

Универзитет у Београду
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

| | | | |
|----------------------|------|--------|-----------|
| ПРИМЉЕНО: 11-04-2019 | | | |
| Орг. јед. | Број | Прилог | Вредности |
| | 26/6 | | |

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

Предмет: Извештај Комисије за преглед и оцену докторске дисертације Наташе Д. Ђоковић, мастер-хемичара

Поштоване колегинице и колеге,

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 21. 01. 2016. године одређени смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације **Наташе Д. Ђоковић**, мастер-хемичара, пријављене под насловом:

**„Геолошка еволуција и могућност рационалне примене лигнита поља
„Смедеревско Поморавље“ (басен Костолац) – органско-геохемијска и
петрографска студија”**

Комисија је докторску дисертацију прегледала и подноси Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Наташе Д. Ђоковић, написана је на 232 стране формата А4 (фонт 12, проред 1,5), садржи 75 слика и 18 табела. Подељена је на осам поглавља: 1. Увод (4 стране), 2. Теоријски део (75 страна), 3. Геолошке карактеристике басена Костолац (8 страна), 4. Циљ и план истраживања (3 стране), 5. Експериментални део (12 страна), 6. Резултати и дискусија (95 страна), 7. Закључци (6 страна) и 8. Литература (29 страна, 301 цитат). Поред тога, дисертација садржи Захвалницу, Извод на српском и енглеском језику, Садржај, Биографију кандидата, Изјаву о ауторству, Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и Изјаву о коришћењу.

У Уводу кандидат даје преглед истраживања изведених у овој дисертацији са освртом на њихов фундаментални и практични значај. Укратко су приказани и садржаји свих осталих поглавља. У овом поглављу кандидат таксативно истиче предмет и циљеве рада. Циљ овог рада је био да се применом савремених петрографских, органско-геохемијских и изотопских анализа утврди порекло и геолошка еволуција лигнита из поља „Смедеревско Поморавље“ басена Костолац (старост горњи миоцен – понг), тј. изведе реконструкција палеовегетације и палеоклиматских услова у тресетишту током формирања угљених слојева. Такође, процењена је могућност употребе лигнита као основног горива у термоелектранама

електропривреде Србије, као и за гасификацију и брикетирање. На основу мерења изотопског састава угљеника појединачних биомаркера изведени су закључци о утицају дијагенетских процеса на $\delta^{13}\text{C}$. Поред тога, узимајући у обзир распрострањеност и значај ксилитног литотипа лигнита, изолована су и детаљно испитана 4 варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита: мумифицирани (светло жути), тракасти (тамно жути), структурни (браон) и доплеритски (црни), са циљем да се утврде разлике у пореклу и средини таложења органске супстанце (ОС), као и да се одреди утицај ВКЛ на квалитет лигнита.

У Теоријском делу кандидат је дао детаљан преглед литературних података о постанку и карактеристикама органске супстанце (ОС) угља. У посебним целинама обрађени су литотипови лигнита, са посебним акцентом на варијетете ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита, мацерали хуминитске, липтинитске и инертинитске групе, рефлексија хуминита/витринита, као и петрографски индекси који се користе за реконструкцију порекла и средине таложења ОС лигнита и процену применљивости лигнита у процесима прераде. У овом делу дисертације посебна пажња је посвећена биомаркерима (*n*-алкани, изопреноидни алифатични алкани, стероиди, хопаноиди, сесквитерпеноиди, дитерпеноиди, тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом, масне киселине и *n*-алканоли) који су коришћени у интерпретацији резултата докторске дисертације. Објашњен је начин њихове генезе из биолошких прекурсора и даље трансформације у геосфери. Приказани су типични хроматограми и масени спектри индивидуалних једињења. Детаљно су обрађени изотопски састав угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) наведених типова биомаркера и специфични геохемијски параметри који се израчунавају из њихових расподела и обилности.

У оквиру поглавља 3 описане су Геолошке карактеристике басена Костолац. Детаљно је обрађено испитивано поље „Смедеревско Поморавље“ у смислу тектонских и литолошких карактеристика седимената горњег миоцена и квартара. Посебна пажња посвећена је геолошкој грађи три угљена слоја.

У поглављу Циљ и план истраживања још једном су јасно дефинисани задаци и циљеви рада на докторској дисертацији и изнесен план рада. Такође, објашњени су разлози за одабир узорача који су коришћени у овој дисертацији.

У поглављу Експериментални део описане су методе и поступци који су коришћени у овом истраживању. Петрографска анализа коришћена је за одређивање квантитативног састава мацерала хуминитске (текстинит, улминит, атринит, денсинит, гелинит и корпохуминит), липтинитске (споринит, кутинит, резинит, суберинит, алгинит и липтодетринит), инертинитске групе (фузинит, семифузинит, макринит, фунгинит и инертодетринит) и минералних материја (глине, карбонати, пирит и др.), као и за мерење рефлексије хуминита. Елементарном анализом одређен је садржај органског угљеника и сумпора. Одређивање садржаја хигроскопне влаге, пепела и топлотне моћи изведено је по стандардним процедурама. Rock-Eval пиролиза је урађена на репрезентативним узорцима у циљу процене гасног потенцијала ових лигнита при високој матурацији. Битумен (растворна органска супстанца) изолована је из пулверизованих узорача лигнита и ВКЛ лигнита екстракцијом по Сокслету (Soxhlet), односно помоћу аутоматског екстрактора Dionex ASE 200. Асфалтени су сталожени помоћу смеше *n*-хексан-дихлорметан (80:1; V:V). Применом хроматографских техника малтени су раздвојени на фракције засићених угљоводоника, ароматичних угљоводоника и поларних једињења (NSO-фракција). Из поларне фракције изоловани су *n*-алканоли и масне киселине. Фракције засићених и ароматичних угљоводоника, *n*-алканоли и триметилсиллил-деривати масних киселина су анализирани применом гасне хроматографије са масеном спектрометријом (GC-MS). Идентификован је и квантификован велики број биомаркера (*n*-алкани,

изопреноидни алифатични алкани, стероиди, хопаноиди, дитерпеноиди, тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом, кадален, *n*-алканоли, масне киселине). У циљу прецизне процене порекла органске супстанце и утврђивања дијагенетских путева трансформације биомолекула одређен је изотопски састав угљеника у индивидуалним биомаркерима, *n*-алканима, дитерпеноидима, тритерпеноидима са хопаноидним скелетом и кадалену (гаснохроматографска-изотопски однос-масено спектрометријска анализа, GC-irMS).

Поглавље Резултати и дискусија подељено је у две велике целине у којима су систематски изложени и детаљно продискутовани резултати ове дисертације. Свака од целина садржи неколико одељака. У овом поглављу дате су микрофотографије мацерала лигнита и ВКЛ лигнита у рефлектованој нормалној и ултраљубичастој светлости, и хроматограми свих идентификованих типова једињења у засићеној и ароматичној фракцији лигнита и ВКЛ лигнита, и као и хроматограми *n*-алканола и масних киселина идентификованих у поларној фракцији лигнита. Резултати петрографске анализе, вредности групних- и специфичних органско-геохемијских параметара и изотопски састав угљеника у појединачним биомаркерима табеларно су приказани. Поглавље садржи и низ дијаграма који су коришћени у интерпретацији.

Први део овог поглавља обухвата детаљну процену порекла, средине таложења и дијагенетских промена органске супстанце (ОС) лигнита поља „Смедеревско Поморавље“ по угљеним слојевима (III, II и I). Лигнити поља „Смедеревско Поморавље“ су типични хумусни угљеви, при чему је најзаступљенији мацерал хуминитске групе у I угљеном слоју текстинит, док су у II и III слоју то денсинит и/или улминит. ОС лигнита потиче од дрвенасте и зељасте вегетације са доминацијом прве. Главни прекурсорци ОС су биле голосеменице из четинарских фамилија *Cupressaceae*, *Taxodiaceae* и *Pinaceae*. Нешто већи допринос *Pinaceae* запажен је у I угљеном слоју. Удео скривеносеменица у прекурсорском органском материјалу је знатно мањи од удела голосеменица. Папрати, гљиве, акватични организми (макрофите и алге) и маховине рода *Sphagnum* (у I угљеном слоју) били су присутни у прекурсорском органском материјалу у мањим количинама. Хемоаутотрофне и хетеротрофне бактерије су имале важну улогу током дијагенезе.

Дијагенетске промене биомаркера, праћене променом броја угљеникових атома утичу на вредности $\delta^{13}\text{C}$. Ароматизација дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида резултује осиромашењем у тежем угљениковом изотопу ^{13}C , док је ароматизација хопаноида показала супротан тренд. Разлике у $\delta^{13}\text{C}$ вредности моноароматичних- и триароматичних дитерпеноида су биле израженије него разлике у $\delta^{13}\text{C}$ вредности моноароматичних- и триароматичних нехопаноидних пентацикличних тритерпеноида, што указује на брзу и интензивну ароматизацију тритерпеноида током најраније фазе дијагенезе.

Формирање тресета се одвијало у слатководној средини при променљивим, аноксичним до благо оксичним редокс условима. У III и II угљеном слоју стварање лигнита је највећим делом било праћено плављењем површинским водама. Овакви услови резултовали су доминацијом земљастог литотипа угља и приближним вредностима $\delta^{13}\text{C}$ појединачних биомаркера у оба слоја. I угљени слој карактерише доминација ксилитног литотипа лигнита формираног у мезотрофном до омбротрофном тресетишту, без поплава и таложења песковитог материјала. Нагло плављење је зауставило раст тресета у сва три угљена слоја. Односи де-А-деградованих и недеградованих ароматичних- дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида (ретен/IPN и T2/T1), предложени у овој дисертацији, као и степен ароматизације наведених терпеноидних биомаркера представљају индикаторе промене нивоа воденог стуба у тресетишту.

Када је реч о рационалној примени лигнита, вредности топлотне моћи указују да су основни захтеви за употребу у термоелектранама испуњени. Резултати петрографске анализе и Rock-Eval пиролизе показују да узорци из I угљеног слоја имају одређени потенцијал за гасификацију у флуидизованом слоју, док ниједан узорак није погодан за брикетирање без везивног средства.

Други део поглавља Резултати и дискусија односи се на опсежне анализе изведене на четири варијетета ксилитног литотипа, ВКЛ (мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски) изолована из костолачког лигнита. Резултати петрографских и геохемијских анализа указују на извесне разлике у пореклу и дијагенетским променама ОС ВКЛ лигнита. ОС мумифицираног ВКЛ је била изложена највећем утицају микробних заједница током дијагенезе. Садржај укупних хуминитских мацерала опада од мумифицираног, преко тракастог и структурног до доплеритског ВКЛ, док садржај инертинитских мацерала показује супротан тренд. ВКЛ се разликују према односу садржаја најобилнијих мацерала хуминитске групе, текстинит/улминит, који опада од мумифицираног ка доплеритском ВКЛ, одражавајући пораст степена гелификације биљног ткива. Удео вегетације пореклом од голосеменица у односу на допринос скривеносеменица опада у низу мумифицирани > тракасти > структурни > доплеритски ВКЛ. Расподела нехопаноидних тритерпеноида указује на смањење доприноса фамилије *Betulacea* ОС почев од мумифицираног и тракастог, преко структурног до доплеритског ВКЛ лигнита. Промена боје од мумифицираног до доплеритског ВКЛ праћена је смањењем доприноса дрвенасте вегетације и порастом удела епикутуларних воскова у прекурсорском органском материјалу. На основу петрографског састава закључено је да структурни и доплеритски ВКЛ показују боље карактеристике мељивости од мумифицираног и тракастог ВКЛ лигнита. Са друге стране, структурни и доплеритски ВКЛ имају неповољан, а мумифицирани и тракасти ВКЛ лигнита повољан утицај на процес брикетирања без везивног средства. Мумифицирани и тракасти ВКЛ имају и боља својства за процес гасификације у флуидизованом слоју од структурног и доплеритског ВКЛ лигнита.

У поглављу Закључци кандидат је на основу детаљно продискутованих резултата, систематски резимирао закључке који су проистекли из ове докторске дисертације.

Литература (301 цитат) обухвата публикације релевантне за област истраживања и покрива све делове дисертације.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

У оквиру докторске дисертације детаљно је анализиран 41 узорак лигнита из 11 бушотина поља „Смедеревско Поморавље“, западног дела басена Костолац, Србија, које је још увек у фази истраживања. Узорци су узети из сва три угљена слоја (I-III): I слој (26 узорака; дубински интервал, 21,30 – 123,00 m), II слој (11 узорака; дубински интервал, 52,75 – 87,70 m) и III слој (4 узорка; дубински интервал, 83,65 – 102,60 m; због недовољне дубине бушотина није било могуће узети већи број узорака из овог угљеног слоја). Лигнити су горњемеоценске старости (понт).

Утврђено је порекло и геолошка еволуција лигнита и изведена реконструкција вегетације и палеоклиматских услова у тресетишту при настанку угљоносних слојева. Процењен је утицај ароматизације у фази дијагенезе на вредности изотопског састава угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) појединачних биомаркерских једињења. У циљу откривања разлика у пореклу и дијагенетским променама ОС, и ради утврђивања утицаја варијетета

ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита на квалитет лигнита изолована су и детаљно анализирана четири ВКЛ лигнита (мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски). Процена порекла и средине таложења ОС, као и могућности примене лигнита и ВКЛ лигнита изведена је на основу петрографских података, групних органско-геохемијских параметара, анализе индивидуалних биомаркера и њиховог изотопског састава.

Узорци костолачког лигнита (средња рефлексација хуминита $0,30 \pm 0,03$ %) се према макропетрографским особинама сврставају у следеће литотипове: ксилитни, мешавину ксилитног и барског угља, мешавину барског и ксилитног угља, барски угаљ, мешавину барског и земљастог угља и земљастог угаља. Костолачки лигнители су типични хумусни угљеви, при чему је најзаступљенији мацерал хуминитске групе у I угљеном слоју текстинит, док су у II и III слоју то денсинит и/или улминит.

Главни прекурсорни ОС су биле голосеменнице (гимносперме). На основу расподеле сескви- и дитерпеноида у засићеној и ароматичној фракцији, као и присуства кауренола, 3-кетосимонелита, феругинола и 6,7-дехидроферугинола у поларној фракцији, закључено је да су доминантну улогу у прекурсорској ОС имале четинарске фамилије *Cupressaceae*, *Taxodiaceae* и *Pinaceae*, при чему је на основу обилности трицикличних дитерпеноида и изотопског састава индивидуалних дитерпеноида примећен нешто виши допринос *Pinaceae* у I угљеном слоју. Удео скривеносеменица (ангиосперме) у прекурсорској ОС је знатно мањи од удела голосеменница, при чему релативно висока заступљеност деривата лупана у испитиваним узорцима упућује на допринос фамилије *Betulaceae*. Папрати, гљиве, акватични организми (макрофите и алге) и маховине рода *Sphagnum* (у I угљеном слоју) били су присутни у изходном органском материјалу у мањим количинама. Хемоаутоτροφне и хетеротрофне бактерије су имале важну улогу током дијагенезе.

Анализом изотопског састава угљеника утврђено је да ароматизација дитерпеноида доводи до осиромашења у тежем угљениковом изотопу ^{13}C . Благо снижене вредности $\delta^{13}\text{C}$ ретена у односу на метилретен у сва три угљена слоја упућују на могући утицај деметиловања на изотопски састав. Исти тренд нижих просечних $\delta^{13}\text{C}$ вредности примећен је код 16,17-биснордехидроабијетана у односу на дехидроабијетан, али је у овом случају ситуација компликованија, јер 16,17-биснордехидроабијетан може потицати и из пимарадиена или изопимарадиена, а не искључиво из дехидроабијетана. Ароматизација нехопаноидних тритерпеноида такође резултује осиромашењем у тежем угљениковом изотопу ^{13}C . Разлике у $\delta^{13}\text{C}$ вредности моноароматичних- и триароматичних дитерпеноида су биле израженије него разлике у $\delta^{13}\text{C}$ вредности моноароматичних- и триароматичних нехопаноидних пентацикличних тритерпеноида, што указује на брзу и интензивну ароматизацију тритерпеноида током најраније фазе дијагенезе. Мерене $\delta^{13}\text{C}$ вредности за ароматичне хопане (D-моноароматични и ABCD-тетраароматични хопан) показују да је дијагенетска ароматизација хопаноида праћена обогаћењем у тежем угљениковом изотопу ^{13}C , дакле има супротан тренд у односу на ароматизацију дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида. Овај резултат указује на постојање извесног баланса ^{13}C током дијагенетске ароматизације појединачних биомаркера. Једињење норланоста(еуфа)хексаен, чији је изотопски састав по први пут измерен у овој дисертацији, има $\delta^{13}\text{C}$ вредности сличне ароматичним нехопаноидним тритерпеноидима што указује на порекло од скривеносеменица.

У дисертацији су дефинисани нови параметри, који представљају односе де-А-деградованих и недеградованих ароматичних дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида (ретен/IPN и T2/T1), који уз степен ароматизације ових биомаркера указују на промене нивоа воденог стуба у тресетишту.

На основу вредности петрографских индекса (TPI, VI, GI и GWI), садржаја сумпора и биомаркерских расподела утврђена су два главна типа палеосредине у фазама настанка угља. Први тип се односи на III и II угљени слој, који представља тресетиште са отвореним воденим површинама, подложно поплавама и резултује доминацијом земљастог литотипа угља и приближним вредностима $\delta^{13}\text{C}$ појединачних биомаркера у оба слоја. Знатно мања количина лигнита у III и II угљеном слоју, представљена барским- и смешом барског и ксилитног литотипа, формирана је у условима шумске мочваре са стабилним нивоом воденог стуба. Изражена сличност лигнита из III и II угљеног слоја указује на циклично понављање палеоуслова у средини таложења. Други тип палеосредине односи се на формирање угља у I угљеном слоју и представљен је мезотрофним до омбротрофним тресетиштем без поплава и депозиције песковитог материјала. У оваквим условима створен је лигнит у којем доминира ксилитни литотип. Присуство прослојака мешавине ксилитног и барског угља, па чак и земљастог угља, посебно у доњем делу I угљеног слоја упућује на промену средине таложење у шумску мочвару изложену плављењу. Мацерални састав, расподеле биомаркера и њихове релативно униформне вредности изотопског састава угљеника показују да није било јаче деградације ОС од подине према кровини угљеног слоја. Ово запажање доводи до закључка да је брзо плављење мочваре зауставило раст тресетишта у сва три угљена слоја.

Када је реч о рационалној примени лигнита, вредности топлотне моћи указују да су основни захтеви за употребу у термоелектранама испуњени. Међутим, висок садржај пепела, мора бити узет у обзир да би се оптимизовало сагоревање лигнита. Резултати петрографске анализе и Rock-Eval пиролизе показују да узорци из I угљеног слоја имају одређени потенцијал за гасификацију у флуидизованом слоју, док ниједан узорак није подобан за брикетирање. Резултати Rock-Eval пиролизе сугеришу да би органска супстанца лигнита I угљеног слоја могла да генерише значајније количине гаса на знатно вишем степену зрелости.

Имајући у виду распрострањеност и значај ксилитног литотипа лигнита, у овој дисертацији, посебна пажња посвећена је проучавању петрографског и биомаркерског састава четири ВКЛ (мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски) изолована из костолачког лигнита. Резултати ових анализа указали су да постоје разлике у пореклу и променама ОС током дијагенезе.

У свим ВКЛ лигнита доминирају хуминитски мацерали чија обилност показује растући тренд у низу: доплеритски < структурни < тракасти < мумифицирани ВКЛ, док садржаји укупних липтинита, инертинита и минералних материја показују супротан тренд. Најдоминантнији мацерали хуминитске групе у свим ВКЛ су текстинит или улминит, при чему однос текстинит/улминит значајно опада у низу: мумифицирани > тракасти > структурни > доплеритски ВКЛ, одражавајући пораст степена гелификације биљног ткива. По саставу липтинитских мацерала, ВКЛ се углавном разликују према односима резинит/липтодетринит и резинит/суберинит, што је последица различитог доприноса лигнина и епикутикларних воскова. Ови односи су виши у мумифицираном и тракастом него у структурном и доплеритском ВКЛ лигнита. Овом закључку у прилог иду и највише вредности односа укупног органског угљеника и азота (ТОС/Н) и параметра TPI у мумифицираном и тракастом ВКЛ.

Промена боје ВКЛ лигнита праћена је променама у вредностима мацералних индекса. TPI опада, а GI расте од мумифицираног, преко тракастог и структурног, до доплеритског ВКЛ лигнита, што указује на смањење доприноса дрвенасте у односу на зељасту вегетацију и пораст нивоа воденог стуба.

Удео дитерпеноида показује опадајући тренд у низу мумифицирани > тракасти > структурни > доплеритски ВКЛ лигнита, док су удели осталих биомаркера порасли у

супротном смеру, са изузетком сесквитерпеноида, који су обилнији у структурном него у доплеритском ВКЛ лигнита. Расподеле биомаркера јасно указују да удео вегетације пореклом од голосеменица у односу на допринос скривеносеменица опада на низу мумифицирани > тракасти > структурни > доплеритски ВКЛ.

Разлике у расподелама хопана, заједно са разликама у садржају битумена, кратколанчаних *n*-алкана и степену ароматизације дитерпеноида и тритерпеноида указују да се мумифицирани ВКЛ највише разликује од осталих ВКЛ према дијагенетским променама ОС под утицајем микробних заједница.

Структурни и доплеритски ВКЛ имају боље особине мељивости од мумифицираног и тракастог ВКЛ лигнита. На основу петрографског састава утврђено је да структурни и доплеритски ВКЛ имају неповољан, а тракасти и посебно мумифицирани ВКЛ лигнита повољан утицај на процес брикетирања. Мумифицирани и тракасти ВКЛ су погоднији за гасификацију у флуидизованом слоју од структурног и доплеритског ВКЛ лигнита.

#

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Резерве лигнита у костолачком басену се процењују на око 2 милијарде тона, док су у западном делу овог басена, које обухвата поље „Смедеревско Поморавље“, резерве угља процењене на око 355 милиона тона. Имајући у виду да су истраживања овог поља у току, од великог интереса је било извести детаљно геолошко и геохемијско испитивање, будући да економичност експлоатације и употребна својства лигнита, управо зависе од услова стварања. Истраживање је урађено на 41 узорку лигнита, старости понта (горњи миоцен), који потичу из сва три угљена слоја.

Фундаментални научни допринос ове докторске дисертације огледа се у утврђивању порекла ОС и палеосредине стварања угља у пољу „Смедеревско Поморавље“. Ова истраживања су актуелна јер омогућавају реконструкцију палеовегетације и палеоклиматских услова у тресетишту током формирања угљених слојева. Главни прекурсор ОС су биле голосеменице. Закључено је да су доминантну улогу у прекурсорској ОС имале четинарске фамилије, *Cupressaceae*, *Taxodiaceae* и *Pinaceae*, при чему је примећен нешто виши допринос *Pinaceae* у I угљеном слоју. Идентификована вегетација указује на умерене климатске услове током понта. Утврђена су два главна типа палеосредине у фазама настанка угља. Први тип се односи на III и II угљени слој, који представља тресетиште са отвореним воденим површинама, подложно поплавама и резултује доминацијом земљастог литотипа угља. Други тип палеосредине односи се на формирање угља у I угљеном слоју и представљен је мезотрофним до омбротрофним тресетиштем без поплава и депозиције песковитог материјала. У оваквим условима створен је лигнит у којем доминира ксилитни литотип. Присуство два наведена типа палеосредине указује на изражене промене у количини падавина, док скоро идентичан сценарио стварања лигнита у III и II угљеном слоју, указује на периодично понављање палеоклиматских услова током понта. На значај и актуелност оваквих истраживања указује низ радова, у којима су проучаване угљоносне формације из свих делова света, различите стратиграфске припадности, а који су у претходној календарској години публиковани у међународном часопису изузетних вредности (M21a), *International Journal of Coal Geology*:

M. Radhwani, A. Bechtel, V.P. Singh, B.D. Singh, B. Mannai-Tayech, 2018. Petrographic, palynofacies and geochemical characteristics of organic matter in the Saouef

Formation (NE Tunisia): Origin, paleoenvironment, and economic significance. *International Journal of Coal Geology* **187**, 114-130.

- S. Patra, S.S. Dirghangi, A. Rudra, S. Dutta, S. Ghosh, A.K. Varma, D. Shome, M.S. Kalpana, 2018. Effects of thermal maturity on biomarker distributions in Gondwana coals from the Satpura and Damodar Valley Basins, India. *International Journal of Coal Geology* **196**, 63-81.
- L. Jiang, S.C. George, 2018. Biomarker signatures of Upper Cretaceous Latrobe Group hydrocarbon source rocks, Gippsland Basin, Australia: Distribution and palaeoenvironment significance of aliphatic hydrocarbons. *International Journal of Coal Geology* **196**, 29-42.

Овај часопис је деценијама водећи у области геологије и геохемије угљева. Из ове дисертације такође је проистекао рад штампан на 33 стране у *International Journal of Coal Geology* 2018. године.

Фундаментални научни значај дисертације огледа се и у дефинисању два нова специфична геохемијска параметра који представљају односе де-А-деградованих и недеградованих ароматичних дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида (ретен/IPN и T2/T1), који указују на промене нивоа воденог стуба у тресетишту. Поред тога, по први пут је измерен изотопски састав угљеника у нор-ланоста(еуфа)хексаену, који указује на порекло овог биомаркера од скривеносеменица. У овој дисертацији одређене су и $\delta^{13}\text{C}$ вредности низа биомаркерских једињења, што је омогућило праћење утицаја дијагенетских промена, као што су ароматизација и деметиловање на изотопски састав угљеника. Овакви подаци се ретко срећу у литератури.

На актуелност проблематике испитивања литотипова лигнита и варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита указује чињеница да су непосредно после објављивања рада пристеклог из ове докторске дисертације (*Geologica Carpathica* 2018, **69**, 51-70), публикована два рада (*International Journal of Coal Geology*) у којима су веома слична истраживања изведена на лигнитима из Кине и Словеније:

- V. Liua, C. Zhaob, J. Mab, Y. Sunb, W. Püttmann, 2018. The origin of pale and dark layers in Pliocene lignite deposits from Yunnan Province, Southwest China, based on coal petrological and organic geochemical analyses. *International Journal of Coal Geology* **195**, 172-188.
- V. Liua, M. Vrabec, M. Markič, W. Püttmann, 2019. Reconstruction of paleobotanical and paleoenvironmental changes in the Pliocene Velenje Basin, Slovenia, by molecular and stable isotope analysis of lignites. *International Journal of Coal Geology* **206**, 31-45.

Практични значај дисертације огледа се у процени употребних својстава лигнита поља „Смедеревско Поморавље“ и ВКЛ лигнита у различите намене (сагоревање у термоелектранама, гасификација у флуидизованом слоју, мељивост и брикетирање).

Коначно, треба истаћи да је анализа ароматичне фракције у испитиваним лигнитима послужила као полазна тачка за идентификацију новог биомаркерског једињења, дехидроицетексана (ицетекса-8,11,13-триена). *Cis*-изомер је изолован из предметног лигнита и његова структура је у потпуности одређена применом NMR спектроскопије. У овом истраживању учествоао је интернационални тим, а рад је публикован у јануару 2019. године:

- H.P. Nytoft, G. Kildahl-Andersen, S. Lindström, F. Rise, A. Bechtel, D. Mitrović, N. Đoković, D. Životić, K.A. Stojanović, 2019. Dehydroicetexanes in sediments and crude oils: Possible markers for Cupressoideae. *Organic Geochemistry* **129**, 14-23.

На основу изложеног, може се закључити да се истраживања изведена током израде ове докторске дисертације уклапају у трендове модерне органске геохемије.

Г. Објављени и саопштени радови који чине део дисертације

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у међународном часопису изузетних вредности (M21a), два рада штампана у часописима међународног значаја (M23), седам саопштења штампаних у изводу на научним скуповима међународног значаја (M34) и два саопштења штампана у изводу на научним скуповима националног значаја (M64).

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a)

1. N. Đoković, D. Mitrović, D. Životić, A. Bechtel, R. Sachsenhofer, V. Matić, L. Glamočanin, K. Stojanović, 2018. Petrographical and organic geochemical study of the lignite from the Smederevsko Pomoravlje field (Kostolac Basin, Serbia). *International Journal of Coal Geology* **195**, 139-171 (<https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.06.005>). (Geosciences, Multidisciplinary 17/189; IF₂₀₁₇ = 4,130).

Радови у часописима међународног значаја (M23)

1. N. Đoković, D. Mitrović, D. Životić, D. Španić, T. Troškot-Čorbić, O. Cvetković, K. Stojanović, 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 (https://www.shd.org.rs/JSCS/Vol80/No4/12_4739_5957.pdf). (Chemistry, Multidisciplinary 120/163; IF₂₀₁₅ = 0,970).

2. N. Đoković, D. Mitrović, D. Životić, A. Bechtel, R. Sachsenhofer, K. Stojanović, 2018. Petrographic and biomarker analysis of xylite-rich coal from the Kolubara and Kostolac lignite basins (Pannonian Basin, Serbia). *Geologica Carpathica* **69**, 51-70 (<http://www.geologicacarthica.com/browse-journal/volumes/69-1/article-864/>). (Geosciences, Multidisciplinary 147/189; IF₂₀₁₇ = 1,169).

Саопштења на научним скуповима међународног значаја штампана у изводу (M34)

1. D. Mitrović, N. Đoković, K. Stojanović, S.K. Das, A. Ekblad, A. Mikusinska, D. Životić, 2013. Preliminary organic geochemical study of lignites from Smederevsko Pomoravlje field, Kostolac Basin, Serbia. 65th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Sosnowiec, Poland, August 25-31, 2013. Book of Abstracts, pp. 90-91. ISBN: 978-83-934-005-2-2. Publisher: University of Silesia, Sosnowiec.

2. N. Đoković, D. Mitrović, J. Schwarzbauer, N. Vuković, D. Životić, K. Stojanović, 2014. Stable carbon isotope compositions of diterpenoid hydrocarbons in coals from Smederevsko Pomoravlje field, Kostolac Basin, Serbia. 15th European Meeting on Environmental Chemistry, EMEC 15, Brno, Czech Republic, December 3-6, 2014. Book of Abstracts, p. 43. ISBN 978-80-214-5073-8. Publisher: Brno University of Technology.

3. N. Đoković, D. Mitrović, D. Životić, A. Bechtel, K. Stojanović, 2015. Biomarker and stable isotope composition of lignite from the Smederevsko Pomoravlje field (Kostolac

Basin, Serbia). 27th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015), Prague, Czech Republic, September 13-18, 2015. Book of Abstracts, pp. 765-766.

4. N. Đoković, D. Mitrović, A. Bechtel, A. Medić, D. Životić, K. Stojanović, 2015. Biogeochemical investigation of NSO-fraction in lignites from the Smederevsko Pomoravlje field, Kostolac Basin (Serbia). 16th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 2015), Torino, Italy, November 30 - December 3, 2015. Book of Abstracts, p. 130. ISBN: 978-88-941168-0-9. Publisher: Association of Chemistry and the Environment (ACE).

5. N. Đoković, D. Mitrović, S. Das, A. Ekblad, D. Životić, K. Stojanović, 2016. Application of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ as isotopic proxies in organic geochemical study of lignite. 17th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 2016), Inverness, Scotland, November 30 - December 2, 2016. Book of Abstracts, p. 80. Publisher: Association of Chemistry and the Environment (ACE).

6. N. Đoković, D. Mitrović, A. Bechtel, V. Matić, L. Despotović, D. Životić, K. Stojanović, 2017. Petrographical and organic geochemical study of the lignites from the Smederevsko Pomoravlje field (Kostolac Basin, Serbia). 69th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), Bucharest, Romania, September 3-9, 2017. ICCP Program & Abstract Book, pp. 85-86. ISBN: 978-3-510-49239-8. Publisher: Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, Heft 92.

7. K. Stojanović, D. Životić, N. Đoković, D. Mitrović, A. Bechtel, R.F. Sachsenhofer, 2017. Characterisation of sublithotypes of xylite-rich coal – implications from petrographic and biomarker analysis. 28th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2017), Florence, Italy, September 17-22, 2017. Abstracts, Posters, P207 (<http://imog2017.org/wp-content/uploads/2017/04/083.pdf>).

***Саопштења на научним скуповима националног значаја
штампана у изводу (М64)***

1. N. Đoković, D. Mitrović, A. Bechtel, A. Medić, N. Vuković, D. Životić, K. Stojanović, 2015. Distribution of fatty acids and alcohols in lignites, from the Smederevsko Pomoravlje field, Kostolac Basin – biogeochemical approach. 7. Симпозијум Хемија и заштита животне средине са међународним учешћем (EnviroChem 2015), Палић, Србија, 9-12. јун 2015. Књига извода, страна 227-228. ISBN 978-86-7132-058-0. Издавач: Српско хемијско друштво.

2. N. Đoković, D. Mitrović, D. Životić, A. Bechtel, K. Stojanović, 2018. Coniferous families as dominant source of precursor organic matter in lignite from the Kostolac Basin (Serbia). 8. Симпозијум Хемија и заштита животне средине са међународним учешћем (EnviroChem 2018), Крушевац, Србија, 30 мај - 1. јун 2018. Књига извода, страна 95-96. ISBN 978-86-7132-068-9. Издавач: Српско хемијско друштво.

Поред наведених публикација које су проистекле из докторске дисертације, кандидат је коаутор на три рада која су штампана у часописима из категорија М21а, М22 и М23, једног саопштења на научном скупу међународног значаја штампаног у целини (М33), осам саопштења на научним скуповима међународног значаја штампаних у изводу (М34) и два саопштења на научним скуповима националног значаја штампана у изводу (М64). Ове публикације су такође из области органске геохемије угља.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације проверена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (*Гласник Универзитета у Београду*, бр. 204/22.06.2018). Помоћу програма “iThenticate” утврђено је да количина подударана текста износи 25 %. Од тога, 12 % преклапања нађено је са радом проистеклим из докторске дисертације: N. Đoković, D. Mitrović, D. Životić, A. Bechtel, R. Sachsenhofer, V. Matic, L. Glamočanin, K. Stojanović, 2018. Petrographical and organic geochemical study of the lignite from the Smederevsko Pomoravlje field (Kostolac Basin, Serbia). *International Journal of Coal Geology* 195, 139-171, што је пре свега последица чињенице да овај рад садржи девет табела (које имају и преко 40 редова и по десетак колона, те по једној табели заузимају 2-3 стране) са ознакама узорака, параметара, одговарајућим бројним вредностима и легендама које су, разумљиво, у идентичном облику дате и у докторској дисертацији. Из истог разлога, 2 % преклапања нађено је са радом такође проистеклим из докторске дисертације: N. Đoković, D. Mitrović, D. Životić, A. Bechtel, R. Sachsenhofer, K. Stojanović, 2018. Petrographic and biomarker analysis of xylite-rich coal from the Kolubara and Kostolac lignite basins (Pannonian Basin, Serbia). *Geologica Carpathica* 69, 51-70, али је у овом случају степен преклапања знатно мањи јер је рад садржао мањи број табела (пет) које су и знатно мањег обима него у случају девет табела из претходног рада. Преклапање са осталим изворима је мање од 1 %, и последица је чињенице да је у провери оригиналности учествовало и поглавље Литература, са изузетком последње стране. Имајући у виду да ово поглавље садржи 301 цитат (углавном научни радови из часописа) на 29 страна, очекивано је да је већина референци, осим оних публикованих током 2017. и 2018. године, била већ цитирана у научним радовима и књигама, или да се налази у репозиторијумима или на веб страницама различитих установа. Поред литературних навода преклапања мања од 1 % нађена су са општим појмовима, типа „докторска дисертација“, „Универзитет“ или називима органских једињења, односно скраћеницама и математичким формулама за израчунавање геохемијских параметара. Стога сматрамо да је утврђено да је докторска дисертација Наташе Д. Ђоковић у потпуности оригинална, као и да су у потпуности испоштована академска правила цитирања.

Ђ. Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације **Наташе Д. Ђоковић**, под насловом „**Геолошка еволуција и могућност рационалне примене лигнита поља „Смедеревско Поморавље“ (басен Костолац) – органско-геохемијска и петрографска студија**” закључила да је кандидат успешно одговорио на све постављене задатке и циљеве.

У овој дисертацији утврђено је порекло и услови палеосредине таложења органске супстанце (ОС), као и употребна својства лигнита поља „Смедеревско Поморавље“ које је још увек у фази истраживања. Испитан је и утицај дијагенетске ароматизације на $\delta^{13}\text{C}$ вредности појединачних биомаркера. Имајући у виду распрострањеност ксилитног литотипа, изолована су и детаљно испитана 4 варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита: мумифицирани (светло жуте боје), тракасти (тамно жуте боје), структурни (браон боје) и доплеритски (црне боје) да би се

утврдиле разлике у пореклу ОС и њеним дијагенетским променама, као и да се одреди утицај ВКЛ на квалитет лигнита.

ОС лигнита потиче од дрвенасте и зељасте вегетације са доминацијом прве. Главни прекурсори ОС су биле голосеменице из четинарских фамилија *Cupressaceae*, *Taxodiaceae* и *Pinaceae*. Нешто већи допринос *Pinaceae* запажен је у I угљеном слоју. Скривеносеменице, папрати, гљиве, макрофите, алге и маховине рода *Sphagnum* (у I угљеном слоју) били су присутни у прекурсорском органском материјалу у мањим количинама. Хемоаутоτροφне и хетеротрофне бактерије су имале важну улогу током дијагенезе.

Дијагенетске промене биомаркера утичу на вредности $\delta^{13}\text{C}$. Ароматизација дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида резултује осиромашењем у тежем угљениковом изотопу ^{13}C , док је ароматизација хопаиноида показала супротан тренд.

Идентификована су два главна типа палеосредине у фазама настанка угља. У III и II угљеном слоју стварање лигнита је највећим делом било праћено плављењем површинским водама. Овакви услови резултовали су доминацијом земљастог литотипа угља. I угљени слој карактерише доминација ксилитног литотипа лигнита формираног у мезотрофном до омбротрофном тресетишту, без поплава и таложења песковитог материјала.

У овој дисертацији предложена су два нова геохемијска параметра, која представљају односе де-А-деградованих и недеградованих ароматичних-дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида (ретен/IPN и T2/T1), а указују на промене нивоа воденог стуба у тресетишту.

На основу добијених резултата утврђено је да су основни захтеви за употребу лигнита у термоелектранама испуњени. Узорци из I угљеног слоја имају одређени потенцијал за гасификацију у флуидизованом слоју, док ниједан узорак није подобан за брикетирање без везивног средства.

Опсежне анализе четири ВКЛ лигнита (мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски) указују на извесне разлике у пореклу и дијагенетским променама ОС. ОС мумифицираног ВКЛ је била изложена највећем утицају микробних заједница током дијагенезе. Промена боје од мумифицираног до доплеритског ВКЛ праћена је смањењем доприноса дрвенасте у односу на зељасту вегетацију и порастом нивоа воденог стуба у тресетној мочвари.

Структурни и доплеритски ВКЛ показују боље карактеристике мељивости од мумифицираног и тракастог ВКЛ лигнита. Са друге стране, структурни и доплеритски ВКЛ имају неповољан, а мумифицирани и тракасти ВКЛ лигнита повољан утицај на процес брикетирања без везивног средства. Мумифицирани и тракасти ВКЛ имају и боља својства за процес гасификације у флуидизованом слоју од структурног и доплеритског ВКЛ лигнита.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у међународном часопису изузетних вредности (M21a), два рада штампана у часописима међународног значаја (M23), седам саопштења штампаних у изводу на научним скуповима међународног значаја (M34) и два саопштења штампана у изводу на научним скуповима националног значаја (M64).


Комисија сматра да резултати ове докторске дисертације представљају значајан научни допринос у области органске геохемије и да се у потпуности уклапају у савремене трендове ове научне дисциплине.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да поднету докторску дисертацију **Наташе Д. Ђоковић** под насловом „Геолошка еволуција и могућност рационалне примене лигнита поља „Смедеревско Поморавље“ (басен Костолац) – органско-геохемијска и петрографска студија” прихвати и одобри њену одбрану.

Комисија:



др Ксенија Стојановић, ментор
Редовни професор
Универзитет у Београду
Хемијски факултет



др Бранимир Јованчићевић
Редовни професор
Универзитет у Београду
Хемијски факултет



др Драгана Животић
Ванредни професор
Универзитет у Београду
Рударско-геолошки факултет

Београд,
11. април 2019. године