alpha\beta\beta R$  i  $\alpha\alpha\alpha R$  relativno pouzdan indikator maturacije od rane katageneze do kasne faze generisanja nafte.



**Slika 18.** Šema transformacionih puteva steroida do sterana i diasterana (van Kaam-Peters et al., 1998).

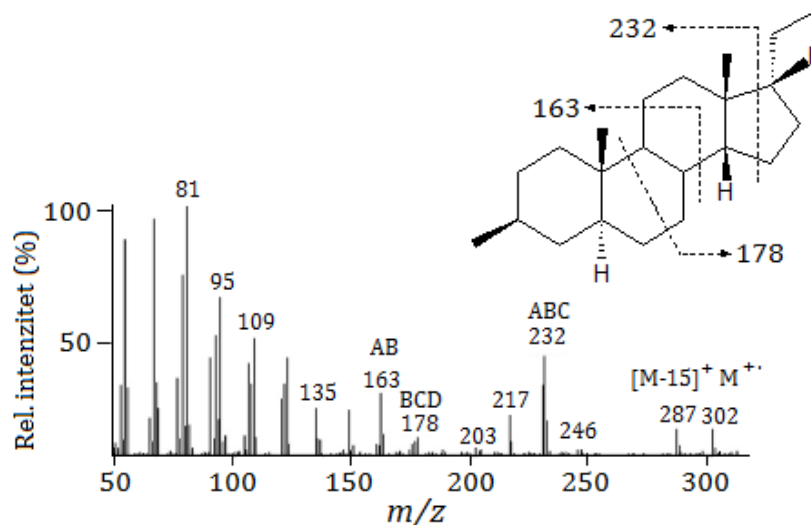
Huang i Meinschein (1979) su našli da su  $C_{29}$  steroli najzastupljeniji u višim biljkama, dok su u marinskim organizmima najzastupljeniji  $C_{27}$  steroli. Kasnije je utvrđeno (Volkman, 1986) da različite alge mogu sintetisati sterole u celom opsegu  $C_{27}$ - $C_{29}$ , dok su dinoflagelate jedini prekursori  $C_{30}$  sterola koji sadrže metil-grupu na C-4 (Volkman et al., 1984).

Lopes et al. (1999) su identifikovali  $3\beta$ -alkilsterane u ugljovodoničnoj frakciji nafti i sedimenata iz hiperslanih, evaporitnih i jezerskih sredina. Takođe, netipični  $3\beta$ -alkilsterani su identifikovani i kao proizvodi desulfurizacije polarne frakcije nafti i bitumena sedimenata bogatih sumporom (Schouten et al., 1998). Malo je studija koje su potvrdile prisustvo kratkolančanih sterana sa metil grupom na A prstenu u geološkim uzorcima (ten Haven et al., 1985).  $3\beta$ -alkilsterani sa metil- do pentil-grupom u položaju C-3, i  $\alpha\alpha\alpha$  ili  $\alpha\beta\beta$  stereohemijom, kao i  $C_{22}$  i  $C_{23}$  sterani sa metil grupom na C-3 i skeletom pregnana ( $\alpha\alpha\alpha$ ) i diginana ( $\alpha\beta\beta$ ) su identifikovani u krednim uzorcima nafte u Sergipe-Alagoas Basenu, Brazil (Araújo, Azevedo, 2016). Prirodni prekursori ovih jedinjenja su za sada nepoznati. Autori pretpostavljaju da je pojava  $3\beta$ -alkilsterana u bliskoj vezi sa depozicionom sredinom bogatom alganom biomasom, pogotovo marinskim algama, zbog visokog sadržaja  $C_{27}$  sterana u odgovarajućim uzorcima nafte.

Za seriju  $3\beta$ -alkilsterana, identifikacija je izvršena na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  217( $\alpha\alpha\alpha$ ) i  $m/z$  218 ( $\alpha\beta\beta$ ); za seriju 3-metilsterana, iz jona  $m/z$  231 ( $14\alpha(H)$  ili  $14\beta(H)$  konfiguracija) i  $m/z$  163 ( $5\alpha(H)$  konfiguracija) (Araújo, Azevedo, 2016). Maseni spektar  $C_{22}$   $3\beta$ -metildiginana dat je na slici 19.

Šema aromatizacije strana prikazana je na slici 20. Tačan redosled aromatizacije nije još uvek u potpunosti rasvetljen, mada se smatra da minerali tipa glina igraju važnu ulogu katalizatora u ovim transformacijama (van Kaam-Peters et al., 1998). Aromatizacija steroidnog skeleta može početi bilo od prstena A kod nezrelih sedimenata, bilo od prstena C u zavisnosti od uslova sredine. Dalja aromatizacija monoaromatičnih steroida odvija se sa povećanjem maturanosti i može ići u smeru

A → C ili u smeru C → A prstena, što je praćeno premeštanjem ili gubitkom metil-grupe sa C-19 (Ludwig et al., 1981).

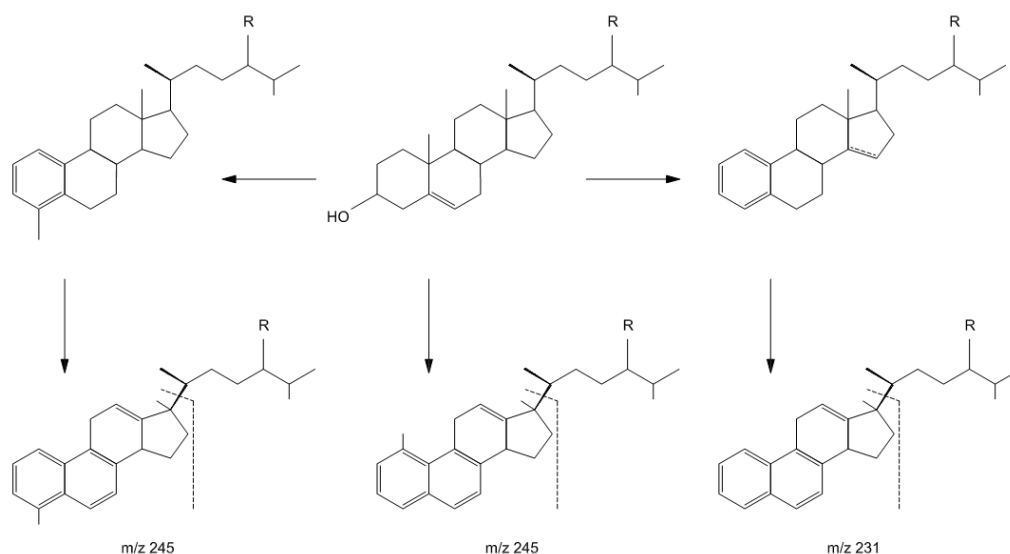


**Slika 19.** Maseni spektar i struktura  $C_{22}$  3 $\beta$ -metildiginana (5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)20 $\beta$ (H)) (Araújo, Azevedo, 2016).

Raspedela i obilnost monoaromatičnih steroida sa aromatičnim prstenom C i triaromatičnih steroida se koristi kao maturacioni i izvorni parametar kod nafte (Rubinstein et al., 1977; Wardroper et al., 1984). Prisustvo monoaromatičnih steroida u nezrelim sedimentima ukazuje na blago oksidne dijagenetske uslove koji dovode do njihovog stvaranja. Sa druge strane, triaromatični steroidi nisu otkriveni u značajnim količinama u nezrelim sedimentima, što potvrđuje da nastaju u kasnoj dijagenezi i posebno tokom katageneze. Smatra se da triaromatični steroidi nastaju gubitkom metil-grupe i aromatizacijom monoaromatičnih steroida kao što je prikazano na slici 20 (Mackenzie et al., 1982).

Mackenzie et al. (1981, 1983) je predložio odnos tri-/monoaromatični steroidi kao maturacioni parametar prilikom izučavanja termičke istorije sedimentarnog basena. Takođe se koristi stepen epimerizacije na C-20 atomu (20S/20R); vrednosti ovog parametra se kreću od 0 kod nezrelih uzoraka, do 1,1 u zrelih uzorcima. Riolo et al. (1986) su izučavajući više od 50 uzoraka nafte i sedimenta sa različitih lokaliteta i

starosti primetili da je stepen epimerizacije kod monoaromatičnih steroida skoro uvek blizak jedinici, nezavisno od vrste izomera, čak i u nezrelim uzorcima. To znači da se ravnoteža na C-20 izuzetno lako uspostavlja ili da je epimerizacija na ovom centru nasledna u samom mehanizmu aromatizacije (između C-17 i C-20), što u slučaju monoaromatičnih steroida čini ovaj parametar nepouzdanim. Odnos A/B *cis*- i *trans*- izomera se koristi kao parametar maturanosti, zbog izomerizacije na C-5 koja rezultuje smanjenjem sadržaja *trans*- izomera sa povećanjem maturanosti (Riolo et al., 1986).

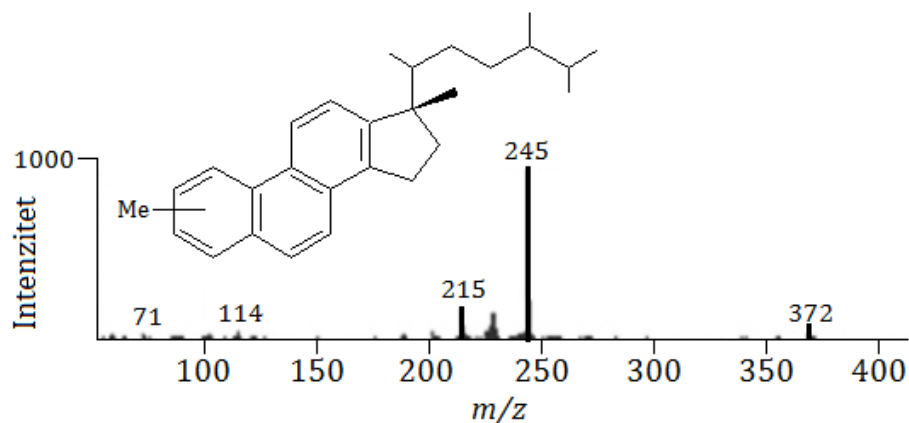


**Slika 20.** Šema aromatizacije steroida (Ludwig et al., 1981).

Mono- i triaromatični steroidi se određuju na osnovu fragmentacionog jona  $m/z$  253 i 231, a njihovi derivati sa metil-/etil-grupom na prstenu A iz  $m/z$  245 i 259 (Oliveira et al., 2012a). Maseni spektar triaromatičnog sterana sa metil-grupom na prstenu A prikazan je na slici 21.

$\delta^{13}\text{C}$  sterana retko je moguće izmeriti kako zbog njihove relativno niske koncentracije u uzorcima, tako i zbog toga što se pikovi pojedinih sterana preklapaju sa pikovima nekih hopana, pa su rezultati merenja izotopskog sastava pojedinačnih jedinjenja nepouzdana. Duan et al. (2004) su u uzorcima eocenskih Fushun uljnih

škriljaca izmerili  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{28}$   $\alpha\alpha\text{R}$ -sterana  $-26,8$  ‰. Ova vrednost je bila je vrlo bliska  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima za izoprenoide iz istih uzoraka (pristan i fitan,  $-25,6$  ‰ i  $-26,2$  ‰), što je ukazalo na iste prekursore, tj. alge. U istoj seriji uzorka vrednost  $\delta^{13}\text{C}$  za  $\text{C}_{29}$   $\alpha\alpha\text{R}$ -steran iznosila je  $-28,3$  ‰. Niža izotopska vrednost  $\text{C}_{29}$  u odnosu na  $\text{C}_{28}$ -steran objašnjena je ko-eluiranjem  $\text{C}_{29}$   $\alpha\alpha\text{R}$ -sterana sa  $\text{C}_{29}$   $\alpha\beta$ -hopanom.



**Slika 21.** Maseni spektar (GHxGH-TOFMS) triaromatičnog  $\text{C}_{28}$ -sterana sa  $\text{CH}_3$ -grupom na prstenu A (uzorci jezerskih i marinskih nafti, Brazil; Oliveira et al., 2012a).

U uzorcima matičnih stena (kreda) iz jezerskog basena Songliao u Kini (dubinski interval 950 – 1300 m) izmerene su  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti serije  $\text{C}_{27}$  –  $\text{C}_{29}$   $5\alpha$ -sterana i  $\text{C}_{28}$  –  $\text{C}_{30}$   $4\alpha$ -metilsterana.  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{27}$   $5\alpha$ -sterana i  $\text{C}_{29}$   $5\alpha$ -sterana su bile bliske  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima pristana i fitana ( $-32,4$  ‰ i  $-32,1$  ‰), što ukazuje na isto algalno poreklo.  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{28}$   $5\alpha$ -sterana bila je negativnija za 2 ‰ u odnosu na  $\text{C}_{27}$  i  $\text{C}_{29}$   $5\alpha$ -sterane. Prethodne studije urađene na ovom lokalitetu (Zhang et al., 2012) pokazale su da je prekursor  $\text{C}_{28}$   $5\alpha$ -sterana živeo na dnu aerobne zone, pa je zato kao izvor ugljenika mogao da delimično koristi  $\text{CO}_2$  koji je poticao od degradovane organske supstance, čak i dok je još uvek bio dostupan atmosferski  $\text{CO}_2$  rastvoren u jezerskoj vodi. Vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  za  $\text{C}_{28}$  i  $\text{C}_{29}$   $4\alpha$ -metilsteran bile su u proseku oko  $-31$  ‰ što pokazuje da je njihov prekursor živeo u gornjoj fotičnoj zoni. Međutim, na dubinama između 1063 i 1051 m zapaženo je znatno pomeranje ka negativnijim vrednostima

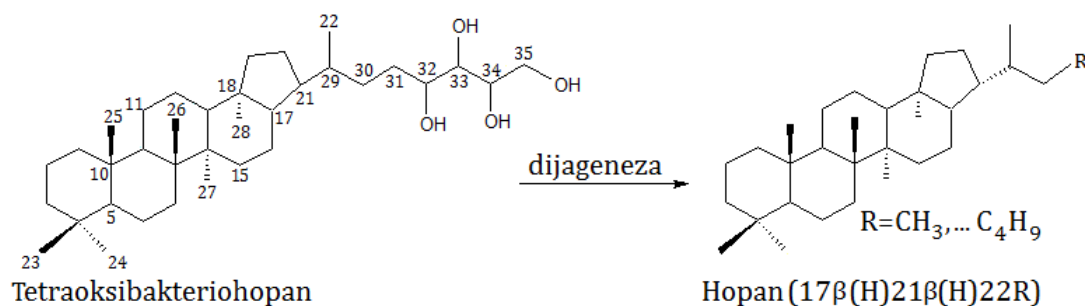


$\delta^{13}\text{C}$ , čemu razlog može biti kratkoročan upliv velike količine slatke vode (prema nepublikovanim podacima izotopa vodonika).  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{30}$  4 $\alpha$ -metilsterana je znatno obogaćen težim ugljenikovim izotopom (-30 ‰ do -20 ‰) u odnosu na  $\text{C}_{28}$  i  $\text{C}_{29}$  4 $\alpha$ -metilsteran, što odražava varijacije u salinitetu vode (Wang et al., 2015).

### 2.6.1.3. Hopanoidi

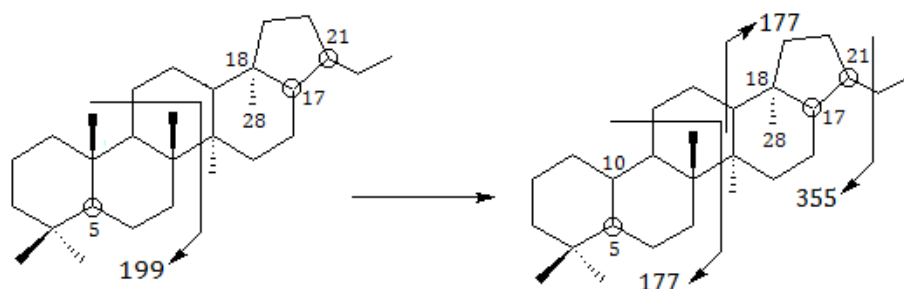
U sedimentnoj organskoj supstanci identifikovani su tri-, tetra- i pentaciklični terpenoidi. Međutim, najzastupljeniji terpenoidi u zasićenoj frakciji bitumena su pentaciklični triterpenoidi sa 27-35 C-atoma, koji u osnovnom skeletu sadrže 4 šestočlana (A, B, C i D) i 1 petočlan prsten (E). Oni su poznati pod nazivom hopanoidi. S obzirom da hopanoidi prvenstveno vode poreklo od prokariotskih organizama, koji intenzivno učestvuju u transformacijama organske supstance tokom dijageneze, ovi biomarkeri su sveprisutni u bitumenima svih geoloških supstrata (Peters et al., 2005a).

Najverovatniji biološki prekursori hopanoida nađenih u ugljevima su aerobne bakterije i gljive (Strobl et al., 2014). Glavni prekursor ovih ugljovodonika je *tetraoksibakteriohopan* (bakteriohopantetrol), učvršćivač ćelijskih membrana različitih vrsta mikroorganizama koji u dijagenetskoj fazi učestvuju u razgradnji organske supstance (slika 22). Bakteriohopantetrol je prekursor hopana sa  $\geq 31$  C-atoma (tzv. homohopani) koji podležu skraćivanju bočnog alkil niza tokom kasne dijageneze i katageneze (Peters et al., 2005a; Schwarzbauer et al., 2013), dok hopani sa 27-30 C-atoma mogu nastati i iz diploptena (hop-22(29)-en; slika 25) i diplopterola (hop-22-ola) (Rhomert, 1987). U oksidacionim uslovima bakteriohopantetrol se oksiduje dajući kao proizvod  $\text{C}_{32}$  kiselinu. Dekarboksilacijom ove kiseline nastaje  $\text{C}_{31}$  hopan, dok njena redukcija rezultuje stvaranjem  $\text{C}_{32}$  hopana. Usled osetljivosti bočnog niza bakteriohopantetrola prema oksidaciji,  $\text{C}_{33}$ - $\text{C}_{35}$  hopani se u značajnijim koncentracijama mogu identifikovati samo u sedimentnoj organskoj supstanci iz redukcionih, prvenstveno karbonatnih i evaporitnih sredina, što svakako nije tipično za humusne ugljeve (Peters et al., 2005b).



**Slika 22.** Transformacija tetraoksibakteriohopana tokom dijageneze.

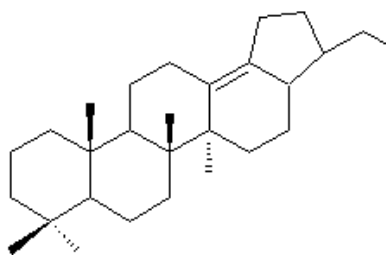
Pored toga, mogući prekursori pentacikličnih terpana su hopanoidne kiseline, gradivne komponente viših biljaka. C<sub>30</sub>-C<sub>34</sub> hopanoidne kiseline i bishomohop-17(21)-enska kiselina su često identifikovane u uzorcima recentnih sedimenata (Saito, Suzuki, 2011). Bisnorhopanoide sintetiše veliki broj bakterija i strukturno su veoma različiti, čime se pokazuje njihov veliki potencijal kao molekulskih markera bakterijskih populacija (Talbot, Farrimond, 2007). Na slici 23 prikazana je struktura bisnorhopana sa numeracijom i stereoizomerijom vodonikovih atoma na C-5, C-17 i C-21, kao i karakterističnim *m/z* fragmentnim jonima.



**Slika 23.** Demetilovanje C<sub>29</sub>-hopana u C<sub>28</sub> 5α(H)17α(H)21α(H)-25,30-bisnorhopan (Moldowan, McCaffrey, 1995; Peters et al., 2005b).

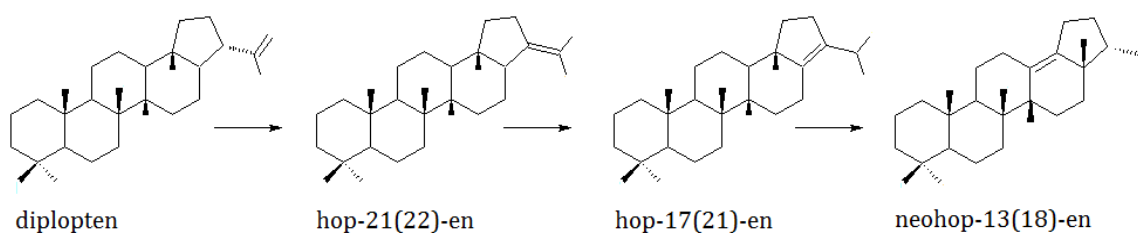
Neohop-13(18)-eni su posebna grupa hopanoida, takozvani pregrupisani hopanoidi (*eng.*- rearranged) čiji je ugljeni skelet identičan hopanskom, osim što je metil grupa umesto na C<sub>18</sub>, kod neohopana na C<sub>17</sub> (Moldowan et al., 1991). C<sub>30</sub>- i demetilovani C<sub>29</sub> i C<sub>27</sub>-neohop-13(18)-eni su dugi niz godina poznate komponente u recentnim marinskim i jezerskim sedimentima (Brassell, Farrimond, 1986). Sinninghe

Damsté i saradnici (2014) su identifikovali  $C_{28}$  28,30-bisnorhop-13(18)-en čija je struktura prikazana na slici 24. Na osnovu masenog spektra, koji pored za hopane tipičnog  $m/z$  191 jona, pokazuje i relativno obilan M-29 fragment, utvrđeno je da molekul sadrži etil-grupu na C-21.



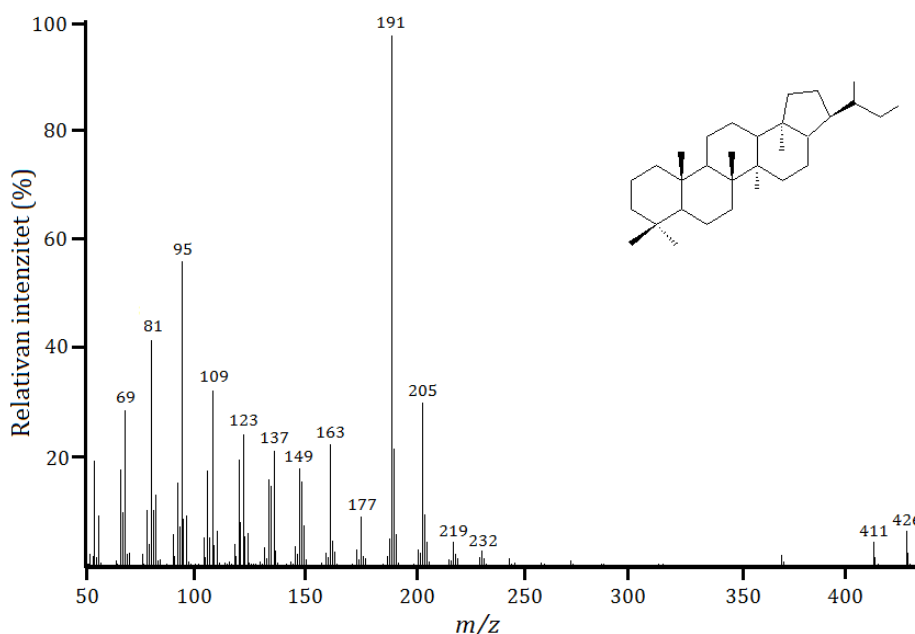
**Slika 24.**  $C_{28}$  28,30-bisnorhop-13(18)-en (Sinninghe Damsté et al., 2014).

$C_{30}$  Neohopen nađen je u manjem broju mikroba i paprati, a za sada nema naznaka da bakterije proizvode neohopene sa više od 30 C-atoma. Pretpostavlja se da  $C_{27}$  i  $C_{29}$  neohop-13(18)-eni nastaju u samom sedimentu iz  $C_{30}$  homologa, identifikovanog u malom broju mikroba i paprati, sličnim mehanizmima, kao što  $C_{27}$  i  $C_{29}$  hopani postaju iz  $C_{30}$  hopana i/ili njegovih mogućih prekursora diploptena i diplopterola. Pored toga, neohopeni, kao i hopani mogu postati iz hopanola ili hopena reakcijama dehidratacije i izomerizacije (slika 25).



**Slika 25.** Šema transformacije diploptena u neohop-13(18)-en (Ensminger, 1977; Sinninghe Damsté et al., 2014).

Hopanoidi se kvalitativno i kvantitativno određuju GH-MS analizom (fragmentogram jona  $m/z$  191) frakcije zasićenih ugljovodonika (slika 26).



**Slika 26.** Maseni spektar i struktura  $C_{31}$   $17\alpha(H)21\beta(H)R$ -hopana.

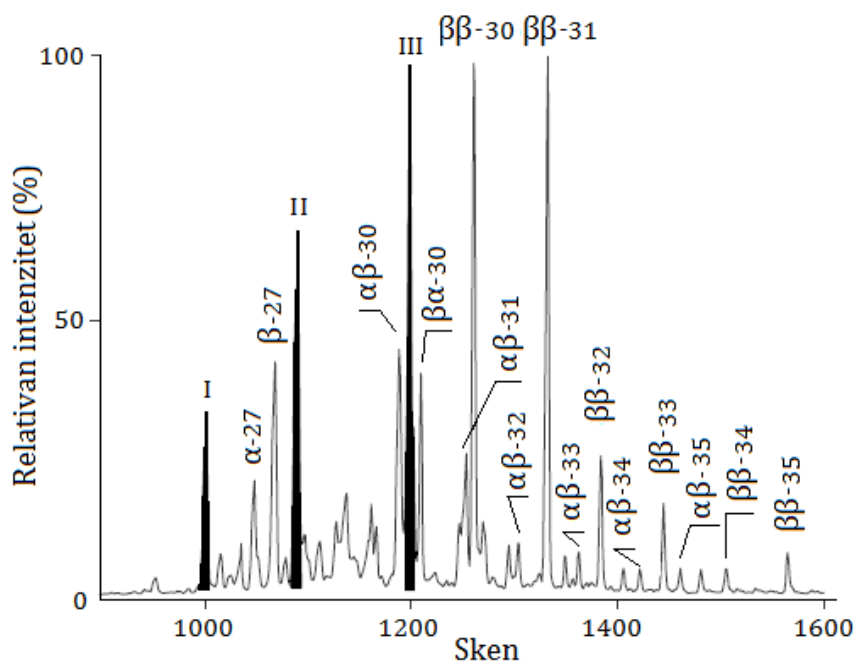
(Napomena: spektar nativnog jedinjenja iz uzorka lignita Kovin).

U biološkim sistemima identifikovani su samo hopanoidi sa  $17\beta(H)21\beta(H)$  konfiguracijom. Jedinjenja sa ovom konfiguracijom zastupljena su u nezrelim sedimentima, a u lignitima često predstavljaju najobilnije hopanoidne biomarkere (Peters et al., 2005a). Još tokom dijageneze, dolazi do izomerizacije  $17\beta(H)21\beta(H)$ -hopana u  $17\beta(H)21\alpha(H)$ - (tzv. moretani) i  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopane. Organska supstanca u katagenezi se karakteriše prisustvom  $17\beta(H)21\alpha(H)$ - i  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopana. Pošto su  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopani stabilniji, tokom katageneze  $17\beta(H)21\alpha(H)$ -moretani izomerizuju u  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopane. Ravnoteža u ovom procesu u basenima sa normalnom brzinom zagrevanja uspostavlja se pri refleksiji vitrinita  $\sim 0,70\%$  (Peters et al., 2005b). Homohopani koji sadrže više od 30 C-atoma imaju hiralni centar na  $C_{22}$ . Biogeni hopanoidi karakterišu se isključivo 22R-konfiguracijom. Hopanoidi sa ovom konfiguracijom dominiraju u nezrelim uzorcima, uključujući i bitumene lignita. Tokom dijageneze u molekulima hopanoida dolazi do izomerizacije 22R  $\rightarrow$  22S konfiguraciju. Ravnoteža u ovom procesu uspostavlja se na početku katageneze ( $R_r \sim 0,60\%$ ; Peters et al., 2005b).

Raspodele hopanoida u bitumenu lignita čija je organska supstanca nezrela ( $R_r \sim 0,30\%$ ) karakterišu se dominacijom  $17\beta(H)21\beta(H)$ -hopana. Međutim, vrlo često je obilan i  $C_{31}$   $17\alpha(H)21\beta(H)22R$ -hopan (Stefanova et al., 2002, 2005; Vu et al., 2009). Visoka obilnost  $C_{31}$   $17\alpha(H)21\beta(H)22R$ -hopana u bitumenima lignita može biti rezultat: 1) dekarboksilacije 31,32-bishomohopanske kiseline koja je generalno, veoma zastupljena u zemljištu i tresetu (Killops et al., 1998) i 2) kompleksnih oksidacionih procesa u sredinama sniženog pH (van Dorselaer et al., 1974). Osim navedenih hopana, zbog niskog stepena zrelosti, bitumeni lignita često sadrže i nezasićene hopene, među kojima su obično najobilnija jedinjenja sa dvostrukom vezom u položaju 17(21) (slika 25).  $C_{30}$  17(21)-hopen sintetišu pojedine vrste bakterija. Pored toga, ovo jedinjenje može poticati iz diplopterola i diploptena (slika 25). Raspodela hopanoida u zasićenoj frakciji krednih organogenih glinaca iz basena Cape Verde (Severni Atlantski okean), prikazana je na slici 27.

Za procenu maturisanosti upotrebljava se odnos termodinamički stabilnijih  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopana i manje stabilnih  $17\beta(H)21\alpha(H)$ -moretana. Najčešće se za izračunavanje ovog odnosa upotrebljavaju sadržaji homologa sa 29 i 30 C-atoma, s obzirom da su oni u većini bitumena najobilniji. U recentnim sedimentima, vrednosti odnosa moretan/hopan najčešće su više od 0,7, a ponekad i preko 1, dok su u bitumenima starih sedimenata vrednosti ovog odnosa niže od 0,3. Odnos se izražava kao:  $C_{30}\beta\alpha/C_{30}\alpha\beta = C_{30}17\beta(H)21\alpha(H)\text{-hopan}/C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-hopan}$ .

Odnos termodinamički stabilnijih 22(S)- i termodinamički manje stabilnih 22(R)-epimera  $C_{31}$ - $C_{35}$  hopana (poznatih kao homohopani) takođe se primenjuje u proceni termičke zrelosti. Međutim, najčešće se upotrebljavaju odnosi  $C_{31}$ - ili  $C_{32}$ -homologa, jer su oni u većini bitumena najobilniji, budući da su  $C_{34}$ - i  $C_{35}$ -izomeri u značajnoj meri prisutni samo u uzorcima iz jako redukcionih sredina. Ovaj odnos se uobičajno izračunava na sledeći način:  $C_{31}\alpha\beta S/C_{31}(S+R) = C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-hopan}/(C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22S\text{-hopan} + C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22R\text{-hopan})$ .



**Slika 27.** GH-MS analiza hopana ( $m/z$  191) u zasićenoj frakciji organogenih glinaca iz basena Cape Verde (Severni Atlantski okean)

(Sinninghe Damsté et al., 2014).

**Legenda:** pikovi hopana su obeleženi skraćeno, prema stereohemiji na C-17 i C-21 i ukupnom broju C-atoma; jedinjenje I –  $C_{27}$  neo-13(18)-hopen; jedinjenje II – 28,30-bisnorhop-13(18)-en; jedinjenje III –  $C_{30}$  neo-13(18)-hopen.

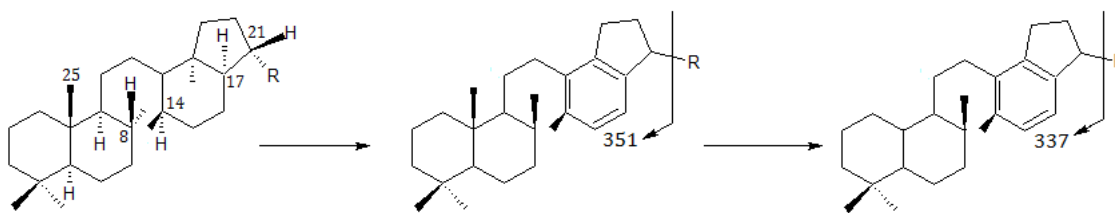
Za procenu maturacije, posebno u zrelim uzorcima, relevantan je i parametar  $T_s/T_m$ , budući da je  $T_m$  ( $C_{27}$  17 $\alpha$ (H)-hopan, tj.  $C_{27}$  17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopan) manje termodinamički stabilan od  $T_s$  ( $C_{27}$  18 $\alpha$ (H)-neohopan, tj.  $C_{27}$  18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorneohopan).

Serijska  $C_{27}$ – $C_{31}$  8,14-sekohopana je prvi put identifikovana u biodegradovanoj Nigerijskoj nafti (Schmitter et al., 1982), a kasnije su u biodegradovanim bitumenima Aquitaine Basena (Francuska) nađeni i 8,14-sekohopani do  $C_{35}$  (Dessort, Connan, 1993). Osim optički aktivnih centara na C-17, C-21 i C-22, otvaranje prstena C rezultuje stvaranjem još 2 optički aktivna centra, na C-8 i C-14 (slika 28). Pojava ovih jedinjenja u biodegradovanim uzorcima ukazuje na njihovu visoku otpornost prema

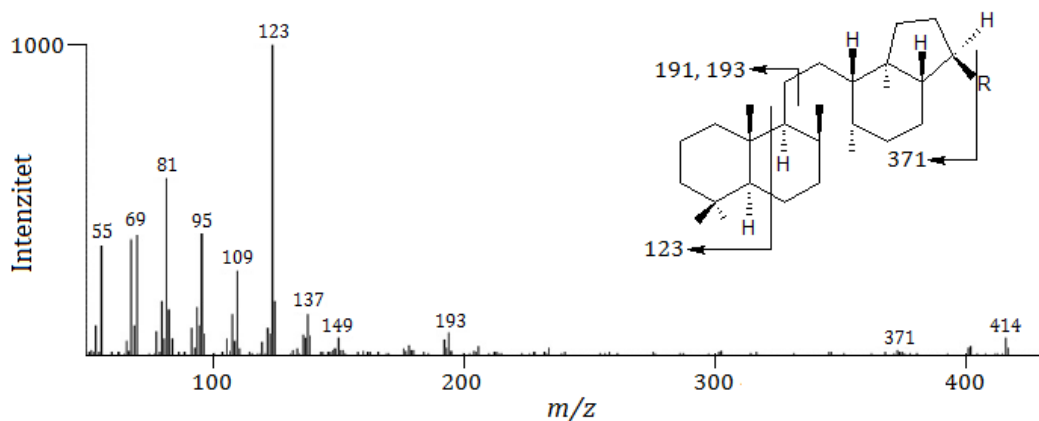
razgradnji i/ili da možda nastaju mikrobnom izmenom nafte u rezervoarskoj steni (Peters et al., 2005b).

Sekohopane je teško identifikovati klasičnim instrumentalnim tehnikama, čak i izabranim jonskim monitoringom, tzv. SIM modom (Selected Ion Monitoring) zbog slabe rezolucije. GHxGH-TOFMS (dvodimenzionalna gasna hromatografija kuplovana sa Time of Flight masenom spektrometrijom) omogućava detekciju različitih stereoizomera sekohopana iz fragmentacionog jona  $m/z$  123 u ekstrahovanom jonskom hromatogramu, tzv. EIC modu (Extracted Ion Chromatogram). Takođe se mogu uočiti varijacije u odnosu obilnosti jona  $m/z$  191 i 193, najverovatnije zbog stereoizomerije na C-8 i C-14, kao i fragment  $m/z$  371 koji odgovara gubitku izopropil-grupe (Oliveira et al., 2012b). Primer jednog takvog masenog spektra dat je na slici 29.

Killops, 1990 je prvi identifikovao demetilovani oblik 8,14-sekohopana sa aromatičnim prstenom D u uzorcima jurskih jezerskih sedimenata. Nytoft et al. (2000) su takođe u jurskim naftama iz Danskog Severnog mora našli ova jedinjenja u biodegradovanim i u nebiodegradovanim uzorcima. U toku dijageneze dolazi do aromatizacije 8,14-sekohopana praćenom gubitkom C-28 metil-grupe. Ovi autori su uočili da je moguće da demetilovani aromatični 8,14-sekohopani dodatno izgube još jednu metil grupu (najverovatnije C-25) tokom pojačane biodegradacije (slika 28). Povećanje koncentracije ovih jedinjenja u biodegradovanim uzorcima je uslovljeno selektivnim očuvanjem.



**Slika 28.** Transformacija  $8\beta(H)14\alpha(H)17\alpha(H)21\beta(H)$ -sekohopana u C-28 demetilovani aromatični 8,14-sekohopan ( $m/z$  351) i C-25 demetilovani 8,14-sekohopan ( $m/z$  337) (Nytoft et al., 2000; Peters et al., 2005b).



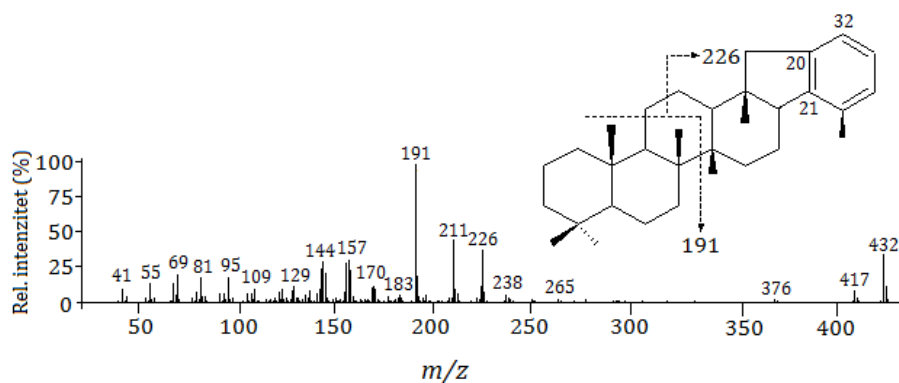
**Slika 29.** Maseni spektar (GHxGH-TOFMS) i struktura 8,14-sekohopana (Oliveira et al., 2012b).

Serijski benzohopani C-32-C-35 je prvi put identifikovana u uzorcima karbonata (Hussler et al., 1984a,b) (primer masenog spektra C<sub>32</sub> benzohopana dat je na slici 30). Kasnije su benzohopani pronađeni i u uzorcima liptobiolita (kerogen tipa II) iz regije Suqiao (Kina) kao i u karbonskim mrkim ugljevima iz Poljske (Kotarba, Clayton, 2003). Wei i Songnian (1990) su na osnovu analize 10 uzoraka nafte (od kojih su neke bile biodegradovane) i 14 glinovitih alevrolita predložili novi parametar koji se računa iz obilnosti monoaromatičnih hopanoida (MAH = 8,14-sekohopani sa aromatičnim prstenom D / (8,14-sekohopani sa aromatičnim prstenom D + benzohopani)). Svi uzorci korišćeni u istraživanju bili su tercijarne starosti (dubine 1600 – 3800 m) i poticali su iz Liaohe basena u severoistočnoj Kini. Zapaženo je da se MAH povećava sa povećanjem maturanosti. Za obe grupe monoaromatičnih hopanoida se smatra da imaju bakterijsko poreklo, ali su benzohopani nađeni na manjim dubinama (do 2800 m) u odnosu na aromatične 8,14-sekohopane koji nastaju u kasnijim fazama maturanosti (njihova koncentracija se povećavala na dubinama >2800 m).

Benzohopani su u značajnim koncentracijama nađeni u relativno nezrelim sedimentima pošto se reakcije dehidratacije i ciklizacije kojima oni nastaju, odvijaju brže nego reakcije aromatizacije i otvaranja prstena C. Nakon otvaranja prstena C, nastaje stabilnija struktura u odnosu na strukturu benzohopana i dolazi do sporije degradacije ovog molekula. Zbog različite lokacije aromatičnih nukleusa na ova dva



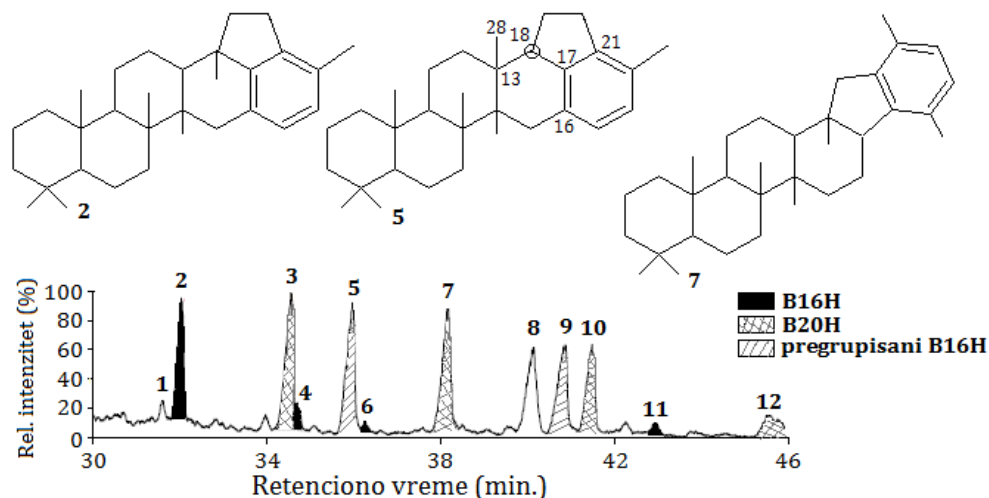
molekula, nemoguća je interkonverzija pod geološkim uslovima, tj. činjenica da se koncentracija benzohopana smanjuje, a aromatičnih sekohopana povećava sa matrisanošću, ne govori o mogućnosti transformacije između ova dva tipa jedinjenja. Parametar MAH je posebno primenljiv u slučajevima kada su zasićeni ugljovodonici, poput sterana i terpana prisutni u veoma niskim koncentracijama usled biodegradacije.



**Slika 30.** Maseni spektar i struktura C<sub>32</sub> benzohopana ciklizovanog na C-20 u uzorcima lignita Shengli, Kina (Cong et al., 2015).

Cong et al. (2015) su detektovali 12 monoaromatičnih hopanoida u uzorcima Shengli lignita iz Kine. Ti hopanoidi pripadaju dvema glavnim grupama: 1) hopanoidi ciklizovani na C-16 (B16H – benzo16hopanoidi) i 2) hopanoidi ciklizovani na C-20 (B20H – benzo20hopanoidi) (slika 31). Relativan sadržaj B20H postepeno opada sa povećanjem broja ugljenikovog atoma od C-32 (što je B20H sa najmanjim brojem C-atoma) do C-35. Benzohopani nastaju iz bakteriohopantetrola reakcijama dehidratacije, ciklizacije i aromatizacije (Hussler et al., 1984). Pregrupisani benzohopani mogu nastati na dva načina: a) ciklizacijom i aromatizacijom odgovarajućeg pregrupisanog hopanoidnog prekursora i b) premeštanjem metil-grupe sa odgovarajućeg benzohopana. Autori smatraju da je druga opcija verovatnija pošto pregrupisani hopanoidi sa metil-grupom na C-13 do sada nisu otkriveni. Takođe, utvrđeno je da do reakcija ciklizacije dolazi u ranoj fazi dijageneze, dok se premeštanje metil-grupe obično dešava pod uticajem jake mikrobne degradacije.

B16H lakše podleže reakciji premeštanja metil-grupe u odnosu na B20H zbog manje termodinamičke stabilnosti (Schaeffer et al., 1995).

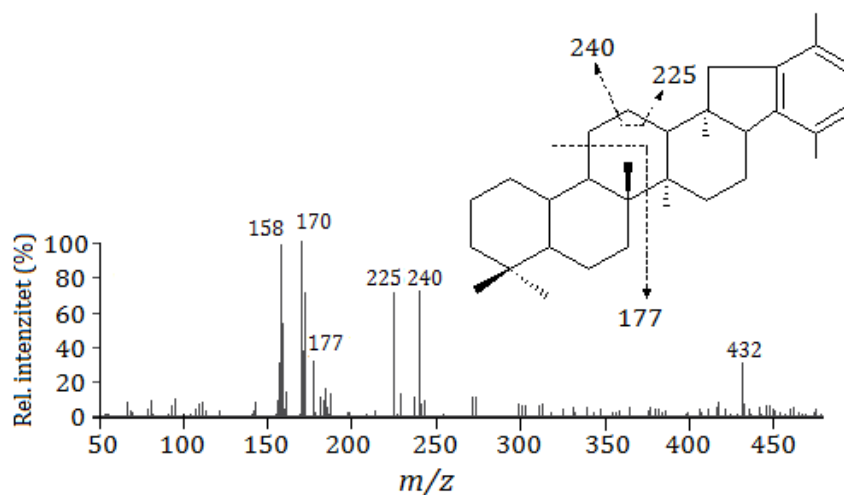


**Slika 31.** Parcijalni gasni hromatogram benzohopana u uzorku lignita Shengli, Kina (B16H; B20H i pregrupisani B16H) (Cong et al., 2015).

**Legenda:** 1 - C<sub>32</sub> benzo[20,21]neohopana; 2 - C<sub>31</sub> B16H; 3 - C<sub>32</sub> B20H; 4 - C<sub>32</sub> B16H; 5 - C<sub>31</sub> 18 $\alpha$ (H) pregrupisani B16H; 6 - C<sub>33</sub> B16H; 7 - C<sub>33</sub> B20H; 8 - C<sub>31</sub> pregrupisani B16H; 9 - C<sub>32</sub> pregrupisani B16H; 10 - C<sub>34</sub> B20H; 11 - C<sub>35</sub> B16H i 12 - C<sub>35</sub> B20H.

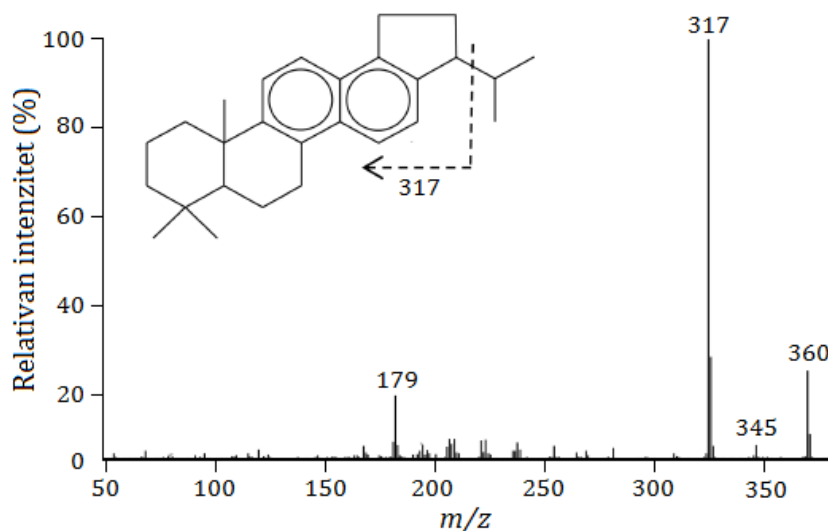
C<sub>31</sub>-C<sub>33</sub> 25-norbenzohopani su identifikovani u paleozojskim karbonatima bogatim bitumenom iz Alberta u Kanadi (Bennett et al., 2009). Prisustvo norbenzohopana u biodegradovanoj nafti je najverovatnije posledica demetilovanja ishodnog hopana na C-10 pod uticajem mikrobne aktivnosti (Bennett et al., 2006) i analogno je mehanizmu demetilovanja hopana u 25-norhopan (Moldowan, McCaffrey, 1995; slika 23). Malo je verovatno da potiču direktnom sintezom iz prekursorskih mikroorganizama jer mikrobi koji produkuju benzohopane nisu do sada nađeni. Takođe se ni aromatizacija 25-norhopana ne odvija pri uslovima niske temperature koji vladaju u rezervoaru. Tian et al. (2012) su u dva uzorka bituminoznog peska (starosti devon i jura) Sichuan basena, Kina u fragmentogramu jona *m/z* 177 uočili čitavu seriju C<sub>31</sub>-C<sub>34</sub> 25-norbenzohopana. Njihova relativna obilnost pokazivala je sledeći trend: C<sub>31</sub>>C<sub>32</sub>>C<sub>33</sub><C<sub>34</sub>. Fragment *m/z* 177 nije osnovni pik u njihovim

masenim spektrima što je verovatno povezano sa odsustvom metil-grupe sa C-10 (slika 32). U uzorku starosti jure primećeno je da je serija benzohopana pretrpela veću degradaciju nego serija hopanskih homologa, što ukazuje da je proces demetilovanja benzohopana verovatno kompleksniji nego kod hopana.



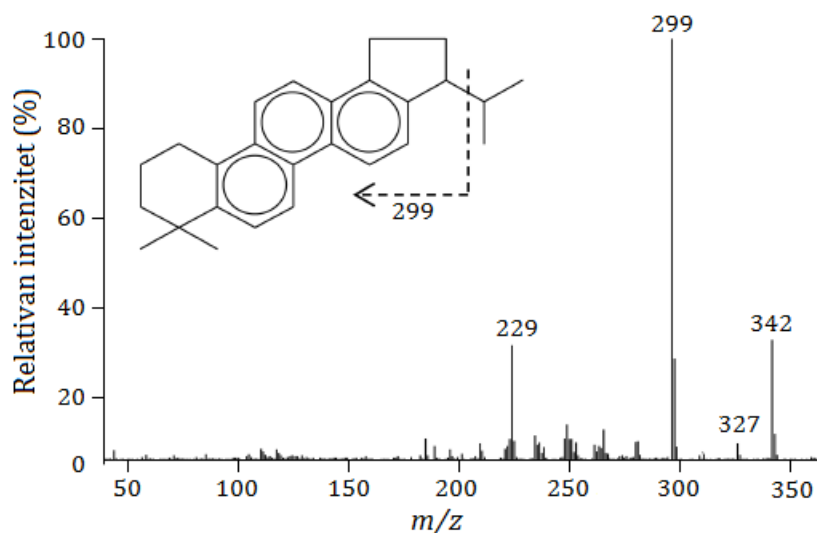
**Slika 32.** Maseni spektar i struktura  $C_{32}$  25-norbenzohopana u uzorcima bituminoznog peska, Sichuan basen, Kina (Tian et al., 2012).

Aromatizacija zavisi od specifičnih strukturnih karakteristika prekursorskih molekula. Kod hopanoida u toku dijagenze dolazi do sukcesivne dehidrogenizacije počevši od prstena D, ka prstenu A (Greiner et al., 1976; slika 36). Liao et al. (2015) su u ordovicijskom Kukersite šejlu (Estonija) identifikovali di-, tri- i tetraaromatične hopanoide. Diaromatični hopanoidi imaju glavne fragmentacione jone  $m/z$  317, 331 i 345, a  $M^+$  na  $m/z$  346, 360 i 374 (maseni spektar diaromatičnog hopanoida prikazan je na slici 33) i označeni su kao  $C_{26}H_{34}$ ,  $C_{27}H_{36}$  i  $C_{28}H_{38}$  hopanoidi. Fragment jona  $m/z$  317 potiče od hopanoidne strukture sa aromatičnim prstenu C i D. Diaromatični hopanoidi nastaju od monoaromatičnih hopanoida sa aromatičnim prstenom D sa istovremenim gubitkom angularne metil-grupe u položaju C-8.



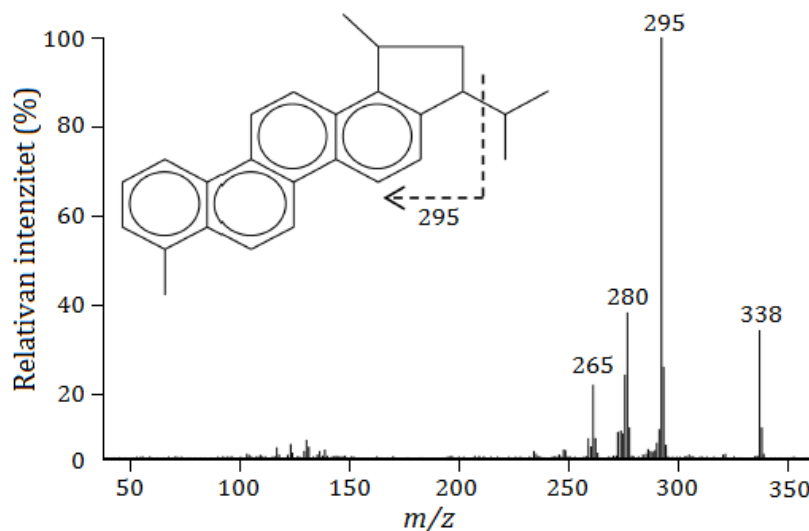
**Slika 33.** Maseni spektar i struktura diaromatičnog hopana  $C_{27}H_{36}$  (Liao et al., 2015).

Triaromatični hopanoidi imaju glavne fragmentacione jone  $m/z$  299, 313 i 327, a  $M^+$  na  $m/z$  328, 342 i 356 (maseni spektar triaromatičnog hopanoida prikazan je na slici 34). Fragmentacioni joni  $m/z$  299 i 313 potiču od hopanoidne strukture sa aromatičnim prstenima B, C i D i označeni su kao  $C_{25}H_{28}$ ,  $C_{26}H_{30}$  i  $C_{27}H_{32}$  hopanoidi, nastali aromatizacijom diaromatičnih hopanoida i demetilovanjem u položaju C-10.



**Slika 34.** Maseni spektar i struktura triaromatičnog hopana  $C_{26}H_{30}$  (Liao et al., 2015).

Tetraaromatični hopanoidi imaju glavne fragmentacione jone  $m/z$  281 i 295, a  $M^+$  na  $m/z$  310, 324 i 338 (maseni spektar tetraaromatičnog hopanoida prikazan je na slici 35). Fragmentacioni joni  $m/z$  281 i 295 potiču od hopanoidne strukture sa sva 4 aromatična prstena (A-D) i označeni su kao  $C_{24}H_{22}$ ,  $C_{25}H_{24}$  i  $C_{26}H_{26}$  hopanoidi, nastali aromatizacijom triaromatičnih hopanoida i demetilovanjem u položaju C-4.

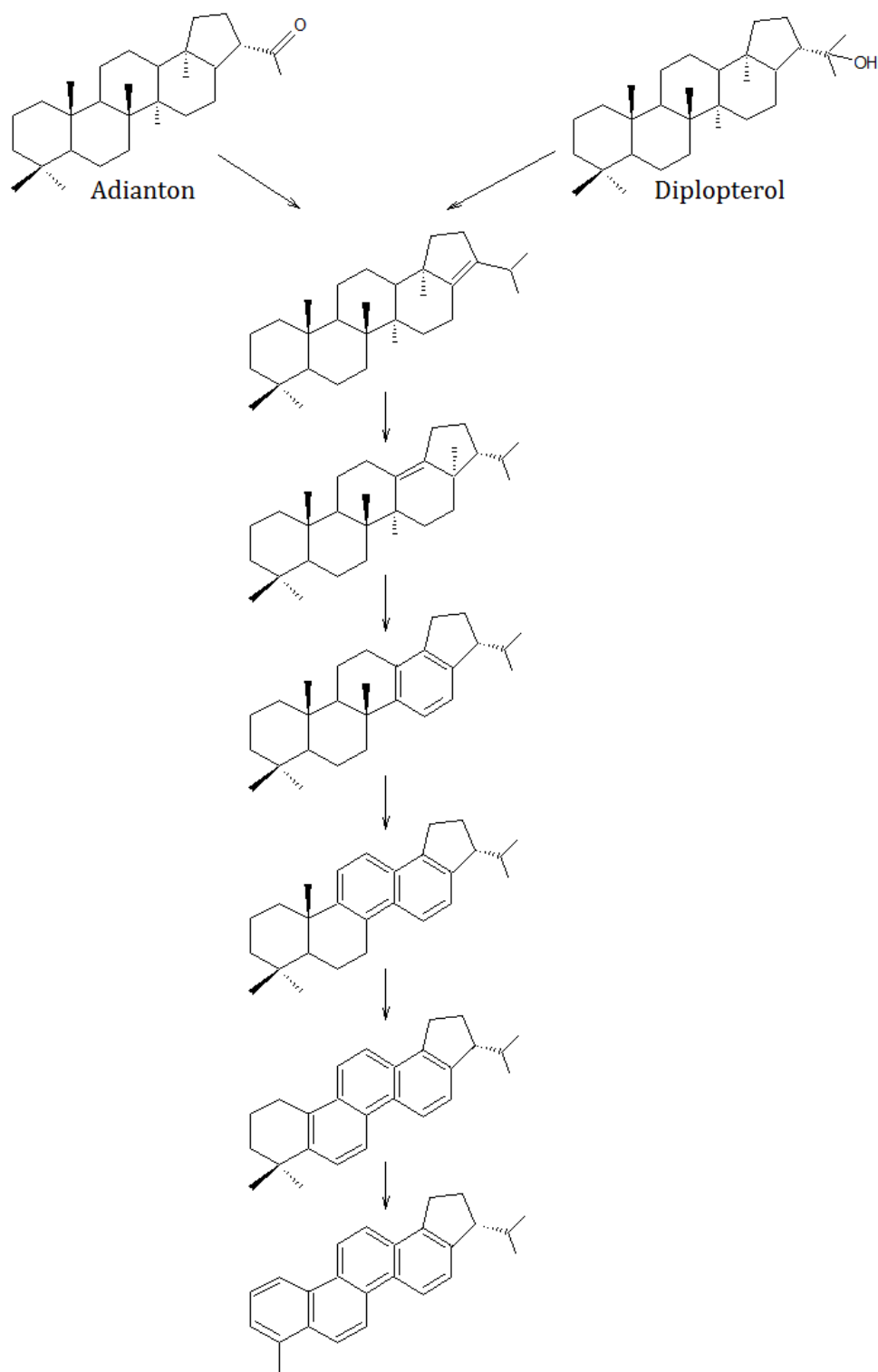


**Slika 35.** Maseni spektar i struktura tetraaromatičnog hopana  $C_{26}H_{26}$

(Liao et al., 2015).

Prema studiji Naraoka et al. (2000)  $\delta^{13}C$  diploptena u otvorenim marinskim sredinama varira između  $-31\text{‰}$  i  $-26,3\text{‰}$ , što se može objasniti mešanjem bakterijskih vrsta koje sintetišu diplopten, površinskih fotoautotrofa i hemoautotrofa iz dubljih zona (metanotrofne bakterije). U rečnim i zalivskim sredinama  $\delta^{13}C$  diploptena iznosi  $-29\text{‰}$ . Freeman et al. (1994a) su izmerili  $\delta^{13}C$  vrednosti diploptena u anoksičnim sredinama  $-39,8\text{‰}$  i u površinskim sedimentima Crnog mora  $-37,4\text{‰}$ , što je pripisano poreklu iz hemoautotrofnih mikroorganizama.

Hopanske kiseline imaju veoma raznovrsne vrednosti izotopa ugljenika. U karbonatima priobalja Južnog Kineskog mora najzastupljenija je  $C_{32}$   $17\beta(H)21\beta(H)$ -hopanska kiselina čije se vrednosti  $\delta^{13}C$  kreću u opsegu od  $-30,7\text{‰}$  do  $-69,8\text{‰}$ .



**Slika 36.** Šema aromatizacije hopanoida  
(Greiner et al., 1976, 1977; Spyckerelle et al., 1977).

S obzirom da je bakteriohopantetrol (prekursor biohopanoida) graditelj ćelijske membrane, kojeg sintetišu različiti tipovi bakterija: cijanobakterije, metanotrofi, planktomicete, purpurne bakterije i sulfato-redukujuće bakterije, logično je pretpostaviti da izotopski otisak ovih različitih mikroorganizama varira u širokom opsegu u skaldu sa različitim načinima usvajanja ugljenika i njegovog daljeg metabolisanja (Guan et al., 2014). Metilotrofne bakterije koje koriste metanogeni ugljenik (CH<sub>4</sub>) imaju δ<sup>13</sup>C u opsegu od -50 ‰ do -65 ‰ u većini slatkovodnih sredina. Budući da ove bakterije bujaju u stratifikovanim jezerima (gde dolazi do pojave hemoklina<sup>7</sup>), izuzetno niske vrednosti δ<sup>13</sup>C hopana u geološkim uzorcima smatraju se dokazom paleostratifikacije (Collister, Wavrek, 1996; Hanson, 1980; Whiticar, Faber, 1986).

Bechtel et al. (2012) su u uzorcima matičnih stena (Tard Caly, Mađarska) izmerili δ<sup>13</sup>C C<sub>31</sub> hopana -31,2 ‰ do -32,6 ‰, što je ukazivalo na poreklo hopana iz cijanobakterija i/ili heterotrofnih organizama. U istoj seriji uzoraka vrednosti za hop-17(21)-en bile su znatno niže, -38,3 ‰ do -41,5 ‰, što je pripisano učešću metanotrofnih mikroorganizama, koji se karakterišu vrlo negativnim vrednostima δ<sup>13</sup>C hopanoida, i do -85 ‰ (Collister et al., 1992).

Duan et al. (2004) su u uzorcima eocenskih Fushun uljnih škriljaca izmerili δ<sup>13</sup>C vrednosti hopanskih biomarkera u opsegu od -33,6 ‰ do -46,3 ‰. δ<sup>13</sup>C C<sub>27</sub> β-hopana iznosila je -46,3 ‰ što odgovara poreklu iz metanotrofnih bakterija. U anoksičnoj zoni sedimentacione sredine, najpre su metanogene bakterije proizvodile metan obogaćen <sup>12</sup>C izotopom, redukcijom acetata i rastvorenog CO<sub>2</sub>. Taj metan kasnije koriste, kao izvor ugljenika metanotrofne bakterije koje sintetišu hopane sa veoma niskim sadržajem težeg izotopa ugljenika. C<sub>27</sub> α-hopan imao je nešto višu δ<sup>13</sup>C (-38,4 ‰) u odnosu na C<sub>27</sub> β-hopan. Međutim ova dva biomarkera trebalo bi da imaju isti izvor ugljenika, jer C<sub>27</sub> α nastaje epimerizacijom C<sub>27</sub> β hopana. Stoga je pretpostavljeno da ova razlika u izotopskom sastavu ukazuje na promenu u ciklusu

---

<sup>7</sup> Granica između zone duboke vode, bogate mineralima i rastvorenim gasovima i gornjih slojeva vode.

kruženja organskog ugljenika tokom procesa transformacije organske supstance.  $\delta^{13}\text{C}$  vrednost  $\text{C}_{29}$   $\alpha\beta$ -hopana iznosila je  $-42,6$  ‰,  $\text{C}_{30}$   $\alpha\beta$ -hopana  $-35,3$  ‰, a  $\text{C}_{30}$   $\beta\alpha$ -hopana  $-35,4$  ‰. Izomeri  $\text{C}_{29}$  i  $\text{C}_{30}$  hopana uglavnom potiču od hemoautotrofnih bakterija koje žive u oksidnoj sredini i koriste rastvoren  $\text{CO}_2$  obogaćen  $^{12}\text{C}$  izotopom, tako da je izotopski sastav hopana koje one proizvode niži u odnosu na izotopski sastav hopana iz fotoautotrofnih organizama. Nešto niža vrednost  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{29}$   $\alpha\beta$ -hopana u odnosu na  $\text{C}_{30}$  izomere hopana pokazuje delimično učešće metanotrofnih bakterija u njegovoj sintezi.  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{31}$   $\alpha\beta(\text{R})$ -hopana iznosio je  $-39,0$  ‰, a  $\text{C}_{31}$   $\alpha\beta(\text{S})$ -hopana  $-33,6$  ‰.

Freeman et al. (1994b) su u eocenskim uzorcima Messel šejlova (Nemačka) izmerili  $\delta^{13}\text{C}$ , mono- ( $-46,1$  ‰), di- ( $-47,9$  ‰), tri- ( $-46,5$  ‰) i tetraaromatičnih hopana ( $-49,3$  ‰) i primetili da tokom aromatizacije dolazi do obogaćivanja težim C-izotopom u odnosu na prekursorske molekule (homohop-17(21)-en,  $-58,6$  ‰ i hop-17(21)-en,  $-55,5$  ‰).

Liao et al. (2015) su poređenjem  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti aromatičnih hopana (di-, tri- i tetra) sa  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima  $\text{C}_{27}$  –  $\text{C}_{31}$  hopana u uzorcima Kukersite šejla (Estonija) takođe potvrdili  $2$  –  $4$  ‰ obogaćenje u težem izotopu kod aromatičnih hopana. Opseg vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih hopana kretao se od  $-29,7$  ‰ do  $-30,8$  ‰, a  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{27}$  –  $\text{C}_{31}$  hopana od  $-32,5$  ‰ do  $-34,5$  ‰. Autori su predložili da je razlog tome, što tokom aromatizacije hopanoidni skelet podleže strukturnim promenama koje su praćene gubitkom vodonika sa A-, B-, C- i D- prstena (što ne utiče na promenu izotopskog sastava ugljenika) i gubitkom 4 angularne metil-grupe u položajima C-28, C-27, C-26 i C-25 i jedne od gem-dimetil-grupa u položaju C-4 (C-23 ili C-24) (slika 36) što dovodi do promene u izotopskom sastavu (obogaćenje aromatičnih struktura izotopom  $^{13}\text{C}$ ).

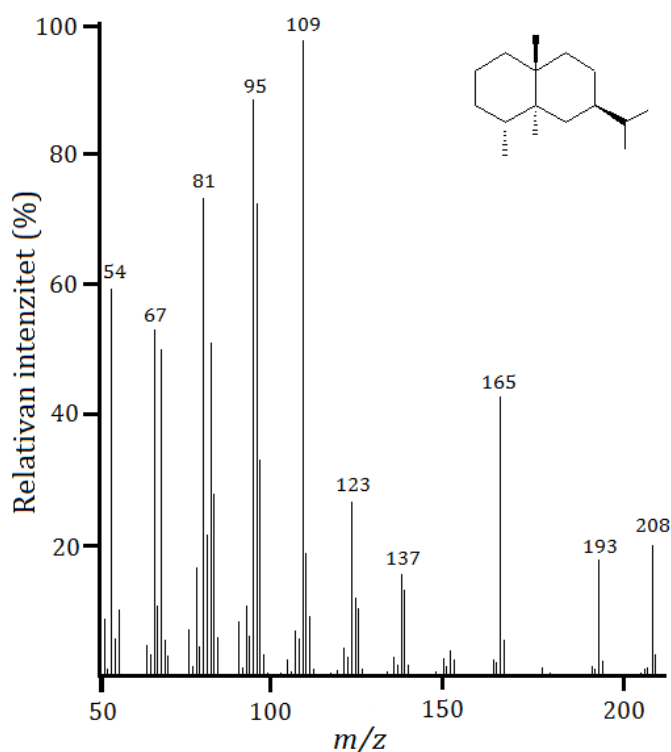
#### 2.6.1.4. Seksviterpenoidi

Seksviterpani pripadaju klasi terpenoidnih jedinjenja koja imaju tri izoprenske jedinice (15 C-atoma). Oni su široko rasprostranjeni u biljkama ali su relativno retko detaljnije opisivani u sedimentnoj organskoj supstanci. Razlog tome je što su zbog male molekulske mase podložni uticaju atmosferskih procesa zbog kojih se „ispiraju“



iz sedimenata, kao i transformacijama u kojima učestvuju tokom dijageneze pri čemu prelaze u stabilnije aromatične oblike ili se ugrađuju u kerogen (Grantham, Douglas, 1980). Istraživanja su takođe pokazala da mikrobnost igra ulogu u degradaciji bicikličnih seskviterpenoida.

Seskviterpani se identifikuju GH-MS analizom. Biciklični nor-seskviterpani sa 14-C-atoma imaju molekulska masu 194 i pored ovog molekuskog jona, njihov maseni spektar karakteriše se obilnim  $m/z$  179 koji nastaje kao rezultat gubitka metilgrupe. Kod mnogih di- i triterpenoida karakteristični joni su  $m/z$  109 i 123, tipični za fragmentaciju prstena B (Alexander et al., 1984; Weston et al., 1989; Papanicolaou et al., 2000) (slika 37).



**Slika 37.** Maseni spektar i struktura 4 $\alpha$ (H)-eudesmana.

(Napomena: spektar nativnog jedinjenja iz uzorka lignita Kovin).

Seskviterpenoidni markeri se u kombinaciji sa diterpenoidima koriste za određivanje prekursorskih biljnih familija jer su derivatizovani u jedinjenjima

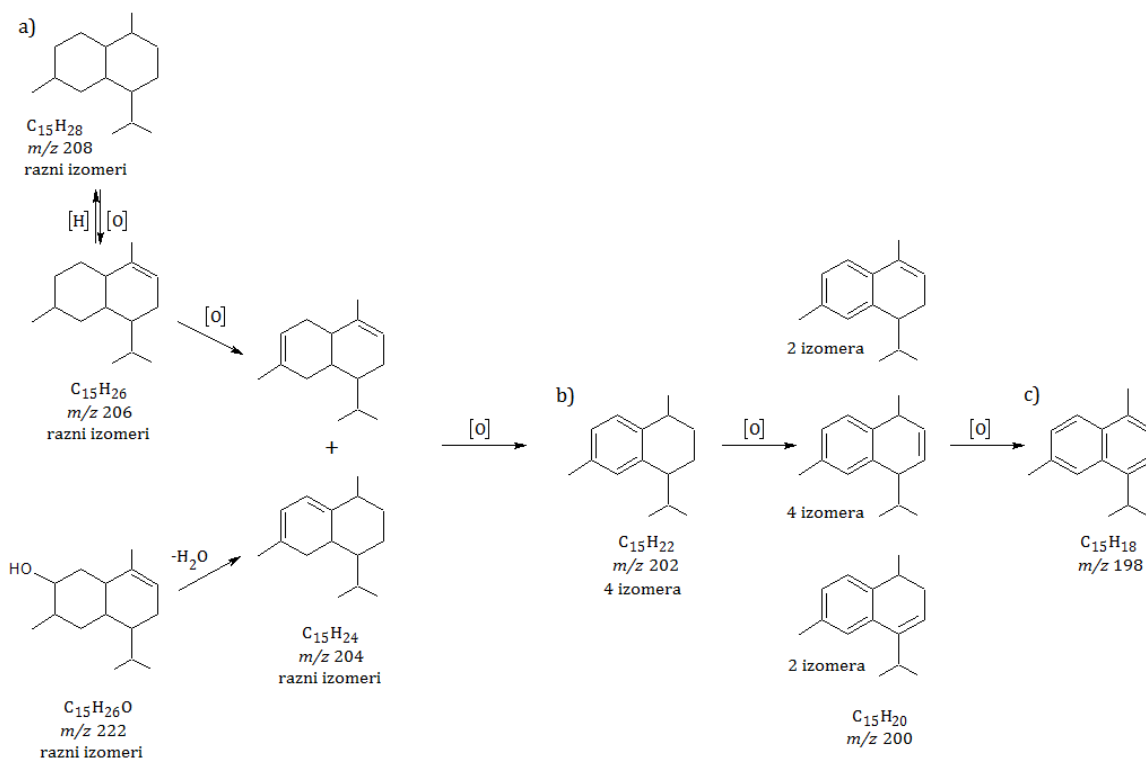
prisutnim u esencijalnim uljima, smolama i ćilibaru viših biljaka. Postoje u obliku zasićenih, nezasićenih, aromatičnih i funkcionalizovanih jedinjenja. Glavni izvori seskviterpenoida su familije gimnospermi – *Cupressaceae* i angiospermi – *Compositae* i *Dipterocarpace* (Stefanova et al., 2002).

Biciklični seskviterpenoidi su tipični pokazatelji učešća viših kopnenih biljaka u POM pošto su zastupljeni u njihovim smolama (Philp et al., 1981; Püttmann, Kalkreuth, 1989) ali ih takođe proizvode neke prokariotske bakterije (Alexander et al., 1983; Raymond et al., 1989). Eudesman, čiji je maseni spektar prikazan na slici 37, je najpoznatiji indikator za učešće viših kopnenih biljaka u POM jer je njegov ugljenički skelet u direktnoj vezi sa terpenoidima ovih organizama. Sa druge strane, za biciklične seskviterpenoide sa drimananskim skeletom se smatra da vode poreklo od C<sub>35</sub> bakteriohopantetrola kojeg sintetizuju prokarioti (Alexander et al., 1984; Böcker et al., 2013).

Seskviterpani iz klase kadinana (kalamenen, kadinol, kadinol-1(10),6,8-trien, kadalen i dihidro- $\alpha$ -kurkumen) otkriveni su samo u lišću biljke *Athrotaxis* (rod koniferalija; familija *Cupressaceae*) (slika 38). Međutim, prekursori ovih seskviterpana (kadinol i bisabolol) su široko rasprostranjeni među višim biljkama, pa su kadinanski seskviterpani nespecifični za precizno utvrđivanje porekla organske supstance (Otto, Simoneit, 2002).

Kao i ugljovodonični seskviterpani iz klase kadinana,  $\alpha$ -cedren i kuparen su takođe identifikovani u ekstraktima biljke *Athrotaxis* (slika 39), a nađeni su i u fosilnim smolama lignita tercijarne starosti (Grantham, Douglas, 1980). Jedinjenja sa cedranskim i kuparanskim skeletom su identifikovana samo u biljnim vrstama familije *Cupressaceae*, te mogu biti upotrebljeni kao markeri karakteristični za ovu familiju četinara. Sa druge strane, šišarke rodova *Taxodium* i *Pinus* ne sadrže seskviterpane. Razlog ovome može biti taj što su seskviterpani verovatno zastupljeniji u voskovima i esencijalnim uljima lišća biljaka nego u šišarkama zimzelenog rastinja (Otto, Simoneit, 2001).

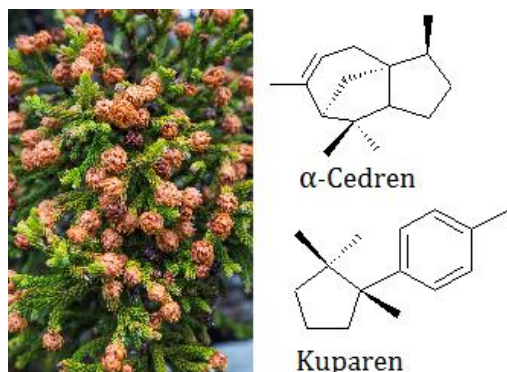
Prosečna  $\delta^{13}\text{C}$  vrednost ukupnih seskviterpenoida u mrkim ugljevima Baise Basena (rudnik Zhoujing, Južna Kina; Schoell et al., 1994) iznosila je  $-25,9\text{‰}$ , pri čemu je prosečna vrednost zasićenih seskviterpena bila  $-24,6\text{‰}$ , a aromatičnih analoga (kuparen  $-25,6\text{‰}$ , kalamenen  $-25,6\text{‰}$ , kadalen  $-25,2\text{‰}$ ),  $-25,3\text{‰}$ . Na osnovu ovih rezultata je zaključeno da prilikom aromatizacije seskviterpana dolazi do frakcionisanja težeg izotopa ugljenika na sličan način kao i kod zasićenih molekula. Zbog veoma sličnih vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  pretpostavljeno je njihovo zajedničko poreklo, sa izuzetkom neidentifikovanog bicikličnog seskviterpena ( $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ ; MW<sup>8</sup> 206) čije  $\delta^{13}\text{C}$  iznosi  $-28,2\text{‰}$ , što je bliže vrednosti za triterpane.



**Slika 38.** Šema predloženih transformacionih puteva izomera kadinana u uzorcima sedimenata iz reke Amazon (Elias et al., 1996).

Legenda: a) kadinan; b) kalamenen i c) kadalen.

<sup>8</sup> MW, eng. Molecular Weight – Molekulska Masa

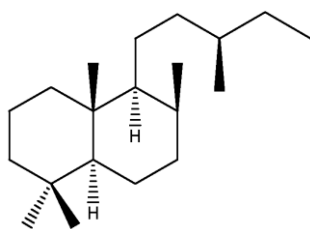


**Slika 39.** *Athrotaxis* i strukture seskviterpana.

U uzorcima uglja eocenske starosti iz Fushun Basena (Kina), Strobl et al. (2014) su za seskviterpenoide, kadinan, driman, eudesman, homodriman i kadalen izmerili opseg  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti od -23 ‰ do -25 ‰.

#### 2.6.1.5. Diterpenoidi

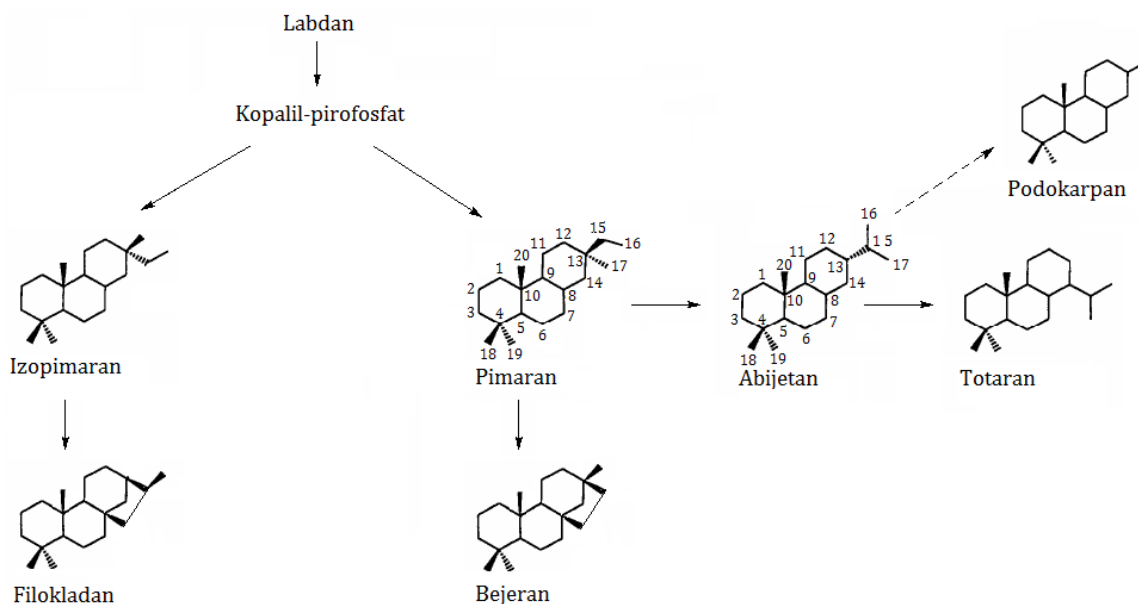
Diterpenoidi su klasa terpenoide koja se po strukturi deli na bi-, tri- i tetraciklična jedinjenja.



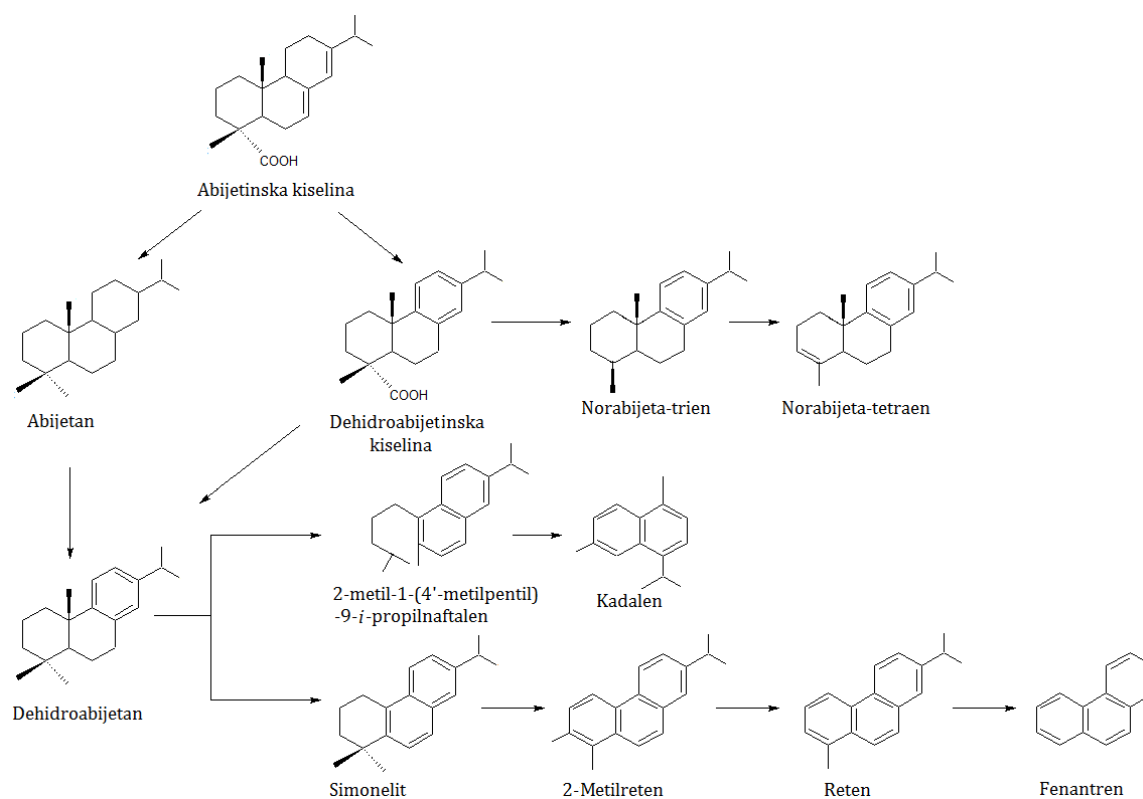
Jedinjenja tipa labdana (slika 40) su najčešći biciklični diterpani. Zastupljeni su u četinarima, i nađeni u svim vrstama *Pinaceae* (Otto, Simoneit, 2001; Otto et al., 2002). 4 $\alpha$ - i 4 $\beta$ -Labdan se određuje GH-MS analizom (fragmentogram jona  $m/z$  123).

**Slika 40.** Struktura labdana.

Glavnu grupu jedinjenja u klasi tricikličnih diterpana predstavljaju pimarani i abijetani. Obe klase tricikličnih diterpana postaju biosintezom iz kopalil pirofosfata (koji potiče iz labdana; slika 41) i razlikuju se u prisustvu metil- i etil-grupe (pimarani), odnosno izopropil-grupe (abijetani) na C-13. Triciklični diterpenoidi su hemotaksonomski indikatori gimnospremi, posebno četinarara (Havelcová et al., 2012; Diefendorf et al., 2014). U biosferi među jedinjenjima sa abijetanskim skeletom dominiraju kiseline (abijetinska kiselina i dehidroabijetinska kiselina; slika 42).



**Slika 41.** Šema predloženih transformacionih puteva labdana (Otto, Wilde, 2001).

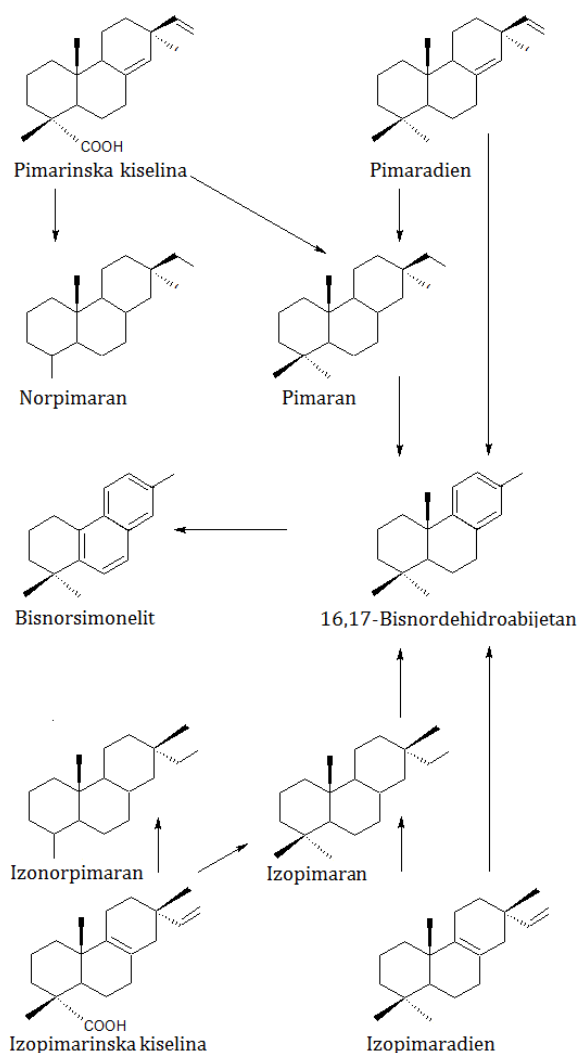


**Slika 42.** Šema transformacionih puteva abijetinske kiseline (modifikovano iz Qin et al., 2012).

Pored njih, prisutni su ugljovodonici (npr. dehidroabijetan) i abijetani sa fenolnom funkcionalnom grupom (feruginol, totarol...; Otto, Wilde, 2001).

Ugljovodonični abijetani, fihtelit (norabijetan) i abijetan, su jedinjenja koja se često mogu identifikovati u tresetu i lignitu i čiji prekursori vode poreklo od borovine. Delimično aromatizovani abijetani (dehidroabijetan i simonelit; slika 42) su sveprisutna jedinjenja u aromatičnoj frakciji bitumena lignita (Stefanova et al., 2005).

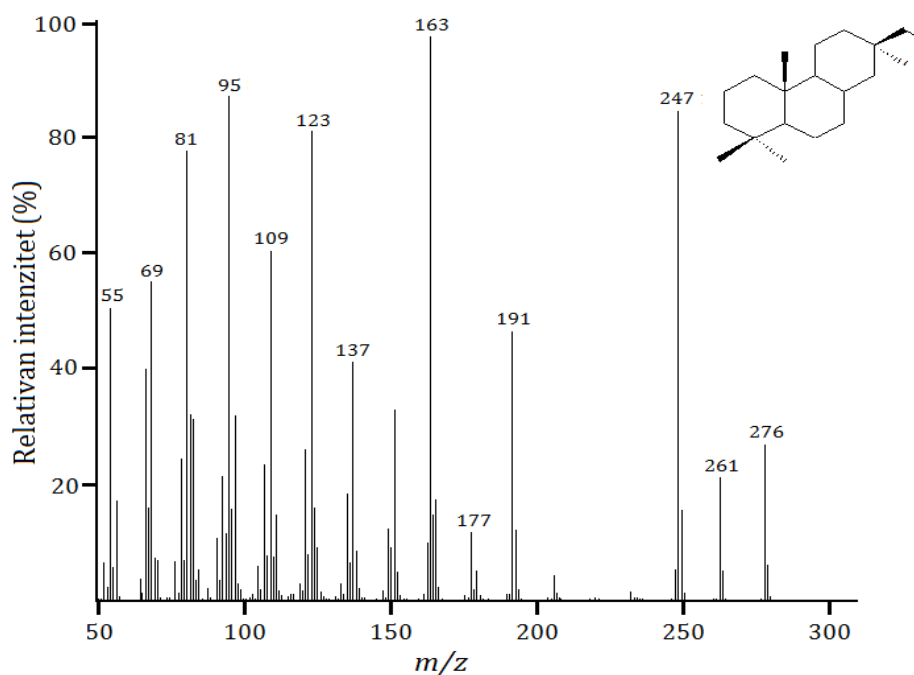
Kao i labdani, izopimarani (slika 43) su nađeni u svim četinarskim vrstama, sem u *Cephalotaxaceae*.



**Slika 43.** Šema transformacionih puteva derivata pimarana (Otto, Simoneit, 2001, 2002).

Pimarani (slika 43) pokazuju mnogo manju rasprostranjenost od izopimarana; javljaju se u rodovima *Pinaceae*, *Cupressaceae*, *Taxodiaceae* i u svega nekoliko vrsta *Podocarpaceae* (*Halocarpus*, *Prumnopitys*) i *Araucariaceae* (*Agathis*) (Otto, Wilde, 2001; Otto, Simoneit, 2002).

Triciklični diterpani se određuju GH-MS analizom iz fragmentograma jona  $m/z$  123 (slika 44).



**Slika 44.** Maseni spektar i struktura tricikličnog diterpenoida - pimarana.

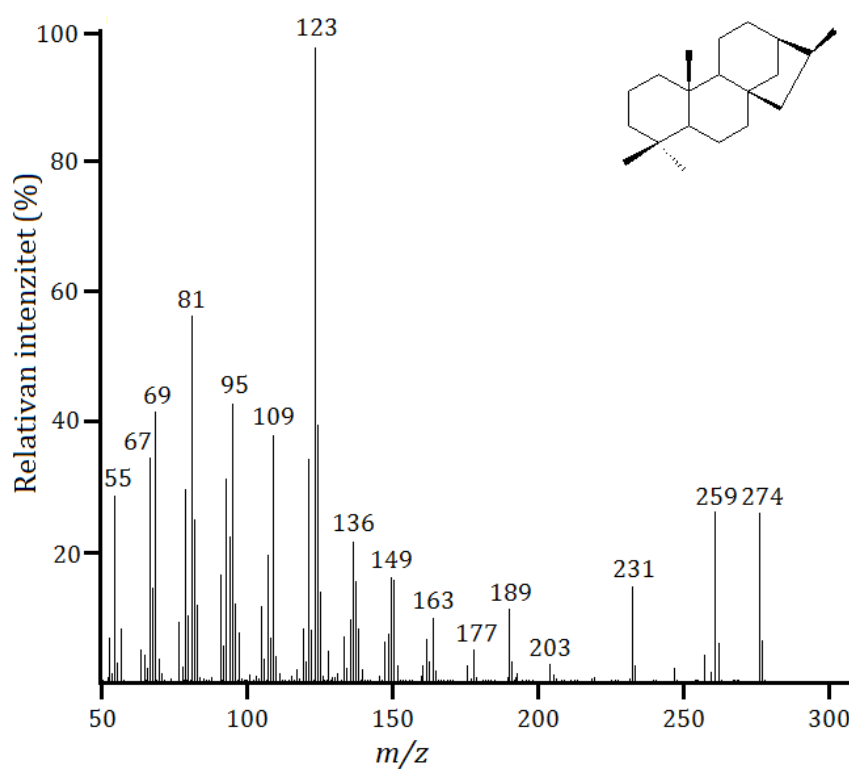
(Napomena: spektar nativnog jedinjenja iz uzorka lignita Kovin).

Glavne grupe jedinjenja u klasi tetracikličnih diterpana su kaurani, bejerani i srodna jedinjenja. Ova jedinjenja dobijaju se daljom ciklizacijom izopimarana i pimarana. Premeštanjem katjona na bejeranu dobijaju se grupe jedinjenja kaurani, atisani i trahilobani (Otto, Wilde, 2001).

Tetraciklični diterpeni se javljaju u četinarima uglavnom kao ugljovodonici (hibaen, filokladen i kauren). Sa izuzetkom vrste *Picea jezoensis*, diterpani sa filokladanskim skeletom nisu identifikovani u familiji *Pinaceae*, ali ih ima u rodovima

svih drugih četinarskih vrsta. Jedinjenja poput kaurena, filokladena i bejer-15-ena (hibaen) se redukcijom dvostruke veze tokom dijageneze prevode u zasićene derivate. Filokladen i *ent*-kauren redukcijom daju uglavnom 16 $\alpha$ (H)-filokladan (slika 45) i *ent*-16 $\alpha$ (H)-kauran, i ova jedinjenja se često mogu identifikovati u bitumenu ugljeva niskog ranga (Dzou et al., 1995).

Osnovni fragmentacioni jon tetracikličnih diterpana pri GH-MS analizi je  $m/z$  123, a pored njega relativno obilni su i  $m/z$  260,  $m/z$  231 i  $m/z$  189 (slika 45).

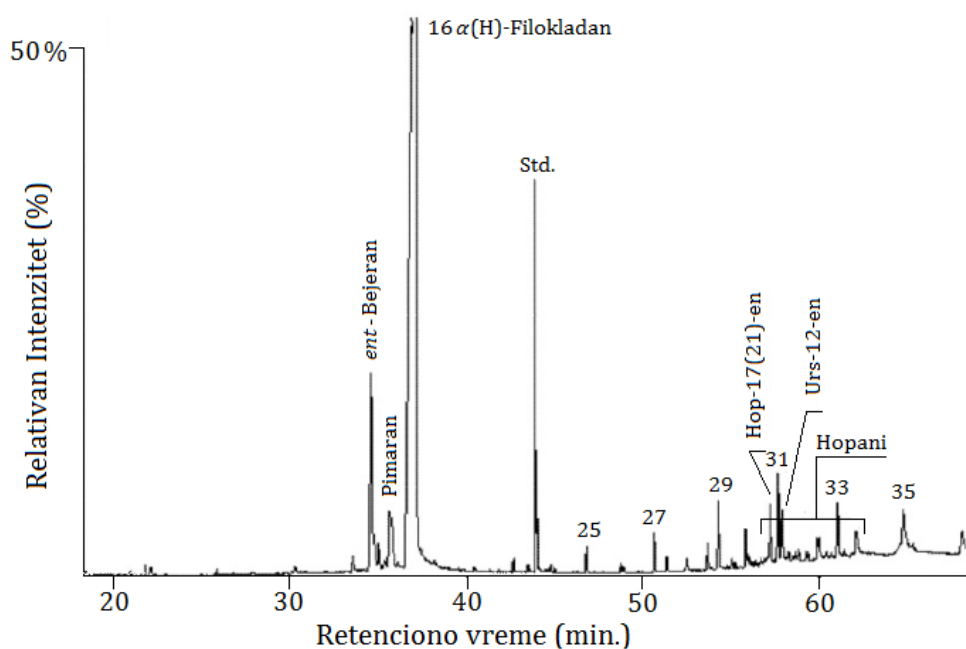


**Slika 45.** Maseni spektar i struktura tetracikličnog diterpenoida - 16 $\alpha$ (H)-filokladana.

(Napomena: spektar nativnog jedinjenja iz uzorka lignita Kovin).

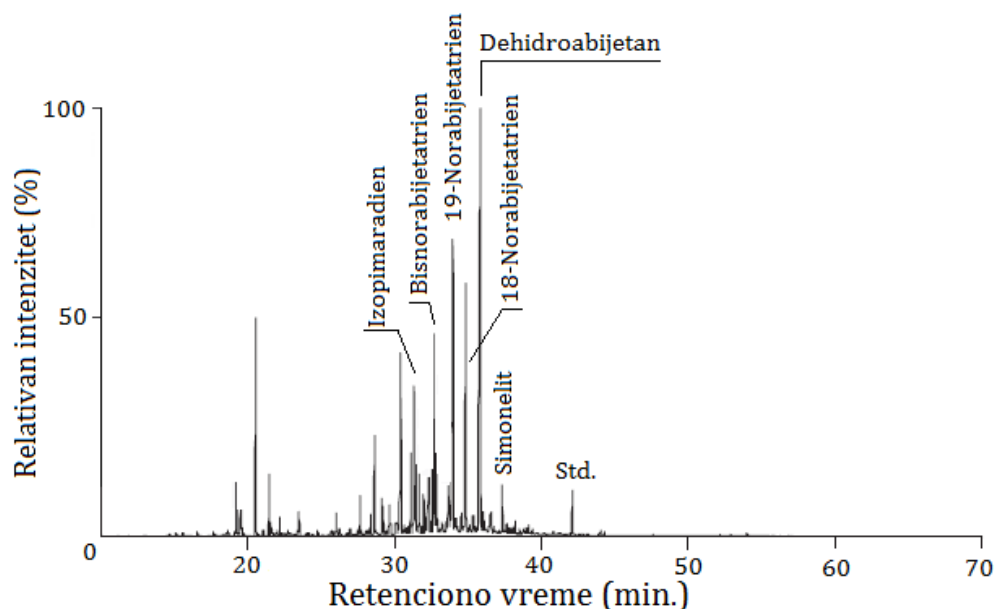
Diterpenoidi su često najzastupljenija jedinjenja kako u zasićenoj, tako i u aromatičnoj frakciji bitumena humusnih nezrelih ugljeva (slike 46 i 47; Stefanova et al., 2005; Bechtel et al., 2007; Zdravkov et al., 2011; Fabiańska et al., 2013; Bechtel et al., 2016;).





**Slika 46.** TIC zasićene frakcije miocenskog lignita iz basena Beli Breg (Bugarska) sa dominacijom diterpenoida (Zdravkov et al., 2011).

Legenda: 25, 27, 29, 31, 33, 35 – numeracija C-atoma *n*-alkana; Std. – Standard (deuterisani tetrakozan).



**Slika 47.** TIC aromatične frakcije Vozno lignita (Rusija) sa dominacijom diterpenoida (Bechtel et al., 2016).

Legenda: Std. – Standard (1,1' binaftil).

Za interpretaciju porekla organske supstance koristi se odnos ukupnih diterpenoida i nehopanoidnih triterpenoida:

$$Di/(Di+Tri) = \Sigma Diterpenoidi / (\Sigma Diterpenoidi + \Sigma Triterpenoidi)^9$$

U formuli se mogu koristiti diterpenoidi iz TIC-a zasićene ili aromatične frackije, mada je najpravilnije da se uradi kvantitativna GH-MS analiza i da se u formulu uvrste zbirne koncentracije zasićenih i aromatičnih diterpenoida (Haberer et al., 2006; Nakamura et al., 2010). Koja će se jedinjenja nalaziti u sumi di- i triterpenoida zavisice od pojedinačnog uzorka, ali u lignitima su u zasićenoj frackiji obično najobilnija diterpenoidna jedinjenja: 16 $\alpha$ (H)-filokladan, pimarane, bejerean, izopimaradien, norpimarane, 16 $\alpha$ (H)-kaurane, 16 $\beta$ (H)-filokladan, izofilokladen i fihitelit (Bechtel et al., 2007; Fabiańska et al., 2013), dok su u aromatičnoj frackiji to: dehidroabijetan, simonelit, reten, semperviran, totaran, hibaen, 2-metilreten, 18- i 19-norabijetatetraeni (6,8,11,13), 18-norabijetatrien (8,11,13) i 16,17-bisnordehidroabijetan.

Na osnovu vrednosti ovog odnosa moguće je proceniti dominantne biljne vrste u prekursorskom organskom materijalu, pošto diterpenoidi prevashodno vode poreklo iz gimnospermi (*Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Phyllocladaceae* i *Pinaceae*), a triterpenoidi iz angiospermi (Otto, Wilde, 2001; Otto, Simoneit, 2001, 2002; Stefanova et al., 2005). Međutim, skorašnja istraživanja (Diefendorf et al., 2014) ukazala su na izvesna ograničenja u primeni ovog parametra, budući da je nađeno da tetraciklične diterpenoide takođe produkuju određene vrste angiospermi.

Iz raspodele aromatičnih diterpenoida izračunava se parametar koji predstavlja udeo diterpenoida sa jednim aromatičnim prstenom u odnosu na sumu aromatičnih diterpenoida sa jednim, dva i tri aromatična prstena u molekulu: 1-Ar prsten dit./ (1-+2-+3-Ar prstena dit.). Haberer et al. (2006) su predložili primenu ovog odnosa za procenu redoks potencijala i mikrobne aktivnosti u sredini taloženja budući da su procesi aromatizacije policikličnih jedinjenja u nezreloj organskoj supstanci

---

<sup>9</sup> Pod triterpenoidima se u formuli podrazumevaju nehopanoidni triterpenoidi koji su detaljno opisani u sledećem poglavlju.

prevashodno rezultat mikrobne aktivnosti u oksičnim uslovima. Stoga su vrednosti 1-Ar prsten dit./((1+2+3-Ar prstena dit.) kod nezrelih uzoraka iz oksičnih sredina niže nego kod onih čija je organska supstanca staložena u redukcionim uslovima.

Schoell et al. (1994) su u tercijarnim mrkim ugljevima Baise basena, Kina merili  $\delta^{13}\text{C}$  diterpenoida u zasićenoj i aromatičnoj frakciji. Njihove vrednosti su bile veoma bliske među sobom: 18-norabijetatrien -25,2 ‰, norpimaran -24,6 ‰, norabijetatetraen -24,0 ‰, fihtelit -24,5 ‰, dehidroabijetan -24,6 ‰, simonelit -24,9 ‰, reten -25,5 ‰ što ukazuje na zajedničko poreklo zasićenih diterpana, a potvrđuje pretpostavke iz prethodnih istraživanja da aromatizacija diterpenoida, tokom koje dolazi do gubitka jednog ili više C-atoma, nije povezana sa sistematskim izotopskim efektom (Freeman, 1991; Simoneit et al., 1993).

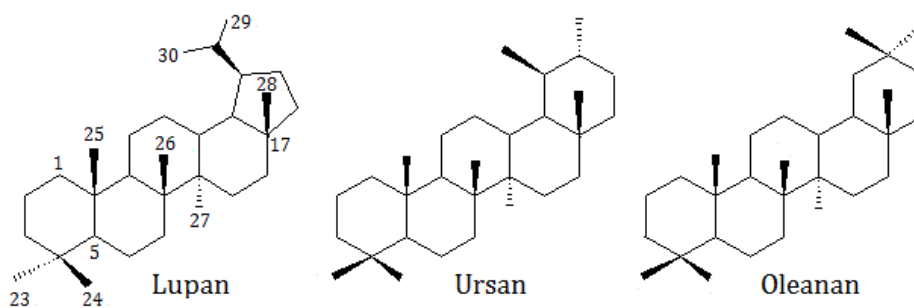
Tuo et al. (2003) zapazili su da su  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti diterpenoida u ugljevima Liaohe Basena (Kina) (starosti donji eogen) znatno više od  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti za *n*-alkane.  $\delta^{13}\text{C}$  za diterpenoide kretale su se u opsegu od -21,5 ‰ do -25,3 ‰, dok su za *n*-alkane izmerene vrednosti od -27,6 ‰ do -29,7 ‰. Ovaj rezultat objašnjen je činjenicom da diterpenoidi dominantno vode poreklo od kopnene organske supstance gimnospermi, dok za *n*-alkane ove biljke nisu jedini prekursori. Sem toga sve i da diterpenoidi i *n*-alkani vode poreklo od istih biljnih prekursora, mora se uzeti u obzir i to da terpenoidi postaju biosintezom iz izoprena koji ima različit izotopski otisak ugljenika u odnosu na acetat iz kojeg se biosintetičkim putevima dobijaju alifatični lipidi voskova, koji su glavni prekursori *n*-alkana (Collister et al., 1994).  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pojedinačnih diterpenoida u ovim uzorcima koji su često obilni u lignitima, pokazuje male razlike među sobom. Na primer, pimaran -24,0 ‰ – -24,8 ‰, 16 $\alpha$ (H)-filokladan -23,2 ‰ – -23,9 ‰, dehidroabijetan -22,8 ‰ – -25,2 ‰ i simonelit -22,0 ‰ – -24,3 ‰. Razlog ovome je njihovo uniformno poreklo. Širi opseg vrednosti kod aromatičnih diterpenoida ukazuje da procesi aromatizacije tokom dijageneze ipak na neki način utiču na izotopsku frakcionalizaciju ugljenika (Tuo et al., 2003).

Suzuki et al. (2010) su u 57 uzoraka sedimenata iz Sanriku-oki bušotine (severoistočni Japan u Pacifičkom okeanu) merili  $\delta^{13}\text{C}$  retena kao indikatora

gimnospermi. Opseg vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  retena kretao se od -22,5 ‰ u uzorcima starosti eocen – oligocen; (dubina, 1840 – 2850 m) do -26,7 ‰ u uzorcima starosti paleocena (dubina, 2950 – 3420 m).

### 2.6.1.6. Triterpenoidi sa nehopanoidnim skeletom

Triterpenoidi su klasa terpenoida sa pet prstenova (A, B, C, D i E) i bočnim funkcionalnim grupama. U geološkim uzorcima najčešći su skeleti lupana, oleanana i ursana (slika 48). Prisustvo nehopanoidnih triterpenoida u bitumenu sedimenata indikator je doprinosa angiospermi prekursorskoj organskoj supstanci (Otto, Simoneit, 2001; Diefendorf et al., 2012).

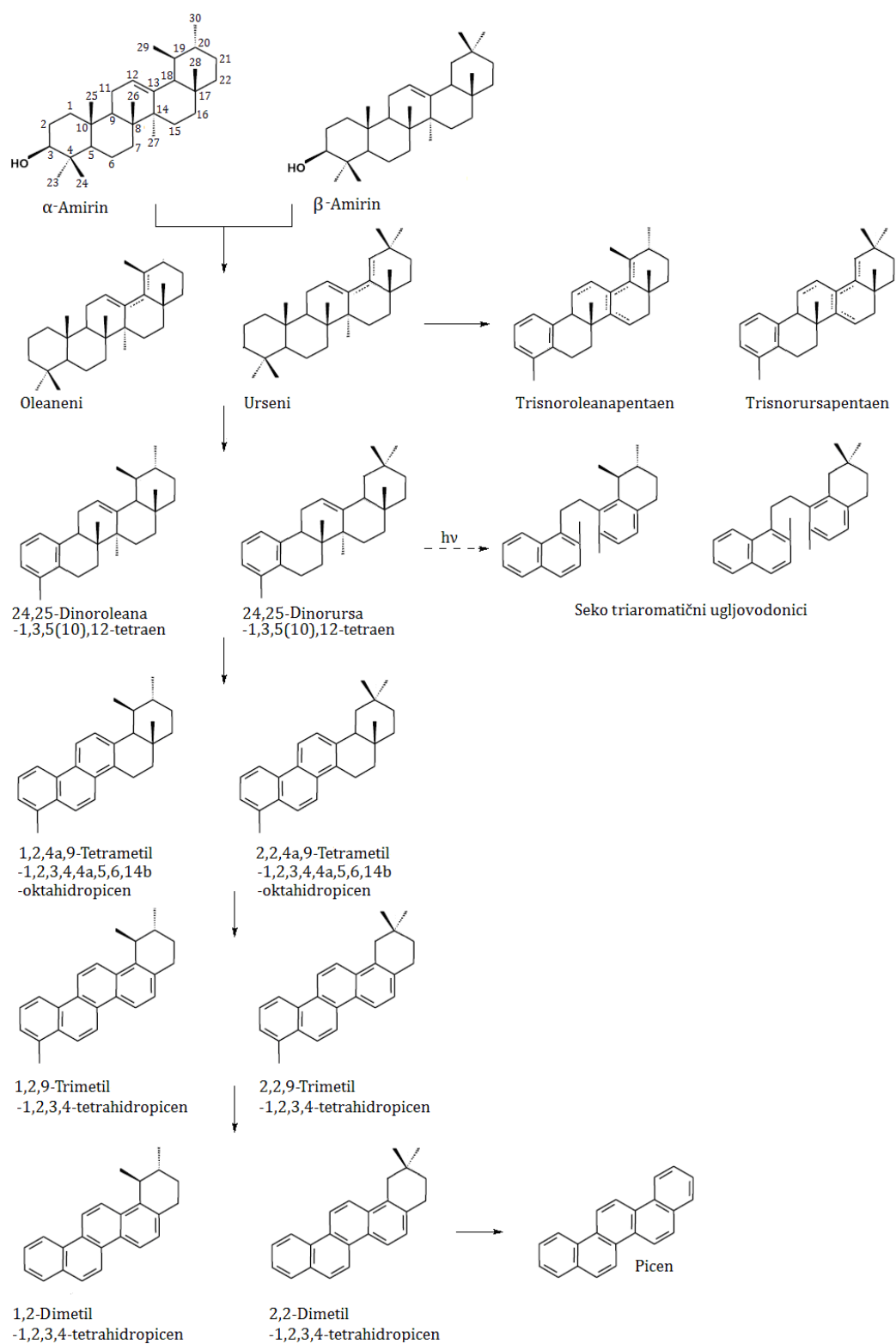


**Slika 48.** Strukture pentacikličnih triterpana.

$\alpha$ -Amirin i  $\beta$ -amirin su prekursori triterpana ursanskog i oleananskog tipa (slika 49). Otrkivena su dva osnovna dijagenska puta transformacije  $\alpha$ - i  $\beta$ -amirina. Prvi, prikazan na slici 49 podrazumeva defunkcionalizaciju -OH grupe sa C-3 koja rezultuje stvaranjem oleanana i ursana. U geološkim uzorcima najobilniji su oleaneni i urseni sa dvostrukim vezama u položajima 12, 18 i 13(18), koji mogu izomerizovati jedni u druge, pogotovu u prisustvu minerala tipa glina (slika 50). Ova jedinjenja u redukcionim sredinama podležu hidrogenizaciji dajući oleanan i ursan. Sa druge strane, u oksidnim i disoksidnim uslovima favorizovana je progresivna aromatizacija oleanana i ursana koja preko niza delimično aromatizovanih policikličnih struktura rezultuje stvaranjem picena i/ili njegovih alkil-derivata (picen; slika 49) (Chaffee, Johns, 1983; De Las Heras et al., 1991; Freeman et al., 1994).

## 2. TEORIJSKI DEO

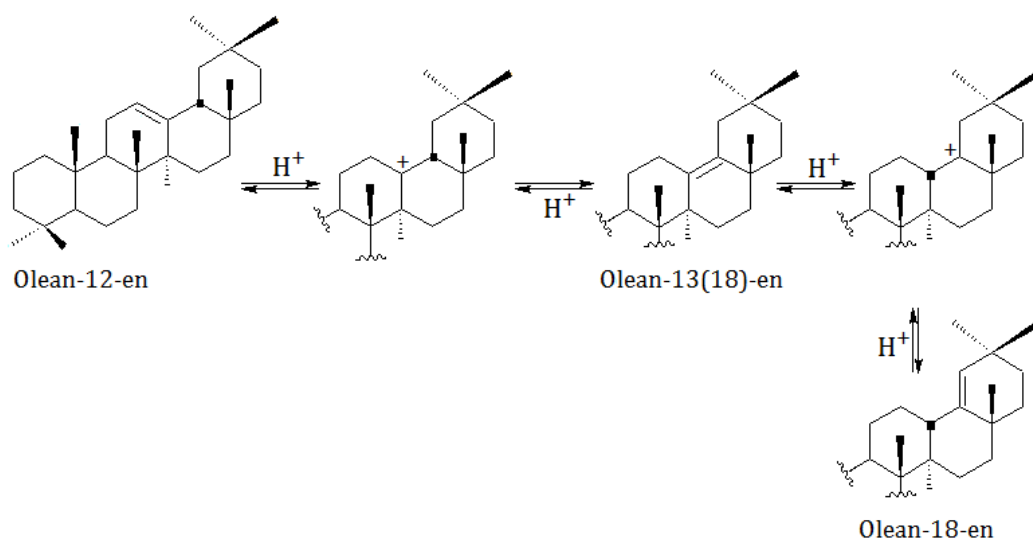
Danica D. Mitrović



**Slika 49.** Šema progresivne aromatizacije  $\alpha$ - i  $\beta$ -amirina (Laflamme, Hites, 1979; Chaffee, Johns, 1983; De Las Heras et al., 1991; Stout, 1992).

Drugi dijagenetski put transformacije  $\alpha$ - i  $\beta$ -amirina prikazan je na slici 51. On podrazumeva degradaciju prstena pri čemu nastaju tetraciklična jedinjenja, poznata pod nazivom de-A-jedinjenja. Dalje promene slične su onim u prvom transformacionom putu (slike 49 i 51) i podrazumevaju postepeno povećanje stepena nezasićenosti, pri čemu kao krajnji proizvod postaje hrizen i/ili njegovi alkilderivati (Stout, 1992; Rullkötter et al., 1994).

Premeštanje dvostruke veze kod de-A-jedinjenja odigrava se na isti način (slika 50) kao kod nedegradovanih nehopanoidnih triterpenoida pa su među tetracikličnim biomarkerima ovog tipa u bitumenima nezrelih sedimeta najobilniji de-A-olean-12-en, de-A-olean-13(18)-en, de-A-olean-18-en, de-A-urs-13(18)-en i de-A-urs-12-en (Papanicolaou et al., 2000).

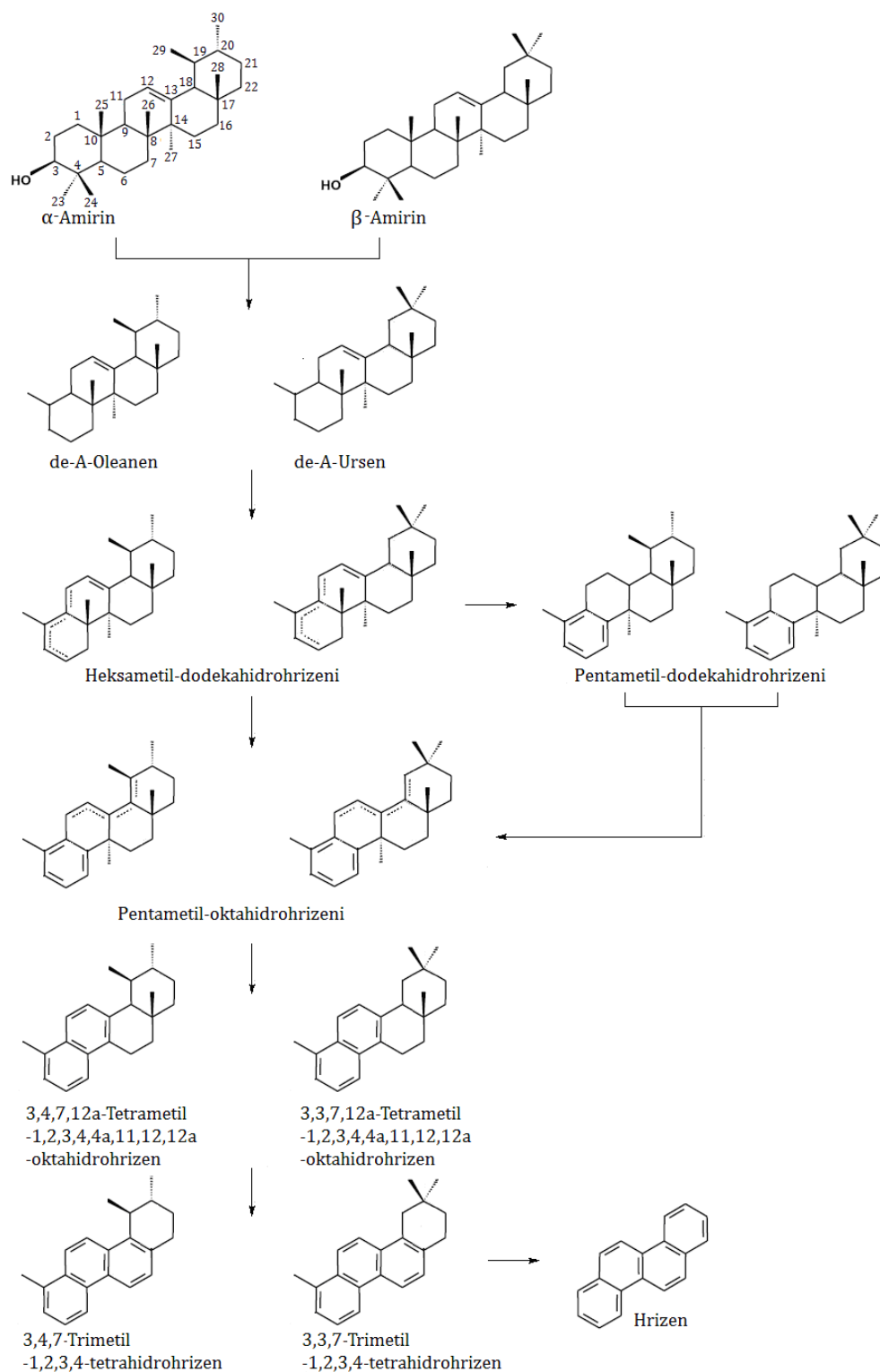


**Slika 50.** Izomerizacija oleanena u kiseljoj sredini (Rullkötter et al., 1994).

Prekursori lupanskih struktura (koji se karakterišu petočlanim prstenom E) imaju veoma slične dijagenetske transformacione puteve, tako da su u bitumenima nezrelih sedimenata prisutni u obliku pentacikličnih zasićenih (lupan), nezasićenih i delimično aromatizovanih (lupa-dieni, trieni, tetraeni i pentaeni) jedinjenja. Među tetracikličnim de-A proizvodima obično je najobilniji de-A-lupan.

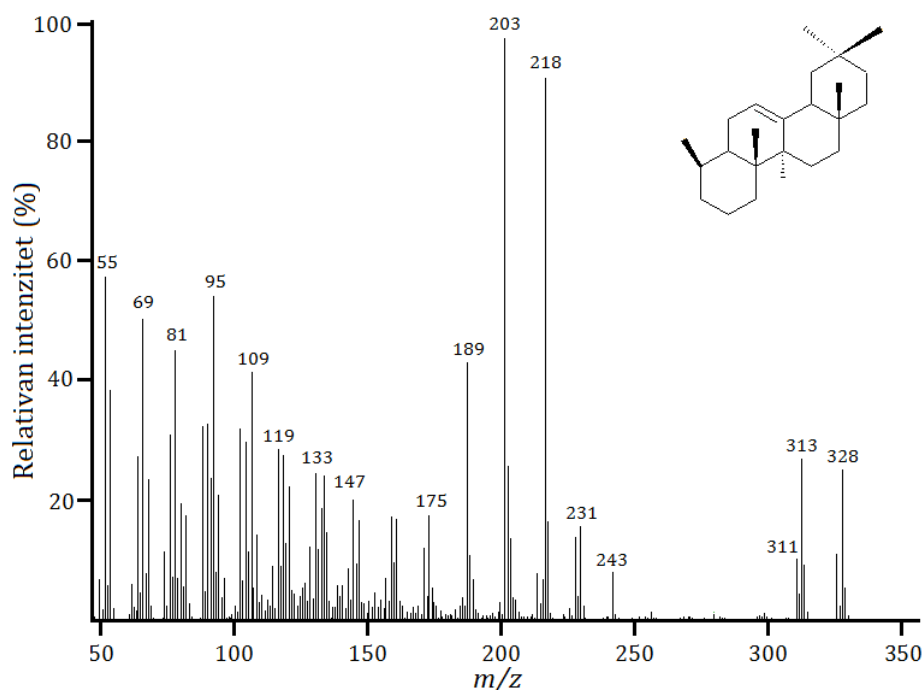
## 2. TEORIJSKI DEO

Danica D. Mitrović



**Slika 51.** Šema transformacionih puteva  $\alpha$ - i  $\beta$ -amirina do hrizena (Stout, 1992; Rullkötter et al., 1994).

Nehopanoidni pentaciklični triterpeni (oleaneni i urseni) se identifikuju GH-MS analizom, pri čemu su osnovni fragmentacioni joni  $m/z$  218, 203 i 191. Kod zasićenih analoga najobilniji je  $m/z$  191. Monoaromatični triterpani sa aromatičnim prstenom A daju seriju karakterističnih fragmentacionih jona:  $m/z$  145, 158, 170 i 219 u zavisnosti od stepena nezasićenosti B i C-prstena. Tetraciklični triterpani sa tri aromatična prstena (A, B i D prsten) i seko C prstenom (8,14-seko) imaju  $M^+$  356 i osnovni jon  $m/z$  169 (Stout, 1992). De-A triterpeni se karakterišu molekulskim jonom 328 i osnovnim jonima,  $m/z$  203 i 218 (slika 52).



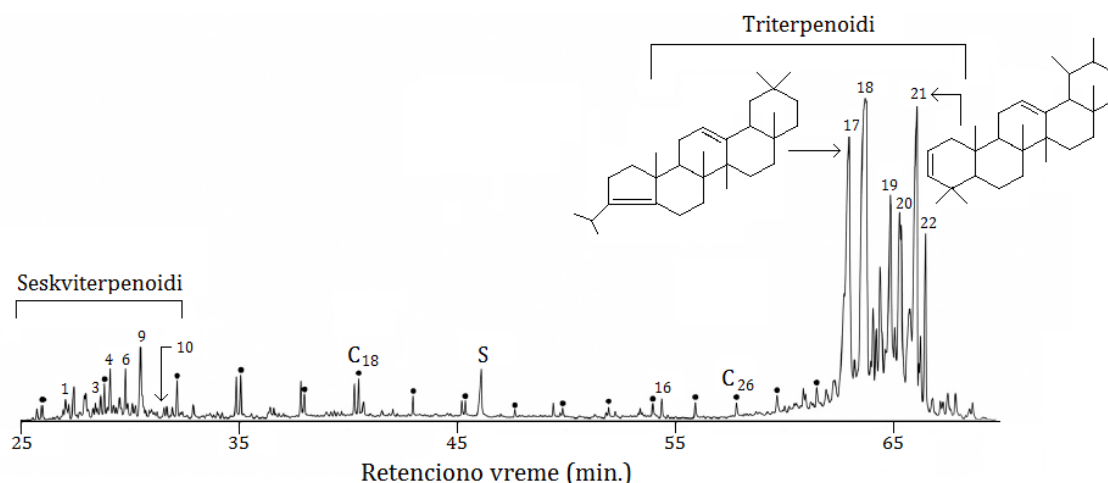
**Slika 52.** Maseni spektar i struktura de-A-oleana-12-ena.

(Napomena: spektar nativnog jedinjenja iz uzorka lignita Kovin).

Slično, kao što je u brojnim uzorcima lignita zapažena dominacija diterpenoida (slike 46 i 47; Stefanova et al., 2005; Bechtel et al., 2007; Zdravkov et al., 2011; Fabiańska et al., 2013; Bechtel et al., 2016), veliki broj ispitivanih lignita iz različitih delova sveta karakteriše se dominacijom triterpenoida u zasićenoj i aromatičnoj frakciji bitumena (slike 53 i 54; Zdravkov et al., 2011; Bera et al., 2017). U prvom



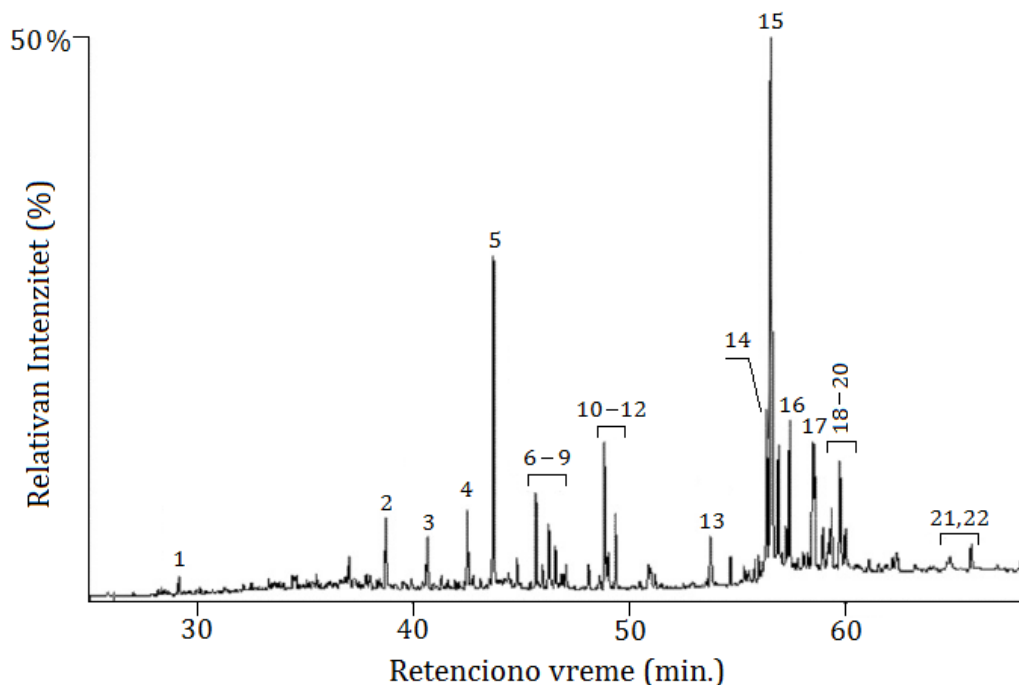
slučaju prekursorska biljna biomasa potiče prevenstveno od gimnospermi, a u drugom od angiospermi. Na osnovu ovih saznanja je i razvijen parametar Di/(Di+Tri) koji je objašnjen u prethodnom poglavlju.



**Slika 53.** TIC zasićene frakcije eocenskog lignita iz Bengalskog basena (Indija) sa dominacijom triterpenoida (Bera et al., 2017).

**Legenda:** • - *n*-alkani; 1 – Longifolen-12; 3 – Kadinen; 4 –  $\alpha$ -Murolen; 6 – *trans*-Kadinan; 9 – 4 $\beta$ (H)-Eudesman; 10 – Izomer 4-*ipropil*-1,6-dimeti-1,2,3,4,4a,5,6,8a-oktahidronaftalena; 16 – de-A-Lupan; 17 – A-*neo*-oleana-3(5),12-dien; 18 – A-*neo*-ursa-3(5),12-dien; 19 – nepoznati C<sub>30</sub> triterpenoid-dien (oleananski ili ursanski skelet); 20 – Oleana-2,12-dien; 21 – Ursa-2,12-dien; 22 – nepoznati C<sub>30</sub> triterpenoid-dien sa skeletom ursana.

$\delta^{13}\text{C}$  vrednosti triterpenoida su negativnije u poređenju sa ditepenoidima. Simoneit et al. (1995) su u karbonskim mrkim ugljevima iz Donjeckog basena u Ukrajini analizom  $\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih triterpenoida (čije strukture dominantno potiču od lupana, oleanana i fernana) našli opseg od -23,4 ‰ do -30,7 ‰. Merene su i  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti de-A-lupana u uzorcima sedimenata Challa jezera (Afrika). To je kratersko, tropsko slatkovodno jezero čija je starost sedimenata procenjena na 25000 godina. U proseku  $\delta^{13}\text{C}$  vrednost de-A-lupana iznosila je -27,4 ‰ što je vrlo blisko vrednostima za C<sub>3</sub> biljke (van Bree et al., 2016).



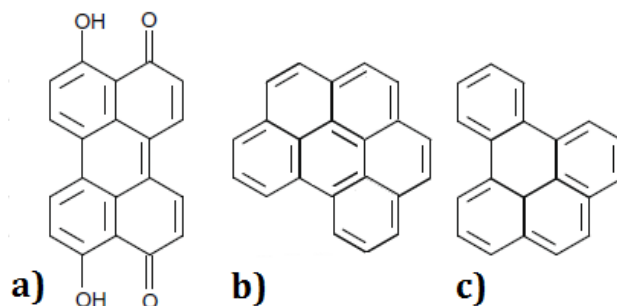
**Slika 54.** TIC aromatične frakcije miocenskog lignita (basen Stanantsi, Bugarska) sa dominacijom triterpenoida (Zdravkov et al., 2011).

**Legenda:** 1 – Kadalen; 2 – Dehidroabijetan; 3 – Simonelit; 4 – Reten; 5 – Standard (1'-binaftil); 6 - 9 – Tetrametil-oktahidrohrizeni; 10 - 12 – Trimetil-tetrahidrohrizeni; 13 – Perilen; 14 – Bisnor-oleana-tetraen; 15 – Trinor-ferna-trien; 16 – Bisnor-lupa-trien; 17 – Bisnor-ferna-trien; 18 - 20 – Tetrametil-oktahidropiceni; 21, 22 – Trimetil-tetrahidropiceni.

Suzuki et al. (2010) su u 57 uzoraka sedimenata iz Sanriku-oki bušotine (severoistočni Japan u Pacifičkom okeanu) merili vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  triterpenoida kao indikatora angiospermi. Uzorci su svrstani u tri geološke jedinice (C, B i A) u zavisnosti od starosti sedimenata (eocen-oligocen; paleocen i donja kreda), dubinskog profila od 1840 do 3680 m. Dobijene su sledeće vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih triterpenoida: trimetil-tetrahidro-hrizen od -24,1 ‰ do -28,7 ‰, 8,14-seko oleanoid od -24,4 ‰ do -29,6 ‰, pentametil-nonahidro-picen od -22,3 ‰ do -29,6 ‰, tetrametil-oktahidro-picen od -23,9 ‰ do -30,9 ‰, tetraaromatični lupan od -25,0 ‰ do -29,6 ‰, 1,2,9-trimetil-tetrahidropicen od -25,1 ‰ do -28,3 ‰ i 2,2,9-trimetil-tetrahidropicen od -24,4 ‰ do -28,1 ‰.  $\delta^{13}\text{C}$  ovih jedinjenja su u opsegu za  $\delta^{13}\text{C}$  biomarkera viših kopnenih biljaka u drugim studijama (Freeman et al., 1994b).

### 2.6.1.7. Perilen

Perilen je poliaromatično ugljovodonično jedinjenje koje čine dva naftalenska molekula međusobno povezana ugljeničnim mostovima. U poređenju sa drugim PAU (policiklični aromatični ugljovodonici), perilen nastaje samo u tragovima tokom nepotpunog sagorevanja organske supstance, što je verovatno posledica njegove termodinamičke nestabilnosti ili veće reaktivnosti. Široko je rasprostranjen u marinskim i slatkovodnim sedimentima. Nema ga u planktonima, dok se u većini zemljišta veoma retko može identifikovati. U sedimentima se u značajnijim količinama obično nalazi u dubljim slojevima, što je u suprotnosti sa drugim PAU (Silliman et al., 2001). Zbog široke rasprostranjenosti u sedimentima i izraženog dubinskog profila, predložen je *in situ* nastanak perilena u podvodnim sedimentima (Gschwend et al., 1983). Smatra se da su prekursori perilena strukturno povezani sa perilenhinonima (slika 55a) i njihovim derivatima, što su crni pigmenti široko rasprostranjeni u modernim biljkama, insektima, gljivama i krionoidima (Jiang et al., 2000).



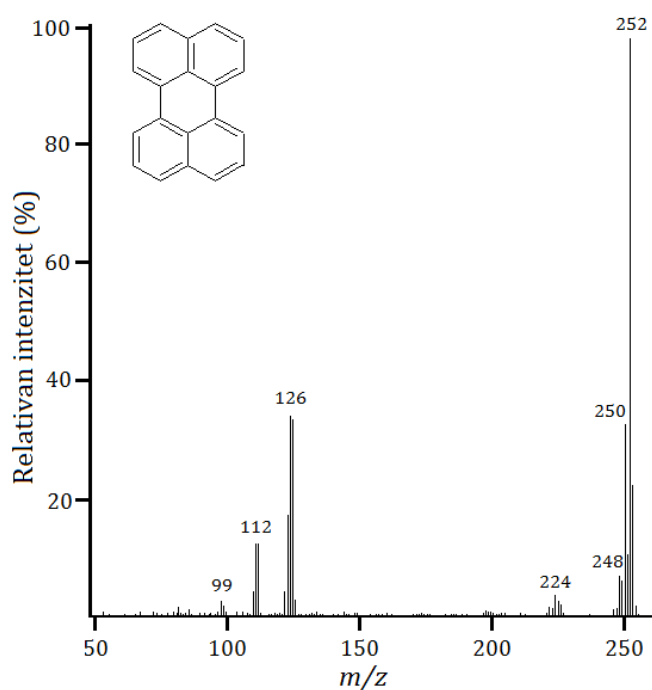
**Slika 55.** Strukture a) perilenhinona; b) benzo[*ghi*]perilena i c) benzo[*e*]pirena.

Prisustvo perilena u geološkim uzorcima je paleoindikator anoksičnih uslova u toku ili nakon taloženja prekursorskog materijala. Pošto su hinonske strukture osetljive na oksidaciju, da bi se očuvale u sedimentu, potrebna je redukciona sredina (Aizenshitat, 1973; Garrigues et al., 1988).

Gljive su veoma važna komponenta mikrobnog carstva. Zbog heterotrofnog načina ishrane, one su odgovorne za razgradnju kopnene organske supstance, uključujući lignin i celulozu. Zajednice gljiva koje kolonizuju močvarne/tresetne

sredine, bilo kao paraziti, simbioti ili saprobi<sup>10</sup> su potencijalni prekursori perilena (Grice et al., 2009). Zbog toga je ovo jedinjenje skoro uvek prisutno u lignitima i ugljevima nižeg ranga. U nekim slučajevima, perilen je obilan u sedimentima čija je organska supstanca algalnog porekla, što ukazuje da akvatične gljive takođe proizvode prekursore perilena (Silliman et al., 1998).

Perilen se identifikuje GH-MS analizom aromatične frakcije. Osnovni jon u masenom spektru ovog jedinjenja je  $m/z$  252, što je ujedno i njegov molekulski jon (slika 56).



**Slika 56.** Maseni spektar i struktura perilena.

(Napomena: spektar nativnog jedinjenja iz uzorka lignita Kovin).

Silliman et al. (2001) su proučavanjem uzoraka sedimenata basena Green Bay (jezero Mičigen; SAD) pretpostavili da pojava perilena u sedimentima ne ukazuje specifično na prekursorsku suvozemnu ili algalnu organsku supstancu, već pre svega na specifične dijagenetske uslove. Ovi uzorci su izabrani jer daju podatke o

<sup>10</sup> Saprobi ili saprofiti su heterotrofni organizmi koji u ishrani koriste uginule delove drugih organizama.

promenama okolnog zemljišta koje zbog raširenog rečnog sistema koji se uliva u ovaj deo jezera, završava taložeći se u basenu Green Bay-a. Takođe, površinske vode Green Bay-a imaju višu produktivnost fitoplanktona od okolnih voda i samim tim su i sedimenti bogatiji organskom supstancom. U slučaju ovih uzoraka, intenzivna mikrobna aktivnost dovela je do degradacije *n*-alkana algalnog porekla, a porast koncentracije perilena sa dubinom ukazuje na brzinu i intenzitet postdepozicionih anaerobnih izmena koje je pretrpela organska supstanca, a koje su nezavisne od tipa prekursorskog materijala. Mikrobi koji proizvode perilen se možda ne mogu uspešno „takmičiti“ sa drugim mikrobnim zajednicama u površinskim sedimentima, ali dospevanjem u dublje, anoksične slojeve gde se nalazi „starija“ organska supstanca, uspostavljaju se uslovi za njihovu dominaciju.

Marynowski et al. (2015) su podvrgli paleogene sedimente zapadnog i centralnog dela Podhale basena (Poljska) simulaciji maturacije da bi pratili promene koje perilen trpi sa povećanjem termičkog gradijenta u basenu. Istraživanje je pokazalo da je molekul perilena veoma nestabilan i on pri temperaturama  $>350^{\circ}\text{C}$  koje odgovaraju  $R_r \sim 0,7\%$  nije identifikovan. Glavni proizvodi maturacione transformacije perilena su benzo[e]piren i benzo[ghi]perilen (slika 55b,c). Neotpornost molekula perilena na povišene temperature je najverovatniji razlog retkog prisustva ovog jedinjenja u sedimentima starijim od krednih (koji su obično podlegli termičkoj transformaciji). Stoga, upotreba perilena kao biomarkera koji se koristi kao indikator gljiva koje degraduju drvenastu materiju, mora biti ograničena samo na kaustobiolite čija je maturisanost niža od ili, koja odgovara početnoj fazi naftnog prozora.

Analize izotopa ugljenika pokazuju širok opseg  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti za perilen u uzorcima iz različitih sredina. Zhang et al. (2014) su merili  $\delta^{13}\text{C}$  perilena u dubinskom profilu od 85 m sedimenata Okinava Trough (OT) (između Pacifičkog okeana na zapadu i Istočnog Kineskog mora na jugoistoku) čija je starost procenjena datiranjem sa  $^{14}\text{C}$  da pripada periodu poslednjeg glacijalnog maksimuma (LGC – last glacial maximum), između  $580-18480 \pm 90$  godina. Sedimenti OT-a su izabrani jer

predstavljaju idealno područje za proučavanje kopneno-okeanske interakcije pošto ovde dolazi do masovnog upliva kopnene materije iz reke Jangce i okolnih reka.  $\delta^{13}\text{C}$  perilena u uzorcima sedimenata varirala je od -23,6 ‰ do -22,1 ‰, što je blisko vrednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ukupnog organskog ugljenika u suspendovanom organskom materijalu okolnih reka (Jangce i sistem planinskih reka: -24 ‰ i -25 ‰; Yang et al., 2008). U ovom slučaju, autori su zaključili da je perilen kopnenog porekla, najverovatnije iz gljiva koje žive u zemljištu (Zhang et al., 2014).

Suzuki et al. (2010) su merili  $\delta^{13}\text{C}$  perilena i biomarkerskih jedinjenja koja su indikatori kopnenih biljnih vrsta (gimno- i angiospermi<sup>11</sup>) u 57 uzoraka sedimenata iz Sanriku-oki bušotine (severoistočni Japan u Pacifičkom okeanu). Uzorci su svrstani u tri geološke jedinice u zavisnosti od starosti sedimenata. Opseg  $\delta^{13}\text{C}$  perilena u geološkoj jedinici C (starost: eocen – oligocen; dubina: 1840 – 2850 m) bio je od -22,4 ‰ do -23,5 ‰. Opseg  $\delta^{13}\text{C}$  perilena u geološkoj jedinici B (starost: paleocen; dubina: 2950 – 3420 m) kretao se od -21,1 ‰ do -24,5 ‰. Vrednost  $\delta^{13}\text{C}$  perilena izmerena je za samo jedan uzorak u geološkoj jedinici A (starost: donja kreda; dubina: 3680 m) i iznosila je -23,5 ‰. Dobijene vrednosti za izotopski sastav perilena su pozitivnije (od -21,1 ‰ do -24,5 ‰) u odnosu na jedinjenja iz istih uzoraka koja su indikatori gimno- (-22,5 ‰ – -26,7 ‰) i angiospermi (-22,3 ‰ – -30,9 ‰). Ovaj rezultat takođe je pripisan poreklu perilena iz gljiva, budući da su istraživanja izotopskog sastava gljiva pokazala da su saprofitne gljive, obogaćene u težem izotopu ugljenika u odnosu na njihov supstrat za više od 3,0 ‰ (Kohzu et al., 1999). Kohzu et al. (2005) su takođe zaključili da je  $\delta^{13}\text{C}$  gljiva u poređenju sa  $\delta^{13}\text{C}$  raspadnutog drvenastog materijala pozitivnije za 1,2 do 6,3 ‰, a stepen obogaćenja organske supstance gljiva težim izotopom zavisi od vrste gljiva, vrste supstrata i faze rasta zajednice.

Marynowski et al. (2013) su merili izotopski sastav perilena u 32 taksonomski definisana uzorka fosilizovanog drveta (srednja jura) sakupljenih u aktivnim i zatvorenim kopovima glina u Poljskoj i Litvaniji.  $\delta^{13}\text{C}$  vrednost perilena bila je slična za sve uzorke, od -26,4 ‰ do -27,8 ‰, dok se opseg  $\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih biomarkera

---

<sup>11</sup> Vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  pojedinačnih jedinjenja pogledati u poglavljima diterpenoidi i triterpenoidi.

(reten, simonelit, dehidroabijetan) kretao od -24,6 ‰ do -26,6 ‰. Pronalazak perilena u uzorcima fosilizovanog drveta različitih depozicionih sredina potvrđuje pretpostavku za kopneno poreklo perilena, a različiti opsezi perilena i aromatičnih biomarkera u uzorcima sa istih lokaliteta pokazuju da perilen ne potiče od gimnospermi, već da je produkt organizama koji razlažu drvenastu materiju.

### **3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA „KOVIN“**

#### **3.1. Geografsko ekonomske karakteristike ležišta „Kovin“**

Ležište uglja „Kovin“ nalazi se u severnom delu Republike Srbije na području AP Vojvodine, oko 50 km istočno od Beograda. Zauzima područje na levoj obali Dunava u južnom Banatu u neposrednoj blizini varošice Kovin od koga je udaljen oko 10 km (slika 57). Nalazi se u atarima sela Malo Bavanište i Beli Breg a omeđeno je: Dunavom na jugu, pravcem Dubovac - Gaj na severu, zatim linijom Deliblato – ušće Velike Morave u Dunav na zapadu i naseljem Gaj na istoku. U administrativnom pogledu, ležište se nalazi u okviru južnobanatskog okruga i pripada opštini Kovin.

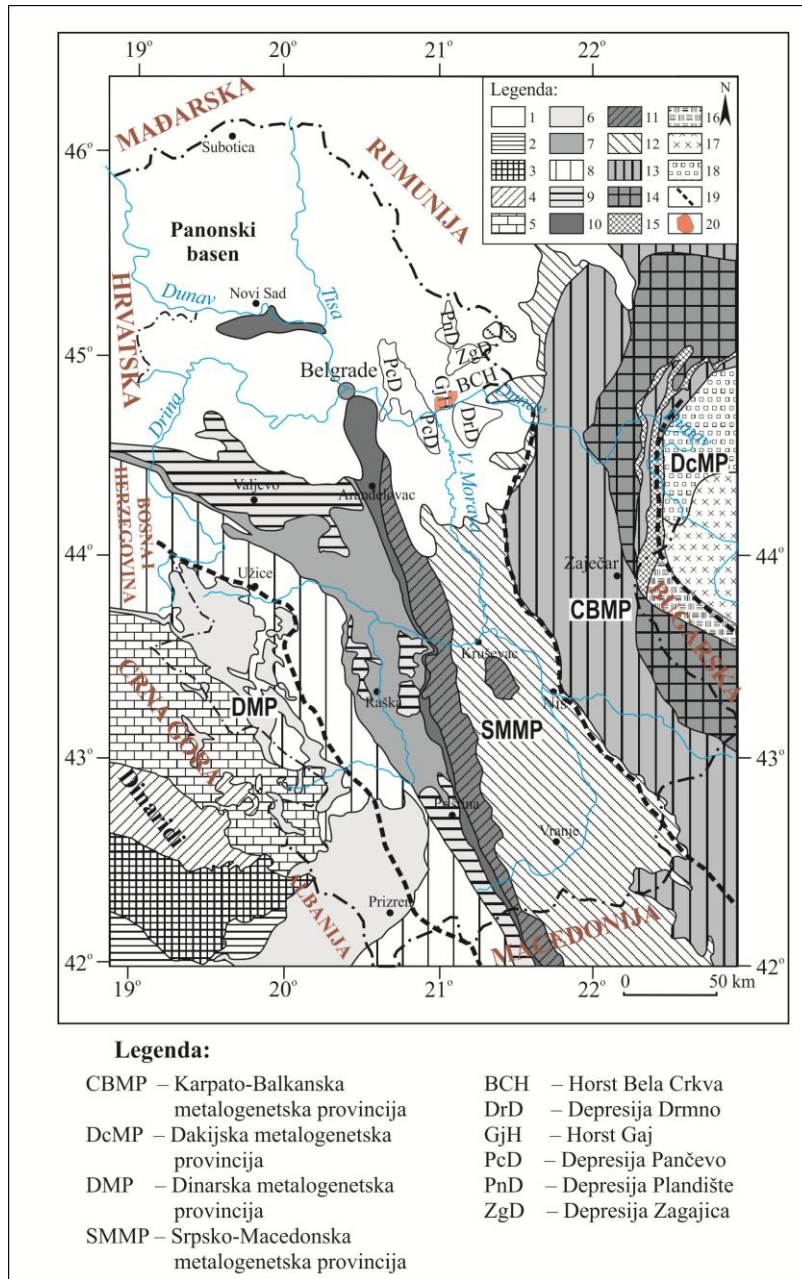
Ležište uglja „Kovin“ zajedno sa Kostolačkim basenom predstavlja jedinstveni basen koji je rekom Dunav razdvojen na dva dela. Prirodno je podeljeno na dva dela, zapadni pod nazivom polje „A“ (slika 58) površine od 16,3 km<sup>2</sup> i istočni pod nazivom polje „B“ površine od 23,7 km<sup>2</sup>. Probno eksploataciono polje (PEP) u kome se odvija podvodna eksploatacija uglja zahvata površinu od 0,85 km<sup>2</sup> i nalazi se u krajnjem južnom delu ugljonosnog polja „A“, između glavnog odbrambenog nasipa i slobodnog dunavskog toka, ali u njegovom nebranjenom pojasu.

Geološka istraživanja na prostoru ležišta „Kovin“ započela su krajem XIX veka, nastavila su se početkom i u drugoj polovini XX veka. Sistematska geološka istraživanja rađena su u drugoj polovini XX veka, pre otvaranja podvodnog kopa. Detaljna geološka istraživanja na čitavom prostoru ležišta urađena su i početkom XXI veka. Podvodna eksploatacija počela je 1991. i do danas je otkopano oko 5 miliona tona lignita, sa godišnjom proizvodnjom od oko 300.000 tona. Ukupne rezerve i resursi iznose 275 miliona tona (<http://www.rudnikkovin.rs/wp>; <http://www.smeits.rs/include/data/docs0066.doc>).



### 3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA „KOVIN“

Danica D. Mitrović



**Slika 57.** Metalogenetska karta Srbije sa položajem ležišta uglja „Kovin“ (prema Dimitrijević, 2000; dopunjeno prema Schmid et al, 2008; Matenco i Radivojević, 2012).

**Legenda:** 1. Panonski basen; 2. Zona Budva-Cukali; 3. Jedinica Visoki krš; 4. Jedinica Prekarst i Bosanski fliš; 5. Istočno bosanska-Durmitorska navlaka; 6. Dinarska ofiolitska jedinica; 7. Zapadno Vardarska ofiolitska jedinica; 8. Drinsko-Ivanjička jedinica; 9. Jadarko-Kopaonička jedinica; 10. Sava zona; 11. Istočno Vardarska ofiolitska jedinica; 12.

Srpsko-Macedonska jedinica; 13. Getikum; 14. Danubikum; 15. Čehlau-Severin jedinica; 16. Centralno Balkanska i Prebalkanska jedinica; 17. Mezijska platforma; 18. Mezijski molasni trog; 19. Granica metalogenetskih jedinica i 20. Ležište „Kovin“.

#### **3.2. Geološka građa ležišta „Kovin“**

Ležište „Kovin“ zajedno sa Kostolačkim basenom predstavlja deo Panonskog basena. Tokom srednjeg i gornjeg miocena južni i jugoistočni deo Panonskog basena, kome pripada i ležište „Kovin“ postojao je kao Panonsko jezero sa čestim kolebanjima vodenog stuba, od plitkog jezera do tresetnih močvara sa razvijenim rečnim sistemima (Sclater et al., 1980; Tari et al., 1992; Cloetingh et al., 2006; Horváth et al., 2006; Magyar et al., 2013;), što je uz toplu i vlažnu klimu pogodovalo stvaranju uglja.

Najstarije tvorevine na području ležišta „Kovin“ predstavljene su staropaleozojskim škriljcima niskog stepena metamorfizma. Preko njih transgresivno i diskordantno prostiru se neogene tvorevine i to srednjemiocenski - sarmatski, i gornjomiocenski - panonski i pontski sedimenti. Najmlađi, i superpoziciono najviši članovi su kvartarni sedimenti.

##### **3.2.1. Paleozoik (Pz)**

Paleoreljef šireg područja ležišta uglja „Kovin“ izgrađen je od staropaleozojskih škriljaca niskog stepena. Primarne stene su regionalno metamorfisane i transformisane do facije zelenih škriljaca. U okviru škriljaca, izdvojene su dve litofacijalne formacije: donja sa metabazitima i gornja sa metasedimentima.

##### **3.2.2. Neogen (Ng)**

Neogen izgrađuju sedimenti srednjeg miocena ( $M_2$ ) – sarmata i gornjeg miocena ( $M_3$ ) - panonske i pontske starosti, čiji je položaj prema metamorfitima transgresivan i diskordantan.

**Sarmatski ( $M_2^2$ )** sedimenti su predstavljeni tamno-sivim do zelenkastim, mestimično peskovitim laporcima, koji se smenjuju sa tankim proslojcima laporovitih

peščara, sivog peska, gline i šljunkova. Na više mesta je nađena fauna koja ukazuje na lagunsko-basenske facije brakično-marinske sredine.

**Panonski (M<sub>3</sub><sup>1</sup>)** sedimenti su predstavljeni sivim i belim laporicima, sa retkim proslojcima alevrita i glina. Formiranje ovih sedimenata je nastalo kao posledica izolacije i formiranja Panonskog jezera od ostalog dela Paratetisa, koji se odigrao tokom panona, usled čega je u njegovim dubljim delovima nastavljena sedimentacija u jako oslađenoj sredini.

U okviru **pontskih (M<sub>3</sub><sup>2</sup>)** sedimenata na prostoru Kostolačkog basena i ležišta „Kovin“ izdvojene su tri facije razvića (Spajić-Miletić, 1960, 1969; Stevanović, 1951):

1. Kostolačka facija - debele naslage uglja i prisustvo aluvijalnih sedimenata sa slatkovodnom faunom u smeni sa kaspi-brakičnim slojevima;
2. Podunavska facija ima najveće rasprostranjenje u ležištu „Kovin“. Odlikuje se debelim naslagama peskova sa retkim proslojcima glina i pojavama uglja;
3. Središnja facija nalazi se u severnom i severozapadnom delu terena. U ovim oblastima među litološkim članovima preovlađuju alevriti sa kojima se smenjuju laporci, gline i peskovi. Ugalj se javlja samo izuzetno u obliku tankih proslojaka, zajedno sa ugljevitim glinama.

Prelaz između panonskih i pontskih naslaga je konkordantan.

Na osnovu rezultata dosadašnjih geoloških istraživanja geološka građa ležišta „Kovin“ (lateralno i vertikalno) odlikuje se pravilnom sukcesijom litoloških članova u vertikalnom profilu ležišta (od starijih ka mlađim). Deponovanje terigenog i biogenog materijala odigravalo se u relativno kratkom vremenskom periodu sa aspekta geološke vremenske skale (gornji pont) u rasponu od oko 6 do oko 5,6 miliona godina. U okviru sedimenata pontske starosti izdvojeni su: peskovi, gline, alevrit, ugljevita glina, ugljeviti pesak, peskovita glina i ugalj koji se javlja u vidu tri ugljena sloja (slika 59). Osnovno obeležje ovih sedimenata je njihova sukcesija, smena i ponovno pojavljivanje sa istim, sličnim ili nešto izmenjenim karakteristikama, što svedoči o

čestim promenama režima i uslova njihove sedimentacije. Debljina ove serije i izvesna zakonitost u smenjivanju litoloških članova ukazuje na dugotrajna i relativno blaga kolebanja (izdizanja i spuštanja) dna basena, odnosno cikličnost klimatskih i geotektonskih uslova u određenim periodima geološkog razvoja ovog sedimentacionog prostora. Geološka starost potvrđena je makro i mikropaleontološkim i paleopalinološkim odredbama uzoraka iz istražnih bušotina na kojima su ova ispitivanja urađena. Mikrofaunistička asocijacija je brojna i potvrđuje prisustvo gornjeg ponta. Najveća za sada konstatovana, debljina pontskih sedimenata na prostoru ležišta „Kovin“ iznosi oko 300 metara. Debljina ovih sedimenata je svakako veća, ali zbog limitirane dubine bušenja podinski deo ovog paketa nije utvrđen istražnim bušenjem, tako da apsolutna debljina, na području kovinskog ležišta nije definisana.

Slojevi uglja razvijeni su u okviru peskovito-glinovitih sedimenata ponta. Istražnim bušenjem utvrđeno je postojanje tri sloja uglja (Simić, Obradović, 2016):

- III (treći), najstariji koji je jako slabo istražen,
- II (drugi), koji se prostire iznad III i
- I (prvi, I-Ib), najmlađi superpoziciono najviši.

Razviće ugljenih slojeva na prostoru ležišta „Kovin“ nije kontinuirano. Centralni deo ležišta između polja „A“ i „B“ predstavlja zonu u kojoj istražnim bušenjem nije utvrđeno prisustvo I ugljenog sloja, već samo sporadično II ugljenog sloja. Ova zona uslovno je nazvana „jalova zona“ i ima površinu od oko 8 km<sup>2</sup>. Prosečna širina zone je oko 2 km (maksimalno u severnom delu, oko 4 km, a minimalno u južnom delu, oko 500 m). Peskoviti sedimenti izgrađuju podinu III ugljenog sloja, čija debljina nije utvrđena geološkim istražnim radovima.

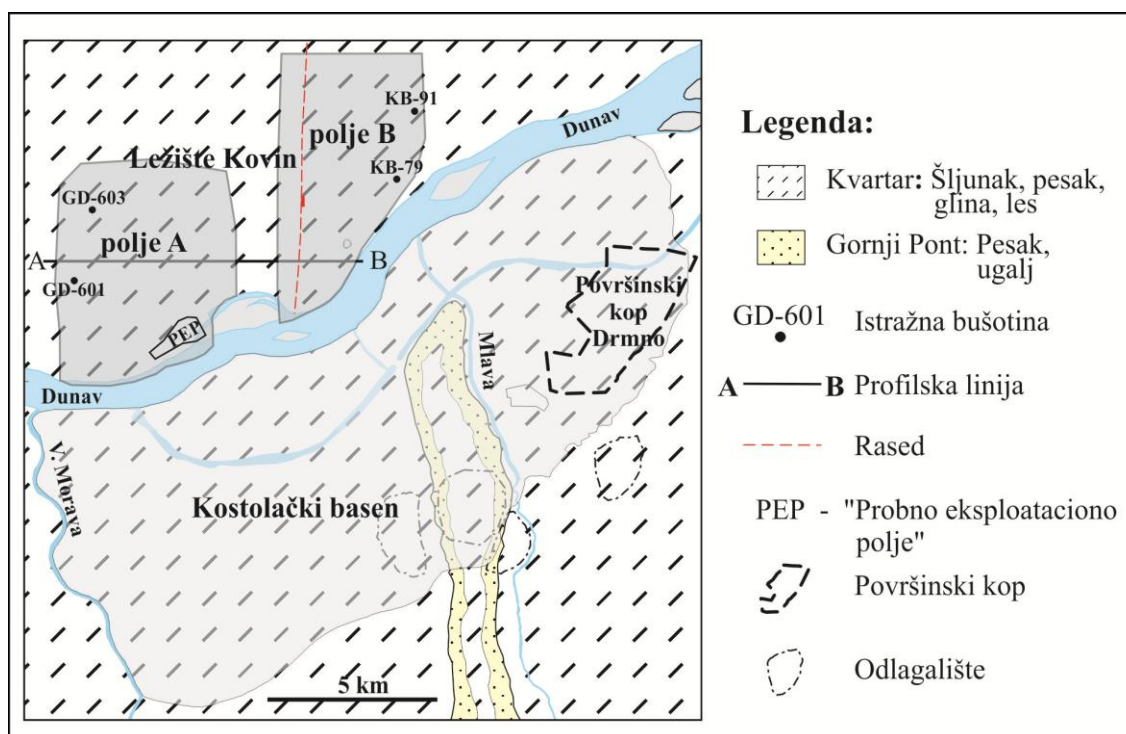
**Treći ugljeni sloj (III)** ima ograničeno rasprostranjenje jer je konstatovan na malom broju bušotina, zbog male dubine bušenja. Debljina sloja jako varira i maksimalna je 48,7 m sa velikim raslojavanjem i velikom debljinom međuslojne jalovine između dva banka uglja.

Podina III i krovina II ugljenog sloja izgrađena je od peskova sa retkim, tankim proslojcima glina i peskovitih glina maksimalne debljine do 50,00 m.

**Drugi ugljeni sloj (II)** razvijen je skoro na čitavom prostoru polja „A“ i polja „B“. U krajnjem severoistočnom delu polja „A“ delimično je erodovan. Površina ovog sloja u polju „A“ iznosi oko 18 km<sup>2</sup>, a u polju „B“ oko 114 km<sup>2</sup>. Debljina ugljenog sloja varira od 0,10 do 11,40 m u polju „A“ i od 0,10 do 7,60 m u polju „B“. Karakteriše ga veća raslojenost, heterogen sastav i češća promena debljine. Podina II i krovina I (I-Ib) ugljenog sloja izgrađena je od peskova i alevrita sivozelene do zelene boje, sa tankim proslojcima ugljevitih i peskovitih glina maksimalne debljine do 26,60 m u polju „A“ i 32,60 m u polju „B“.

**Prvi ugljeni sloj (I, I-Ib)** koji je u istočnom, jugoistočnom i južnom delu jedinstven označen je kao **I-Ib**, račva se u centralnom delu polja „A“ na dva banka: gornji označen kao **Ia** i donji banak označen kao **Ib** (slike 59 i 60). Ugljeni sloj I-Ib utvrđen je na čitavom prostoru polja „A“, sem u krajnjem severoistočnom delu gde je erodovan. **Ia banak** I ugljenog sloja je kontinualno razvijen u zapadnom delu polja „A“. U severnom delu je erodovan i ponovo se javlja na relativno maloj površini u krajnjem severozapadnom delu polja „A“. Ukupna površina Ia banka iznosi oko 8,5 km<sup>2</sup>. Neposrednu krovinu izgrađuju pretežno sivi i sivozelenkasti alevritski pesak i zelene plastične i ugljevite gline. Homogene je građe sa manjim brojem tanjih proslojaka interslojne jalovine. Debljina Ia banka kreće se od 0,10 m u krajnjem severozapadnom delu polja „A“ do 9,40 m u krajnjem južnom delu polja. Podinu Ia banka najčešće izgrađuje alevritski pesak sive boje. Maksimalna debljina navedenih sedimenata između podine Ia i krovine Ib banka iznosi 33,6 m u zapadnom delu polja „A“. Debljina Ib banka u delu gde je sloj raslojen, kreće se od 0,10 m do 10,00 m. Ugljeni sloj I-Ib razvijen je na čitavom prostoru ležišta „Kovin“, izuzev između polja „A“ i „B“ (slike 59 i 60). Ugljeni sloj se karakteriše složenom građom u kojoj ksilitni ugalj preovlađuje nad barskim i zemljastim, sa relativno malim brojem tanjih proslojaka jalovine. Debljina I-Ib sloja u polju „A“ kreće se od 0,7 m do 14,2 m, prosečno 5,12 m, a u polju „B“ od 0,10 m do 15,20 m, prosečno 6,90 m. Interslojna jalovina predstavljena je peskovima,

alevritskim peskovima, glinama i ugljevitim glinama. Debljina ovih sedimenata kreće se od 0,30 do 4,13 m. Krovina I-Ib ugljenog sloja izgrađena je od peskova, alevritskih peskova, alevritskih glina i glina pontske starosti. Debljina ovih sedimenata varira od nekoliko centimetara do 66,80 m u severozapadnom delu polja „A“.



**Slika 58.** Pregledna geološka karta šireg područja ležišta uglja „Kovin“

(prema OGK SFRJ, listovi Bela Crkva i Požarevac, 1:100.000;

<http://geoliss.mre.gov.rs/OGK/RasterSrbija>).

### 3.2.3. Kvartar (Q)

U okviru kvartarnih naslaga utvrđeni su: rečno-jezerski sedimenti donjeg pleistocena ( $Q_1$ ); barski i rečni sedimenti srednjeg i gornjeg pleistocena, aluvijalni sediment i deluvijalni zastori, kao i eolski peskoviti sediment holocenske starosti.

**Donji pleistocen ( $Q_1^1$ )** predstavljen je rečno-jezerskim sedimentima koje izgrađuju krupnozrni peskovi i šljunkovi različite granulacije, uz retke pojave alevrita i glina. Šljunkovi su najmarkantniji litološki član kvartarnih sedimenata na prostoru

ležišta „Kovin“. Deponovani su u okviru široke aluvijalne doline sa karakteristikama velike ravničarske reke, što dokazuje i mineraloško petrografski sastav, koji je sličan sa nanosima facije rečnog korita reka Velike Morave i Mlave. U početnom stadijumu razvoja rečne doline taložena je šljunkovito-peskovita „facija korita“, dok je kasnijim promenama i pomeranjima rečnog korita i bočnim erozijama dolazilo do stvaranja „facije povodnja“, a u napuštenim delovima korita i „facije starača“. Prema granulometrijskom sastavu, izdvojena su tri strukturna člana: (1) šljunak; (2) peskoviti šljunak koji su najčešći i najzastupljeniji i (3) šljunkovito-alevritsko-glinoviti pesak, koji se ređe pojavljuje. Utvrđena debljina šljunkovito-peskovitih sedimenata na području ležišta je različita i kreće se od oko 4,0 m u zapadnom i severozapadnom delu ležišta do oko 30,0 m u južnim i istočnim delovima ležišta. Slojevi šljunka utvrđeni su na čitavom prostoru ležišta i leže diskordantno preko peskovitih sedimenata gornjeg pontaa, a kontakt prema podinskim sedimentima predstavljen je tektonsko-erozionom granicom, koja je ujedno i granica između kvartarnih i neogenih sedimenata.

**Gornji pleistocen (Q<sub>1</sub><sup>3</sup>)** čine barski i rečni sedimenti koji su predstavljeni sivo-plavičastim, pepeljastim i šarenim glinama, sivim i mrkim alevritskim peskom i šarenim barskim laporima, odnosno rečnim glinovito-alevritsko-peskovitim naslagama. Osim pomenutih članova utvrđeno je i prisustvo eolskog peska sa alevritskom komponentom. Najdominantniji petrografski članovi na području ležišta „Kovin“ u okviru ove stratigrafske jedinice su: alevritski peskovi, ugljevite gline i sugline i sitnozrni peskovi u smeni sa glinama i alevritima. Ovi sedimenti na području ležišta predstavljaju superpoziciono najviši litološki član (odmah ispod humusnog pokrivača) i konkordantni su u odnosu na slojeve šljunka u podini. Debljina ovog paketa sedimenata je manje više ujednačena i na prostoru ležišta iznosi oko 8 do 12 metara, uz lokalna povijanja i oscilacije.

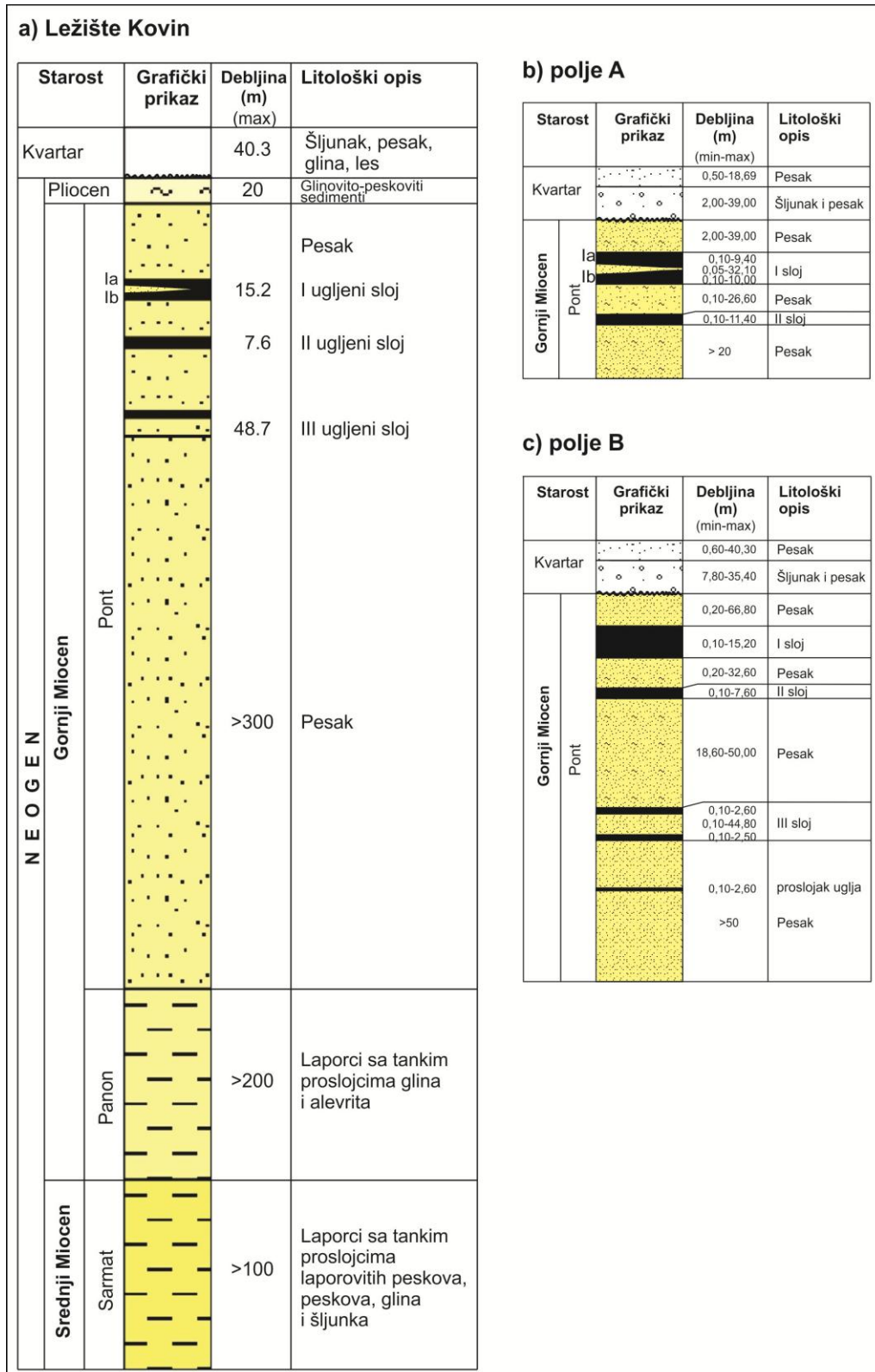
**Holocenske (Q<sub>2</sub>)** tvorevine su najmlađe. U široj okolini istražnog prostora, ležišta uglja „Kovin“ izgrađuju aluvijalni sedimenti koje u većoj meri čine peskovi facije korita, a mnogo manje alevriti povodanjske facije. Prisutni su takođe deluvijalni

zastori predstavljeni lesoidnim alevritskim i peskovito-alevritskim sedimentima. U okviru posmatranih kvartarnih tvorevina, aluvijalna ravan ima svakako najveći značaj, a u okviru nje sedimenti facije rečnog korita. Te naslage leže direktno preko gornjopontskih sedimenata sa kojima su u erozionom kontaktu, pri čemu su ih često razgrađivali i odnosili jedan njihov deo. Ovim procesom je često bio zahvatan I ugljeni sloj (retko i II ugljeni sloj) u polju „A“ i polju „B“ ležišta „Kovin“. Na prostoru ležišta „Kovin“ humusni pokrivač predstavljen je slabo glinovitim rastresitim materijalom mrko crne boje prosečne debljina oko 20-30 centimetara.



### 3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA „KOVIN“

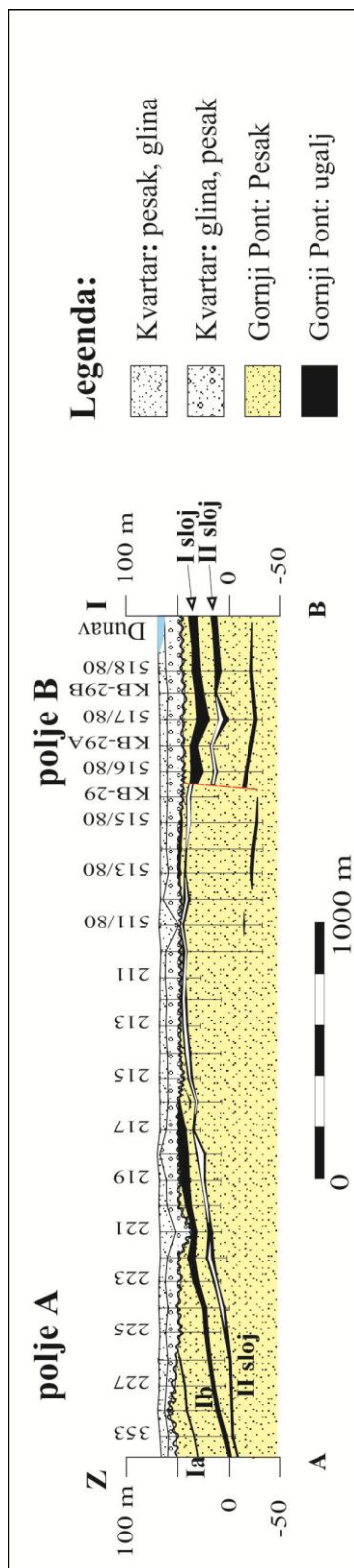
Danica D. Mitrović



Slika 59. Geološki stub ležišta „Kovin“ (prema Mitrović et al., 2016).

### 3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA „KOVIN“

Danica D. Mitrović



Slika 60. Karakteristični geološki profil ležišta „Kovin“ (prema Mitrović et al., 2016).

### 3.3. Tektonske karakteristike ležišta „Kovin“

Prostor ležišta „Kovin“ karakteriše odsustvo značajnijih tektonskih deformacija (plikativnih i radijalnih strukturnih formi) što se ogleda u relativno očuvanim i neporemećenim slojevima. Sedimenti su u formi subhorizontalnih slojeva pločastog ili sočivastog oblika relativno velike debljine. Tektonske karakteristike ležišta uglja „Kovin“ mogu se posmatrati odvojeno po poljima. Na području ugljonosnog polja „A“ nije utvrđeno prisustvo raseda, ali postoji blaga plikativna tektonika, odnosno povijanje slojeva. Na prostoru ugljonosnog polja „B“ idući od krajnjeg juga ka severu, može se uočiti blaga sinklinala koja u centralnom delu polja prelazi u delimično erodovanu antiklinalu i dalje ka severu u sinklinalu. Idući od istoka ka zapadu, tj. preko „prelazne zone“ ka polju „A“ može se uočiti da oba polja, „A“ i „B“, u odnosu na „prelaznu zonu“ predstavljaju krila antiklinale, čije je teme na prostoru „prelazne zone“ delimično erodovano. Pružanje osa obe sinklinale (južne i severne), kao i ose antiklinale na prostoru polja „B“ je u pravcu Z-I. Krila nabora padaju pod uglom od 5-7°.

Generalni pravac pružanja II i I (I-Ib) sloja je SSI-JJZ na čitavoj površini ležišta, sa izvesnim specifičnostima u produktivnim delovima - poljima „A“ i „B“. Generalno posmatrano, slojevi padaju u pravcu ZSZ pod uglom od oko 5°. Pad I (I-Ib) sloja je nešto strmiji u jugozapadnom delu polja u kome je konstatovan na dubinama većim od 70 m.

Posle blagog ubiranja koje se odigralo verovatno tokom gornjeg pliocena, pri kraju ove periode dolazi do rasedanja koje je dovelo do spuštavanja centralnog i istočnog dela polja „B“ u odnosu na prelaznu zonu i polje „A“. Pomenuti normalni gravitacioni rased je pružanja S-J (slike 58 i 60), sa razlikom u hipsometriji istočnog krila od 50-70 m u odnosu na zapadno. U okviru polja „B“ se može izdvojiti istočni, relativno spušten blok i zapadni blok, koji je relativno izdignut u odnosu na istočni.

U pravcu od juga ka severu u polju „B“ sukcesivno se smenjuju strukturni oblici sinforme koja postepeno prelazi u antiformu i dalje ka severu ponovo u sinformu, sa padnim uglom krila nabora od 5° do 7°. Uzdignuti delovi (antiforme) kasnijim

procesima oplićavanja sedimentacionog prostora basena, bivaju izloženi intenzivnim erozionim procesima tako da u ovim delovima I (I-Ib) ugljeni sloj nije očuvan. U temenom delu antiklinale, u centralnom delu polja „B“, ugljeni sloj je erodovan i sačuvan sporadično, sa debljinom od 0,70 m i nalazi se direktno ispod šljunka. U zapadnom i severozapadnom delu polja sloj je sačuvan, ali na relativno malom prostoru.

#### **3.4. Paleoklima u Srbiji i paleoflora u ležištu „Kovin“ tokom gornjeg miocena**

Raspoloživi podaci ukazuju da su se najveće promene u vegetaciji na teritoriji današnje Srbije dešavale tokom gornjeg miocena. Ovaj period karakterišu raznovrsnije klimatske promene nego u toku donjeg i srednjeg miocena, na koje su uticale globalne klimatske promene i najverovatnije su usložnjene regionalnim paleogeografskim reorganizacijama terena i tektonskim procesima (Utescher et al., 2007; Widodo et al., 2009). Blago zahlađenje i nešto sušniji periodi su zabeleženi početkom gornjeg miocena, za kojim su usledile fluktuacije paleoklimatskih parametara koji pokazuju ciklične promene vlažno/suvih i toplijih/hladnijih uslova (Utescher et al., 2007; Ivanov et al., 2011).

Klimatski podaci su rekonstruisani pomoću CA metode (*eng.*, Coexistence Approach) koja obuhvata kvantifikaciju i rekonstrukciju kopnenih paleoklimatskih podataka za tercijar, a zasnovano na pretpostavci da je taksonomija biljaka iz tercijara sličnih klimatskih potreba kao i njihovi najbliži živi primerci (Mosbrugger, Utescher, 1997; Utescher et al., 2014). Na osnovu CA metode, može se zaključiti da je klima tokom gornjeg miocena u Srbiji bila topla sa srednjim godišnjim vrednostima između 13,8 i 16,6 °C (*eng.*, MAT – mean annual temperature).

Srednje vrednosti temperature u toku najhladnijih meseci varirale su između -0,1 i 5,8 °C, dok su srednje vrednosti temperature u toku najtoplijih meseci bile između 25,7 i 26,7 °C. Srednje vrednosti godišnjih padavina (*eng.*, MAP – mean annual precipitation) varirale su između 897 i 1297 mm. Značajna razlika je zapažena između srednje vrednosti mesečnih padavina tokom najsuvljih (*eng.*, MMPdry – mean monthly

precipitation) i najvlažnijih meseci (*eng.*, MMPwet – mean monthly precipitation), od 32 - 59 mm u najsuvljim, do 125 - 170 mm u najvlažnijim mesecima (Utescher et al., 2007). Pomenuti paleoklimatski podaci pokazuju da su postojale značajne promene u vrednostima MAT, MAP, kao i MMPdry i MMPwet.

Raspodela palinomorfi u lignitu iz polja „A“ (Milivojević, Životić, 2006; Životić et al., 2007; Milivojević et al., 2014) pokazuje značajan uticaj drvenaste i žbunaste vegetacije u formiranju lignita. Prema nalazima ovih studija, prisustvo *Taxodiaceae-Nyssaceae* i *Cupressaceae* ukazuje na postojanje dobro razvijenog sistema vlažne močvarne šume u tresetišnoj fazi. Druge palinomorfe predstavljaju vlažniji deo močvare (tresetišta); mešovita močvara sa vrstama *Myrica* i *Graminae sp*, dok je suvlji deo močvare predstavljen sporama *Polypodiaceae*, *Sequoia*, *Carya*, *Salix*, *Platanus*, *Betula*, *Fagus* i *Luquidambar*. Relativno retka pojava četinarskog polena (*Abies*, *Pinus*, itd.) ukazuje na prisustvo brdske regije u neposrednoj blizini močvare.

#### 4. PLAN I CILJ ISTRAŽIVANJA

U okviru ove disertacije, urađene su petrografske i organsko-geohemijske analize na 43 uzorka i ispitivanje izotopskog sastava ( $\delta^{13}\text{C}$ ) na odabranim uzorcima lignita ležišta „Kovin“ koje su za cilj imale rekonstrukciju porekla i paleosredine formiranja uglja. Odabrano je 15 uzoraka iz zapadnog dela ležišta iz dve bušotine polja „A“ (GD-601 i GD-603) i 28 uzoraka iz istočnog dela ležišta iz dve bušotine polja „B“ (KB-79 i KB-91). Odabrani uzorci obuhvataju sva tri ugljena sloja (I – Ia i Ib, II i III) i nalaze se na dubinama od 22,5 m do 248,05 m.

Prvi cilj teze je bio da se litološki sastav odredi na osnovu makropetrografskih ispitivanja uzoraka i obuhvatao je sledeće litotipove: ksilitni; barski; zemljasti; mešavinu barskog i ksilitnog i mešavinu barskog i zemljastog litotipa. Na osnovu maceralnog sastava litotipova lignita, trebalo je da bude određena primenljivost svakog litotipa u procesima gasifikacije fluidizovanom sloju, briketiranja uglja i meljivosti uglja, a na osnovu razlike u toplotnoj moći, da se pokaže koja je vrsta povoljnija za korišćenje u termoelektranama.

Maceralni indeksi i organsko-geohemijski parametri su korišćeni za procenu uslova depozicione sredine u tresetnoj fazi i posredno, paleoklime u gornjem miocenu, kao i preovladavajuće vegetacije u močvarnom habitatu.

Detaljna biomarkerska analiza obuhvatila je ispitivanje raspodela i obilnosti najznačajnijih klasa jedinjenja i pojedinačnih biomarkera u zasićenoj i aromatičnoj frakciji ekstrahovane (rastvorne) organske supstance (bitumena). Identifikacija je urađena na osnovu masenih spektara jedinjenja u odgovarajućim fragmentacionim jonima ( $m/z$ ) koji su specifični za datu klasu/biomarkersko jedinjenje, a kvantifikacija uz korišćenje standarda ( $n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$  za zasićenu frakciju i 1,1' binaftil za aromatičnu frakciju). Cilj ovih podataka je da olakšaju interpretaciju porekla prekursorske organske supstance; definišu učešće gimno- i angiospermi u močvarnoj vegetaciji; zastupljenost algi, gljiva i akvatičnih makrofita, kao i postojanje bakterijske aktivnosti tokom dijageneze i njen uticaj na procese aromatizacije.

Sledeći cilj se ogledao u detaljnom utvrđivanju porekla organske supstance lignita, za šta je korišćen izotopski sastav ugljenika pojedinačnih biomarkera. Poznato je da se izotopski sastav ugljenika različitih biljnih i životinjskih vrsta razlikuje u zavisnosti od mehanizama usvajanja težeg ugljenikovog izotopa ( $^{13}\text{C}$ ) putem ishrane i respiracije. Nakon dospeća ovih organizama u geosferu, frakcionisanje izotopa u organskoj supstanci se nastavlja u zavisnosti od uslova sredine i mikorbnih zajednica koje tu dominiraju. Podaci o  $\delta^{13}\text{C}$  jedinjenja koja mogu poslužiti kao taksonomski indikatori prekursorskih biljnih i bakterijskih vrsta od posebnog su značaja za upotpunjavanje slike o poreklu organske supstance uglja. Dodatno, na osnovu vrednosti izotopskog sastava ugljenika pojedinačnih jedinjenja u zasićenoj frakciji i njihovih proizvoda aromatizacije u aromatičnoj frakciji, moguće je izvesti zaključke o uticaju aromatizacije na  $\delta^{13}\text{C}$ .

Na osnovu prisustva i izotopskog sastava  $\text{C}_{28}$  28,30-neoheop-13(18)ena u kovinskom lignitu, koji je inače potpuno nekarakterističan za lignite, utvrđeno je poreklo ovog biomarkera. Pored toga, pretpostavljen je tok daljih promena ovog jedinjenja u geosferi koji podrazumeva aromatizaciju u mono-, di-, tri- i tetraaromatični hopan sa etil- grupom u položaju C-21.

- U svrhu ispunjavanja zadatih ciljeva teze, sačinjen je sledeći plan istraživanja:
  - Petrografska analiza (određivanje maceralnog sastava lignita);
  - Određivanje sadržaja vlage i pepela;
  - Priprema HCl-koncentrata uzoraka lignita;
  - Elementarna analiza lignita;
  - Određivanje toplotne moći;
  - Izolovanje bitumena ekstrakcijom lignita dihlormetanom u Dionex aparaturi;
  - Izolovanje asfaltena iz bitumena taloženjem sa *n*-heksanom;
  - Izolovanje frakcija zasićenih i aromatičnih ugljovodonika metodom hromatografije na koloni;

- GH-MS analiza frakcija zasićenih i aromatičnih ugljovodonika i
- GH-ir<sup>12</sup>MS analiza δ<sup>13</sup>C pojedinačnih jedinjenja

- zasićene frakcije:

n-Alkani: *n*-C<sub>25</sub>, *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub>, *n*-C<sub>31</sub> i *n*-C<sub>33</sub>;

Hopanoidi: C<sub>27</sub> 17β(H)-hopan, C<sub>29</sub> 17β(H)21β(H)-hopan, C<sub>30</sub> hop-17(21)-en, C<sub>31</sub> 17α(H)21β(H)22(R)-hopan i C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-en;

Diterpenoidi: bejeran, pimarane i 16α(H)-filokladan.

- aromatične frakcije:

Seskviterpenoidi: kadalen;

Diterpenoidi: dehidroabijetan, simonelit i reten;

Triterpenoidi: 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-trien, 24,25-dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen, 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen, 3,4,7,12a-tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrižen i 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen;

Hopanoidi: D-monoaromatični hopan, ABCD-tetraaromatični hopan i

Perilen.

- GH-MS analiza zasićene i aromatične frakcije obuhvatala je identifikaciju sledećih klasa jedinjenja:

- *n*-Alkani (*m/z* 71 iz frakcije zasićenih ugljovodonika);
- Izoprenoidi (*m/z* 183 iz frakcije zasićenih ugljovodonika);
- Stereni (*m/z* 215 iz frakcije zasićenih ugljovodonika);
- Hopani (*m/z* 191 iz frakcije zasićenih ugljovodonika);
- Diterpenoidi (bi- i triciklični: *m/z* 123; tetraciklični: *m/z* 189, *m/z* 231, *m/z* 260 iz frakcije zasićenih ugljovodonika);
- Triterpenoidi (*m/z* 159, *m/z* 187; de-A-triterpeni: *m/z* 218, *m/z* 313 iz frakcije zasićenih ugljovodonika);

---

<sup>12</sup> *eng.* - isotope ratio (izotopski odnos)



#### 4. PLAN I CILJ ISTRAŽIVANJA

*Danica D. Mitrović*

- Aromatični seskviterpani ( $m/z$  202, 159,  $m/z$  119,  $m/z$  132,  $m/z$  187 i  $m/z$  198 iz frakcije aromatičnih ugljovodonika);
- Aromatični diterpenoidi ( $m/z$  257,  $m/z$  137,  $m/z$  134,  $m/z$  227,  $m/z$  254, 239,  $m/z$  256, 241,  $m/z$  223,  $m/z$  224, 209,  $m/z$  255,  $m/z$  237,  $m/z$  219 iz frakcije aromatičnih ugljovodonika);
- Aromatični triterpenoidi ( $m/z$  145,  $m/z$  158,  $m/z$  292,  $m/z$  207,  $m/z$  274, 231,  $m/z$  259,  $m/z$  218,  $m/z$  324, 309,  $m/z$  268 iz frakcije aromatičnih ugljovodonika)
- Aromatični hopani ( $m/z$  364,  $m/z$  380,  $m/z$  346, 317,  $m/z$  328, 313 i  $m/z$  310, 218 iz frakcije aromatičnih ugljovodonika) i
- Perilen ( $m/z$  252).

Za svaku od nabrojanih klasa jedinjenja urađena je integracija pojedinačnih jedinjenja iz njihove obilnosti u jonskim hromatogramima i izračunati su parametri koji su korišćeni za interpretaciju.

## **5. EKSPERIMENTALNI DEO**

### **5.1. Petrografska analiza**

Za određivanje maceralnog sastava i ranga uglja, uzorci uglja usitnjeni su do maksimalne dimenzije od 1 mm; pripremljeni su polirani preparati u kojima su čestice uglja vezane u epoksidnoj smoli. Maceralna analiza izvedena je na mikroskopu Leitz DMLP u reflektovanoj monohromatskoj vidljivoj i ultraljubičastoj svetlosti na 500 mernih tačaka. Terminologija korišćena u ovoj disertaciji u saglasnosti je sa terminologijom preporučenom od strane ICCP za ugljeve niskog ranga (ICCP 1998; ICCP 2001; Sýkorová et al., 2005).

### **5.2. Određivanje sadržaja vlage i pepela**

Sadržaj vlage određen je sušenjem polaznog uzorka uglja do konstantne mase na 105°C prema standardnoj proceduri SRPS B.H8.390/1987 (1987). Sadržaj pepela je određen gravimetrijski, žarenjem uzoraka do konstantne mase na 815±10°C prema standardnoj proceduri ISO 1171 (2010).

### **5.3. Elementarna analiza i određivanje toplotne moći**

Elementarnom analizom određen je sadržaj vodonika, azota, sumpora i organskog ugljenika. Organski ugljenik je analiziran po uklanjanju karbonata sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1:3 v/v). Merenja su obavljena na aparatu Vario EL III, CHNOS Elemental Analyzer, GmbH.

Određivanje toplotne moći uglja urađeno je na IKA-Calorimeter adiabatic C400 prema standardnoj proceduri SRPS B.H8.318/1972 (1972).

### **5.4. Izolovanje i analiza rastvorne organske supstance**

#### **5.4.1. Ekstrakcija bitumena**

Ekstrakcija rastvorne organske supstance (bitumen) urađena je na pulverizovanim uzocima lignita (<150 µm). 5 g Lignita mešano je sa 3,5 g dijatomejske zemlje i ekstrahovano dihlormetanom (DCM) na Dionex-ovom ekstraktoru u trajanju

od 1 h na temperaturi od 75 °C i pritisku od 75 bara. Elementarni bakar je dodat radi uklanjanja elementarnog sumpora prisutnog u uzorcima lignita. Uzorci su zatim uparavani na Zymark TurboVap 500 na temperaturi od 35 °C.

#### 5.4.2. Taloženje asfaltena

Asfalteni su istaloženi pomoću smeše *n*-heksan-dihlormetan (80:1) pri čemu su od maltenske frakcije odvojeni centrifugiranjem 2 puta u trajanju od po 10' pri 3500 rpm/min.

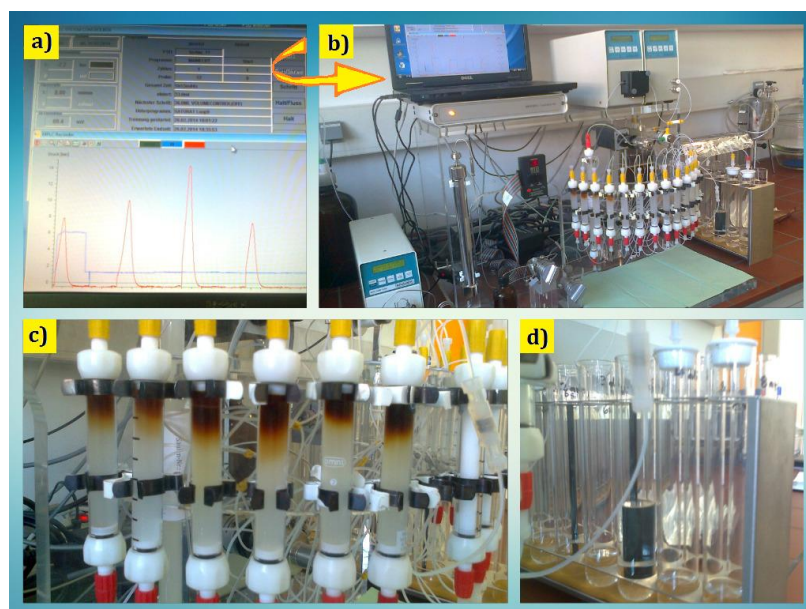
#### 5.4.3. Razdvajanje bitumena na frakcije

Maltenska frakcija je hromatografijom na stubu razdvojena na zasićenu, aromatičnu i polarnu, NSO frakciju. Za razdvajanje je korišćen tečni hromatograf pod pritiskom, model MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography) od proizvođača Margot Köhnen–Willsch, Jülich, Nemačka (slika 61b). Razdvajanje frakcija izvršeno je automatski na pretkolonama (dužina pretkolone 10 cm, prečnik 1 cm) punjenim termički aktiviranim silika-gelom kao stacionarnom fazom (Fein – Silica 100, granulacije 63 – 200 µm do 90 % zapremine pretkolone i Grob – Silica 100, granulacije 200 – 500 µm do 10 % zapremine pretkolone) koje su kapilarama povezane sa glavnom kolonom sa aktiviranim silika-gelom kao stacionarnom fazom (dužina kolone 25 cm, prečnik 1 cm) i *n*-heksanom kao mobilnom fazom (slika 61c). Uzorak maltena rastvoren u *n*-heksanu se injektuje ručno, špricom zapremine 1 ml. *n*-Heksan je propuštán pri protoku od 8 ml/min i zapremini eluenta od 36 ml za frakciju zasićenih ugljovodonika i pri protoku od 12 ml/min i zapremini eluenta od 72 ml u obrnutom smeru (backflush) za eluiranje frakcije aromatičnih ugljovodonika (slika 61d). Polarna jedinjenja (NSO-jedinjenja) adsorbovana su na deaktiviranom silika-gelu pretkolone. Procentualna zastupljenost NSO jedinjenja određena je iz razlike (% NSO = 100 – (% zasićenih ugljovodonika + % aromatičnih ugljovodonika)).

Dva detektora su povezana sa softverom MKW-MPLC, RI (Refractive Index) detektor koji meri promenu indeksa refrakcije mobilne faze i uzorka (pri naponu od

70 mV) pri čemu se na hromatogramu ispisuje pik od zasićene frakcije i UV (Ultra Violet) detektor koji na specifičnoj talasnoj dužini ( $\lambda=254$  nm) ispisuje pik od aromatične frakcije uzorka (slika 61a).

Nakon eluiranja, frakcije zasićenih i aromatičnih ugljovodonika ukupne zapremine 36 i 72 ml svode se uparavanjem pomoću Zymark TurboVap 500 uparivača, na 0,5 ml koji se kvantitativno prenose u inserte poznate mase.



**Slika 61.** a) pikovi od UV i RI detektora; b) MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography); c) hromatografske pretkolone sa maltenskim frakcijama Kovina i d) recipijentske kivete za zasićenu i aromatičnu frakciju.

Legenda: Departman za primenjene geonauke i geofiziku, Montanuniversität, Leoben (Austrija).

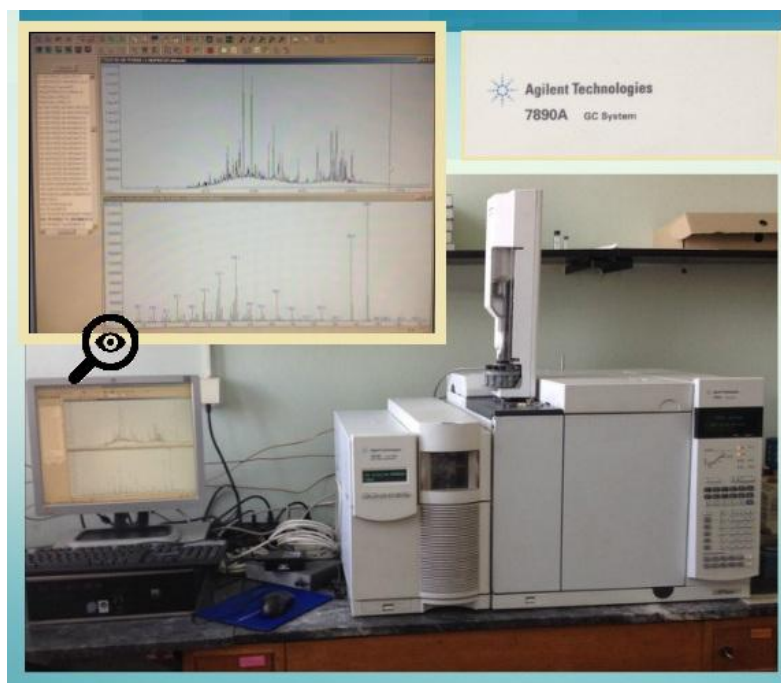
#### 5.4.4. Gasnohromatografsko-maseno spektrometrijska analiza zasićene i aromatične frakcije

Zasićena i aromatična frakcija je analizirana na gasnom hromatografu kupolovanom sa masenim spektrometrom (GH-MS; slika 62) Agilent 7890AGC/Agilent 5975C u splitless modu pri temperaturi injektora od 250 °C sa helijumom kao nosećim gasom (protok: 1,5 ml/min). Kolona je zagrevana u temperaturnom intervalu

od 80 do 300°C, brzinom od 2°C u minuti. Temperatura od 300°C održavana je još 20 minuta, a zatim brzinom od 10°C u minuti povećana do krajnje temperature od 310°C sa zadržkom od 1 minut. Ručno je injektovan 1 µL uzorka rastvorenog u *n*-heksanu (koncentracije 0,1 mg/µL). Korišćena je kolona H5-MS, dužine 30 m, unutrašnjeg prečnika 0,25 µm i debljine filma 0,25 µm.

Maseni spektrometar radio je u scan (sken) mod-u: relativne jonske mase 45,0 do 550,0 Da sa 0,5 sekundi TST-a (*eng.*, Total Scan Time - ukupno vreme skeniranja).

Individualni pikovi su identifikovani poređenjem sa podacima iz literature i bibliotekom masenih spektara (biblioteka: NIST5a). Kvantifikacija jedinjenja za računanje biomarkerskih parametara urađena je integracijom površina pikova (softver MSD Productivity ChemStation Enhanced Data Analysis Software, Agilent Technologies Inc. 2008) u hromatogramima ukupne jonske struje (TIC – Total Ion Current) i odgovarajućim fragmentogramima jona.



**Slika 62.** GH-MS sa Data Analysis softverom.

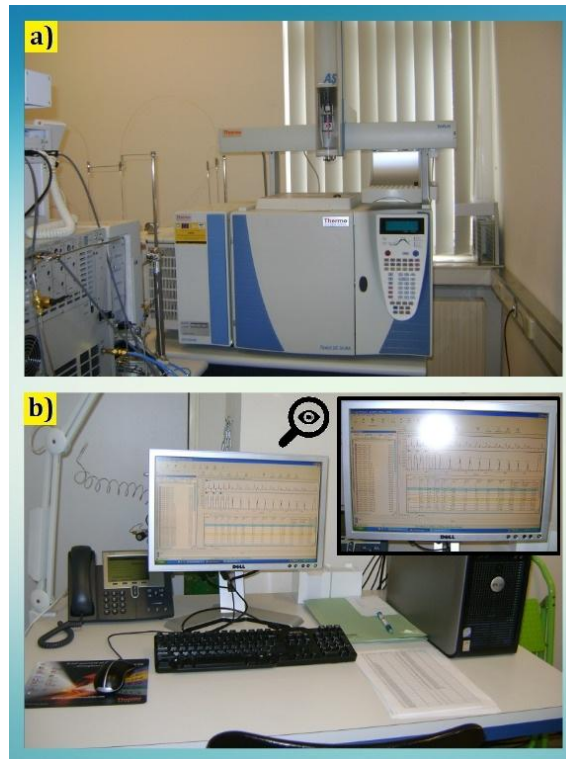
Legenda: Katedra za primenjenu hemiju, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.

#### 5.4.5. Merenje izotopskog sastava ugljenika u individualnim biomarkerima

Primenom gasnohromatografsko-masenospektrometrijske (GH-irMS) tehnike analiziran je izotopski sastav  $^{13}\text{C}$  odabranih biomarkerskih jedinjenja zasićene i aromatične frakcije. Upotrebljeni GH-irMS sistem sastojao se od gasnog hromatografa Trace GC-ultra (kapilarna kolona 30 m x 0,25 mm; stacionarna faza DB-5MS, debljine filma 0,25  $\mu\text{m}$ ; noseći gas helijum brzine protoka 1,4 ml/min) kuplovanog sa ThermoFisherDelta-V isotope ratio masenim spektrometrom (irMS), scan 50 – 650 Da (0,5 sekundi total scan time -a) preko interfejsa za sagorevanje i visokotemperaturnu oksidaciju (1020°C) GC Isolink, ThermoFisher (slika 63a). Kolona je zagrevana u temperaturnom intervalu od 70 do 300°C, brzinom od 4°C u minuti. Temperatura od 300°C održavana je još 15 minuta. Uzorak je rastvoren u DCM-u, injektovan autosemplerom (zapremina injektovanog uzorka je 2  $\mu\text{L}$ , koncentracije 1 mg/ml) u splitless mod-u na temperaturi injektora od 270 °C. Alifatičnoj frakciji dodat je deuterisani tetrakozan ( $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$ ) kao interni standard, a aromatičnoj frakciji 1,1' binaftil u odnosu 1 % od ukupnog prinosa ugljovodonika. Kvantifikacija jedinjenja za računanje izotopskog sastava organskog ugljenika  $\delta^{13}\text{C}$  urađena je integracijom površine pikova (softver IsoData; slika 63b). Zbog kalibracije,  $\text{CO}_2$  standardni gas (poznate vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$ ) injektovan je na početku i na kraju svake analize. Izotopski sastav je određivan prema Pee Dee Belemnite (PDB) standardu poznate vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$ . Analitička osetljivost metode (0,2 ‰ za  $\delta^{13}\text{C}$ ) kontrolisana je ponavljanim merenjima izotopa ugljenika standardne smeše *n*-alkana (*n*- $\text{C}_{15}$ , *n*- $\text{C}_{20}$  i *n*- $\text{C}_{25}$ ).

## 5. EKSPERIMENTALNI DEO

*Danica D. Mitrović*



**Slika 63.** a) GH-irMS i b) softver IsoData.

Legenda: Departman za primenjene geonauke i geofiziku, Montanuniversität, Leoben (Austrija).

## **6. REZULTATI I DISKUSIJA**

U ovom poglavlju biće detaljno predstavljene rezultati petrografskih, organsko-geohemijskih i izotopskih analiza biomarkera reprezentativnih uzoraka kovinskog lignita koji su ispitivani u ovoj disertaciji.

Analize su rađene na 43 uzorka lignita raspoređena u tri ugljena sloj (I, II i III) iz 4 bušotine (KB-79; KB-91; GD-601 i GD-603). Po svojim makropetrografskim svojstvima uzorci obuhvataju 4 vrste litotipa (ksilitni, barski, zemljasti i mešovine barskog i ksilitnog i barskog i zemljastog litotipa).

### **6.1. Petrografska analiza**

#### **6.1.1. Litotipovi lignita ležišta „Kovin“**

Oznake uzoraka i njihov litološki sastav date su u tabeli 7. Makroskopska ispitivanja jezgra (slike 65 i 66) pokazuju da krovinu, podinu i proslojne sedimente III ugljenog sloja čini glina. Ugalj bogat ksilitnim litotipom (KL) preovladava u centralnim delovima ugljenog sloja, dok barski litotip uglja (BL) preovladava u gornjim i donjim delovima ugljenog sloja. Zemljasti litotip uglja (ZL) je zastupljen u tankim proslojcima blizu krovine ugljenog sloja. Krovinu i podinu II ugljenog sloja većinski čini pesak i peskovito-glinoviti sedimenti. BL dominira u celom II sloju, dok je KL prisutan u vidu tankih proslojaka blizu gornjih i donjih delova ugljenog sloja. Mešovina zemljastog i barskog litotipa (MZBL) javlja se u tankim proslojcima blizu podine II ugljenog sloja. Krovina i podina I ugljenog sloja se većinom sastoje od peska, sa dominacijom barskog litotipa kroz ceo sloj. KL je prisutan u proslojcima blizu gornjih i donjih delova ugljenog sloja u polju „B“ i blizu gornjih delova višeg banka (Ia) u polju „A“.



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 7. Spisak uzoraka sa litološkim opisom

POLJE	BUŠOTINA	SLOJ	UZORAK	DUBINA, m	DEBLJINA, m	LITOTIP	
B	KB-79	II	2/79	35,35-36,00	0,65	Barski (BL)	
		II	3/79	36,80-37,60	0,80	Mešavina barskog i ksilitnog (MBKL)	
		II	4/79	38,00-38,20	0,20	Ksilitni (KL)	
		II	5/79	38,50-39,00	0,50	Mešavina barskog i ksilitnog	
		II	6/79	39,00-39,10	0,10	Mešavina barskog i zemljastog (MBZL)	
		II	8/79	40,15-40,65	0,50	Mešavina barskog i ksilitnog	
		III	11/79	67,90-69,30	1,40	Mešavina barskog i zemljastog	
		III	14/79	114,10-114,25	0,15	Ksilitni	
		III	15/79	114,45-114,75	0,50	Mešavina barskog i ksilitnog	
		III	16/79	114,75-114,85	0,10	Ksilitni	
		III	17/79	115,00-115,30	0,30	Mešavina barskog i zemljastog	
		III	18/79	115,30-115,45	0,15	Mešavina barskog i ksilitnog	
		III	19/79	115,45-116,00	0,55	Mešavina barskog i zemljastog	
		III	20/79	116,05-116,30	0,30	Mešavina barskog i zemljastog	
		III	21/79	116,30-116,60	0,30	Zemljasti (ZL)	
		KB-91	I	26/91	22,50-24,25	1,85	Barski
			I	27/91	24,60-25,00	0,40	Ksilitni
			I	28/91	25,50-25,75	0,25	Barski
			I	29/91	25,75-26,35	0,60	Ksilitni
			I	30/91	26,35-27,65	1,30	Barski
			I	31/91	27,65-28,15	0,50	Mešavina barskog i zemljastog
	II		33/91	45,00-45,60	0,60	Mešavina barskog i ksilitnog	
	II		34/91	45,60-46,05	0,45	Ksilitni	
	II		36/91	47,05-48,35	1,30	Mešavina barskog i zemljastog	
	II		37/91	48,60-49,30	0,70	Mešavina barskog i ksilitnog	
	II		38/91	49,30-49,50	0,20	Ksilitni	
	II		39/91	50,60-50,90	0,30	Mešavina barskog i zemljastog	
	II		40/91	51,60-52,85	1,25	Barski	

Tabela 7, nastavak

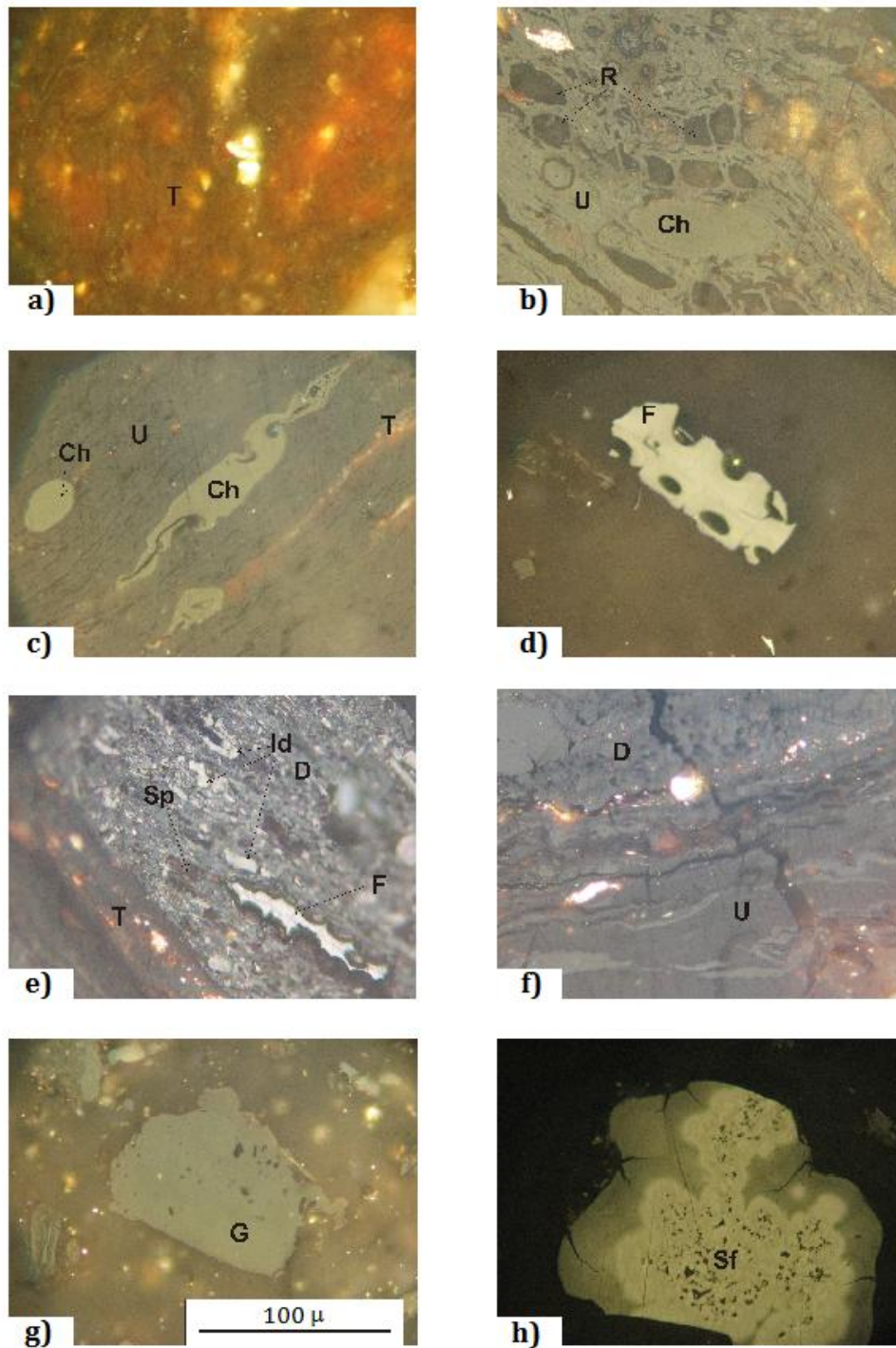
POLJE	BUŠOTINA	SLOJ	UZORAK	DUBINA, m	DEBLJINA, m	LITOTIP
A	GD-601	I (Ia)	42/601	42,65-43,10	0,45	Ksilitni
		I (Ia)	43/601	43,10-43,50	0,40	Barski
		I (Ib)	44/601	73,70-75,50	1,80	Mešavina barskog i ksilitnog
		I (Ib)	45/601	75,50-76,00	0,50	Mešavina barskog i ksilitnog
		I (Ib)	46/601	76,00-76,40	0,40	Barski
		II	47/601	95,30-95,80	0,50	Mešavina barskog i ksilitnog
		II	48/601	96,40-97,00	0,60	Mešavina barskog i zemljastog
		II	49/601	97,00-97,50	0,50	Barski
	GD-603	I (Ia)	50/603	39,00-39,55	0,55	Ksilitni
		I (Ib)	51/603	65,15-65,35	0,20	Barski
		I (Ib)	52/603	65,60-65,70	0,10	Ksilitni
		I (Ib)	53/603	65,70-66,65	0,95	Mešavina barskog i ksilitnog
		II	54/603	88,00-88,12	0,12	Ksilitni
		II	55/603	88,40-88,60	0,20	Mešavina barskog i ksilitnog
II		56/603	88,60-88,80	0,20	Mešavina barskog i zemljastog	

### 6.1.2. Maceralni sastav i maceralni indeksi

Macerali grupe huminita su najzastupljeniji macerali u sva tri ugljena sloja: I sloj 81,6 – 95,0 zap.%; II sloj 81,7 – 95,0 zap.% i III sloj 74,6 – 94,9 zap.% (rezultati su dati u tabeli 8). Najobilniji macerali huminitske grupe su densinit i ulminit sa promenljivim udelom tekstinita, atrinita, korpohuminita i gelinita u svim ugljenim slojevima (slika 64). Telohuminit je u značajnoj meri impregnisan smolama, dok se detrohuminat javlja u vidu osnovne mase unutar koje se nalaze pojedini macerali grupe liptinita i/ili inertinita. U nekim uzorcima, atrinit se javlja zajedno sa ulminitom ili densinitom. Korpohuminit je rasprostranjen „u zajednici“ sa ulminitom i tekstinitom, ponekad i densinitom, uglavnom u vidu flobafinita globularnog ili

tabularnog oblika. Macerali grupe liptinita imaju sledeći opseg vrednosti po slojevima: I sloj 2,1 – 6,9 zap.%; II sloj 3,0 – 7,4 zap.% i III sloj 1,2 – 4,9 zap.% (tabela 8). Liptodetrinit i sporinit su najzastupljeniji macerali ove grupe u ispitivanim uzorcima. Sadržaj inertinita po slojevima je sledeći: I sloj 2,0 – 14,7 zap.%; II sloj 2,0 – 14,7 zap.% i III sloj 1,6 – 24,2 zap.% (tabela 8). Najzastupljeniji macerali inertinitske grupe su inertodetrinit, fuzinit i semifuzinit. Sadržaj mineralne materije po slojevima je između 4,2 i 22,9 zap.% (I sloj), 5,8 i 23,9 zap.% (II sloj) i 3,3 i 36,8 zap.% (III sloj) (tabela 8). Gline su najzastupljeniji minerali: I sloj 2,8 – 12,3 zap.%; II sloj 1,3 – 17,5 zap.% i III sloj 2,5 – 26,7 zap.% (tabela 8; slike 65 i 66). Sadržaj karbonata po slojevima je u sledećim opsezima: I sloj 0,2 – 6,3 zap.%; II sloj 0,2 – 4,0 zap.% i III sloj 0,2 – 9,0 zap.%, a pirita: I sloj 0,4 – 4,8 zap.%; II sloj 0,4 – 3,6 zap.% i III sloj 0,3 – 2,0 zap.% (tabela 8).

Na osnovu rezultata maceralne analize izračunati su sledeći indeksi: GI (*eng.*, Gelification Index, gelifikacioni indeks), TPI (*eng.*, Tissue Preservation Index, indeks očuvanosti biljne materije), VI (*eng.*, Vegetation Index, indeks vegetacije) i GWI (*eng.*, Groundwater Index, indeks uticaja nivoa podzemnih voda) (Diessel, 1986, dopunjen od strane Kalkreuth et al., 1991; Calder et al., 1991 i Bechtel et al., 2003). Njihove vrednosti su date u tabeli 8 i na slikama 65 i 66. Uprkos varijacijama u sadržaju macerala, srednje vrednosti TPI, VI i GWI indeksa u I i II ugljenom sloju su vrlo slične (1,82, 1,54 i 1,29 – I sloj; 1,80, 1,53 i 1,14 – II sloj), dok su u III sloju nešto različite (1,50, 1,27 i 1,67). Zapaženo je da srednje vrednosti TPI, GI i VI opadaju od I ka III sloju, a GWI pokazuje suprotan trend. Promenljivost u maceralnom sastavu i odnosu macerala u sva tri ugljena sloja ukazuje na promene u poreklu organske supstance (OS), nivoa vodenog stuba, kao i promeni pH vrednosti tokom akumulacije treseta.



**Slika 64.** Karakterističan izgled macerala iz ležišta uglja „Kovin“ u normalnoj svetlosti (a, c, e, g) i ultraljubičastoj svetlosti (b, d, f, h).

Legenda: T – Tekstinit; U – Ulminit; Ch – Korpohuminit; R – Rezinit; Su – Suberinit; Id – Inertodetrinit; F – Fuzinit; Sf – Semifuzinit; D – Densinit; G – Gelinit, Sp – Sporinit.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 8.** Maceralni sastav i maceralni indeksi ispitivanih uzoraka

POLJE	SLOJ	UZORAK	Tek.	Ulm.	Thum.	Atr.	Den.	Dhum.	Gel.	Kph.	Ghum.	Hum.
B	II	2/79	23,0	14,3	37,2	4,0	40,2	44,2	5,4	2,0	7,4	88,8
	II	3/79	24,0	6,6	30,6	16,6	31,4	48,0	2,8	2,2	5,0	83,6
	II	4/79	52,7	17,2	69,9	4,2	10,2	14,4	3,4	2,2	5,7	90,0
	II	5/79	17,4	12,9	30,3	15,8	33,6	49,3	3,2	5,4	8,5	88,2
	II	6/79	19,1	17,2	36,3	8,9	34,8	43,7	3,6	6,0	9,5	89,5
	II	8/79	15,2	28,4	43,6	7,0	34,4	41,4	3,2	6,8	10,0	95,0
	III	11/79	9,5	9,0	18,5	12,5	53,5	66,0	3,3	2,8	6,1	90,6
	III	14/79	18,0	37,2	55,2	2,6	22,4	25,0	4,6	7,2	11,8	92,0
	III	15/79	44,2	17,0	61,2	2,8	16,9	19,7	3,4	10,6	14,0	94,9
	III	16/79	12,0	41,0	52,9	0,6	18,0	18,6	7,7	5,0	12,6	84,2
	III	17/79	2,6	17,2	19,8	8,4	40,6	49,0	4,2	1,6	5,8	74,5
	III	18/79	11,2	25,8	37,0	6,8	30,6	37,4	5,4	1,4	6,8	81,2
	III	19/79	5,8	23,8	29,6	4,2	35,0	39,2	8,6	1,6	10,2	79,0
	III	20/79	4,0	16,8	20,9	5,2	50,8	55,9	4,4	2,3	6,7	83,4
	III	21/79	4,3	25,8	30,1	7,4	36,2	43,7	5,4	2,4	7,8	81,5
	I	26/91	16,6	19,8	36,4	3,0	40,0	43,0	6,0	6,9	12,9	92,3
	I	27/91	18,4	38,0	56,4	2,2	24,9	27,1	6,2	2,0	8,1	91,6
	I	28/91	8,8	25,4	34,2	3,6	41,4	45,0	2,4	2,6	5,1	84,2
	I	29/91	23,8	36,1	59,9	3,9	18,2	22,1	2,9	4,6	7,5	89,5
	I	30/91	4,0	25,1	29,1	2,4	39,8	42,1	7,2	3,1	10,2	81,4
	I	31/91	3,0	17,3	20,2	7,7	58,4	66,0	3,4	2,3	5,7	92,0
	II	33/91	6,3	29,1	35,4	2,2	39,6	41,8	4,0	5,9	9,9	87,1
	II	34/91	14,6	47,4	62,0	1,6	23,6	25,2	2,2	4,4	6,5	93,8
	II	36/91	8,0	29,4	37,4	3,6	32,6	36,2	8,4	4,2	12,5	86,2
	II	37/91	11,1	47,1	58,3	3,6	22,0	25,6	3,2	3,6	6,8	90,7
	II	38/91	24,2	47,9	72,0	1,7	14,1	15,8	3,0	2,8	5,9	93,7
	II	39/91	7,0	22,9	30,0	1,3	41,9	43,2	6,1	2,3	8,3	81,5
	II	40/91	8,2	28,8	36,9	3,0	46,0	49,0	4,6	3,0	7,6	93,5

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 8, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	Tek.	Ulm.	Thum.	Atr.	Den.	Dhum.	Gel.	Kph.	Ghum.	Hum.
A	I (Ia)	42/601	22,0	39,2	61,1	3,2	23,8	26,9	5,6	1,4	7,0	95,0
	I (Ia)	43/601	8,4	25,1	33,5	2,2	52,1	54,2	4,0	2,6	6,6	94,3
	I (Ib)	44/601	14,8	45,0	59,8	0,7	19,4	20,0	6,4	2,3	8,7	88,5
	I (Ib)	45/601	7,9	27,3	35,2	2,2	47,5	49,7	4,6	2,5	7,1	91,9
	I (Ib)	46/601	5,4	27,5	32,9	0,8	47,6	48,4	1,9	1,6	3,5	84,7
	II	47/601	6,1	51,9	58,0	0,7	20,9	21,5	3,6	4,6	8,2	87,7
	II	48/601	10,4	26,8	37,2	4,7	42,8	47,5	4,9	3,9	8,8	93,5
	II	49/601	9,8	28,2	38,0	3,7	39,5	43,2	4,1	5,5	9,7	90,8
	I (Ia)	50/603	13,2	44,7	57,9	0,4	16,8	17,2	7,4	4,3	11,7	86,8
	I (Ib)	51/603	20,0	45,6	65,5	0,2	17,8	18,0	2,6	3,4	6,1	89,6
	I (Ib)	52/603	13,0	47,4	60,4	0,2	22,5	22,8	7,5	1,9	9,4	92,6
	I (Ib)	53/603	5,3	37,2	42,5	2,1	34,4	36,6	3,8	3,3	7,2	86,2
	II	54/603	22,7	44,3	66,9	0,2	20,2	20,4	1,5	3,0	4,6	91,9
	II	55/603	15,8	32,0	47,8	1,3	37,6	38,9	1,3	1,3	2,7	89,4
	II	56/603	5,8	32,2	38,0	3,3	36,0	39,4	3,8	4,2	8,0	85,4
		I	Sr. vrd. <sup>a</sup>	12,3	33,4	45,7	2,3	33,6	35,9	4,8	3,0	7,8
Max. <sup>b</sup>			23,8	47,4	65,5	7,7	58,4	66,0	7,5	6,9	12,9	95,0
Min. <sup>c</sup>			3,0	17,3	20,2	0,2	16,8	17,2	1,9	1,4	3,5	81,4
St. dev. <sup>d</sup>			6,8	10,0	14,9	1,9	14,0	15,1	1,9	1,4	2,5	4,0
II		Sr. vrd.	15,9	29,7	45,6	4,6	31,6	36,2	3,8	3,9	7,7	89,5
		Max.	52,7	51,9	72,0	16,6	46,0	49,3	8,4	6,8	12,5	95,0
		Min.	5,8	6,6	30,0	0,2	10,2	14,4	1,3	1,3	2,7	81,5
		St. dev.	11,0	13,1	14,2	4,6	10,2	11,7	1,6	1,6	2,3	3,7
III		Sr. vrd.	12,4	23,7	36,1	5,6	33,8	39,4	5,2	3,9	9,1	84,6
		Max.	44,2	41,0	61,2	12,5	53,5	66,0	8,6	10,6	14,0	94,9
		Min.	2,6	9,0	18,5	0,6	16,9	18,6	3,3	1,4	5,8	74,5
		St. dev.	12,9	10,2	16,5	3,6	13,3	16,3	1,8	3,2	3,1	6,6

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 8, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	Spa.	Kut.	Rez.	Sub.	Alg.	Ldetr.	O.Lip.	Lip.
B	II	2/79	1,8	0,2	0,2	0,2	0,7	1,4	1,2	5,8
	II	3/79	1,8	0,3	0,0	0,3	0,7	2,6	1,3	7,0
	II	4/79	1,4	0,0	0,2	0,0	0,0	1,2	0,7	3,6
	II	5/79	2,2	0,4	0,4	1,0	0,0	3,0	0,4	7,4
	II	6/79	1,6	0,2	0,2	0,2	0,2	2,1	0,2	4,8
	II	8/79	0,6	0,0	0,4	0,2	0,0	1,3	0,4	3,0
	III	11/79	0,9	0,0	0,3	0,0	0,3	1,1	0,3	2,8
	III	14/79	0,5	0,0	0,5	0,4	0,0	1,3	0,5	3,4
	III	15/79	0,5	0,0	0,4	2,3	0,0	0,2	0,0	3,5
	III	16/79	1,1	0,0	0,2	1,0	0,0	0,2	0,0	2,6
	III	17/79	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	1,1
	III	18/79	1,8	0,4	0,2	0,2	0,0	1,4	0,2	4,2
	III	19/79	1,2	0,6	0,6	0,0	0,3	2,2	0,0	4,9
	III	20/79	1,0	0,0	0,8	0,3	0,0	0,8	0,0	2,8
	III	21/79	1,1	0,8	0,8	0,0	0,0	0,3	1,6	4,6
	I	26/91	0,7	0,2	0,4	0,4	0,0	0,4	0,0	2,0
	I	27/91	0,8	1,0	0,4	0,4	0,0	1,4	0,0	4,1
	I	28/91	1,8	0,4	1,2	0,0	0,2	3,2	0,0	6,8
	I	29/91	1,2	0,2	0,8	0,8	0,0	1,0	1,0	4,9
	I	30/91	1,1	0,8	0,2	0,6	0,0	0,8	0,2	3,8
	I	31/91	1,0	0,6	0,8	0,0	0,0	1,0	0,6	4,2
	II	33/91	0,5	0,2	1,3	0,2	0,2	2,3	0,0	4,8
	II	34/91	0,7	0,2	0,2	0,4	0,0	1,4	0,2	3,2
	II	36/91	1,0	0,2	0,3	0,0	0,0	1,0	0,6	3,3
	II	37/91	1,8	0,6	0,6	0,8	0,0	1,4	0,6	5,9
	II	38/91	0,7	0,2	1,2	0,5	0,0	0,7	0,7	4,0
	II	39/91	1,3	0,5	0,7	0,0	0,0	1,5	0,2	4,5
	II	40/91	0,6	0,4	0,2	0,4	0,0	1,4	1,0	4,1

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 8, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	Spa.	Kut.	Rez.	Sub.	Alg.	Ldetr.	O.Lip.	Lip.
A	I (Ia)	42/601	1,0	0,6	0,5	0,2	0,0	0,5	0,2	2,9
	I (Ia)	43/601	1,6	0,0	0,2	0,2	0,0	1,3	0,2	3,6
	I (Ib)	44/601	1,4	0,2	0,7	0,2	0,0	1,7	0,7	4,8
	I (Ib)	45/601	0,7	0,2	0,7	0,2	0,5	1,7	0,0	4,0
	I (Ib)	46/601	1,8	0,8	0,2	0,2	0,6	0,8	0,2	4,6
	II	47/601	0,4	0,2	0,9	0,2	0,0	1,2	0,4	3,4
	II	48/601	0,8	0,2	1,1	0,2	0,2	1,1	0,2	3,9
	II	49/601	0,2	0,2	0,4	1,0	0,4	2,0	0,0	4,3
	I (Ia)	50/603	1,2	0,2	0,4	0,4	0,0	1,2	0,2	3,6
	I (Ib)	51/603	1,4	0,4	0,6	0,2	0,0	1,6	0,6	4,8
	I (Ib)	52/603	1,9	0,2	0,2	0,2	0,0	0,6	0,2	3,4
	I (Ib)	53/603	1,7	0,2	0,2	0,7	0,2	3,0	0,9	7,1
	II	54/603	1,2	0,2	2,0	0,2	0,0	1,7	0,5	5,9
	II	55/603	1,7	0,2	1,6	0,2	0,0	1,1	1,1	6,0
II	56/603	1,7	1,0	1,0	0,7	0,0	2,5	0,4	7,3	
	I	Sr. vrd.	1,3	0,4	0,5	0,3	0,1	1,3	0,3	4,3
		Max.	1,9	1,0	1,2	0,8	0,6	3,2	1,0	7,1
		Min.	0,7	0,0	0,2	0,0	0,0	0,4	0,0	2,0
		St. dev.	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,8	0,3	1,3
	II	Sr. vrd.	1,2	0,3	0,7	0,4	0,1	1,6	0,5	4,8
		Max.	2,2	1,0	2,0	1,0	0,7	3,0	1,3	7,4
		Min.	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	3,0
		St. dev.	0,6	0,2	0,5	0,3	0,2	0,6	0,4	1,4
	III	Sr. vrd.	1,0	0,2	0,4	0,5	0,1	0,9	0,3	3,3
		Max.	1,8	0,8	0,8	2,3	0,3	2,2	1,6	4,9
		Min.	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	1,1
		St. dev.	0,4	0,3	0,3	0,8	0,1	0,7	0,5	1,2



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 8, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	Fuz.	Semifuz.	Makr.	Fung.	Idetr.	Inert.
B	II	2/79	2,0	0,4	0,0	1,6	1,4	5,4
	II	3/79	2,8	1,2	0,3	0,4	4,9	9,5
	II	4/79	3,0	0,4	0,2	0,2	2,6	6,4
	II	5/79	0,5	0,4	0,0	1,8	1,6	4,4
	II	6/79	0,6	0,3	0,2	1,0	3,4	5,6
	II	8/79	0,4	0,0	0,0	0,8	0,8	2,0
	III	11/79	1,3	0,7	0,4	0,9	3,3	6,5
	III	14/79	1,2	0,4	0,5	0,8	1,6	4,6
	III	15/79	0,2	0,2	0,0	0,0	1,2	1,6
	III	16/79	4,2	3,9	0,2	0,4	4,4	13,2
	III	17/79	9,4	1,2	0,2	0,2	13,3	24,4
	III	18/79	2,8	0,8	1,6	0,6	8,8	14,6
	III	19/79	2,8	1,8	1,2	0,8	9,6	16,2
	III	20/79	2,0	3,0	0,4	0,3	8,2	13,8
	III	21/79	3,2	1,9	2,7	0,3	5,9	13,9
	I	26/91	1,0	0,4	0,4	1,2	2,8	5,6
	I	27/91	0,8	0,2	0,2	0,2	2,8	4,3
	I	28/91	2,2	0,2	0,2	1,0	5,4	9,0
	I	29/91	1,0	0,4	0,4	0,5	3,2	5,6
	I	30/91	2,4	0,5	1,2	0,2	10,6	14,8
	I	31/91	1,4	0,0	0,3	0,6	1,6	3,9
	II	33/91	1,8	0,2	0,2	0,8	5,0	8,1
	II	34/91	0,2	0,4	0,0	1,7	0,7	3,0
	II	36/91	2,6	0,8	0,2	0,6	6,4	10,6
	II	37/91	0,8	0,0	0,0	1,0	1,6	3,4
	II	38/91	0,7	0,3	0,0	0,7	0,7	2,4
II	39/91	1,0	1,5	0,0	1,4	10,1	14,0	
II	40/91	0,2	0,2	0,2	1,2	0,6	2,4	

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 8, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	Fuz.	Semifuz.	Makr.	Fung.	Idetr.	Inert.
A	I (Ia)	42/601	0,5	0,2	0,0	0,2	1,1	2,0
	I (Ia)	43/601	0,2	0,4	0,0	0,2	1,3	2,2
	I (Ib)	44/601	0,9	0,9	0,2	0,7	3,9	6,6
	I (Ib)	45/601	0,2	0,7	0,2	0,9	2,1	4,1
	I (Ib)	46/601	2,7	2,5	0,6	0,6	4,3	10,6
	II	47/601	2,5	1,1	0,2	1,1	4,0	8,9
	II	48/601	0,2	0,5	0,2	0,2	1,4	2,6
	II	49/601	1,0	0,4	0,4	0,8	2,2	4,9
	I (Ia)	50/603	3,2	1,0	0,4	0,6	4,3	9,6
	I (Ib)	51/603	2,0	0,4	0,2	0,4	2,6	5,6
	I (Ib)	52/603	0,2	0,8	0,4	0,8	1,7	4,0
	I (Ib)	53/603	0,9	0,2	0,9	1,2	3,5	6,7
	II	54/603	0,2	0,2	0,0	0,9	1,0	2,3
	II	55/603	0,5	1,1	0,5	0,2	2,3	4,6
	II	56/603	1,7	0,7	0,4	0,4	4,1	7,3
	I	Sr. vrd.	1,3	0,6	0,4	0,6	3,4	6,3
		Max.	3,2	2,5	1,2	1,2	10,6	14,8
		Min.	0,2	0,0	0,0	0,2	1,1	2,0
		St. dev.	1,0	0,6	0,3	0,3	2,3	3,4
	II	Sr. vrd.	1,2	0,6	0,2	0,9	2,9	5,7
		Max.	3,0	1,5	0,5	1,8	10,1	14,0
		Min.	0,2	0,0	0,0	0,2	0,6	2,0
		St. dev.	1,0	0,4	0,2	0,5	2,4	3,3
	III	Sr. vrd.	3,0	1,6	0,8	0,5	6,3	12,1
		Max.	9,4	3,9	2,7	0,9	13,3	24,4
		Min.	0,2	0,2	0,0	0,0	1,2	1,6
		St. dev.	2,7	1,2	0,9	0,3	4,0	6,9

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 8, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	Gl.	Pir.	Karb.	O.M.	OMK.	M.M.	GI	TPI	VI	GWI
B	II	2/79	3,4	2,8	0,0	1,8	0,0	8,0	1,86	0,93	0,86	1,35
	II	3/79	17,5	2,0	0,3	3,5	0,6	23,9	0,84	0,74	0,64	1,28
	II	4/79	1,3	3,6	0,0	2,7	2,3	9,9	0,48	5,13	3,98	0,35
	II	5/79	6,2	0,9	0,4	1,1	0,0	8,6	1,47	0,73	0,65	1,10
	II	6/79	11,5	0,5	0,0	1,0	0,0	13,0	1,82	0,98	0,80	1,27
	II	8/79	5,2	3,6	0,0	0,2	0,4	9,4	2,98	1,23	1,03	1,07
	III	11/79	26,7	0,3	0,0	2,7	0,0	29,7	2,47	0,34	0,30	2,88
	III	14/79	6,9	1,3	0,0	0,6	0,0	8,8	2,87	2,49	2,05	0,74
	III	15/79	6,6	1,4	0,0	0,4	0,0	8,4	0,92	3,65	3,07	0,61
	III	16/79	2,5	0,8	0,0	0,0	0,0	3,3	3,01	3,30	2,73	0,63
	III	17/79	9,4	0,7	0,2	1,1	0,0	11,4	1,77	0,62	0,49	2,06
	III	18/79	11,0	1,4	0,3	1,7	0,0	14,4	2,01	1,06	0,90	1,18
	III	19/79	8,0	2,6	0,0	2,9	0,0	13,5	2,76	0,84	0,71	1,74
	III	20/79	15,1	2,7	1,3	1,3	0,0	20,4	3,63	0,45	0,43	2,99
	III	21/79	19,6	6,3	9,0	1,2	0,7	36,8	3,24	0,77	0,74	2,15
	I	26/91	12,1	2,2	0,3	2,0	0,2	16,8	2,88	1,02	0,85	1,77
	I	27/91	3,1	1,1	0,0	0,0	0,0	4,2	2,69	2,16	1,92	0,64
	I	28/91	2,9	1,1	1,5	0,0	0,0	5,5	3,48	0,86	0,74	1,38
	I	29/91	6,4	2,2	0,0	0,2	0,0	8,8	1,86	2,90	2,35	0,54
	I	30/91	9,5	4,4	0,9	0,2	0,0	15,0	3,58	0,80	0,64	2,07
	I	31/91	4,3	6,8	6,3	5,2	0,3	22,9	5,74	0,36	0,35	3,12
	II	33/91	13,0	0,7	0,2	0,9	0,0	14,8	4,86	1,03	0,80	1,70
	II	34/91	7,0	0,7	0,2	0,2	0,0	8,1	4,41	2,64	2,33	0,60
	II	36/91	8,8	1,4	1,6	0,5	1,6	13,9	3,23	1,21	0,96	1,44
	II	37/91	3,6	1,8	0,0	0,2	0,2	5,8	4,23	2,45	2,16	0,56
	II	38/91	7,3	1,0	2,9	0,2	0,0	11,4	2,38	4,78	4,24	0,43
	II	39/91	13,9	0,6	0,8	0,6	0,0	15,9	3,46	0,77	0,63	2,11
	II	40/91	7,8	0,4	0,7	0,4	0,0	9,3	6,55	0,82	0,75	1,58

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 8, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	Gl.	Pir.	Karb.	O.M.	OMK.	M.M.	GI	TPI	VI	GWI
A	I (Ia)	42/601	5,2	3,9	0,7	1,4	0,0	11,2	2,41	2,34	2,23	0,65
	I (Ia)	43/601	3,2	1,9	1,3	0,6	0,4	7,4	6,59	0,67	0,63	1,85
	I (Ib)	44/601	5,5	4,3	0,2	1,2	0,0	11,2	3,30	3,11	2,43	0,65
	I (Ib)	45/601	4,8	2,3	3,6	1,7	0,0	12,4	6,29	0,76	0,70	1,79
	I (Ib)	46/601	5,8	5,5	0,2	0,0	0,0	11,5	5,84	0,76	0,76	1,86
	II	47/601	4,4	2,9	0,2	0,6	0,0	8,1	5,84	2,99	2,33	0,63
	II	48/601	9,5	3,8	1,5	0,2	0,0	15,0	4,42	0,86	0,80	1,59
	II	49/601	5,9	1,2	2,6	0,2	0,0	9,9	4,43	1,02	0,86	1,42
	I (Ia)	50/603	2,8	0,6	0,2	1,0	0,0	4,6	3,13	3,72	2,82	0,57
	I (Ib)	51/603	2,9	0,4	0,4	0,6	0,0	4,3	2,70	3,90	3,10	0,43
	I (Ib)	52/603	3,0	1,5	1,0	0,0	0,0	5,5	4,78	2,70	2,53	0,62
	I (Ib)	53/603	12,3	1,7	3,4	1,9	0,0	19,3	6,44	1,25	1,06	1,37
	II	54/603	3,4	1,8	0,6	1,1	0,9	7,8	2,80	3,44	3,00	0,48
	II	55/603	11,0	1,7	4,0	0,9	0,2	17,8	3,58	1,26	1,22	1,18
	II	56/603	13,7	2,0	3,5	0,0	0,0	19,2	4,86	1,11	0,97	1,53
		I	Sr. vrd.	5,6	2,7	1,3	1,1	0,1	10,7	4,11	1,82	1,54
Max.			12,3	6,8	6,3	5,2	0,4	22,9	6,59	3,90	3,10	3,12
Min.			2,8	0,4	0,0	0,0	0,0	4,2	1,86	0,36	0,35	0,43
St. dev.			3,2	1,9	1,8	1,4	0,1	5,8	1,65	1,21	0,96	0,78
II		Sr. vrd.	8,1	1,8	1,0	0,9	0,3	12,1	3,39	1,80	1,53	1,14
		Max.	17,5	3,8	4,0	3,5	2,3	23,9	6,55	5,13	4,24	2,11
		Min.	1,3	0,4	0,0	0,0	0,0	5,8	0,48	0,73	0,63	0,35
		St. dev.	4,4	1,1	1,3	0,9	0,6	4,7	1,65	1,38	1,15	0,50
III		Sr. vrd.	11,8	1,9	1,2	1,3	0,1	16,3	2,52	1,50	1,27	1,67
		Max.	26,7	6,3	9,0	2,9	0,7	36,8	3,63	3,65	3,07	2,99
		Min.	2,5	0,3	0,0	0,0	0,0	3,3	0,92	0,34	0,30	0,61
		St. dev.	7,5	1,8	3,0	1,0	0,2	10,8	0,83	1,29	1,06	0,93

Legenda: Tek. – Tekstinit; Ulm. – Ulminit; Thum. – Telohuminit; Atr. – Atrinit; Den. – Densinit; Dhum. – Detrohumininit; Gel. – Gelinit; Kph. – Korpohumininit; Ghum. – Gelohumininit; Hum. – Ukupni huminiti; Spo. – Sporinit; Kut. – Kutinit; Rez. – Rezinit; Sub. – Suberinit; Alg. – Alginit; Ldetr. – Liptodetrinit; O.Lip. – Ostali liptiniti; Lip. – Ukupni liptiniti; Fuz. – Fuzinit; Semifuz. – Semifuzinit; Makr. – Makrinit; Fung. –

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

*Danica D. Mitrović*

Funginit; Idetr. – Inertodetrinit; Inert. – Ukupni inertiniti; Gl. – Glina; Pir. – Pirit; Karb. – Karbonati; O.M. – Ostali minerali; OMK. – Organsko-mineralni kompleks; M.M. – Ukupne mineralne materije;

**GI** – Indeks Gelifikacije =  $(\text{Ulminit} + \text{Korpohuminit} + \text{Gelinit} + \text{Makrinit}) / (\text{Tekstinit} + \text{Atrinit} + \text{Fuzinit} + \text{Inertodetrinit})$  (Diessel, 1986, dopunjen od strane Kalkreuth et al., 1991; Calder et al., 1991 i Bechtel et al., 2003);

**TPI** – Indeks očuvanosti biljne materije =  $(\text{Tekstinit} + \text{Ulminit} + \text{Korpohuminit} + \text{Fuzinit}) / (\text{Atrinit} + \text{Densinit} + \text{Makrinit})$  (Diessel, 1986, dopunjen od strane Kalkreuth et al., 1991; Calder et al., 1991 i Bechtel et al., 2003);

**VI** – Indeks Vegetacije =  $(\text{Telohuminit} + \text{Fuzinit} + \text{Semifuzinit} + \text{Kutinit} + \text{Sporinit} + \text{Suberinit} + \text{Rezinit}) / (\text{Detrohuminat} + \text{Inertodetrinit} + \text{Alginit} + \text{Liptodetrinit} + \text{Ostali liptiniti})$  (Diessel, 1986, dopunjen od strane Kalkreuth et al., 1991; Calder et al., 1991 i Bechtel et al., 2003);

**GWI** – Indeks uticaja nivoa podzemnih voda =  $(\text{Gelohuminit} + \text{Densinit} + \text{Mineralna Materija}) / (\text{Telohuminit} + \text{Atrinit})$  (Diessel, 1986, dopunjen od strane Kalkreuth et al., 1991; Calder et al., 1991 i Bechtel et al., 2003);

<sup>a</sup> Sr. vrd. – Srednja vrednost; <sup>b</sup> Max. – Maksimum; <sup>c</sup> Min. – Minimum; <sup>d</sup> St. dev. – Standardna devijacija.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović



**Slika 65.** Makropetrografski profili bušotina KB-79 (a) i KB-91 (b) i vertikalna distribucija maceralnih grupa, TPI, GI, VI, GWI, pepela, ukupnog sumpora (S<sub>u</sub>), ukupnog organskog ugljenika (TOC) i parametra 1-Ar prsten/(1+ 2- + 3-Ar pr.)diterpenoidi.

Legenda: mmf – eng., mineral matter free – sračunato bez mineralnih materija; <sup>db</sup>- eng., dry basis – sračunato na suv uzorak; pr. – prsten.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

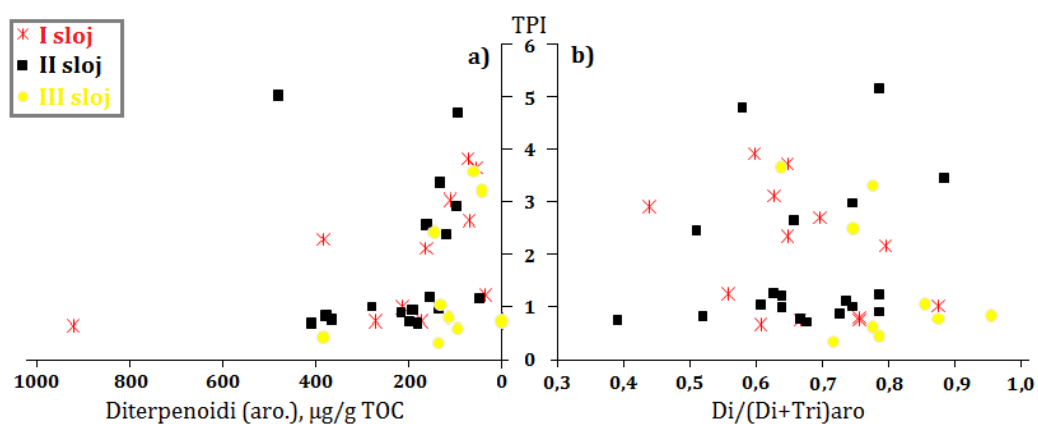
Danica D. Mitrović



**Slika 66.** Makropetrografski profili bušotina GD-601 (a) i GD-603 (b) i vertikalna distribucija maceralnih grupa, TPI, GI, VI, GWI, pepela, ukupnog sumpora (S<sub>u</sub>), ukupnog organskog ugljenika (TOC) i parametra 1-Ar prsten/(1+ 2+ 3-Ar pr.)diterpenoidi.

Legenda: mmf – eng., mineral matter free – sračunato bez mineralnih materija; <sup>db</sup>- eng., dry basis – sračunato na suv uzorak; pr. – prsten.

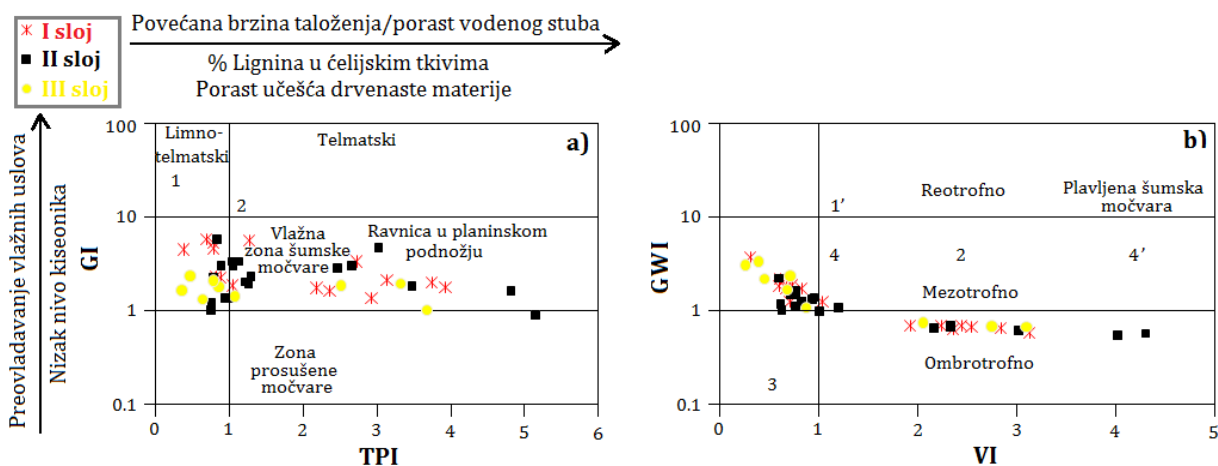
TPI predstavlja odnos strukturnih i nestrukturnih macerala huminitne i inertinitne grupe i u uzorcima kovinskih lignita varira između 0,34 i 5,15 (tabela 8) što ukazuje na slabu do veoma dobru očuvanost OS. Srednje vrednosti TPI u sva tri ugljena sloja su  $\geq 1,50$  (dobra očuvanost OS). Razlog ovome može biti veći udeo gimnospermi u prekursorskoj OS, s obzirom da su one otpornije na degradaciju u poređenju sa angiospermama. Dhemer (1995) je predložio da je TPI zapravo u većoj meri zavisano od relativne visine vodenog stuba, pH vrednosti i klimatskih uslova nego od botaničkih svojstava prekursorske vegetacije. Da bi se ova tvrdnja ispitala u slučaju kovinskih lignita, izvedena je korelacija TPI sa sadržajem diterpenoida u aromatičnoj frakciji i parametrom  $Di/(Di + Tri)_{aro}$  koji se koristi za procenu zastupljenosti gimnospermi i angiospermi u OS (Haberer et al., 2006; Nakamura et al., 2010; tabela 12). Analogni parametar izračunat iz zasićene frakcije ( $Di/(Di + Tri)_{zas}$ ; tabela 12) nije mogao biti upotrebljen u ove svrhe zbog toga što je količina triterpenoida (pokazatelja učešća angiospermi) jako niska u zasićenoj frakciji lignita, ali se zbog progresivne aromatizacije njihova koncentracija povećava u aromatičnoj frakciji. Na slici 67 se vidi da su korelacije između TPI i sadržaja diterpenoida u aromatičnoj frakciji, odnosno parametra  $Di/(Di + Tri)_{aro}$  slabe u sva tri ugljena sloja. To ukazuje da je na vrednosti ovog indeksa prevashodno uticala visina vodenog stuba (vlažnost), a ne učešće gimnospermi u prekursorskoj OS koje su relativno otporne na razgradnju.



**Slika 67.** Grafik korelacije TPI sa koncentracijom diterpenoida u aromatičnoj frakciji (a) i parametrom  $Di/(Di+Tri)_{aro}$  (b).



Indeks Vegetacije (VI) se definiše kao odnos sadržaja macerala koji su tipični za šumsku vegetaciju i sadržaja macerala tipičnih za zeljastu, travnatu vegetaciju koja učestvuje u prekursorskoj OS. U kovinskim lignitima, granične vrednosti VI se kreću od 0,30 do 4,22, što ukazuje na promenljiv doprinos ova dva tipa vegetacije (tabela 8). Na osnovnu srednjih vrednosti VI u I, II i III sloju (1,54, 1,52 i 1,27) može se izvesti zaključak da je šumska vegetacija imala veću zastupljenost u prekursorskoj OS. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa visokim srednjim vrednostima TPI; srednje vrednosti i jednog i drugog indeksa su u blagom padu od I ka III ugljenom sloju. Na dijagramima TPI i GI, odnosno VI i GWI (slika 68) jasno se zapažaju dve grupe uzoraka. Ugalj bogat ksilitnim litotipom ima TPI i VI vrednosti >2, dok su vrednosti za barski litotip ~ 1, a za mešavinu barskog i zemljastog litotipa <1. Međutim, nije zapažena jasna podela uzoraka unutar samih slojeva (I, II i III) ili polja ("A" i "B"), što ukazuje na ciklična ponavljanja paleoslova sredine tokom formiranja sva tri ugljena sloja.



**Slika 68.** Dijagrami zavisnosti po slojevima: a) GI i TPI i b) GWI i VI.

**Legenda:** 1- (Marsh) Primer sezonske, vlažne močvare sa travnatim biljkama (trska, rogoz, lokvanji); 1' – (Inundated marsh) Plavljena šumska močvara (objašnjenje pod oznakom 1); 2 – (Fen) Močvara čiji je pH > 5,5, na tresetnom ili vlažnom mineralnom zemljištu; 3 – (Bog) Močvara čiji je pH < 5,5, uglavnom na tresetnom zemljištu; 4 – (Swamp) Močvarni habitati drvenastih biljaka sa jako malim udelom travnate vegetacije (trske, rogoza) i nivoom vode >25 cm iznad zemljišta tokom čitave ili gotovo čitave godine; 4' – (Swamp forest) Močvarne šume sa visokim prisustvom baruštinskog kiparisa.  
 (Napomena: detaljnija objašnjenja izraza iz dijagrama potražiti u tabelama 4 i 5).

Gelifikacioni indeks (GI) predstavlja odnos gelificiranih i negelificiranih macerala na osnovu koga se ima uvid u stepen vlažnosti tokom humifikacije tresetnog materijala. Kontrolišu ga suvo/vlažni uslovi sredine jer je proces gelifikacije zavisao od prisustva vode (Diessel, 1986; Dehmer, 1989; Kolcon, Sachsenhofer, 1999). Vrednosti GI u slučaju ispitivanih uzoraka variraju između 0,48 i 6,60 (tabela 8; slike 65 i 66) što ukazuje na varijacije u nivou vode tokom formiranja tresetišta. Ipak, srednje GI vrednosti za I, II i III ugljeni sloj iznose 4,12, 3,39 i 2,52 (tabela 8), što ukazuje da su uslovi tokom akumulacije treseta bili relativno vlažni i da je došlo do umerene gelifikacije OS.

GWI (indeks uticaja nivoa podzemnih voda) je takođe pokazatelj vlažnih uslova paleosredine. U kovinskim lignitima GWI varira između 0,35 i 3,11 (tabela 8; slike 65 i 66). Ovaj rezultat ukazuje na promenu u visini vodenog stuba u tresetnoj fazi.

## 6.2. Grupni organsko-geoheмиjski parametri

Sadržaj ukupnog organskog ugljenika (*eng.*, Total Organic Carbon, TOC) varira u širokom opsegu, od 7,57 % do 59,97 % (tabela 9). Ukupni sumpor ( $S_u$ ) je u opsegu 0,21 – 4,40 % (tabela 9). Najviša srednja vrednost je zapažena u I ugljenom sloju i primetan je opadajući trend od I ka III sloju, što je u saglasnosti sa GI vrednostima (tabele 8 i 9). Količina ekstrahovane (rastvorne) organske supstance (bitumen) se kreće između 22,65 i 131,69 mg/g TOC (tabela 9). Količinski sadržaj asfaltena + NSO jedinjenja (polarna frakcija koja sadrži jedinjenja azota, sumpora i kiseonika) u maltenskoj frakciji je dominantan (85,05 – 97,83 %) u odnosu na sadržaj frakcije zasićenih (0,60 – 10,57 %) i aromatičnih ugljovodonika (0,7 – 4,74 %) (tabela 9), kao što je i očekivano za nezrelu OS kopnenog porekla.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 9. Grupni organsko-geohemijski parametri

UZORAK	Pepeo <sup>db</sup> , %	TOC <sup>db a</sup> , %	S <sub>u</sub> <sup>db b</sup> , %	Bitumen, mg/g TOC	ZU <sup>c</sup> , %	AU <sup>d</sup> , %	Asfalteni + NSO- jedinjenja, %	ΣG <sup>e</sup> , zap. %	Q <sub>d</sub> <sup>f</sup> , MJ/kg	Q <sub>d</sub> <sup>g</sup> , MJ/kg
2/79	19,00	56,06	1,88	65,99	1,04	3,39	95,56	43,85	25,9	24,8
3/79	59,84	24,23	1,67	87,97	1,94	2,26	95,81	30,44	18,9	17,8
4/79	20,63	52,90	2,87	59,63	2,11	3,01	94,88	24,03	26,1	25,1
5/79	28,02	44,67	0,78	62,07	1,25	4,74	94,01	39,69	24,8	23,7
6/79	63,83	20,21	0,51	44,25	0,91	2,13	96,96	44,43	17,9	17,0
8/79	25,70	45,79	3,34	36,78	3,21	2,75	94,04	52,12	25,1	23,9
11/79	78,20	8,31	0,21	39,66	2,05	3,22	94,74	47,96	15,7	14,3
14/79	12,62	51,64	1,53	52,62	1,08	2,16	96,76	51,73	26,3	25,3
15/79	22,62	46,10	1,24	34,99	1,15	1,92	96,93	N.O.	N.O.	N.O.
16/79	8,66	57,01	1,33	22,65	1,45	2,54	96,01	52,11	25,6	24,6
17/79	56,29	27,16	0,82	39,40	1,75	0,70	97,54	44,47	23,5	22,5
18/79	27,62	43,97	1,45	51,75	1,49	1,19	97,32	44,58	24,2	23,3
19/79	25,51	48,90	1,70	81,28	1,94	3,23	94,84	49,60	25,8	24,8
20/79	58,27	27,52	2,13	34,78	2,27	1,70	96,02	51,94	21,3	20,3
21/79	65,96	7,57	0,56	52,25	3,48	4,35	92,17	N.O.	N.O.	N.O.
26/91	42,91	37,36	1,80	72,18	4,27	3,73	92,00	52,96	23,3	22,1
27/91	17,90	50,80	1,98	48,64	2,50	2,19	95,31	50,31	25,1	24,1
28/91	50,85	29,97	1,73	64,37	1,13	3,38	95,49	49,82	23,0	21,7
29/91	20,08	49,29	1,41	54,20	0,97	2,27	96,75	43,82	25,3	24,2
30/91	40,76	29,58	3,33	38,13	1,24	3,72	95,04	53,67	22,8	22,1
31/91	52,56	26,10	4,40	60,52	1,30	3,26	95,44	56,37	21,0	20,1
33/91	35,95	39,65	1,46	75,09	1,28	1,92	96,81	55,86	24,3	23,3
34/91	21,74	48,67	1,65	54,29	1,57	1,89	96,54	54,14	25,9	24,8
36/91	56,11	26,22	1,35	131,69	0,60	1,79	97,62	54,10	21,2	19,9
37/91	16,47	53,22	3,12	100,49	1,26	2,83	95,91	N.O.	N.O.	N.O.
38/91	16,38	51,58	0,80	46,25	1,09	1,09	97,83	47,38	25,5	24,4
39/91	37,05	39,27	1,00	73,43	2,10	3,89	94,01	51,74	24,4	23,3
40/91	37,92	33,71	0,92	58,30	0,65	2,28	97,07	57,69	23,9	22,6

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

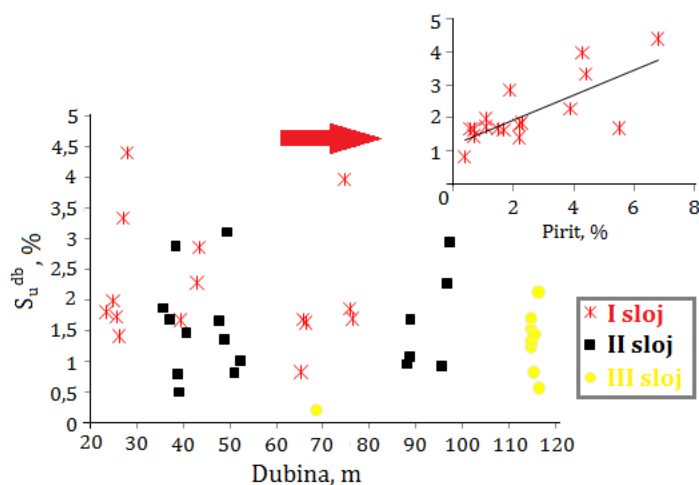
Tabela 9, nastavak

UZORAK	Pepeo <sup>db</sup> , %	TOC <sup>db,a</sup> , %	S <sub>u</sub> <sup>db,b</sup> , %	Bitumen, mg/g TOC	ZU <sup>c</sup> , %	AU <sup>d</sup> , %	Asfalteni + NSO-jedinjenja, %	ΣG <sup>e</sup> , zap. %	Q <sub>g</sub> <sup>f</sup> , MJ/kg	Q <sub>d</sub> <sup>g</sup> , MJ/kg
42/601	31,36	40,44	2,28	57,62	10,57	4,38	85,05	49,16	24,2	23,2
43/601	34,23	39,93	2,85	43,43	8,58	4,48	86,94	58,25	24,3	23,3
44/601	27,78	44,93	3,96	37,74	1,35	2,02	96,63	57,17	23,8	22,7
45/601	35,43	40,72	1,86	47,30	2,24	3,19	94,57	53,77	23,4	22,5
46/601	24,40	41,38	1,69	55,28	1,75	1,75	96,49	55,49	20,2	19,1
47/601	21,03	51,98	2,26	52,36	2,17	1,86	95,98	55,02	24,2	23,1
48/601	57,75	23,70	2,94	100,17	0,91	1,52	97,56	49,16	24,2	23,2
49/601	34,11	41,01	0,97	105,33	2,93	2,05	95,01	58,25	24,3	23,3
50/603	18,69	53,16	1,67	52,94	1,18	2,35	96,47	52,91	26,0	24,9
51/603	16,86	57,97	0,82	36,89	1,24	2,17	96,59	48,49	28,3	27,2
52/603	12,58	56,69	1,68	28,77	1,42	1,98	96,60	56,28	26,4	25,5
53/603	52,90	27,12	1,63	75,55	1,75	2,05	96,20	55,17	22,3	21,1
54/603	13,85	56,06	1,67	64,38	1,42	2,49	96,09	47,72	27,8	26,7
55/603	54,98	17,14	1,07	52,94	2,92	2,50	94,58	49,30	21,7	20,9
56/603	68,60	8,04	0,22	41,36	5,24	2,80	91,96	53,73	16,9	16,3
Sr. vrd.	31,95	41,70	2,21	51,57	2,77	2,86	94,37	53,73	24,23	23,19
Max.	52,90	57,97	4,40	75,55	10,57	4,48	96,75	58,25	28,30	23,19
Min.	12,58	26,10	0,82	28,77	0,97	1,75	85,05	43,82	21,00	20,10
St. dev.	13,70	10,48	0,99	13,37	2,91	0,92	3,63	4,00	1,88	1,87
Sr. vrd.	36,26	38,64	1,60	69,09	1,82	2,48	95,70	48,04	23,22	22,16
Max.	68,60	56,06	3,34	131,69	5,24	4,74	97,83	57,69	27,80	26,70
Min.	13,85	8,04	0,22	36,78	0,60	1,09	91,96	24,03	16,90	16,30
St. dev.	18,30	14,74	0,92	25,38	1,14	0,86	1,53	9,30	3,17	3,10
Sr. vrd.	39,53	35,35	1,22	45,49	1,85	2,33	95,82	48,91	23,20	22,16
Max.	78,20	57,01	2,13	81,28	3,48	4,35	97,54	52,11	26,30	25,30
Min.	8,66	7,57	0,21	22,65	1,08	0,70	92,17	44,47	15,70	14,30
St. dev.	25,32	18,50	0,60	16,71	0,73	1,13	1,69	3,35	3,72	3,86

**Legenda:** <sup>db</sup> - eng., dry basis – sračunato na suv uzorak; <sup>a</sup> TOC – ukupni organski ugljenik (eng., Total Organic Carbon); <sup>b</sup> S<sub>u</sub><sup>db</sup> – ukupni sumpor; <sup>c</sup> ZU – zasićeni ugljovodonići; <sup>d</sup> AU – aromatični ugljovodonići; <sup>e</sup> ΣG, zap. % = gelinit + korpohunit + 0,67x(ulunit + densinit) zapreminskih procenata, izračunato bez mineralnih materija; <sup>f</sup> Q<sub>g</sub> – gornja toplotna moć; <sup>g</sup> Q<sub>d</sub> – donja toplotna moć.

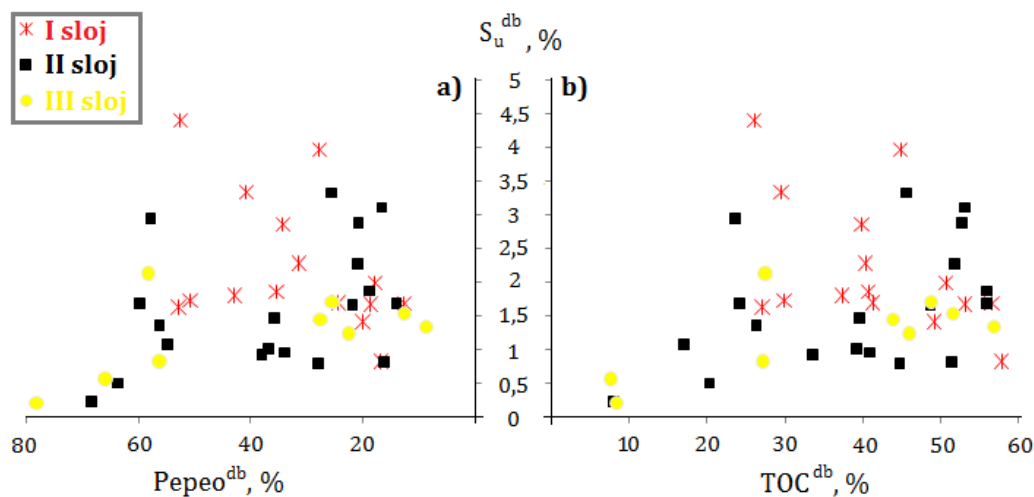
Uzorci lignita pokazuju značajne razlike u sadržaju TOC i pepela (tabela 9), a povećan sadržaj mineralne materije (tabela 8) ukazuje na česta plavljenja paleomočvare (tresetišta) što za posledicu ima taloženje siliklastičnog (peskovitog) materijala. Tokom ekstrakcije bitumena zapaženo je izdvajanje značajne količine

sumpora u reakciji sa elementarnim bakrom. Vrednosti ukupnog sumpora dosta variraju i četvrtina ispitivanih uzoraka ima  $S_u > 2\%$  (I i II sloj), dok je u III sloju  $0,5 \leq S_u < 2\%$ .  $S_u$  ne pokazuje korelaciju sa dubinom (slika 69). Ove relativno visoke vrednosti ukupnog sumpora u I sloju se mogu objasniti poreklom iz pirita, budući da je sadržaj pirita najviši upravo u I sloju (6,8 % i 2,70 %; tabela 8), a korelacioni koeficijent  $S_u$  sa piritom iznosi  $r=0,74$  (slika 69; insert).



**Slika 69.** Korelacija ukupnog sumpora sa dubinom i sadržajem pirita.

$S_u$  i TOC ne pokazuju dobru korelaciju (slika 70b), što znači da su funkcionalizovani prekursori ugrađeni u OS tokom rane dijageneze, najverovatnije reakcijama esterifikacije i eterifikacije, a ne sulfurizacije. Za razliku od relativno dobre korelacije između  $S_u$  i sadržaja pirita (slika 69; insert), korelacija sa pepelom nije zapažena (slika 70a).



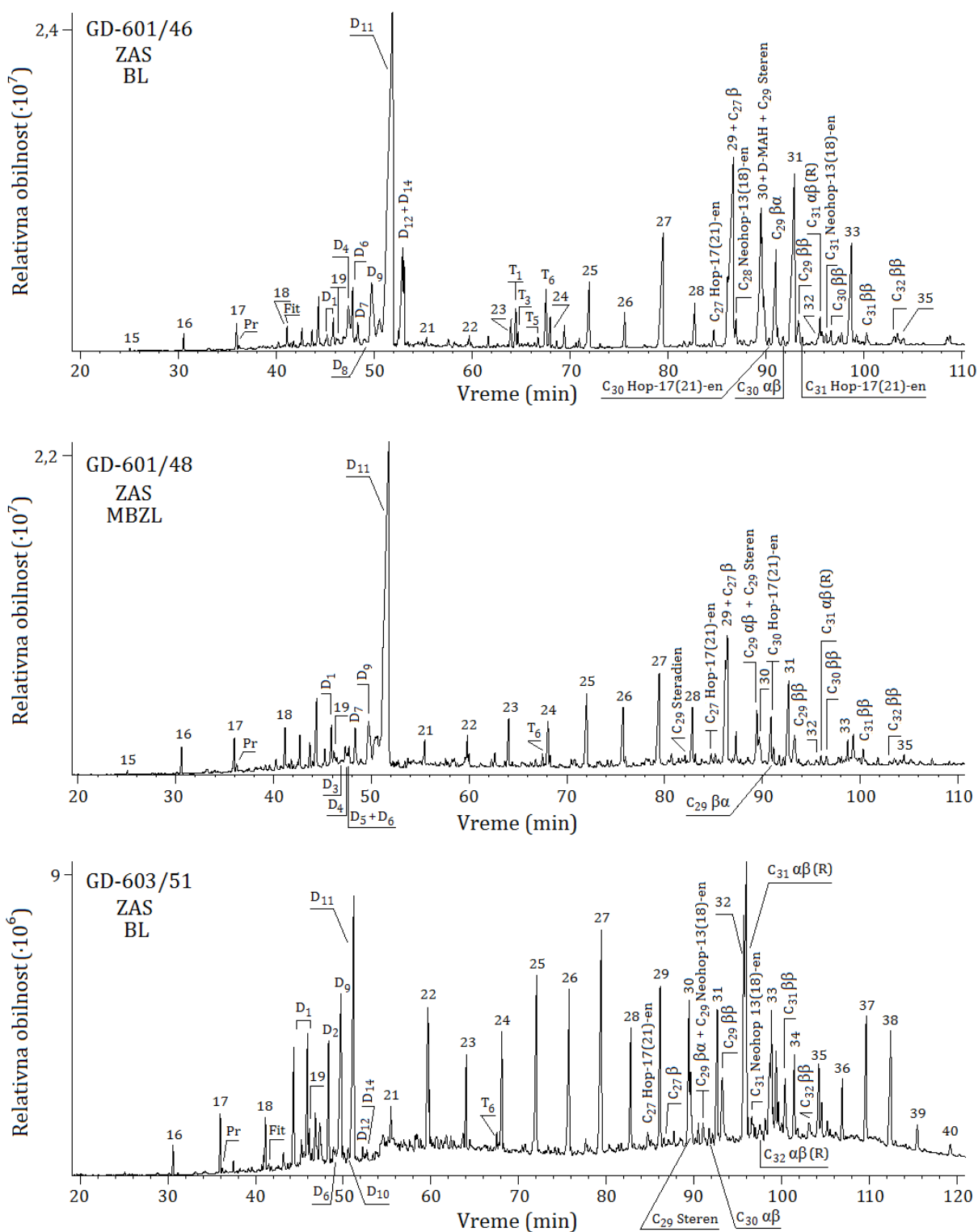
Slika 70. Korelacija ukupnog sumpora sa pepelom (a) i TOC (b).

### 6.3. Molekulski sastav OS

Najobilnija klasa jedinjenja u zasićenoj frakciji kovinskih lignita su diterpenoidi, *n*-alkani i hopanoidi. Nehopanoidni triterpenoidi i steroidi su identifikovani u malim količinama (slika 71). U aromatičnoj frakciji diterpenoidi takođe predstavljaju najzastupljenija jedinjenja, a za njima slede aromatični hopanoidi i nehopanoidni triterpenoidi. Ostali sastojci aromatične frakcije ispitivanih uzoraka su monoaromatični steroidi, seskviterpenoidi, perilen, 4-metil-4,5-dihidropiren, piren i  $C_{31}$  benzohopan ciklizovan u položaju C-16 (slika 72).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

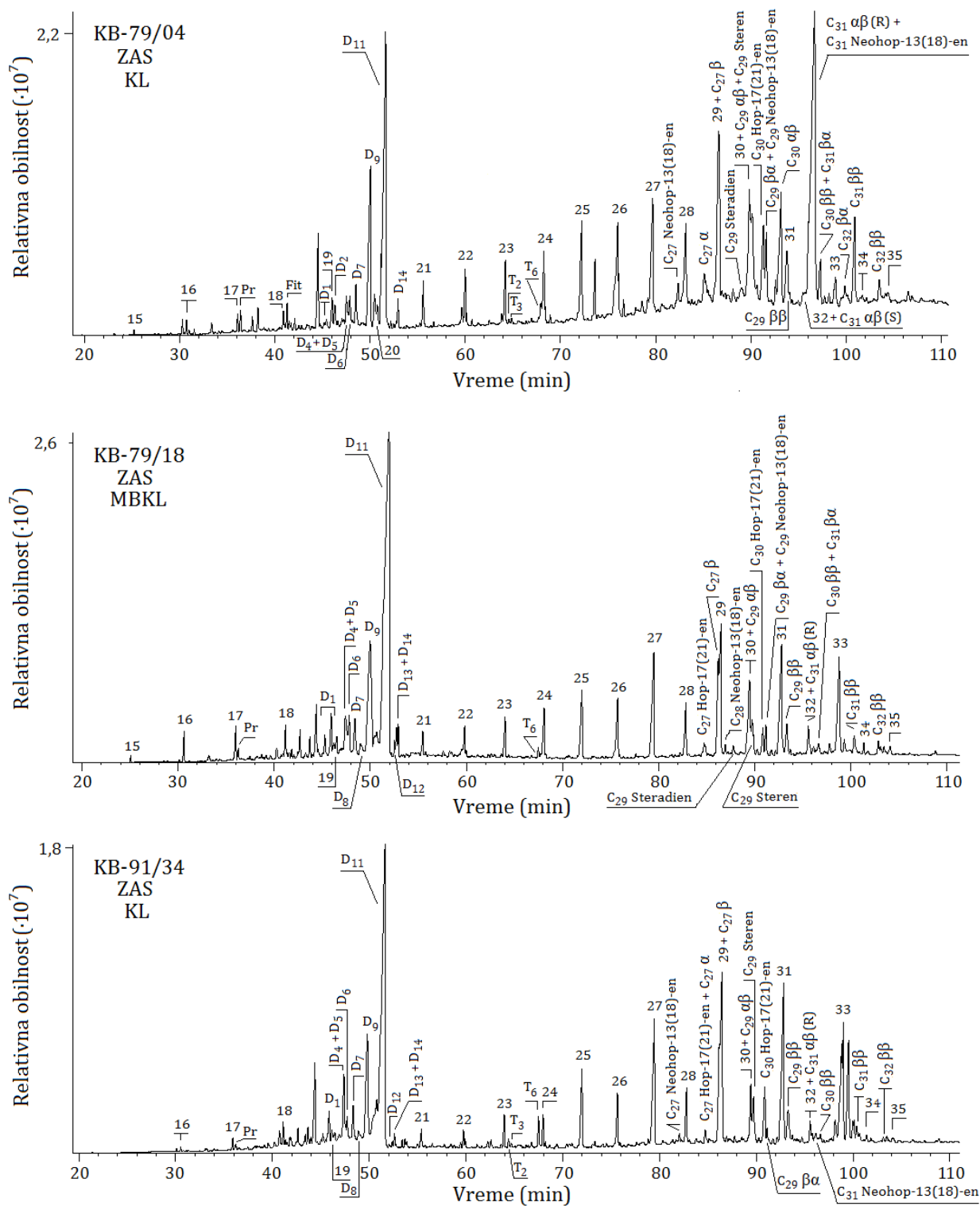
Danica D. Mitrović



**Slika 71.** TIC frakcije zasićenih ugljovodonika (*eng.*, Total Ion Current, TIC, hromatogram ukupne jonske struje; nastavak na sledećoj strani).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović



Slika 71, nastavak.



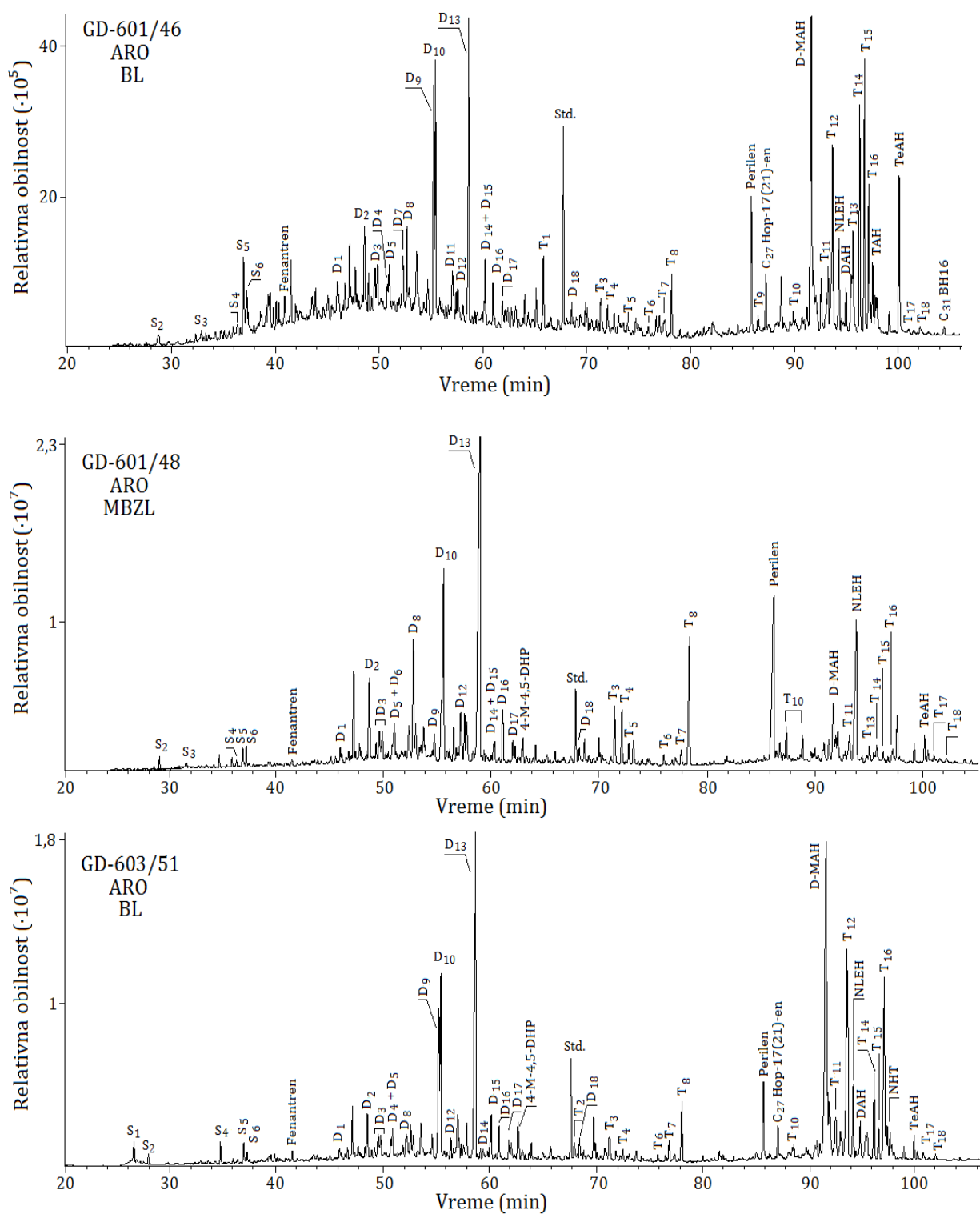
## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

*Danica D. Mitrović*

Legenda: ZAS – Frakcija zasićenih ugljovodonika; BL – Barski litotip; MBZL – Mešavina barskog i zemljastog litotipa; KL – Ksilitni litotip; MBKL – Mešavina barskog i ksilitnog litotipa; *n*-alkani su označeni prema broju C-atoma; Pr – Pristan; Fit – Fitan; D<sub>1</sub> – Izopimaradien(i); D<sub>2</sub> – Pimaradien; D<sub>3</sub> – Hibaeni; D<sub>4</sub> – Norabijetan; D<sub>5</sub> – Norpimaran; D<sub>6</sub> – Bejeran; D<sub>7</sub> – Kauren; D<sub>8</sub> – Fihtelit; D<sub>9</sub> – Pimaran; D<sub>10</sub> – 16β(H)-Filokladan; D<sub>11</sub> – 16α(H)-Filokladan; D<sub>12</sub> – 16α(H)-Kauran; D<sub>13</sub> – Dehidroabijetan (izomer); D<sub>14</sub> – Dehidroabijetan; T<sub>1</sub> – De-A-triterpen; T<sub>2</sub> – De-A-olean-13(18)-en; T<sub>3</sub> – De-A-olean-12-en; T<sub>4</sub> – De-A-triterpan; T<sub>5</sub> – De-A-urs-12-en; T<sub>6</sub> – De-A-lupan; αβ, βα i ββ označavaju konfiguracije vodonikovih atoma na C-17 i C-21 u molekulu hopana; R i S označavaju apsolutnu konfiguraciju na C-22 u molekulu hopana; C<sub>27</sub> Hop-13(18)-en – 22,29,30-Trisnorneohop-13(18)-en; C<sub>27</sub> Hop-17(21)-en – C<sub>27</sub> 22,29,30-Trisnorhop-17(21)-en; C<sub>27</sub> α, Tm, – 22,29,30-Trisnorneohopan; C<sub>28</sub> Hop-13(18)-en – C<sub>28</sub> 28,30-Bisnorneohop-13(18)-en; C<sub>29</sub> Hop-13(18)-en – C<sub>29</sub> 30-Norneohop-13(18)-en.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

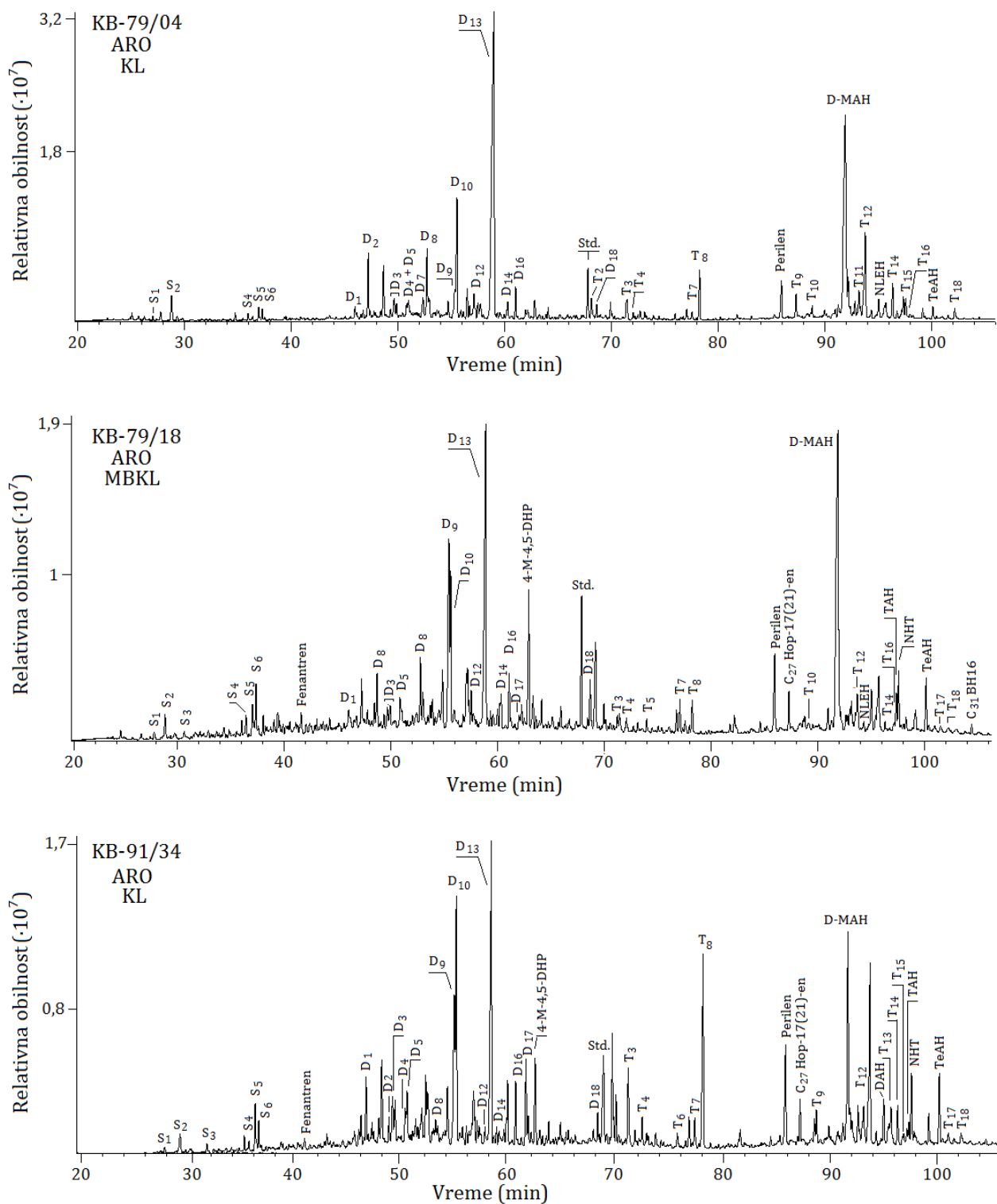
Danica D. Mitrović



**Slika 72.** TIC frakcije aromatičnih ugljovodonika (*eng.*, Total Ion Current, TIC, hromatogram ukupne jonske struje; nastavak na sledećoj strani).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović



Slika 72, nastavak.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

*Danica D. Mitrović*

**Legenda:** ARO – Frakcija aromatičnih ugljovodonika; S<sub>1</sub> – Kuparen; S<sub>2</sub> – Kalamenen; S<sub>3</sub> – Kadina-1(10),6,8-trien; S<sub>4</sub> – 5,6,7,8-Tetrahidrokadalen; S<sub>5</sub> – Kadalen; S<sub>6</sub> – Izokadalen; D<sub>1</sub> – 19-Norabijeta-8,11,13-trien; D<sub>2</sub> – Izopimaradien; D<sub>3</sub> – Hibaeni; D<sub>4</sub> – 18-Norabijeta-6,8,11,13-tetraen; D<sub>5</sub> – Pimaradien; D<sub>6</sub> – Bisnorsimonelit; D<sub>7</sub> – 16,17-Bisnorabijeta-8,11,13-trien; D<sub>8</sub> – 18-Norabijeta-8,11,13-trien; D<sub>9</sub> – Dehidroabijetan (izomer); D<sub>10</sub> – Dehidroabijetan; D<sub>11</sub> – 1,2,3,4-Tetrahidroreten; D<sub>12</sub> – 2-Metil-1-(4'-metilpentil)-6-*i*-propilnaftalen; D<sub>13</sub> – Simonelit; D<sub>14</sub> – Totaran; D<sub>15</sub> – 1-Metil-10,18-bisnorabijetatrien; D<sub>16</sub> – Semperviran; D<sub>17</sub> – Reten; D<sub>18</sub> – Metil-reten; 4-M-4,5-DHP – 4-Metil-4,5-dihidropiren; Std. – Standard (1,1' binaftil); T<sub>1</sub> – De-A-oleanadien; T<sub>2</sub> – 1,2,9-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicen; T<sub>3</sub> – 3,4,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrižen; T<sub>4</sub> – 3,3,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrižen; T<sub>5</sub> – Pentametildodekahidrohrižen; T<sub>6</sub> – Triaromatični De-A-lupan; T<sub>7</sub> – 3,4,7-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen; T<sub>8</sub> – 3,3,7-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen; T<sub>9</sub> – Pentanorlupa-1,3,5(10)-trien; T<sub>10</sub> – AB-Diaromatični tetraciklični terpen; T<sub>11</sub> – 24,25-Dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen; T<sub>12</sub> – 24,25-Dinorlupa-1,3,5(10)-trien; T<sub>13</sub> – 24,25-Dinorursa-1,3,5(10),12-tetraen; T<sub>14</sub> – Izomer pika T<sub>15</sub>; T<sub>15</sub> – 1,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen; T<sub>16</sub> – 2,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen; T<sub>17</sub> – 1,2,9-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen; T<sub>18</sub> – 2,2,9-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen; C<sub>27</sub> Hop-17(21)-en – C<sub>27</sub> 22,29,30-trisnorhop-17(21)-en; D-MAH – D-monoaromatični hopan; DAH – CD-Diaromatični hopan sa etil-grupom na C-21; NLEH – Norlanosta(eufha)heksaen; TAH – BCD-Triaromatični hopan sa etil-grupom na C-21; NHT – 4-Metil-24-etil-19-norholesta-1,3,5(10)-trien; TeAH – ABCD-Tetraaromatični hopan sa etil-grupom na C-21; C<sub>31</sub> BH16 – C<sub>31</sub> Benzohopan ciklizovan na C-16; skraćenice litotipova lignita date su u tabeli 7 i legendi slike 71.

### 6.3.1. *n*-Alkani i njihov $\delta^{13}\text{C}$

*n*-Alkani su identifikovani u opsegu C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub> na osnovu fragmentograma jona *m/z* 71 u zasićenoj frakciji lignita (slika 73). Uočljiva je dominacija dugolančanih neparnih *n*-alkana (*n*-C<sub>27</sub>-C<sub>31</sub>; tabela 10 i slika 71) sa maksimumom na *n*-C<sub>27</sub> ili *n*-C<sub>29</sub>. Srednjelančani *n*-alkani (*n*-C<sub>21</sub>-C<sub>25</sub>), a pogotovo kratkolančani *n*-alkani ( $\leq$ C<sub>20</sub>) su prisutni u malim količinama u poređenju sa dugolančanim homologima (tabela 10). To ukazuje na veliki doprinos epikutikularnih voskova iz kojih dugolančani neparni *n*-alkani vode poreklo. Vrednosti CPI (Carbon Preference Index – Indeks dominacije *n*-alkanskih homologa; Bray, Evans, 1961) variraju u širokom opsegu od 1,23 do 6,95, sa prosečnim vrednostima po slojevima: I sloj – 3,42, II sloj – 3,93 i III sloj – 2,88 (tabela

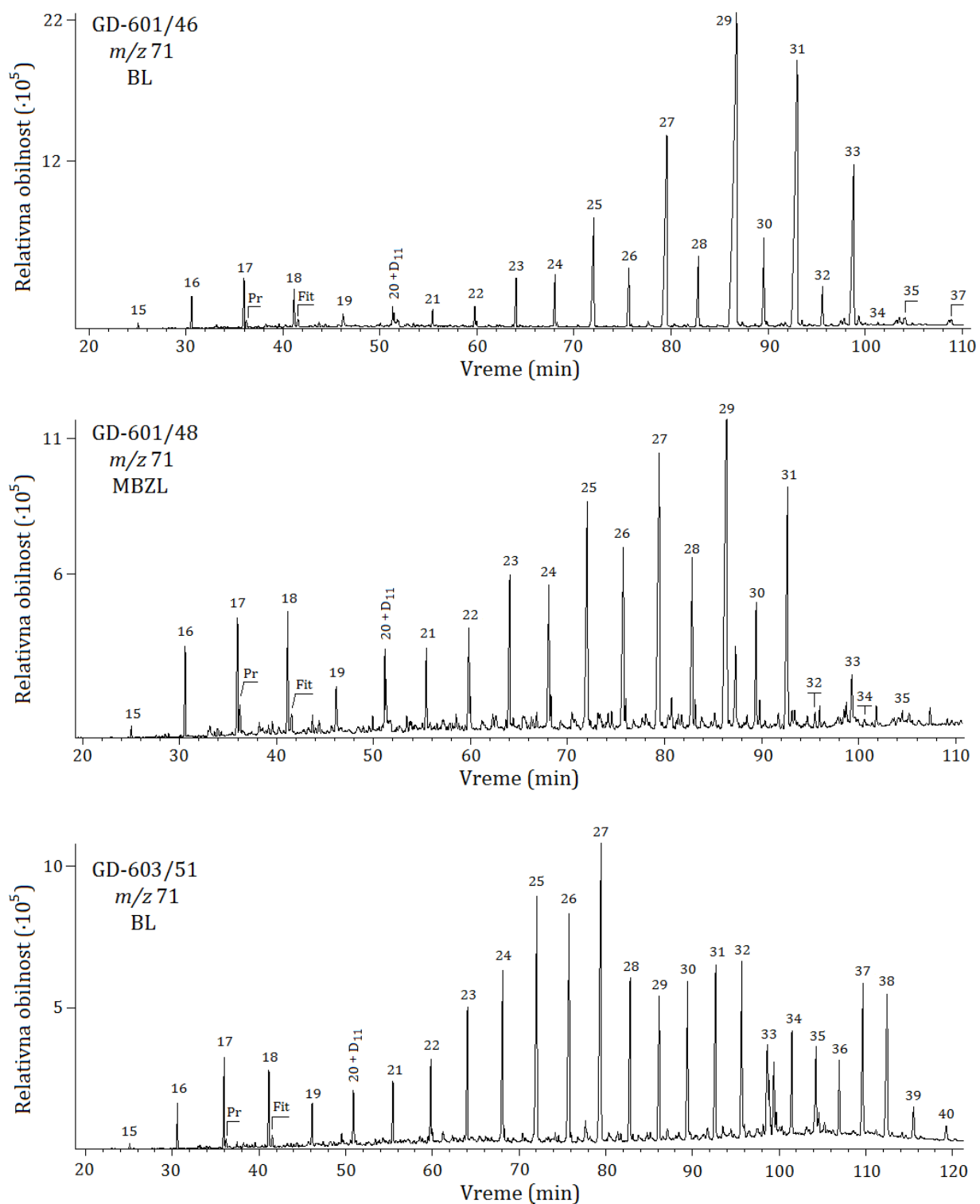
10). S obzirom na nizak rang uglja, ove varijacije u CPI ukazuju na doprinos različitih izvora OS.

Fabiańska i Kurkiewicz (2013) su ispitivanjem uzoraka četinarskog drveća dobili niske CPI vrednosti, dok su u kovinskim lignitima bogatim barskim litotipom primećene znatno više vrednosti CPI nego u ksilitnim lignitima (pr. 2/79, 37/91, 39/91, 46/601, 49/601; tabela 10), što ukazuje na značajan doprinos četinarskih iglica prekursorskoj OS.

U tabeli 11 su date  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti neparnih *n*-alkana od *n*-C<sub>25</sub> do *n*-C<sub>33</sub> (-27,24 - -31,98 ‰) koje ukazuju na izvor ugljenika iz lipida C<sub>3</sub> viših biljaka (O'Leary, 1981). Variranje u vrednostima izotopskog sastava može da nagovesti da su, osim drvenaste vegetacije (uglavnom konifera) i zeljaste/travnate biljke doprinele nastanku tresetnog materijala, pošto se zna da određene žbunaste i zeljaste biljke takođe proizvode značajne količine dugolančanih *n*-alkana (*n*-C<sub>29</sub>-C<sub>33</sub>; Nott et al., 2000). To je u skladu sa varijacijama primećenim za TPI i VI indekse (tabela 8; slika 68a,b). Takođe, studije su pokazale da su gljive, čije je prisustvo u prekursorskoj OS kovinskih lignita potvrđeno, za njih tipičnim maceralom (funginit) i perilenom u aromatičnoj frakciji, manje osiromašene težim izotopom (<sup>13</sup>C) i njihove spore sadrže *n*-C<sub>14</sub>-C<sub>37</sub> alkane sa *n*-alkanskim maksimumima na C-27, C-29 i C-31 (Weete, 1976; Huang et al., 1996a). Srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  pojedinačnih *n*-alkana su slične u sva tri ugljena sloja (tabela 11). Uobičajni trend pomeranja  $\delta^{13}\text{C}$  ka nižim vrednostima sa povećanjem alkanskog niza (Rieley et al., 1993; Collister et al., 1994; Huang et al., 1995) nije uvek zapažen kod ispitivanih uzoraka. Schwarzbauer et al. (2013) su ustanovili da ovakvo pomeranje  $\delta^{13}\text{C}$  (posebno u opsegu *n*-C<sub>29</sub>-C<sub>33</sub>) nije obavezno, a u ranijim istraživanjima se najčešće javljalo zbog ko-eluiranja hopanoida u toj regiji koji imaju znatno niže vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  od *n*-alkana. Značajne razlike u  $\delta^{13}\text{C}$  *n*-C<sub>27</sub>-C<sub>33</sub> i *n*-C<sub>25</sub> alkana nisu uočene, na osnovu čega se pretpostavlja da C<sub>25</sub> *n*-alkan većinski vodi poreklo od viših vaskularnih biljaka.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

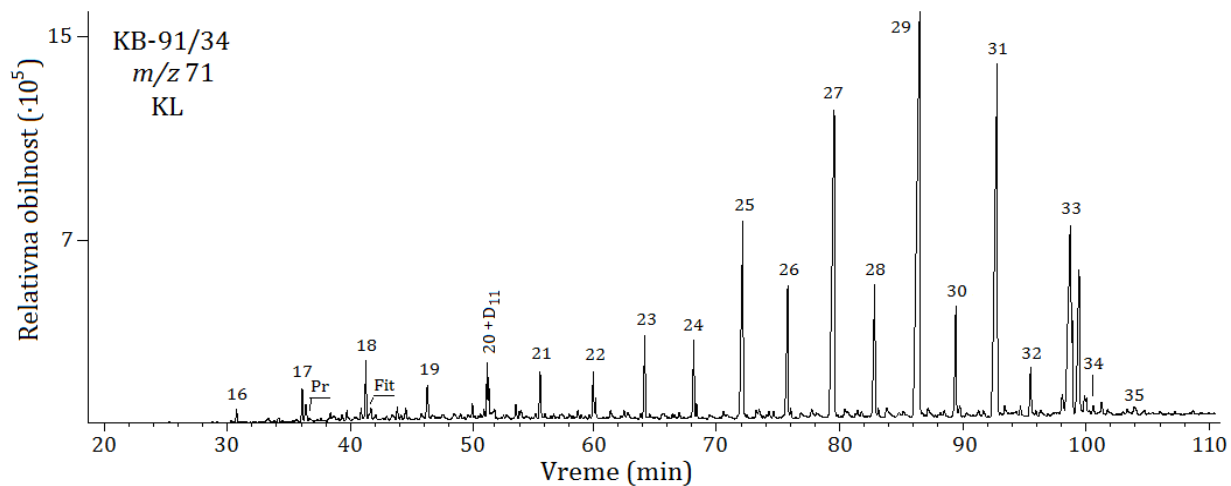
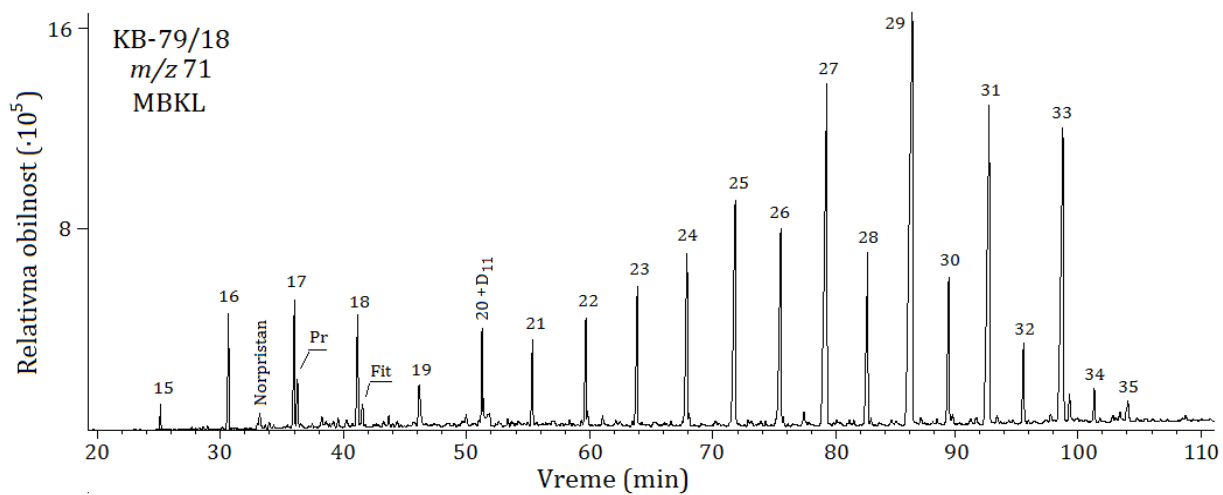
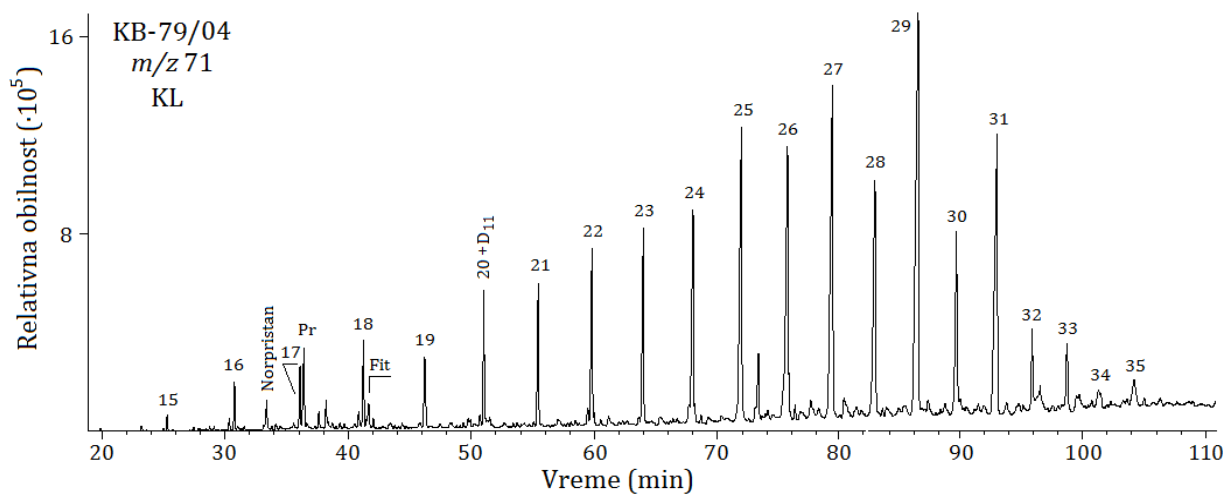
Danica D. Mitrović



**Slika 73.** Raspodele *n*-alkana i izoprenoidnih alkana u lignitima ležišta „Kovin“ (hromatogrami jona *m/z* 71; nastavak na sledećoj strani).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović



Slika 73, nastavak.

Legenda: Oznake skraćenica su date u legendi slike 71.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 10. Vrednosti parametara izračunatih iz raspodele *n*-alkana i izoprenoida

POLJE	SLOJ	UZORAK	<i>n</i> -Alk. max. <sup>a</sup>	<i>n</i> -C <sub>26</sub> – <i>n</i> -C <sub>35</sub> , % <sup>b</sup>	<i>n</i> -C <sub>21</sub> – <i>n</i> -C <sub>25</sub> , % <sup>c</sup>	<i>n</i> -C <sub>15</sub> – <i>n</i> -C <sub>20</sub> , % <sup>d</sup>	CPI 23-33 <sup>e</sup>	OEP 1 <sup>f</sup>	P <sub>aq</sub> <sup>g</sup>	Pr/Fit <sub>h</sub>
B	II	2/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	86,76	10,11	3,12	5,47	1,92	0,16	0,84
	II	3/79	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	62,66	35,10	2,24	4,88	4,88	0,56	1,30
	II	4/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	68,10	24,68	7,22	1,67	1,06	0,33	2,94
	II	5/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	72,37	19,76	7,87	2,59	1,22	0,24	5,42
	II	6/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	57,31	19,31	23,38	2,44	0,94	0,26	1,39
	II	8/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	76,55	16,01	7,44	4,05	1,93	0,21	0,59
	III	11/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	77,75	17,04	5,20	4,38	1,44	0,25	1,14
	III	14/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	73,77	22,08	4,15	3,51	1,94	0,29	1,24
	III	15/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	71,71	22,87	5,42	2,37	0,97	0,28	1,35
	III	16/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	78,56	18,35	3,10	1,24	0,96	0,33	0,90
	III	17/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	68,35	23,36	8,29	2,78	0,73	0,26	1,10
	III	18/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	71,91	18,28	9,81	2,97	1,04	0,25	1,55
	III	19/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	76,28	16,26	7,45	3,35	1,74	0,28	0,97
	III	20/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	75,46	20,11	4,43	3,25	0,94	0,25	1,07
	III	21/79	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	54,12	26,09	19,79	2,07	1,15	0,41	1,12
	I	26/91	N.O. <sup>i</sup>	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	I	27/91	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	79,51	11,63	8,86	5,72	1,97	0,17	1,14
	I	28/91	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	66,88	24,57	8,55	3,02	1,29	0,30	1,94
	I	29/91	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	53,23	38,46	8,30	2,42	1,91	0,81	1,07
	I	30/91	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	37,07	40,38	22,55	1,23	0,97	0,68	3,93
	I	31/91	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	49,32	24,93	25,75	2,48	1,10	0,52	0,73
	II	33/91	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	76,37	20,64	2,99	3,46	2,09	0,30	0,94
	II	34/91	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	81,99	13,57	4,44	4,76	1,67	0,18	1,32
	II	36/91	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	45,75	42,16	12,09	2,39	1,82	0,76	0,96
	II	37/91	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	89,13	9,92	0,95	4,90	1,79	0,15	0,68
	II	38/91	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	75,40	22,43	2,18	2,86	0,68	0,26	1,38
	II	39/91	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	85,86	8,03	6,11	6,89	2,06	0,13	1,02
	II	40/91	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	67,17	25,37	7,45	3,06	1,55	0,46	0,78



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 10, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	<i>n</i> -Alk. max. <sup>a</sup>	<i>n</i> -C <sub>26</sub> – <i>n</i> -C <sub>35</sub> , % <sup>b</sup>	<i>n</i> -C <sub>21</sub> – <i>n</i> -C <sub>25</sub> , % <sup>c</sup>	<i>n</i> -C <sub>15</sub> – <i>n</i> -C <sub>20</sub> , % <sup>d</sup>	CPI <sub>23-33</sub> <sup>e</sup>	OEP <sub>1</sub> <sup>f</sup>	P <sub>aq</sub> <sup>g</sup>	Pr/Fit <sub>h</sub>
A	I (Ia)	42/601	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	I (Ia)	43/601	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	I (Ib)	44/601	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	84,28	12,04	3,68	4,97	1,83	0,19	0,67
	I (Ib)	45/601	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	86,14	11,44	2,42	3,26	1,40	0,18	1,03
	I (Ib)	46/601	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	85,32	9,95	4,73	6,95	1,64	0,12	0,82
	II	47/601	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	63,98	24,70	11,32	4,68	2,97	0,38	1,14
	II	48/601	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	62,91	24,85	12,23	2,45	1,34	0,32	1,29
	II	49/601	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	86,07	10,57	3,36	5,73	2,08	0,17	1,32
	I (Ia)	50/603	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	39,32	38,56	22,12	1,66	1,17	0,81	0,98
	I (Ib)	51/603	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	67,18	24,69	8,13	1,26	1,16	0,55	0,74
	I (Ib)	52/603	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	63,14	28,39	8,47	3,71	1,70	0,35	1,92
	I (Ib)	53/603	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	76,19	17,19	6,62	3,37	1,80	0,22	1,11
	II	54/603	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	58,56	11,56	29,89	4,85	1,74	0,22	1,10
	II	55/603	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	77,61	14,80	7,59	4,67	1,14	0,20	1,04
	II	56/603	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	75,30	15,93	8,77	2,87	1,40	0,22	1,16
		I	Sr. vrd.		67,11	23,39	9,50	3,42	1,53	0,40
Max.				86,14	40,38	22,55	6,95	1,97	0,81	3,93
Min.				37,07	9,95	2,42	1,23	0,97	0,12	0,67
St. dev.				17,63	11,85	6,71	1,84	0,35	0,27	0,94
II		Sr. vrd.		72,10	19,45	8,45	3,93	1,80	0,29	1,40
		Max.		89,13	42,16	29,89	6,89	4,88	0,76	5,42
		Min.		45,75	8,03	0,95	1,67	0,68	0,13	0,59
		St. dev.		11,67	8,88	7,31	1,41	0,91	0,16	1,09
III		Sr. vrd.		71,99	20,49	7,52	2,88	1,21	0,29	1,16
		Max.		78,56	26,09	19,79	4,38	1,94	0,41	1,55
		Min.		54,12	16,26	3,10	1,24	0,73	0,25	0,90
		St. dev.		7,44	3,30	5,08	0,91	0,40	0,05	0,20

**Legenda:**<sup>a</sup> *n*-Alk. max. – *n*-Alkanski maksimum;<sup>b</sup> *n*-C<sub>26</sub> – *n*-C<sub>35</sub>, % =  $(\sum n\text{-C}_{26} - n\text{-C}_{35}) \times 100 / \sum$  ukupnih *n*-alkana;<sup>c</sup> *n*-C<sub>21</sub> – *n*-C<sub>25</sub>, % =  $(\sum n\text{-C}_{21} - n\text{-C}_{25}) \times 100 / \sum$  ukupnih *n*-alkana;

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

<sup>d</sup>  $n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{20}$ , % =  $(\Sigma n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{20}) \times 100 / \Sigma$  ukupnih  $n$ -alkana;

<sup>e</sup>  $\text{CPI}_{23-33} - \text{eng.}$ , Carbon Preference Index  $\text{C}_{23}\text{-C}_{33}$ ,  $\text{CPI}_{23-33} = 1/2 \times [\Sigma \text{neparni}(n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33}) / \Sigma \text{parni}(n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{32}) + \Sigma \text{neparni}(n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33}) / \Sigma \text{parni}(n\text{-C}_{24} - n\text{-C}_{34})]$ ;

<sup>f</sup>  $\text{OEP } 1 = 1/4 \times [(n\text{-C}_{21} + 6 n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25}) / (n\text{-C}_{22} + n\text{-C}_{24})]$ ;

<sup>g</sup>  $\text{P}_{\text{aq}} = (n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25}) / (n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31})$ ;

<sup>h</sup>  $\text{Pr}/\text{Fit} = \text{Pristan}/\text{Fitan}$ ;

<sup>i</sup> N.O. – Nije određeno;

Napomena: zasićene frakcije uzoraka 26/91, 42/601 i 43/601 nisu analizirane.

Međutim, u svim ispitivanim uzorcima  $n\text{-C}_{25}$  ima više vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  u odnosu na druge neparne homologe ( $n\text{-C}_{27}\text{-C}_{33}$ ), a razlika u  $\delta^{13}\text{C}$  između  $n\text{-C}_{25}$  i  $n\text{-C}_{27}$  je veća nego između  $n\text{-C}_{27}$  i  $n\text{-C}_{29}$  (tabela 11). Ovo se može objasniti time da su emergentne akvatične makrofite doprinele produkciji  $n\text{-C}_{25}$  (Ficken et al., 2000; Chikaraishi, Naraoka, 2003), pošto je tokom palinoloških ispitivanja potvrđeno prisustvo Gramineae sp. (Milivojević, Životić, 2006; Životić et al., 2007; Milivojević et al., 2014). Takođe, uticaj roda *Sphagnum* se ne sme zanemariti jer je ova papratnjača očekivana populacija u ombrotrofnim tresetištima (voda i nutrijenti potiču od atmosferskih padavina) (slika 68b).  $\text{P}_{\text{aq}}$  je  $n$ -alkanski parametar koji ukazuje na zastupljenost akvatičnih makrofita u odnosu na zastupljenost suvozemnih biljaka i njegove vrednosti iznose od 0,12 do 0,81, što ukazuje na promenljiv mešoviti doprinos suvozemnog biljnog tkiva i akvatičnih organizama (tabela 10; Ficken et al., 2000).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 11.**  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pojedinačnih neparnih  $n$ -alkana,  $\text{C}_{25}$ - $\text{C}_{33}$ , u izabranim uzorcima

SLOJ	UZORAK	$n\text{-C}_{25}$	$n\text{-C}_{27}$	$n\text{-C}_{29}$	$n\text{-C}_{31}$	$n\text{-C}_{33}$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{25}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{27})$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{27}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{29})$
II	2/79	-30,19	-31,51	-31,67	-31,80	-30,23	1,32	0,16
II	4/79	-29,71	-31,36	-31,23	-31,74	-30,51	1,65	-0,13
II	8/79	-30,22	-30,91	-31,06	-31,52	-31,35	0,69	0,15
III	11/79	-29,66	-30,62	-30,89	-29,24	-31,01	0,96	0,27
III	16/79	-27,24	-29,08	-28,86	-29,69	-29,04	1,84	-0,22
I	27/91	-29,09	-30,69	-30,57	-31,44	-30,21	1,60	-0,12
I	30/91	-29,70	-30,72	-30,02	-30,21	-29,36	1,02	-0,70
II	33/91	-30,48	-31,01	-31,68	N.O.	-30,67	0,53	0,67
II	34/91	-30,22	-31,03	-30,92	-31,58	-29,48	0,81	-0,11
II	38/91	-28,76	-30,11	-30,58	-30,80	-30,44	1,35	0,47
II	40/91	-30,19	-31,59	-31,98	N.O.	-31,42	1,40	0,39
I (Ib)	45/601	-28,94	-30,51	-31,14	-31,32	-30,32	1,57	0,63
I (Ib)	46/601	-28,20	-29,38	-29,37	-29,54	-30,63	1,18	-0,01
II	48/601	-29,79	-31,45	-31,04	-31,33	-30,35	1,66	-0,41
II	49/601	-29,31	-31,46	-31,60	-31,67	-30,62	2,15	0,14
I (Ia)	50/603	-29,04	-30,15	-29,24	-29,74	-29,03	1,11	-0,91
I (Ib)	51/603	-29,66	-30,94	-30,78	-31,28	-31,45	1,28	-0,16
II	54/603	N.O.	-31,95	-31,80	-31,76	-30,92	N.O.	-0,15
II	56/603	-28,86	-30,78	-30,76	-31,32	-31,12	1,92	-0,02
I	Sr. vrd.	-29,11	-30,40	-30,19	-30,59	-30,17	1,29	-0,21
	Max.	-28,20	-29,38	-29,24	-29,54	-29,03	1,60	0,63
	Min.	-29,70	-30,94	-31,14	-31,44	-31,45	1,02	-0,91
	St. dev.	0,55	0,56	0,77	0,86	0,88	0,24	0,55
II	Sr. vrd.	-29,77	-31,20	-31,30	-31,50	-30,65	1,35	0,11
	Max.	-28,76	-30,11	-30,58	-30,80	-29,48	2,15	0,67
	Min.	-30,48	-31,95	-31,98	-31,80	-31,42	0,53	-0,41
	St. dev.	0,61	0,50	0,47	0,32	0,55	0,53	0,31
III	Sr. vrd.	-28,45	-29,85	-29,88	-29,47	-30,03	1,40	0,03
	Max.	-27,24	-29,08	-28,86	-29,24	-29,04	1,84	0,27
	Min.	-29,66	-30,62	-30,89	-29,69	-31,01	0,96	-0,22
	St. dev.	1,71	1,09	1,44	0,32	1,39	0,62	0,35

**6.3.2. Izoprenoidni alifatični alkani**

Aciklični izoprenoidi pristan (Pr) i fitan (Fit) su identifikovani u svim uzorcima (tabela 10; slike 71 i 73). Odnos Pr/Fit zavisi od sredine taloženja, od vrste prekursorske biomase i od stepena termičke maturanosti (Didyk et al., 1978). U slučaju ispitivanih lignita, uticaj maturanosti se može odbaciti. Gotovo svi uzorci

imaju Pr/Fit blizak 1 (tabela 10), ali je zbog nezrelosti uzoraka primena ovog parametra za rekonstrukciju depozicionih uslova sredine vrlo ograničena. Naime, u nezreloj OS, prekursori izoprenoida su i dalje ugrađeni u makromolekulski matriks bilo reakcijama esterifikacije (Brooks et al., 1978), bilo sulfurizacijom (Brassell et al., 1986), a oslobađanje pristana i fitana se dešava na višem stepenu termičke maturacije (Vu et al., 2009). Kao što je objašnjeno u poglavlju 6.2., tokom ekstrakcije bitumena primećeno je značajno izdvajanje sumpora u reakciji sa elementarnim bakrom. Iako je sadržaj ukupnog sumpora relativno nizak ( $S_u$ ; tabela 9), uslovi depozicione sredine mora da su bili dovoljno redukcionni da dođe do redukcije sulfata mada je zbog niskog sadržaja sumpora prirodna sulfurizacija fitola i njegovih derivata bila malo verovatna u slučaju ispitivanih uzoraka. Stoga se pretpostavlja da su prekursori izoprenoida ugrađeni u makromolekulski matriks tokom najranijih faza dijageneze uglavnom reakcijama esterifikacije. Takođe, na ovom stupnju maturacije, deo pristana može biti u vidu funkcionalizovanih jedinjenja (npr. pristanon; Zdravkov et al., 2011; Fabiańska, Kurkiewicz, 2013). Naposljetku, odnos Pr/Fit se mora obazrivo tumačiti zbog razlika u prekursorima acikličnih izoprenoida, tj. bakterijskog porekla fitana (Volkman, Maxwell, 1986; ten Haven et al., 1987) i formiranja pristana iz tokoferola ili hromana (Goossens et al., 1984). Pogotovo je bitno ovo poslednje, pošto su mnoge studije potvrdile da se tokoferol često nalazi u OS lignita (Stankiewicz et al., 1996; Stefanova et al., 2013; Životić et al., 2013).

### **6.3.3. Seskviterpenoidi i njihov $\delta^{13}C$**

U zasićenoj frakciji, obilnost seskviterpenoida je ispod granice detekcije, dok se u svim uzorcima u aromatičnoj frakciji javljaju u maloj količini (slika 72). Kadalen je glavni predstavnik ove klase jedinjenja u kovinskim lignitima, a slično je zapaženo i tokom ispitivanja lignita iz basena Sofija, Bugarska (Stefanova et al., 2013). Drugi biciklični aromatični seskviterpani su izokadalen, kalamenen, 5,6,7,8-tetrahidro-kadalen, kuparen, eudalen i kadina-1(10),6,8-trien, dok je dihidro-ar-kurkumen identifikovan u svega 7 uzoraka (slika 72). Seskviterpenoidi se koriste kao indikatori

kopnenih biljaka pošto se jedino javljaju u smolama biljaka. Međutim, ovi biomarkeri često nisu dovoljno indikativni kada je reč o preciznom određivanju prekursorske biljne zajednice (van Aarssen et al., 1990; Otto, Otto et al., 1997; Simoneit, 2002 ) sa izuzetkom kuparena. Prisustvo kuparena u ispitivanim uzorcima (slika 72) jasno ukazuje na familiju koniferalija, *Cupressaceae* (Otto, Wilde, 2001; Haberer et al., 2006), što je u saglasnosti sa palinološkim podacima.

Srednja  $\delta^{13}\text{C}$  vrednost kadalena (jedinog seskviterpenoida kvantifikovanog u dovoljnoj količini za merenje izotopskog sastava) iz 5 uzorka u kojima je izmerena, iznosi  $-25,71\text{‰}$  ( $-23,31\text{‰}$  do  $-27,54\text{‰}$ ; tabela 14). Ove vrednosti spadaju u opseg meren za aromatične seskviterpenoide (Schoell et al., 1994; Strobl et al., 2014). Svi uzorci su iz II ugljenog sloja i obuhvataju sva 4 tipa litotipa što je najverovatnije uzrokovalo ovo pomeranje u  $\delta^{13}\text{C}$ .

#### 6.3.4. Diterpenoidi i njihov $\delta^{13}\text{C}$

Diterpenoidi predstavljaju najobilniju klasu jedinjenja i u zasićenoj, i aromatičnoj frakciji (slike 71 i 72). Njihova zastupljenost ukazuje na značajan doprinos gimnospermi prekursorskoj OS (tabela 12).  $16\alpha(\text{H})$ -Filokladan i pimarane su ubedljivo najobilnija jedinjenja u zasićenoj frakciji. Drugi diterpenoidi prisutni u zasićenoj frakciji su: bejeran, norpimarane,  $16\alpha(\text{H})$ -kaurane,  $16\beta(\text{H})$ -filokladan (identifikovan u nekoliko uzoraka), fihtelit, izopimaradien i izofilokladan (slika 71).

Diterpenoide aromatične frakcije čine norabijeta-6,8,11,13-tetraeni, norabijeta-8,11,13-trieni, 2-metil-1-(4'-metilpentil),6-izopropilnaftalen, 16,17-bisnordehidroabijetan, dehidroabijetan i njegov izomer, simonelit, reten, semperviran, totaran, hibaen i 2-metilreten, a simonelit i dehidroabijetan su najobilniji među aromatičnim diterpenoidima u svim uzorcima (slika 72).

Viša obilnost di- u odnosu na nehopanoidne triterpenoide (u zasićenoj i aromatičnoj frakciji) svih uzoraka pokazuje veći doprinos gimno- u odnosu na angiosperme prekursorskoj OS. Na osnovu visokih i uniformnih vrednosti parametara  $\text{Di}/(\text{Di} + \text{Tri})_{\text{zas}}$  i  $\text{Di}/(\text{Di} + \text{Tri})_{\text{aro}}$  (tabela 12) potvrđena je dominacija gimnospermi.

Na nešto niže vrednosti TPI u nekoliko uzoraka lignita (tabela 8; slika 68a) najverovatnije nije značajnije uticala angiospermna vegetacija, koja je znatno podložnija degradaciji u poređenju sa gimnospermnom vegetacijom (Hatcher, Clifford, 1997). To dodatno potvrđuje i odsustvo korelacije TPI i parametra  $Di/(Di + Tri)$ aro (slika 67b). Mono- i diaromatični diterpenoidi su prisutni u većoj količini u ispitivanim uzorcima u poređenju sa triaromatičnim diterpenoidima (slika 72) što potvrđuju relativno visoke i uniformne vrednosti učešća mono- u sumi mono-, di- i triaromatičnih diterpenoida (parametar  $1-Ar$  prsten/( $1- + 2- + 3-Ar$  prsten)diterpenoidi; Haberer et al., 2006;) date u tabeli 12.

Visoka obilnost  $16\alpha(H)$ -filokladana, koja je često primećena u miocenskim lignitima (Bechtel et al., 2007; Fabiańska, Kurkiewicz, 2013; Stefanova et al., 2013; Stojanović, Životić, 2013) pokazuje da je prekursorski biljni materijal pripadao familijama četinara poput, *Taxodiaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae*, *Araucariaceae* i *Phyllocladaceae*. Visoka relativna obilnost pimarana ukazuje na *Pinaceae*, *Taxodiaceae* i *Cupressaceae* (Otto et al., 1997; Otto, Wilde, 2001; Stefanova et al., 2002, 2005). Ovi rezultati su u saglasnosti sa sastavom palinomorfi u kovinskom ležištu. Veoma slične raspodele ditrepenoida i nehopanoidnih triterpenoida su primećene tokom ispitivanja basena lignita Kostolac (Stojanović et al., 2012; Stojanović, Životić, 2013), što potvrđuje očekivanu genetsku povezanost ova dva basena na suprotnim obalama Dunava koji predstavljaju jedinstveni ugljeni basen.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 12.** Parametri izračunati iz raspodele diterpenoida i nehopanoidnih triterpenoida i relativna obilnost perilena u aromatičnoj frakciji

POLJE	SLOJ	UZORAK	T2/T1 <sup>a</sup>	Di/ (Di+Tri) zas <sup>b</sup>	Aromat. diterp., <sup>c</sup> µg/g TOC	Di/ (Di+Tri) aro <sup>d</sup>	1-Ar prsten/ (1-+2-+3- Ar prsten) diterp. <sup>e</sup>	Pimaran, % <sup>f</sup>	Perilen, % <sup>g</sup>
B	II	2/79	0,78	0,939	215,68	0,79	0,47	5,53	1,69
	II	3/79	1,02	0,886	182,78	0,39	0,39	3,22	3,24
	II	4/79	0,48	0,969	481,57	0,79	0,43	4,76	1,95
	II	5/79	0,20	0,990	408,89	0,68	0,46	14,09	2,39
	II	6/79	0,62	0,922	192,67	0,64	0,40	4,19	3,05
	II	8/79	0,38	0,619	157,46	0,79	0,42	1,39	0,95
	III	11/79	0,65	0,828	139,40	0,72	0,27	5,74	3,20
	III	14/79	0,47	0,989	148,89	0,75	0,46	6,24	1,96
	III	15/79	0,34	0,993	62,36	0,64	0,49	7,16	4,14
	III	16/79	1,07	0,813	43,90	0,78	0,56	2,52	1,81
	III	17/79	0,70	0,975	97,99	0,78	0,48	5,53	1,78
	III	18/79	1,74	0,994	135,81	0,86	0,50	8,81	2,50
	III	19/79	2,86	0,987	117,19	0,96	0,43	6,23	0,35
	III	20/79	0,56	0,955	384,65	0,79	0,39	13,35	2,39
	III	21/79	1,44	0,988	1,78	0,88	0,24	4,54	0,61
	I	26/91	0,69	N.O.	213,45	0,88	0,42	N.O.	0,64
	I	27/91	0,23	0,983	165,34	0,80	0,46	1,78	1,26
	I	28/91	N.O. <sup>h</sup>	0,913	N.O.	N.O.	N.O.	2,72	N.O.
	I	29/91	0,09	0,984	N.O.	0,44	0,47	3,90	1,20
	I	30/91	0,21	0,776	383,38	0,76	0,41	11,44	1,97
	I	31/91	N.O.	0,800	N.O.	N.O.	N.O.	10,67	N.O.
	II	33/91	0,82	0,940	N.O.	0,61	0,45	6,71	4,39
	II	34/91	1,17	0,957	N.O.	0,66	0,47	6,82	3,52
	II	36/91	0,67	0,976	280,98	0,64	0,40	7,46	4,04
	II	37/91	0,21	0,955	164,96	0,51	0,49	7,90	3,27
	II	38/91	0,24	0,894	48,69	0,58	0,53	5,88	3,15
	II	39/91	0,31	0,910	122,27	0,67	0,43	3,27	6,20
	II	40/91	0,30	0,603	97,65	0,52	0,42	2,24	5,60

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 12, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	T2/T1 <sup>a</sup>	Di/ (Di+Tri) zas <sup>b</sup>	Aromat. diterp., <sup>c</sup> µg/g TOC	Di/ (Di+Tri) aro <sup>d</sup>	1-Ar prsten/ (1-+2- +3-Ar prsten) diterp. <sup>e</sup>	Pimaran, % <sup>f</sup>	Perilen, % <sup>g</sup>
A	I (Ia)	42/601	0,50	N.O.	920,18	0,65	0,46	N.O.	1,62
	I (Ia)	43/601	0,65	N.O.	113,85	0,61	0,47	N.O.	2,40
	I (Ib)	44/601	0,41	0,974	273,21	0,63	0,50	9,77	1,80
	I (Ib)	45/601	0,42	0,990	173,16	0,76	0,49	7,08	2,12
	I (Ib)	46/601	0,39	0,906	56,51	0,67	0,51	4,23	2,53
	II	47/601	1,10	0,970	199,08	0,75	0,40	7,27	2,21
	II	48/601	1,50	0,989	366,77	0,73	0,38	4,41	9,84
	II	49/601	1,33	0,984	100,47	0,75	0,53	5,59	4,05
	I (Ia)	50/603	0,46	0,985	74,00	0,65	0,49	7,06	5,60
	I (Ib)	51/603	0,20	0,965	71,38	0,60	0,48	5,03	2,72
	I (Ib)	52/603	0,41	0,966	35,67	0,70	0,49	2,26	2,00
	I (Ib)	53/603	2,69	0,980	147,25	0,56	0,41	2,71	3,71
	II	54/603	2,30	1,000	377,30	0,89	0,50	20,87	1,09
	II	55/603	0,35	0,986	139,48	0,63	0,45	6,89	3,22
	II	56/603	0,84	0,944	135,59	0,74	0,40	4,73	6,21
	I	Sr. vrd.	0,57	0,935	218,99	0,67	0,47	5,72	2,27
		Max.	2,69	0,990	920,18	0,88	0,51	11,44	5,60
		Min.	0,09	0,776	35,67	0,44	0,41	1,78	0,64
		St. dev.	0,66	0,074	242,30	0,11	0,03	3,42	1,26
	II	Sr. vrd.	0,77	0,917	216,02	0,67	0,44	6,49	3,69
		Max.	2,30	1,000	481,57	0,89	0,53	20,87	9,84
		Min.	0,20	0,603	48,69	0,39	0,38	1,39	0,95
		St. dev.	0,54	0,113	123,78	0,12	0,05	4,42	2,12
	III	Sr. vrd.	1,09	0,947	125,77	0,80	0,43	6,68	2,09
		Max.	2,86	0,994	384,65	0,96	0,56	13,35	4,14
		Min.	0,34	0,813	1,78	0,64	0,24	2,52	0,35
		St. dev.	0,81	0,073	108,85	0,09	0,11	3,03	1,18



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

*Danica D. Mitrović*

### Legenda:

<sup>a</sup> T2/T1 = (Pentametildodekahidrohrižen + 3,4,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrižen + 3,3,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrižen + 3,4,7-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen + 3,3,7-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen + triaromatični de-A-lupan)/(24,25-Dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen + 24,25-Dinorursa-1,3,5(10),12-tetraen + 39 - 24,25-Dinorlupa-1,3,5(10)-trien; + 1,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a, 5,6,14b-oktahidropicen + 2,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen + 1,2,9-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicen + 2,2,9-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicen), izračunato iz TIC aromatične frakcije;

<sup>b</sup> Di/(Di+Tri)zas =  $\Sigma$ Diterpenoidi/( $\Sigma$ Diterpenoidi +  $\Sigma$ Triterpenoidi), sračunato iz TIC-a zasićene frakcije,  $\Sigma$ Diterpenoidi = (16 $\alpha$ (H)-Filokladan + Pimaran + Bejeran + Izopimaradien + Norpimaran + 16 $\alpha$ (H)-Kauran + 16 $\beta$ (H)-Filokladan + Izofilokladen + Fihletit),  $\Sigma$ Triterpenoidi = (De-A-olean-12-en + De-A-olean-13(18)-en + De-A-olean-18-en + De-A-urs-13(18)-en + De-A-urs-12-en + De-A-lupan);

<sup>c</sup> Aromat. diterp.,  $\mu\text{g/g}$  TOC = Količina aromatičnih diterpenoida izražena u  $\mu\text{g/g}$  TOC;

<sup>d</sup> Di/(Di+Tri)aro =  $\Sigma$ Aromatični diterpenoidi/( $\Sigma$ Aromatični diterpenoidi +  $\Sigma$ Aromatični triterpenoidi), sračunato iz TIC aromatične frakcije,  $\Sigma$ Aromatični diterpenoidi = (19-Norabijeta-6,8,11,13-tetraen + 18-Norabijeta-6,8,11,13-tetraen + 19-Norabijeta-8,11,13-trien + 18-Norabijeta-8,11,13-trien + 2-Metil, 1-(4'-metilpentil), 6-izopropilnaftalen + Dehidroabijetan + Simonelit + Reten + Semperviran + Totaran + Hibaen + 2-Metilreten + 16,17-Bisnordehidroabijetan),  $\Sigma$ Aromatični triterpenoidi = (24,25-Dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen + 24,25-Dinorursa-1,3,5(10),12-tetraen + 24,25-Dinorlupa-1,3,5(10)-trien + Pentametildodekahidrohrižen + 3,4,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrižen + 3,3,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrižen + 3,4,7-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen + 3,3,7-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrižen + 1,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen + 2,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen + 1,2,9-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicen + 2,2,9-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicen + Triaromatični de-A-lupan);

<sup>e</sup> 1-Ar prsten diterpenoidi = (19-Norabijeta-6,8,11,13-tetraen + 18-Norabijeta-6,8,11,13-tetraen + 19-Norabijeta-8,11,13-trien + 18-Norabijeta-8,11,13-trien + 16,17-Bisnordehidroabijetan + Dehidroabijetan), 2-Ar prstena diterpenoidi = (2-Metil, 1-(4'-metilpentil), 6-izopropilnaftalen + Simonelit + Totaran + Semperviran), 3-Ar prstena diterpenoidi = (Reten + 2-Metilreten), izračunato iz TIC aromatične frakcije;

<sup>f</sup> Pimaran (%) = Relativna obilnost pimarana u TIC zasićene frakcije;

<sup>g</sup> Perilen (%) = Relativna obilnost perilena u TIC aromatične frakcije;

<sup>h</sup> N.O. – Nije određeno.

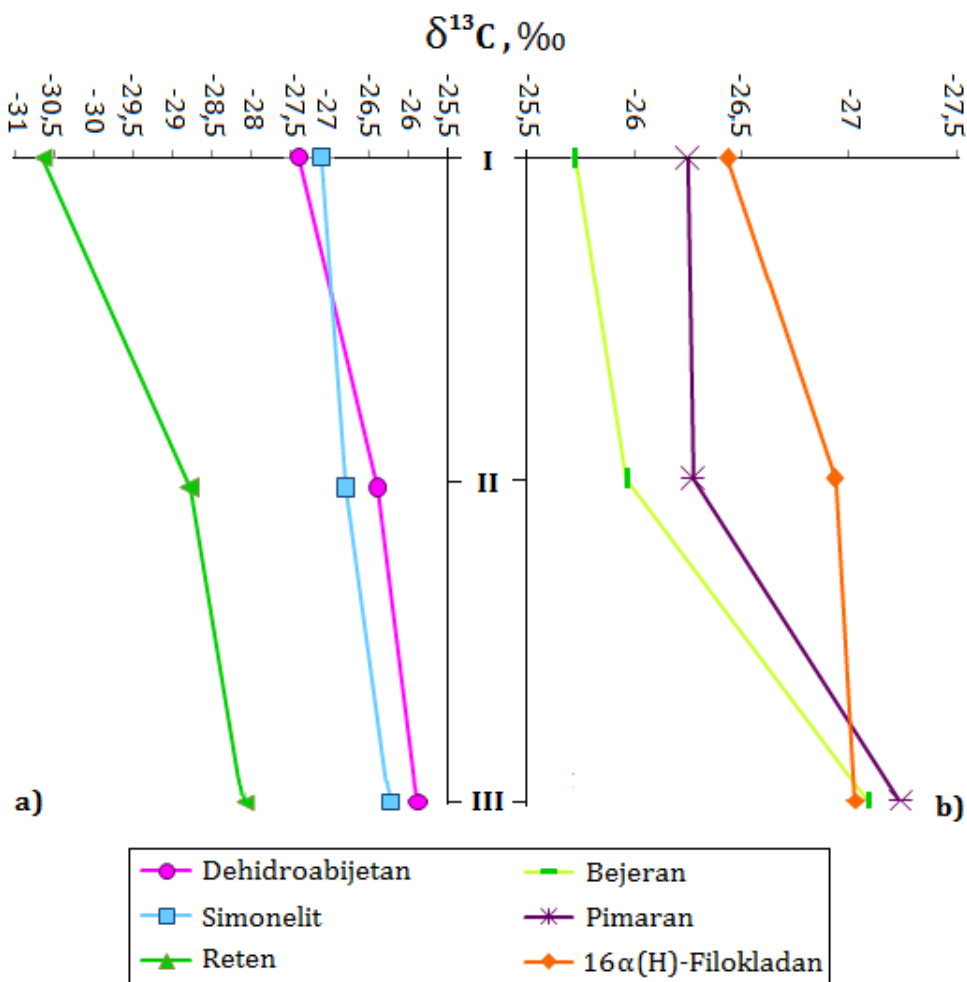
Napomena: zasićene frakcije uzoraka 26/91, 42/601 i 43/601 nisu analizirane; aromatične frakcije uzoraka 28/91 i 31/91 nisu analizirane.

Diterpenoidi su obogaćeni težim ugljenikovim izotopom ( $^{13}\text{C}$ ) u poređenju sa *n*-alkanima (tabele 11 i 13).  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti bejerana, pimarana i  $16\alpha(\text{H})$ -filokladana su u opsegu od -25,07 ‰ do -27,75 ‰ i u proseku su 3 – 4 ‰ više u odnosu na *n*-alkane. Ovakvi rezultati su u saglasnosti sa podacima za ugljeve iz Liaohe basena (Kina) (Tuo et al., 2003). Male varijacije u  $\delta^{13}\text{C}$  diterpenoida mogu biti objašnjene razlikom u prekursorskoj vegetaciji (različite četinarske porodice) i/ili naknadnom dijagenetskom izmenom. Srednje vrednosti svih diterpenoida pokazuju opadajući trend težeg C izotopa od I ka III ugljenom sloju (slika 71b). Iako su iz III sloja merene vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  na samo 2 uzorka,  $\delta^{13}\text{C}$  bejerana i pimarana su upravo najniže u njima (tabela 13). Razlike u izotopskom sastavu su očigledne na nivou ukupnog organskog ugljenika i pojedinačnih ugljovodonika koji potiču iz smola (Murray et al., 1998), pa se ovakav rezultat može pripisati većem uticaju roda *Pinaceae* i/ili *Cuprasaceae*, pošto je dokazano da ove dve četinarske porodice imaju negativnije  $\delta^{13}\text{C}$  u poređenju sa *Araucariaceae* i *Taxodiaceae* (Smith, Epstein, 1971; Murray et al., 1998). Uticaj *Pinaceae* se ogleda i u višim prosečnim vrednostima relativne obilnosti pimarana u uzorcima iz III sloja (tabela 12).

Više studija je potvrdilo da su  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti  $\text{C}_3$  biljaka zavisne od temperature i vlažnosti (Murray et al., 1998; Ménot, Burns, 2001; Nguyen Tu et al., 2004; Bechtel et al., 2008). Sa smanjenjem temperature, povećava se vrednost  $\delta^{13}\text{C}$  sa koeficijentom od oko 0,3 ‰/°C (Lipp et al., 1991; Lücke et al., 1999), dok je osetljivost  $\delta^{13}\text{C}$  na vlagu od -0,011 do -0,2 ‰ (Edwards et al., 2000; Ménot, Burns, 2001).

$\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih diterpenoida date su u tabeli 14. Prosečne vrednosti izotopa dehidroabijetana, simonelita i retena iznose -26,67 ‰, -26,83 ‰ i -29,45 ‰. Bliske vrednosti dehidroabijetana i simonelita nagoveštavaju uniformno poreklo, mada je primetno pomeranje  $\delta^{13}\text{C}$  ka nižim vrednostima sa porastom aromatizacije. Značajna razlika u  $\delta^{13}\text{C}$  simonelita i retena (simonelit ima  $\delta^{13}\text{C}$  u proseku više za 2,5 ‰ u odnosu na reten) može poticati od procesa aromatizacije tokom dijageneze koji utiču na izotopsku frakcionalizaciju ugljenika (Tuo et al., 2003) ali i od gubitka metil-grupe sa prstena A. Na slici 74a uočljiv je trend pomeranja  $\delta^{13}\text{C}$  ka višim vrednostima od I ka

III ugljenom sloju (tabela 14), što je u potpunoj suprotnosti sa trendom koji prate diterpenoidi zasićene frakcije (slika 74b). Iako je određen izotopski sastav samo 2 uzorka iz III sloja (79/11 - mešavina barskog i zemljastog litotipa i 79/16 - ksilitni litotip; tabele 7 i 14), očigledno da je različit litotipski sastav ova dva uzorka prouzrokovao pomeranje srednjih vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$ .



**Slika 74.** a) Srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  diterpenoida u aromatičnoj frakciji po slojevima i b) srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  diterpenoida u zasićenoj frakciji po slojevima.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 13.**  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pojedinačnih diterpenoida u zasićenoj frakciji u izabranim uzorcima

POLJE	SLOJ	UZORAK	Bejeran	Pimaran	16 $\alpha$ (H)-Filokladan
B	II	2/79	-25,33	-25,86	-26,95
	II	4/79	-25,32	-25,86	-26,31
	II	8/79	-25,99	-25,42	-26,95
	III	11/79	-26,91	-27,43	-27,35
	III	16/79	-27,27	-27,04	-26,71
	I	27/91	-25,80	-26,42	-26,43
	I	30/91	-25,07	-25,85	-25,95
	II	33/91	-25,99	-26,06	-26,19
	II	34/91	-25,83	-26,07	-26,61
	II	38/91	-26,33	-27,54	-27,75
	II	40/91	-25,53	-26,22	-26,93
A	I (Ib)	45/601	-25,74	-26,50	-26,75
	I (Ib)	46/601	-26,11	-25,71	-26,38
	II	48/601	-25,64	-25,60	-27,14
	II	49/601	-27,04	-27,03	-27,44
	I (Ia)	50/603	-26,07	-27,09	-26,25
	I (Ib)	51/603	-25,60	-25,95	-26,89
	II	54/603	-26,93	-26,74	-27,34
	II	56/603	-25,76	-26,64	-26,73
	I	Sr. vrd.	-25,73	-26,25	-26,44
		Max.	-25,07	-25,71	-25,95
		Min.	-26,11	-27,09	-26,89
		St. dev.	0,38	0,52	0,34
	II	Sr. vrd.	-25,97	-26,28	-26,94
		Max.	-25,32	-25,42	-26,19
		Min.	-27,04	-27,54	-27,75
		St. dev.	0,58	0,64	0,47
	III	Sr. vrd.	-27,09	-27,24	-27,03
		Max.	-26,91	-27,04	-26,71
		Min.	-27,27	-27,43	-27,35
		St. dev.	0,25	0,28	0,45

**Tabela 14.**  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti kadalena i pojedinačnih diterpenoida u aromatičnoj frakciji u izabranim uzorcima

POLJE	SLOJ	UZORAK	Kadalen	Dehidroabijetan	Simonelit	Reten
B	II	2/79	-23,31	-25,53	-24,39	-27,62
	II	4/79		-26,43	-27,57	N.O.
	II	5/79	-24,37	N.O.	N.O.	N.O.
	II	8/79		N.O.	N.O.	N.O.
	III	11/79		-25,16	-25,17	N.O.
	III	16/79		-26,59	-27,27	-28,08
	I	27/91		-27,36	-28,24	-32,68
	I	30/91		-27,20	-28,13	-29,33
	II	33/91		-25,81	-26,20	N.O.
	II	37/91	-26,32	N.O.	N.O.	N.O.
	II	39/91	-27,54	N.O.	N.O.	N.O.
	II	34/91		-26,79	-26,73	-28,12
	II	38/91		-26,95	-26,58	-29,64
	II	40/91		-26,73	-26,50	-27,90
A	I (Ib)	45/601		-27,02	-26,46	-29,94
	I (Ib)	46/601		-28,14	-26,06	N.O.
	II	48/601		-27,21	-28,39	-30,51
	II	49/601		-27,06	-27,71	N.O.
	I (Ia)	50/603		-27,94	-27,81	-33,29
	I (Ib)	51/603		-26,66	-25,93	-28,03
	II	54/603	-27,00	-27,00	-28,09	-27,45
	II	56/603		-24,47	-25,77	-30,25
	I	Sr. vrd.		-27,39	-27,11	-30,65
		Max.		-26,66	-25,93	-28,03
		Min.		-28,14	-28,24	-33,29
		St. dev.		0,56	1,07	2,25
	II	Sr. vrd.	-25,71	-26,40	-26,79	-28,78
		Max.	-23,31	-24,47	-24,39	-27,45
		Min.	-27,54	-27,21	-28,39	-30,51
		St. dev.	1,80	0,87	1,20	1,31
	III	Sr. vrd.		-25,88	-26,22	-28,08
		Max.		-25,16	-25,17	-28,08
		Min.		-26,59	-27,27	-28,08
		St. dev.		1,01	1,49	/

### 6.3.5. Nehopanoidni triterpenoidi i njihov $\delta^{13}\text{C}$

Obilnost nehopanoidnih triterpenoida u zasićenoj frakciji lignita je mala. Ovu vrstu biomarkera u kovinskim lignitima skoro u potpunosti čine de-A degradovana jedinjenja (de-A-oleaneni, de-A-urseni i de-A-lupan). Degradacija prstena A

triterpenoida ukazuje na mikrobnu aktivnost (slika 71; tabela 12). Iako u zasićenoj frakciji čine minorni deo, u aromatičnoj su prisutni u većim količinama (slika 72), što pokazuje da su i angiosperme imale doprinosa u prekursorskoj OS. Primetno veća količina aromatičnih u odnosu na alifatične triterpenoide ukazuje na intenzivnu aromatizaciju triterpenoida tokom dijageneze. Kalkreuth et al. (1998) i Nakamura et al. (2010) su u svojim studijama takođe došli do zaključka da su alifatični triterpenoidi (poreklom iz angiospermi) podložniji aromatizaciji u poređenju sa diterpenoidima (poreklom iz gimnospermi), što rezultuje smanjenjem sadržaja alifatičnih triterpenoidnih biomarkera. Izražena mikrobna aktivnost dovodi do progresivne aromatizacije triterpenoida tokom faze stvaranja treseta. Štaviše, aromatizacija može biti potpomognuta katalitičkim uticajem minerala glina (Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979).

U aromatičnoj frakciji kovinskih lignita identifikovani su sledeći tetra- i pentaciklični nehopanoidni triterpenoidi: monoaromatični triterpenoidi sa aromatičnim prstenom A (24,25-dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen, 24,25-dinorursa-1,3,5(10),12-tetraen, 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-trien), pentametildodekahidrohrizen, tetrametiloktahidrohrizen, trimetiltetrahidrohrizen, tetrametiloktahidropicen, trimetiltetrahidropicen i triaromatični de-A-lupan (slika 72). U skoro svim uzorcima pentaciklični triterpenoidi su zastupljeniji nego tetraciklični triterpenoidi (derivati hrizena) (parametar T2/T1; tabela 12), a mono- i diaromatični triterpenoidi su daleko zastupljeniji od triaromatičnih triterpenoida (slika 72). Procesi aromatizacije se najverovatnije dešavaju u suboksičnim do oksičnim uslovima pošto oni pogoduju razvoju većine mikrobni zajednica.

U ispitivanim uzorcima, vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  triterpenoida su u proseku  $\sim 2$  ‰ pozitivnije u poređenju sa diterpenoidima (tabele 14 i 15). Pet od 19 ispitivanih uzoraka pokazuju tzv. outliere (*eng.*, netipične vrednosti) koji „iskaču“ iz okvira merenih vrednosti i u tabeli su obeleženi podebljanim (tzv. boldovanim) stilom. Prosečne srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih triterpenoida (I, II i III sloj) variraju između -28,58 ‰ i -29,95 ‰ (računato bez outliera), tj. između -28,16 ‰ i -30,70 ‰

(računato sa outlierima). S obzirom da se uklanjajući sporne  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti ne menja značajno konačni opseg vrednosti, odlučeno je da se sve vrednosti date u tabeli 15 uzmu u računicu.

24,25-Dinorlupa-1,3,5(10)-trien (jedinjenje A; tabela 15) i 24,25-dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen (jedinjenje C; tabela 15) imaju bliske srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$ , -29,01 ‰ i -30,70 ‰, što je blisko  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima aromatičnih triterpenoida sa strukturama lupana, oleanana i fernana koje je Simoneit et al. (1995) merio u mrkim ugljevima (Donjeck basen, Ukrajina). Srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  triterpenoida sa skeletom hrizena, 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrizena (jedinjenje D) i 3,4,7,12a-tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrizena (jedinjenje E) iznose -30,64 ‰ i -28,16 ‰. Suzuki et al. (2010) su dobili slične vrednosti mereći  $\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih triterpenoida u sedimentima. Srednja  $\delta^{13}\text{C}$  vrednost derivata picena, 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicena, (jedinjenje B; tabela 15) iznosi -29,13 ‰.  $\delta^{13}\text{C}$  ovih jedinjenja su u opsegu za  $\delta^{13}\text{C}$  biomarkera viših kopnenih biljaka u drugim studijama (Freeman et al., 1994b). Zbog nedovoljne obilnosti, nije bilo moguće izmeriti  $\delta^{13}\text{C}$  hrizenskih derivata (jedinjenja D i E) u uzorcima iz I sloja i 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicena (jedinjenje C) u uzorcima iz III sloja.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 15.**  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pojedinačnih triterpenoida u aromatičnoj frakciji i perilena u izabranim uzorcima

POLJE	SLOJ	UZORAK	Jed. A <sup>a</sup>	Jed. B <sup>b</sup>	Jed. C <sup>c</sup>	Jed. D <sup>d</sup>	Jed. E <sup>e</sup>	Perilen
B	II	2/79	-28,08	N.O.	N.O.	-30,82	N.O.	<b>-22,11</b>
	II	4/79	-29,27	N.O.	N.O.	-30,33	N.O.	-31,90
	II	8/79	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	III	11/79	-29,31	-30,48	N.O.	<b>-38,96</b>	-26,94	-27,99
	III	16/79	-27,23	-30,00	N.O.	-28,59	-26,15	-28,74
	I	27/91	-28,90	N.O.	-29,37	N.O.	N.O.	N.O.
	I	30/91	-30,33	-30,33	-29,65	N.O.	N.O.	N.O.
	II	33/91	N.O.	N.O.	-31,43	-30,01	-29,94	-32,09
	II	34/91	-29,60	-27,63	-30,16	-28,81	-31,78	-28,51
	II	38/91	-27,95	-30,98	-29,28	N.O.	N.O.	N.O.
	II	40/91	-29,78	-28,80	-30,48	-27,59	-31,00	-29,51
	I (Ib)	45/601	-28,40	-27,21	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	I (Ib)	46/601	-28,61	-30,11	-29,27	N.O.	N.O.	-32,14
	II	48/601	-27,91	-27,94	N.O.	-30,06	-30,14	-29,48
II	49/601	-27,60	-29,01	N.O.	N.O.	-25,43	-30,08	
A	I (Ia)	50/603	-28,64	-28,65	N.O.	N.O.	N.O.	-30,23
	I (Ib)	51/603	<b>-32,31</b> <sup>f</sup>	-28,47	N.O.	N.O.	N.O.	-29,19
	II	54/603	-27,05	N.O.	<b>-35,94</b>	N.O.	N.O.	-29,11
	II	56/603	<b>-32,26</b>	N.O.	N.O.	N.O.	<b>-23,94</b>	N.O.
	I	Sr. vrd.	-29,53	-28,95	-29,43	N.O.	N.O.	-30,52
		Max.	-28,40	-27,21	-29,27	N.O.	N.O.	-29,19
		Min.	-32,31	-30,33	-29,65	N.O.	N.O.	-32,14
		St. dev.	1,53	1,28	0,19	N.O.	N.O.	1,50
	II	Sr. vrd.	-28,83	-28,87	-31,46	-29,60	-28,70	-29,10
		Max.	-27,05	-27,63	-29,28	-27,59	-23,94	-22,11
		Min.	-32,26	-30,98	-35,94	-30,82	-31,78	-32,09
		St. dev.	1,59	1,31	2,62	1,19	3,22	3,10
	III	Sr. vrd.	-28,27	-30,24	/	-33,77	-26,55	-28,36
		Max.	-27,23	-30,00	/	-28,59	-26,15	-27,99
		Min.	-29,31	-30,48	/	-38,96	-26,94	-28,74
		St. dev.	1,47	0,34	/	7,33	0,56	0,53

Legenda:<sup>a</sup> Jed. A – Jedinjenje A: 24,25-Dinorlupa-1,3,5(10)-trien;<sup>b</sup> Jed. B – Jedinjenje B: 2,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen;<sup>c</sup> Jed. C – Jedinjenje C: 24,25-Dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen;<sup>d</sup> Jed. D – Jedinjenje D: 3,3,7-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrizen;<sup>e</sup> Jed. E – Jedinjenje E: 3,4,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrizen;<sup>f</sup> – Boldovane vrednosti predstavljaju outliere.

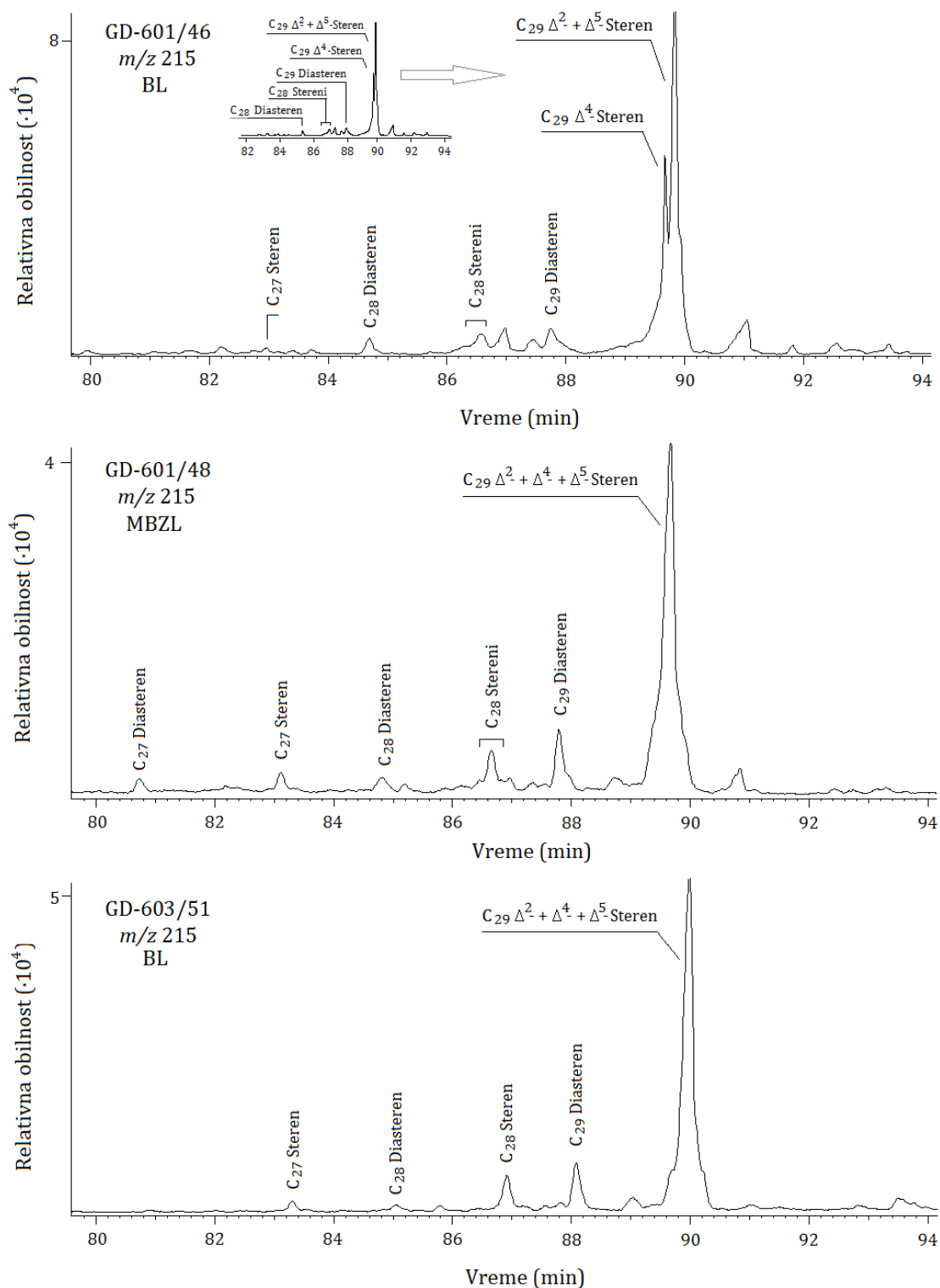


### **6.3.6. Steroidi**

Steroidi se u zasićenoj frakciji nalaze u veoma malim količinama (slika 75) i predstavljeni su uglavnom serijom  $\Delta^4$ -,  $\Delta^2$ - i  $\Delta^5$ C<sub>29</sub>-sterena. Relativna obilnost C<sub>28</sub> ( $\Delta^4$ -,  $\Delta^2$ - i  $\Delta^5$ -) sterena varira između 2,08 i 12,50 %, a C<sub>27</sub> homologa od 0,58 do 8,58 %. Izražena dominacija C<sub>29</sub> sterena u svim uzorcima (tabela 16; slika 75) jasno ukazuje na formiranje tresetnog materijala od kopnenih biljaka. Predstavnici aromatičnih steroida su isključivo monoaromatični steroidi (slika 72).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

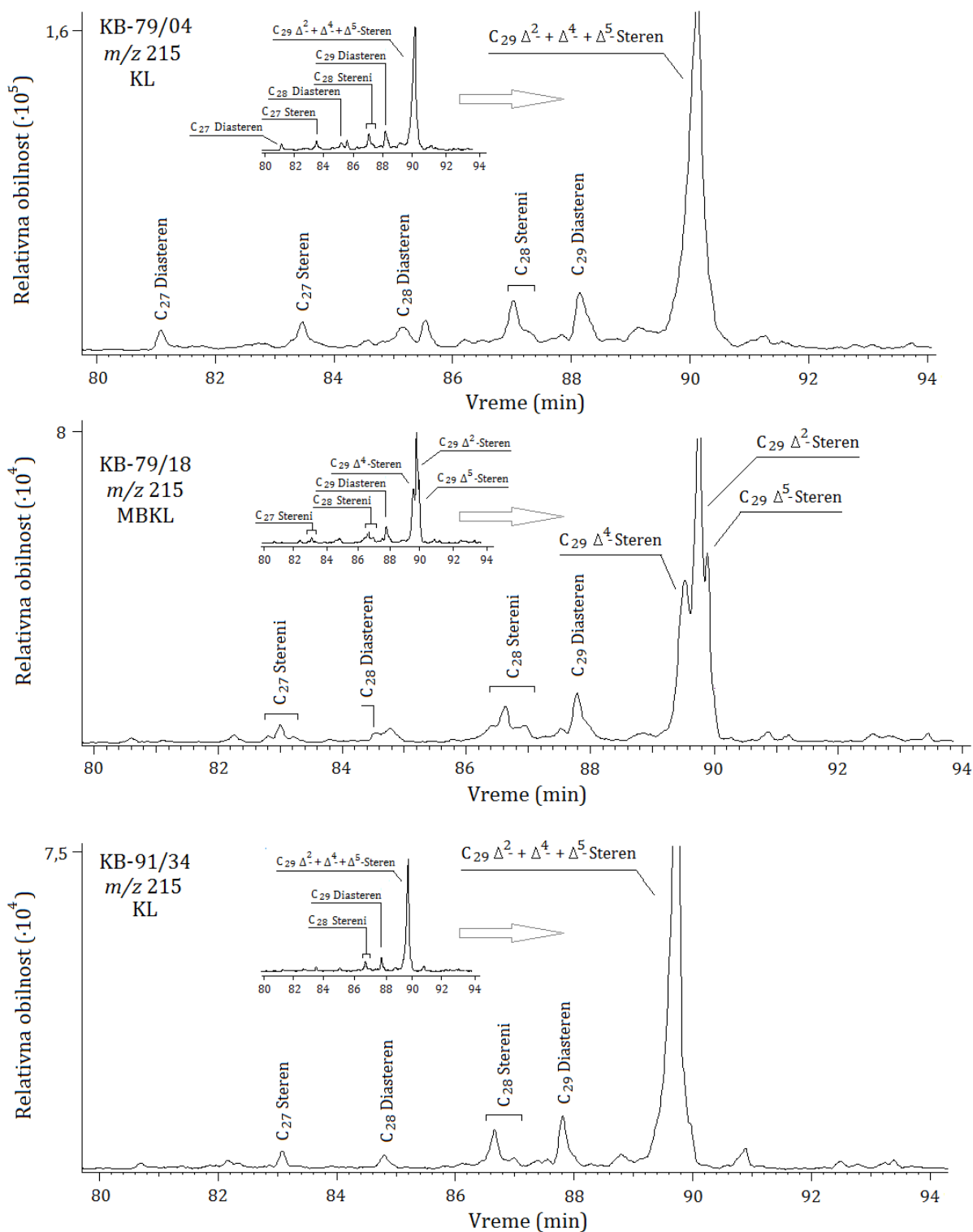
Danica D. Mitrović



**Slika 75.** Raspodele sterena u lignitima ležišta „Kovin“ (hromatogrami jona  $m/z$  215; nastavak na sledećoj strani.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović



Slika 75, nastavak.

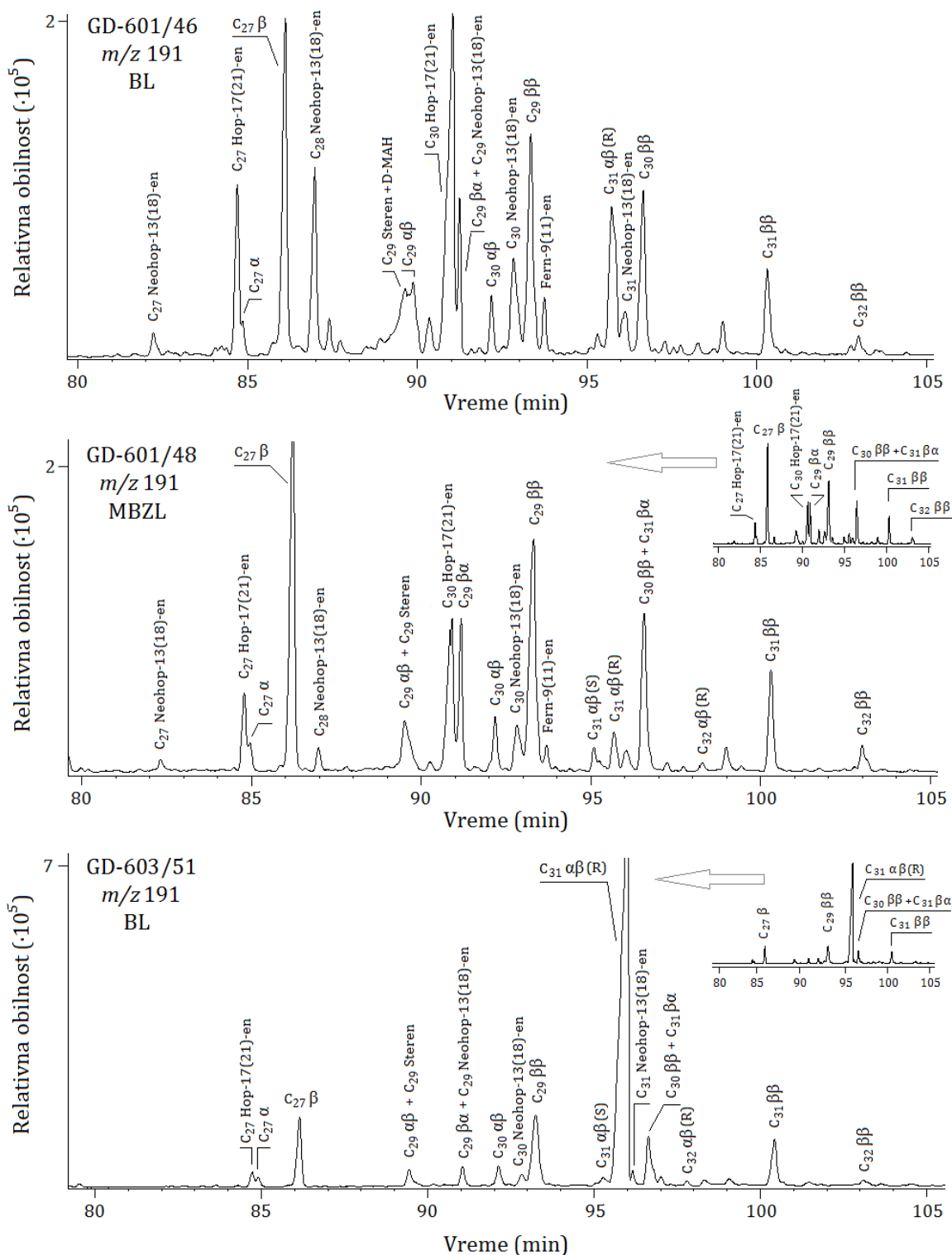
### 6.3.7. Hopanoidi i njihov $\delta^{13}\text{C}$

Hopanoidi su obilniji od steroidnih biomarkera u ekstraktima uglja (slike 71 i 72;  $\Sigma\text{Steroidi}/\Sigma\text{Hopanoidi} < 0,14$ ; tabela 16). Niske vrednosti ovog odnosa (tabela 16) su očekivane s obzirom da u ispitivanim uzorcima steroidi potiču od viših kopnenih biljaka, koje sadrže ova jedinjenja u veoma niskim koncentracijama u poređenju sa sadržajem hopanoida u bakterijama koje su njihovi glavni prekursorski organizmi. U hopanskoj distribuciji, dominantna jedinjenja su  $\text{C}_{27}$   $17\beta(\text{H})$ -hopan,  $\text{C}_{29}$   $17\beta(\text{H})$ -hopan,  $\text{C}_{31}$   $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{R})$  hopan,  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-en ili  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en (tabela 16; slika 76), što je indikativno za različite mikrobne zajednice. Izražena dominacija  $\text{C}_{27}$   $17\beta(\text{H})$ -,  $\text{C}_{29}$   $17\beta(\text{H})$ - i/ili  $\text{C}_{30}$   $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -hopana u odnosu na  $\text{C}_{31}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -hopan i druge homologe, se često sreće u nezreloj organskoj supstanci, pogotovo u miocenskim lignitima (Vu et al., 2009; Stefanova et al., 2011; Zdravkov et al., 2011; Fabiańska, Kurkiewicz, 2013; Guan et al., 2014 ).

Brojni autori su predlagali raznovrsne prekursore za  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-en (Bottari et al., 1972; Ourisson et al., 1979; Brassell et al., 1980; Volkman, 1986; Wakeham, 1990). Iako hopanoide pretežno sintetišu aerobne bakterija u oksičnim sredinama, a znatno ređe fakultativni anaerobi, poslednjih decenija istraživanja su pokazala da različite anaerobne bakterije takođe sadrže hopanoidna jedinjenja, npr.  $\text{C}_{30}$  hop-22(29)-en i  $\text{C}_{30}$  hop-21-en (Sinninghe Damsté et al., 2004; Fischer et al., 2005; Hartner et al., 2005), koji su potencijalni prekursori  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-ena. Poreklo hopanida se najbolje može rasvetleti tumačenjem njihovog izotopskog sastava.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

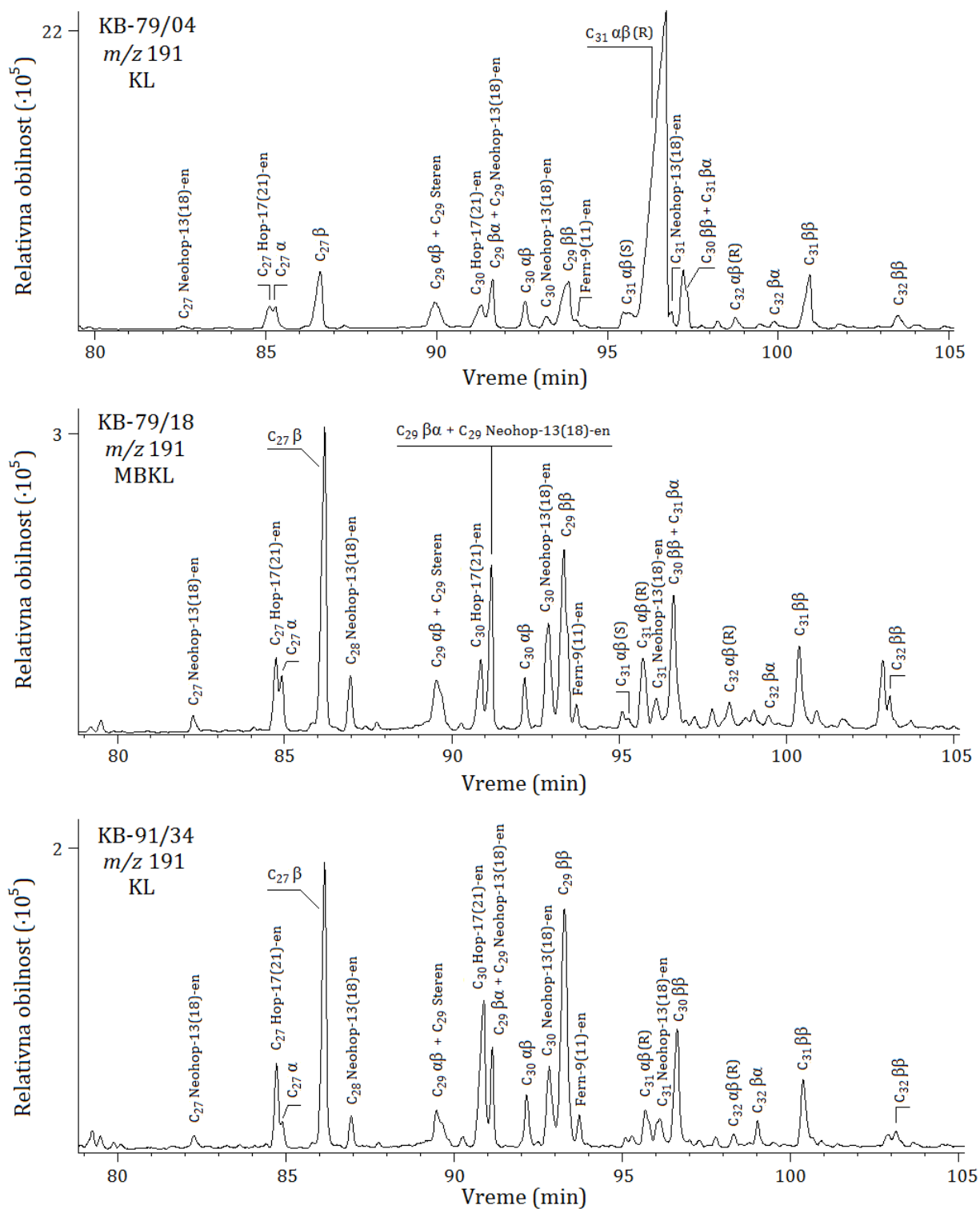
Danica D. Mitrović



Slika 76. Raspodele alifatičnih hopanoida u lignitima ležišta „Kovin“ (hromatogrami jona  $m/z$  191; nastavak na sledećoj strani).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović



Slika 76, nastavak.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

*Danica D. Mitrović*

**Legenda:**  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  označavaju konfiguracije vodikovih atoma na C-17 i C-21 u molekulu hopana; R i

S označavaju apsolutnu konfiguraciju na C-22 u molekulu hopana; C<sub>27</sub> Hop-13(18)-en – 22,29,30-Trisnorneohop-13(18)-en; C<sub>27</sub> Hop-17(21)-en – C<sub>27</sub> 22,29,30-Trisnorhop-17(21)-en; C<sub>27</sub>  $\alpha$ , Tm – C<sub>27</sub> 22,29,30-Trisnorhopan; C<sub>28</sub> Hop-13(18)-en – C<sub>28</sub> 28,30-Bisnorneohop-13(18)-en; C<sub>29</sub> Hop-13(18)-en – C<sub>29</sub> 30-Norneohop-13(18)-en.

**Tabela 16.** Vrednosti parametara izračunatih iz raspodela steroida i hopanoida

POLJE	SLOJ	UZORAK	$\Delta C_{27}$ , % <sup>a</sup>	$\Delta C_{28}$ , % <sup>b</sup>	$\Delta C_{29}$ , % <sup>c</sup>	$\Sigma$ Steroidi/ $\Sigma$ Hopanoidi <sup>d</sup>	Hopanski max. <sup>e</sup>
B	II	2/79	1,43	4,03	94,54	0,08	C <sub>30</sub> 17(21) <sup>h</sup>
	II	3/79	2,64	2,76	94,60	0,04	C <sub>27</sub> $\beta$
	II	4/79	5,67	11,20	83,13	0,04	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	II	5/79	2,76	12,50	84,74	0,08	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	II	6/79	1,69	6,23	92,08	0,05	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	II	8/79	0,69	7,48	91,83	0,08	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	III	11/79	8,24	11,04	80,73	0,09	C <sub>29</sub> $\beta\beta$
	III	14/79	0,71	6,29	93,00	0,06	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	III	15/79	4,23	8,05	87,72	0,11	C <sub>29</sub> $\beta\beta$
	III	16/79	0,59	2,08	97,33	0,11	C <sub>28</sub> 13(18) <sup>i</sup>
	III	17/79	1,53	8,34	90,13	0,08	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	III	18/79	1,84	9,66	88,50	0,11	C <sub>27</sub> $\beta$
	III	19/79	1,00	7,03	91,98	0,09	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	III	20/79	0,69	9,55	89,76	0,09	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	III	21/79	1,38	9,64	88,97	0,07	C <sub>29</sub> $\beta\beta$
	I	26/91	N.O. <sup>j</sup>	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	I	27/91	1,33	7,40	91,26	0,10	C <sub>30</sub> 17(21)
	I	28/91	1,82	7,57	90,61	0,09	C <sub>29</sub> $\beta\beta$
	I	29/91	1,39	6,51	92,10	0,09	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	I	30/91	3,35	10,05	86,60	0,04	C <sub>29</sub> $\beta\beta$
	I	31/91	8,58	9,31	82,11	0,04	C <sub>27</sub> $\beta$
	II	33/91	2,93	4,50	92,57	0,04	C <sub>27</sub> $\beta$
	II	34/91	1,87	7,02	91,12	0,14	C <sub>29</sub> $\beta\beta$
	II	36/91	2,56	8,92	88,52	0,07	C <sub>27</sub> $\beta$
II	37/91	1,30	7,47	91,23	0,04	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)	
II	38/91	1,43	9,99	88,58	0,09	C <sub>29</sub> $\beta\beta$	
II	39/91	0,58	4,01	95,41	0,08	C <sub>30</sub> 17(21)	
II	40/91	0,85	6,52	92,63	0,06	C <sub>30</sub> 17(21)	

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 16, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	$\Delta C_{27}, \%^a$	$\Delta C_{28}, \%^b$	$\Delta C_{29}, \%^c$	$\Sigma$ Steroidi/ $\Sigma$ Hopanoidi <sup>d</sup>	Hopanski max. <sup>e</sup>
A	I (Ia)	42/601	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	I (Ia)	43/601	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	I (Ib)	44/601	2,50	6,75	90,75	0,09	C <sub>30</sub> 17(21)
	I (Ib)	45/601	1,45	4,85	93,70	0,08	C <sub>30</sub> 17(21)
	I (Ib)	46/601	0,95	5,65	93,40	0,10	C <sub>30</sub> 17(21)
	II	47/601	2,29	5,95	91,75	0,10	C <sub>30</sub> 17(21)
	II	48/601	3,39	6,63	89,98	0,09	C <sub>27</sub> $\beta$
	II	49/601	1,25	6,50	92,25	0,11	C <sub>30</sub> 17(21)
	I (Ia)	50/603	1,21	8,35	90,45	0,02	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	I (Ib)	51/603	1,63	7,91	90,46	0,05	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	I (Ib)	52/603	1,72	2,88	95,40	0,07	C <sub>28</sub> 13(18)
	I (Ib)	53/603	1,84	7,41	90,76	0,06	C <sub>30</sub> 17(21)
	II	54/603	1,61	10,64	87,75	0,06	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	II	55/603	2,99	7,57	89,44	0,06	C <sub>27</sub> $\beta$
	II	56/603	2,68	5,52	91,80	0,04	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R)
	I	Sr. vrd.	2,31	7,05	90,63	0,07	
		Max.	8,58	10,05	95,40	0,10	
		Min.	0,95	2,88	82,11	0,02	
		St. dev.	2,07	1,94	3,45	0,03	
	II	Sr. vrd.	2,14	7,13	90,73	0,07	
		Max.	5,67	12,50	95,41	0,14	
		Min.	0,58	2,76	83,13	0,04	
		St. dev.	1,20	2,59	3,17	0,03	
	III	Sr. vrd.	2,24	7,96	89,79	0,09	
		Max.	8,24	11,04	97,33	0,11	
		Min.	0,59	2,08	80,73	0,06	
		St. dev.	2,51	2,65	4,48	0,02	



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 16, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	C <sub>30</sub> ββ-Hopan/ C <sub>30</sub> (ββ+αβ)-Hopani	C <sub>27</sub> β-Hopanx100/ (C <sub>27</sub> +ΣC <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> )-ββ- Hopani	C <sub>29</sub> ββ-Hopanx100/ (C <sub>27</sub> +ΣC <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> )-ββ- Hopani	C <sub>30</sub> ββ-Hopanx100/ (C <sub>27</sub> +ΣC <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> )-ββ- Hopani	C <sub>31</sub> ββ-Hopanx100/ (C <sub>27</sub> +ΣC <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> )-ββ- Hopani	C <sub>28</sub> 28,30- Bisnorneohop- 13(18)-en, % <sup>f</sup>	Aromatični hopanoidi, % <sup>g</sup>
B	II	2/79	0,71	32,38	38,34	18,29	10,99	7,00	12,34
	II	3/79	0,69	44,75	28,64	17,28	9,33	N.O.	15,38
	II	4/79	0,59	27,35	30,01	16,51	26,14	N.O.	19,88
	II	5/79	0,70	33,18	32,80	16,01	18,01	N.O.	14,76
	II	6/79	0,81	29,63	33,56	21,54	15,26	0,73	9,21
	II	8/79	0,56	35,71	27,88	15,10	21,32	N.O.	13,48
	III	11/79	0,67	31,88	33,27	21,30	13,55	1,28	9,69
	III	14/79	0,75	18,61	28,24	19,96	33,19	10,93	25,97
	III	15/79	0,80	32,39	32,77	23,01	11,83	1,58	16,24
	III	16/79	0,66	36,84	31,00	23,24	8,92	25,03	20,94
	III	17/79	0,75	42,14	31,85	16,68	9,33	10,39	11,45
	III	18/79	0,76	37,98	30,77	18,53	12,72	3,21	20,93
	III	19/79	0,78	40,37	28,48	18,34	12,81	6,77	13,85
	III	20/79	0,66	36,28	35,12	18,20	10,40	2,97	18,28
	III	21/79	0,77	37,00	37,70	16,14	9,15	5,37	20,77
	I	26/91	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	10,97
	I	27/91	0,79	43,43	29,55	24,20	2,81	12,38	19,71
	I	28/91	0,75	28,37	37,25	20,90	13,48	N.O.	
	I	29/91	0,75	36,50	26,30	22,43	14,77	2,02	3,33
	I	30/91	0,14	43,63	44,55	1,33	10,50	N.O.	19,61
	I	31/91	0,72	38,79	37,72	15,54	7,94	N.O.	
	II	33/91	0,71	40,71	33,31	15,60	10,38	N.O.	13,60
	II	34/91	0,71	33,39	41,27	15,23	10,11	2,01	11,38
	II	36/91	0,55	52,35	23,30	15,06	9,29	0,93	1,88
	II	37/91	0,72	33,05	24,77	17,67	24,51	1,65	12,00
	II	38/91	0,81	28,87	41,51	18,28	11,34	3,36	19,20
	II	39/91	0,57	37,56	27,72	21,93	12,79	6,96	10,74
	II	40/91	0,78	30,66	33,60	22,66	13,09	3,04	5,50

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 16, nastavak

POLJE	SLOJ	UZORAK	C <sub>30</sub> ββ-Hopan/ C <sub>30</sub> (ββ+αβ)-Hopani	C <sub>27</sub> β-Hopanx100/ (C <sub>27</sub> +ΣC <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> )-ββ- Hopani	C <sub>29</sub> ββ-Hopanx100/ (C <sub>27</sub> +ΣC <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> )-ββ- Hopani	C <sub>30</sub> ββ-Hopanx100/ (C <sub>27</sub> +ΣC <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> )-ββ- Hopani	C <sub>31</sub> ββ-Hopanx100/ (C <sub>27</sub> +ΣC <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> )-ββ- Hopani	C <sub>28</sub> 28,30- Bisnorneohop- 13(18)-en, % <sup>f</sup>	Aromatični hopanoidi, % <sup>g</sup>
A	I (Ia)	42/601	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	16,69
	I (Ia)	43/601	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	23,92
	I (Ib)	44/601	0,80	36,79	35,32	18,55	9,34	4,69	12,29
	I (Ib)	45/601	0,76	40,00	32,60	17,94	9,46	5,68	11,73
	I (Ib)	46/601	0,81	38,60	28,82	21,77	10,82	8,56	10,76
	II	47/601	0,80	36,81	35,93	17,83	9,43	5,29	6,80
	II	48/601	0,77	39,01	31,91	18,59	10,49	1,24	3,56
	II	49/601	0,73	40,89	31,37	18,82	8,92	2,46	4,56
	I (Ia)	50/603	0,74	28,81	23,38	16,88	30,94	5,37	22,25
	I (Ib)	51/603	0,68	24,93	39,11	16,39	19,57	N.O.	18,80
	I (Ib)	52/603	0,82	38,62	25,11	23,93	12,34	23,53	30,13
	I (Ib)	53/603	0,67	39,87	33,62	16,54	9,97	5,64	20,08
	II	54/603	0,82	29,39	25,16	20,09	25,35	0,99	7,22
	II	55/603	0,56	43,33	31,83	15,92	8,91	N.O.	12,72
	II	56/603	0,52	46,13	29,38	15,16	9,33	N.O.	14,97
	I	Sr. vrd.	0,70	36,32	32,33	18,26	13,09	8,48	16,94
		Max.	0,82	43,63	44,55	24,20	30,94	23,53	30,13
		Min.	0,14	24,93	23,38	1,33	2,81	2,02	3,33
		St. dev.	0,19	6,25	6,47	6,32	7,20	6,80	6,99
	II	Sr. vrd.	0,69	36,59	31,70	17,77	13,95	2,97	11,01
		Max.	0,82	52,35	41,51	22,66	26,14	7,00	19,88
		Min.	0,52	27,35	23,30	15,06	8,91	0,73	1,88
		St. dev.	0,10	6,78	5,11	2,40	6,03	2,27	5,05
	III	Sr. vrd.	0,73	34,83	32,13	19,49	13,55	7,50	17,57
		Max.	0,80	42,14	37,70	23,24	33,19	25,03	25,97
		Min.	0,66	18,61	28,24	16,14	8,92	1,28	9,69
		St. dev.	0,05	6,92	3,03	2,57	7,57	7,46	5,23

Legenda:

<sup>a</sup>  $\Delta C_{27}, \% = 100 \times C_{27}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Stereni} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Stereni};$

<sup>b</sup>  $\Delta C_{28}, \% = 100 \times C_{28}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Stereni} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Stereni};$

<sup>c</sup>  $\Delta C_{29}, \% = 100 \times C_{29}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Stereni} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Stereni};$

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

<sup>d</sup>  $\Sigma\text{Steroidi}/\Sigma\text{Hopanoidi} = [\Sigma(\text{C}_{27}\text{-C}_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Stereni}]/[\Sigma(\text{C}_{29}\text{-C}_{32})17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-} + \Sigma(\text{C}_{29}\text{-C}_{32})17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})\text{-} + \Sigma(\text{C}_{29}\text{-C}_{32})17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-} + \text{C}_{27} 17\alpha(\text{H})\text{-} + \text{C}_{27} 17\beta(\text{H})\text{-Hopan} + \text{C}_{30} \text{Hop-17(21)-en} + \text{C}_{30} \text{Neohop-13(18)-en} + \text{C}_{27} \text{Hop-17(21)-en} + \text{C}_{27} \text{Neohop-13(18)-en} + \text{C}_{28} \text{Neohop-13(18)-en}]$ ;

<sup>e</sup> Hopanski max. – Najobilniji hopanoid u masenom hromatogramu jona  $m/z$  191 zasićene frakcije;

<sup>f</sup>  $\text{C}_{28} 28,30\text{-Bisnorneohop-13(18)-en, \%} = \text{Relativna obilnost } \text{C}_{28} 28,30\text{-bisnorneohop-13(18)-ena u ukupnim hopanoidima zasićene frakcije (} m/z 191\text{)}$ ;

<sup>g</sup> Aromatični hopanoidi, % = Relativna obilnost ukupnih aromatičnih hopanoida u TIC aromatične frakcije;

<sup>h</sup>  $\text{C}_{30} 17(21) - \text{C}_{30} \text{Hop-17(21)-en}$ ;

<sup>i</sup>  $\text{C}_{28} 13(18) - \text{C}_{28} 28,30\text{-Bisnorneohop-13(18)-en}$ ;

Kod hopana,  $\beta$  označava konfiguraciju na C-17,  $\beta\beta$  i  $\alpha\beta$  označavaju konfiguraciju na C-17 i C-21, (R) označava konfiguraciju na C-22;

Stereni su kvantifikovani iz masenog hromatograma jona  $m/z$  215;

Hopani i hopeni su kvantifikovani iz masenog hromatograma jona  $m/z$  191;

Napomena: zasićene frakcije uzoraka 26/91, 42/601 i 43/601 nisu analizirane; aromatične frakcije uzoraka 28/91 i 31/91 nisu analizirane (N.O. – nije određeno).

Vrednost  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-ena u kovinskim lignitima je u opsegu od -39,99 ‰ do -51,35 ‰ (tabela 17). Ovaj opseg odgovara merenjima izvedenim u drugim studijama (Simoneit et al., 1995; Huang et al., 1996b; Duan et al., 2004).  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti hopanoida između -34 i -45 ‰ su indikativne za hemoautotrofne bakterije koje su amfioerobni fiksatori ugljenika (Freeman et al., 1990; Collister et al., 1992). Ovi mikroorganizmi žive u sredini bogatoj kiseonikom i pretpostavlja se da asimiluju rastvoreni  $\text{CO}_2$  osiromašen u težem ugljenikovom izotopu.  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti  $<-38,4$  ‰ povezane su sa metanotrofnim bakterijama (Duan et al., 2004). Rezultati u tabeli 17 pokazuju da su glavni prekursori  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-ena u ispitivanim uzorcima, metanotrofne i hemoautotrofne bakterije. Međutim, eksperimentalna istraživanja mehanizma izotopskog frakcionisanja kod metanotrofnih bakterija u toku biosinteze pokazuju velike razlike u vrednostima  $\delta^{13}\text{C}$  lipida ovih bakterija, u zavisnosti od promena u relativnoj obilnosti datih jedinjenja tokom ciklusa rasta (Summons et al., 1994). Ipak, doprinos metanotrofnih bakterija u slučaju kovinskih lignita je očigledan i ukazuje na aktivan metanski ciklus u vreme depozicije prekursorskog materijala.

Jedinjenje sa fernenskim skeletom, fern-9(11)-en je takođe identifikovano u gotovo svim uzorcima (slika 71). Fernen može poticati od bakterija ali i od paprati. Paprati su poznate po tome što sintetišu C<sub>30</sub> hop-22(29)-en (diplopten) i C<sub>30</sub> hopan-22-ol (diplopterol), a oba ova jedinjenja mogu biti prekursori C<sub>30</sub> hop-17(21)-ena. Lipidi paprati imaju znatno pozitivnije vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  (~ -20 ‰ do -30 ‰; Simoneit et al., 1995) u poređenju sa hopanoidima poreklom iz hemoautotrofnih i metanotrofnih bakterija. Zbog veoma male obilnosti i niske koncentracije u uzorcima, izotopska analiza fernena nije mogla biti urađena. Palinološki podaci takođe potvrđuju biomarkerske, tj. prisustvo paprati može objasniti blago pomeranje ka pozitivnijim  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima C<sub>30</sub> hop-17(21)-ena.

C<sub>27</sub> 17 $\beta$ (H)- i C<sub>29</sub> 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H) su najobilniji hopani u kovinskim lignitima (slike 71 i 76; tabela 16).  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti ovih jedinjenja su u opsegu od -36,79 ‰ do -46,00 ‰ (tabela 17). Ovaj rezultat ukazuje na mešovito prekursorsko poreklo od hemoautotrofnih i metanotrofnih bakterija. Doprinos metanotrofnih bakterija je u saglasnosti sa identifikacijom prekursorskog hopanoidnog lipida funkcionalizovanog u položaju 29, poput aminobakteriohopanpentola, koji je obilan u ovim bakterijama (poput, *Methylococcus capsulatus* ili *Methylomonas methanica*) (Neunlist, Rohmer, 1985), a koji može biti izvor navedenih hopanoida, pogotovo C<sub>29</sub> 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H) hopana. Blago negativnije izotopske vrednosti C<sub>29</sub> 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H) hopana u odnosu na C<sub>27</sub> 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H) hopan (tabela 17) su u saglasnosti sa ovom pretpostavkom. Odsustvo hopana metilovanih u položaju C-3 ne isključuje ni metanotrofe Tipa II ni Tipa I, kao što su *Methylomonas* sp. ili *Methylovulum* sp. (Rohmer et al., 1984; van Winden et al., 2012), koje ne proizvode metilovane homologe (Talbot et al., 2014).

Obilan C<sub>31</sub> 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)22(R) hopan se često javlja u ugljevima niskog ranga (Stefanova et al., 2002, 2005; Vu et al., 2009) i brojni autori predlažu različite prekursore (van Dorselaer et al., 1975; Killops et al., 1998; Thiel et al., 2003).  $\delta^{13}\text{C}$  C<sub>31</sub> 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)22(R) hopana su izmerene za nekoliko uzoraka kovinskih lignita (tabela 17) i značajno se razlikuju od  $\delta^{13}\text{C}$  ostalih hopanoida (od -24,15 ‰ do -27,54 ‰). Ovi rezultati su slični  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima izmerenim u sedimentima Gippsland basena u

Australiji (Murray et al., 1998), Cobham lignita u Engleskoj (Pancost et al., 2007) i tresetu iz Bolton Fell Moss u severnoj Engleskoj (Xie et al., 2004), i ukazuju na heterotrofne bakterije koje su za ishranu koristile OS poreklom iz viših kopnenih biljaka (nema biomarkerskog dokaza za postojanje cijanobakterija). Razlike u vrednostima  $\delta^{13}\text{C}$  između  $\text{C}_{31}$  17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)22(R) i  $\text{C}_{29}$  17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H)-hopana mogu poticati od raznolikosti mogućih prekursorskih vrsta za  $\text{C}_{29}$  17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H)-hopan. Na ovako niskom stepenu maturanosti, izomerizacija 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H)-hopana u 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)-hopan je veoma neočekivana. Stoga se smatra da  $\text{C}_{31}$  17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)22(R)-hopan nastaje dekarboksilacijom 22R-31,32-bishomohopanske kiseline sa „geološkom” 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) konfiguracijom (Killops et al., 1998; Thiel et al., 2003). Sa druge strane,  $\text{C}_{29}$  17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H)-hopan može poticati od niza hopanoidnih prekursora sa „biološkom” 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H) konfiguracijom što daje širok opseg izotopskog otiska ugljenika. Tome u prilog govori i skorašnje istraživanje Guan et al. (2014) u kojem je u uzorcima karbonata iz kontinentalnog dela Južno Kineskog mora uočena značajna razlika u  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima  $\text{C}_{32}$  17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H)-bishomohopanske kiseline (od -30,7 ‰ do -69,8 ‰). Takođe, mnogi autori su u prethodnim studijama zapazili osiromašene vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{29}$  hopana u poređenju sa  $\text{C}_{31}$  homolozima (čak i sa istim 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H) ili 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) konfiguracijama) (Ruble et al., 1994; Schoell et al., 1994; Simoneit et al., 1995).

Neohop-13(18)-eni su deo posebne grupe hopanoida, tzv. pregrupisanih hopanoida (Moldowan et al., 1991; Farrimond, Telnæs, 1996). Pojava  $\text{C}_{30}$  norneohop-13(18)-ena i  $\text{C}_{27}$  22,29,30-trisnorneohop-13(18)-ena u nezrelim i starim sedimentima iz marinskih i kopnenih sredina je primećena već dugo godina (Rullkötter et al., 1984; van Kaam-Peters et al., 1997; van Dongen et al., 2006). U poređenju sa  $\text{C}_{30}$ -,  $\text{C}_{29}$ - i  $\text{C}_{27}$ -neohop-13(18)-enom,  $\text{C}_{28}$  28,30-bisnorneohop-13(18)-en je ređe prisutan u uzorcima, što ukazuje na specifične karakteristike sredine ili specifično prekursorsko poreklo ovog jedinjenja. Sinninghe Damsté je 1997 identifikovao  $\text{C}_{28}$  28,30-bisnorneohop-13(18)-en ( $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en) u organogenim glincima (starosti Cenomanian-Turonian) iz severnog Atlantskog okeana, a Nytoft et al. (2000) u nezrelim jezerskim

sedimentima (jurske starosti) u južnoj Švedskoj, kao i u nezrelim karbonatnim glincima (kredne starosti) u Bornholmu, Danska. Otto, Simoneit (2001) su identifikovali  $C_{28}$  29,30-bisnorneohop-13(18)-en u sedimentima i ekstraktima fosilizovanih šišarki iz formacije Zeitz na otvorenom kopu u blizini Borne (Saksonija, Nemačka), iako je sudeći po masenom spektru (Nytoft et al., 2000; Sinninghe Damsté et al., 2014) ovo jedinjenje najverovatnije  $C_{28}$  28,30-bisnorneohop-13(18)-en.

Neohopeni su nađeni u malom broju mikroba (Howard et al., 1984; Ageta et al., 1994; Douka et al., 2001) i paprati (Bottari et al., 1972). Međutim, za sada nije pronađena bakterija koja sadrži neohop-13(18)-en sa bilo kojim drugim brojem C-atoma, osim sa C-30, tako da je vrlo verovatno da niži homolozi neohopana nastaju u samom sedimentu. Druga opcija je da neohopeni nastaju iz sveprisutnih hopanola ili hopena reakcijama dehidratacije i izomerizacije (Moldowan et al., 1991). U većini uzoraka kovinskih lignita identifikovana je serija  $C_{27}$ - $C_{30}$  neohop-13(18)-ena. Karakteristična za ove uzorke je pojava  $C_{28}$  28,30-bisnorneohop-13(18)-ena ( $C_{28}$  neohop-13(18)-en) (slika 76) koji je najobilniji hopanoid u nekoliko uzoraka (tabela 16; slike 71 i 76). Što se tiče lignita, ovo jedinjenje je (sa nedefinisanim položajem dvostruke veze) jedino identifikovano u uzorcima iz Tokiguchi Porcelain glinovite formacije u Onada rudniku (centralni Japan; Sawada et al., 2013).

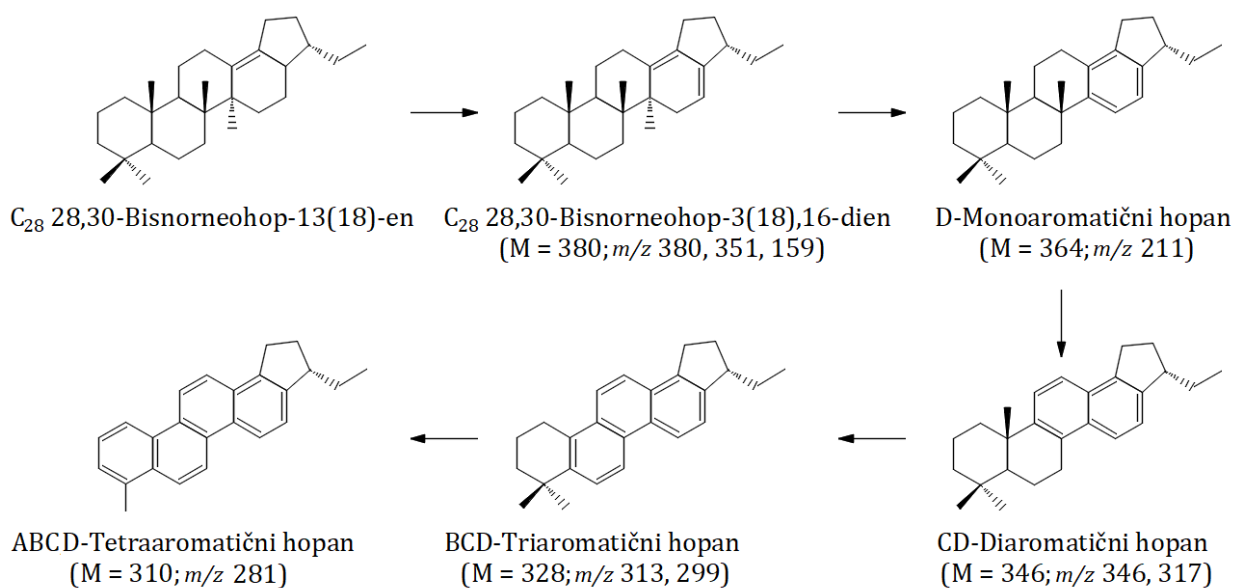
Podaci o vrednostima izotopskog sastava  $C_{28}$  neohop-13(18)-ena su retki (sa izuzetkom Sinninghe Damsté et al., 2014), dok su podaci o zasićenom homologu,  $C_{28}$  28,30-bisnorneohopanu dostupniji (Schoell et al., 1992; Schouten et al., 1997; Köster et al., 1998; Nytoft et al., 2000).  $\delta^{13}C$  vrednosti  $C_{28}$  neohop-13(18)-ena u organogenim glincima (Cape Verde basen i Demerara Rise; Sinninghe Damsté et al., 2014) u severnom Atlantskom okeanu su značajno različite u poređenju sa ostalim hopanoidima (od -16,6 ‰ do -26,5 ‰). Schoell et al. (1992) su ispitali  $\delta^{13}C$  tri glavna stereoizomera  $C_{28}$  28,30-bisnorhopana u miocenskoj, nezreloj nafti iz zaliva Monterej. Sva 3 izomera su pokazala gotovo identične vrednosti, sa srednjim vrednostima oko  $-32,3 \pm 0,4$  ‰, na osnovu čega su autori predložili da  $C_{28}$  hopani potiču iz hemoautotrofnih bakterija (potencijalno do tada još neidentifikovanih sulfid-

oksidujućih bakterija). Nytoft et al. (2000) su merili  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{28}$  28,30-bisnorhopana u (jezerskoj?) nafti (Equalulik, zapadni Grenland) i nezrelom jurskom šejlu iz severnog Nemačkog mora i dobili vrednosti između -24,5 ‰ i -28,8 ‰, na osnovu kojih su zaključili da ovo jedinjenje potiče od bakterija koje se nalaze u samom sedimentu, a koje kao izvor ugljenika koriste ugljen-dioksid rastvoren u vodi koja se nalazi u porama sedimenata. Izotopski sastav ovog  $\text{CO}_2$  zavisi od metanogeneze i intenziteta reakcije redukcije sulfata (Blair, Carter, 1992), što daje promenljiv izotopski sastav jedinjenjima koja sintetišu organizmi koji asimiluju ugljen-dioksid iz vode koja se nalazi u porama sedimenata.

$\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena u ispitivanim uzorcima kovinskog lignita varira između -33,58 ‰ i -36,60 ‰ (tabela 17) i različit je u poređenju sa  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima drugih hopanoida u ovim uzorcima, što ukazuje na specifično biološko poreklo ovog jedinjenja. Dobijene vrednosti su najslabije vrednostima merenim za  $\text{C}_{28}$  hopane u miocenskim, nezrelim uzorcima nafte iz zaliva Monterey (Schoell et al., 1992) i Equalulik nafte (Nytoft et al., 2000) i ukazuju da je prekursor  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena određena vrsta hemoautotrofnih bakterija. Aktivnost hemoautotrofnih bakterija tokom dijageneze u kovinskom lignitu je već utvrđena na osnovu  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{27}$   $17\beta(\text{H})$ - i  $\text{C}_{29}$   $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$  hopana (tabela 17). Ipak, široki opsezi  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti za  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en i  $\text{C}_{28}$  28,30-bisnorhopan koji se sreću u literaturnim podacima ukazuju na više mogućih izvora  $\text{C}_{28}$  hopanoida, kao što je već dokazano i za druge hopanoide koji se češće javljaju u geološkim uzorcima.

Bez obzira na to što su maseni spektri gore diskutovanih hopana i hopena dovoljno „čisti”, zbog niske koncentracije ovih biomarkera i činjenice da je na ovom stepenu maturacije deo hopanoida još uvek u vezanom obliku sa makromolekulskim matriksom ili se javlja u vidu funkcionalizovanih jedinjenja (poput hopanskih kiselina, alkohola, ...), sama interpretacija rezultata mora biti uzeta sa izvesnom rezervom. Međutim, dobijeni rezultati svakako su u saglasnosti sa onima koji su već objavljeni za hopanoidne biomarkere u ugljevima (Schoell et al., 1994; Simoneit et al., 1995; Pancost et al., 2007; Talbot et al., 2016).

Aromatični hopanoidi sa 1-4 aromatična prstena su važni sastojci aromatične frakcije kovinskog lignita (slika 72). Svi oni pripadaju seriji aromatičnih hopanoida sa etil-grupom na C-21. Njihova struktura ukazuje na sukcesivnu aromatizaciju u fazi dijageneze, počevši od prstena D → C → B → A (Greiner et al., 1976, 1977). Iako ovi hopanoidi mogu nastati od različitih prekursora, reakcijama degradacije bočnog niza i dalje aromatizacije, identifikovani C<sub>28</sub> neohop-13(18)-en deluje kao logičan direktni prekursor serije aromatičnih hopanoida (sa etil-grupom na C-21) koji se formiraju reakcijom progresivne aromatizacije (slika 77).



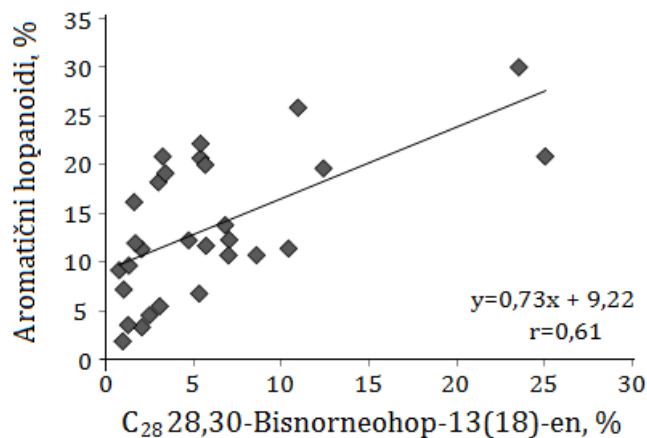
**Slika 77.** Šema progresivne aromatizacije C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ena.

Legenda: M – molekulska masa; m/z – glavni fragmentacioni joni.

Pozitivna korelacija između sadržaja C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ena u sumi ukupnih hopanoida zasićene frakcije i relativnog sadržaja aromatičnih hopanoida u aromatičnoj frakciji, potvrđuje ovu poslednju pretpostavku (slika 78). Schoell et al. (1994) su pri ispitivanju uzoraka mrkog uglja tercijarne starosti iz rudnika Zhoujing, Baise basen (južna Kina) merili δ<sup>13</sup>C tetraaromatičnog hopana (C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>, M=310; slika 77), i vrednosti δ<sup>13</sup>C su iznosile -36,1±2,8 ‰. Isto jedinjenje je takođe identifikovano u kovinskom lignitu. Ove vrednosti se dobro uklapaju sa δ<sup>13</sup>C



C<sub>28</sub> neohop-13(18)-ena u našim uzorcima (tabela 17), što pokazuje da aromatični hopanoidi sa etil-grupom na C-21 mogu poticati od ovog hopena.



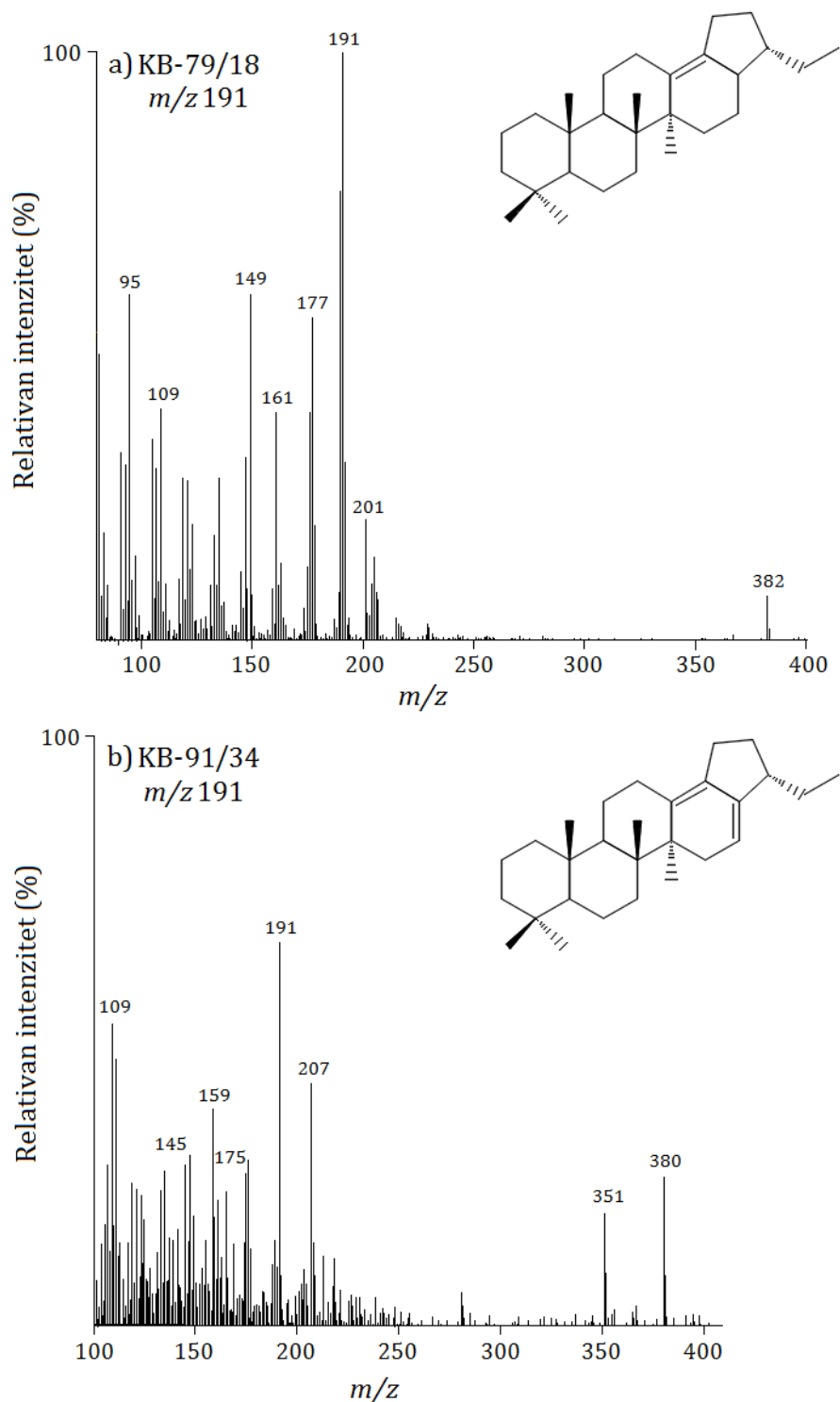
**Slika 78.** Dijagram korelacije sadržaja C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ena u sumi ukupnih hopanoida zasićene frakcije i sadržaja aromatičnih hopanoida.

Posredan dokaz za putanju progresivne aromatizacije C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ena je identifikacija intermedijarnog jedinjenja koje je (po masenom spektru) najverovatnije C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-3(18),16-dien (slika 79b). Karakteriše ga molekulski jon, M<sup>+</sup> 380, što je 2 Da manje od molekuskog jona C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ena (slika 79a) i istaknut M<sup>+</sup> - 29 fragmentacioni jon, koji ukazuje na otkidanje etil-grupe. Iz fragmentorgama jona *m/z* 191 jedinjenje C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-3(18),16-dien može se identifikovati u tragovima. Na slici 79b dat je njegov maseni spektar sa najboljim odzivom masenog i osnovnog jona.

Identičnu putanju aromatizacije C<sub>28</sub> 28,30-bisnorneohop-13(18)-ena predložio je Sinninghe Damsté et al. (2014) za uzorke organogenih glinaca iz severnog Atlantskog okeana (Cape Verde basen i Demerara Rise). Ovi rezultati pokazuju da uprkos očigledno različitom poreklu (prema  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima) C<sub>28</sub> neohop-13(18)-ena, ovo jedinjenje podleže istim dijagenetskim putanjama aromatizacije u slatkovodnim i marinskim sredinama.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović



**Slika 79.** Maseni spektri sa strukturama: a)  $C_{28}$  28,30-bisnorneohop-13(18)-ena u uzorku KB-79/18 iz fragmentograma jona *m/z* 191 i b)  $C_{28}$  28,30-bisnorneohop-3(18),16-diena u uzorku KB-91/34 iz fragmentograma jona *m/z* 191.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

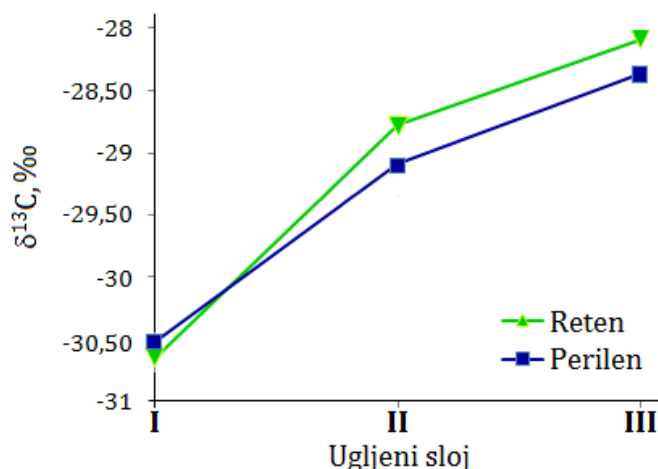
Tabela 17.  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pojedinačnih hopanoida u izabranim uzorcima

POLJE	SLOJ	UZORAK	$\text{C}_{30}$ Hop-17(21)-en	$\text{C}_{27}$ 17 $\beta$ (H)-Hopan	$\text{C}_{29}$ 17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H) Hopan	$\text{C}_{31}$ 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) 22(R)-Hopan	$\text{C}_{28}$ 28,30- Bisnorneohop- 13(18)-en
B	II	2/79	-44,86	-41,32	-44,29	N.O.	-34,96
	II	4/79	-39,00	-36,79	-38,02	-25,94	-33,59
	II	8/79	-41,65	-36,97	-38,32	-27,54	-33,97
	III	11/79	-45,83	-43,89	-44,04	N.O.	-36,07
	III	16/79	-39,92	-38,37	-39,05	N.O.	-34,32
	I	27/91	-39,13	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
	I	30/91	-41,59	-38,74	-40,69	-25,65	-36,33
	II	33/91	-46,05	-41,98	-45,20	N.O.	-35,33
	II	34/91	-47,43	-38,41	-45,08	N.O.	-34,12
	II	38/91	-40,26	-38,19	-39,79	-26,05	-34,08
A	II	40/91	-46,46	-41,35	-46,00	N.O.	-36,48
	I (Ib)	45/601	-45,48	-38,96	-40,46	N.O.	-33,82
	I (Ib)	46/601	-45,51	-37,74	-38,44	N.O.	-33,58
	II	48/601	-44,50	-42,01	-43,75	N.O.	N.O.
	II	49/601	-44,75	-41,69	-42,62	N.O.	-36,60
	I (Ia)	50/603	-42,36	-39,57	-40,43	-25,15	-35,79
	I (Ib)	51/603	-43,96	-38,90	-40,84	-27,28	N.O.
	II	54/603	-42,36	-39,57	-40,43	-25,15	-35,79
	I	Sr. vrd.	-51,35	N.O.	N.O.	-24,15	N.O.
		Max.	N.O.	-38,42	-41,42	-26,09	N.O.
		Min.	-43,01	-38,78	-40,17	-26,03	-34,88
		St. dev.	-39,13	-37,74	-38,44	-25,15	-33,58
	II	Sr. vrd.	-45,51	-39,57	-40,84	-27,28	-36,33
		Max.	2,48	0,66	0,98	1,11	1,38
		Min.	-44,63	-39,71	-42,45	-25,95	-34,89
		St. dev.	-39,00	-36,79	-38,02	-24,15	-33,59
	III	Sr. vrd.	-51,35	-42,01	-46,00	-27,54	-36,60
		Max.	3,62	2,14	2,93	1,20	1,16
		Min.	-42,88	-41,13	-41,55	N.O.	-35,20
		St. dev.	-39,92	-38,37	-39,05	N.O.	-34,32

### 6.3.8. Perilen

Perilen je identifikovan u aromatičnoj frakciji gotovo svih uzoraka (slika 72; tabela 12). Relativna obilnost perilena u aromatičnoj frakciji iznosi između 2,09 % i 3,69 % (tabela 12). U saglasnosti sa ostalim biomarkerskim dokazima o kopnenom poreklu OS kovinskih lignita i skorašnjim literaturnim podacima, najverovatniji prekursor perilena su gljive koje degraduju drvenastu materiju (Grice et al., 2009; Itoh et al., 2012; Marynowski et al., 2013). Na osnovu maceralnog sastava, tj. prisustva funginita u svim uzorcima (tabela 8), potvrđuje se da perilen vodi poreklo od gljiva. Prosečne vrednosti relativne obilnosti perilena i funginita rastu od III ugljenog sloja (najdublji sloj), a maksimalne vrednosti dostižu u II sloju, koji je u proseku najplići, što je u suprotnosti sa rezultatima nekih autora da se može zapaziti porast sadržaja perilena sa porastom dubine (Silliman et al., 2001), pošto porast koncentracije perilena sa dubinom ukazuje na brzinu i intenzitet postdepozicionih anaerobnih izmena koje je pretrpela organska supstanca, a koje su nezavisne od tipa prekursorskog materijala. Međutim, izgleda da u slučaju perilena, mnogi faktori koji vladaju u toku depozicije prekursorskog materijala, kao i posle nje, određuju njegovu dalju sudbinu u sedimentu.

$\delta^{13}\text{C}$  vrednosti perilena date su u tabeli 15, a srednje vrednosti rastu u smeru I<II<III sloj (-30,52 ‰, -29,10 ‰ i -28,36 ‰). Vrednost izotopskog sastava za uzorak KB-79/02 (boldovano u tabeli) treba tumačiti kao gore pomenuti outlier s obzirom da je za >6 ‰ različita od ostalih vrednosti. Mnogi autori objavljuju rezultate  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti perilena koje se međusobno veoma razlikuju i to se može tumačiti različitim vrstama gljiva koje produkuju prekursore perilena, kao i različitim supstratima kojima se one hrane i drugačijim fazama rasta samih zajednica (Kohzu et al., 1999; Kohzu et al., 2005; Marynowski et al., 2013). Prosečne vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  perilena u ispitivanim uzorcima su veoma bliske prosečnim vrednostima retena, a za oba jedinjenja je uočljiv trend pomeranja ka višim  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima u smeru I<II<III sloj (slika 80; tabele 14 i 15), što pokazuje izvesnu sličnost prilikom frakcionacije težeg izotopa kod ovih molekula sa većim brojem aromatičnih jezgara.



**Slika 80.** Srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  retena i perilena po ugljenim slojevima.

#### 6.4. Sumarni prikaz porekla i sredine taloženja OS ugljenih slojeva ležišta „Kovin“

##### 6.4.1. Ugljeni sloj III

Uzorci iz III ugljenog sloja potiču samo iz bušotine KB-79 polja „B“. OS zemljastog i mešavine barskog i zemljastog litotipa lignita donjeg dela III ugljenog sloja (uzorci 79/21 – 79/19) potiče iz mešovitih izvora, zeljastih biljaka koje uglavnom predstavljaju trave i žbunovi, i vodene biljne vrste, a uz njih i nešto drvenaste vegetacije (četinari), koja je bila dominantna u priobalju. Ove uzorke karakterišu visok sadržaj pepela, nizak sadržaj TOC, visok sadržaj detrohuminata, relativno nizak sadržaj sumpora, vrednosti parametara TPI i VI <1 i umeren do visok GI (slike 65 i 68; tabele 8 i 9). Ovi rezultati ukazuju na to da je donji deo III ugljenog sloja bila slatkovodna tresetna močvara sa otvorenim vodenim površinama. Močvara je bila plavljena i shodno tome, uglavnom je dolazilo do depozicije siliklastičnog materijala. Očuvanje biljnog tkiva je bilo relativno slabo. Suprotan trend u sadržaju pepela i ukupnog sumpora (slika 70a) ukazuje na „upliv“ mineralnih materija putem tekuće, slatke vode, siromašne sulfatnim anjonom. Plavljenje i/ili upliv vode bogate kiseonikom u močvarni predeo bi imalo uticaja na pojačanu degradaciju OS, tj. rezultat toga bi bile niske vrednosti TOC. Moore (1991) je zabeležio da su više degradovani macerali uglja u slojevima za koje je dokazana povezanost sa uplivom slatke vode u

ležištu uglja Anderson-Diaz u Powder River basenu (SAD). Takođe, nestabilan nivo vode je mogao da utiče na ubranu degradaciju biljnog tkiva zbog mogućeg izlaganja OS povišenim koncentracijama kiseonika (tzv. aeracija i oksidacija) (Dehmer, 1995). Visok sadržaj inertinita (slika 65; tabela 8) u ovim uzorcima može delom biti pripisan oksidaciji OS. Sa druge strane, izrazita dominacija inertodetrinita, među maceralima inertinitske grupe, koji su generalno povezani sa detrohuminitskim maceralima (pretežno atrinit u asocijaciji sa mineralima tipa glina) ukazuje na alohtono poreklo i transport inertinita putem vodenih tokova (O'Keefe et al., 2013). Blagi porast sadržaja sumpora u nekoliko uzoraka (tabela 9) može biti prouzrokovan sušnim periodom, čemu ide u prilog visok nivo inertinita (npr. uzorak 79/20). Ovaj rezultat se podudara sa višim stepenom aromatizacije, tj. nižim vrednostima parametra, 1-Ar prsten/(1- + 2- + 3-Ar prstena)diterpenoidi (slika 65; tabela 12).

Uzorci koji pripadaju gornjem delu III ugljenog sloja (79/16 i 79/14) su ksilitni tipovi lignita. Generalno, močvarna vegetacija se izmenila od one sa manje zastupljenom drvenastom vegetacijom do šumovite močvare, a četinari otporni na razgradnju su počeli da predstavljaju dominantne vrste (slike 65 i 68; tabela 12). Ove uzorke karakteriše nizak/umeren sadržaj pepela, visok sadržaj TOC, nizak sadržaj detrohuminita, relativno nizak sadržaj sumpora, vrednosti TPI >2,5, VI >2, umeren GI i GWI ~ 0,7 (slike 65 i 68; tabele 8 i 9). Moguće je da je tresetište u ovoj fazi postalo mezotrofno ili blago ombrotrofno, što je onemogućilo plavljenje i depoziciju siliklastičnog materijala. Ombrogeno tresetište je zavisno od kišnice, a visok sadržaj huminita, praćen niskim sadržajem inertinita i umerenim GI vrednostima (tabela 8), ukazuje da su vlažni i relativno topli klimatski uslovi (Utescher et al., 2007) uspeli da održe stabilan nivo vodenog stuba u sredini koja je bila siromašna nutrijentima (Stock et al., 2016). Takvi uslovi su uticali na očuvanje biljnog tkiva zbog nedostatka (ili veoma ograničene) aeracije i oksidacije OS (Dehmer, 1995). Najverovatnije je sleganje terena bilo gotovo izjednačeno sa rastom treseta, što je dovelo do biotektonske ravnoteže i idealnih uslova za akumulaciju treseta. Ovakva pretpostavka je u

saglasnosti sa generalno višim vrednostima parametra 1-Ar prsten/(1- + 2- + 3-Ar prstena)diterpenoidi nego u donjim delovima III ugljenog sloja (slika 65; tabela 12).

Gornji deo III ugljenog sloja, koji čini samo jedan uzorak (79/11), ima identična svojstva i karakteristike kao i uzorak uzet sa najveće dubine donjeg dela istog sloja (79/21) (slike 65 i 67; tabele 8, 9 i 12), što ukazuje na ciklična ponavljanja paleo-uslova sredine.

#### 6.4.2. Ugljeni sloj II

Karakteristike polja „B“ – OS lignita II ugljenog sloja u polju „B“ u različitom stepenu potiče od travnate, žbunaste i drvenaste vegetacije. Uzorke karakteriše umeren do visok sadržaj pepela, nizak do visok sadržaj TOC, umeren do visok sadržaj detrohuminita, nizak do visok sadržaj sumpora, niska/umerena do visoka vrednost parametra TPI i VI i umerena do visoka vrednost GI, sa izuzetkom 2 uzorka (tabele 8 i 9). Promenljivost u karakteristikama uzoraka lignita je veoma uočljiva i česta, pogotovo u bušotini KB-91. Međutim, povećan GI u gotovo svim uzorcima (slike 65 i 68a; tabela 8) i relativno nizak stepen aromatizacije (slika 65; tabela 12) ukazuju na relativno vlažne uslove tokom akumulacije treseta. Tresetište je bilo podvrgnuto čestom plavljanju, što je evidentno po visokom sadržaju pepela, i niskom sadržaju TOC (tabela 9). Suprotan trend u sadržajima pepela i ukupnog sumpora (slika 70a), može ukazati na upliv mineralnih materija putem slatkovodne, tekuće vode siromašne sulfatima.

Karakteristike polja „A“ – Glavna prekursorska vegetacija OS je ista kao i u II sloju polja „B“. Uzorci uzeti iz nižih i središnjih delova ugljenog sloja se karakterišu umerenim do veoma visokim sadržajem pepela, niskim do umerenim sadržajem TOC, visokim sadržajem detrohuminita, niskim do umerenim sadržajem sumpora, vrednosti TPI i VI su  $\sim 1$ , i umerenim do visokim vrednostima GI (slika 66; tabele 8 i 9). Ovi rezultati ukazuju na slatkovodnu otvorenu tresetnu močvaru. Uzorci najvišeg dela II ugljenog sloja imaju primetno niže vrednosti sadržaja pepela i visoke vrednosti sadržaja TOC (slika 66; tabele 8 i 9). Vrednosti TPI i VI su visoke; GI je umeren do

visok, dok se GWI kreće u opsegu od 0,50 do 0,60, što ukazuje na šumovitu močvaru sa relativno stabilnim nivoom vode. Generalno nizak stepen aromatizacije u uzorcima gornjeg dela II sloja dodatno podržava ovu pretpostavku (slika 66; tabela 12).

#### **6.4.3. Ugljeni sloj I**

Karakteristike polja „B“ – Karakteristike lignita u I sloju (bušotina KB-91) polja „B“ pokazuju da je tresetišna močvara bila izložena čestom plavljenju, što za rezultat ima visok procenat pepela i posledično, nizak sadržaj TOC (tabele 8 i 9). Jedina razlika uočljiva prilikom poređenja sa nižim delovima II sloja odnosi se na povećan sadržaj sumpora u nižim delovima II sloja (slika 65; tabela 9) što ukazuje na „upliv“ alkalnih voda, bogatih kalcijumom (Casagrande, 1987). Ovo je u saglasnosti sa povišenim sadržajem karbonata u uzorcima I ugljenog sloja.

Karakteristike polja „A“ – Ligniti iz bušotine GD-601 (Ia i Ib sloj) pokazuju veoma uniformne karakteristike: umeren do visok sadržaj pepela, umeren sadržaj TOC i  $GI > 2,5$  (slike 66 i 68a; tabele 8 i 9). Vrednosti indeksa TPI i VI variraju i povećavaju se počevši od nižih ka višim delovima I sloja, dok GI i GWI pokazuju suprotan trend. Sadržaji detrohuminita i sumpora su umereni do visoki (tabele 8 i 9). Stepent aromatizacije je uniforman (slika 66; tabela 12). Ovi rezultati pokazuju postepen prelaz slatkovodne močvare, periodično plavljene alkalnim površinskim vodama, bogatim kalcijumom u močvaru sa šumskom vegetacijom. Ligniti iz bušotine GD-603 se karakterišu uniformnim, relativno visokim vrednostima TOC, niskim do umerenim sadržajem pepela i sumpora i relativno visokim vrednostima petrografskih indeksa TPI, VI i GI u svim uzorcima, sa izuzetkom najdubljeg (603/53) koji ima visok sadržaj pepela i sumpora, a nizak sadržaj TOC (slika 66; tabele 8 i 9). Ovi rezultati pokazuju da je depozicija OS započela u slatkovodnoj sredini, koja je transformisana u vlažnu, šumsku močvaru sa stabilnim nivoom vodenog stuba. U saglasnosti sa ovim, vrednosti parametra 1-Ar prsten/(1- + 2- + 3-Ar prstena) diterpenoidi su uniformne i visoke (izuzev za uzorak 603/53; slika 66; tabela 12).



### **6.5. Karakterizacija litotipova lignita ležišta „Kovin“**

Nakon ispitivanja uzoraka lignita Kovin (iz tri ugljena sloja), dobijeni su podaci na osnovu kojih je izvedena rekonstrukcija porekla prekursorske OS i definisanje karakteristika depozicione sredine ovog ležišta, opisani u prethodnim poglavljima (6.1. – 6.4.). Dalja istraživanja su nastavljena u smeru ispitivanja petrografskih, biomarkerskih i izotopskih svojstava različitih litotipova lignita Kovin, o kojima je nešto malo bilo reči i u uvodnom poglavlju, 6.1.

Litotipovi lignita se makroskopski određuju na osnovu makropetrografskog sastava, strukture, boje i teksture samog uzorka. Na osnovu ovih svojstava, izdvojena su 4 litotipa kovinskog lignita za koje su urađeni maceralni sastav, biomarkerska analiza i izotopski sastav ugljenika ( $\delta^{13}\text{C}$ ) pojedinačnih jedinjenja. To su: ksilitni litotip (KL), barski litotip (BL), mešavina barskog i zemljastog litotipa (MBZL) i mešavina barskog i ksilitnog litotipa (MBKL). Rezultati prethodnih ispitivanja na celokupnom setu uzoraka su omogućili rekonstrukciju depozicione sredine litotipova. Osim toga, podaci maceralne analize su korišćeni za procenu najadekvatnije upotrebe svakog litotipa, dok su rezultati izotopske analize poslužili za ispitivanje uticaja dijagenetskih promena na jedinstveni  $\delta^{13}\text{C}$  otisak biomarkera.

### **6.6. Maceralni sastav litotipova lignita ležišta „Kovin“**

Huminiti su najdominantniji macerali u svim litotipovima (tabele 8 i 18). Ovaj rezultat je karakterističan za humusne ugljeve. Sadržaj ukupnih liptinita je veoma sličan u svim litotipovima, dok je prosečni sadržaj ukupnih inertinita najniži u KL, a najviši u MBZL (tabela 18). Izrazita razlika je zapažena u sastavu huminitske grupe macerala. Ulminit, zajedno sa tekstinitom ili densinitom je dominantan maceral huminitske grupe u KL (sa izuzetkom jednog uzorka 79/04, gde dominira tekstinit; tabele 8 i 18).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 18. Maceralni sastav litotipova lignita

Litotip	Barski				Ksilitni				Mešavina barskog i zemljastog				Mešavina barskog i ksilitnog			
	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.
T <sup>a</sup>	11,6	23,0	4,0	6,6	21,3	52,7	12,0	11,4	7,5	19,1	2,6	4,8	12,9	24,0	5,3	6,4
U <sup>b</sup>	26,6	45,6	14,3	8,5	40,0	47,9	17,2	8,7	21,3	32,2	9,0	7,0	24,9	37,2	6,6	10,1
A <sup>c</sup>	2,5	4,0	0,2	1,3	1,9	4,2	0,2	1,5	6,0	12,5	1,3	3,3	6,7	16,6	1,3	6,2
D <sup>d</sup>	40,5	52,1	17,8	9,6	19,5	24,9	10,2	4,6	42,6	58,4	32,6	8,8	36,1	47,5	30,6	5,4
G <sup>e</sup>	4,3	7,2	1,9	1,8	4,7	7,7	1,5	2,3	5,1	8,6	3,3	2,0	3,5	5,4	1,3	1,2
Kh <sup>f</sup>	3,4	6,9	1,6	1,7	3,5	7,2	1,4	1,7	3,1	6,0	1,6	1,4	3,6	6,8	1,3	2,1
HUM <sup>g</sup>	88,8	94,3	81,4	4,5	91,0	95,0	84,2	3,2	85,6	93,5	74,5	6,1	87,8	95,0	81,2	4,4
Sp <sup>h</sup>	1,2	1,8	0,2	0,6	1,1	1,9	0,5	0,4	1,1	1,7	0,6	0,4	1,4	2,2	0,5	0,7
Ku <sup>i</sup>	0,4	0,8	0,0	0,3	0,3	1,0	0,0	0,3	0,3	1,0	0,0	0,3	0,3	0,4	0,0	0,1
R <sup>j</sup>	0,4	1,2	0,2	0,3	0,6	2,0	0,2	0,5	0,6	1,1	0,0	0,3	0,6	1,6	0,0	0,5
Su <sup>k</sup>	0,4	1,0	0,0	0,3	0,4	1,0	0,0	0,3	0,1	0,7	0,0	0,2	0,4	1,0	0,2	0,3
Al <sup>l</sup>	0,2	0,7	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,0	0,1	0,2	0,7	0,0	0,3
Ld <sup>m</sup>	1,8	3,2	0,4	0,9	1,4	2,2	0,3	0,6	1,7	2,9	0,6	0,7	2,6	3,9	1,6	1,0
LIP <sup>n</sup>	4,4	6,8	2,0	1,3	3,8	5,9	2,6	0,9	4,0	7,3	1,1	1,6	5,4	7,4	3,0	1,7
F <sup>o</sup>	1,5	2,7	0,2	0,9	1,4	4,2	0,2	1,4	2,3	9,4	0,2	2,6	1,2	2,8	0,2	1,1
Sf <sup>p</sup>	0,6	2,5	0,2	0,7	0,8	3,9	0,2	1,1	1,1	3,0	0,0	0,9	0,6	1,2	0,0	0,4
Ma <sup>q</sup>	0,4	1,2	0,0	0,4	0,2	0,5	0,0	0,2	0,4	1,2	0,0	0,3	0,5	1,6	0,0	0,5
Fg <sup>r</sup>	0,8	1,6	0,2	0,5	0,6	1,7	0,2	0,4	0,6	1,4	0,2	0,4	0,8	1,8	0,2	0,5
Id <sup>s</sup>	3,5	10,6	0,6	3,1	2,2	4,4	0,7	1,4	6,1	13,3	1,4	4,0	3,6	8,8	0,8	2,6
IN <sup>t</sup>	6,7	14,8	2,2	4,1	5,2	13,2	2,0	3,5	10,5	24,4	2,6	6,7	6,7	14,6	2,0	4,0
MM <sup>u</sup>	9,7	16,8	4,3	4,1	7,6	11,4	3,3	2,8	17,5	29,7	11,4	5,6	15,1	23,9	8,6	5,1

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

*Danica D. Mitrović*

Legenda: <sup>a</sup>T – Tekstinit; <sup>b</sup>U – Ulminit; <sup>c</sup>A – Atrinit; <sup>d</sup>D – Densinit; <sup>e</sup>G – Gelinit; <sup>f</sup>Kh – Korpohuminit; <sup>g</sup>HUM – Ukupni huminiti; <sup>h</sup>Sp – Sporinit; <sup>i</sup>Ku – Kutinit; <sup>j</sup>R – Rezinit; <sup>k</sup>Su – Suberinit; <sup>l</sup>Al – Alginit; <sup>m</sup>Ld – Liptodetrinit; <sup>n</sup>LIP – Ukupni liptiniti; <sup>o</sup>F – Fuzinite; <sup>p</sup>Sf – Semifuzinit; <sup>q</sup>Ma – Makrinit; <sup>r</sup>Fg – Funginit; <sup>s</sup>Id – Inertodertinit; <sup>t</sup>IN – Ukupni inertiniti; <sup>u</sup>MM – Ukupne mineralne materije;

Napomena: objašnjenje oznaka Sr. vrd., Max., Min. i St. dev. je dato u legendi tabele 8.

U preostala tri litotipa, densinit je najdominatniji maceral iz grupe huminita, dok je ulminit drugi po zastupljenosti. Zbog toga što ulminit, a pogotovo densinit imaju bolju meljivost u poređenju sa tekstinitom (Bielowicz, 2013; Životić et al., 2014), može se pretpostaviti da KL ima lošije karakteristike meljivosti. Gelinit i korpohuminit su prisutni u svim litotipovima u sličnim količinama (tabela 18). Zbog svoje podložnosti lomljenju (krhkost), gelificirani macerali predstavljaju nepoželjnu komponentu. Stoga je važan zaključak, kojim se izbegava neracionalna upotreba i posledično, cena takvog poduhvata, da su svi ispitivani litotipovi Kovina nepodesni za briketiranje uglja prema parametru gelifikacije,  $\Sigma G > 20$  zap.% (tabele 8, 9 i 19) (Bielowicz, 2013).

Sastav macerala liptinitske grupe je sličan u svim litotipovima, a karakteriše ga dominacija sporinita i liptodetrinita (tabele 8 i 18). Relativno nizak sadržaj liptinita u svim uzorcima je nepoželjan, s obzirom da je vrednost donje toplotne moći proporcionalna sadržaju upravo ove maceralne grupe (Bielowicz, 2013). Sa druge strane, relativno nizak sadržaj macerala inertinitske grupe u svim litotipovima lignita, sa izuzetkom MBZL, se smatra poželjnim jer inertiniti smanjuju meljivost, sposobnost za briketiranje i sušenje lignita (Bielowicz, 2012b, 2013). Inertodetrinit preovladava među maceralima inertinitske grupe u svim litotipovima. Međutim, povišen sadržaj fuzinita i semifuzinita je zapažen u slučaju MBZL (tabele 8 i 18).

Rezultati maceralne analize su upotrebljeni za procenu korisnosti u procesu gasifikacije u fluidizovanom sloju, prema tercijarnom dijagramu prikazanom na slici 81, predloženom od strane Bielowicz (2013). Ovaj dijagram pokazuje da je KL najpogodniji za proces gasifikacije, dok MBZL pokazuje najmanju primenljivost.

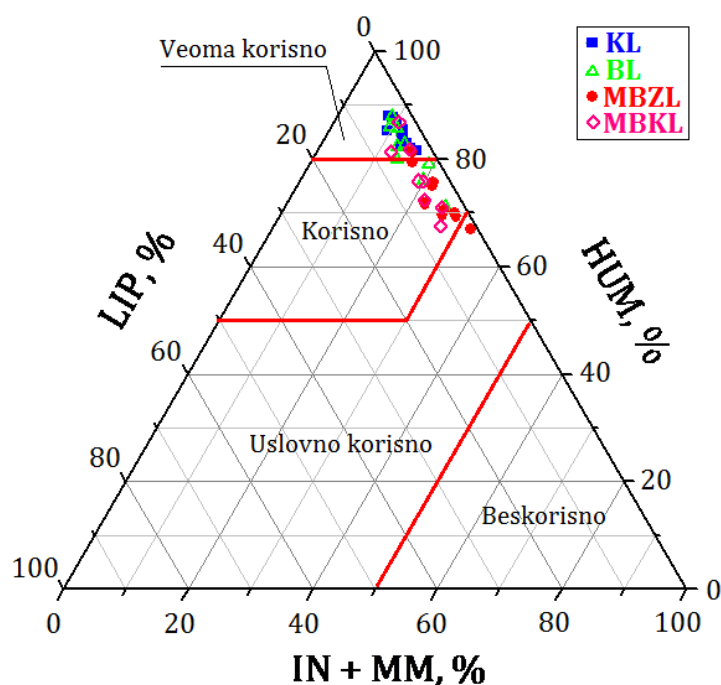
## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 19. Petrografski indeksi i grupni organsko-geohemijski parametri litotipova lignita

Litotip	Barski				Ksilitni				Mešavina barskog i zemljastog				Mešavina barskog i ksilitnog			
	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.
ΣG, zap. %	52,61	58,25	43,85	4,58	48,15	56,28	24,03	8,72	50,98	56,37	44,43	4,28	48,04	57,17	30,44	9,30
GI	4,22	6,60	1,86	1,74	2,80	4,76	0,48	1,15	3,41	5,72	1,77	1,29	3,56	6,45	0,84	2,14
TPI	1,20	3,90	0,67	1,02	3,24	5,15	2,17	0,98	0,76	1,21	0,34	0,30	1,01	1,26	0,73	0,23
VI	1,02	3,10	0,63	0,78	2,74	4,22	1,91	0,75	0,64	0,97	0,31	0,24	0,88	1,22	0,65	0,21
GWI	1,52	2,07	0,43	0,48	0,57	0,74	0,35	0,11	2,07	3,11	1,27	0,69	1,33	1,79	1,06	0,28
TOC <sup>db</sup> , %	40,77	57,97	29,58	10,21	51,66	57,01	40,44	4,67	25,54	48,90	8,04	12,37	35,41	45,79	17,14	10,96
S <sub>v</sub> <sup>db</sup> , %	1,78	3,33	0,82	0,86	1,72	2,87	0,80	0,53	1,53	4,40	0,21	1,33	1,66	3,34	0,78	0,76
Q <sub>g</sub> , MJ/kg	24,3	28,3	22,8	1,7	25,8	27,8	24,2	0,9	20,8	25,8	15,7	3,3	23,1	25,1	18,9	2,1
Q <sub>d</sub> , MJ/kg	23,3	27,2	21,7	1,7	24,8	26,7	23,2	0,9	19,8	24,8	14,3	3,3	22,1	23,9	17,8	2,1
Pepeo, %	33,45	50,85	16,86	11,36	17,68	31,36	8,66	6,07	55,42	78,20	25,51	14,98	40,06	59,84	25,70	13,75
Bitumen, mg/g TOC	59,99	105,33	36,89	21,13	49,27	64,38	22,65	12,72	64,65	131,69	34,78	32,04	61,18	87,97	36,78	17,17
ZU, %	2,54	8,58	0,65	2,54	2,31	10,57	0,97	2,78	1,91	5,24	0,60	1,31	2,01	3,21	1,25	0,73
AU, %	2,99	4,48	1,75	0,95	2,40	4,38	1,09	0,81	2,42	3,89	0,70	1,00	2,58	4,74	1,19	1,06
Asfalteni + NSO jedinjenja, %	94,47	97,07	86,94	3,18	95,30	97,83	85,05	3,49	95,67	97,62	91,96	1,85	95,42	97,32	94,01	1,29

Napomena: objašnjenja parametara iz tabele je dato u legendama tabela 8 i 9.



**Slika 81.** Triangularni dijagram za procenu primenljivosti lignita u procesu gasifikacije u zavisnosti od maceralnog sastava i sadržaja mineralnih materija.

(Napomena: za objašnjenje skraćenica pogledati legendu tabele 18)

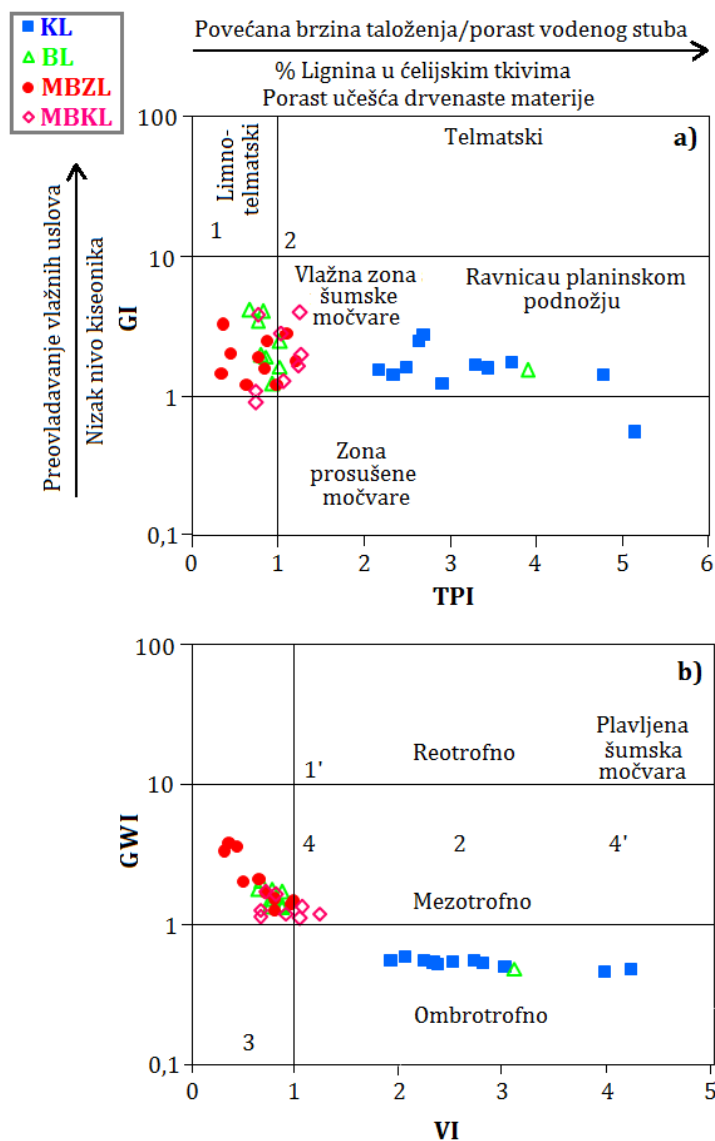
Dijagrami koji pokazuju zavisnost maceralnih indeksa (Diessel, 1986; Calder et al., 1991), GI (indeks gelifikacije) u korelaciji sa TPI (indeks očuvanosti biljne materije), i GWI (indeks uticaja nivoa podzemnih voda) u korelaciji sa VI (indeks vegetacije) (tabela 19) su prikazani na slici 82. KL je nastao u suvim do vlažnim uslovima šumske močvare (blago ombrotrofni do mezotrofni uslovi), dok su BL i MBZL nastali u topogenoj, slatkovodnoj tresetnoj močvari sa otvorenim vodenim površinama (limnički uslovi). MBKL se na dijagramu nalazi između BL i KL, ali bliže BL, što ukazuje na močvaru sa žbunastom vegetacijom.

Vrednosti indeksa VI pokazuju da se doprinos drvenaste vegetacije, u odnosu na učešće travnatih biljaka, smanjuje sledećim redosledom: KL>BL>MBKL>MBZL (tabele 8, 9 i 19). Saglasno tome, vrednosti indeksa TPI pokazuju isti trend koji ukazuje na očuvanje OS. Na osnovu indeksa, GI i GWI, fluktuacije u nivou vodenog stuba su bile najveće tokom tresetne faze formiranja MBZL i MBKL. Stoga je vrednost

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

TPI u proseku niža za ova dva litotipa uglja (tabela 19), što je u vezi sa promenljivom visinom vodenog stuba, zbog čega je došlo do povećane degradacije biljnog tkiva koje je na taj način bilo izloženo aeraciji i procesu oksidacije (Dehmer, 1995).



**Slika 82.** Korelacioni dijagrami: a) GI i TPI i b) GWI i VI po litotipovima.

Napomena: objašnjenje brojeva na slici dato je u legendi slike 68.

### 6.7. Grupni organsko-geohemijski parametri litotipova lignita ležišta „Kovin“

Vrednosti TOC su najviše u KL a najniže u MBZL (tabela 19). Gornja i donja toplotna moć (preračunate na suv uzorak) su u opsegu od 15,7 do 28,3 MJ/kg i od 14,3 do 27,2 MJ/kg (tabele 9 i 19) što je, po preporuci Američkog Saveta za Lignit (*eng.*, American Lignite Council; <http://energy.about.com/od/Coal/a/Lignite.htm>) u opsegu za racionalno korišćenje lignita u termoelektranama (TE). Štaviše, svi litotipovi imaju višu donju toplotnu moć od granične za upotrebu u TE, preporučene za prostore bivše Jugoslavije (8,89 MJ/kg) (Stefanović et al., 2012). Kao što je i očekivano, zapažena je značajna pozitivna korelacija između toplotne moći i TOC (tabela 9) (vrednost korelacionog koeficijenta  $r=0,94$ ), a prosečna toplotna moć litotipova lignita opada istim redosledom kao i prosečne vrednosti TOC (tabela 9). Dobro slaganje maceralnih indeksa sa vrednostima TOC i toplotne moći (tabele 8 i 9) ukazuje da je povećanje u sadržaju TOC i posledično, toplotne moći, rezultat povećanja drvenaste u odnosu na travnatu vegetaciju, kao i stabilnosti visine vodenog stuba. Kao što je i očekivano, sadržaj pepela i mineralnih materija pokazuju suprotan trend u poređenju sa TOC i toplotnom moći (tabele 8 i 9). Sadržaj sumpora pokazuje uniforman opseg vrednosti za sve litotipove. Generalno nizak do umeren sadržaj sumpora (0,21 – 4,40 %; tabele 9 i 19) ukazuje da je do depozicije OS došlo u slatkovodnim uslovima.

Sadržaj bitumena (ekstrahovana OS) je niži u KL nego u drugim litotipovima, verovatno zbog većeg doprinosa drvenaste vegetacije u POM. Sadržaj ukupnog bitumena je uniforman u svim litotipovima i karakteriše ga izuzetno visok sadržaj asfaltena + NSO-jedinjenja, kao što se i očekuje za nezrelu, suvozemnu OS (tabele 9 i 19).

### 6.8. Molekulski sastav OS litotipova lignita ležišta „Kovin“

Diterpenoidi su najzastupljeniji ugljovodonici u svim litotipovima. Za njima po obilnosti slede: *n*-alkani, hopanoidi, triterpenoidi sa nehopanoidnim skeletom i steroidi (slike 71 i 72; tabele 20 i 21). U KL je primećen najviši udeo diterpenoida (u

sumi svih kvantifikovanih jedinjenja). BL, MBZL i MBKL imaju povišen sadržaj *n*-alkana. KL se značajno razlikuje od ostalih litotipova po najvišem odnosu diterpenoidi/*n*-alkani (tabela 21), što ukazuje na doprinos četinarskih smola u poređenju sa epikutikularnim voskovima. Sadržaj ukupnih hopanoida je ujednačeniji u poređenju sa sadržajem *n*-alkana, i pokazuje blago povišene vrednosti u BL i MBKL, saglasno sa povišenim vrednostima indeksa GI (tabele 19 i 21). Nehopanoidni triterpenoidi su prisutni u malim količinama, a najmanje su zastupljeni u KL, što je u saglasnosti sa formiranjem ovog litotipa u šumskoj močvari (slika 82). Parametar koji predstavlja odnos diterpenoida i sume di- i triterpenoida,  $Di/(Di+Tri)$  ima visoke i ujednačene vrednosti za sve litotipove (tabele 19 i 21), ukazujući na dominaciju gimnospermi (pre svega, četinarara) nad angiospermama. Ova dominacija gimno- nad angiospermama u OS BL verovatno ukazuje na značajno učešće iglica četinarara (Fabińska, Kurkiewicz, 2013), saglasno sa visokim sadržajem *n*-alkana (tabela 21).



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 20.** Sadržaj biomarkera ( $\mu\text{g/g}$  TOC) i njihovi odnosi u uzorcima kovinskog lignita

Uzorak	Di <sup>a</sup>	Tri <sup>b</sup>	<i>n</i> -Alkani	Hopanoidi	Steroidi	Udeo Di	Diterpenoidi/ <i>n</i> -Alkani	Di/(Di+Tri)	Perilen
2/79	1139,31	84,63	590,43	259,21	25,84	0,54	1,93	0,931	7,36
3/79	1108,06	318,22	1483,32	322,86	13,82	0,34	0,75	0,777	23,16
4/79	1626,55	131,93	300,02	499,94	18,87	0,63	5,42	0,925	18,16
5/79	2934,05	203,75	275,28	228,14	20,05	0,80	10,66	0,935	21,42
6/79	613,16	130,70	373,30	176,00	33,36	0,46	1,64	0,824	14,50
8/79	390,34	155,99	598,21	312,20	35,09	0,26	0,65	0,714	3,60
11/79	741,27	118,40	578,86	128,63	17,27	0,47	1,28	0,862	9,44
14/79	981,63	55,91	111,70	243,18	54,84	0,68	8,79	0,946	7,03
16/79	321,58	49,55	178,48	111,41	10,54	0,48	1,80	0,866	1,94
17/79	235,91	40,32	195,62	53,71	3,45	0,45	1,21	0,854	3,65
18/79	667,59	30,43	296,06	162,14	20,43	0,57	2,25	0,956	7,40
19/79	1030,30	15,60	507,78	263,41	15,13	0,56	2,03	0,985	0,57
20/79	691,39	111,94	292,94	220,98	27,81	0,51	2,36	0,861	19,87
26/91	3463,61	84,66	567,22	417,51	45,51	0,76	6,11	0,976	2,36
27/91	1544,68	77,73	179,78	135,10	23,63	0,79	8,59	0,952	4,26
30/91	1152,86	206,61	149,17	213,27	25,20	0,66	7,73	0,848	15,68
36/91	1973,07	187,79	255,32	143,52	15,22	0,77	7,73	0,913	24,99
38/91	361,40	92,68	251,35	93,81	14,46	0,44	1,44	0,796	4,41
39/91	1228,42	277,47	493,94	355,86	28,80	0,52	2,49	0,816	20,92
40/91	439,23	196,65	529,10	152,65	27,95	0,33	0,83	0,691	16,64

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

*Danica D. Mitrović*

**Tabela 20, nastavak**

Uzorak	Di <sup>a</sup>	Tri <sup>b</sup>	<i>n</i> -Alkani	Hopanoidi	Steroidi	Udeo Di	Diterpenoidi/ <i>n</i> -Alkani	Di/(Di+Tri)	Perilen
45/601	1297,23	63,75	248,43	148,95	25,00	0,73	5,22	0,953	8,19
46/601	401,86	90,64	639,55	187,27	9,21	0,30	0,63	0,816	3,69
48/601	1154,87	133,22	104,93	59,10	17,27	0,79	11,01	0,897	N.O.
49/601	2603,85	59,40	708,22	239,95	22,39	0,72	3,68	0,978	8,49
51/603	343,12	64,56	239,35	139,64	10,04	0,43	1,43	0,842	5,26
52/603	286,72	65,96	263,16	156,83	33,57	0,36	1,09	0,813	2,06
53/603	1176,59	149,07	458,98	288,81	21,11	0,56	2,56	0,888	15,51
54/603	1986,93	52,67	62,40	93,62	12,36	0,90	31,84	0,974	7,12
55/603	1842,38	124,73	388,71	117,31	8,78	0,74	4,74	0,937	11,63
56/603	1278,70	130,57	1076,70	301,19	8,56	0,46	1,19	0,907	20,04

Legenda: <sup>a</sup>Di – diterpenoidi; <sup>b</sup>Tri – triterpenoidi;

Napomena: biomarkeri u uzorcima 28/91, 29/91, 33/91, 34/91, 42/601 i 50/603 nisu analizirani.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 21.** Sadržaj biomarkera ( $\mu\text{g/g}$  TOC) i njihovi odnosi u uzorcima lignita razvrstani po litotipovima

Litotip	Barski				Ksilitni				Mešavina barskog i zemljastog				Mešavina barskog i ksilitnog			
	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.
Di	1363,4	3463,6	343,1	1215,4	1015,6	1986,9	286,7	711,7	994,1	1973,1	235,9	499,6	1345,2	2934,1	390,3	839,6
Tri	112,5	206,6	59,4	62,0	75,2	131,9	49,6	29,3	127,3	277,5	15,6	76,3	149,4	318,2	30,4	94,5
<i>n</i> -Alkani	489,0	708,2	149,2	210,8	192,4	300,0	62,4	85,5	431,0	1076,7	104,9	288,0	535,6	1483,3	248,4	435,3
Hopanoidi	229,9	417,5	139,6	93,4	190,6	499,9	93,6	145,9	189,2	355,9	53,7	104,9	225,8	322,9	117,3	84,3
Steroidi	23,7	45,5	9,2	12,2	24,0	54,8	10,5	15,7	18,5	33,4	3,5	9,8	20,6	35,1	8,8	8,3
Udeo Di	0,5	0,8	0,3	0,2	0,6	0,9	0,4	0,2	0,6	0,8	0,5	0,1	0,6	0,8	0,3	0,2
Di/ <i>n</i> -Alkani	3,2	7,7	0,6	2,8	8,4	31,8	1,1	10,8	3,4	11,0	1,2	3,5	3,8	10,7	0,7	3,5
Di/(Di+Tri)	0,9	1,0	0,7	0,1	0,9	1,0	0,8	0,1	0,9	1,0	0,8	0,1	0,9	1,0	0,7	0,1
Aromatični Di	162,7	383,9	56,5	116,9	185,9	481,6	35,7	176,7	204,2	384,7	98,0	111,5	192,1	408,9	135,8	97,1
Perilen	8,5	16,6	2,4	5,6	6,4	18,2	1,9	5,6	14,3	25,0	0,6	8,9	13,0	23,2	3,6	7,4

Napomena: za skraćenice, videti legendu tabele 20.

### 6.8.1. *n*-Alkani u litotipovima lignita ležišta „Kovin“

U raspodeli *n*-alkana svih litotipova dominiraju dugolančani neparni homolozi ( $C_{27} - C_{31}$ ) sa maksimumima na *n*- $C_{27}$  ili *n*- $C_{29}$  (slika 73). Karakteriše se izrazitom dominacijom neparnih u odnosu na parne homologe (CPI; tabele 10, 23 i 24), što je u saglasnosti sa nastankom treseta od suvozemnih biljaka. U svim litotipovima preovladavaju dugolančani ( $C_{26} - C_{35}$ ) *n*-alkani. Međutim, sadržaj kratko- ( $C_{15} - C_{20}$ ) i srednjelančanih ( $C_{21} - C_{25}$ ) *n*-alkana je nešto viši u MBZL što ukazuje na veći doprinos *n*-alkana iz bakterija i algi (tabela 24).

$\delta^{13}C$  vrednosti  $C_{25} - C_{33}$  neparnih *n*-alkana su u opsegu od -27,2 do -32,0 ‰ (slika 83c; tabele 11 i 26) i ukazuju na poreklo ugljenika iz lipidnih molekula  $C_3$  viših biljaka (O'Leary, 1981). Znatne razlike između  $\delta^{13}C$   $C_{27} - C_{33}$  *n*-alkana i *n*- $C_{25}$  nisu zapažene (slika 83c; tabela 11), što ukazuje da *n*- $C_{25}$  uglavnom potiče od viših biljaka. Međutim, u svim litotipovima je *n*- $C_{25}$  blago obogaćen težim C izotopom u odnosu na neparne homologe  $C_{27} - C_{33}$ . Ovakav rezultat pokazuje uticaj emergentnih vodenih makrofita koje proizvode srednjelančane *n*-alkane. Za sve homologe, sa izuzetkom *n*- $C_{31}$ , KL pokazuje najpozitivnije  $\delta^{13}C$  (slika 83c; tabela 26). Ovaj rezultat je u saglasnosti sa najvišim relativnim sadržajem drvenaste vegetacije tumačenim iz obilnosti diterpenoida. Osiromašenje u  $^{13}C$  kod *n*- $C_{29}$  i *n*- $C_{33}$  alkana u drugim litotipovima u poređenju sa KL ukazuje na veći udeo travnate vegetacije u POM (Nott et al., 2000), što je u saglasnosti sa nižim TPI i VI (tabela 19). Povišene srednje vrednosti  $\delta^{13}C$  *n*- $C_{29}$  i *n*- $C_{31}$  alkana u MBZL (slika 83c; tabela 26), praćene najnižim vrednostima indeksa TPI i VI (tabela 19) mogu se pripisati većem uticaju gljiva, pošto je dokazano da gljive imaju niži sadržaj  $^{13}C$  izotopa i da fungalne spore uglavnom sadrže  $C_{14} - C_{37}$  *n*-alkane sa čestim maksimumima na *n*- $C_{27}$ , *n*- $C_{29}$  i *n*- $C_{31}$  (Weete, 1976; Huang et al., 1996a). Ova pretpostavka se može potvrditi najvišim sadržajem perilena upravo u MBZL (tabela 21).

### 6.8.2. Diterpenoidi u litotipovima lignita ležišta „Kovin“

Među pojedinačnim diterpenoidima nisu uočene posebne razlike, tj. pimarane, a posebno  $16\alpha(\text{H})$ -filokladane, su najdominantnija jedinjenja u zasićenoj frakciji, dok su u aromatičnoj frakciji svih litotipova to simonelit i dehidroabijetan (slike 71 i 72). Visok sadržaj  $16\alpha(\text{H})$ -filokladana ukazuje da je prekursorska vegetacija lignita pripadala familijama *Taxodiaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae*, *Araucariaceae* i *Phyllocladaceae*. Obilan pimarane ukazuje na *Pinaceae*, *Taxodiaceae* i *Cupressaceae* (Otto et al., 1997; Otto, Wilde, 2001; Stefanova et al., 2005). Prosečne vrednosti izotopa ugljenika za bejeran, pimarane i  $16\alpha(\text{H})$ -filokladane se među litotipovima lignita razlikuju za  $\leq 1$  ‰ (tabele 13 i 22) na osnovu čega se može pretpostaviti zajedničko četinarsko poreklo. U svim litotipovima, prosečne vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  opadaju u sledećem nizu: bejeran > pimarane >  $16\alpha(\text{H})$ -filokladane (slika 83a). S obzirom da se izotopske razlike uočljive na nivou TOC protežu na pojedinačne ugljovodonike nastale iz smola (Murray et al., 1998), nešto niže srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  bejerana u KL i MBZL mogu se pripisati većem uticaju *Cupressaceae*. Blago snižene srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  pimarane u KL i MBZL mogu se objasniti većim uticajem četinarskih familija *Cupressaceae* i *Pinaceae* (slika 83a; tabela 22), jer je dokazano da ove dve familije imaju negativnije  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti nego *Araucariaceae* i *Taxodiaceae* (Smith, Epstein, 1971).

Dehidroabijetan, simonelit i reten su aromatični diterpenoidi sa abijetanskim skeletom koji se razlikuje od pimaranskog skeleta, a posebno od skeleta tetracikličnih diterpenoida, poput bejerana i  $16\alpha(\text{H})$ -filokladana. Abijetani su najzastupljenija klasa diterpenoida, identifikovana u svim četinarskim familijama, sa izuzetkom *Phyllocladaceae* (Otto, Wilde, 2001). Prosečne  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti dehidroabijetana, simonelita i retena su slične prosečnim  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima zasićenih diterpenoida, što upućuje na zajedničko poreklo iz četinarara. Prosečne  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pokazuju opadajući trend sa povećanjem aromatizacije (slika 83a; tabele 14 i 22). Ovaj rezultat se dobro slaže sa prethodnim istraživanjima lignita koja su pokazala da su aromatični molekuli generalno osiromašeni težim ugljenikovim izotopom ( $^{13}\text{C}$ ), za oko 1-2 ‰ u poređenju sa njihovim pretpostavljenim prekursorima (Freeman et al., 1990; Schoell

et al., 1994). Veoma bliske vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  dehidroabijetana i simonelita ukazuju na direktnu vezu prekursor-proizvod (slika 83a; tabela 22).

Srednje  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti retena se značajnije razlikuju (slika 83b; tabela 22), što je verovatno rezultat različitih puteva formiranja retena iz dehidroabijetana (Otto, Simoneit, 2001; Otto, Simoneit, 2002; Stefanova et al., 2005; Haberer et al., 2006), što potvrđuje da proces aromatizacije u fazi dijageneze utiče na izotopski otisak molekula. Srednje  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti dehidroabijetana u BL, KL i MBKL su siromašnije težim ( $^{13}\text{C}$ ) izotopom u poređenju sa izotopskim sastavom diterpenoida u zasićenoj frakciji, dok MBZL pokazuje suprotan trend (slika 83a; tabela 22). Sa jedne strane, ovaj rezultat se može pripisati širem opsegu prekursorskih četinara koji produkuju abijetan (Otto, Wilde, 2001), a sa druge, uzimajući u obzir da je kod nezrele OS proces aromatizacije potpomognut mikroorganizmima i katalitičkim uticajem minerala tipa glina, povišene vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  dehidroabijetana u MBZL mogu poticati od različitih tipova bakterijskih zajednica i/ili procesa katalizovanih glinama. Ova poslednja pretpostavka je u saglasnosti sa najvišim sadržajem aromatičnih diterpenoida upravo u MBZL (tabele 20 i 21).

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 22.**  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pojedinačnih di- i triterpenoida u uzorcima lignita razvrstanim po litotipovima

Litotip	Barski				Ksilitni				Mešavina barskog i zemljastog				Mešavina barskog i ksilitnog			
	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.
Bejeran	-25,78	-25,07	-27,04	0,71	-26,22	-25,32	-27,27	0,68	-26,10	-25,64	-26,91	0,70	-25,91	-25,74	-25,99	0,14
Pimaran	-26,10	-25,71	-27,03	0,48	-26,68	-25,86	-27,54	0,6	-26,56	-25,6	-27,43	0,92	-25,99	-25,42	-26,5	0,54
16 $\alpha$ (H)- Filokladan	-26,76	-25,95	-27,44	0,52	-26,77	-26,25	-27,75	0,56	-27,07	-26,73	-27,35	0,32	-26,63	-26,19	-26,95	0,39
Dehidroabijetan	-26,72	-25,53	-27,2	0,63	-26,83	-26,35	-27,54	0,44	-26,18	-25,16	-27,21	0,86	-26,58	-25,81	-27,05	0,51
Simonelit	-27,14	-25,89	-28,13	0,77	-27,30	-26,58	-28,24	0,66	-26,61	-25,17	-28,39	1,24	-26,96	-26,2	-27,48	0,57
Reten	-28,22	-27,62	-29,33	0,76	-28,81	-27,45	-30,75	1,35	-28,38	-28,25	-28,51	0,19	-28,61	-28,27	-28,94	0,47
Jed. A <sup>a</sup>	-28,37	-27,6	-29,18	0,68	-28,91	-28,05	-30,33	0,71	-28,67	-27,91	-29,31	0,71	-28,91	-27,4	-29,74	0,92
Jed. B <sup>b</sup>	-29,24	-28,47	-30,33	0,81	-29,64	-28,65	-30,00	0,58	-29,15	-27,94	-30,48	1,28	-29,45	-27,81	-30,72	1,49

**Legenda:** <sup>a</sup> Jed. A – 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-trien; <sup>b</sup> Jed. B – 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen;

Napomena: za vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  di- i triterpenoida u pojedinačnim uzorcima, pogledati tabele 13 - 15.

### 6.8.3. Nehopanoidni triterpenoidi u litotipovima lignita ležišta „Kovin“

Nehopanoidni triterpenoidi su prisutni u malim količinama u svim litotipovima (tabele 20 i 21). U zasićenoj frakciji identifikovani su isključivo u obliku de-A degradovanih jedinjenja (slika 71). U aromatičnoj frakciji su detektovana pentaciklična, tj. nedegradovana i de-A degradovana jedinjenja (slika 72). Među nehopanoidnim triterpenoidima, de-A-lupan je najobilnije jedinjenje u zasićenoj, a 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-trien u aromatičnoj frakciji svih uzoraka (slike 71 i 72). Dominacija derivata lupana ukazuje da je familija *Betulaceae* bila jedan od glavnih izvora angiospermi u POM (Hayek et al., 1989; Regnery et al., 2013). Zbog male obilnosti aromatičnih nehopanoidnih triterpenoida,  $\delta^{13}\text{C}$  je izmereno na ograničenom broju uzoraka. Srednje  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti aromatičnih nehopanoidnih triterpenoida poreklom iz angiospermi su 2 – 3 ‰ siromašnije u  $^{13}\text{C}$  u poređenju sa aromatičnim diterpenoidima (poreklo iz gimnospermi) (slika 83a i b; tabela 22), kao što je nađeno u studijama sledećih autora, Schoell et al. (1994), Tuo et al. (2003) i Bechtel et al. (2008). Poređenjem  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti 24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-triena i njegovog aromatizovanog srodnika, 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicena, uočava se da je došlo do blagog osiromašenja u  $^{13}\text{C}$  tokom aromatizacije. Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa trendom  $\delta^{13}\text{C}$  pri aromatizaciji diterpenoida (slika 83a i b; tabela 22). Gimnosperme su otpornije na razgradnju od angiospermi. Međutim, pozitivna korelacija između TPI (tabela 8) i sadržaja diterpenoida (tabela 20) postoji samo u slučaju MBZL ( $r=0,67$ ), što ukazuje da je u uslovima topogene, slatkovodne močvare sa otvorenom vodenom površinom, doprinos gimnospermi (najverovatnije iz priobalja) dominantan faktor koji kontroliše očuvanje OS. Za sve druge litotipove, odsustvo korelacije između TPI i sadržaja diterpenoida ukazuje da je TPI dominantno bio pod kontrolom visine vodenog stuba (vlažnost), a ne doprinosa četinara, otpornih na razgradnju, u POM. Iako je negativna korelacija između TPI i sadržaja nehopanoidnih triterpenoida očekivana, ovakav trend nije zapažen ni kod jednog litotipa kovinskog lignita (tabele 8 i 20). Ovaj rezultat se može pripisati niskoj koncentraciji ove klase biomarkera (tabele 20 i 21) i već pomenutom doprinosu



familije *Betulaceae*, koju karakteriše relativno visoka gustina drvenaste materije, što je čini otpornom na razgradnju.

#### 6.8.4. Steroidi u litotipovima lignita ležišta „Kovin“

Sadržaj ukupnih steroida je nizak i relativno uniforman (tabele 20 i 21; slika 75) što se može objasniti činjenicom da steroidi u svim ispitivanim uzorcima potiču uglavnom iz viših biljaka, koje inače sadrže veoma nisku koncentraciju ovih jedinjenja. Iz tog razloga je određivanje izotopskog sastava steroida bilo nemoguće. Steroidne biomarkere u svim litotipovima predstavljaju  $C_{27}$  -  $C_{29}$  ( $\Delta^4$ -,  $\Delta^2$ - i  $\Delta^5$ -) stereni i A-monoaromatični steran. Raspodela sterena u svim litotipovima pokazuje primetnu dominaciju  $C_{29}$  homologa (tabele 16 i 24), što je u saglasnosti sa formiranjem treseta od suvozemnih biljaka. Međutim, prosečni udeo  $C_{27}$  sterena je najviši u MBZL (tabela 24) što upućuje na alge. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa višim sadržajem kratkolančanih *n*-alkana u MBZL (tabela 24). Takođe, ovaj litotip se karakteriše i nešto višom srednjom vrednošću sadržaja  $C_{28}$  sterena (tabela 24), što upućuje na poreklo iz gljiva, čije je prisustvo u POM već potvrđeno na osnovu srednjih  $\delta^{13}C$  vrednosti *n*- $C_{29}$  i *n*- $C_{31}$  alkana (slika 83c; tabela 11), kao i najvišim sadržajem perilena u ovom litotipu (tabela 21).

#### 6.8.5. Hopanoidi u litotipovima lignita ležišta „Kovin“

Sastav hopanoida u zasićenoj frakciji karakteriše se prisustvom  $17\alpha(H)21\beta(H)$ ,  $17\beta(H)21\alpha(H)$  i  $17\beta(H)21\beta(H)$  jedinjenja sa 27 i 29-32 C-atoma. Ostale komponente hopanoidne frakcije su nezasićeni hopeni:  $C_{27}$  neohop-13(18)-en,  $C_{27}$  hop-17(21)-en,  $C_{28}$  neohop-13(18)-en,  $C_{30}$  hop-17(21)-en i  $C_{30}$  neohop-13(18)-en.

Aromatične hopanoide sa 1 do 4 aromatična prstena čini serija aromatičnih hopana sa etil-grupom na C-21 (slike 72 i 77). Među aromatičnim hopanima, D-monoaromatični hopan je čak najobilnije jedinjenje u nekoliko uzoraka, a javlja se u svim uzorcima (slika 72).

$\delta^{13}\text{C}$  pojedinačnih hopanoida:  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-en,  $\text{C}_{27}$   $17\beta(\text{H})$ -hopan i  $\text{C}_{29}$   $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -hopan su u opsegu od -36,8 do -51,4 ‰ (slika 83d; tabele 25 i 26), što ukazuje na doprinos hemoautotrofnih i metanotrofnih bakterija (Freeman et al., 1990; Collister et al., 1992; Duan et al., 2004). Za gore navedene hopanoide, srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  opadaju u nizu: KL>MBKL>BL>MBZL (slika 83d; tabela 26) na osnovu čega se može pretpostaviti da je došlo do opadanja metanotrofne aktivnosti (aktivan metanski ciklus u vreme depozicije OS) od šumske močvare do topogene, slatkovodne tresetne močvare. Iako je zbog niske koncentracije,  $\delta^{13}\text{C}$  izmereno na ograničenom broju uzoraka, vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{31}$   $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{R})$ -hopana su relativno uniformne i primetno različite od vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  drugih hopanoida (opseg je od -24,2 do -27,5 ‰; tabele 25 i 26). Ovaj opseg ukazuje na heterotrofne bakterije koje su kao izvor hrane koristile OS viših biljaka (Murray et al., 1998; Pancost et al., 2007). Prosečne koncentracije pojedinačnih hopanoida (tabela 24) ukazuju na dominaciju  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-ena u svim litotipovima. Međutim, u BL, MBZL i MBKL, drugi najobilniji hopan je  $\text{C}_{27}$   $17\beta(\text{H})$ -hopan, dok je u KL primetan povišen sadržaj  $\text{C}_{31}$   $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{R})$ -hopana.

Sudeći po izotopskom sastavu (tabela 26),  $\text{C}_{31}$   $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{R})$ -hopan najverovatnije potiče iz heterotrofnih bakterija, te se može pretpostaviti da je upravo ovaj tip bakterija imao veliki udeo u tresetnoj fazi KL.

Tipična odlika svih litotipova Kovina je izražen  $\text{C}_{28}$  28,30-bisnorneohop-13(18)-en ( $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en; tabela 24). Proučavajući lignite po pitanju  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena, do sada je ovo jedinjenje jedino detektovano u sedimentima i ekstraktima fosilnih četinara iz Zeitz formacije iz perioda gornjeg eocena u blizini Borne (oblast Saksonija, Nemačka) (Otto, Simoneit, 2001) i u uzorcima miocenske starosti iz Tokiguchi formacije (porcelanska glina) u Onada rudniku (centralni Japan), iako u slučaju poslednje studije, bez tačno definisanog položaja dvostruke veze (Sawada et al., 2013). Na osnovu istraživanja autora, što se lignita tiče, ovo je za sada jedinstvena studija tog tipa.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 23.** Parametri izračunati iz raspodela i obilnosti *n*-alkana i sadržaj najobilnijih hopanoida ( $\mu\text{g/g}$  TOC) u pojedinačnim uzorcima

Uzorak	Udeo <i>n</i> - C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub>	Udeo <i>n</i> - C <sub>21</sub> -C <sub>25</sub>	Udeo <i>n</i> - C <sub>26</sub> -C <sub>35</sub>	C <sub>30</sub> Hop- 17(21)-en	C <sub>27</sub> $\beta$ Hopan	C <sub>29</sub> $\beta\beta$ Hopan	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R) Hopan	C <sub>28</sub> 28,30- Bisnorneohop- 13(18)-en
2/79	0,08	0,16	0,76	87,09	9,95	8,87	0,00	14,60
3/79	0,04	0,35	0,62	102,17	27,56	15,47	8,73	12,04
4/79	0,03	0,23	0,73	72,31	13,73	8,25	172,00	6,15
5/79	0,04	0,16	0,80	57,75	6,36	4,52	10,40	2,84
6/79	0,10	0,20	0,70	68,37	9,81	5,32	21,21	3,90
8/79	0,07	0,24	0,69	112,92	21,39	9,41	41,01	19,40
11/79	0,13	0,33	0,54	35,55	10,63	8,18	7,33	11,45
14/79	0,12	0,23	0,65	66,89	8,43	4,02	41,11	16,67
16/79	0,06	0,28	0,66	40,77	7,38	3,02	2,85	23,08
17/79	0,20	0,32	0,47	9,01	6,39	0,00	10,22	0,00
18/79	0,11	0,25	0,64	48,38	11,50	8,25	4,53	10,45
19/79	0,07	0,35	0,58	81,34	19,30	10,24	22,54	15,31
20/79	0,09	0,32	0,59	22,68	7,06	4,84	6,87	6,78
26/91	0,09	0,25	0,66	129,77	45,38	27,89	43,79	30,55
27/91	0,12	0,18	0,70	21,81	5,00	3,47	5,31	7,93
30/91	0,14	0,23	0,62	17,20	7,98	4,83	4,26	3,48
36/91	0,13	0,51	0,36	29,33	2,36	6,02	3,88	12,94
38/91	0,07	0,27	0,66	24,16	4,76	4,31	5,41	7,34
39/91	0,19	0,20	0,61	78,48	107,53	16,22	18,66	16,31
40/91	0,08	0,18	0,73	70,82	10,01	6,57	7,52	24,58

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

Tabela 23, nastavak

Uzorak	Udeo $n$ - C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub>	Udeo $n$ - C <sub>21</sub> -C <sub>25</sub>	Udeo $n$ - C <sub>26</sub> -C <sub>35</sub>	C <sub>30</sub> Hop- 17(21)-en	C <sub>27</sub> $\beta$ Hopan	C <sub>29</sub> $\beta\beta$ Hopan	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R) Hopan	C <sub>28</sub> 28,30- Bisnorneohop- 13(18)-en
45/601	0,14	0,19	0,66	46,45	10,83	6,40	1,47	6,38
46/601	0,08	0,26	0,66	66,28	25,61	15,85	2,94	9,69
48/601	0,18	0,28	0,53	16,72	5,49	1,96	0,79	0,81
49/601	0,20	0,22	0,57	129,99	19,34	10,32	5,48	11,28
51/603	0,11	0,24	0,65	31,22	9,13	4,83	31,38	4,55
52/603	0,07	0,35	0,58	33,40	11,80	7,05	2,46	27,33
53/603	0,11	0,23	0,66	82,76	18,60	11,08	8,88	13,87
54/603	0,18	0,26	0,56	15,71	3,96	1,97	11,65	1,24
55/603	0,31	0,23	0,46	21,10	9,51	5,94	4,49	5,19
56/603	0,20	0,25	0,54	0,00	43,84	24,49	47,94	38,34

Legenda:  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  i  $\beta\beta$  označavaju konfiguracije vodonikovih atoma na C-17 i C-21 u molekulu hopana; R i S označavaju apsolutnu konfiguraciju na C-22 u molekulu hopana.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 24.** Parametri izračunati iz raspodela i obilnosti *n*-alkana, sadržaj najobilnijih hopanoida i sterena ( $\mu\text{g/g}$  TOC) u uzorcima lignita razvrstanim po litotipovima

Litotip	Barski				Ksilitni				Mešavina barskog i zemljastog				Mešavina barskog i ksilitnog			
	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.
CPI <sup>a</sup>	3,82	6,95	1,23	2,26	3,24	5,72	1,24	1,53	3,33	6,89	2,39	1,39	3,66	4,88	2,59	0,81
Udeo <i>n</i> -C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub>	0,11	0,20	0,08	0,04	0,09	0,18	0,03	0,05	0,14	0,2	0,07	0,05	0,12	0,31	0,04	0,09
Udeo <i>n</i> -C <sub>21</sub> -C <sub>25</sub>	0,22	0,26	0,16	0,04	0,26	0,35	0,18	0,05	0,31	0,51	0,2	0,09	0,24	0,35	0,16	0,06
Udeo <i>n</i> -C <sub>26</sub> -C <sub>35</sub>	0,67	0,76	0,57	0,06	0,65	0,73	0,56	0,06	0,55	0,70	0,36	0,09	0,65	0,8	0,46	0,1
C <sub>30</sub> Hop-17(21)-en	76,05	129,99	17,2	43,8	39,29	72,31	15,71	22,28	37,94	81,34	0,00	30,6	67,36	112,92	21,1	33,05
C <sub>27</sub> $\beta$ Hopan	18,2	45,38	7,98	13,64	7,87	13,73	3,96	3,73	23,60	107,53	2,36	33,88	15,11	27,56	6,36	7,59
C <sub>29</sub> $\beta\beta$ Hopan	11,31	27,89	4,83	8,26	4,58	8,25	1,97	2,25	8,59	24,49	0,00	7,61	8,72	15,47	4,52	3,71
C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R) Hopan	13,63	43,79	0,00	16,91	34,4	172	2,46	62,18	15,49	47,94	0,79	14,43	11,36	41,01	1,47	13,45
C <sub>28</sub> 28,30-Bisnorhop-13(18)-en	14,10	30,55	3,48	10,1	12,82	27,33	1,24	9,69	11,76	38,34	0,00	11,65	10,02	19,40	2,84	5,71
$\Delta$ C <sub>27</sub> <sup>a</sup> , %	1,61	3,35	0,85	0,84	1,75	5,67	0,59	1,43	3,09	8,58	0,58	2,94	2,14	2,99	0,69	0,82
$\Delta$ C <sub>28</sub> <sup>b</sup> , %	6,89	10,05	4,03	1,89	7,24	11,2	2,08	3,04	7,66	11,04	4,01	2,14	7,09	12,5	2,76	3,09
$\Delta$ C <sub>29</sub> <sup>c</sup> , %	91,5	94,54	86,6	2,6	91,01	97,33	83,13	3,99	89,25	95,41	80,73	4,54	90,77	94,6	84,74	3,18

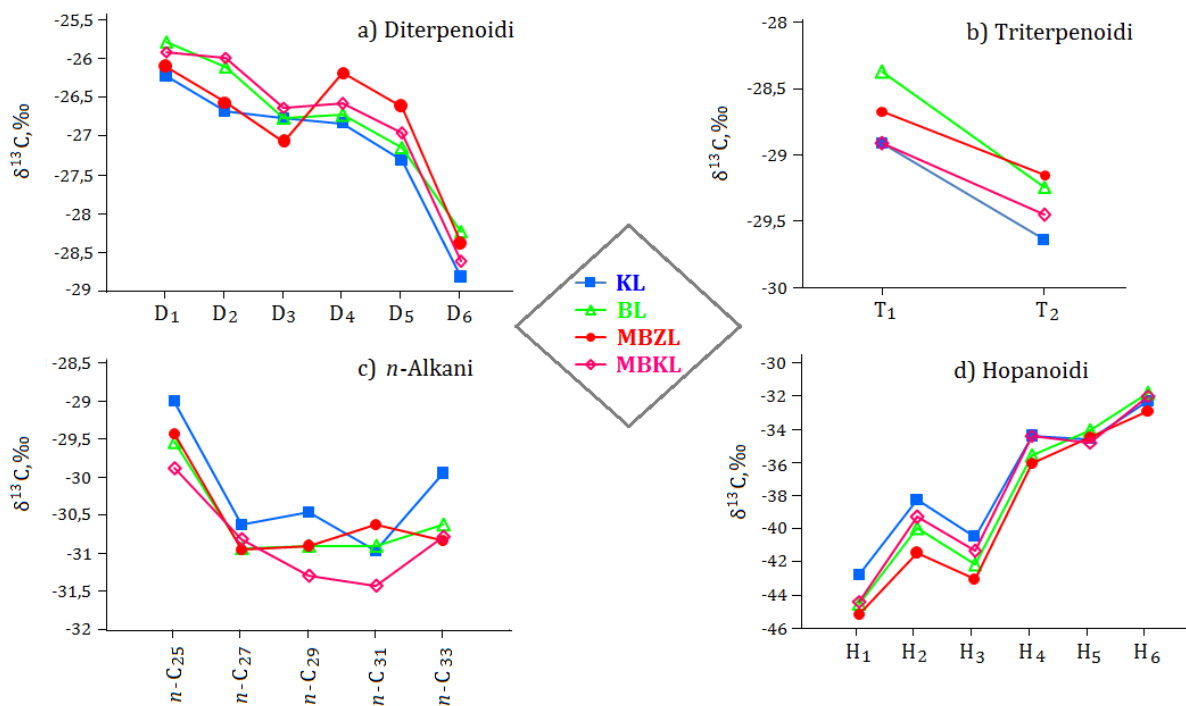
Napomena: za oznake <sup>a</sup>, <sup>b</sup> i <sup>c</sup> videti legendu tabele 16.

Vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena su u opsegu od -33,6 do -36,6 ‰ i razlikuju se od vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  drugih hopanoida (slika 83d; tabele 25 i 26). Dobijene vrednosti mogu ukazivati na prekursorsko poreklo  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena iz određenog tipa hemoautotrofnih bakterija (Freeman et al., 1990; Collister et al., 1992; Duan et al., 2004). Aktivnost hemoautotrofnih bakterija tokom dijageneze je već potvrđena na osnovu  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti  $\text{C}_{27}$  17 $\beta$ (H)- i  $\text{C}_{29}$  17 $\beta$ (H)21 $\beta$ (H)-hopana.  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en pokazuje isti trend  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti u ispitivanim litotipovima lignita Kovin, kao što je primećeno i za druge hopane, sa jedinom razlikom u tome što su srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  KL i MBKL gotovo iste (slika 83d; tabela 26).

U nekim pređašnjim studijama (Sinninghe Damsté et al., 2014; Mitrović et al., 2016) je pretpostavljeno da je  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en logičan direktni prekursor serije aromatičnih hopanoida (sa etil-grupom na C-21), koja postaje progresivnom aromatizacijom iz ovog prekursora (slika 77). U cilju ispitivanja ove pretpostavke, izmerene su  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena i aromatičnih hopanoida (D-monoaromatični hopan i ABCD-tetraaromatični hopan; slika 77), po prvi put u istoj seriji uzoraka. D-monoaromatični hopan ima slične prosečne vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  kao i  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en, pogotovo u KL i MBKL (slika 83d; tabela 26), što je potvrda da  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en može biti važan prekursor ovih aromatičnih hopanoida. Nešto širi opseg  $\delta^{13}\text{C}$  D-monoaromatičnog hopana nego  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena (slika 83d; tabele 25 i 26) je u saglasnosti sa dobro poznatom činjenicom da degradacija bočnog niza i aromatizacija drugih hopanoida može dovesti do formiranja aromatičnih hopana. Interesantno je zapaziti da ABCD-tetraaromatični hopan ima višu srednju vrednost  $\delta^{13}\text{C}$  u poređenju sa D-monoaromatičnim hopanom u svim litotipovima (slika 83d; tabela 26) što je u saglasnosti sa zapažanjem da neke aromatične vrste mogu biti obogaćene u  $^{13}\text{C}$  izotopu u odnosu na njihove prekursore (Schoell et al., 1994). Nedavno je Liao et al. (2015) takođe ustanovio da je aromatizacija hopanoida praćena obogaćenjem u  $^{13}\text{C}$  izotopu.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović



**Slika 83.** Srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  pojedinačnih biomarkera ispitivanih litotipova:

a) diterpenoidi; b) triterpenoidi; c) *n*-alkani i d) hopanoidi.

**Legenda:** D<sub>1</sub> – Bejeran; D<sub>2</sub> – Pimaran; D<sub>3</sub> – 16 $\alpha$ (H)-Filokladan; D<sub>4</sub> – Dehidroabijetan; D<sub>5</sub> – Simonelit; D<sub>6</sub> –

Reten; T<sub>1</sub> – 24,25-Dinorlupa-1,3,5(10)-trien; T<sub>2</sub> – 2,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen;

*n*-C<sub>25</sub> – *n*-C<sub>33</sub> – neparni *n*-alkani; H<sub>1</sub> – C<sub>30</sub> Hop-17(21)-en; H<sub>2</sub> – C<sub>27</sub> 17 $\beta$ (H)-Hopan; H<sub>3</sub> – C<sub>29</sub> 17 $\beta$ (H)21

$\beta$ (H)-Hopan; H<sub>4</sub> – C<sub>28</sub> 28,30-Bisnorneohop-13(18)-en; H<sub>5</sub> – D-Monoaromatični hopan;

H<sub>6</sub> – ABCD-Tetraaromatični hopan.

## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 25.**  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti hopanoida u zasićenoj i aromatičnoj frakciji pojedinačnih uzoraka

Uzorak	C <sub>30</sub> Hop-17(21)-en	C <sub>27</sub> $\beta$ Hopan	C <sub>29</sub> $\beta\beta$ Hopan	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ (R) Hopan	C <sub>28</sub> 28,30-Bisnorneohop-13(18)-en	D-Monoaromatični hopan	ABCD-Tetraaromatični hopan
2/79	-44,86	-41,32	-44,29	N.O. <sup>a</sup>	-34,96	N.O.	-34,13
3/79	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	-34,41	N.O.
4/79	-39,00	-36,79	-38,02	-25,94	-33,59	-32,35	N.O.
5/79	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	-37,46	N.O.
6/79	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	-32,49	N.O.
8/79	-41,65	-36,97	-38,32	-27,54	-33,97	N.O.	N.O.
11/79	-45,83	-43,89	-44,04	N.O.	-36,07	N.O.	-31,26
16/79	-39,92	-38,37	-39,05	N.O.	-34,32	-35,98	-33,27
18/79	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	-34,94	-33,33
27/91	-39,13	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	-33,28	-31,34
30/91	-41,59	-38,74	-40,69	-25,65	-36,33	-33,22	N.O.
33/91	-46,05	-41,98	-45,20	N.O.	-35,33	-33,38	N.O.
34/91	-47,43	-38,41	-45,08	N.O.	-34,12	-35,03	-31,07
38/91	-40,26	-38,19	-39,79	-26,05	-34,08	-33,14	-30,07
39/91	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
40/91	-46,46	-41,35	-46,00	N.O.	-36,48	N.O.	-32,03
45/601	-45,48	-38,96	-40,46	N.O.	-33,82	-32,69	-30,29
46/601	-45,51	-37,74	-38,44	N.O.	-33,58	-32,90	-30,88
48/601	-44,50	-42,01	-43,75	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
49/601	-44,75	-41,69	-42,62	N.O.	-36,60	-33,74	-30,97
50/603	-42,36	-39,57	-40,43	-25,15	-35,79	-32,82	N.O.
51/603	-43,96	-38,90	-40,84	-27,28	N.O.	-36,47	-31,31
52/603	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	-38,04	-32,66
53/603	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	-35,81	-32,29
54/603	-51,35	N.O.	N.O.	-24,15	N.O.	-35,94	-34,36
56/603	N.O.	-38,42	-41,42	-26,09	N.O.	N.O.	-34,51

Napomena: za skraćenice videti legendu tabele 23.



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

Danica D. Mitrović

**Tabela 26.**  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti pojedinačnih *n*-alkana i hopanoida u uzorcima lignita razvrstanim po litotipovima

Litotip	Barski				Ksilitni				Mešavina barskog i zemljastog				Mešavina barskog i ksilitnog			
	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.	Sr. vrd.	Max.	Min.	St. dev.
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	-29,54	-28,20	-30,19	0,74	-29,01	-27,24	-30,22	1,02	-29,44	-28,86	-29,79	0,50	-29,88	-28,94	-30,48	0,82
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	-30,93	-29,38	-31,59	0,84	-30,62	-29,08	-31,95	0,94	-30,95	-30,62	-31,45	0,44	-30,81	-30,51	-31,01	0,26
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	-30,90	-29,37	-31,98	1,04	-30,46	-28,86	-31,80	1,05	-30,90	-30,76	-31,04	0,14	-31,29	-31,06	-31,68	0,34
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	-30,90	-29,54	-31,8	0,98	-30,96	-29,69	-31,76	0,91	-30,63	-29,24	-31,33	1,20	-31,42	-31,32	-31,52	0,14
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	-30,62	-29,36	-31,45	0,78	-29,95	-29,03	-30,92	0,76	-30,83	-30,35	-31,12	0,42	-30,78	-30,32	-31,35	0,52
C <sub>30</sub> Hop-17(21)-en	-44,52	-41,59	-46,46	1,66	-42,78	-39,00	-51,35	4,79	-45,17	-44,50	-45,83	0,94	-44,39	-41,65	-46,05	2,39
C <sub>27</sub> β Hopan	-39,96	-37,74	-41,69	1,69	-38,27	-36,79	-39,57	0,99	-41,44	-38,42	-43,89	2,78	-39,3	-36,97	-41,98	2,52
C <sub>29</sub> ββ Hopan	-42,15	-38,44	-46,00	2,73	-40,47	-38,02	-45,08	2,73	-43,07	-41,42	-44,04	1,44	-41,33	-38,32	-45,20	3,52
C <sub>31</sub> αβ (R) Hopan	-26,47	-25,65	-27,28	1,15	-25,32	-24,15	-26,05	0,88	-26,09	-26,09	-26,09	N.O.	-27,54	-27,54	-27,54	N.O.
C <sub>28</sub> 28,30-Bisnorneo-hop-13(18)-en	-35,59	-33,58	-36,60	1,30	-34,38	-33,59	-35,79	0,83	-36,07	-36,07	-36,07	N.O.	-34,37	-33,82	-35,33	0,83
D-Monoaromatični hopan	-34,08	-32,90	-36,47	1,63	-34,57	-32,35	-38,04	1,99	-34,49	-34,49	-34,49	N.O.	-34,78	-32,69	-37,46	1,72
ABCD-Tetraaromatični hopan	-31,78	-30,88	-34,13	1,22	-32,29	-30,07	-34,36	1,72	-32,89	-31,26	-34,51	2,30	-31,97	-30,29	-33,33	1,54

Napomena: za skraćenice videti legendu tabele 23.

## 7. ZAKLJUČCI

U Srbiji, ligniti imaju veliki ekonomski značaj pošto su glavni izvor fosilnih goriva koji se koristi u termoelektranama za dobijanje električne energije. Sa aspekta geohemije, ligniti su svojevrsan indikator promena paleosredine i klimatskih uslova tokom različitih geoloških razdoblja. Ova doktorska disertacija je do sada najopsežnija studija urađena na lignitima u Republici Srbiji koja je pored petrografskih, organsko-geohemijskih ispitivanja, kao i detaljne biomarkerske analize, obuhvatila i merenja izotopskog sastava ( $\delta^{13}\text{C}$ ) pojedinačnih biomarkerskih jedinjenja u zasićenoj i aromatičnoj frakciji uglja. Pored toga, po prvi put su petrografske, biomarkerske i izotopske karakteristike povezane sa litotipom lignita. Procenjena je primenljivost litotipova kovinskog lignita u procesima, gasifikacije u fluidizovanom sloju i briketiranja.

Kovinsko ležište (pont, gornji miocen) je podeljeno na dva polja iz kojih je iz četiri bušotine za istraživanja u ovoj disertaciji uzeto 43 uzorka (polje „A“ – bušotine GD-601 i GD-603 i polje „B“ – bušotine KB-79 i KB-91). Uzorci potiču iz sva tri ugljena sloja (I – Ia i Ib, II i III). Svi su tipični humusni ugljevi, s obzirom da macerali iz grupe huminita, predstavljaju dominantu komponentu u njima.

Vrednosti maceralnih indeksa uzoraka razvrstanih po slojevima (TPI i VI) ukazuju na promenljiv doprinos zeljaste i drvenaste vegetacije u prekursorskoj organskoj supstanci (OS) treseta sa preovladavanjem drvenastog bilja u većini uzoraka. Na osnovu GI i GWI uočene se varijacije u vlažnosti i visini vodenog stuba u tresetnoj fazi. TPI, VI i GI imaju sledeći trend: I>II>III sloj, dok indeks GWI pokazuje suprotan trend.

Sadržaj TOC, pepela i ukupnog sumpora, zajedno sa vrednostima maceralnih indeksa, omogućava rekonstrukciju karakteristika depozicione sredine u fazi taloženja prekursorskog organskog materijala (POM). Uzorci iz III ugljenog sloja pripadaju samo polju „B“. Na osnovu visokog sadržaja pepela i niskog sadržaja TOC i sumpora, kao i na osnovu maceralnih indeksa, zaključeno je da je očuvanje OS bilo slabo u donjim delovima III sloja, zbog porekla (prevashodno zeljaste biljke, poput trava i

žbunova i vodene biljne vrste), i da je dolazilo do značajne akumulacije siliklastičnog (peskovitog) materijala tokom faza plavljenja močvare. Rezultati za uzorke iz gornjih delova III sloja (polje „B“) ukazuju na promenu vegetacije u smeru povećanja zastupljenosti drvenaste vegetacije (dominacija četinarskih familija) koja je otpornija na razgradnju, što se ogleda u visokom sadržaju TOC. Osim promene u biljnim vrstama, tresetište postaje ombrotrofno (zavisno od kišnice), a umerene vrednosti GI pokazuju da su topla klima i relativno vlažni uslovi doveli do održavanja stabilnog nivoa vodenog stuba u sredini siromašnoj nutrijentima, što je dodatno pogodovalo očuvanju biljnog tkiva zbog nemogućnosti oksidacije i degradacije. Uzorci II ugljenog sloja iz polja „B“ pokazuju promenljiv sadržaj TOC, visok sadržaj pepela i nizak sadržaj ukupnog sumpora što znači da je do „upliva“ mineralne materije dolazilo putem slatkovodne, tekuće vode siromašne sulfatnim jonima. U uzorcima II sloja polja „A“ se na osnovu visokog sadržaja pepela i niskog do umerenog sadržaja TOC i ukupnog sumpora može reći da je do taloženja OS došlo u uslovima slatkovodne močvare sa otvorenim vodenim površinama. Uzorci iz polja „B“ I ugljenog sloja pokazuju visok sadržaj pepela i karbonata i nizak TOC, što ukazuje na tresetnu močvaru koja je često plavljena alkalnim vodama bogatima kalcijumom. Uzorci iz jedne bušotine polja „A“ I sloja (GD-601) karakterišu se velikim varijacijama u sadržaju pepela i vrednostima maceralnih indeksa, kao i umerenim sadržajem TOC, dok se uzorci iz druge bušotine istog polja i sloja (GD-603) karakterišu visokim sadržajem TOC i vrednostima maceralnih indeksa, TPI i VI, što ukazuje da je depozicija OS započeta u slatkovodnoj sredini (periodično plavljenoj alkalnim vodama u slučaju bušotine GD-601) sa postepenim prelazom ka šumskoj močvari.

Glavni prekursori OS lignita su gimnosperme (golosemenice), tj. četinarske biljne vrste, dok su angiosperme (skrivenosemenice) manje zastupljene u tresetnom materijalu. Familije *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Phyllocladaceae*, *Araucariaceae* i *Pinaceae* su biljne vrste koje su bile najzastupljenije u prekursorskoj OS kovinskog lignita.

Na osnovu izotopskog sastava *n*-alkana (neparni dugolančani homolozi) zaključeno je da su C<sub>3</sub> biljke bile glavni izvor OS, ali da se ne mogu zanemariti ni izvori poput spora gljiva (čije je prisustvo dokazano funginitom i perilenom), kao i bakterija i algi. Na osnovu blago povišenih δ<sup>13</sup>C vrednosti alkana *n*-C<sub>25</sub> u odnosu na druge alkane, kao i vrednosti parametra P<sub>aq</sub>, zaključeno je da su emergentne vodene makrofite imale udela u POM, a prisustvo Gramineae sp. je potvrđeno palinološkim ispitivanjima. Blago povišene δ<sup>13</sup>C vrednosti alkana *n*-C<sub>25</sub> mogu se pripisati i paprati *Sphagnum*, koja je očekivana populacija u ombrotrofnom tresetištu, a proizvodi *n*-alkane obogaćene težim ugljenikovim izotopom (<sup>13</sup>C).

Seskviterpenoidi, se u malim količinama javljaju u aromatičnoj frakciji ispitivanih uzoraka, a prisustvo kuparena je još jedan dokaz doprinosa familije *Cupressaceae* u POM.

Prosečne δ<sup>13</sup>C vrednosti diterpenoida su za 3 – 4 ‰ više u odnosu na *n*-alkane. Diterpenoidi u zasićenoj frakciji, bejeran, pimarane i 16α(H)-filokladan, imaju približne δ<sup>13</sup>C vrednosti, a relativno mala odstupanja mogu se objasniti razlikom u prekursorskoj vegetaciji i/ili naknadnim dijagenetskim promenama. Na osnovu izotopskog sastava diterpenoida zaključeno je da doprinos familija *Pinaceae* i *Cupressaceae* opadao od III ka I ugljenom sloju, dok doprinos familija *Taxodiaceae* i *Araucariaceae* u POM imao suprotan trend. Iako su vrednosti δ<sup>13</sup>C aromatičnih diterpenoida (dehidroabijetan, simonelit i reten) međusobno bliske, što ukazuje na uniformno poreklo, zapaženo je pomeranje ka nižim vrednostima δ<sup>13</sup>C sa porastom stepena aromatizacije. Ova razlika je naročito uočljiva između δ<sup>13</sup>C vrednosti simonelita i retena, što pokazuje da aromatizacija, ali i reakcija demetilovanja, utiču na frakcionisanje <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C.

Nehopanoidni triterpenoidi su prisutni u malim količinama u zasićenoj frakciji lignita i gotovo isključivo ih čine de-A degradovana jedinjenja. Do degradacije prstena A dolazi u najranijim fazama depozicije POM, usled mikrobne aktivnosti. Aromatični triterpenoidi su znatno obilniji od zasićenih, i većinski su prisutni u vidu pentacikličnih jedinjenja sa skeletom lupana i oleanana (24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-

trien i 24,25-dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen), pri čemu su mono- i diaromatični triterpenoidi zastupljeniji od triaromatičnih. Dominacija derivata lupana ukazuje da je familija *Betulaceae* jedan od glavnih izvora angiospermi u POM čija je vegetacija otporna na razgradnju (mikrobnu) zbog relativno visoke gustine drvenaste materije. Generalno visok sadržaj aromatičnih triterpenoida ukazuje na intenzivnu aromatizaciju u dijagenezi koja se odvija pod dejstvom mikroorganizama, a može biti potpomognuta i katalitičkim uticajem minerala tipa glina prisutnih u lignitu. Srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih triterpenoida, poreklom iz angiospermi su 2 - 3 ‰ niže u odnosu na srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  aromatičnih diterpenoida, poreklom iz gimnospermi. Na osnovu srednjih vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  penta- i tetracikličnih aromatičnih triterpenoida (24,25-dinorlupa-1,3,5(10)-trien, 24,25-dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen, 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicen, 3,4,7,12a-tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-oktahidrohrizen i 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrohrizen) zapaža se isti trend pomeranja ka nižim  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima sa porastom stepena aromatizacije, kao i u slučaju aromatičnih diterpenoida.

U zasićenoj frakciji svih uzorka među steroidnim biomarkerima su najobilniji  $\text{C}_{29}$   $\Delta^4$ -,  $\Delta^2$ - i  $\Delta^5$ -stereni, koji vode poreklo od viših suvozemnih biljaka, dok su predstavnici aromatičnih steroida isključivo monoaromatična jedinjenja. Ligniti imaju niske koncentracije steroidnih biomarkera, jer pretežno vode poreklo od viših suvozemnih biljaka koje sadrže malu količinu steroida.

U hopanskoj distribuciji, dominantna jedinjenja su  $\text{C}_{27}$   $17\beta(\text{H})$ -hopan,  $\text{C}_{29}$   $17\beta(\text{H})$ -hopan,  $\text{C}_{31}$   $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{R})$  hopan,  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-en i  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en, što je indikativno za različite mikrobnе zajednice. Na osnovu  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti, zaključeno je da su glavni prekursori  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-ena u ispitivanim uzorcima bile metanotrofne i hemoautotrofne bakterije. Iako  $\delta^{13}\text{C}$  lipida metanotrofnih bakterija u toku biosinteze može da varira u zavisnosti od dostupnosti određenih jedinjenja u toku ciklusa rasta ovih mikroorganizama,  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-ena ukazuje na aktivan metanski ciklus u vreme depozicije prekursorskog materijala. Prisustvo paprati (*Sphagnum*, pomenute kod  $n\text{-C}_{25}$  alkana) može objasniti blago

pomeranje ka pozitivnijim  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima  $\text{C}_{30}$  hop-17(21)-ena. Vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{27}17\beta(\text{H})$ - i  $\text{C}_{29} 17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$  ukazuju na mešovito prekursorsko poreklo od hemoautotrofnih i metanotrofnih bakterija, pri čemu blago negativnije izotopske vrednosti  $\text{C}_{29} 17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$  hopana mogu poticati od prekursorskog hopanoidnog lipida funkcionalizovanog u položaju 29 koji je obilan u metanotrofima poput *Methylococcus capsulatus* ili *Methylomonas methanica*.  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti  $\text{C}_{31} 17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{R})$  hopana se značajno se razlikuju od  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti ostalih hopanoida i ukazuju na heterotrofne bakterije koje su za ishranu koristile OS poreklom iz viših kopnenih biljaka.

Za kovinske uzorke karakteristična je prisustvo  $\text{C}_{28}$  28,30-bisnorneohop-13(18)-ena ( $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena), koji se izuzetno retko sreće u lignitima, a koji je u nekim uzorcima bio najobilniji hopanoid u zasićenoj frakciji.  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena je različito u poređenju sa  $\delta^{13}\text{C}$  vrednostima drugih hopanoida u kovinskim uzorcima, i ukazuje na specifično biološko poreklo ovog jedinjenja, tj. na određenu vrstu hemoautotrofnih bakterija.

Aromatični hopanoidi sa 1-4 aromatična prstena su važni sastojci aromatične frakcije kovinskog lignita. D-monoaromatični hopan je čak najobilnije jedinjenje u aromatičnoj frakciji nekih uzoraka. Svi ovi hopanoidi pripadaju seriji aromatičnih hopanoida sa etil-grupom na C-21. Njihova struktura ukazuje na sukcesivnu aromatizaciju u fazi dijageneze, počevši od prstena  $\text{D} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{A}$ . Iako ovi hopanoidi mogu poticati od različitih hopanoidnih prekursora, reakcijama degradacije bočnog niza i dalje aromatizacije, identifikovani  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en deluje kao logičan direktni prekursor serije aromatičnih hopanoida (sa etil-grupom na C-21). U cilju ispitivanja ove pretpostavke, izmerene su  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-ena i aromatičnih hopanoida, po prvi put u istoj seriji uzoraka. D-monoaromatični hopan ima slične  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti kao i  $\text{C}_{28}$  neohop-13(18)-en, što potvrđuje da ovaj hopen može biti značajan prekursor aromatičnih hopanoida. Posredan dokaz za put progresivne aromatizacije  $\text{C}_{28}$  28,30-neohop-13(18)-ena je i identifikacija intermedijarnog jedinjenja  $\text{C}_{28}$  28,30-bisnorneohop-3(18),16-diena. Na osnovu  $\delta^{13}\text{C}$

vrednosti  $C_{28}$  28,30-neohop-13(18)-ena i serije aromatičnih hopana utvrđeno je da pri aromatizaciji hopanoida, dolazi do obogaćenja u težem ugljenikovom izotopu.

Perilen je identifikovan u aromatičnoj frakciji gotovo svih uzoraka, a njegov najverovatniji prekursor su gljive koje degraduju drvenastu materiju, čije je prisustvo dokazano (funginit,  $\delta^{13}C$  *n*-alkana,  $C_{28}$  steren). Prosečne relativne obilnosti perilena i funginita najniže su u III ugljenom sloju (najdublji sloj), a najviše u II sloju. Prosečne  $\delta^{13}C$  vrednosti perilena u ispitivanim uzorcima su veoma bliske prosečnim  $\delta^{13}C$  vrednostima retena, a za oba biomarkera tipičan je trend pomeranja ka višim  $\delta^{13}C$  vrednostima u smeru I<II<III sloj što pokazuje da postoji izvesna sličnost prilikom frakcionacije težeg izotopa u molekulima sa većim brojem aromatičnih prstenova.

Na osnovu različitog makropetrografskog sastava, strukture, teksture i boje, ispitivani uzorci su svrstani u četiri litotipa: ksilitni (KL), barski (BL), mešavina barskog i zemljastog (MBZL) i mešavina barskog i kslitinog litotipa (MBKL).

Maceralni indeksi na dijagramima korelacije uzoraka razvrstanih po litotipovima pokazuju da je KL nastao u suvim do vlažnim uslovima šumske močvare (blago ombrotrofni do mezotrofni uslovi), dok su BL i MBZL nastali u topogenoj, slatkovodnoj, tresetnoj močvari sa otvorenim vodenim površinama (limnički uslovi). MBKL je nastala u močvari sa žbunastom vegetacijom. Udeo drvenaste vegetacije se smanjuje sledećim redosledom: KL>BL>MBKL>MBZL, što je praćeno povećanjem udela travnate (zeljaste) vegetacije. Najveće fluktuacije u nivou vodenog stuba/vlažnosti (GWI, GI) prate postanak mešovutih litotipova (MBKL i MBZL).

Glavni prekursori OS svih litotipova su gimnosperme (golosemenice), tj. četinarske biljne vrste, dok su angiosperme (skrivenosemenice) znatno manje zastupljene u tresetnom materijalu. Barski i mešavina barskog i ksilitnog litotipa se karakteriše većim doprinosom vegetacije iz familija *Taxodiaceae* i *Araucariaceae*, dok u OS preostala dva litotipa dominira vegetacija iz familija *Cupressaceae* i *Pinaceae*. U svim litotipovima, glavni izvor angiospermi je bila familija *Betulaceae*. KL se znatno razlikuje od ostalih litotipova po visokom sadržaju četinarskih smola u odnosu na sadržaj epikutikularnih voskova u POM. Povećan udeo kratko- i srednjelančanih *n*-

alkana, kao i C<sub>27</sub> sterena u MBZL ukazuje na doprinos OS iz bakterija i algi, a negativnije srednje vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  *n*-C<sub>29</sub> i *n*-C<sub>31</sub> alkana mogu se pripisati većem uticaju gljiva, što je u saglasnosti sa povećanim sadržajem C<sub>28</sub> sterena. Najpozitivnije vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  *n*-alkana ima KL, zbog većeg udela drvenaste vegetacije u POM treseta.

Dijagenetske transformacije OS svih litotipova lignita odvijale su se pod uticajem hemoautotrofnih, metanotrofnih i heterotrofnih bakterija. Aktivnost metanotrofnih mikroorganizama opada u sledećem nizu: MBZL>BL>MBKL>KL. Sa druge strane, heterotrofne bakterije su imale najveći uticaj na treset KL. Ovi rezultati pokazuju da je aktivnost metanotrofa veća u topogenim tresetištima, dok heterotrofi više utiču na OS u sredinama šumskih močvara. U svim litotipovima su procesi dijagenetske aromatizacije uticali na izotopski sastav pojedinačnih biomarkera. Aromatizacija di- i triterpenoida rezultuje osiromašenjem u <sup>13</sup>C izotopu, dok pri aromatizaciji hopanoida dolazi do obogaćenja težim ugljenikovim izotopom.

Ulminit i tekstinit su dominantni macerali humintske grupe u ksilitnom litotipu lignita, što se loše odražava na karakteristike meljivosti. Densinit, koji pokazuje bolju meljivost, dominantan je maceral u preostala tri litotipa lignita. Na osnovu parametra gelifikacije ( $\Sigma\text{G}$ ), svi litotipovi kovinskog lignita su nepodesni za proces briketiranja uglja, a ksilitni litotip pokazuje najbolje osobine za korišćenje u procesu gasifikacije u fluidizovanom sloju. Toplotna moć svih litotipova pokazuje dobru korelaciju sa TOC (najvišu vrednost imaju KL, a najnižu MBZL), i zadovoljava kriterijume za korišćenje lignita u termoelektranama.



**8. LITERATURA**

- Ageta, H., Shiojima, K., Arai, Y., Suzuki, H., Kiyotani, T., 1994. NMR-spectra of triterpenoids. 2. Hopenes and migrated hopenes. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 42, 39-44.
- Aizenshtat, Z., 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 559-567.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Noble, R., 1983. Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1983, 226-228.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Noble, R., Volkman, J.K., 1984. Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Organic Geochemistry* 6, 63-70.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2004. Standard practice for preparing coal samples for microscopical analysis by reflected light, D2797-04. Philadelphia, USA, 4 pp.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2005a. Standard test method for microscopical determination of the maceral composition of coal, D2799-05. Philadelphia, USA, 3 pp.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2005b. Standard test method for microscopical determination of the vitrinite reflectance of coal, D2798-05. Philadelphia, USA, 4 pp.
- Araújo, B.Q., de Almeida Azevedo, D., 2016. Uncommon steranes in Brazilian marginal crude oils: Dinoflagellate molecular fossils in the Sergipe-Alagoas Basin, Brazil. *Organic Geochemistry* 99, 38-52.
- Bechtel, A., Gratzner, R., Sachsenhofer, R.F., Gusterhuber, J., Lücke, A., Püttmann, W., 2008. Biomarker and carbon isotope variation in coal and fossil wood of Central Europe through the Cenozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 262, 166-175.
- Bechtel, A., Hámor-Vidó, M., Gratzner, R., Sachsenhofer, R.F., Püttmann, W., 2012. Facies evolution and stratigraphic correlation in the early Oligocene Tard Clay of Hungary as revealed by maceral, biomarker and stable isotope composition. *Marine and Petroleum Geology* 35, 55-74.
- Bechtel, A., Reischenbacher, D., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2007. Relations of petrographical and geochemical parameters in the middle Miocene Lavanttal lignite (Austria). *International Journal of Coal Geology* 70, 325-349.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Markic, M., Gratzner, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2003. Paleoenvironmental implications from biomarker and stable isotope investigations on the Velenje lignite seam (Slovenia). *Organic Geochemistry* 34, 1277-1298.
- Bechtel, A., Chekryzhov, I.Yu., Nechaev, V.P., Kononov, V.V., 2016. Hydrocarbon composition of Russian amber from the Vozново lignite deposit and Sakhalin Island. *International Journal of Coal Geology* 167, 176-183.

- Bennett, B., Fustic, M., Farrimond, P., Huang, H., Larter, S.R., 2006. 25-Norhopanes: formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. *Organic Geochemistry* 37, 787-797.
- Bennett, B., Jiang, C., Larter, S.R., 2009. Identification and occurrence of 25-norbenzohopanes in biodegraded bitumen from Palaeozoic carbonates in northern Alberta. *Organic Geochemistry* 40, 667-670.
- Bera, S., Dutta, S., Paul, S., Ali Khan, M., Ghosh, R., 2017. Dammar resin from the Eocene lignite of Bengal Basin, eastern India: Terpenoid composition and botanical origin. *Geobios* 50, 3-8.
- Bielowicz, B., 2010. New technological classification of lignite as a basis for balanced energy management. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 26, 25-39.
- Bielowicz, B., 2012a. Scheme of new technological classification of low-rank coal according to international rules. *Wydawnictwa Naukowe/Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków*.
- Bielowicz, B., 2012b. A new technological classification of low-rank coal on the basis of Polish deposits. *Fuel* 96, 497-510.
- Bielowicz, B., 2013. Petrographic composition of Polish lignite and its possible use in a fluidized bed gasification process. *International Journal of Coal Geology* 116-117, 236-246.
- Blair, N.E., Carter, W.D., 1992. The carbon isotope geochemistry of acetate from a methanogenic marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1247-1258.
- Böcker, J., Littke, R., Hartkopf-Fröder, C., Jasper, K., Schwarzbauer, J., 2013. Organic geochemistry of Duckmantian (Pennsylvanian) coals from the Ruhr Basin, western Germany. *International Journal of Coal Geology* 107, 112-126.
- Bottari, F., Marsili, A., Morelli, I., Pacchiani, M., 1972. Aliphatic and triterpenoid hydrocarbons from ferns. *Phytochemistry* 11, 2519-2523.
- Brassell, S.C., Comet, P.A., Eglinton, G., Isaacson, P.J., McEvoy, J., Maxwell, J.R., Thompson, I.D., Tibbetts, P.J.C., Volkman, J.K., 1980. The origin and fate of lipids in the Japan Trench. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 1979. Pergamon Press, Oxford, pp. 375-392.
- Brassell, S.C., Farrimond, P., 1986. Fluctuations in biological marker composition within a Cenomanian black shale from the Angola Basin. *Mitteilungen aus dem Geologisch Paläontologischen Institut der Universität, Hamburg* 60, 311-338.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Brooks, P.W., Maxwell, J.R., Patience, R.L., 1978. Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C<sub>18</sub> ketone in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1175-1180.
- Calder, J.H., 1993. The evolution of a ground-water-influenced (Westphalian B) peat-forming ecosystem in a piedmont setting: The No. 3 seam, Springhill coalfield, Cumberberland Basin, Nova Scotia. In: Cobb, J.C. & Cecil, C.B. (Eds.), *Modern and ancient coal-forming environments*. Geological Society of America special paper 286, pp. 153-180.

- Calder, J.H., Gibling, M.R., Mukhopadhyay, P.K., 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of rheotrophic and raised paleomires. *Bulletin de la Société Géologique de France* 162, 283-298.
- Casagrande, D.J., 1987. Sulphur in peat and coal. In: Scott, A.C. (Ed.), *Coal and Coal-Bearing Strata: Recent Advances*. Geological Society of London Special Publications 32. Geological Society, London, pp. 87-105.
- Castañeda, I.S., Mülitz, S., Schefuß, E., dos Santos, R.A.L., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2009. Wet phases in the Sahara/Sahel region and human migration patterns in North Africa. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106, pp. 20159-20163.
- Chaffee, A.L., Johns, R.B., 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2141-2155.
- Chelgania, S.C., Howerb, J.C., Jorjania, E., Mesroghlia, S., Bagherieha, A.H. 2008. Prediction of coal grindability based on petrography, proximate and ultimate analysis using multiple regression and artificial neural network models. *Fuel Processing Technology* 89, 13-20.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2003. Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry* 63, 361-371.
- Clayton, J.L., 1993. Composition of crude oils generated from coals and coaly organic matter in shales. In: Law, B.E., Rice, D.D. (Eds.), *Hydrocarbons from Coal*. Am. Assoc. Petrol. Geol. Studies in Geology, Tulsa 38, pp. 185-201.
- Cloetingh, S., Bada, G., Matenco, L., Lankreijer, A., Horávth, F., Dinu, C., 2006. Modes of basin (de)formation, lithospheric strength and vertical motions in the Pannonian–Carpathian system: inferences from thermomechanical modelling. In: Gee, D., Stephenson, R. (Eds.), *European Lithosphere Dynamics*. Geological Society of London Memoir 32, pp. 207-221.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B., 1994. Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry* 21, 619-627.
- Collister, J.W., Summons, R.E., Lichtfouse, E., Hayes, J.M., 1992. An isotopic biogeochemical study of the Green River Oil Shale. *Organic Geochemistry* 19, 265-276.
- Collister, J.W., Wavrek, D.A., 1996.  $\delta^{13}\text{C}$  compositions of saturate and aromatic fractions of lacustrine oils and bitumens: evidence for water column stratification. *Organic Geochemistry* 24, 913-920.
- Collot, A.G., 2006. Matching gasification technologies to coal properties. *International Journal of Coal Geology* 65, 191-212.
- Cong, X.S., Zong, Z.M., Li, M., Gao, L., Wei, Z.H., Li, Y., Fan, X., Zhou, Y., Wei, X.Y., 2015. Enrichment and identification of cyclized hopanoids from Shengli lignite. *Fuel Processing Technology* 134, 399-403.
- Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25-37.

- De Las Heras, F.X., Grimalt, J.O., Albaigés, J., 1991. Novel Cring cleaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbons in Tertiary brown coals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3379-3385.
- Dehmer, J., 1989. Petrographical and organic geochemical investigation of Oberrheinpfalz brown coal deposit, West Germany. *International Journal of Coal Geology* 11, 273-290.
- Dehmer, J., 1995. Petrological and organic geochemical investigation of recent peats with known environments of deposition. *International Journal of Coal Geology* 28, 111-138.
- Dessort, D., Connan, J., 1993. Occurrence of novel C-ring opened hopanoids in biodegraded oils from carbonate source rocks. In: *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry*, Stavanger, Norway, September 1993 (Øygard, K. ed.), Falch Hurtigtrykk, Kalbakken, Norway, pp. 485-495.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216-222.
- Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Wing, S.L., 2012. Distribution and carbon isotope patterns of diterpenoids and triterpenoids in modern temperate C<sub>3</sub> trees and their geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 85, 342-356.
- Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Wing, S.L., 2014. A comparison of terpenoid and leaf fossil vegetation proxies in Paleocene and Eocene Bighorn Basin sediments. *Organic Geochemistry* 71, 30-42.
- Diefendorf, A.F., Freeman, K.H., Wing, S.L., Graham, H.V., 2011. Production of *n*-alkyl lipids in living plants and implications for the geologic past. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 7472-7485.
- Dimitrijević, M.D. (Ed.), 2000. *Geološki atlas Srbije*, Br. 14 (1:2000000). Metalogenetska mapa i mapa rudnih formacija. Ministarstvo Rudarstva i Energetike Republike Srbije.
- Diessel, C.F.K., 1986. On the correlation between coal facies and depositional environments. 20<sup>th</sup> Newcastle Symposium on "Advances in the Study of the Sydney Basin": Publ., 246, Department of Geology, University of Newcastle, Australia, pp. 19-22.
- Diessel, C.F.K., 1992. *Coal-bearing depositional systems*. Springer, Berlin, 721 pp., ISBN 3-540-52516-5.
- Đoković, N., Mitrović, D., Životić, D., Španić, D., Troskot-Čorbić, T., Cvetković, O., Stojanović, K., 2015. Preliminary organic geochemical study of lignite from the Smederevsko Pomoravlje field (Kostolac Basin, Serbia) - reconstruction of geological evolution and potential for rational utilization. *Journal of the Serbian Chemical Society* 80, 575-588.
- Douka, E., Koukkou, A.I., Drinas, C., Grosdemange-Billiard, C., Rohmer, M., 2001. Structural diversity of the triterpenic hydrocarbons from the bacterium *Zymomonas mobilis*: the signature of defective squalene cyclization by the squalene/hopene cyclase. *FEMS Microbiology Letters* 199, 247-251.

- Duan, Y., Wu, B., Zheng, G., Zhang, H., Zheng, C., 2004. The specific carbon isotopic compositions of branched and cyclic hydrocarbons from Fushun oil shale. *Chinese Science Bulletin* 49, 369-373.
- Dzou, L.I.P., Noble, R.A., Senftle, J.T., 1995. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Organic Geochemistry* 23, 681-697.
- Edwards, T.W.D., Graf, W., Trimborn, P., Stichler, W., Lipp, J., Payer, H.D., 2000.  $\delta^{13}\text{C}$  response surface resolves humidity and temperature signals in trees. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 161-167.
- Eley, Y., Dawson, L., Pedentchouk, N., 2016. Investigating the carbon isotope composition and leaf wax *n*-alkane concentration of  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_4$  plants in Stiffkey saltmarsh, Norfolk, UK. *Organic Geochemistry* 96, 28-42.
- Elias, V.O., Cardoso, J.N., Simoneit, B.R.T., 1996. Sesquiterpenoids in Amazon shelf waters. *Organic Geochemistry* 25, 241-250.
- Ensminger, A., 1977. Evolution de composés polycycliques sédimentaires. Thèse de Doctorat Sciences, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Ercegovac, M.D., 2002. Geologija nafte. Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 463 str., ISBN 86-7352-095-9.
- Fabiańska, M.J., Ćmiel, S.R., Misz-Kennan, M., 2013. Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland). *International Journal of Coal Geology* 107, 96-111.
- Fabiańska, M.J., Kurkiewicz, S., 2013. Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland). *International Journal of Coal Geology* 107, 24-44.
- Farrimond, P., Telnæs, N., 1996. Three series of rearranged hopanes in Toarcian Sediments (northern Italy). *Organic Geochemistry* 25, 165-177.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745-749.
- Fischer, W.W., Summons, R.E., Pearson, A., 2005. Targeted genomic detection of biosynthetic pathways: anaerobic production of hopanoid biomarkers by a common sedimentary microbe. *Geobiology* 3, 33-40.
- Freeman, K.H., 1991. The carbon isotopic composition of individual compounds from ancient and modern depositional environments. Ph.D. dissertation, Indiana University.
- Freeman, K.H., Boreham, C.J., Summons, R.E., Hayes, J.M., 1994b. The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis. *Organic Geochemistry* 21, 1037-1049.
- Freeman, K.H., Hayes, J.M., Trendel, J.M., Albrecht, P., 1990. Evidence from carbon isotope measurement for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature* 343, 254-256.

- Freeman, K.H., Wakeham, S.G., Hayes, J.M., 1994a. Predictive isotopic biogeochemistry: hydrocarbons from anoxic marine basins. *Organic Geochemistry* 21, 629-644.
- Garrigues, P., Parlanti, E., Lapouyade, R., Bellocq, J., 1988. Distribution of methylperylene isomers in selected sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 901-907.
- Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312, 440-442.
- Grantham, P.J., Douglas, A. G., 1980. The nature and origin of sesquiterpenoids in some tertiary fossil resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1801-1810.
- Greiner, A.C., Spyckerelle, C., Albrecht, P., 1976. Aromatic hydrocarbons from geological sources. New naturally occurring phenanthrene and chrysene derivatives. *Tetrahedron Letters* 32, 257-260.
- Greiner, A.C., Spyckerelle, C., Albrecht, P., Ourisson, G., 1977. Aromatic hydrocarbons from geological sources. Part V. Mono- and diaromatic hopane derivatives. *Journal of Chemical Research, Synopses* 334, 3829-3871.
- Grice, K., Lu, H., Atahan, P., Asif, M., Hallmann, C., Greenwood P., Maslen, E., Tulipani, S., Williford, K., Dodson J., 2009. New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6531-6543.
- Grice, K., Schouten, S., Nissenbaum, A., Charrach, J., Sinninghe Damsté J.S., 1998. Isotopically heavy carbon in the C<sub>21</sub> to C<sub>25</sub> regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. *Organic Geochemistry* 28, 349-359.
- Gschwend, P.M., Chen, P.H., Hites, R.A., 1983. On the formation of perylene in recent sediments: kinetic models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2115-2119.
- Guan, H., Sun, Y., Mao, S., Zhu, X., Wu, N., 2014. Molecular and stable carbon isotopic compositions of hopanoids in seep carbonates from the South China Sea continental slope. *Journal of Asian Earth Sciences* 92, 254-261.
- Haberer, M.R., Mangelsdorf, K., Wilkes, H., Horsfield, B., 2006. Occurrence and palaeoenvironmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Mallik 5L-38 Gas Hydrate Production Research Well (Canada). *Organic Geochemistry* 37, 519-538.
- Hanson, R.S., 1980. Ecology and diversity of methylotrophic organisms. *Advances in Applied Microbiology* 26, 3-37.
- Hartner, T., Straub, K.L., Kannenberg, E., 2005. Occurrence of hopanoid lipids in anaerobic *Geobacter* species. *FEMS Microbiology Letters* 243, 59-64.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1997. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry* 26, 251-274.
- Havelcová, M., Sýkorová I., Trejtnarova, H., Šulc, A., 2012. Identification of organic matter in lignite samples from basins in the Czech Republic: Geochemical and petrographic properties in relation to lithotype. *Fuel* 99, 129-142.
- Hayek, E.W.H., Jordis, U., Moche, W., Sauter, F., 1989. "A bicentennial of betulin". *Phytochemistry* 28, 2229-2242.

- Horváth, F., Bada, G., Szafián, P., Tari, G., Ádám, A., Cloetingh, S., 2006. Formation and deformation of the Pannonian Basin: constraints from observational data. In: Gee, D., Stephenson, R. (Eds.), *European Lithosphere Dynamics*. Geological Society of London Memoir 32, pp. 191-206.
- Howard, D.L., Simoneit, B.R.T., Chapman, D.J., 1984. Triterpenoids from lipids of *Rhodomicrobium vannielii*. *Archives of Microbiology* 137, 200-204.
- Hower, J.C., Eble, C.F., 1996. Coal quality and coal utilization. *Energy Minerals Division Hourglass* 30, 1-8.
- Hower, J.C., Graese, A.M., Klapheke, J.G., 1987. Influence of microlithotype composition on Hardgrove grindability for selected eastern Kentucky coals. *International Journal of Coal Geology* 7, 227-244.
- Hower, J.C., Rathbone, R.F., Wild, G.D., Davis, A., 1994. Observations on the use of vitrinite maximum reflectance versus vitrinite random reflectance for high volatile bituminous coals. *Journal of Coal Quality* 13, 71-76.
- <http://geoliss.mre.gov.rs/OGK/RasterSrbija> (poslednji put pristupljeno sajtu 01.03.2018).
- <http://energy.about.com/od/Coal/a/Lignite.htm> (poslednji put pristupljeno sajtu 01.03.2018).
- <http://www.rudnikkovin.rs/wp> (poslednji put pristupljeno sajtu 01.03.2018).
- <http://www.smeits.rs/include/data/docs0066.doc> (poslednji put pristupljeno sajtu 01.03.2018).
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- Huang, Y., Bol, R., Harkness, D.D., Ineson, P., Eglinton, G., 1996a. Post-glacial variations in distributions, <sup>13</sup>C and <sup>14</sup>C contents of aliphatic hydrocarbons and bulk organic matter in three types of Br. acid upland soils. *Organic Geochemistry* 24, 273-287.
- Huang, Y., Lockheart, M.J., Collister, J.W., Eglinton, G., 1995. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: hydrocarbons and alcohols. *Organic Geochemistry* 23, 785-801.
- Huang, Y., Lockheart, M.J., Logan, G.A., Eglinton, G., 1996b. Isotope and molecular evidence for the diverse origins of carboxylic acids in leaf fossils and sediments from the Miocene Lake Clarkia deposit, Idaho, U.S.A. *Organic Geochemistry* 24, 289-299.
- Hussler G., Albrecht P., Ourisson G., Cesario M., Guilhem J., Pascard C., 1984a. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and crude oils. *Tetrahedron Letters* 25, 1179-1182.
- Hussler G., Connan J., Albrecht P., 1984b. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. *Organic Geochemistry* 6, 39-49.
- Ivanov, D., Utescher, T., Mosbrugger, V., Djordjević-Milutinović, D., Molchanoff, S., 2011. Miocene vegetation and climate dynamics in Eastern and Central Paratethys (Southeastern Europe). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 304, 262-275.

- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, 349-358.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1963. International handbook of coal petrography, 1<sup>st</sup> supplement to 2<sup>nd</sup> edition. CNRS, Paris, France.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1971. International handbook of coal petrography, 2<sup>nd</sup> supplement to 2<sup>nd</sup> edition. CNRS, Paris, France.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1975. International handbook of coal petrography, 2<sup>nd</sup> edition. CNRS, Paris, France.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1993. International handbook of coal petrography, 3<sup>rd</sup> supplement to 2<sup>nd</sup> edition. University of Newcastle upon Tyne, England.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, 349-358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459-471.
- International Organization for Standardization (ISO), 1985. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 2: methods for preparing coal samples, ISO 7404-2. Geneva, Switzerland, 8 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 1994a. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 3: methods of determining maceral group composition, ISO 7404-3. Geneva, Switzerland, 4 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 1994b. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 5: methods of determining microscopically the reflectance of vitrinite, ISO 7404-5. Geneva, Switzerland, 11 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 2010. Methods for analysis and testing of coal and coke. Determination of ash content, ISO 1171. Geneva, Switzerland, 4 pp.
- Itoh, N., Sakagami, N., Torimura, M., Watanabe, M., 2012. Perylene in lake Biwa sediments originating from *Cenococcum geophilum* in its catchment area. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 95, 241-251.
- Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I., Murray, A.P., 2000. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry* 31, 1545-1559.
- Kalkreuth, W., Kotis, T., Papanicolaou, C., Kokkinakis, P., 1991b. The geology and coal petrology of a Miocene lignite profile at Meliadi Mine Katerini, Greece. *International Journal of Coal Geology* 17, 51-67.
- Kalkreuth, W.D., Marchioni, D., Calder, J.H., Lamberson, M.N., Naylor, R.D., Paul, J., 1991a. Relationship between coal petrography and depositional environments from selected coal basins in Canada. *International Journal of Coal Geology* 19, 21-76.



- Killops, S.D., Al-Juboori, M.A.H.A., 1990. Characterization of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums. *Organic Geochemistry* 15, 147-60.
- Killops, S.D., Funnell, R.H., Suggate, R.P., Sykes, R., Peters, K.E., Walters, C., Woolhouse, A.D., Weston R.J., Boudou, J.P., 1998. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals. *Organic Geochemistry* 29, 1-21.
- Kohzu, A., Miyajima, T., Tateishi, T., Watanabe, T., Takahashi, M., Wada, E., 2005. Dynamics of <sup>13</sup>C natural abundance in wood decomposing fungi and their ecophysiological implications. *Soil Biology and Biochemistry* 37, 1598-1607.
- Kohzu, A., Yoshioka, T., Ando, T., Takahashi, M., Koba, K., Wada, E., 1999. Natural <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N abundance of field-collected fungi and their ecological implications. *New Phytology* 144, 323-330.
- Kolcon, I., Sachsenhofer, R.F., 1999. Petrography, palynology and depositional environment of the early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria). *International Journal of Coal Geology* 41, 275-308.
- Köster, J., Rospondek, M., Schouten, S., Kotarba, M., Zubrzycki, A., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Biomarker geochemistry of a foreland basin: the Oligocene Menilite formation in the Flysch Carpathians of Southeast Poland. *Organic Geochemistry* 29, 649-669.
- Kotarba, M.J., Clayton, J.L., 2003. A stable carbon isotope and biological marker study of Polish bituminous coals and carbonaceous shales. *International Journal of Coal Geology* 55, 73-94.
- Kwiecińska, B., Wagner, M., 2001. Application of reflectance in natural and technological classification of brown coal (lignite) (Możliwość zastosowania refleksyjności jako metody badawczej w klasyfikowaniu i technologicznej ocenie jakości węgla brunatnego). Wydawnictwo AGH, Kraków, 35 pp.
- Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1979. Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1687-1691.
- Lazarević, P.M., 2013. Mires of Serbia – distribution characteristics. *Botanica Serbica* 37, 39-48.
- Liao, J., Lu, H., Sheng, G., Peng, P., Hsu, S.C., 2015. Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in Kukersite Shale and their stable carbon isotopic composition. *Energy Fuels*, 29, 3573-3583.
- Lipp, J., Trimborn, P., Fritz, P., Moser, H., Becker, B., Frenzel, B., 1991. Stable isotopes in tree ring cellulose and climatic change. *Tellus* 43B, 322-330.
- Liu, W., Yang, H., Wang, H., An, Z., Wang, Z., Leng, Q., 2015. Carbon isotope composition of long chain leaf wax *n*-alkanes in lake sediments: A dual indicator of paleoenvironment in the Qinghai-Tibet Plateau. *Organic Geochemistry* 83-84, 190-201.
- Lopes, J.A.D., Santos Neto, E.V., Mello, M.R., Koike, L., Marsaioli, A.J., Reis, F.A.M., 1999. 3-Alkyl and 3-carboxyalkyl steranes in marine evaporitic oils of the Potiguar Basin, Brazil. *Chemical Geology* 158, 1-20.

- Lücke, A., Helle, G., Schleser, G.H., Figueiral, I., Mosbrugger, V., Jones, T.B., Rowe, N.P., 1999. Environmental history of German Lower Rhine Embayment during the Middle Miocene as reflected by carbon isotopes in brown coal. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 154, 339-352.
- Ludwig, B., Hussler, G., Wehrung, P., Albrecht, P., 1981. C<sub>26</sub>-C<sub>29</sub> Triaromatic steroid derivatives in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters* 22, 3313-3316.
- Mackenzie, A. S., Ren-Wei, L., Maxwell, R. J., Moldowan, J.M., Seifert, W.K., 1983. Molecular measurements of thermal maturation of Cretaceous shales from the Overthrust Belt, Wyoming, USA. In Bjoroy, M. et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley, Chichester, pp. 496-503.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R., 1982. Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science* 217, 491-504.
- Mackenzie, A.S., Hotfmann, C.F., Maxwell, J.R., 1981. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45,1345-1355.
- Magyar, I., Radivojević, D., Sztanó, O., Synak, R., Ujszászi, K., Pócsik, M., 2013. Progradation of the paleo-Danube shelf margin across the Pannonian Basin during the Late Miocene and Early Pliocene. *Global Planetary Change* 103, 168-173.
- Marynowski, L., Smolarek, J., Bechtel, A., Philippe, M., Kurkiewicz, S., Simoneit, B.R.T., 2013. Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi. *Organic Geochemistry* 59, 143-151.
- Marynowski, L., Smolarek, J., Hautevelle, Y., 2015. Perylene degradation during gradual onset of organic matter maturation. *International Journal of Coal Geology* 139, 17-25.
- Matenco, L., Radivojević, D., 2012. On the formation and evolution of the Pannonian Basin: Constraints derived from the structure of the junction area between the Carpathians and Dinarides. *Tectonics* 31, TC 6007, 31 pp., doi: 10.1029/2012TC003206.
- Ménot, G., Burns, S.J., 2001. Carbon isotopes in ombrogenic peat bog plants as climatic indicators: calibration from an altitudinal transect in Switzerland. *Organic Geochemistry* 32, 233-245.
- Milivojević, J., Životić, D., 2006. Genesis of Coal from the Kovin Deposit based on the Palynological and Petrographic Composition. The 7<sup>th</sup> European Palaeobotany-Palynology Conference, September 6-11, 2006, Prague, Czech Republic, Program and Abstracts: 7EPPC 2006, p. 170, ISBN: 8070361980, 9788070361986.
- Milivojević, J., Životić, D., Lazarević, Z., 2014. Organic facies of the Kovin deposit (Serbia). The XVI Serbian Geological Congress, May 22-25, 2014, Donji Milanovac, Serbia. *Proceedings of the XVI Serbian Geological Congress*, pp. 165-166, ISBN: 976-86-86053-14-5.
- Mitrović D., Đoković N., Životić D., Bechtel A., Šajnović A, Stojanović K., 2016. Petrographical and organic geochemical study of the Kovin lignite deposit, Serbia. *International Journal of Coal Geology* 168, 80-107.

- Moldowan, J. M., Fago, F. J., Carlson, R. M.K., Young, D. C., Van Duyne, G., Clardy J., Schoell, M., Pillinger, C.T., Watt, D.S., 1991. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3333-3353.
- Moldowan, J.M., McCaffrey, M.A., 1995. A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethylation in a petroleum reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1891-1894.
- Moore, T.A., 1991. The effects of clastic sedimentation on organic facies development within a Tertiary subbituminous coal bed, Powder River Basin, Montana, U.S.A. *International Journal of Coal Geology* 18, 187-209.
- Mosbrugger, V., Utescher, T., 1997. The coexistence approach - a method for quantitative reconstructions of Tertiary terrestrial palaeoclimate data using plant fossils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 134, 61-86.
- Mukhopadhyay, P.K., 1986. Petrography of selected Wilcox and Jackson Group lignites from the Tertiary of Texas. In: Finkelman, R.B., Casagrande, D.J. (Eds.), *Geology of Gulf coast lignites*. Annual Meeting of the Geological Society of America, 1986, pp. 126-145.
- Mukhopadhyay, P.K., 1989. Organic petrography and organic geochemistry of Texas Tertiary coals in relation to depositional environment and hydrocarbon generation. Texas Bureau of Economic Geology, Report of investigations No. 188.
- Murray, A.P., Edwards, D., Hope, J.M., Boreham, C.J., Booth, W.E., Alexander, R.A., Summons, R.E., 1998. Carbon isotope biogeochemistry of plant resins and derived hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 29, 1199-1214.
- Nakamura, H., Sawada, K., Takahashi, M., 2010. Aliphatic and aromatic terpenoid biomarkers in Cretaceous and Paleogene angiosperm fossils from Japan. *Organic Geochemistry* 41, 975-980.
- Naraoka, H., Yamada, K., Ishiwatari, R., 2000. Recent sedimentary hopanoids in the northwestern Pacific alongside the Japanese Islands: their concentrations and carbon isotopic compositions. *Organic Geochemistry* 31, 1023-1029.
- Neunlist, S., Rohmer, M., 1985. Novel hopanoids from the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas methanica*. (22S)-35-aminobacteriohopane-30,31,32,33,34-pentol and (22S)-35-amino-3 $\beta$ -methylbacteriohopane-30,31,32,33,34-pentol. *Biochemical Journal* 231, 635-639.
- Nguyen Tu, T.T., Kürschner, W.M., Schouten, S., van Bergen, P.F., 2004. Leaf carbon isotope composition of fossil and extant oaks grown under differing atmospheric CO<sub>2</sub> levels. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 212, 199-213.
- Nikolić, P., Dimitrijević, D., 1990. Ugalj Jugoslavije - geologija i proizvodno razvojni potencijali ležišta i rudnika uglja. DP „Pronalazaštvo“, Beograd, 464 str., ISBN 86-7375-031-2.
- Nott, C.J., Xie, S., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2000. *n*-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climate variation. *Organic Geochemistry* 31, 231-235.

- Nytoft, H.P., Bojesen-Koefoed, J.A., Christiansen, F.G., 2000. C<sub>26</sub> and C<sub>28</sub>–C<sub>34</sub> 28-norhopanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry* 31, 25-39.
- O'Leary, M.H., 1981. Carbon isotopic fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553-567.
- O'Keefe, J.M.K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., Di Michele, W.A., Eble, C.F., Esterle, J.S., Mastalerz, M., Raymond, A.L., Valentim, B.V., Wagner, N.J., Ward, C.R., Hower, J.C., 2013. On the fundamental difference between coal rank and coal type. *International Journal of Coal Geology* 118, 58-87.
- Oliveira, C.R., Ferreira, A.A., Oliveira, C.J.F., Azevedo, D.A., Santos Neto, E.V., Aquino Neto, F.R., 2012b. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies. *Organic Geochemistry* 46, 154-164.
- Oliveira, C.R., Oliveira, C.J.F., Ferreira, A.A., Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R., 2012a. Characterization of aromatic steroids and hopanoids in marine and lacustrine crude oils using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). *Organic Geochemistry* 53, 131-136.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T. 2001. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3505-3527.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T. 2002. Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and North Vancouver, British Columbia, Canada. *Organic Geochemistry* 33, 1241-1251.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Wilde, V., Kunzmann, L., Püttmann, W., 2002. Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. *Review of Palaeobotany and Palynology* 120, 203-215.
- Otto, A., Walther, H., Püttmann, W., 1997. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weissenster Basin, Germany. *Organic Geochemistry* 26, 105-115.
- Otto, A., Wilde, V. 2001. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers – a review. *Botanical Reviews* 67, 141-238.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The hopanoids: palaeo-chemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 51, 709-729.
- Pancost, R.D., Steart, D.S., Handley, L., Collinson, M.E., Hooker, J.J., Scott, A.C., Grassineau, N.V., Glasspool, I.J., 2007. Increased terrestrial methane cycling at the Palaeocene–Eocene thermal maximum. *Nature* 449, 332-336.
- Pancost, R.D., Telnæs, N., Sinninghe Damsté, J.S., 2001. Carbon isotopic composition of an isoprenoid-rich oil and its potential source rock. *Organic Geochemistry* 32, 87-103.
- Pantić, N., Nikolić, P., 1973. Ugalj. Naučna Knjiga, Beograd, 563 str.
- Papanicolaou, C., Dehmer, J., Fowler M., 2000. Petrological and organic geochemical characteristics of coal samples from Florina, Lava, Moschopotamos and Kalavryta coal fields, Greece. *International Journal of Coal Geology* 44, 267-292.

- Penschel, G., 1989. Statische Beziehungen zwischen den Eigenschaften von Braunkohlen Lagerstätten. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften Jahre* 30.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005a. *The Biomarker Guide, Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge, 471 pp., ISBN: 0-521-78158-2.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005b. *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, 680 pp., ISBN: 0-521-78158-2.
- Petković, K., (ed.), 1976. *Geološka terminologija i nomenklatura*. VII Kaustobioliti. Zavod za regionalnu geologiju i paleontologiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Beograd, 149 str.
- Petrov, A.A., Vorobieva, N.S., Zemskova, Z.K., 1985. Sterenes and triterpenes in brown coals. *Organic Geochemistry* 8, 269-273.
- Philp, R.P., 1985. *Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra*. Elsevier, Amsterdam, 306 pp., ISBN: 0-444-42471-7.
- Philp, R.P., Gilbert, T.D., Friedrich, J., 1981. Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1173-1180.
- Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B.J., Misz-Kennan, M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vido, M., Crosdale, P., Wagner N., 2017. Classification of liptinite – ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* 169, 40-61.
- Püttmann, W., Kalkreuth, W., 1989. Comparison of hydrocarbon compositions in a sequence of humic coals, cannel coals and oil shales from the Pictou Coalfield, Nova Scotia. *Atlantic Geology* 25, 93-103.
- Qin, S., Sun, Y., Tang, Y., Jin, K., 2012. Early diagenetic transformation of terpenoids from conifers in the aromatic hydrocarbon fraction: A long term, low temperature maturation experiment. *Organic Geochemistry* 53, 99-108.
- Radke, M., Schaefer, R.G., Leythaeuser, D., 1980. Composition of soluble organic matter in coals: relation to ranks and liptinite fluorescence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1787-1800.
- Raymond, A.C., Liu, S.Y., Murchison, D.G., Taylor, G.H., 1989. The influence of microbial degradation and volcanic activity on a Carboniferous wood. *Fuel* 68, 66-73.
- Regnery, J., Püttmann, W., Koutsodendris, A., Mulch, A., Pross, J., 2013. Comparing the paleoclimatic significance of higher land plant biomarker concentrations and pollen data: A case study on lake sediments from the Holsteinian interglacial. *Organic Geochemistry* 61, 73-84.
- Rieley, G., Collister, J.W., Stern, B., Eglinton, G., 1993. Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry dioxide metabolisms. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 7, 488-491.
- Riolo, J., Hussler, G., Albrecht, P., Connan, J., 1986. Distribution of aromatic steroids in geological samples: Their evaluation as geochemical parameters. *Organic Geochemistry* 10, 981-990.

- Rohmer, M., 1987. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. In: Schriener, E., Richmond, M.H., Seibert, G., Schwarz, U. (Eds.), *Surface Structures of Microorganisms and their Interactions with the Mammalian Host*. VCH Publishing, Weinlein, Germany, pp. 227-242.
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P., Ourisson, G., 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology* 130, 1137-1150.
- Rubinstein, I., Sieskind, O., Albrecht, P., 1975. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 19, 1833-1836.
- Rubinstein, R., Strausz, O.P., Spyckerelle, C., Crawford, N.J., Westlake, D.W., 1977. The origin of the oil and bitumens of Alberta: a chemical and microbiological simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1341-1353.
- Ruble, T.E., Bakel, A.J., Philp, R.P., 1994. Compound specific isotopic variability in Uinta Basin native bitumens: paleoenvironmental implications. *Organic Geochemistry* 21, 661-671.
- Rullkötter, J., Mukhopadhyay, P.K., Welte D.R., 1984. Geochemistry and petrography of organic matter in sediments from Hole 530A, Angola Basin, and Hole 532, Walvis Ridge, Deep Sea Drilling Project. In *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, vol. 75, US Government Printing Office, Washington, pp. 1069-1087.
- Rullkötter, J., Peakman, T.M., ten Haven, H.L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 21, 215-233.
- Saito, H., Suzuki, N., 2011. Carbon isotope composition of bishomohopanoic acid in Miocene to recent marine sediments from the Nankai Trough (ODP Leg 190, Site 1178). *Organic Geochemistry* 27, 97-102.
- Sawada, K., Nakamura, H., Arai, T., Tsukagoshi, M., 2013. Evaluation of paleoenvironment using terpenoid biomarkers in lignites and plant fossil from the Miocene Tokiguchi Porcelain Clay Formation at the Onada mine, Tajimi, central Japan. *International Journal of Coal Geology* 107, 78-89.
- Schaeffer, P., Adam, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Connan J., 1995. A novel series of benzohopanes widespread in sediments. *Organic Geochemistry* 23, 87-89.
- Schmid, S., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M., Ustaszewski, K., 2008. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences* 101, 139-183.
- Schmitter, J.M., Sucrow, W., Arpino, P. J., 1982. Occurrence of novel tetracyclic geochemical markers: 8,14-seco-hopanes in a Nigerian crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2345-2350.
- Schoell, M., McCaffrey, M.A., Fago, F.J., Moldowan, J.M., 1992. Carbon isotopic compositions of 28,30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1391-1399.
- Schoell, M., Simoneit, B.R.T., Wang, T.G., 1994. Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South

- China. Biomarker sources inferred from stable carbon isotope compositions of individual compounds. *Organic Geochemistry* 21, 713-719.
- Schouten, S., Schoell, M., Rijpstra, W.I.C., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1997. A molecular stable carbon isotope study of organic matter in immature Miocene Monterey sediments, Pismo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2065-2082.
- Schouten, S., Sephton, S., Baas, M., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Steroid carbon skeletons with unusually branched C-3 alkyl side chains in sulphur-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1127-1132.
- Schwarzbauer, J., Littke, R., Meier, R., Strauss, H., 2013. Stable carbon isotope ratios of aliphatic biomarkers in Late Palaeozoic coals. *International Journal of Coal Geology* 107, 127-140.
- Sclater, J., Royden, L., Horváth, F., Burchfiel, B., Semken, S., Stegena, L., 1980. The formation of the intra-Carpathian basins as determined from subsidence data. *Earth Planetary Science Letter* 51, 139-162.
- Sekine, Y., Ishikawa, K., Kikuchi, E., Matsukata, M., Akimoto, A., 2006. Reactivity and structural changes of coal char during steam gasification. *Fuel* 85, 122-126.
- Sengupta, A.N., 2002. An assessment of grindability index of coal. *Fuel Processing Technology* 76, 1-10.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols; superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1675-1680.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry* 29, 1737-1744.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., Val Klump, J., 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology* 177, 309-322.
- Simić, Đ., Obradović, S., 2016. Elaborat o rezervama uglja i šljunka u ležištu "Kovin" (nebranjani deo polja "A") kod Kovina (stanje na dan 31.12.2015. god). *Geoprofesional*, Beograd, 165 str.
- Simoneit, B.R.T., Schoell, M., Dias, R.F., de Aquino Neto, R.F., 1993. Unusual carbon isotope compositions of biomarker hydrocarbons in a Permian Tasmanite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4205-4211.
- Simoneit, B.R.T., Schoell, M., Stefanova, M., Stojanova, G., Nosyrev, I.E., Goranova M., 1995. Composition of the extract from a Carboniferous bituminous coal 2. Compound-specific isotope analyses. *Fuel* 174, 1194-1199.
- Sinninghe Damsté, J.S., 1997. C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> neohop-13(18)-enes and their aromatic derivatives in sediments: indicators for water column stratification?. The 18<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, September 22-26, 1997, Maastricht, The Netherlands, Book of Abstracts, pp. 659-660. (Forschungszentrum Jülich).
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Schouten, S., Fuerst, J.A., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2004. The occurrence of hopanoids in planctomycetes: implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry* 35, 561-566.

- Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., Volkman, J.K., 2014. C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> Neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 402-421.
- Smith, B.N., Epstein, S., 1971. Two Categories of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C Ratios for Higher Plants. *Plant Physiology* 47, 380-384.
- Smoliński, A., Howaniec, N., Stańczyk, K., 2006. Methods of coal reactivity determination in combustion and gasification processes. *Prace Naukowe GIG, Górnictwo i środowisko* 4/2006, 77-92.
- Smoliński, A., Howaniec, N., Stańczyk, K., 2011. A comparative experimental study of biomass, lignite and hard coal steam gasification *Renewable Energy* 36, 1836-1842.
- Spajić-Miletić, O., 1960. Pregled sarmatske i panonske faune ostrakoda u basenima Mlava i Sopotska greda. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique* 27, 253-264 (sa izvodom na nemačkom).
- Spajić-Miletić, O., 1969. Biostratigrafija gornjeg miocena. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique* 34, 11-19 (sa izvodom na nemačkom).
- Spyckerelle, C., Greiner, A.C., Albrecht, P., 1977. Aromatic hydrocarbons from geological sources. III. A tetrahydrochrysene derived from triterpenes in recent and old sediments: 3,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochrysene. *Journal of Chemical Research, Miniprint*, 3746-3777.
- SRPS B.H8.318/1972: Metode ispitivanja uglja i koksa - Određivanje gornje kalorične vrednosti po metodi kalorimetrijske bombe i izračunavanje donje kalorične vrednosti (1972), 11 str.
- SRPS B.H8.390/1987: Metode ispitivanja uglja i koksa - Određivanje sadržaja vlage u analitičkom uzorku mrkog uglja i lignita - Indirektna gravimetrijska metoda (1987), 5str.
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G., Chandra, D., Teichmüller, R., 1975. *Coal petrology*. Gebrüder, Borntraeger-Berlin-Stuttgart, 554 pp.
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982. *Stach's textbook of coal petrology*. Gebrüder, Borntraeger - Berlin, 535 pp, ISBN 978-3-443-01018-8.
- Stankiewicz, A.B., Kruger, M.A., Mastalerz, M., 1996. A geochemical study of macerals from a Miocene lignite and an Eocene bituminous coal, Indonesia. *Organic Geochemistry* 24, 531-545.
- Stefanova, M., Markova, K., Marinov, S., Simoneit, B.R.T., 2005. Biomarkers in the fossils from the Miocene-aged Chukurovo lignite, Bulgaria: sesqui- and diterpenoids. *Bulletin of Geosciences* 80, 93-97.
- Stefanova, M., 2000. Head-to-head linked isoprenoids in Miocene coal lithotypes *Fuel* 79, 755-758.
- Stefanova, M., Ivanov, D.A., Utescher, T., 2011. Geochemical appraisal of palaeovegetation and climate oscillation in the Late Miocene of Western Bulgaria. *Organic Geochemistry* 42, 1363-1374.



- Stefanova, M., Kortenski, J., Zdravkov, A., Marinov, S., 2013. Paleoenvironmental settings of the Sofia lignite basin: Insights from coal petrography and molecular indicators. *International Journal of Coal Geology* 107, 45-61.
- Stefanova, M., Markova, K., Marinov, S., 2002. Molecular indicators for coal-forming paleoplant community. "Katarishte" coal deposit. *Polish Geological Institute Special Papers*, 7, 245-252.
- Stefanović, P.Lj., Marković, Z.J., Bakić, V.V., Cvetinović, D.B., Spasojević, V.D., Živković, N.V., 2012. Evaluation of Kolubara lignite carbon emission characteristics. *Thermal Science* 16, 805-816.
- Stevanović, P., 1951. Pontische Stufe im Engeren Sinne-obere Congerienschichten Serbiens und der angrenzenden Gebiete. *Serbische Akademie der Wissenschaften*, Bd. CLXXXVII, No. 2, 293-361 (na nemačkom).
- Stock, A.T., Littke, R., Lücke, A., Zieger, L., Thielemann, T., 2016. Miocene depositional environment and climate in western Europe: The lignite deposits of the Lower Rhine Basin, Germany. *International Journal of Coal Geology* 157, 2-18.
- Stojanović K., Životić D., 2013. Comparative study of Serbian Miocene coals – insights from biomarker composition. *International Journal of Coal Geology* 107, 3-23.
- Stojanović, K., Životić, D., Šajnović, A., Cvetković, O., Nytoft, H.,P., Scheeder, G., 2012. The upper Miocene Drmno lignite field (Kostolac Basin, Serbia): origin and palaeoenvironmental implications from petrological and organic geochemical studies. *Journal of the Serbian Chemical Society* 77, 1109-1127.
- Stout, S., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry* 18, 51-66.
- Strobl, S.A.I., Sachsenhofer, R.F., Bechtel, A., Meng, Q., 2014. Palaeoenvironment of the Eocene coal seam in the Fushun Basin (NE China): Implications from petrography and organic geochemistry. *International Journal of Coal Geology* 134-135, 24-37.
- Suárez-Ruiz, I., Ward, C.R., 2008. Basic factors controlling coal quality and technological behavior behavior of coal. In: Suárez-Ruiz, I., Crelling, J.C. (Eds.), *Applied Coal Petrology. The Role of Petrology in Coal Utilization*. Elsevier, Academic Press, Amsterdam, pp. 19-59.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Roksandic, Z., 1994. Carbon isotopic fractionation in lipids from methanotrophic bacteria: relevance for interpretation of the geochemical record of biomarkers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2853-2863.
- Suzuki, N., Yessalina, S., Kikuchi, T., 2010. Probable fungal origin of perylene in Late Cretaceous to Paleogene terrestrial sedimentary rocks of northeastern Japan as indicated from stable carbon isotopes. *Organic Geochemistry* 41, 234-241.
- Sýkorová, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G. H., Flores, D., 2005. Classification of huminite-ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* 62, 85-106.
- Szwed-Lorenz, J., 2001. Petrological variations in the second Lower Miocene coal seam in Poland. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej*, vol. 94, no 36. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 130 pp.

- Talbot, H.M., Bischoff, J., Inglis, G.N., Collinson, M.E., Pancost, R.D., 2016. Polyfunctionalised bio- and geohopanoids in the Eocene Cobham Lignite. *Organic Geochemistry* 96, 77-92.
- Talbot, H.M., Farrimond, P., 2007. Bacterial populations recorded in diverse sedimentary biohopanoid distribution. *Organic Geochemistry* 38, 1212-1225.
- Talbot, H.M., Handley, L., Spencer-Jones, C.L., Dinga, B.J., Schefuß, E., Mann, P.J., Poulsen, J.R., Spencer, R.G.M., Wabakanghanzi, J.N., Wagner, T., 2014. Variability in aerobic methane oxidation over the past 1.2 Myrs recorded in microbial biomarker signatures from Congo fan sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 387-401.
- Tari, G., Horváth, F., Rumpler, J., 1992. Styles of extension in the Pannonian Basin. *Tectonophysics* 208, 203-219.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*. Gebrüder, Borntraeger-Berlin-Stuttgart, 704 pp.
- Teichmüller, M., Thomson, P.W., 1958. Vergleichende mikroskopische und chemische Untersuchungen der wichtigsten Fazies-Typen im Hauptflz der niederrheinischen Braunkohle. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen* 2, 573-598.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641-643.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1985. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2181-2191.
- Thiel, V., Blumenberg, M., Pape, T., Seifert, R., Michaelis, W., 2003. Unexpected occurrence of hopanoids at gas seeps in the Black Sea. *Organic Geochemistry* 34, 81-87.
- Tian, H., Cheng, P., Zhou, Q., Xiao, X., Wilkins, R.W.T., 2012. A complete series of C<sub>31</sub>-C<sub>34</sub> 25-norbenzohopanes in the Devonian and Jurassic bitumen sands, NW Sichuan Basin. *Organic Geochemistry* 45, 1-6.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Verlag, 669 pp., ISBN 978-3-642-87813-8.
- Tuo, J., Wang, X., Chen, J., Simoneit, B.R.T., 2003. Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope compositions in coals from the Liaohé Basin, China. *Organic Geochemistry* 34, 1615-1625.
- Utescher, T., Bruch, A.A., Erdei, B., François, L., Ivanov, D., Jacques, F.M.B., Kern, A.K., Liu, Y.-S.(C.), Mosbrugger, V., Spicer, R.A., 2014. The coexistence approach – theoretical background and practical considerations of using plant fossils for climate quantification. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 410, 58-73.
- Utescher, T., Djordjevic-Milutinovic, D., Bruch, A., Mosbrugger, V., 2007. Palaeoclimate and vegetation change in Serbia during the last 30 Ma. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 253, 141-152.

- van Aarssen, B.G.K., Cox, H.C., Hoogendoorn, P., de Leeuw, J.W., 1990. A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3021-3031.
- van Bree, L.G.J., Rijpstra, W.I.C., Al-Dhabi, N.A., Verschuren, D., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 2016. Des-A-lupane in an East African lake sedimentary record as a new proxy for the stable carbon isotopic composition of C<sub>3</sub> plants. *Organic Geochemistry* 101, 132-139.
- van Dongen, B., Talbot, H.M., Schouten, S., Pearson, P.N., Pancost, R.D., 2006. Well preserved Palaeogene and Cretaceous biomarkers from the Kilwa area, Tanzania. *Organic Geochemistry* 37, 539-557.
- van Dorselaer, A., Albrecht, P., Connan, J., 1975. Changes in composition of polycyclic alkanes by thermal maturation (Yallourn Lignite, Australia). In: Campus, R., Goñi, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. Enadimsa, Madrid, pp. 53-59.
- van Dorselaer, A., Ensminger, A., Spyckerelle, C., Dastill, M., Sieskind, O., Arpino, P., Albrecht, P., Clurisson, G., 1974. Degraded and extended hopane derivatives C<sub>27</sub> - C<sub>35</sub> as ubiquitous geochemical markers. *Tetrahedron Letters* 14, 1349-1352.
- van Dyk, J.C., Keyser, M.J., van Zyl, J.W., 2001. Suitability of feedstocks for the Sasol-Lurgi fixed bed dry bottom gasification process. *Gasification Technologies Conference*. Gasification Technologies Council, Arlington, VA, USA, Paper 10-8, 11 pp.
- van Kaam-Peters, H.M.E., Köstter, J., van der Gaast, S.J., Dekker, M., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2923-2929.
- van Kaam-Peters, H.M.E., Schouten, S., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1997. A molecular and carbon isotope biogeochemical study of biomarkers and kerogen pyrolysates of the Kimmeridge Clay facies: Palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry* 27, 399-422.
- van Krevelen, D.W., 1993. *Coal: typology, chemistry, physics, constitution* (3<sup>rd</sup> edition). Elsevier, Amsterdam, pp. 979, ISBN: 978-0-444-89586-8.
- van Winden, J.F., Talbot, H.M., Kip, N., Reichart, G.-J., Pol, A., McNamara, N.P., Jetten, M.S.M., Op den Camp, H.J.M., Sinninghe Damsté, J.S., 2012. Bacteriohopanepolyol signatures as markers for methanotrophic bacteria in peat moss. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77, 52-61.
- Vitorović, D., Jovančičević, B., 2005. *Osnovi organske geohemije*. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 249 str., ISBN 86-7220-019-5.
- Volkman, J.K., 1986. A review sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., Gagosian, R.B., Wakeham, S.G., 1984. Free and esterified sterols of the marine dinoflagellate *Gonyaulax polygramma*. *Lipids* 19, 457-465.
- Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-42.

- Vu, T.T.A., Zink, K.-G., Mangelsdorf, K., Sykes, R., Wilkes, H., Horsfield, B., 2009. Changes in bulk properties and molecular compositions within New Zealand Coal Band solvent extracts from early diagenetic to catagenetic maturity levels. *Organic Geochemistry* 40, 963-977.
- Vuković, N., Životić, D., Mendonça Filho, J.G., Kravić-Stevović, T., Hámor-Vidó, M., de Oliveira Mendonça, J., 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.
- Wagner, M., 1996. Bituminiferous lignite from the Turów and Bełchatów brown coal deposits and its petrographic-chemical and sedimentological studies. *Prace Geologiczne-Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Komisja Nauk Geologicznych PAN* 143, Kraków, 7-107.
- Wakeham, S.G., 1990. Algal and bacterial hydrocarbons in particulate material and interfacial sediment of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1325-1336.
- Walters, C.C., 2006. The origin of petroleum. In: Hsu, S.C., Robinson, P. (Eds.), *Practical Advances in Petroleum Processing*. Springer, New York, pp. 79-101, ISBN 978-3-319-49345-9.
- Wall, T.F., Liu, G.S., Wu, H.W., Roberts, D.G., Benfell, K.E., Gupta, S., Lucas, J.A., Harris, D.J., 2002. The effects of pressure on coal reactions during pulverized coal combustion and gasification. *Progress in Energy and Combustion Sciences* 28, 1963-1973.
- Wang, L., Song, Z., Cao, X., Li, Y., 2015. Compound-specific carbon isotope study on the hydrocarbon biomarkers in lacustrine source rocks from Songliao Basin. *Organic Geochemistry* 87, 68-77.
- Wang, P., Xu, G., Bian, L., Zhang, S., Song, F., 2006. Study on sterols from brown algae (*Sargassum muticum*). *Chinese Science Bulletin* 51, 2520-2528.
- Ward, C., 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology* 50, 135-168.
- Wardroper A.M.K., Hoffmann, C.F., Maxwell, J.R., Barwise, A.J.G., Goodwin, N.S., Park, P.J.D., 1984. Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions-II. Aromatic steroid hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 6, 605-617.
- Weete, J.D., 1976. Algal and fungal waxes. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.), *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, pp. 349-418.
- Wei, H., Songnian, L., 1990. A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids. *Organic Geochemistry* 16, 1007-1013.
- Weston, R.J., Philp, R.P., Sheppard, C.M., Woolhouse, A.D., 1989. Sesquiterpanes, diterpanes and other higher terpanes in oils from the Taranaki Basin of New Zealand. *Organic Geochemistry* 14, 405-421.
- Wheeler, B.D., Proctor, M.C.F., 2000. Ecological gradients, subdivisions and terminology of north-west European mires. *Journal of Ecology* 88, 187-203.
- Whiticar, M. J., Faber, E., 1986. Methane oxidation in sediments and water column environments isotope evidence. *Organic Geochemistry* 10, 759-768.

- Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K., Püttmann, W., 2009. Reconstruction of floral changes during deposition of the Miocene Embalut coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of aromatic hydrocarbon composition and stable carbon isotope ratios of organic matter. *Organic Geochemistry* 40, 206-218.
- Xie, S., Nott, C.J., Avsejs, L.A., Maddy, D., Chambers, F.M., Evershed, R.P., 2004. Molecular and isotopic stratigraphy in an ombrotrophic mire for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2849-2862.
- Yang, L., Wu, Y., Zhang, J., Yu, H., Zhang, G., Zhu, Z., 2008. Distribution of lignin and sources of organic matter in surface sediments from the adjacent area of the Changjiang Estuary in China. *Acta Oceanologica Sinica* 30, 35-42.
- Zdravkov, A., Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Kortenski, J., Gratzner, R., 2011. Vegetation differences and diagenetic changes between two Bulgarian lignite deposits – Insights from coal petrology and biomarker composition. *Organic Geochemistry* 42, 237-254.
- Zhang, X., Xu, Y., Ruan, J., Ding, S., Huang, X., 2014. Origin, distribution and environmental significance of perylene in Okinawa Trough since last glacial maximum. *Organic Geochemistry* 76, 288-294.
- Zhang, Y., Jiang, A., Sun, Y., Xie, L., Chai, P., 2012. Stable carbon isotope compositions of isoprenoid chromans in Cenozoic saline lacustrine source rocks from the Western Qaidam Basin, NW China: source implications. *Chinese Science Bulletin* 57, 1013-1023.
- Zhao, S.-Q., Zhong, N.-N., Xiong, B., Simoneit, B.R.T., Wang, T.-G., 1990. Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China. *Fuel* 69, 4-11.
- Životić, D., Bechtel, A., Sachsenhofer, R., Gratzner, R., Radić, D., Obradović, M., Stojanović, K., 2014. Petrological and organic geochemical properties of lignite from the Kolubara and Kostolac basins, Serbia: Implication on Grindability Index. *International Journal of Coal Geology* 131, 344-362.
- Životić, D., 2008. Petrografske i ogransko geohemijske karakteristike mrkih ugljeva iz ležišta Istočne Srbije, Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 193 str.
- Životić, D., Jovančičević, B., Schwarzbauer, J., Cvetković, O., Gržetić, I., Ercegovac, M., Stojanović, K., Šajnović, A., 2010. The petrographical and organic geochemical composition of coal from the East field, Bogovina Basin (Serbia). *International Journal of Coal Geology* 81, 227-241.
- Životić, D., Stojanović, K., Gržetić, I., Jovančičević, B., Cvetković, O., Šajnović, A., Simić, V., Stojaković, R., Scheeder, G., 2013. Petrological and geochemical composition of lignite from the D field, Kolubara basin (Serbia). *International Journal of Coal Geology* 111, 5-22.
- Životić, D., Wehner, H., Ostertag-Henning, C., Ercegovac, M., Scheeder, G., Jovančičević, B., Cvetković, O., Gržetić, I., Milivojević, J., Stojanović, K., Šajnović, A., 2007. The organic geochemical, petrographical and palynological composition of coal from the Kovin deposit (Serbia). The 23<sup>th</sup> International Meeting on Organic

## 8. LITERATURA

---

*Danica D. Mitrović*

Geochemistry, September 9-14, 2007, Torquay, England, Book of Abstracts, pp. 565-566, ISBN: 978-0-9556551-0-4.

## BIOGRAFIJA

Danica Mitrović je rođena u Majdanpeku 29.01.1987. Završila je Osnovnu školu „Vuk Karadžić“ u Donjem Milanovcu, nakon koje je upisala i završila „Požarevačku gimnaziju“ u Požarevcu. Osnovne akademske studije upisala je 2006. na studijskom programu „Hemičar za zaštitu životne sredine“ na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, a iste je završila 2010. godine sa prosečnom ocenom 8,77. Diplomirala je sa ocenom 10 na temu „Određivanje ukupnog organskog ugljenika metodom ICP-OES“. Master studije na smeru „Diplomirani hemičar – master“ na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je 2010. i završila 2011. godine sa prosečnom ocenom 9,50 i ocenom 10 na master radu „Biomarkeri u lignitima Kolubarskog basena“ odbranjenom na Katedri za primenjenu hemiju.

Nakon upisanih doktorskih studija, oktobra 2011. godine, na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, zaposlila se jula 2012. godine u Inovacionom Centru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu u zvanju istraživač – pripravnik. Od avgusta 2014. godine unapređena je u zvanje istraživač – saradnik. Od 2015. godine je angažovana na držanju vežbi iz predmeta Industrijska hemija na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

## Prilog 1.

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Rekonstrukcija porekla i paleosredine stvaranja uglja u ležištu „Kovin“ na osnovu  
petrografskih i geohemijskih ispitivanja

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



**Prilog 2.**

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije  
doktorskog rada**

Ime i prezime autora Danica Mitrović

Broj indeksa DH 26/2011

Studijski program Doktor hemijskih nauka

Naslov rada Rekonstrukcija porekla i paleosredine stvaranja uglja u ležištu „Kovin“ na osnovu petrografskih i geohemijskih ispitivanja

Mentor Dr Ksenija Stojanović

Izjavljujem da je štampana verzija mog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjenja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Prilog 3.

## Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod nazivom:

Rekonstrukcija porekla i paleosredine stvaranja uglja u ležištu „Kovin“ na osnovu petrografskih i geohemijskih ispitivanja

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo (CC BY)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

**Potpis autora**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.