

ПРИМЉЕНО: 8. 3. 2018.			
Орг. јед.	Број	Прилог	Вредности
	0326		

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

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

Поштоване колегинице и колеге,

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 13. 10. 2016. године одређени смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације **Данице Д. Митровић**, мастер-хемичара, пријављене под насловом:

„Реконструкција порекла и палеосредине стварања угља у лежишту „Ковин” на основу петрографских и геохемијских испитивања”

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

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Данице Д. Митровић написана је на 243 стране А4 формата (фонт 12, проред 1,5), садржи 83 слике и 26 табела. Подељена је на осам поглавља: 1. Увод (4 стране), 2. Теоријски део (88 страна), 3. Геолошке карактеристике лежишта „Ковин“ (14 страна), 4. План и циљ истраживања (4 стране), 5. Експериментални део (6 страна), 6. Резултати и дискусија (98 страна), 7. Закључци (7 страна) и 8. Литература (22 стране, 299 цитата). 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 краћи осврт на област истраживања и тему свога рада. Објашњен је значај петрографског и органско-геохемијског испитивања лигнита. Фундаментална истраживања заснована су на чињеници да су лигнити важан фосилни запис сувоземне органске супстанце (ОС) који одсликава промене у климатским условима средине, које су условљавале смену флоре и фауне датог подручја током геолошких раздобља. Са друге стране, ова испитивања су битна и са практичног аспекта јер употребна својства лигнита (применљивост у термоелектранама, мељивост, могућност брикетирања и гасификације у флуидизованом слоју) зависе од петрографског и хемијског састава лигнита. Укратко су приказани и садржаји свих осталих поглавља. У овом поглављу кандидат таксативно истиче предмет и циљеве рада. Испитивани су узорци лигнита, старости горњег миоцена (понт), из лежишта „Ковин“ у циљу утврђивања порекла органске супстанце и одређивања карактеристика

депозиционе средине. Коришћене су петрографска анализа, групни органско-геохемијски параметри, биомаркерска анализа и мерење изотопског састава угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) појединачних биомаркерских једињења у засићеној и ароматичној фракцији угља. Будући да је на основу резултата макропетрографских испитивања утврђено да ковински лигнит чине четири литотипа: ксилитни (КЛ), барски (БЛ), мешавина барског и земљастог (МБЗЛ) и мешавина барског и кслитиног литотипа (МБКЛ), следећи циљ ове дисертације била је карактеризација органске супстанце и средине таложена наведених литотипова. На основу петрографских и геохемијских карактеристика процењена је и применљивост појединих литотипова за брикетирање, млевење и гасификацију у флуидизованом слоју. Поред тога, мерење изотопског састава угљеника појединачних биомаркера у засићеној фракцији и производа њихове ароматизације у ароматичној фракцији, омогућило је да се изведу закључци о утицају дијагенетске ароматизације на $\delta^{13}\text{C}$.

У Теоријском делу кандидат је дао детаљан преглед литературних података о органској супстанци угља. У посебним целинама обрађени су литотипови лигнита, кероген (нерастворна органска супстанца) и битумен (растворна органска супстанца). Описани су индивидуални мацерали хуминитске, липтинитске и инертинитске групе и њихова примена, како за реконструкцију порекла и средине таложена органске супстанце, тако и за процену применљивости лигнита у смислу мелјивости, могућности брикетирања и гасификације у флуидизованом слоју. У одељку који се односи на битумен посебна пажња је посвећена биомаркерима (*n*-алкани, изопреноидни алифатични алкани, стероиди, хопаноиди, дитерпеноиди, тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом, перилен) 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 наведених типова биомаркера и специфични геохемијски параметри који се израчунавају из њихових расподела и обилности.

У оквиру поглавља 3 описане су Геолошке карактеристике лежишта „Ковин“. Детаљно је обрађена геолошка грађа ковинског лежишта од палеозоица до квартара, тектонске карактеристике и дат стратиграфски и литолошки приказ средње- и горњомиоценских седимената.

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

У поглављу Експериментални део описане су методе и поступци које 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.). Елементарном анализом одређен је садржај органског угљеника, азота, сумпора и водоника. Одређивање садржаја хигроскопне влаге, пепела и топлотне моћи изведено је по стандардним процедурама. Битумен (растворна органска супстанца) изолована је из пулверизованих узорака лигнита екстракцијом са дихлорметаном (Dionex ASE 200 екстрактор). 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. Фракције засићених и ароматичних угљоводоника су анализиране 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, перилен). У циљу прецизне процене порекла органске супстанце и утврђивања дијагенетских путева трансформације биомолекула одређен је изотопски састав угљеника у индивидуалним биомаркерима, *n*-алканима, дитерпеноидима, хопаноидима и перилену (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 тезе. Свака од целина садржи неколико одељака. У овом поглављу дате су микрофотографије мацерала угљева у рефлектованој нормалној и ултраљубичастој светлости, и хроматограми свих идентификованих типова једињења у засићеној и ароматичној фракцији лигнита. Резултати петрографске анализе, вредности групних- и специфичних органско-геохемијских параметара, квантитативни састав биомаркера и њихов изотопски састав табеларно су приказани. Поглавље садржи и низ дијаграма који су коришћени у интерпретацији.

Прва целина односи се на детаљну процену порекла, средине таложења и дијагенетских промена органске супстанце ковинског лигнита по угљеним слојевима (III, II и I). Ковински лигнити су типични хумусни угљеви. Мацерални индекси и расподеле биомаркера показују да је дрвенаста материја, коју претежно чине четинари, отпорни на разградњу, преовладавала у тресетном материјалу већине узорака у односу на зељасту вегетацију (траве и жбунови). Четинарска вегетација ОС лигнита припадала је фамилијама *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Phyllocladaceae*, *Araucariaceae* и *Pinaceae*. Допринос фамилија *Pinaceae* и *Cupressaceae* се смањивао од III ка I угљеном слоју, док је допринос фамилија *Taxodiaceae* и *Araucariaceae* имао супротан тренд. Важан извор скривеносеменица, чији је удео у ОС лигнита био мањи од удела голосеменица, била је фамилија *Betulaceae*. Такође, приметан је и благи допринос папрати (*Sphagnum*), гљива и акватичних макрофита чије је присуство потврђено и на основу палинолошких испитивања (*Gramineae* Sp.) у прекурсорском органском материјалу. Расподела хопаноида и изотопски састав ових биомаркера упућују на активне микробне заједнице у фази ране дијагенезе. Дијагенетске трансформације ОС лигнита одвијале су се под утицајем хемоаутоτροφних, метанотрофних и хетеротрофних бактерија. Присуство метанотрофних бактерија указује на активан метански циклус у тресетишту.

Доњи део III угљеног слоја је била слатководна тресетна мочвара са отвореним воденим површинама. Биљни материјал су чиниле превасходно зељасте биљке, попут трава и жбунова и акватичне биљне врсте у комбинацији са дрвеном четинарском вегетацијом из приобаља. Мочвара је била често плављена приливом текуће, слатке воде, сиромашне сулфатним јонима при чему је долазило до депозиције силиклагичног (песковитог) материјала, што се одражава кроз висок садржај минералних материја, односно пепела у лигниту. Услед уплива воде богате кисеоником у мочварни предео долазило је до оксидације и деградације ОС, па се лигнит из доњег дела III слоја карактерише ниским садржајем органског угљеника. Стварање лигнита у горњем делу III угљеног слоја одвијало се у мезотрофној до благо омбротрофној шумској мочвари. Промена услова у средини таложења била је праћена променом мочварне вегетације од доминације зељастих биљака ка доминацији четинара отпорних на разградњу. Мезотрофно до омбротрофно тресетиште онемогућило је плављење и таложење силиклагичног материјала. С обзиром да омбродно тресетиште зависи од кишнице, добро очување биљног ткива и висок садржај органског угљеника у овим узорцима указују да су влажни и релативно топли климатски услови омогућили одржавање стабилног нивоа воденог стуба у средини која је била сиромашна нутријентима. У овом периоду је слегање терена било готово изједначено са растом

тресета, што је довело до биотектонске равнотеже и идеалних услова за акумулацију тресета. Формирање лигнита у II угљеном слоју одвијало се по скоро идентичном сценарију као у III угљеном слоју, што указује на циклично понављање палеоклиматских услова. Доњи део I угљеног слоја био је тресетна мочвара изложена честом плавлeњу, али за разлику од доњег дела III и II слоја, повећан садржај сумпора и карбоната у лигниту указује на уплив алкалних вода, богатих јоном калцијума. Формирање горњег дела I угљеног слоја било је праћено променом услова у средини таложења од тресетне мочваре са отвореним воденим површинама и нестабилним нивоом воденог стуба у влажну, шумску мочвару са стабилним нивоом воденог стуба. Ова промена била је праћена и порастом удела дрвенасте вегетације пореклом од четинара у прекурсорској ОС. Последично, за разлику од узорака из доњег дела I угљеног слоја, лигнит из горњег дела овог слоја има виши садржај органског угљеника, боље очувано биљно ткиво и нижи садржај минералних материја, односно пепела.

Током овог истраживања, C₂₈ 28,30-биснорнеохоп-13(18)-ен је по први пут идентификован у екстрактима лигнита. На основу изотопских вредности угљеника, закључено је да ово једињење потиче од хемоаутотрофних бактерија. Такође, на основу изотопских вредности угљеника у индивидуалним једињењима предложен је нови дијагенетски пут ароматизације, почев од C₂₈ 28,30-биснорнеохоп-13(18)-ена до серије ароматичних хопааноида (моно- до тетраароматични) са етил-групом на C-21 атому.

У другом делу поглавља Резултати и дискусија, петрографске, биомаркерске и изотопске карактеристике су повезане са литотипом лигнита. Процењена је и применљивост литотипова ковинског лигнита за млевање, гасификацију у флуидизованом слоју и брикетирање. Ковински лигнит чине четири литотипа: ксилитни (КЛ), барски (БЛ), мешавина барског и земљастог (МБЗЛ) и мешавина барског и кслитиног литотипа (МБКЛ). КЛ се знатно разликује од осталих литотипова по високом садржају четинарских смола у односу на садржај епикутуларних воскова у прекурсорској ОС. Удео дрвенасте вегетације се смањује следећим редоследом: КЛ>БЛ>МБКЛ>МБЗЛ, што је праћено повећањем удела травнате (зељасте) вегетације. МБЗЛ карактерише већи допринос алги, бактерија и гљива ОС у односу на остале литотипове. КЛ је настао у сувим до влажним условима шумске мочваре (благо омбротрофни до мезотрофни услови), док су БЛ и МБЗЛ настали у топогеној, слатководној тресетној мочвари са отвореним воденим површинама (лимнички услови). МБКЛ је настала у мочвари са жбунастом вегетацијом. Највеће флукуације у нивоу воденог стуба/влажности (параметри GWI и GI) прате постанак мешовитих литотипова (МБЗЛ и МБКЛ). Активност метанотрофних микроорганизама опада у следећем низу: МБЗЛ>БЛ>МБКЛ>КЛ. Са друге стране, хетеротрофне бактерије су имале највећи утицај на тресет КЛ. Ови резултати показују да је активност метанотрофа већа у топогеним тресетиштима, док хетеротрофи више утичу на ОС у срединама шумских мочвара. У свим литотиповима су процеси дијагенетске ароматизације утицали на изотопски састав појединачних биомаркера. Ароматизација ди- и тритерпеноида резултује осиромашењем у ¹³C изотопу, док при ароматизацији хопааноида долази до обогаћења тежим угљениковим изотопом.

Улминит и текстинит су доминантни мацерали хуминтске групе у ксилитном литотипу лигнита, што неповољно утиче на карактеристике мељивости. Денсинит, који показује бољу мељивост, доминантан је мацерал у преостала три литотипа лигнита. На основу параметра гелификације (ΣG), сви литотипови ковинског лигнита су неподесни за процес брикетирања угља. Ксилитни литотип показује најбоље особине за коришћење у процесу гасификације у флуидизованом слоју. Топлотна моћ свих литотипова показује добру корелацију са садржајем органског угљеника (највишу

вредност имају КЛ, а најнижу МБЗЛ) и задовољава основни критеријум за коришћење лигнита у термоелектранама.

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

Наведена Литература обухвата радове из области истраживања (299 цитата) и покрива све делове дисертације.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

Испитивани су узорци лигнита, старости горњег миоцена (понт), из лежишта „Ковин“ у циљу утврђивања порекла органске супстанце (ОС) и одређивања карактеристика средине таложња. Коришћене су петрографска анализа, групни органско-геохемијски параметри, биомаркерска анализа и мерење изотопског састава угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) појединачних биомаркерских једињења у засићеној и ароматичној фракцији угља. Лежиште је подељено на два поља, „А“ и „Б“ са по две бушотине у сваком пољу (ГД-601 и ГД-603; КБ-79 и КБ-91, респективно), а узорци (43) су одабрани тако да представљају сва три угљена слоја (I - Ia и Ib, II и III слој). Будући да је на основу резултата макропетрографских испитивања утврђено да ковински лигнит чине четири литотипа: ксилитни (КЛ), барски (БЛ), мешавина барског и земљастог (МБЗЛ) и мешавина барског и кслитиног литотипа (МБКЛ), следећи циљ ове дисертације била је карактеризација органске супстанце и средине таложња наведених литотипова. На основу петрографских и геохемијских карактеристика процењена је и применљивост појединих литотипова за брикетирање, млевење и гасификацију у флуидозованом слоју. Поред тога, мерење изотопског састава угљеника појединачних биомаркера у засићеној фракцији и њихових производа ароматизације у ароматичној фракцији, омогућило је да се изведу закључци о утицају дијагенетске ароматизације на $\delta^{13}\text{C}$.

Доминантни мацерали у ковинском лигниту су улминит, денсинит и текстинит, што испитиване узорке сврстава у типичне хумусне угљеве.

Дрвенаста материја, коју претежно чине четинари отпорни на разградњу, преовладавала је у тресетном материјалу већине узорака у односу на зељасту вегетацију (траве и жбунови). Четинарска вегетација ОС лигнита припадала је фамилијама *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Phyllocladaceae*, *Araucariaceae* и *Pinaceae*. Допринос фамилија *Pinaceae* и *Cupressaceae* се смањивао од III ка I угљеном слоју, док је допринос фамилија *Taxodiaceae* и *Araucariaceae* имао супротан тренд. Важан извор скривеносеменица, чији је удео у ОС лигнита био мањи од удела голосеменица, била је фамилија *Betulaceae*. Такође, приметан је и благи допринос папрати (*Sphagnum*) у горњим деловима сва три слоја, гљива и акватичних макрофита чије је присуство потврђено и на основу палинолошких испитивања (*Gramineae* Sp.) у прекурсорском органском материјалу. Дијагенетске трансформације ОС лигнита одвијале су се под утицајем хемоаутотрофних, метанотрофних и хетеротрофних бактерија. Присуство метанотрофних бактерија указује на активан метански циклус у тресетишту.

Стварање лигнита у сва три угљена слоја било је праћено променом услова у средини таложња од слатководне тресетне мочваре са отвореним воденим површинама (доњи део слоја) до мезотрофне, до благо омбротрофне шумске мочваре (горњи део слоја). Тресетна мочвара је у доњем делу III и II слоја била често плављена приливом текуће, слатке воде, сиромашне сулфатним јонима при чему је долазило до таложња силикластичног (песковитог) материјала. У доњем делу I угљеног слоја, тресетна мочвара је била изложена упливу алкалних вода, богатих јонима калцијума, што је резултовало повећаним садржајем карбоната у минералном делу лигнита. Биљни

материјал у тресетној мочвари чиниле су превасходно зељасте биљке, попут трава и жбунова у комбинацији са дрвенастом вегетацијом из приобаља. Лигнит из доњег дела сва три угљена слоја се услед таложења силикластичног материјала и оксидације органске супстанце (уплив воде богате кисеоником и честе варијације у нивоу воденог стуба), карактерише високим садржајем минералних материја, односно пепела и ниским садржајем органског угљеника. Стварање лигнита у горњем делу сва три угљена слоја одвијало се у мезотрофној до благо омбротрофној шумовитој мочвари. Промена услова у средини таложења била је праћена променом мочварне вегетације од доминације зељастих биљака ка доминацији четинара, отпорних на разградњу. Мезотрофно до омбротрофно тресетиште онемогућило је плављење и таложење силикластичног материјала, због чега узорци из горњег дела сва три слоја имају низак садржај минералних материја, односно пепела. С обзиром да омброгено тресетиште зависи од кишнице, добро очување биљног ткива и висок садржај органског угљеника у овим узорцима указују да су влажни и релативно топли климатски услови омогућили одржавање стабилног нивоа воденог стуба у средини која је била сиромашна нутријентима, што је спречило или у знатној мери ограничило оксидацију ОС. У овом периоду је слегање терена било готово изједначено са растом тресета, што је довело до биотектонске равнотеже и идеалних услова за акумулацију тресета. Скоро идентичан сценарио формирања лигнита у сва три угљена слоја указује на циклично понављање палеоклиматских услова током понта.

C₂₈ 28,30-биснорнеохоп-13(18)-ен је по први пут идентификован у екстрактима лигнита. На основу изотопске вредности угљеника, закључено је да ово једињење потиче од хемоаутотрофних бактерија. На основу изотопских вредности угљеника у биомаркерима предложен је нови дијагенетски пут прогресивне ароматизације почев од C₂₈ 28,30-биснорнеохоп-13(18)-ена до серије ароматичних хопааноида (моно- до тетраароматични) са етил-групом на C-21 атому.

Када је реч о интерпретацији петрографског и биомаркерског састава литопитова ковинског лигнита изведени су следећи закључци. Удео дрвенасте вегетације се смањује следећим редоследом: КЛ>БЛ>МБКЛ>МБЗЛ, што је праћено повећањем удела травнате (зељасте) вегетације. МБЗЛ карактерише и већи допринос алги, бактерија и гљива у односу на остале литотипове. КЛ је настао у сувим до влажним условима шумске мочваре (благо омбротрофни до мезотрофни услови), док су БЛ и МБЗЛ настали у топогеној, слатководној, тресетној мочвари са отвореним воденим површинама (лимнички услови). МБКЛ је настала у мочвари са жбунастом вегетацијом. Највеће флукуације у нивоу воденог стуба/влажности пратиле су постанак мешовитих литотипова (МБКЛ и МБЗЛ). Активност метанотрофних микроорганизама опада у следећем низу: МБЗЛ>БЛ>МБКЛ>КЛ, док су хетеротрофне бактерије имале највећи утицај на тресет КЛ. Ови резултати показују да је активност метанотрофа интензивнија у топогеним тресетиштима, док хетеротрофи више утичу на ОС у срединама шумских мочвара. У свим литотиповима су процеси дијагенетске ароматизације утицали на изотопски састав појединачних биомаркера. Ароматизација ди- и тритерпеноида резултује осиромашењем у ¹³С изотопу, док при ароматизацији хопааноида долази до обогаћења тежим угљениковим изотопом.

На основу резултата мацералне анализе утврђено је да ксилитни литотип има најслабије карактеристике меливости, али је најприменљивији за процес гасификације у флуидизованом слоју. Сви литотипови ковинског лигнита су неподесни за брикетирање. Топлотна моћ опада у низу: КЛ>БЛ>МБКЛ>МБЗЛ, али за све литотипове задовољава основни критеријум за коришћење лигнита у термоелектранама.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Лигнит је један од главних енергетских ресурса у централној и југоисточној Европи. Према подацима из 2016. године, Пољска, Турска, Грчка, Чешка Република, Србија, Бугарска, Босна и Херцеговина, Румунија и Мађарска се налазе међу 15 највећих светских произвођача лигнита. Србија годишње производи око 35 Мт лигнита, а најзначајнија лежишта су „Колубара“, „Костолац“ и „Ковин“, горњомиоценске старости (понт, пре око 6 милиона година). Лежиште угља „Ковин“ подељено је на два дела, западни, поље „А“ површине 16,3 km² и источни, поље „Б“ површине 23,7 km². „Пробно експлоатационо поље“ (ПЕП) у коме се одвија подводна експлоатација угља захвата површину од 0,85 km² и налази се у крајњем јужном делу угљоносног поља „А“, између главног одбрамбеног насипа и слободног дунавског тока, али у његовом небраћеном појасу. Подводна експлоатација у ПЕП поља „А“ започела је 1991. године. Од тада је произведено око 5 Мт лигнита, док годишња производња износи око 300000 t. Имајући у виду да су резерве и ресурси лигнита у лежишту „Ковин“ процењене на око 275 Мт, а да се експлоатација врши само у ПЕП, од интереса је било извести детаљно геолошко и геохемијско испитивање овог лежишта, будући да економичност експлоатације и употребна својства лигнита, управо зависе од услова стварања. Истраживање је урађено на 43 узорка лигнита, старости понта, из 4 бушотине: ГД-601 и ГД-603 које се налазе у пољу „А“, и КБ-79 и КБ-91 које припадају пољу „Б“. Узорци потичу из сва три угљоносна слоја у лежишту „Ковин“ и представљају различите литотипове лигнита: ксилитни (КЛ), барски (БЛ), мешавину барског и земљастог (МБЗЛ) и мешавину барског и кслитиног литотипа (МБКЛ).

Фундментални научни допринос ове докторске дисертације огледа се у утврђивању порекла ОС и палеосредине стварања угља у лежишту „Ковин“. Такође, једно биомаркерско једињење (C₂₈ 28,30-биснорнеохоп-13(18)-ен) је по први пут идентификовано у екстрактима лигнита. Утврђено је његово порекло и предложен нови дијагенетски пут прогресивне ароматизације почев од наведеног хопена до серије ароматичних хопаноида (моно- до тетраароматични) са етил-групом на C-21 атому. Присуство различитих литотипова лигнита омогућило је њихову петрографску и биомаркерску карактеризацију, а процењена је и њихова применљивост за различите намене, што је битно са економског аспекта.

Дрвенаста материја, коју претежно чине четинари отпорни на разградњу, преовладавала је у тресетном материјалу већине узорака у односу на зељасту вегетацију (траве и жбунови). Четинарска вегетација ОС лигнита припадала је фамилијама *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Phyllocladaceae*, *Araucariaceae* и *Pinaceae*. Допринос фамилија *Pinaceae* и *Cupressaceae* се смањивао од III ка I угљеном слоју, док је допринос фамилија *Taxodiaceae* и *Araucariaceae* имао супротан тренд. Дијагенетске трансформације ОС лигнита одвијале су се под утицајем хемоаутоτροφних, хетеротрофних и метанотрофних бактерија, а присуство последњих указује на активан метански циклус у време стварања тресетишта.

Стварање лигнита у сва три угљена слоја било је праћено променом услова у средини таложења од слатководне тресетне мочваре са отвореним воденим површинама (доњи део слоја) до мезотрофне, до благо омбротрофне шумовите мочваре (горњи део слоја). Ковински лигнит има веома сличне карактеристике са лигнитима из басена Ацхлада и Мавропиги у Грчкој, и лигнитом из басена Бели Брег у Бугарској, што указује да су повољни климатских услови током горњег миоцена омогућили формирање бројних лежишта лигнита у региону. Постојање већег броја угљених слојева (три), са сличним сценаријом стварања лигнита у сва три слоја, и присуство слојева силикластита између угљених слојева, указује на циклично понављање

палеоклиматских услова током понта. То се пре свега односи на цикличне промене у нивоу подземних вода које су резултовале плавлеем басена. У периодима нижег нивоа воденог стуба (мочварна фаза у еволуцији југоисточног дела Панонског басена) долазило је до таложења лигнита. За време фаза високог нивоа воденог стуба таложили су се силиклатити. Хетерогеност лигнита у сва три слоја указује на променљив ниво воденог стуба (лимнички до омбротрофни услови) и током мочварне фазе у еволуцији југоисточног дела Панонског басена. Наведени догађаји (наизменично таложење лигнита и силиклатита) представљали су фазе у запуњавању југоисточног дела Панонског језера које је постојало до горњег плиоцена (пре око 2,5 милиона година).

На основу детаљне интерпретације петрографског, биомаркерског и изотопског састава литопитова ковинског лигнита изведени су следећи закључци. Удео дрвенасте вегетације се смањивао следећим редоследом: КЛ>БЛ>МБКЛ>МБЗЛ, што је било праћено повећањем удела травнате (зеласте) вегетације. КЛ је настао у сувим до влажним условима шумске мочваре (благо омбротрофни до мезотрофни услови), док су БЛ и МБЗЛ настали у топогеној, слатководној, тресетној мочвари са отвореним воденим површинама (лимнички услови). МБКЛ је настала у мочвари са жбунастом вегетацијом. Активност метанотрофних микроорганизама опадала је у следећем низу: МБЗЛ>БЛ>МБКЛ>КЛ, док су хетеротрофне бактерије имале највећи утицај на тресет КЛ.

Ксилитни литотип има најслабије карактеристике мељивости, али је најприменљивији за процес гасификације у флуидизованом слоју. Сви литотипови ковинског лигнита су неподесни за брикетирање. Топлотна моћ опада у низу: КЛ>БЛ>МБКЛ>МБЗЛ, али за све литотипове задовољава основни критеријум за коришћење лигнита у термоелектранама.

На основу изложеног, може се закључити да се истраживања изведена током израде ове докторске дисертације уклапају у трендове модерне органске геохемије. Најбољи доказ о актуелности проучаване проблематике у докторској дисертацији представља чињеница да је кандидату на основу истраживачког плана додељена стипендија ОаЕД (Austrian Agency for International Cooperation in Education and Research). Четворомесечни боравак у престижној научној институцији, Департману за примењене геонауке и геофизику, Универзитета у Леобену (Montanuniversität), Аустрија омогућио је мерење изотопског састава угљеника у појединачним биомаркерима које се, поготову када су у питању ароматична једињења, ретко среће у литератури. Поред тога, из ове дисертације проистекао је рад (штампан на 28 страна) у међународном часопису изузетних вредности (M_{21a}), *International Journal of Coal Geology*, који је деценијама водећи у овој научној области.

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 (M_{21a}), једном раду штампаном у часопису међународног значаја (M₂₃) и шест саопштења штампаних у изводу на скуповима међународног значаја (M₃₄).

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M_{21a})

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. Geosciences, Multidisciplinary (10/188); IF₂₀₁₆ = 4,783. ISSN: 0166-5162. Publisher: Elsevier B.V. (<https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.07.008>).

Рад у часопису међународног значаја (M₂₃)

Mitrović D., Đoković N., Životić D., Bechtel A., Cvetković O., Stojanović K. (2017) Characterisation of lignite lithotypes from the “Kovin” deposit (Serbia) – Implications from petrographic, biomarker and isotopic analysis. *Journal of the Serbian Chemical Society* **82**, 739-754. Chemistry, Multidisciplinary (131/166); IF₂₀₁₆ = 0,822. ISSN: 0352-5139. Publisher: Serbian Chemical Society. (<http://www.shd-pub.org.rs/index.php/JSCS/article/view/4198/423>).

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

1. Mitrović D., Đoković N., Vuković N., Životić D., Bechtel A., Stojanović K. (2015) Assessment of possible perylene precursors in the organic matter of Upper Miocene lignite from the Kovin deposit, Serbia. 16th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 2015), November 30 - December 3, 2015, Torino, Italy. Book of Abstracts, p. 129.
2. Mitrović D., Đoković N., Životić D., Bechtel A., Stojanović K., 2015. Palaeoenvironmental reconstruction of the Kovin lignite deposit, Serbia. 67th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), Potsdam, Germany, September 5-11, 2015. ICCP Program & Abstract Book, pp. 122-123.
3. Mitrović D., Đoković N., Životić D., Bechtel A., Šajnović A., Stojanović K. (2015) Study of the Kovin lignite deposit, Serbia - petrological and biomarker implications. 27th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015), Prague, Czech Republic, September 13-18, 2015. Book of Abstracts, pp. 581-582.
4. Mitrović D., Đoković N., Životić D., Bechtel A., Stojanović K. (2016) Characteristics of lignite lithotypes from the Kovin deposit (Serbia) – implications from petrographic, biomarker and isotopic analysis. 68th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), Houston, USA, September 18 - 23, 2016. ICCP Program & Abstract Book, pp. 86-87.
5. Mitrović D., Đoković N., Životić D., Stojadinović S., Stojanović K. (2016) The occurrence of sulfur in Late Miocene lignite from the Kovin deposit, Serbia. 17th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 2016), Inverness, Scotland, November 30 - December 2, 2016. Book of Abstracts, p. 61.
6. Mitrović D., Đoković N., Životić D., Bechtel A., Stojanović K. (2017) Carbon isotopic compositions of biomarkers and their changes by diagenetic alteration (Kovin lignite deposit, Serbia). 28th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2017), Florence, Italy, September 17-22, 2017. Abstracts, Posters, P206 (<http://imog2017.org/wp-content/uploads/2017/04/082.pdf>).

Поред наведених публикација које су проистекле из докторске дисертације, кандидат је коаутор на два рада која су штампана у часописима категорија M₂₂ и M₂₃ и девет саопштења на научним скуповима међународног значаја штампаних у изводу (M₃₄). Ове публикације су такође из области органске геохемије.

Д. Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације **Данице Д. Митровић**, под насловом „**Реконструкција порекла и палеосредине стварања угља у лежишту „Ковин” на основу петрографских и геохемијских испитивања**” закључила да је кандидат успешно одговорио на све постављене задатке и циљеве.

Имајући у виду да су резерве и ресурси лигнита у лежишту „Ковин“ (поље „А” површине 16,3 km² и поље „Б” површине 23,7 km²) процењене на око 275 Mt, а да се подводна експлоатација угља изводи само у „Пробном експлоатационом пољу“ (ПЕП) које захвата површину од свега 0,85 km² (крајњи јужни део поља „А”), од великог интереса је било извести детаљно геолошко и геохемијско испитивање овог лежишта, будући да економичност експлоатације и употребна својства лигнита, управо зависе од услова стварања. Истраживање је урађено на 43 узорка лигнита, старости понта (горњи миоцен), из 4 бушотине: ГД-601 и ГД-603 које се налазе у пољу „А”, и КБ-79 и КБ-91 које припадају пољу „Б“. Узорци потичу из сва три угљоносна слоја у лежишту „Ковин“ и представљају различите литотипове лигнита: ксилитни (КЛ), барски (БЛ), мешавину барског и земљастог литотипа (МБЗЛ) и мешавину барског и ксилитног (МБКЛ).

Фундментални научни допринос докторске дисертације огледа се у утврђивању порекла органске супстанце (ОС) и палеосредине стварања угља у лежишту „Ковин”, док се практични аспект односи на процену применљивости појединих литотипова лигнита у различите намене.

Доминантни мацерали у ковинском лигниту су улминит, денсинит и текстинит, што испитиване узорке сврстава у типичне хумусне угљеве. Дрвенаста материја, коју претежно чине четинари, отпорни на разградњу, преовладала је у тресетном материјалу већине узорака у односу на зељасту вегетацију (траве и жбунови). Утврђен је мањи допринос скривеносеменица, гљива, акватичних макрофита и папрати у прекурсорском органском материјалу. Четинарска вегетација ОС лигнита припадала је фамилијама *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Araucariaceae* и *Pinaceae*. Стварање лигнита у сва три угљена слоја било је праћено променом услова у средини таложења, од слатководне тресетне мочваре са отвореним воденим површинама, изложене честом плављењу и таложењу силикластичног материјала (доњи део слоја) до мезотрофне, до благо омбротрофне шумовите мочваре са стабилним нивоом воденог стуба (горњи део угљеног слоја). Мезотрофно до омбротрофно тресетиште онемогућило је плављење и таложење силикластичног материјала, због чега узорци из горњег дела сва три слоја имају нижи садржај пепела и виши садржај органског угљеника у односу на лигнит из доњег дела угљених слојева.

Удео дрвенасте вегетације у ОС опада у следећем низу: КЛ>БЛ>МБКЛ>МБЗЛ, што је праћено повећањем удела травнате (зељасте) вегетације. МБЗЛ карактерише и већи допринос алги, бактерија и гљива у односу на остале литотипове. Дијагенетске трансформације ОС лигнита одвијале су се под утицајем хемоаутоτροφних, хетеротрофних и метанотрофних бактерија, а присуство последњих указује на активан метански циклус у време формирања лежишта.

C₂₈ 28,30-биснорнеохоп-13(18)-ен је по први пут идентификован у екстрактима лигнита. Утврђено је да ово једињење потиче од хемоаутоτροφних бактерија. Предложен је и нови дијагенетски пут прогресивне ароматизације почев од наведеног хопена до серије ароматичних хопаноида (моно- до тетраароматични) са етил-групом на C-21 атому.

Утврђено је да ксилитни литотип има најслабије карактеристике мељивости, али је најприменљивији за процес гасификације у флуидизованом слоју. Сви литотипови ковинског лигнита су неподесни за брикетирање. Топлотна моћ опада у низу: КЛ>БЛ>МБКЛ>МБЗЛ, али за све литотипове задовољава основни критеријум за коришћење лигнита у термоелектранама.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у међународном часопису изузетних вредности (M_{21a}), једном раду штампаном у часопису међународног значаја (M₂₃) и шест саопштења штампаних у изводу на скуповима међународног значаја (M₃₄).

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 **Данице Д. Митровић** под насловом „Реконструкција порекла и палеосредине стварања угља у лежишту „Ковин” на основу петрографских и геохемијских испитивања” прихвати и одобри њену одбрану.

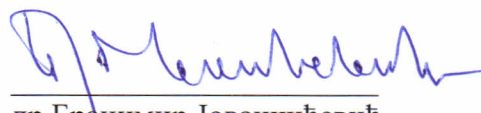
Комисија:



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



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



др Бранимир Јованчићевић
Редовни професор
Хемијски факултет
Универзитет у Београду

Београд,
8. март 2018. године