

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

Наташа Д. Ђоковић

ГЕОЛОШКА ЕВОЛУЦИЈА И
МОГУЋНОСТ РАЦИОНАЛНЕ ПРИМЕНЕ
ЛИГНИТА ПОЉА
„СМЕДЕРЕВСКО ПОМОРАВЉЕ”
(БАСЕН КОСТОЛАЦ) –
ОРГАНСКО-ГЕОХЕМИЈСКА И
ПЕТРОГРАФСКА СТУДИЈА

докторска дисертација

Београд, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Nataša D. Đoković

GEOLOGICAL EVOLUTION AND
POSSIBILITY FOR RATIONAL
UTILIZATION OF LIGNITE FROM THE
“SMEDEREVSKO POMORAVLJE” FIELD
(KOSTOLAC BASIN) –
ORGANIC-GEOCHEMICAL AND
PETROGRAPHIC STUDY

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Ментор:

др Ксенија Стојановић
Редовни професор
Универзитет у Београду
Хемијски факултет

Чланови Комисије:

др Бранимир Јованчићевић
Редовни професор
Универзитет у Београду
Хемијски факултет

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

Датум одбране

Захвалница

Пре свега желим да се захвалим својој наставници хемије Љиљани Милошевић, Основна школа „Спанислав Сремчевић”, Крагујевац, уз коју сам научила, разумела и оно најважније, заволела хемију, Горану Роглићу, редовном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду због кога сам уписала докторат, као и запосленима у Студентској служби Хемијског факултета Универзитета у Београду за сву помоћ поком студија.

Велико хвала Пери Арсићу и мастер-хемичару, Жарку Бучалини, техничким сарадницима Хемијског факултета Универзитета у Београду за сву техничку помоћ поком година експерименталног рада у лабораторији; Снежани Трифуновић, научном саветнику при Катедри за органску хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду за елементарну анализу угљева и још више за „успутне” савете на ходнику, као и колегама са Факултета за природне науке и технологију Универзитета у Оребру, Шведска и Јап-у Schwarzbauer-у, професору Института за геологију и геохемију нафте и угља Универзитета у Ахену (RWTH), Немачка уз које сам стекла прва искуства о анализи и тумачењу изотопског састава угља. Посебно хвала професору Reinhard-у Sachsenhofer-у и научном саветнику Achim-у Bechtel-у са Департамента за примењене геонауке и геофизику Универзитета у Леобену (Montanuniversität), Аустрија уз чију помоћ сам употпунила свој рад, изотопском анализом специфичних биомаркерских једињења лигнита, која уједно чине и најзначајнији део резултата ове дисертације. Захвалност дугујем Олги Цветковић, научном саветнику Центра за Хемију ИХТМ-а за одређивање поплотне моћи лигнита, Дарку Шпанићу и Тамари Троскот-Чорбић из ИНА-Индустрија нафте д.д., Загреб, Хрватска који су урадили Rock-Eval пиролизу одабраних узорака.

Најлепше хвала мојим колегама, Николи Вуковићу, доктору хемијских наука и најбољем геологу који зна (или зна ко зна) баш оно што ће да запреба или „зашкрипи” и Даници Митровић, доктору хемијских наука, истраживачу сараднику Иновационог центра Хемијског факултета Универзитета у Београду на стручној и пријатељској помоћи (без ње би све изгледало дуже и ружније).

Посебно се захваљујем члановима Комисије Бранимиру Јованчићевићу, редовном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду на подршци поком израде доктората и Драгани Живоћић, редовном професору Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду што је својим знањем и искуством допринела потпуној геолошкој карактеризацији костолачког лигнита. Ментору Ксенији Стојановић, редовном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду сам изузетно захвална на свему наученом и на помоћи поком свих година сарадње, као и приликом израде дисертације.

Најлепше хвала мојој Цици што ме је слушала, била уз мене и са мном проживљавала како добре, тако и лоше ствари поком ових година.

Највеће хвала дугујем својој породици, на љубави и подршци поком свих претходних година. Родитељима, који су знали кад и како да помогну и не питају кад преба, брату за све, а посебно за оно што знам да ма где био, увек је пу (вдннсц) и Салету, који је веровао у мене и разумео ме чак и онда кад ни ја нисам.

САЖЕТАК

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

Проучавани су узорци лигнита из сва три угљена слоја (I-III) поља „Смедеревско Поморавље” (западни део басена Костолац), старости горњег миоцена (понт). Узорци лигнита (41) узети су из 11 бушотина поља „Смедеревско Поморавље”, из дубинског интервала од 21,30 m до 123,00 m. Циљ је био да се утврди порекло и услови палеосредине таложења органске супстанце (ОС), као и употребна својства лигнита. Испитан је и утицај дијагенетске ароматизације на $\delta^{13}\text{C}$ вредности појединачних биомаркера. Поред тога, 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). Циљ је био да се утврде разлике у пореклу ОС и дијагенетске промене које је ОС претрпела, као и да се одреди утицај ВКЛ на квалитет лигнита. 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.

Лигнити „Смедеревског Поморавља” припадају типичним хумусним угљевима, 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 потиче од дрвенасте и зељасте вегетације са доминацијом прве. Главни прекурсорни 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 организамаи (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 ди- 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 дисетрацији, 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 подобан за брикетирање без везивног средства.

Опсежне анализе четири варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита (мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски) указују на извесне разлике у пореклу и дијагенетским променама ОС. ОС мумифицираног (светло жутог) 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 лигнита почев од мумифицираног и тракастог, преко структурног до доплеритског ВКЛ. Промена боје од мумифицираног до доплеритског ВКЛ праћена је смањењем доприноса дрвенасте вегетације и порастом удела епикутикуларних воскова у прекурсорском органском материјалу.

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 флуидозованом слоју од структурног и доплеритског ВКЛ лигнита.

Кључне речи: лигнит, Костолац, „Смедеревско Поморавље”, литотип, мацерали, биомаркери, изотопски састав, варијетети ксилитног литотипа.

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Геохемија

УДК:

ABSTRACT

Geological evolution and possibility of rational utilization of lignite from the “Smederevsko Pomoravlje” field (Kostolac Basin) – organic-geochemical and petrographic study

In this thesis, lignite samples of Upper Miocene age (Pontian) originating from three coal seams (I-III) of the “Smederevsko Pomoravlje” field, Kostolac Basin were studied. Lignite samples (41) were taken from 11 boreholes of the “Smederevsko Pomoravlje” field, ranging in depth 21.30 m to 123.00 m. The aim was to determine the origin of organic matter (OM) and conditions of paleoenvironment, as well as utilization properties of lignite. The influence of diagenetic aromatization on $\delta^{13}\text{C}$ values of individual biomarkers was also examined. In addition, four sublithotypes of xylite-rich coal (SXC): pale yellow, dark yellow, brown and black were isolated and thoroughly examined. The goal was to determine differences in OM source and diagenetic changes that OM went through, as well as to determine influence of SXC on the quality of lignite. Assessment of origin and depositional environment of OM and possibility of rational utilization of lignite and SXC was carried out on the basis of petrographic analysis, group organic-geochemical parameters, analysis of individual biomarkers and their carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$).

“Smederevsko Pomoravlje” lignites belong to typical humic coals, with textinite being most abundant maceral of huminite group in coal seam I, while densinite and/or ulminite prevail in coal seams II and III.

OM originates from woody and herbaceous vegetation with dominance of former. The main precursors of OM were gymnosperms from conifers families *Cupressaceae*, *Taxodiaceae* and *Pinaceae*. Somewhat higher contribution of *Pinaceae* is observed in first coal seam. Contribution of angiosperms in precursor organic material is significantly lower than those of gymnosperms. Ferns, fungi, aquatic organisms (macrophytes and algae), and ferns of the *Sphagnum* genus (in first coal seam) were present in small quantities of precursor OM.

Hemoautotrophic and heterotrophic bacteria played an important role during diagenesis.

$\delta^{13}\text{C}$ ratios are influenced by diagenetic alterations associated with change in the number of carbon atoms. The aromatization of di- and non-hopanoid triterpenoids results in depletion of heavier carbon isotope ^{13}C , while aromatization of hopanoid biomarkers has shown the opposite trend. The difference in $\delta^{13}\text{C}$ values of monoaromatic- and triaromatic diterpenoids was more pronounced than the difference in $\delta^{13}\text{C}$ values of monoaromatic- and triaromatic non-hopanoid pentacyclic triterpenoids, which is indicative of rapid and intense aromatization of triterpenoids during the earliest stages of diagenesis.

Peatification occurred in fresh water environment under variable, anoxic to slightly oxic redox conditions. Lignite formation in coal seam III and II was chiefly followed by flooding of surface waters. Such conditions resulted in dominance of mineral-rich coal and generally similar $\delta^{13}\text{C}$ values of individual biomarkers in both seams. Coal seam I is characterized by dominance of xylite-rich coal formed in mesotrophic to ombrotrophic peat, without flooding and sedimentation of clastic material. Rapid flooding of the bogs stopped the peat growth in all three coal seams. The ratios of ring-A-degraded and non-degraded aromatic diterpenoids and non-hopanoid triterpenoids (retene/IPN and T2/T1), proposed in this thesis, as well as degree of aromatisation of these biomarkers, reflect changes in the water table.

Concerning the rational utilization of lignite in thermal power plants, calorific values indicate that basic requirements are fulfilled. Results of the petrographic analysis and Rock-Eval pyrolysis show that samples from the first coal seam have certain potential for fluidized bed gasification, while none of the samples is suitable for coal briquetting.

Extensive analyses of four SXC (pale yellow, dark yellow, brown and black) indicate some differences in origin and diagenetic changes of OM. OM of pale yellow SXC was exposed to the greatest influence of microbial communities during diagenesis. The content of total huminite macerals decreased from pale yellow, through dark yellow and brown to black SXC, while content of inertinite macerals shows opposite trend. SXC differ according to ratio of the most abundant

huminite macerals, textinite/ulminite, which decreases from yellow to black SXC, reflecting an increase of woody tissue gelification. Contribution of gymnosperm vs. angiosperm vegetation decreased in order pale yellow SXC > dark yellow SXC > brown SXC > black SXC. Distribution of non-hopanoid triterpenoids indicates that impact of *Betulacea* family decreased from yellow to brown and black SXCs. Change in colour of SXCs from pale- and dark yellow to brown and black is followed by reduced contribution of woody material and increased impact of epicuticular waxes in precursor OM.

Brown and black SXCs have better grinding properties than yellow SXCs. On the other hand, brown and black SXCs have shown poor properties for coal briquetting, whereas yellow SXCs have positive influence this process. Yellow SXCs also has better properties for fluidized bed gasification than brown and black SXCs.

Keywords: lignite, Kostolac, "Smederevsko Pomoravlje", lithotype, macerals, biomarkers, isotopic composition, sublithotypes of xylite-rich coal.

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Geochemistry

UDK:

САДРЖАЈ:

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	5
2.1. Настанак и подела угљева	5
2.2. Литотипови лигнита	7
2.3. Варијетети ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита	8
2.4. Органска супстанца лигнита	9
2.5. Петрографска анализа угља	9
2.5.1. Група хуминита/витринита	11
2.5.2. Група липтинита	11
2.5.3. Група инертинита	11
2.5.4. Рефлексија хуминита/витринита	14
2.5.5. Примена резултата петрографске анализе за реконструкцију порекла и средине таложења органиске супстанце лигнита	15
2.5.6. Примена резултата петрографске анализе за процену применљивости лигнита у процесима прераде	21
2.6. Rock-Eval пиролиза	26
2.7. Елементарна анализа	28
2.8. Анализа биомаркера	29
2.8.1. <i>n</i> -Алкани и изопреноидни алифатични алкани	30
2.8.2. Стероиди	36
2.8.3. Хопаноиди	42
2.8.4. Сесквитерпеноиди	47
2.8.5. Дитерпеноиди	51
2.8.6. Тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом	59
2.8.7. <i>n</i> -Алканולי и масне киселине	65
2.9. Анализа изотопског састава	69
2.9.1. Изотопски састав азота и укупног органског угљеника	71
2.9.2. Изотопски састав угљеника појединачних биомаркера	73

2.9.2.1.	Изотопски састав угљеника у <i>n</i> -алканима и изопреноидним алифатичним алканима	74
2.9.2.2.	Изотопски састав угљеника у стероидима	75
2.9.2.3.	Изотопски састав угљеника у хопаноидима	76
2.9.2.4.	Изотопски састав угљеника у нехопаноидним терпеноидима	77
2.9.2.5.	Изотопски састав угљеника у <i>n</i> -алканолима и масним киселинама	78
3.	ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ	80
3.1.	Геолошке карактеристике поља „Смедеревско Поморавље”	83
4.	ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА	88
5.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	91
5.1.	Анализа литотипова лигнита и изоловање варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита	92
5.2.	Петрографска анализа лигнита и ВКЛ лигнита	92
5.3.	Rock-Eval пиролиза лигнита	93
5.4.	Групни органско-геохемијски параметри лигнита и ВКЛ лигнита	93
5.5.	Одређивање топлотне моћи лигнита	94
5.6.	Изоловање и анализа растворне органске супстанце (битумена)	94
5.6.1.	Екстракција битумена из узорака лигнита	94
5.6.2.	Екстракција битумена из узорака ВКЛ лигнита	94
5.6.3.	Одређивање садржаја асфалтена у узорцима лигнита и ВКЛ лигнита	95
5.6.4.	Раздвајање малтена из узорака лигнита и ВКЛ лигнита на фракције	95
5.6.5.	Гаснохроматографско-масено спектрометријска анализа засићене и ароматичне фракције у узорцима лигнита	99

5.6.6. Гаснохроматографско-масено спектрометријска анализа засићене и ароматичне фракције у узорцима ВКЛ лигнита и NSO-фракције у узорцима лигнита	100
5.7. Мерење изотопског састава угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) у биомаркерима засићене и ароматичне фракције узорака лигнита	101
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	103
6.1. Литотипови и мацерални састав лигнита поља „Смедеревско Поморавље”	103
6.2. Групни органско-геохемијски параметри лигнита	117
6.3. Порекло органске супстанце лигнита и утицај дијагенетске ароматизације на изотопски састав угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) појединачних биомаркера	120
6.3.1. Мацерални индекси лигнита	120
6.3.2. Молекулски састав органске супстанце лигнита	122
6.3.2.1. <i>n</i> -Алкани, изотопски састав угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) у <i>n</i> -алканима и изопреноидни алифатични алкани	129
6.3.2.2. Стероиди	137
6.3.2.3. Хопаноиди и њихов $\delta^{13}\text{C}$	142
6.3.2.4. Сесквитерпеноиди и њихов $\delta^{13}\text{C}$	146
6.3.2.5. Дитерпеноиди и њихов $\delta^{13}\text{C}$	148
6.3.2.6. Тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом и њихов $\delta^{13}\text{C}$	156
6.3.2.7. <i>n</i> -Алколи и масне киселине	163
6.4. Сумарни приказ порекла и средине таложења органске супстанце лигнита поља „Смедеревско Поморавље”	166
6.4.1. Опште карактеристике	166
6.4.2. Угљени слој III	168
6.4.3. Угљени слој II	169
6.4.4. Угљени слој I	170
6.5. Употребна својства лигнита поља „Смедеревско Поморавље”	172

6.6. Карактеризација варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ)	
лигнита басена Костолац	176
6.6.1. Мацерални састав ВКЛ лигнита	177
6.6.2. Групни органско-геохемијски параметри ВКЛ лигнита	182
6.6.3. Молекулски састав органске супстанце ВКЛ лигнита	183
6.6.3.1. <i>n</i> -Алкани и изопреноидни алифатични алкани у ВКЛ лигнита	188
6.6.3.2. Стероиди у ВКЛ лигнита	189
6.6.3.3. Хопаноиди у ВКЛ лигнита	190
6.6.3.4. Сесквитерпеноиди у ВКЛ лигнита	192
6.6.3.5. Дитерпеноиди у ВКЛ лигнита	192
6.6.3.6. Тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом у ВКЛ лигнита	194
6.6.4. Утицај ВКЛ на употребна својства лигнита	196
7. ЗАКЉУЧЦИ	198
8. ЛИТЕРАТУРА	204

1. УВОД

Наташа Д. Ђоковић

1. УВОД

Највећи део резерви фосилних горива у Србији чине угљеви. Угаљ је чврсто гориво и веома значајан ресурс за енергетику, металургију и хемијску индустрију Србије. Најбројнија су лежишта лигнита, а затим следе мрки и камени угљеви. Најзначајнији басени лигнита су Колубара, Костолац, Косово, Метохија и лежиште Ковин. Лигнит се користи као основно гориво у термоелектранама (ТЕ) електропривреде Србије. У костолачком басену се производи 25 % лигнита у Србији. Њиме се снабдевају ТЕ Костолац А и Б. Костолачки угљени басен налази се око 90 km источно од Београда, са укупном површином басена од око 145 km². Подељен је на три поља: „Дрмно”, „Ђириковац” и „Смедеревско Поморавље”, које захвата крајњи западни део басена, и још је у фази истраживања.

Лигнити су важан извор енергије, чији састав и карактеристике директно утичу на његову применљивост, а зависе од извора органске супстанце (ОС) и степена трансформације током генезе тресета и фазе дијагенезе. Стога је за успостављање везе између прекурсорске ОС лигнита и дијагенетских промена најбоље користити комбинацију петрографских и органско–геохемијских анализа, које пружају важне податке о палеосредини и палеоклими сувоземних система.

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, тј. изведе реконструкција палеовегетације и палеоклиматских услова у тресетишту током формирања угљених слојева. Такође, процењена је могућност употребе лигнита као основног горива у термоелектранама (ТЕ) електропривреде Србије, као и за гасификацију и брикетирање. Поред тога, изолована су и 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 ОС, као и да се одреди утицај ВКЛ на квалитет лигнита.

1. УВОД

Наташа Д. Боковић

Петрографске анализе пружају информације о очуваном и деградованом биљном ткиву (мацерали хуминитске групе), липидним биљним компонентама и остацима протозоа (мацерали липтинитске групе), као и о производима њихове хумификације и гелификације, и фузенизираним компонентама (мацерали инертинитске групе) (Stach et al., 1982). Резултати петрографске анализе користе се за процену порекла, средине таложења и степена зрелости (рефлексија хуминита/витринита) ОС. Сем тога, мацерални састав се интензивно користи за процену мељивости, могућности гасификације у флуидизованом слоју и подобности за брикетирање (Peschel, 1989; Hower, Calder, 1997; Hower, 1998; Bielowicz, 2012a,b, 2013; Životić et al., 2014).

Од групних органско-геохемијских параметара у овом раду одређени су садржај хигроскопне влаге, садржај сумпора и органског угљеника, садржај пепела, садржај битумена и групни састав. Одређена је и топлота сагоревања, а изабрани узорци су анализирани и Rock-Eval пиролизом. Након екстракције растворне органске супстанце (битумена) и таложења асфалтена, малтени су применом течне хроматографије под средњим притиском (medium pressure liquid chromatography, MPLC) раздвојени на фракције засићених, ароматичних угљоводоника и поларних једињења са азотом, сумпором и кисеоником (NSO). Све три фракције су анализиране гаснохроматографско-масеноспектрометријском техником (GC-MS), док су засићена и ароматична фракција анализиране и гаснохроматографском-изотопски однос-масено спектрометријском анализом (GC-irMS) у циљу одређивања изотопског састава органског угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) у најобилнијим једињењима. За утврђивање порекла и реконструкцију геолошке историје лигнита из поља „Смедеревско Поморавље”, басена Костолац анализирана су специфична биомаркерска једињења: *n*-алкани, изопреноидни алифатични алкани, сесквитерпеноиди, ди-, три- и тетрациклични дитерпеноиди, тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом, стероиди, хопаноиди, *n*-алканоли и масне киселине.

На основу свеобухватне студије утврђене су разлике у изворима ОС, које су резултовале формирањем четири различита варијетета ксилитног

1. УВОД

Наташа Д. Боковић

литотипа (ВКЛ) лигнита (мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски) и петрографском анализом је процењен утицај сваког појединачног ВКЛ на рационалну употребу лигнита.

Дисертација је подељена у осам поглавља. Након увода, следи теоријски део рада, где је описан постанак и састав угљева. У овом поглављу дат је преглед литотипова лигнита, типова мацерала са мацералним индексима, тј. посебна пажња је посвећена петрографској анализи угља, као и примени резултата петрографске анализе лигнита за реконструкцију порекла и средине таложења органске супстанце и процену применљивости лигнита у процесима прераде. У делу о растворној органској супстанци угља, који представља најобимнији део овог поглавља, дат је преглед биомаркерских једињења све три фракције (засићене, ароматичне и поларне, NSO фракције) која су коришћена у интерпетацији. Овај преглед биомаркера подразумева њихову генезу, начин идентификације, пропраћен масеним спектрима карактеристичних једињења за сваки тип биомаркера и гасним хроматограмима, као и њихову примену у органско-геохемијским истраживањима.

У следећем поглављу приказане су географске, геолошке и геоморфолошке карактеристике басена Костолац и поља „Смедеревско Поморавље”, и дат детаљан опис анализираних узорака лигнита.

Циљ и план истраживања су представљени у четвртом поглављу.

У петом поглављу, експерименталном делу, дат је преглед урађених анализа, опис коришћених метода и инструмената примењених у овом раду, који обухвата: петрографске анализе (мацералну анализу и рефлексију хуминита), елементарну анализу, одређивање садржаја пепела и хигроскопне влаге, одређивање топлотне моћи угља, Rock-Eval пиролизу, екстракцију битумена, таложење асфалтена, раздвајање малтена на фракције засићених, ароматичних и NSO-једињења, гаснохроматографско-масеноспектрометријску ових фракција и гаснохроматографску-изотопски однос-масено спектрометријску анализу за одређивање изотопског састава угљеника у индивидуланим биомаркерима.

1. УВОД

Наташа Д. Ђоковић

У поглављу резултати и дискусија, које представља шесто поглавље дисертације, дат је преглед свих резултата добијених овим истраживањем, као и њихова дискусија. У овом делу приказани су типични хроматограми свих идентификованих типова једињења, како у засићеној, тако и у ароматичној и поларној фракцији угља, а резултати за све испитиване узорке су представљени табеларно и дијаграмима. Дискусија о резултатима обухвата интерпретацију мацералног састава, групних органско-геохемијских параметара, великог броја биомаркерских једињења и њиховог изотопског састава.

Коначно, целокупна дискусија о резултатима сажета је у седмом поглављу, кога чине закључци овог рада.

Последње, осмо поглавље обухвата преглед литературних навода.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

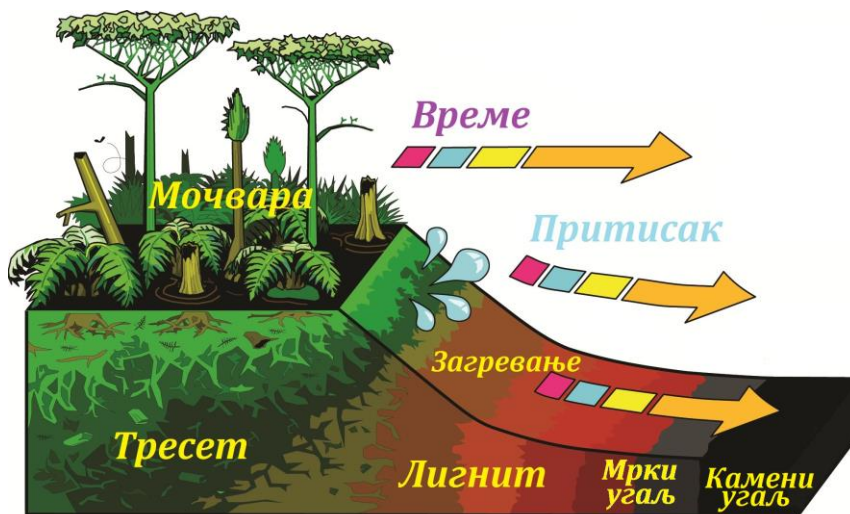
Наташа Д. Боковић

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Настанак и подела угљева

Угљеви се дефинишу као седиментне стене које горе, постале таложењем остатака копнених, ређе водених биљака, заједно са променљивом количином неорганског материјала (испод 50 %). Иако органска супстанца угљева већинским делом води порекло од виших и нижих биљака, ипак мањим делом може потицати и од алги, бактерија, фито- и зоопланктона.

Угаљ је настао тако што се нагомилани биљни материјал најпре делимично разлагао у средини без приступа ваздуха и/или уз делимично присуство ваздуха, а у присуству воде или под водом, а касније постепено карбонификовао на повишеном притиску и температури без присуства ваздуха (слика 1).



Слика 1. Формирање (<http://www.uky.edu/KGS/coal/coalform.htm>).

Већина угљева води порекло од остатака претежно копнених, виших биљака. Највећи део је сталожен у слатководним или приобалним мочварним срединама. Прекурсорски материјал је од почетка био изложен дејству бактерија. Делимично се разлагао и као такав таложио. По таложењу и каснијем све већем сабијању (компакцији), на све већим дубинама, биљни остаци су трпели низ сложених, физичких, биохемијских и хемијских дијагенетских и катагенетских промена. Највећи део органске супстанце се

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

трансформисао у кероген, а постепеним карбонификовањем органске супстанце постајали су угљеви различитог ранга (тресет, мрки угаљ, камени угаљ, антрацит и метаантрацит). Категоризација угљева обухвата различите врсте, почев од тресета, преко различитих врста мрких и камених угљева до антрацита.

За формирање лежишта угљева карактеристично је да је обилни, релативно чист органски материјал остајао на месту таложења, где се затим претварао у неки од угљева. Имајући у виду тип органског прекурсорског материјала угљева, разумљиво је зашто највећи део данашњих резерви угља води порекло из терцијара (око 54 %), карбона (око 40 %) и јуре (око 4 %), геолошких периода које је карактерисала бујна вегетација (Виторовић, Јованчићевић, 2005), а која је била последица влажне и топле климе.

Угљеви се класификују на више начина и то према:

1. Пореклу (генетска класификација) на хумусне, хумусно-сапропелне и сапропелне угљеве. *Хумусни угљеви* воде порекло од виших сувоземних биљака и садрже првенствено кероген типа III. То је најобилнија врста угља у геосфери. У хумусне угљеве се убрајају тресет, мрки, камени угљеви и антрацит. *Хумусно-сапропелни угљеви* изграђени су од измешаног хумусног и сапропелног материјала. Уклопљени делови биљака припадају делом нижим (алге), а делом вишим биљкама (дрвенасти делови). Ови угљеви садрже углавном кероген типа II. *Сапропелни угљеви* потичу од сталожених нижих биљака, фито- и зоопланктона из слатких или сланих вода. Они садрже кероген типа I, аморфни су и без сјаја.
2. Степену зрелости (карбонификације) на: тресет, мрке, камене угљеве и антрацит. *Тресет* постаје таложењем и хумификацијом изумрлог аутохтоног биљног материјала, евентуално нешто алгалних остатака, нанетих спора и полена и другог отпорног биљног алохтоног материјала. Органска супстанца тресета је незрела, налази се у раној дијагенези и сачињена је од хуминских супстанци и неспецифичних органских материја. Степен карбонификације је степен хемијске зрелости који је биљни материјал претрпео у седиментној формацији и зависи од времена

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

изложености и геотермалног градијента (Виторовић, Јованчићевић, 2005).

3. Намени на: енергетске, хемијско – технолошке и металуршке угљеве. Индустијске класификације угљева зависе од намене и коришћења у привреди. Често се заснивају на количини испарљивих супстанци и особинама коксног остатка или на подацима хемијске анализе, као што су влага, пепео, испарљиве материје, елементарна анализа и топлотна моћ.
4. Класама угља на: угаљ високог квалитета (садржај пепела < 10 %), угаљ средњег квалитета (садржај пепела 10 – 20 %), угаљ ниског квалитета (садржај пепела 20 – 30 %) и врло неквалитетан угаљ (садржај пепела 30 – 50 %) (Suárez-Ruiz, Ward, 2008).

2.2. Литотипови лигнита

Макроскопски препознатљив и видљив састојак угља се назива литотип и представља комбинацију једне или више различитих група мацерала. Најранија класификација литотипова камених угљева на витрен, кларен, дурен и фузен, као четири видљива саставна дела тракастих угљева је дата 1919. године (Stopes, 1919).

Литотипови имају различиту боју, сјај, структурне карактеристике, као и мацерални и хемијски састав. Мрки угљеви обухватају следеће литотипове: барски, ксилитни, фузенизирани и земљасти, док су витрен, кларен, дурен и фузен литотипови камених угљева. Доплеритски угаљ, који је често присутан код сјајних мрких угљева је посебно издвојен. Hagemann и Hollerbach (1980) су такође окарактерисали литотипове меких мрких угљева на основу присуства/одсуства биљне структуре (ксилита) и/или минерала, текстуре, боје и нијансе, степена гелификације, инклузије и површинске текстуре. Mukhopadhyay (1986) је модификовао литотипове лигнита у две главне групе (чист и нечист детритичан) на основу проучавања лигнита из Тексаса. Сличну класификацију су касније усвојили и Hagemann и Wolf (1987).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

2.3. Варијетети ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита

Ксилитни литотип показује добро очувану дрвенасту структуру. Жуте је, мрке до тамно мрке или црне боје, стакласте сјајности и тракасте структуре. Налази се у свим мрким угљевима и најзаступљенији је литотип у мрким угљевима терцијарне старости. Настаје у зони шумске вегетације са доминацијом четинара (виши ниво воденог стуба – корени систем под водом) и зони просушене мочваре (низак ниво воденог стуба – поклапа се са нивоом подземних вода), такође са доминацијом четинара типа *Sequoia*.

Према Ercegovcu (1989), ксилитни литотип је класификован на следеће варијетете:

1. Мумифицирани ксилит је жуте боје, жутог огреба, тракаст је и има добро очувану структуру дрвенастог ткива. Овај варијетет показује висок степен механичке стабилности у влажном стању.
2. Тракасти ксилит је светломрке боје са добро очуваном структуром дрвенастог ткива (Јасов, 1961), ниског степена гелификације са високим садржајем целулозе. Светломрког је огреба, мат сјајности и тракаст је. Може да се јави и у виду влакана. Овај варијетет изграђен је од ликиних влакана, плуте и епидерма четинара (Ерцеговац, 1970), а настаје у условима дуготрајне биохемијске хумификације дрвенастог ткива у анаеробној средини. У влажном стању показује високу механичку стабилност.
3. Структурни ксилит има браон до тамно браон боју, очувану структуру дрвенастог ткива нижег степена гелификације са тамнијим и светлијим нијансама. Мрког је огреба, мат сјајности и тракаст је. У високом проценту присутан је у угљеним слојевима. У влажном стању поседује релативно високу механичку стабилност.
4. Доплеритски ксилит је црне боје, изразито сјајан, тракаст, неправилног прелома и високог степена рефлексије. Овај варијетет одражава јако гелифициране прослојке и сочива дрвенастог ткива и склон је уситњавању.

Употреба варијетета ксилитног литотипа лигнита зависи од степена гелификације и зрелости. Мумифицирани и тракасти ксилит погодни су за

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

брикетирање и без везивног средства, док се код структурног и доплеритског мора користити везивно средство (Животић, 2018).

2.4. Органска супстанца лигнита

Органска супстанца тресета и најмлађих лигнита је у раној, односно средишњој фази дијагенезе и сходно томе чине је претежно хуминске и неспецифичне органске супстанце. Почев од лигнита и мрких угљева органска супстанца се јавља у виду керогена и наслеђеног битумена.

Кероген је нерастворна органска супстанца угљева. Угљеви садрже кероген типа III који има слаб потенцијал за продукцију течних угљоводоника, без обзира на степен термичке зрелости. Он чини преко 95 % органске супстанце, сем у случају тресета и најмлађих лигнита код којих доминирају хуминске супстанце.

Битумен представља растворну органску супстанцу угља. Код лигнита то је искључиво наслеђени битумен и чини свега неколико процената од укупне органске супстанце. Са порастом степена зрелости од тврдых мрких угљева ка каменим, количина битумена, се незнатно повећава (сем у случају када угаљ генерише нафту), али његови састојци подлежу значајним променама. Због тога се битумени изоловани из угљева различите зрелости разликују по свом саставу. У битумену се налазе две фракције, малтени и асфалтени. Анализа битумена започиње таложењем асфалтена помоћу *n*-пентана, *n*-хексана или *n*-хептана и њиховим одвајањем цеђењем кроз филтер папир или стаклени гуч одређене порозности, или пак центрифугирањем. Малтени се применом хроматографских техника раздвајају на три фракције различите поларности: засићена (најмање поларна), ароматична и NSO (најполарнија). Ове фракције се даље анализирају применом инструменталних техника.

2.5. Петрографска анализа угља

С обзиром да се угаљ састоји из три типа супстанци: органска супстанца (кероген и битумен), неоргански минерални део и флуиди (влага и

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

метан у лежишту), за испитивање угља се примењују различите технике и методе (Pavlović et al., 1981). Петрографске методе имају битну улогу у испитивању угљева, и њима се могу одредити састав и структура угља у одбијеној и пропуштеној светлости. Задатак петрографске анализе је да дефинишу садржај петрографских састојака – мацерала и њихов начин појављивања.

Мацерална анализа је микропетрографска метода која категоризује микроскопски видљиве састојке угља, односно мацерале према морфологији и рефлексији. Дефинисана је према ISO¹ стандарду 7404-3 (2009), док сва питања везана за номенклатуру и класификације из области угљева и петрографије угљева, решава Међународни Комитет за петрологију угља и органску петрологију, (*енг.* International Committee for Coal and Organic Petrology, ICCP).

Мацерали су микроскопске компоненте угља, препознају се под микроскопом и разликују се према морфографским особинама, односно боји, рефлексији и флуоресценцији. Карактеристичан изглед мацерала мрких и камених угљева је приказан на слици 2. Они представљају мешавину неколико сличних компоненти чији хемијски састав није тачно утврђен и не садрже минералне супстанце које могу бити откривене под микроскопом, али садрже неорганске нечистоће које могу бити детектоване у оквиру органског комплекса. Главне групе мацерала су: липтинити, инертинити, хуминити (најчешћи састојак мрких угљева), и витринити (најчешћи састојак камених угљева) (Varma et al., 2014), које се разликују по оптичким својствима и хемијском саставу. Поменуте групе мацерала се деле на подгрупе, типове и подтипове, на основу степена очувања прекурсорског материјала, степена гелификације, морфолошких одлика, присуства ћелијске структуре, интензитета рефлексије и флуоресценције (Suárez-Ruiz, Ward, 2008). Њихова подела је дата у табели 1.

¹ International Organization for Standardization.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

2.5.1. Група хуминита/витринита

Мацерали хуминитске/витринитске групе чине главни састојак хумусних угљева. Носилац су највеће количине угљеника, и у највећој мери одређују хемијска, физичка и технолошка својства угља. Углавном воде порекло од хумусних (хуминских) супстанци², односно хуминских киселина. Хумусне супстанце воде порекло од лигнина, целулозе и танина дрвећа и зељастих биљака. У дијагенези, ови биополимери се физички и хемијски мењају због дуготрајне изложености, микроорганизмима, повишеној температури и притиску, при чему се образује хуминит (ранг мрких угљева; рефлексација 0,26 - 0,50 % R_r; ISO 11760, 2005). Витринит представља катагенетски еквивалент хуминита, односно одговара рангу камених угљева (рефлексација преко 0,50 %). Повећање степена рефлексације и ранга угља је последица процеса витринизације, односно ароматизације (ICCP, 1963).

2.5.2. Група липтинита

Ову групу чине мацерали тамно браон до црне боје, који имају способност да флуоресцирају у ултраљубичастој светлости. Воде порекло од једнородних биљних делова који се одликују великом отпорношћу при процесима разлагања (споре, полен, кутин, суберин). Нагомилавају се у виду остатака после разлагања осталих, мање отпорних компоненти органске супстанце. Карактеришу се високим уделом алифатичних структура, пореклом из масти/уља, смола и воскова. Степен флуоресценције опада са порастом степена карбонификације угља. Основни су састојак липтобиолитских и сапропелних угљева и уљних глинаца (Pickel et al., 2017).

2.5.3. Група инертинита

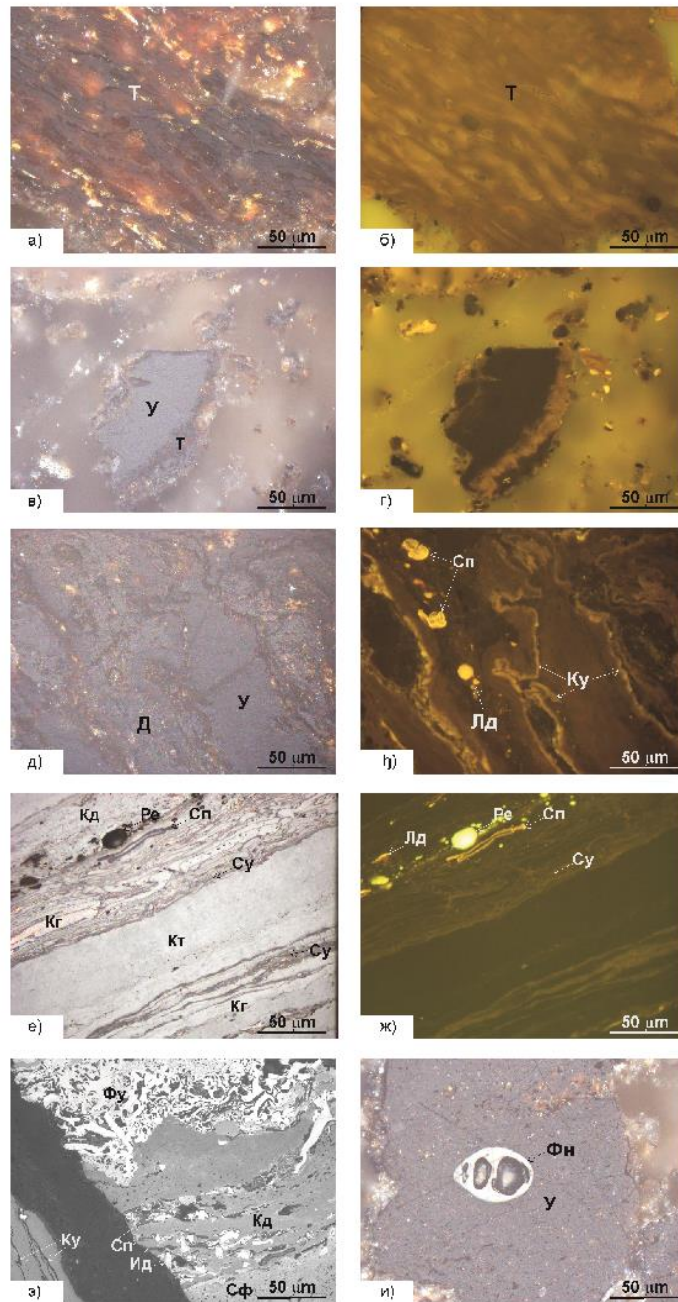
Инертинити обухватају слабо реактивне компоненте угља, беле су боје и високе рефлексације. Настају у процесима оксидације мацерала хуминитске и липтинитске групе. Имају висок садржај угљеника који је инертан у условима

² Хумусне супстанце представљају органска једињења или сложене нерастворне комплексе жуте до црне боје. Чине их претежно ароматични прстенови који садрже фенолне, карбоксилне и метокси групе.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

високих температура (при сагоревању) (ИССР, 1963; Cadle et al., 1993, Snyman, Botha, 1993).



Слика 2. Карактеристичан изглед мацерала у мрким (а-ж, и) и каменим (з) угљевима, Србије и Аустралије у белој (а, в, д, е, з, и) и ултраљубичастој светлости (б, г, њ, ж). Т – текстинит; У – улминит; Д – денсинит; Кт – колотелинит; Кд – колодетринит; Кг – корпогелинит; Сп – споринит; Ку – кутинит; Ре – резинит; Су – суберинит; Лд – липтодетринит; Фу – фузинит; Сф – семифузинит; Фн – фунгинит; Ид – инертодетринит.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

Табела 1. Мацерали мрких и камених угљева (ICCP, 1998, 2001; Sýkorová et al., 2005; Pickel et al., 2017)

МРКИ УГЉЕВИ			КАМЕНИ УГЉЕВИ		
<i>Група мацерала</i>	<i>Подгрупа мацерала</i>	<i>Мацерали</i>	<i>Група мацерала</i>	<i>Подгрупа мацерала</i>	<i>Мацерали</i>
ХУМИНИТИ	<i>Телохуминит</i>	Текстинит Улминит	ВИТРИНИТИ	<i>Теловитринит</i>	Телинит Колотелинит
	<i>Детрохуминит</i>	Атринит Денсинит		<i>Детровитринит</i>	Витродетринит Колодетринит
	<i>Гелохуминит</i>	Корпохуминит Гелинит		<i>Гелодетринит</i>	Корпогелинит Гелинит
Група мацерала	Мацерали				
ЛИПТИНИТИ	<i>Споринит-Полинит</i>		<i>Резинит</i>	<i>Алгинит</i>	
	<i>Кутинит</i>		<i>Хлорофилинит</i>	<i>Флуоринит</i>	
	<i>Липтодетринит</i>		<i>Суберинит</i>	<i>Ексудатинит</i>	
	<i>Битуминит</i>				
ИНЕРТИНИТИ	<i>Фузинит</i>				
	<i>Семифузинит</i>		<i>Фунгинит</i>		
	<i>Инертодетринит</i>		<i>Секретинит</i>		
	<i>Макринит</i>		<i>Микринит</i>		

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

2.5.4. Рефлексија хуминита/витринита

Рефлексија хуминита/витринита је један од основних параметара петрологије угљева. Овај параметар је добар показатељ термичких промена, јер се и хуминит/витринит, а самим тим и његова рефлексија мењају са карбонификацијом. Он је корелисан са многим параметрима који се тичу ранга угља. Применљив је у широком опсегу матурације, па га то чини стандардним показатељем зрелости, који расте са матурацијом органске супстанце због пораста њене ароматизације. Ова метода петрологије угљева је стандардизована од стране Међународне комисије за стандарде ISO 7404-5 (1994, 2009) и ASTM D2798-05 (2005).

Мерење рефлексије хуминита се састоји у мерењу процената одбијене нормалне светлости под микроскопом са уљно-имерзионим објективима, а која се рефлектује од углачане површине хуминита са светлошћу која се одбија са површине неког стандарда, чија је рефлексија позната. То је метода рефлексионе фотометрије којом се одређује степен карбонификације органске супстанце како дисперговане у седиментима, тако и акумулиране у лежиштима угљева и уљних шејлова. Као петрографски препарати се могу користити узорци „целе стене” (уситњена зрна) или керогенски концентрати. Мерење на препаратима „целе стене” је знатно поузданије, с обзиром да се аутохтоне честице хуминита лакше детектују у свом природном окружењу. Међутим, мерење на зрнима стена понекад даје 0,05 до 0,25 % ниже вредности од мерења на керогенском концентрату. Ако су узорци сиромашни хуминитом, мерење на керогенском концентрату је препоручљивије. При мерењу рефлексија хуминита веома је важно извршити избор правих, аутохтоних, популација хуминита, а елиминисати битумене и оксидисане тј. преталожене честице. Такође је битно мерење вршити у најмање измењеном делу хуминитских честица и даље од утицаја евентуално присутних минерала високе рефлексије (пирита и сл.) (ISO 7404-5, 1994, 2009).

Мерење у имерзионом уљу се врши на таласној дужини од 546 nm, а мери се проценат упадног зрака, који се рефлектује од честица хуминита. Висока тачност резултата се постиже мерењем рефлексије на великом броју

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

хуминитских честица (100, ретко 500 честица по узорку). После тога се праве дијаграми дистрибуције рефлексije честица, да би се на крају добијени подаци статистички обрадили. R_m ("mean" - *енг.* средње) је средња вредност рефлексije репрезентативне популације хуминита, док су R_{min} и R_{max} минималне и максималне вредности измерене рефлексije хуминита. Уколико се користи ознака R_r , то значи да је мерена случајна рефлексija хуминита ("random" - *енг.* насумична), што се користи као стандард.

Степен рефлексije хуминита представља индекс матурације с обзиром да је као и генерисање угљоводоника зависан од температуре и времена загревања. Пошто је по среди иреверзибилан процес, резултати мерења не захтевају корекције за ерозију, издизање или друге геолошке утицаје (Костић, 2010).

И поред тога што се овај параметар најчешће користи, мора се бити обазрив, јер хуминити истог угља могу да имају различито порекло (из различитих биљака), па самим тим и различите рефлексije. Такође, снижене вредности рефлексija хуминита/витринита су примећене код сапропелних и угљева са високим садржајем водоника (Wilkins, George, 2002), па се у тим случајевима морају применити друге методе за одређивање ранга угља и зрелости органске супстанце.

2.5.5. Примена резултата петрографске анализе за реконструкцију

порекла и средине таложења органске супстанце лигнита

Петрографска анализа и њена повезаност са биљним врстама које чине прекурсорски материјал лигнита, као и њиховом средином таложења су били предмет многих истраживања (Teichmüller, 1950; Hiltmann, 1976; Diessel, 1982, 1986; Allshouse, Davis, 1984; Hunt et al., 1986; Teichmüller, 1989). Мацерална анализа обезбеђује корисне податке који могу бити коришћени у дефинисању порекла и средине таложења органске супстанце лигнита, под условом да су критични мацерали видљиви под микроскопом, односно, да су оригинални биљни фосили очувани (најчешће се користе делови спора и полен) (Kalkreuth, Leckie, 1989). Diessel (1982) и Marchioni, Kalkreuth (1991) су проучавали појединачне мацерале угљева Аустралије и Канаде и закључили

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

да су главни мацерали који су одговорни за реконструкцију порекла и средине таложења ОС телинит, колотелинит, семифузинит, фузинит, инертодетринит, алгинит и споринит.

Телинит и колотелинит су изграђени од дрвенастог ткива, што указује на присуство дрвенастих биљака и степен биохемијске гелификације, која зависи од бактеријске активности и степена влажности (фаворизована је при релативно високом нивоу воденог стуба).

Мацерали семифузинит и фузинит такође могу да укажу на присуство дрвенасте вегетације, али при релативно сувим условима (низак ниво воде). Ови мацерали могу бити и показатељи пожара (присуство пирофузинита) или дејства бактерија (деградофузинит) при оксидационим условима. Међутим, неки петрографи не препоручују укључивање фузинита у мацералне индексе, јер он може бити алохтон и пренет ветром или плављењем (Calder et al., 1991; Kolcon, Sachsenhofer, 1999).

Инертодетринит настаје дезинтеграцијом инертинита, па имају исто порекло и ослобађају се при формирању тресета.

Природа липтинитних мацерала може да пружи информације о средини таложења ОС. Мацерали као што су кутинит, суберинит и резинит указују на акумулацију у мочварним шумама³, док липтодетринит и споринит указују на бујну тршчану мочварну вегетацију. Споринит се везује за разне делове мочваре, али највећи део споринита је транспортован до лимно-телматских⁴ или лимничких⁵ зона. Алгинитни прекурсорни захтевају развијено подводно окружење.

У циљу разјашњења и тумачења генезе угља, Дизел је увео и развио два петрографска индекса (Diessel, 1982, 1985, 1986): индекс гелификације

³ Swamp forest превод: Мочварне шуме са високим присуством баруштинског кипариса. У односу на ниво воде деле се на влажне (*енг.*, wet forest swamp) и суве (*енг.*, dry forest swamp).

⁴ Limnotelmatic превод: Лимнотелматски - Прелазна зона; између најнижег нивоа воде и границе коренасте вегетације (максимална дубина је око 2 m).

⁵ Limnic превод: Лимничка - Језерска зона (лимно, *грчки*, језеро) зона дубоке воде, испод границе коренасте вегетације.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

(GI – Gelification Index) и индекс очуваности биљног ткива (TPI – Tissue Preservation Index).

GI (*енг.*, Gelification Index – индекс гелификације) је параметар који указује на гелификацију, релативну влажност мочваре, као и на аутохтоне услове формирања тресета. GI се односи и на брзину акумулације тресета и повећање количине падавина или пораст нивоа подземних вода. Сходно томе, вредности овог индекса су ниске у сувим условима, а расту са повећањем влажности (Diessel, 1986; Bechtel et al., 2003).

$$GI = \frac{\text{Улминит} + \text{Корпохуминит} + \text{Гелинит} + \text{Денсинит} + \text{Макринит}}{\text{Текстинит} + \text{Атринит} + \text{Фузинит} + \text{Инертодетринит}}$$

TPI (*енг.*, Tissue Preservation Index – Индекс очуваности биљног ткива) је параметар који говори о количини очуваног, наспрам деградованог дрвенастог биљног ткива и представља меру степена хумификације угља, јер структурни витринит и инертинит воде порекло махом из прекурсора богатих лигнином. Високе вредности TPI указују на доминацију дрвенасте биомасе, као и на уравнотежени однос раста биљака и акумулацију тресета у односу на раст подземних вода. Са друге стране, ниске вредности TPI указују на преовладавање зељастих биљака. Ткива зељастих биљака, које углавном немају лигнин у ћелијском зиду, брже се деградују од дрвенастих биљака чији ћелијски зид садржи лигнин. Познато је да се целулоза брже деградује од лигнина, чак и у анаеробним условима (Chaffee et al., 1984), изузев у условима ниских pH (Francis, 1961; Russell, 1984).

Kolcon, Sachsenhofer (1999) су кориговали формулу за TPI (Kalkreuth et al., 1991) и прилагодили је незрелом миоценском лигниту (штајерски басен, Аустрија) на следећи начин:

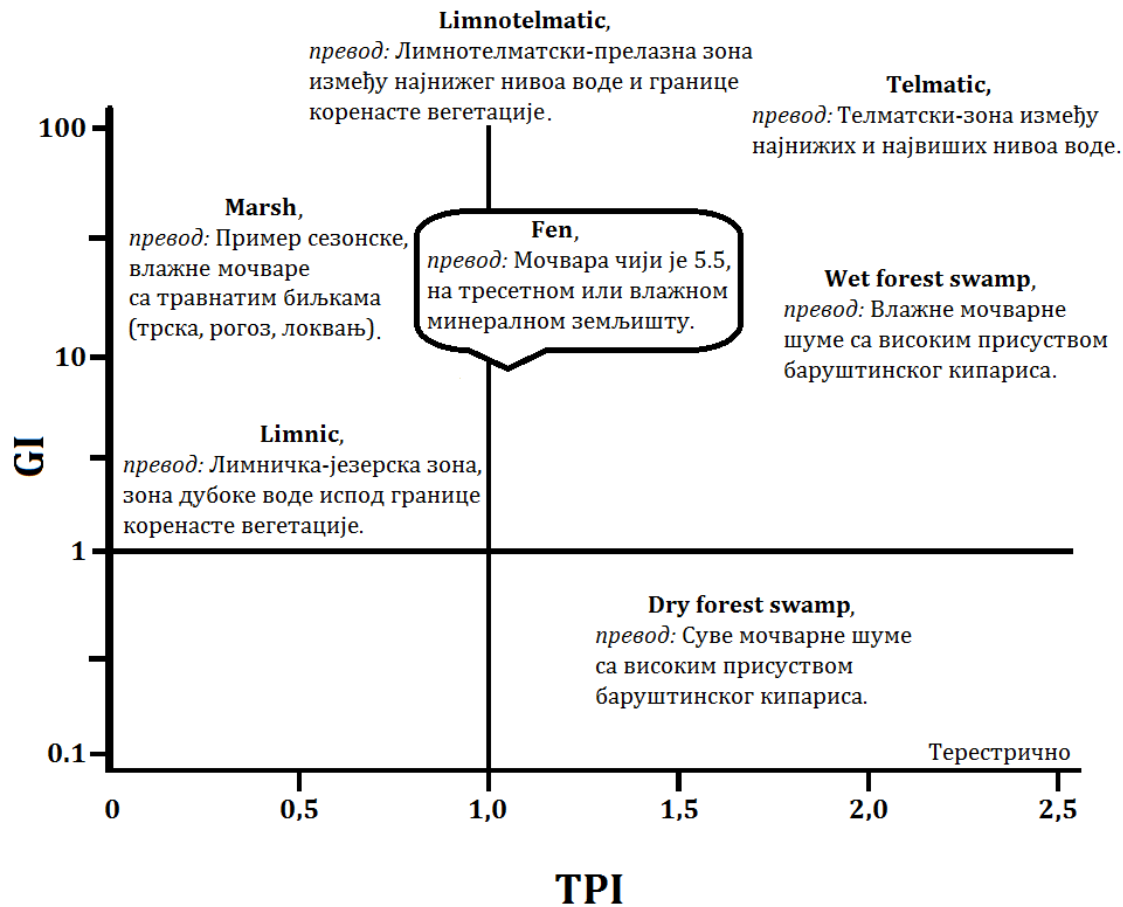
$$TPI = \frac{\text{Текстинит} + \text{Улминит} + \text{Корпохуминит} + \text{Фузинит}}{\text{Атринит} + \text{Денсинит} + \text{Макринит}}$$

За одређивање порекла и средине таложења ОС угља користи се Дизелов (Diessel) график зависности TPI и GI подељен у четири квадранта, према вредностима TPI и GI већим или мањим од 1. Област високих TPI и GI вредности указује на слабо аеробно разлагање и брзо таложење ОС, док је

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

велики удео анаеробног разлагања, као и споро таложење ОС у области ниских ТРІ и високих GI вредности (слика 3).



Слика 3. Дизелов модел зависности GI и ТРІ за процену средине таложења (Diessel, 1982, 1986).

У настојању да утврди и реконструише више врста мочварних подручја у Канади, Калдер је са сарадницима (Calder et al., 1991) представио дијаграм по узору на Дизела (Diessel, 1986). Предложио је четири фактора, која морају бити узета у обзир при коришћењу мацерала за реконструкцију средине тресетних површина и то:

1. Ботанички прекурсор мацерала (Teichmüller, 1989)
2. Дијагенетски путеви мацерала и њихових прекурсора (Teichmüller, 1989)
3. Транспорт биљног матерјала са места порекла на место акумулације (Diessel, 1986; Calder et al., 1991)

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

4. Секундарна природа појединих мацерала (нпр. микринит, ексудатинит), који су настали током накнадне коалификације (Teichmüller, 1989).

GWІ (енг., Groundwater Influence Index – Индекс утицаја подземних вода) је примарни индикатор који се користи у дијаграму уместо параметра GI. Заснован је на степену гелификације (пореди више и мање гелифициране мацерале), чије је присуство зависно од висине воденог стуба, и прилив минералних материја, сем ако минералне материје нису вулканског порекла и у том случају се изузимају из индексне једначине (Calder et al., 1991; модификована према Bechtel et al., 2003).

$$GWІ = \frac{\text{Гелохуминит} + \text{Денсинит} + \text{Минералне Материје}}{\text{Телохуминит} + \text{Атринит}}$$

Врсте мочварних подручја разликују се и на основу вегетацијског типа који је у њима заступљен. Тако је вегетација богата лигнином представљена мацералима као што су телинит, колотелинит, фузинит и семифузинит; зељасте биљке које су богате целулозом се повезују са колодетринитом, инертодетринитом и липтодетринитом (Teichmüller, 1989), док на водене биљне врсте указује значајан проценат алгинита, као и споринита и кутинита. Сходно томе Калдер је дефинисао индекс вегетације (VI) (Calder et al., 1991).

VI (енг., Vegetation Index – Индекс вегетације) пореди мацерале шумске и зељасте вегетације са мацералима који воде порекло из биљака које оскудевају у садржају лигнина и настају у дубљим воденим срединама. Израчунава се на основу следеће једначине (Diessel, 1986; Calder et al., 1991; модификована према Bechtel et al., 2003):

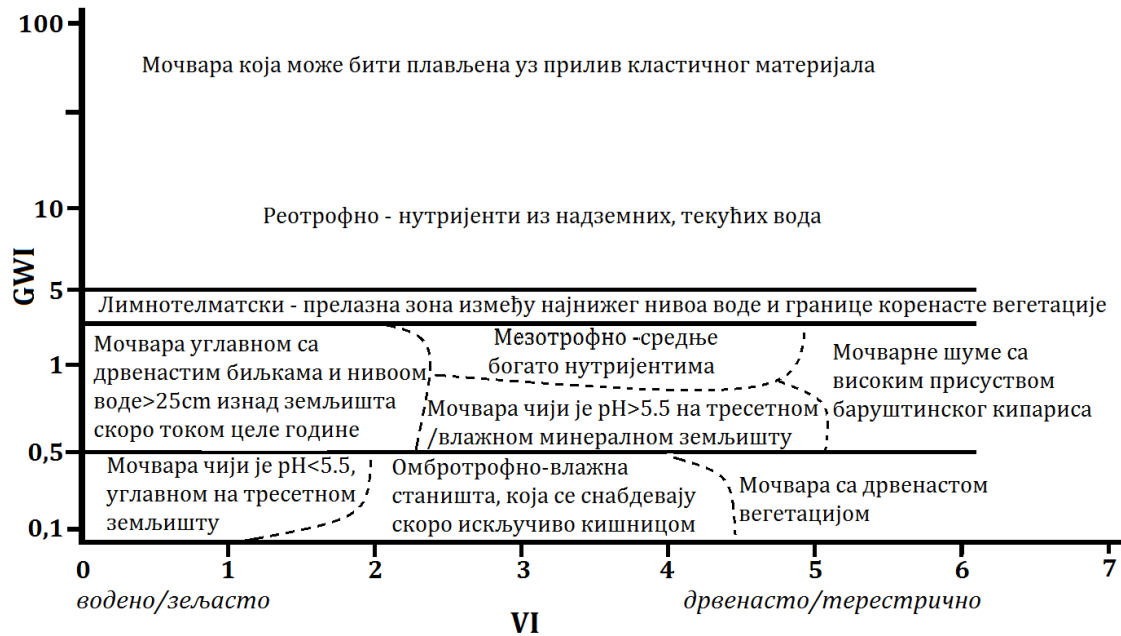
$$VI = \frac{\text{Телохуминит} + \text{Фузинит} + \text{Семифузинит} + \text{Кутинит} + \text{Споринит} + \text{Суберит} + \text{Резинит}}{\text{Детрохуминит} + \text{Инертодетринит} + \text{Алгинит} + \text{Липтодетринит} + \text{др. Липтинити}}$$

На слици 4 приказан је Калдеров модел који представља зависност GWІ од VI, и дефинише различите средине и типове вегетације. Вредност индекса VI говори о типу вегетације. VI>3 указује на доминацију дрвенастих биљака богатих лигнином, које потичу са копна, док су вредности овог индекса мање од 3 индикатор доминације зељастог биљног- и акватичног

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

материјала. Ниске вредности GWI, индикација су суве средине, док су високе вредности овог индекса показатељ мочвара код којих је могуће плавлeње и уплив неорганског материјала.



Слика 4. Калдеров модел зависности индекса GWI и VI који дефинише различите средине и типове вегетације (Calder et al., 1991).

Мукхорадхуау (1986, 1989) је увео триангуларни дијаграм за процену средине таложења заснован на мацералном саставу. Овим дијаграмом је представљен процентни однос сума мацерала одређене мацералне групе према другој мацералној групи, где сва три индекса (А, В и С) обухватају тачно одређене мацерале, који су карактеристични за специфичне услове депозиционих средина настанка угља (слика 5).

Израчунавање вредности поменутих индекса изводи се према следећим формулама:

$$A = \text{Телохуминит} + \text{Споринит} + \text{Кутинит} + \text{Резинит} + \text{Суберинит}$$

$$B = \text{Детрохуминит} + \text{Алгинит} + \text{Гелинит} + \text{Липтодетринит}$$

$$C = \text{Укупни инертинити.}$$

Средина таложења са шумском мочварном вегетацијом се карактерише високим вредностима индекса А, док високе вредности индекса В представљају средину зељастих, тршчаних мочвара високе аноксичности и

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

бактеријске активности. Високе вредности индекса С упућују на изразито суве услове ($C > 15$ % средина ниског нивоа надземних вода), док $C > 30$ % указује на оксичне услове у средини таложења (слика 5).



Слика 5. Триангуларни дијаграм (ABC дијаграм) (Mukhopadhyay, 1986, 1989).

2.5.6. Примена резултата петрографске анализе за процену применљивости лигнита у процесима прераде

Значајне резерве лигнита у Србији представљају стратешку енергетску сировину на којој се заснива, а и у наредним деценијама ће се заснивати енергетски развој Србије. То је разлог због кога је неопходно проценити применљивост лигнита у процесима прераде у разним гранама индустрије и привреде на основу његових карактеристика.

Будући да се лигнити у Србији највише користе као гориво у термоелектранама, мељивост је битна особина угља коју треба испитати при процени применљивости лигнита, јер директно утиче на рад млинова (капацитет и снагу), а самим тим и на капацитет целог термоенергетског постројења. На основу великог броја истраживања, запажено је да индекс

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

мељивости зависи од петрографског састава угља, садржаја воде, пепела, испарљивих и минералних материја, фиксног угљеника и степена зрелости угља. На тај начин омогућава се предвиђање понашања угља при млевењу на основу петрографских и геохемијских анализа. Читав низ поменутих параметара је узет у разматрање за поређење резултата индекса мељивости одређеног по методи Хардгров (*енг.*, Hardgrove; SRPS ISO 5074, 1992; ASTM D409, 2009).

Хардгров индекс мељивости (*енг.*, HGI – Hardgrove Grindability Index) је објективан показатељ мељивости угља. Представља експериментални податак и показује како се анализирани угаљ меље у односу на угаљ који је узет као еталон. HGI не показује линеарну зависност са лакоћом млевења угља, али генерално гледано, ниже вредности овог индекса упућују на лошије млевење, чиме се повећава потрошња енергије при млевењу, док се капацитет млина смањује и обрнуто. Лошије млевење је запажено код угљева са високим садржајем испарљивих материја и антрацита (ниже вредности HGI). Проблем код угљева нижег ранга је вода, јер су они у влажном стању жилави, мекани и масни, а при снижавању садржаја воде постају крхки што утиче на промене у њиховом индексу мељивости (Vuthaluru et al., 2003).

С обзиром на то да млевење лигнита највише зависи од просечног петрографског састава, неопходно је одредити за сваки басен међусобни однос између ксилитних и барских делова, јер је установљено да се барски угаљ знатно лакше меље. Поједина истраживања су показала да се са повећањем удела липтинита, микринита, егзинита и витринита у угљу смањује вредност HGI (Hower, 1998; Vuthaluru et al., 2003; Jorjani et al., 2008). Још један у низу параметара који значајно утиче на вредност HGI је ранг угља, при чему са повећавањем ранга угља расте и вредност HGI (Hower, 1998).

За прераду угљева нижег ранга процес гасификације представља изазов за инжењере, јер се тиме искоришћавају његове резерве на начин који не узрокује такво еколошко загађење као традиционално сагоревање угља. Гасификација представља технологију превођења угља у гас, при чему се енергија трансформише путем потпуног и непотпуног сагоревања угља и

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

водено-гасног процесуирања зажареног кокса, ваздухом, воденом паром или њиховом мешавином. При томе се раскидају везе у молекулима и добија се гас, састављен од водене паре, угљен-моноксида и водоника, који се може даље користити за производњу електричне енергије, топле воде у котларницама, сушење у пећима и хемијској индустрији (Gumuslu, Avci, 2012). Истраживања су показала да је реактивност угља најважнији параметар у процесу гасификације, јер одређује брзину реакције између угља и средства за гасификацију, а тиме и ефикасност процеса. На реактивност угља утичу: ранг (зрелост), садржај пепела, сумпора, петрографски састав и величина честица (Bielowicz, 2012a).

Разлике у реактивности могу да потичу од различитих мацерала, па је разумљиво зашто је петрографски састав од великог значаја за разумевање примене лигнита у процесу гасификације (Sun et al., 2004). Мацерали хуминитске/витринитске групе имају највећу реактивност, затим следе липтинитски мацерали, док је најмања реактивност запажена код мацерала инертинитске групе, што узрокује више температуре при гасификацији угљева богатих инертинитима и поскупљује и успорава сам процес прераде оваквих угљева (Wall et al., 2002).

Уопштено говорећи, група хуминита се одликује високим садржајем кисеоника и ниским садржајем водоника, садржи мацерале биљног порекла (биљна ткива и производе њихових геохемијских трансформација) који повољно утичу на процес гасификације. Телохуминити су повољни за овај процес због порозности (текстинит) ситнијих честица (улминит), па имају позитиван утицај на реактивност лигнита и мељивост, док се њихов негативан ефекат огледа у великој количини влакнастих остатака (текстинит), што доводи до лоше мељивости и запушавања гасификационих система (Sýkrovà et al., 2005). Детрохуминити имају висок степен мељивости, одличне механичке и термохемијске особине, па су идеални за индустријске процесе. Са друге стране, гелохуминити се карактеришу лошим технолошким карактеристикама, јер су крти, склони пуцању и исушивању (Bielowicz, 2012a, 2017).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

Група липтинита се карактерише липоидним биљним производима, остацима протозоа и производа који су резултат њихове коалификације. Топлота сагоревања (топлотна моћ) угља је пропорционална садржају липтинита, па је с тога он важан индикатор могуће примене лигнита (Wagner, 1996).

Мацерали инертинитске групе се сматрају врло неповољним како за процес брикетирања, тако и за карбонизацију и остале процесе прераде, јер имају низак садржај водоника, крти су и слабих механичких особина. Међутим, поједини мацерали ове групе, као што су семифузит и макринит показују извесну реактивност и подлежу променама при обради, али због ниског садржаја (<15 %) они не утичу битно на применљивост лигнита (Bielowicz, 2012a, b).

Још један битан параметар примене лигнита, поред реактивности је гелификација, која је повезана са влагом и топлотом сагоревања угља, а због кртости гелифицираних мацерала је непожељна, када говоримо о процесима прераде лигнита. Најједноставнији начин за одређивање гелификације угља је предложио Пеншел (Peschel, 1989) према следећој формули:

$$\Sigma G^{mmf6} = \Sigma(\text{гелинит} + \text{корпохуминит}) + 2/3 (\text{улминит} + \text{денсинит}) \text{ (зап. \%)}.$$

Када је вредност $\Sigma G^{mmf} > 20 \%$, то значи да је угаљ неисплатив за брикетирање (Szwed-Lorenz, 2001).

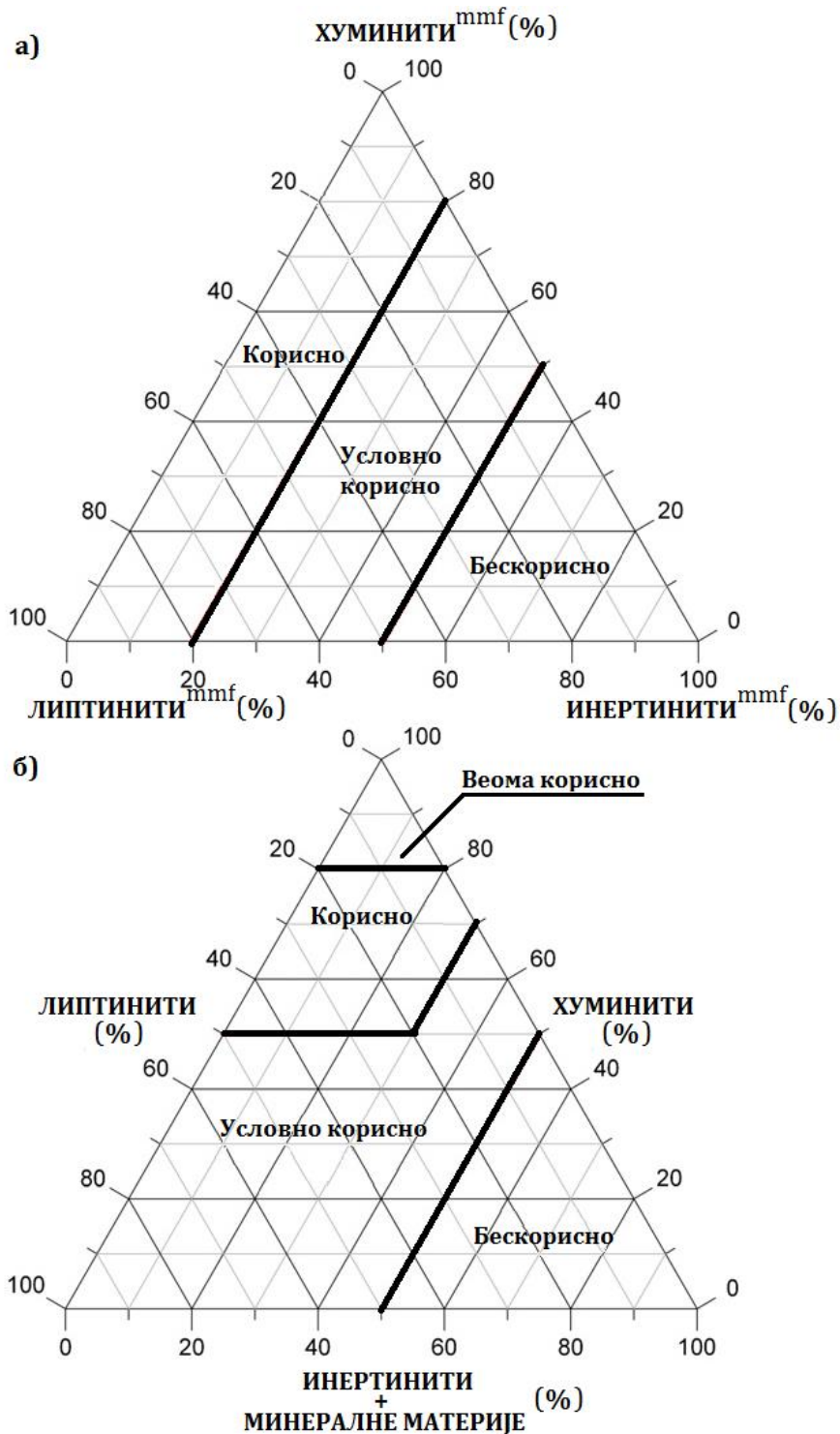
ОС лигнита садржи минералне материје у облику хуминских соли, док у смолама и восковима могу бити уграђени тешки и радиоактивни метали. Ове компоненте се сматрају негативним феноменом, јер узрокују негативне технолошке и еколошке ефекте (Bielowicz, 2012a).

Триангуларни дијаграми (слика 6) се користе за процену применљивости лигнита за гасификацију. Лигнит са процентом хуминита преко 80 % и сумом инертинита и минералних материја <20 % се сматра веома корисним за гасификацију, док је користан онај са <20 % инертинитских мацерала, рачунато без присуства минералних материја, односно <30 % рачунато са минералним материјама, и <50 % липтинита.

⁶ mmf – израчунато без минералних материја, *енг.* – mineral matter-free basis.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић



Слика 6. Триангуларни дијаграм мацералног састава а) (Bielowicz, 2012b) и мацералног састава и садржаја минералних материја за процену применљивости лигнита за гасификацију б) (Bielowicz, 2013).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

У случају када је садржај липтинита, као и суме инертинита и минералних материја око 50 %, лигнит се сматра условно корисним, а ако су сума инертинита и минералних материја >50 % лигнит је „бескористан” за гасификацију у флуидизованом слоју.

2.6. Rock – Eval пиролиза

Пиролиза Rock-Eval⁷ је најбржи и најјефтинији поступак за одређивање типа керогена, па се рутински користи у нафтним компанијама. Први Rock-Eval инструмент је конструисан 1977. године (Espitalié et al., 1977), док је даљи развој технике довео до данашње генерације Rock-Eval инструмената кога карактерише велика брзина, једноставност и релативно ниска цена. Због свега поменутог ова метода се данас широко примењује за одређивање садржаја укупног органског угљеника (*енг.*, Total Organic Carbon, TOC), као и за процену степена зрелости, типа и генеративног потенцијала керогена и одређивање степена карбонификације угља (Teichmüller, Durand, 1983). Недостатак ове методе је што прецизније не одређује порекло органске супстанце (примарно или секундарно) у стени. Уређај за пиролизу за кратко време (око 20 минута) може да симулира услове кроз које је прошла потенцијална матична стена. То је аутоматизована контролисана пиролиза која континуираним повећавањем температуре симулира реакцију на температурне утицаје којима је стена могла бити изложена током своје конседиментационе историје, мада треба водити рачуна ипак о томе да лабораторијски услови пиролизе нису идентични условима који се одвијају у седиментима. Овом методом се анализирају узорци са сита и из језгара бушотина, при чему су за анализу довољне веома мале количине стене (до 150 mg) (Костић, 2015). Најважнији резултати Rock-Eval пиролизе представљени су следећим параметрима:

- Укупни органски угљеник (ТОС) као индикатор количине органске супстанце.

⁷ Од *енг. Rock Evaluation* што значи „процена стене”.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

- Количина слободних (генерисаних, а неистиснутих или домигрираних) угљоводоника у стени (S_1 , mg/g стене). Региструје се при температури до 300 °C, на којој пиролиза и почиње.
- Количина генерисаних угљоводоника (S_2 , mg/g стене) која указује на преостали генеративни потенцијал стене, а региструје се као количина угљоводоника у mg/g стене која се добија краковањем керогена при температури до 550 °C.
- Количина CO и CO₂ генерисаних из органске супстанце (S_3 , S_4 , mg/g ТОС).
- Температура максималног издвајања угљоводоника (T_{max} , °C) представљена амплитудом пика S_2 , која указује на зрелост керогена у анализираном узорку. Пре двадесетак година T_{max} је почео широко да се користи као индикатор зрелости.
- Укупни неоргански угљеник (MINC, мас.%) показује учешће карбоната у стени. Јако је битан за литолошку карактеризацију стене, где облици криве на дијаграму упућују на врсту присутног карбонатног минерала, односно: калцита, доломита, сидерита.
Уз употребу датих параметара се рачунају индекси Rok-Eval пиролизе који су од значаја за интерпретацију резултата (Peters et al., 2005a):
- Кисеонични индекс (OI) је количник садржаја CO и CO₂ који су настали из органске супстанце и ТОС, а директно одговара атомском односу O/C.

$$OI = \left(\frac{S_3}{ТОС} \right) * 100; [mgCO_2/gТОС]$$

- Водонични индекс (HI) представља количину угљоводоника која може да буде генерисана из једног грама органског угљеника керогена.

$$HI = \left(\frac{S_2}{ТОС} \right) * 100; [mgHC/gТОС]$$

- Продукциони индекс (PI) се користи као индикатор ефикасности матичних стена и зоне истискивања угљоводоника. Са порастом матурације, овај параметар у хомогеним матичним стенама равномерно расте, а у зонама у којима је дошло до истискивања угљоводоника долази до наглог пада овог индекса. Повишене

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

вредности су последица домигрираних угљоводоника или контаминације.

$$PI = \frac{S_1}{(S_1 + S_2)}$$

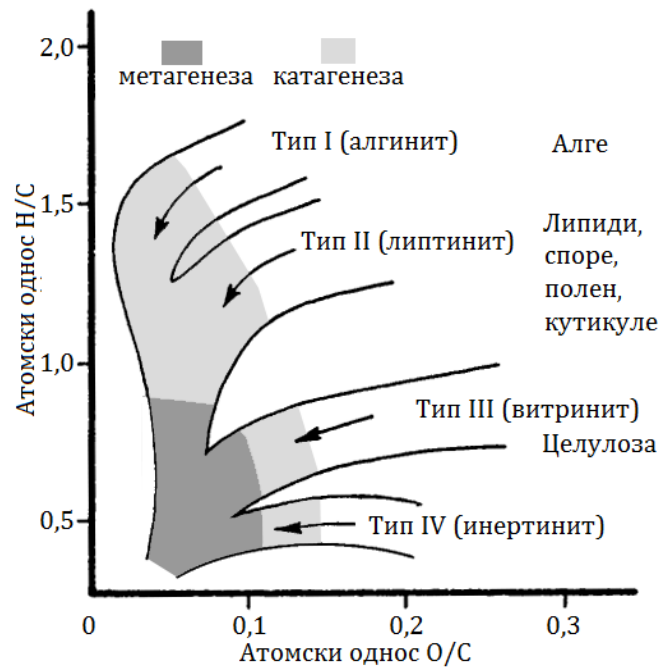
2.7. Елементарна анализа

Елементарна анализа се користи за одређивање порекла, типа и степена зрелости керогена у седиментима. Њоме се утврђује садржај угљеника, водоника, кисеоника и других елемената (N, S, Fe, Ni, V). Тип и квалитет керогена се одређују из Н/С и О/С атомских односа, који се представљају на ван Кревеленовом дијаграму (слика 7; van Krevelen, 1961). Н/С однос се користи за процену квалитета керогена у дијагенези. Ако је он већи од 0,5 то указује на органску супстанцу која може да генерише нафту у повољним температурно-баричним условима, док ако је однос мањи од 0,5, кероген се у каснијим фазама еволуције претежно трансформише у гас. Висок садржај водоника у керогену указује на веће учешће липида у његовом стварању, док ниже вредности указују на присуство копнених биљака. Промене садржаја кисеоника се приказују О/С атомским односом који је виши ако органска супстанца потиче од копнених биљака. Незрели кероген има више кисеоника, док матурацијом његова концентрација опада (Ерцеговац, 2002).

Учешће сумпора и азота је ниже од садржаја угљеника, водоника и кисеоника и приказују се преко атомских S/C и N/C односа. Вредности из ових односа се користе за детаљнију карактеризацију керогена. S/C вредности зависе од средине таложења и порекла органске супстанце и варирају код различитих типова керогена. Корелације између S/C и O/C код различитих типова керогена указују да се S/C однос смањује са повећањем матурације (Durand, Monin, 1980). Удео сумпора се везује са пореклом и саставом прекурсорског материјала, као и са средином таложења. Висок садржај сумпора указује на изражене реакције олефинских група и елементарног сумпора или водоник-сулфида. Обично је виши у морским, редукованим, карбонатним и евапоритним срединама (Peters et al., 2005a).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



Слика 7. Ван Кревеленов дијаграм (прилагођено према van Krevelen, 1961).

Садржај азота у керогену зависи од порекла, степена термичких промена и средине седиментације органске супстанце, и углавном је низак. C/N параметар је важан, јер може да направи разлику између васкуларних и не васкуларних прекурсора ОС. Копнене биљке карактерише низак садржај протеина због чега имају висок C/N однос. Обратно, алге, гљиве и бактерије су богате протеинима па им је однос C/N нижи (Havelcova et al., 2015). C/N однос већи од 20 указује на претежно учешће васкуларног биљног материјала у седименту (Knicker, 2004). Генерално, бракичне⁸ средине се карактеришу нижим односом $C_{орг}/N_{орг}$ од морских средина. У раној дијагенези, најчешће на малим дубинама, долази до ослобађања азота из различитих органских једињења, и са порастом матурације долази до значајнијег смањења садржаја азота у керогену (Ерцеговац, 2002).

2.8. Анализа биомаркера

Још крајем шездесетих година прошлог века у битуменима фосилних горива су нађена једињења која су по структури идентична или врло блиска

⁸ Бракичне средине представљају мешавину слане и слатке воде, тј. заслањене средине.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

једињењима за која се зна да постоје у биосфери. Таква једињења названа су „хемијски фосили”, „биолошки маркери” или „биомаркери” и врло брзо су нашла велику примену у органско-геохемијским испитивањима. Она су идентификована у све три фракције, и биће детаљно описана у наредним поглављима. Највише се употребљавају биомаркери засићене фракције, вероватно захваљујући чињеници да је ова фракција најдетаљније проучена, па је самим тиме у њој пронађен и највећи број биомаркера, чије су порекло и геолошка историја у потпуности расветљени (Tissot, Welte, 1984).

Биомаркери се највише употребљавају за процену порекла и степена матурисаности органске супстанце. Као изворни параметри, користе се јер су током промена у дијагенези и катагенези сачували основни угљоводонични скелет какав су имали у биосфери. Употреба биомаркера као матурационих параметара заснива се на чињеници да током геолошке еволуције они трпе одређене промене које воде ка стварању термодинамички стабилнијих геоизомера (Стојановић, 2017).

2.8.1. *n*-Алкани и изопреноидни алифатични алкани

n-Алкани су једна од најобилнијих класа једињења у засићеној фракцији угљева. Осим оних који су директно наслеђени из биосфере, прекурсори ових биолошких маркера су: воскови, масне киселине, виши алкохоли, алдехиди и кетони. Далеко највећа количина *n*-алкана настаје током катагенезе деградацијом макромолекулског керогена. Међутим, како хумусни угљеви воде порекло од остатака виших сувоземних биљака, тј. садрже углавном кероген типа III, његовим краковањем у катагенези се претежно ствара гас.

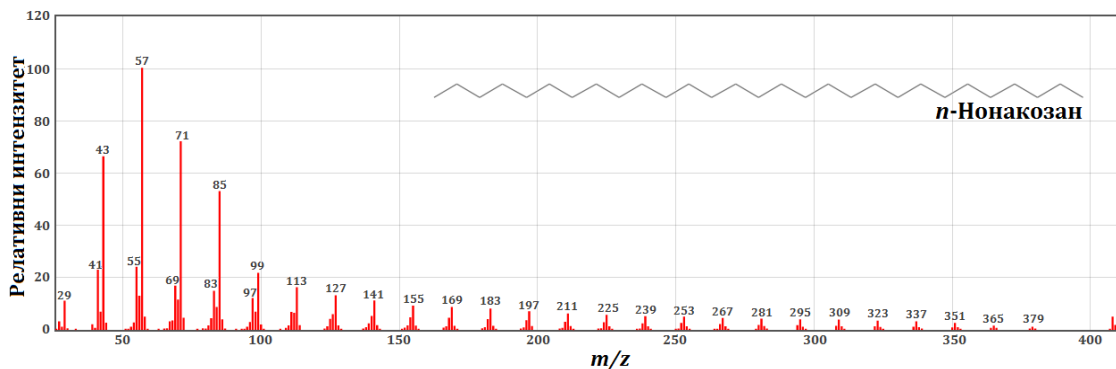
У *n*-алканским расподелама угљева ниског ранга доминирају виши, непарни хомолози са 25 до 33 угљеникова атома, који потичу од виших копнених биљака (Bechtel et al., 2001). При томе доминантан извор *n*-алкана су биљни епикутикларни воскови, било да су настали директом синтезом у биљном ткиву, било да су постали дефункционализацијом масних киселина, алкохола и естара (Eglinton, Hamilton, 1967). Са друге стране, новије студије показују да и водене макрофите такође могу да производе дуголанчане

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

n-алкане (Ficken et al., 2000). Средње ланчани *n*-алкани могу потицати из васкуларних биљака, микроорганизама, маховина *Sphagnum* и водених макрофита (Cranwell, 1977; Ficken et al., 2000; Andersson et al., 2011; Song et al., 2017). Нижи хомолози потичу од бактерија и алги (Cranwell, 1977) или се стварају термокраковањем виших *n*-алкана (Peters et al., 2005b).

n-Алкани се квалитативно и квантитативно одређују гаснохроматографском (GC) и гаснохроматографско-масеноспектрометријском (GC-MS) анализом (на основу фрагментограма јона m/z 71, 85 и 99; најчешће 71) засићене фракције. Применом ових метода су идентификовани *n*-алкани до C₄₀, а развој инструменталних техника омогућио је идентификацију *n*-алкана који садрже и до 120 C-атома. Међутим, у органско-геохемијским испитивањима најчешће се употребљава опсег *n*-алкана C₁₂–C₃₅. На слици 8 је приказана структура, као и типични масени спектар *n*-алкана.



Слика 8. Структура и масени спектар *n*-нонакозана (NIST Mass Spec Data Center; бр. 233118).

Детаљнија објашњења алканских расподела произилазе из примене параметара, од којих се најчешће користе: CPI, OEP, ACL и TAR.

CPI параметар (енг. *Carbon Preference Index*) представља однос *n*-алкана са непарним и парним бројем C-атома. У употреби је неколико начина за израчунавање CPI (Bray, Evans 1961; Philippi, 1965), а у овој дисертацији је коришћена формула за цео опсег *n*-алкана:

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum \text{непарни } C_{17}-C_{33}}{\sum \text{парни } C_{16}-C_{32}} + \frac{\sum \text{непарни } C_{17}-C_{33}}{\sum \text{парни } C_{18}-C_{34}} \right]$$

То је изворни и матурациони параметар. Код виших сувоземних биљака CPI има вредности око 10. Код моринских организама расподела непарних и парних хомолога потпуно је изједначена, па је CPI близак 1. Са друге стране примена овог параметра има и ограничења, јер у току дија- и катагенетских промена долази до изједначавања концентрације непарних и парних хомолога, па CPI вредност блиска јединици упућује на то да је у питању прекурсорска биомаса моринског порекла или да је у питању биомаса сувоземног порекла високог степена термичке матурисаности (Јованчићевић, 1998).

Други параметар, који представља средњу дужину n -алканског ланца, је ACL (према енглеском *Average Chain Length*). X представља број C-атома у n -алкану.

$$ACL = \frac{\sum_{x=25}^{35} n - C_x}{\sum_{x=25}^{35} x}$$

Дужина n -алканског ланца у лигниту зависи од присуства гимносперми, односно ангиосперми и за обе групе је у распону од n -C₂₃ до n -C₃₅, међутим ACL параметар има опсег од 26 до 34 код зимзелених гимносперми (Eglinton, Hamilton, 1967).

TAR параметар (према енглеском *Terrigenous/Aquatic Ratio*) се користи да би се одредио релативни удео OC терестричног и воденог порекла преко односа n -алкана за које се зна да потичу из виших копнених биљака и n -алкана који потичу из водених организама (Bourbonniere, Meyers, 1996).

$$TAR = \frac{\sum \text{непарни } C_{27} - C_{31}}{\sum \text{непарни } C_{15} - C_{19}}$$

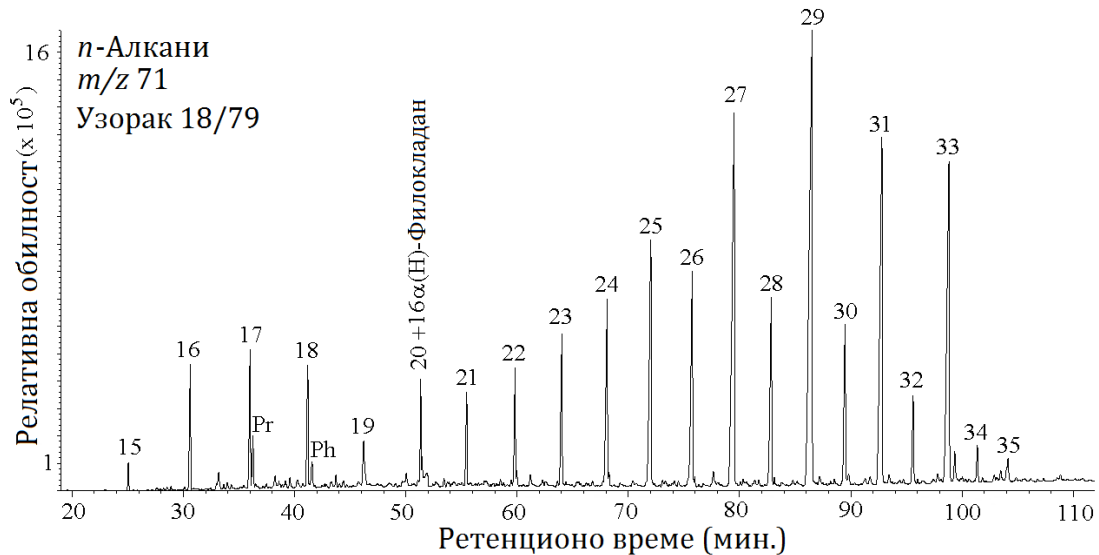
Још један у низу коришћених параметара је ОЕР параметар (према енглеском *Odd-Even Predominance*) и представља изведену једначину која омогућава израчунавање односа непарних и парних хомолога n -алкана, при чему обухвата пет узастопних припадника те серије (Scalan, Smith, 1970).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

$$\text{OEP} = \frac{C_i + 6C_{i+2} + C_{i+4}}{4C_{i+1} + 4C_{i+3}}$$

Типичан пример *n*-алканске расподеле у лигнитима дат је на слици 9.



Слика 9. Расподела *n*-алкана (фрагментограм јона *m/z* 71) у засићеној фракцији лигнита из лежишта Ковин (Mitrović et al., 2016).

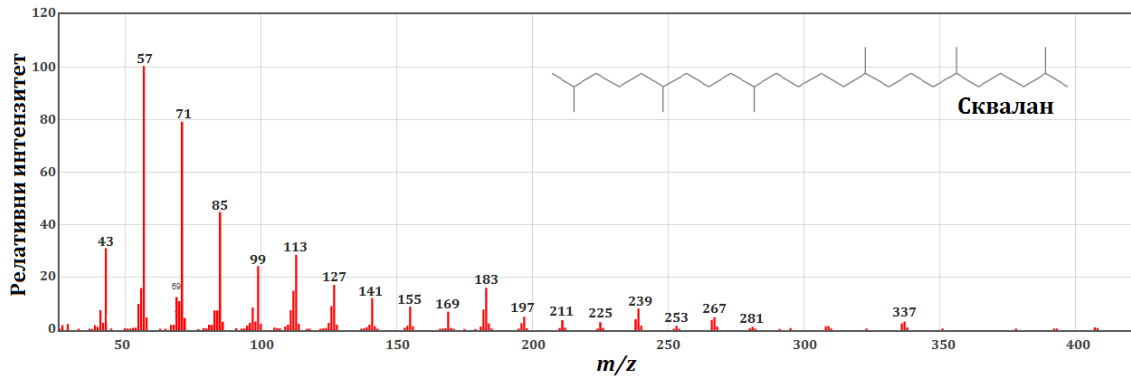
Легенда: *n*-Алкани су обележени према броју C-атома; Pr – Пристан; Ph – Фитан.

Изопреноидни алифатични алкани постају повезивањем изопренских јединица. Регуларни изопреноиди имају само „глава-реп” везе, док нерегуларни у серији „глава-реп” веза садрже једну „реп-реп” или „глава-глава” везу. Мањи број идентификованих изопреноидних угљоводоника у угљевима су нерегуларни, од којих је најчешће, додуше у траговима, присутан сквалан (слика 10). По литератури (ово се не односи на угаљ), сквалан је индикатор хиперсланих средина таложења, јер је највећа обилност сквалана запажена у узорцима из сланих језера, док се различите врсте Archaea сматрају његовим главним прекурсором (ten Haven et al., 1988; Pagès et al., 2016).

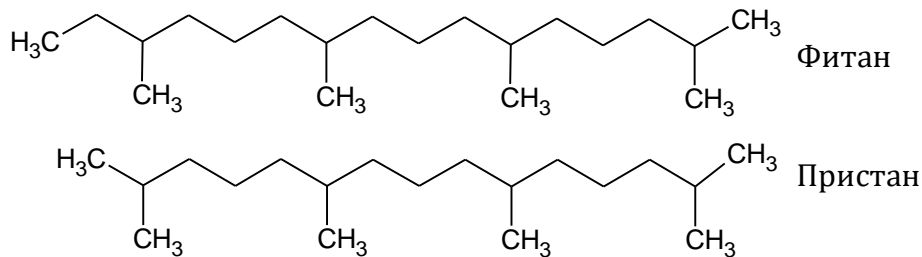
Регуларни изопреноидни алкани пристан (C₁₉) и фитан (C₂₀) су најзаступљенији изопреноиди у растворној органској супстанци угљева (слике 9 и 11), мада њихова количина може да варира у широком опсегу у зависности од порекла, средине таложења и зрелости органске супстанце.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



Слика 10. Структура и масени спектар сквалана
(NIST Mass Spec Data Center; бр. 62218).



Слика 11. Структуре фитана и пристана.

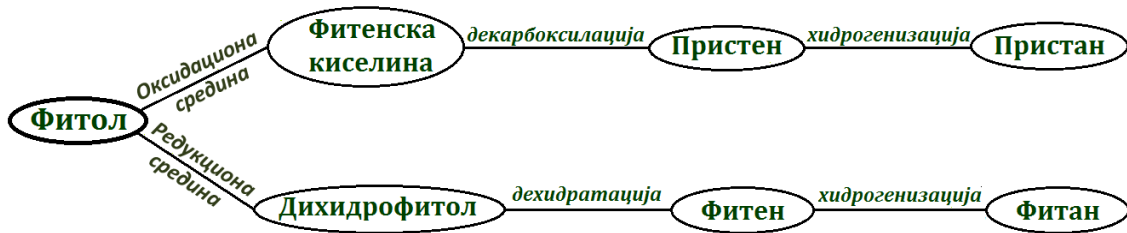
Изопреноиди могу да потичу од хлорофила виших биљака, бактерија и алги, као и од протеина, токоферола и липида. Поред изопреноида наслеђених од живих организама, који чине део битумена у дијагенетској фази, у току катагенезе битумен се обогаћује новим изопреноидним молекулима који постају при термичкој деградацији керогена. У највећем броју случајева, чак и у битуменима рецентних седимената не долази до просте акумулације биоллипидних изопреноида. Наиме, већ у дијагенези, прекурсорски биомолекули трансформишу се у zasiћене угљоводоничне облике какви су идентификовани у геоллипидним фракцијама (Стојановић, 2017).

Најзначајнији изопреноиди за геохемијска истраживања су пристан (Pr) и фитан (Ph). Њихов међусобни однос користи се као индикатор редокс услова средине таложења јер пристан настаје из фитола у оксидационој, а фитан у редукционој средини (слика 12).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

Релативни однос концентрација пристана и фитана може се употребљавати и при одређивању степена матурираности, пошто је уочено да у току матурације пристан постаје нешто брже од фитана. То значи да у узорцима наталоженим при истим оксидо-редукционим условима, вредност Pr/Ph расте са степеном матурираности (Pagès et al., 2016).



Слика 12. Шема постанка пристана и фитана из фитола.

У органско-геохемијским испитивањима често се примењује и однос пристана према *n*-алкану са 17 C-атома (Pr/*n*-C₁₇), као и однос фитана и *n*-алкана са 18 C-атома (Ph/*n*-C₁₈). Ови парови једињења имају слична ретенциона времена, тако да њихови пикови у гасним хроматограмима засићених фракција дају врло карактеристичне и лако препознатљиве дублете. У току катагенезе количина *n*-алкана C₁₇ и C₁₈ расте у значајнијој мери од количине пристана и фитана, те се вредности ових параметара код узорака наталожених под сличним редокс условима са порастом степена зрелости (матурације) снижавају (Стојановић, 2017).

У незрелој органској супстанци изопреноидни прекурсорни често су везани за керогенски матрикс (естарским или сулфидним везама), па до ослобађања изопреноида из керогена долази тек при његовом краковању на вишим температурама и притисцима (Kohnen et al., 1992; Koopmans et al., 1999). Стога је у овим случајевима, концентрација изопреноида јако мала, или се они уопште не могу идентификовати.

Како је органска супстанца угљева најчешће сталожена у континенталним срединама уз присуство веће или мање количине кисеоника, код већине угљева пристан доминира над фитаном, будући да је његов постанак из фитола током дијагенезе фаворизован у оксидационој

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

средини. Стога у угљевима, однос Pr/Ph најчешће варира од 1 до 3, а неретко је и већи од 3 (Bechtel et al., 2004). Према Diduk и сарадницима (1978), Pr/Ph однос <1 указује на анаеробне услове током ране дијагенезе, док се колебање односа Pr/Ph око 1 сматра индикатором честе промене редокс потенцијала у средини таложења.

Изопреноидни угљоводоници се квалитативно и квантитативно одређују GC или GC-MS анализом (фрагментограм јона m/z 183) фракције засићених угљоводоника.

2.8.2. Стероиди

За разлику од *n*-алкана који су у засићеној фракцији угља обично заступљени, стероиди се у њој налазе у малим концентрацијама.

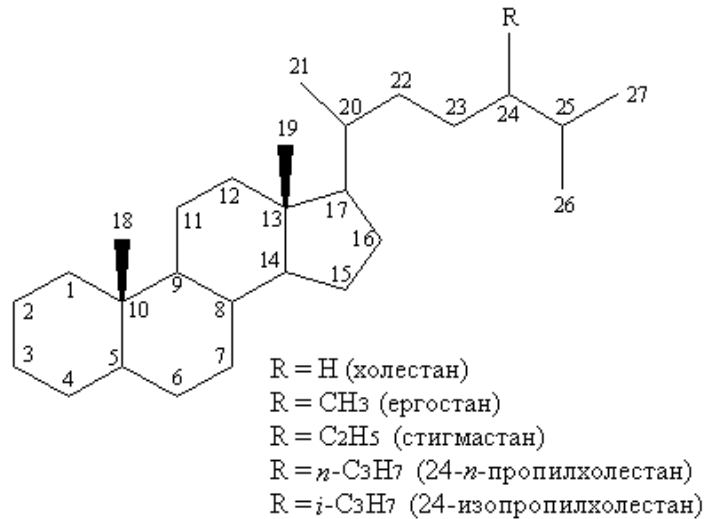
Биолошки прекурсори стерана су стероли, станоли, стенони и станони, који чине и до половине есенцијалних липида у ћелијским мембранама свих еукариота (Peters et al., 2005b). Најраспрострањенији у животињском свету је C₂₇-холестерол, за квасце и гљиве типичан је ергостерол (C₂₈), док су велике количине фукостерола (C₂₉) откривене у организмима дијатомејских и других алги. C₂₉-стероли, кампестерол, ситостерол и стигмастерол су карактеристични за више биљке, а C₃₀-стероли су идентификовани у фотосинтетичким алгама (слика 13). Иако је присуство стерола карактеристично за еукариоте утврђено је да и неке прокариотске врсте такође садрже стероле (Tissot, Welte, 1984).

У засићеној фракцији лигнита обично су најзаступљенији C₂₇ – C₂₉ стерени и стерадиени, са изразитом доминацијом C₂₉ хомолога.

На основу резултата великог броја органско-геохемијских испитивања битумена различите зрелости упознати су трансформациони путеви стерана. Различити стероиди изумрлих организама у току ране дијагенезе, микробиолошком разградњом, на малим дубинама и ниским температурама и притисцима, разним процесима дефункционализације, претварају се у стерадиене и стерене.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић



Слика 13. Општа структура стерана.

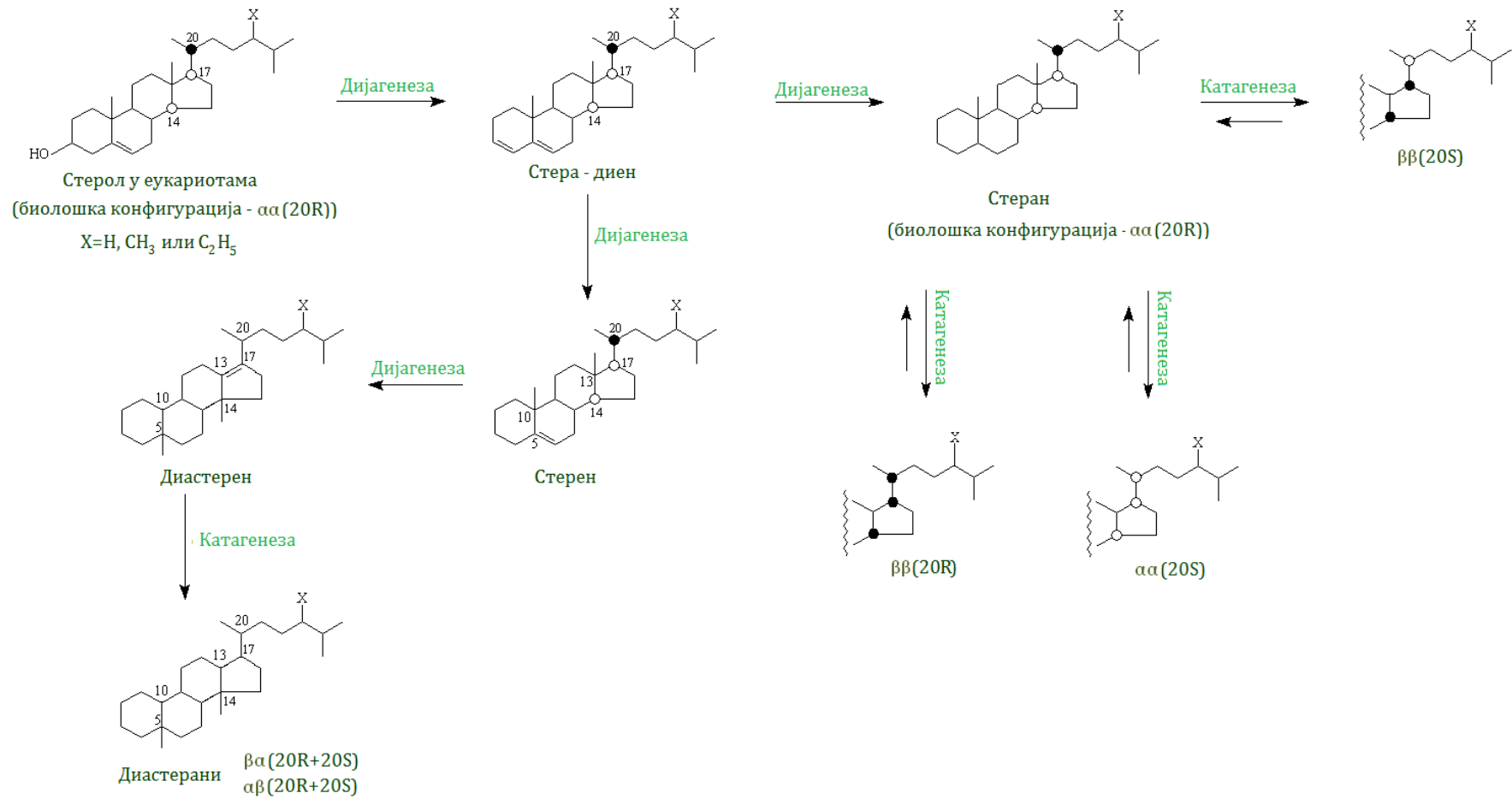
У току касне дијагенезе, хидрогенизацијом и изомеризацијом од њих настају стерани и диастерени (слика 14). Са друге стране под истим условима може доћи и до ароматизације прстенова А или С (слика 15). Најзад, на већим дубинама и на вишој температури, од диастерена постају диастерани (слика 14), а од стероида са ароматичним прстеном А или С, постају триароматични стероиди, чиме се завршава процес ароматизације. Триароматични стероиди се могу трансформисати у фенантрен или његове алкил – деривате (слика 15) (Waples, Machihara, 1991).

У току катагенезе, или у дијагенези у хиперсланим срединама, у молекулима 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20R стерана долази до структурних и стереохемијских промена на 14, 17 и 20 C-атому при чему постају термодинамички стабилнији изомери са 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20S; 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20R и 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20S конфигурацијама (слика 14) које у живом свету нису нађене (Rullkötter, Marzi, 1988; Peakman et al., 1989).

За биолипидне стероидне изомере карактеристично је да су сви прстенови у *trans*-положају, тако да су водоникови атоми на C-5, C-14 и C-17 у α -положају, метил-групе везане на C-10 и C-13 у β -положају, док хирални C-20 има R конфигурацију. На C-3 се налази хидроксилна или карбонилна група, а двострука веза је између C-4 и C-5, односно између C-5 и C-6 (Schwarzbauer, Јованчићевић, 2016).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

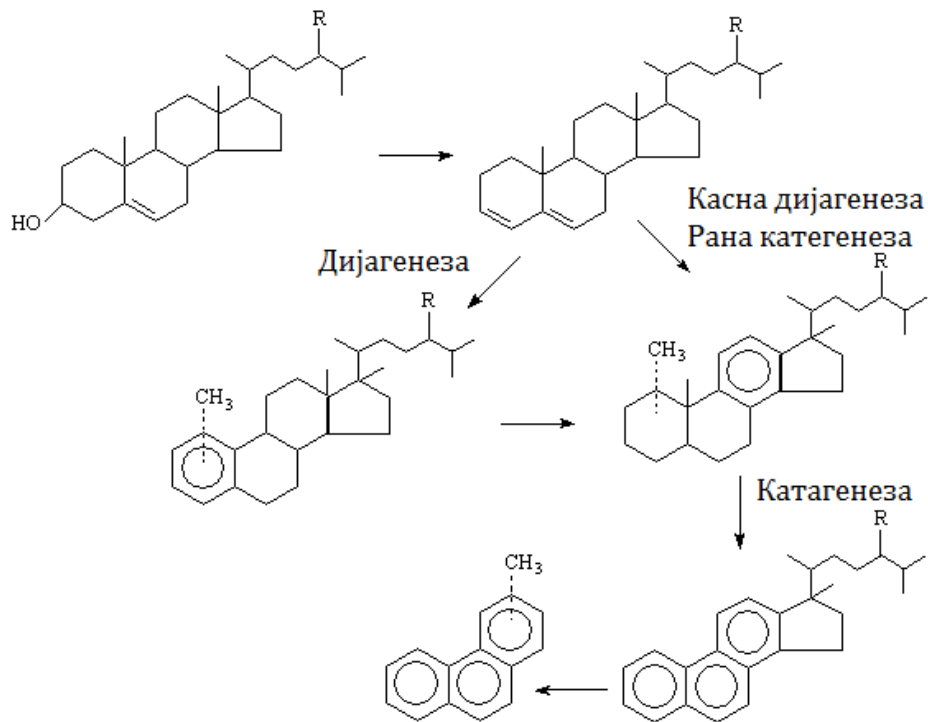
Наташа Д. Ђоковић



Слика 14. Шема постанка диастерана и термодинамички стабилнијих стерана из стерола живог света (модификовано према Peakman, Maxwell 1988; Killips, Killips 2005).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



Слика 15. Шема ароматизације биогених стероида, R=H, CH₃, C₂H₅
(Стојановић, 2017).

Дефункционализацијом хидроксилне или карбонилне групе на малим дубинама и ниским температурама и притисцима у раној дијагенези постају стера-диени. У току касне дијагенезе, хидрогенизацијом, од њих постају 5 α (H) и 5 β (H) изомери стерана док биолошка α -конфигурација на 14 и 17 C-атому, односно R конфигурација на C₂₀ остају непромењене. Изомер 5 β (H) је нестабилан и брзо се претвара у 5 α (H) облик, тако да је 5 β (H) изомер стерана идентификован само у битуменима рецентних седимената у фази ране дијагенезе (Peters et al., 2005b).

У касној дијагенези стерени (производи непотпуне хидрогенизације стера-диена) могу изомеризовати у диастерене. Ова изомеризација подразумева премештање метил-група са C-10 и C-13 на C-5 и C-14. Тада може доћи и до ароматизације стера-диена при чему постају ароматични стерани са ароматичним прстеном А (слика 15) (Schwarzbauer, Јованчићевић, 2016.)

На основу изнетих чињеница лако је закључити да се расподеле стеранских биомаркера, као и већине других једињења у битуменима рецентних и старих седимената разликују. У незрелим узорцима, у

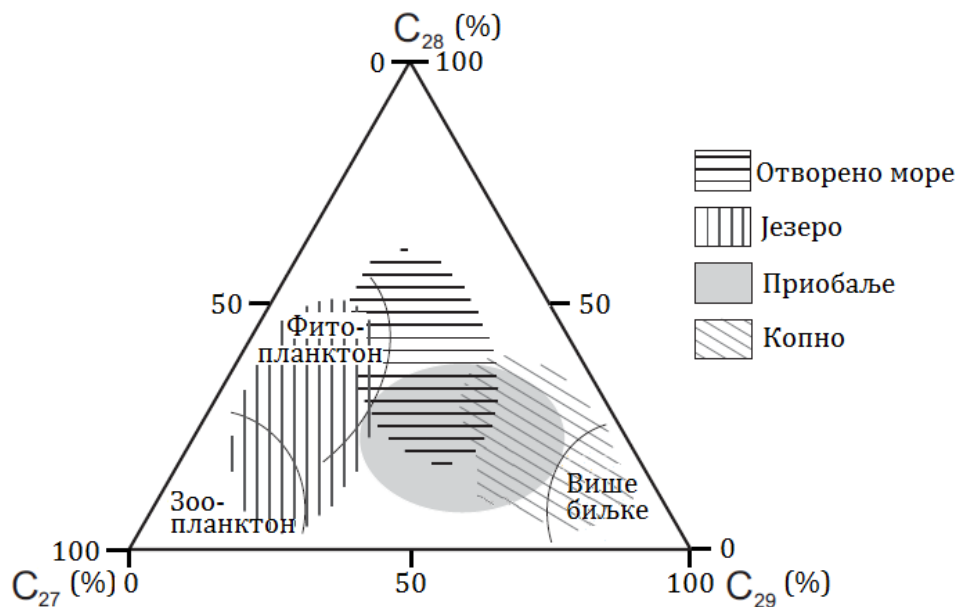
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

дијагенетској фази идентификовани су стередиени, стерени, моноароматични стерани са ароматичним прстеном А и стерани са биолошком $5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})20\text{R}$ конфигурацијом. Са порастом степена матурисаности долази до ароматизације и настајања термостабилнијих изомера са конфигурацијама које у живом свету нису нађене.

Поред примене у процени зрелости, стерани пружају информације о пореклу и средини таложења органске супстанце. Ова груба карактеризација се широко примењује коришћењем триангуларног дијаграма чије осе представљају релативне заступљености C_{27} -, C_{28} - и C_{29} - стероида. Главни начин интерпретације је илустрован на слици 16.

Стерани се квалитативно и квантитативно одређују GC-MS анализом (фрагментогам јона m/z 217) фракције засићених угљоводоника, док је за њихове незасићене аналоге, стерене типичан јон m/z 215. За типичне геоизомере, диастеране и диастерене осим m/z 217 и 215, користе се и m/z 257 и 255.

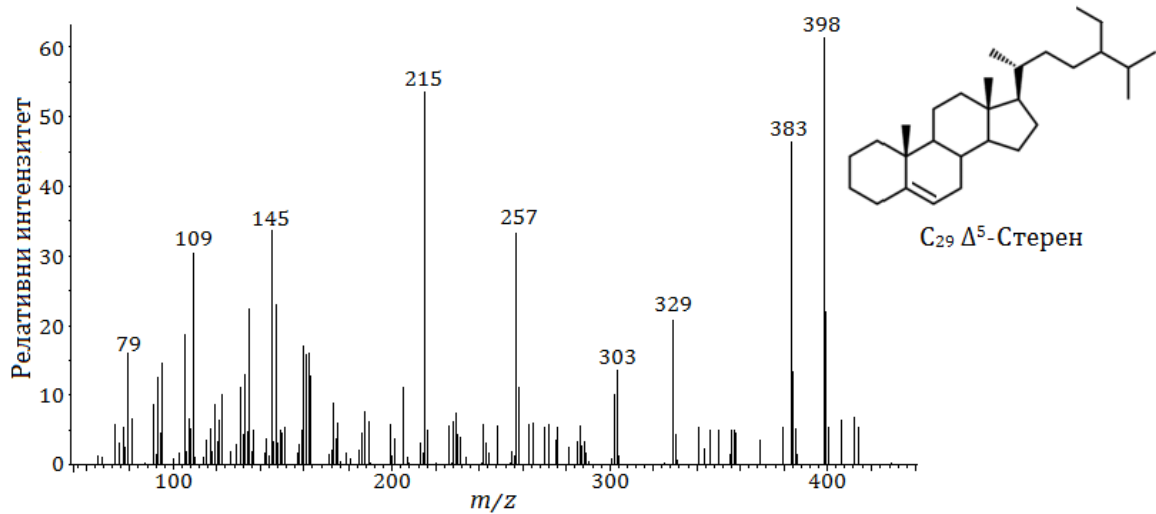


Слика 16. Триангуларни дијаграм релативне заступљености C_{27} -, C_{28} - и C_{29} - стерана који се користи за процену порекла и средине таложења ОС (модификовано према: Huang, Meinshein, 1979; Shanmugam, 1985; Killips, Killips, 2005).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

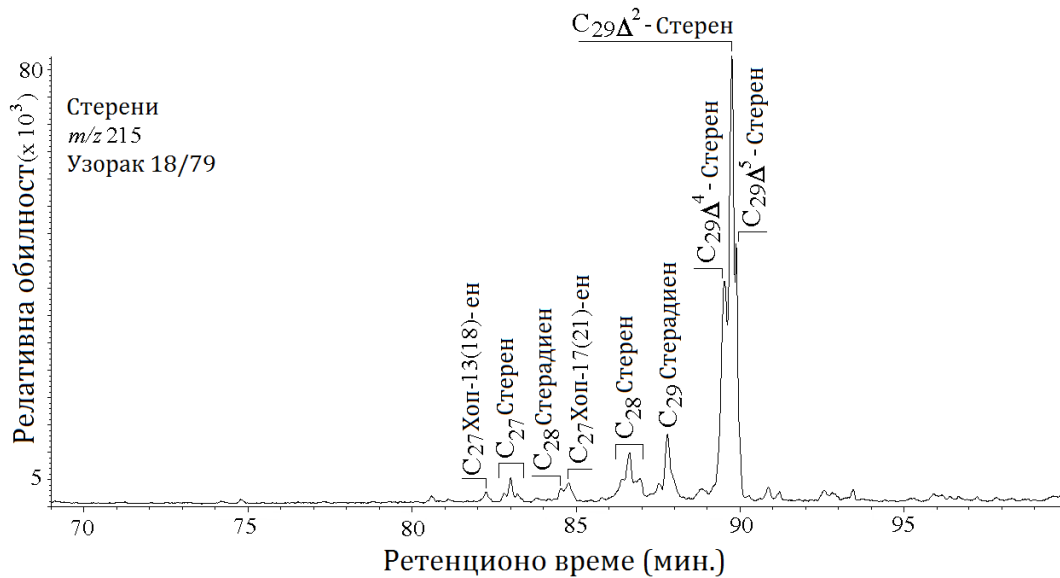
Наташа Д. Боковић

Масени спектар и структура стерена, свеprisутног у лигнитима, приказани су на слици 17, док је типичан фрагментограм стерена у лигниту дат на слици 18.



Слика 17. Масени спектар и структура C₂₉ Δ⁵-стерена

(Напомена: спектар нативног једињења из узорка лигнита Костолац).



Слика 18. Расподела стерена (фрагментограм јона m/z 215) у засићеној фракцији лигнита из лежишта Ковин (Mitrović et al., 2016).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

2.8.3. Хопаноиди

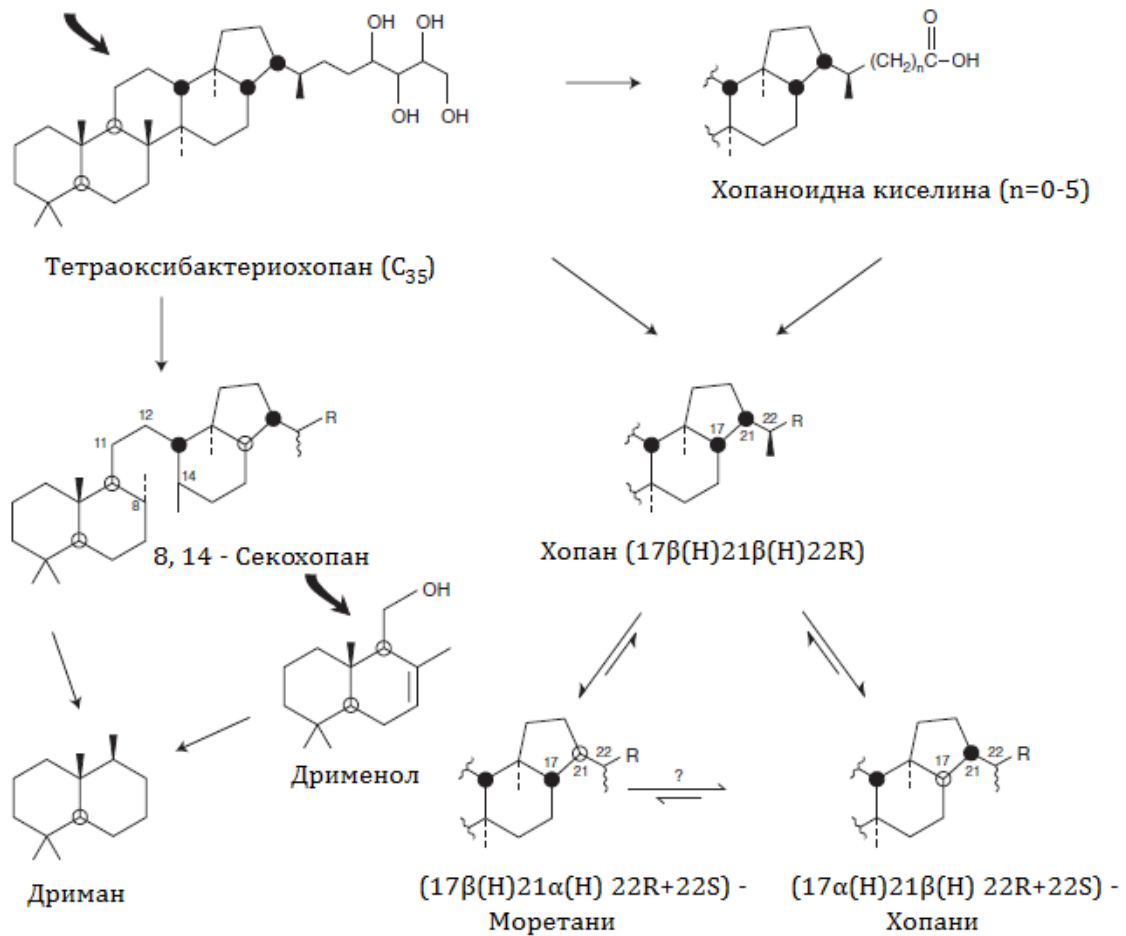
Хопаноиди припадају класи пентацикличних терпеноида који у основном скелету садрже 4 шесточлана и 1 петочлани прстен. У седиментној органској супстанци најзаступљенији су хопаноиди са 27 до 35 C-атома. За разлику од стероида који претежно воде порекло од еукариота, главни прекурсори хопаноида су биополипи прокаротиотских организама, који у дијагенетској фази учествују у трансформацијама органске супстанце, па су присутни, како у битуменима угљева тако и осталих геолошких супстрата. Поред њихове обилности у фосилним узорцима, одговарајући прекурсорски биомолекули нису били познати дуже време. Наиме, тек пар година након разјашњења структуре геохопана откривен је главни прекурсор пентацикличних терпана – тетраоксибактериохопан (бактериохопантетрол), учвршћивач ћелијских мембрана различитих врста микроорганизама, који у дијагенетској фази учествују у разградњи органске супстанце (слика 19). Поред тога, могући прекурсори пентацикличних терпана су хопаноидне киселине, градивне компоненте виших биљака (Tissot, Welte, 1984).

Као што је приказано на слици 19, редукцијом хопаноидних киселина и полиола добијају се хопани са биолошком конфигурацијом $17\beta(H)21\beta(H)$, где је R група $-C_2H_5$ или већа (тј. настају хопани серије $C_{31}-C_{35}$). Хирални центар на C-22 атому се биосинтетизује са R конфигурацијом. Хопани са мање од 31 C-атома (међу којима се најређе ствара C_{28} хомолог) постају краковањем алкил-ланца са C-22 (Ensminger et al., 1973).

Веза 8(14) у прстену C је подложна цепању у киселој средини, па тим раскидањем постају 8(14)-секохопани (слика 19). Слични 8(14)-секотритерпани могу настати из нехопаноидних тритерпеноида виших биљака, реакцијом која је фаворизирана присуством кисеоничне функционалне групе на C-3 у прекурсорским једињењима. Присуство ових једињења у биодеградованим узорцима указује на њихову високу отпорност ка разградњи или на њихов настанак микробном алтерацијом нафте (Peters et al., 2005b).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



Слика 19. Трансформациони путеви тетраоксибактериохопана у геосфери. Напомена: А, В и С прстенови у структурама хопана и хопаноидне киселине су изостављени јер су идентични онима у тетраоксибактериохопанском прекурору; $R=H$ до C_6H_{13} ; подебљане велике стрелице указују на биогено порекло (Mackenzie et al., 1984; Brassell, 1985).

Веза 11(12) у прстену С у свим једињењима приказаним на слици 19 је слаба и може бити подвргнута цепању (Mackenzie et al., 1984). Дриман (сесквитерпеноид) може настати управо цепањем те везе, као и редукцијом дрименола (Cesar, Grice, 2018).

Расподеле хопаноидних биомаркера, као и већине других једињења у битуменима рецентних и зрелих седимената се разликују. Незрели узорци у раној дијагенетској фази садрже хопене и хопане са биолошком $17\beta(H)21\beta(H)22R$ -конфигурацијом. У битуменима рецентних седимената у

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

касној дијагенези поред хопана са $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})22\text{R}$ -конфигурацијом налазе се $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ -моретани и $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопани са R или S конфигурацијом на C_{22} (уколико имају више од 30 C атома). Коначно, у битуменима старих седимената и нафтама хопаноиди су присутни у облику 22S и 22R епимера $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ моретана и $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ хопана, са изразитом доминацијом термодинамички стабилнијих хопанских изомера.

За процену матурисаности битумена седимената и нафти употребљавају се односи термодинамички стабилнијих $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопана и мање стабилних $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ -моретана. Најчешће се за израчунавање овог односа употребљавају садржаји хомолога са 30 угљеникових атома, с обзиром да су они у већини битумена и нафти најобилнији. У младим, рецентним, седиментима, вредности односа моретан/хопан најчешће су више од 0,7, а понекад и преко 1, док су у битуменима зрелих седимената и нафтама вредности овог односа ниже од 0,3. Анализом великог броја узорака нађено је да се равнотежа у изомеризацији моретан \rightarrow хопан успоставља при вредности параметра $\text{C}_{30}\text{моретан}/\text{C}_{30}\text{хопан} = 0,05$ (Peters et al., 2005b). Претпоставља се да ова вредност параметра у битумену одговара рефлексiji витринита одговарајућег керогена од 0,75 %, што одговара првом делу катагенезе. Међутим, прецизна зависност између параметра $\text{C}_{30}\text{моретан}/\text{C}_{30}\text{хопан}$ и вредности % R_r није установљена.

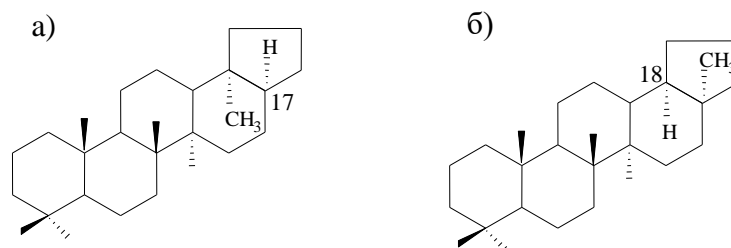
Однос термодинамички стабилнијих 22(S)- и термодинамички мање стабилних 22(R)-епимера C_{31} - C_{35} -хопана (познатих као хомохопани) такође се примењује у процени термичке зрелости. Израчунавањем вредности односа 22(S)/22(R) за серију C_{31} - C_{35} $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ - хопана у великом броју узорака добијене су скоро идентичне величине (око 0,60). Међутим, најчешће се у корелационим студијама употребљавају односи C_{31} - или C_{32} -хомолога, с обзиром да су они у већини битумена и нафти најзаступљенији хомохопани, као и због чињенице да C_{34} - и C_{35} -изомера у значајнијој мери има само у узорцима из јако редуccionих средина (Peters et al., 2005b). Анализом великог броја узорака утврђено је да равнотежном стању реакције $22(\text{R}) \rightarrow 22(\text{S})$ одговарају вредности односа $22(\text{S})/22(\text{R}) = 1,5$ (за C_{31} - и

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

C₃₂-хомохопане). Међутим, равнотежа у овој изомеризацији успоставља се на почетку катагенезе, % R_r ≈ 0,60 %, што упућује на закључак да се однос 22(S)- и 22(R)-епимера хомохопана може користити само као параметар за разликовање узорака у дијагенетској и катагенетској фази. Након почетка катагенезе његова бројна вредност се услед успостављања равнотеже у изомеризацији 22(R) → 22(S) не мења.

Слично, као што премештањем ангуларних метил група у стеранским молекулима постају диастерани, премештањем метил групе из положаја C₁₈ хопана на C-17 настају термодинамички стабилнији изомери, 18α(H)-неохопани (слика 20). Ова изомеризација на хопанским молекулима, без обзира на то да ли су они слободни (у битумену), или везани за керогенски матрикс, одвија се у катагенези, па су неохопани идентификовани само у битуменима зрелих седимената и нафтама. У геохемијским испитивањима најчешће се користе C₂₇ и C₂₉ неохопани (Peters et al., 2005b). Односи ових неохопана и одговарајућих хопана са истим бројем угљеникових атома (C₂₇неохопан/C₂₇хопан и C₂₉неохопан/C₂₉хопан) такође се употребљавају за процену степена термичке зрелости. У односу на параметре C₃₀моретан/C₃₀хопан и C₃₁22(S)/22(R), односи неохопана и хопана су знатно применљивији у опсегу матурисаности који је од интереса за битумене зрелих седимената и нафте.



Слика 20. Структурне формуле C₂₇ хопана (а) и C₂₇ неохопана (б).

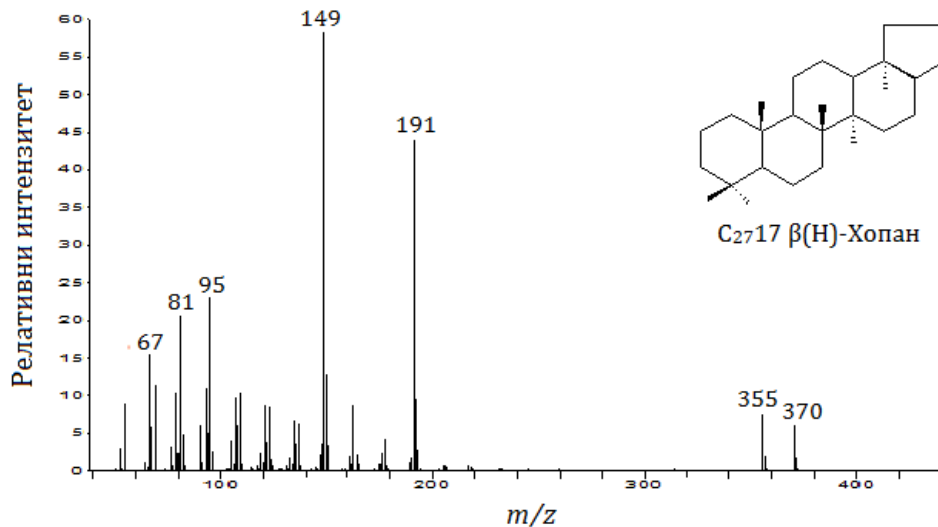
У реакцијама изомеризације хопан → неохопан равнотеже се не успостављају ни на највишим ступњевима термичке зрелости. Међутим, употреба ових односа у процени матурисаности ограничена је на узорке из сродних седиментационих средина, с обзиром да су изомеризације хопан →

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

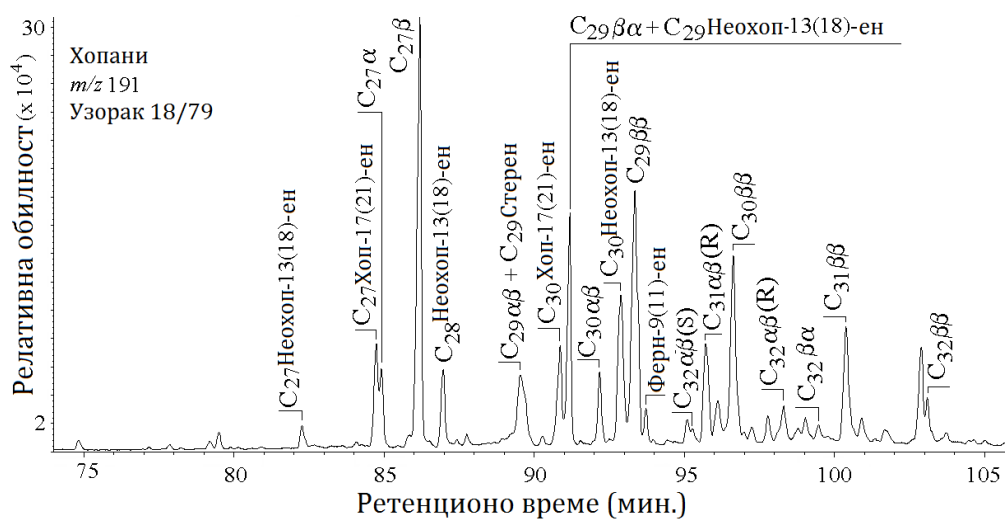
неохопан у значајној мери зависне од минерала типа глина (који на њих имају каталитичко дејство), рН и редокс услова средине (Peters et al., 2005b).

На слици 21 приказана је структура и масени спектар $C_{27}17\beta(H)$ -хопана, свеприсутног у узорцима лигнита. Хопани се квалитативно и квантитативно одређују GC-MS анализом (фрагментограм јона m/z 191) фракције засићених угљоводоника. Пример хроматограма хопана из узорка лигнита лежишта Ковин дат је на слици 22.



Слика 21. Структура и масени спектар $C_{27}17\beta(H)$ -хопана.

(Напомена: спектар нативног једињења из узорка лигнита Костолац).



Слика 22. Расподела хопана (фрагментограм јона m/z 191) у засићеној фракцији лигнита из лежишта Ковин (Mitrović et al., 2016).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

2.8.4. Сесквитерпеноиди

Сесквитерпеноиди чине класу терпеноидних једињења која имају три изопренске јединице (15 C-атома). Представљају највећу класу терпеноидних једињења која обухвата око 2500 једињења разврстаних у преко 120 класа (Otto, Wilde, 2001).

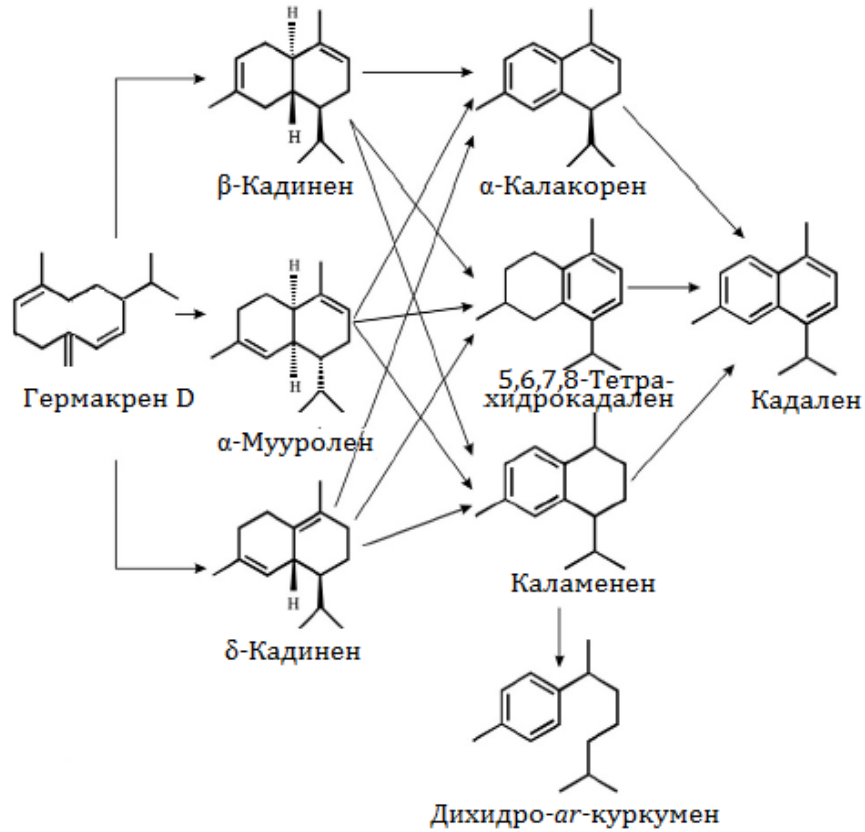
Користе се као индикатори за прекурсорску биомасу која потиче од виших биљака јер се јављају дериватизовани у њиховим смоластим производима. Нису толико детаљно описани у седиментној органској супстанци као остали биомаркери, јер су подложни променама у дијагенози, при којима подлежу ароматизацији, и нису отпорни на микробну деградацију и атмосферске утицаје (нпр. „спирају” се из седимената). Често нису специфичан доказ за одређивање прекурсорске биљне заједнице, јер се јављају у смолама шишарки (гимносперме), као и у смоластим остацима који потичу од *Compositae* и *Dipterocarpaceae* (ангиосперме). Међутим, у биљним врстама фамилије *Cupressaceae* су идентификована само једињења цедранског и купаранског типа, па се користе као маркери карактеристични за ову фамилију четинара. Са друге стране, шишарке родова *Taxodium* и *Pinus* не садрже сесквитерпеноиде, купарен се налази само у породици четинара *Cupressaceae*, док је сативен карактеристичан за фамилију *Pinacea* (Haberger et al., 2006).

Кадален, који је уобичајни састојак ароматичне фракције угљева, потиче из виших биљака (Dutta et al., 2011a, b) и води порекло од кадинена и кадинола (Bordoloi et al., 1989). Међутим, примећено је да кадалена има и узорцима који потичу од прекурсорског материјала у којем кадинен и кадинол нису идентификовани, па је предложен нов пут постанка сесквитерпана кадаленске класе (слика 23). Како су хуминске киселине производ ране фазе дијагенезе лигнита (Tissot, Welte, 1984), гермакрен D би могао бити други извор ових једињења, јер у киселим условима може да изомеризује у кадинен, мууролен или δ -селинен. Присуство ароматичних сесквитерпеноида у незрелим узорцима фосилних смола указује да за њихов настанак нису неопходне високе температуре (Mallick et al., 2014). Однос изокадален/кадален се широко примењује као матурациони параметар, при

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

чему концентрација изокадалена расте са повећањем дубине и порастом температуре (Alexander et al., 1994).



Слика 23. Дијагенетски путеви постанка сесквитерпена кадиненског типа (Bülow, König, 2000).

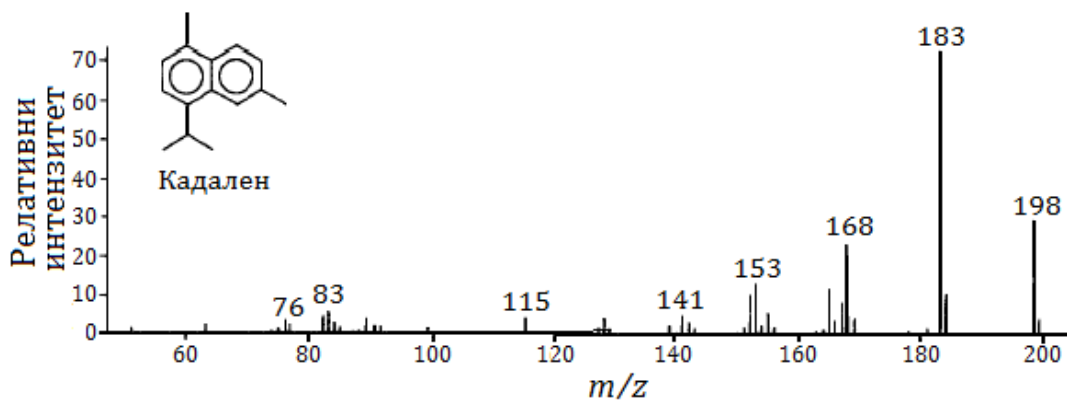
Бициклични сесквитерпеноиди типа дримана могу да потичу и од C_{35} бактериохопантетрола којег синтетишу прокариотски организми (Hayes, Pitzer, 1982). Шема настанка дримана дата је на слици 19, у претходном поглављу.

Сесквитерпени и сесквитерпани се идентификују GC-MS анализом на основу фрагментograma јона m/z 206 и 208 (Stefanova et al., 2005a), док су за ароматичне сесквитерпеноиде типични m/z 202 и 183. Масени спектар и структура кадалена дати су на слици 24, док су хроматограми и структуре сесквитерпеноида идентификованих у смолама различите старости приказани на слици 25.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

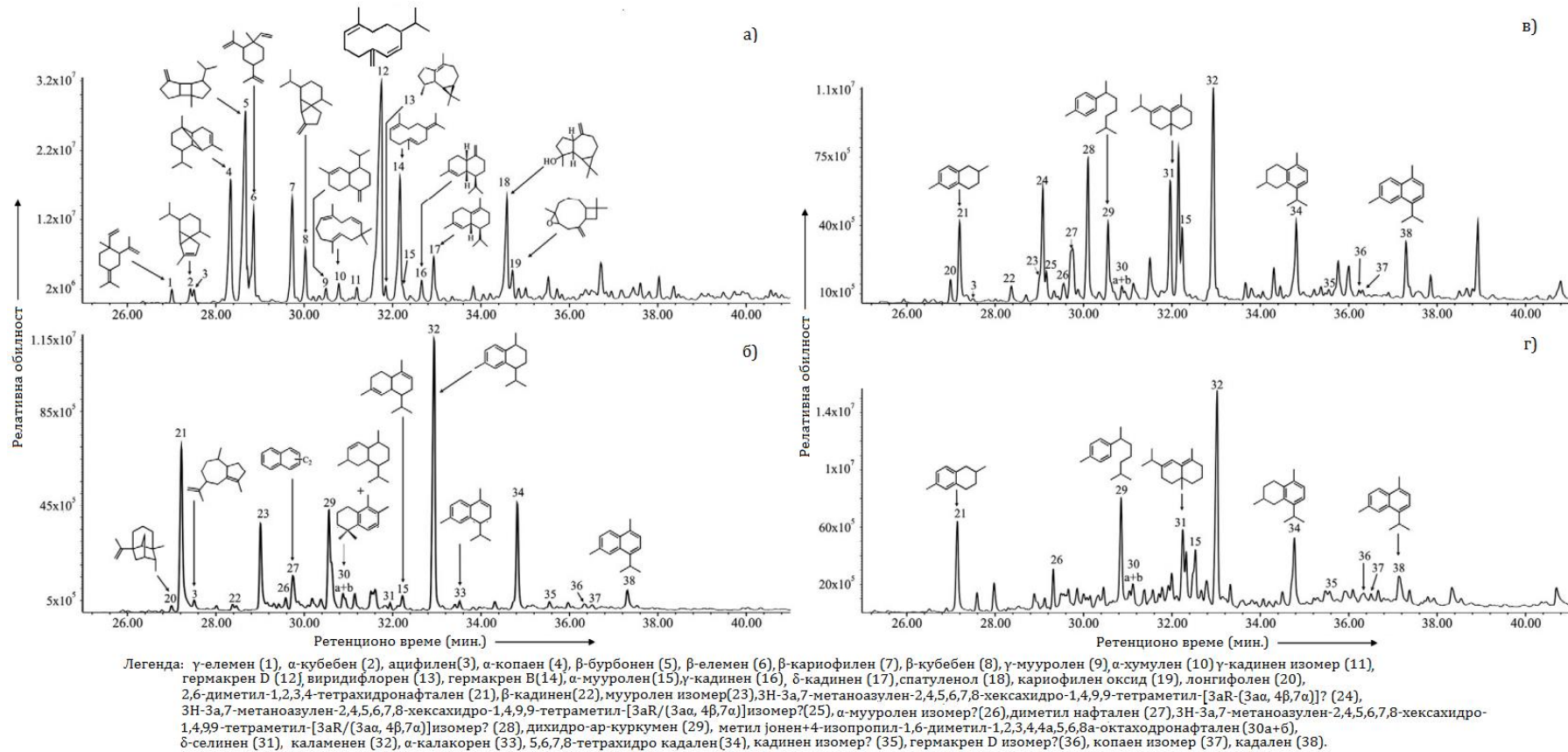
Као што се види са слике 25 (а) гермакрен D је најобилније једињење у савременој смоли рода *Shorea* из источне Индије, док миоценска смола показује сасвим другачију расподелу сесквитерпеноида, где су најзаступљенији бициклични сесквитерпани са кадаленским скелетом (слика 25б). Са друге стране, еоценске смоле садрже метаноазулене (са карактеристичним m/z јоном 204 у масеном спектру), који нису детектовани у миоценским смолама, али и сличне расподеле сесквитерпана кадаленског типа (слика 25в, г).



Слика 24. Масени спектар и структура кадалена (Pearson, Mahaboob, 1993).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић



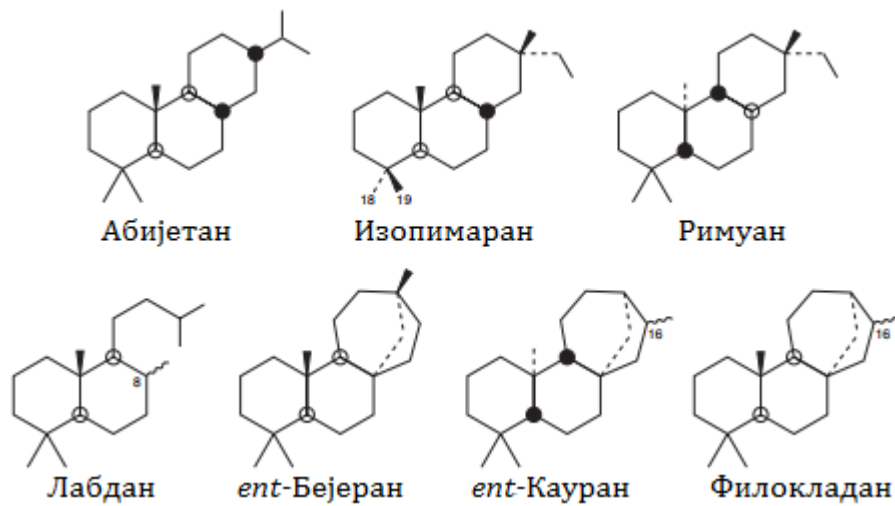
Слика 25. Хроматограми сесквитерпеноида у екстрактима смола раличите старости: а) савремена смола рода *Shorea* из Пурулије (Purulia), западни Бенгал, источна Индија; б) миоценска смола из Варкале (Varkala), Керала (Kerala) басен, јужна Индија; в) ранеоценска смола из рудника лигнита Вастан (Vastan), Камбај (Cambay) басен, западна Индија; г) еоценска смола из рудника лигнита Панандхро (Panandhro), Кутч (Kutch) басен, западна Индија (Mallick et al., 2014).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

2.8.5. Дитерпеноиди

Дитерпеноиди су ди-, три- или тетрациклични терпеноиди који су широко присутни у угљевима са значајним доприносом прекурсорске биомасе пореклом од гимносперми, тј. голосеменица (слика 26). Ови биомаркери, као и производи њихове ароматизације користе се у хемотаксономске сврхе (Aplin et al., 1963; Noble et al., 1985; Otto, Simoneit, 2001).



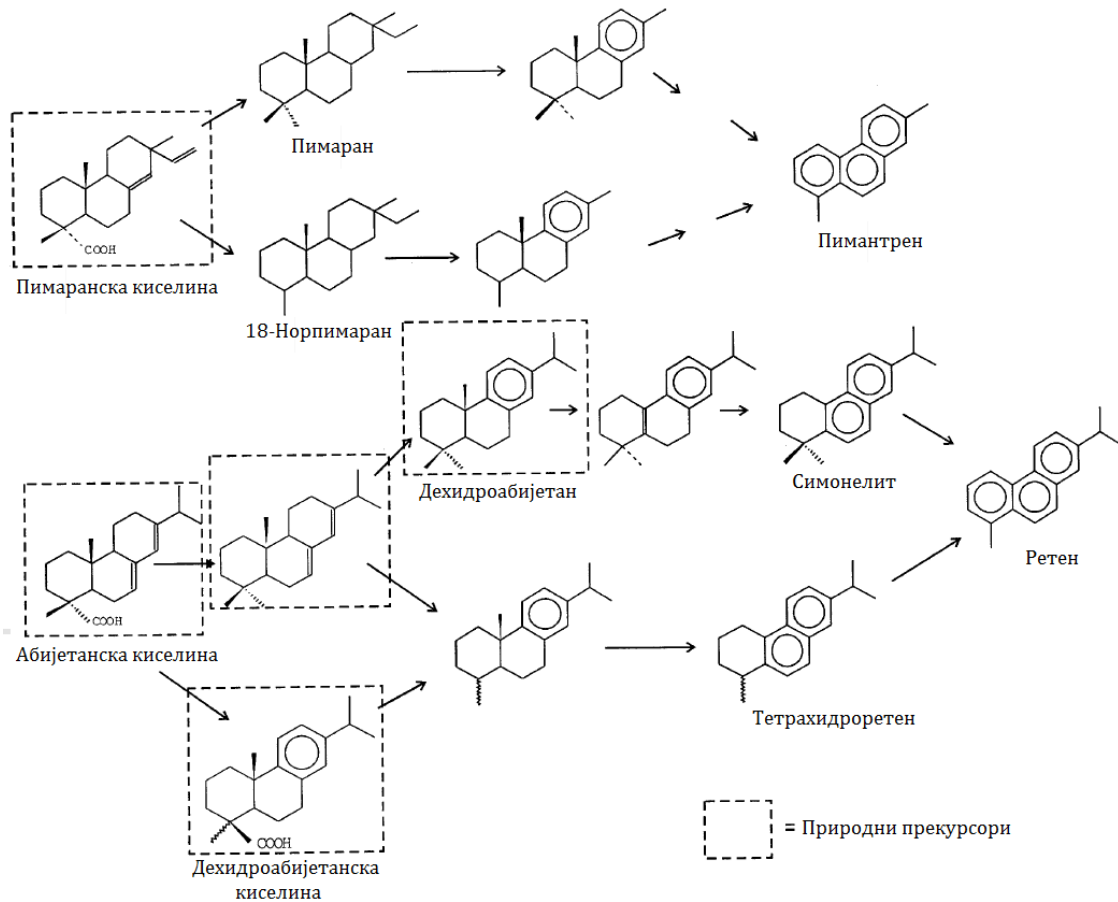
Слика 26. Примери структура дитерпана заступљених у засићеној фракцији угљева.

Њихови прекурсори су незасићени дитерпеноиди супституисани хидроксилом и/или карбоксилним функционалним групама који су састојци смола четинара (слика 27). Дитерпеноиди идентификовани у лигнитима најчешће садрже од 18 до 20 атома угљеника у молекулу.

Најобилнији дициклични дитерпани су једињења типа лабдана, која су присутна у четинарима из фамилије *Pinaceae*. Најзаступљеније класе трицикличних дитерпеноида су пимарани и абијетани (слика 27), док су од тетрацикличних присутни филокладани, каурани, бејерани и њима сродна једињења. Производи ароматизације дитерпеноида, дехидроабијетан, симонелит и ретен присутни су у ароматичној фракцији угљева (Chaffee, Johns, 1985; Bechtel et al., 2002; Grice et al., 2005).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



Слика 27. Шема постанка ароматичних угљоводоника из дитерпеноидних прекурсора пимаранског и абијетанског типа (модификовано према: Wakeham et al., 1980; Simoneit, 1986; Otto et al., 2003).

Симонелит се релативно брзо ствара из природних прекурсора какви су дехидроабијетан или абијетанска киселина у зависности од микробне активности и присуства минерала типа глина (Simoneit et al., 1986; Otto et al., 2003). Ретен, такође постаје претежно из абијетанских прекурсора (слика 27), мада је познато да овај триароматични угљоводоник може постати и изомеризацијом и ароматизацијом филокладана. Симонелит и ретен се јављају у високим концентрацијама у прилично незрелим узорцима, што указује на њихов настанак још у релативно раној фази дијагенезе (слика 27).

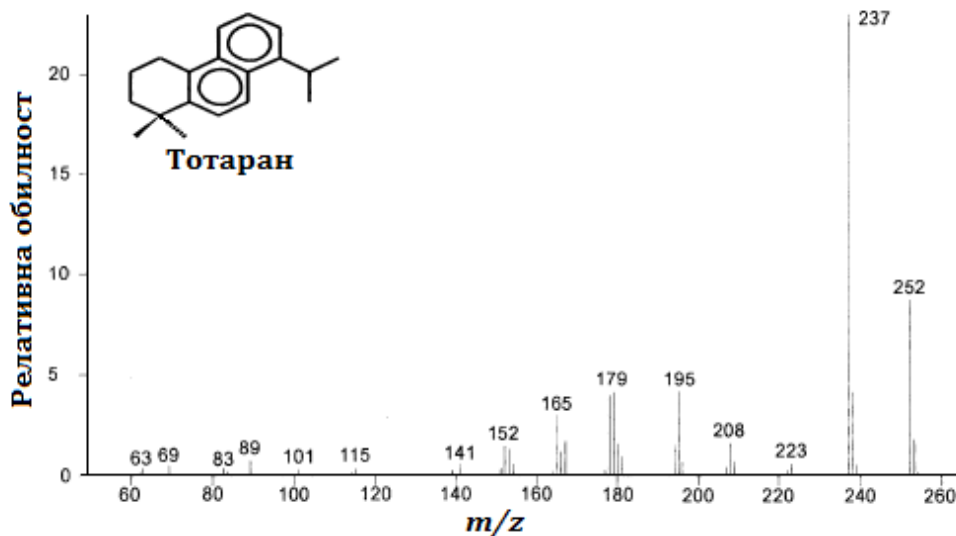
Због уобичајене појаве у терестричној седиментној ОС и пореклу које је ограничено на фамилије гимносперми, дитерпеноиди се сматрају добрим биомаркерима за допринос четинара. Зато су многи аутори истраживали

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

њихову примену у хемотаксономске сврхе, што је довело до закључака да су међу тетрацикличним дитерпанима филокладани индикатори за *Podocarpaceae*, каурани за фамилију *Araucariaceae*, у случајевима када у ОС нису присутни купарен и/или α -цедран (Noble et al., 1985; Otto, Wilde, 2001). Четинари фамилије *Pinaceae* немају способност синтезе тетрацикличних дитерпана, а њихов материјал је обично богат дитерпеноидима са пимаранским скелетом и ароматичним абијетанима. На пример, високе концентрације фихтелита заједно са абијетанима и/или абијетанском киселином, али у одсуству фенолних абијетана типичних за *Taxodiaceae* и *Cupressaceae*, сигуран су индикатор фамилије *Pinaceae* (Otto, Simoneit, 2001; Otto, Wilde, 2001).

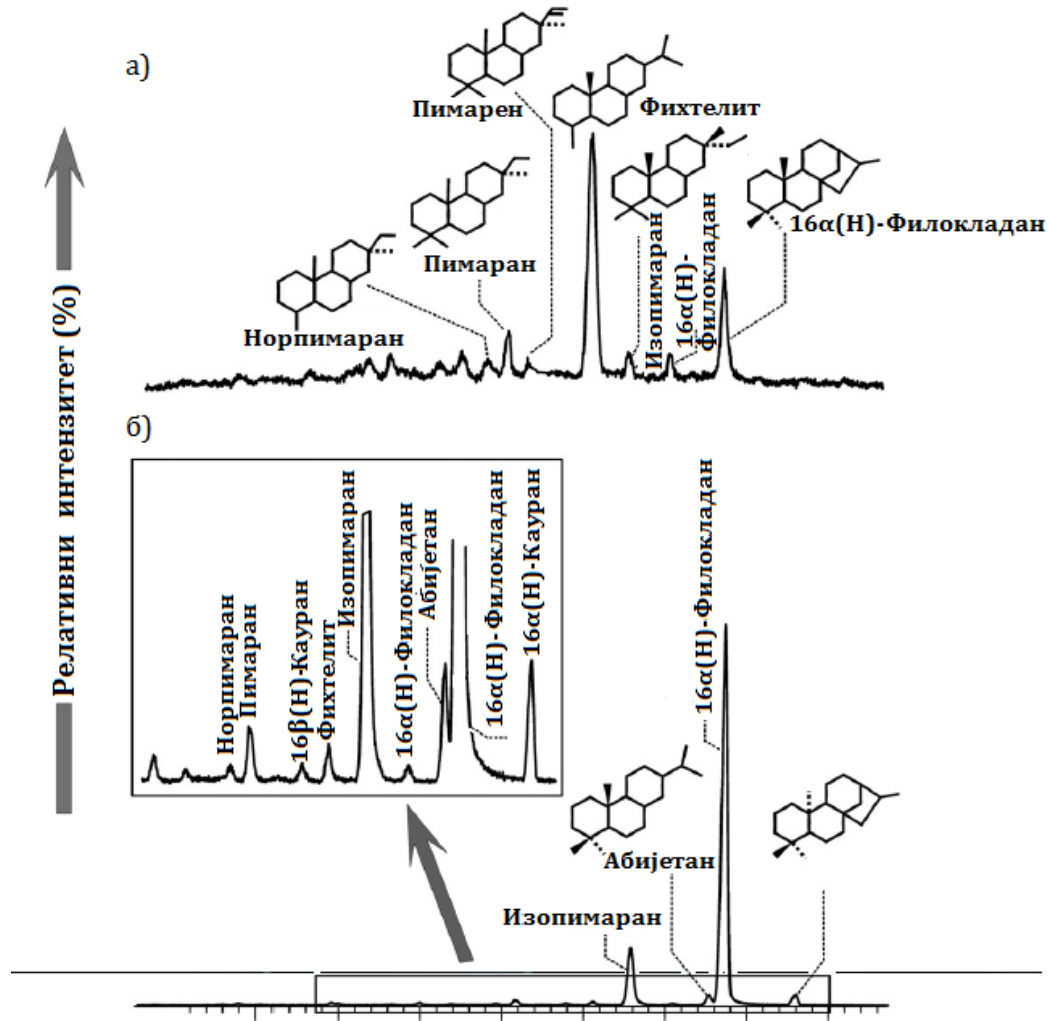
Уколико су у битуменима угља доминантна класа једињења, дитерпани се могу идентификовати из укупног јонског хроматограма (Total Ion Current, TIC) засићене, односно ароматичне фракције. Типичан фрагментациони јон за засићене дитерпане је $m/z=123$. Дехидорабијетан, симонелит и ретен се идентификују на основу фрагментограма јона $m/z=270$ (255), 252 (237) и 219 (234). Пример масеног спектра тотарана, дитерпана ароматичне фракције дат је на слици 28. Типичне расподеле дитерпана у засићеној и ароматичној фракцији угљева приказане су на сликама 29 и 30.



Слика 28. Масени спектар и структура ароматичног дитерпана, тотарана (Tuo, Philp, 2005).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

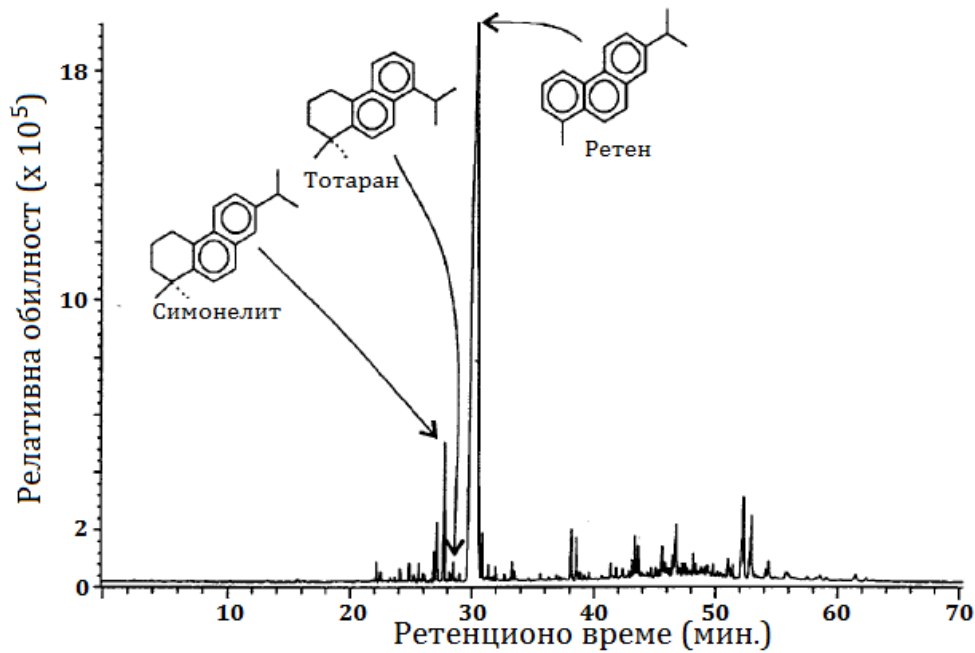


Слика 29. Расподела дитерпана ($m/z=123$) у засићеним фракцијама миоценских лигнита из басена Конин (Konin) (а) и Туросов (Tursozów) (б), Пољска (Fabiańska, Kurkiewicz, 2013).

Природни ицетексански дитерпеноиди изоловани су из различитих копнених биљних извора и познати су скоро 40 година (Simmons, Sargrong, 2009). Већина природних производа са скелетом ицетексана је пронађена у биљним врстама које производе и абијетанске дитерпеноиде. Најједноставније подкласе ицетексана су писиферини који су посебно заступљени у роду *Chamaecyparis*, врсти *Chamaecyparis pisifera* (Yatagai, Takahashi, 1980; Liu et al., 2009).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



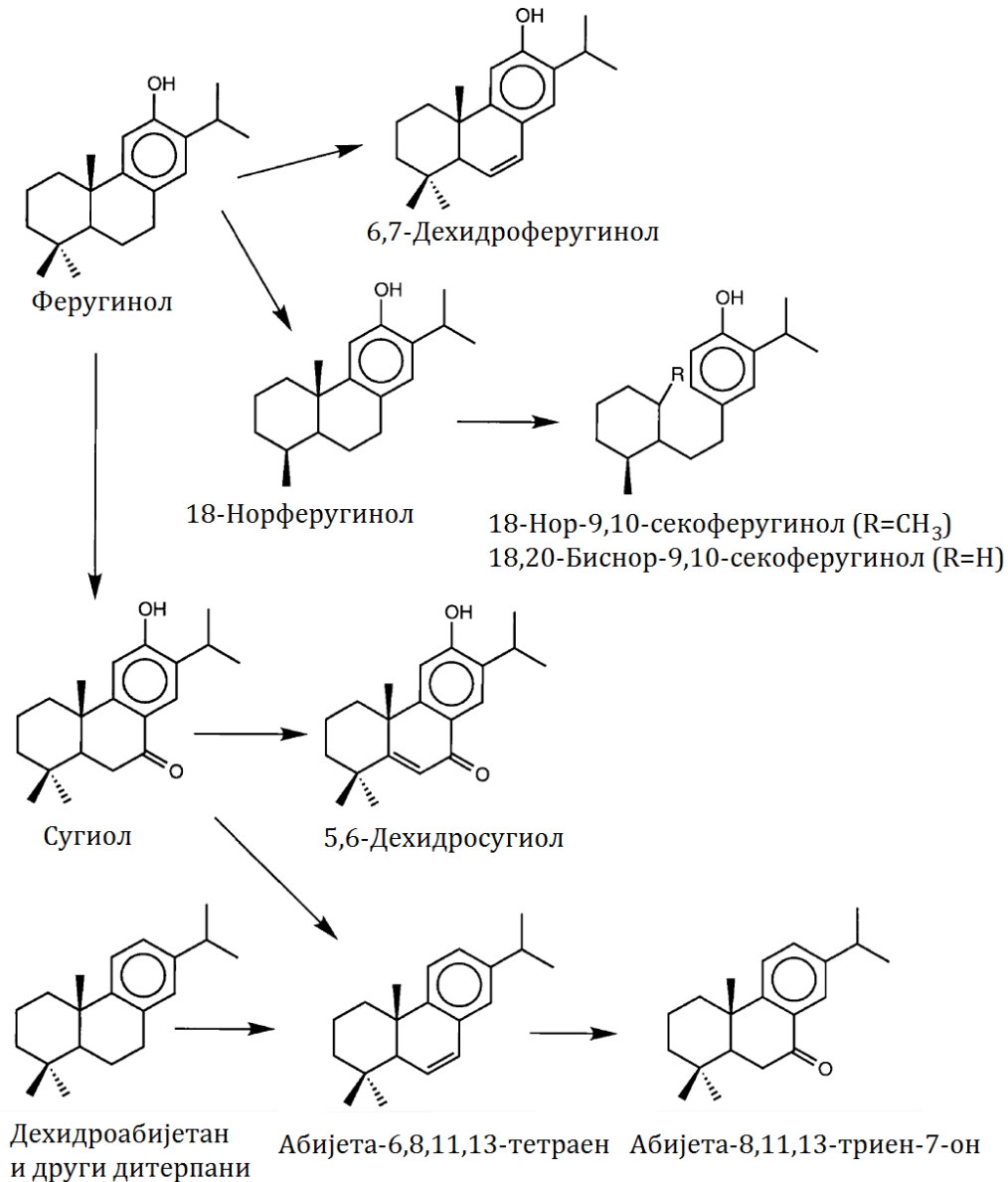
Слика 30. Укупни јонски хроматограм (Total Ion Current, TIC) ароматичне фракције еоценског угља из Шахеји (Shahejie) формације, источна депресија Лиаохе (Liaohu) басена, Кина (Тuo, Philp, 2005).

Поред анализе дитерпана у засићеној и ароматичној фракцији лигнита, од непроцењиве важности је и анализа поларних једињења, дитерпеноидних фенола и кетофенола, у првом реду, феругинола, сугиола, хинокиона, као и производа њихових дијагенетских трансформација, који су често идентификовани као доминантни биомаркери у лигниту. Ови фенолни абијетани су уобичајени састојци савремених врста *Cupressaceae/Taxodiaceae* и *Podocarpaceae*, и како су одсутни у другим фамилијама четинара користе се као карактеристични биомаркери за ове три наведене фамилије (Hegnauer, 1962; Erdtman, Norin, 1966; Thomas, 1970; Otto, Wilde, 2001). Предложене су три дијагенетске трансформационе шеме за ове поларне дитерпеноиде (слике 31 и 32).

Прва шема представља трансформације феругинола и сугиола (слика 31) до дехидро-деривата, која је за феругинол праћена и деметиловањем и отварањем прстена В (Otto, Simoneit, 2001).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

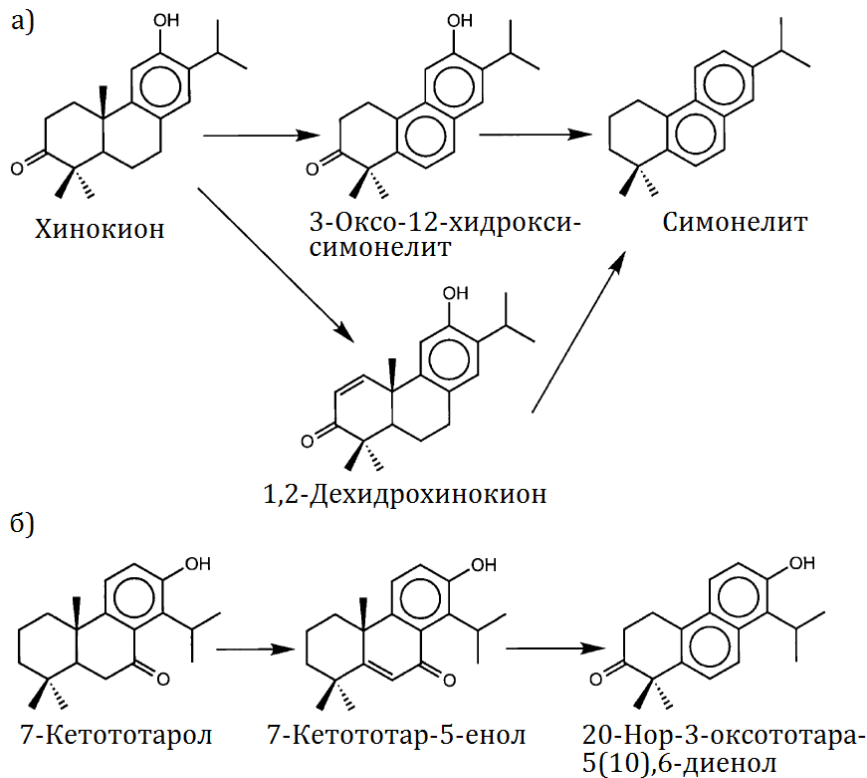


Слика 31. Дијагенетске трансформације феругинола и сугиола (Stefanova et al., 2002).

На другој шеми (слика 32а) приказана је дијагенетска промена хинокиона до 3-оксо-12-хидрохисимонелита и 1,2-дехидрохинокиона који дају симонелит. На трећој шеми приказана је трансформација 7-кетототарола у 7-кетототар-5-енол и 20-нор-3-оксототара-5(10),6-диенол (слика 32б) (Stefanova et al., 2002).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



Слика 32. Дијагенетске трансформације хинокиона (а) и 7-кетототарола (б) (Stefanova et al., 2002).

Масени спектар и структура салвинолона, фенолног дитерпеноида дати су на слици 33. Пример ТИС поларне ароматичне фракције миоценског лигнита из басена Марица-исток (Maritza-East), Бугарска приказан је на слици 34 (Stefanova et al., 2016).

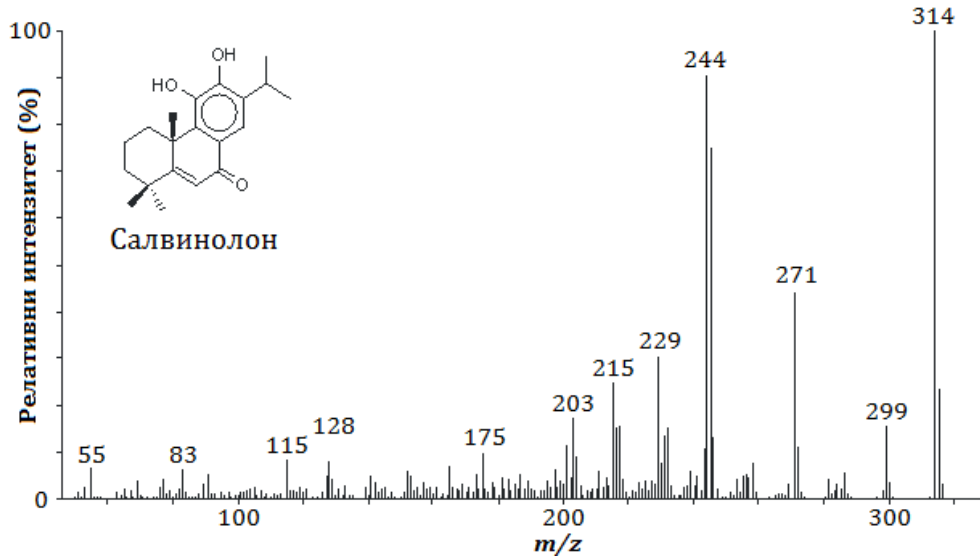
Код незрелих узорака, какви су лигнити, за процену услова средине таложења органске сустанце може да се користи параметар расподеле ароматичних дитерпеноида, који представља однос ароматичних дитерпеноида са једним ароматичним прстеном и суме свих ароматичних дитерпеноида (Haberer et al., 2006):

Дитерпеноиди са 1-аро. прстеном / (Σ Дитерпеноиди са 1-+2-+3-аро. прстена).

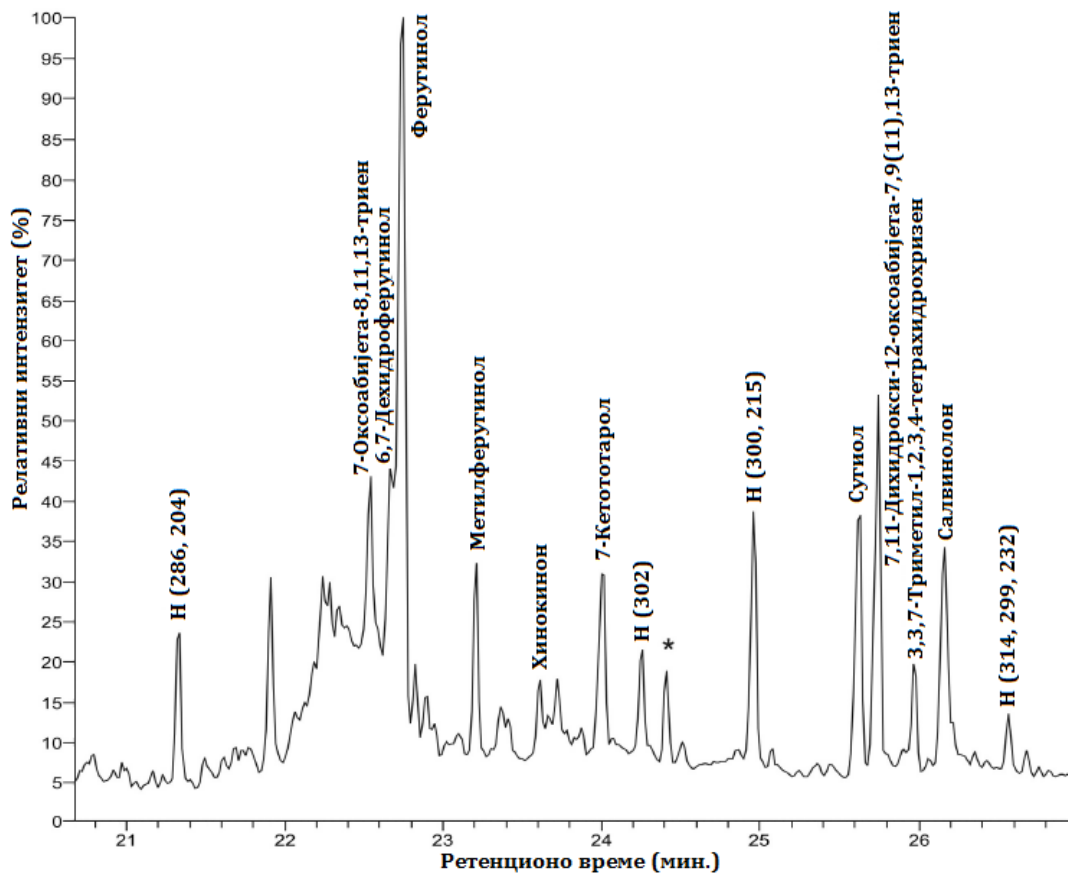
Примена овог параметра заснована је на чињеници да до ароматизације у незрелим узорцима долази најчешће услед микробне активности и оксидационих услова, па је тада овај параметар нижи, него код незрелих узорака који су таложени у редукционој средини (Haberer et al., 2006).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић



Слика 33. Структура и масени спектар салвинолона (Stefanova et al., 2016).



Слика 34. ТИС поларне ароматичне фракције миоценског лигнита Марица-исток (Maritza-East), Бугарска. (Stefanova et al., 2016).

Легенда: * - фталат, Н - непознато једињење са молекулском масом и основним фрагментационим пиком.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

Параметар који се широко примењује у интерпретацији порекла органске супстанце је однос укупних дитерпеноида и збира дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида (Haberer et al., 2006; Nakamura et al., 2010):

$$\text{Ди}/(\text{Ди}+\text{Три})=\Sigma\text{Дитерпеноиди}/(\Sigma\text{Дитерпеноиди}+\Sigma\text{Тритерпеноиди})$$

Формула се примењује на све ди- и нехопаноидне тритерпеноиде из засићене или ароматичне фракције, мада се може користити и сума ди- и нехопаноидних тритерпеноида обе фракције. На основу вредности овог параметра може да се утврди које биљне врсте су биле доминантне у прекурсорском органском материјалу, будући да дитерпеноиди воде порекло од гимносперми (*Taxodiaceae*, *Cupressaceae*, *Phyllocladaceae*, *Pinaceae*...), док нехопаноидни тритерпеноиди упућују на ангиоспермно порекло (Otto, Wilde, 2001; Otto, Simoneit, 2001; Otto et al., 2003, 2005).

2.8.6. Тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом

Тритерпеноиди се састоје од шест изопренских јединица (30 C-атома). Садрже пет прстенова (А, В, С, D и Е) и бочне функционалне групе. У геолошким узорцима, поред хопаноида (поглавље 2.8.3.), најчешће су присутни нехопаноидни тритерпеноиди са скелетом олеанана, урсана и лупана (слика 35). Њихово присуство показатељ је доприноса ангиосперми (скривеносеменица) прекурсорској ОС. Настају биосинтезом из сквалена, а интересантно је да је највећи број тритерпана изолован из коре дрвећа (Baker, 1982; Bianchi, 1995). Будући да су ангиосперме постале раширене тек у горњој креди, присуство ових биомаркера указује на стратиграфску припадност узорка горњој креди или млађим геолошким добима.

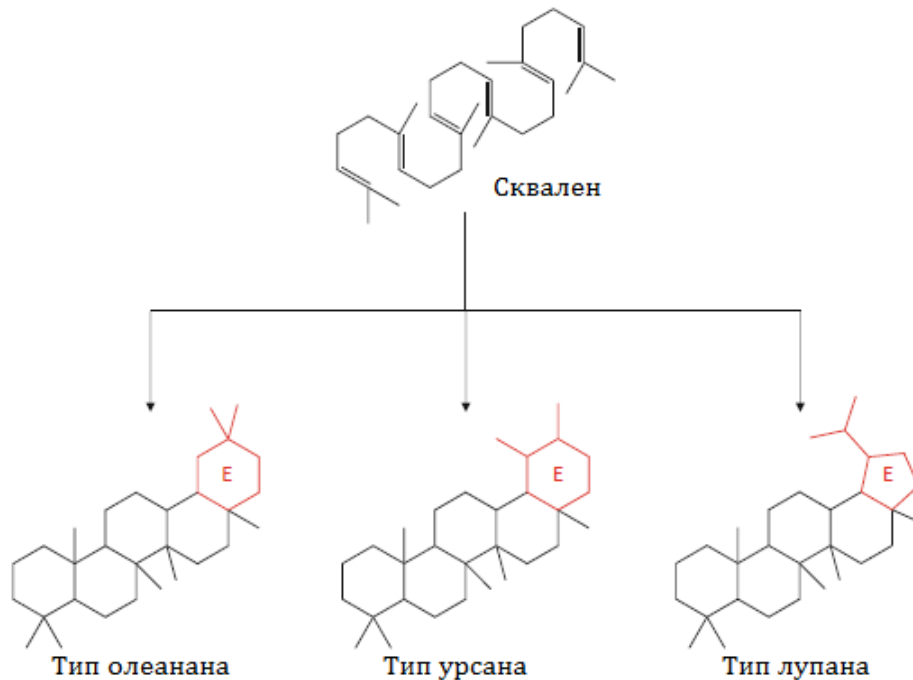
Одсуство засићених тритерпана који потичу из ангиосперми (нпр. олеанан или урсан) у узорцима угља указује на незрелу ОС.

Једињења са олеананским, урсанским, фернанским, лупанским и фриделанским скелетом јављају се у органској супстанци која потиче од дикотиледоних скривеносеменица (Trendel et al., 1989; Rullkötter et al., 1994). Шема настанка олеанана из тритерпеноида виших биљака дата је на слици 36. Тритерпени постали од тараксерола и β-амирина брзо изомеризују до 18β(Н)-олеан-12-ена, као и у смешу Δ¹⁸, Δ¹³⁽¹⁸⁾ и 18α(Н)Δ¹² изомера. Затим

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

долази до редукције ових тритерпена при чему постају $18\beta(\text{H})$ -олеанан и $18\alpha(\text{H})$ -олеанан.



Слика 35. Структуре олеанана, урсана и лупана
(Schwarzbauer, Jovančičević, 2016).

$18\alpha(\text{H})$ -Изомер је термодинамички стабилнији, тако да са матурацијом концентрација $18\beta(\text{H})$ -олеанана опада, и он се не може детектовати у узорцима у фази катагенезе. У седиментима су нађене и мале количине тараксерана, који настаје редукцијом тараксерола, односно тараксер-14-ена. Са друге стране, прелазно једињење тараксер-14-ен може подлећи и изомеризацији, дајући олеан-12-ен (слика 36; Rullkötter et al., 1994).

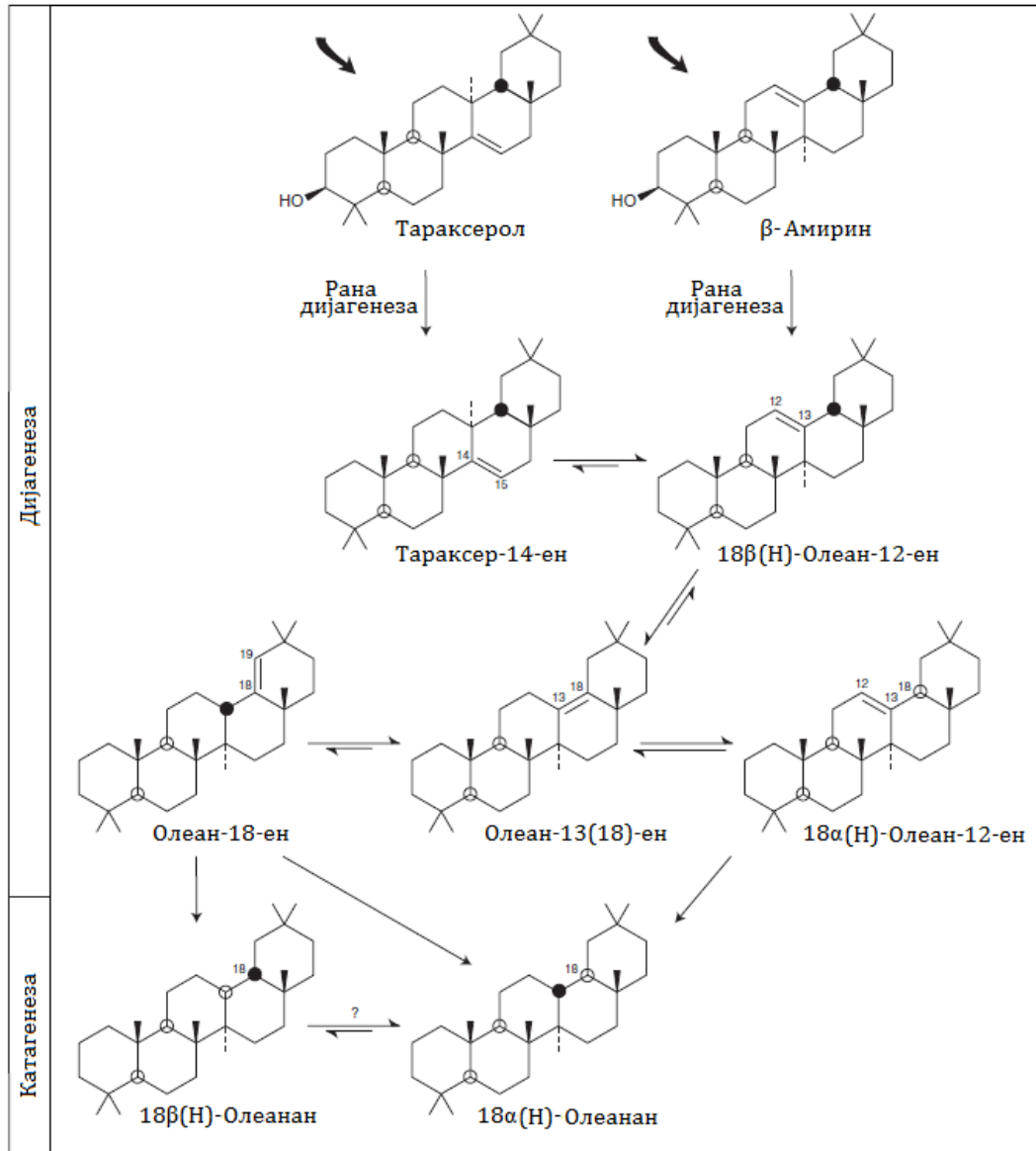
Као што је случај са стероидима, и тритерпеноиди током дијагенезе могу да буду подвргнути ароматизацији, пре него редукцији. Тритерпеноиди виших биљака (као што су α - и β -амирин) као крајње производе ароматизације дају ароматичне пентацикличне метил-деривате пицена или тетрацикличне метил-деривате хризена (уколико је ароматизација праћена деградацијом прстена А).

Без обзира на почетну позицију $>\text{C}=\text{C}<$ везе, ароматизација нехопаноидних тритерпеноида виших биљака почиње на прстену А, након

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

губитка кисеоничне функционалне групе у положају С-3, и даље се секвенцијално одиграва у прстеновима В, С, D и Е (Laflamme, Hites, 1979).



Слика 36. Шема настанка олеанана из тритерпеноида виших биљака.

Напомена: подебљане велике стрелице указују на биогено порекло (ten Haven, Rullkötter, 1988; Ekweozor, Telnæs, 1990; Rullkötter et al., 1994).

За разлику од нехопаноидних тритерпеноида, ароматизација хопаноидних прекурсора који немају функционалну групу на С-3, започиње на прстену D и даље се наставља у прстеновима С, В и А (Sinninghe Damsté et al., 2014). Ова секвенца је у сагласности са изомеризацијом $>C=C<$ везе која је

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

примећена код диплоптена (слика 37). Незасићени хопаноидни угљоводоници (хопени) су често присутни у угљевима, при чему су посебно заступљени њихови изомери $\Delta^{17(21)}$ и $\Delta^{13(18)}$. Претпоставља се да од њих настају D-моноароматични хопани, који даље могу подлећи ароматизацији од прстена C до прстена A. Најзаступљенији ароматични хопани у угљевима на прстену E уместо изопропил- имају етил-групу, па се претпоставља да су постали губитком метил-групе из бочног ланца (слика 37).

Као што је објашњено у претходном пасусу и приказано на слици 37, прогресивна ароматизација тритерпеноида се са једне стране одиграва преко низа поменутих делимично ароматизованих полицикличних структура што на самом крају доводи до стварања пицена и/или његових алкил-деривата. Са друге стране, дијагенетски пут трансформације тритерпеноида може да буде праћен и деградацијом прстена A при чему постају тетрациклична једињења, позната под називом де-A-једињења. Даље промене подразумевају постепено повећање степена незасићења, при чему као крајњи производ настаје хризен и/или његови алкил деривати (Rullkötter et al., 1994).

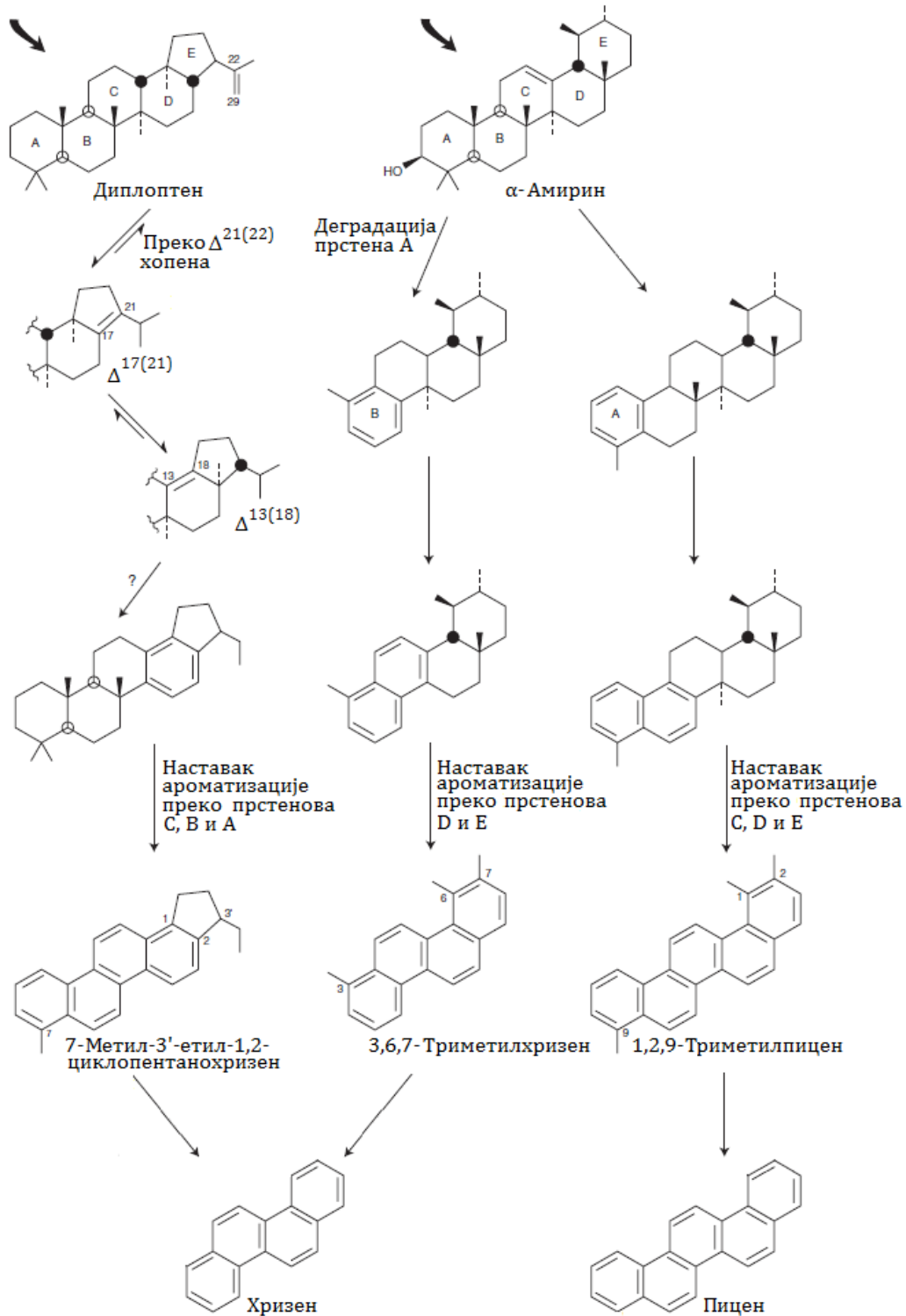
Нехопаноидни пентациклични тритерпани ($M^+ 412$) се одређују GC-MS анализом на основу јона m/z 191. Незасићени пентациклични тритерпени имају молекулску масу 410 и обилне m/z 218 или 203, односно 204 и 191. Де-A тритерпани и тритерпени се карактеришу молекулским масама 330 и 328, и дају обилне $M^+ -15$ фрагменте. Моноароматични тритерпани дају серију карактеристичних фрагментационих јона: m/z 145, 158, 170 и 219 у зависности од степена незасићености прстенова B и C. Фрагменти m/z 145 и 158 највероватније потичу од фрагмената прстена A и B, моно- и диметил-тетрахидронафталена.

Тетрациклични тритерпани са три ароматична прстена (A, B и D) и отвореним прстеном C (8(14)-секо структуре) имају молекулски јон, $M^+ 356$ и основни јон m/z 169 (Chaffee et al., 1984; Nazai et al., 1989). На слици 38 дат је пример масеног спектра де-A-олеан-13(18)-ена.

Пример хроматограма узорка угља са израженом доминацијом тритерпеноида дат је на слици 39 (Bechtel et al., 2014).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

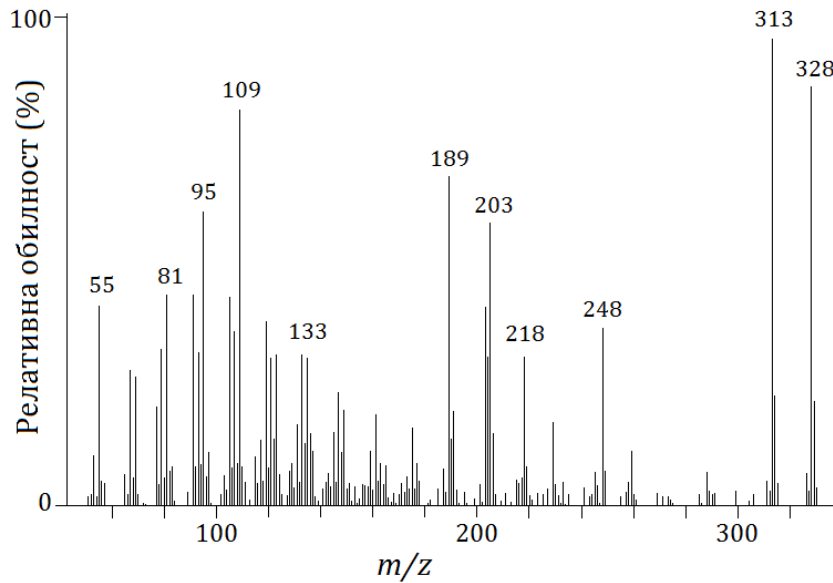


Слика 37. Шема ароматизације тритерпеноида.

Напомене: подебљане велике стрелице указују на биогено порекло; за хоцене $\Delta^{17(21)}$ и $\Delta^{13(18)}$ су приказани само прстенови D и E; A, B и C прстенови су исти као у структури диплоптена (Tan, Heit 1981; Simoneit 1986; Hayatsu et al., 1987).

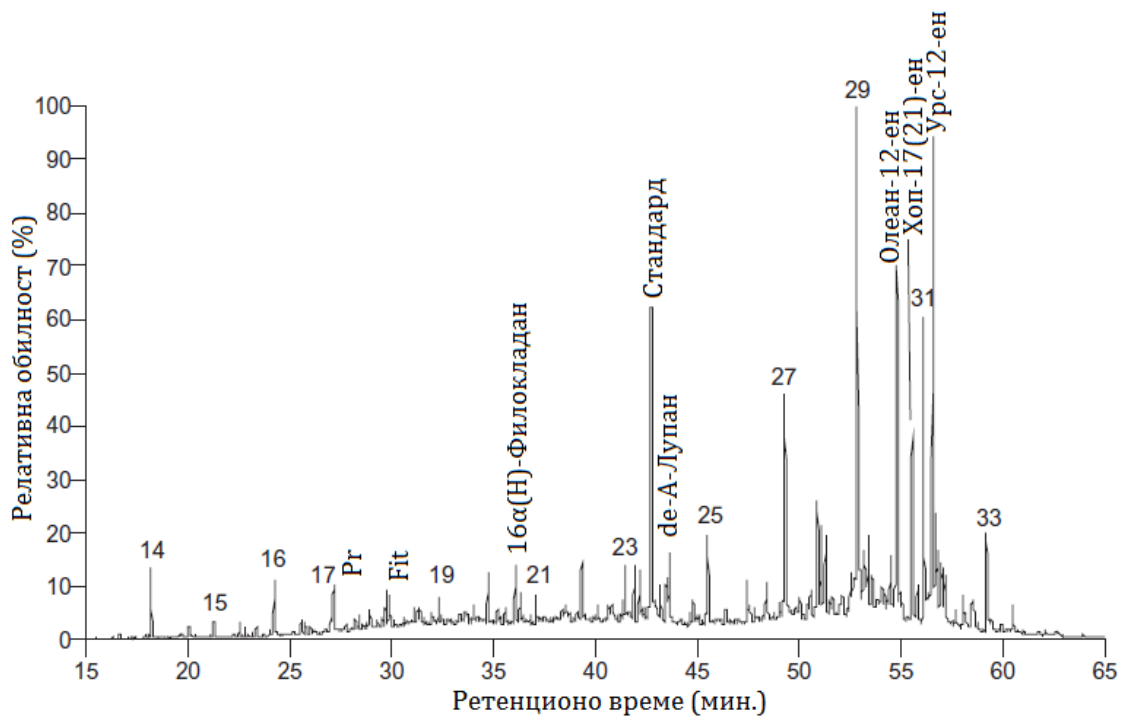
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



Слика 38. Масени спектар де-А-олеан-13(18)-ена.

(Напомена: спектар нативног једињења из узорка лигнита Костолац).



Слика 39. ГИС засићене фракције угља са доминацијом тритерпена из средње миоценског угља, поље Кајран (Çayırhan), Бејпазари (Beypazarı) басен, Турска (Bechtel et al., 2014).

Легенда: n -алкани су означени према броју C-атома; стандард – деутерисани n -тетракозан.

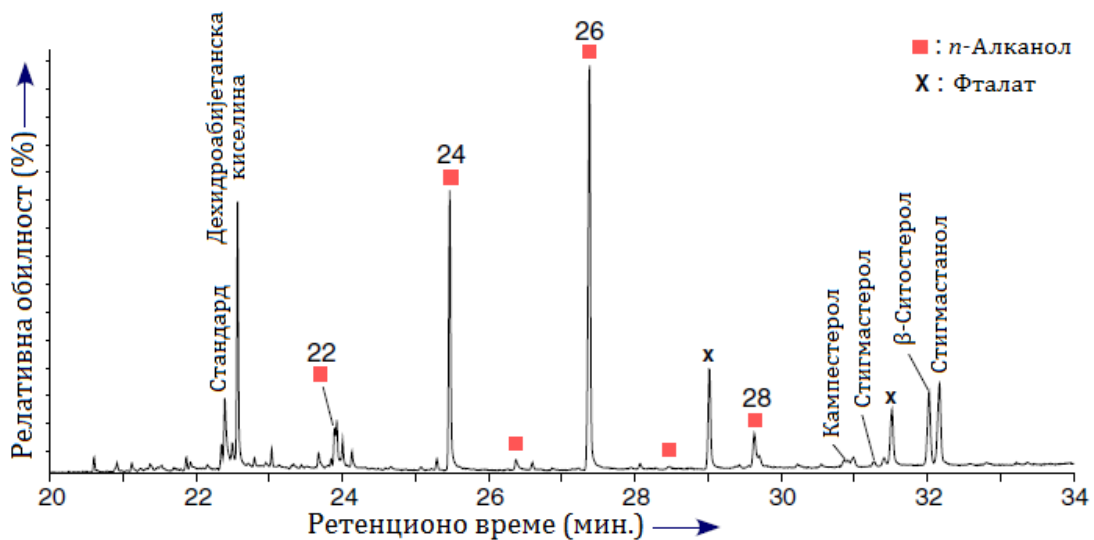
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

2.8.7. *n*-Алконоли и масне киселине

Детаљна идентификација и интерпретација поларне фракције може да допринесе бољем разјашњавању порекла органске супстанце лигнита.

Sawada et al. (2013) су анализирали поларну фракцију миоценског лигнита из Токигучи Порселајн (Tokiguchi Porcelain) глиновите формације Онада (Onada) рудника у централном Јапану, која се карактерише расподелом *n*-алконола са доминацијом парних хомолога (слика 40). Закључено је да они потичу из корења биљака које је највећим делом изграђено од отпорних макромолекула, као што је суберин, за који се сматра да је углавном састављен такође од парних хомолога алконола (Pollard et al., 2008). Према томе порекло ових биомаркера се објашњава биодеградацијом суберина и/или слободних липидних деривата из биљног корења током ране дијагенезе.



Слика 40. ТИС поларне фракције угља из миоценске Токигучи Порселајн (Tokiguchi Porcelain) глиновите формације, Онада (Onada) рудник, централни Јапан (Sawada et al., 2013).

Напомена: бројеви означавају број C-атома у *n*-алконолима.

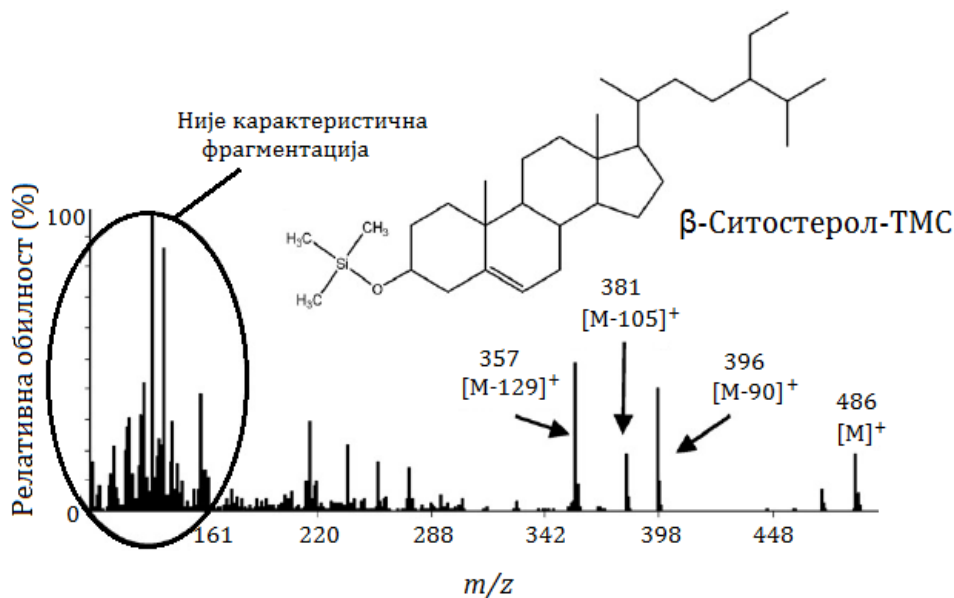
Присуство фитостерола, као што су ситостерол и стигмастерол указује на порекло из воскова четинара, док се холестерол повезује са алгалним и животињским пореклом (Oros et al., 1999). Масени спектар β-ситостерола

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

(триметилсилил-дериват), који је често присутан у поларној фракцији лигнита дат је на слици 41.

Масне киселине су једни од најстаријих и највише проучаваних биомаркера у свету органске геохемије (Cooper, 1962; Kvenvolden, 1966; Ishiwatari et al., 1987). Поред тога што су предложене за прекурсоре *n*-алкана (главних компонената нафти и битумена каменог угља), у последње време се све више користе за интерпретацију порекла и средине таложења ОС (Gillan, Sandstrom, 1985; Azevedo et al., 1994). Широки спектар и релативно висока концентрација масних киселина је присутна у добро очуваним биљним ткивима, која представљају главни извор ОС тресета и угља. Отисак прста овог биолошког извора је добро видљив при поређењу расподеле масних киселина у морској и копненој ОС.



Слика 41. Масени спектар триметилсилил (ТМС) дериватизованог β-ситостерола (Schummer et al., 2009).

Типично је висока концентрација *n*-алканолна и масних киселина дугих ланаца (C₂₂-C₃₂) у копненој ОС са преминацијом парних хомолога, као и одређених хидрокси и дикарбоксилних киселина и засићених алкил-естара дугог низа (воскова, C₄₀-C₆₄) који су карактеристични састојци кутина и суберина виших васкуларних биљака (Mita et al., 1998). Са друге стране, у седиментној ОС морског порекла нису пронађене ни киселине ни воскови.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

Како су карбоксилне киселине уобичајено присутне у восковима виших биљака, неки их не сматрају специфичним хемотаксономским маркером (Baker, 1982; Hardwood, Russell 1984; Bianchi, 1995). Иако са порастом зрелости долази до дефункционализације и смањења концентрације масних киселина, због релативне резистентности на термичку деградацију оне могу да „преживе” до средине катагенетске фазе (Mita et al., 1998). Како биолошко порекло и средина таложења одређују литотипове угља, тако и расподела масних киселина показује повезаност са литотипом. Наиме, распон њихове расподеле је шири за барске (детритичне) него за ксилитне угљеве, при чему се максимум концентрације са тетракозанске (лигноцеринске, C₂₄ киселине) помера на хексадеканску киселину (палмитинску, C₁₆ киселину) (Fabińska, 2004).

Параметар процене доминације парних хомолога масних киселина (МК) у угљу, ЕОР параметар (према енглеском, Even over Odd Predominance) се израчунава као однос садржаја парних и непарних хомолога. За израчунавање овог параметра предложен је опсег масних киселина од C₂₂ до C₃₂, јер су оне у разматраном сету узорака биле најобилније (Fabińska, 2004).

$$EOP = \frac{\sum(C_{22} - C_{30}) \text{ парне МК} + \sum(C_{24} - C_{32}) \text{ парне МК}}{\sum(C_{23} - C_{31}) \text{ непарне МК}}$$

Применом овог параметра на узорцима мрког угља из три рудника региона Конин (Lubstów, Kazimierz, Józwin; Konin Region), Пољска, запажено је смањење обилности парних хомолога МК са порастом дубине узорака. Примећено је да испитивани узорци са мањих дубина не садрже непарне хомологе МК или да су они присутни у веома ниској концентрацији. Овакав резултат омогућава употребу ЕОР параметра приликом процене разлика у рангу мрког угља, односно разлика у термичкој зрелости угља.

Широку употребу за идентификацију извора ОС у седиментима имају параметри CPI и TAR за масне киселине (Mao et al., 2018):

$$CPI_{LMW} = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum(C_{12} - C_{16}) \text{ парне МК} + \sum(C_{14} - C_{18}) \text{ парне МК}}{\sum(C_{13} - C_{17}) \text{ непарне МК}} \right]$$

CPI_{LMW} – обухвата хомологе МК мале молекулске масе < од n-C₁₉ (LMW-low molecular weight).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

$$CPI_{HMW} = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum(C_{22} - C_{30})\text{парне МК} + \sum(C_{24} - C_{32})\text{парне МК}}{\sum(C_{23} - C_{31})\text{непарне МК}} \right]$$

CPI_{HMW} – обухвата хомологе МК велике молекулске масе > од $n-C_{21}$ (HMW-high molecular weight).

У узорцима седимената Хетао басена, Инер, Монголија (Hetao basin, Inner, Mongolia; Mao et al., 2018), запажена је доминација парних хомолога МК, са вредностима параметара CPI_{LMW} и $CPI_{HMW} > 3$. Преовладавање дуголанчаних парних хомолога указује на порекло од виших васкуларних биљака, а најдоминантнији пикови су биле МК $n-C_{24}$, $n-C_{26}$ и $n-C_{28}$ (Meyers, Ishiwatari, 1993; Bianchi, Canuel, 2011).

$$TAR = \frac{\sum(C_{24} - C_{28})\text{парне МК}}{\sum(C_{12} - C_{16})\text{парне МК}}$$

Мао и сарадници (Мао et al., 2018) су закључили да веома ниске вредности параметра TAR ($TAR < 0,2$) са испољеном доминацијом МК $n-C_{16}$ и $n-C_{18}$ упућују на већи допринос водених, у односу на копнене изворе ОС. Доминација МК $n-C_{16}$ и $n-C_{18}$ може бити објашњена пореклом из више различитих извора, као што су бактерије, биљке и животиње, а највероватније су настале распадањем микробиолошког материјала (Bianchi, Canuel, 2011). Дакле, микроби и/или производи микробиолошког разлагања су били један од извора ОС у испитиваним узорцима финог седимента (песка).

Типичан фрагментациони јон у масеном спектру масних киселина је m/z 73. На слици 42 дат је масени спектар и структура n -хексадеканске киселине, док је типична расподела масних киселина (метилестри) у лигниту приказана на слици 43.

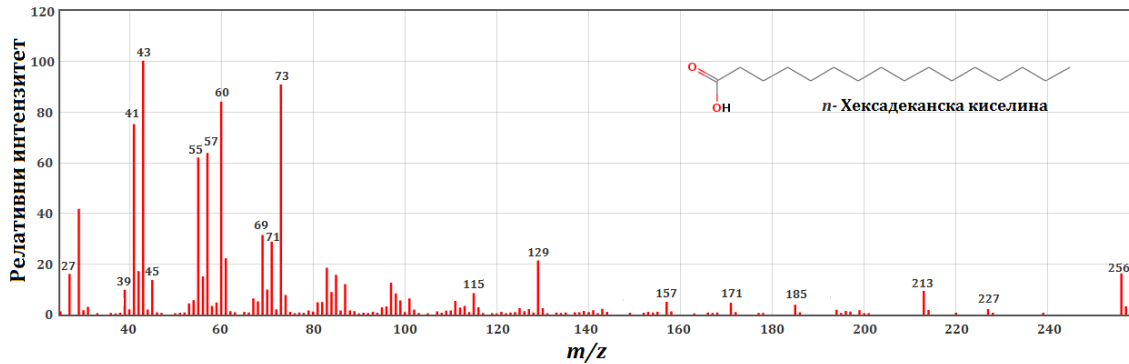
Поред засићених масних киселина, које доминирају у поларној фракцији угљева, идентификовано је неколико незасићених масних киселина, као што су 9-октадеценска и 9-хексадеценска киселина.

У поларној фракцији лигнита присутан је и низ других једињења, као што су 4,8,12,16-тетраметилхептадекан-4-олид (део молекула хлорофила са бочним ланцем фитола), абијета-8,11,13-триен-7-он, абијетанска-

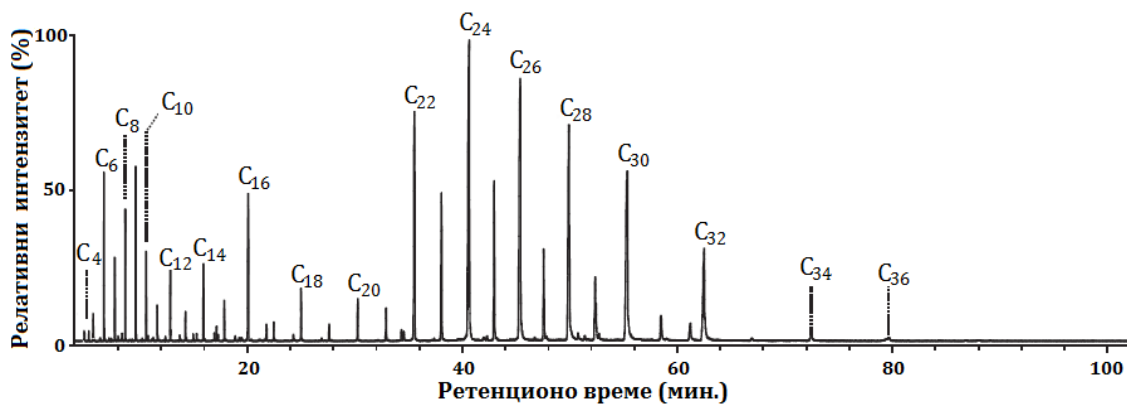
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

дехидроабијетанска-, пимаринска киселина, као и тритерпеноидни алкохоли, алдехиди, кетони и киселине (Azevedo et al., 1994; Mallick et al., 2014).



Слика 42. Масени спектар и структура *n*-хексадеканске киселине (NIST Mass Spec Data Center; бр. 151973).



Слика 43. Хроматограм расподеле масних киселина (метилестри; $m/z=74$) у поларној фракцији мрког угља из рудника Лубстов (Lubstów), Пољска (Fabińska, 2004). Напомена: C_x – број C-атома у молекулу масне киселине.

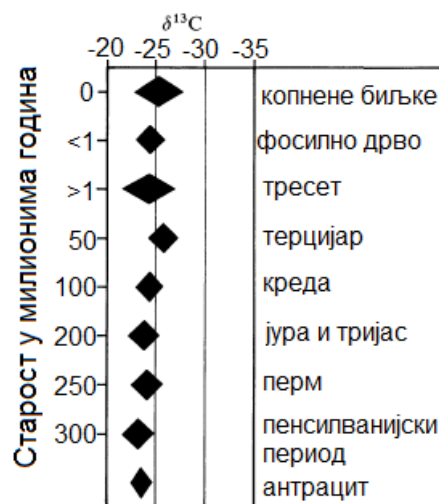
2.9. Анализа изотопског састава

Urey је 1947. године поставио темељ модерне геохемије изотопа. Истовремено, Nier (1947) је дизајнирао масени спектрометар који је омогућавао мерење малих разлика у садржају изотопа. Стога су, поред анализе биомаркера, за тумачење порекла и услова настанка фосилних каустобиолита у земљиној кори почели да се користе и изотопи угљеника, кисеоника, водоника и сумпора. Специфична изотопска анализа азота,

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

укупног органског угљеника и појединачних једињења из различитих фракција угља, обезбеђују веома корисне податке за успостављање повезаности између прекурсорског материјала и геомолекула. Може се проценити тип вегетације (однос гимносперми и ангиосперми), као и допринос алгалне биомасе и бактерија, јер на циклус угљеника утиче и биогеохемијско разлагање биљних остатака услед дејства бактерија, што се одражава на вредности $\delta^{13}\text{C}$ угља (Peters, Moldowan, 1993; Bechtel et al., 2003, 2004; Peters et al., 2005a). Резултати изотопске анализе азота се користе за разликовање морске од копнене ОС. Изотопски састав угљева различите стратиграфске припадности, показује да, без обзира на значајне промене ОС током времена, овај фактор нема битнијег утицаја на $\delta^{13}\text{C}$ угљева, као и да не постоји корелација између изотопског састава, степена коалификације и стратиграфске припадности угља (слика 44).



Слика 44. $\delta^{13}\text{C}$ угљева различите старости (Craig, 1953; Wickman, 1956; Compston, 1960).

Напомена: $\delta^{13}\text{C}$ у копненим биљкама, фосилним остацима дрвета и тресету дато је ради поређења (Eglinton, Murphy, 1969).

Изотопски састав угљеника се заснива на поређењу $\delta^{13}\text{C}$ вредности узорка и стандарда. Као стандард се најчешће употребљава фосилна шкољка PDB (Pee Dee Belemnite), при чему се $\delta^{13}\text{C}$ узорка изражава у промилима (‰) и израчунава према следећој формули:

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{узорак}} = \left[\frac{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{узорак}}}{\left[\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right]_{\text{стандард}}} - 1 \right] \times 1000$$

Методом изотопске анализе се могу упоређивати вредности $\delta^{13}\text{C}$ појединачних органских једињења (нпр. *n*-алкана, пристана и фитана, дитерпеноида, сесквитерпеноида и хопаноида), и повезати са њиховим специфичним изворима (нпр. хлорофил, кутикуларни воскови и бактерије).

2.9.1. Изотопски састав азота и укупног органског угљеника

Азот у угљу углавном потиче од протеина, аминокиселина, хлорофила, алкалоида, и јавља се у два облика, у органској супстанци (органски азот) који је доминантан, и неоргански азот у амонијачном илиту (фиксиран – NH_4^+). Органски азот се јавља у облику стабилних хетероцикличних или комплексних ацикличних једињења (Xiao, Liu, 2011). Утврђено је да се при повећаној температури, током карбонификације, органски азот ослобађа као NH_4^+ након чега бива адсорбован у минерале типа глина (каолинит, илит, пиропилит ...) (Dai et al., 2012; Permana et al., 2013). Геохемијске карактеристике органског азота (садржај и изотопски састав) могу да послуже као индикатори одређених геолошких процеса, па је зато изузетно важно разумевање геохемијског понашања органског азота у угљу. Новија истраживања показују да на њега углавном утиче неколико геолошких фактора: старост угља, порекло и средина таложења (вегетација, висина воденог стуба и салинитет) и карбонификација. Stiehl и Lehmann (1980) су објавили да садржај и $\delta^{15}\text{N}$ расте са матурацијом угља, док Williams et al. (1995) објашњавају да се ^{14}N у ОС лакше ослобађа при термичким изменама због слабије енергије везе $^{14}\text{N-C}$ од $^{15}\text{N-C}$. Већа концентрација азота и више вредности $\delta^{15}\text{N}$ су примећене код угљева са разноврсним биљним прекурсорским материјалом формираним при значајном утицају морске воде, него код оних формираним у слатководној средини (Chen et al., 2008; Xiao, Liu 2011). $\delta^{15}\text{N}$ се такође мери како би се утврдила уградња тежег

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

азотоваг изотопа помоћу фитопланктона (Wada, Hattori, 1991) и бактерија (аутотрофни микроби, претежно цијанобактерије и неке хетеротрофне бактерије способне да врше фиксацију азота), која се заснива на томе да $\delta^{15}\text{N}$ ОС зависи од изотопског састава азотних супстрата.

Способност фиксације азота и/или оксидације метана је врло честа особина, иако не универзална, међу организмима који синтетишу хопааноиде. За неке структуре је познато да их производе само одређене групе организама што пружа потенцијално моћан алат за реконструкцију састава микробиолошке заједнице у ОС угља.

Садржај азота у угљевима Кине креће се у опсегу од 0,4 % до 1,6 %, док је распон $\delta^{15}\text{N}$ од -6 ‰ до $+4 \text{ ‰}$ (Xiao, Liu, 2011), а за пермске угљеве $\delta^{15}\text{N}$ достиже и $+10 \text{ ‰}$ (Zheng et al., 2015).

Већ 60 година, изучава се изотопски састав укупног органског угљеника ($\delta^{13}\text{C}_{\text{тос}}$) у угљевима широм света (Craig, 1953; Wickman, 1953; Jeffery et al., 1955; Degens, 1969; Schwarzkopf, Schoell, 1985). У неким од ранијих студија није нађена корелација између $\delta^{13}\text{C}_{\text{тос}}$ и старости угља (Craig, 1953; Degens, 1969), док је у другим установљено да су млађи угљеви изотопски лакши од старијих (Wickman, 1953; Jeffery et al., 1955). Сматра се да ефекат старости угља на $\delta^{13}\text{C}_{\text{тос}}$ укључује циклус угљеника и процес карбонификације. Са порастом степена карбонификације расте садржај угљеника у угљу, а губе се вода, угљеник(IV)-оксид и испарљиви угљоводоници попут метана. Тако, са губитком метана, који је изотопски веома лак ($-65,4 \text{ ‰}$ до $-51,8 \text{ ‰}$) (Aravena et al., 2003), угаљ постаје обогаћенији тежим изотопом (Whiticar, 1996). Са друге стране, интеракције краткорочног и дугорочног циклуса угљеника, као и фактор фотосинтезе, утичу на изотопске промене у атмосферском CO_2 . Краткорочни циклус угљеника делује близу или на земљиној површини и обухвата фотосинтезу, дисање и размену CO_2 између ваздуха и мора. Дугорочни циклус се састоји од размене угљеника између стена и површине земље, траје милионима година и он је од највећег интереса у погледу порекла фосилних горива (Berner, 2003, 2004). Изотопски састав угљеника атмосферског CO_2 је био најтежи током карбона и перма и постепено је постајао лакши све до данас (Beerling,

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

Woodward, 2001). Како у процесу фотосинтезе C_3 биљке фаворизују усвајање $^{12}CO_2$, рађе него $^{13}CO_2$, током карбона и перма атмосферски $^{12}CO_2$ полако је одстрањиван из атмосфере, што је резултовало порастом концентрације $^{13}CO_2$. Концентрација $^{13}CO_2$ је расла и услед масовног разлагања органске супстанце. Након тога, C_3 биљке су усвајале тежи изотоп $^{13}CO_2$, у краткорочном циклусу угљеника, па су њихови остаци формирали угаљ који је изотопски тежи (Beerling, Woodward, 2001; Suto, Kawashima, 2016). $\delta^{13}C$ фосилних биљака током креде и кенозоица је од 4 ‰ до 5 ‰ негативнији у односу на карбон и перм (Beerling et al., 2002; Tappert et al., 2013).

Suto, Kawashima (2016) су испитивали $\delta^{13}C_{\text{Тос}}$ у 95 различитих угљева из десет земаља и установили да $\delta^{13}C_{\text{Тос}}$ угљева показује широк опсег вредности од -27,4 ‰ до -23,7 ‰.

Изотопска анализа укупног органског угљеника је резултат интеграције аутохтоних и алохтоних извора ОС и дијагенетских процеса. Степен утицаја секундарних процеса на $\delta^{13}C_{\text{Тос}}$ посебно је велики у регионима са ниском примарном производњом и воденим стубом. У суштини, ова изотопска анализа спаја индивидуалне вредности изотопа различитих типова једињења у ОС угља. Детаљније информације о изотопском саставу добијају се одређивањем изотопског састава индивидуалних биомаркера (нпр. Hayes et al., 1987; Bechtel et al., 2008; Mao et al., 2018).

2.9.2. Изотопски састав угљеника појединачних биомаркера

С обзиром да биљке током фотосинтезе лакше усвајају и фракционишу лакши од тежег изотопа угљеника, код сувоземних биљака, крајње вредности $\delta^{13}C$ зависиће од механизма усвајања и удела ^{13}C у CO_2 . Сходно томе, измерене вредности изотопа угљеника индивидуалних биомаркера представљају директну везу између прекурсорског биљног материјала и геомолекула, а разликоваће се у зависности од типа прекурсорске биљне масе из које анализирани биомаркери воде порекло. $\delta^{13}C$ се користи за идентификацију метаболичких путева и извора ОС и реконструкцију климатских промена током геолошке прошлости (Eganhouse, 1997).

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

2.9.2.1. Изотопски састав угљеника у *n*-алканима и изопреноидним алифатичним алканима

Изотопска анализа *n*-алкана је у новијим геохемијским истраживањима незаобилазан део у одређивању везе између прекурсорског материјала и геомолекула.

n-Алкани постају изотопски лакши са порастом дужине ланца, што је повезано са доприносом виших копнених биљака као њихових прекурсора. Како лигнити показују доминацију виших, непарних хомолога *n*-алкана, тако се и њихове изотопске вредности *n*-алкана слажу са типичним вредностима за C_3 биљке (-25 ‰ до -34 ‰) (Deines, 1980; O'Leary, 1981). Средњеланчани непарни *n*-алкани (C_{23} и C_{25}) који могу потицати и од макрофита имају више вредности $\delta^{13}C$ ($\sim -25\text{ ‰}$), у односу на C_{27} и C_{29} хомологе ($\sim -28\text{ ‰}$) који воде порекло од кутикуларних воскова и виших копнених биљака (Schwarzbauer et al., 2013).

$\delta^{13}C$ изопреноида фитана и пристана се сматрају одличним параметрима за реконструкцију екосистема и климе, као и извора ОС, будући да су директно повезани са примарном производњом ОС. Повезаност између зрелости и мацералног састава угља са $\delta^{13}C$ и фитана и пристана није установљена. Наравно, одређивање $\delta^{13}C$ ових изопреноида је могуће само уколико су они присутни у испитиваним узорцима у довољној количини, што је у лигнитима ретка појава (Mitrović et al., 2016; Markova et al., 2017). Према Schwarzbauer et al. (2013) вредности $\delta^{13}C$ ових биомаркера износиле су од -25 ‰ до -34 ‰ у узорцима угља старости од доњег карбона до перма. Вредности $\delta^{13}C$ пристана су биле више од $\delta^{13}C$ фитана, што може да се објасни различитим биогеним извором. Наиме, одређене количине фитана могу да настану из липида метаногених бактерија, које имају изразито негативне вредности $\delta^{13}C$ (Freeman et al., 1990). Са друге стране, разлика у вредностима $\delta^{13}C$ фитана и пристана је примећена и у већини узорака где је запажена доминација доприноса биљне биомасе над бактеријском, што указује на фитол као главни извор оба изопреноида. Стога, разлике у изотопском саставу пристана и фитана могу да буду и резултат различитих

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

дијагенетских путева ових изопреноида и одговарајуће варијације у њиховој изотопској фракционацији (Schwarzbauer et al., 2013).

2.9.2.2. Изотопски састав угљеника у стероидима

Одређивање изотопског састава стероида у седиментима је компликовано, због ниске обилности ових једињења и због преклапања њихових пикова са другим једињењима (углавном хопанима), па су често добијене вредности непоуздане. Ипак, постоје истраживања где је било могуће одредити $\delta^{13}\text{C}$ вредности за одређене стероиде. Према Huang et al. (1995) вредности $\delta^{13}\text{C}$ диностанола у миоценским узорцима језерских седимената лежишта Кларкиа (Clarkia), северни Ајдахо, САД, износиле су између $-24,6\text{‰}$ и $-25,9\text{‰}$ што се слаже са претходно објављеним вредностима $\delta^{13}\text{C}$ за 4 α -метил, 24-етилхолестан-3 β -ол ($-25,4\text{‰}$) (Hayes et al., 1987) и за C₃₀ 4-метилстеран, око -25‰ (Freeman et al., 1990). Овако блиске вредности $\delta^{13}\text{C}$ ових једињења упућују на њихово заједничко порекло из алги динофлагелата (Robinson et al., 1984).

У узорцима еоценских уљних шејлова из рудника Фушун (Fushun), североисточна Кина (Duan et al., 2004) вредности $\delta^{13}\text{C}$ C₂₇ стерана биле су у опсегу од -21‰ до $-23,9\text{‰}$ што јасно упућује на порекло из водених организама. Вредност $\delta^{13}\text{C}$ C₂₈ $\alpha\alpha\text{R}$ стерана била је блиска $\delta^{13}\text{C}$ вредности пристана и фитана и износила је $-26,8\text{‰}$, што указује на заједничко, алгално порекло. Иако је вредност $\delta^{13}\text{C}$ C₂₉ $\alpha\alpha\text{R}$ стерана била нижа ($-28,3\text{‰}$), то је објашњено ко-елуирањем са C₂₉ $\alpha\beta$ -хопаном, и закључено је да и он углавном води порекло из алги. Стога, Duan et al. (2004) закључују да C₂₇, C₂₈ и C₂₉ стерани имају различита алгална порекла, с тим што C₂₇ стеран може такође да потиче и из зоопланктона.

Schoell et al. (1994a) су измерили $\delta^{13}\text{C}$ вредности C₂₇ стерола у узорцима седимената из Калифорније, миоценске старости, у опсегу од $-24,1\text{‰}$ до $-26,3\text{‰}$, што такође потврђује њихово алгално порекло.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

2.9.2.3. Изотопски састав угљеника у хопаноидима

Хопаноидни биомаркери су имали изражене негативне вредности $\delta^{13}\text{C}$, у интервалу од $-35,9\text{ ‰}$ до -61 ‰ , у миоценским узорцима језерских седимената из лежишта Кларкиа (Clarkia), северни Ајдахо, САД, при чему је већина испитиваних хопана показивала вредности од -46 ‰ до -61 ‰ (Huang et al., 1995). Широк опсег $\delta^{13}\text{C}$ за хопане указује на разноврсно бактеријско порекло. Сматра се да хопани који имају $\delta^{13}\text{C}$ вредности између -34 ‰ и -45 ‰ воде порекло од хемоаутотрофних бактерија⁹ које су амфиаеробни фиксатори угљеника (Freeman et al., 1990).

У лигнитима из лежишта Кобам (Cobham, југоисточна Енглеска), $\delta^{13}\text{C}$ вредности C_{29} и C_{31} β -хопана су се кретале у опсегу од -42 ‰ до -76 ‰ . Овако ниске вредности указују на то да они воде порекло од метанотрофних бактерија. У оквиру истог истраживања, $\delta^{13}\text{C}$ вредности C_{31} α -хопана биле су знатно позитивније (око -31 ‰), што је нешто ниже од $\delta^{13}\text{C}$ укупног органског угљеника ($-26,0$ до $-24,5\text{ ‰}$) и $\delta^{13}\text{C}$ n -алкана ($-30,5$ до $-29,5\text{ ‰}$) у тим узорцима. Такви резултати упућују на порекло од хетеротрофних бактерија које су конзумирале ОС из виших биљака и метанотрофа, с обзиром да није било доказа за присуство цијанобактерија у прекурсорском органском материјалу (Pancost et al., 2007).

Schwarzbauer et al. (2013) су у узорцима горњепалеозојског угља из Рур (Ruhr) басена, западна Немачка и Сиднејског басена, Аустралија, измерили вредности $\delta^{13}\text{C}$ за $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-триснорнеохопан и $17\alpha(\text{H})$ -21 $\beta(\text{H})$ -хопан (јер су једино они били присутни у довољној количини) у опсегу од -30 ‰ до -48 ‰ . Ове вредности су више од очекиваних, с обзиром да су у еоценским Месел (Messel) уљним шејловима, Немачка, износиле око -65 ‰ (Freeman et al., 1990), а у површинским језерским седиментима језера Прист Пот (Priest Pot; мало еутрофично језеро у области Енглеских језера, English Lake District) око -50 ‰ (Spooner et al., 1994). Ово одступање може бити резултат секундарне бактеријске трансформације ОС

⁹ Хемоаутотрофне бактерије су оне које као извор енергије за производњу хране користе хемијску енергију коју добијају оксидацијом различитих неорганских једињења.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

(Collister et al., 1992), јер је установљено да матурација и мацерални састав немају битнијег утицаја на изотопски састав испитиваних C₂₇ хопана.

У узорцима еоценских Фушун (Fushun, североисточна Кина) уљних шејлова, $\delta^{13}\text{C}$ хопана су износиле од $-33,6\text{‰}$ до $-46,3\text{‰}$. Видљиве разлике у вредностима $\delta^{13}\text{C}$ испитиваних хопана, упућују на њихово различито бактеријско порекло. $\delta^{13}\text{C}$ вредности за C₂₇ β хопан ($-46,3\text{‰}$) и C₂₇ α хопан ($-38,4\text{‰}$) су се разликовале, иако ови хопани имају исти извор угљеника (C₂₇ α хопан настаје изомеризацијом C₂₇ β хопана), што се објашњава променом у циклусу кружења органског угљеника при трансформацији ОС. Међутим обе $\delta^{13}\text{C}$ вредности одговарају пореклу из хемоаутоτροφних и метанотрофних бактерија. C₃₀ хопани ($\beta\alpha$ и $\alpha\beta$) и C₃₁ $\alpha\beta$ 22S хопан су имали веома блиске $\delta^{13}\text{C}$ вредности од $-33,6\text{‰}$ до $-35,4\text{‰}$ што указује на заједничко порекло од хемоаутоτροφних бактерија. Нешто ниже $\delta^{13}\text{C}$ вредности C₃₁ $\alpha\beta$ 22R хопана ($-39,0\text{‰}$) и C₂₉ $\alpha\beta$ хопана ($-42,6\text{‰}$) објашњене су утицајем метанотрофних бактерија (Duan et al., 2004).

2.9.2.4. Изотопски састав угљеника у нехопанонидним терпеноидима

Нема пуно података о изотопској анализи сесквитерпеноида у угљевима, како због релативно мале обилности ових једињења, тако и због чињенице да нису тако детаљно проучени, као остали биомаркери.

Средња вредност $\delta^{13}\text{C}$ засићених сесквитерпеноида терцијарних мрких угљева из рудника Жоујинг (Zhoujing) Баис (Baise) басена, јужна Кина износила је $-24,6\text{‰}$, док је средња вредност за ароматичне аналоге била $-25,3\text{‰}$. На основу приближних вредности за засићене и ароматичне сесквитерпеноиде закључено је да они имају заједничко порекло из виших биљака, претежно голосеменица (Schoell et al., 1994b).

Tuo et al. (2003) су мерили $\delta^{13}\text{C}$ обилних три- и тетрацикличних дитерпана у угљевима Кине, из Лиаохе (Liaohu) басена, које су се кретале у опсегу од $-21,5\text{‰}$ до $-25,3\text{‰}$, при чему су те вредности за 4‰ – 16‰ биле теже од $\delta^{13}\text{C}$ вредности *n*-алкана у истим узорцима. Ово се објашњава униформним пореклом дитерпеноида из гимносперми (смоле четинара), док за *n*-алкане то није једини извор. $\delta^{13}\text{C}$ вредности појединачних дитерпеноида

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

су се кретале у следећим опсезима: за 18-норпимаран од $-25,3$ ‰ до $-23,5$ ‰, за пимаран од $-24,8$ ‰ до $-24,0$ ‰, за $16\alpha(\text{H})$ -филокладан од $-23,9$ ‰ до $-23,2$ ‰, за дехидроабијетан од $-25,2$ ‰ до $-22,8$ ‰ и за симонелит од $-24,3$ ‰ до $-22,0$ ‰. Наведени резултати показују да код засићених дитерпеноида нема већих одступања у вредностима $\delta^{13}\text{C}$, док је код ароматичних примећен шири опсег који указује на то да ароматизација током дијагенезе има извесног утицаја на изотопско фракционисање угљеника (Tuo et al., 2003).

Вредности $\delta^{13}\text{C}$ индивидуалних нехопаноидних тритерпеноида су у опсегу од око -23 ‰ до -30 ‰ (Schoell et al., 1994b; Tuo et al., 2003), што упућује на њихово порекло из воскова виших биљака. Генерално, тритерпеноиди који воде порекло од ангиосперми су за $2-3$ ‰ осиромашенији ^{13}C изотопом од дитерпеноида у истим узорцима (Bechtel et al., 2012).

2.9.2.5. Изотопски састав угљеника у *n*-алканолима и

масним киселинама

Вредности $\delta^{13}\text{C}$ *n*-алканола у миоценским језерским седиментима лежишта Кларкиа (Clarkia, северни Ајдахо, САД) варирале су у опсегу од $-23,6$ ‰ до $-30,0$ ‰. При томе је примећено да парни хомолози *n*-алканола (C_{24} , C_{26} и C_{28}) имају за $2-4$ ‰ више вредности $\delta^{13}\text{C}$ у односу на непарне хомологе и на *n*-алкане у истим узорцима. Ови резултати се донекле објашњавају различитим пореклом *n*-алканола, који осим из копнених биљака могу делом да потичу из макрофита и алги (Huang et al., 1995).

У истим узорцима, $\delta^{13}\text{C}$ C_{22} - C_{32} масних киселина кретале су се у интервалу од $-27,2$ ‰ до $-32,2$ ‰, у складу са њиховим пореклом из виших C_3 биљака. Са друге стране, ниже масне киселине, C_{14} - C_{18} су биле богатије у ^{13}C изотопу за $0,5$ ‰ до 7 ‰ од поменутих, C_{22} - C_{32} хомолога, што указује на допринос водених организама, укључујући и алге (Huang et al., 1996).

Мао и сарадници (Мао et al., 2018) су измерили вредности $\delta^{13}\text{C}$ парних хомолога масних киселина C_{16} - C_{22} у узорцима Хетао басена, Инер, Монголија (Hetao basin, Inner, Mongolia) у широком опсегу од $-19,9$ до $-35,0$ ‰, при чему су приметили благо опадање у $\delta^{13}\text{C}$ вредности са повећањем дубине, као и

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

разлике у вредностима $\delta^{13}\text{C}$ између кратколанчаних и дуголанчаних МК за око 1,5 ‰. Ове разлике су објашњене на два начина. Прва могућност су другачији извори или различито окружење (Xie et al., 2003; Pancost, Boot, 2004; Tanner et al., 2010), при чему дуголанчани хомолози потичу од виших копнених биљака, док кратколанчани могу да воде порекло углавном од бактерија и алги, који су генерално богатији у ^{13}C изотопу (посебно хетеротрофни микроби) (Derrien et al., 2017). Са друге стране овакав резултат објашњава се различитом осетљивошћу МК на деградацију. Кратколанчани *n*-алкил молекули су подложнији деградацији од дуголанчаних хомолога (Zhang et al., 2017). При томе дуголанчани хомолози задржавају оригиналне $\delta^{13}\text{C}$ вредности, док $\delta^{13}\text{C}$ кратколанчаних молекула могу бити померене ка позитивнијим вредностима током микробиолошке деградације (Wang et al., 2014).

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ

Наташа Д. Ђоковић

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ

Најзначајнија лежишта угља у Републици Србији представљена су лигнитима (меки мрки угљеви) и истовремено представљају највећи минерални комплекс. Геолошке резерве лигнита у односу на геолошке резерве свих врста угља у Републици Србији чине око 93 % (http://www.zzps.rs/novo/kontent/stranicy/propisi_strategije/s_mineralni_resursi.pdf).

Костолачки угљени басен налази се око 90 km источно од Београда, односно 5 km северно од Пожаревца и захвата средњи део Подунавског региона. Укупна површина басена износи око 145 km².

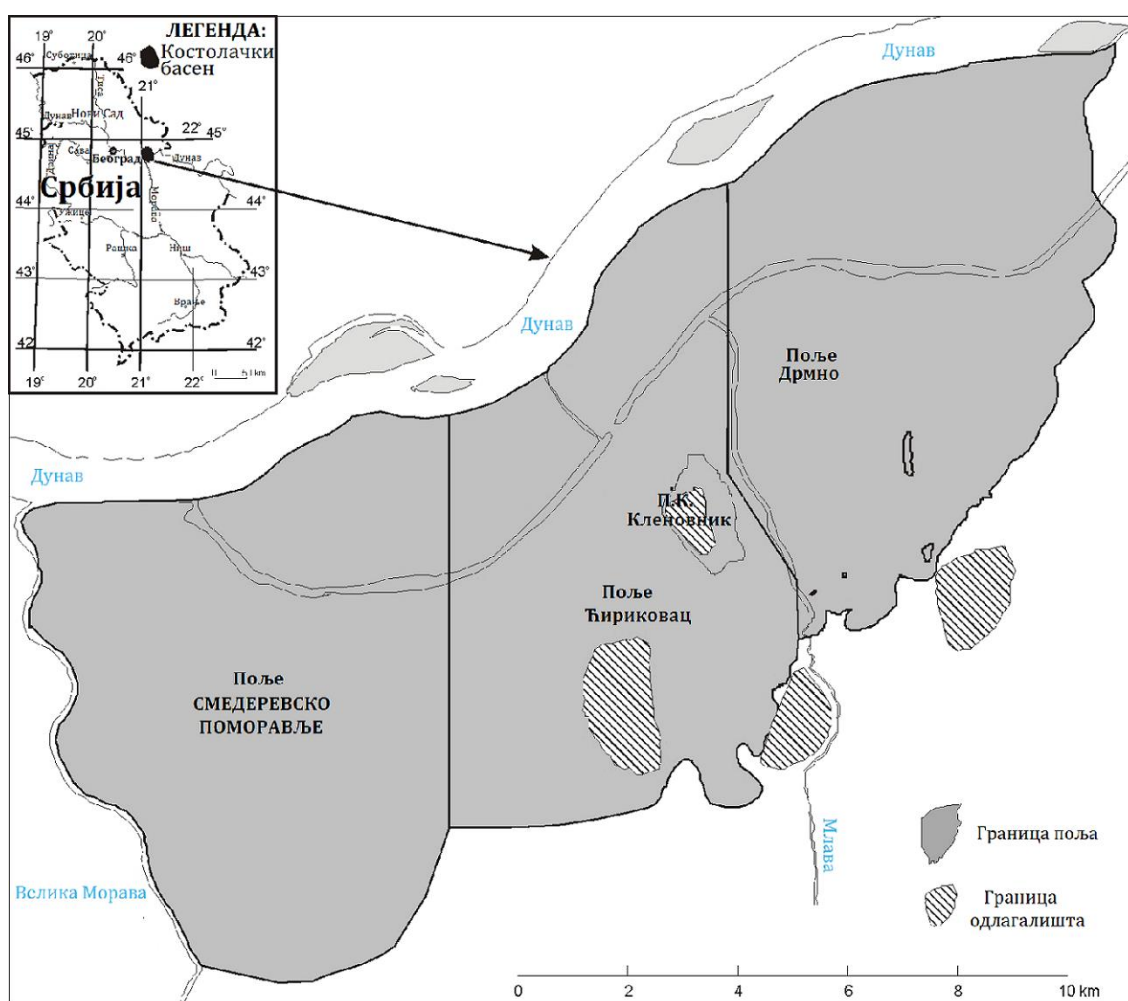
Костолачки угљени басен захвата део Подунавског региона који се простире северно од Пожаревца. Са запада је ограничен реком Великом Моравом, а са севера реком Дунав. Источна граница иде од села Рама дуж западног обода Божевачке греде, док јужна граница пролази на око 5 km северно од Пожаревца. Овако ограничен басен захвата површину од око 145 km² са дужом осом од око 23 km у правцу СИ-ЈЗ и краћом осом око 9 km у правцу СЗ-ЈИ. Подељен је на три поља: „Дрмно”, које захвата крајњи источни део басена и у коме се експлоатишу II и III угљени слој (површински коп, ПК „Дрмно”); „Ђириковац”, који захвата централни део костолачког басена, који се континуирано наставља на поље „Дрмно” и у коме су експлоатисани II и III угљени слој (ПК „Ђириковац”) и I угљени слој (ПК „Кленовник”); „Смедеревско Поморавље”, које захвата крајњи западни део басена (слика 45). Тренутно се експлоатација врши само на површинском копу „Дрмно”, док се на бившим коповима „Ђириковац” и „Кленовник” врши одлагање седимената са ПК „Дрмно”, као и пепела и шљаке из термоелектрана Костолац „А” и „Б”.

Геолошка истраживања и производња угља на простору костолачког басена трају од 1870. године до данас. Костолачки лигнит карактерише висок садржај воде 34-56 %, садржај пепела 9-21 %, садржај сумпора 0,5-1 %, а често и изнад 1 %, и кокса 29-39 % (Петковић, 1976). Од укупних геолошких резерви лигнита костолачки басен чини 3,3 %. Резерве лигнита у костолачком басену се процењују на око 2 милијарде тона. У западном делу

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ

Наташа Д. Боковић

костолачког басена (где су детаљна геолошка истраживања у току), резерве угља су процењене на око 1,35 милијарди тона. Лигнит се у овом басену експлоатише површинском технологијом при чему се на површинском копу Дрмно, годишње произведе око 8 милиона тона угља. Костолачке термоелектране годишњом производњом подмирују око 14 % укупне потрошње електричне енергије у Србији (http://www.zzps.rs/novo/kontent/stranicy/propisi_strategije/s_mineralni_resursi.pdf).



Слика 45. Прегледна карта Костолачког басена са положајем експлоатационих поља.

Према карактеру наслага и њиховој старости, која је утврђена на основу бројних фосилних остатака, костолачки басен, заједно са лежиштем Ковин, које

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ

Наташа Д. Боковић

се налази северно од Костолаца, и Смедеревским Подунављем, које се простире западно од реке Велике Мораве до Гроцке, представља јединствени „Смедеревско-подунавски продуктивни басен”. Проучавајући понтске наслаге у околини Смедерева, Стевановић (1951) истиче да према распореду многобројни угљени слојеви, као и седименти између њих, подсећају на северозападни део суседног костолачког басена у коме је уочена појава читавог низа танких слојева угља, што указује на: „директну везу и заједнички оквир смедеревске продуктивне области и костолачког басена и ако су исти данас привидно раздвојени широком потолином око ушћа Језаве у Велику Мораву”. Исти аутор наводи да продуктивна серија костолачког басена потања у дубље делове ковинске депресије, што несумњиво указује да и лежиште Ковин представља саставни део Смедеревско-подунавског басена. Ова претпоставка касније је потврђена од стране Лончаревића и Симића (1992). На основу анализе свих истражних радова изведених на простору од Гроцке на западу до Рама на истоку и од Ковина на северу до Пожаревца на југу, неоспорно је да наведена три лежишта (Костолац, Ковин и Смедеревско Подунавље) припадају јединственом басену са мањим или већим литофацијалним разликама унутар самог басена. Анализирајући све релевантне геолошке податке одвојено из лежишта Ковин и костолачког басена, а служећи се нарочито корелацијом стратиграфски сигурно одређених угљоносних пакета, исти аутори су утврдили синхроност у режиму седиментације и стварању угљених слојева. На простору Ковин-Костолац издвојена су три угљоносна пакета: 1) најстарији, коме припада III угљени слој у Костолцу, а који због малих дубина бушења у Ковину није констатован; 2) средњи, коме припада II угљени слој у Костолцу, а који је на простору поља „Б” лежишта Ковин констатован на јако малом броју бушотина, такође због малих дубина бушења; 3) најмлађи пакет коме припадају I и Ia слој у Костолцу, односно I-Iб и II угљени слој у пољу „А” и пољу „Б” лежишта Ковин. Приближна величина костолачког басена и лежишта Ковин заједно износи око 400 km², са сигурном границом на истоку и југоистоку код Тополовника и претпостављеном границом која се простире до линије Гроцка-Банатски Брестовац-Скореновац-Шумарак.

3.1. Геолошке карактеристике поља

„Смедеревско Поморавље”

Поље „Смедеревско Поморавље” захвата западни део костолачког басена (слика 45). На слици 46 је приказан геолошки стуб поља „Смедеревско Поморавље”, који је у даљем тексту детаљно описан, док је на слици 47 дата прегледна карта поља са положајем узорака који су анализирани у овој дисертацији. Горњопонтска серија изграђена је од пескова, глиновитих пескова, алевритских пескова, глина, песковитих глина, алевритских глина, угљевитих глина, алеврита и пет угљених слојева (Животић, 2001). Угљени слојеви су одоздо нагоре: III, IIa, II, Ia и I.

Подину III угљеног слоја изграђују песковито-глиновити седименти са прослојцима кречњака и угља доњопонтске старости. Дебљина III угљеног слоја, с обзиром на велику раслојеност у овом пољу, знатно варира, у распону од 0,30 m до 181,30 m (слика 46). Најстарији, хипсометријски најнижи, трећи банак III угљеног слоја има дебљину од 0,50 m до 20,80 m, просечно 4,02 m. Дебљина угља унутар банка варира од 0,50 m до 8,80 m са средњом вредношћу од 3,01 m. Унутар банка констатовано је присуство глина, угљевитих глина и пескова, чија дебљина достиже 6,20 m. Изнад трећег, а испод другог банка налази се пакет седимената изграђен од песка, глине, угљевите глине, лапоровите глине и алеврита са ретким прослојцима угља дебљине од 3,50 m до 67,10 m, просечно 15,57 m. Други банак заузима средишње делове угљеног слоја, а дебљина му варира од 0,15 m до 17,00 m, просечно 6,95 m, док просечна дебљина угља у распону од 0,15 m до 15,00 m износи 5,58 m. Унутар банка присутни су прослојци јаловине који су изграђени од угљевите глине, песковите глине и песка, дебљине од 0,30 m до 13,50 m. Кровину другог, односно подину првог банка изграђују пескови, угљевите и лапоровите глине и алеврити максималне дебљине 56,60 m, док просечна вредност износи 15,78 m. Дебљина најмлађег, првог банка, се креће од 0,20 m до 23,60 m, просечно 7,00 m, при чему је дебљина угља од 0,20 m до 16,70 m (средња дебљина 5,16 m), док је дебљина јалових прослојака од 0,15 m до 5,60 m.

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ

Наташа Д. Боковић

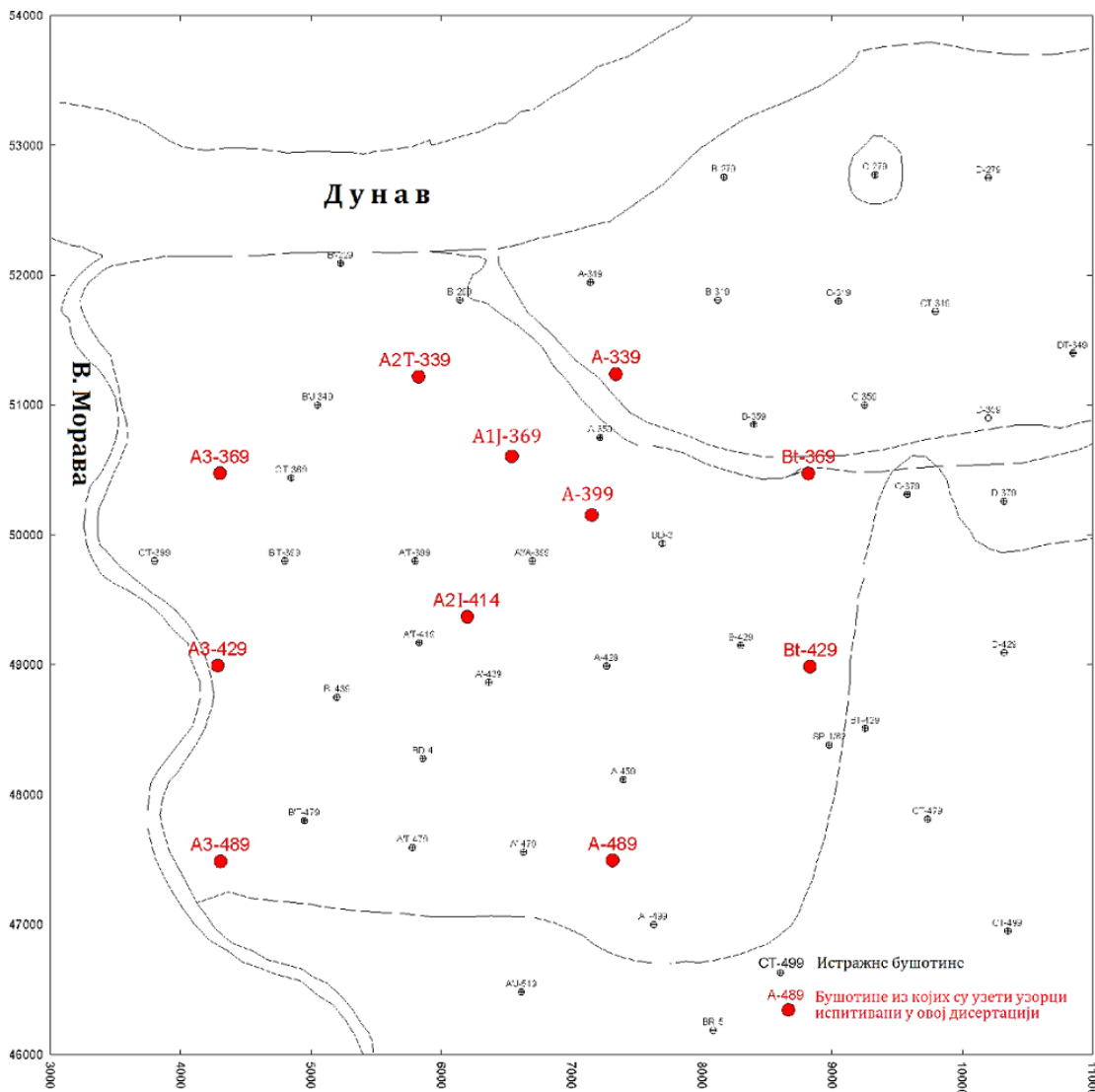
СТАРОСТ	ГРАФИЧКИ ПРИКАЗ	ДЕБЉИНА (m) (мин.-макс.)	ЛИТОЛОШКИ ОПИС		
КЕНОЗОИК (KZ) НЕОГЕН (Ng) МИОЦЕН (M) ГОРЊИ ПОНТ (M ₃) Д. ПОНТ (M ₂)		16.70-42.40	Лес и лесовидне глине		
			Сиви песак различите гранулације		
			Сиве до сивозелене песковите глине		
			Шљунак и песковити шљунак различите гранулације		
		0.80-76.50			Песак, глиновити песак, глина и песковита глина са прослојцима угљевите глине, угља и кречњака
		0.45-13.20	1.40-43.00 I угљени слој		I банак - угаљ са прослојцима глине и песка
		0.20-22.60		Песак, угљевите, песковите и лапоровите глине и алеврити	
		0.30-18.60		II банак - угаљ са прослојцима глине и песка	
		3.90-58.30			Песак, глиновити песак, глине, песковите глине, лапоровите глине са прослојцима угљевитих глина, алеврита и лапораца
		0.10-6.00			Ia угљени слој. Угаљ са прослојцима глине и песка
		1.90-63.50			Песак и глиновити песак са прослојцима песковите глине, лапоровите глине, алеврита, лапораца и угља
		0.10-15.65	0.50-58.80 II угљени слој		I банак - угаљ са прослојцима глине и песка
		1.20-66.35		Песак, глина, угљевита глина и алеврит	
		0.22-12.40		II банак - угаљ са прослојцима глине и песка	
		7.80-12.60			Песак, глиновити песак, глине, песковите глине
0.15-1.00			Ia угљени слој. Угаљ са прослојцима глине и песка		
11.40-116.00			Песак са прослојцима глиновитог песка, глина, песковитих глина, лапоровитих глина, лапораца и угља		
0.20-23.60	0.30-181.30 III угљени слој		I банак - угаљ са прослојцима угљевите глине и песка		
0.50-56.60		Песак, глина, угљевита глина и алеврит			
0.15-17.00		II банак - угаљ са прослојцима угљевите глине и песка			
3.50-67.10		Песак, глина, угљевита глина и алеврит			
0.50-20.80			III банак - угаљ са прослојцима угљевите глине и песка		
> 150			Песковито-глиновити седименти са прослојцима кречњака и угља		

Слика 46. Геолошки стуб поља „Смедеревско Поморавље” (према Đoković et al., 2018).

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ

Наташа Д. Боковић

Кровину III угљеног слоја изграђују пескови са прослојцима угљевитих, песковитих и лапоровитих глина, угљева и лапораца. Дебљина овог пакета креће се од 11,40 m до 116,00 m, просечно 34,60 m.



Слика 47. Прегледна карта поља „Смедеревско Поморавље” са локацијама 11 бушотина из којих су узети узорци.

Преко пескова југоисточно и јужно од села Дубравица развијен је угљени слој IIa, локалног карактера. Дебљина слоја варира од 0,15 m до 1,00 m, а просечна износи 0,48 m. Дебљина чистог угља је у распону од 0,15 m до 0,70 m, док просечна износи 0,38 m. Дебљина глиновито-песковитог пакета који се налази унутар угљеног слоја достиже 0,30 m, док просечна износи 0,10 m.

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ

Наташа Д. Ђоковић

Кровина IIa, односно подина II угљеног слоја изграђена је од пескова, глиновитих пескова, песковитих глина. Средња дебљина пакета износи 10,72 m, а варира од 7,80 m до 12,60 m.

II угљени слој развијен је на скоро читавом простору поља. Карактеристично за овај слој је раслојавање, са високим учешћем глиновито-песковитих седимената унутар слоја. Просечна дебљина слоја износи 5,69 m, а варира од 0,50 m до 68,80 m. Дебљина угља креће се од 0,50 m до 32,50 m. Хипсометријски нижи, други банак II угљеног слоја има дебљину од 0,22 m до 12,40 m, просечно 2,66 m. Дебљина угља унутар банка варира од 0,22 m до 9,70 m са средњом вредношћу од 2,29 m. Између II и I банка присутни су прослојци угљевитих и песковитих глина и угљевитих алеврита, чија се дебљина креће од 1,20 m до 66,35 m, просечно 25,54 m. Први, хипсометријски виши банак има дебљину од 0,10 m до 15,65 m, просечно 4,87 m, док дебљина угља унутар банка варира од 0,10 m до 8,10 m, просечно 3,22 m.

Преко II угљеног слоја лежи пакет седимената изграђен од пескова и глиновитих пескова са прослојцима песковитих, лапоровитих и угљевитих глина, алеврита, лапоровитих кречњака и лапораца дебљине од 1,90 m до 63,50 m, просечно 34,91 m. Преко наведених седимената простире се Ia угљени слој.

Ia угљени слој захвата централне, северне, североисточне, северозападне и западне делове поља. Просечна дебљина слоја износи 2,11 m, а креће се од 0,10 m до 6,00 m. Дебљина угља варира од 0,10 m до 3,70 m, просечно 1,84 m. У оквиру угљеног слоја констатовано је присуство прослојака глина и пескова, чија је максимална дебљина до 5,00 m, а просечна износи 0,27 m.

Између I и Ia угљеног слоја налази се пакет седимената изграђен од пескова, глиновитих пескова, песковитих и лапоровитих глина, са прослојцима угљевитих глина, алеврита и лапораца. Дебљина овог пакета се креће од 3,90 m до 58,30 m, а просечна је 24,00 m.

I угљени слој захвата централни, северни, североисточни и северозападни део поља „Смедеревско Поморавље” и раслојен је на читавом простору. Дебљина слоја креће се од 1,40 m до 43,00 m, док дебљина чистог

3. ГЕОЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ БАСЕНА КОСТОЛАЦ

Наташа Д. Боковић

угља варира од 0,30 m до 20,00 m. Други банак овог угљеног слоја има променљиву дебљину која варира од 0,30 m до 18,60 m, док је просечна 8,66 m. Дебљина чистог угља варира од 0,30 m до 16,45 m, просечно 7,78 m. Максимална дебљина јалових прослојака унутар банка износи 14,20 m. Седименте између другог и првог банка I угљеног слоја чине песак, угљевите, песковите и лапоровите глине, угљевити алеврити и алеврити. Дебљина овог пакета креће се од 0,20 m до 22,60 m у западном делу поља, а средња износи 2,57 m. Дебљина првог банка варира од 0,45 m до 13,20 m, а просечна је 5,49 m. Дебљина чистог угља је од 0,45 m до 11,70 m, док средња износи 5,19 m. Дебљина глиновито-песковитих седимената варира од 0,80 m до 13,00 m.

Најмлађе горњопонтске седименте, који се налазе у кровини I угљеног слоја изграђују песак, глиновити песак и глине са прослојцима угљевитих глина, угља и кречњака. Дебљина читавог пакета према подацима из бушотина варира од 0,80 m до 76,50 m у западном делу поља. Средња вредност дебљине овог пакета износи 26,92 m.

Квартарне творевине представљене су плеистоценским шљунковима, песковима, местимично глинама и лесом. Дебљина квартарних творевина се креће од 16,70 m до 42,40 m, а просечна је 22,59 m.

4. ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА

Наташа Д. Ђоковић

4. ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА

У оквиру ове докторске дисертације анализиран је 41 репрезентативан узорак лигнита старости понта (горњи миоцен, пре око 6 милиона година), из 11 бушотина поља „Смедеревско Поморавље”, западног дела костолачког басена, које је још увек у фази истраживања. Узорци су узети из I (26 узорака; дубински интервал, 21,30 – 123,00 m), II (11 узорака; дубински интервал, 52,75 – 87,70 m) и III угљеног слоја (4 узорка; дубински интервал, 83,65 – 102,60 m) (табела 2, поглавље 6.1). Дебљина интервала узорковања за сваки узорак је одређена на основу макроскопске одредбе - литотипова угља. Према макропетрографским особинама узорци представљају следеће литотипове: ксилитни, мешавину ксилитног и барског угља, мешавину барског и ксилитног угља, барски угаљ, мешавину барског и земљастог угља и земљасти угаљ. Нажалост, због недовољне дубине бушотина није било могуће узети већи број узорака из III угљеног слоја.

Циљеви ове дисертације су били да се утврди порекло и геолошка еволуција лигнита (тип вегетације, палеоклиматски услови и средина таложења у тресетишту) поља „Смедеревско Поморавље” и да се процени могућност употребе лигнита као горива у термоелектранама електропривреде Србије, као и за процесе гасификације и брикетирања. Испитиван је и утицај дијагенетске ароматизације на $\delta^{13}\text{C}$ вредности појединачних биомаркера. Поред тога, изолована су и детаљно испитана 4 варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита: мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски, са циљем да се утврде разлике у пореклу и дијагенетским променама ОС, као и да се одреди утицај ВКЛ на квалитет лигнита.

У циљу реализације задатака дисертације, направљен је следећи план истраживања који је обухватао најсавременије петрографске, органско-геохемијске, биомаркерске и изотопске анализе:

- Мацерална анализа и мерење рефлексације хуминита.
- Rock-Eval пиролиза.

4. ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА

Наташа Д. Боковић

- Елементарна анализа лигнита (одређивање садржаја сумпора и укупног органског угљеника, ТОС).
- Одређивање садржаја хигроскопне влаге и пепела.
- Одређивање топлотне моћи.
- Екстракција битумена из угља.
- Таложење асфалтена.
- Раздвајање малтена на фракције засићених, ароматичних и поларних једињења са азотом, сумпором и кисеоником (NSO-једињења) применом хроматографских техника.
- Гаснохроматографско-масеноспектрометријска (GC-MS) анализа засићене фракције:
 - *n*-Алкана и изопреноидних алифатичних алкана на основу фрагментograma јона $m/z = 71$ и 183 ;
 - Стерена (фрагментограм јона $m/z = 215$);
 - Хопаноида ($m/z 191$);
 - Дитерпеноида ($m/z 123$);
 - Нехопаноидних тритерпеноида ($m/z 218$ и $m/z 328, 313$).
- Гаснохроматографско-масеноспектрометријска (GC-MS) анализа ароматичне фракције:
 - Ароматичних хопаноида ($m/z 364, m/z 380, m/z 346, 317,$ и $m/z 310, 218$);
 - Ароматичних сесквитерпеноида ($m/z 202, 159, m/z 119,$ $m/z 132, m/z 187$ и $m/z 198$);
 - Ароматичних дитерпеноида ($m/z 257, m/z 137, m/z 134,$ $m/z 227, m/z 254, 239, m/z 256, 241, m/z 223, m/z 224, 209,$ $m/z 255, m/z 237$ и $m/z 219$);
 - Ароматичних нехопаноидних тритерпеноида ($m/z 145,$ $m/z 158, m/z 292, m/z 207, m/z 274, 231, m/z 259, m/z 218,$ $m/z 324, 309$ и $m/z 268$);
 - Перилена ($m/z 252$).
- Гаснохроматографско-масеноспектрометријска (GC-MS) анализа поларне фракције:

4. ЦИЉ И ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА

Наташа Д. Боковић

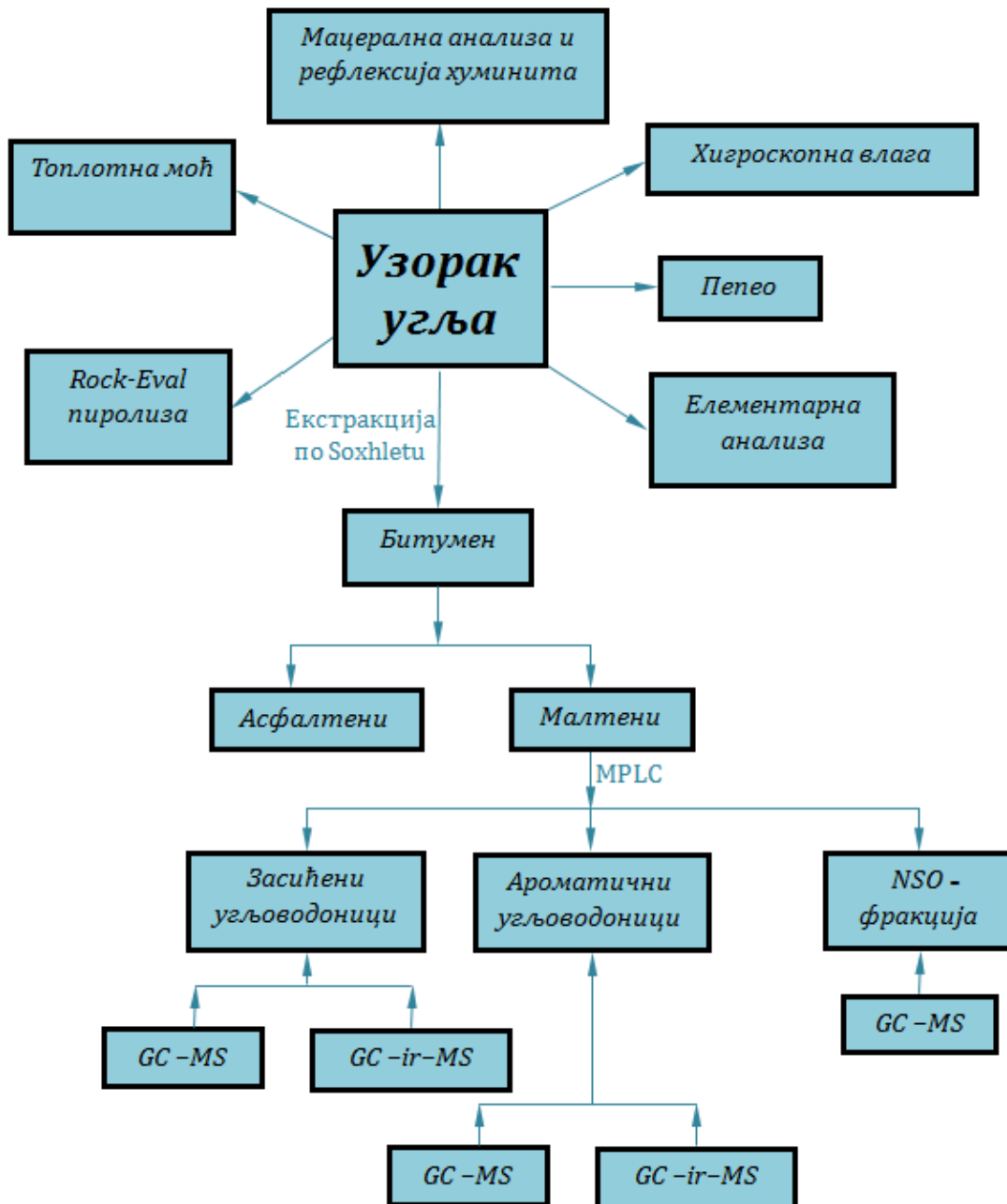
- *n*-Алконола (у опсегу од C₁₂ до C₂₈) и стероидних алкохола;
- Масних киселина (у опсегу од C₆ до C₃₀).
- Гаснохроматографска-изотопски однос-масено спектрометријска анализа (GC-ir-MS) угљеника биомаркерских једињења засићене фракције лигнита:
 - *n*-Алкана (*n*-C₂₅, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ и *n*-C₃₃);
 - Дитерпеноида (бејеран, пимаран и 16 α (H)-филокладан).
- Гаснохроматографска-изотопски однос-масено спектрометријска анализа (GC-ir-MS) угљеника биомаркерских једињења ароматичне фракције лигнита:
 - Сесквитерпеноида (кадален);
 - Дитерпеноида (дехидроабијетан, симонелит, ретен, 2-метилретен, 16,17-биснордехидроабијетан, тотаран, семпервиран и 2-метил-1-(4'-метилпентил), 6-изопропилнафтален);
 - Нехопаноидних тритерпеноида (24,25-диноролеана-1,3,5(10),12-тетраен, 24,25-динорлуца-1,3,5(10)-триен, 1,2,4а,9-тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14б-октахидропицен, 2,2,4а,9-тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14б-октахидропицен, 3,3,7-триметил-1,2,3,4-тетрахидрохризен, 3,4,7-триметил-1,2,3,4-тетрахидрохризен и нор-ланоста(еуфа)-хаксаен);
 - Хопаноида (D-моноароматични хопан и ABCD-тетраароматични хопан).
- Интеграција појединачних биомаркерских једињења и израчунавање великог броја специфичних параметара.
- Обрада и интерпретација резултата.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

На слици 48 шематски је дат преглед метода и анализа које су коришћене у овој дисертацији.



Слика 48. Преглед метода и анализа коришћених у овој дисертацији.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

5.1. Анализа литотипова лигнита и изоловање варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита

Припрема узорака лигнита за анализу литотипова и изоловање варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита подразумевала је њихово уситњавање до максималне величине честица од 3 mm и сушење на собној температури. Затим су узорци ручно раздвојени на барски, земљасте, доплеритски и ксилитни угаљ.

Под стереомикроскопом је из ксилитног литотипа лигнита изоловано 4 ВКЛ лигнита (мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски) и одређен је садржај минералних материја. Макроскопски опис литотипова лигнита изведен је у сагласности са номенклатуром која је усвојена од стране ИССР (ИССР, 1993), док опис ВКЛ у овој тези прати терминологију коју је разрадио Јacob (1961), а модификовао Ercegovac (1989).

5.2. Петрографска анализа лигнита и ВКЛ лигнита

За потребе одређивања мацералног састава и мерења рефлексije хуминита, узорци су уситњени до максималне димензије од 1mm. Затим су припремљени препарати у којима су честице угља везане епоксидном смолом и препарати су исполирани (ISO 7404-2, 2009). Мацерална анализа је урађена на Рударско-геолошком факултету, Универзитета у Београду, на микроскопу Zeiss Axio Imager II у рефлектованој монохроматској видљивој и ултраљубичастој светлости на 500 мерних тачака по узорку (ISO 7404-3, 2009). Терминологија мацерала коришћена у овом раду је у сагласности са препорученом терминологијом од ИССР за угљеве ниског ранга (инертинити, ИССР 2001; хуминити, Sýkorová et al., 2005; липтинити, Pickel et al., 2017). На исти начин је урађена мацерална анализа ВКЛ лигнита.

Рефлексија хуминита је измерена на улминиту В. Коришћен је микроскоп Zeiss Axio Imager II који је повезан са Diskus-Fossil системом (Департман за економску геологију, Рударско-геолошког факултета,

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

Универзитета у Београду). Мерења су изведена у монохроматској светлости таласне дужине 546 nm, при чему је коришћен оптички стандард са рефлексijом 0,8999 % у уљној имерзији (ISO 7404-5, 2009).

5.3. Rock-Eval пиролиза лигнита

Rock-Eval пиролиза је урађена на апарату TOC/Rock-Eval-6 у Служби лабораторијских истраживања, Ина-Индустрија нафте д.д., Загреб, Хрватска. За анализу је коришћено 12-14 mg узорка, док је за калибрацију употребљен стандард IFP 160000 (~ 60 mg).

5.4. Групни органско-геохемијски параметри лигнита и ВКЛ лигнита

Од групних параметара за испитиване лигните одређени су садржај хигроскопне влаге и пепела, садржај сумпора и органског угљеника. Ове анализе изведене су на Катедри за примењену хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду.

Садржај влаге одређен је сушењем $2,0000 \pm 0,0002$ g узорка угља устаљивањем до константне масе у сушници на $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (стандардна процедура SRPS B.H8.390/1987, 1987).

Садржај пепела одређен је гравиметријски, жарењем узорака до константне масе на $815 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (стандардна процедура ISO 1171, 2010).

Елементарна анализа је урађена на апарату Vario EL III, CHNS/O Elemental Analyser, Elementar Analysensysteme GmbH. Садржај сумпора и азота одређиван је из полазног узорка, док су пре одређивања садржаја укупног органског угљеника (TOC) карбонати уклоњени са разблаженом хлороводоничном киселином (1:3, v/v). На исти начин урађена је и елементарна анализа ВКЛ лигнита.

5.5. Одређивање топлотне моћи лигнита

Топлотна моћ лигнита је одређена на калориметру, IKA-Calorimeter adiabatic C400, према прописаној процедури SRPS В.Н8.318/1972 (1972).

5.6. Изоловање и анализа растворне органске супстанце (битумена)

5.6.1. Екстракција битумена из узорака лигнита

Из пулверизованих узорака лигнита (<63 μm) битумен је изолован методом екстракције по Сокслету (Soxhlet), азеотропном смешом дихлорметана/метанола (88:12, v/v) у току 48 h. Одмеравано је око 30 g узорка у чисту и суву хилзну. Ради уклањања сумпора, у балон са растварачем додаван је елементарни бакар. По завршетку екстракције већина растварача уклоњена је на ротационом вакуум упаривачу. Битумен је квантитативно преношен у вегеласе познате масе. Вишак растварача испаравао је до сува на собној температури у струји ваздуха, и под истим условима масе вегеласа са екстрактом су устаљене.

5.6.2. Екстракција битумена из узорака ВКЛ лигнита

Битумен из ВКЛ лигнита је екстрахован из пулверизованих узорака (<63 μm). Узорак масе 5 g је мешан са 3,5 g дијатомејске земље и екстрахован дихлорметаном у Дионексовом апарату (Dionex ASE 200) током 1 h на температури од 75 $^{\circ}\text{C}$ и притиску од 75 бара. Ради уклањања сумпора, додаван је елементарни бакар. После екстракције узорци су упаравани на Zumarк Turbo – Var 500 вакуум упаривачу на температури од 35 $^{\circ}\text{C}$ (слика 49). Екстракција је урађена на Департману за примењене геонауке и геофизику Универзитета у Леобену, Аустрија.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

5.6.3. Одређивање садржаја асфалтена у узорцима лигнита и ВКЛ лигнита

Из устаљених битуменских екстраката асфалтени су сталожени растварањем узорка битумена у смеси 2 ml *n*-хексана и 25 μ l дихлорметана на ултразвучном купатилу и центрифугирањем на центрифуги Labofugli 200 произвођача Heraeus Sepatech, током 10 минута, на 3500 rpm. Након центрифугирања, растворни малтени су одвојени декантовањем од сталожених асфалтена. Поступак је поновљен два пута. Масе асфалтена су устаљене на 35 °C.



Слика 49. Zymark Turbo – Vap 500 (вакуум упаривач).

5.6.4. Раздвајање малтена из узорака лигнита и ВКЛ лигнита на фракције

За раздвајање малтена на фракције засићених и ароматичних угљоводоника и поларних једињења са азотом, сумпором и кисеоником (NSO-једињења) тј., одређивање групног састава примењена је течна хроматографија под средњим притиском (medium pressure liquid chromatography, MPLC). Ове анализе су урађене на Департману за примењене геонауке и геофизику Универзитета у Леобену, Аустрија. Коришћен је течни хроматограф Margot Köhnen-Willsch Chromatographie & Software instrument

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

(Radke et al., 1980; слика 50). Систем се састоји од 12 хроматографских стубова (претколоне) везаних капиларама за једну главну колону. Претколоне (дужина, 10 cm; пречник 1 cm) су испуњене са две врсте термички деактивираниог силика-гела као адсорбенса, „Fein 100” (гранулације од 63 до 200 μm који чини 90 % запремине претколоне) и „Groß 100” (гранулације од 200 до 500 μm који чини 10 % запремине претколоне). У фабричкој, главној колони, димензија, 25 cm x 1 cm (Margot Köhnen-Willsch Chromatographie & Software, Column no: 4301-34) стационарна фаза је активирани силика-гел. Узбризавање узорка малтена раствореног у *n*-хексану запремине 1 cm³ извођено је ручно помоћу шприца.



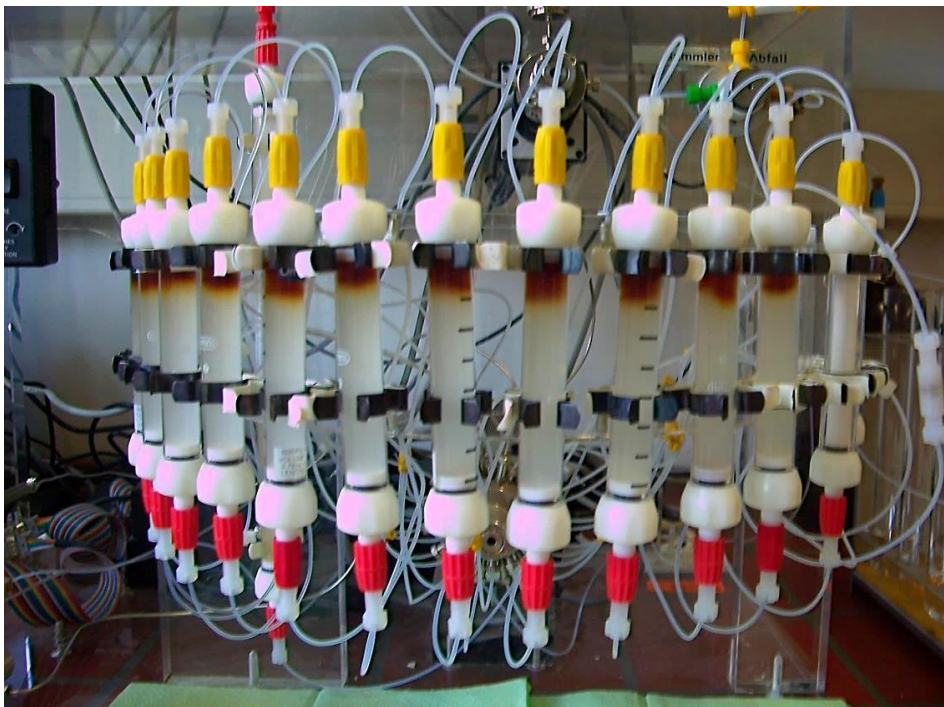
Слика 50. Систем за хроматографију под средњим притиском (MPLC).

На претколонема, адсорбована на деактивираниом силика-гелу, заостају поларна NSO-једињења (слика 51), док се засићени- и ароматични угљоводоници елуирају *n*-хексаном до главне колоне, где се врши њихово раздвајање. За елуирање фракције засићених угљоводоника са главне колоне коришћено је 36 cm³ *n*-хексана при протоку од 8 cm³/min. Након промене смера протока (backflush), за елуирање фракције ароматичних угљоводоника,

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Ђоковић

коришћено је 72 cm^3 *n*-хексана при протоку од $12 \text{ cm}^3/\text{min}$. Два детектора (RI, Refractive Index и UV, ултраљубичаста светлост) везана за софтвер пратила су раздвајање фракција засићених и ароматичних угљоводоника. RI детектор мери промену индекса рефракције упадног зрака при проласку узорка кроз колону, у односу на пролазак мобилне фазе, при чему се на хроматограму исписује пик од засићене фракције. За праћење издвајања фракције ароматичних угљоводоника коришћен је UV детектор на карактеристичној таласној дужини, $\lambda=254 \text{ nm}$.



Слика 51. Претколоне MPLC система са елуираним узорцима.

Растварач из елуата је највећим делом одстрањен на Zymark Turbo – Var 500 (вакуум-упаривач; слика 49) на $35 \text{ }^\circ\text{C}$ при 5000 rpm, а остатак је квантитативно преношен у инсерте познате масе. Остатак растварача у инсертима упараван је до сува на металном купатилу при температури од $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Из разлике маса инсерата са фракцијама и празних инсерата израчунате су масе и процентуална заступљеност ових фракција у узорцима. Процентуална заступљеност NSO-једињења одређена је из разлике ($\% \text{ NSO} = 100 - \% \text{ засићених угљоводоника} - \% \text{ ароматичних угљоводоника}$).

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

NSO-фракције су изоловане из лигнита применом хроматографије на колони. У стакленој колони са тефлонском славином формиран је адсорпциони стуб у пропорцији од 2,25 g силика-гела и 1,65 g алуминијум-оксида на 10 mg малтена. Фракција засићених угљоводоника је елуирана помоћу 22,5 cm³ *n*-хексана, фракција ароматичних угљоводоника помоћу 37,5 cm³ смеше *n*-хексана и бензена (запремински однос, 3:2), а NSO-фракција помоћу 50 cm³ смеше метанола и хлороформа (запремински однос, 1:1).

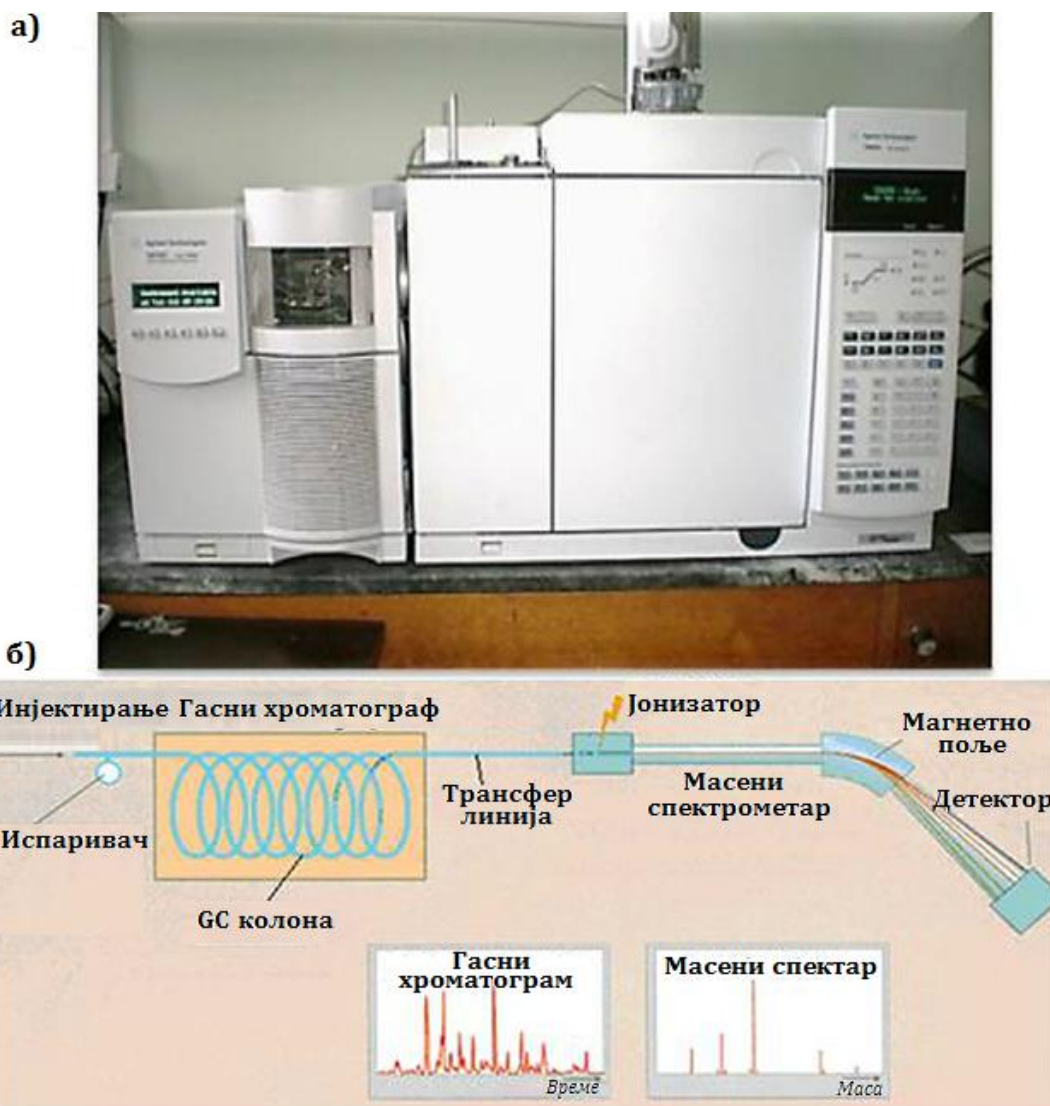
Припрема NSO-фракције за GC-MS анализу је подразумевала сапонификацију и дериватизацију масних киселина и алкохола. Око 20 mg NSO-фракције је сапонификовано раствором 6 % калијум-хидроксида у смеси метанола и дестиловане воде (запремински однос, 3:1). Затим су узорци остављени у сушници на 80 °C у току 3 h (pH = 14). Неутрални липиди су издвојени из сапонификованог узорка додатком 2 cm³ *n*-хексана (pH остаје 14), при чему је затворена пенициљка снажно промућкана. Након тога је сачекано да се слојеви течности раздвоје, и пастеровом пипетом је пажљиво пренет горњи хексански слој (2 cm³) који је садржао нетуралне липиде (претежно алкохоле) у другу посуду. Ова екстракција *n*-хексаном је поновљена 3 пута, тако да је укупна запремина *n*-хексанског екстракта неутралних липида износила 6 cm³. *n*-Хексански екстракти су сушени анхидрованим натријум-сулфатом. После одвајања алкохола, масне киселине су из остатка сапонификоване NSO-фракције ослобођене додатком пар капи хлороводоничне киселине концентрације 6 mol/dm³. Затим је исто као и у претходном случају, додато 2 cm³ *n*-хексана, пенициљка је затворена и снажно промућкана, па је пастеровом пипетом пажљиво одвојен горњи *n*-хексански слој, који је садржао масне киселине. Екстракција *n*-хексаном (2 cm³) је поновљена још 2 пута. *n*-Хексански екстракти су сушени анхидрованим натријум-сулфатом. Осушене фракције алкохола и масних киселина су затим третиране са BSTFA (N,O-бис(триметилсилил)трифлуороацетамид), загревањем током 1h на 80 °C да би се добили триметилсилил-деривати (Wakeham, Beier, 1991), који су даље анализирани применом GC-MS.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

5.6.5. Гаснохроматографско-масено спектрометријска анализа засићене и ароматичне фракције у узорцима лигнита

Фракције засићених и ароматичних угљоводоника анализиране су применом гаснохроматографско-масеноспектрометријске (GC-MS) технике на Катедри за примењену хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду. Употребљени GC-MS систем састојао се од гасног хроматографа Agilent 7890A GC (капиларна колона 30 m x 0,25 mm; стационарна фаза HP5-MS, дебљине филма 0,25 μm ; носећи гас хелијум брзине протока 1,5 cm^3/min) куплованог са квадруполним масеним детектором Agilent 5975C (енергија јонизујућих електрона 70 eV) (слика 52).



Слика 52. Изглед гаснохроматографско-масеноспектрометријског (GC-MS) система (а) и упрошћен приказ шеме рада GC-MS (б).

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Боковић

Колона је загревана у температурном интервалу од 80 °C до 310 °C, брзином 2 °C/min. Температура од 310 °C је одржавана још 25 min. Масени спектрометар је радио у electron impact (EI) режиму, у опсегу релативних јонских маса од m/z 45 до m/z 550. Убризгавано је 1 μ L узорка раствореног у *n*-хексану, концентрације 0,1 mg/ μ L (splitless режим) при температури инјектора од 250 °C. Квантификација индивидуалних једињења је изведена интеграцијом површина пикова (софтвер GCMS Data Analysis).

5.6.6. Гаснохроматографско-масено спектрометријска анализа засићене и ароматичне фракције у узорцима ВКЛ лигнита и NSO-фракције у узорцима лигнита

Засићена и ароматична фракција ВКЛ лигнита, као и дериватизована NSO-фракција узорака лигнита су анализирани применом гаснохроматографско-масеноспектрометријске (GC-MS) технике на Департману за примењене геонауке и геофизику Универзитета у Леобену, Аустрија. Коришћен је гасни хроматограф (капиларна колона DB-5MS, 30 m x 0,25 mm; дебљина филма 0,25 μ m; носећи гас хелијум брзине протока 1,2 cm³/min) куплован са квадруполним масеним спектрометром Thermo Scientific ISQ. Загревање колоне је било у температурном интервалу од 70 °C до 300 °C, брзином од 4 °C/min, са задржавањем од 15 min на финалној температури. Масени спектрометар је радио у electron impact (EI) режиму, у опсегу од m/z 50 до m/z 650. Узорак, растворен у *n*-хексану (запремине 1 μ L; концентрације 0,1 mg/ μ L) је убризгаван у splitless режиму, при температури инјектора од 275 °C.

Подаци су обрађивани помоћу софтвера Xcalibur Data System. Апсолутне концентрације појединачних једињења су израчунате поређењем површина пикова у односу на површине пикова интерних стандарда (деутерисани *n*-тетракозан за засићену фракцију и 1,1'-бинафтил за ароматичну фракцију). Концентрације индивидуалних биомаркера су нормализоване према садржају укупног органског угљеника (TOC).

5.7. Мерење изотопског састава угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) у биомаркерима засићене и ароматичне фракције узорака лигнита

Изотопска анализа органског угљеника у индивидуалним биомаркерима (*n*-алкани, дитерпани, ароматични сесквитерпани, ароматични хопани и ароматични нехопаноидни тритерпани) урађена је на 35 репрезентативна узорка лигнита поља „Смедеревско Поморавље” применом гаснохроматографске-изотопски однос-масено спектрометријске анализе (GC-ir-MS). Мерења су изведена на Департману за примењене геонауке и геофизику Универзитета у Леобену, Аустрија.

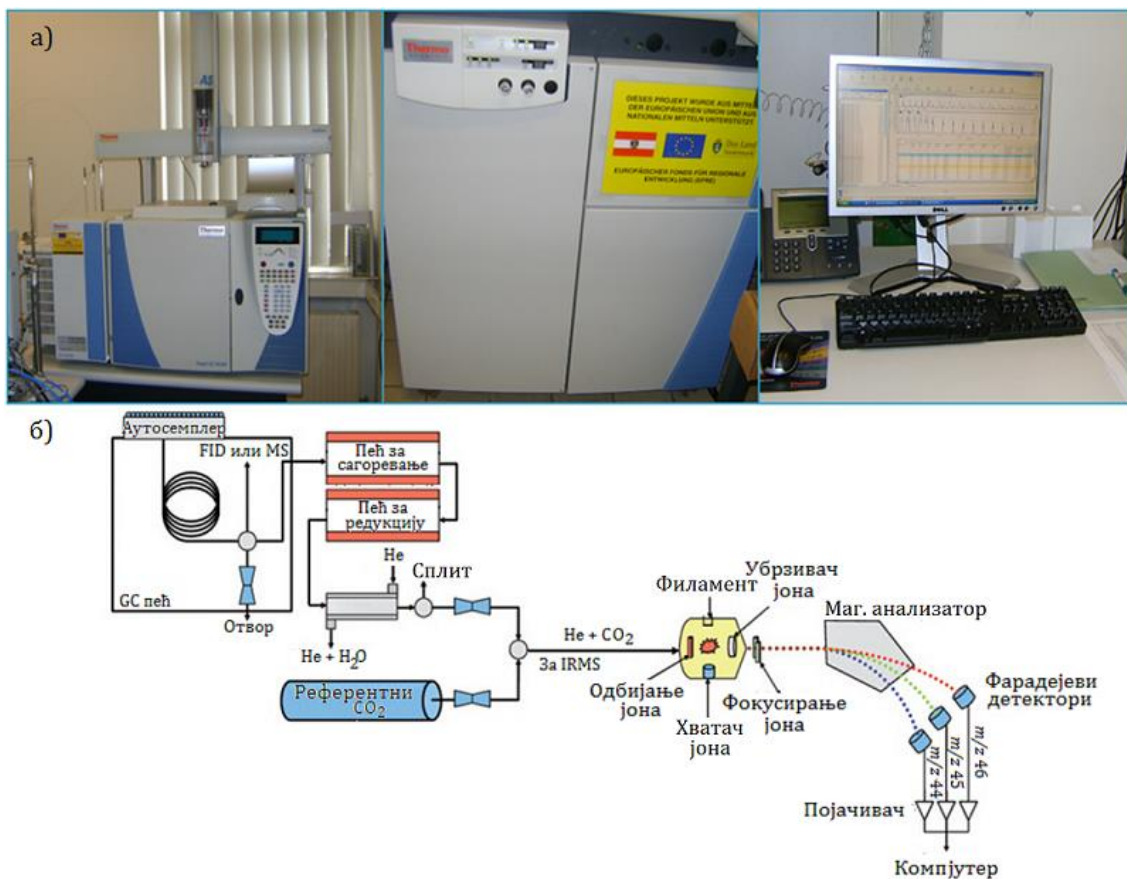
Употребљени GC-ir-MS систем се састојао од гасног хроматографа, Trace GC-ultra gas chromatograph (капиларна колона DB-5MS, 30 m x 0,25 mm; дебљина филма 0,25 μm ; носећи гас хелијум брзине протока 1,2 cm^3/min) куплованог са ThermoFisher DELTA-V isotope ratio масеним спектрометром (ir-MS) преко интерфејса (GC Isolink, ThermoFisher) који обезбеђује сагоревање (на температури од 1200 $^{\circ}\text{C}$) (слика 53).

Опсег скенирања био је од m/z 50 до m/z 650. Убризгавано је 2 μL узорка, раствореног у дихлорметану (концентрација 1 mg/cm^3) аутосемплером у splitless режиму, при температури инјектора од 275 $^{\circ}\text{C}$. Колона је загревана у температурном интервалу од 70 $^{\circ}\text{C}$ до 300 $^{\circ}\text{C}$, брзином 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Температура од 300 $^{\circ}\text{C}$ је одржавана још 15 min.

За калибрацију инструмента коришћен је стандардни гас CO_2 (познате $\delta^{13}\text{C}$ вредности), пре и после анализе сваког узорка. Изотопски састав је изражен у односу на Vienna-Pee Dee Belemnite (V-PDB) стандард. Аналитичка репродуктивност методе била је 0,2 ‰ и контролисана је понављањем мерења стандардне смеше *n*-алкана (*n*-C₁₅, *n*-C₂₀ и *n*-C₂₅).

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Наташа Д. Боковић



Слика 53. Систем за гаснохроматографску-изотопски однос-масено спектрометријску анализу (GC-ir-MS; а) и упрошћен приказ шеме рада (б).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Ово поглавље обухвата резултате и интерпретацију петрографских, органско-геохемијских и изотопских анализа које су урађене у оквиру дисертације. Анализиран је укупно 41 репрезентативни узорак лигнита из 11 бушотина поља „Смедеревско Поморавље” басена Костолац, који обухватају сва три угљена слоја. Према макропетрографским особинама узорци представљају следеће литотипове: ксилитни, мешавину ксилитног и барског угља, мешавину барског и ксилитног угља, барски угаљ, мешавину барског и земљастог угља и земљасти угаљ. Детаљно су испитани и варијетети ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита са истог локалитета.

6.1. Литотипови и мацерални састав лигнита поља „Смедеревско Поморавље”

Преглед узорака и њихов литолошки опис дати су у табели 2. Макроскопска испитивања језгра (табела 2; слика 54а-ј) показују да се подина, кровина и пратећи седименти III угљеног слоја састоје од глине и песковито-глиновитих седимената. Земљасти угаљ доминира у подинском делу слоја, док су барски и земљасти угаљ присутни у горњем делу слоја. Висок садржај минералних материја и пепела (табеле 3, 4) у овим узорцима је у сагласности са литолошким описом. Подина и кровина II угљеног слоја се састоје од песка и песковито-глиновитих седимената. Барски угаљ преовлађује у целом слоју, док је ксилитни заступљен у виду танких прослојака у горњем и доњем делу овог угљеног слоја. Земљасти угаљ, који се карактерише високим садржајем пепела, и мешавина земљастог и барског угља јављају се у виду танких прослојака у близини подине и кровине угљеног слоја. Кровину и подину I угљеног слоја претежно чини песак. Ксилитни угаљ и мешавина ксилитног и барског угља, са ниским до умереним садржајем пепела, преовлађују у целом слоју. Земљасти угаљ са високим садржајем пепела је присутан у доњем делу I угљеног слоја.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 2. Списак анализираних узорака са литолошким описом

Бушотина	Слој	Узорак	Дубина, m	Дебљина, m	Литологија
A-399	I	A-399/1	21,30-23,30	2,00	Ксилитни угаљ
	I	A-399/3	30,00-33,00	3,00	Мешавина ксилитног и барског угља
	I	A-399/5	36,00-38,00	2,00	Земљаста угаљ
	II	A-399/7	52,75-55,50	2,75	Мешавина барског и земљастог угља
	II	A-399/8	56,80-57,85	1,05	Земљаста угаљ
	III	A-399/9	83,65-85,70	2,05	Земљаста угаљ
A-339	I	A-339/2	26,00-28,00	2,00	Мешавина барског и ксилитног угља
	I	A-339/4	37,00-39,40	2,40	Мешавина барског и ксилитног угља
	I	A-339/6	43,20-46,90	3,70	Ксилитни угаљ
	II	A-339/7	56,30-58,20	1,90	Барски угаљ
	III	A-339/8	94,80-96,60	1,80	Мешавина ксилитног и барског угља
A2I-414	I	A2I-414/1	27,40-30,40	3,00	Ксилитни угаљ
	I	A2I-414/3	34,90-38,00	3,10	Ксилитни угаљ
	I	A2I-414/6	44,00-46,20	2,20	Мешавина ксилитног и барског угља
	II	A2I-414/7	65,45-67,25	1,80	Мешавина ксилитног и барског угља
A3-489	I	A3-489/1	27,90-32,80	4,90	Ксилитни угаљ
	I	A3-489/2	34,80-37,60	2,80	Ксилитни угаљ
	I	A3-489/3	44,00-45,00	1,00	Ксилитни угаљ
	I	A3-489/4	45,80-47,40	1,60	Мешавина ксилитног и барског угља
	I	A3-489/5	49,70-52,40	2,70	Ксилитни угаљ
	II	A3-489/6	67,10-69,00	1,90	Мешавина ксилитног и барског угља
	II	A3-489/7	69,00-70,50	1,50	Земљаста угаљ
	II	A3-489/8	70,50-72,10	1,60	Мешавина ксилитног и барског угља
	III	A3-489/9	100,00-102,60	2,60	Мешавина барског и земљастог угља
A-489	I	A-489/2	31,90-33,30	1,40	Ксилитни угаљ
	II	A-489/3	60,00-62,10	2,10	Барски угаљ
Bt-369	I	Bt-369/2	32,90-35,10	2,20	Мешавина ксилитног и барског угља
A1J-369	I	A1J-369/1	43,85-48,35	4,50	Ксилитни угаљ
	I	A1J-369/3	51,80-54,80	3,00	Мешавина ксилитног и барског угља
	I	A1J-369/5	57,10-60,00	2,90	Мешавина барског и земљастог угља
	II	A1J-369/7	80,25-83,20	2,95	Мешавина барског и земљастог угља
A3-429	I	A3-429/1	43,20-46,50	3,30	Ксилитни угаљ
	I	A3-429/2	51,70-53,20	1,50	Земљаста угаљ
A2T-339	I	A2T-339/2	61,20-65,40	4,20	Земљаста угаљ
	I	A2T-339/4	70,40-75,30	4,90	Ксилитни угаљ
	II	A2T-339/5	84,80-87,70	2,90	Барски угаљ

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

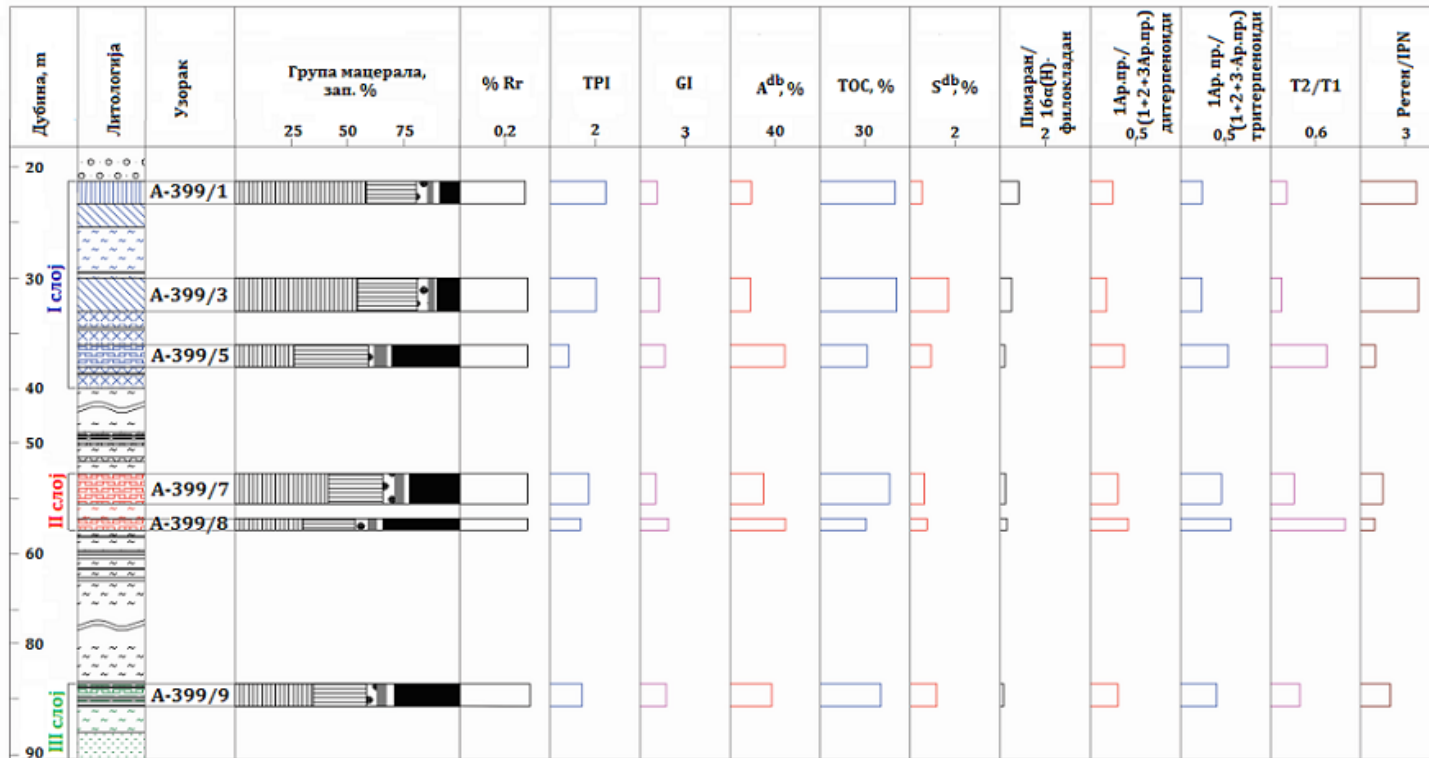
Табела 2, наставак

Бушотина	Слој	Узорак	Дубина, m	Дебљина, m	Литологија
A2T-339	III	A2T-339/6	93,30-96,00	2,70	Земљаста угља
A3-369	I	A3-369/1	104,30-107,00	2,70	Ксилитни угља
	I	A3-369/3	112,20-115,00	2,80	Мешавина барског и ксилитног угља
	I	A3-369/6	120,20-123,00	2,80	Мешавина ксилитног и барског угља
Vt-429	II	Vt-429/3	68,10-70,00	1,90	Мешавина барског и земљастог угља

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

а) А - 399

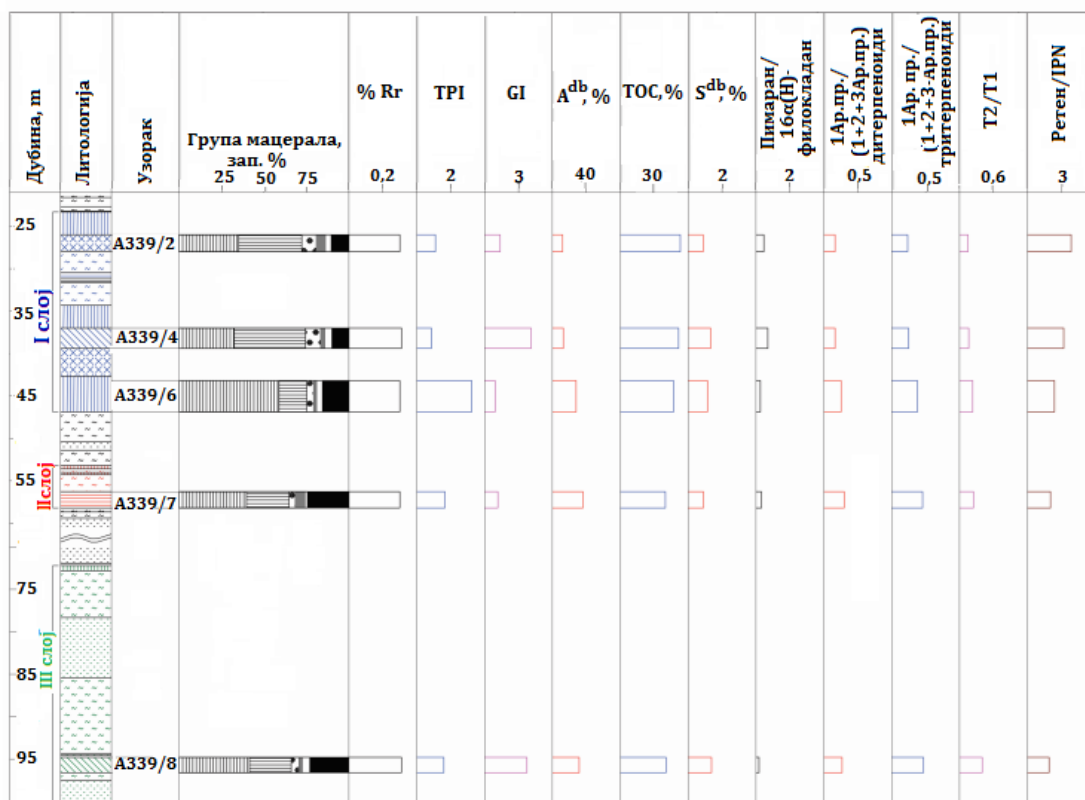


Слика 54. Макропетрографски профил бушотина: А-399 (а), А-339 (б), А2I-414 (в), А3-489 (г), А-489 (д) Вt-369 (ђ), А1J-369 (е), А3-429 (ж), А2Т-339 (з) А3-369 (и) и Вt 429 (ј) поља „Смедеревско Поморавље” и вертикална дистрибуција мацералних група, рефлексије хуминита (% Rg), TPI, GI, садржаја пепела, садржаја укупног органског угљеника (ТОС), садржаја укупног сумпора (S), односа пимаран/16α(H)-филокладан, параметра 1-Ар. прстен/(1+ 2- + 3-Ар. прстен) дитерпеноиди, 1-Ар. прстен/(1+ 2- + 3-Ар. прстен) тритерпеноиди, односа T2/T1 и односа ретен/IPN.

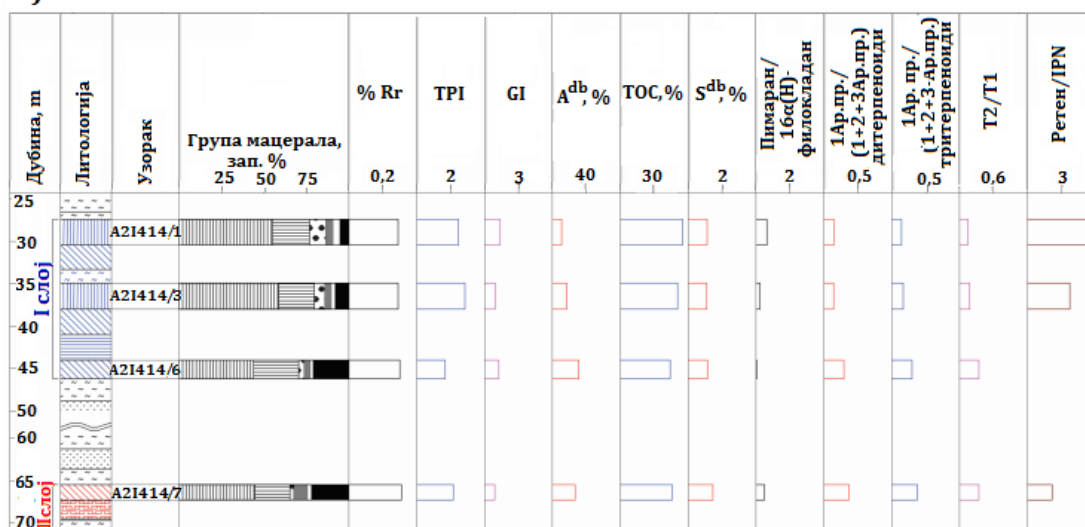
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

б) А-339



в) А21 - 414

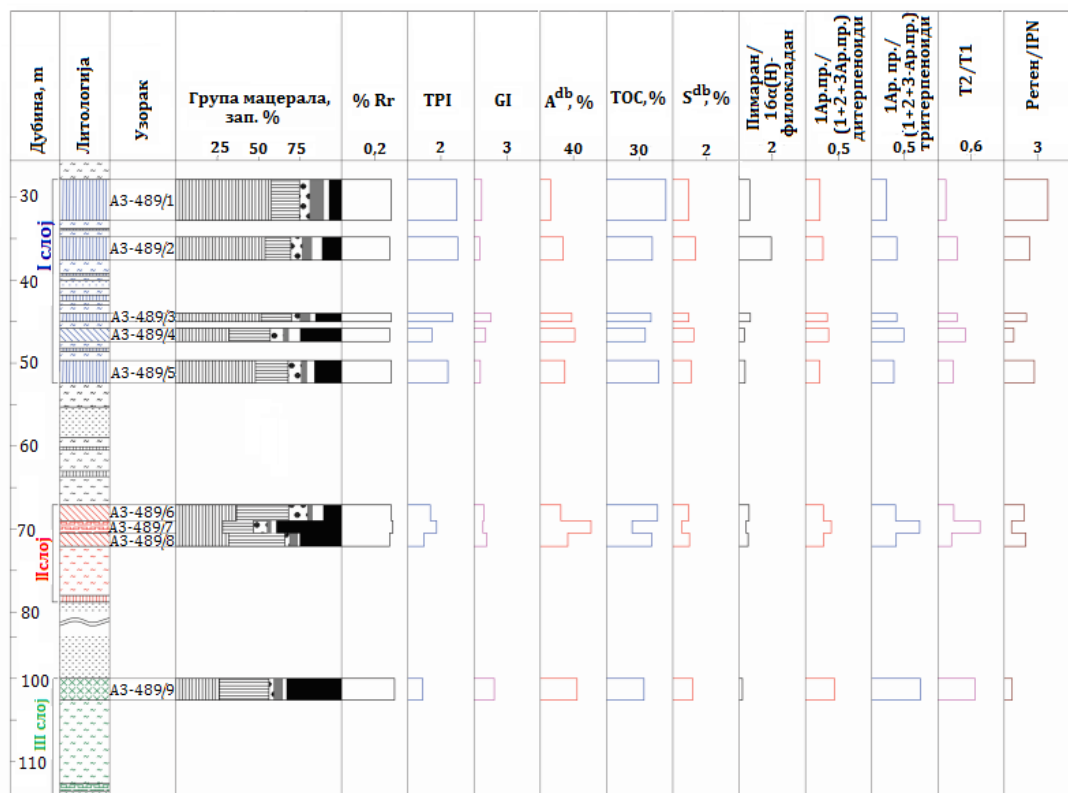


Слика 54, наставак

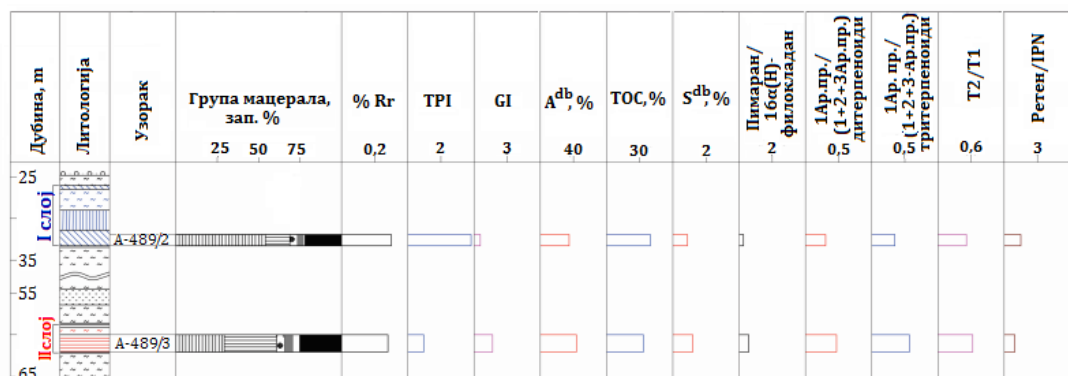
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

г) А3 - 489



д) А - 489

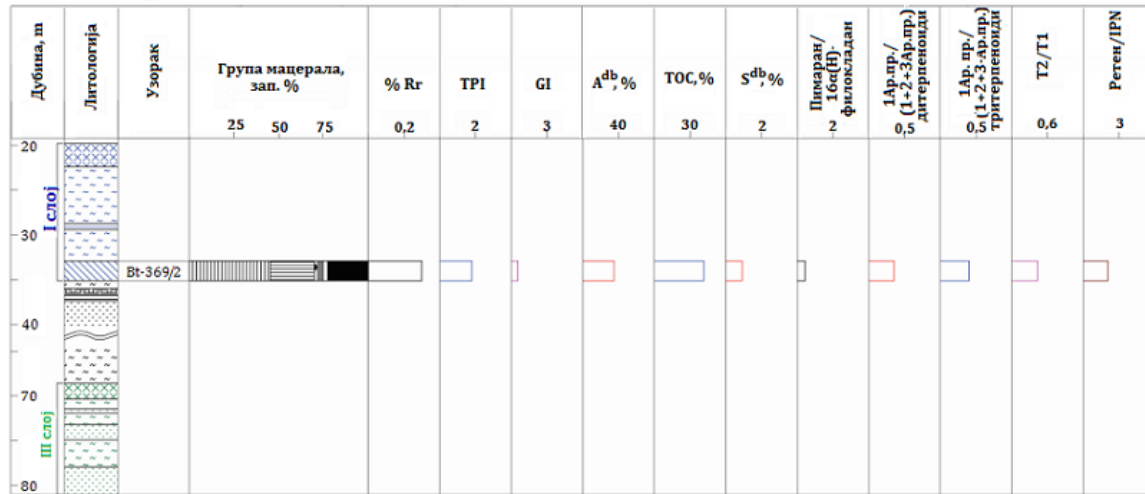


Слика 54, наставак

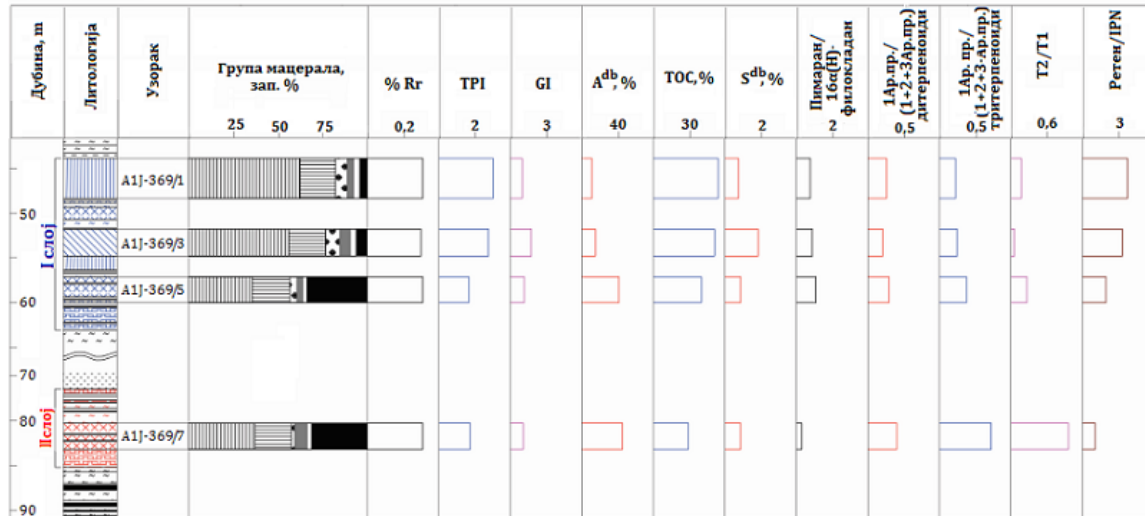
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

б) Вt - 369



е) A1J - 369

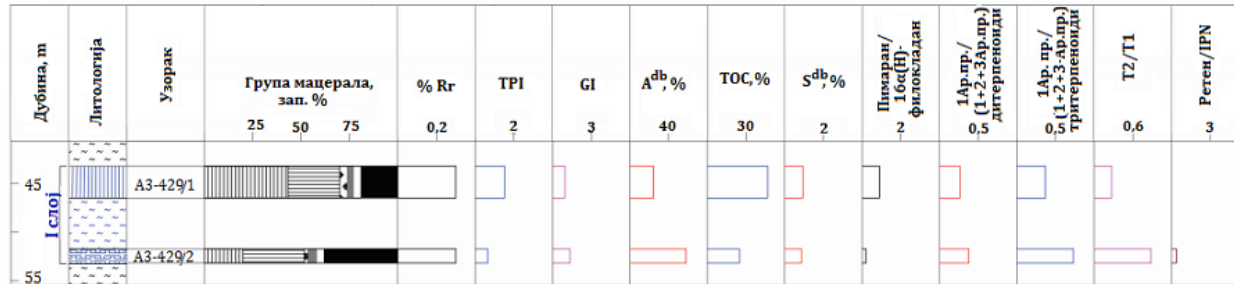


Слика 54, наставак

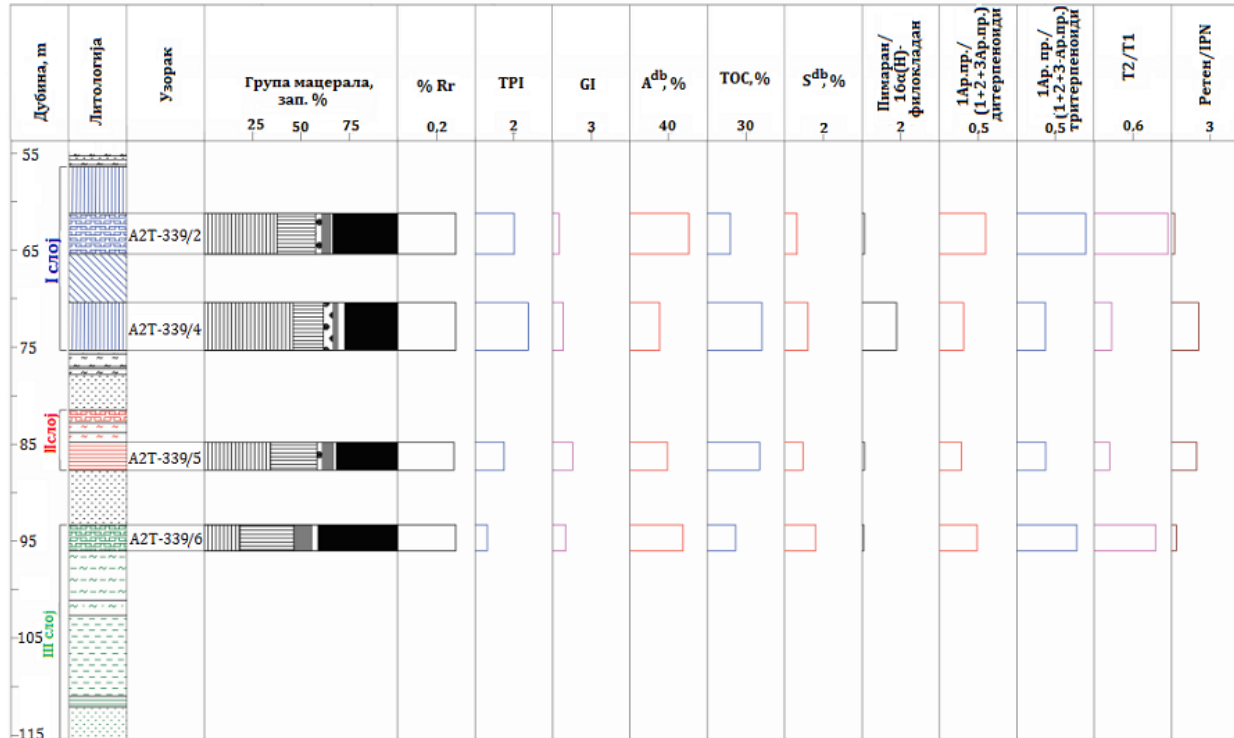
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

ж) А3 - 429



з) А2Т - 339



Слика 54, наставак

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

и) А3 - 369

Дубина, м	Литологија	Узорак	Група мацерала, зап. %			% Rr	TPI	GI	A ^{db} , %	TOC, %	S ^{db} , %	Пикран/ 16с(Н)- филокладан	1Ар. пр./ (1+2+3Ар. пр.) дигтерпеноиди	1Ар. пр./ (1+2+3-Ар. пр.) тригерпеноиди	T2/T1	Ретен/IPN
			25	50	75											
105	I слој	A3-369/1				0,2	2	3	40	30	2	2	0,5	0,5	0,6	3
115		A3-369/3				0,2	2	3	40	30	2	2	0,5	0,5	0,6	3
125		A3-369/6				0,2	2	3	40	30	2	2	0,5	0,5	0,6	3

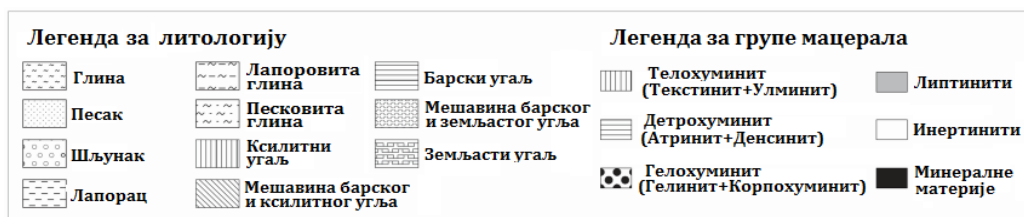
ј) Bt - 429

Дубина, м	Литологија	Узорак	Група мацерала, зап. %			% Rr	TPI	GI	A ^{db} , %	TOC, %	S ^{db} , %	Пикран/ 16с(Н)- филокладан	1Ар. пр./ (1+2+3Ар. пр.) дигтерпеноиди	1Ар. пр./ (1+2+3-Ар. пр.) тригерпеноиди	T2/T1	Ретен/IPN
			25	50	75											
25	I слој					0,2	2	3	40	30	2	2	0,5	0,5	0,6	3
35						0,2	2	3	40	30	2	2	0,5	0,5	0,6	3
65		II слој	Bt-429/3				0,2	2	3	40	30	2	2	0,5	0,5	0,6
75	III слој					0,2	2	3	40	30	2	2	0,5	0,5	0,6	3
85						0,2	2	3	40	30	2	2	0,5	0,5	0,6	3

Слика 54, наставак

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић



Слика 54, наставак.

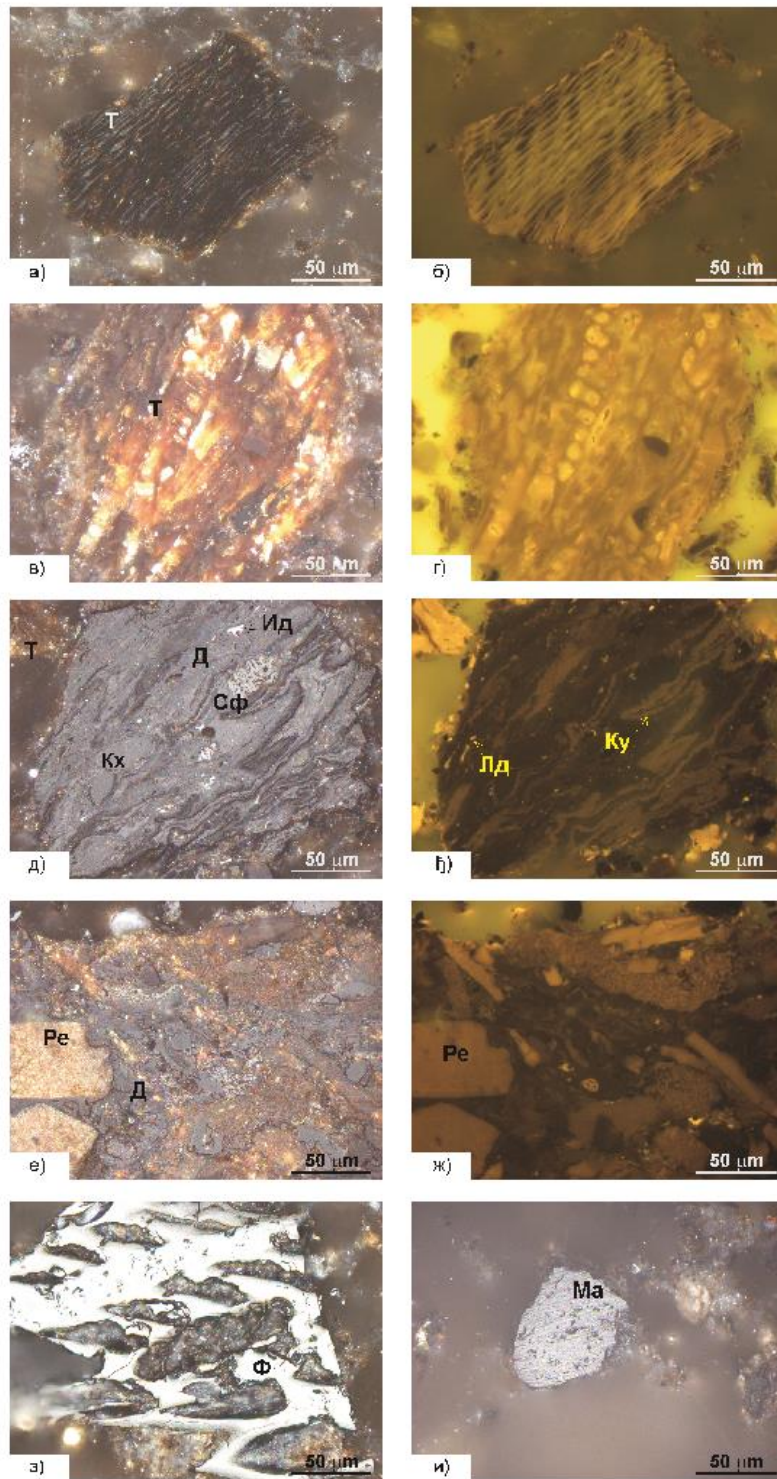
Легенда: A^{db} – садржај пепела израчунат на сув узорак (^{db} – *енг.*, dry basis); пр. – прстен; за скраћенице осталих параметара погледати легенде табела 3, 4 и 5.

Рефлексија хуминита са средњом вредношћу од $0,30 \pm 0,03$ % (ISO 11760, 2005; табела 3) показује да угаљ из сва три слоја припада категорији лигнита.

Резултати мацералне анализе (са минералним материјама) приказани су у табели 3. Група хуминитских мацерала преовладава у сва три угљена слоја: I (53,7 – 88,8 зап. %), II (55,2 – 79,7 зап. %) и III (46,6 – 70,7 зап. %). У узорцима из I угљеног слоја, који су углавном представљени ксилитом и мешавином ксилитног и барског угља, најзаступљенији мацерал хуминитске групе је текстинит (слика 55; табела 3). Земљаста угаљ и мешавину барског и земљастог угља из II и III угљеног слоја карактерише доминација денсинита и/или улминита. Садржај атринита варира од 0,5 до 14,0 зап. %. Просечни садржај овог мацерала је најнижи у I угљеном слоју (4,7 зап. %), док у II и III има приближне вредности (7,7 и 6,7 зап. %, респективно). Концентрација корпохуминита је променљива, али не прелази 8,5 зап. % (са изузетком једног узорка, А3-489/6), док је садржај гелинита низак у свим слојевима (слика 55; табела 3). Телохуминит је импрегниран смолама, док се детрохуминит јавља у облику основне масе унутар које се налазе мацерали липтинитске и/или инертинитске групе. Атринит је углавном повезан са минералима глина. Гелинит се у неким узорцима јавља у прослојцима са улминитом или денсинитом. Корпохуминит је расејан у текстиниту и улминиту, понекад и денсиниту, углавном у облику глобуларног, а ређе у облику табуларног флобафинита.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић



Слика 55. Карактеристичан изглед мацерала лигнита поља „Смедеревско Поморавље” у нормалној (а, в, д, е, з) и ултраљубичастој светлости (б, г, ж, ж, и); Т – Текстинит; Д – Денсинит; Кх – Корпохуминит; Ку – Кутинит; Ре – Резинит; Лд – Липтодетринит; Ф – Фузинит; Сф – Семифузинит; Ма – Макринит; Ид – Инертодетринит.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 3. Мацерални састав (зап. %), петрографски индекси и рефлексја хуминита испитиваних узорака

Узорак	Слој	Т	У	А	Д	Г	Кх	Хум	Сп	Ку	Ре	Су	Ал	Лд	Лип
A-399/1	I	37,5	20,9	0,7	21,5	1,5	3,6	85,7	0,2		0,4	1,1	0,2	0,7	2,6
A-399/3	I	34,1	20,3	2,7	23,9	1,3	3,8	86,1	0,2		0,4	0,9		1,3	2,8
A-399/5	I	15,2	11,1	6,7	26,2	0,3	2,6	62,1	0,6	0,3	0,1	1,0		3,6	5,6
A-399/7	II	28,4	13,0	4,8	19,4	0,9	4,8	71,3	0,3	0,2		1,5		1,9	3,9
A-399/8	II	12,5	17,7	6,3	16,7	1,0	5,1	59,3	0,2	0,2		1,7		2,0	4,1
A-399/9	III	18,2	16,6	2,7	21,0	0,6	4,1	63,2	0,3		0,6	1,1		2,3	4,3
A-339/2	I	25,0	10,0	7,1	30,1	0,2	8,5	80,9	0,2		1,7	2,5		1,2	5,6
A-339/4	I	12,5	19,9	0,5	41,5	1,6	7,4	83,4	0,2		0,5	1,4		0,5	2,6
A-339/6	I	36,7	22,1	2,5	14,0	0,5	3,4	79,2	0,3		0,2	0,3		1,2	2,0
A-339/7	II	22,1	17,6	8,6	16,5	0,3	3,3	68,4	0,8	0,2	1,3	1,5		2,2	6,0
A-339/8	III	8,5	33,0	3,0	21,6	0,3	4,3	70,7	0,3		0,2	0,7		1,0	2,2
A2I-414/1	I	32,6	22,4	1,3	20,5	1,3	8,3	86,4	0,6		0,6	2,3		0,9	4,4
A2I-414/3	I	41,5	17,1	1,5	19,5	0,6	5,7	85,9	0,4		0,4	2,2		1,0	4,0
A2I-414/6	I	28,4	15,5	3,2	23,3	0,5	2,8	73,7	0,5		0,8	0,8		1,6	3,7
A2I-414/7	II	31,9	12,8	2,3	18,2	0,4	2,2	67,8	0,9		0,1	0,7		6,5	8,2
A3-489/1	I	40,4	17,2	5,9	11,1	2,6	3,9	81,1	1,1	0,2	0,8	4,3		2,0	8,4
A3-489/2	I	42,2	11,7	5,5	10,1	1,1	5,8	76,4	0,4		0,4	4,2		0,9	5,9
A3-489/3	I	26,2	25,2	1,4	17,1	0,8	4,4	75,1	0,8	0,4	0,4	2,8	0,2	1,6	6,2
A3-489/4	I	20,7	11,5	7,0	17,9	0,5	7,5	65,1	0,3		0,5	1,3		1,0	3,1
A3-489/5	I	38,2	9,8	8,1	11,7	0,7	7,3	75,8	0,7		1,0	0,5		1,3	3,5
A3-489/6	II	26,2	10,5	12,1	19,3	0,5	11,1	79,7	0,2		0,7	1,1		0,7	2,7
A3-489/7	II	22,7	5,5	5,9	12,7	0,8	7,6	55,2	0,2	0,2	0,6	0,5		0,9	2,4
A3-489/8	II	17,9	13,9	13,1	20,9	0,3	2,7	68,8	0,5		1,3	0,6		2,4	4,8
A3-489/9	III	12,4	13,9	6,9	23,1	0,6	2,3	59,2	0,1		1,1	0,3		4,0	5,5
A-489/2	I	39,7	14,3	6,1	8,8	0,1	4,5	73,0	0,3		1,4	0,5		1,6	3,8
A-489/3	II	11,4	17,8	10,6	21,0	1,0	3,9	65,7	0,4		0,3	3,0		1,5	5,2
Vt-369/2	I	32,4	12,8	12,0	12,6	0,2	1,7	71,7	0,5		0,3	1,5		1,2	3,5
A1J-369/1	I	39,5	23,0	3,1	16,7	0,4	6,1	88,8	0,2		0,2	2,1		1,3	3,8
A1J-369/3	I	25,8	30,3	2,6	18,0	0,4	7,7	84,8	0,4		0,6	3,4		1,8	6,2
A1J-369/5	I	21,1	14,6	5,7	15,3	0,5	3,4	60,6	0,5	0,1	0,7	0,8		1,5	3,6
A1J-369/7	II	21,6	15,7	5,4	14,9	0,1	1,7	59,4	0,4		1,1	2,1		3,6	7,2
A3-429/1	I	28,3	15,0	7,0	19,7	1,3	2,8	74,1	0,4	0,2	0,6	0,8		1,1	3,1
A3-429/2	I	11,2	8,8	9,2	22,4	0,1	2,0	53,7	0,3	0,1	0,2	1,4		2,5	4,5
A2T-339/2	I	29,5	8,2	10,0	9,8	0,1	3,3	60,9	0,2	0,1	0,4	2,9		1,1	4,7
A2T-339/4	I	29,8	16,0	4,4	11,5	0,6	4,4	66,7	0,6	0,1	0,1	1,5		0,4	2,7
A2T-339/5	II	15,2	19,0	7,8	16,3	0,1	2,7	61,1	0,4		1,4	1,1		3,1	6,0
A2T-339/6	III	7,5	10,9	14,0	13,9	0,1	0,2	46,6	2,6	0,2	0,2	1,0		5,3	9,3
A3-369/1	I	35,3	17,5	2,7	19,7	1,6	5,1	81,9	0,2	0,2	0,7	2,7		1,8	5,6
A3-369/3	I	31,6	8,1	3,2	22,8	0,3	7,9	73,9	0,3	0,3	0,3	2,8		1,0	4,7
A3-369/6	I	25,7	12,8	2,4	19,0	0,7	4,7	65,3	0,3		0,1	1,1		1,0	2,5
Vt-429/3	II	11,7	19,4	7,6	19,4	0,1	3,1	61,3	0,3	0,1	0,1	0,4		2,0	2,9
Ср. вредност	I	30,0	16,0	4,7	18,6	0,8	4,9	75,1	0,4	0,2	0,5	1,8	0,2	1,4	4,2
Минимум		11,2	8,1	0,5	8,8	0,1	1,7	53,7	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,4	2,0
Максимум		42,2	30,3	12,0	41,5	2,6	8,5	88,8	1,1	0,4	1,7	4,3	0,2	3,6	8,4
Станд. дев.		8,8	5,7	3,1	7,2	0,6	2,1	9,6	0,2	0,1	0,4	1,1	/	0,7	1,5
Ср. вредност	II	20,1	14,8	7,7	17,8	0,5	4,4	65,3	0,4	0,2	0,8	1,3	/	2,4	4,9
Минимум		11,4	5,5	2,3	12,7	0,1	1,7	55,2	0,2	0,1	0,1	0,4	/	0,7	2,4
Максимум		31,9	19,4	13,1	21,0	1,0	11,1	79,7	0,9	0,2	1,4	3,0	/	6,5	8,2
Станд. дев.		7,0	4,2	3,3	2,6	0,4	2,8	6,9	0,2	0,0	0,5	0,8	/	1,6	1,9

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 3, наставак

Узорак	Слој	Т	У	А	Д	Г	Кх	Хум	Сп	Ку	Ре	Су	Ал	Лд	Лип
Ср.вредност	III	11,7	18,6	6,7	19,9	0,4	2,7	59,9	0,8	0,2	0,5	0,8		3,2	5,3
Минимум		7,5	10,9	2,7	13,9	0,1	0,2	46,6	0,1	0,2	0,2	0,3		1,0	2,2
Максимум		18,2	33,0	14,0	23,1	0,6	4,3	70,7	2,6	0,2	1,1	1,1		5,3	9,3
Станд. дев.		4,9	9,9	5,3	4,1	0,2	1,9	10,1	1,2	/	0,4	0,4		1,9	3,0
Узорак	Слој	Ф	Сф	Ма	Фг	Ид	Ин	ММ	ТPI	GI	VI	GWI	%Rr±Std	ΣG	
A-399/1	I	0,7		0,2	0,4	1,5	2,8	8,9	2,49	1,16	2,47	0,60	0,29±0,03	36,78	
A-399/3	I		0,5			0,5	1,0	10,1	2,05	1,30	1,99	0,68	0,30±0,03	38,61	
A-399/5	I	0,3	0,6		0,3	1,0	2,2	30,1	0,85	1,67	0,78	1,79	0,30±0,03	39,90	
A-399/7	II	0,3		0,2	0,2	1,7	2,4	22,4	1,74	1,07	1,57	1,03	0,30±0,03	35,32	
A-399/8	II	0,3		0,2	0,2	1,8	2,5	34,1	1,38	1,90	1,22	1,56	0,30±0,02	44,23	
A-399/9	III		0,3		0,2	2,9	3,4	29,1	1,43	1,74	1,28	1,46	0,31±0,02	42,16	
A-339/2	I	0,4			0,4	2,3	3,1	10,4	1,11	1,39	0,98	1,17	0,29±0,03	39,70	
A-339/4	I	0,5			0,5	3,1	4,1	9,9	0,86	4,12	0,77	1,84	0,29±0,03	55,65	
A-339/6	I	0,3	0,2	0,2	0,3	2,2	3,2	15,6	3,26	0,94	3,02	0,55	0,30±0,03	33,28	
A-339/7	II		0,2	0,2	0,3	0,5	1,2	24,4	1,66	1,18	1,57	0,92	0,30±0,03	34,98	
A-339/8	III	0,2			0,2	3,8	4,2	22,9	1,60	3,77	1,46	1,10	0,29±0,03	53,41	
A2I-414/1	I	0,2	0,4	0,2	0,6	2,7	4,1	5,1	2,46	1,38	2,33	0,63	0,31±0,03	40,40	
A2I-414/3	I	0,4		0,2	0,4	1,1	2,1	8,0	2,85	0,95	2,68	0,56	0,30±0,03	33,50	
A2I-414/6	I	0,2	0,2		0,3	0,9	1,6	21,0	1,68	1,27	1,60	1,01	0,28±0,03	37,08	
A2I-414/7	II	0,5	0,4		0,3	1,0	2,2	21,8	2,16	0,92	1,69	0,91	0,29±0,03	29,88	
A3-489/1	I	0,6		0,7	0,6	1,3	3,2	7,3	2,97	0,70	3,18	0,39	0,30±0,03	27,47	
A3-489/2	I	0,4	1,1		1,6	3,1	6,2	11,5	3,04	0,53	3,08	0,48	0,31±0,03	24,30	
A3-489/3	I	0,2	0,6		1,0	1,4	3,2	15,5	2,71	1,54	2,61	0,72	0,31±0,03	39,69	
A3-489/4	I	1,0	1,6	0,5	1,6	2,3	7,0	24,8	1,47	1,08	1,31	1,29	0,30±0,03	36,83	
A3-489/5	I	0,3	0,7		1,2	2,3	4,5	16,2	2,44	0,58	2,19	0,64	0,30±0,02	26,74	
A3-489/6	II	0,5	1,1	0,4	1,2	3,6	6,8	10,8	1,36	0,92	1,13	0,85	0,31±0,03	35,39	
A3-489/7	II	0,6	0,2		1,1	1,3	3,2	39,2	1,76	0,84	1,47	1,77	0,31±0,03	33,87	
A3-489/8	II	0,4	0,3		0,1	0,7	1,5	24,9	1,00	1,16	0,94	1,09	0,30±0,03	35,04	
A3-489/9	III	0,3	0,3		0,6	1,2	2,4	32,9	0,91	1,84	0,81	1,77	0,30±0,03	41,27	
A-489/2	I			0,2	0,2	0,3	0,7	22,0	3,82	0,60	3,35	0,59	0,30±0,03	25,74	
A-489/3	II	0,9	0,1	0,4	0,2	2,4	4,0	25,1	0,97	1,68	0,95	1,28	0,30±0,03	41,25	
Bt-369/2	I	0,2		0,5	0,2	1,1	2,0	22,8	1,82	0,59	1,77	0,65	0,30±0,03	24,51	
A1J-369/1	I	0,2	0,2		0,6	2,3	3,3	4,1	3,06	1,01	2,79	0,42	0,31±0,03	34,51	
A1J-369/3	I	0,2	0,4		0,4	2,0	3,0	6,0	2,78	1,80	2,50	0,55	0,30±0,03	43,04	
A1J-369/5	I	0,1		0,1		1,8	2,0	33,8	1,68	1,17	1,56	1,28	0,31±0,03	36,15	
A1J-369/7	II	0,1	0,1		0,3	1,8	2,3	31,1	1,77	1,11	1,61	1,12	0,31±0,03	32,37	
A3-429/1	I		0,6	0,6	0,4	2,3	3,9	18,9	1,52	0,99	1,52	0,85	0,30±0,03	33,72	
A3-429/2	I	0,3	0,7	0,4	0,3	2,2	3,9	37,9	0,66	1,37	0,63	2,14	0,31±0,03	37,04	
A2T-339/2	I	0,1	0,4	0,1		0,3	0,9	33,5	2,03	0,53	1,97	0,98	0,30±0,02	23,25	
A2T-339/4	I		0,1	1,1	0,4	1,7	3,3	27,3	2,76	0,87	2,68	0,87	0,30±0,03	32,22	
A2T-339/5	II	0,1	0,4		0,4	0,3	1,2	31,7	1,51	1,57	1,37	1,21	0,29±0,03	38,73	
A2T-339/6	III	0,1	0,2	0,5	0,3	1,8	2,9	41,2	0,63	1,03	0,65	1,71	0,30±0,03	28,77	
A3-369/1	I	0,2	0,4		0,5	2,4	3,5	9,0	2,20	1,06	2,15	0,64	0,33±0,03	34,75	
A3-369/3	I	0,3	0,6		0,2	1,1	2,2	19,2	1,75	1,06	1,58	1,17	0,30±0,03	35,77	
A3-369/6	I	1,0	0,1		0,4	2,3	3,8	28,4	1,81	1,17	1,66	1,29	0,30±0,03	37,30	
Bt-429/3	II	0,7	0,7	0,4	0,3	3,9	6,0	29,8	1,13	1,66	1,02	1,35	0,31±0,03	41,59	

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 3, наставак

Узорак	Слој	Ф	Сф	Ма	Фг	Ид	Ин	ММ	ТPI	GI	VI	GWl	%Rr±Std	ΣG
Ср.вредност	I	0,4	0,5	0,4	0,6	1,8	3,1	17,6	2,16	1,19	2,04	0,91	0,30±0,03	34,92
Минимум		0,1	0,0	0,0	0,2	0,3	0,7	4,1	0,66	0,53	0,63	0,39	0,28±0,03	23,25
Максимум		1,0	1,6	1,1	1,6	3,1	7,0	37,9	3,82	4,12	3,35	2,14	0,33±0,03	55,65
Станд. дев.		0,3	0,4	0,3	0,4	0,8	1,5	9,9	0,81	0,69	0,78	0,46	/	6,96
Ср.вредност	II	0,4	0,4	0,3	0,4	1,7	3,0	26,8	1,49	1,27	1,32	1,19	0,30±0,03	36,60
Минимум		0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	1,2	10,8	0,97	0,84	0,94	0,85	0,29±0,03	29,88
Максимум		0,9	1,1	0,4	1,2	3,9	6,8	39,2	2,16	1,90	1,69	1,77	0,31±0,03	44,23
Станд. дев.		0,3	0,3	0,1	0,4	1,2	1,9	7,6	0,37	0,36	0,28	0,29	/	4,33
Ср.вредност	III	0,2	0,3	0,5	0,3	2,4	3,2	31,5	1,14	2,09	1,05	1,51	0,30±0,03	41,40
Минимум		0,1	0,2	0,5	0,2	1,2	2,4	22,9	0,63	1,03	0,65	1,10	0,29±0,03	28,77
Максимум		0,3	0,3	0,5	0,6	3,8	4,2	41,2	1,60	3,77	1,46	1,77	0,31±0,03	53,41
Станд. дев.		0,1	0,1	/	0,2	1,2	0,8	7,7	0,45	1,17	0,38	0,30	/	10,07

Легенда: Т – Текстинит; У – Улминит; А – Атринит; Д – Денсинит; Г – Гелинит; Кх – Корпохуминит; Хум – Укупни хуминити; Сп – Споринит; Ку – Кутинит; Ре – Резинит; Су – Суберинит; Ал – Алгинит; Лд – Липтодетринит; Лип – Укупни липтинити; Ф – Фузинит; Сф – Семифузинит; Ма – Макринит; Фг – Фунгинит; Ид – Инертодетринит; Ин – Укупни инертинити; ММ – Укупне минералне материје;

ТPI – Индекс очуваности биљног ткива = (Текстинит + Улминит + Корпохуминит + Фузинит)/(Атринит + Денсинит + Макринит) (Diessel, 1986, модификован од стране Kalkreuth et al., 1991 и Bechtel et al., 2003);

GI – Индекс гелификације = (Улминит + Корпохуминит + Денсинит + Макринит)/(Текстинит + Атринит + Фузинит + Инертодетринит) (Diessel, 1986, модификован од стране Kalkreuth et al., 1991 и Bechtel et al., 2003);

VI – Индекс вегетације = (Телохуминит + Фузинит + Семифузинит + Кутинит + Споринит + Суберинит + Резинит)/(Детрохуминит + Инертодетринит + Алинит + Липтодетринит + Остали липтинити) (Calder et al., 1991, модификован од стране Kalkreuth et al., 1991 и Bechtel et al., 2003);

GWl – Индекс утицаја нивоа подземних вода = (Гелохуминит + Денсинит + Минералне материје)/(Телохуминит + Атринит) (Calder et al., 1991, модификован од стране Kalkreuth et al., 1991 и Bechtel et al., 2003);

%Rr±Std – Средња рефлексија хуминита ± Стандардна девијација;

ΣG = Гелинит + Корпохуминит + 0,67 x (Улминит + Денсинит), (обрачунато без минералних материја) (Peschel, 1989);

Ср. вредност – Средња вредност; Станд. дев. – Стандардна девијација; Празна поља указују на одсуство мацерала.

Садржај липтинита варира у опсегу од 2,0 до 9,3 зап. %, показујући растући тренд од I ка III угљеном слоју. Липтодетринит је

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

најраспрострањенији мацерал ове групе у скоро свим узорцима (слика 55; табела 3). Количина инертинита варира између 0,7 и 7,0 зап. %, док је инертодетринит најзаступљенији мацерал у свим испитиваним узорцима. Средњи садржај инертинита расте од I до III слоја (слика 55; табела 3).

Садржај минералних материја варира између 4,1 и 37,9 зап. % у I слоју, 10,8 и 39,2 зап. % у II и 22,9 и 41,2 зап. % у III угљеном слоју (табела 3). Глине су најраспрострањенији минерали (I слој: 2,2 – 29,8 зап. %, II слој: 7,4 – 33,2 зап. %, III угљени слој: 21,2 – 37,2 зап. %). Пирит (I слој: 0,4 – 4,2 зап. %, II слој: 0,6 – 2,5 зап. %, III угљени слој: 0,6 – 2,4 зап. %), карбонати (I слој: 0,2 – 12,3 зап. %, II слој: 0,1 – 8,2 зап. %, III угљени слој: 0,2 – 1,2 зап. %) и други минерали заступљени су у мањим количинама.

Просечан садржај минералних материја се повећава од I ка III угљеном слоју. Ово се може приписати интензивнијој деградацији ОС и/или доприносу кластичног материјала.

Следећи мацерални индекси (Calder et al., 1991; Diessel, 1986, модификовани од стране Kalkreuth et al., 1991 и Bechtel et al., 2003) су израчунати на основу резултата петрографске анализе: индекс очуваности биљног ткива (Tissue Preservation Index; TPI), индекс вегетације (Vegetation Index; VI), индекс гелификације (Gelification Index; GI) и индекс утицаја подземних вода (Groundwater Index; GWI). Њихове вредности су дате у табели 3. Упркос варијацијама мацералних односа у сва три испитивана слоја, средње вредности TPI и VI опадају од I до III угљеног слоја, док GI и GWI показују супротан тренд (табела 3).

6.2. Групни органско-геохемијски параметри лигнита

Садржај укупног органског угљеника (*енг.*, Total Organic Carbon, TOC) је у опсегу вредности типичном за лигните (Stojanović, Životić, 2013; Životić et al., 2013; <http://energy.about.com/od/Coal/a/Lignite.htm>) и варира између 18,05 % и 55,24 % (табела 4), при чему просечне вредности опадају од I до III угљеног слоја.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Садржај укупног сумпора је генерално низак и креће се од 0,54 до 1,95 % (табела 4). Овај резултат указује на таложење ОС у слатководној средини (Bechtel et al., 2004).

Садржај пепела варира од 11,15 % до 61,43 % и као што је очекивано показује значајну позитивну корелацију са садржајем минералних материја (коэффициент корелације, $r = 0,92$; табеле 3, 4).

Табела 4. Вредности групних органско-геохемијских параметара лигнита

Узорак	Слој	Пепео ^{db} (%)	ТОС ^{db} (%)	S ^{db} (%)	Битумен (mg/g ТОС)	Зас. НС (%)	Аром. НС (%)	Асфалтени + NSO-јед. (%)	Q _g (MJ/kg)	Q _d (MJ/kg)
A-399/1	I	18,90	50,37	0,54	57,54	4,03	5,18	90,79	22,0	21,1
A-399/3	I	18,29	51,01	1,71	60,23	4,12	4,51	91,37	22,5	21,7
A-399/5	I	48,65	31,32	0,92	47,96	6,90	5,15	87,95	12,6	11,9
A-399/7	II	30,14	46,39	0,65	55,51	5,72	5,12	89,16	18,8	18,2
A-399/8	II	49,44	30,82	0,74	48,01	5,33	4,72	89,95	12,0	11,4
A-399/9	III	37,17	40,64	1,19	41,26	5,27	4,14	90,59	15,1	14,5
A-339/2	I	12,08	53,24	0,89	61,74	5,86	4,77	89,38	20,2	19,3
A-339/4	I	12,89	51,81	1,33	53,02	4,20	5,26	90,54	22,2	21,4
A-339/6	I	28,10	47,33	1,16	52,06	6,00	5,26	88,75	14,6	14,0
A-339/7	II	36,24	40,01	0,90	78,25	5,61	5,38	89,00	13,3	12,6
A-339/8	III	31,84	40,59	1,40	52,51	6,12	5,97	87,91	14,6	13,9
A2I-414/1	I	11,15	55,24	1,13	56,18	5,31	4,27	90,42	21,0	20,1
A2I-414/3	I	16,82	50,95	1,10	68,11	5,61	5,76	88,63	19,1	18,3
A2I-414/6	I	31,49	44,30	1,16	75,36	5,00	5,44	89,56	13,4	12,7
A2I-414/7	II	26,81	45,95	1,46	46,67	5,42	6,15	88,43	15,1	14,4
A3-489/1	I	12,60	53,81	0,97	60,59	7,12	6,42	86,46	23,2	22,4
A3-489/2	I	27,62	41,43	1,38	89,47	6,18	5,90	87,92	15,2	14,5
A3-489/3	I	38,32	40,49	0,98	42,00	6,53	6,08	87,39	14,8	14,2
A3-489/4	I	41,67	35,12	1,26	53,59	4,83	5,27	89,90	13,2	12,6
A3-489/5	I	29,84	47,30	1,11	47,52	4,97	5,25	89,78	18,2	17,6
A3-489/6	II	25,20	46,33	0,97	56,89	4,14	4,27	91,59	18,0	17,2
A3-489/7	II	61,43	23,14	0,54	41,15	4,76	4,23	91,01	9,6	9,2
A3-489/8	II	33,50	41,02	1,01	38,07	6,00	5,18	88,82	15,0	14,4
A3-489/9	III	44,57	33,93	1,22	45,51	6,95	4,93	88,12	13,0	12,5
A-489/2	I	34,83	39,89	0,88	56,67	4,98	5,18	89,84	14,5	13,9
A-489/3	II	43,68	33,45	1,22	39,59	6,52	5,93	87,55	12,4	12,0
Bt-369/2	I	35,40	41,97	0,93	69,28	4,12	5,34	90,54	16,1	15,4
A1J-369/1	I	11,30	54,45	0,77	43,79	5,41	6,57	88,02	25,3	24,5

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 4, наставак

Узорак	Слој	Пепео ^{db} (%)	ТОС ^{db} (%)	S ^{db} (%)	Битумен (mg/g ТОС)	Зас. НС (%)	Аром. НС (%)	Асфалтени + NSO-јед. (%)	Q _g (MJ/kg)	Q _d (MJ/kg)
A1J-369/3	I	15,21	51,51	1,86	70,68	4,65	4,26	91,09	23,1	22,3
A1J-369/5	I	41,83	40,49	0,89	47,70	3,95	3,89	92,16	15,1	14,6
A1J-369/7	II	45,65	29,67	0,89	56,86	6,59	6,33	87,07	9,0	8,5
A3-429/1	I	24,61	46,85	0,95	52,68	3,98	4,50	91,52	18,1	17,4
A3-429/2	I	58,36	25,11	0,87	73,23	4,92	3,67	91,41	10,2	9,8
A2T-339/2	I	61,00	18,05	0,65	72,30	6,12	5,76	88,12	8,0	7,7
A2T-339/4	I	30,82	42,33	1,21	65,71	4,24	5,33	90,43	16,8	16,3
A2T-339/5	II	39,08	40,52	0,96	41,36	6,34	5,22	88,44	16,2	15,6
A2T-339/6	III	55,16	22,16	1,62	47,50	9,22	5,18	85,60	9,1	8,8
A3-369/1	I	13,19	52,14	1,11	70,60	5,85	6,10	88,05	22,0	21,2
A3-369/3	I	38,84	38,96	1,95	46,95	5,92	4,83	89,25	14,1	13,6
A3-369/6	I	34,80	41,95	1,34	65,19	3,97	4,56	91,47	16,1	15,0
Vt-429/3	II	46,27	31,20	0,76	62,60	5,03	4,76	90,21	12,2	11,7
Средња вредност	I	28,79	44,13	1,12	60,01	5,18	5,17	89,64	17,4	16,7
Минимум		11,15	18,05	0,54	42,00	3,95	3,67	86,46	8,0	7,7
Максимум		61,00	55,24	1,95	89,47	7,12	6,57	92,16	25,3	24,5
Стандардна девијација		14,38	9,22	0,34	11,52	0,96	0,74	1,50	4,42	4,30
Средња вредност	II	39,77	37,14	0,92	51,36	5,59	5,21	89,20	13,8	13,2
Минимум		25,20	23,14	0,54	38,07	4,14	4,23	87,07	9,0	8,5
Максимум		61,43	46,39	1,46	78,25	6,59	6,33	91,59	18,8	18,2
Стандардна девијација		10,86	7,89	0,26	12,17	0,76	0,71	1,38	3,18	3,10
Средња вредност	III	42,19	34,33	1,35	46,70	6,89	5,06	88,06	12,9	12,4
Минимум		31,84	22,16	1,19	41,26	5,27	4,14	85,60	9,1	8,8
Максимум		55,16	40,64	1,62	52,51	9,22	5,97	90,59	15,1	14,5
Стандардна девијација		10,10	8,70	0,20	4,67	1,70	0,75	2,04	2,70	2,57

Легенда: ^{db} – енг., dry basis – Срачунато на сув узорак; ТОС – Укупни органски угљеник (енг., Total Organic Carbon); S^{db} – Укупни сумпор; Зас. НС – Засићени угљоводоници; Аром. НС – Ароматични угљоводоници; NSO-јед.- Поларна фракција, која садржи азотна, сумпорна и кисеонична једињења; Q_g – Горња топлотна моћ; Q_d – Доња топлотна моћ.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Принос растворне ОС (битумена) варира у релативно широком опсегу од 38,07 до 89,47 mg/g ТОС. Растворну ОС највећим делом чине асфалтени и поларна, NSO-једињења (85,60 – 92,16 %), док је релативни садржај засићених- (3,95 – 9,22 %) и ароматичних угљоводоника (3,67 – 6,57 %) мали, као што је очекивано за незрелу сувоземну ОС (табела 4).

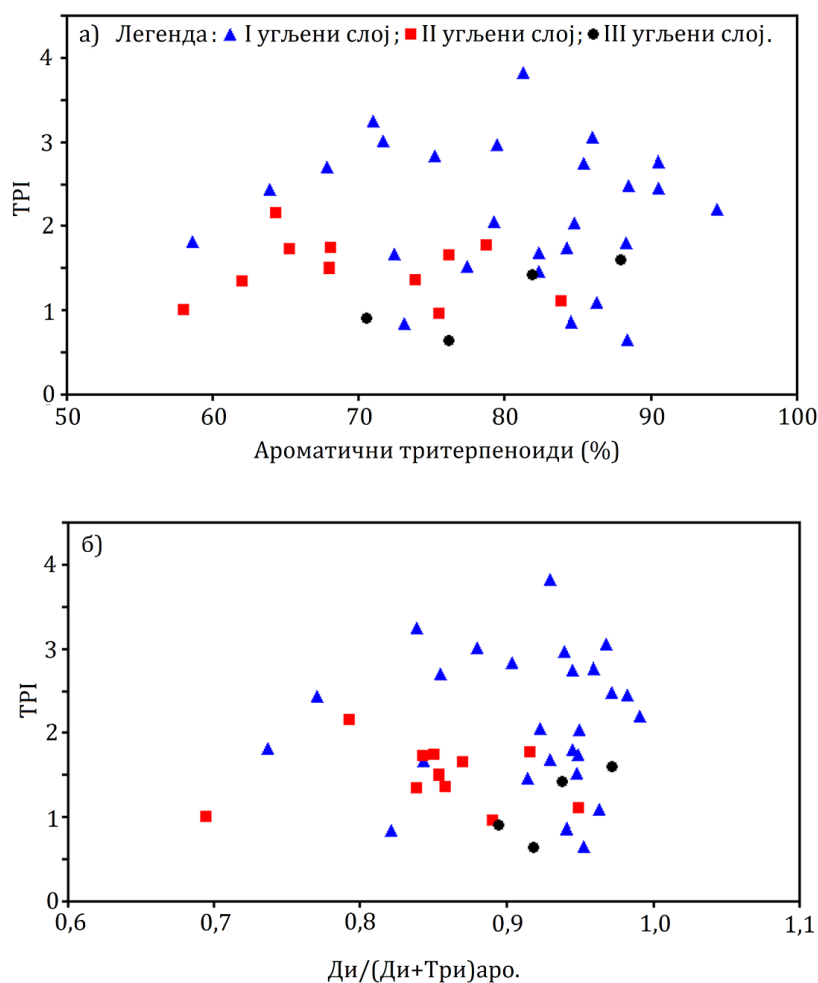
6.3. Порекло органске супстанце лигнита и утицај дијагенетске ароматизације на изотопски састав угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) појединачних биомаркера

6.3.1. Мацерални индекси лигнита

Индекс очуваности биљног ткива (TPI) се креће у опсегу од 0,63 до 3,82 (табела 3), што указује на слабо до веома добро очувану ОС. Овај резултат се може приписати промени извора ОС, јер је познато да су гимносперме отпорније на деградацију од ангиосперми (Stefanova et al., 2005б). С друге стране, познато је да TPI зависи и од релативне висине нивоа воденог стуба, рН вредности и климатских услова, а не само од ботаничких особина вегетације (Dehmer, 1995). Испитиване узорке лигнита карактерише значајна доминација дитерпеноида (гимноспермно порекло) над нехопаноидним тритерпеноидима (ангиоспермно порекло) у засићеној фракцији (слика 58), што је документовано изузетно високим и униформним вредностима односа ди- и нехопаноидних тритерпеноида у засићеној фракцији (Ди/(Ди+Три)зас. > 0,86; табела 9). Стога је у циљу провере утицаја различитог доприноса гимносперми и ангиосперми на TPI урађена корелација TPI са садржајем дитерпеноида у ароматичној фракцији и односом садржаја ди- и нехопаноидних тритерпеноида у овој фракцији (Ди/(Ди+Три)аро.; Haberger et al., 2006; Nakamura et al., 2010; табела 9). Слика 56 показује да корелације нема.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић



Слика 56. Дијаграми зависности ТРИ и садржаја дитерпеноида у ароматичној фракцији (а), и параметра Ди/(Ди+Три)аро. (б).

Напомена: За скраћенице параметара погледати легенде табела 3 и 9.

На основу тога је закључено да је ТРИ у лигнитима поља „Смедеревско Поморавље” у знатно већој мери контролисан условима палеосредине, него доприносом четинара ОС, који су отпорни на разлагање. Слични резултати су добијени и при испитивању лигнита из Хаусрук басена (Hausruck, Аустрија; Bechtel et al., 2003), угља из лежита Трбовље (Trbovlje, Словенија; Bechtel et al., 2004) и лигнита из источног дела Марица (Maritza-East) басена у Бугарској (Bechtel et al., 2005), који су се као и испитивани косточачки лигнит карактерисали знатно већим доприносом гимносперми него ангиосперми у прекурсорском органском материјалу.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

Индекс вегетације (VI) се креће између 0,63 и 3,35, што упућује на променљив допринос зељастих биљака и дрвенасте вегетације током формирања тресета. У већини узорака VI је релативно висок, што се одражава и кроз средње вредности овог индекса за сва три слоја (I слој 2,04; II 1,32 и III угљени слој 1,05; табела 3). Овакви резултати указују на доминацију дрвенасте вегетације, што је у сагласности са високом концентрацијом дитерпеноидних биомаркера. Средње вредности VI, као и средње вредности TPI показују исти опадајући тренд од I ка III угљеном слоју. Такође, оба индекса су показала већу разлику између I и II, него између II и III угљеног слоја (табела 3).

Дијаграми на слици 57 јасно класификују испитиване узорке у две групе, према вредностима TPI и VI. Већина узорака из I угљеног слоја (ксилитни и мешавина ксилитног и барског угља) има TPI и VI изнад 1,5, док лигнити из II и III угљеног слоја показују генерално ниже вредности наведених индекса. Овај резултат сугерише да су лигнити из II и III слоја формиран у сличним условима палеосредине таложења ОС.

6.3.2. Молекулски састав органске супстанце лигнита

Најобилнији биомаркери у засићеној фракцији лигнита су дитерпеноиди, за којима следе *n*-алкани и хопаноиди. Стероиди, сесквитерпеноиди и нехопаноидни тритерпеноиди су идентификовани у малим количинама (слика 58).

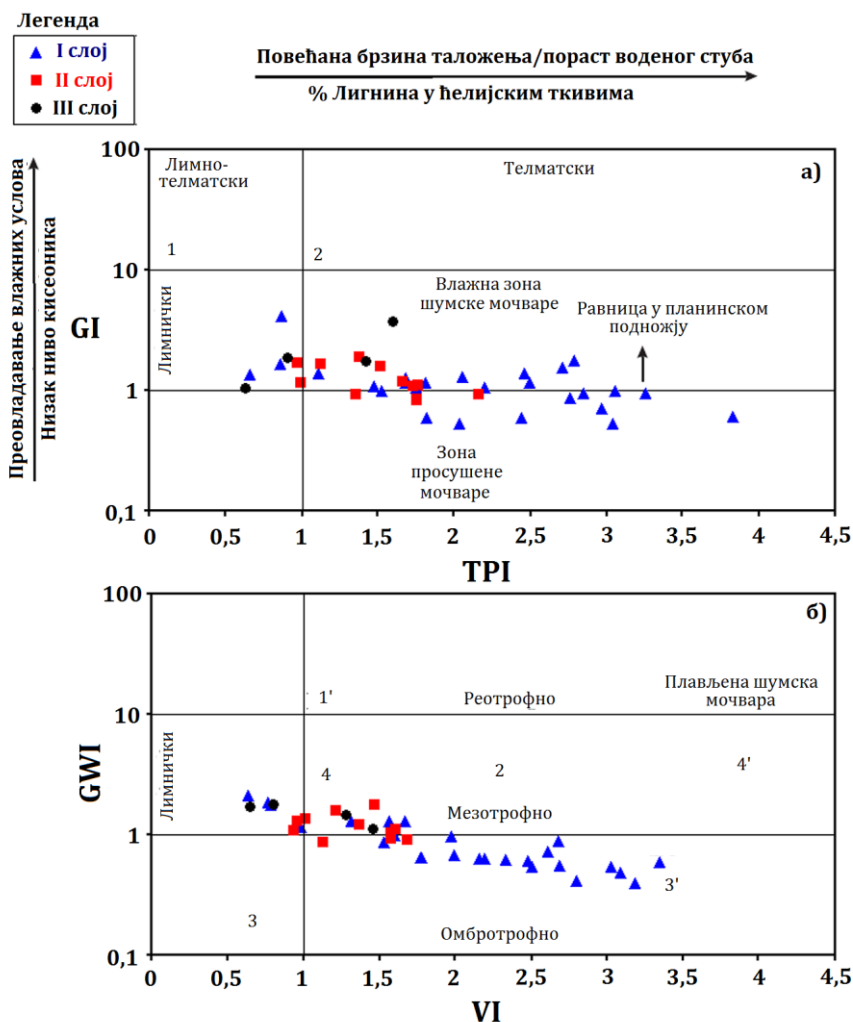
Најзаступљенија једињења у ароматичној фракцији испитиваних узорака су такође дитерпеноиди и ароматични хопаноидни и нехопаноидни тритерпеноиди. Остала једињења идентификована у овој фракцији су моноароматични стероиди, сесквитерпеноиди, перилен, 4-метил-4,5-дихидропирен и флуорантен (слика 59).

Изражена доминација дитерпеноида указује да су главни извор ОС лигнита биле гимносперме (четинари). Присуство хопаноидних биомаркера указује на допринос биомасе пореклом од бактерија и гљива, док

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

нехопаноидни тритерпеноиди сведоче о доприносу ангиосперми у ОС лигнита (слике 58, 59).

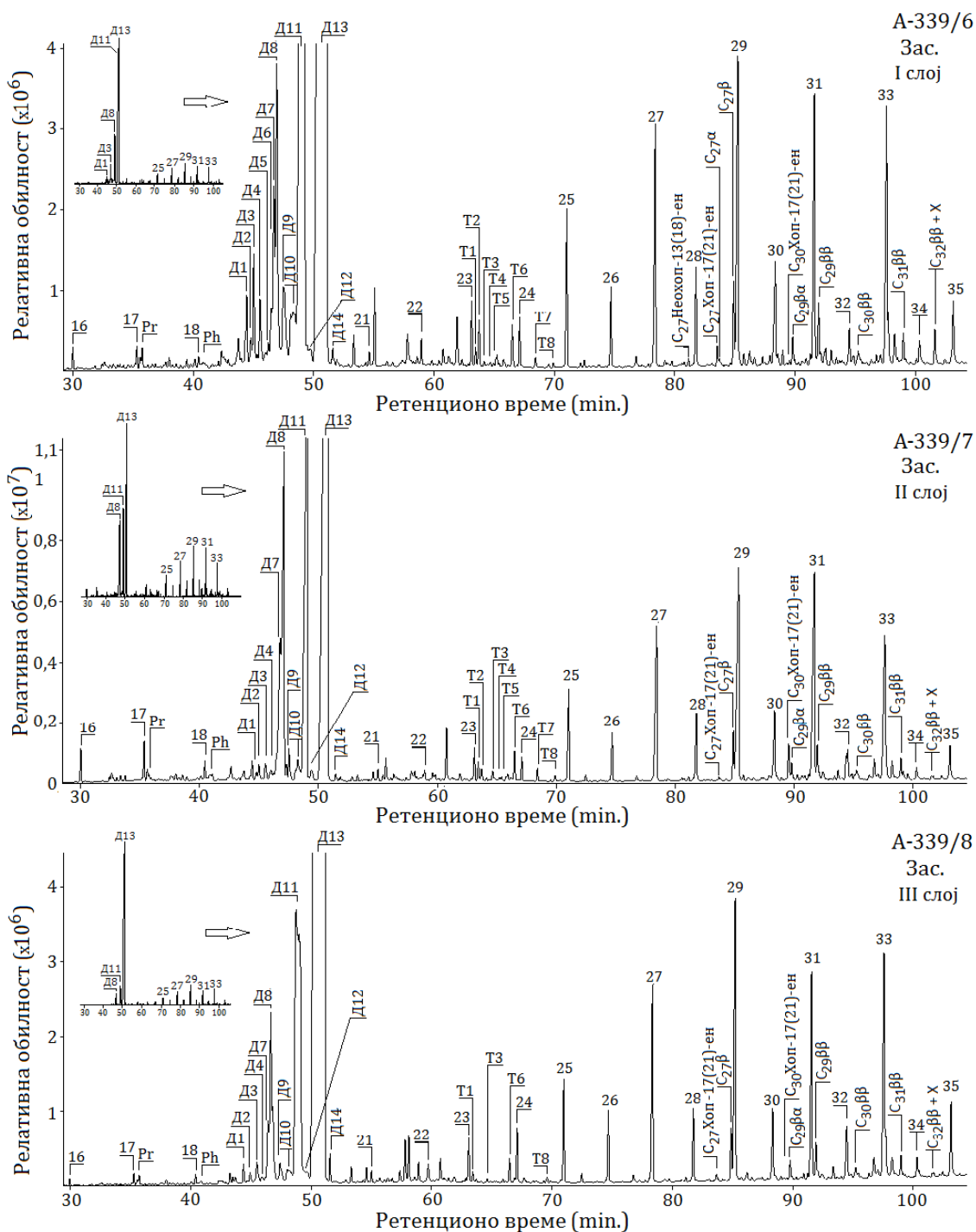


Слика 57. Дијаграми зависности GI и TPI (а), и GWI и VI (б).

Легенда: 1 – (енг., Marsh) Сезонска, влажна мочвара са травнатим биљкама (трска, рогоз, локвањ); 1' – (енг., Inundated marsh) Плањена шумска мочвара; 2 – (енг., Fen) Мочвара чији је рН > 5,5, на тресетном или влажном минералном земљишту; 3 – (енг., Bog) Мочвара чији је рН < 5,5, углавном на тресетном земљишту; 3' (енг., Bog forest) Мочвара са дрвенастом вегетацијом; 4 – (енг., Swamp) Мочварни хабитати дрвенстих биљака са јако малим уделом травнате вегетације (трске, рогоза) и нивоом воде >25 cm изнад земљишта током читаве године; 4' – (енг., Swamp forest) Мочварне шуме са високим присуством баруштинског кипариса. Напомена: Детаљнија објашњења термина са дијаграма дата су на сликама 3 и 4.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

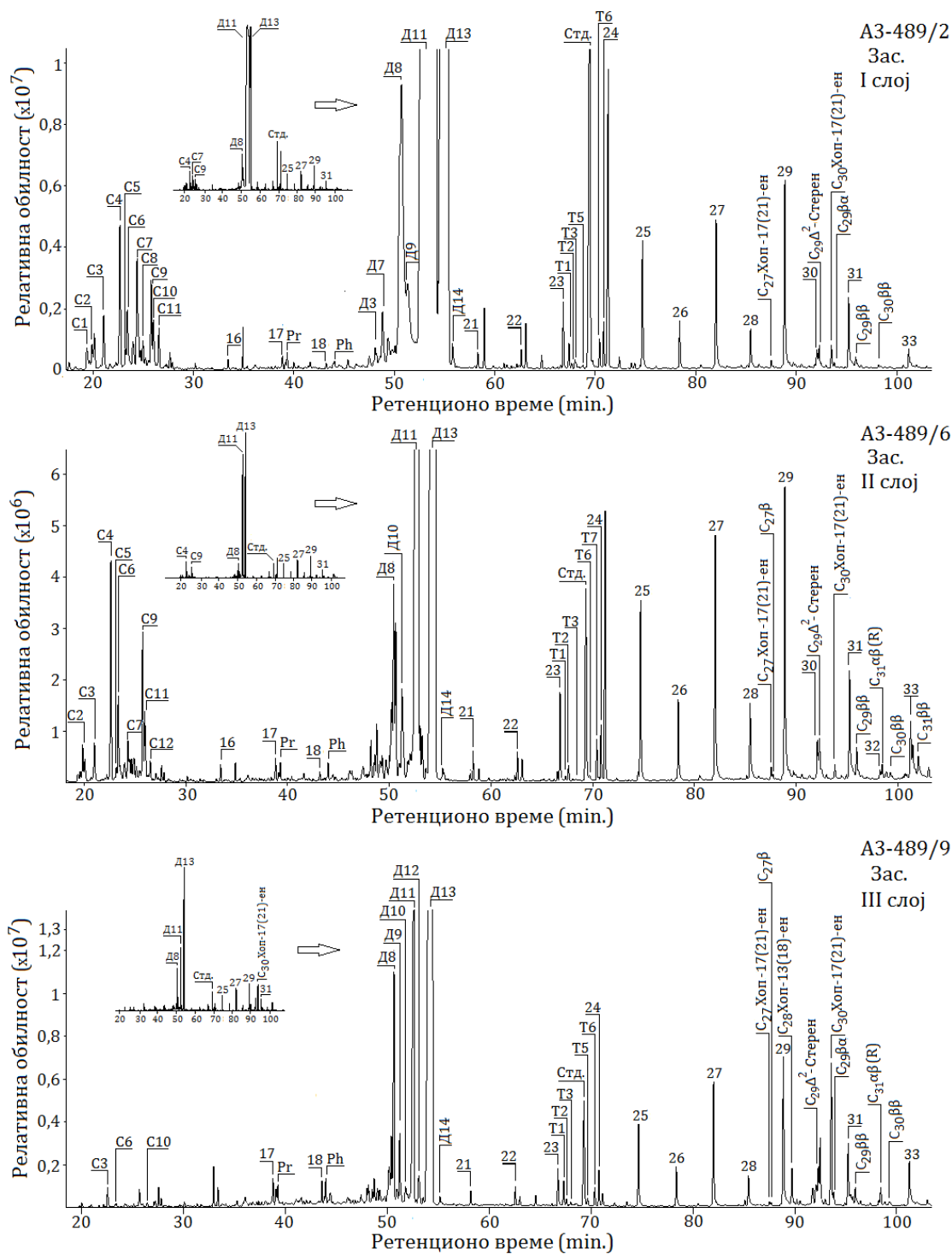
Наташа Д. Боковић



Слика 58. ТИС фракције засићених угљоводоника (енг., Total Ion Current, TIC, хроматограм укупне јонске струје; наставак на следећој страни).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић



Слика 58, наставак.

Легенда: Зас. – Фракција засићених угљоводоника; C1 – Нордриман; C2 – C₁₄ Бициклични сесквитерпан; C3 – Елеман; C4 – C₁₅ Бициклични сесквитерпан; C5 – Мууролан; C6 – Дихидроваленцен; C7 – Селинан; C8 – Изомер мууролана; C9 – Лонгифолан;

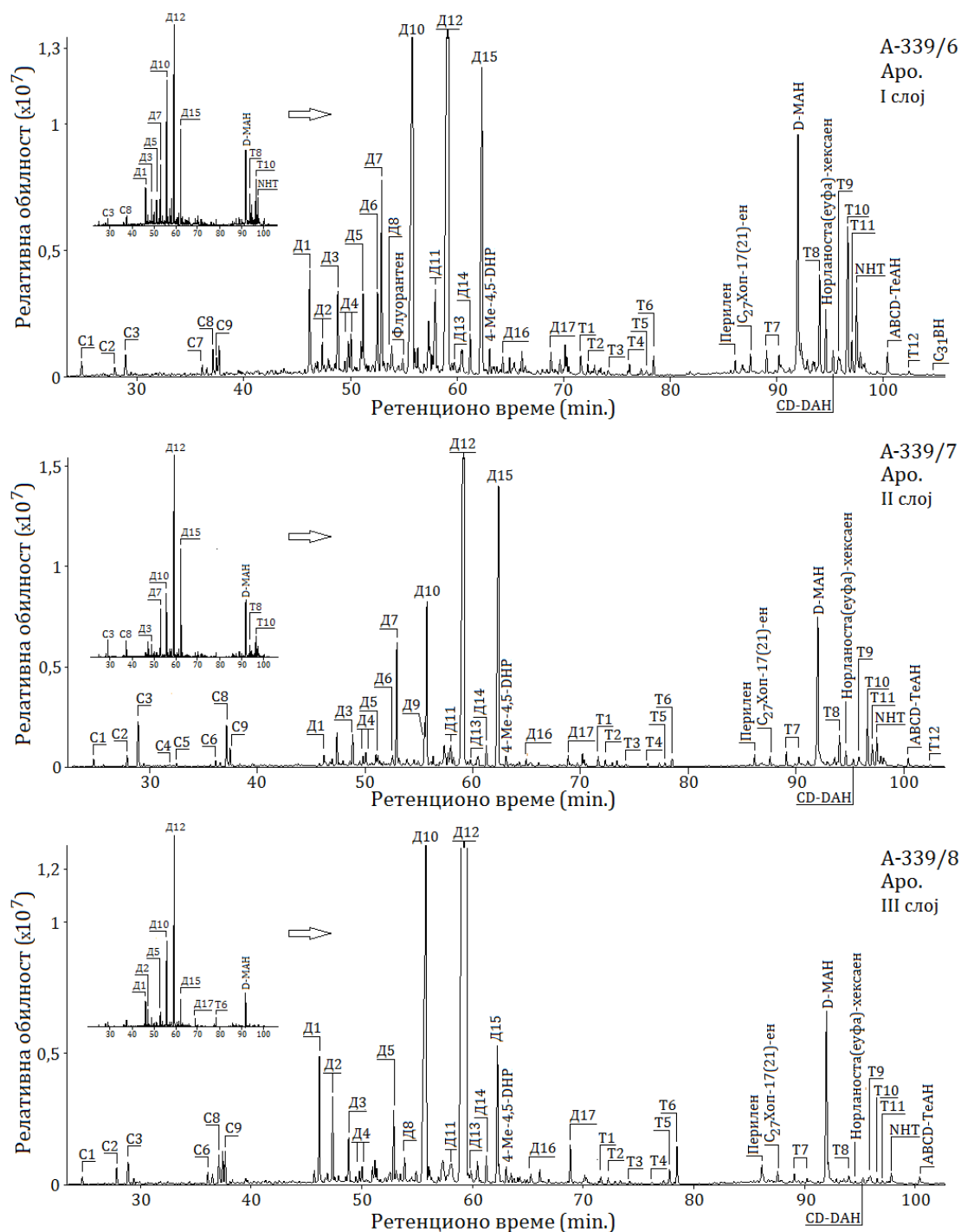
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

C10 – Купаран; C11 – Изомер дихидроваленцена; C12 – Еудесман; *n*-Алкани су обележени по броју угљеникових атома; Pг – Пристан; Ph – Фитан; Д1 – Изопимарадиен; Д2 – 8β(Н)-Лабдан; Д3 – Изопимарадиен; Д4 – Норизопимаран; Д5 – 8α(Н)-Лабдан; Д6 – Атисен; Д7 – Норпимаран; Д8 – Бејеран; Д9 – Изофилокладен; Д10 – Фихтелит; Д11 – Пимаран; Д12 – 16β(Н)-Филокладан; Д13 – 16 α(Н)-Филокладан; Д14 – 16 α(Н)-Кауран; Т1 – Де-А-олеан-13(18)-ен; Т2 – Де-А-олеан-12-ен; Т3 – Де-А-олеан-18-ен + Де-А-урс-13(18)-ен; Т4 – Де-А-олеанадиен; Стд. – Стандард, деутерисани тетракозан (C₂₄D₅₀); Т5 – Де-А-урс-12-ен; Т6 – Де-А-лупан; Т7 – Де-А-тритерпен; Т8 – Де-А-олеанан; α и β означавају конфигурацију на C-17 у C₂₇ хопанима; ββ, βα и αβ означавају конфигурације на C-17 и C-21 у C₂₉-C₃₂ хопанима; C₂₇ неохоп-13(18)-ен – C₂₇ 22,29,30-триснорнеохоп-13(18)-ен; C₂₇ хоп-17(21)-ен – C₂₇ 22,29,30-триснорхоп-17(21)-ен; X – Непознато једињење у смеси са C₃₂ ββ хопаном.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

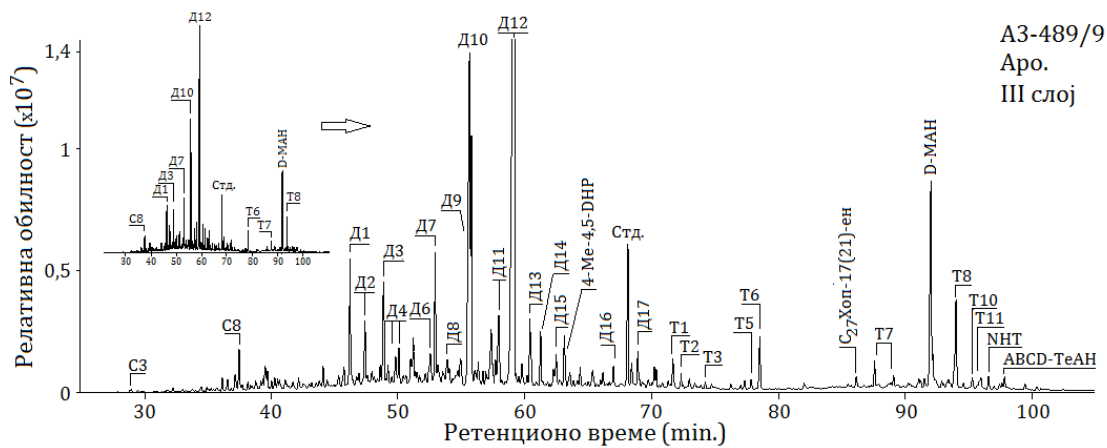
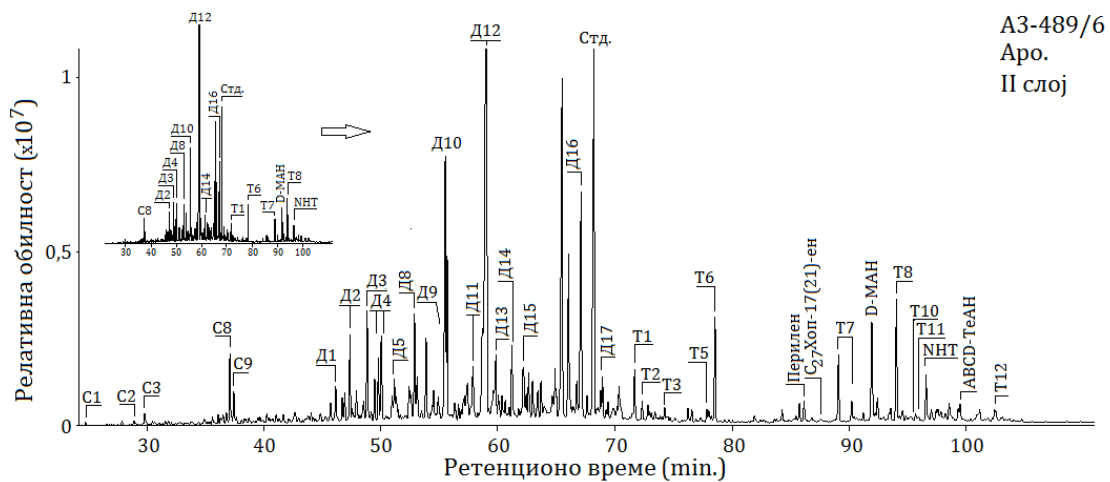
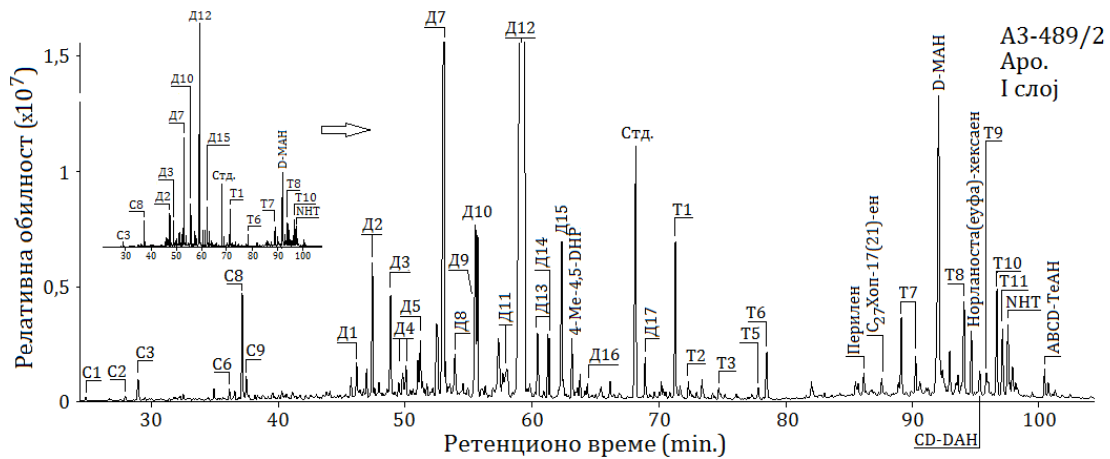
Наташа Д. Боковић



Слика 59. ТИС фракције ароматичних угљоводоника (енг., Total Ion Current, TIS, хроматограм укупне јонске струје; наставка на следећој страни).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић



Слика 59, наставак.

Легенда: Аро. – Фракција ароматичних угљоводоника; С1 – Дихидро-ар-куркумен; С2 – Купарен; С3 – Каламенен; С4 – Еудален; С5 – Кадина 1(10),6,8-триен; С6 – Изомер каламенена; С7 – 5,6,7,8-Тетрахидрокадален; С8 – Кадален; С9 – Изокадален; Д1 – 19-Норабијета-8,11,13-триен; Д2 – 18-Норабијета-6,8,11,13-тетраен; Д3 – 16,17-Биснордехидроабијетан; Д4 – Хибаени; Д5 – Пимарадиен; Д6 – Абијетадиен;

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Д7 – 18-Норабијета-8,11,13-триен; Д8 – 16 α (Н)-Филокладан; Д9 – *Cis*-ицетекса-8,11,13-триен (Nytoft et al., 2019); Д10 – Дехидроабијетан; Д11 – 2-Метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопрропилнафтален; Д12 – Симонелит; Д13 – Тотаран; Д14 – Семпервиран; Д15 – Ретен; 4-Ме-4,5-ДНР – 4-Метил-4,5-дихидропирен; Д16 – Кетосимонелит; Стд. – Стандард (1,1'-Бинафтил); Д17 – Метилретен; Т1 – 3,4,7,12а-Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-окта hidroхризен; Т2 – 3,3,7,12а-Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-окта hidroхризен; Т3 – Пентаметилдодека hidroхризен; Т4 – Триароматични де-А-лупан; Т5 – 3,4,7-Триметил-1,2,3,4-тетра hidroхризен; Т6 – 3,3,7-Триметил-1,2,3,4-тетра hidroхризен; Т7 – АВ-Диароматични тетрациклични терпани; D-МАН – Моноароматични хопан са ароматичним прстеном D; Т8 – 24,25-Динорлула-1,3,5(10)-триен; CD-ДАН – Диароматични хопан са ароматичним прстеновима С и D; Т9 – 24,25-Динорурса-1,3,5(10),12-тетраен; Т10 – 1,2,4а,9-Тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-окта hidroпицен; Т11 – 2,2,4а,9-Тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-окта hidroпицен; ННТ – 4-Метил-24-етил-19-норхолеста-1,3,5(10)-триен; ABCD-ТеАН – Тетраароматични хопан са ароматичним прстеновима А, В, С и D (7-Метил,-3'-етил, 1,2-циклопентанохризен); Т12 – 2,2,9-Триметил-1,2,3,4-тетра hidroпицен.

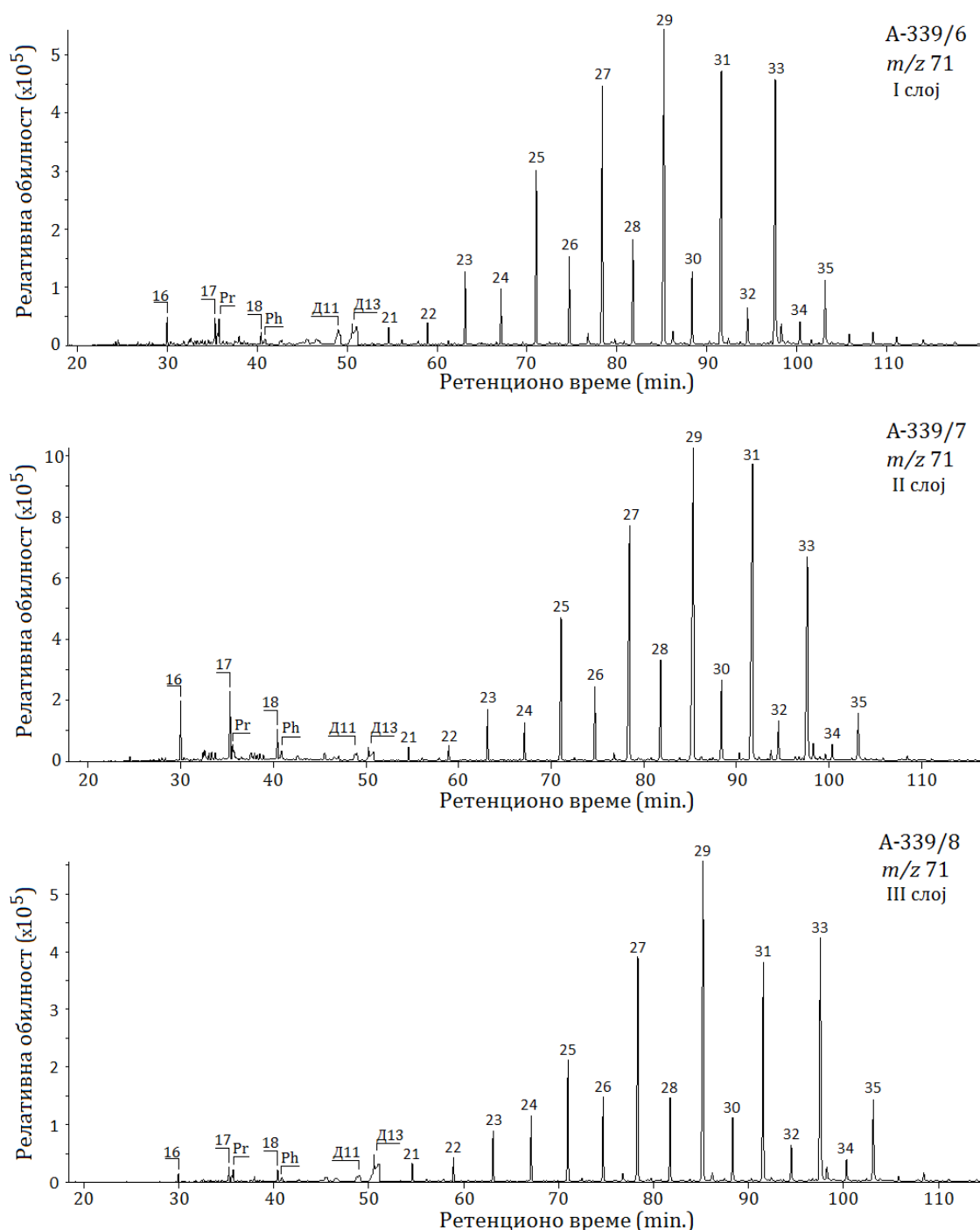
6.3.2.1. *n*-Алкани, изотопски састав угљеника ($\delta^{13}\text{C}$) у *n*-алканима и изопреноидни алифатични алкани

Узимајући у обзир ниску зрелост ОС лигнита, *n*-алкани су релативно обилни у хроматограму укупне јонске струје (ТIC) засићене фракције лигнита (слика 58). На основу масеног хроматограма, *m/z* 71 засићене фракције (слика 60) *n*-алкани су идентификовани у опсегу C₁₅-C₃₅. Расподеле *n*-алкана у испитиваним узорцима (слика 60; табела 5), које се карактеришу изразитом доминацијом виших непарних хомолога C₂₇-C₃₃, указују на значајан допринос епикутикуларних воскова. Средње вредности параметра CPI (*енг.*, Carbon Preference Index; Bray, Evans, 1961) су веће од 4 у сва три угљена слоја (табела 5). Релативно високе и уједначене вредности CPI (са изузетком једног узрока, А-339/4) указују да *n*-алкани у лигниту поља „Смедеревско Поморавље” нису били изложени биодеградацији, што је у сагласности са умереним до високим вредностима параметра ТPI. Средњеланчани хомолози, C₂₁-C₂₅ су заступљени у умереној количини (11,09 – 39,35 %; табела 5) у суми укупних *n*-алкана. Њихови прекурсори су бројни: васкуларне биљке, бактерије, акватичне макрофите, маховине рода *Sphagnum* (Cranwell, 1977; Matsumoto et

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

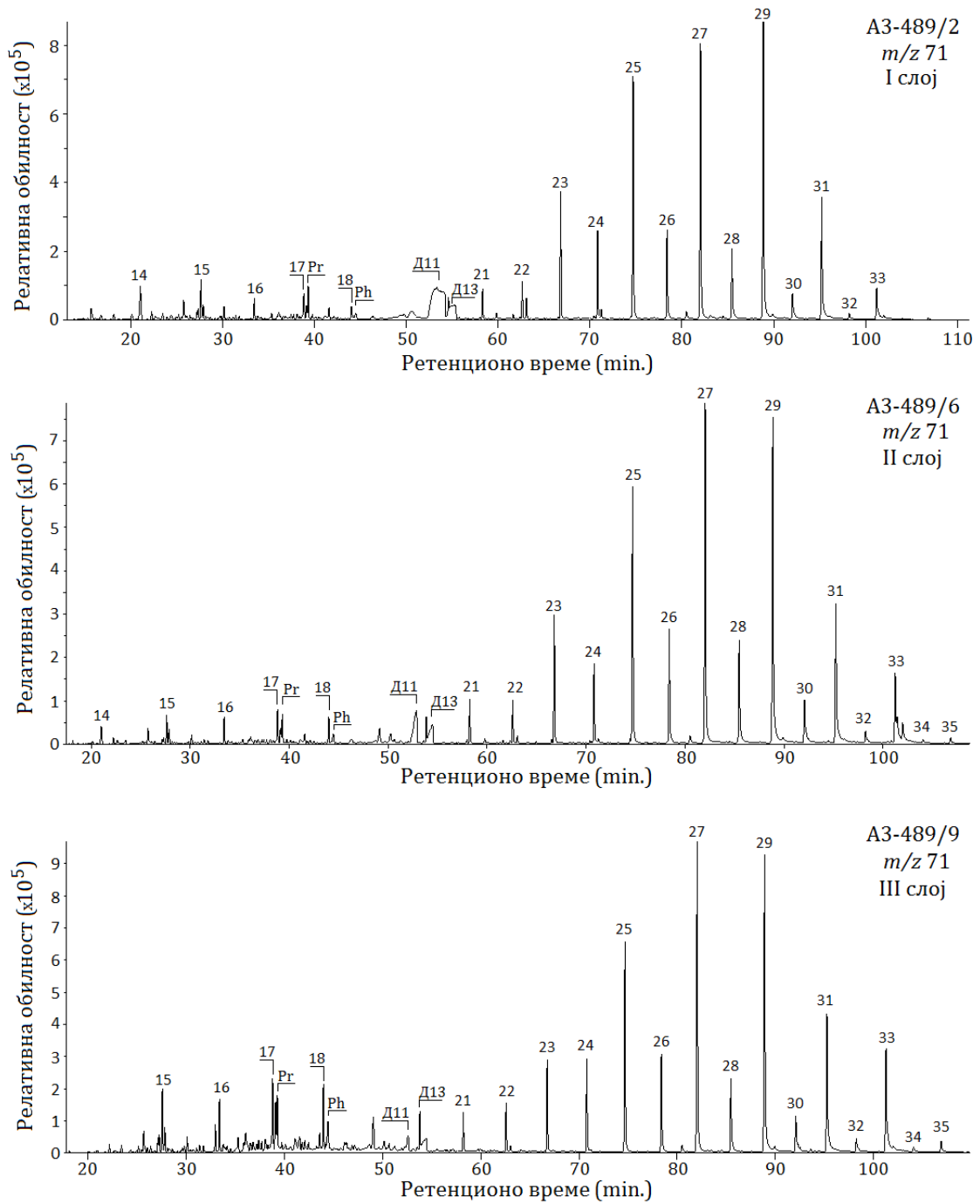
al., 1990; Ficken et al., 2000; Andersson et al., 2011; Song et al., 2017). У свим испитиваним узорцима кратколанчани *n*-алкани ($\leq C_{20}$) су присутни у малим концентрацијама (слика 60), што је типично за незрелу ОС биљног порекла.



Слика 60. Расподеле *n*-алкана и изопреноидних алкана у лигнитима поља „Смедеревско Поморавље” (фрагментограми јона m/z 71; наставак на следећој страни).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић



Слика 60, наставак.

Легенда: Ознаке скраћеница су дате у легенди слике 58.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 5. Вредности параметара израчунатих на основу расподеле *n*-алкана и изопреноида

Узорак	Слој	<i>n</i> -Алкански максимум	<i>n</i> -C ₂₆ – <i>n</i> -C ₃₃ (%)	<i>n</i> -C ₂₁ – <i>n</i> -C ₂₅ (%)	<i>n</i> -C ₁₅ – <i>n</i> -C ₂₀ (%)	СРГ ₂₃₋₃₃	ОЕР 1	P _{aq}	Pr/Ph	<i>n</i> -Алк./Хоп.
A-399/1	I	<i>n</i> -C ₂₉	77,90	19,57	2,53	3,34	1,36	0,29	1,42	8,60
A-399/3	I	<i>n</i> -C ₂₉	81,63	13,35	5,02	5,49	1,55	0,18	0,93	7,09
A-399/5	I	<i>n</i> -C ₂₉	81,52	16,18	2,30	3,72	1,85	0,25	1,23	7,57
A-399/7	II	<i>n</i> -C ₂₉	75,59	18,54	5,87	3,81	1,93	0,27	1,22	7,93
A-399/8	II	<i>n</i> -C ₂₉	80,48	17,98	1,54	4,24	2,24	0,26	1,01	4,50
A-399/9	III	<i>n</i> -C ₂₉	75,80	20,93	3,27	3,19	1,08	0,28	0,73	4,19
A-339/2	I	<i>n</i> -C ₂₉	83,42	14,72	1,85	5,28	1,74	0,22	0,95	13,82
A-339/4	I	<i>n</i> -C ₂₉	60,02	39,65	0,33	1,32	0,94	0,58	0,52	6,77
A-339/6	I	<i>n</i> -C ₂₉	81,47	15,33	3,20	4,41	2,17	0,24	1,50	5,34
A-339/7	II	<i>n</i> -C ₂₉	82,52	11,09	6,38	5,18	2,33	0,17	1,27	5,66
A-339/8	III	<i>n</i> -C ₂₉	83,53	14,36	2,11	4,00	1,28	0,20	1,22	6,21
A2I-414/1	I	<i>n</i> -C ₂₉	76,64	22,30	1,06	3,67	1,46	0,30	1,07	16,13
A2I-414/3	I	<i>n</i> -C ₂₉	83,51	15,09	1,40	4,43	1,80	0,22	1,15	6,44
A2I-414/6	I	<i>n</i> -C ₂₉	75,04	22,44	2,52	3,48	1,94	0,31	1,05	10,72
A2I-414/7	II	<i>n</i> -C ₂₉	74,31	23,32	2,37	4,83	3,25	0,37	1,65	16,97
A3-489/1	I	<i>n</i> -C ₂₉	78,38	18,70	2,92	4,33	1,48	0,25	0,51	10,90
A3-489/2	I	<i>n</i> -C ₂₉	63,18	29,33	7,49	3,79	2,15	0,42	1,22	9,70
A3-489/3	I	<i>n</i> -C ₂₉	78,80	18,76	2,44	3,62	1,48	0,26	1,04	5,12
A3-489/4	I	<i>n</i> -C ₂₉	80,85	16,78	2,37	4,05	1,77	0,26	0,20	4,97
A3-489/5	I	<i>n</i> -C ₂₉	81,92	16,38	1,69	3,75	2,10	0,25	1,08	11,43
A3-489/6	II	<i>n</i> -C ₂₉	66,88	25,64	7,48	3,21	2,16	0,39	1,35	4,11
A3-489/7	II	<i>n</i> -C ₂₉	82,27	16,84	0,89	4,03	1,71	0,23	H.O.	4,35
A3-489/8	II	<i>n</i> -C ₂₉	76,36	14,50	9,14	4,02	1,67	0,21	1,22	2,82
A3-489/9	III	<i>n</i> -C ₂₉	61,99	21,98	16,03	3,54	1,43	0,35	1,30	1,84
A-489/2	I	<i>n</i> -C ₂₉	60,61	27,49	11,89	3,40	2,25	0,45	0,87	7,45
A-489/3	II	<i>n</i> -C ₂₉	84,52	15,24	0,24	3,87	1,27	0,21	0,17	8,81
Bt-369/2	I	<i>n</i> -C ₂₉	81,74	16,91	1,35	4,72	2,88	0,25	1,16	9,38
A1J-369/1	I	<i>n</i> -C ₂₉	74,79	19,95	5,26	5,24	2,80	0,27	1,13	15,83
A1J-369/3	I	<i>n</i> -C ₂₉	75,64	20,75	3,61	4,19	1,66	0,30	1,12	9,36
A1J-369/5	I	<i>n</i> -C ₂₉	79,93	18,07	2,00	3,86	1,27	0,24	1,40	6,50
A1J-369/7	II	<i>n</i> -C ₂₉	75,02	20,56	4,41	3,89	2,00	0,30	1,07	9,85
A3-429/1	I	<i>n</i> -C ₂₉	78,50	20,55	0,95	3,99	1,55	0,28	0,48	5,38
A3-429/2	I	<i>n</i> -C ₃₃	85,37	12,03	2,60	4,69	2,20	0,20	0,99	5,78
A2T-339/2	I	<i>n</i> -C ₂₉	82,23	14,95	2,82	6,06	2,23	0,19	0,82	4,98
A2T-339/4	I	<i>n</i> -C ₂₉	80,34	16,40	3,26	3,79	1,78	0,25	1,62	4,86
A2T-339/5	II	<i>n</i> -C ₂₉	82,16	17,21	0,63	4,61	2,34	0,25	0,17	3,49
A2T-339/6	III	<i>n</i> -C ₃₃	83,83	10,87	5,30	5,85	1,84	0,17	1,36	8,69
A3-369/1	I	<i>n</i> -C ₂₉	75,95	21,47	2,58	3,94	1,38	0,29	0,93	13,23
A3-369/3	I	<i>n</i> -C ₂₉	83,64	14,66	1,70	4,70	2,15	0,22	1,21	7,81
A3-369/6	I	<i>n</i> -C ₂₉	83,27	14,57	2,16	4,66	2,03	0,21	1,05	7,94
Bt-429/3	II	<i>n</i> -C ₂₉	81,41	16,56	2,03	3,63	1,58	0,26	1,46	3,08

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

Табела 5, наставак

Узорак	Слој	<i>n</i> -Алкански максимум	<i>n</i> -C ₂₆ – <i>n</i> -C ₃₃ (%)	<i>n</i> -C ₂₁ – <i>n</i> -C ₂₅ (%)	<i>n</i> -C ₁₅ – <i>n</i> -C ₂₀ (%)	CPI ₂₃₋₃₃	ОЕР 1	P _{ақ}	Pr/Ph	<i>n</i> -Алк./Хоп.
Средња вредност	I	/	77,93	19,09	2,97	4,15	1,84	0,28	1,02	8,58
Минимум		/	60,02	12,03	0,33	1,32	0,94	0,18	0,20	4,86
Максимум		/	85,37	39,65	11,89	6,06	2,88	0,58	1,62	16,13
Стандардна девијација		/	6,79	5,85	2,35	0,90	0,45	0,09	0,32	3,33
Средња вредност	II	/	78,32	17,95	3,73	4,12	2,04	0,27	1,06	6,51
Минимум		/	66,88	11,09	0,24	3,21	1,27	0,17	0,17	2,82
Максимум		/	84,52	25,64	9,14	5,18	3,25	0,39	1,65	16,97
Стандардна девијација		/	5,19	4,06	3,08	0,57	0,53	0,07	0,50	4,21
Средња вредност	III	/	76,29	17,04	6,68	4,15	1,41	0,25	1,15	5,24
Минимум		/	61,99	10,87	2,11	3,19	1,08	0,17	0,73	1,84
Максимум		/	83,83	21,98	16,03	5,85	1,84	0,35	1,36	8,69
Стандардна девијација		/	10,23	5,32	6,37	1,18	0,32	0,09	0,29	2,92

Легенда: $n\text{-C}_{26} - n\text{-C}_{33}$ (%) = $(\sum n\text{-C}_{26} - n\text{-C}_{33}) \times 100 / \sum$ укупних *n*-алкана; $n\text{-C}_{21} - n\text{-C}_{25}$ (%) = $(\sum n\text{-C}_{21} - n\text{-C}_{25}) \times 100 / \sum$ укупних *n*-алкана; $n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{20}$ (%) = $(\sum n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{20}) \times 100 / \sum$ укупних *n*-алкана; CPI₂₃₋₃₃ – *eng.*, Carbon Preference Index израчунат у опсегу *n*-алкана C₂₃-C₃₃, $\text{CPI}_{23-33} = 1/2 \times [\text{Знепарни}(n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33}) / \text{Спарни}(n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{32}) + \text{Знепарни}(n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{33}) / \text{Спарни}(n\text{-C}_{24} - n\text{-C}_{34})]$ (Bray, Evans, 1961); ОЕР 1 = $1/4 \times [(n\text{-C}_{21} + 6 n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25}) / (n\text{-C}_{22} + n\text{-C}_{24})]$ (Scalan, Smith, 1970); P_{ақ} = $(n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25}) / (n\text{-C}_{23} + n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31})$ (Ficken et al., 2000); *n*-алкани су квантификовани из фрагментограма јона *m/z* 71; Pr/Ph = Пристан/Фитан (Didyk et al., 1978); *n*-Алк./Хоп. = $\sum n\text{-Алкани} / \sum \text{Хопаноиди}$, израчунат из ТИС засићене фракције (Olivella et al., 2006); Н.О. – Није одређено.

Главни прекурсори кратколанчаних *n*-алкана су алге, фотосинтетичке и нефотосинтетичке бактерије (Neto et al., 1998; Peters et al., 2005б). Ниске вредности односа стерана и хопана (поглавља 6.3.2.2 и 6.3.2.3) указују на већи допринос прокариотских организама у односу на еукариотске алге у прекурсорском органском материјалу, што упућује на закључак да кратколанчани *n*-алкани у испитиваним лигнитима претежно потичу од бактерија.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Вредности $\delta^{13}\text{C}$ непарних n -алкана C_{25} - C_{33} су у опсегу од $-29,1$ ‰ до $-32,4$ ‰ (табела 6), што указује на липиде C_3 виших биљака као извор угљеника (O'Leary, 1981). Вредности изотопског састава угљеника имају опадајући тренд са порастом броја C -атома у скоро свим узорцима, што је често примећено код угљева (нпр. Zhao et al., 2018; Huang et al., 1995) (табела 6). Са друге стране, Schwarzbauer et al. (2013) су закључили да овај тренд није обавезан, и да се у раније објављеним радовима углавном јављао као последица ко-елуирања n -алкана са хопаноидима који имају знатно ниже вредности $\delta^{13}\text{C}$. На основу чистоће масених спектра n -алкана и изразите доминације n -алкана над хопаноидима у засићеној фракцији испитиваних лигнита (средња вредност односа n -алкани/хопаниоди > 5 ; Olivella et al., 2006; табела 5), утицај хопаноида на вредности изотопског састава n -алкана у овом случају може бити занемарен.

Средње вредности $\delta^{13}\text{C}$ n -алкана расту од III до I угљеног слоја. Као што је запажено за вредности мацералних индекса (табела 3), и $\delta^{13}\text{C}$ вредности n -алкана показују већу разлику између I и II, него између II и III угљеног слоја (табела 6). Вредности $\delta^{13}\text{C}$ за C_{25} n -алкан указују на доминантно порекло овог једињења из васкуларних биљака. Међутим, у свим испитиваним узорцима n - C_{25} је благо обogaћен у ^{13}C у односу на непарне дуголанчане хомологе, C_{27} - C_{33} . Такође, разлика између просечних вредности $\delta^{13}\text{C}$ n - C_{25} и n - C_{27} у сва три угљена слоја је већа од разлике између n - C_{27} и n - C_{29} , као и разлике у $\delta^{13}\text{C}$ између n - C_{29} и n - C_{31} хомолога (табела 6). Овакав резултат може да се припише благом утицају водених макрофита, које су запажене током палинолошког истраживања суседног лежишта лигнита Ковин (Milivojević, Životić, 2006; Životić et al., 2007; Milivojević et al., 2014), које заједно са басеном Костолац чини јединствени угљени басен (раздваја их река Дунав; слика 45). Благ допринос акватичних макрофита ОС лигнита документован је и вредностима односа P_{aq} чије средње вредности износе 0,28 (I слој), 0,27 (II слој) и 0,25 (III слој) (табела 5; Ficken et al., 2000). Штавише, у I угљеном слоју може се очекивати и утицај маховина рода *Sphagnum* на $\delta^{13}\text{C}$

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

вредности n -C₂₅, јер је он типичан за омбротрофна тресетишта¹⁰ (<https://www.encyclopedia.com/science/dictionaries-thesauruses-pictures-and-press-releases/ombrogenous-peat>) (слика 576).

Ранија истраживања су показала да допринос дрвећа и жбуња ОС лигнита резултује већим концентрацијама n -C₂₇ и n -C₂₉ у односу на остале n -алкане (Rieley et al., 1991; Ficken et al., 2000; Bi et al., 2005; Bingham et al., 2010), док се допринос трава и маховина одражава кроз повећање концентрације n -C₃₁. Допринос *Sphagnum* у релативно сушним стаништима се манифестује доминацијом n -C₂₅ и/или n -C₃₁ хомолога (Bingham et al., 2010). Коначно, гљивичне споре чији је допринос у костолачком лигниту документован присуством фунгинита (табела 3) и перилена (слика 59), садрже n -алкане у опсегу C₁₄-C₃₇ са честим максимумом на C₂₇, C₂₉ и C₃₁ (Huang et al., 1996). У свим анализираним узорцима (сем АЗ-429/2 и А2Т-339/6) C₂₉ је био најобилнији n -алкан, за којим по обилности следе n -C₂₇ и n -C₃₁ (слика 60; табела 5). Веома мала разлика у средњим $\delta^{13}\text{C}$ вредностима између n -алкана C₂₇ и C₂₉ у сва три угљена слоја (0,1, 0,2 и 0,1 респективно; табела 6) указује да ови n -алкани углавном воде порекло од истих прекурсора. Међутим, нешто израженија разлика између просечних $\delta^{13}\text{C}$ вредности C₂₉ и C₃₁ n -алкана у II и III угљеном слоју (0,4 и 0,3; табела 6), него у I угљеном слоју (0,1; табела 6), упућује на извесне разлике у пореклу ова два алкана (n -C₃₁ је осиромашенији у ¹³C изотопу од n -C₂₉). Овакав резултат се може приписати нешто већем утицају травнате вегетације на ОС лигнита у II и III слоју, што је у сагласности са нижим вредностима параметра VI (табела 3) у ова два угљена слоја, у поређењу са I слојем.

Ациклични изопреноиди пристан (Pr) и фитан (Ph) су присутни у свим узорцима у малим количинама (слике 58, 60), што је чест случај у незрелој органској супстанци сувоземног порекла (Mitrović et al., 2016). Осим ниске обилности, ови изопреноиди могу да потичу из различитих прекурсора (Kenig et al., 1994), а у незрелој ОС су присутни и у облику

¹⁰ Ombrogenous peat (ombrogenous bog) – Омброгени тресет; формирање тресетне вегетације изнад нивоа подземних вода, при чему је кишница једини извор воде. Овакви услови погодују расту маховине рода *Sphagnum*.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

функционализованих једињења (Fabiańska, Kurkiewicz, 2013), или су пак везани у макромолекулски матрикс. Стога је употреба односа Pr/Ph као индикатора редокс услова у средини таложења ОС (Didyk et al., 1978) код лигнита веома спорна. Однос Pr/Ph има сличне просечне вредности у сва три угљена слоја: 1,02 (I слој); 1,06 (II слој) и 1,15 (III слој) (табела 5).

Табела 6. $\delta^{13}\text{C}$ вредности појединачних непарних n -алкана у опсегу C_{25} - C_{33} и ароматичних хопаноида у изабраним узорцима

Узорак	Слој	$n\text{-C}_{25}$	$n\text{-C}_{27}$	$n\text{-C}_{29}$	$n\text{-C}_{31}$	$n\text{-C}_{33}$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{25}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{27})$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{27}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{29})$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{29}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{31})$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{31}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{33})$	D-МН	ABCD-ТеН
A-399/1	I			-29,2		-30,1					-35,4	-32,8
A-399/3	I	-29,2	-30,6	-30,7	-30,6	-30,7	1,4	0,1	-0,1	0,1	-35,4	-32,0
A-399/5	I	-29,9	-31,3	-31,4	-31,9	-32,2	1,4	0,1	0,5	0,3	-35,6	
A-399/7	II			-31,3	-31,6				0,3		-36,3	
A-399/8	II	-30,3	-31,2	-31,5	-31,9	-32,0	0,9	0,3	0,4	0,1	-36,2	
A-399/9	III	-30,8	-31,7	-31,9	-32,3	-32,4	0,9	0,2	0,4	0,1		
A-339/2	I	-30,6	-31,3	-31,4	-31,9	-32,0	0,7	0,1	0,5	0,1	-35,4	
A-339/4	I	-29,1	-30,3	-30,4	-30,3	-30,5	1,2	0,1	-0,1	0,2	-34,9	
A-339/6	I	-29,5	-30,8	-30,9	-31,1	-31,2	1,3	0,1	0,2	0,1	-34,8	-32,7
A-339/8	III	-29,8	-30,3	-30,6	-30,7	-30,8	0,5	0,3	0,1	0,1	-36,2	
A2I-414/1	I	-29,6	-30,4	-30,6	-30,7	-31,0	0,8	0,2	0,1	0,3	-33,8	
A2I-414/3	I	-29,5	-30,5	-30,6	-30,8	-30,7	1,0	0,1	0,2	-0,1	-33,5	-32,0
A2I-414/6	I	-29,5	-30,4	-30,2	-30,3	-30,1	0,9	-0,2	0,1	-0,2	-33,9	-31,6
A2I-414/7	II	-30,2	-31,3	-31,4	-31,9	-31,8	1,1	0,1	0,5	-0,1	-36,4	-33,7
A3-489/1	I	-29,3	-30,7	-30,9	-31,1	-31,3	1,4	0,2	0,2	0,2	-34,9	
A3-489/3	I		-30,8	-30,9	-31,1	-31,4		0,1	0,2	0,3	-34,2	-32,1
A3-489/5	I	-29,7	-30,5	-30,8	-30,7	-30,9	0,8	0,3	-0,1	0,2	-34,3	-32,5
A3-489/6	II	-29,9	-30,7	-30,9	-31,0	-30,9	0,8	0,2	0,1	-0,1	-34,9	
A3-489/9	III	-30,3	-31,7	-31,6	-31,9	-31,8	1,4	-0,1	0,3	-0,1	-36,0	
A-489/2	I		-31,1	-31,2	-31,1	-31,4		0,2	-0,1	0,3	-34,6	
A-489/3	II		-31,3	-31,5	-31,9	-32,1		0,2	0,4	0,2	-35,7	-33,4
Bt-369/2	I	-29,6	-30,8	-31,0	-31,2	-31,5	1,2	0,3	0,2	0,3	-35,4	-33,4
A1J-369/1	I			-31,0	-31,2				0,2		-34,5	
A1J-369/3	I	-29,2	-30,3	-30,6	-30,4	-30,6	1,1	0,3	-0,1	0,2	-34,6	
A1J-369/5	I			-31,0	-31,6	-31,8			0,7	0,2	-33,1	
A1J-369/7	II		-30,7	-31,0	-31,5	-31,6		0,3	0,5	0,1	-35,6	-33,8
A3-429/1	I		-30,7	-30,8	-30,7	-30,8		0,1	-0,1	0,1	-33,4	
A3-429/2	I		-31,8	-31,9				0,1			-33,9	
A2T-339/2	I	-30,5	-31,6	-31,7	-31,9	-31,9	1,2	0,1	0,2	0,0	-36,1	
A2T-339/4	I		-30,8	-31,0	-31,1	-31,3		0,2	0,1	0,2	-35,4	
A2T-339/6	III	-30,3	-31,5	-31,6	-32,1	-32,2	1,2	0,2	0,5	0,1	-35,8	
A3-369/1	I	-29,5	-30,4	-30,5	-30,6	-30,9	0,9	0,0	0,1	0,3	-35,5	

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 6, наставак

Узорак	Слој	$n\text{-C}_{25}$	$n\text{-C}_{27}$	$n\text{-C}_{29}$	$n\text{-C}_{31}$	$n\text{-C}_{33}$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{25}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{27})$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{27}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{29})$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{29}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{31})$	$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{31}) - \delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_{33})$	D-МН	ABCD-ТеН
АЗ-369/3	I	-29,4	-30,7	-30,8	-30,9	-31,1	1,3	0,1	0,1	0,2	-33,8	-32,3
АЗ-369/6	I	-30,1	-31,1	-31,2	-31,3	-31,4	0,9	0,1	0,1	0,1	-34,5	
Вт-429/3	II	-30,2	-31,4	-31,5	-31,9	-32,0	1,2	0,1	0,4	0,1	-35,7	
Средња вредност	I	-29,6	-30,8	-30,9	-31,0	-31,1	1,1	0,1	0,1	0,2	-34,6	-32,4
Минимум		-30,6	-31,8	-31,9	-31,9	-32,2	0,7	-0,2	-0,1	-0,2	-36,1	-33,4
Максимум		-29,1	-30,3	-29,2	-30,3	-30,1	1,4	0,3	0,7	0,3	-33,1	-31,6
Стандардна девијација		0,43	0,42	0,53	0,49	0,56	0,23	0,10	0,21	0,14	0,81	0,53
Средња вредност	II	-30,2	-31,1	-31,3	-31,7	-31,7	1,0	0,2	0,4	0,1	-35,8	-33,7
Минимум		-30,3	-31,4	-31,5	-31,9	-32,1	0,8	0,1	0,1	-0,1	-36,4	-33,8
Максимум		-29,9	-30,7	-30,9	-31,0	-30,9	1,2	0,3	0,5	0,2	-34,9	-33,4
Стандардна девијација		0,18	0,32	0,25	0,34	0,45	0,18	0,10	0,14	0,12	0,51	0,21
Средња вредност	III	-30,3	-31,3	-31,4	-31,8	-31,8	1,0	0,1	0,3	0,1	-36,0	/
Минимум		-30,8	-31,7	-31,9	-32,3	-32,4	0,5	-0,1	0,1	-0,1	-36,2	/
Максимум		-29,8	-30,3	-30,6	-30,7	-30,8	1,4	0,3	0,5	0,1	-35,8	/
Стандардна девијација		0,39	0,65	0,57	0,72	0,71	0,36	0,15	0,17	0,10	0,20	/

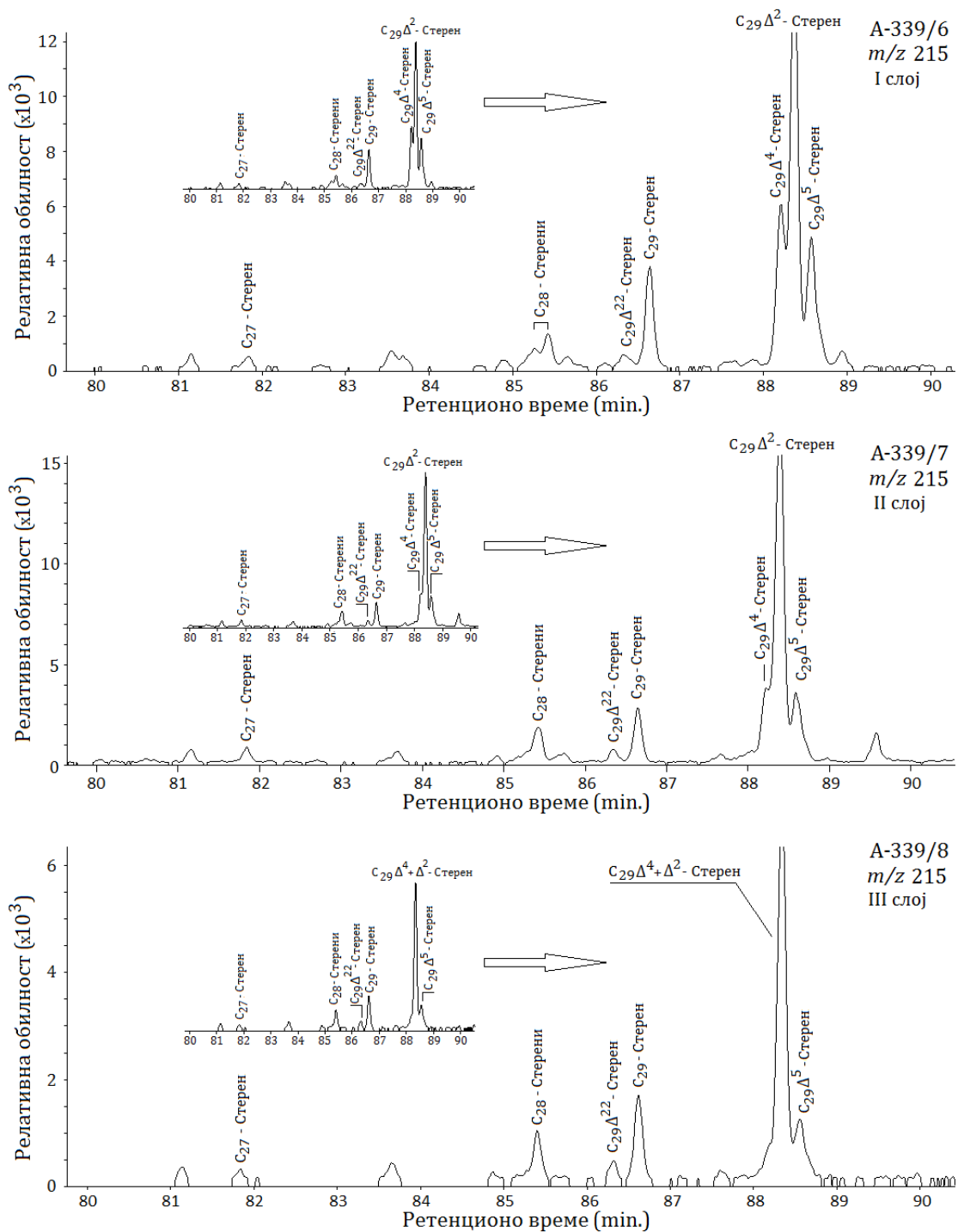
Легенда: МН – Моноароматични хопан; ТеН – Тетраароматични хопан.

6.3.2.2. Стероиди

Садржај стероидних биомаркера је низак (слике 58, 59), што се објашњава чињеницом да ОС анализираних лигнита доминантно потиче из виших биљака, које ове биомолекуле садрже у малим количинама.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

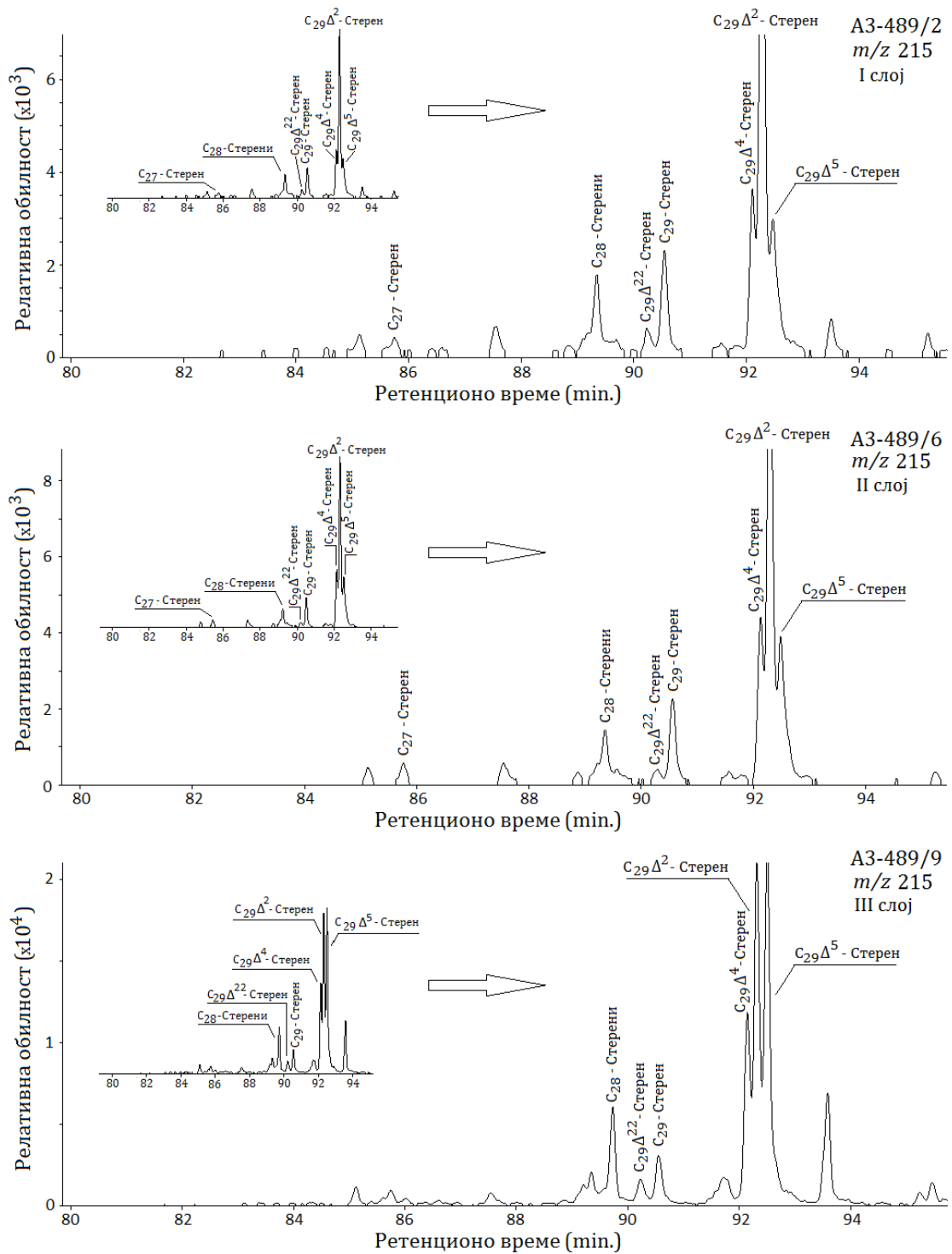
Наташа Д. Ђоковић



Слика 61. Расподеле стерена у лигнитима поља „Смедеревско Поморавље” (фрагментограми јона m/z 215; наставак на следећој страни).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић



Слика 61, наставак.

Стероидни биомаркери су у свим узорцима представљени C_{27} - C_{29} (Δ^4 , Δ^2 - и Δ^5 -) стеренима и моноароматичним стераном са ароматичним прстеном А (слике 58, 59, 61). У расподели стерена посебно су изражени C_{29} хомолози (слика 61; табела 7), што је у складу са формирањем тресета из

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

копненог биљног материјала. Лигнити III угљеног слоја имају благо повећане просечне вредности C_{28} стерена (табела 7), што упућује на већи допринос гљива, и што је у сагласности са највишим средњим вредностима параметра CWDI за овај угљени слој (табела 7; Marynowski et al., 2013).

Табела 7. Вредности параметара израчунатих из расподеле стероида и хопаноида, релативна обилност перилена у ароматичној фракцији и вредност CWDI односа

Узорак	Слој	ΔC_{27} (%)	ΔC_{28} (%)	ΔC_{29} (%)	Σ Стероиди/ Σ Хопаноиди	Хопански максимум	Перилен (%)	CWDI
A-399/1	I	0,00	10,34	89,66	0,23	$C_{31\alpha\beta}(R)$	0,12	0,002
A-399/3	I	2,96	9,05	87,99	0,10	$C_{27\beta}$	0,40	0,006
A-399/5	I	2,51	6,80	90,69	0,10	$C_{27\beta}$	0,54	0,010
A-399/7	II	0,00	9,55	90,45	0,09	$C_{27\beta}$	0,52	0,013
A-399/8	II	0,00	5,20	94,80	0,11	$C_{27\beta}$	0,39	0,010
A-399/9	III	1,68	12,14	86,18	0,06	$C_{31\alpha\beta}(R)$	0,39	0,013
A-339/2	I	2,10	7,15	90,75	0,00	$C_{27\beta}$	0,34	0,005
A-339/4	I	1,63	8,25	90,13	0,14	$C_{27\beta}$	0,09	0,001
A-339/6	I	2,13	5,82	92,04	0,26	$C_{27\beta}$	0,46	0,009
A-339/7	II	4,07	9,16	86,77	0,19	$C_{27\beta}$	0,37	0,006
A-339/8	III	2,01	10,24	87,75	0,26	$C_{27\beta}$	0,38	0,009
A2I-414/1	I	2,43	9,14	88,43	0,07	$C_{31\alpha\beta}(R)$	0,23	0,003
A2I-414/3	I	2,28	10,32	87,40	0,05	$C_{31\alpha\beta}(R)$	0,45	0,008
A2I-414/6	I	3,36	7,81	88,83	0,11	$C_{27\beta}$	0,32	0,006
A2I-414/7	II	1,40	7,21	91,39	0,16	$C_{27\beta}$	1,38	0,040
A3-489/1	I	2,97	9,41	87,62	0,39	$C_{31\alpha\beta}(R)$	0,76	0,013
A3-489/2	I	3,03	11,58	85,39	0,12	$C_{27\beta}$	0,46	0,009
A3-489/3	I	4,93	6,42	88,64	0,15	$C_{27\beta}$	0,24	0,005
A3-489/4	I	2,49	9,54	87,96	0,18	$C_{27\beta}$	0,41	0,006
A3-489/5	I	4,40	6,11	89,50	0,17	$C_{27\beta}$	0,18	0,004
A3-489/6	II	2,67	6,90	90,43	0,12	$C_{27\beta}$	0,63	0,020
A3-489/7	II	H.O.	H.O.	H.O.	0,00	$C_{27\beta}$	0,21	0,006
A3-489/8	II	3,33	3,28	93,39	0,15	$C_{27\beta}$	0,35	0,009
A3-489/9	III	1,95	2,92	95,13	0,14	$C_{27\beta}$	0,54	0,015
A-489/2	I	5,24	14,49	80,27	0,12	$C_{27\beta}$	0,36	0,007
A-489/3	II	3,74	9,83	86,43	0,11	$C_{27\beta}$	0,48	0,014
Bt-369/2	I	3,86	9,89	86,25	0,00	$C_{27\beta}$	0,53	0,014
A1J-369/1	I	2,66	9,11	88,23	0,28	$C_{27\beta}$	0,77	0,014
A1J-369/3	I	0,00	7,36	92,64	0,03	$C_{31\alpha\beta}(R)$	0,07	0,001
A1J-369/5	I	0,00	10,54	89,46	0,02	$C_{27\beta}$	0,00	0,000
A1J-369/7	II	6,57	3,29	90,14	0,04	$C_{27\beta}$	0,39	0,007
A3-429/1	I	H.O.	H.O.	H.O.	0,00	$C_{27\beta}$	1,24	0,021
A3-429/2	I	3,15	7,15	89,71	0,12	$C_{27\beta}$	0,17	0,002
A2T-339/2	I	2,86	10,66	86,48	0,15	$C_{27\beta}$	0,57	0,009

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 7, наставак

Узорак	Слој	ΔC_{27} (%)	ΔC_{28} (%)	ΔC_{29} (%)	Σ Стероиди/ Σ Хопаноиди	Хопански максимум	Перилен (%)	CWDI
A2T-339/4	I	3,10	7,72	89,18	0,17	C ₂₇ β	0,19	0,003
A2T-339/5	II	2,03	6,86	91,11	0,17	C ₂₇ β	0,39	0,008
A2T-339/6	III	5,92	16,79	77,29	0,11	C ₂₇ β	0,95	0,018
A3-369/1	I	2,92	11,28	85,80	0,12	C ₂₇ β	0,14	0,002
A3-369/3	I	2,36	9,37	88,27	0,20	C ₂₇ β	0,21	0,003
A3-369/6	I	2,55	11,32	86,13	0,26	C ₂₇ β	0,10	0,001
Vt-429/3	II	1,95	12,49	85,56	0,07	C ₂₇ β	0,54	0,007
Средња вредност	I	2,64	9,07	88,30	0,14	/	0,36	0,006
Минимум		0,00	5,82	80,27	0,00	/	0,00	0,000
Максимум		5,24	14,49	92,64	0,39	/	1,24	0,021
Стандардна девијација		1,30	2,05	2,49	0,10	/	0,27	0,005
Средња вредност	II	2,58	7,38	90,05	0,11	/	0,51	0,013
Минимум		0,00	3,28	85,56	0,00	/	0,21	0,006
Максимум		6,57	12,49	94,80	0,19	/	1,38	0,040
Стандардна девијација		1,98	2,96	3,00	0,06	/	0,31	0,010
Средња вредност	III	2,89	10,52	86,59	0,14	/	0,57	0,014
Минимум		1,68	2,92	77,29	0,06	/	0,38	0,009
Максимум		5,92	16,79	95,13	0,26	/	0,95	0,018
Стандардна девијација		2,02	5,77	7,32	0,09	/	0,27	0,004

Легенда:

ΔC_{27} , % = $100 \times C_{27}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Стерени} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Стерени}$;

ΔC_{28} , % = $100 \times C_{28}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Стерени} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Стерени}$;

ΔC_{29} , % = $100 \times C_{29}(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Стерени} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Стерени}$;

Стерени су квантификовани из фрагментограма јона m/z 215;

Σ Стероиди/ Σ Хопаноиди = $[\Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})(\Delta^2 + \Delta^4 + \Delta^5)\text{-Стерени}] / [\Sigma(C_{29}\text{-}C_{32})17\alpha(H)21\beta(H)\text{-} + \Sigma(C_{29}\text{-}C_{32})17\beta(H)21\alpha(H)\text{-} + \Sigma(C_{29}\text{-}C_{32})17\beta(H)21\beta(H)\text{-} + C_{27}17\alpha(H)\text{-} + C_{27}17\beta(H)\text{-Хопани} + C_{30}\text{ Хоп-}17(21)\text{-ен} + C_{30}\text{ Неохоп-}13(18)\text{-ен} + C_{27}\text{ Хоп-}17(21)\text{-ен} + C_{27}\text{ Неохоп-}13(18)\text{-ен} + C_{28}\text{ Неохоп-}13(18)\text{-ен}]$;

Хопански максимум – Најобилнији хопаноид у фрагментограму јона m/z 191 засићене фракције;

Перилен (%) = Релативна обилност перилена у ТИС ароматичне фракције;

CWDI–Индекс деградације четинарског дрвећа;

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

CWDI = Перилен/(Перилен+Кадален+Ретен+Симонелит+Дехидроабијетан) (Marynowski et al., 2013);

H.O. – Није одређено;

α и β означавају конфигурацију на C-17 у C₂₇ хопанима, $\beta\beta$, $\beta\alpha$ и $\alpha\beta$ означавају конфигурације на C-17 и C-21 у C₂₉-C₃₂ хопанима, (R) означава конфигурацију на C-22 у C₃₁ 17 α (H)21 β (H) хопану.

6.3.2.3. Хопаноиди и њихов $\delta^{13}C$

Хопаноиди су идентификовани и у засићеној и у ароматичној фракцији испитиваних лигнита (слике 58, 59). Хопани засићене фракције (m/z 191) су представљени 17 α (H)21 β (H), 17 β (H)21 α (H) и 17 β (H)21 β (H) хомолозима са 27 и 29 до 32 C-атома (слика 62). Остала хопаноидна једињења присутна у засићеној фракцији су хопени: C₂₇ неохоп-13(18)-ен, C₂₇ хоп-17(21)-ен, C₂₈ неохоп-13(18)-ен, C₃₀ хоп17(21)-ен и C₃₀ неохоп-13(18)-ен (слика 62). Изражена доминација хопана са биолошком 17 β (H)21 β (H) конфигурацијом, праћена присуством незасићених хопена је у сагласности са ниском термичком зрелошћу ОС. У ароматичној фракцији су идентификовани моно- (са ароматичним прстеном D) до тетраароматични (са ароматичним прстеновима ABCD) хопани који садрже етил групу на C-21 (Sinninghe Damsté et al., 2014), као и C₃₁ бензохопан циклизован на C-16 (слика 59).

У већини узорака C₂₇17 β (H)-хопан је најдоминантнији хопан у засићеној фракцији. Изузетак чини неколико узорака, код којих је максимум на C₃₁17 α (H)21 β (H)22(R)-хопану (слика 62; табела 7). У ароматичној фракцији свих узорака најобилнији је моноароматични хопан са ароматичним прстеном D (слика 59).

Због ниских концентрација хопаноида у засићеној фракцији вредности $\delta^{13}C$ за њих нису могле да буду измерене. Највероватнији разлог томе је доминација гимноспермне вегетације, богате лигнином и јак антисептички ефекат смола, које импрегнирају већину дрвенастог ткива. Исти феномен је примећен и при истраживању лигнита из басена Добруца (Dobrudzha, Бугарска), који су се такође карактерисали доминацијом четинарске прекурсорске вегетације (Zdravkov et al., 2007).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

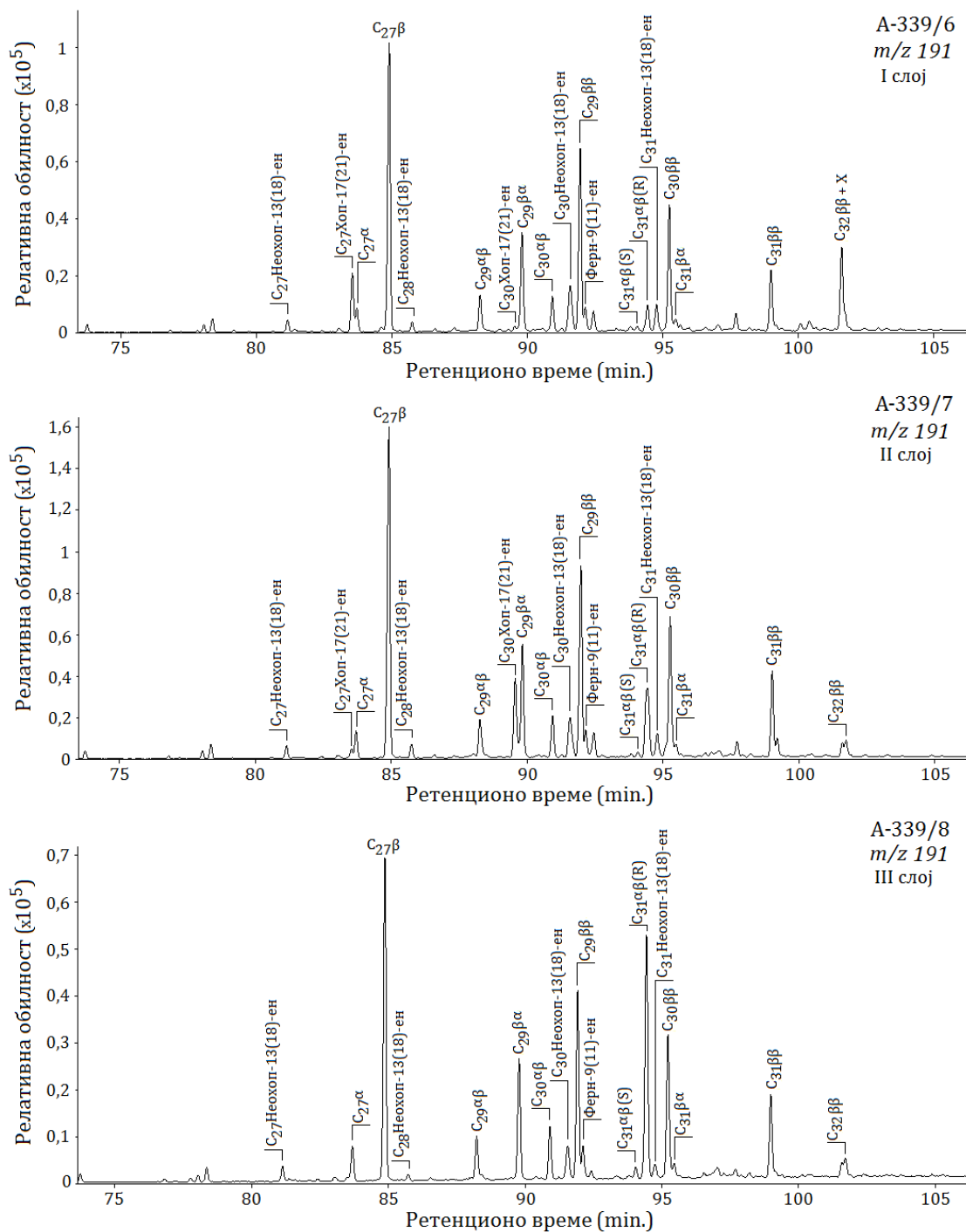
Ранија истраживања су показала да $C_{27}17\beta(H)$ - и $C_{29}17\beta(H)21\beta(H)$ -хопани, који представљају доминантне хопане у костолачким лигнитима (слика 62), могу да воде порекло од хетеротрофних-, хемоаутотрофних- и метанотрофних бактерија (Belin, 2009; Mitrović et al., 2016; Liu et al., 2017), док је $C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(R)$ -хопан најчешће повезан са хетеротрофним бактеријама које су конзумирале више биљке (Inaba, Suzuki, 2003; Pancost et al., 2007; Grice, Brocks, 2011; Mitrović et al., 2016).

Предложени су многобројни могући извори C_{30} хоп-17(21)-ена (Ourisson et al., 1979; Wolff et al., 1992; Sinninghe Damsté et al., 2004). С обзиром на низак садржај сумпора у лигнитима басена Костолац (слика 54; табела 4), сулфат-редукујуће бактерије могу да се искључе као могући извор C_{30} хоп-17(21)-ена (Wolff et al., 1992). Стога се може претпоставити да овај хопен у испитиваним узорцима потиче од дијагенетске изомеризације C_{30} хоп-22(29)-ена (диплоптен), који је пронађен у папратима, маховинама, лишајевима, гљивама и бактеријама које могу да продукују хопаноиде (Ourisson et al., 1979). У свим узорцима је идентификовано једињење са ферненским скелетом, ферн-9(11)-ен, које је у неколико узорака праћено својим термодинамички мање стабилним изомером ферн-8-еном (присутан у врло малим количинама) (слика 62), па се може претпоставити да C_{30} хоп-17(21)-ен осим из бактерија, у испитиваним лигнитима потиче и из папрати (Garel et al., 2014). Овакву претпоставку документује и присуство C_{30} неохоп-13(18)-ена у костолачком лигниту (слика 62) (Ageta et al., 1968; Bechtel et al., 2018).

Према литературним подацима, највероватнији извор C_{28} 28,30 биснорнеохоп-13(18)-ена су одређене врсте хемоаутотрофних бактерија (Tornabene et al., 1979; Mitrović et al., 2016) или седиментне бактерије које користе CO_2 , који се налази растворен у води у порама седимента (Katz, Elrod, 1983).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

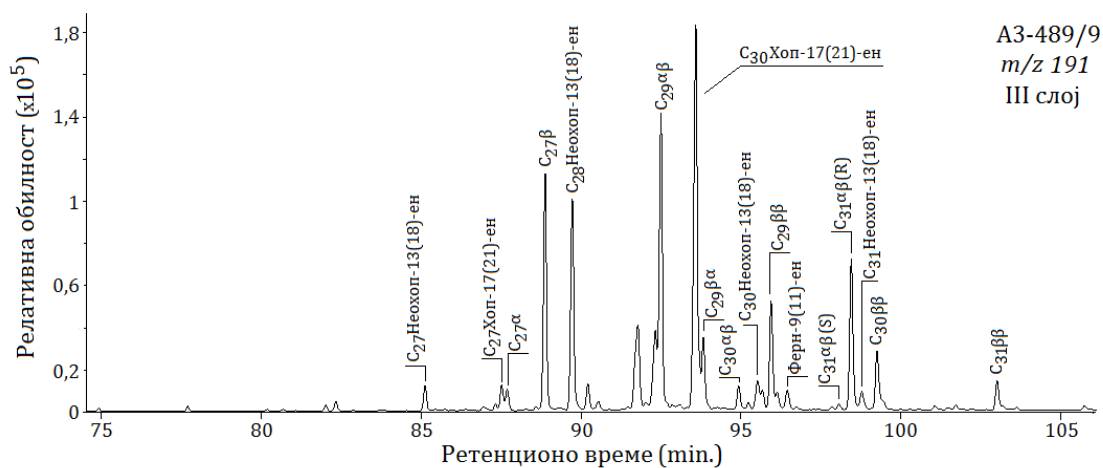
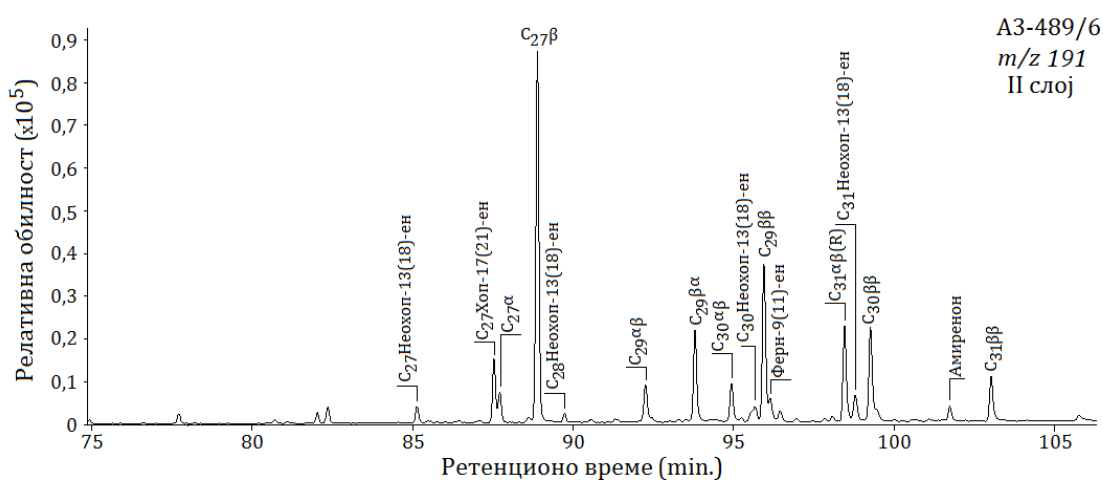
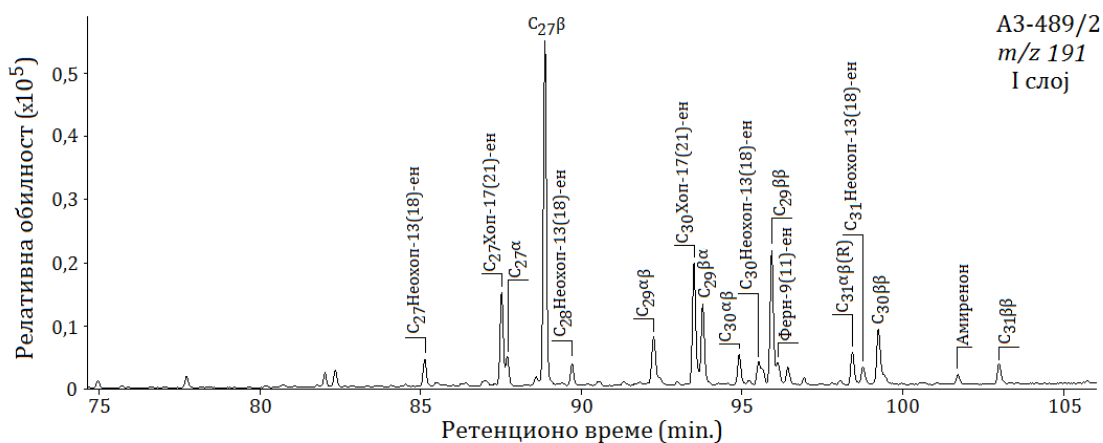
Наташа Д. Боковић



Слика 62. Распреде алифатичних хопааноида у лигнитима поља „Смедеревско Поморавље” (фрагментограми јона m/z 191; наставак на следећој страни).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић



Слика 62, наставак.

Легенда: (S) означава конфигурацију на C-22 у C₃₁ 17α(H)21β(H) хопану. Ознаке осталих скраћеница су дате у легенди слике 58 и табеле 7.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

Иако дијагенетска ароматизација има утицај на изотопски отисак хопаноида (Holman, Grice, 2018), мерене $\delta^{13}\text{C}$ вредности за ароматичне хопане (D-моноароматични и ABCD-тетраароматични хопан), које се крећу у распону од -31,6 до -36,4 ‰ (табела 6), указују на утицај хемоаутотрофних бактерија током дијагенезе (Freeman et al., 1990; Collister et al., 1992). За разлику од дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида (видети поглавља 6.4.2.5 и 6.4.2.6) код којих дијагенетска ароматизација резултује смањењем $\delta^{13}\text{C}$ вредности, код хопаноида је примећен супротан тренд будући да у свим испитиваном узорцима ABCD-тетраароматични хопан има вишу просечну вредност $\delta^{13}\text{C}$ у поређењу са D-моноароматичним хопаном (табела 6). Овакав резултат је у сагласности са запажањем да нека ароматична једињења могу да буду богатија тежим изотопом (^{13}C) у односу на своје прекурсоре (Freeman et al., 1994). У недавним истраживањима (Mitrović et al., 2017; Holman, Grice, 2018) је такође утврђено да је ароматизација хопаноидних биомаркера повезана са обогаћивањем у ^{13}C изотопу.

6.3.2.4. Сесквитерпеноиди и њихов $\delta^{13}\text{C}$

У свим узорцима, засићени и ароматични сесквитерпеноиди присутни су у малим количинама (слике 58, 59). Сличан резултат је добијен и при истраживању уљних шејлова из Хуадан (Huadian) басена (североисточна Кина) (Strobl et al., 2015). У засићеној фракцији су идентификовани нордриман, елеман, мууролан, дихидроваленцен, селинан, лонгифолан, купаран и еудесман (слика 58). У ароматичној фракцији доминира кадален, док су остали ароматични сесквитерпеноиди изокадален, каламенен, 5,6,7,8-тетрахидрокадален, купарен и дихидро-ар-куркумен (слика 59).

Кадален је једини сесквитерпеноид који је био присутан у довољној количини да би му се одредио изотопски састав. Средње вредности $\delta^{13}\text{C}$ кадалена су униформне за сва три угљена слоја (-25,9 ‰; -25,3 ‰ и -25,2 ‰; табела 8). С обзиром да су ове вредности сличне вредностима $\delta^{13}\text{C}$ дитерпеноида, може се закључити да су гимносперме представљале извор ових биомаркера у косточачким лигнитима (табеле 8, 10).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 8. $\delta^{13}\text{C}$ вредности кадалена у изабраним узорцима

Узорак	Слој	Кадален
A-399/1	I	-25,5
A-399/3	I	
A-399/5	I	
A-399/7	II	
A-399/8	II	
A-399/9	III	
A-339/2	I	-26,4
A-339/4	I	
A-339/6	I	
A-339/8	III	
A2I-414/1	I	
A2I-414/3	I	-27,0
A2I-414/6	I	-25,9
A2I-414/7	II	-24,7
A3-489/1	I	-25,9
A3-489/3	I	
A3-489/5	I	
A3-489/6	II	-26,2
A3-489/9	III	-25,2
A-489/2	I	
A-489/3	II	
Vt-369/2	I	
A1J-369/1	I	-25,9
A1J-369/3	I	
A1J-369/5	I	
A1J-369/7	II	-24,8
A3-429/1	I	
A3-429/2	I	-25,3
A2T-339/2	I	-25,8
A2T-339/4	I	-25,8
A2T-339/6	III	
A3-369/1	I	-26,1
A3-369/3	I	-25,8
A3-369/6	I	
Vt-429/3	II	
Средња вредност	I	-25,9
Минимум		-27,0
Максимум		-25,3
Стандардна девијација		0,45
Средња вредност	II	-25,3
Минимум		-26,2
Максимум		-24,7
Стандардна девијација		0,84
Средња вредност	III	-25,2
Минимум		-25,2
Максимум		-25,2
Стандардна девијација		/

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

6.3.2.5. Дитерпеноиди и њихов $\delta^{13}\text{C}$

Дитерпеноиди су главни састојци и засићене и ароматичне фракције испитиваних узорака што указује на значајан допринос гимносперми прекурсорској ОС (слике 58, 59). $16\alpha(\text{H})$ -Филокладан и пимаран су најдоминантнија једињења у засићеној фракцији свих узорака (слика 58). Остали дитерпеноиди присутни у овој фракцији су бејеран, норпимаран, норизопимаран, $16\alpha(\text{H})$ -кауран, атисен, $16\beta(\text{H})$ -филокладан (идентификован само у неколико узорака), фихтелит, изопимарадиен, изофилокладан и лабдан ($8\alpha(\text{H})$ и $8\beta(\text{H})$). Ароматични дитерпеноиди се јављају у облику следећих једињења: норабијета-6,8,11,13-тетраени, норабијета-8,11,13-триени, 2-метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопропилнафтален (IPN), 16,17-биснордехидроабијетан, дехидроабијетан, симонелит, ретен, семпервиран, тотаран, хибаен и 2-метилретен, са доминацијом симонелита у свим узорцима (слика 59). Већа обилност диароматичних дитерпеноида над моноароматичним и триароматичним аналозима је резултовала ниским до умереним вредностима односа 1-Ар. прстен/(1- + 2- + 3-Ар. прстена) дитерпеноиди (слика 59; табела 9; Haberger et al., 2006). Са друге стране мала заступљеност триароматичних дитерпеноида указује на умерен степен ароматизације.

Висока обилност $16\alpha(\text{H})$ -филокладана у узорцима костолачког лигнита показује да су доминантну улогу у прекурсорској ОС имале четинарске фамилије *Taxodiaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae*, *Araucariaceae*, и/или *Phyllocladaceae*, док присуство пимарана сугерише *Pinaceae*, *Taxodiaceae* и *Cupressaceae* (Otto, Wilde, 2001; Otto et al., 2003, 2005; Markova et al., 2017). Дехидроабијетан, који се јавља у свим четинарским породицама сем *Phyllocladaceae*, присутан је у свим узорцима у значајној количини (слика 59). Симонелит, који се често назива типичним биомаркером за фамилију *Pinaceae* представља најдоминантније једињење у ароматичној фракцији лигнита (Simoneit et al., 1986). Међутим, доказано је да абијетански тип дитерпеноида може да потиче и од фенолног абијетана, феругинола, који је широко распрострањен у савременим врстама фамилија *Taxodiaceae*, *Cupressaceae* и *Podocarpaceae* (Otto, Wilde, 2001). С обзиром на то да је

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

феругинол примећен у поларној фракцији испитиваних узорака висока концентрација симонелита се може делимично приписати и уделу породица *Taxodiaceae* и *Cupressaceae*. Диароматични дитерпеноиди, тотаран и семпервиран, као и сесквитерпеноид, купарен (слика 59), су идентификовани у свим узорцима, што представља јасан доказ доприноса *Taxodiaceae*, *Cupressaceae* и *Podocarpaceae*. Дакле, расподеле сескви- и дитерпеноида (слика 59) указују на доминантну улогу четинарских породица *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Pinaceae* и *Podocarpaceae* у тресетној ОС (Otto, Wilde, 2001; Haberer et al., 2006; Markova et al., 2017).

$\delta^{13}\text{C}$ Вредности бејерана, пимарана и $16\alpha(\text{H})$ -филокладана, редом, варирају у опсегу од -26,3 до -24,8 ‰; од -27,1 до -25,6 ‰ и од -27,4 до -25,7 ‰ (табела 10). Ови резултати су у сагласности са литературним подацима (Schoell et al., 1994b; Bechtel et al., 2012; Mitrović et al., 2016, 2017). У сва три угљена слоја просечне вредности $\delta^{13}\text{C}$ опадају у следећем низу бејеран > пимаран > $16\alpha(\text{H})$ -филокладан (табела 10).

Просечне $\delta^{13}\text{C}$ вредности ароматичних дитерпеноида су сличне са $\delta^{13}\text{C}$ вредностима засићених дитерпеноида, потврђујући њихово униформно порекло из четинара. Ранија истраживања су показала да дијагенетска ароматизација није праћена битнијим променама у изотопском саставу угљеника (O'Malley et al., 1994; Schoell et al., 1994b; Silliman et al., 2000). Сходно томе, изотопски отисци су веома корисни индикатори за биолошке прекурсоре геомолекула. Међутим, Freeman et al. (1994) су закључили да ароматизација ипак утиче на $\delta^{13}\text{C}$ вредности. Према том истраживању производи ароматизације су били у просеку за 1,2 ‰ сиромашнији у тежем изотопу, ^{13}C у односу на своје могуће прекурсоре (од 1,5 ‰ обогаћење у ^{13}C до 4 ‰ осиромашење у ^{13}C). Слично подацима из наведеног истраживања, просечне вредности $\delta^{13}\text{C}$ испитиваних лигнита показују благо опадајући тренд са повећањем ароматизације (табела 10). Исти тренд је запажен и за лигните лежишта Ковин (Mitrović et al., 2017), који заједно са басеном Костолац чине јединствен угљени басен (раздваја их река Дунав; Лончаревић, Симић, 1992). Како је дијагенетска ароматизација контролисана микробном активношћу и каталитичким ефектом глине, може се претпоставити да

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

фракционисање изотопа угљеника, које прати овај процес делимично зависи од микробних популација.

Релативно сличне просечне $\delta^{13}\text{C}$ вредности дехидроабијетана и симонелита (табела 10) потврђују предложено директну везу прекурсор-производ (слика 63). Са друге стране, просечне $\delta^{13}\text{C}$ вредности ретена се више разликују (табела 10), што највероватније произилази из могућих различитих путева настанка ретена из дехидроабијетана (Otto, Simoneit, 2001; Otto et al., 2003; Haberer et al., 2006; Markova et al., 2017, слика 63) и/или различитих четинарских извора за ова једињења. 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 (табела 10; слика 63), али је у овом случају ситуација компликованија, јер 16,17-биснордехидроабијетан може потицати и из пимарадиена или изопимарадиена (Otto, Simoneit, 2001, Otto et al., 2003), а не искључиво из дехидроабијетана.

$\delta^{13}\text{C}$ вредности тотарана показују благо обогаћивање у ^{13}C изотопу у поређењу са симонелитом, док $\delta^{13}\text{C}$ вредности за семпервиран имају супротан тренд (табела 10). Благо обогаћивање тежим изотопом угљеника у случају тотарана може бити објашњено утицајем *Taxodiaceae*, која се генерално карактерише повишеном вредношћу $\delta^{13}\text{C}$, у односу на фамилију *Cupressaceae* (Smith, Epstein, 1971; Grice, Brocks, 2011).

2-Метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопропилнафтален (IPN) је предложен као производ цепања/отварања прстена А у дехидроабијетану и као могући прекурсор за даље формирање кадалена (слика 63; Otto, Wilde, 2001; Stefanova et al., 2005a). $\delta^{13}\text{C}$ вредности IPN су сличне као код дехидроабијетана, што је и очекивано, с обзиром да ова дијагенетска трансформација није праћена променом у броју С-атома (слика 63; табела 10).

Благе варијације у вредностима $\delta^{13}\text{C}$ појединачних дитерпеноида могу бити последица порекла ових биомаркера из различитих фамилија четинара, и/или каснијих дијагенетских промена. Међутим, средње $\delta^{13}\text{C}$ вредности свих

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

анализираних дитерпеноида показују тренд осиромашења ^{13}C изотопом од III до I угљеног слоја (табела 10). Узимајући у обзир да се разлике у изотопском саставу $\delta^{13}\text{C}$ биљних смола одражавају и на $\delta^{13}\text{C}$ вредности индивидуалних угљоводоника који из њих потичу (Grice, Brocks, 2011), ниже $\delta^{13}\text{C}$ вредности појединачних дитерпеноида у I угљеном слоју могу се приписати већем уделу фамилија *Pinaceae* и/или *Cupressaceae*, јер је показано да су њихове смоле обогаћеније у ^{12}C у поређењу са смолама фамилија *Araucariaceae* и *Taxodiaceae* (Smith, Epstein, 1971; Grice, Brocks, 2011). Већи допринос *Pinaceae* у I угљеном слоју се такође одражава и кроз највише средње вредности односа пимаран/16 α (H)-филокладан и трициклични/тетрациклични дитерпеноиди (слика 58; табела 9). Са друге стране, пошто су дијаграми на слици 56 показали је да TPI у већој мери контролисан влажношћу него доприносом четинарске вегетације, утицај температуре и влажности на изотопски састав дитерпеноида не може бити искључен (Bechtel et al., 2002, 2008; Grice, Brocks, 2011), поготову што су у испитиваном подручју потврђене сезонске промене климе током горњег миоцена (нарочито у погледу влажности тј. падавина) (Ivanov et al. 2002, 2007; Utescher et al., 2009).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 9. Вредности параметара израчунатих из расподеле дитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида

Узорак	Слој	Пим./ 16 α (H)-Фил.	Три Ди/ Тетра Ди	Ди/(Ди+Три) зас.	Аром. Ди (%)	Ди/(Ди+Три) аром.	1-Ар. прстен/(1-+2- +3-Ар. прстена) Ди	Ретен/IPN	1-Ар. прстен/ (1-+3-+4-Ар. прстена) Три, Г1	T2/T1	Зас. Три (%)
A-399/1	I	0,83	1,05	0,9971	88,44	0,97	0,25	3,73	0,25	0,22	0,27
A-399/3	I	0,51	0,48	0,9970	79,27	0,92	0,18	3,87	0,24	0,15	0,28
A-399/5	I	0,20	0,22	0,9750	73,08	0,82	0,38	1,00	0,53	0,75	1,47
A-399/7	II	0,25	0,27	0,9909	65,33	0,84	0,31	1,50	0,46	0,32	0,82
A-399/8	II	0,30	0,30	0,9679	73,81	0,86	0,42	0,96	0,56	1,00	2,11
A-399/9	III	0,14	0,19	0,9759	81,91	0,94	0,31	1,99	0,41	0,39	1,92
A-339/2	I	0,48	0,56	0,9990	86,22	0,96	0,17	3,87	0,24	0,15	0,09
A-339/4	I	0,71	0,82	0,9896	84,55	0,94	0,17	3,23	0,25	0,16	0,78
A-339/6	I	0,27	0,32	0,9879	71,01	0,84	0,26	2,43	0,38	0,24	1,05
A-339/7	II	0,32	0,38	0,9746	76,12	0,87	0,30	2,05	0,46	0,25	1,74
A-339/8	III	0,20	0,34	0,9963	87,98	0,97	0,27	1,94	0,47	0,41	0,32
A2I-414/1	I	0,65	0,75	0,9975	90,45	0,98	0,15	5,70	0,15	0,15	0,23
A2I-414/3	I	0,25	0,44	0,9896	75,23	0,90	0,15	3,75	0,17	0,18	0,93
A2I-414/6	I	0,05	0,06	0,9915	72,44	0,84	0,30	H.O.	0,30	0,34	0,79
A2I-414/7	II	0,51	0,55	0,9933	64,34	0,79	0,38	2,21	0,38	0,35	0,61
A3-489/1	I	0,64	0,71	0,9973	79,39	0,94	0,22	3,96	0,23	0,15	0,26
A3-489/2	I	1,95	1,66	0,9960	71,68	0,88	0,27	2,33	0,38	0,35	0,38
A3-489/3	I	0,69	0,65	0,9374	67,78	0,85	0,33	2,03	0,38	0,35	5,57
A3-489/4	I	0,34	0,37	0,9788	82,34	0,91	0,35	0,87	0,49	0,50	1,62
A3-489/5	I	0,37	0,45	0,9669	63,80	0,77	0,22	2,74	0,34	0,28	3,18
A3-489/6	II	0,62	0,63	0,9936	62,01	0,84	0,27	1,83	0,36	0,29	0,56
A3-489/7	II	0,44	0,44	0,8887	68,12	0,85	0,39	0,66	0,73	0,77	1,26
A3-489/8	II	0,55	0,57	0,9660	58,02	0,69	0,28	1,96	0,37	0,25	2,45
A3-489/9	III	0,21	0,26	0,9823	70,60	0,89	0,44	0,72	0,74	0,67	1,33
A-489/2	I	0,27	0,32	0,9911	81,22	0,93	0,31	1,50	0,35	0,52	0,77
A-489/3	II	0,59	0,61	0,8655	75,48	0,89	0,47	0,98	0,57	0,63	1,67
Bt-369/2	I	0,44	0,45	0,9898	58,56	0,74	0,36	2,07	0,41	0,43	0,79
A1J-369/1	I	0,79	0,81	0,9975	85,96	0,97	0,26	3,80	0,23	0,17	0,24
A1J-369/3	I	0,90	0,96	0,9996	90,50	0,96	0,21	3,36	0,25	0,06	0,04
A1J-369/5	I	1,11	1,13	0,9972	82,32	0,93	0,30	1,98	0,38	0,27	0,26
A1J-369/7	II	0,31	0,35	0,9923	78,75	0,92	0,41	1,11	0,73	0,97	0,58
A3-429/1	I	0,90	0,96	0,9746	77,37	0,95	0,27	H.O.	0,37	0,27	2,09
A3-429/2	I	0,21	0,25	0,9898	88,41	0,95	0,38	0,37	0,73	0,88	0,78
A2T-339/2	I	0,14	0,18	0,9822	84,71	0,95	0,60	0,25	0,89	1,15	1,20
A2T-339/4	I	1,80	1,89	0,9927	85,42	0,94	0,31	2,12	0,37	0,27	0,66
A2T-339/5	II	0,12	0,21	0,9743	67,95	0,85	0,29	1,97	0,38	0,24	1,94
A2T-339/6	III	0,09	0,12	0,8783	76,12	0,92	0,49	0,37	0,78	0,96	6,21
A3-369/1	I	0,69	0,74	0,9996	94,51	0,99	0,25	3,08	0,24	0,18	0,04
A3-369/3	I	0,57	0,61	0,9952	84,26	0,95	0,29	0,85	0,43	0,50	0,42
A3-369/6	I	0,58	0,59	0,9901	88,30	0,94	0,27	1,77	0,35	0,39	0,86
Bt-429/3	II	0,15	0,19	0,9932	83,83	0,95	0,33	0,84	0,66	0,67	0,59

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 9, наставак

Узорак	Слој	Пим./ 16 α (Н)-Фил.	Три Ди/ Тетра Ди	Ди/(Ди+Три) Зас.	Аром. Ди. (%)	Ди/(Ди+Три) аром.	1-Ар. прстен/(1-+2- +3-Ар. прстена) Ди	Ретен/IPN	1-Ар. прстен/ (1-+3-+4-Ар. прстена) Три, Г1	T2/Г1	Зас. Три. (%)
Средња вредност	I	0,63	0,67	0,9885	80,28	0,91	0,28	2,53	0,36	0,35	0,96
Минимум		0,05	0,06	0,9374	58,56	0,74	0,15	0,25	0,15	0,06	0,04
Максимум		1,95	1,89	0,9996	94,51	0,99	0,60	5,70	0,89	1,15	5,57
Станд. дев.		0,45	0,43	0,0135	8,88	0,07	0,09	1,35	0,16	0,25	1,18
Средња вредност	II	0,38	0,41	0,9637	70,34	0,85	0,35	1,46	0,51	0,52	1,30
Минимум		0,12	0,19	0,8655	58,02	0,69	0,27	0,66	0,36	0,24	0,56
Максимум		0,62	0,63	0,9936	83,83	0,95	0,47	2,21	0,73	1,00	2,45
Станд. дев.		0,17	0,16	0,0444	7,86	0,07	0,07	0,56	0,14	0,30	0,71
Средња вредност	III	0,16	0,23	0,9582	79,15	0,93	0,38	1,26	0,60	0,61	2,45
Минимум		0,09	0,12	0,8783	70,60	0,89	0,27	0,37	0,41	0,39	0,32
Максимум		0,21	0,34	0,9963	87,98	0,97	0,49	1,99	0,78	0,96	6,21
Станд. дев.		0,06	0,09	0,0539	7,48	0,03	0,10	0,83	0,19	0,27	2,60

Легенда: Пим./16 α (Н)-Фил.=Пимаран/16 α (Н)-Филокладан, израчунато из ТИС засићене фракције;

Три Ди/Тетра Ди = Σ Трициклични дитерпеноиди/ Σ Тетрациклични дитерпеноиди = (Пимаран + Норпимаран + Норизопимаран + Фихтелит + Изопимарадиен)/(16 α (Н)-Филокладан + Бејеран + 16 α (Н)-Кауран + Атисен + 16 β (Н)-Филокладан + Изофилокладан), израчунато из ТИС засићене фракције;

Ди/(Ди+Три)зас. = Σ Дитерпеноиди/(Σ Дитерпеноиди + Σ Тритерпеноиди), израчунато из ТИС засићене фракције, Σ Дитерпеноиди = (16 α (Н)-Филокладан + Пимаран + Бејеран + Изопимарадиен + Норпимаран + Норизопимаран + 16 α (Н)-Кауран + 16 β (Н)-Филокладан + Изофилокладан + Фихтелит + Атисен + Лабдан), Σ Тритерпеноиди = (Де-А-олеан-12-ен + Де-А-олеан-13(18)-ен + Де-А-олеан-18-ен + Де-А-урс-13(18)-ен + Де-А-урс-12-ен + Де-А-лупан + Де-А-олеанадиен + Де-А-тритерпен + Де-А-олеанан);

Аром. Ди.(%) – Релативна обилност укупних дитерпеноида у ТИС ароматичне фракције;

Ди/(Ди+Три)аром. = Σ Ароматични дитерпеноиди/(Σ Ароматични дитерпеноиди + Σ Ароматични тритерпеноиди), израчунато из ТИС ароматичне фракције, Σ Ароматични дитерпеноиди= (18-Норабијета-6,8,11,13-тетраен + 19-Норабијета-8,11,13-триен + 18-Норабијета-8,11,13-триен + 2-Метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопропилнафтален + Дехидроабидетан + Симонелит + Ретен + Семпервиран + Тотаран + Хибаен + 2-Метилретен + 16,17-Биснордехидроабидетан + Пимарадиен + Абијетадиен + 3-Кетосимонелит), Σ Ароматични тритерпеноиди= (24,25-Диноролеана-1,3,5(10),12-тетраен + 24,25-Динорурса-1,3,5(10),12-тетраен + 24,25-Динорлуца-1,3,5(10)-триен + Пентаметилдодекахидрохризен + 3,4,7,12а-Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октахидрохризен + 3,3,7,12а-Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октахидрохризен + 3,4,7-Триметил-1,2,3,4-тетрахидрохризен + 3,3,7-Триметил-1,2,3,4-тетрахидрохризен + 1,2,4а,9-Тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-октахидропицен + 2,2,4а,9-Тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-октахидропицен + 1,2,9-Триметил-1,2,3,4-

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

тетрахидропицен + 2,2,9-Триметил-1,2,3,4-тетрахидропицен + Триароматични де-А-лупан + Тетранор-лупа-1,3,5(10),6,8,11,13-хептаен);

1-Ар. прстен дитерпеноиди = (18-Норабијета-6,8,11,13-тетраен + 19-Норабијета-8,11,13-триен + 18-Норабијета-8,11,13-триен + 16,17-Биснордехидроабијетан + Дехидроабијетан), 2-Ар. прстена дитерпеноиди = (2-Метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопропилнафтален + Симонелит + Тотаран + Семпервиран), 3-Ар. прстен дитерпеноиди = (Ретен + 2-Метилретен) израчунато из ТИС ароматичне фракције (Haberger et al., 2006);

Ретен/IPN = Ретен/2-Метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопропилнафтален;

1-Ар. прстен/(1+3+4-Ар. прстенови)Три, T1, Степен ароматизације нехопаноидних пентацикличних тритерпеноида према путу прогресивне ароматизације (слика 64), 1-Ар. прстен нехопаноидни тритерпеноиди = (24,25-Диноролеана-1,3,5(10),12-тетраен + 24,25-Динорурса-1,3,5(10),12-тетраен + 24,25-Динорлупа-1,3,5(10)-триен), 3-Ар. прстен нехопаноидни тритерпеноиди = (Тетранорлупа-1,3,5(10),6,8,11,13-хептаен + 1,2,4а,9-Тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-октахидропицен + 2,2,4а,9-Тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-октахидропицен), 4-Ар. прстен нехопаноидни тритерпеноиди = (1,2,9-Триметил-1,2,3,4-тетрахидропицен + 2,2,9-Триметил-1,2,3,4-тетрахидропицен), израчунато из ТИС ароматичне фракције;

T2/T1 - Де-А деградовани тетрациклични ароматични нехопаноидни тритерпеноиди/Пентациклични ароматични нехопаноидни тритерпеноиди,

T2/T1 = (Пентаметилдодекахидрохризен + 3,4,7,12а-Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октахидрохризен + 3,3,7,12а-Тетраметил-1,2,3,4,4а,11,12,12а-октахидрохризен + 3,4,7-Триметил-1,2,3,4-тетрахидрохризен + 3,3,7-Триметил-1,2,3,4-тетрахидрохризен + Триароматични де-А-лупан)/(24,25-Диноролеана-1,3,5(10),12-тетраен + 24,25-Динорурса-1,3,5(10),12-тетраен + 24,25-Динорлупа-1,3,5(10)-триен + Тетранор-лупа-1,3,5(10),6,8,11,13-хептаен + 1,2,4а,9-Тетраметил-1,2,3,4,4а, 5,6,14b-октахидропицен + 2,2,4а,9-Тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-октахидропицен + 1,2,9-Триметил-1,2,3,4-тетрахидропицен + 2,2,9-Триметил-1,2,3,4-тетрахидропицен), израчунато из ТИС ароматичне фракције;

Зас. Три. (%) - Релативна обилност укупних нехопаноидних тритерпеноида у ТИС засићене фракције;

Н.О. - Није одређено.

Табела 10. Вредности $\delta^{13}\text{C}$ појединачних дитерпеноида у изабраним узорцима

Узорак	Слој	Бејеран	Пимаран	16 α (H)- Филокладан	Дехидроабијетан	Симонелит	Ретен	2-Метилретен	16,17-BNDHA	Тотаран	Семпервиран	IPN
A-399/1	I	-25,2	-26,3	-26,6	-26,3	-26,8	-27,9	-27,5				
A-399/3	I	-25,9	-26,7	-26,8	-27,2	-27,6	-28,3	-28,0			-27,9	
A-399/5	I	-25,2	-26,1	-26,5	-26,6	-26,8	-28,4	-28,1				
A-399/7	II	-25,1	-26,0	-26,3	-26,2	-26,7	-27,5	-27,1			-27,2	-26,8
A-399/8	II	-24,8	-25,6	-25,7	-25,8	-25,9	-27,0				-26,3	-26,0
A-399/9	III	-25,1	-25,8	-26,1								
A-339/2	I	-24,8	-26,0	-26,2	-26,8	-27,4	-27,9					
A-339/4	I	-25,5	-26,1	-26,4	-26,8	-26,8						
A-339/6	I	-26,3	-27,0	-27,3	-27,2	-27,5	-28,0	-27,3			-27,9	-27,6
A-339/8	III	-25,2	-26,0	-26,2	-26,3	-26,8	-27,8		-26,6			
A2I-414/1	I	-25,4	-26,4	-26,6	-26,9	-27,2	-28,7		-27,2		-27,7	
A2I-414/3	I	-26,1	-27,0	-27,3	-27,5	-27,9	-29,0	-28,5		-27,7	-28,3	
A2I-414/6	I	-25,4	-26,0	-26,1	-26,8	-27,4	-28,3		-27,3	-27,2	-27,7	-26,9

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

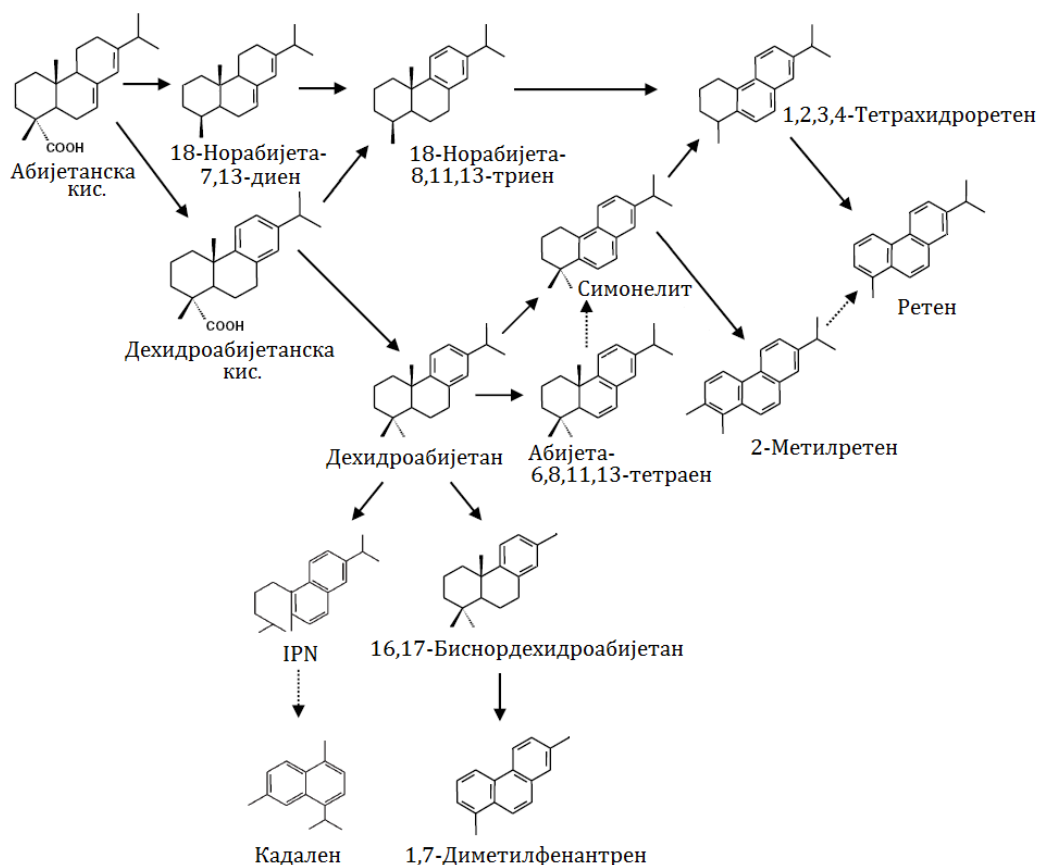
Табела 10, наставак

Узорак	Слој	Бејеран	Пимаран	16 α (H)- Филокладан	Дехидроабијетан	Симонелит	Ретен	2-Метилретен	16,17-BNDHA	Тотаран	Семпервиран	IPN
A2I-414/7	II	-25,1	-25,7	-25,9	-26,2	-27,1			-26,2		-27,5	
A3-489/1	I	-25,9	-26,8	-27,0	-27,3	-27,8	-29,1				-28,0	
A3-489/3	I	-26,1	-26,9	-27,2	-27,3	-27,5	-28,7			-27,4	-27,9	-27,5
A3-489/5	I	-25,6	-26,8	-27,1	-27,1	-26,9	-28,4					-27,0
A3-489/6	II	-25,7	-26,5	-27,0	-27,2	-27,7	-29,0		-27,4	-27,3	-28,0	-27,7
A3-489/9	III	-25,4	-26,1	-26,4	-26,6	-26,7			-26,6			-26,7
A-489/2	I	-26,3	-27,0	-27,3	-27,4	-27,6	-28,4	-28,2			-28,0	-27,5
A-489/3	II	-25,5	-26,2	-26,6	-27,0	-27,1	-28,5	-28,2	-27,0	-26,7	-27,5	-27,2
Bt-369/2	I	-25,6	-26,5	-26,8	-26,6	-26,8	-27,9	-27,5	-26,7	-26,5		-26,5
A1J-369/1	I	-25,1	-26,1	-26,4	-26,6	-27,1	-27,9			-27,0	-27,4	
A1J-369/3	I	-26,0	-27,1	-27,4	-27,6	-27,8	-28,9	-28,5				
A1J-369/5	I	-24,8	-25,7	-25,9	-26,3	-26,7	-27,9		-26,7			
A1J-369/7	II	-25,5	-26,4	-26,6	-26,3	-27,0	-27,8	-27,3	-26,5	-26,5	-26,8	-26,1
A3-429/1	I	-25,3	-26,4	-26,8	-26,9	-27,5	-29,0	-28,7			-27,7	
A3-429/2	I	-25,0	-26,1	-26,4	-26,6	-26,6	-28,6	-28,1				-26,8
A2T-339/2	I	-25,0	-25,8	-26,0	-26,2	-26,4	-27,6	-27,0		-26,5	-26,9	
A2T-339/4	I	-25,5	-26,3	-26,8	-26,9	-27,0	-28,7			-26,6	-27,5	-27,0
A2T-339/6	III	-25,3	-26,0	-26,3								-26,4
A3-369/1	I	-25,5	-26,4	-26,7	-26,9	-27,0	-28,4	-27,5				
A3-369/3	I	-25,8	-26,8	-27,0	-27,2	-27,8	-28,7	-28,4				-27,0
A3-369/6	I	-25,4	-26,4	-26,5	-26,6	-26,8	-27,7	-27,4	-27,0			
Bt-429/3	II	-25,1	-26,1	-26,2	-26,6	-27,3	-28,4					
Средња вредност	I	-25,5	-26,4	-26,7	-26,9	-27,2	-28,4	-27,9	-27,0	-27,0	-27,7	-27,1
Минимум		-26,3	-27,1	-27,4	-27,6	-27,9	-29,1	-28,7	-27,3	-27,7	-28,3	-27,6
Максимум		-24,8	-25,7	-25,9	-26,2	-26,4	-27,6	-27,0	-26,7	-26,5	-26,9	-26,5
Стандардна девијација		0,44	0,41	0,43	0,38	0,43	0,45	0,53	0,28	0,47	0,36	0,37
Средња вредност	II	-25,3	-26,1	-26,3	-26,5	-27,0	-28,0	-27,5	-26,8	-26,8	-27,2	-26,8
Минимум		-25,7	-26,5	-27,0	-27,2	-27,7	-29,0	-28,2	-27,4	-27,3	-28,0	-27,7
Максимум		-24,8	-25,6	-25,7	-25,8	-25,9	-27,0	-27,1	-26,2	-26,5	-26,3	-26,0
Стандардна девијација		0,32	0,35	0,44	0,49	0,54	0,73	0,58	0,53	0,41	0,61	0,72
Средња вредност	III	-25,2	-26,0	-26,2	-26,4	-26,8	-27,8	/	-26,6	/	/	-26,6
Минимум		-25,4	-26,1	-26,4	-26,6	-26,8	-27,8	/	-26,6	/	/	-26,7
Максимум		-25,1	-25,8	-26,1	-26,3	-26,7	-27,8	/	-26,6	/	/	-26,4
Стандардна девијација		0,12	0,11	0,11	0,19	0,07	0,12	/	/	/	/	0,21

Легенда: 16,17-BNDHA – 16,17-Биснордехидроабијетан; IPN – 2-Метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопропилнафтаген.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић



Слика 63. Шематски приказ постанка ароматичних дитерпеноида (модификовано према Simoneit et al., 1986; Otto, Wilde, 2001; Otto et al., 2003; Stefanova et al., 2005a).

Легенда: IPN – 2-Метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопропилнафтален.

6.3.2.6. Тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом и њихов $\delta^{13}C$

Допринос ангиоспермне вегетације ОС лигнита је доказан присуством нехопаноидних тритерпеноида.

У засићеној фракцији, ови биомаркери су у анализираним лигнитима представљени искључиво тетрацикличним де-А-деградованим једињењима (де-А-тритерпени и де-А-тритерпани), док се у ароматичној фракцији јављају и пентациклични (недеградовани) и тетрациклични (де-А-деградовани) тритерпеноиди (слике 58, 59). Овакав резултат је у сагласности са ранијим истраживањима Trendel et al. (1989) и Jacob et al. (2007), који су запазили да

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

рана дијагенетска трансформација тритерпеноида виших биљака чешће резултује стварањем ароматичних или де-А-деградованих тритерпана, него формирањем незасићених и засићених пентацикличних једињења. Пентациклични ароматични тритерпеноиди су обилнији од тетрацикличних де-А-деградованих ароматичних једињења (параметар T2/T1; слике 58, 59, 64, 65; табела 9) у свим узорцима. Међу пентацикличним ароматичним тритерпеноидима преовладавају једињења са једним или три ароматична прстена. Концентрација тетраароматичних аналога је веома ниска, док потпуно ароматизовани пентаароматични пицен и његови метиловани деривати нису идентификовани, што је у сагласности са ниском зрелости ОС. Добијени резултати указују на умерен степен ароматизације тритерпеноида, што је у складу са претходно описаном ароматизацијом дитерпеноида (поглавље 6.4.2.5).

Овака расподела тритерпеноида са нехопаноидним скелетом у костолачким лигнитима је у сагласности са два главна дијагенетска пута трансформације њихових прекурсора у дисоксичним условима, која воде ка настанку или де-А-деградованих тритерпана или делимично ароматизованих пентацикличних тритерпана (Jacob et al., 2007). Иако, као што је већ наглашено, однос Pr/Ph има врло ограничену примену код лигнита, вредности овог параметра (табела 5) такође упућују на дисоксичну средину. Де-А-лупан је најобилнији нехопаноидни тритерпеноид у засићеној фракцији, док су најзаступљенија једињења у ароматичној фракцији испитиваних узорака 24,25-динорлупа-1,3,5(10)-триен и 1,2,4а,9-тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-октахидропицен (слике 58, 59). Доминација де-А-лупана у засићеној фракцији свих узорака указује на већу осетљивост де-А-тритерпана са скелетом олеанана и урсана од оних са лупанским скелетом на даље дијагенетске трансформације. Овакав резултат може се објаснити разликом у структури најчешћих биљних прекурора, деривата олеанана и урсана (α - и β -амирина) и прекурсора, лупана у лигнитима. Наиме, лупани имају двоструку везу ван прстена у изопропил-групи, која под повољним условима радије подлеже редукацији него што представља полазну тачку за

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

ароматизацију, која је омогућена присуством унутрашње двоструке везе на C-12 у α - и β -амирину.

Већа стабилност деривата лупана током дијагенетских промена је уочљива и из расподеле ароматичних нехопаноидних тритерпеноида. Наиме, обилност моноароматичног 24,25-динорлупа-1,3,5(10)-триена је била већа у свим узорцима у односу на његов триароматични аналог, тетранорлупа-1,3,5(10),6,8,11,13-хептаен, док је триароматични олеанански дериват (2,2,4а,9-тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-октахидропицен тј. тетранор-олеана-1,3,5(10),6,8,11,13-хептаен) значајно преовладавао над моноароматичним 24,25-диноролеана-1,3,5(10),12-тетраеном (слика 59).

Иако нехопаноидни тритерпеноиди нису специфични таксономски индикатори фамилија ангиосперми, релативно висока заступљеност деривата лупана у испитиваним узорцима упућује на допринос фамилије *Betulaceae* (Worobiec, Szynkiewicz, 2007; Koutsodendris et al., 2013). Овакав резултат је у складу са климатским условима током касног миоцена у Србији који указују на умерене услове и расподелом палиноморфних заједница у суседном лежишту Ковин (Milivojević, Životić, 2006; Životić et al., 2007; Milivojević et al., 2014).

Због генерално ниских обилности нехопаноидних тритерпеноида у костолачком лигниту, $\delta^{13}\text{C}$ ових биомаркера је мерен само у неколико узорака и то искључиво у ароматичној фракцији (табела 11). Просечне $\delta^{13}\text{C}$ вредности ароматичних тритерпеноида, који указују на ангиоспермно порекло, су за 2 – 3 ‰ сиромашније у ^{13}C изотопу у поређењу са ароматичним дитерпеноидима (табеле 10 и 11), што је у складу са подацима из литературе (Schoell et al., 1994b; Tuo et al., 2003; Bechtel et al., 2008). Моноароматични дериват лупана, 24,25-динорлупа-1,3,5(10)-триен је незнатно сиромашнији у тежем изотопу у односу на моноароматични олеанански дериват, 24,25-диноролеана-1,3,5(10),12-тетраен. $\delta^{13}\text{C}$ вредности пентацикличних триароматичних тетраметилоктахидропицена благо су обогаћеније у ^{13}C изотопу у односу на $\delta^{13}\text{C}$ вредности тетрацикличних триароматичних тетраметилоктахидрохризена (табела 11). Овај резултат је у сагласности са подацима из литературе (Schoell et al., 1994b; Bechtel et al., 2012).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

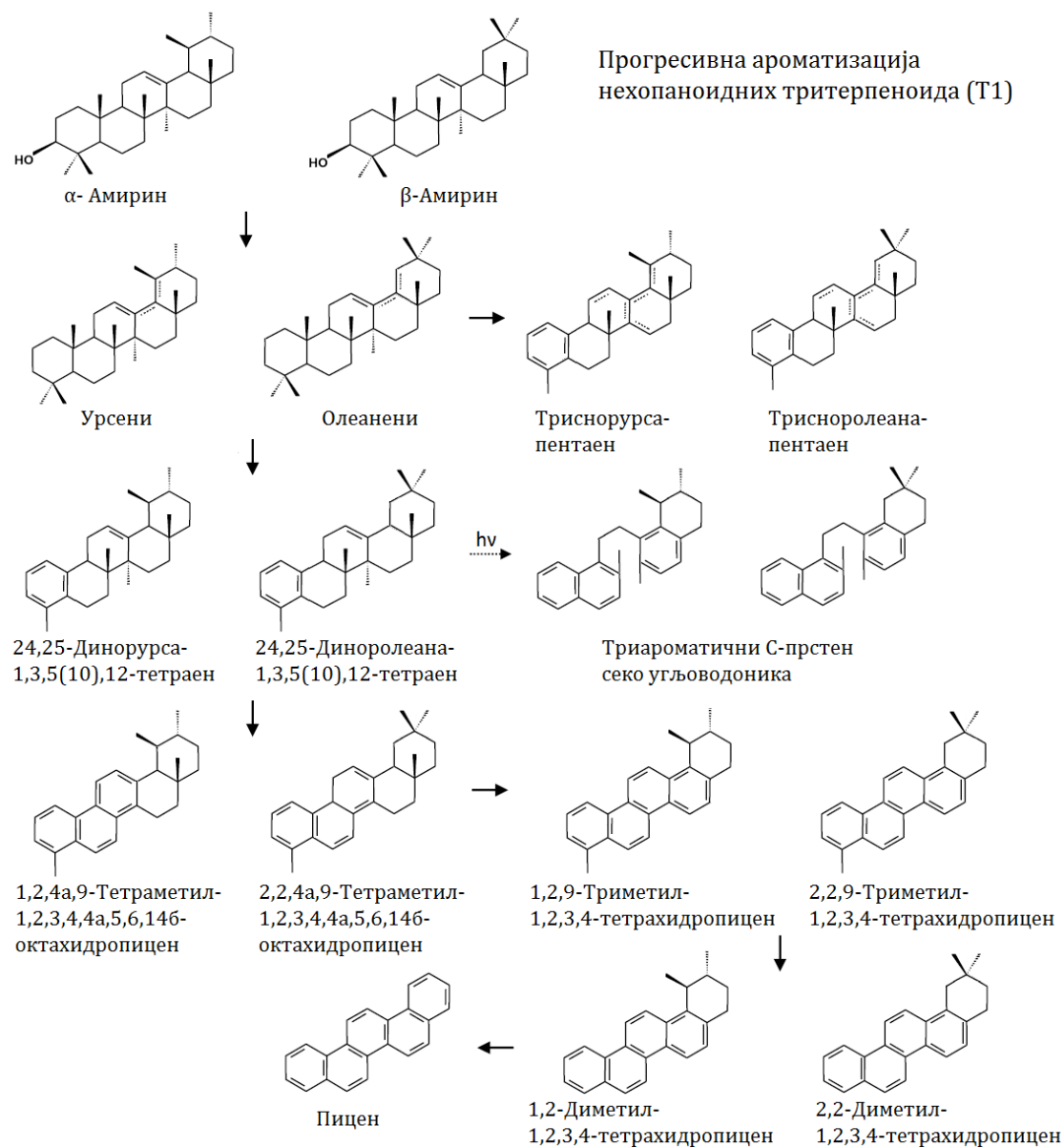
Упоредивањем вредности $\delta^{13}\text{C}$ 24,25-диноролеана-1,3,5(10),12-тетраена и његовог ароматичног аналога 2,2,4а,9-тетраметил-1,2,3,4,4а,5,6,14b-октахидроцицена запажено је врло благо осиромашење у ^{13}C изотопу током прогресивне ароматизације.

Тетрациклична де-А-ароматична једињења имају негативније $\delta^{13}\text{C}$ вредности од пентацикличних, што указује на већу промену у изотопском саставу угљеника током ароматизације праћене деградацијом прстена-А него при прогресивној ароматизацији (слике 64, 65; табела 11). Међутим, разлика у $\delta^{13}\text{C}$ моноароматичних (дехидроабијетана) и триароматичних (ретена) дитерпеноида је израженија од разлике $\delta^{13}\text{C}$ између моноароматичних и триароматичних пентацикличних тритерпеноида (табеле 10 и 11), што се може објаснити као резултат брже и интензивније ароматизације нехопаноидних тритерпеноида током врло раних фаза дијагенезе (Kalkreuth et al., 1998; Jacob et al., 2007; Nakamura et al., 2010).

Према доступним подацима, изотопски састав једињења које је огледно идентификовано као нор-ланоста(еуфа)хексаен (Jacob et al., 2007) је по први пут измерен у костолачким лигнитима. $\delta^{13}\text{C}$ вредности овог биомаркера су сличне изотопском саставу ароматичних нехопаноидних тритерпеноида (табела 11), што указује на еуфанску или тирукаланску структуру које су широко распрострањене у фамилијама ангиосперми (Mishra et al., 2000; Wang et al., 2003).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

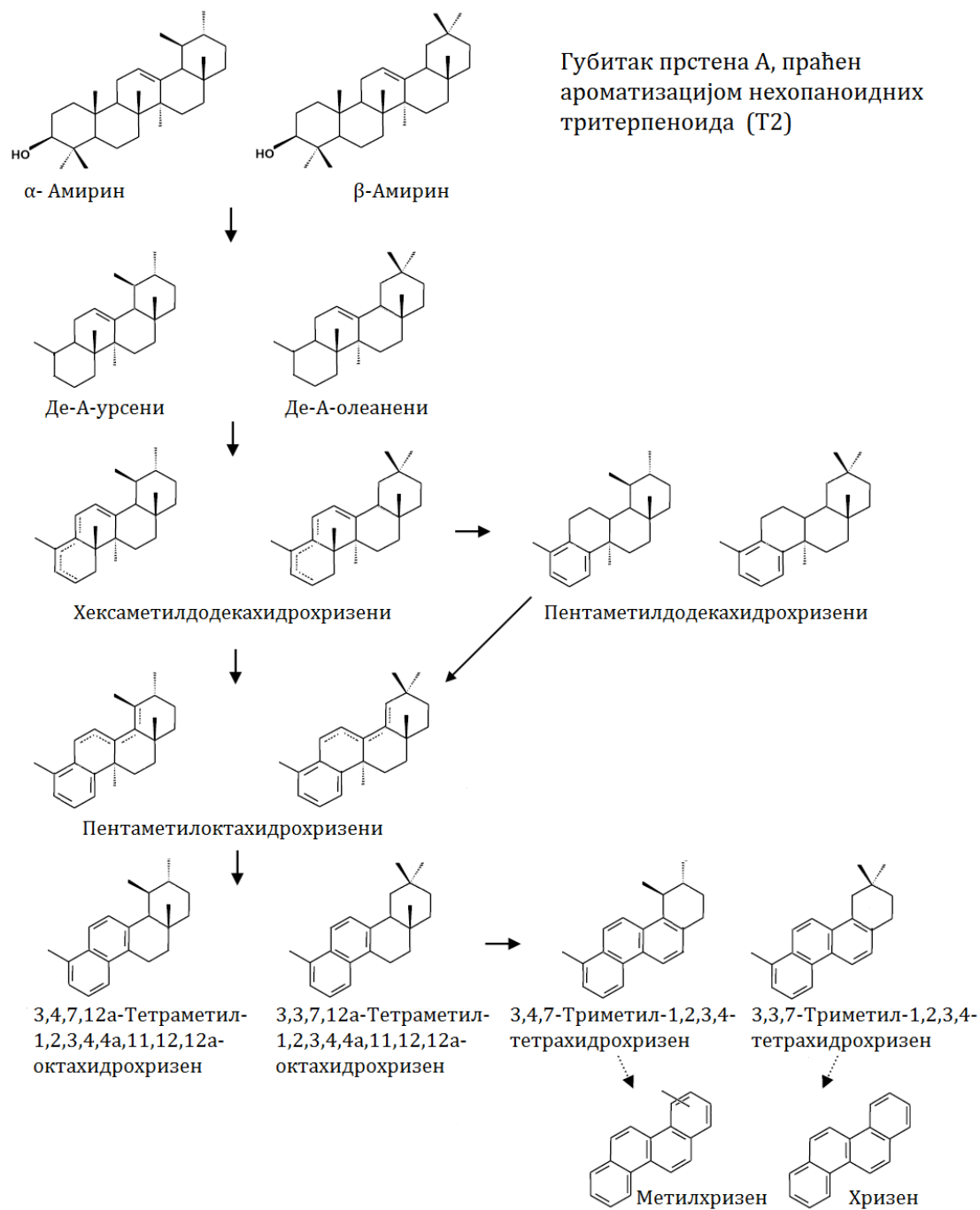
Наташа Д. Боковић



Слика 64. Шематски приказ пута прогресивне ароматизације пентацикличних нехопаноидних тритерпеноида (Т1) (модификовано према Wakeham et al., 1980; Tan, Heit, 1981; Stout, 1992).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић



Слика 65. Шематски приказ постанка де-А-деградованих ароматичних тетрациклических нехопаноидних тритерпеноида (Т2) (модификовано према Wakeham et al., 1980; Tan, Heit, 1981; Stout, 1992).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 11. Вредности $\delta^{13}\text{C}$ појединачних нехопаноидних тритерпеноида и нор-ланоста(еуфа)хексаена у изабраним узорцима

Узорак	Слој	24,25- Диноролеана- 1,3,5(10),12- тетраен	24,25-Динорлупа- 1,3,5(10)-триен	1,2,4а,9- Тетраметил- 1,2,3,4,4а,5,6,14b- октахидроцицен	2,2,4а,9- Тетраметил- 1,2,3,4,4а,5,6,14b- октахидроцицен	3,4,7,12а- Тетраметил- 1,2,3,4,4а,11,12,12а- октахидрохризен	3,4,7,12а- Тетраметил- 1,2,3,4,4а,11,12,12а- октахидрохризен	Норланоста(еуфа)- хексаен
A-399/1	I		-29,6	-30,2				-30,0
A-399/3	I		-29,4	-30,4	-30,2		-31,4	-29,5
A-399/5	I	-29,2	-29,9	-29,7	-30,6		-31,9	-30,4
A-399/8	II	-29,7	-30,2	-30,3	-30,5	-31,5	-32,0	
A-339/4	I		-29,6	-30,5	-30,9			
A-339/6	I		-29,4	-30,1		-30,9		-29,8
A2I-414/3	I	-29,2	-29,7	-29,5	-30,3			-29,6
A2I-414/6	I		-29,8	-29,8	-30,6		-31,4	-30,3
A2I-414/7	II		-30,2	-30,4	-30,8		-31,8	-30,1
A3-489/1	I			-29,8				
A3-489/3	I		-29,6	-29,7	-30,4			
A3-489/5	I		-29,7		-30,4		-31,3	
A3-489/6	II	-29,1	-29,7				-32,0	
A-489/2	I						-31,5	
A-489/3	II	-28,9	-29,8				-31,9	
Bt-369/2	I	-28,8	-29,2	-29,2	-29,7	-31,2	-31,8	-30,3
A1J-369/5	I		-30,1		-30,8			-30,7
A1J-369/7	II		-29,6					
A3-429/1	I					-31,0	-31,7	
A2T-339/2	I		-29,2	-29,0	-29,8			-29,8
A2T-339/4	I		-29,3		-30,0			-29,5
A3-369/3	I		-29,7	-29,9	-30,5			-30,3
A3-369/6	I							-29,9
Bt-429/3	II						-31,8	
Средња вредност	I	-29,1	-29,6	-29,8	-30,4	-31,0	-31,6	-30,0
Минимум		-29,2	-30,1	-30,5	-30,9	-31,2	-31,9	-30,7
Максимум		-28,8	-29,2	-29,0	-29,7	-30,9	-31,3	-29,5
Стандардна девијација		0,23	0,27	0,44	0,37	0,15	0,24	0,39
Средња вредност	II	-29,2	-29,9	-30,4	-30,7	-31,5	-31,9	-30,1
Минимум		-29,7	-30,2	-30,4	-30,8	-31,5	-32,0	-30,1
Максимум		-28,9	-29,6	-30,3	-30,5	-31,5	-31,8	-30,1
Стандардна девијација		0,41	0,27	0,07	0,18	/	0,10	/

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

6.3.2.7. *n*-Алконоли и масне киселине

Имајући у виду да је у битумену лигнита најобилнија поларна фракција, анализиране су и NSO-фракције изоловане из 10 изабраних узорака који потичу из 8 бушотина.

Главни састојци NSO-фракције су *n*-алканоли (n -C₁₂– n -C₂₈), масне киселине (n -C₆– n -C₃₀), кауранол, 3-кетосимонелит, феругинол, 6,7-дехидроферугинол, β-ситостерол и стигмастанол (слике 66, 67). Присуство кауранола и фенолних абијетана недвосмислено потврђује допринос фамилија *Taxodiaceae* и *Cupressaceae* прекурсорској ОС (Otto, Simoneit, 2001; Otto et al., 2003, 2005).

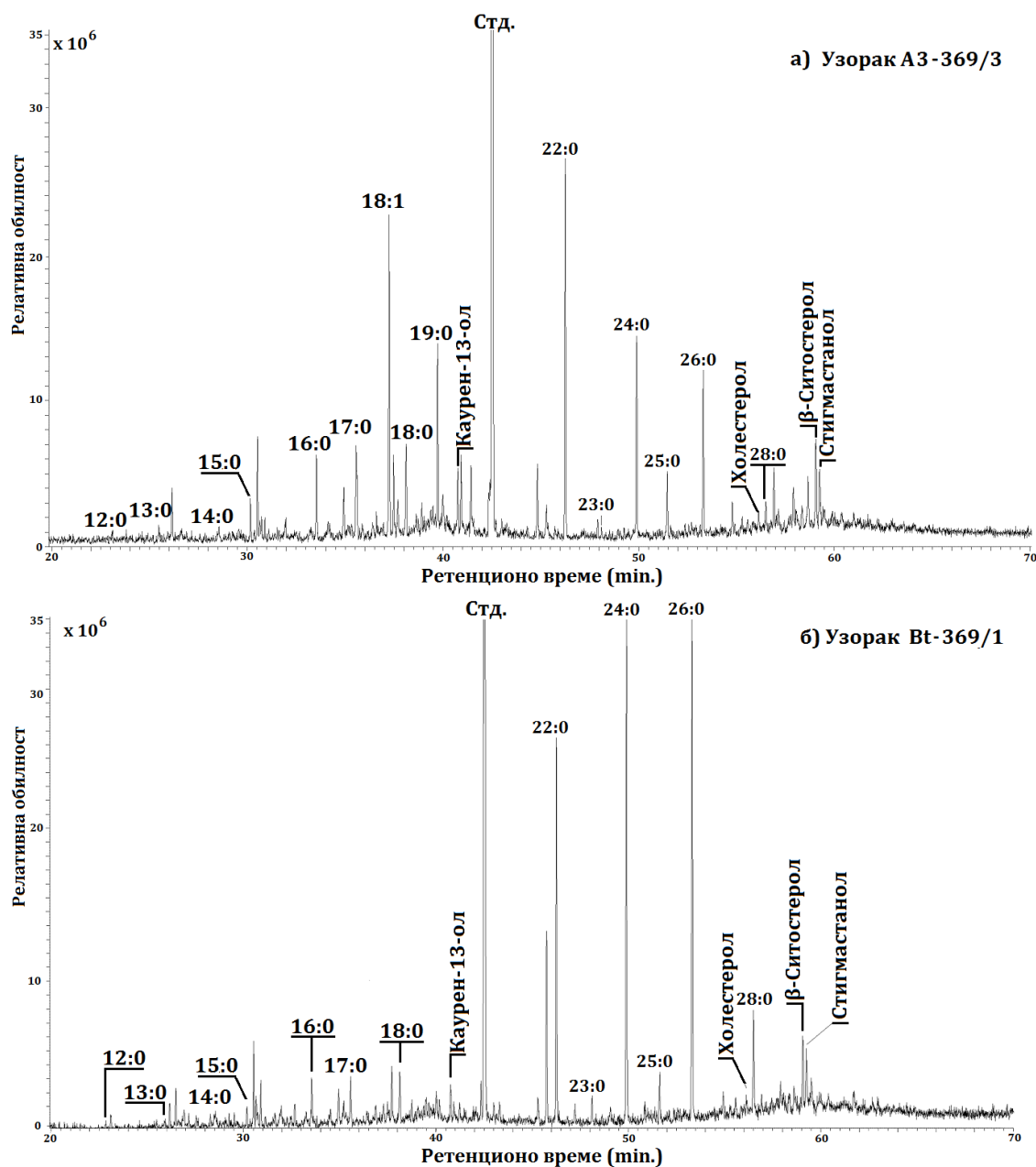
Сви узорци имају већи садржај масних киселина у односу на алкоhole. *n*-Алконоли су у испитиваним узорцима идентификовани у опсегу од C₁₂ до C₂₈ са доминацијом дуголанчаних парних хомолога C₂₂–C₂₈, који су још један у низу показатеља доприноса воскова сувоземних биљака ОС лигнита.

Присуство стероидних алкоhole са доминацијом C₂₉ хомолога, β-ситостерола и стигмастанола, као и мале количине холестерола, такође се приписују пореклу из сувоземних васкуларних биљака (слика 66).

Засићене масне киселине су присутне у опсегу C₆–C₃₀, при чему доминирају дуголанчани парни хомолози (C₁₂–C₂₈), са максимумом на пику који потиче од хексадеканске киселине. Идентификоване су и две незасићене масне киселине: 9-хексадеценска (C_{16:1}) и 9-октадеценска киселина (C_{18:1}). Овакав тип расподеле масних киселина, са израженом доминацијом парних над непарним хомолозима недвосмислено показује да су ова једињења директно наслеђена из епикутуларних воскова сувоземних биљака (слика 67; Fabiańska, Kurkiewicz, 2013).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

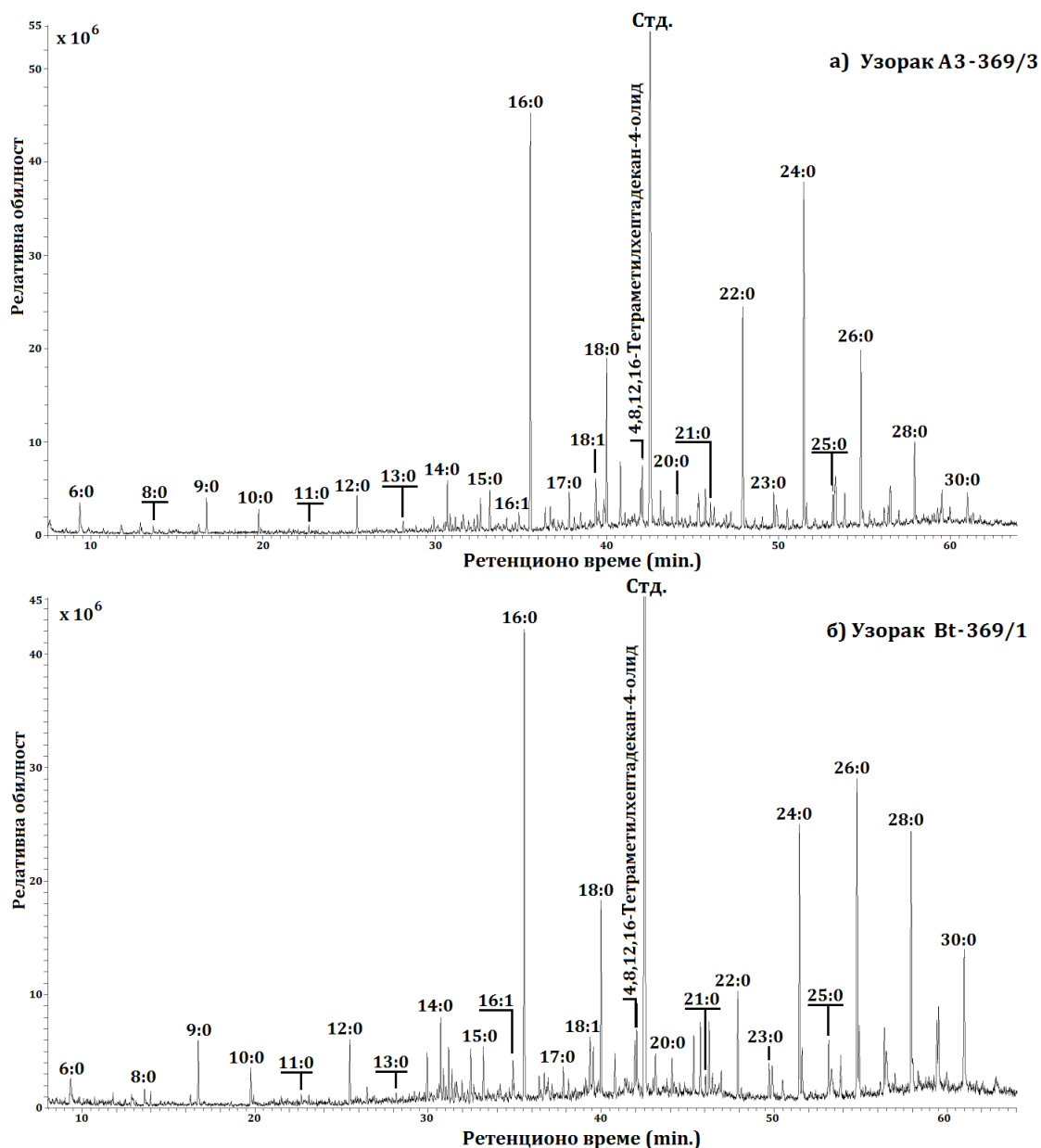


Слика 66. ТИС *n*-алканола поларне фракције (енг., Total Ion Current, TIC, хроматограм укупне јонске струје) узорка А3-369/3 (а) и узорка Вt-369/1 (б).

Легенда: *n*-Алколи су обележени по броју угљеникових атома, цифра после двотачке означава број незасићених веза; Стд. – Стандард, деутерисани тетракозан (C₂₄D₅₀).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић



Слика 67. ТИС масних киселина поларне фракције (енг., Total Ion Current, TIC, хроматограм укупне јонске струје) узорка А3-369/3 (а) и узорка Вt-369/1 (б).

Легенда: Масне киселине су обележене по броју угљеникових атома, цифра после двочатке означава број незасићених веза; Стд. – Стандард, деутерисани тетракозан ($C_{24}D_{50}$).

6.4. Сумарни приказ порекла и средине таложења органске супстанце лигнита поља „Смедеревско Поморавље”

6.4.1. Опште карактеристике

Вредности индекса гелификације (GI) (Diessel, 1986, модификован од стране Kalkreuth et al., 1991 и Bechtel et al., 2003) у испитиваним лигнитима се крећу у опсегу од 0,53 до 4,12, док су вредности GWI (Calder et al., 1991, модификован од стране Kalkreuth et al., 1991 и Bechtel et al., 2003) у опсегу од 0,39 до 2,14 (слика 57; табела 3), што указује на варијације у нивоу воденог стуба током формирања тресета. Просечне вредности GI у III угљеном слоју достижу 2,09, што указује на интнезивну гелификацију, док просечне вредности овог индекса у II (1,27) и I (1,19) угљеном слоју упућују на умерену гелификацију OC (табела 3). Опадајући тренд GI и GWI од III ка I слоју је праћен порастом вредности TPI (табела 3) што указује да су поплаве и/или уплив воде богате кисеоником у мочварно подручје могле да резултују појачаном деградацијом OC, која се одражава и кроз ниже вредности TOC у II, и поготову у III угљеном слоју (табела 4). Поред тога, повећан садржај минералних материја у II и посебно у III слоју, који је резултовао вишим вредностима GWI (табела 3), упућује да су поплаве у фази формирања тресета биле праћене таложењем силикатног кластичног материјала.

Садржај укупног сумпора (S) не прелази 2 %, што указује да је OC таложена у слатководној средини (слика 68; табела 4).

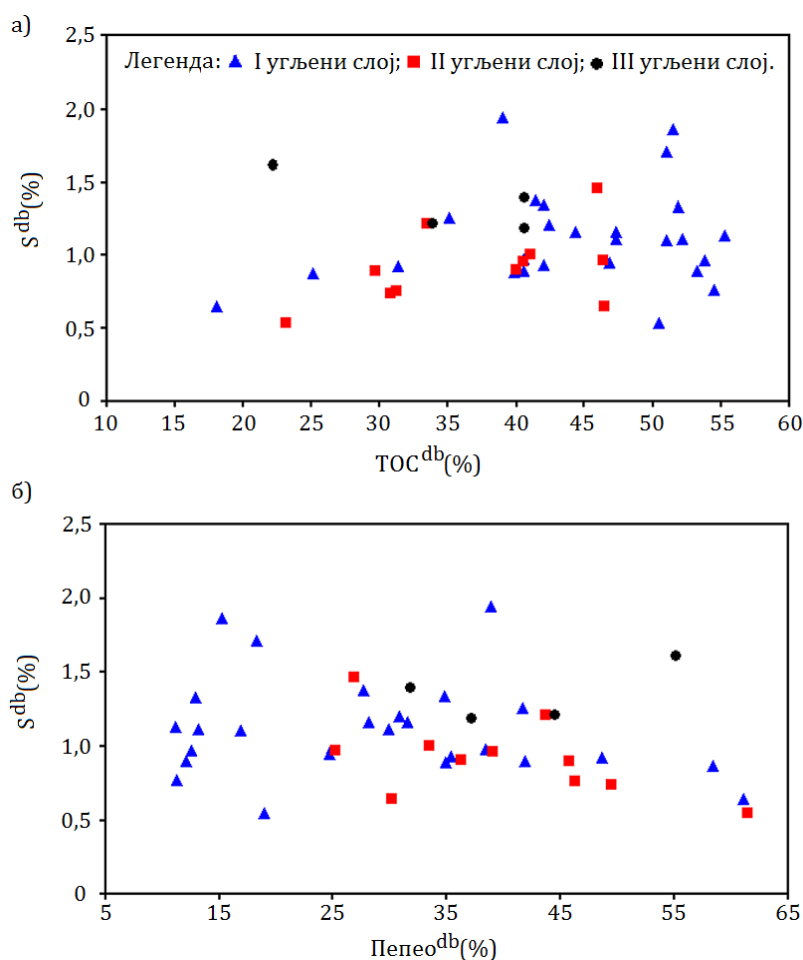
S и TOC су показали слабу сагласност, што индикује да су се функционализовани прекурсори током ране дијагенезе везивали за OC претежно естарским и етарским везама, рађе него сулфидним (слика 68а). Повезаност између садржаја укупног сумпора и пепела није уочена, са изузетком узорака из III угљеног слоја, где је примећена одређена сагласност ових групних параметара (слика 68б). Међутим, овај резултат треба узети са резервом, будући да су из III угљеног слоја била доступна само четири узорка (табела 2).

Познато је неколико покушаја да се де-А-деградовани тритерпеноиди користе као биомаркери за реконструкцију палеосредине (Jacob et al., 2007;

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Huang et al., 2008; Zheng et al., 2010). Сви они повезују формирање и акумулацију де-А-тритерпеноида са влажним климатским условима, високим воденим стубом и редукционим условима у средини таложења. Stefanova et al. (2011) су користили однос де-А-деградованог А-норфридел-8-ен-10-она и његовог недеградованог аналога, фриделина, као индикаторе нивоа подземних вода и плављења басена. Са друге стране, процес ароматизације полицикличних биомаркера у незрелој ОС је фаворизован микробном активношћу, најчешће у субоксичним до оксичним (сувим) условима.



Слика 68. Корелација укупног сумпора (S) са ТОС (а) и садржајем пепела (б).

Легенда: ^{db} – енгл., dry basis – срачунато на сув узорак.

Обилност де-А-деградованих тетрацикличних терпеноида у засићеној фракцији и однос де-А-деградованих тетрацикличних ароматичних

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

тритерпеноида и недеградованих пентацикличних ароматичних терпеноида (T2/T1; слика 54; табела 9) варирају у испитиваним узорцима, указујући на промене у нивоу воденог стуба, што је у сагласности са вредностима GI и GWI (табела 3). С обзиром да 2-метил-1-(4'-метилпентил)-6-изопропилнафтален (IPN) представља производ цепања прстена-А дехидроабијетана (који је фаворизован при вишем нивоу воденог стуба), а да ретен настаје као резултат потпуне ароматизације дехидроабијетана (фаворизован у сувим условима средине) (слика 63), у овом раду предложен је однос ретен/IPN (слика 54; табела 9) као индикатор варијација у нивоу воденог стуба током формирања тресета.

Пошто утицај зрелости ОС на испитиване узорке лигнита може бити искључен, степен ароматизације терпеноида највероватније указује на промене у нивоу воденог стуба. Стога су за процену услова у палеосредини таложења ОС, поред наведених параметара (T2/T1 и ретен/IPN), коришћени односи 1-Ар. прстен/ (1- + 2- + 3-Ар. прстена) дитерпеноиди (Haberger et al., 2006,) и 1-Ар. прстен/(1- + 3- + 4- Ар. прстена) тритерпеноиди, засновани на ароматизацији дитерпеноида и нехопаноидних пентацикличних тритерпеноида, путем прогресивне ароматизације, T1 (слике 54, 64; табела 9).

6.4.2. Угљени слој III

Због ограниченог броја узорака из III угљеног слоја (бушотине нису биле довољно дубоке да допру до III слоја) ову интерпретацију треба узети са резервом. Распоживи подаци указују на доминацију земљастог и мешавину барског и земљастог угља, који потичу од зељастих биљака и акватичних организама (највиши просечан садржај кратколанчаних *n*-алкана и C₂₇ стерена; табеле 5, 7) уз допринос дрвенасте вегетације (четинара). Ове узорке карактерише висок садржај пепела, низак ТОС, висока концентрација детрохуминита, релативно низак садржај сумпора, TPI и VI < 1, умерена до висока вредност GI и висок GWI, као и највећи садржај де-А-деградованих терпеноида у засићеној фракцији, највиши однос T2/T1, најниже вредности

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

односа ретен/IPN, као и најнижи степен ароматизације дитерпеноида и пентацикличних тритерпеноида (параметри: 1-Ар. прстен/(1- + 2- + 3-Ар. прстена) дитерпеноиди, 1-Ар. прстен/(1- + 3- + 4- Ар. прстена) тритерпеноиди, T1) (слике 54а, б, д, 57; табеле 3, 4, 9). Овакви резултати показују да је III слој био слатководна тресетна мочвара са отвореним воденим површинама, због чега је очување биљног ткива било релативно слабо. Одређена компатибилност између садржаја пепела и укупног сумпора (слика 68б) може да укаже на прилив минералних материја дотоком базних, површинских вода богатих калцијумом, што је довело до повећања рН вредности средине која је резултовала појачаном гелификацијом (параметар GI; табела 3) (Markic, Sachsenhofer, 1997). Доминација инертодетринита међу мацералима инертинитске групе (табела 3), који је генерално асоциран са детрохуминитом (обично је атринит асоциран са минералима типа глина) указује на алохтоно порекло и пренос инертинита путем воде (O'Keefe et al., 2013). Највиши садржај кратколанчаних *n*-алкана, највиши однос T2/T1 у овим узорцима, уз низак степен ароматизације (слика 54а, д; табеле 5, 9) упућују на релативно висок ниво воденог стуба. Са друге стране, присуство танког прослојка мешавине ксилитног и барског угља (узорак А-339/8) указује на промену у средини таложења. Овај узорак карактерише умерен садржај пепела и ТОС, умерена концентрација детрохуминита, TPI и VI ~ 1,5, умерена вредност GWI и висок GI од чак 3,77 (слика 54б; табеле 3, 4). Параметри T2/T1, ретен/IPN, 1-Ар. прстен/(1- + 2- + 3-Ар. прстена) дитерпеноиди, 1-Ар. прстен/(1- + 3- + 4- Ар. прстена) тритерпеноиди, T1 су слични као за узорак А3-489/9 (слика 54б, д; табела 9), што указује на шумску мочвару са релативно стабилним нивоом воденог стуба.

6.4.3. Угљени слој II

Петрографске и геохемијске карактеристике лигнита II и III угљеног слоја су сличне (слике 54, 57; табеле 3, 4). Поред тога, они показују релативно уједначене вредности $\delta^{13}\text{C}$ појединачних биомаркера (табеле 6, 8, 10, 11). Овај резултат упућује на циклично понављање палеоуслова у средини таложења.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Тресетиште је имало висок ново воденог стуба, што за резултат има висок садржај пепела и низак ТОС (табела 4). Једина разлика у поређењу са лигнитом из III слоја огледа се у нижим вредностима укупног сумпора (слика 54; табела 4), што указује на прилив слатке воде сиромашне сулфатима, документован и на основу супротног тренда садржаја пепела и сумпора (слика 68б). Штавише, нешто више вредности ТОС и нешто нижи садржај пепела, праћени вишим вредностима ТРI сугеришу да је плављење било нешто слабијег интензитета него у III слоју. Присуство танких слојева мешавине ксилитног и барског угља у близини доњег и горњег дела слоја (узорци А2I-414/7, АЗ-489/6 и АЗ-489/8; слика 54 в, д) упућује на промену у средини таложења од тресетишта са отвореним воденим површинама, до шумске мочваре. Вредности параметара Т2/Т1, ретен/IPN, 1-Ар. прстен/(1- + 2- + 3-Ар. прстена) дитерпеноиди, 1- Ар. прстен/(1- + 3- + 4- Ар.прстена) тритерпеноиди, Т1, праћене са $GI \leq 1$ (слика 54; табеле 3, 9) упућују на умерен, релативно стабилан ниво воденог стуба.

6.4.4. Угљени слој I

У I угљеном слоју је углавном заступљен ксилитни литотип. Генерално, мочварна вегетација се изменила од оне са мање заступљеном дрвенастом вегетацијом до шумовите мочваре, а четинари отпорни на деградацију су постали доминантна биљна врста (слике 54, 57). Узорци овог слоја имају низак до умерен садржај пепела, висок ТОС, низак садржај детрохуминита, релативно низак садржај сумпора, $TR I > 2,5$, $VI > 2$, $GI \leq 1$ и $GWI < 0,7$ (слике 54, 57; табеле 3, 4). Ксилитни лигнит I слоја показује најнижу вредност односа Т2/Т1, највишу вредност односа ретен/IPN и највећи степен ароматизације који се одражава кроз најниже вредности параметара 1-Ар. прстен/(1- + 2- + 3-Ар. прстена) дитерпеноиди и 1-Ар. прстен/(1- + 3- + 4- Ар. прстена) тритерпеноиди, Т1 (слика 54; табела 9). Добијени резултати указују на мезотрофну до омбротрофну средину без плављења и таложења силикластичног материјала. Извор воде у омбротрофним тресетиштима је само кишница. Гимносперме, отпорне на деградацију су доминирале у ОС,

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

која се релативно добро очувала у средини сиромашној нутријентима, што је резултовало стварањем лигнита са релативно високим садржајем ТОС. Током горњег миоцена у Србији, средње вредности годишњих падавина (*енг.*, MAP – mean annual precipitation) су варирале од 897 mm до 1297 mm. Значајна разлика средње вредности месечних падавина између најсувљег (32 – 59 mm) и највлажнијег (125 – 170 mm) месеца (Utescher et al., 2007), највероватније је имала великог утицаја на палеосредину. Током влажних периода, документованих присуством де-А-деградованих тритерпеноида, виши ниво воденог стуба сиромашан хранљивим материјама (Stock et al., 2016) могао је допринети релативно добром очувању биљног ткива, због смањене аерације и оксидације ОС (Dehmer, 1995). Са друге стране, током сушних периода долазило је до ароматизације и оксидације ОС, што се одражава кроз највећи степен ароматизације и повремено повишен садржај инертинита (узорци: А-339/4, А2I-414/1, А3-489/2, А3-489/5, А2Т-339/4 и А3-369/6; слика 54; табеле 3, 9).

Присуство прослојака мешавине ксилитног и барског угља, па чак и земљастог угља, посебно у доњем делу I угљеног слоја упућује на промену средине таложења у шумску мочвару изложену плављењу.

Присуство три угљена слоја указује на постојање три главне фазе акумулације лигнита, које су биле праћене променом нивоа воденог стуба. У фазама са високим нивоом воденог стуба, долазило је до таложења силикластичног материјала, углавном представљеног песком и песковитом глином. Са друге стране, током периода са ниским нивоом воденог стуба (фаза мочваре у југо-источном делу Панонског језера) дошло је до акумулације лигнита. Мацерални састав, расподеле биомаркера и њихове релативно униформне вредности изотопског састава угљеника показују да није било јаче деградације ОС према врху угљеног слоја. Ово запажање доводи до закључка да је брзо плављење мочваре зауставило раст тресетишта.

6.5. Употребна својства лигнита поља „Смедеревско Поморавље”

Резултати мацералне анализе, вредности топлотне моћи и Rock-Eval пиролиза коришћени су за процену употребних својстава лигнита.

Горња и доња топлотна моћ (срачунато на сув узорак) се крећу у опсегу од 8,0 MJ/kg до 25,3 MJ/kg и од 7,7 MJ/kg до 24,5 MJ/kg, респективно (табела 4). Готово сви испитивани узорци имају веће доње топлотне моћи од минималне дозвољене за коришћење лигнита у термоелектранама (ТЕ) у земљама бивше Југославије (8,89 MJ/kg; Stefanović et al., 2012). Међутим, висок садржај пепела, који је у значајном броју узорака > 40 % (табела 4), мора бити узет у обзир да би се оптимизовало сагоревање лигнита.

Садржај сумпора у лигниту поља „Смедеревско Поморавље” (табела 4) је у сличном опсегу као и у лигнитима из других српских лежишта (поље Дрмно, басен Костолац, поља „А” и „В”, лежиште Ковин, поље „Д”, басен Колубара) (Stojanović et al., 2012, Stojanović, Životić, 2013, Životić et al., 2013; Mitrović et al., 2016), лигнитима из басена Ахлада (Achlada) и Мавропиги (Mavropigi) у Грчкој (Koukouzas, 2010), и нижи него у бугарском лигниту (басен Јелхово, Elhovo; Zdravkov et al., 2007), који се већ дуго користе за производњу електричне енергије. Стога се може закључити да садржај овог елемента не представља ограничење за употребу лигнита „Смедеревско Поморавље” у ТЕ.

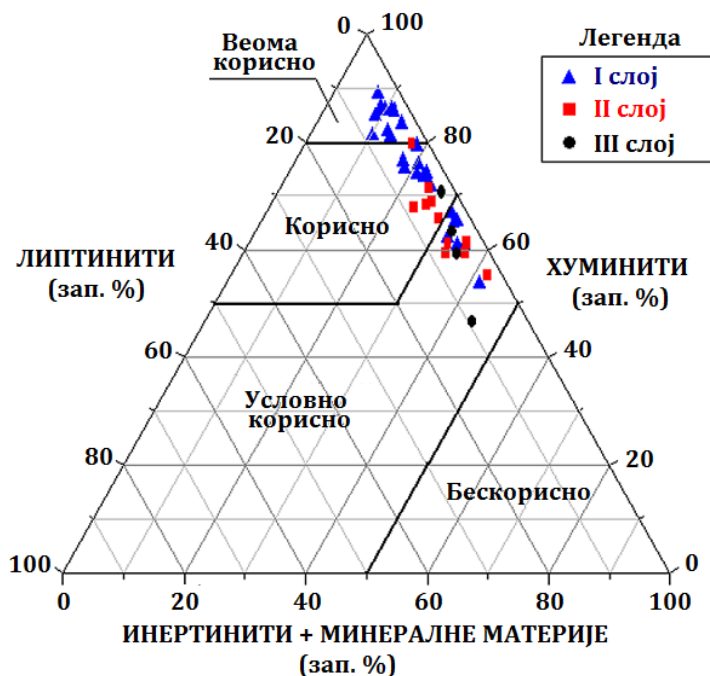
Индекс гелификације угља (ΣG ; Peschel, 1989) већи од 20 зап. % (табела 3), показује да ниједан од испитиваних узорака није погодан за брикетирање (Szwed-Lorenz, 2001).

Резултати мацералне анализе су коришћени за процену применљивости угља у процесу гасификације у флуидизованом слоју, према триангуларном дијаграму који је предложила Bielowicz (2013). Резултати са слике 69 показују да је ксилитни угаљ из првог слоја, који има садржај хуминита већи од 80 зап. % и збир садржаја мацерала инертинитске групе и минералних материја мањи од 20 зап. % најпогоднији за гасификацију. Мешавина ксилитног и барског угља, заступљена у облику танких прослојака

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

у I и II слоју, може се сматрати корисном, док остали узорци показују слабу применљивост за процес гасификације.



Слика 69. Процена применљивости лигнита у процесу гасификације у флуидизованом слоју, заснована на петрографском саставу.

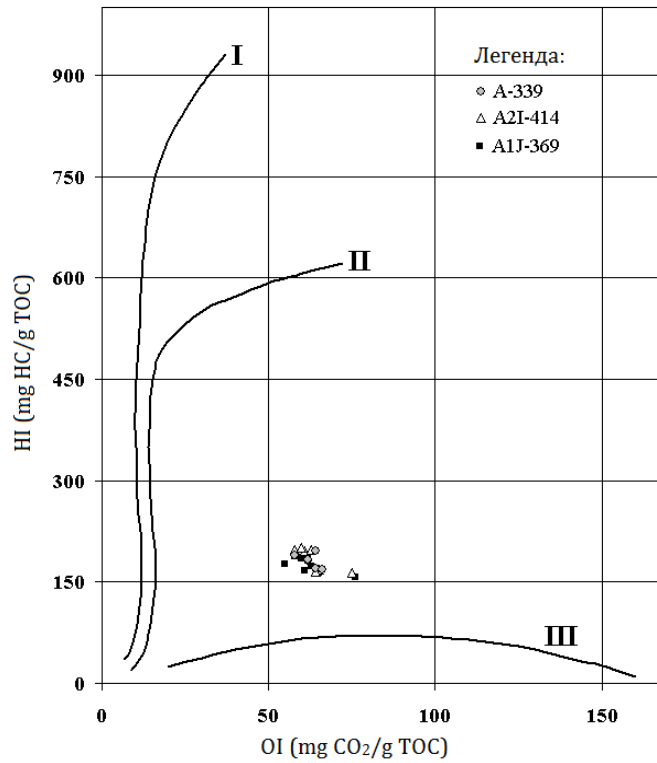
Резултати Rock Eval пиролизе показују висок садржај слободних (S_1) и пиролизом генерисаних угљоводоника (S_2), у сагласности са високим садржајем биогених и дијагенетских једињења. Пик S_3 који је пропорционалан садржају кисеоника у керогену је такође релативно висок, што је у складу са незрелом ОС копненог порекла богатом лигнином и целулозом (табела 12). Као што је и очекивано, запажена је значајна позитивна корелација између садржаја органског угљеника и вредности S_1 , S_2 и S_3 (коефицијент корелације $> 0,80$). Продукциони индекс (PI) и максимална температура (T_{max}) указују на ниску зрелост ОС (фаза интензивне дијагенезе; табела 12; Peters et al., 2005a).

Вредности односа S_2/S_3 у опсегу 2,08 – 3,39 и водоничног индекса (HI) у опсегу 157 – 200 (табела 12), указују на довољан потенцијал за продукцију гаса при високој матурисаности (Peters et al., 2005a). Модификовани van

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Krevelenov дијаграм зависности водоничног- и кисеоничног индекса, указује на кероген типа III, са извесним доприносом керогена типа II/III (слика 70). Присуство керогена типа II/III може се сматрати и показатељем извесног (најчешће веома малог) потенцијала за генерисање течних угљоводоника на вишем ступњу зрелости.



Слика 70. Модификовани van Krevelenov дијаграм зависности водоничног (HI) и кисеоничног индекса (OI).

Легенда: I, II и III – Типови керогена.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

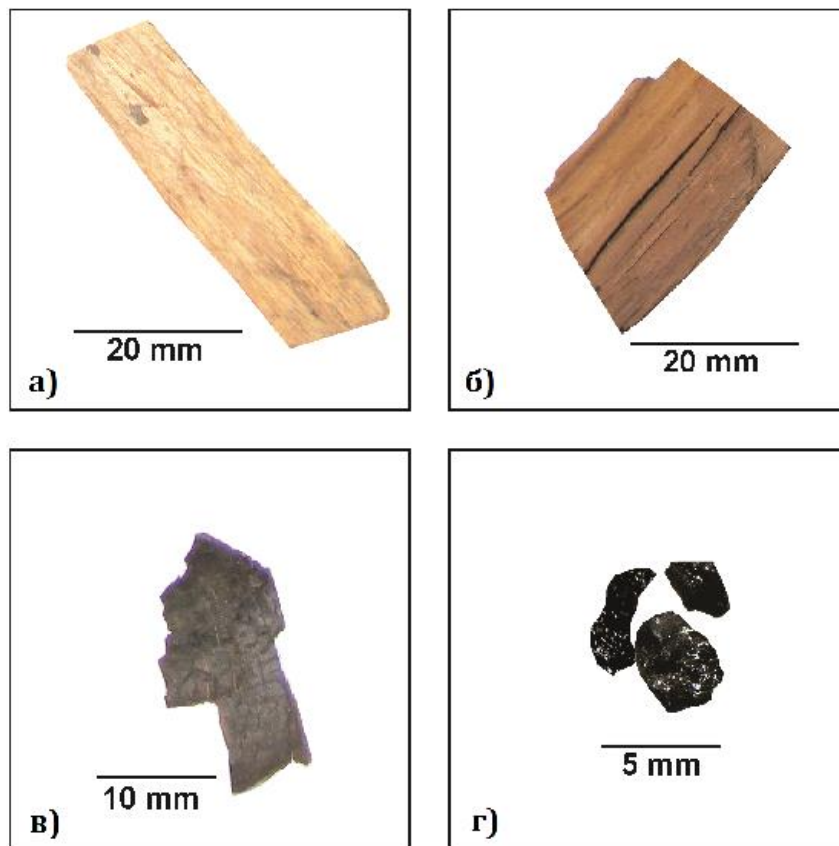
Табела 12. Резултати Rock Eval пиролизе изабраних узорака

Бушотина	Угљени слој	ТОС (%)	S ₁ (mg HC/g узорка)	S ₂ (mg HC/g узорка)	S ₃ (mg CO ₂ /g узорка)	T _{max} (°C)	PI	S ₂ /S ₃	HI (mg HC/g ТОС)	OI (mg CO ₂ /g ТОС)
А-339	I	51,06	4,66	86,89	32,44	349	0,05	2,68	170	64
	I	49,51	5,62	93,86	28,79	348	0,06	3,26	190	58
	I	43,81	4,86	85,93	27,89	349	0,05	3,08	196	64
	I	39,94	4,11	79,57	31,53	350	0,05	2,52	162	64
	I	37,42	4,41	67,59	26,21	366	0,06	2,58	169	66
	II	33,41	4,65	68,22	23,19	352	0,06	2,94	182	62
А2I-414	I	49,15	5,21	83,17	31,72	347	0,06	2,62	169	65
	I	35,85	3,59	70,33	21,89	347	0,05	3,21	196	61
	I	46,54	6,60	91,97	27,15	347	0,07	3,39	198	58
	I	26,55	1,07	43,20	19,86	350	0,02	2,18	163	75
	I	26,72	1,88	44,12	17,15	347	0,04	2,57	165	64
	I	36,83	4,91	72,59	23,26	371	0,06	3,12	197	63
	II	38,11	3,46	76,33	22,89	346	0,04	3,33	200	60
А1J-369	I	52,31	5,27	90,73	33,02	346	0,05	2,75	173	63
	I	24,12	1,61	44,77	15,05	346	0,03	2,97	186	62
	I	47,48	6,66	89,16	27,45	346	0,07	3,25	188	58
	I	50,66	4,27	84,75	30,94	346	0,05	2,74	167	61
	I	32,61	2,34	53,24	21,17	349	0,04	2,51	163	65
	I	37,85	3,23	70,21	22,72	349	0,04	3,09	185	60
	II	25,35	1,10	44,69	13,96	354	0,02	3,20	176	55
	II	26,93	1,20	42,37	20,34	387	0,03	2,08	157	76

ТОС – Укупан органски угљеник добијен Rock-Eval пиролизом; S₁ – слободни угљоводоници; HC – Угљоводоници; S₂ – Угљоводоници добијени пиролизом; S₃ – Количина CO₂ генерисаног из кисеоничних функционалних група; T_{max} – Температура која одговара максимуму пика S₂; PI – Продукциони индекс = S₁/(S₁+S₂); HI – Водонични индекс = (S₂ x 100/ТОС); OI – Кисеонични индекс = (S₃ x 100/ТОС).

6.6. Карактеризација варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита басена Костолац

Ксилитни литотип (КЛ) је широко распрострањен и може да формира слојеве дебљине од неколико десетина метара. Стога су у овој дисертацији из костолачког лигнита изолована и детаљно испитана 4 варијетета ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита: мумифицирани (светло жуте боје), тракасти (тамно жуте боје), структурни (браон боје) и доплеритски (црне боје), са циљем да се утврде разлике у пореклу и средини таложења органске супстанце (ОС), као и да се одреди утицај ВКЛ на употребна својства лигнита (слика 71; табела 13).



Слика 71. Фотографије ВКЛ лигнита под стереомикроскопом:
а) мумифицирани; б) тракасти; в) структурни; г) доплеритски.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 13. Анализирани варијетети ксилитног литотипа (ВКЛ) костолачког лигнита са описом

Варијетети ксилитног литотипа (ВКЛ) лигнита	Кратак опис
Мумифицирани	Светло жути, са веома добро очуваним дрвенастим ткивом
Тракасти	Тамно жути, са веома добро очуваним дрвенастим ткивом
Структурни	Светло до тамно браон, са очуваним дрвенастим ткивом
Доплеритски	Црни, са слабо видљивим дрвенастим ткивом

6.6.1. Мацерални састав ВКЛ лигнита

У свим ВКЛ лигнита доминирају хуминитски мацерали (слика 72; табела 14). Садржај укупних хуминитских мацерала опада од мумифицираног, преко тракастог и структурног до доплеритског ВКЛ, док садржај инертинитских мацерала и минералних материја показује супротан тренд. Овај резултат показује да инертинити делом могу имати алохтоно порекло и да кластичан материјал радије асоцира са структурним и доплеритским, него са мумифицираним и тракастим ВКЛ. Садржај мацерала липтинитске групе у свим ВКЛ је уједначен (табела 14).

Запажене су знатне разлике у саставу мацерала хуминитске групе (табела 14). Наиме, у жутиим ВКЛ, посебно у мумифицираном ВКЛ доминира текстинит. Промена боје ВКЛ од светло и тамно жуте, до браон и црне је праћена значајним смањењем обилности текстинита и порастом садржаја улминита. Садржај текстинита показује умерено позитивну корелацију са садржајем укупних ди- и нехопаноидних тритерпеноида са урсанским и лупанским скелетом, док садржај улминита негативно корелише са садржајем наведених биомаркера (табела 15). Однос текстинит/улминит нагло опада од мумифицираног, ка тракастом, структурном и доплеритском ВКЛ, одражавајући пораст степена гелификације биљног ткива (табела 14). Денсинит и атринит су заступљени у свим ВКЛ у малим количинама, при чему је запажен пораст у обилности оба мацерала од мумифицираног, преко

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

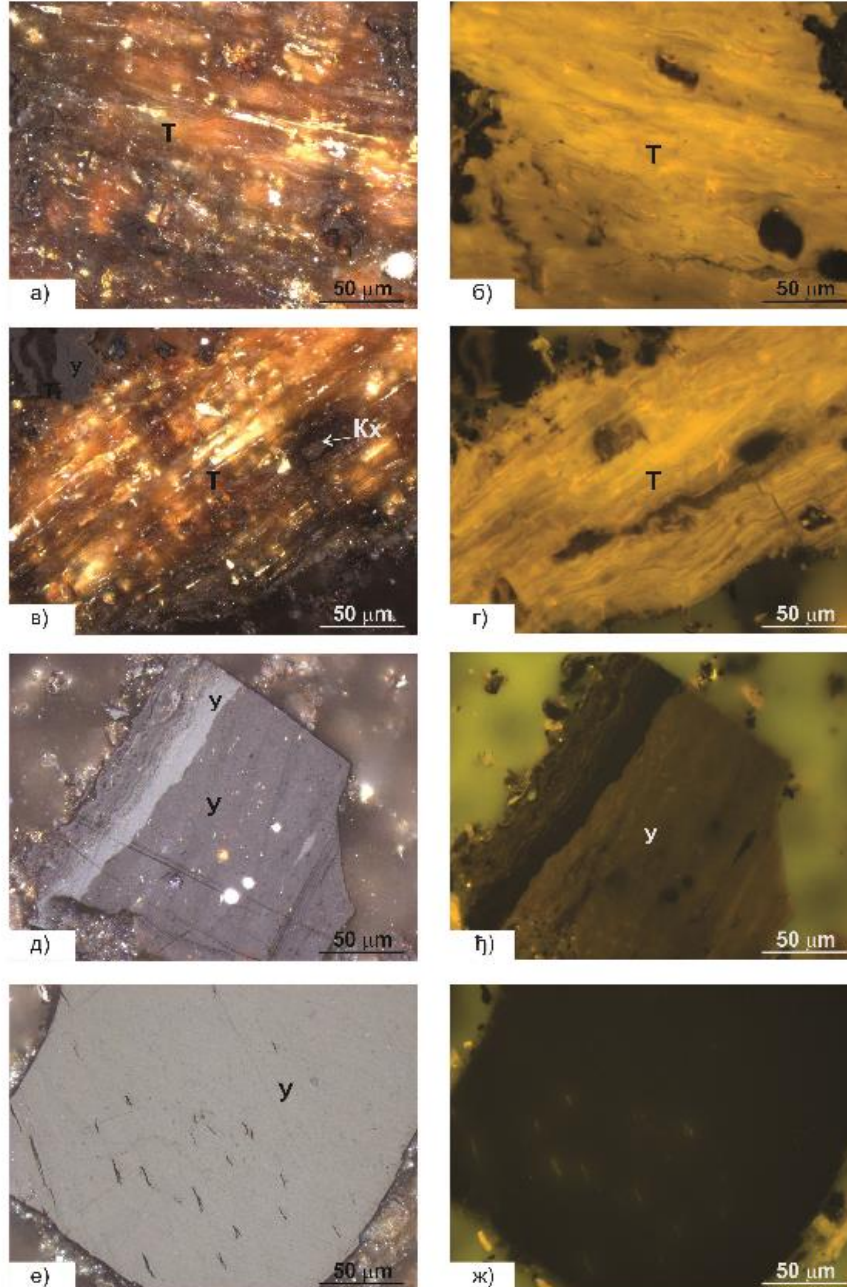
тракастог и структурног, до доплеритског ВКЛ (табела 14). Садржај гелинита је такође низак и показује исти тренд пораста од мумифицираног до доплеритског ВКЛ. Атринит и гелинит су показали негативну корелацију са садржајем укупних дитерпеноида, сесквитерпеноида и нехопаноидних тритерпеноида са скелетом урсана и лупана, док је позитивна корелација запажена између садржаја ових мацерала и садржаја *n*-алкана (посебно дуголанчаних хомолога C₂₆-C₃₃) и хопаноида (табела 15). Овај резултат указује на већи допринос епикутикуларних воскова ОС структурног и доплеритског ВКЛ и интензивнију гелификацију ових ВКЛ узроковану микробном активношћу. Садржај корпохуминита је сличан у свим ВКЛ, а најобилнији је у тракастом ВКЛ (табела 14). Садржај корпохуминита позитивно корелише са нехопаноидним тритерпеноидима, посебно оним са олеананским скелетом индикујући израженији утицај појединих фамилија скривеносеменица на ОС тракастог ВКЛ (табела 15).

Иако садржај укупних мацерала липтинитске групе није показао повезаност са појединачним ВКЛ, највероватније због ниске обилности липтинита у свим узорцима, извесне разлике су запажене у обилности индивидуалних мацерала ове групе. Структурни и доплеритски ВКЛ се карактеришу доминацијом суберинита међу мацералима липтинитске групе. Типична карактеристика мумифицираног и тракастог ВКЛ је доминација резинита над липтодетринитом, док су структурни и доплеритски ВКЛ показали супротан тренд (табела 14). Последишно, у погледу састава липтинитских мацерала, највеће разлике су запажене у односима резинит/липтодетринит и резинит/суберинит, који су виши у мумифицираном и тракастом, него у структурном и доплеритском ВКЛ (табела 14). Примећена је значајна позитивна корелација између резинита и садржаја дитерпеноида, као и негативна корелација са садржајем *n*-алкана, посебно са садржајем дуголанчаних хомолога *n*-алкана (C₂₆-C₃₃), док су липтодетринит и суберинит показали супротне корелације (табела 15). Стога се може претпоставити да смањење односа резинит/липтодетринит и резинит/суберинит које одражава промену боје ВКЛ од мумифицираног и тракастог до структурног и доплеритског, указује на смањење доприноса

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

смола четинара и повећање удела епикутуларних воскова у прекурсорској ОС. Низак садржај епикутуларних воскова у мумифицираном ВКЛ је такође потврђен на основу нижих СРІ вредности (табела 17).



Слика 72. Карактеристичан изглед мацерала хуминитске групе у мумифицираном ВКЛ (а-б); тракастом ВКЛ (в-г); структурном ВКЛ (д-ђ); доплеритском ВКЛ (е-ж) у нормалној светлости (а, в, д, е) и ултраљубичастој светлости (б, г, љ, ж).

Легенда: Т -Текстинит, У - Улминит, Кх - Корпохуминит.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Табела 14. Мацерални састав ВКЛ лигнита басена Костолац (израчунат без садржаја минералних материја, зап. %) и вредности петрографских индекса

ВКЛ лигнита	Мумифицирани	Тракасти	Структурни	Доплеритски
Текстинит	81,8	65,7	49,2	9,5
Улминит	5,4	19,3	33,3	64,4
Атринит	0,8	1,0	2,4	2,8
Денсинит	2,4	2,2	4,2	7,5
Гелинит	0,8	1,0	1,2	1,2
Корпохуминит	5,2	5,6	3,4	5,4
Укупни хуминити	96,4	94,9	93,6	90,7
Споринит	0,2	0,4	0,4	0,6
Кутинит	0,0	0,0	0,0	0,0
Резинит	2,4	1,6	0,4	0,4
Суберинит	0,4	0,0	1,1	1,4
Липтодетринит	0,0	0,4	0,6	0,8
Укупни липтинити	3,0	2,4	2,5	3,2
Фузинит	0,0	0,2	0,8	0,4
Семифузинит	0,0	0,6	0,8	0,4
Макринит	0,0	0,0	0,2	0,0
Фунгинит	0,2	0,8	1,2	2,8
Инертодетринит	0,4	1,0	0,8	2,4
Укупни инертинити	0,6	2,7	3,9	6,0
Минералне материје	3,1	4,2	4,8	7,4
Текстинит/Улминит	15,25	3,40	1,48	0,15
Резинит/Липтодетринит	Н.О.	3,75	0,67	0,57
Резинит/Суберинит	5,75	Н.О.	0,40	0,31
ΣG (зап. %)	11,17	21,09	29,64	54,70
TPI	20,81	17,06	10,06	5,77
GI	0,16	0,41	0,76	4,27

Легенда: ΣG = Гелинит + Корпохуминит + 0,67 x (Улминит + Денсинит), израчунат без садржаја минералних материја (Peschel, 1989); TPI – Tissue Preservation Index = (Текстинит + Улминит + Корпохуминит + Фузинит)/(Атринит + Денсинит + Гелинит + Инертодетринит) (Diessel 1986, модификован од стране Kalkreuth et al., 1991 и Bechtel et al., 2003 б); GI – Gelification Index = (Улминит + Корпохуминит + Денсинит + Гелинит)/(Текстинит + Атринит + Укупни инертинити) (Diessel 1986, модификован од стране Kalkreuth et al. 1991 и Bechtel et al. 2003); Н.О. – Није одређено.

У доплеритском ВКЛ најдоминантнији мацерали инертинитске групе су инертодетринит и фунгинит (табела 14), док је у структурном ВКЛ најзаступљенији фунгинит, а затим следи фузинит. Мумифицирани и

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

тракасти ВКЛ се карактеришу веома ниском заступљеношћу инертинитских мацерала, при чему је у мумифицираном ВКЛ најзаступљенији инертодетринит. Није установљена јасна веза између садржаја појединачних инертинитских мацерала и ВКЛ лигнита, са изузетком фунгинита чији садржај расте од мумифицираног, преко тракастог до структурног и доплеритског ВКЛ (табела 14). Одсуство повезаности између садржаја индивидуалних инертинитних мацерала и боје ВКЛ лигнита може да се припише хетерогености (Vorrego et al., 1997, 2000) и могућем алохтоном пореклу ове групе мацерала (O'Keefe et al., 2013).

Табела 15. Корелације садржаја индивидуалних мацерала (израчунат без садржаја минералних материја, зап. %) и садржаја биомаркера ($\mu\text{g/g}$ ТОС), према Пирсоновом (Pearson) тесту

г – Коефицијент корелације	Текстинит	Улминит	Резинит	Суберинит	Липтодетринит
Укупни дитерпеноиди	0,68	-0,69	0,81	-0,50	-0,81
Укупни нехопанонидни тритерпеноиди	0,50	-0,52	-0,33	-0,43	-0,52
Укупни сесквитерпеноиди	0,56	-0,51	0,30	-0,52	-0,48
Укупни стероиди	-0,51	0,53	-0,29	0,49	0,50
Укупни хопанониди	-0,32	0,24	-0,41	0,58	0,30
Укупни <i>n</i>-алкани	-0,11	0,08	-0,74	0,45	0,11
Укупни деривати олеанана	0,18	-0,23	-0,44	-0,13	-0,20
Укупни деривати урсана	0,70	-0,69	-0,03	-0,69	-0,72
Укупни деривати лупана	0,63	-0,64	-0,28	-0,52	-0,65
C₁₄ – C₂₀ <i>n</i>-алкани	0,71	-0,71	-0,25	-0,46	-0,73
C₂₁ – C₂₅ <i>n</i>-алкани	0,11	-0,15	-0,49	0,35	-0,17
C₂₆ – C₃₃ <i>n</i>-алкани	-0,53	0,49	-0,75	0,75	0,54

Напомена: Гранична вредност коефицијента корелације (r) за ниво значајности (p) од 95 % износи 0,70 (Davis, 2002).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Промена боје ВКЛ лигнита од мумифицираног и тракастог до структурног и доплеритског праћена је променама у вредностима мацералних индекса, ТРІ и GI (Diessel, 1986, модификовано од стране Kalkreuth et al., 1991 и Vechtel et al., 2003) (табела 14). ТРІ показује опадајући тренд од мумифицираног, преко тракастог и структурног, до доплеритског ВКЛ лигнита, док GI, како је и очекивано, показује супротан тренд (табела 14). Смањење ТРІ наведеним редоследом указује на смањење доприноса дрвенасте у односу на зељасту вегетацију од жутих преко браон до црног ВКЛ лигнита.

6.6.2. Групни органско-геохемијски параметри ВКЛ лигнита

Садржај укупног органског угљеника (*енг.*, Total Organic Carbon, TOC) је уједначен у свим узорцима и варира између 55,14 % и 60,85 % (табела 16).

Табела 16. Вредности групних органско-геохемијских параметара у ВКЛ лигнита костолачког басена

ВКЛ лигнита	W (%)	ТОС (%)	S (%)	N (%)	ТОС/N*	Битумен (mg/g TOC)	Засићени НС (%)	Ароматични НС (%)	NSO-једињења (%)	Асфалтени (%)
Мумифицирани	7,66	60,85	2,30	0,57	124,55	273,24	3,43	0,50	73,84	22,23
Тракасти	8,35	59,78	1,09	0,52	134,12	46,57	6,71	1,23	45,63	46,43
Структурни	9,22	55,14	1,36	0,78	82,47	30,26	4,53	1,71	55,95	37,81
Доплеритски	10,29	59,82	1,65	0,96	72,70	15,31	5,12	2,13	50,00	42,75

Легенда: W – Садржај хигроскопне влаге; ТОС – Укупни органски угљеник (*енг.*, Total Organic Carbon); S – Укупни сумпор; N – Укупни азот; * – Моларни однос; НС – Угљоводоници; NSO – Поларна фракција, која садржи азотна, сумпорна и кисеонична једињења.

Садржај сумпора је у опсегу 1,09 – 2,30 % (табела 16), у сагласности са таложењем ОС у слатководној средини. Вредности односа ТОС/N су више од 60 у свим испитиваним узорцима (табела 16) што је карактеристично за копнену флору (Meyers, Ishiwatari, 1993). Највише вредности овог параметра су запажене у мумифицираном и тракастом ВКЛ, што се може сматрати

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

индикацијом учешћа копнених биљака са доминацијом лигнинског ткива (Edress, 2007). Садржај растворне органске супстанце (битумена) варира у опсегу од 15,31 до 273,24 mg/g ТОС (табела 16). Такав резултат указује на променљив садржај биогених и дијагенетских једињења. Садржај битумена опада у следећем низу: мумифицирани > тракасти > структурни > доплеритски ВКЛ, што указује на извесне разлике у изворном материјалу, праћене мање израженом кондензацијом у макромолекулске структуре и/или интензивнијом микробиолошком деградацијом прекурсорских биомолекула у мумифицираном и тракастом ВКЛ лигнита.

У свим испитиваним ВКЛ садржај засићених и ароматичних угљоводоника је низак, док су садржаји асфалтена и поларне (NSO) фракције високи, као што се и очекује за незрелу сувоземну ОС (табела 16).

6.6.3. Молекулски састав органске супстанце ВКЛ лигнита

У свим испитиваним узорцима доминирају дитерпеноиди, праћени нехопаноидним тритерпеноидима и *n*-алканима (слике 73, 74; табела 17).

Мумифицирани, тракасти и доплеритски ВКЛ лигнита карактерише виши садржај нехопаноидних тритерпеноида од *n*-алкана, док структурни ВКЛ показује супротан тренд. Пошто расподеле *n*-алкана (поглавље 6.6.3.1) указују да ови биомаркери потичу углавном од епикутикуларних воскова, наведени резултат може се приписати мањем доприносу воскова у мумифицираном, тракастом и доплеритском ВКЛ у односу на структурни ВКЛ. Остала угљоводонична једињења присутна у битумену ВКЛ су хопаноиди, сесквитерпеноиди, стероиди и изопреноиди (слике 73, 74; табела 17). Дитерпеноиди су процентуално највише заступљени у свим узорцима и њихова концентрација опада у следећем низу: мумифицирани > тракасти > структурни > доплеритски ВКЛ, док садржаји осталих биомаркера показују супротан тренд. Изузетак су сесквитерпеноиди који су заступљенији у структурном него у доплеритском ВКЛ лигнита. Сесквитерпеноиди су обилнији од хопаноида у свим ВКЛ, осим у доплеритском ВКЛ који се карактерише нешто већом обилношћу хопаноида у односу на сесквитерпеноиде (табела 17).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

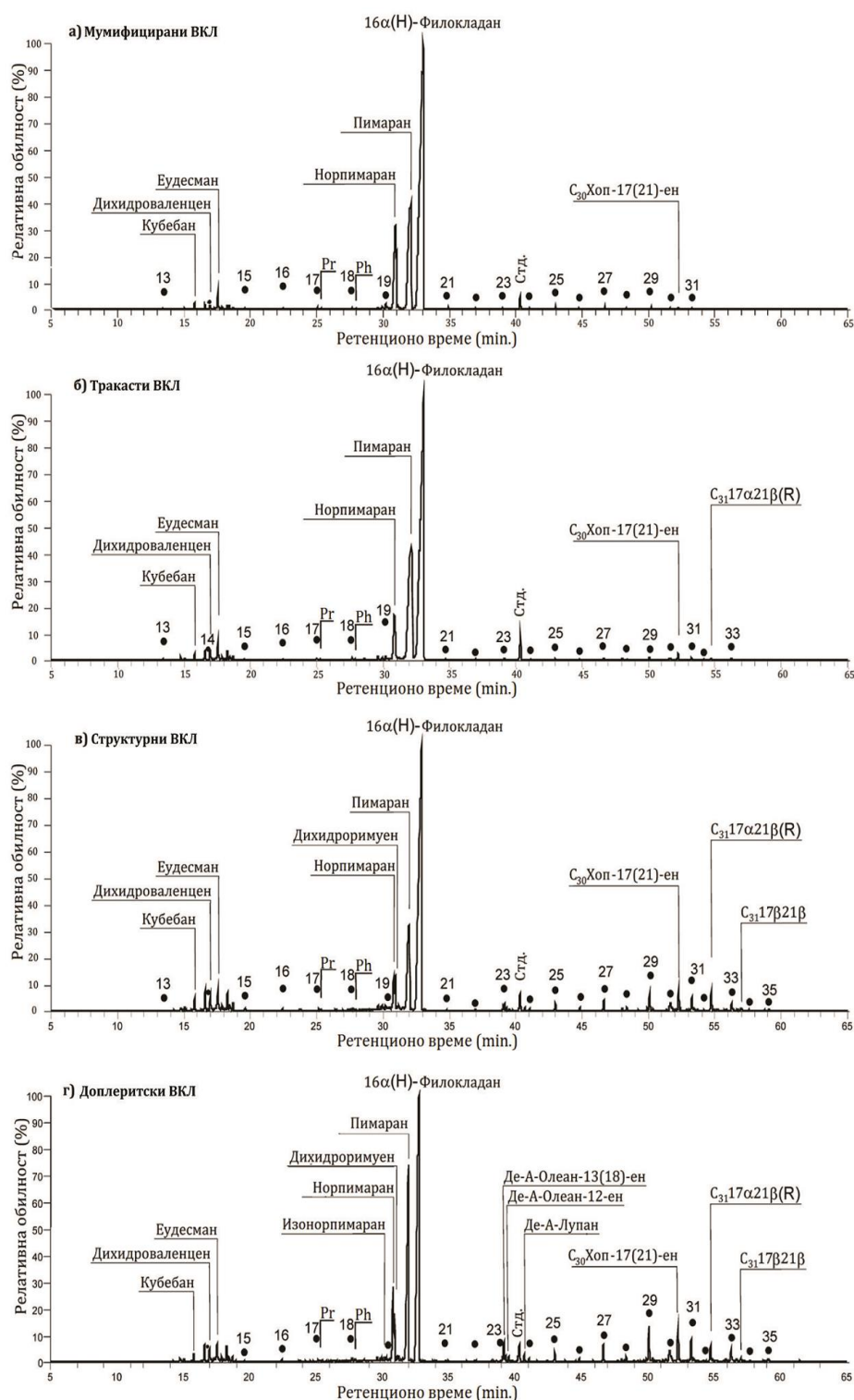
Табела 17. Апсолутне концентрације биомаркера ($\mu\text{g/g}$ ТОС), њихови релативни удели и вредности биомаркерских параметара у ВКЛ лигнита костолачког басена

ВКЛ лигнита	Мумифицирани	Тракасти	Структурни	Доплеритски
Засићени ди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	8487,60	1733,02	866,87	350,28
Ароматични ди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	212,57	181,37	71,03	75,11
Укупни ди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	8700,17	1914,39	937,90	425,39
Засићени три ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	2,17	2,06	10,30	12,68
Ароматични три ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	50,86	54,82	50,10	62,98
Укупни три ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	53,03	56,88	60,40	75,66
Засићени сескви ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	46,33	20,96	59,18	20,68
Ароматични сескви ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	7,17	15,59	7,10	8,02
Уупни сескви ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	53,50	36,55	66,28	28,70
Засићени хопаноиди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	9,58	5,69	15,91	11,00
Ароматични хопаноиди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	11,15	8,78	10,57	13,13
Укупни хопаноиди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	20,73	14,47	26,48	24,13
Засићени стероиди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	2,84	0,62	7,40	6,88
Ароматични стероиди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	1,66	0,40	1,43	0,51
Укупни стероиди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	4,50	1,02	8,83	7,39
Укупни <i>n</i> -алкани ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	43,20	19,60	75,05	51,07
Укупни изопреноиди ($\mu\text{g/g}$ ТОС)	8,47	2,68	0,82	1,96
Удео укупних ди (%)	98,00	93,67	79,69	69,37
Удео укупних три (%)	0,60	2,78	5,13	12,34
Удео укупних сескви (%)	0,60	1,79	5,63	4,68
Удео укупних хопаноида (%)	0,23	0,71	2,25	3,93
Удео укупних стероида (%)	0,05	0,05	0,75	1,20
Удео укупних <i>n</i> -алкана (%)	0,49	0,96	6,38	8,33
Удео укупних изопреноида (%)	0,03	0,04	0,17	0,15
Ди/(Ди + Три)	0,99	0,97	0,94	0,85
Засићени ди/Ароматични ди	39,93	9,56	12,20	4,66
Засићени три/Ароматични три	0,04	0,04	0,21	0,20
Засићени сескви/Ароматични сескви	6,46	1,34	8,34	2,58
Засићени хопаноиди/Ароматични хопаноиди	0,86	0,65	1,51	0,84
Засићени стероиди/Ароматични стероиди	1,71	1,55	5,19	13,50
Удео Ол у укупним три (%)	48,50	51,97	60,94	62,00
Удео Урс у укупним три (%)	15,66	19,48	8,15	10,52
Удео Луп у укупним три (%)	35,84	28,55	30,91	27,48
Ол/Луп	1,35	1,82	1,97	2,26
Удео <i>n</i> -C ₁₄ - <i>n</i> -C ₂₀ у укупним <i>n</i> -алканима (%)	26,88	19,00	9,71	5,33
Удео <i>n</i> -C ₂₁ - <i>n</i> -C ₂₅ у укупним <i>n</i> -алканима (%)	23,67	14,09	15,46	13,64
Удео <i>n</i> -C ₂₆ - <i>n</i> -C ₃₃ у укупним <i>n</i> -алканима (%)	49,45	66,91	74,83	81,03
CPI	2,13	2,30	3,91	2,80
Pr/Ph	1,03	1,31	1,04	1,39

Легенда: Ди – Дитерпани; Три – Тритерпани са нехопаноидним скелетом; Сескви – Сесквитерпеноиди; Ол – Деривати олеанана; Урс – Деривати урсана; Луп – Деривати лупана; CPI – Carbon Preference Index одређен за опсег *n*-алкана C₂₃-C₃₃, $CPI = 1/2 [\Sigma \text{непарни}(n-C_{23} - n-C_{33}) / \Sigma \text{парни}(n-C_{22} - n-C_{32}) + \Sigma \text{непарни}(n-C_{23} - n-C_{33}) / \Sigma \text{парни}(n-C_{24} - n-C_{34})]$ (Bray, Evans, 1961); Pr – Пристан; Ph – Фитан.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

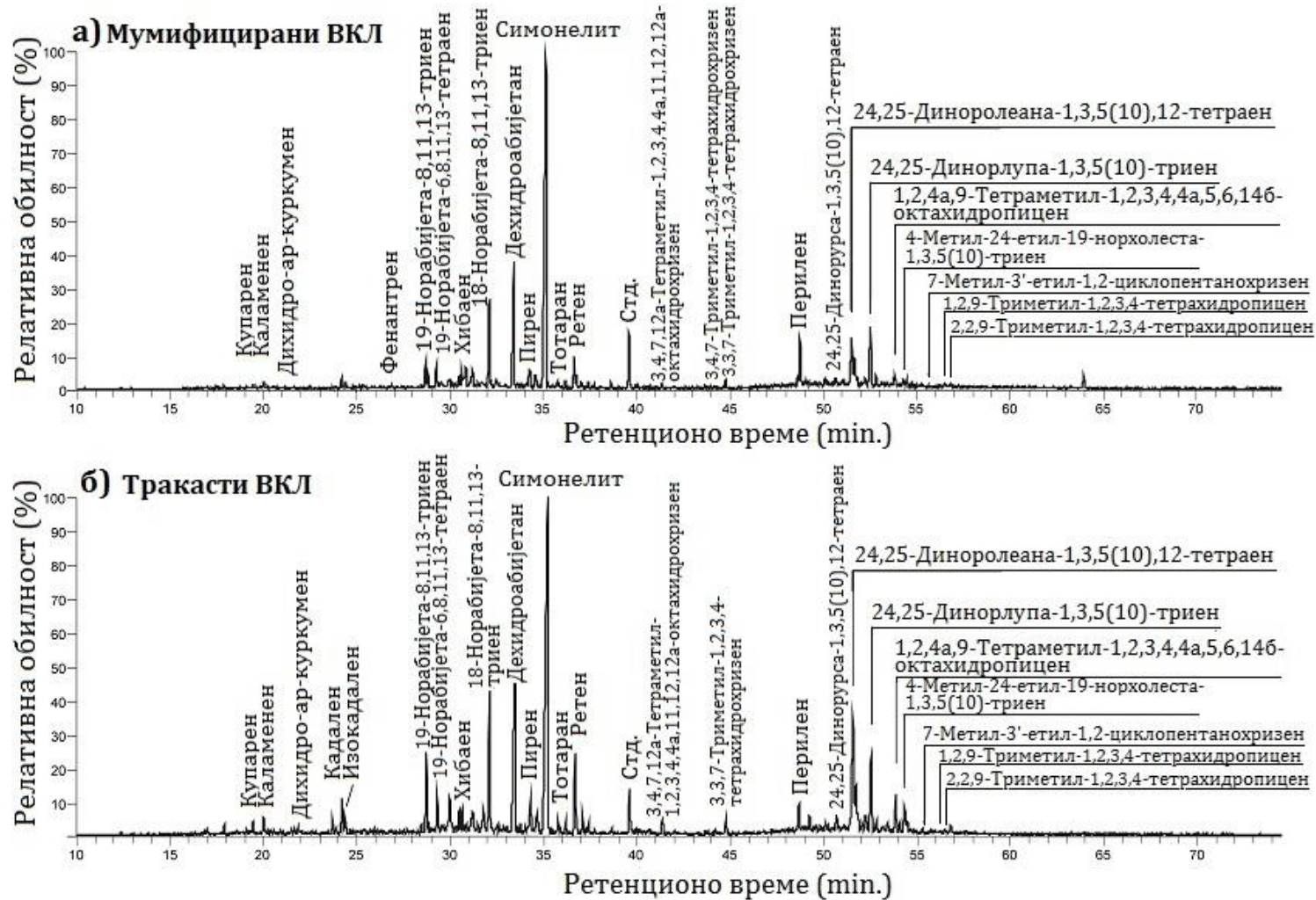


Слика 73. ТИС фракције засићених угљоводоника (*енг.*, Total Ion Current, TIC, хроматограм укупне јонске струје) ВКЛ лигнита басена Костолац.

Легенда: • – *n*-Алкани су обележени према броју угљеникових атома; Pr – Пристан; Ph – Фитан; 17 α 21 β и 17 β 21 α означавају 17 α (H)21 β (H) и 17 β (H)21 α (H) конфигурације на C-17 и C-21 у хопанима, (R) означава конфигурацију на C-22 у хопанима; Стд. – Стандард (C₂₄D₅₀).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

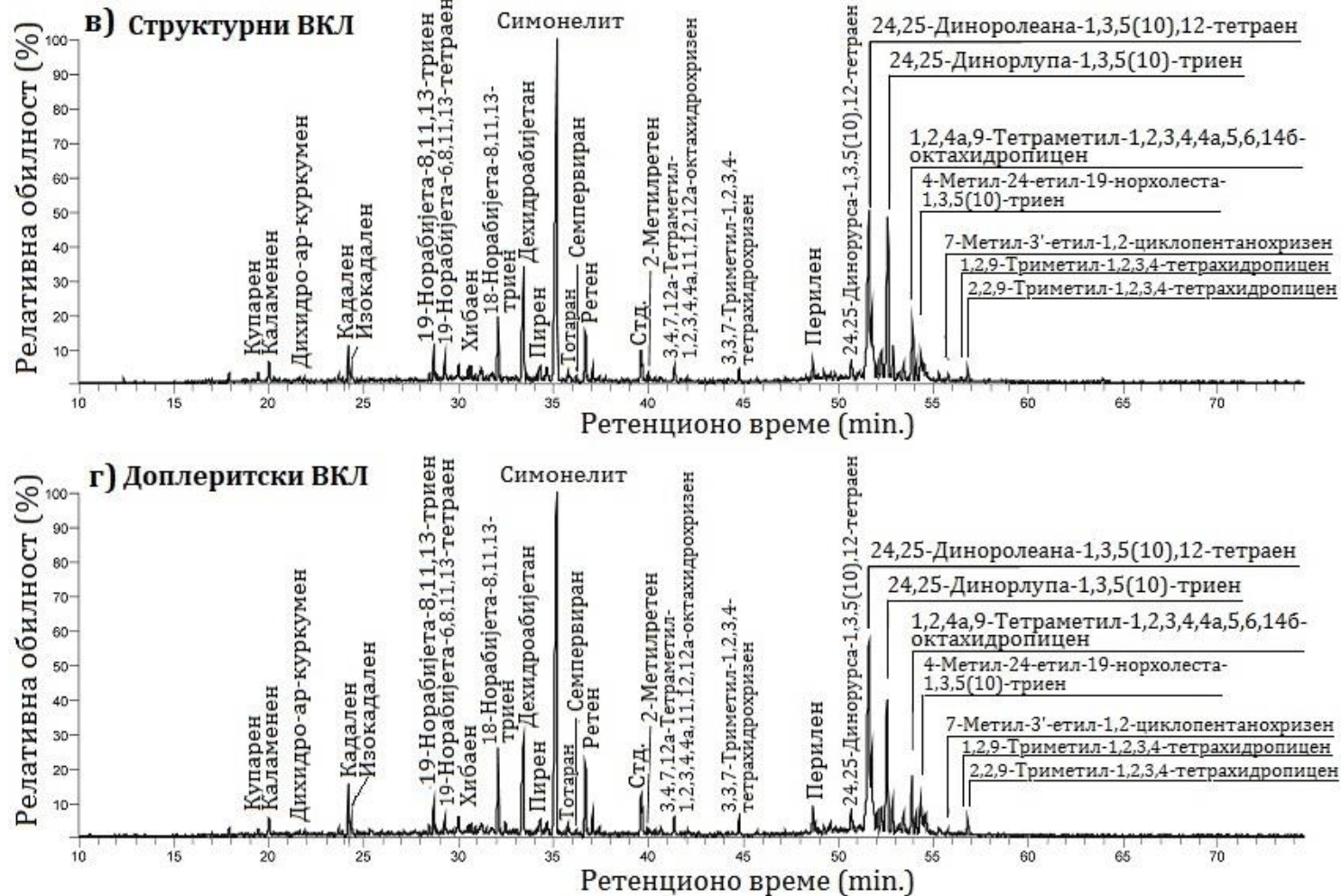
Наташа Д. Ђоковић



Слика 74. ТИС фракције ароматичних угљоводоника (енг., Total Ion Current, ТИС, хроматограм укупне јонске струје) ВКЛ лигнита басена Костолац; наставак на следећој страни.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић



Слика 74, наставак; Стд. – Стандард (1,1'-бинафтил).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

6.6.3.1. *n*-Алкани и изопреноидни алифатични алкани у ВКЛ лигнита

n-Алкани су релативно обилни у хроматограму укупне јонске струје (TIC) засићене фракције у свим испитиваним узорцима (слика 73; табела 17). Идентификовани су у опсегу од C₁₃ или C₁₄ до C₃₃ или C₃₅. Апсолутни садржај *n*-алкана не показује јасну повезаност са ВКЛ, међутим, проценат *n*-алкана се повећава од мумифицираног и тракастог до структурног и доплеритског ВКЛ лигнита.

У свим *n*-алканским расподелама доминирају непарни хомолози дугог низа (C₂₇-C₃₁) са максимумом на *n*-C₂₉ (слика 73), што указује на значајан допринос епикутикуларних воскова. Иако сви узорци имају генерално сличне расподеле *n*-алкана, могу се уочити и неке разлике. Наиме, удео кратколанчаних *n*-алкана (C₁₄-C₂₀) опада у следећем низу: мумифицирани > тракасти > структурни > доплеритски ВКЛ, што је праћено порастом удела дуголанчаних хомолога *n*-алкана (C₂₆-C₃₃) (табела 17). С обзиром да мумифицирани и тракасти ВКЛ садрже мању количину липтинитских мацерала (табела 14), повишени садржај кратколанчаних *n*-алкана може да се припише микробној деградацији дуголанчаних *n*-алкана, која је резултовала повећањем садржаја кратколанчаних хомолога (Faure et al., 1999; Marynowski, Wyszomirski, 2008; Marynowski et al., 2011). Са друге стране, већи проценат кратколанчаних *n*-алкана у жутом ВКЛ може да се повеже са директним утицајем одређених микробних заједница, које синтетишу кратколанчане хомологе (Peters et al. 2005b). Утицај различитих бактеријских врста се одражава и кроз разлике у степену ароматизације ди- и тритерпеноида у ВКЛ (табела 17). Садржај средњеланчаних *n*-алкана (C₂₁-C₂₅) који имају бројне прекурсоре, као што су васкуларне биљке, микроалге, цијанобактерије, маховине и водене макрофите (Ficken et al., 2000; Song et al., 2017) је углавном уједначен у свим ВКЛ показујући благо повишене вредности у светло жутом ВКЛ (табела 17).

Вредности индекса CPI (енг. *Carbon Preference Index*; Bray, Evans, 1961) се крећу у опсегу од 2,13 до 3,91 (табела 17), што је у сагласности са незрелом, копненом ОС (Bechtel et al., 2002, 2007; Zdravkov et al., 2015). Најнижа вредност овог параметра је забележена у мумифицираном ВКЛ

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Ђоковић

(табела 17). Овакав резултат је вероватно последица мањег удела масних киселина пореклом из епикутикуларних воскова у ОС. Наиме, ове киселине претежно садрже паран број угљеникових атома у молекулу и декарбоксилацијом стварају непарне *n*-алкане. Добијени резултати су у складу са ранијим истраживањима Fabiańska, Kurkiewicz (2013), који су такође уочили ниже CPI вредности у ксилитима са добро очуваном дрвенастом структуром. Са друге стране CPI не показује повезаност са другим испитиваним ВКЛ лигнита.

Изопреноиди, пристан и фитан су идентификовани у свим узорцима у малим количинама (табела 17), што је у складу са запажањем да незрела, копнена ОС обично садржи врло ниске концентрације ових биомаркера (Hughes et al., 1995; Mitrović et al., 2016). Највиши садржај изопреноида је запажен у светло жутом ВКЛ (табела 17), што је у сагласности са већим садржајем битумена у овом узорку (табела 16).

Узимајући у обзир ниску обилност изопреноида и могуће разлике у њиховим прекурсорима (Kenig et al., 1994) однос пристан/фитан (Pr/Ph) се мора користити са опрезом и обично се изоставља из интерпретације лигнита. Испитивани ВКЛ имају релативно униформне вредности односа Pr/Ph (1,03 – 1,39; табела 17), које су у опсегу публикованом за средње- и горњемеоценске лигните у Аустрији (Bechtel et al., 2007), Бугарској (Zdravkov et al., 2007), Пољској (Fabiańska, Kurkiewicz, 2013) и Турској (Bechtel et al., 2014).

6.6.3.2. Стероиди у ВКЛ лигнита

Стероиди су идентификовани у анализираним ВКЛ лигнита у малим количинама. Ниска заступљеност стероида (табела 17) може се објаснити чињеницом да у испитиваним узорцима стероиди углавном потичу од виших биљака у којима је садржај ових биомаркера веома мали. Апсолутна концентрација стероида је већа у структурном и доплеритском од мумифицираног и тракастог ВКЛ и релативни проценат ових биомаркера показује исти тренд (табела 17). Стероидни биомаркери засићене фракције

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

су углавном представљени C_{29} Δ^4 -, Δ^2 - и Δ^5 - стеренима, што је у сагласности са формирањем тресета из копнених биљака, док су C_{27} и C_{28} Δ^4 -, Δ^2 - и Δ^5 - стерени идентификовани у траговима у свим ВКЛ. Једино стероидно једињење детектовано у ароматичној фракцији је 4-метил,24-етил, 19-норхолеста-1,3,5(10)-триен (слика 74). Однос засићених према ароматичним стероидима је већи од 1 у свим узорцима и показује растући тренд од мумифицираног и тракастог, преко структурног, до доплеритског ВКЛ лигнита (табела 17).

6.6.3.3. Хопаноиди у ВКЛ лигнита

Хопаноидни биомаркери су обилнији од стероида и у засићеној, и у ароматичној фракцији свих испитиваних узорака (слике 73, 74; табела 17). Расподеле хопаноида у засићеној фракцији карактерише присуство $17\alpha(H)21\beta(H)$, $17\beta(H)21\alpha(H)$ и $17\beta(H)21\beta(H)$ једињења од 27 до 31 угљеникових атома, са изузетком C_{28} хомолога. У свим испитиваним ВКЛ су идентификовани и незасићени C_{27} хоп-17(21)-ен и C_{30} хоп-17(21)-ен (табела 18). Ароматични хопаноиди су представљени серијом која садржи етил-групу на C-21.

Главни прекурсор хопаноида су прокариоте, док су у знатно мањим количинама идентификовани у папратима, лишајевима, маховинама и гљивама. C_{31} $17\alpha(H)21\beta(H)22(R)$ -хопан је најобилнији хопаноид у засићеној фракцији свих испитиваних узорака, изузев мумифицираног ВКЛ, у којем преовладавају C_{27} $17\beta(H)$ -22,29,30-триснорхопан и C_{27} хоп-17(21)-ен (табела 18). Мумифицирани ВКЛ показује највеће разлике у расподели хопаноидних биомаркера, јер има најмањи садржај C_{31} $17\alpha(H)21\beta(H)22(R)$ -хопана и повећан садржај C_{27} хоп-17(21)-ена, C_{27} $17\beta(H)$ -22,29,30-триснорхопана, C_{29} $17\beta(H)21\beta(H)$ -30-норхопана, C_{30} хоп-17(21)-ена, C_{30} $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопана и C_{30} $17\beta(H)21\beta(H)$ -хопана (табела 18). Овај резултат указује да се мумифицирани ВКЛ разликује од осталих ВКЛ лигнита по микробним популацијама које су учествовале у стварању тресета. Највећи садржај битумена (табела 17), највећи удео кратколанчаних *n*-алкана и различит

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

степен ароматизације ди- и тритерпеноида (табела 18) у мумифицираном ВКЛ, такође одражавају разлику у микробним заједницама за овај варијетет ксилита.

Табела 18. Релативна обилност индивидуалних хопаноида у засићеној фракцији (%) ВКЛ лигнита басена Костолац, израчуната из хроматограма јона m/z 191

ВКЛ лигнита	Мумифицирани	Тракасти	Структурни	Доплеритски
C₂₇ Хоп-17(21)-ен	18,38	32,78	10,49	6,44
C₂₇ 17α(H)-Хопан	6,66	1,09	0,25	1,20
C₂₇ 17β(H)-Хопан	21,42	5,84	14,03	8,49
C₂₉ 17α(H)21β(H)-Хопан	13,08	2,44	7,40	3,21
C₃₀ Хоп-17(21)-ен	6,56	2,33	1,59	4,61
C₂₉ 17β(H)21α(H)-Хопан	1,74	6,12	13,77	9,55
C₃₀ 17α(H)21β(H)-Хопан	5,13	1,76	0,50	0,82
C₂₉ 17β(H)21β(H)-Хопан	0,41	0,47	5,64	0,36
C₃₀ 17β(H)21α(H)-Хопан	0,76	0,91	4,65	0,35
C₃₁ 17α(H)21β(H)22(R)-Хопан	17,45	35,68	24,66	51,32
C₃₀ 17β(H)21β(H)-Хопан	7,02	3,45	2,45	3,20
C₃₁ 17β(H)21α(H)-Хопан	0,06	6,67	13,91	10,18
C₃₁ 17β(H)21β(H)-Хопан	1,33	0,46	0,66	0,27

Висока обилност C₃₁ 17 α (H)21 β (H)22(R)-хопана је честа у угљевима ниског ранга (Stefanova et al., 2005b; Mitrović et al., 2016) и он има бројне прекурсоре (Pancost et al., 2007). C₂₇ 17 β (H)- и C₂₉ 17 β (H)21 β (H)-хопани могу да потичу од хетеротрофних, хемоаутотрофних и метанотрофних бактерија (Duan et al., 2004; Belin, 2009; Bechtel et al., 2014; Mitrović et al., 2016), док су могући извори C₃₀ хоп-17(21)-ена осим хемоаутотрофних- и метанотрофних бактерија, такође и цијанобактерије (Yamada et al., 1997), анаеробне, сулфат-редукујуће бактерије (Wolff et al., 1992) и амонијум-оксидујуће бактерије (Sinninghe Damsté et al. 2004), као и неки еукариотски организми (нпр. папрати, маховине). Стога се одсуство јасне релације између обилности хопаноида и испитиваних ВКЛ (са изузетком мумифицираног ВКЛ) може

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

приписати пореклу појединачних хопаноида из различитих прокариотских организама.

У свим ВКЛ лигнита осим браон, ароматични хопаноиди су обилнији од zasiћених аналога, што је резултовало релативно уједначеним односом zasiћених према ароматичним хопаноидима у опсегу од 0,65 до 0,86 (табела 17).

6.6.3.4. Сесквитерпеноиди у ВКЛ лигнита

Сесквитерпеноиди су у свим ВКЛ присутни у малим количинама (слике 73, 74). Апсолутна концентрација сесквитерпеноида показује опадајући тренд у следећем низу: структурни > мумифицирани > тракасти > доплеритски ВКЛ. Процентуални садржај ових биомаркера је такође највећи у структурном ВКЛ (табела 17).

У zasiћеној фракцији идентификовани су следећи сесквитерпеноиди: кубебан, дихидроваленцен и еудесман, а у ароматичној фракцији каламенен, купарен, дихидро-ар-куркумен, кадален и изокадален. Еудесман је доминантан пик у zasiћеној фракцији, док је кадален најзаступљенији ароматични сесквитерпеноид у свим узорцима (слике 73, 74). Ова класа биомаркерских једињења није специфична за прецизно одређивање прекурсорских биљних заједница (Otto, Simoneit, 2001; Otto et al., 2003) са изузетком купарена, чије присуство јасно указује на допринос фамилије *Cupressaceae* (Otto, Wilde, 2001; Haberer et al., 2006).

Сесквитерпеноиди су заступљенији у zasiћеној него у ароматичној фракцији испитиваних ВКЛ (табела 17). Највећи степен ароматизације сесквитерпеноида је запажен код тракастог, а најмањи код структурног ВКЛ.

6.6.3.5. Дитерпеноиди у ВКЛ лигнита

Укупни дитерпеноиди (збир дитерпеноида zasiћене и ароматичне фракције) представљају најзаступљеније угљоводонике у битумену испитиваних узорака, што указује на значајан допринос четинара

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

(гимносперми) прекурсорској ОС (слике 73, 74; табела 17). Апсолутна концентрација дитерпеноида опада од мумифицираног до доплеритског ВКЛ лигнита, а исти тренд показује и процентни удео дитерпеноида (табела 17).

Расподела индивидуалних дитерпеноида у засићеној фракцији свих ВКЛ је слична (слика 73). Најобилнији су 16 α (H)-филокладан и пимаран, док су остали дитерпеноиди идентификовани у засићеној фракцији изопимарадиен, изонорпимаран, норпимаран, дихидроримуен, изофилокладан и 16 β (H)-филокладан (слика 73). Висока концентрација 16 α (H)-филокладана указује да су при формирању ОС ВКЛ лигнита учествовале фамилије четинара *Taxodiaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae*, *Araucariaceae* и *Phyllocladaceae*, док висока концентрација пимарана упућује на присуство *Pinaceae*, *Taxodiaceae* и/или *Cupressaceae* (Otto, Wilde, 2001; Otto et al., 2005; Markova et al., 2017).

Расподела ароматичних дитерпеноида је такође униформна у свим узорцима (слика 74). Симонелит је најдоминантнији ароматични дитерпеноид, док су остали дитерпеноиди присутни у ароматичној фракцији, норабијета-6,8,11,13-тетраени, норабијета-8,11,13-триени, дехидроабијетан, ретен, семпервиран, тотаран, хибаен и 2-метилретен. Већина ароматичних дитерпеноида су неспецифични четинарски биомаркери, јер представљају дијагенетске производе великог броја прекурсора абијетанског типа који су свеprisутни у свим фамилијама четинара, са изузетком *Phyllocladaceae* (Otto, Wilde, 2001; Otto et al., 2003; Stefanova et al., 2005a). Међутим, присуство тотарана и хибаена у ароматичној фракцији свих узорака јасно указује на допринос *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Podocarpaceae* и/или *Araucariaceae* прекурсорској биомаси (Otto, Wilde, 2001), што је у сагласности са резултатима анализе биомаркера засићене фракције.

Однос засићених и ароматичних дитерпеноида, као и сесквитерпеноида је већи од 1 у свим ВКЛ лигнита (табела 17) указујући на релативно низак степен ароматизације ових биомаркера. С обзиром да скоро сви идентификовани сесквитерпеноиди потичу из гимносперми (слике 73, 74), као и дитерпеноиди, сличан степен ароматизације наведених биомаркерских класа је очекиван. Однос засићених и ароматичних

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

дитерпеноида генерално опада од мумифицираног и тракастог, преко структурног, до доплеритског ВКЛ лигнита (табела 17).

6.6.3.6. Тритерпеноиди са нехопаноидним скелетом у ВКЛ лигнита

Присуство нехопаноидних тритерпеноида указује на допринос ангиосперми прекурсорској ОС (слике 73, 74). Апсолутна концентрација ових биомаркера, као и њихов процентуални удео расту од мумифицираног, преко тракастог до структурног и доплеритског ВКЛ лигнита (табела 17). Иако су нехопаноидни тритерпеноиди индикативни за ангиосперме, нису специфични за прецизно одређивање прекурсорских биљних фамилија. Изузетак су деривати лупана који су обично обилнији у фамилији *Betulacea* (Worobiec, Szykiewicz, 2007; Koutsodendris et al., 2013).

Нехопаноидни тритерпеноиди су присутни у засићеној фракцији свих ВКЛ у веома малим количинама и представљени су искључиво де-А деградованим једињењима (де-А-олеан-13(18)-ен, де-А-олеан-12-ен и де-А-лупан; слика 73).

Са друге стране, нехопаноидни тритерпеноиди су после дитерпеноида, најобилнији биомаркери у ароматичној фракцији (слика 74; табела 17). Знатно већа заступљеност ароматичних у односу на засићене аналоге резултује односом засићених према ароматичним нехопаноидним тритерпеноидима знатно мањим од 1 у свим ВКЛ лигнита (табела 17), што недвосмислено указује на интензивну ароматизацију ових биомаркера током дијагенезе. Исто запажање су објавили Kalkreuth et al. (1998) и Nakamura et al. (2010), који су показали да алифатични нехопаноидни тритерпеноиди, пореклом из ангиосперми, лакше подлежу ароматизацији него дитерпеноиди који воде порекло од гимносперми.

Расподеле индивидуалних нехопаноидних тритерпеноида у ароматичној фракцији свих ВКЛ лигнита су сличне (слика 74). Идентификовани су следећи тетра- и пентациклични ароматични тритерпеноиди: моноароматични тритерпеноиди са ароматичним прстеном А (24,25-диноролеана-1,3,5(10),12-тетраен, 24,25-динорурса-1,3,5(10),12-

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

тетраен, 24,25-динорлупа-1,3,5(10)-триен, 24,25-динорлупапентаен, триснорлупатриен, трисноролеанатетраен, триснорлупапентаен), тетраметилоктахидрохризени, триметилтетрахидрохризени, тетраметилоктахидропицени и триметилтетрахидропицени. 24,25-Диноролеана-1,3,5(10),12-тетраен и 24,25-динорлупа-1,3,5(10)-триен су најобилнија једињења у свим ВКЛ (слика 74). У свим узорцима је примећена значајно већа обилност пентацикличних тритерпеноида него тетрацикличних хризенских деривата. То показује да је главни пут ароматизације била прогресивна ароматизација (Stout, 1992).

Деривати олеанана и лупана су обилнији од нехопаноидних тритерпеноида са урсанским скелетом у свим ВКЛ лигнита Костолац (табела 17). Однос деривата олеанана и деривата лупана расте од мумифицираног и тракастог, преко структурног, до доплеритског ВКЛ (табела 17). Како деривати лупана углавном воде порекло од фамилије *Betulacea* (Worobiec, Szykiewicz, 2007; Koutsodendris et al., 2013), добијени резултат упућује на већи утицај ове фамилије на мумифицирани и тракасти ВКЛ.

Параметар који указује на допринос гимноспермне вегетације у односу на ангиоспермну (Ди/(Ди+Три); Bechtel et al., 2002, 2003), опада у низу од мумифицираног, преко тракастог и структурног до доплеритског ВКЛ (табела 17). Исти опадајући тренд показује и однос засићених према ароматичним дитерпеноидима, док аналогни однос засићених и ароматичних нехопаноидних тритерпеноида има супротан тренд (табела 17). Добијени резултат указује да су структурни и доплеритски ВКЛ лигнита богатији у ароматичним дитерпеноидима у поређењу са мумифицираним и тракастим ВКЛ, док је ароматизација нехопаноидних тритерпеноида била интензивнија у мумифицираном и тракастом ВКЛ. То се може приписати одређеним разликама у прекурсорском органском материјалу, као и активностима различитих микробних заједница, што је већ запажено на основу индивидуалног састава мацерала хуминитске и липтинитске групе, садржаја битумена, расподеле хопана, обилности кратколанчаних *n*-алкана и параметра CPI (табеле 14, 16-18).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

6.6.4. Утицај ВКЛ на употребна својства лигнита

Погодност за брикетирање испитиваних ВКЛ лигнита је процењена на основу параметра гелификације (ΣG) (Peschel, 1989). ΣG веће од 20 % (табела 14) указује да структурни и доплеритски ВКЛ неповољно утичу на брикетирање угља, док тракасти и посебно мумифицирани ВКЛ позитивно утичу на овај процес.

Да би се неки угаљ сматрао веома корисним за гасификацију у флуидизованом слоју, треба да садржи најмање 80 % хуминита и да има збир мацерала инертинитске групе и минералних материја мањи од 20 % (Bielowicz, 2013). Добијени резултати (табела 14) указују да сви ВКЛ костолачког лигнита углавном испуњавају овај основни захтев за употребу у процесу гасификације у флуидизованом слоју.

Триангуларни дијаграм (слика 75; Bielowicz, 2013) показује да се подобност за гасификацију смањује од мумифицираног до доплеритског ВКЛ.



Слика 75. Процена применљивости испитиваних ВКЛ костолачког лигнита у процесу гасификације у флуидизованом слоју, заснована на петрографском саставу.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Наташа Д. Боковић

Међутим, због изузетно високог садржаја текстинита у мумифицираном и тракастом ВКЛ (табела 14) који смањује мељивост (Bielowicz, 2013; Životić et al., 2014), утицај ВКЛ лигнита на процес гасификације захтева детаљније мултидисциплинарно испитивање.

7. ЗАКЉУЧЦИ

Наташа Д. Боковић

7. ЗАКЉУЧЦИ

У оквиру ове 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 горњемиоценске 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 лигнита (ВКЛ) 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 рефлексивна 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 земљасти угаљ.

Костолачки лигнити 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.

Вредности мацералних индекса и изотопски састав појединачних *n*-алкана указују на променљив допринос дрвенастих биљака и зељасте

7. ЗАКЉУЧЦИ

Наташа Д. Боковић

вегетације прекурсорској ОС. Ипак, главни прекурсорски ОС су биле гимносперме (четинари). 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 (гимносперме), *Cupressaceae*, *Taxodiaceae* и *Pinaceae*, при чему је на основу обилности трицикличних дитерпеноида и изотопског састава индивидуалних дитерпеноида примећен нешто виши допринос *Pinaceae* у I слоју. Удео скривеносеменица (ангиосперме) у прекурсорској ОС је знатно мањи од удела голосеменица, 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 исходном органском материјалу у мањим количинама. Хемоаутотрофне 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

7. ЗАКЉУЧЦИ

Наташа Д. Боковић

хопаноида праћена обогаћењем у тежем угљениковом изотопу ^{13}C , дакле има супротан тренд у односу на ароматизацију ди- и нехопаноидних тритерпеноида. Овај резултат указује на постојање извесног баланса ^{13}C током дијагенетске ароматизације појединачних биомаркера.

Једињење нор-ланоста(еуфа)хексаен, чији је изотопски састав први пут измерен, има $\delta^{13}\text{C}$ вредности сличне ароматичним нехопаноидним тритерпеноидима што указује на порекло од ангиосперми.

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 закључено је да се формирање тресета одвијало у слатководној средини при променљивим, аноксичним до благо оксичним редокс условима. Добијени резултати указују на 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 II и 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 изложу плављењу.

7. ЗАКЉУЧЦИ

Наташа Д. Боковић

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.

Садржај ТОС је у опсегу вредности типичном за лигните, при чему просечне вредности опадају од I до III угљеног слоја. Садржај сумпора у лигниту поља „Смедеревско Поморавље” не прелази 2 % и сличан је садржају овог елемента у лигнитима из других српских и грчких лежишта, и чак нижи него у бугарском лигнитима, на основу чега се може закључити да овај параметар не представља ограничење за употребу лигнита из поља „Смедеревско Поморавље” у термоелектранама.

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 ступњу зрелости.

У овој дисертацији, посебна пажња посвећена је проучавању петрографског и биомаркерског састава четири ВКЛ (мумифицирани, тракасти, структурни и доплеритски). Резултати ових анализа указали су да постоје разлике у пореклу и променама ОС током дијагенезе.

У свим ВКЛ лигнита доминирају хуминитски мацерали који показују 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 >

7. ЗАКЉУЧЦИ

Наташа Д. Ђоковић

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 епикутикуларних воскова. Ови односи су виши у мумифицираном и тракастом него у структурном и доплеритском ВКЛ лигнита. Није установљена јасна веза између садржаја појединачних инертинитских мацерала и ВКЛ лигнита, што може да се припише хетерогености и могућем алохтоном пореклу ове групе мацерала. Изузетак је фунгинит чији садржај расте од мумифицираног, преко тракастог до структурног и доплеритског ВКЛ.

Промена боје ВКЛ лигнита праћена је променама у вредностима мацералних индекса. ТРІ 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.

Вредности односа ТОС/N су највише у мумифицираном и тракастом ВКЛ, што је у сагласности са већим учешћем лигнинског материјала, запаженог и на основу односа резинит/липтодетринит, резинит/суберинит и индекса ТРІ.

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 у низу мумифицирани > тракасти > структурни > доплеритски ВКЛ. Расподела нехопаноидних тритерпеноида индикује смањење доприноса фамилије *Betulacea* ОС лигнита почев од мумифицираног и тракастог, преко структурног до доплеритског ВКЛ.

Разлике у расподелама хопана, заједно са разликама у садржају битумена, кратколанчаних *n*-алкана и степену ароматизације ди- и тритерпеноида указују да се мумифицирани ВКЛ највише разликује од

7. ЗАКЉУЧЦИ

Наташа Д. Боковић

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.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

8. ЛИТЕРАТУРА

- Ageta, H., Shiojima, K., Arai, Y., 1968. Fern constituents: neohopene, hopene-II, neohopadiene, and fernadiene isolated from *Adiantum* species. *Chemical Communications* 18, 1105-1107.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Singh, R.K., Sosrowidjojo, I.B., 1994. The effect of maturity on the relative abundances of cadalene and isocadalene in sediments from the Gippsland Basin, Australia. *Organic Geochemistry* 21, 115-120.
- Allshouse, S.D., Davis, A., 1984. A data base for the analysis of compositional characteristics of coal seams and macerals. Final report - Part 7. Petrographic variation due to depositional setting of the Lower Kittanning seam, western Pennsylvania. United States Department of Energy, Contract No. DE-AC22-80PC30013, 89 pp.
- Andersson, R.A., Kuhry, P., Meyers, P., Zebühr, Y., Crill, P., Mörth, M., 2011. Impacts of paleohydrological changes on *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. *Organic Geochemistry* 42, 1065-1075.
- Aplin, R.T., Cambie, R.C., Rutledge, P.S., 1963. The taxonomic distribution of some diterpene hydrocarbons. *Phytochemistry* 2, 205-214.
- Aravena, R., Harrison, S.M., Barker, J.F., Abercrombie, H., Rudolph, D., 2003. Origin of methane in the Elk Valley coalfield, southeastern British Columbia, Canada. *Chemical Geology* 195, 219-227.
- ASTM D2798-05 - Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal, ASTM International, 2005, 5 pp.
- ASTM D409/D409M-09ae1 - Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method, ASTM International, 2009, 17 pp.
- Azevedo, D.A., Neto, F.R.A., Simoneit, B.R.T., 1994. Extended saturated and monoaromatic tricyclic terpenoid carboxylic acids found in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry* 22, 991-1004.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Бокловић

- Baker, E.A., 1982. Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes. In: Cutler, D.F., Alvin, K.L., Price C.E. (Eds.), *The Plant Cuticle*. Linnean Society Symposium Series, Academic Press, London, 10, pp. 139-165.
- Bechtel, A., Gratzer, R., Sachsenhofer, R.F., 2001. Chemical characteristics of Upper Cretaceous (Turonian) jet of the Gosau Group of Gams/Hieflau (Styria, Austria). *International Journal of Coal Geology* 46, 27-49.
- Bechtel, A., Gratzer, 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., Gratzer, 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., Hámor-Vidó, M., Sachsenhofer, R.F., Reischenbacher, D., Gratzer, R., Püttmann, W., 2007. The middle Eocene Márkushegy subbituminous coal (Hungary): paleoenvironmental implications from petrographical and geochemical studies. *International Journal of Coal Geology* 72, 33-52.
- Bechtel, A., Karayiğit, A., Sachsenhofer, R., İnaner, H., Christanis, K., Gratzer, R., 2014. Spatial and temporal variability in vegetation and coal facies as reflected by organic petrological and geochemical data in the Middle Miocene Çayirhan coal field (Turkey). *International Journal of Coal Geology* 134-135, 46-60.
- Bechtel, A., Markic, M., Jelen, B., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2004. Paleoenvironment of the upper Oligocene Trbovlje coal seam (Slovenia). *International Journal of Coal Geology* 57, 23-48.
- Bechtel, A., Oberauer, K., Kostić, A., Gratzer, R., Milisavljević, V., Aleksić, N., Stojanović, K., Groß, D., Sachsenhofer, R.F., 2018. Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Lower Miocene oil shale deposit in the Aleksinac Basin (Serbia). *Organic Geochemistry* 115, 93-112.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Kolcon, I., Gratzer, R., Otto, A., Püttmann, W., 2002. Organic geochemistry of the Lower Miocene Oberdorf lignite (Styrian Basin,

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боквић

- Austria): its relation to petrography, palynology and the palaeoenvironment. *International Journal of Coal Geology* 51, 31-57.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Markic, M., Gratzner, R., Lücke, A., Püttmann, W., 2003. Paleoenvironmental implications from biomarker and stable isotope investigations on the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). *Organic Geochemistry* 34, 1277-1298.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Zdravkov, A., Kostova, I., Gratzner, R., 2005. Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria). *Organic Geochemistry* 36, 1498-1522.
- Beerling, D.J., Lake, J.A., Berner, R.A., Hickey, L.J., Taylor, D.W., Royer, D.L., 2002. Carbon isotope evidence implying high O₂/CO₂ ratios in the Permian-Carboniferous atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3757-3767.
- Beerling, D.J., Woodward, F.I., 2001. *Vegetation and the Terrestrial Carbon Cycle*. Cambridge University Press, United Kingdom, 395 pp.
- Belin, G.K., 2009. Investigation of Hopanoid Biomarkers in Lake Sediments by GC-MS and RP-HPLC-APCI-MS. *E-Journal of Chemistry*, 6, 77-88.
- Berner, R.A., 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature* 426, 323-326.
- Berner, R.A., 2004. *The Phanerozoic Carbon Cycle: CO₂ and O₂*. Oxford University Press, New York, 158 pp.
- Bi, X., Sheng, G., Liu, X., Li, C., Fu, J., 2005. Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes. *Organic Geochemistry* 36, 1405-1417.
- Bianchi, G., 1995. Plant waxes. In: Hamilton R.J. (Ed.), *Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions*. The Oily Press, Dundee, Scotland, pp. 175-222.
- Bianchi, T.S., Canuel, E.A., 2011. *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. Princeton University Press, New Jersey, USA, 396 pp.
- 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, Zastosowania metod*

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боквић

- statystycznych w badaniach naukowych IV, 2012, Kraków, Poland, pp. 373-382.
- 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.
- Bielowicz, B., 2017. Change of the petrographic composition of lignite during the ex-situ lignite gasification. *Fuel* 206, 219-229.
- Bingham, E.M., McClymont, E.L., Väiliranta, M., Mauquoy, D., Roberts, Z., Chambers, F.M., Pancost, R.D., Evershed, R.P., 2010. Conservative composition of *n*-alkane biomarkers in Sphagnum species: implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Organic Geochemistry* 41, 214-220.
- Bordoloi, M., Shukla, V.S., Nath, S. C., Sharma, R.P., 1989. Naturally occurring cadinenes. *Phytochemistry* 28, 2007-2037.
- Borrego, A.G., Alvarez, D., Menéndez, R., 1997. Effects of Inertinite Content in Coal on Char Structure and Combustion. *Energy Fuels* 11, 702-708.
- Borrego, A.G., Marbán, G., Alonso, M.J.G., Álvarez, D., Menéndez, R., 2000. Maceral Effects in the Determination of Proximate Volatiles in Coals. *Energy Fuels* 14, 117-126.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352-359.
- Brassell, S.C., 1985. Molecular changes in sediment lipids as indicators of systematic early diagenesis. *Philosophical Transactions of the Royal Society London* 315, 57-75.
- 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.
- Bülow, N., König, W. A., 2000. The role of germacrene D as a precursor in sesquiterpene biosynthesis: investigations of acid catalyzed, photochemically and thermally induced rearrangements. *Phytochemistry* 55, 141-168.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- Cadle, A.B., Cairncross, B., Christie, A.D.M., Roberts, D.L., 1993. The Karoo basin of South Africa: type basin for the coal-bearing deposits of southern Africa. *International Journal of Coal Geology*, 23, 117-157.
- 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.
- Cesar, J., Grice, K., 2018. Drimane-type compounds in source rocks and fluids from fluvial-deltaic depositional settings in the North-West Shelf of Australia. *Organic Geochemistry* 116, 103-112.
- Chaffee, A.L., Johns, R.B., 1985. Aliphatic components of Victorian brown coal lithotypes. *Organic Geochemistry* 8, 349-365.
- Chaffee, A.L., Johns, R.B., Baerken, M.J., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Boon, J.J., 1984. Chemical effects in gelification process and lithotype formation in Victorian brown coal. *Organic Geochemistry* 6, 409-416.
- Chen, Y., Jiang, Y., Chen, W., Qin, C., 2008. Study on distribution of nitrogen content in Chinese coal. *Clean Coal Technology* 14, 71-74.
- 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.
- Compston, W., 1960. Carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 18, 1-22.
- Cooper, J.E., 1962. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. *Nature* 193, 744-746.
- Craig, H., 1953. The geochemistry of stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3, 53-92.
- Cranwell, P.A., 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. *Chemical Geology* 20, 205-221.
- Dai, S., Zou, J., Jiang, Y., Ward, C.R., Wang, X., Li, T., Xue, W., Liu, S., Tian, H., Sun, X., Zhou, D., 2012. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai Mine, Daqingshan Coalfield, Inner

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- Mongolia, China: modes of occurrence and origin of diaspore, gorceixite, and ammonianillite. *International Journal of Coal Geology* 94, 250-270.
- Davis, J., 2002. *Statistics and Data Analysis in Geology*, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA, 656 pp.
- Degens, E.T., 1969. *Biogeochemistry of Stable Carbon Isotopes*. U.S. Geological Survey Open-File Report Organic Geochemistry. Springer, New York, 304-329.
- Dehmer, J., 1995. Petrological and organic geochemical investigation of recent peats with known environments of deposition. *International Journal of Coal Geology* 28, 111-138.
- Deines, P., 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz, P., Fontes, J.-C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: Vol. 1: The Terrestrial Environment*. Elsevier, New York, pp. 329-406.
- Derrien, M., Yang, L., Hur, J., 2017. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: a review. *Water Research* 112, 58-71.
- 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.
- Diessel, C.F.K., 1982. An appraisal of coal facies based on maceral characteristics. *Australian Coal Geology* 4, 474-484.
- Diessel, C.F.K., 1985. Fluoromatric analysis of inertinite. *Fuel*, 64, 1542-1546.
- Diessel, C.F.K., 1986. On the correlation between coal facies and depositional environments. 20th Newcastle Symposium on "Advances in the Study of the Sydney Basin": Publ., 246, Proc., 1986. Department of Geology, University of Newcastle, Australia, 19-22.
- 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.
- Durand, B., Monin, J.C., 1980. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In: Durand, B. (Ed.), *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Editions Technip, Paris, France, pp. 113-142.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- Dutta, S., Mallick, M., Kumar, K., Mann, U., Greenwood, P.F., 2011a. Terpenoid composition and botanical affinity of Cretaceous resins from India and Myanmar. *International Journal of Coal Geology* 85, 49-55.
- Dutta, S., Tripathi, S.M., Mallick, M., Mathews, R.P., Greenwood, P.F., Rao, M.R., Summons, R.E., 2011b. Eocene out-of-India dispersal of Asian dipterocarps. *Review of Palaeobotany and Palynology* 166, 63-68.
- Ђоковић, N., Mitrović, D., Životić, D., Bechtel, A., Sachsenhofer, R., Matić, V., Glamočanin, L., Stojanović, K., 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.
- Edress, N., 2007. Coalification, Coal Facies and Depositional Environment of the 9th to 12th Coal Seams of the Jan Šverma Mine Group, Lampertice Member (Intra-Sudetic Basin, Czech Republic) from the View Point of Coal Petrology. *ICCP News* 41, 23-24.
- Eganhouse, R., 1997. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 426 pp.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Eglinton, G., Murphy, M.T.J., 1969. *Organic Geochemistry - Methods and Results*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Germany, 828 pp.
- Ekweozor, C.M., Telnæs, N., 1990. Oleanane parameter: verification by quantitative study of the biomarker occurrence in sediments of the Niger delta. *Organic Geochemistry* 16, 401-413.
- Ensminger, A., van Dorselaer, A., Spyckerelle, C., Albrecht, P., Ourisson, G., 1973. Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. In Tissot, B, Bienner, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. Editions Technip, Paris, France, pp. 245-260.
- Ercegovac, M., 1989. Micropetrographic composition of coal from Stanari with special emphasis on the content of xylite and features of briquetting. *Bulletin of Mines* 28, 28-37.
- Ерцеговац, М., 1970. Палинолошко–петролошке особине и генеза угља Крканског басена. Докторска дисертација, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Београд, 280 стр.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боковић

- Ерцеговац, М.Д., 2002. Геологија нафте. Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Београд, 463 стр.
- Erdtman, H., Norin, T., 1966. The chemistry of the order Cupressales. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* 24, 207-287.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Method rapide de caracterisation des roches meres, de leur potential pétrolier et de leur degree d'évolution. *Revue de L' Institute Francais du Pétrole* 32, 23-42.
- Fabińska M.J., 2004. GC-MS investigation of distribution of fatty acids in selected Polish brown coals. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72, 241-244.
- Fabińska, M.J., Kurkiewicz, S., 2013. Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turossów Brown Coal Basins (Poland). *International Journal of Coal Geology* 107, 24-44.
- Faure, P., Landais, P., Griffault, L., 1999. Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation. *Fuel* 78, 1515-1525.
- 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.
- Francis, W., 1961. *Coal - its formation and composition*. Edward Arnold, London, UK, 806 pp.
- Freeman, K.H., Boreham, C.J., Summons, R.E., Hayes, J.M., 1994. 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.
- Garel, S., Quesnel, F., Jacob, J., Roche, E., Le Milbeau, C., Dupuis, C., Boussafir, M., Baudin, F., Schnyder, J., 2014. High frequency floral changes at the Paleocene-Eocene boundary revealed by comparative biomarker and palynological studies. *Organic Geochemistry* 77, 43-58.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боквић

- Gillan, F.T., Sandstrom, M.W., 1985. Microbial lipids from a near shore sediment from Bowling Green Bay, North Queensland: the fatty acids composition of intact lipid fraction. *Organic Geochemistry* 8, 321-328.
- Grice K., Cao C., Love G.D., Böttcher M.E., Twitchett R.J., Grosjean E., Summons R.E., Turgeon S.C., Dunning W., Jin Y., 2005. Photic zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event. *Science* 307, 706-709.
- Grice, K., Brocks, J.J., 2011. Biomarkers (organic, compound-specific isotopes). In: Reitner, J., Thiel, V. (Eds.), *Encyclopedia of Geobiology*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 182 pp.
- Gumuslu, G., Avci, A.K., 2012. Parametric analysis of fischer - tropesch synthesis in a catalytic microchannel reactor. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 58, 227-235.
- 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.
- Hagemann, H.W., Hollerbach A., 1980. Relation between macropetrographic and organic geochemical composition of lignites. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press, Oxford, pp. 631-638.
- Hagemann, H.W., Wolf, M., 1987. New interpretation of the facies of the Rheinisch brown coal of West Germany. *International Journal of Coal Geology* 7, 337-348.
- Harwood, J.L., Russell, N.J., 1984. *Lipids in Plants and Microbes*. George Allen and Unwin, London, UK, 162 pp.
- Havelcova, M., Sykorova, I., Mach, K., Trejtnarova, H, Blazek, J., 2015. Petrology and organic geochemistry of the lower Miocene lacustrine sediments (Most Basin, Eger Graben, Czech Republic). *International Journal of Coal Geology* 139, 26-39.
- Hayatsu, R., Botto, R.E., Scott, R.G., McBeth, R.L., Winans, R.E. 1987. Thermal catalytic transformation of pentacyclic triterpenoids: alteration of geochemical fossils during coalification. *Organic Geochemistry* 11, 245-250.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боковић

- Hayes, J.M., Takigiku, R., Ocampo, R., Callot, H. J., Albrecht, P., 1987. Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale. *Nature* 329, 48-51.
- Hayes, P.C.J, Pitzer, E.W., 1982. Characterizing petroleum and shale-derived jet fuel distillates via temperature-programmed Kovats indices. *Journal of Chromatography* 253, 179-198.
- Hazai, I., Alexander, G., Székely, T., 1989. Study of aromatic biomarkers in brown coal extracts. *Fuel*, 68, 49-54.
- Hegnauer, R., 1962. *Chemotaxonomie der Pflanzen*. Band 1, Birkhäuser, Basel, Switzerland, 517 pp.
- Hiltmann, W., 1976. *Pollenanalytische Untersuchungen im rheinischen Hauptbraunkohlenflöz der Tagebaue Frechen und Fortuna unter besonderer Berücksichtigung der makropetrographischen Ausbildung der Kohle* dissertation at RWTH Aachen University, 162 pp.
- Holman, A.I., Grice, K., 2018. $\delta^{13}\text{C}$ of aromatic compounds in sediments, oils and atmospheric emissions: A review. *Organic Geochemistry* 123, 27-37.
- Hower, J.C., 1998. Interrelationship of coal grinding properties and coal petrology. *Minerals and Metallurgical Processing*, 15, 1-16.
- Hower, J.C., Calder, J.H., 1997. Maceral/microlithotype analysis of the Hardgrove grindability of lithotypes from the Phalen coal bed, Cape Breton, Nova Scotia. *Minerals & Metallurgical Processing* 14, 49-54.
- <http://energy.about.com/od/Coal/a/Lignite.htm> (последњи пут приступљено сајту 21.03.2019).
- <http://www.uky.edu/KGS/coal/coal-form.php> (последњи пут приступљено сајту 21.03.2019).
- http://www.zzps.rs/novo/kontent/stranicy/propisi_strategije/s_mineralni_resurs_i.pdf (последњи пут приступљено сајту 21.03.2019).
- <https://www.encyclopedia.com/science/dictionaries-thesauruses-pictures-and-press-releases/ombrogenous-peat> (последњи пут приступљено сајту 21.03.2019).
- Huang, W.Y., Meinshein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739-745.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Бокковић

- Huang, X.Y., Xie, S.C., Zhang, L., Jiao, D., Huang, J., Yu, J., Jin, F., Gu, Y., 2008. Distribution of aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajiuhu peat deposit, Southern China. *Organic Geochemistry* 39, 1765-1771.
- 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., 1996. 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.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3581-3598.
- Hunt, J., Brakel, A., Smyth, M., 1986. Origin and distribution of Bayswater Seam and its correlatives in the Permian Sydney and Gunnedah Basins, Australia. *Australian Coal Geology* 6, 59-75.
- Inaba, T., Suzuki, N., 2003. Gel permeation chromatography for fractionation and isotope ratio analysis of steranes and triterpanes in oils. *Organic Geochemistry* 34, 635-641.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification. *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 Committee for Coal Petrology (ICCP), 1963. *International Handbook of Coal Petrography*, 2nd Edition. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris. <http://www.iccop.org/documents/1963-iccp-international-handbook-of-coal-petrography-2nd-ed-introduction-and-contents-part-1-pdf.pdf>.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1993. *International Handbook of Coal Petrography*, 3rd Supplement to 2nd Edition. University of Newcastle upon Tyne, England.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- International Organization for Standardization (ISO), 1994. 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), 2005. Classification of coal, ISO 11760. Geneva, Switzerland, 9 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 2009. Methods for the petrographic analysis of coals – Part 2: Methods of preparing coal samples, ISO 7404-2, Geneva, Switzerland, 12 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 2009. Methods for the petrographic analysis of coals – Part 3: Method of determining maceral group composition, ISO 7404-3, Geneva, Switzerland, 7 pp.
- International Organization for Standardization (ISO), 2009. Methods for the petrographic analysis of coal – Part 5: Methods of determining microscopically the reflectance of vitrinite, ISO 7404-5. Geneva, Switzerland, 14 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.
- Ishiwatari, R., Naito, Y., Kawamura, K., 1987. Tightly bound fatty acids in recent sediments: a study of saponification. *Geochemical Journal* 21, 219-225.
- Ivanov, D., Ashraf, A.R., Mosbrugger, V., Palamarev, E., 2002. Palynological evidence for Miocene climate change in the Forecarpathian Basin (Central Paratethys, NW Bulgaria). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 19-37.
- Ivanov, D.A., Bozukov, V., Koleva-Rekalova, E.K., 2007. Late Miocene flora from SE Bulgaria: vegetation, landscape and climate reconstruction. *Phytologia Balcanica* 13, 281-292.
- Jacob, H., 1961: Die Petrographische Bestimmung des Xylitgehaltes von Weichbraunkohlen. *Geologisches Jahrbuch* 79, 145-172.
- Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A., Turcq, B., 2007. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боковић

- Lake Caçó reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. *Organic Geochemistry* 38, 180-197.
- Jeffery, P.M., Compston, W., Greenhalgh, D., DeLaeter, J., 1955. On the carbon-13 abundance of limestones and coals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 7, 255-286.
- Jorjani, E., Hower, J., Chelgani, C., Shirazi, M., Mesroghli, S., 2008. Studies of relationship between petrography and elemental analysis with grindability for Kentucky coals. *Fuel* 87, 707-713.
- Јованчићевић, Б., 1998. Практикум органске геохемије са хемијом горива. Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Београд, 49 стр.
- Kalkreuth, W., Keuser, C., Fowler, M., Li, M., McIntyre, D., Püttmann, W., Richardson, R., 1998. The petrology, organic geochemistry and palynology of Tertiary age Eureka Sound Group coals, Arctic Canada. *Organic Geochemistry* 29, 799-809.
- Kalkreuth, W., Kotis, T., Papanicolaou, C., Kokkinakis, P., 1991. 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., Leckie, D.A., 1989. Sedimentological and petrographical characteristics of Cretaceous strandplain coals - a model for coal accumulation from the North American Western Interior Seaway. In: Lyons, P.C., Alpern B. (Eds.), *Peat and Coal: Origin, Facies and Depositional Models*. *International Journal of Coal Geology* 12, 381-424.
- Katz, B.J., Elrod, L.W., 1983. Organic geochemistry of DSP Site 467, offshore California, Middle Miocene to Lower Pliocene strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 389-396.
- Kenig, F., Hayes, J.M., Popp, B.N., Summons, R.E., 1994. Isotopic biogeochemistry of the Oxford Clay Formation (Jurassic), UK. *Journal of the Geological Society, London* 151, 139-152.
- Killops, S, Killops, V., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd Edition. Blackwell Publishing, Oxford, 393 pp.
- Knicker, H., 2004. Stabilization of N-compounds in soil and organic-matter-rich sediments - what is the difference? *Marine Chemistry* 92, 167-195.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- Kohnen, M.E.L., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., Merritt, D.A., Hayes, J.M., 1992. Recognition of paleobiochemicals by a combined molecular sulfur and isotope geochemical approach. *Science*, 256, 358-362.
- Kolcon, I., Sachsenhofer, R.F., 1999. Petrography, palynology and depositional environments of the Early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria). *International Journal of Coal Geology* 41, 275-308.
- Koopmans, M.P., Rijpstra, W.I.C., Klapwijk, M.M., de Leeuw, J.W., Lewan, M.D., Sinninghe Damsté, J.S., 1999. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry* 30, 1089-1104.
- Костић, А., 2010. Термичка еволуција органске супстанце и моделовање генезе нафте и гаса у Панонском басену (Србија). Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Београд, 150 стр.
- Костић, А., 2015. Лежишта и истраживање нафте и гаса. Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, Департман за економску геологију, Београд, 259 стр.
- Koukouzasa, N., Ward, C., Li, Z., 2010. Mineralogy of lignites and associated strata in the Mavropigi field of the Ptolemais Basin, northern Greece. *International Journal of Coal Geology* 81, 182-190.
- Koutsodendris, A., Lotter, A.F., Kirilova, E., Verhagen, F.T.M., Brauer, A., Pross, J., 2013. Evolution of a Holsteinian (MIS 11c) palaeolake based on a 12-kyr-long diatom record from Dethlingen (northern Germany). *Boreas*, 42, 714-728.
- Kvenvolden, K.A., 1966. Evidence for transformation of normal fatty acids in sediment. In: Hobson, G.D., Speers, G.C. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, pp. 355-366.
- Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1979. Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1687-1691.
- Liu B., Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Gross D., Gratzner R., Chen X., 2017. Depositional environment of oil shale within the second member of Permian Lucaogou Formation in the Santanghu Basin, Northwest China. *International Journal of Coal Geology* 175, 10-25.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- Liu, Y-S., Mohr, B.A.R., Basinger, J.F., 2009. Historical biogeography of the genus *Chamaecyparis* (*Cupressaceae*, *Coniferales*) based on its fossil record. *Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments* 89, 203-209.
- Лончаревић, Ч., Симић, Ђ., 1992. Студија оцена потенцијалности простора Костолац-Ковин у погледу угљоносности. Фонд Геолошког завода Србије, Београд, 155 стр.
- Mackenzie, A.S., Beaumont, C., McKenzie, D.P., 1984. Estimation of the kinetics of geochemical reactions with geophysical models of sedimentary basins and applications. *Organic Geochemistry* 6, 875-884.
- Mallick M., Dutta S., Greenwood P.F., 2014. Molecular characterization of fossil and extant dammar resin extracts: Insights into diagenetic fate of sesqui- and triterpenoids. *International Journal of Coal Geology* 121, 129-136.
- Mao, R., Guo, H., Xiu, W., Yang, Y., Huang, X., Zhou, Y., Li, X., Jin, J., 2018. Characteristics and compound-specific carbon isotope compositions of sedimentary lipids in high arsenic aquifers in the Hetao basin, Inner Mongolia. *Environmental Pollution* 241, 85-95.
- Marchioni, D., Kalkreuth, W., 1991. Coal facies interpretations based on lithotype and maceral variations in Lower Cretaceous (Gates Formation) coals of Western Canada. *International Journal of Coal Geology* 18, 125-162.
- Markic, M., Sachsenhofer, R.F., 1997. Petrographic composition and depositional environments of the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). *International Journal of Coal Geology* 33, 229-254.
- Markova, K., Zdravkov, A., Bechtel, A., Stefanova, M., 2017. Organic geochemical characteristics of Bulgarian jet. *International Journal of Coal Geology*, 181, 1-10.
- 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., Szełęg, E., Jędrysek, M.O., Simoneit, B.R.T., 2011. Effects of weathering on organic matter: II. Fossil wood weathering and implications for organic geochemical and petrographic studies. *Organic Geochemistry* 42, 1076-1088.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боквић

- Marynowski, L., Wyszomirski, P., 2008. Organic geochemical evidences of early diagenetic oxidation of the terrestrial organic matter during the Triassic arid and semi arid climatic conditions. *Applied Geochemistry* 23, 2612-2618.
- Matsumoto, G.I., Akiyama, M., Watanuki, K., Torii, T., 1990. Unusual distributions of long-chain *n*-alkanes and *n*-alkenes in Antarctic soil. *Organic Geochemistry* 15, 403-412.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- Milivojević, J., Životić, D., 2006. Genesis of Coal from the Kovin Deposit based on the Palynological and Petrographic Composition. The 7th European Palaeobotany-Palynology Conference, September 6-11, 2006, Prague, Czech Republic, Program and Abstracts: 7EPPC 2006, 94 pp.
- 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.
- Mishra, M., Shukla, Y.N., Kumar, S., 2000. Euphane triterpenoid and lipid constituents from *Butea monosperma*. *Phytochemistry* 54, 835-838.
- Mita, H., Fukunaga, N., Shimoyama, A., 1998. Characterisation of dicarboxylic acids in the Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Kawaruppu, Hokkaido, Japan and comparison with those of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3695-3702.
- 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.
- 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.
- Mukhopadhyay, P.K., 1986. Petrography of selected Wilcox and Jackson Group Lignites from the Tertiary of Texas. In: Finkelman, R.B., Casagrande, D.J.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- (Eds.), *Geology of Gulf Coast Lignites*. Geological Society of America, Coal Geology Division, Environmental and Coal Associates, Houston, USA, 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, 118 pp.
- 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.
- Neto, E.V.D.S., Hayes, J.M., Takaki, T., 1998. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Organic Geochemistry* 28, 361-381.
- Nier, A.O., 1947. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Review of Scientific Instruments* 18, 398-411.
- NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, "Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. In: Linstrom, P.J., Mallard, W.G. (Eds.), National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov> (последњи пут приступљено сајту 21.03.2019).
- Noble, R.A., Alexander, R.A., Kagi, R.I., Knox, J., 1985. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2141-2147.
- Nytoft, H.P., Kildahl-Andersen, G., Lindström, S., Rise, F., Bechtel, A., Mitrović, D., Đoković, N., Životić, D., Stojanović, K.A., 2019. Dehydroicetexanes in sediments and crude oils: Possible markers for Cupressoideae. *Organic Geochemistry* 129, 14-23.
- 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.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- O'Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553-567.
- Olivella, M.A., Gorchs, R., de Las Heras, F.X.C., 2006. Origin and distribution of biomarkers in the sulphur rich Utrillas coal basin - Teruel mining district - Spain. *Organic Geochemistry* 37, 1727-1735.
- O'Malley, V.P., Abrajano Jr., T.A., Hellou, J., 1994. Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned? *Organic Geochemistry* 21, 809-822.
- Oros, D., Standley, L.J., Chen, X., Simoneit, B. R. T., 1999. Epicuticular wax compositions of predominant conifers of Western North America. *Zeitschrift für Naturforschung* 54c, 17-24.
- 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., Rember, W.C., 2003. Resin compounds preserved in the cones of three fossil conifer species from the Miocene Clarkia flora, Emerald Creek, Idaho, USA and related extant species. *Review of Palaeobotany and Palynology* 126, 225-241.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Rember, W.C., 2005. Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Organic Geochemistry*, 36, 907-922.
- 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.
- Pagès, A., Schmid, S., Edwards, D., Barnes, S., He, N., Grice, K., 2016. A molecular and isotopic study of palaeoenvironmental conditions through the middle Cambrian in the Georgina Basin, central Australia. *Earth and Planetary Science Letters* 447, 21-32.
- Pancost, R.D., Boot, C.S., 2004. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry* 92, 239-261.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Бокловић

- 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, 332-335.
- Pavlović, A.S., Cook, J.M., Renton, J.J., 1981. Characterization of Coal Properties by X-Ray Diffraction. International Conference on Coal Science, September 7-9, 1981, Dusseldorf, Germany, Proceedings, pp. 828-834.
- Peakman, T.M., Maxwell, J.R., 1988. Early diagenesis pathways of steroid alkenes. *Organic Geochemistry* 13, 583-592.
- Peakman, T.M., ten Haven, H.L., Rechka, J.R., de Leeuw, J.W., Maxwell, J.R., 1989. Occurrence of (20R)- and (20S)- $\Delta^{(8,14)}$ and $\Delta^{(14)}$ 5 α (H)-sterenes and the origin of 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-steranes in an immature sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2001-2009.
- Pearson, M.J., Mahaboob A., 1993. Bicadinanes and other terrestrial terpenoids in immature Oligocene sedimentary rocks and a related oil from the Surma Basin, N.E. Bangladesh. *Organic Geochemistry* 20, 539-554.
- Permana, A.K., Ward, C.R., Li, Z., Gurba, L.W., 2013. Distribution and origin of minerals in high-rank coals of the South Walker Creek area, Bowen Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology* 116-117, 185-207.
- Peschel, G., 1989. Statische Beziehungen zwischen den Eigenschaften von Braunkohlen Lagerstätten. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften Jahre* 30.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey, USA, 363 pp.
- 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, UK, 471 pp.
- 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, UK, 680 pp.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боковић

- Петковић, К., (уредник), 1976. Геолошка терминологија и номенклатура. VII Каустобиолити. Завод за регионалну геологију и палеонтологију Рударско-геолошког факултета, Београд, 149 стр.
- Philippi, G.T., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 29, 1021-1049.
- 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.
- Pollard, M., Beisson, F., Li, Y., Ohlrogge, J.B., 2008. Building lipid barriers: biosynthesis of cutin and suberin. *Trends in Plant Science* 13, 236-246.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E., 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature* 352, 425-427.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 α -methylsteroids to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*. 6, 143-152.
- Rullkötter, J., Marzi, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry* 13, 639-645.
- 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.
- Russell, N.J., 1984. Gelification of Victorian Tertiary soft brown coal wood. 1. Relationship between chemical composition and microscopic appearance and variation in the degree of gelification. *International Journal of Coal Geology* 4, 99-118.
- 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.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- Scalan, E.S., Smith, J.E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 611-620.
- Schoell, M., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., Summons, R.E., 1994a. A molecular organic carbon isotope record of Miocene climate changes. *Science, New Series*, 263, 1122-1125.
- Schoell, M., Simoneit, B.R.T., Wang, T.G., 1994b. 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.
- Schummer, C., Delhomme, O., Appenzeller, B.M.R., Wennig, R., Millet, M., 2009. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. *Talanta* 77, 1473-1482.
- Schwarzbauer, J., Jovančičević, B., 2016. *Fundamentals in Organic Geochemistry. From Biomolecules to Chemofossils*. Springer, Heidelberg, Germany, 160 pp.
- 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.
- Schwarzkopf, V.T., Schoell, M., 1985. Die Variation der C- und H-Isotopenverhältnisse in Kohlen und Maceralzusammensetzungen und Inkohlungsgrad. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen* 33, 161-168.
- Shanmugam, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* 69, 1241-1254.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Ostrom, P.H., Ostrom, N.E., Eadie, B.J., 2000. Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. *Organic Geochemistry* 31, 1133-1142.
- Simmons, E.M., Sarpong, R., 2009. Structure, biosynthetic relationships and chemical synthesis of the icetexanediterpenoids. *Natural Product Reports* 26, 1195-1217.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боковић

- Simoneit, B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 43-99.
- Simoneit, B.R.T., Grimalt, J.O., Wang, T.G., Cox, R.E., Hatcher, P.G., Nissenbaum, A., 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry* 10, 877-889.
- 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. C₂₇-C₃₀ 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 ¹³C/¹²C Ratios for Higher Plants. *Plant Physiology* 47, 380-384.
- Snyman, C.P., Botha, W.J., 1993. Coal in South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 16, 171-180.
- Song, Y., Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Groß, D., Liu, Z., Meng, Q., 2017. Depositional environment of the Lower Cretaceous Muling Formation of the Laoheishan Basin (NE China): Implications from geochemical and petrological analyses. *Organic Geochemistry* 104, 19-34.
- Spooner, N., Rieley, G., Collister, J.W., Lander, M., Cranwell, P.A., Maxwell, J.R., 1994. Stable carbon isotopic correlation of individual biolipids in aquatic organisms and a lake bottom sediment. *Organic Geochemistry* 21, 823-827.
- SRPS B.H8.318/1972: Методе испитивања угља и кокса - Одређивање горње калоричне вредности по методи калориметријске бомбе и израчунавање доње калоричне вредности. Институт за стандардизацију Србије, 11 стр.
- SRPS B.H8.390/1987: Методе испитивања угља и кокса - Одређивање садржаја влаге у аналитичком узорку мрког угља и лигнита - Индиректна гравиметријска метода. Институт за стандардизацију Србије, 5 стр.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боковић

- SRPS ISO 5074, 1992: Камени угаљ - Одређивање индекса мељивости по Хардгроу (идентичан са ISO 5074: 1980). Институт за стандардизацију Србије, 10 стр.
- Stach, E., Macknowsky, M.T., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Borntraeger Btorhers, Stuttgart, Germany, 535 pp.
- 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., Markova, K., Marinov, S., Simoneit, B.R.T., 2005a. Molecular indicators for coal-forming vegetation of the Miocene Chukurovo lignite, Bulgaria. *Fuel* 84, 14-15, 1830-1838.
- Stefanova, M., Markova, K., Marinov, S., Simoneit, B.R.T., 2005b. Biomarkers in the fossils from the Miocene-aged Chukurovo lignite, Bulgaria: sesqui- and diterpenoids. *Bulletin of Geosciences* 80, 93-97.
- Stefanova, M., Oros, D., Otto, A., Simoneit, B., 2002. Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. *Organic Geochemistry* 33, 1079-1091.
- Stefanova, M., Simoneit, B.R.T., Marinov, S.P., Zdravkov, A., Kortenski, J., 2016. Novel polar biomarkers of the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. *Organic Geochemistry* 96, 1-10.
- 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.
- Стевановић, П., 1951. Доњи плиоцен Србије и суседних области, геолошко-палеонтолошка студија каспи-бракичних фација и продуктивних терена понтског ката. САН, посебно издање, књига CLXXXVII, Геолошки институт 2, Београд, 78-106.
- Stiehl, G., Lehmann, M., 1980. Isotopenvariationen des Stickstoffs humöser und bituminijscher natürlicher organischer Substanzen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 1737-1746.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- 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., 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.
- Stojanović, K., Životić, D., 2013. Comparative study of Serbian Miocene coals – insights from biomarker composition. *International Journal of Coal Geology* 107, 3-23.
- Стојановић, К., 2017. Геохемија нафте и гаса. Универзитет у Београду, Хемијски факултет, Београд, 219 стр.
- Stopes, M., 1919. On the four visible ingredients in banded bituminous coal. *Proceeding of the Royal Society of London B9*, pp. 470-487.
- 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., Sun, P., 2015. Deposition of coal and oil shale in NE China: The Eocene Huadian Basin compared to the coeval Fushun Basin. *Marine and Petroleum Geology* 64, 347-362.
- Suárez-Ruiz, I., Ward, C.R., 2008. Basic factors controlling coal quality and technological 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, The Netherlands, pp. 19-59.
- Sun, Q.L., Li, W., Chen, H.K., Li, B.Q., 2004. The CO₂ gasification and kinetics of Shenmu maceral chars with and without catalyst. *Fuel* 83, 1787-1793.
- Suto, N., Kawashima, H., 2016. Global mapping of carbon isotope ratios in coal. *Journal of Geochemical Exploration* 167, 12-19.
- Sýkorová, I., Pickel, W., Christianis, K., Wolf, M., Taylor, G.H., Flores, D., 2005. Classification of huminite. ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* 62, 85-106.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боквић

- 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.
- Tan, Y.L., Heit, M., 1981. Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2267-2279.
- Tanner, B.R., Uhle, M.E., Mora, C.I., Kelley, J.T., Schuneman, P.J., Lane, C.S., Allen, E.S., 2010. Comparison of bulk and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses and determination of carbon sources to salt marsh sediments using *n*-alkane distributions (Maine, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 86, 283-291.
- Tappert, R., McKellar, R.C., Wolfe, A.P., Tappert, M.C., Ortega-Blanco, J., Muehlenbachs, K., 2013. Stable carbon isotopes of C_3 plant resins and ambers record changes in atmospheric oxygen since the Triassic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121, 240-262.
- Teichmüller, M., 1950. Zum petrographischen Aufbau und Werdegang der Weichbraunkohle. *Geologisches Jahrbuch* 64, 429-488.
- Teichmüller, M., 1989. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. In: Lyons, P.C., Alpern, B. (Eds.), *Peat and Coal: Origin, Facies and Depositional Model*. *International Journal of Coal Geology* 12, pp. 1-87.
- Teichmüller, M., Durand B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock - Eval pyrolysis. *International Journal of Coal Geology* 2, 197-230.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Schenk, P.A., Palmer, S.E., Zumberge, J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of paleohypersaline environment. In: Fleet, A. et al. (Eds.), *Lacustrine Source Rocks*. *Geological Society Special Publication No. 40*, pp. 123-130.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J., 1988. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanane isomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2543-2548.
- Thomas, B.R., 1970. Modern and fossil plant resins. In: Harborne, J.B. (Ed.), *Phytochemical Phylogeny*. Academic Press, London, pp. 59-79.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Ђоковић

- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd Edition Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 669 pp.
- Tornabene, T.G., Langworthy, T.A., Holzer, G., Oró, J., 1979. Squalenes, phytanes and other isoprenoids as major neutral lipids of methanogenic and thermoacidic "archaeobacteria". *Journal of Molecular Evolution*, 13, 73-83.
- Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiarone, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C., 1989. Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron*, 45, 4457-4470.
- Tuo, J., Philp R.P., 2005. Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China. *Applied Geochemistry* 20, 367-381.
- 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 Liaohe Basin, China. *Organic Geochemistry* 34, 1615-1625.
- Urey, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562-581.
- 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.
- Utescher, T., Ivanov, D., Harzhauser, M., Bozukov, V., Ashraf, A.R., Rolf, C., Urbat, M., Mosbrugger, V., 2009. Cyclic climate and vegetation change in the late Miocene of Western Bulgaria. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 272, 99-114.
- van Krevelen, D.W., 1961. Coal: Typology, Chemistry, Physics Constitution. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 514 pp.
- Varma, A.K, Kumar, M., Saxena, K., Sarkar, A., Banerjee, K., 2014. Petrographic controls on combustion behavior of inertinite rich coal and char and fly ash formation. *Fuel* 128, 199-209.
- Виторовић, Д., Јованчићевић, Б., 2005. Основи органске геохемије. Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Београд, 249 стр.
- Vuthaluru, H.B., Zhang, D.K., Yan, H.M., Brooke, R.J., 2003. Effects of moisture and coal blending on Hardgrove Grindability Index of Western Australian coal. *Fuel Processing Technology* 81, 67-76.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боковић

- Wada, E., Hattori, A., 1991. Nitrogen in the Sea: Forms, Abundances, and Rate Processes. CRC Press, Ann Arbor, Boston, USA, 224 pp.
- 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 Krakowie. Komisja Nauk Geologicznych PAN 143, Kraków, Poland, 143 pp.
- Wakeham, S.G., Beier, J.A., 1991. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers 38, 943-968.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments. II. Compounds derived from biological precursors during early diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 415-429.
- 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, G., Zheng, L., Zhang, X., Wang, Y., Xu, Y., 2014. Chemical and carbon isotopic dynamics of grass organic matter during litter decompositions: a litterbag experiment. Organic Geochemistry 69, 106-113.
- Wang, L.Y., Wang, N.L., Yao, X.S., Miyata, S., Kitanaka, S., 2003. Euphane and tirucallane triterpenes from the roots of Euphorbia kansui and their in vitro effects on the cell division of Xenopus. Journal of Natural Products 66, 630-633.
- Waples, D.W., Machihara, T., 1991. Biomarkers for Geologists - A practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, USA, 91 pp.
- Whiticar, M.J., 1996. Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases. International Journal of Coal Geology 32, 191-215.
- Wickman, F.E., 1953. Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotopen bei der Inkohlung verändert? Geochimica et Cosmochimica Acta 3, 244-252.
- Wickman, F.E., 1956. The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta 9, 136-153.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Боквић

- Wilkins, R.W.T., George, S.C., 2002. Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology* 50, 317-361.
- Williams, L., Ferrell J.R.R., Hutcheon, I., Bakel, A., Walsh, M., Krouse, H., 1995. Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 765-779.
- Wolff, G.A., Ruskin, N., Marshal, J.D., 1992. Biogeochemistry of an early diagenetic concretion from the Birchi Bed (L. Lias, W. Dorset, UK). *Organic Geochemistry* 19, 431-444.
- Worobiec, G., Szyrkiewicz, A., 2007. Betulaceae leaves in Miocene deposits of the Bełchatów Lignite Mine (Central Poland). *Review of Palaeobotany and Palynology* 147, 28-59.
- Xiao, H., Liu, C., 2011. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals. *Organic Geochemistry* 42, 84-93.
- Xie, S., Yi, Y., Liu, Y., Gu, Y., Ma, Z., Lin, W., Wang, X., Liu, G., Liang, B., Zhu, Z., 2003. The Pleistocene vermicular red earth in South China signaling the global climatic change: the molecular fossil record. *Science China Earth Sciences* 46, 1113-1120.
- Yamada, K., Ishiwatari, R., Matsumoto, K., Naraoka, H., 1997. $\delta^{13}\text{C}$ Records of diploptene in the Japan Sea sediments over the past 25 kyr. *Geochemical Journal* 31, 315-321.
- Yatagai M., Takahashi T., 1980. New diterpenes from *Chamaecyparis pisifera*. *Phytochemistry* 19, 1149-1151.
- Zdravkov, A., Bechtel, A., Ćorić, S., Sachsenhofer, R.F., 2015. Depositional environment, organic matter characterization and hydrocarbon potential of Middle Miocene sediments from northeastern Bulgaria (Varna-Balchik Depression). *Geologica Carpathica* 66, 409-426.
- Zdravkov, A., Kostova, I., Kortenski, J., 2007. Properties and depositional environment of the Neogene Elhovo Lignite, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 71, 488-504.

8. ЛИТЕРАТУРА

Наташа Д. Бокловић

- Zhang, Y., Zheng, M., Meyers, P.A., Huang, X., 2017. Impact of early diagenesis on distributions of sphagnum *n*-alkanes in peatlands of the monsoon region of China. *Organic Geochemistry* 105, 13-19.
- Zhao, B., Zhang, Y., Huang, X., Qiu, R., Zhang, Z., Meyers, P.A., 2018. Comparison of *n*-alkane molecular, carbon and hydrogen isotope compositions of different types of plants in the Dajiuhu peatland, central China. *Organic Geochemistry*, 124, 1-11.
- Zheng, Q., Liu, Q., Huang, B., Zhao, W., 2015. Isotopic composition and content of organic nitrogen in the coals of Qinshui Coalfield, North China. *Journal of Geochemical Exploration* 149, 120-126.
- Zheng, Y., Zhou, W., Lin, Z., Chen, Q.M., Yu, X., Liu, X.D.M., 2010. Composition of aliphatic des-A-triterpenoids in the Hani peat deposit, NE China and its biological significance. *Chinese Science Bulletin* 55, 2275-2281.
- 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., Stojanović, K., Gržetić, I., Jovančićević, 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., Jovančićević, 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 23th International Meeting on Organic Geochemistry, September 9-14, 2007, Torquay, England, Book of Abstracts*, pp. 565-566.
- Животић, Д., 2001. Петрографски састав и квалитет угља Костолачког басена и његов енергетски потенцијал. Магистарска теза, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Београд, 119 стр.
- Животић, Д., 2018. Геологија угљева. Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, Београд, 229 стр.

БИОГРАФИЈА

Наташа Д. Ђоковић је рођена 05.10.1987. у Крагујевцу, где је завршила Основну школу и „Прву крагујевачку гимназију”. Основне академске студије на студијском програму „Хемичар за заштиту животне средине” на Хемијском факултету Универзитета у Београду уписала је 2006. године и завршила 2010. године са просечном оценом 9,16 и оценом 10 на одбрани завршног рада. Мастер студије на смеру „Дипломирани хемичар - мастер” на истом факултету је уписала 2010. и завршила 2011. године са просечном оценом 10,00 и оценом 10 на одбрани мастер рада. Добитник је награде Хемијског факултета за најбољег студента студијског програма „Хемичар за животну средину” (2010) и Специјалног признања Српског хемичког друштва (2011) за изузетан успех током студија на Хемијском факултету Универзитета у Београду.

Докторске студије је уписала у октобру 2011. године на Хемијском факултету Универзитета у Београду, након чега се у децембру исте године запослила као истраживач – приправник на Иновационом центру Хемијског факултета Универзитета у Београду у оквиру националног пројекта „Геохемијска испитивања седиментних стена – фосилна горива и загађивачи животне средине”. Јуна 2014. године је изабрана у звање истраживач – сарадник и реизабрана у исто звање 2017. године.

Током докторских студија усавршавала се на Институту за геологију и геохемију нафте и угља Универзитета у Ахену (RWTH), Немачка (DAAD стипендија), као и на Департману за примењене геонауке и геофизику „Монтан” Универзитета (Montanuniversität) у Леобену, Аустрија (CEEPUS и OeAD стипендије). Добитник је награде ACE (The Association of Chemistry and the Environment) за стипендирање научних достигнућа на конференцији ЕМЕС16, Торино, Италија. Учествовала је у билатералном пројекту „Унапређење рационалне примене лигнита – петрографски и геохемијски приступ” са Републиком Аустријом (2015-2017).

Од 2015. године је ангажована као асистент на вежбама из предмета Индустијска хемија на Хемијском факултету Универзитета у Београду, као и у раду са студентима у току израде завршних и мастер радова.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Наташа Ђоковић

Број индекса ДХ 25/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

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

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 29. марта 2019. године

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора	<u>Наташа Ђоковић</u>
Број индекса	<u>ДХ 25/2011</u>
Студијски програм	<u>Доктор хемијских наука</u>
Наслов рада	<u>Геолошка еволуција и могућност рационалне примене лигнита поља „Смедеревско Поморавље” (басен Костолац) – органско-геохемијска и петрографска студија</u>
Ментор	<u>Др Ксенија Стојановић</u>

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 29. марта 2019. године

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић” да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

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

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 29. марта 2019. године

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.