

**Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet  
Nastavno–naučnom veću Hemijskog fakulteta**

**Predmet:** Izveštaj Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije Nenada R. Grbe, diplomiranog inženjera zaštite životne sredine-master

Na redovnoj sednici Nastavno–naučnog veća Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 11.07.2013, određeni smo za članove Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije Nenada R. Grbe, diplomiranog inženjera zaštite životne sredine-master, pod naslovom:

**„Geohemijska karakterizacija sedimenata iz paleoslane sredine Loparskog basena  
(Bosna i Hercegovina)”**

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

**IZVEŠTAJ**

**A. Prikaz sadržaja disertacije**

Doktorska disertacija Nenada R. Grbe napisana je na 207 strana A4 formata (prored 1,5) i podeljena je na devet poglavlja: 1. Uvod (2 strane), 2. Teorijski deo (86 strana), 3. Geološke karakteristike Loparskog basena (5 strana), 4. Prethodna saznanja (3 strane), 5. Plan istraživanja (2 strane), 6. Eksperimentalni deo (8 strana), 7. Rezultati i diskusija (68 strana), 8. Zaključak (4 strane) i 9. Literatura (29 strana, 276 citata). Pored toga, teza sadrži Zahvalnicu, Izvod na srpskom i engleskom jeziku (po dve strane), Sadržaj, Biografiju kandidata i Prilog. U rad su uključene 52 slike i 28 tabela.

U **Uvodu** kandidat ističe značaj proučavanja jezerskih sedimenata u geohemiji. Kandidat u ovom delu ističe cilj rada. Cilj ove doktorske teze bio je da se utvrde specifičnosti sedimentacije na osnovu preciznog ispitivanja količine i sastava neorganskog dela, kao i količine, sastava, tipa, stepena maturisanosti i potencijalnosti organske supstance sedimenata Loparskog basena. Pored toga, cilj rada se sastojao u proučavanju povezanosti između specifičnih uslova sedimentacije i raspodele i obilnosti bioloških markera zasićene frakcije bitumena ispitivanih sedimenata, kao i u utvrđivanju koji su biomarkeri i biomarkerski parametri najosetljiviji na te promene. Takođe, procenjen je uticaj istražnog područja na životnu sredinu, naročito vodu i zemljište, na osnovu atmosferskog delovanja na stene.

S obzirom da su jezerski neogeni baseni široko rasprostranjeni na teritoriji Balkanskog poluostrva a da je većina njih nedovoljno proučena, ispitivanja planirana u ovom radu predstavljaju veliki doprinos boljem upoznavanju geoloških i geohemijskih karakteristika jezerskih neogenih sedimenata.

U okviru poglavlja **Teorijski deo** kandidat je detaljno objasnio sredine sedimentacije sa posebnim osvrtom na sedimentaciju u jezerskim basenima. Pored toga, u ovom delu izloženi su literaturni podaci koji pokazuju na koji se način ispitivanjem strukture i sastava neorganskog i organskog dela sedimenata može rekonstruisati sredina sedimentacije i utvrditi promene u sedimentacionoj sredini tokom geološke evolucije basena. Posebna pažnja je posvećena neorganskom delu jezerskih sedimenata i koncentracijama elemenata koji su komparativno vezani za opšte prihvaćene vrednosti sastava elemenata u tragovima gornje kontinentalne kore (UCC).

U okviru **poglavlja 3** navedene su geološke karakteristike Loparskog basena (Bosna i Hercegovina). Dat je pregled ranijih istraživanja i saznanja o sedimentima ovog basena (**poglavlje 4**). Dosadašnja istraživanja Loparskog basena nisu obuhvatala istovremeno detaljno geohemijsko ispitivanje neorganskog i organskog dela sedimenata primenom savremenih instrumentalnih metoda. Jasno su definisani zadaci i ciljevi ovog rada. Analizirana su 46 uzorka iz dve istražne bušotine POT 1 (dubina do 193 m) i POT 3 (dubina do 344 m). Ispitivanje uzoraka sedimenata iz celog vertikalnog profila daje mogućnost da se rekonstruišu uslovi koji su vladali u sredini taloženja tokom stvaranja ispitivanih sedimenata, što je bio i jedan od ciljeva ovog rada. Iz tog razloga bilo je neophodno precizno ispitati količinu i sastav neorganskog dela, kao i količinu, sastav, tip i stepen maturisanosti organske supstance sedimenata. S druge strane, cilj rada je bio da se utvrde procesi i biomarkerski parametri na koje su promene u sedimentacionoj sredini najviše uticale. Takođe, proučavan je i potencijalni uticaj istražnog područja na životnu sredinu, a posebno na vodu i zemljište.

U cilju realizacije postavljenih zadataka sačinjen je sledeći plan rada (**poglavlje 5**):

- Priprema HCl koncentrata radi uklanjanja neorganskog ugljenika prisutnog u obliku karbonata i hidrogenkarbonata,
- Određivanje ukupnog organskog ugljenika iz HCl koncentrata,
- Izolovanje rastvorne organske supstance, bitumena ekstrakcijom po Soksletu,
- Razdvajanje bitumena hromatografijom na koloni na frakcije zasićenih i aromatičnih ugljovodonika i polarnih NSO jedinjenja (jedinjenja sa azotom, sumporom i kiseonikom),
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska (GC-MS) analiza n-alkana i izoprenoidnih alifatičnih alkana na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  71,
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza sterana i diasterana na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  217,
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza terpana na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  191,
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza  $\beta$ -karotana na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  125
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza monoaromatičnih i diaromatičnih karotenoida na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  119+120;  $m/z$  133+134
- Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska analiza diaromatičnih karotenoida sa jednim ili dva dodatna aromatična prstena na osnovu fragmentograma jona  $m/z$  221 i 223;  $m/z$  237

- Određivanje sadržaja metala indukovanom kuplovanom plazmom sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP-OES)
- Određivanje kvalitativnog sastava mineralnog dela sedimenata rendgenskom difraktometrijskom analizom (XRD)
- Primena statističkih modela, kao što su korelaciona i faktorska analiza, u interpretaciji rezultata (R software (Package "GcDkit").

U poglavlju **Eksperimentalni deo** dat je detaljan opis pripreme uzoraka za ispitivanja, koji je obuhvatio uzimanje uzoraka iz bušotine, drobljenje, klasiranje, mlevenje uzoraka na granulaciju pogodnu za hemijska ispitivanja. Dat je pregled i opis primenjenih analitičkih instrumentalnih tehnika za ispitivanje neorganskog i organskog dela. Navedeni su uslovi pod kojima su eksperimenti i analize rađene.

Poglavljje **Rezultati i diskusija** obuhvata pet celina u kojima su prikazani tabelarno i grafički rezultati ispitivanja neorganskog i organskog dela. Razlike u geohemijskim i mineraloškim karakteristikama ispitivanih sedimenata pokazale su da su se uslovi u sedimentacionoj sredini tokom vremena menjali. Rezultati analiza neorganskog dela pokazala su da se tokom geneze ovih sedimenata najviše menjao sadržaj natrijuma i bora, odnosno da je najviše uticaja imala aridna klima sa pojačanom evaporacijom. Utvrđeno je da su vrednosti sadržaja Cr i Ni u ispitivanim uzorcima mnogo veće od prosečnih vrednosti za gornju kontinentalnu koru. Iz tog razloga urađena je analiza potencijalnog uticaja istražnog područja na medije životne sredine, naročito vodu i zemljište, na osnovu atmosferskog delovanja na stene. Ovo je nov pristup u interpretaciji povišenih geogenih vrednosti nivoa mikroelemenata. Ispitivanja organske supstance ovih sedimenata pokazala su da je ona u značajnoj meri očuvana, formirana pretežno od algalnih prekursorskih organizama sa nevelikim primesama viših kopnenih biljaka, staložena u redukcionim i slanim/hiperslanim uslovima i da je na niskom stepenu maturanosti.

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

Navedena **Literatura** obuhvata radove iz oblasti istraživanja (276 citata) i pokriva sve delove disertacije.

U **Prilogu** su dati litološki profil bušotina POT 1 i POT 3, mehanizmi nastajanja jedinjenja II-XV u uzorku POT 3 8 i strukture aromatičnih karotenoida identifikovanih u ovom radu.

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

Dosadašnja geološka i prospekciona istraživanja Neogenih sedimenata unutrašnjih Dinarida, odnosno Loparskog basena nisu obuhvatala istovremeno detaljno geohemijsko ispitivanje neorganskog i organskog dela primenom savremenih instrumentalnih metoda. S fundamentalnog aspekta proučavanje Loparskog basena je značajno, budući da je on pogodan model za geohemijsku karakterizaciju sedimenata iz slane sredine sedimentacije. Zbog visokog nivoa saliniteta, slana/hiperslana okruženja se često odlikuju karakterističnim

mikrobiološkim zajednicama koje mogu da tolerišu veliki sadržaj soli. Kao rezultat toga, postoje biomarkeri tipični za slana/hiperslana okruženja.

U okviru paleorekonstrukcije Loparskog Basena definisan je i tip jezera koji je nekada tu bio prisutan. Semiaridna klima, dominacija  $\beta$ -karotana, povišene koncentracije gamacerana, odnos relativnih koncentracija pristana i fitana (Pr/Fit) koji je manji od jedinice, kao i nizak hopan/steran odnos, sugerišu da Loparski basen spada u grupu „Underfilled“ basena. Takvo jezero je bilo povezano sa evaporativnim facijama, zatvorenim sedimentacionim sredinama sa niskim vodenim stubom.

U većini uzoraka  $\beta$ -karotan je prisutan u relativno velikoj količini, a u nekima je i najobilniji ugljovodonik. Prisustvo  $\beta$ -karotana i drugih njegovih dijagenetskih proizvoda u organskoj supstanci sedimentnih stena indikator je anoksičnih sredina sedimentacije. Utvrđeni su dominantni putevi aromatizacije  $\beta$ -karotena u uslovima različitog saliniteta i redoks potencijala. U nešto manje redukcionoj slanoj sredini, cepanje C-C veza u polienskom lancu  $\beta$ -karotena je dominantno, što dovodi do formiranja monoaromatičnih karotenoida. Ciklizacija i aromatizacija polienskog izoprenoidnog lanca, pri čemu terminalne grupe ostaju kao glavni obrazac, je dominantan put aromatizacije  $\beta$ -karotena u anoksičnim hiperslanim okruženjima, dok aromatizacija terminalne 1,1,5 – trimetilcikloheksen-5-enil grupe i istiskivanje toluena i *m* - ksilena su tipične za redukcione do anoksične slane sredine.

U ovom radu je, takođe, dokazano da sadržaj teških metala u rečnim sedimentima, zemljištu i podzemnim vodama zavisi od geohemijskih procesa, naročito atmosferskog delovanja na stene (Chemical Proxy of Alteration value ~ 60). Vrednosti sadržaja Cr i Ni kako u bušotinama POT 1 i POT 3 Loparskog basena tako i u sedimentima Reke Save u blizini istražnog prostora su mnogo veće od prosečnih vrednosti za gornju kontinentalnu koru (UCC), što je posledica ofiolitskog porekla (oceanske ploče koje su obično bogate pojedinim teškim metalima, kao što su Cr i Ni).

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

Kombinovani pristup u rekonstrukciji uslova sedimentacije na osnovu organskih i neorganskih geohemijskih parametara predstavlja novi trend u svetu. U vrhunskim naučnim časopisima ima relativno mali broj radova iz ove oblasti.

U ovoj tezi utvrđeni su dominantni putevi aromatizacije  $\beta$ -karotena u uslovima različitog saliniteta i redoks potencijala, što do sada nije publikovano ni u jednom radu. Takođe, rezultati ispitivanja u ovom radu omogućili su nov način sagledavanja nativno povišenih koncentracija Cr i Ni u regionu istočne Posavine. Dokazano je da je sadržaj teških metala u sedimentima, zemljištu i podzemnim vodama pretežno kontrolisan geohemijskim procesima, odnosno atmosferskim delovanjem na stene.

Na teritoriji Balkanskog poluostrva postoje mnogobrojni primeri jezerskih sedimenata, posebno neogene starosti. Većina od njih sadrži ugalj, u nekima ima zeolita, uljnih škriljaca, magnezita, cementnih laporaca, ali nijedan od njih geohemijski nije u potpunosti proučen. Stoga postoji potreba i interes za njihovim detaljnijim ispitivanjem. Smatramo da će pristupi izloženi u ovom radu predstavljati osnov i za dalja ispitivanja u ovoj naučnoj disciplini.

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

Rezultati istraživanja proistekli iz ove doktorske disertacije objavljeni su u dva rada štampana u međunarodnim naučnim časopisima (jedan kategorije M22 i jedan kategorije M23), i u četiri saopštenja štampana u izvodu na skupovima međunarodnog značaja:

### Radovi objavljeni u istaknutim časopisima međunarodnog značaja (M22)

1. Nenad Grba, Aleksandra Šajnović, Ksenija Stojanović, Vladimir Simić, Branimir Jovančićević, Goran Roglić, Vladislav Erić. Preservation of diagenetic products of  $\beta$ -carotene in sedimentary rocks from the Lopare Basin (Bosnia and Herzegovina) *Chemie der Erde-geochemistry*. 2014, 74, 107-123.

(IF = 2.087)

### Rad objavljen u časopisu međunarodnog značaja (M23)

1. Nenad Grba, Franz Neubauer, Aleksandra Šajnović, Ksenija Stojanović, Branimir Jovančićević. Heavy metals in Neogene sedimentary rocks as a potential geogenic hazard for sediment, soil, surface and groundwater contamination (eastern Posavina and Lopare Basin, Bosnia and Herzegovina), *Journal of the Serbian Chemical Society*, doi: 10.2298/JSC140317047G

(IF = 0.889)

### Saopštenja na naučnim skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34)

1. Nenad Grba, Aleksandra Šajnović, Ksenija Stojanović (2010) Diagenetic products of  $\beta$ -carotane in sediments from Lopare basin (Bosnia and Herzegovina). 11<sup>th</sup> European Meeting on Environmental Chemistry, Portorož, Slovenia, December 8 - 11, 2010. The Book of Abstracts, 143.
2. Aleksandra Šajnović, Nenad Grba, Ksenija Stojanović, Branimir Jovančićević, Biljana Dojčinović (2011) Preservation of  $\beta$ -carotane in sediments from the Lopare basin, Bosnia and Herzegovina. 25<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry IMOG 011, Interlaken, Switzerland, September 18 – 23, 2011. The Book of Abstracts, 406.
3. Nenad Grba, Aleksandra Šajnović, Ksenija Stojanović, Branimir Jovančićević (2011) Organic-geochemical characteristics of sediments from the Lopare basin, Bosnia and Herzegovina. 25<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry IMOG 011, Interlaken, Switzerland, September 18 – 23, 2011. The Book of Abstracts, 464.
4. Nenad Grba, Franz Neubauer, Aleksandra Šajnović and Branimir Jovančićević (2014) Heterogeneous sources of marlstone in a piggy-back basin: the Neogene Lopare basin in Dinarides. EGU General Assembly 2014, Vienna, Austria, 27 April – 02 May, 2014. Geophysical Research Abstracts Vol. 16, EGU2014-10850, 2014.

## E. Zaključak

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da je u podnetoj disertaciji pod naslovom „Geohemijska karakterizacija sedimenata iz paleoslane sredine Loparskog basena

(Bosna i Hercegovina)” kandidat, Nenad R. Grba, uspešno odgovorio na sve postavljene zadatke koji se odnose na paleorekonstrukciju sedimentacionog prostora Loparskog basena (Bosna i Hercegovina) na osnovu proučavanja 46 uzoraka Neogenih jezerskih sedimenata, istražne bušotine POT 1 (dubine do 193 m) i POT 3 (dubine do 344 m). Sem toga, utvrđeni su i dominantni putevi aromatizacije  $\beta$ -karotena u uslovima različitog saliniteta i redoks potencijala. U nešto manje redukcionoj slanoj sredini, cepanje C-C veza u polienskom lancu  $\beta$ -karotena je dominantno, što dovodi do formiranja monoaromatičnih karotenoida. Ciklizacija i aromatizacija polienskog izoprenoidnog lanca, pri čemu terminalne grupe ostaju kao glavni obrazac, je dominantan put aromatizacije  $\beta$ -karotena u anoksičnim hiperslanim okruženjima, dok aromatizacija terminalne 1,1,5-trimetilcikloheksen-5-enil grupe i istiskivanje toluena i *m*-ksilena su tipične za redukcione do anoksične slane sredine. Takodje, rezultati ispitivanja u ovom radu omogućili su nov način sagledavanja nativno povišenih koncentracija Cr i Ni u regionu istočne Posavine.

Rezultati istraživanja proistekli iz ove doktorske disertacije objavljeni su u dva rada štampana u međunarodnim naučnim časopisima (jedan kategorije M22 i jedan kategorije M23), i u četiri saopštenja štampana u izvodu na skupovima međunarodnog značaja.

Komisija smatra da rezultati objavljeni u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju značajan naučni doprinos u oblasti geohemije i hemije životne sredine. Istovremeno Komisija smatra da se ova disertacija uklapa u savremene trendove organske i neorganske geohemije i hemije životne sredine, dajući doprinos i sa aspekta potencijalne procene nivoa zagađenja prostora istočne Posavine.

Na osnovu svega izloženog Komisija predlaže Nastavno–naučnom veću Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, da podnetu doktorsku disertaciju Nenada R. Grbe prihvati i odobri njenu odbranu.

*U Beogradu, 28.08. 2014.*

Komisija:

Dr Branimir Jovančičević, redovni profesor,  
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu  
(mentor)

Dr Ksenija Stojanović, vanredni profesor,  
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Aleksandra Šajnović, naučni saradnik,  
IHTM, Centar za hemiju

Dr Vladimir Simić, vanredni profesor,  
Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u  
Beogradu