

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ



Јелена З. Стевановић

**ПРОЦЕНА ГЕОЛОШКЕ ИСТОРИЈЕ НАФТИ
ПРИМЕНОМ ИНФРАЦРВЕНЕ
СПЕКТРОСКОПИЈЕ
И АНАЛИЗЕ БИОЛОШКИХ МАРКЕРА**

докторска дисертација

Београд, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Jelena Z. Stevanović

**ASSESSMENT OF GEOLOGIC HISTORY OF
OILS USING INFRARED SPECTROSCOPY
AND BIOLOGICAL MARKERS ANALYSIS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

Ментори:

др Ксенија Стојановић, редовни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Никола Вуковић, научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд

Чланови комисије:

др Бранимир Јованчићевић, редовни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Дубравка Релић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Драгана Животић, редовни професор
Универзитет у Београду – Рударско-геолошки факултет

др Иван Којић, научни сарадник
Иновациони центар Хемијског факултета у Београду, д.о.о.

др Данијела Смиљанић, научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд

Датум одбране: _____

Захвалница

Пре свега бих желела да изразим неизмерну захвалност својим менторима др Ксенији Стојановић, редовном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду, и др Николи Вуковићу, научном сараднику Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду, на бескрајној подршци и посвећености на свим етапама ове докторске дисертације, неусисрпном стрпљењу, разумевању и уложеном труду да ја будем данас овде где јесам.

Хтела бих да истакнем да проф. др Ксенија Стојановић не само да је била уз мене током реализације докторске дисертације, већ је на неки начин обележила мој животни пут, упознавши ме са хемијом нафте још током основних студија. Тада је, на предавању из Примењене хемије, једна свеска са натписом на руском језику у којој сам водила белешке, означила почетак дугогодишње не само стручне сарадње, већ и једног пријатељског односа. Драга професорка, бескрајно Вам хвала за то што делите са мном моје две велике страсти – хемију и руски језик, као и за пружене могућности да их објединим у свом раду.

Посебно бих издвојила др Николу Вуковића, који ми је био безрезервна подршка и ослонац у сваком моменту израде ове дисертације. Неко коме сам могла да се обратим у било ком тренутку, са недоумицом или питањем из било које области, било да је реч о хемији, геологији, статистици и математици, српском језику и правопису и ... овај низ би могао да буде веома дугачак. Неко ко не престаје да ме задивљује својим свестраним знањем. Осим тога, неко ко ми је пружао сигурност и ко није дозвољавао да паднем духом ни у једном тренутку. Драги Никола, неизрециво хвала на томе, као и на свему наученом до сада, са надом и жељом да сте тај процес настави.

Посебну захвалност дугојем колеги др Антону Ракитину, чији је двогодишњи боравак у Србији у својству директора лабораторије Upstream НТЦ НИС Нафтагаса д.о.о, имао огроман утицај како на ову дисертацију, тако и на моју научну каријеру. Без премишљања могу рећи да је др Ракитин један од идејних твораца ове дисертације, будући да је не само предложио идеју о примени инфрацрвене спектроскопије за карактеризацију нафти, већ и активно учествовао у истраживању и експерименталном раду, захваљујући чему сам научила много. Веома сам захвална на чињеници да, иако је др Ракитин сада главни експерт на Томском политехничком институту у Русији, наша сарадња и даље траје. Као и док је био овде, не престаје да ме задивљује његова отвореност према новим идејама, подстрек ка новим радовима, спремност да се нечему потпуно посвети, и уз то увек позитиван став, који чини да све иде некако са лакоћом. Большое спасибо и низкий Вам поклон.

Најлепше се захваљујем члановима Комисије: др Бранимиру Јованчићевићу, редовном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду, др Дубравки Релић, ванредном професору Хемијског факултета Универзитета у Београду и др Драгани Животић, редовном професору Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду, на подршци у кључним моментима писања ове дисертације, професионализму и корисним сугестијама, које су значајно допринеле да ова дисертација поприми своју коначну форму. Велику захвалност дугујем члану комисије, др Ивану Којићу, научном сараднику Иновационог центра Хемијског факултета у Београду, на охрабрењу и несебичној помоћи око свих активности у оквиру рада на овој дисертацији на Хемијском факултету. Срдачно се захваљујем и члану комисије, др Данијели Смиљанић, научном сараднику Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду, на указаној стручној и моралној подршци током писања ове дисертације, као и искреној заинтересованости за постигнуте резултате.

Захвалност дугујем и колективу лабораторије Upstream, за сву техничку помоћ око анализа урађених у лабораторији, као и на константном интересовању о напредовању у изради ове дисертације. Посебно велико хвала руководству лабораторије Upstream и руководству целог НТЦ НИС Нафтагаса д.о.о, на разумевању за све активности које су током свих ових година морале да се обаве на Хемијском факултету у Београду и спремности да увек изађу у сусрет, као и на активном подстицају за развој науке.

Најлепше хвала уском кругу пријатеља који су увек били ту за мене, веровали, бодрили ме и помагали свако на свој начин.

Највеће хвала дугујем породици за безграничну љубав и подршку, разумевање и моралну потпору у току читавог мог школовања. Можда сад није испало онако како сам Вас навикла – све на максимуму и пре рока завршено, али верујем да ће чињеница да имамо прву титулу доктора наука у породици то засенити.

ПРОЦЕНА ГЕОЛОШКЕ ИСТОРИЈЕ НАФТИ ПРИМЕНОМ ИНФРАЦРВЕНЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ И АНАЛИЗЕ БИОЛОШКИХ МАРКЕРА

Сажетак

Циљ ове докторске дисертације је примена параметара добијених помоћу инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (енг. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) за процену порекла, средине таложења, матурисаности и степена биодеградације нафти, као иновативни приступ у изучавању нафти. Истраживање је изведено на опсежном скупу узорака нафти из најзначајнијих нафтних поља (НП; „Турија север“, „Иђош“, „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“) и нафтно-гасних поља (НГП; „Велебит“, „Кикинда“, „Кикинда северозапад“, „Мокрин“, „Палић“, „Јерменовци“ и „Сираково“) у српском делу Панонског басена. Најпре су одређени општи физичко-хемијски параметри (густина, вискозитет, садржај парафина и асфалтена, киселински број карактеристике дестилације на атмосферском притиску, тачка течења и угљенични остатак), који су дали општу слику о нафтама и податке битне за њихову експлоатацију, транспорт, складиштење и прераду. Затим је геолошка историја нафти утврђена на основу детаљне анализе биомаркера (*n*-алкана, изопреноидних алифатичних алкана, трицикличних терпана, бицикличних сесквитерпана, пентацикличних терпана са хопаноидним и нехопаноидним скелетом, β -каротана) и ароматичних једињења (алкилнафталена, фенантрена, метилфенантрена, дибензотиофена, метилдибензотиофена, изорениератана, метилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана). Следећа фаза истраживања обухватила је анализу нафти применом *FTIR* спектроскопије. У том контексту прво је оптимизирана метода за анализу нафти помоћу технике за ометену тоталну рефлексију (енг. *Attenuated Total Reflectance, ATR*). Затим је на основу детаљне анализе инфрацрвених спектра установљено да су за карактеризацију нафти најприменљивије валентне асиметричне вибрације метиленске и метил групе, редом на $2917\text{--}2921\text{ cm}^{-1}$ и $2951\text{--}2954\text{ cm}^{-1}$, на основу којих је израчунат степен разгранатости CH_2/CH_3 .

Анализом физичко-хемијских параметара, закључено је да узорци из нафтно-гасних поља „Палић“, „Мокрин“, Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ поседују најоптималнија физичко-хемијска својства, док најнепогоднија својства имају нафте из нафтних поља локалне депресије Дрмно: „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“. На основу детаљне интерпретације биолошких маркера и ароматичних једињења, утврђено је да се испитиване нафте разликују према уделу акватичних организама (алги и бактерија) и копнених биљака у прекурсорској органској супстанци, према карактеристикама средине таложења, термичкој матурисаности (од ране, па до почетка касне фазе генерисања нафте) и степена биодеградације (од небиодеградованих, па до четвртог степена биодеградације).

Небиодеградоване нафте су према изворним карактеристикама подељене у пет група. Прву групу чине нафте постале од органске супстанце претежно акватичног порекла, таложене у редукционој бракичној до маринској средини (све анализиране нафте НГП „Палић“, нафте из западног дела НП „Турија север“, нафте из северозападног дела НГП „Мокрин“ – узорци Mk-067 и Mk-072). Другу групу чине нафте постале од органске супстанце претежно акватичног порекла, таложене у маринско-делтној дисоксичној до субоксичној средини (све анализиране нафте НГП „Кикинда“ и НГП „Кикинда северозапад“, нафте из југоисточног дела НГП „Мокрин“ – узорци Mk-011 и Mk-189, нафте Is-006, Is-009, Is-X-004 из НП „Иђош“). Трећу групу чине нафте са значајним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу, таложеном у субоксичној до оксидационој средини (све анализиране нафте НГП „Сираково“, узорци Bra-Malj-002 и Bra-Malj-005 из НП „Брадарац-Маљуревац“, узорци Is-019 и Is-X-008 из НП „Иђош“). У четвртој групи су нафте са значајним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу таложеном у редукционој средини (све анализиране нафте НП „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Bra-Malj-007 из НП „Брадарац-Маљуревац“). Пету групу сачињавају нафте из источног дела НП „Турија

север“, са умереним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу, таложеном у дисоксичној до оксидационој слатководној или бракичној средини.

Степен разгранатости CH_2/CH_3 је показао добру сагласност са резултатима анализе биомаркера. Вредност овог параметра континуално расте са порастом удела копнених биљака у прекурсорском материјалу, обогаћеном дуголанчаним *n*-алканима, пореклом из епикутикуларних воскова. Степен разгранатости CH_2/CH_3 је такође показао осетљивост у погледу редокс карактеристика средине таложења прекурсорске органске супстанце. При томе је у нафтама истог порекла запажен пораст односа CH_2/CH_3 са порастом оксичности средине таложења, због преферентне бактеријске деградације алгалног прекурсорског материјала обогаћеног метил групама, у срединама са већом концентрацијом кисеоника. На основу поређења резултата анализе биомаркера и *FTIR* спектроскопије, установљене су граничне бројне вредности односа CH_2/CH_3 у зависности од порекла и средине таложења прекурсорске органске супстанце. Нафте прве групе се карактеришу вредностима односа $\text{CH}_2/\text{CH}_3 \leq 2,30$; нафте друге групе у опсегу 2,30-2,50; нафте пете групе у опсегу 2,50-2,75; нафте четврте групе у опсегу 2,75-3,00 и нафте треће групе вредностима односа $\text{CH}_2/\text{CH}_3 > 3,00$. Поређењем нафти истог порекла, а различите зрелости, утврђено је да матурација нема битнијег утицаја на однос CH_2/CH_3 у опсегу од ране фазе до почетка касне фазе генерисања нафте (тј. за израчунату рефлексију витринита у опсегу 0,60-0,97 %). У циљу процене утицаја биодеградације на однос CH_2/CH_3 , анализирани су биодеградовани нафте за које је на основу биомаркерских „фингерпринтова“ установљено да су на првом (узорци Ki-111 и Ki-152 из НГП „Кикинда“), трећем (нафте НГП „Јерменовци“ и узорак Ki-128 из НГП „Кикинда“) или четвртном степену биодеградационе скале (нафте НГП „Велебит“ и узорак Kisz-003 из НГП „Кикинда северозапад“). Добијени резултати показују да биодеградиација има утицај на степен разгранатости CH_2/CH_3 , независно од порекла и степена зрелости нафти, те да доводи до смањења вредности овог параметра за 0,20-0,25. Овај резултат је у сагласности са скалом биодеградације, према којој су нормални алкани највише подложни променама услед дејства микроорганизама. Такође је утврђено да је повећање степена разгранатости CH_2/CH_3 праћено померањем положаја валентних вибрација метиленских група за $3-4 \text{ cm}^{-1}$ ка нижим таласним бројевима, што је приписано повећању односа *trans/gauche* конформера алифатичних ланаца.

Утврђена је линеарна зависност која повезује степен разгранатости CH_2/CH_3 и однос броја метиленских и метил група $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ у алифатичним компонентама нафте. Израчунате вредности $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ за испитиване нафте се крећу у опсегу од 3,55 до 6,43. Овај однос се може сматрати реалнијом проценом дужине алифатичног низа у нафтама у односу на конвенционални параметар *ACL* (средњу дужину *n*-алканског низа, енг. *Average Chain Length*). Разлог је у томе што *FTIR* спектроскопија омогућава анализу свих алифатичних компонената у нафти, независно од њихове молекулске масе и агрегатног стања, док формула за одређивање *ACL* узима у обзир само *n*-алкане одређеног опсега и не обухвата све алифатичне компоненте нафте (нпр. лако испарљиве угљоводонике и парафине велике молекулске масе, који битно одређују употребна својства нафти – као што су садржај бензинске фракције или вискозитет нафте). Овај приступ је посебно значајан за испитивање биодеградованих нафти, код којих се *ACL* и $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ не могу апроксимативно израчунати на основу обилности *n*-алкана, односно *n*-алкана и изопреноида, применом гасне хроматографије или гасне хроматографије са масеном спектрометријом.

Кључне речи: нафта, биомаркери, ароматична једињења, геолошка историја, *FTIR* анализа, степен разгранатости, однос броја метиленских и метил група.

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Примењена хемија

УДК:

ASSESSMENT OF GEOLOGIC HISTORY OF OILS USING INFRARED SPECTROSCOPY AND BIOLOGICAL MARKERS ANALYSIS

Abstract

The aim of this doctoral dissertation is the application of parameters obtained by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the assessment of the origin, depositional environment, maturity and biodegradation level of crude oils, as an innovative approach in the petroleum geochemistry. The research was performed on an extensive set of oil samples, collected from the most important oil fields (Turija Sever, Iđoš, Bradarac-Maljurevac and Maljurevac-Bubušinac) and oil-gas fields (Velebit, Kikinda, Kikinda Severozapad, Mokrin, Palić, Jermenovci and Sirakovo) within the Serbian part of the Pannonian Basin. Firstly, bulk physico-chemical parameters (density, gravity, viscosity, paraffin wax content, asphaltene content, acid number, characteristics of *distillation under atmospheric pressure*, pour point and carbon residue) were determined, which gave an overall view of the oils and of the data important for their exploitation, transport, storage and processing. Secondly, the geological history of the oils was determined based on a detailed analysis of biomarkers (*i.e.* *n*-alkanes, isoprenoid aliphatic alkanes, tricyclic terpanes, bicyclic sesquiterpanes, pentacyclic hopanoid and non-hopanoid terpanes, β -carotane) and aromatic compounds (*i.e.* alkylnaphthalenes, phenanthrene, methylphenanthrenes, dibenzothiophene, methylthiophenes, isorenieratane, methylated 2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-chromans). The next phase of the research included the analysis of oils using FTIR spectroscopy. In this context, the first step was an optimization of the method for oil analysis using the Attenuated Total Reflectance (ATR) technique. Then, on the basis of a detailed analysis of the infrared spectra, it was established that the antisymmetric stretching vibrations of the methylene and methyl groups at 2917-2921 cm^{-1} and 2951-2954 cm^{-1} , respectively, were the most applicable for the characterization of the oils. These were further used for the calculation of the CH_2/CH_3 alkane branching factor.

By analyzing the bulk physico-chemical parameters, it was concluded that the oils from Palić, Mokrin, Kikinda and Kikinda Severozapad oil-gas fields possess optimal, whereas the oils from Bradarac-Maljurevac and Maljurevac-Bubušinac oil fields the most disadvantageous characteristics. Based on a detailed interpretation of biological markers and aromatic compounds, it was determined that the examined oils differ according to the proportion of aquatic organisms (algae and bacteria) and terrestrial plants in the precursor organic matter, depositional environment, thermal maturity (from the early stage to the beginning of the late stage of oil generation) and biodegradation level (from non-biodegraded, up to the 4th level of biodegradation).

The non-biodegraded oils are divided into five groups according to their source characteristics. Group 1 consists of the oils deriving from organic matter of predominantly aquatic origin, deposited in a reducing brackish to marine environment (all analyzed oils from Palić oil-gas field; oils from the western part of Turija Sever oil field; oils from the northwestern part of Mokrin oil-gas field – samples Mk-067 and Mk-072). Group 2 comprises the oils deriving from organic matter of predominantly aquatic origin, deposited in a marine/deltaic dysoxic to suboxic environment (all analyzed oils from Kikinda and Kikinda Severozapad oil-gas fields; oils from the southeastern part of Mokrin oil-gas field – samples Mk-011 and Mk-189; samples Is-006, Is-009, Is-X-004 from Iđoš oil field). Group 3 consists of the oils with a significant proportion of terrestrial plants in the precursor organic matter, deposited in a suboxic to oxic environment (all analyzed oils from Sirakovo oil-gas field; samples Bra-Malj-002 and Bra-Malj-005 from Bradarac-Maljurevac oil field; samples Is-019 and Is-X-008 from Iđoš oil field). Group 4 encompasses the oils with a significant proportion of terrestrial plants in the precursor organic matter, deposited in a reducing environment (all analyzed oils from Maljurevac-Bubušinac oil field; and sample Bra-Malj-007 from Bradarac-Maljurevac oil field). Group 5 comprises the oils from the eastern part of Turija Sever oil

field, with a moderate proportion of terrestrial plants in the precursor organic matter, deposited in a dysoxic to oxic freshwater or brackish environment.

The CH_2/CH_3 alkane branching factor showed good agreement with the results of the biomarker analysis. The value of this parameter continuously increases with an increase in the proportion of terrestrial plants in the precursor organic matter, enriched with long-chain *n*-alkanes originating from epicuticular waxes. The CH_2/CH_3 alkane branching factor was also shown to be sensitive to the redox properties of the depositional environment. In this context, for the oils with the common origin, an increase in the CH_2/CH_3 ratio was observed with an increased oxicity of the depositional environment. This is caused by the preferential bacterial degradation of algal precursor material, enriched in methyl groups, in environments with higher concentration of oxygen. Based on the comparison of the results of biomarker and FTIR analyses, the limiting values of the CH_2/CH_3 ratio were established, depending on the origin of organic matter and depositional environment. Group 1 oils are characterized by CH_2/CH_3 ratio values ≤ 2.30 ; Group 2 oils in the range of 2.30-2.50; Group 5 oils in the range of 2.50-2.75; Group 4 oils in the range of 2.75-3.00; and Group 3 oils by CH_2/CH_3 ratio values > 3.00 . By comparing the oils with the common origin and different maturity levels, it was determined that maturation has no significant effect on the values of CH_2/CH_3 ratio within the range from the early stage to the beginning of the late stage of oil generation (*i.e.* in the range of calculated vitrinite reflectance of 0.60-0.97 %). In order to assess the impact of biodegradation on the CH_2/CH_3 ratio, the analysis was also performed on the biodegraded oils, which – based on the biomarker fingerprinting – were found to be at the 1st level (samples Ki-111 and Ki-152 from Kikinda oil-gas field), at the 3rd level (the oils from Jermenovci oil-gas field and sample Ki-128 from Kikinda oil-gas field) and at the 4th level of the biodegradation scale (the oils from Velebit oil-gas field and sample Kisz-003 from Kikinda Severozapad oil-gas field). The obtained results confirm that biodegradation does have an effect on values of the CH_2/CH_3 alkane branching factor, regardless of the oils origin and their maturity level, reducing them by 0.20-0.25. This result is in agreement with the biodegradation scale, according to which normal alkanes are the most susceptible to alterations due to the activity of microorganisms. It was also found that the increase in the CH_2/CH_3 ratio values was accompanied by a 3-4 cm^{-1} shift of the methylene stretching vibrations towards low wave numbers, which was attributed to an increase of the *trans/gauche* conformer ratio of aliphatic chains.

A linear relationship between the CH_2/CH_3 alkane branching factor and the methylene to methyl group number ratio in aliphatic components of oil, $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ was established. The calculated values of $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ for the investigated oils ranged from 3.55 to 6.43. The methylene to methyl group number ratio can be considered a more realistic estimate of the length of aliphatic chains in oils, compared to the conventional *ACL* parameter (*i.e.* *n*-alkane average chain length). This is due to the fact that FTIR spectroscopy enables the analysis of all aliphatic components in oil, regardless of their molecular weight and aggregate state, while the formula for determining *ACL* takes into account only *n*-alkanes of a defined range and does not include all aliphatic components of oil (*e.g.* volatile hydrocarbons and high molecular weight paraffins, which essentially determine the usability characteristics of oil – such as gasoline fraction content, or oil viscosity). This approach is particularly important for the analysis of biodegraded oils, since it would not be possible to employ normal and isoprenoid alkanes for the calculation of *ACL* and $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$, using gas chromatography or gas chromatography-mass spectrometry techniques.

Key words: oil, biomarkers, aromatic compounds, geologic history, FTIR analysis, branching factor, methylene to methyl group number ratio.

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Applied Chemistry

UDK:

САДРЖАЈ

1. Увод	1
2. Теоријски део	3
2.1. Састав нафте	3
2.2. Основне физичко-хемијске карактеристике нафте	5
2.2.1. Густина	6
2.2.2. Садржај сумпора	8
2.2.3. Садржај парафина	9
2.2.4. Тачка течења	11
2.2.5. Садржај асфалтена	12
2.2.6. Укупни киселински број	14
2.2.7. Угљенични остатак	15
2.2.8. Динамички вискозитет	16
2.2.9. Карактеристике дестилације на атмосферском притиску	19
2.3. Одређивање специфичних геохемијских параметара директном анализом сирове нафте	21
2.3.1. Одређивање компонентног састава нафте гасном хроматографијом са пламенојонизујућом детекцијом	21
2.3.2. Одређивање структурних карактеристика нафте инфрацрвеном спектроскопијом	23
2.4. Одређивање молекулског састава нафте гасном хроматографијом са масеном спектрометријом	26
2.4.1. Припрема узорака – изоловање нафтних фракција помоћу гравитационе хроматографије	26
2.4.2. Одређивање порекла и средине таложења прекурсорске органске супстанце ..	28
2.4.2.1. <i>n</i> -Алкани	28
2.4.2.2. Ациклични изопреноидни алкани	30
2.4.2.3. Стерани	32
2.4.2.4. Терпани	34
2.4.2.5. Ароматична једињења	40
2.4.3. Одређивање матурисаности нафти	44
2.4.3.1. <i>n</i> -Алкани и изопреноиди	44
2.4.3.2. Стерани	44
2.4.3.3. Терпани	46
2.4.3.4. Ароматична једињења	46
2.4.4. Биодеградација	49
3. Циљ и план истраживања	52
4. Опис испитиваних нафтних и нафтно-гасних поља	54
4.1. Нафте локалне депресије Србобрана	55
4.2. Нафте локалне депресије Кишкунхалаша	56
4.3. Нафте локалне депресије Жедник	56
4.4. Нафте локалне депресије Планишта-Загајице	56
4.5. Нафте локалне депресије Српске Црње	57
4.6. Нафте локалне депресије Банатског Аранђелова	57
4.7. Нафте локалне депресије Дрмна	58
5. Експериментални део	59
5.1. Припрема нафти	59
5.2. Одређивање физичко-хемијских карактеристика нафти	59
5.2.1. Одређивање густине	59
5.2.2. Одређивање садржаја парафина	60

5.2.3. Одређивање тачке течења	61
5.2.4. Одређивање садржаја асфалтена	62
5.2.5. Одређивање укупног киселинског броја	62
5.2.6. Одређивање угљеничног остатка	63
5.2.7. Одређивање динамичког вискозитета	64
5.2.8. Одређивање карактеристика дестилације на атмосферском притиску	65
5.3. Одређивање компонентног састава нафти гасном хроматографијом са пламенојонизујућом детекцијом	65
5.4. Одређивање структурних карактеристика нафти инфрацрвеном спектроскопијом ..	66
5.5. Изоловање нафтних фракција помоћу хроматографије на микроколони	67
5.6. Одређивање молекулског састава нафти гасном хроматографијом са масеном спектрометријом	67
6. Резултати и дискусија	69
6.1. Карактеризација нафти на основу физичко-хемијских карактеристика	69
6.1.1. Нафте нафтног поља „Турија север“	69
6.1.2. Нафте из западног дела нафтно-гасног поља „Палић“	72
6.1.3. Нафте нафтно-гасног поља „Велебит“	75
6.1.4. Нафте нафтно-гасног поља „Јерменовци“	76
6.1.5. Нафте нафтно-гасног поља „Мокрин“	78
6.1.6. Нафте нафтно-гасних поља „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“	80
6.1.7. Нафте нафтног поља „Иђош“	82
6.1.8. Нафте нафтно-гасног поља „Сираково“	84
6.1.9. Нафте нафтног поља „Брадарац-Маљуревац“	86
6.1.10. Нафте нафтног поља „Маљуревац-Бубушинац“	87
6.2. Карактеризација нафти нафтног поља „Турија север“	90
6.2.1. Биомаркерска анализа нафти нафтног поља „Турија север“	90
6.2.1.1. Порекло и средина таложења нафти нафтног поља „Турија север“	90
6.2.1.2. Матурисаност нафти нафтног поља „Турија север“	106
6.2.2. <i>FTIR</i> спектроскопска анализа нафти нафтног поља „Турија север“	112
6.2.2.1. Општи изглед инфрацрвених спектра нафти нафтног поља „Турија север“	113
6.2.2.2. Валентне вибрације алифатичних група у <i>FTIR</i> спектрима туријских нафти	114
6.2.3. Корелација резултата инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера за нафте нафтног поља „Турија север“	123
6.3. Карактеризација нафти из нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена	125
6.3.1. Биомаркерска анализа нафти из западног дела нафтно-гасног поља „Палић“	125
6.3.1.1. Порекло и средина таложења нафти из западног дела нафтно-гасног поља „Палић“	125
6.3.1.2. Матурисаност нафти из западног дела нафтно-гасног поља „Палић“	133
6.3.2. Биомаркерска анализа нафти нафтно-гасног поља „Велебит“	137
6.3.2.1. Порекло и средина таложења нафти нафтно-гасног поља „Велебит“	137
6.3.2.2. Матурисаност нафти нафтно-гасног поља „Велебит“	145
6.3.3. Биомаркерска анализа нафти нафтно-гасног поља „Јерменовци“	148
6.3.3.1. Порекло и средина таложења нафти нафтно-гасног поља „Јерменовци“	148
6.3.3.2. Матурисаност нафти нафтног поља „Јерменовци“	156
6.3.4. Биомаркерска анализа нафти нафтно-гасног поља „Мокрин“	159
6.3.4.1. Порекло и средина таложења нафти нафтно-гасног поља „Мокрин“	159
6.3.4.2. Матурисаност нафти нафтно-гасног поља „Мокрин“	171

6.3.5. Биомаркерска анализа нафти нафтно-гасних поља „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“	176
6.3.5.1. Порекло и средина таложења нафти нафтно-гасних поља „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“	176
6.3.5.2. Матурисаност нафти нафтно-гасних поља „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“	192
6.3.6. Биомаркерска анализа нафти нафтног поља „Иђош“	197
6.3.6.1. Порекло и средина таложења нафти нафтног поља „Иђош“	197
6.3.6.2. Матурисаност нафти нафтног поља „Иђош“	208
6.3.7. Биомаркерска анализа нафти локалне депресије Дрмно	212
6.3.7.1. Порекло и средина таложења нафти локалне депресије Дрмно	212
6.3.7.2. Матурисаност нафти локалне депресије Дрмно	223
6.3.8. <i>FTIR</i> спектроскопска анализа нафти из нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена	228
6.3.8.1. Општи изглед инфрацрвених спектра нафти у српском делу Панонског басена	228
6.3.8.2. Валентне вибрације алифатичних група у <i>FTIR</i> спектрима нафти у српском делу Панонског басена	230
6.3.9. Корелација резултата инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера нафти из српског дела Панонског басена	232
6.3.10. Примена <i>FTIR</i> спектра за одређивање односа броја метиленских и метил група у алифатичним компонентама нафте	237
7. Закључак	239
8. Литература	243

1. Увод

Нафта представља један од облика органске супстанце геосфере. У органско-геохемијским истраживањима, кероген се често ставља на централно место, због чињенице да је најзаступљенији облик органске супстанце у Земљиној кори и да су сви други облици у директној вези са њим, тј. или се у њега трансформишу или се добијају његовим крековањем. Он је, такође, и корисна компонента матичних стена за нафту, угља и уљних шејлова (Schwarzbauer, Jovančićević, 2015). Са друге стране може се рећи да је нафта облик органске супстанце геосфере који је имао, а и данас има највећи значај за развој човечанства, не само као извор енергије, већ и због чењенице да се велики број сировина у органској хемијској индустрији, пре свега у производњи полимера, добија при преради нафте (Hocking, 2006).

Испитивања нафте су врло сложена с обзиром да она представља смешу великог броја једињења различитог агрегатног стања, молекулске масе и структуре. На састав и особине нафте утиче велики број фактора: порекло прекурсорског органског материјала, услови у палеосредини таложења, степен матурисаности, дужина миграционог пута, минерални састав матичне и резервоар стене, и даље могуће промена у самим резервоар стенама лежишта (Stojanović, 2017). Ситуација се додатно усложњава због могућег мешања нафти из различитих матичних формација у истом резервоару и губитка лако испарљивих компоненти при узорковању или током лабораторијских процедура изоловања фракција из нафте, које су обично предуслов за даљу анализу помоћу инструменталних техника (Ahmed, George, 2004). Иако је свака нафта „уникат“, тако да се чак и нафте које потичу из исте матичне стене увек разликују у обилностима индивидуалних једињења на молекулском нивоу, елементарни састав нафти, као и њихов групни састав, је релативно уједначен због чињенице да је прекурсорски органски материјал претрпео значајне најпре микробиолошке, а затим и термичке промене током десетина или стотина милиона година (Tissot, Welte, 1984). Због тога прецизније одређивање састава нафте и разумевање разлика и сличности међу њима, те расветљавање њихове геолошке историје није било могуће до развоја инструменталних техника, пре свега гасне хроматографије (енг. *Gas Chromatography, GC*), затим гасне хроматографије са масеном спектрометријом (енг. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry GC-MS*) и коначно, гасне хроматографије се тандемском масеном спектрометријом (енг. *Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry, GC-MS/MS*). Анализа нафти поготову помоћу GC-MS/MS омогућила је идентификацију једињења која су у појединим нафтама присутна само у траговима (нпр. тетрациклични полипреноиди, C₂₆ и C₃₀ стерани и диастерани, диностерани, итд.; Peters *et al.*, 2005b), па често због своје високе специфичности представљају „најдрагоценије“ биомаркере. Међутим, анализе појединачних биомаркера и ароматичних једињења у нафтама су временски захтевне и скупе, док интерпретација, управо због поменутог великог броја фактора који утичу на састав нафте, а самим тим, донекле и на велику већину специфичних биомаркерских параметара, захтева завидно органско-геохемијско искуство. Због тога је примена ових техника у редовној, рутинској контроли нафти у компанијама непогодна.

Имајући у виду предности инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (енг. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*), које се огледају како у брзини, тако и у релативно једноставној припреми узорака нафти, предмет научног истраживања ове докторске дисертације је иновативно испитивање применљивости параметара добијених помоћу FTIR спектроскопије за процену порекла, средине таложења, матурисаности и степена биодеградације нафти. Истраживање је изведено на опсежном скупу узорака нафти из најзначајнијих нафтних и нафтно-гасних поља („Турија север“, „Иђош“, „Брадарац-Маљуревац“, „Маљуревац-Бубушинац“, „Велебит“, „Кикинда“, „Кикинда северозапад“, „Мокрин“, „Палић“, „Јерменовци“ и „Сираково“) у српском делу Панонског басена. Најпре су одређени општи физичко-хемијски параметри (густина, динамички вискозитет, садржај парафина и асфалтена, карактеристике дестилације на атмосферском притиску, киселински број, тачка течења и угљенични остатак), који дају

генералну слику о узорцима нафте и податке битне за експлоатацију, транспорт, складиштење и прераду нафте. Затим је геолошка историја нафти утврђена на основу детаљне анализе биомаркера (*n*-алкани, изопреноидни алифатични алкани, трициклични терпани, бициклични сесквитерпани, пентациклични терпани са хопаноидним и нехопаноидним скелетом, β -каротан) и ароматичних једињења (алкилнафталени, фенантрен, метилфенантрени, дибензотиофен, метилдибензотиофени, изорениератан, триароматични стерани, метиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромани). Следећа фаза истраживања обухватала је анализу нафти применом *FTIR* спектроскопије. У том контексту прво је оптимизована метода за анализу нафти помоћу технике за ометену тоталну рефлексију (енг. *Attenuated Total Reflectance, ATR*). На основу детаљне анализе инфрацрвених спектра одређени су параметри који су најприменљивији за карактеризацију нафти. Коначно, урађена је интерпретација и поређење резултата биомаркерске анализе и *FTIR* спектроскопије.

Докторска дисертација је подељена на осам поглавља. После Увода, следи Теоријски део. У том поглављу описан је састав нафте, физичко-хемијски параметри, а посебна пажња посвећена је биомаркерима и ароматичним једињењима који су касније коришћена за одређивање геолошке историје нафти из најважнијих нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена. Такође, приказана су досадашња сазнања о примени инфрацрвене спектроскопије у испитивању нафти. У трећем поглављу дат је циљ и план истраживања. Четврто поглавље чини опис испитиваних нафтних и нафтно-гасних поља. У петом поглављу су детаљно описане експерименталне методе и инструменти који су коришћени током израде ове дисертације. У шестом поглављу, Резултати и дискусија, приказани су резултати и урађена детаљна интерпретација. Ово поглавље је подељено у велики број потпоглавља која се најпре баве физичко-хемијским карактеристикама нафти, затим утврђивањем порекла, средине таложења, степена матурисаности и степена биодеградације нафти у 11 испитиваних нафтних/нафтно-гасних поља, оптимизацијом и детаљном анализом резултата *FTIR* спектроскопије и коначно, корелацијом резултата *FTIR* спектроскопије и биомаркерских анализа. Седмо поглавље садржи закључке проистекле из овог истраживања, док је у осмом поглављу дат списак литературе цитиране у докторској дисертацији.

2. Теоријски део

2.1. Састав нафте

Нафта је природна, врло комплексна, мултикомпонентна смеша доминантно угљоводоника са мањим уделом хетерофункционалних органских једињења. Сирова нафта врло често садржи растворени гас, воду, минералне соли и механичке нечистоће. Широко је позната као главна сировина за производњу течних енергената (бензин, керозин, дизел), затим мазута, уља за подмазивање и других производа (Сафијева, 2004).

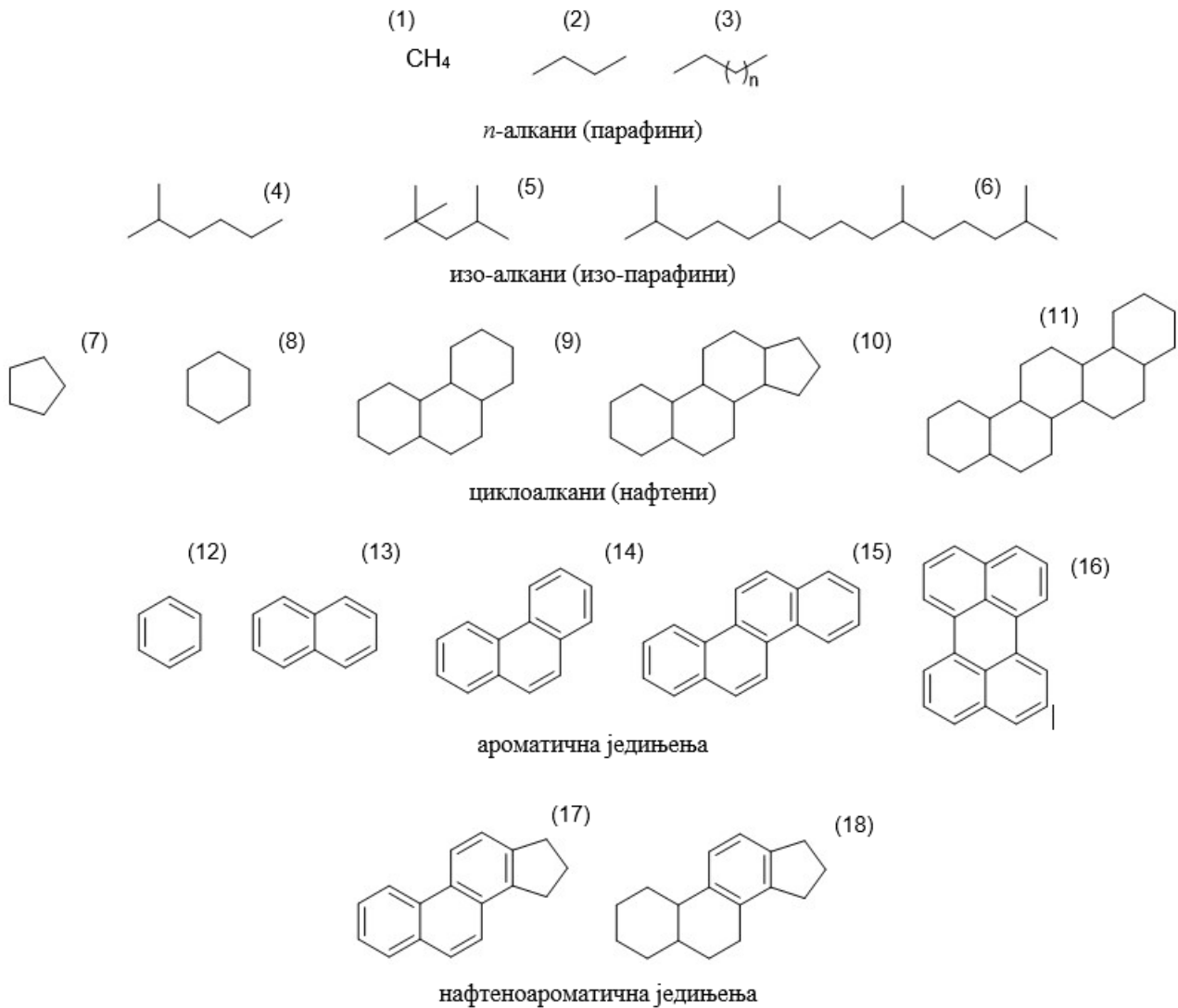
Анализа елементарног састава узорака нафте из целог света је, са једне стране, показала да постоје врло мале варијације у саставу нафте. Наиме, 82-87% нафте чини угљеник, 11-15% водоник, док остатак чине кисеоник, азот и сумпор. Кисеоник и азот ретко прелазе 1,5% сваки појединачно, док садржај сумпора може достигати чак и до 6% у екстремним случајевима (Schobert, 2013). Осим тога, у нафтама се у врло малој количини могу наћи и метали, попут ванадијума и никла. Са друге стране, испитивањем узорака нафте у погледу специфичних хемијских једињења, установљено је да се у нафти може наћи преко 10^5 различитих индивидуалних компоненти, чија обилност може да варира. Стога, са станивишта елементарне анализе, све нафте имају сличан састав, док на молекулском нивоу не постоје две идентичне нафте. По својим физичким карактеристикама, нафте такође могу показивати веома значајне разлике. Па тако, боја нафте може бити од светло жуте, преко зеленкасте, ћилибарне, различитих нијанса браон, па све до црне боје (слика 1, Dubost *et al.*, 2007). Такође, мирис нафте може бити од пријатног етарског, преко оног налик на терпентин, до непријатног мириса, као последица присуства сумпорних једињења.



Слика 1. Варијације боја у којима се може јавити нафта (Dubost *et al.*, 2007).

Физичка природа и хемијски састав нафте зависе од много фактора: порекла, средине таложења органске материје, типа изворне стене, где је нафта генерисана. До значајних промена у саставу може доћи током процеса миграције нафте, као и секундарних процеса који се одигравају у резервоар стенама, пре свега под дејством температуре. Такође, примећене су и вертикалне варијације у саставу које се обично приписују процесу гравитационе сегрегације (Barker, 1985).

Ипак, дефинисане су основне класе једињења које се могу наћи у свим нафтама. Доминантна једињења су угљоводоници у виду алкана (парафина), изоалкана (изопарафина), циклоалкана (нафтена), затим ароматичних једињења, као и једињења која садрже и ароматичне и нафтенске прстенове (нафтеноаромати; слика 2).



Слика 2. Преглед основних угљоводоничних једињења нафте. *n*-Алкани (парафини): (1) метан, (2) бутан, (3) општа формула *n*-алкана. *изо*-Алкани (*изо*-парафини): (4) 2-метил-хексан, (5) изооктан, (6) пристан; циклоалкани (нафтени): (7) циклопентан, (8) циклохексан, (9) језгро трицикличних нафтена, (10) језгро тетрацикличних нафтена, (11) језгро пентакличних нафтена. Ароматична једињења: (12) бензен, (13) нафтален, (14) фенантрен, (15) хризен, (16) перилен; нафтеноароматична једињења: (17) језгро триароматичних стероида, (18) језгро моноароматичних стероида.

Напомена: Нафтенска и ароматична једињења су у нафтама присутна и у виду алкил-деривата приказаних структура.

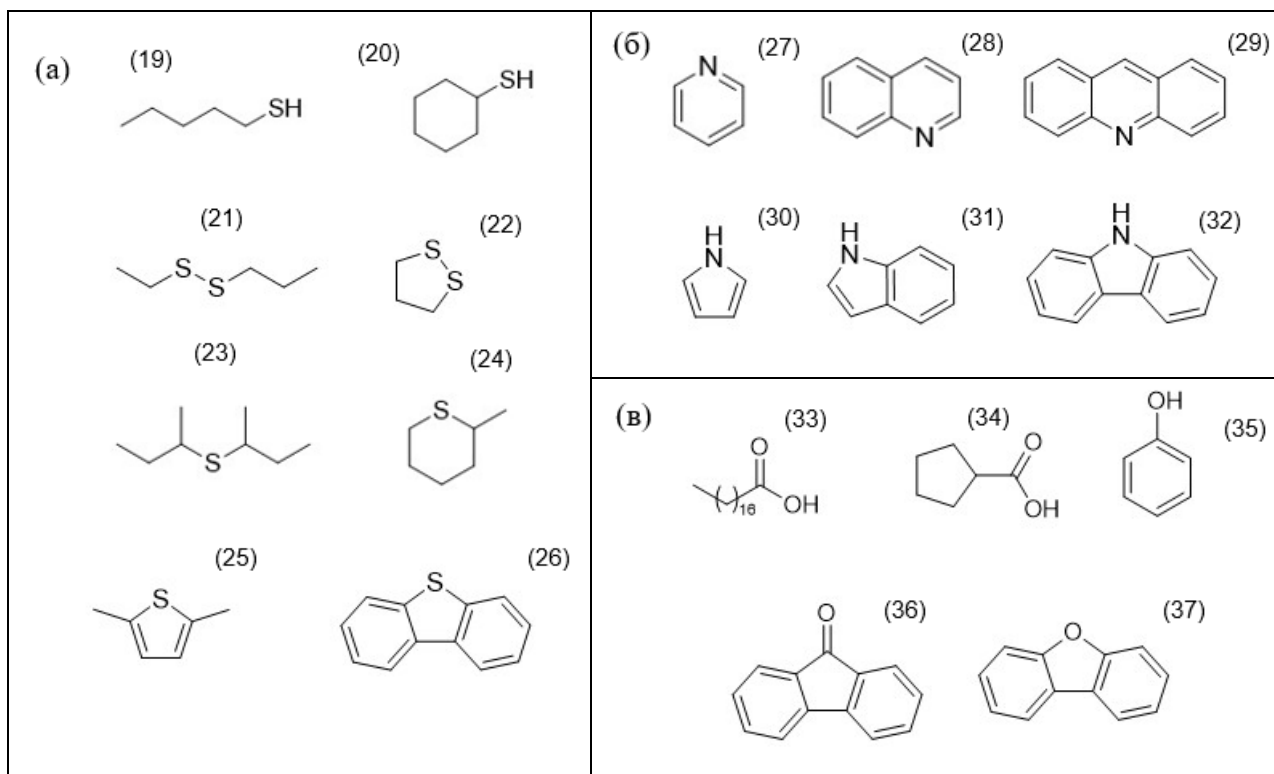
Једињења која осим угљеника и водоника садрже и друге елементе, могу се поделити на једињења азота, сумпора и кисеоника, појединачно.

Представници сумпорних једињења у нафти су тиоли или меркаптани, алифатични и циклични органски дисулфиди и сулфиди, тиофени и бензотиофени и њихови деривати (Hua *et al.*, 2004) (Слика 3а). Дакле, сумпор је у нафтама највећим делом присутан као органски везан сумпор (тј. везан за угљеник), док растворени водоник сулфид и елементарни сумпор представљају само мањи део укупног сумпора. Органски сумпор је, при том, мањим делом присутан у молекулима ниске до средње молекулске масе, док је највећа количина садржана у високомолекуларним једињењима (Orr, Sinninghe Damsté, 1990).

Готово сва једињења азота су концентрисана у фракцијама нафте са вишим тачкама кључања, и чак 90% њих се налази у неиспарљивом остатку, који заостаје након атмосферске дестилације нафте. Азотна једињења нафте се генерално могу поделити на базна једињења, попут пиридина, хинолина, бензохинолина, акридина, и на неутрална једињења у виду

деривата пирола, индола, карбазола и бензокарбазола (Posthuma, 1977) (слика 3б). Посебну групу неутралних једињења азота чине порфирины, који воде порекло од хлорофила. У нафтама се они готово увек јављају као метални комплекси са ванадијумом или никлом.

Кисеоник је у нафтама заступљен као део функционалих група, попут хидроксилне групе, карбонилне (кето), етарске, естарске и карбоксилне групе. Значајан удео кисеоничних једињења у нафтама чине кисела једињења у виду фенола, нафтенских и алифатичних киселина. Осим тога, у нафтама се јављају и неутрална једињења попут флуоренона и деривата фурана (Слика 3в).



Слика 3. Преглед основних једињења са хетероатомима у нафти. (а) Сумпорна једињења: (19) 1-пентантиол, (20) циклохексантиол, (21) етил-пропил-дисулфид, (22) 1,2-дителилан, (23) диизобутилсулфид, (24) 2-метилтиан, (25) 2,5-диметилтиофен, (26) дибензотиофен; (б) Азотна једињења: (27) придин, (28) хинолин, (29) акридин, (30) пирол, (31) индол, (32) карбазол. (в) Кисеонична једињења: (33) стеаринска киселина, (34) циклопентанкарбоксилна киселина, (35) фенол, (36) флуоренон, (37) дибензофуран.

Посебну групу хетероатомских једињења нафте чине смоле и асфлатени, који у свом саставу садрже значајан удео атома кисеоника, азота и сумпора (чак до 14%). Под смолама се подразумевају кондензована циклична једињења са дугим алифатичним бочним низовима. Асфалтени су представљени полицикличним ароматичним висококондензованим једињењима са кратким бочним ланцима. Молекули асфалтена се могу посматрати као производи кондезовања неколико молекула смола. Смоле и асфалтени, као једињења изузетно велике молекулске масе, чине најтежу фракцију нафте.

2.2. Основне физичко-хемијске карактеристике нафте

У основна физичко-хемијска својства којима се карактерише нафта се убрајају густина, садржај сумпора, вискозитет, тачка течења, садржај парафина, садржај асфалтена, угљенични остатак, тачка паљења, укупан киселински број, угљенични остатак, карактеристике дестилације на атмосферском и сниженом притиску и др. Познавање ових

својстава је неопходно за постизање максималних резултата у читавом процесу производње нафте: од експлоатације, преко транспорта, припреме и отпреме нафте, па све до њене прераде у различите полупроизводе. Осим тога, нека физичко-хемијска својства помажу у разумевању геолошке историје, односно генезе сирове нафте и дају наговештаје о могућој средини таложења, пореклу и старости (Chinenyeze, Ekene, 2017). Такође, својства попут густине, садржаја сумпора и садржаја парафина имају значајан утицај на процену економске вредности нафте. Наиме, класификација нафти на основу физичко-хемијских карактеристика, које се још називају „комерцијалним параметрима“, заузима важно место у нафтној индустрији за потребе процене квалитета и цене сирове нафте (Yasin et al., 2013).

У теоријском делу ове дисертације посебна пажња је посвећена физичко-хемијским карактеристикама нафте, с обзиром да се овакав вид испитивања није сретао у ранијим дисертацијама, за разлику од биомаркерске анализе која је врло детаљно описана у дисертацијама попут „Нови приступи у испитивању зрелости нафти на основу расподеле полицикличних засићених и ароматичних угљоводоника“ (Stojanović, 2004), „Нови приступи проналажењу и карактеризацији изворних стена на основу расподеле полицикличних засићених и ароматичних угљоводоника у нафтама“ (Šolević, 2008), „Органско-геохемијски приступи у дефинисању зоне генерисања нафте у Панонском басену Србије“ (Stojadinović, 2016). Треба имати у виду да се физичко-хемијска својства сирове нафте у лежишним условима у значајној мери разликују од својстава дегазиране и деемулговане нафте која се добија на површини. Разлике које се јављају су последица утицаја високих притисака и температуре који се јављају у резервоарима, као и присуства раствореног гаса у нафти. Стога је важно нагласити да се физичко-хемијске карактеристике које су у даљем тексту детаљније описане односе на површинске узорке дегазиране, деемулговане нафте.

2.2.1. Густина

Густина је једна првих и најопштијих карактеристика нафте, која је нашла своју примену у карактеризацији нафте како са физичко-хемијског, тако и са економског аспекта. Густина нафте пре свега зависи од хемијске природе једињења која је чине. Она се генерално повећава са повећањем молекулске масе угљоводоника које улазе у њен састав. До пораста густине нафте долази и услед смањења удела парафина, као доминантних једињења, уз повећање садржаја олефина, нафтена, ароматичних угљоводоника и смоластих једињења (Кирсанов et al., 2016). Осим тога, на густину нафте утичу и фактори попут типа биолошког прекурсора органске материје и дубине залегања. Уобичајено да са порастом дубине залегања долази до смањења густине нафте. Ипак, постоје и изузеци, који се могу објаснити секундарним појавама у резервоарским стенама, попут миграције, биодеградације и неких других процеса, као што су испирање водом и деасфалтовање (Jovančićević, 1999). Такође, на густину нафте утичу физички параметри у виду температуре и притиска. Са порастом температуре густина нафте опада у значајној мери, док је утицај притиска готово занемарљив.

Апсолутна густина се дефинише као маса у јединици запремине течности и изражава се у kg/m^3 или g/cm^3 . Осим апсолутне густине, у нафтној индустрији се често употребљава и појам специфичне, односно релативне густине, који се дефинише као однос апсолутне густине нафте на одређеној температури, t_1 и густине дестиловане воде на температури t_2 . Стога релативна густина представља бездимензионалну величину и означава се са $\rho_{t_1}^{t_2}$. У неким земљама, попут Русије и Кине, у пракси је и приказивање релативне густине нафте као односа апсолутне густине нафте на $20\text{ }^\circ\text{C}$ и густине воде на $4\text{ }^\circ\text{C}$, ρ_4^{20} . Како је густина воде на тој температури износи 1000 kg/m^3 , апсолутна и релативна густина нафте имају идентичну вредност. С друге стране, у Америци и другим западним земљама, специфична густина се изражава на стандардним условима, $t_1 = t_2 = 15,6\text{ }^\circ\text{C}$, односно представља се као $\rho_{15,6}^{15,6}$. Још један врло заступљен начин приказивања релативне густине је у $^\circ\text{API}$ (енг. *American Petroleum Institute*). *API* густина је такође бездимензионална величина, која приказује густину

нафте у односу на густину дестиловане воде и добија се на основу следеће једначине (API, 1997):

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho_{15,6}^{15,6}} - 131,5$$

Као што се види из једначине, API густина и специфична густина су обрнуто пропорционалне величине, дакле што је API густина већа, то је специфична густина нафте мања; и обрнуто.

Већина метода за одређивање густине нафте су стандардизоване. Основне методе које се примењују у данашње време су: одређивање густине помоћу ареометра (ISO 3675-1998 (2021)), одређивање помоћу пикнометра (ASTM D1217-20), аутоматско одређивање помоћу дигиталних густиномера по принципу осциловања U-цеви (ASTM D4052-22). Највећи број нафти има густину у опсегу 830-900 kg/m³ (на 15 °C). У циљу прецизнијег разликовања нафти по густини, у свету је дефинисано неколико различитих класификација нафте, помоћу којих се оне деле на одговарајуће групе. Треба напоменути да су све класификације равноправне, и да не постоји универзална и општеприхваћена класификација. Па тако, у складу са стандардом Евроазијског савета за стандардизацију, метрологију и сертификацију ГОСТ Р 51858-2020, у Русији је у употреби технолошка класификација нафти приказана у табели 1.

Табела 1. Класификација нафти на основу густине у складу са стандардом ГОСТ Р 51858-2020

Класа	Тип нафте	Густина на 20 °C, kg/m ³	Густина на 15 °C (60 °F), kg/m ³
0	Врло лака	<830,0	<833,7
1	Лака	830,1-850,0	833,8-853,6
2	Средња	850,1-870,0	853,7-873,5
3	Тешка	870,1-895,0	873,6-898,4
4	Битуминозна	>895,0	>898,4

Аналогно томе, у Америци и осталим западним државама примењује се класификација нафте на основу API густине (табела 2, Pavlov et al., 2022).

Табела 2. Класификација нафте на основу API густине

Тип нафте	API густина на 15 °C (60 °F), °API	Густина на 15 °C (60 °F), kg/m ³
Лака	≥ 33,1	≤ 870
Средња	22,3-33,1	870-920
Тешка	10,0-22,3	920-1000
Супертешка	<10	> 1000

У нашој земљи се приликом израде елабората користи трећа, али такође слична подела нафти на основу густине (табела 3, Kostić, 2015).

Табела 3. Класификација нафте према густини, примењивана у Републици Србији.

Тип нафте	Густина на 15 °C (60 °F), g/cm ³
Лака	<0,85
Средње тешка	0,85-0,93
Тешка	0,93-1,00
Веома тешка	>1,00

Подела нафте по густини на одређене типове је у директној вези са проценом квалитета и цене нафте. Процес прераде лаке нафте је значајно једноставнији, при чему се из такве нафте могу добити веће количине висококвалитетног бензина и дизел горива, па је самим тим и цена такве нафте виша. Насупрот томе, тешка нафта је обogaћена високомолекуларним једињењима, попут асфатенско-смоластих супстанци, чиме се отежава и поскупљује процес прераде, што је чини економски неповољнијом.

2.2.2. Садржај сумпора

После угљеника и водоника, сумпор је трећи елемент по заступљености у сировој нафти (Tissot, Welte, 1984). Његов садржај може да варира од 0,05 мас.% до преко 14 мас.%. Ипак, у пракси мали број комерцијалних нафти показује садржај сумпора већи од 4 мас.%.

Сумпор се у сировој нафти рутински анализира као укупни сумпор. До недавно су основне методе за одређивање биле засноване на сагоревању узорка у присуству кисеоника, при чему долази до конверзије сумпорних једињења у сумпор-диоксид, чија количина се одређује јодометријском титрацијом или недисперзивном инфрацрвеном спектроскопијом (нпр. *ASTM D1552-23*). У данашње време ову методу су потиснуле савремене инструменталне методе засноване на примени рендгенске флуоресцентне спектрометрије (*ASTM D2622-24* и *ASTM D4294-21*).

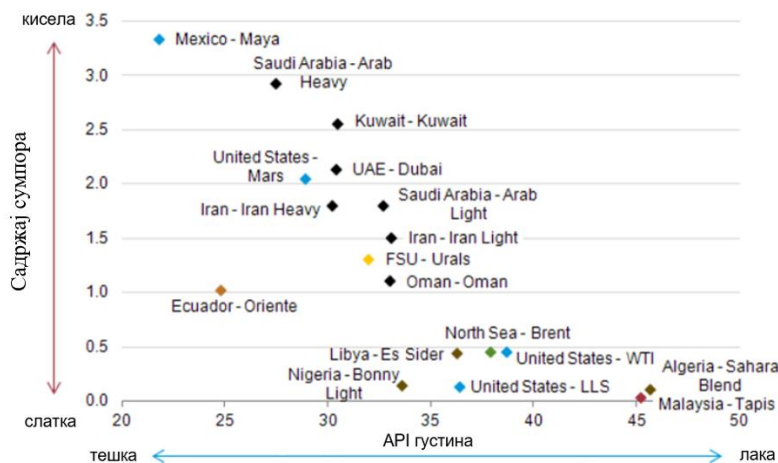
Поред густине нафте, садржај сумпора је један од најраније уведених и најчешће коришћених параметара за класификацију нафте. У свету не постоји универзална класификација нафте на основу садржаја сумпора; међутим, могу се издвојити одређене класификације које су на међународном нивоу стекле широку применљивост. Једна од најпознатијих класификација, настала у САД, подразумева поделу нафте на „слатке“, са садржајем укупног сумпора мањим од 0,5 мас.%, и „киселе“, код којих је садржај сумпора већи од 0,5 мас.%. У Русији је, пак, у употреби класификација према стандарду [ГОСТ Р 51858-2020](#), у складу са којом се нафта дели на четири класе приказане у табели 4.

Табела 4. Класификација нафте према садржају сумпора у складу са стандардом [ГОСТ Р 51858-2020](#)

Класа	Тип нафте	Садржај сумпора, мас.%
I	Нискосумпораста	< 0,60
II	Сумпораста	0,60-1,80
III	Високосумпорна	1,80-3,50
IV	Врло високосумпорна	> 3,50

Сумпор се сматра једним од главних загађивача у нафти, с обзиром да сумпорна једињења доприносе корозији рафинеријске опреме и тровању катализатора, узрокују корозивност производа прераде нафте и доприносе загађењу животне средине кроз емисију сумпорних оксида из процеса сагоревања нафтних деривата. Стога нафта са ниским садржајем сумпора има вишу цену и бољи квалитет.

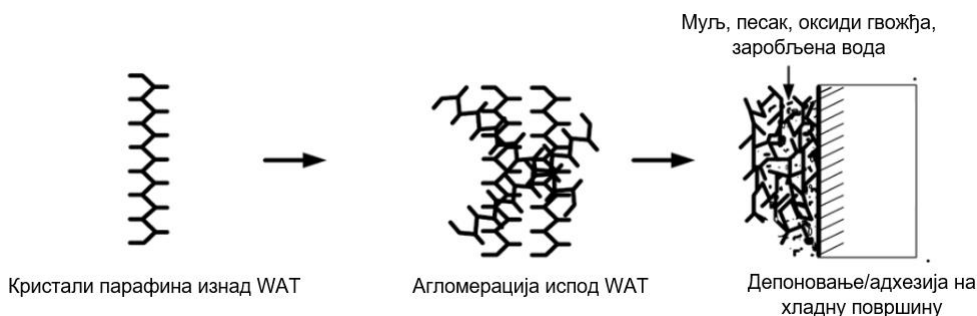
Осим тога, густина нафте и садржај сумпора у нафти су два основна параметра на основу којих је извршена подела нафте на одређене референтне марке, помоћу којих се и данас дефинишу цена и квалитет сирове нафте. Том приликом се у обзир узима и географско порекло нафте, с обзиром да оно има значајан утицај на трошкове транспорта нафте ка рафинерији. У свету постоји око 160 различитих референтних марки нафте, а неке од најпознатијих су приказане на слици 4 (Chong *et al.*, 2015).



Слика 4. Преглед референтних светских марки нафте, дефинисаних на основу вредности *API* густине (у °API) и садржаја сумпора (у мас.%) (према Chong *et al.*, 2015).

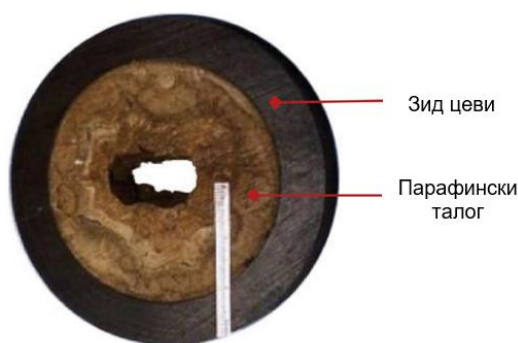
2.2.3. Садржај парафина

Под нафтним парафинима (восковима) се подразумева сложена смеша угљоводоника, која се претежно састоји од алкана нормалног низа у опсегу C_{16} - C_{70} , алкана разгранатог ланца, као и цикличних алкана. На типичним условима који владају у лежиштима ($t \geq 70$ °C, $p \geq 50$ МПа), растворљивост нафтних парафина је довољно велика и омогућава да се они налазе у раствореном стању у нафти. Ипак, како нафта напушта резервоар и почиње да се креће кроз бушотину и транспортне цевоводе, њена температура опада као последица све ниже температуре спољне околине. Услед смањења температуре, смањује се и кинетичка енергија молекула парафина и они почињу све више да међусобно интерагују, повезивајући се Ван дер Валсовим међумолекулким везама и формирајући парафинска језгра која служе као центри кристализације за даљу агрегацију (слика 5). Температура на којој је количина формираних парафинских кристала таква да почиње да утиче на физичке особине нафте, нпр. изазивајући нагли пораст вискозитета, назива се температуром почетка кристализације парафина (енг. *Wax Appearance Temperature, WAT*). На температурама нижим од *WAT*, парафински кристали почињу да се таложе дуж унутрашњих зидова цевовода и бушотинске опреме, стога се овај параметар сматра изузетно битним у предикцији проблема изазваних таложењем парафина (Singh *et al.*, 2000).



Слика 5. Процес таложења парафина (модификовано према Sousa *et al.*, 2019).

Таложење парафина у нафтној индустрији од најранијих дана представља економски и оперативни изазов. Овај проблем је посебно актуелан у данашње време, с обзиром да светска потрошња енергије експоненцијално расте, док се конвенционалне резерве исцрпљују, што условава све већу употребу неконвенционалних извора у виду парафинских и тешких нафти (Li *et al.*, 2015; Gabayan *et al.*, 2023). Наиме, таложење парафина на зидовима ценовода доводи до смањења протока нафте, при чему може доћи и до потпуног зачепљења производних ценовода (слика 6, Kiyingi *et al.*, 2022); затим повећава вредности вискозитета флуида, што доводи до повећаног стартног радног притиска пумпи и смањења ефективног рада пумпи (Ali *et al.*, 2022), задржања површинских објеката као што су сепаратори, танкери и цистерне; као и задржања прерађивачких објеката. Ове препреке узрокују огромна финансијска ограничења која повећавају укупне цене пројеката производње, с обзиром да захтевају примену различитих технологија за уклањање наталожених парафина (Kiyingi *et al.*, 2022). Садржај парафина има велики утицај на физичка својства нафте као што су тачка течења и вискозитет, о којима ће детаљније бити изложено у наредним поглављима.



Слика 6. Попречни пресек цеви зачепљене парафинским талогом (модификовано према Kiyingi *et al.*, 2022).

Садржај парафина у нафти је још један параметар по ком се обавља додатна технолошка класификација нафти. Као и у случају густине и садржаја сумпора, стандардом ГОСТ Р 51858-2020 је дефинисано да садржај парафина у нафти не сме да прелази 6,0 мас.% за све све класе и типове нафти, како би нафта била технолошки прихватљива. Додатна подела нафти на основу садржаја парафина, која се користи у Русији, подразумева постојање три типа нафти: нископарафинске, парафинске и високопарафинске, у складу са вредностима приказаним у табели 5 (Шпуров *et al.*, 2016).

Табела 5. Класификација нафти према садржају парафина (према Шпуров *et al.*, 2016)

Тип нафте	Садржај парафина, мас.%
Нископарафинска	< 1,5
Парафинска	1,51-6
Високопарафинска	> 6

Иљин и сар. (2007) су предложили детаљнију класификацију на основу садржаја парафина, са следећим типовима нафти: нископарафинске (до 1,5 мас.%), средњопарафинске (1,5-6,0 мас.%), умерено парафинске (6-10 мас. %), високопарафинске (10-20 мас.%) и суперпарафинске (преко 20 мас.%). У западној литератури се може срести следећа подела нафти: на нископарафинске (< 2,5 мас.%), средњопарафинске (2,5-10,0 мас.%) и високопарафинске нафте (> 10,0 мас.% парафина; Liu *et al.*, 2021).

Постоје бројне методе за одређивање садржаја парафина у нафти. Једна од стандардних метода, која је нашла широку примену у индустријској пракси, јесте европска

метода [EN 12606-1:2017](#), чија је иницијална примена предвиђена за битумене и битуменска везива. Сама метода је заснована на таложењу парафина из смеше етар/етанол на $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ уз претходно уклањање асфалтенско-смоластих супстанци дестилацијом. У Руској Федерацији је у употреби стандардна метода [ГОСТ 11851-2018](#), у оквиру које постоје два поступка, А и Б, при чему је принцип поступка Б аналоган наведеној европској методи, уз мале модификације. Осим ових стандардних метода, примењиваних у индустрији, у научној литератури је описана примена савременијих аналитичких техника, попут употребе диференцијалне скенирајуће калориметрије ([Chen et al., 2004](#)), нуклеарне магнетне спектроскопије ([Saxena et al., 2019](#)) или танкослојне хроматографије са пламенојонизационом детекцијом ([Lu et al., 2008](#)) за одређивање или предикцију садржаја парафина у нафтама.

2.2.4. Тачка течења

Под тачком течења сирове нафте се подразумева најнижа температура на којој је нафта способна да тече под дејством силе гравитације, под стационарним условима хлађења и без мешања ([Cerić, 2012](#)). То је једна од важних нискотемпературних карактеристика нафте, пре свега у погледу транспортних својстава нафте, с обзиром да се користи као параметар за процену трошкова препумпавања нафте, као и техничко-економских показатеља цевоводних мрежа.

Тачка течења сирове нафте може варирати у веома широком опсегу од $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ и више ([Chinenyeze, Ekene, 2017](#)). Један од доминантних фактора који утичу на тачку течења јесте хемијски састав нафте, пре свега у погледу садржаја парафина. Наиме, што је садржај парафина већи, то је и тачка течења нафте већа. Оквирне вредности тачке течења за различите типове нафти према садржају парафина приказане су у табели 6 (https://ros-pipe.ru/tekh_info/tekhnicheskije-stati/khranenie-i-transportirovka-nefteproduktov/khimicheskiy-sostav-nefti/):

Табела 6. Вредности тачки течења за типове нафте класификоване према садржају парафина (https://ros-pipe.ru/tekh_info/tekhnicheskije-stati/khranenie-i-transportirovka-nefteproduktov/khimicheskiy-sostav-nefti/)

Тип нафте	Садржај парафина, мас.%	Тачка течења, $^{\circ}\text{C}$
Нископарафинска	< 1,5	< -16
Парафинска	1,51-6	-16 до +20
Високопарафинска	> 6	> +20

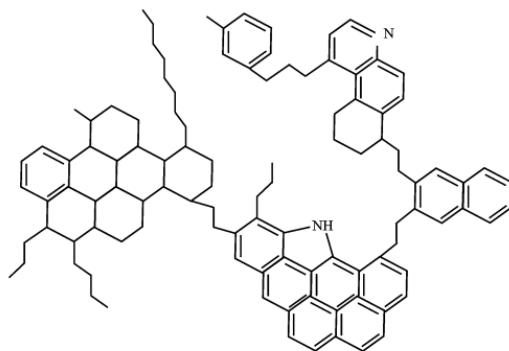
Међутим, високе вредности тачке течења се могу срести и код тежих биодеградovаних нафти, у којима је садржај парафина низак. Оне се тада приписују већем уделу смоластих супстанци и асфалтена, услед којих долази до губитка течљивости на нижим температурама. Стога, имајући у виду да процеси очвршћавања нафте могу бити условљени различитим факторима, корелација вредности тачке течења је могућа само међу сличним типовима нафте ([Ilyin et al., 2017](#)).

Одређивање тачке течења се најчешће заснива на мануелној методи праћења процеса хлађења претходно загрејаног узорка, уз контролу температуре узорка помоћу термометра и испитивање његових карактеристика течљивости у интервалима од $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура на којој престаје течење се региструје као температура на којој узорак у хоризонталном положају не тече у току 5 секунди. Тачка течења се према стандардним методама дефинише као очитана температура са додатом корекцијом од $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Стандардна метода [ASTM D97-17bR22](#) „Метода за одређивање тачке течења нафтних производа“ је најраспрострањенији поступак за одређивање тачке течења сирових нафти, иако се сирове нафте не помињу у обиму методе. Треба напоменути да је у нафтној индустрији код метода које се користе за

одређивање карактеристика сирових нафти, честа пракса да се у насловима или обиму не налази појам сирове нафте, већ фигуришу појмови попут деривата нафте или битумена. Ипак, многе од тих метода испитивања су прилагођене за сирову нафту и у широкој су индустријској употреби. Алтернативни поступак за одређивање тачке течења конкретно сирових нафти описан је у стандардној методи *ASTM D5853-24*. Обе методе испитивања користе исту апаратуру, уз мале разлике у поступцима испитивања и дефинисаној доњој граници одређивања. По *ASTM D97-17bR22* није дефинисана доња граница одређивања, док *ASTM D5853-24* покрива опсег само до $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$. Осим ових мануелних метода, постоји и метода за аутоматско одређивање тачке течења, *ASTM D5949-16R22*, заснована на постизању контролисаног притиска азота на површини узорка у процесу хлађења, при чему се и кретање површине испитиваног узорка детектује помоћу оптичког уређаја.

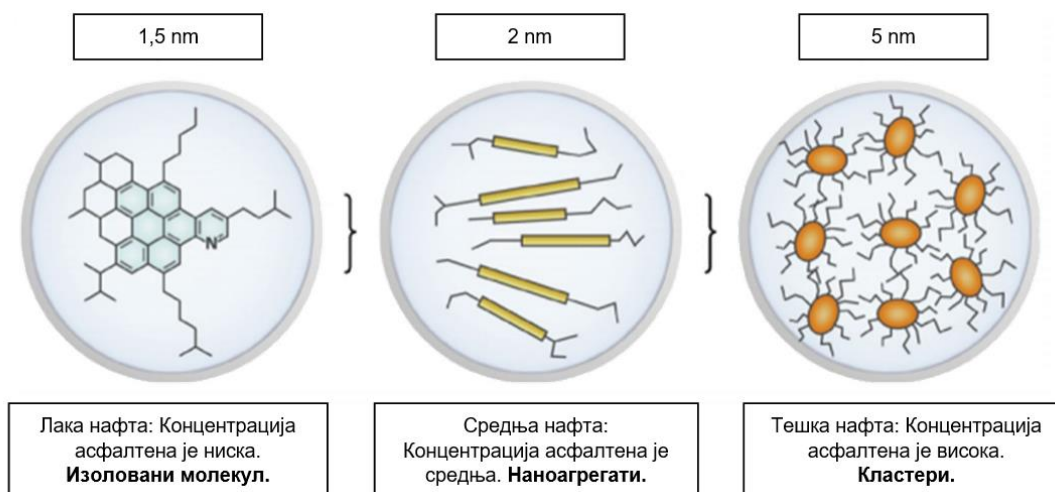
2.2.5. Садржај асфалтена

Асфалтени представљају чврсте компоненте нафте, екстремно великих молекулских маса. Дефинишу се као најтеже компоненте у нафти, које су нерастворне у лаким *n*-алканима (попут *n*-пентана, *n*-хексана или *n*-хептана), а растворне у ароматичним растварачима као што су толуен и ксилен (Goual, 2012). Асфалтени садрже полиароматичне јединице, нафтенске и алифатичне фрагменте. Сумпор, азот и кисеоник су такође присутни у асфалтенима, као део хетероцикличних (тиофенских, фуранских или пиридинских) структура, премошћених (етарских или сулфидних) фрагмената и функционалних (хидроксилних или тиолних) група. Значајан удео метала присутних у нафти (попут никла и ванадијума) концентрисан је у асфалтенима. Иако детаљна хемијска структура асфалтена још увек није у потпуности утврђена, познавање њихове структуре је значајно напредовало кроз различита експериментална истраживања и молекулска моделовања (Ungerer et al., 2014). Елементарна анализа је показала да је однос угљеника и водоника у асфалтенима 1:1,2; док нпр. за алкане тај однос износи 1:2. На слици 7 је дат пример молекула асфалтена (Groenzin, Mullins, 2000).



Слика 7. Пример молекулске структуре асфалтена (Groenzin, Mullins, 2000).

У лаким нафтама, са високим вредностима *API* густине, асфалтени се јављају у виду малих полиароматичних молекула са средњим пречником од 1,5 nm. У том случају, када је концентрација асфалтена ниска, они не показују тенденцију ка агрегацији. У нафтама са нешто нижим вредностима *API* густине, обично је и концентрација асфалтена нешто виша, те они могу показивати тенденцију ка формирању наноагрегата пречника 2 nm. У тешким нафтама, са веома ниским вредностима *API* густине, концентрација асфалтена је обично повећана, и у таквим системима они теже формирању кластера. Кластери настају интеракцијама неколико наноагрегата и могу достићи пречник и до 5 nm (Hassanzadeh, Abdouss, 2022). Овакав модел понашања асфалтена се назива Јен-Мулинсов модел (енг. *Yen-Mullins model*) (слика 8, Mullins, 2011; Fakher et al., 2020).

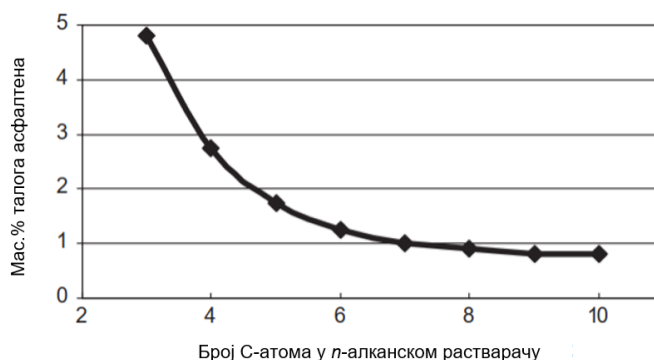


Слика 8. Модификовани Јен-Мулинсов модел (модификовано према [Fakher et al., 2020](#)).

С обзиром да могу да формирају густе кластере и талоге у порним просторима резервоара, у бушотинама и транспортним цевоводима, чиме узрокују различите оперативне проблеме у производњи, асфалтени се у нафтној индустрији сматрају непожељним компонентама сирове нафте. Осим тога, захваљујући чињеници да су поларна и површински активна једињења, они додатно могу да утичу на стабилност водено-нафтних емулзија, и да на тај начин са једне стране доведу до повећања садржаја чврстих супстанци и нафте у јединицама за третирање отпадне воде, а са друге стране до повећаног садржаја соли и воде у нафти која се отпрема у рафинерију.

Постоји неколико различитих стандардних метода за одређивање садржаја асфалтена, које су засноване на њиховој слабој растворљивости у нормалним алканима. Једна од најчешће коришћених метода је [ASTM D6560-22](#). По тој методи, узорак сирове нафте се прво подвргава дестилацији на атмосферском притиску до 260 °C, а затим се асфалтени талогје помоћу *n*-хептана из остатка који заостаје након дестилације. На сличном принципу је заснована и метода [ASTM D3279-19](#).

Асфалтени у нафтама могу бити присутни у траговима, па све до 16-20%, што је карактеристично за тешке високовискозне нафте. Класификације нафти према садржају асфалтена нису у честој употреби, с обзиром да мас.% асфалтена у значајној мери зависи од растварача који се користи за њихово издвајање (слика 9; [Giles, Mills, 2018](#)).



Слика 9. Варијације у садржају исталожених асфалтена у зависности од коришћеног *n*-алканског растварача ([Giles, Mills, 2018](#)).

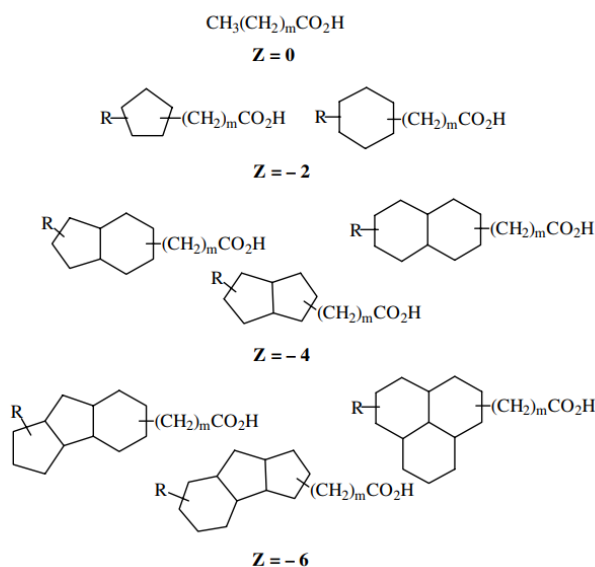
Међутим, по једној од класификација која се примењује у Русији ([Шпуров et al., 2016](#)), нафте се према садржају асфалтена деле на три групе (табела 7).

Табела 7. Класификација сирових нафти према садржају асфалтена (Шпуров *et al.*, 2016)

Тип нафте	Садржај асфалтена, мас.%
Нискоасфалтенска	< 3,0
Асфалтенска	3,0-10,0
Високоасфалтенска	> 10,0

2.2.6. Укупни киселински број

У нафти се могу наћи многа једињења која показују кисела својства. Међу њима су једињења кисеоника (феноли), сумпора (тиоли) и азота (пироли, индоли), као и друга хетероароматична једињења. Ипак, главни удео киселих једињења нафте, чак до 85%, чине такозване нафтенске органске киселине, које представљају смешу алкилсупституисаних моно- и полицикличних карбоксилних киселина, са мањим уделом алифатичних (парафинских или масних) карбоксилних киселина (Wu, Zhu, 2009; Muhammad, Attahiru, 2017). У литератури се наводи да се у једном узорку нафте може наћи чак до 1500 различитих нафтенских киселина са молекулским масама између 115 и 1500 (Barros *et al.*, 2018; Mapolelo *et al.*, 2011). Општа формула нафтенских киселина је $C_nH_{2n+Z}O_2$, где је n број угљеникових атома, а Z означава недостатак водоника услед присуства цикличних група (аналог двоструких веза). Вредност Z може да буде негативна или једнака нули, док апсолутна вредност Z подељена са 2 представља број прстенова. Прстенови могу да буду кондензовани или премошћени. На слици 10 су приказани неки примери нафтенских киселина (Clemente, Fedorak, 2005).



Слика 10. Примери молекулских структура нафтенских киселина (Clemente, Fedorak, 2005).

Легенда: R – алкил низ; Z – недостатак водоника, m – број CH_2 група.

Нафтенске киселине су неиспарљива и прилично стабилна једињења. Као врста карбоксилних киселина, оне су углавном слабе киселине. Вредности константе дисоцијације су им између 10^{-5} и 10^{-6} (Brient *et al.*, 2000), што је типично за карбоксилне киселине (нпр. за сирћетну киселину је $10^{-4,7}$, а за пропионску $10^{-4,9}$; Kanicky *et al.*, 2000).

Мера киселости сирових нафти се дефинише преко укупног киселинског броја (енг. *Total Acid Number; TAN*), који представља масу KOH у mg, неопходног за неутрализацију свих киселина присутних у 1 g сирове нафте. Најчешће се одређује помоћу потенциометријске киселинско-базне титрације у неводеној средини, на чему се заснива једна од стандардних метода за одређивање укупног киселинског броја, *ASTM D664-24*. Осим ње, постоји и метода

колориметријске титрације *ASTM D974-22*, која је више у употреби за нафтне деривате. Овим методама за одређивање укупног киселинског броја се одређују „покретни“ или слободни протони свих киселих једињења присутних у нафти, у које, поред доминантних нафтенских киселина, спадају и естри, феноли, лактони, смоле, као и неки адитиви (инхибитори и сурфактанти) који се могу наћи у нафти.

Киселе компоненте у нафти су свакако непожељне, с обзиром да њихово присуство може да изазове озбиљне проблеме у погледу корозије опреме, транспортних ценовода, складишних резервоара, повећавајући цену ових система (*Khan et al., 2017*). Осим тога, структура нафтенских киселина омогућава да се понашају као природни сурфактанти, што може да доведе до настајања стабилних водено-нафтних емулзија, чиме се отежава процес радвајања нафте и водене фазе (*Varadaraj, Brons, 2007; Yassine, Dabek-Zlotorzynska, 2017*). Такође, нафтенске киселине могу да изазову формирање пене у рафинеријским јединицама и да везују катјоне попут Ca^{2+} и Na^{+} у процесу исољавања нафте, чиме доводе до деактивације катализатора (*Shah et al., 2015*). Стога, присуство киселих једињења доводи до смањења квалитета и цене сирове нафте. Тако се све нафте са укупним киселинским бројем изнад 0,5 mg KOH/g нафте, класификују као киселе (*Shah et al., 2016*). Ипак, у литератури се може пронаћи и нешто виша граница за киселост, по којој се нафте са киселинским бројем изнад 1,0 mg KOH/g нафте сматрају киселим (*Shukri et al., 2015*).

Генерално, корозивност расте са порастом вредности укупног киселинског броја. Међутим, како киселински број показује укупну количину свих, а не појединачних киселих једињења у нафти, може се десити да две нафте са истом вредношћу киселинског броја имају различиту корозивност. То је у вези са чињеницом да не само количина, већ и величина и структура присутних киселина такође имају велики утицај (*Turnbull et al., 1998*). Најагресивније понашање у погледу корозије показују киселине малих молекулских маса (до 300 g/mol), са кратким алкил низовима. Када је реч о нафтенским киселинама, и код њих се у зависности од структуре разликује способност карбоксилне групе да формира комплексе са металима, а самим тим и њихова корозивност (*Clemente, Fedorak, 2005*).

Иако није утврђена директна веза између киселинског броја и *API* густине, примећено је да су нафте са великим укупним киселинским бројем обично и тешке нафте (< 20 °API). Исто тако је примећено да киселе нафте обично имају низак садржај сумпора. Такође се дошло до закључка да киселински број расте са степеном биодеградације нафте (*Speight, 2014*). Примећено је да постоји веза између дубине залегања нафте и киселинског броја. Наиме, киселински број са смањењем дубине залегања расте, што је у вези са степеном биодеградације близу контакта нафта-вода са једне стране, или је последица дифузионог мешања биодеградоване нафте са небидеградованом, које се одиграва кроз појединачно, епизодично или континуално пуњење плићег резервоара (*Huang et al., 2004; Li et al., 2010*).

2.2.7. Угљенични остатак

Угљенични остатак у сировој нафти (изражен у мас.%) дефинише се као маса чврстог остатка и g који заостаје након загревања 100 g сирове нафте до температуре коксовања (< 500 °C), на атмосферском притиску и без присуства ваздуха. У тим условима најпре долази до испаравања нафте, а затим се одигравају деградационе и кондензационе реакције, које доводе до формирања кокса. Формирање кокса је највише повезано са кондензацијом високомолекуларних нафтенско-ароматичних, ароматичних и хетероцикличних једињења која чине основу смоласто-асфалтенског дела нафте, те се стога може успоставити веза између угљеничног остатка са једне стране и садржаја високомолекуларних хетероцикличних и ароматичних и смоласто-асфалтенских једињења са друге стране. На тај начин, угљенични остатак је индикатор релативне „лакоће“ или „тежине“ нафте, где веће вредности угљеничног остатка указују на тежу нафту са већим уделом високомолекуларних угљоводоника са високим тачкама кључања. Угљенични остатак у нафтама варира од трагова па до 9 мас.% и више (*Фахретдинов et al., 2014*).

Постоје две основне методе за одређивање угљеничног остатка: *ASTM D524-15R19* за Рамсботом угљенични остатак и *ASTM D189-24* за Конрадсонов угљенични остатак. Поред њих, развијена је и трећа стандардна метода, тзв. микрометода *ASTM D4530-15R20*, која је у корелацији са Конрадсоновом методом, с том разликом што микрометода омогућава бољу прецизност, као последицу боље контроле експерименталних услова и мање количине узорка.

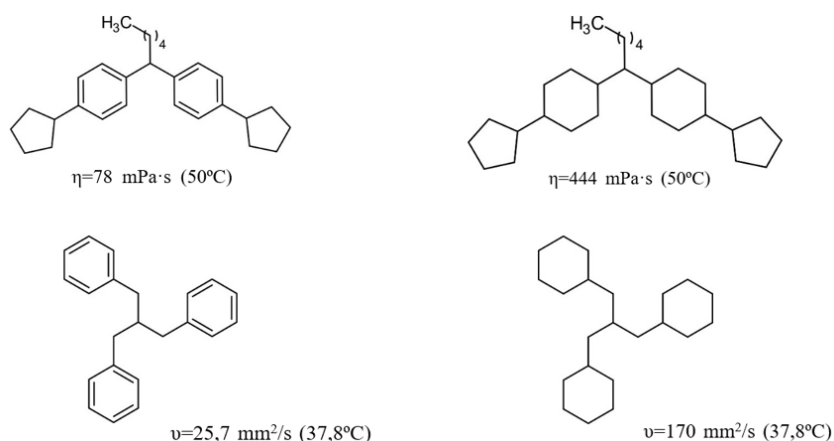
Угљенични остатак указује на тенденцију нафте ка формирању запрљања у цевима грејача, као и ка тровању катализатора.

2.2.8. Динамички вискозитет

Многе компоненте у инжењерским системима заступљеним у производњи, транспорту и складиштењу нафте су дизајниране на основу прорачуна у који улази вискозитет нафте. Осим тога, вредност вискозитета се узима у обзир приликом процене брзине филтрације у формацији, при избору врсте средстава за истискивање, приликом израчунавања снаге пумпе за производњу и услова транспорта нафте.

Вискозитет представља меру унутрашњег отпора течности према протицању, односно меру међумолекулског трења које се јавља када слојеви течности „клизају“ један преко другог. Разликују се два основна вида вискозитета: динамички и кинематички вискозитет. Динамички вискозитет представља однос ефективног напона смицања и градијента брзине на одређеној температури. Означава се са η и изражава у $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ($\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$) или хиљаду пута мањим јединицама, $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Кинематички вискозитет представља однос динамичког вискозитета и густине нафте на истој температури, обелажава се са ν и изражава у m^2/s .

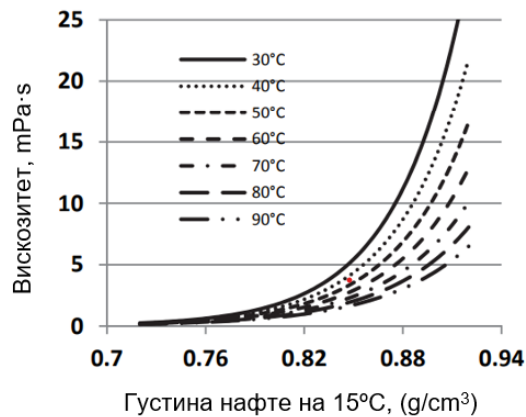
На вискозитет нафте утиче пре свега њен хемијски састав. Што се тиче појединачних класа једињења у нафти, најмањи вискозитет показују алкани нормалног низа, при чему је за њих карактеристично да вискозитет расте са порастом молекулске масе и тачке кључања. Присуство нафтенских прстенова у једињењима нафте доводи до значајног пораста вискозитета у односу на аналогна једињења са ароматичним прстеновима (слика 11, *Вержичинская et al., 2007*). Такође, са порастом броја прстенова у структури расте и вискозитет. А што је већи број бочних алканских низова на прстеновима, већи је и вискозитет. Разгранатост присутних бочних алканских низова такође има утицај, при чему већа разгранатост узрокује и већи вискозитет (*Вержичинская et al., 2007*).



Слика 11. Пример утицаја хемијске структуре на вредности динамичког и кинематичког вискозитета (*Вержичинская et al., 2007*).

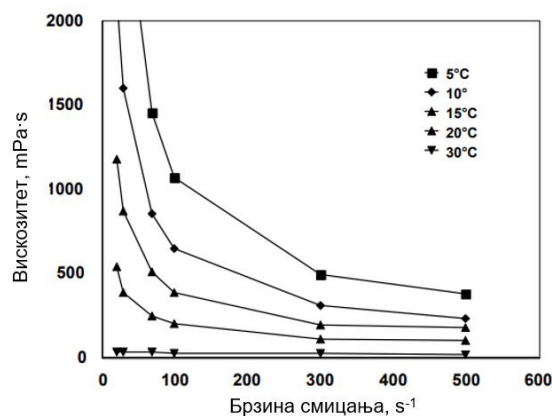
Како сва наведена једињења упоредо утичу и на вредности густине нафте, успостављена је корелација између густине и динамичког вискозитета нафте. На слици 12 је приказан однос динамичког вискозитета и густине на различитим температурама за нафте из Северног мора (*Rønningsen, 2012*). Велике вредности динамичког вискозитета код тешких

нафти су последица већег садржаја смоластих једињења и асфалтена, као и постојања вискоеластичних мрежа између њих (Lam-Maldonado *et al.*, 2023).



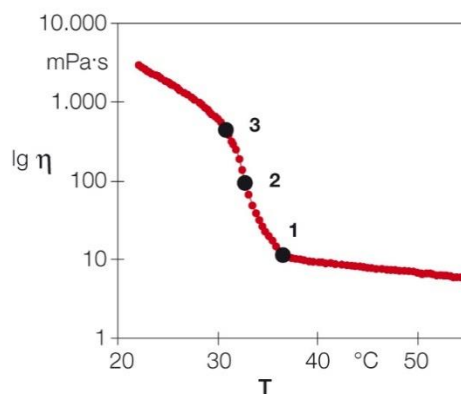
Слика 12. Однос динамичког вискозитета и густине нафте на различитим температурама (модификовано према Rønningsen, 2012).

Други фактор који има значајан утицај на вискозитет нафте јесте температура. Наиме, са порастом температуре вискозитет нафте опада. Стога се грејањем транспортних ценовода може постићи жељени проток нафте. На вишим температурама (на пример на лежишној температури) већина нафти се понаша као њутновска течност, односно њен динамички вискозитет не зависи од брзине смицања. На нижим температурама већина нафти почиње да показује псеудопластично понашање, које се карактерише нелинеарним смањењем вискозитета са порастом брзине смицања. На слици 13 је приказана зависност динамичког вискозитета од брзине смицања за парафинске нафте из Северног мора, на неколико различитих температура (Rønningsen, 2012); ове нафте се само на температури од 30 °C понашају као њутновске течности, док на нижим температурама показују псеудопластично понашање.



Слика 13. Њутновско и псеудопластично понашање парафинских нафти из Северног мора (модификовано према Rønningsen, 2012).

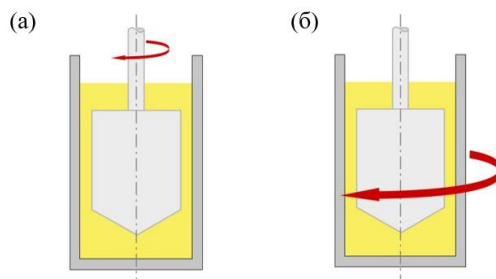
На слици 14 (Mezger, 2017) приказан је пример зависности динамичког вискозитета сирове нафте од температуре, при константној брзини смицања. У опсегу од 55 °C до 25 °C уочавају се три фазна прелаза у узорку нафте, дефинисана као почетак кристализације парафина (1), тачка течења (2) и тачка стињавања (3).



Слика 14. Логаритамска крива зависности динамичког вискозитета од температуре за узорак сирове нафте: (1) температура почетка кристализације парафина, *WAT*; (2) тачка течења; (3) тачка стињавања (Mezger, 2017).

За разлику од температуре, утицај притиска на вредности вискозитета је значајно мањи, понекад и готово занемалјив, посебно када је реч о дегазираној нафти. Треба напоменути да се вискозитет дегазиране и деемулговане нафте на површини у значајној мери може разликовати од нафте у лежишту (и до неколико десетина пута). На вискозитет нафте у лежишту значајно утиче и присуство раствореног гаса. Са порастом садржаја угљоводоничног гаса у нафти њен вискозитет опада, док присуство веће количине раствореног азота доводи до пораста вискозитета лежишне нафте.

Кроз историју су се за одређивање вискозитета користиле различите методе, које су биле ограничене на њутновске течности. У данашње време се највише користе ротациони вискозиметри и реометри. Ротациони вискозиметри су погодни за мерења како на њутновским, тако и на нењутновским течностима, у које спадају нафте при већини експерименталних услова. Постоје два принципа по којима ротациони вискозиметри могу да раде. По такозваном *Searle* принципу (слика 15а), по ком ради највећи број савремених вискозиметара, мотор покреће покретни елемент (вретено) који ротира у вискозном медију смешетеном у непокретном елементу (цилиндру). Пошто је брзина ротације контролисана, сила неопходна за окретање вретена је директно пропорционална сили којом се испитивана супстанца опире кретању, односно директно пропорционална вискозитету. Други принцип је такозвани *Couette* принцип, по ком мотор покреће спољни део у ком је смештен узорак, док је вретено унутар узорка непокретно (Слика 15б). Генерално, предности ротационих вискозиметара се огледају у томе што могу да остваре широке распоне добро дефинисаних напона смицања, брзина смицања и температура.



Слика 15. Пример рада ротационих вискозиметара: (а) *Searle* и (б) *Couette* принцип. (<https://wiki.anton-paar.com/en/how-to-measure-viscosity/>).

Док се помоћу већине ротационих вискозиметара добија апсолутни динамички вискозитет нафте, вискозиметар Штабингера омогућава и одређивање кинематичког вискозитета нафте. Наиме, вискозиметар Штабингера, који ради по *Couette* принципу, има

уграђен додатни елемент за одређивање густине методом осцилујуће цеви. На тај начин мерећи истовремено вредности динамичког вискозитета и густине, омогућава се и добијање вредности кинематичког вискозитета. Неке од стандардних метода које су у употреби у нафтној индустрији су *ASTM D7042-21a* и *ISO 3104:2023* за Штабингеров вискозиметар, *ISO 3219-2:2021* за ротациони вискозиметар, и др. Међутим, треба напоменути да многе нафтне компаније имају развијене сопствене „*in house*“ методе, што је последица велике разноврсности конфигурација и модела доступних вискозиметара и реометара.

2.2.9. Карактеристике дестилације на атмосферском притиску

Тачка кључања чистог једињења у течном стању се дефинише као температура на којој се напон паре једињења изједначава са спољним, најчешће атмосферским притиском (1 atm). Тачка кључања чистих угљоводоника зависи од броја C-атома, величине молекула и типа угљоводоника (алифатични, нафтенски или ароматични). Када је реч о комплексним смешама, као што је нафта, која садржи хиљаде различитих једињења, за њих је карактеристично да кључају у опсегу температура, а не на једној температури, као што је то случај са чистим једињењима. Опсег тачки кључања подразумева широки температурни интервал: од почетне тачке кључања (енг. *Initial Boiling Point, IBP*), која се дефинише као температура на којој долази до кондензовања прве капи у кондензатору; па све до крајње тачке кључања (енг. *Final Boiling Point, FBP*), односно температуре на којој даљим загревањем у кондезатору више не долази до кондензовања течности (<https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/distillation-and-boiling-points>).

Расподела тачки кључања се најчешће одређује физичким методама дестилације на атмосферском или сниженом притиску. Такве дестилације се још називају и дестилацијама истинитих тачки кључања (енг. *True Boiling Point, TBP*) и засноване су на загревању и испаравању узорка нафте, са пратећом фракционом кондензацијом насталих пара, при чему се истовремено региструју и температура и запремински удели предестиллованих фракција. Неке од најпознатијих стандардних метода су *ASTM D86-23ae1* и *ASTM D1160-24*. По *ASTM D86-23ae1* методи, која подразумева дестилацију на атмосферском притиску, осим почетне и крајње тачке кључања, региструју се и температуре кључања на сваких 5 предестиллованих запр.% узорка, у распону 5-95 запр.%. Помоћу овакве дестилације се могу испитивати фракције које кључају до 350 °C. За испитивање фракција изнад те температуре, користи се дестилација на сниженом притиску (*ASTM D1160-24*), како би се спречило могуће крековање на вишим температурама. Графичким представљањем зависности температуре кључања од процента предестилловане фракције добија се крива дестилације нафте на атмосферском или сниженом притиску (слика 16, [Iplik et al., 2020](#)).

Облик криве дестилације зависи од количине и врсте угљоводоничних компоненти које чине испитивану нафту, односно даје слику о фракционом саставу испитиване нафте. Наиме, као што се са слике 18 може видети, крива дестилације може бити индикатор типа и количине деривата који се из испитиване нафте могу добити. Најчешћи дефинисани опсеги тачака кључања, који се користе за карактеризацију и поређење нафте, дати су у табели 8 ([Behrenbruch, Dedigama, 2007](#)).

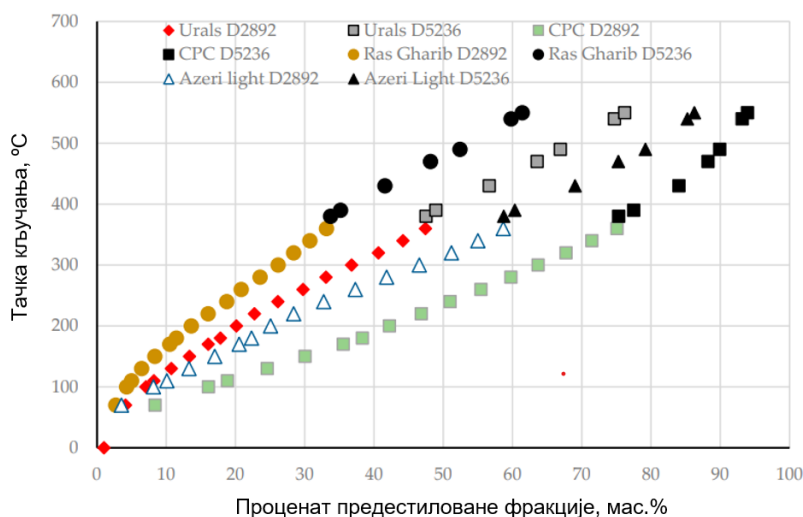


Слика 16. Крива дестилације нафте – зависност истинитих тачки кључања од процента предестиловане фракције (модификовано према [Iplik et al., 2020](#)).

Табела 8. Тачке кључања фракција нафте (модификовано према [Behrenbruch, Dedigama, 2007](#))

Температурни опсег	Нафтна фракција	
IBP-200 °C	Бензинска (лака) фракција	Светла фракција
200-350 °C	Керозинска (средња) фракција	
> 350 °C	Остатак на атмосферском притиску (тешка фракција)	Мазут

На слици 17 је приказано поређење обједињених кривих дестилације на атмосферском и сниженом притиску за четири типа нафте: екстра лаку (*CPC*), лаку (*Azeri light*), средњу (*Urals*) и тешку (*Ras Gharib*) ([Shishkova et al., 2022](#)).



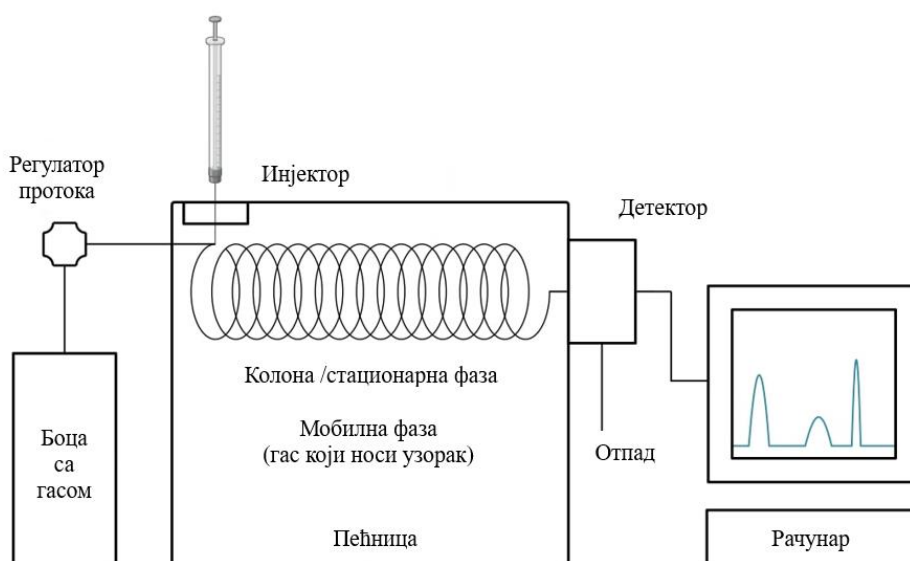
Слика 17. Обједињене криве дестилације на атмосферском и сниженом притиску за четири типа нафте: екстра лаку (*CPC*), лаку (*Azeri light*), средњу (*Urals*) и тешку (*Ras Gharib*) (модификовано према [Shishkova et al., 2022](#)).

2.3. Одређивање специфичних геохемијских параметара директном анализом сирове нафте

У претходним поглављима су дискутоване аналитичке методе које омогућавају добијање информација о општим физичко-хемијским карактеристикама нафте. Применом других савремених инструменталних метода, као што су гасна хроматографија са пламенојонизујућом детекцијом или инфрацрвена спектроскопија, могуће је добити детаљније информације о саставу нафте. Наиме, директна гаснохроматографска анализа сирове нафте, односно тзв. анализа целе нафте (од енг. *whole oil analysis*), даје податке о расподели и обилности најзаступљенијих једињења, а инфрацрвена спектроскопија структурне карактеристике у смислу функционалних група присутних у нафти. Комбиновањем резултата ове две методе могу се извести одређени закључци о пореклу, средини таложења, матурисаности и степену биодеградације нафте, тј. ове методе се у одређеној мери могу искористити за карактеризацију и корелацију нафти.

2.3.1. Одређивање компонентног састава нафте гасном хроматографијом са пламенојонизујућом детекцијом

Гасна хроматографија (енг. *Gas Chromatography, GC*) је широко заступљена инструментална метода у нафтној хемији, као једна од најмоћнијих техника за раздвајање мултикомпонентних комплексних смеша. Метода се заснива на расподели испарљивих супстанци између две фазе, од којих је једна стационарна фаза (најчешће у виду неиспарљиве течности нанесене на чврст сорбент), а друга мобилна, најчешће у виду инертног гаса који се креће низ стационарну фазу. Испитивани узорак се инјектује у испаривач гаснохроматографског система, у ком се преводи у пару, након чега се протоком носећег гаса омогућава кретање добијених пара кроз колону (слика 18). Приликом кретања кроз колону, компоненте смеше се виšekратно расподељују између стационарне и мобилне фазе, при чему неке од њих јаче интерагују са стационарном фазом, па се дуже задржавају и обрнуто. Колона је смештена у пећници, чија температура може да се регулише у току анализе, што најчешће подразумева програмирано постепено повећавање температуре до приближно 350 °С. Тако се, осим различитог афинитета компоненти према стационарној фази, оне додатно раздвајају и на основу различитих тачки кључања.



Слика 18. Схематски приказ гаснохроматографског система.

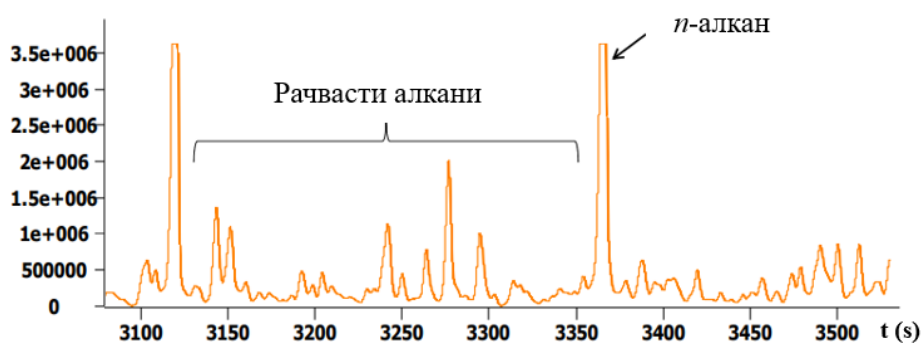
Компоненте sukcesивно излазе из колоне и долазе до детектора, где се, у зависности од типа детектора, региструје одређени електрични сигнал, пропорционалан концентрацији испитиване компоненте. У нафтној хемији су највише у употреби пламенојонизујући детектор (енг. *Flame Ionization Detector, FID*) и масени спектрометар (*Mass Spectrometer, MS*). Као резултат се добија хроматограм, у ком је сваки пик окарактерисан интензитетом и ретенционим временом, које представља време протекло од момента убризгавања узорка па до појаве пика.

Када је реч о директној *GC-FID* анализи сирове нафте (познатој и као анализа целе нафте), она се обично раствара у угљен-дисулфиду и у виду раствора инјектује у капиларну хроматографску колону са неполарном стационарном фазом. Ови системи често садрже предколоне, на којима заостају теже компоненте нафте у виду смола и асфалтена, чиме се спречава задржавање основне колоне услед могућег таложења ових компоненти. Као носећи гас се најчешће користи хелијум, док се за детекцију користи пламенојонизујући детектор, који показује највећу осетљивост код угљоводоника. У току анализе се задаје температурни програм (најчешће од 0 °C до 350 °C), чиме се омогућава раздвајање угљоводоника на основу њихових тачки кључања. Нормални алкани кључају на температурама које су за неколико степени више у односу на њихове рачвасте аналоге (табела 9).

Табела 9. Тачке кључања *n*-октана и изомера метил-хептана на атмосферском притиску

Једињење	Тачка кључања, °C
<i>n</i> -октан	126
2-метил-хептан	116
3-метил-хептан	118
4-метил-хептан	117

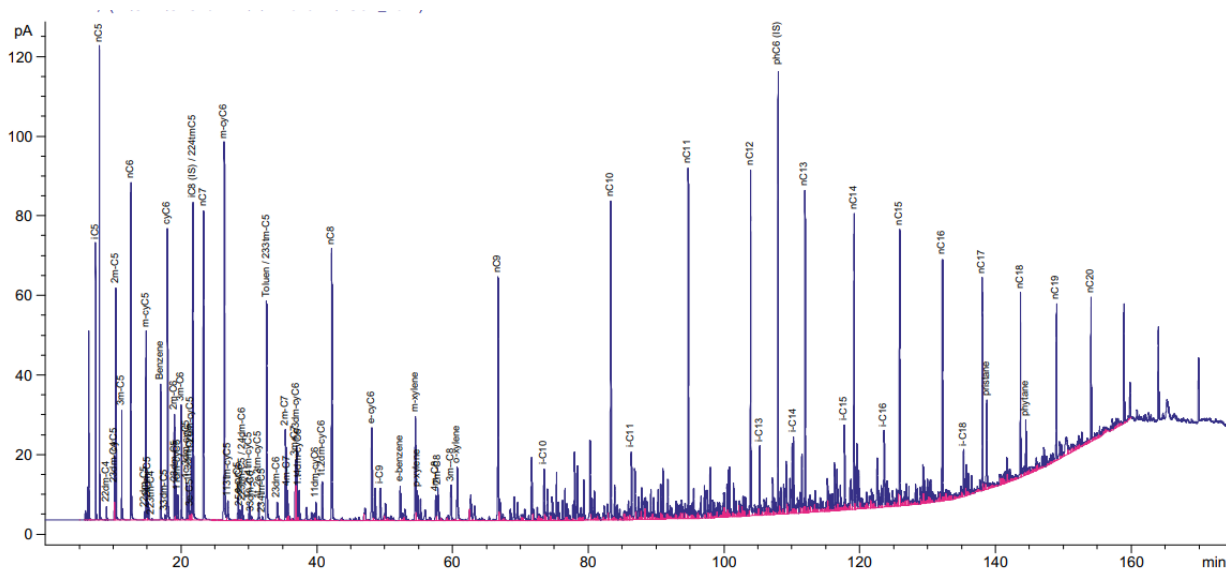
Дакле, рачvasti алкани елуирају испред нормалних алкана, и пошто су међусобно врло блиски по тачкама кључања, обично чине једну „шуму“ пикова, распоређену између два суседна *n*-алкана (слика 19, *Zeng et al., 2012*).



Слика 19. Приказ рачvasti и *n*-алкана у гасном хроматограму целе нафте (модификовано према *Zeng et al., 2012*).

GC-FID метода омогућава добијање расподеле *n*-алкана у опсегу C₄-C₄₄. Употребом интерног стандарда може се добити и информација о количини неиспарљивог остатка у узорку (C₄₄₊). Хроматограм типичан за целе нафте, тј. његов део од C₄ до C₂₃, приказан је на слици 20 (*Weiss et al., 2000*). Предност ове методе се пре свега огледа у томе што нема никаквих губитака услед испаравања, с обзиром да се анализирају узорци сирових нафти, без претходног фракционисања. То је значајно због лакоиспарљивих компоненти (C₁₂.), тако да се овом методом могу детектовати чак и гасови растворени у нафти (метан, етан, пропан,

бутан). Осим њих, могу се детектовати и нискомолекуларни алифатични и циклични метилалкани, као и нискомолекуларна ароматична једињења попут бензена, толуена и ксилена. Опсег C₆-C₇ може бити врло информативан, с обзиром да се све компоненте могу идентификовати, што се може искористити за поређење узорака у корелационим студијама, као и приликом проучавања утицаја биодеградације, испирања водом, фракционисања услед испаравања и термичке еволуције (Halpern, 1995).



Слика 20. Део хроматограма добијеног при директној GC-FID анализи сирове нафте (Weiss et al., 2000).

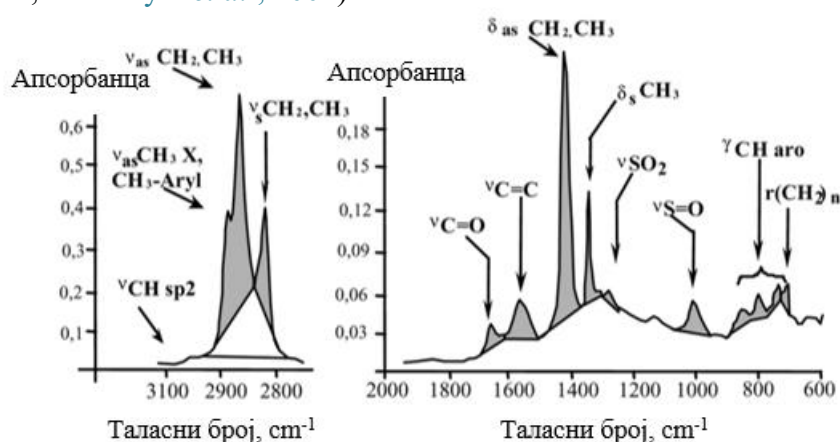
Овом методом се могу добити подаци за израчунавање свих органско-геохемијских параметра заснованих на расподели и обилностима *n*-алкана. Међу њима су *n*-алкански максимум, односи *n*-алкана са непарним и парним бројем C-атома (енг. *Carbon Preference Index*, CPI), однос кратколанчаних и дуголанчаних *n*-алкана (енг. *Low vs. High Carbon Preference Index*, LHCPI), однос угљоводоника теригеног и акватичног порекла (енг. *Terrigenous/Aquatic Ratio*, TAR) и средња дужина угљоводоничног ланца (енг. *Average Chain Length*, ACL). С обзиром да су по заступљености у нафтама најчешће одмах иза *n*-алкана, на основу GC-FID методе је могуће одредити и параметре засноване на расподели и обилностима изопреноидних алкана: однос регуларних изопреноида пристана и фитана (Pr/Ph), њихове односе са *n*-алканима (Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈), однос суме *n*-алкана и суме изопреноида у различитим опсезима, итд.

2.3.2. Одређивање структурних карактеристика нафте инфрацрвеном спектроскопијом

Још једна метода која је нашла примену у директној карактеризацији сирових нафти јесте метода инфрацрвене спектроскопије, која омогућава да се добију информације о структурном саставу свих компоненти органске материје, без обзира на њихову хемијску природу, молекулску масу или агрегатно стање (Глебовская, 1971). На овај начин је могуће избећи дуготрајне и не увек идеалне поступке раздвајања полазног узорка на фракције (Bastow et al., 2007), с обзиром да се апсорпциони пикови алифатичних, ароматичних и основних функционалних група у инфрацрвеном спектру практично не преклапају (Smith, 1998).

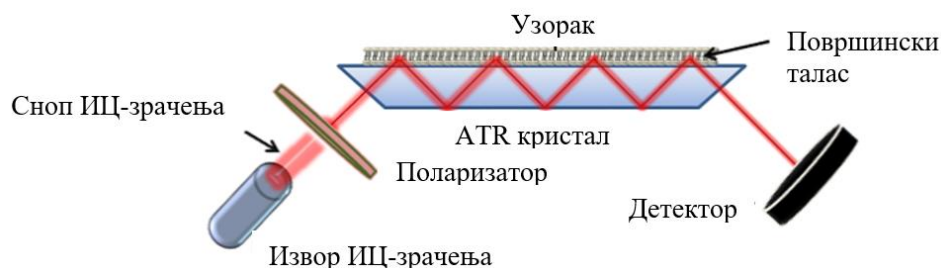
Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (енг. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) једна је од најраспрострањенијих вибрационих спектроскопских аналитичких техника. Као и дисперзивна метода инфрацрвене спектроскопије, FTIR метода је заснована на мерењу интензитета апсорбованог или пропуштеног зрачења различитих

таласних дужина инфрацрвеног дела електромагнетног спектра од стране неког чврстог, течног или гасовитог узорка. Међутим, за разлику од дисперзивне методе, где се инфрацрвени спектар добија прикупљањем сигнала сукцесивно на појединачним таласним бројевима, у *FTIR* техници се, захваљујући Мајкелсеновом интерферометру и математичкој методи Фуријеове трансформације, инфрацрвени спектар добија у читавом опсегу таласних дужина истовремено (Subramanian, Rodriguez-Saona 2009). Пикови који се јављају у инфрацрвеном спектру одговарају фреквенцијама вибрација тачно одређених хемијских веза у молекулима узорка, при чему се добија тзв. „отисак прста“ за свако једињење. На тај начин се омогућава квалитативна анализа, односно идентификација једињења у испитиваном узорку. С обзиром да су интензитети пикова пропорционални уделу одређених хемијских група у молекулу, инфрацрвена спектроскопија се може користити и за квантитативну анализу. Најчешће коришћена област зрачења у инфрацрвеној спектроскопији се налази у опсегу таласних бројева од 400 cm^{-1} до 4000 cm^{-1} (одн. таласних дужина $2,5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$), с обзиром да највећи број огранских молекула апсорбује инфрацрвено зрачење баш у тој области (слика 21, Permanyer *et al.*, 2002).



Слика 21. Примери апсорпционих пикова у инфрацрвеним спектрима нафте (модификовано према Permanyer *et al.*, 2002).

Постоје различите методе припреме узорака и технике снимања инфрацрвених спектра, које пре свега зависе од агрегатног стања и растворљивости испитиваних узорака. Међу њима су: метода снимања у киветама изграђеним од материјала слабо апсорбујућих у инфрацрвеној области (натријум хлорида, натријум бромида, цезијум јодида, цинк селенида и др), која је у употреби углавном за течне узорке; метода пресоване KBr пилуле, која се користи за чврсте узорке; метода nanoшења узорака у виду танког слоја између стакала од слабоапсорбујућих материјала (најчешће NaCl), која се често користи код испитивања полимера. Поред наведених метода, у данашње време је широку примену нашла техника пригушене тоталне рефлексије (енг. *Attenuated Total Reflectance, ATR*). Њен се принцип заснива на чињеници да на граници фаза узорка и оптичког материјала (најчешће у виду кристала: дијаманта, германијума или цинк селенида) долази до формирања пригушеног таласа инфрацрвеног зрачења, који продире на одређену дубину у узорку, као средину мање оптичке густине, при чему се региструје трансмисиони спектар ултратанких горњих слојева узорка (слика 22, Ausili *et al.*, 2015). Мењајући угао инфрацрвеног зрачења, могуће је сукцесивно добијање трансмисионих спектра дубљих слојева узорка. На овај начин се могу испитивати и течни и чврсти узорци (гелови, прахови, итд), без обзира на обојеност узорка. Узорци се анализирају без икакве припреме, једноставним nanoшењем узорка на површину кристала. Све то ову методу чини веома погодном за испитивање нафти.



Слика 22. Схематски приказ *ATR FTIR* система (модификовано према Ausili *et al.*, 2015).

Нафте су постале занимљив супстрат за испитивање помоћу инфрацрвене спектроскопије, пре свега у погледу успостављања корелације хроматографских података о зрелости, пореклу, условима седиментације и степену биодеградације органске материје, са различитим спектралним коефицијентима (Permanyer *et al.*, 2002, 2005; Abbas *et al.*, 2006; Strel'nikova *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2019). Ови спектрални коефицијенти представљају комбинације интензитета или површина пикова у инфрацрвеном спектру. Најчешће се користе коефицијенти који карактеришу степен разгранатости алкана, степен ароматичности, концентрацију нафтенских једињења и функционалних група које садрже атоме кисеоника и сумпора (Беллами, 1963; Zenker, 1972; Painter *et al.*, 1981), при чему број коефицијената који је у употреби има тенденцију да расте. Пикови који се највише користе за прорачуне претходно наведених спектралних коефицијената се јављају на $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ и потичу од ароматичних структура (C=C везе), затим у области $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ и потичу од карбонилних група (C=O везе), у области $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, која се карактерише валентним C–H вибрацијама CH₂ и CH₃ група, са пратећим пиковима деформационих C–H вибрација CH₂ (1460 cm^{-1}) и CH₃ група (1380 cm^{-1}), као и деформационих вибрација ван равни за полиметилenske фрагменте ($\sim 720\text{ cm}^{-1}$). Недавна истраживања нафти из басена Џунгар у Кини (Zhang *et al.*, 2019) показала су позитивну корелацију са основним геохемијским параметрима за 8 од 13 коефицијената одређених из инфрацрвеног спектра. Ипак, треба напоменути да су у наведеном раду коефицијенти који се односе на незасићене, ароматичне и групе које садрже кисеоник, израчунати на основу спектралних максимума релативно малог интензитета, са израженим нагибом базне линије. Такође, најмање половина приказаних коефицијената је пропорционална односу метилених и метил-група, добијених на основу различитих комбинација валентних и деформационих вибрација ових фрагмената.

Степен разгранатости алкана је уобичајено представљен односом пикова симетричних деформационих вибрација C–H веза метил- и метилених група, које апсорбују зрачење редом на око 1380 cm^{-1} и 1460 cm^{-1} , иако се пикови деформационих вибрација метилених фрагмената у одређеној мери преклапају са асиметричним деформационим вибрацијама метил-група, које се јављају на око 1450 cm^{-1} (Беллами, 1963). Истовремено, у инфрацрвеним спектрима практично било које врсте органске материје (битумен, нафта, угља и др), пикови највећег интензитета потичу од валентних (истежућих) вибрација метилenske и метил-групе, које се налазе у спектралном подручју $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, што је далеко од апсорпционих трака деформационих и скелетних вибрација ових група. Zenker (1972) је у својим раним радовима, посвећеним алканима, алкохолима, алдехидима и карбоксилним киселинама нормалног низа, користио област асиметричних валентних вибрација метил- и метилених група у опсегу $2875\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ у комбинацији са методом спектралне компензације, како би показао постојање линеарне зависности између односа коефицијената пропуштања CH₂/CH₃ и дужине метилених фрагмената (CH₂)_n, за $n > 5$ (Zenker, 1972). У каснијим испитивањима структуре угља, област инфрацрвеног спектра $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ је подвргнута моделовању збиром Гаусових и Лоренцових функција за различите типове валентних вибрација: асиметричне и симетричне вибрације CH₂ и CH₃ група, као и вибрације терцијарног угљеника (CH). Притом, положај максимума пика је одређиван помоћу другог извода спектра. Аналогни приступ за моделовање области валентних вибрација алифатичних група

коришћењем Гаусове и Лоренцове функције је успешно примењен и у другим радовима у којима су угљеви испитивани помоћу инфрацрвене спектроскопије (Fuller, Smyrl, 1990; Sobkowiak, Painter, 1992; Ibarra *et al.*, 1994, 1996).

Истраживања везана за уљне шкриљце (Snyder *et al.*, 1983; Lin, Ritz., 1993a,b) такође су заснована на односу површина максимума асиметричних валентних вибрација CH_n група, добијених математичким моделовањем. Сличан приступ за процену степена разгранатости zasiћених угљоводоника примењен је на различите типове керогена (Lis *et al.*, 2005) и угља (Yao *et al.*, 2011), при чему је примењено смањење односа CH_2/CH_3 са повећањем зрелости органске материје, одређене на основу рефлексије витринита.

Осим за корелације у органској геохемији, комбинација *FTIR* анализе нафти са хеометријским методама се може користити као брза и недеструктивна метода за процену физичко-хемијских карактеристика нафти, као и њихову класификацију. Тако су Mohammadi *et al.* (2020) приказали примену ове технике за процену *API* густине нафти и њихову класификацију на основу густине, док су Rivera-Barrera *et al.* (2020) искористили комбинацију ових метода за процену киселинског броја нафти. Слично томе, у раду Meléndez *et al.* (2012) приказана је примена инфрацрвене спектроскопије и хеометријске анализе за процену садржаја фракција zasiћених угљоводоника, ароматичних угљоводоника, NSO-једињења и асфалтена на примеру колумбијских сирових нафти.

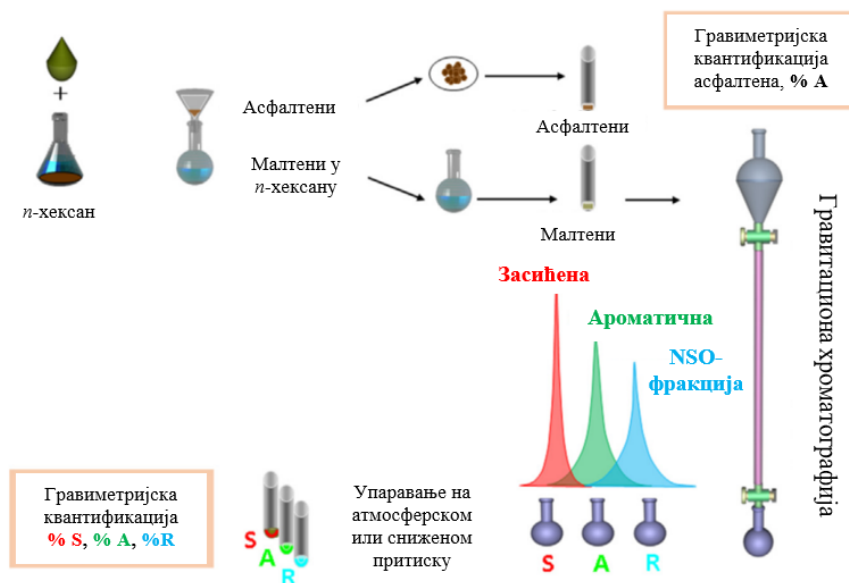
2.4. Одређивање молекулског састава нафте гасном хроматографијом са масеном спектрометријом

Испитивања нафти методама гасне хроматографије са пламенојонизујућом детекцијом и инфрацрвене спектроскопије чине први корак у карактеризацији и добијању „отиска прста“ јединственог за сваку нафту. Ипак, детаљно испитивање нафти на молекулском нивоу, односно идентификација и квантификација индивидуалних једињења у нафти, што је од изузетног значаја у геохемијским испитивањима, могућа је тек употребом гасне хроматографије са масеном спектрометријом (енг. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS*). У оквиру ове методе, компоненте нафте се раздвајају на гаснохроматографској колони, по принципу који је описан у одељку 2.3.1, док се масени спектрометар користи за детекцију. Коришћењем масеног спектрометра се омогућава превазилажење потешкоћа карактеристичних за сложене смеше, које су у вези са чињеницом да више различитих једињења могу имати иста ретенциона времена под одређеним експерименталним условима. Наиме, за свако органско једињење постоји јединствени и карактеристичан масени спектар, који је последица типичне фрагментације, односно разлагања молекулског јона на карактеристичне јоне мање масе. Осим тога, могућност позивања карактеристичне m/z вредности у *GC-MS* анализи омогућава идентификацију једињења присутних у релативно ниским концентрацијама, која би у обичној гасној хроматографији била прекривена пиковима једињења веће обилности (Stojanović, 2017).

2.4.1. Припрема узорка – изоловање нафтних фракција помоћу гравитационе хроматографије

Укупан број идентификованих једињења у једном узорку нафте може да достигне и 240 хиљада, са тенденцијом да тај број буде и већи (Palacio Lozano *et al.*, 2019). У циљу одређивања молекулског састава нафте потребно је на неки начин смањити комплексност смеше коју она представља. Осим тога, с обзиром да нафта у свом саставу садржи и високомолекуларна једињења попут смола и асфалтена, која као таква могу да се таложе и да доводе до запрљања хроматографске колоне и масеног детектора, у циљу испитивања нафте гасном хроматографијом са масеном спектрометријом, нафту је потребно претходно радвојити на једноставније фракције.

Једна од једноставнијих и најраспрострањенијих метода за раздвајање нафте јесте *SARA* анализа, чији је назив изведен од почетних слова енглеских речи *Saturates*, *Aromatics*, *Resins*, *Asphaltenes*. Дакле, помоћу ове методе нафта се раздваја на четири аналитичке групе једињења: засићене угљоводонике, ароматичне угљоводонике, поларна NSO-једињења и асфлатене. Раздвајање је засновано на различитој растворљивости, поларности и сорпционој активности једињења, која припадају овим фракцијама. Класична *SARA* анализа подразумева употребу хроматографске колоне, испуњене чврстом фазом, и одговарајућих растварача, односно елуената. С обзиром да асфалтени имају својство да се иреверзибилно везују за стационарну фазу (најчешће силика-гел), они се из нафте пре свега издвајају таложењем помоћу нормалних алкана (*n*-пентана, *n*-хексана или *n*-хептана). Фракција која након тога заостаје се обједињено назива малтенска фракција, и она се даље фракционише хроматографијом на колони уз употребу растварача растуће поларности. Један од система подразумева елуирање засићене фракције помоћу *n*-хексана, ароматичне фракције мешом толуена и *n*-хексана, док се за елуирање NSO-фракције (тј. смола) користи меша толуена и метанола (слика 23). У пракси различитих лабораторија могу постојати одређене модификације у системима елуената, попут употребе хлороформа уместо толуена и сл. Оно што је свима заједничко јесте растућа поларност елуената од засићене, преко ароматичне до NSO-фракције, што је у складу са поларношћу једињења које их чине. Наиме, засићену фракцију чине *n*-алкани, изоалкани и изопреноиди, као и циклични засићени угљоводоници, односно нафтени. У ароматичној фракцији се јављају угљоводоници са бензенским, нафталенским и фенантренским скелетом, нафтеноароматични угљоводоници, као и мањи молекули са хетероатомима, претежно S и O. Поларну, NSO-фракцију чине порфирини, карбоксилне киселине, алкохоли, ациклични и циклични кетони, естри, сумпорна алифатична и ароматична једињења и др (Stojanović, 2017).



Слика 23. Шематски приказ типичне *SARA* анализе (модификовано према Bissada *et al.*, 2016).

Сумирањем процентуалних резултата добијених квантификацијом четири фракције издвојене у оквиру *SARA* анализе, теоријски би требало да се добије 100%; међутим, у пракси је тај број заправо увек мањи. Разлог за то проистиче из саме процедуре *SARA* анализе, која обухвата и упаравање узорака, како у процесу издвајања малтена, тако и приликом издвајања појединачних фракција, па очекивано долази до губитака услед испаравања компоненти са ниском тачком кључања заједно са растварачима који се користе за елуирање. Ту процентуалну разлику до 100% заправо чини фракција лакоиспарљивих (C_{12} -) компоненти.

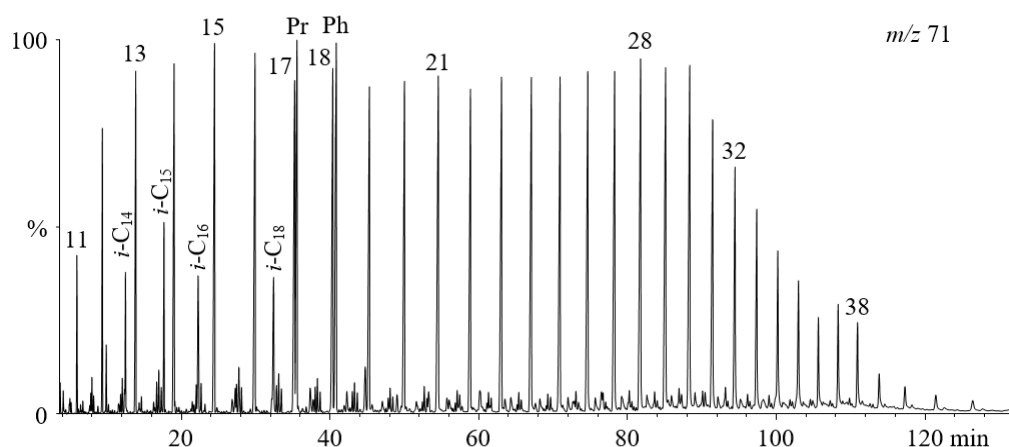
Дакле, иако постоји могућност квантификације фракција и одређивања групног састава нафте, *SARA* анализа се врло често користи само у препаративне сврхе, односно углавном у циљу издвајања фракција засићених и ароматичних угљоводоника, које се подвргавају даљем испитивању помоћу гасне хроматографије са масеном спектрометријом. У том случају постоји и модификација *SARA* анализе, која је примењивана и у овом раду, а по којој се асфалтени претходно не таложе, већ се целокупан узорак нафте раздваја на хроматографској колони. Тада асфалтени највећим делом заостају на врху хроматографског стуба, а елуирају се фракције засићених угљоводоника, ароматичних угљоводоника и смола.

2.4.2. Одређивање порекла и средине таложења прекурсорске органске супстанце

У циљу процене порекла и средине таложења прекурсорске органске супстанце од које је настала нафта, одређују се различити специфични органско-геохемијски параметри, засновани на расподели и обилности појединачних једињења. У том смислу се најчешће употребљавају биомаркери, односно једињења која су по структури иста или врло слична једињењима у биосфери. Ова једињења су у току дијагенетских и катагенетских промена сачувала основни угљоводонични скелет какав су имала у бисофери, па се као таква могу користити у својству изворних параметара.

2.4.2.1. *n*-Алкани

Као што је раније поменуто, *n*-алкани представљају најзаступљенија једињења у нафти. Као такви, они се могу идентификовати како помоћу *GC-FID* из сирове нафте (слика 20), тако и помоћу *GC-MS* из засићене фракције нафте. Уколико се примењује *GC-MS* анализа, идентификација *n*-алкана се обавља на основу карактеристичног фрагментационог јона са вредношћу m/z 71 (слика 24). Иако се могу идентификовати у широком опсегу броја *C*-атома (чак до C_{100+}), у органско-геохемијској пракси опсег C_{12} - C_{40} је од највећег интереса. Разлог за то лежи у чињеници да се једињења са мање од 12 *C*-атома (па чак и 15 *C*-атома) у великој мери губе услед испаравања, а једињења са преко 40 *C*-атома због своје мале испарљивости захтевају употребу високотемпературних колона.



Слика 24. Расподела *n*-алкана и изопреноида на основу фрагментograma јона m/z 71 (из архиве НТЦ НИС Нафтагас д.о.о).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју *C*-атома; *i*- C_x – регуларни изопреноидни алкан са *x* угљеникових атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

Расподела *n*-алкана, укључујући и *n*-алканске максимуме, један је од првих индикатора порекла нафте. Наиме, познато је да се аморфна сапропелна органска материја карактерише максимумима у опсегу C_{15} - C_{25} , што указује на маринско органско порекло

(Tissot, Welte, 1984; Waples, 1985), док је доминација n -алкана у опсегу C_{25} - C_{29} карактеристична за органску материју добијену из остатака виших копнених биљака (Tissot, Welte, 1984). Бимодална n -алканска расподела са максимумима у области и виших и нижих n -алкана је карактеристична за незерлу органску супстанцу мешовитог порекла.

Параметар CPI је у широкој употреби још од 1961. године, када је био дефинисан од стране Bray и Evans (1961), као однос n -алкана у опсегу C_{24} - C_{34} :

$$CPI = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}} + \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32} + nC_{34}} \right)$$

Од тада па до данас у литератури се могу наћи различите модификације ове формуле, које пре свега подразумевају корекције опсега n -алкана у складу са њиховим садржајем у реалним узорцима (Herrera-Herrera *et al.*, 2020). Могуће је користити и читав опсег n -алкана идентификованих у узорку, што је у овом раду и примењивано (C_{10} - C_{40}), упоредо са првобитном формулом Bray и Evans (1961).

Веће вредности параметра CPI указују на већи допринос теригене органске супстанце, а вредности $CPI \sim 5$ -10 указују на допринос виших копнених биљака (Kennicutt *et al.*, 1987). Насупрот томе, CPI вредности блиске 1 указују на већи допринос акватичних организама (алги, планктона, бактерија), као последица уједначене расподеле непарних и парних n -алкана. За органску материју мешовитог акватично-сувоземног порекла, вредност CPI је обично већа од 1, али може варирати, у зависности од тога која је биомаса била у већој мери заступљена (Stojanović, 2017).

Параметар $LHCPI$, који показује однос кратколанчаних и дуголанчаних n -алкана, рачуна се по следећој формули (Chaffee *et al.*, 1986; Littke *et al.*, 1998):

$$LHCPI = (n-C_{17} + n-C_{18} + n-C_{19}) / (n-C_{27} + n-C_{28} + n-C_{29}).$$

За маринске нафте су карактеристичне вредности параметра $LHCPI$ веће од 1, као последица доминације нижих алкана; док нафте копненог порекла, са доминацијом виших алкана, показују вредности $LHCPI < 1$ (Aldahik, 2010).

Параметар TAR , уведен од стране Bourbonniere и Meyers (1996), узима у обзир угљоводонике само са непарним бројем C -атома, где опсег C_{27} - C_{31} индикује теригено порекло, док је опсег нижих n -алкана C_{15} - C_{19} карактеристичан за акватично порекло:

$$TAR = (n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}) / (n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19}).$$

Параметар ACL се понаша у складу са претходно наведеним параметрима, тј. мање вредности параметра ACL указују на бактеријско, цијанобактеријско или алгално порекло, средња дужина ланца на допринос алги и виших водених биљака, док више копнене биљке обогаћују органску материју вишим n -алканима и утичу на повећавање вредности овог параметра (Zetra *et al.*, 2023).

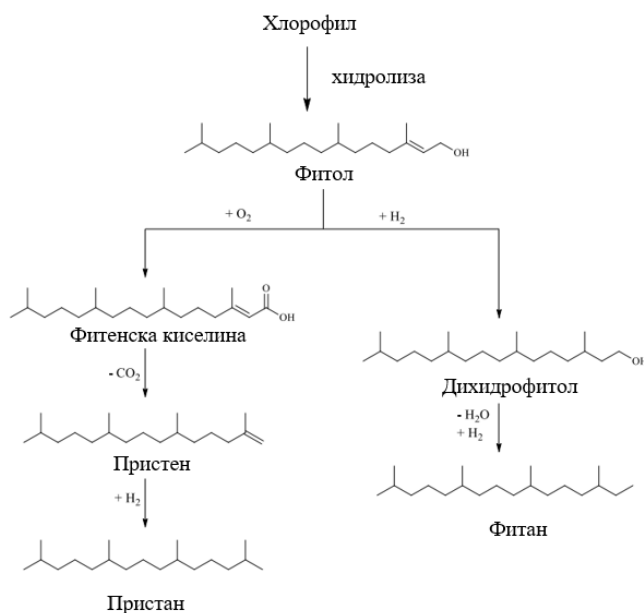
Треба напоменути да, осим полазне биомасе, на вредности CPI могу утицати и промене које се дешавају у дијагенези и катагенези, које доводе до равномерног обогаћивања органске супстанце и парним и непарним хомолозима, што узрокује уједначавање вредности CPI . Наиме, вредност CPI је за већину нафти блиска 1, и као таква онемогућава јасно разликовање органске супстанце претежно акватичног порекла или врло матуриране органске супстанце која је садржала и изванредно удео копнене биомасе.

Примена горе наведених n -алканских параметара има већи значај за рутинске анализе, а као специфични геохемијски параметри имали су неупоредиво већи значај у раним годинама развоја органске геохемије и гаснохроматографске технике.

2.4.2.2. Ациклични изопреноидни алкани

После *n*-алкана, најзаступљенија једињења у нафти су ациклични изопреноидни алкани. Они настају повезивањем изопренских јединица и у зависности од начина повезивања можемо их поделити на регуларне и нерегуларне изопреноиде. За регуларне изопреноиде је карактеристично повезивање изопренских јединица системом „глава-реп“, при чему они са мање од 21 C-атома имају значајан удео у нафтама. Изопреноиди са мање од 15 C-атома се обично губе услед испаравања, док се изопреноид са 17 C-атома детектује у траговима или не јавља уопште, с обзиром да је за његово настајање потребно раскидање две C-C везе.

Најзначајни регуларни изопреноиди су они са 19 и 20 C-атома, који се називају пристан (енг. *pristane*, Pr) и фитан (енг. *phytane*, Ph). Прекурсором ова два једињења се сматра фитол, који је естарски везан за хлорофил у цијанобактеријама и зеленим алгама (*Didyk et al.*, 1978). У оксидационим условима долази до формирања фитенске киселине из фитола, чијом декарбоксилацијом настаје пристен и који даљом хидрогенизацијом прелази у пристан. Насупрот томе, у редукционим условима долази до хидрогенизације двоструке везе фитола, при чему настаје дихидрофитол, који даљом дехидратацијом и хидрогенизацијом даје фитан (слика 25; *Zetra et al.*, 2016) На овај начин, однос пристана и фитана у нафти може да се користи као индикација редокс потенцијала средине у којем је прекурсорска материја настала. Токоферол су додатан биљни и фитопланктонски извор пристана (*Goossens et al.*, 1984). Још један могући прекурсор фитана је археол (дифитанилглицерол), који се среће у липидима *Archaea* (*Kates*, 1993). Ипак, треба напоменути да највећа количина изопреноида настаје крековањем керогена.

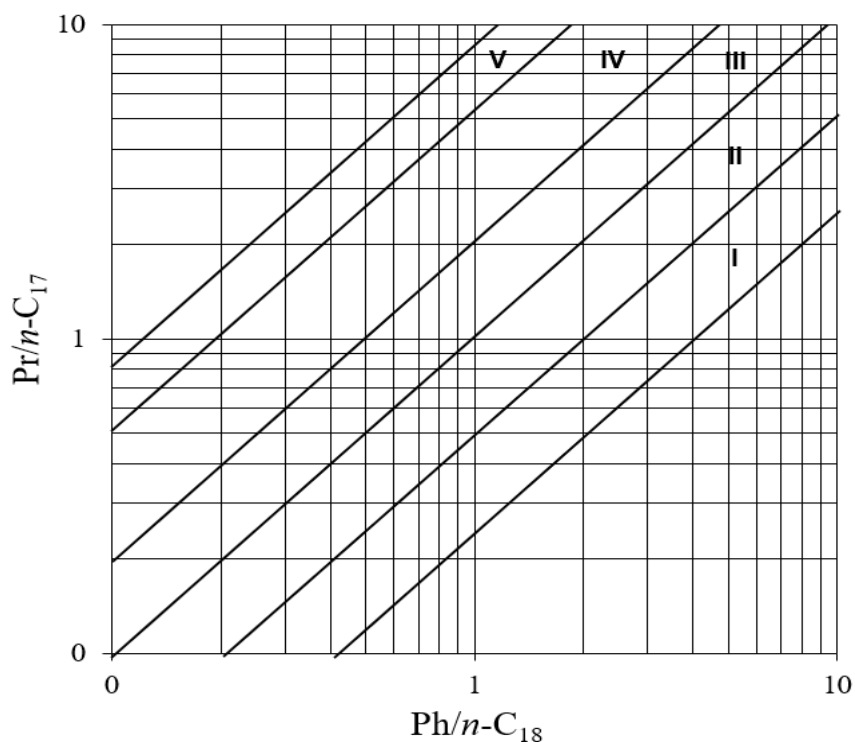


Слика 25. Дијагенетско порекло пристана и фитана, изведено из бочног ланца хлорофила (модификовано према *Zetra et al.*, 2016).

Изопреноиди у гасном хроматограму елуирају између нормалних алкана. С обзиром да су им обилности углавном значајне, могу се идентификовати или из укупног гасног хроматограма (*GC-FID*, слика 20) или позивањем фрагментационих јона у *GC-MS* анализи, најчешће *m/z* 71 као код *n*-алкана (слика 24).

Иако однос пристан/фитан може да указује на различите редокс услове таложења прекурсорске органске супстанце, његова самостална примена као параметра за процену оксичности средине се не препоручује, с обзиром да на овај параметар могу утицати како различито порекло, тако и матурација. За већину нафти вредности овог параметра се крећу у

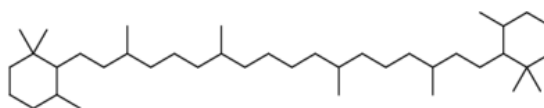
опсегу 0,9-1,1, па је диференцијација нафти на основу овог параметра могућа само када је реч о нафтама исте матурираности. Осим овог параметра, свој значај у процени средине таложења и порекла је нашао дијаграм заснован на корелацији односа парова изопреноид/нормални алкан: Pr/n-C₁₇ и Ph/n-C₁₈, који се јављају као класични дублети у гасном хроматограму (слике 24 и 26). Како на вредност односа Pr/n-C₁₇ и Ph/n-C₁₈ утичу процеси биодеградације и матурације, ови параметри се се увек морају комбиновати са другим параметрима за процену порекла и средине таложења.



Слика 26. Дијаграм односа Pr/n-C₁₇ и Ph/n-C₁₈ за процену порекла и средине таложења органске супстанце (модификовано према [Shanmugam, 1985](#)).

Легенда: I – органска супстанца алгалног порекла (кероген типа I), редукциона средина; II – органска супстанца мешовитог акватично-копног порекла (кероген типа II), претежно редукциона средина; III – органска супстанца мешовитог акватично-копног порекла (кероген типа II), прелазна средина; IV – тресетно-угљевита органска супстанца (кероген типа III); V – органска супстанца сувоземног порекла (више копнене биљке, кероген типа III), оксидациона средина.

У нафтама су малој мери заступљени и нерегуларни ациклични изопреноиди. Пример таквог једињења је β-каротан (слика 27). Његови биолошки прекурсори су каротеноиди које синтетишу алге, цијанобактерије или више биљке ([Moldowan et al., 1985](#); [Brocks, Schaeffer, 2008](#)) Присуство β-каротана је широко прихваћено као индикатор редукционе слане и језерске средине таложења ([Moldowan et al., 1985](#)). Може се идентификовати директно из хроматограма укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current, TIC*) или на основу обилног фрагментационог јона *m/z* 125.



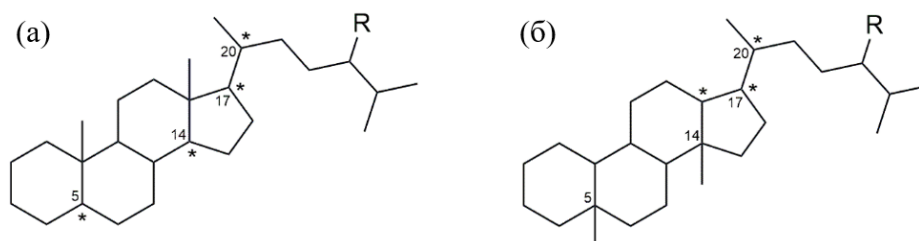
Слика 27. Структурна формула β-каротана.

На примеру нафти из језерске формације Шахеђије у источној Кини, показано је да су параметри засновани на обилности β -каротана: β -каротан/ C_{24} тетрациклични терпан, β -каротан/($C_{19} + C_{20}$) трициклични терпани и β -каротан/($18\alpha(H)$ -22,29,30-*trisor*неохопан + $17\alpha(H)$ -22,29,30-*trisor*хопан) најкориснији у погледу процене порекла нафти и средине таложења прекурсорске органске супстанце (Wang *et al.*, 2021).

2.4.2.3. Стерани

Омогућавањем идентификације других, мање заступљених, али са аспекта органске геохемије веома битних једињења у нафти, формиран је низ додатних параметара којима се може карактерисати порекло нафте. У том погледу битну групу чине полициклична засићена једињења типа стерана. Биолошки прекурсори већине стерана у нафтама су стероли, који чине важне компоненте ћелијских мембрана еукариотских организама. Како се у живим организмима најчешће срећу стероиди типа холестерола (код животиња), ергостерола (код квасаца и гљива) и стигмастерола (код виших биљака), тако и најобилније међу странама чине групе C_{27} (холестани), C_{28} (ергостани) и C_{29} (стигмастани).

Код стерана веома битну улогу има стереохемија, с обзиром да поседују значајан број хиралних центара. Такозвани регуларни стерани имају конфигурацију $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H), 20(R)$, која је карактеристична за њихове биолошки активне прекурсоре – стероле. Оваква биолошки активна конфигурација је у току катагенезе нестабилна и подлеже стереохемијским променама на 14, 17 и 20. С-атому, при чему настају термодинамички стабилнији изомери са такозваним геолошким конфигурацијама: $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H), 20(S)$, $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H), 20(R)$ и $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H), 20(S)$. У катагенези такође може доћи и до структурних промена, у виду миграција метил-група са С-10 и С-13 на С-5 и С-14, при чему настају једињења која се називају диастерани, којих у живом свету нема. За њих су карактеристичне конфигурације $13\beta(H), 17\alpha(H), 20(R)$ или $20(S)$, док се $13\alpha(H), 17\beta(H), 20(R)$ и $20(S)$ ређе срећу (слика 28) (Stojanović, 2017).

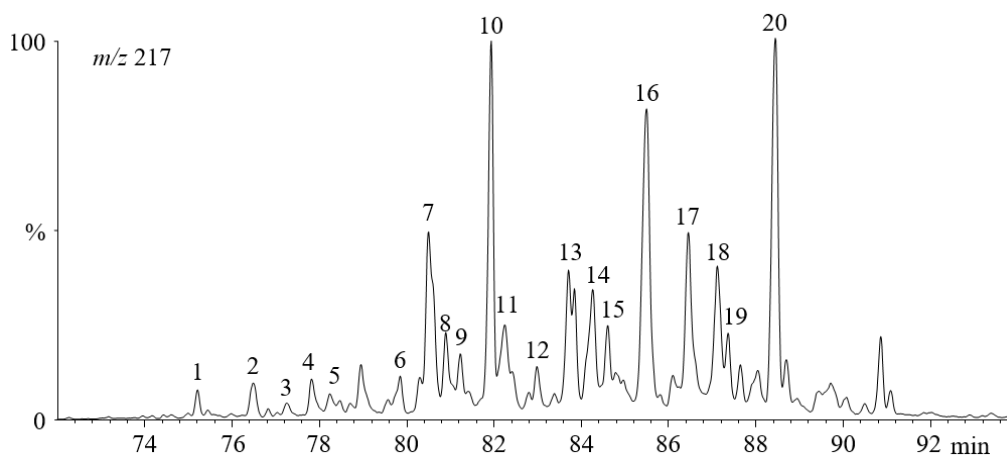


Слика 28. Структурне формуле (а) стерана и (б) диастерана.

Легенда: звездица (*) означава битне хиралне центре; R = H, CH_3 и C_2H_5 редом за C_{27} , C_{28} и C_{29} стеране и диастеране.

Поред ових једињења, у нафтама се могу наћи и стерани са мање од 27 С-атома. Једну групу чине С-26 стерани, који се још називају *por*холестани, јер им у односу на регуларне стеране недостаје једна метил-група. Они су идентификовани у нафтама како маринског, тако и терестичног порекла, док се 24-*por*холестан најчешће везује за дијатомеје. Затим постоје такозвани кратколанчани стерани С-21 и С-22, који се од регуларних стерана разликују по скраћеном алкил-ланцу на С-20 атому. Њихово присуство може бити индикатор хиперсланих депозиционих средина. Осим њих, могу се јавити и виши С-30 стерани, у виду 24-*n*-пропилхолестана, што се сматра недвосмисленим индикатором маринске депозиционе средине (Rohrsen *et al.*, 2015). Код нафти копненог, делтног или језерског порекла ова једињења се не јављају уопште или се могу наћи у траговима.

Стерани се могу идентификовати методом гасне-хроматографије са масеном спектрометријом на основу фрагментograma јона m/z 217 (слика 29, табела 10).



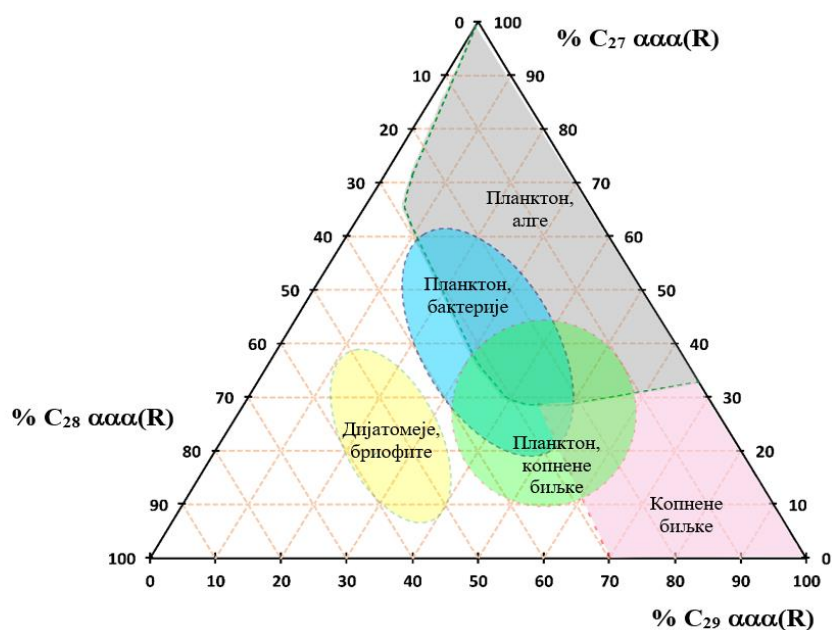
Слика 29. Расподела диастерана и стерана на основу фрагментограма јона m/z 217 (из архиве НТЦ НИС Нафтагас д.о.о; идентификација пикова је приказана у табели 10).

Табела 10. Идентификација стерана и диастерана, фрагментограм јона m/z 217

Ознака пика	Једињење
1	$C_{27}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)$ -диастеран
2	$C_{27}13\beta(H)17\alpha(H)20(R)$ -диастеран
3	$C_{27}13\alpha(H)17\beta(H)20(S)$ -диастеран
4	$C_{27}13\alpha(H)17\beta(H)20(R)$ -диастеран
5	$C_{28}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)24(S)$ -диастеран + $C_{28}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)24(R)$ -диастеран
6	$C_{28}13\beta(H)17\alpha(H)20(R)24(S)$ -диастеран + $C_{28}13\beta(H)17\alpha(H)20(R)24(R)$ -диастеран
7	$C_{28}13\alpha(H)17\beta(H)20(S)$ -диастеран + $C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -стеран
8	$C_{29}13\beta(H)17\alpha(H)20(S)$ -диастеран + $C_{27}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ -стеран
9	$C_{28}13\alpha(H)17\beta(H)20(R)$ -диастеран + $C_{27}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ -стеран
10	$C_{27}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ -стеран
11	$C_{29}13\beta(H)17\alpha(H)20(R)$ -диастеран
12	$C_{29}13\alpha(H)17\beta(H)20(S)$ -диастеран
13	$C_{28}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -стеран
14	$C_{29}13\alpha(H)17\beta(H)20(R)$ -диастеран + $C_{28}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ -стеран
15	$C_{28}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ -стеран
16	$C_{28}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ -стеран
17	$C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)$ -стеран
18	$C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(R)$ -стеран
19	$C_{29}5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20(S)$ -стеран
20	$C_{29}5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ -стеран

Како су C_{27} биогени стероиди, као прекурсори C_{27} стерана, најзаступљенији у планктонима, њихова доминација се сматра индикацијом маринског порекла. Доминација C_{28} индикује језерско порекло, с обзиром да су C_{28} стероиди најзаступљенији у организмима попут алги, који обитавају у овој средини. C_{29} стерани, као потомци биогених C_{29} стероида, карактеристични су за више биљке, па указују на копнено сувоземно порекло. У ту сврху се

најчешће користи триангуларни дијаграм на ком су приказане обилности C_{27} - C_{29} стерана. Када су стерани квантификовани помоћу *GC-MS* анализе, препорука је да се користе само $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)$ изомери, с обзиром да не коелуирају са другим једињењима (слика 30; Yang *et al.*, 2023).



Слика 30. Процена порекла и средине таложења на основу расподеле C_{27} - C_{29} стерана (модификовано према Yang *et al.*, 2023а).

Легенда: $\% C_{27} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{27}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-стеран} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-стерани}$;

$\% C_{28} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{28}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-стеран} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-стерани}$;

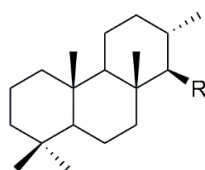
$\% C_{29} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-стеран} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29})14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-стерани}$.

2.4.2.4. Терпани

Другу важну групу полицикличних алифатичних једињења нафте чине терпани. За разлику од стерана, сматра се да они највећим делом потичу од бактерија (Waples, Machihara, 1991). Најзначајније подврсте терпана које се јављају у нафтама су трициклични, тетрациклични и пентациклични терпани.

Трициклични терпани

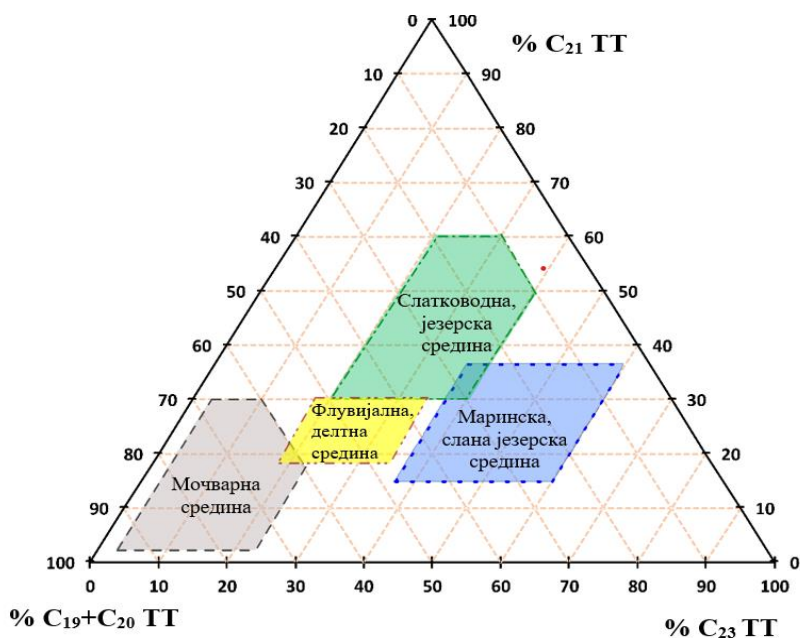
У нафтама се у значајној мери може јавити хомологна серија трицикличних терпана хелатанског типа, у опсегу од C_{19} до C_{30} (слика 31). Они су обично заступљени у $13\beta(H),14\alpha(H)$ конфигурацији и од C_{25} хомолога па на даље се јављају у виду смеше диастереомера са R и S конфигурацијом на C-22 атому (Peters *et al.*, 2005b). У нафтама су пронађени и виши трициклични терпани, чак до C_{54} , али је њихова идентификација отежана прекривањем фрагментационог јона m/z 191 у масеним спектрима од стране хопана (Ogbesejana *et al.*, 2021).



Слика 31. Структурна формула трицикличних терпана ($R = H, CH_3, \dots, C_{10}H_{21}$).

Постоје различите претпоставке о прекурсорима ових једињења. Сматра се да воде порекло од ћелијских мембрана прокариота (Ourisson *et al.*, 1982); затим, значајне количине трицикличних терпана су детектоване у екстрактима тасманитских уљних шкриљаца, тако да алге из рода *Tasmanites* могу бити њихови прекурсорни (Aquino Neto *et al.*, 1992; Azevedo *et al.*, 1992). Утврђено је и да пиролизати алги из рода *Leiosphaeridias* такође садрже трицикличне терпеноиде, што указује на то да и друге групе алги могу бити прекурсорни ових једињења (Dutta *et al.*, 2006).

Релативна обилност трицикличних терпана се у органско-геохемијским истраживањима користи за карактеризацију порекла и средине таложења, на основу параметара C_{19}/C_{23} и C_{20}/C_{23} (Tao *et al.*, 2015). C_{19} и C_{20} трициклични терпани су више заступљени у теригеним нафтама, док је C_{23} хомолог доминантан у нафтама маринског порекла. Осим тога, могу се користити и односи C_{22}/C_{21} ($<0,6$) и C_{24}/C_{23} ($>0,5$) као индикатори карбонатних средина таложења (Peters *et al.*, 2005b). Такође, расподела обилности ових једињења представљена у виду триангуларног дијаграма, са вредностима $C_{19} + C_{20}$, C_{21} и C_{23} , такође се може користити за процену средине таложења, што је показано на примеру изворних стена из Баијун басена у Јужном кинеском мору (слика 32; Lu *et al.*, 2023).



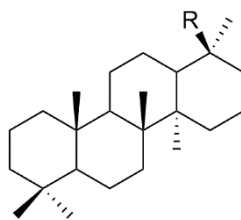
Слика 32. Триангуларни дијаграм C_{19} - C_{23} трицикличних терпана, са срединама таложења изворних стена (ТТ – трициклични терпан; модификовано према Lu *et al.*, 2023).

Вредност односа трицикличних терпана $C_{26}/C_{25} < 1$ указује на висок салинитет, док $C_{26}/C_{25} > 1$ указује на низак салинитет средине, те се овај параметар – у комбинацији са другим параметрима – може користити за разликовање маринских од језерских нафти (Peters *et al.*, 2005b). Такође је познато да су виши трициклични терпани доминантни у сланим језерским и маринским срединама (Aquino Neto *et al.*, 1983).

Тетрациклични терпани

Тетрациклични терпани су у нафтама присутни у виду значајно уже хомологне серије и најчешће се идентификују у опсегу од C_{24} до C_{27} , на основу фрагментационог јона m/z 191 (слике 33 и 37). Релативно високе концентрације C_{24} тетрацикличног терпана могу да укузују на учешће терестичне органске материје (Zhang, Huang 2005). Велика обилност C_{24} тетрацикличног терпана, тј. однос C_{24} тетрациклични терпан/ C_{26} трициклични терпан > 1 ,

утврђен је у карбонатним срединама, док ниске или средње вредности указују на шкриљце (Peters *et al.*, 2005b).

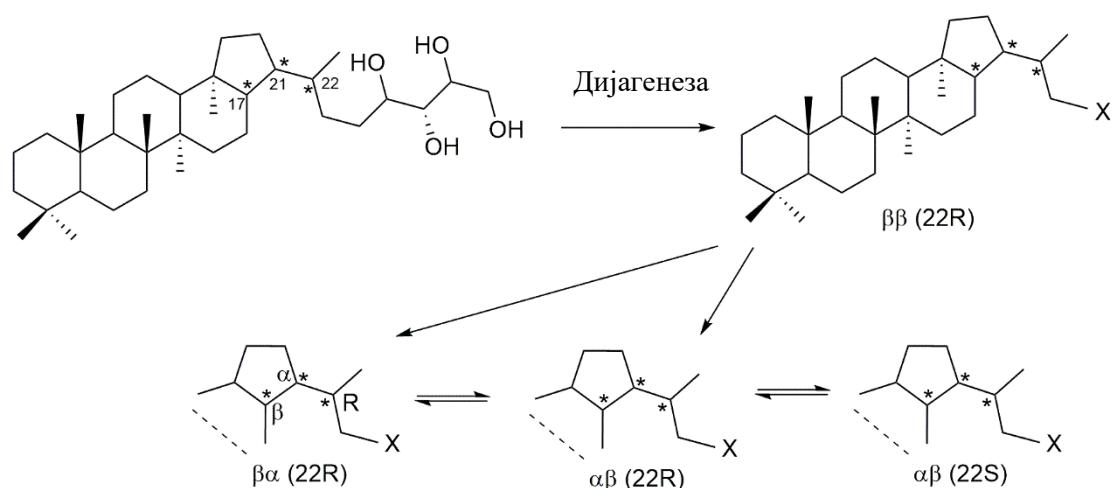


Слика 33. Структурна формула тетрацикличних терпана ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$).

Пентациклични терпани

Пентациклични терпани чине најзаступљену групу међу свим терпанима у нафтама и самим тим су и најдетаљније проучени. Могу имати хопаноидну и нехопаноидну структуру.

Пентациклични терпани хопаноидне структуре или краће хопани, у нафтама се најчешће јављају у виду квазихомологне серије C_{27} - C_{35} . Главни прекурсор C_{31} - C_{35} хопана је бактериохопантетрол, који се налази у мембранама прокариота. Биолошка конфигурација бактериохопантетрола $17\beta(H), 21\beta(H)$ је термодинамички нестабилна и као таква не опстаје у нафтама, већ прелази у термодинамичке стабилније конфигурације при чему настају $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -хопани и $17\beta(H), 21\alpha(H)$ -моретани (Tissot, Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005b; слика 34). Осим тога, хопани и моретани са више од 30 C-атома имају хирални центар на C-22, па у тим једињењима термичком еволуцијом долази до изомеризације из биолошке $22(R)$ конфигурације у термодинамички стабилнију $22(S)$ конфигурацију. C_{27} - C_{30} хопани, као и хопани са више од 35 C-атома, могу настати и из других хопаноидних једињења бактерија (Brocks, Summons, 2013).



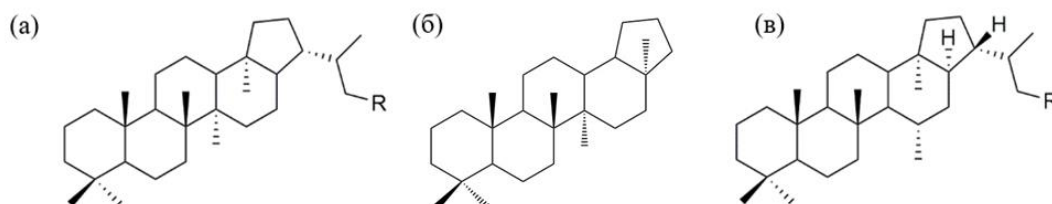
Слика 34. Схематски приказ настајања моретана и хопана из бактериохопантетрола (Peters *et al.*, 2005a).

Легенда: $\beta\beta$ (22R) – биолошка конфигурација; $\beta\alpha$ (22R) – геолошка конфигурација, моретани; $\alpha\beta$ (22R) и $\alpha\beta$ (22S) – геолошка конфигурација, хопани; звездаца (*) означава битне хиралне центре; X = $CH_3, C_2H_5, \dots, n-C_5H_{11}$ редом за C_{31} - C_{35} моретане и хопане.

Осим регуларних хопана, у нафтама су присутни и $18\alpha(H)$ -неохопани: C_{27} $18\alpha(H)$ -22,29,30-*trisnor*неохопан (Ts) и C_{29} $18\alpha(H)$ -30-*nor*неохопан (C_{29} Ts). Они се од регуларних хопана разликују по положају метил групе, која се уместо на C-17 налази на C-18 атому (слика 35а и б). $18\alpha(H)$ -неохопани су термодинамички стабилнији у односу на

регуларне $17\alpha(\text{H})$ -хопана, па је њихова обилност већа у нафтама вишег степена матурације, али и у редукционим срединама са повишеном рН вредношћу.

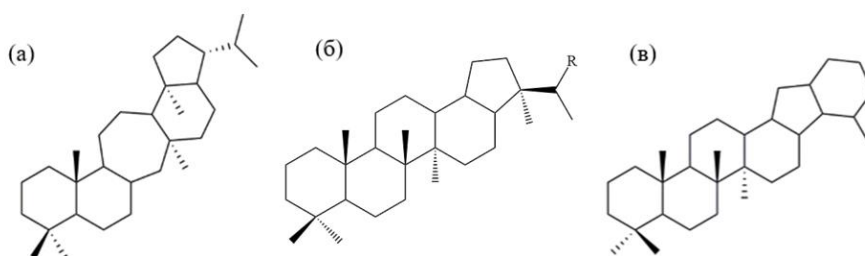
У нафтама је идентификована и C_{27} - C_{35} серија диахопана, који такође могу имати R и S конфигурацију на C-22 атому код хомолога који садрже више од 31 C-атома. Сматра се да диахопани имају исто порекло као регуларни хопани, а за разлику од њих садрже метил групу на C-15 уместо на C-14 (слика 35в). Сматра се да настају изомеризацијом регуларних хопана у присуству минерала глина. Примећено је да се значајније количине $17\alpha(\text{H})$ -диахопана јављају у узорцима из оксичних средина са већим доприносом сувоземне биомасе (Stojanović, 2017).



Слика 35. Структурне формуле (а) регуларних хопана, (б) $18\alpha(\text{H})$ -неохопана и (в) $17\alpha(\text{H})$ -диахопана.

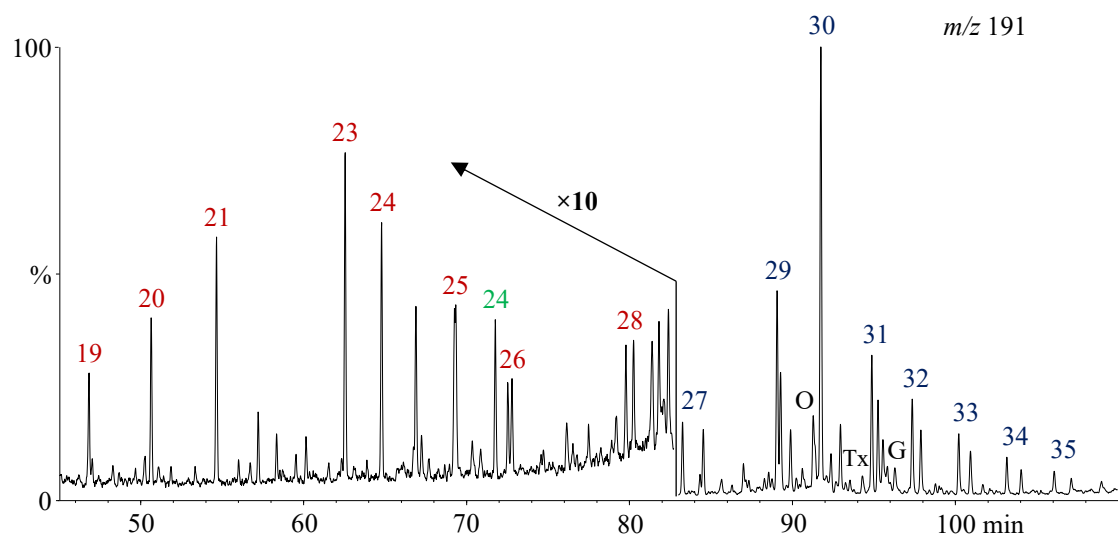
Занимљиво је напоменути да се у нафтама могу наћи и још специфичније врсте хопаноидних једињења, попут оних код којих је прстен C седмочлани уместо шесточланог (слика 36а). Они се такође јављају у виду серије C_{27} - C_{35} , а хомолог C_{30} одговара C(14α)-хомо-26-*nor*- $17\alpha(\text{H})$ -хопану (Stojanović, 2017). Постоје и такозвани 28-*nor*-спергулани (слика 36б), који су идентификовани у опсегу C_{29} - C_{35} , а међу којима је најобилнији C_{29} -28-*nor*-спергулан (C_{29}Nsp). C_{29}Nsp елуира између $\text{C}_{30}17\alpha$ -диахопана и $\text{C}_{29}17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ -30-*nor*-моретана, а може се препознати по карактеристичном јону m/z 369. Значајна обилност C_{29} -28-*nor*-спергулана је примећена у узорцима из језерских средина (Nytoft *et al.*, 2006).

Rinaldi (1985) је дефинисао структуру хексацикличног C_{31} хопана (слика 36в), док су након тога Connan и Dessort (1987) идентификовали још четири хексациклична хопана (C_{32} - C_{35}), који се јављају у карбонатно-анхидритним палеосрединама. Ова једињења су карактеристична за нафте из евапоритских средина и не јављају се у аноксичним окружењима.



Слика 36. Структурне формуле (а) C(14α)-хомо-26-*nor*- $17\alpha(\text{H})$ -хопана, (б) 28-*nor*-спергулана, (в) C_{31} хексацикличног хопана.

Слично трицикличним и тетрацикличним терпанима, и хопани се квалитативно и квантитативно одређују на основу фрагментограма јона m/z 191, при GC-MS анализи zasiћене фракције нафте (слика 37).



Слика 37. Расподела терпана на основу фрагментограма јона m/z 191 (из архиве НТЦ НИС Нафтагас д.о.о).

Легенда: Терпани су означени према укупном броју С-атома и бојама: трициклични; тетрациклични и пентациклични; О – олеанан; G – гамацеран; Тх – тараксастан.

Релативна обилност C_{31} - C_{35} хомохопана, као и однос C_{35} хомохопана и укупних хомохопана (хомохопански индекс, $HNI = C_{35}(22S+22R)/\Sigma(C_{31}-C_{35})(22S+22R)$), представљају одговарајуће индикаторе за одређивање редокс услова средине таложења. Нафте настале од органске материје која је таложена у јако редукционим (аноксичним) маринским условима, генерално показују растући тренд обилности хомохопана од C_{31} ка C_{35} , као и висок хомохопански индекс. Насупрот томе, нафте настале из органске материје таложене у оксичним условима показују опадајући тренд C_{31} - C_{35} хомохопана и ниске вредности хомохопанског индекса (Jiang *et al.* 2022). Додатно се за процену средине таложења може користити однос $C_{35}(S)/C_{34}(S)$ хомохопана, као једињења на које матурација не утиче значајно. Нафте из оксичних и дисоксичних средина имају вредности овог параметра мање од 0,6; док се редукциони марински услови карактеришу вредностима већим од 0,8 (Stojanović, 2017).

Однос $C_{31}22(R)$ хомохопан/ C_{30} хопан (31R/30H) користи се за разликовање маринског од језерског порекла органске супстанце. Вредности овог параметра веће од 0,25 указују на маринске шкриљце, карбонатне и лапоровите изворне стене (Peters *et al.*, 2005b).

Осим ових параметара, код узорака сличног или истог степена зрелости се за процену средине таложења могу користити и односи C_{30} диахопан/ $C_{29}Ts$ и C_{30} диахопан/ C_{30} $17\alpha(H)21(H)$ -хопан. Ови односи имају веће вредности у нафтама из оксичнијих средина, а које потичу из матичних стена богатијих минералима глина (Stojanović, 2017).

Однос регуларних стерана и $17\alpha(H)$ -хопана говори о доприносу еукариота (алги и виших биљака) и прокариота (бактерија и цијанобактерија) прекурсорској органској супстанци. Однос стерани/хопани је релативно висок код органске супстанце маринског порекла, док нижи однос овог параметра индикује терестично или микробиолошко порекло (Chakhmakhchev *et al.*, 1996).

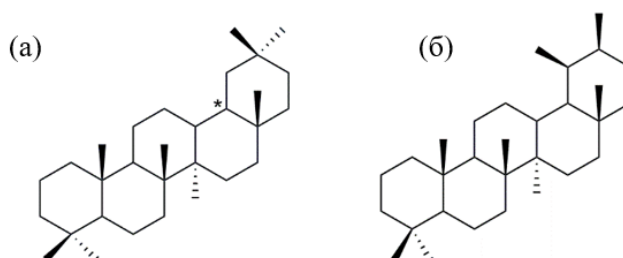
Нехопаноидни пентациклични терпани

Важни представници нехопаноидних пентацикличних терпана, у погледу процене порекла и средине таложења нафте, јесу олеанан и гамацеран. Олеанан настаје при дијагенетским и катагенетским променама различитих 3β функционализованих тритерпеноида скривеносеменица (Rullkötter *et al.*, 1994). Стога његово присуство у нафтама указује на учешће биомасе ових биљака у прекурсорској органској супстанци. Како су се

скривеносеменице, које садрже прекурсоре олеанана, појавиле тек у креди, присуство олеанана је индикатор кредне или млађе старости (Peters *et al.*, 2005b). Олеанан се може јавити у виду два изомера, $18\alpha(\text{H})$ и $18\beta(\text{H})$, од којих је у нафтама заступљен само термодинамички стабилнији облик $18\alpha(\text{H})$ (слика 38а) (Riva *et al.*, 1988). Олеанан се идентификује *GC-MS* анализом засићене фракције нафте, на основу фрагментационог јона m/z 191 и молекулског јона m/z 412, а елуира тачно испред C_{30} $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопана (слика 37). Садржај олеанана у нафти се обично изражава кроз олеанански индекс (*OI*):

$$OI = 10 \times \text{олеанан} / (\text{олеанан} + \text{C}_{30} 17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-хопан}).$$

Једињење које се често јавља са $18\alpha(\text{H})$ -олеананом је тараксастан, а исто се може идентификовати на основу фрагментograma јона m/z 191 (слике 37 и 38б). Присуство тараксастана доводи до смањења обилности олеанана, што указује на то да ова једињења вероватно имају заједнички прекурсор. Наиме, сматра се да оба једињења могу да настану кисело-катализованом изомеризацијом луп-20(29)-ена (Perkins *et al.*, 1995). У нафтама се најчешће могу срести $19\alpha(\text{H})$ -тараксастан и 3β -метил-24-*nor*- $19\alpha(\text{H})$ -тараксастан. Тритерпени типа тараксастана се могу јавити у вишим биљкама (Kuo, Chaing, 1999).



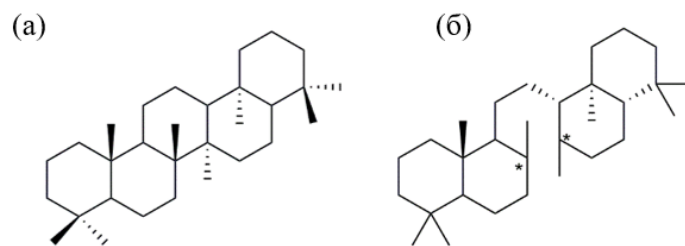
Слика 38. Структурне формуле (а) олеанана и (б) $19\alpha(\text{H})$ -тараксастана

Легенда: звездица (*) означава хирални центар на атому C-18 у молекулу олеанана.

Гамацеран се у фрагментограму јона m/z 191 (слика 37) налази одмах иза $\text{C}_{31}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})22(\text{R})$ -хопана, а може се идентификовати и на основу молекулског јона m/z 412. Сматра се да води порекло од липида протозоа и неких других једињења, па се у малим количинама може наћи у свим нафтама. Највероватнији дијагенетски прекурсор гамацераана је тетрахиманол (ten Haven *et al.*, 1989). Ипак, његово присуство у значајнијој количини се сматра индикатором стратификације воденог стуба, што се обично дешава у хиперсланим маринским и језерским срединама (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). Као и у случају олеанана, садржај гамацераана се изражава гамацеранским индексом (*GI*):

$$GI = 100 \times \text{гамацеран} / \text{C}_{30} 17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-хопан}.$$

Још једну врсту нехопаноидних пентацикличних терпана представља оноцеран (8,14-секогамацеран), који се јавља у три изомерна облика са $8\beta(\text{H}),14\alpha(\text{H})$ (оноцеран-I), $8\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H})$ (оноцеран-II) и $8\alpha(\text{H}),14\beta(\text{H})$ конфигурацијом (оноцеран-III; слика 39б). Ова једињења, осим карактеристичног фрагментационог јона m/z 191, у масеним спектрима имају значајан и фрагментациони јон m/z 193. На основу *GC-MS* анализе се може идентификовати оноцеран-I, док је за потпуно раздвајање свих изомера оноцераана потребна *GC-MS-MS* анализа. Присуство оноцераана-I у нафтама је у вези са таложењем доминантно теригене супстанце у влажној суптропској до тропској клими, при чему су главни извори папрати и скривеносеменице (Pearson, Obaje, 1999). Присуство изомера оноцераана је утврђено у језерским седиментима, док у маринским одсуствују, па се стога ова једињења могу користити као биомаркери језерске средине таложења (Oliveira *et al.*, 2012).



Слика 39. Структурне формуле (а) гамацера и (б) оноцера.

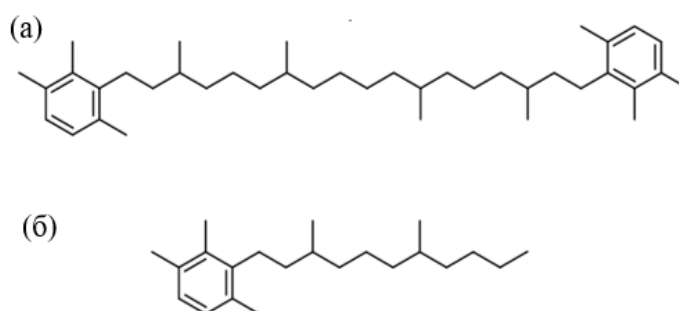
Легенда: звездице (*) означавају хиралне центре на атомима С-8 и С-14 у молекулу оноцера.

2.4.2.5. Ароматична једињења

Ароматична једињења у нафти највећим делом настају крековањем керогена у катагенези. Осим тога, процеси ароматизације, алкиловања, деалкиловања, изомеризације и циклизације, који се одигравају у дијагенези, доводе до значајних промена у структури прекурсорског органског материјала. Стога је их је, због значајно измењене структуре, тешко довести у везу са конкретним биолошким прекурсором, што отежава успостављање корелације са пореклом органске супстанце (Stojanović, 2017). Ипак, одређена једињења из ароматичне фракције нафте могу се користити за процену порекла и средине таложења органске супстанце.

Ароматична изопреноидна једињења

β -Каротан у процесима дијагенезе и катагенезе може подлећи реакцијама циклизације, ароматизације, премештања метил група и крековања. На тај начин настају ароматични нерегуларни изопреноиди, од којих су погледу процене порекла нафте значајни 2,3,6-триметил-арилизопrenoиди, као и њихов диароматични прекурсор изорениератан (слика 40). Присуство изорениератана је недвосмислен доказ доприноса фотосинтетских зелених сумпорних бактерија *Chlorobiaceae* прекурсорској биомаси, с обзиром да искључиво ове бактерије синтетишу β -изорениератан у фотичној зони аноксије. Идентификација ових једињења је могућа на основу фрагментационих јона m/z 133 и 134 (Stojanović, 2017).

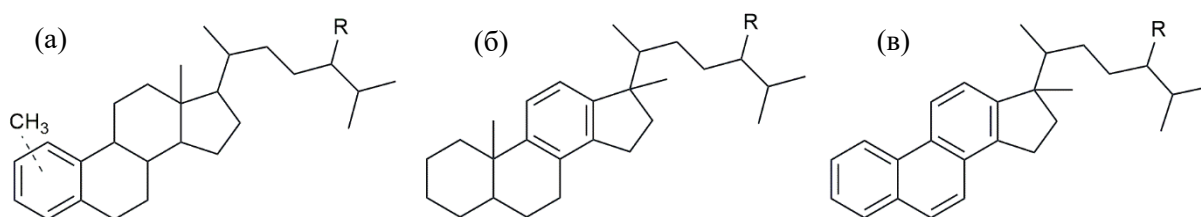


Слика 40. Структурне формуле (а) β -изорениератана и (б) 2,3,6-триметил-арилизопrenoида.

Триароматични стерани

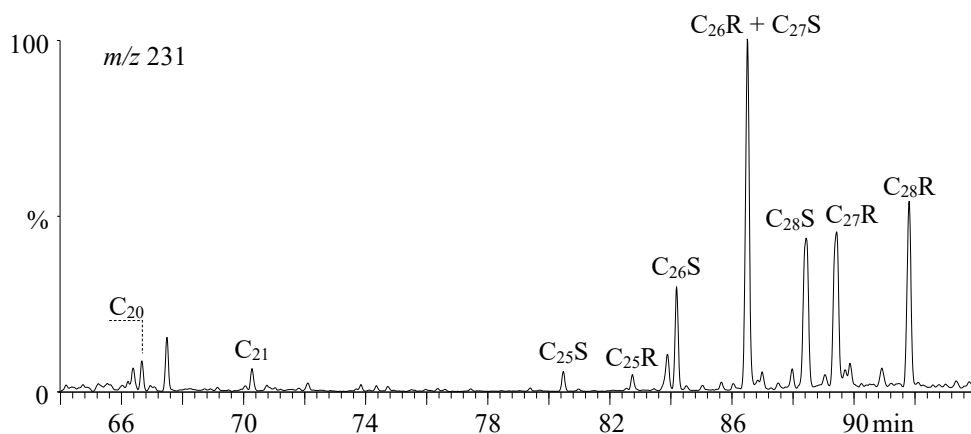
Сматра се да триароматични стерани, као и сами стерани, воде порекло од биогених стероида. Наиме, стерани могу да подлегну реакцијама дефункционализације и ароматизације, које доводе до стварања стеродиена из ког се затим формирају моноароматични стерани са ароматичним прстеном А (у дијагенези), моноароматични

стерани са ароматичним прстеном С (у касној дијагенези и катагенези), који даљом ароматизацијом дају триароматичне стеране (слика 41).



Слика 41. Структурне формуле (а) моноароматичних стерана са ароматичним прстеном А, (б) моноароматичних стерана са ароматичним прстеном С и (в) триароматичних стерана.

Триароматични стерани су у нафтама идентификовани у два опсега C₂₀-C₂₂, тзв. кратколанчани триароматични стерани, који не поседују хирални центар на С-20; и C₂₆-C₂₉ тзв. дуголанчани триароматични стерани, који осим хираног центра на на С-20, поседују још један хирални центар на С-24. Понекад се у нафтама могу идентификовати и триароматични стерани између више наведене две групе. Триароматични стерани се идентификују на основу фрагментнограма јона *m/z* 231 (слика 42).



Слика 42. Расподела триароматичних стерана на основу фрагментнограма *m/z* 231 (из архиве НТЦ НИС Нафтагас д.о.о).

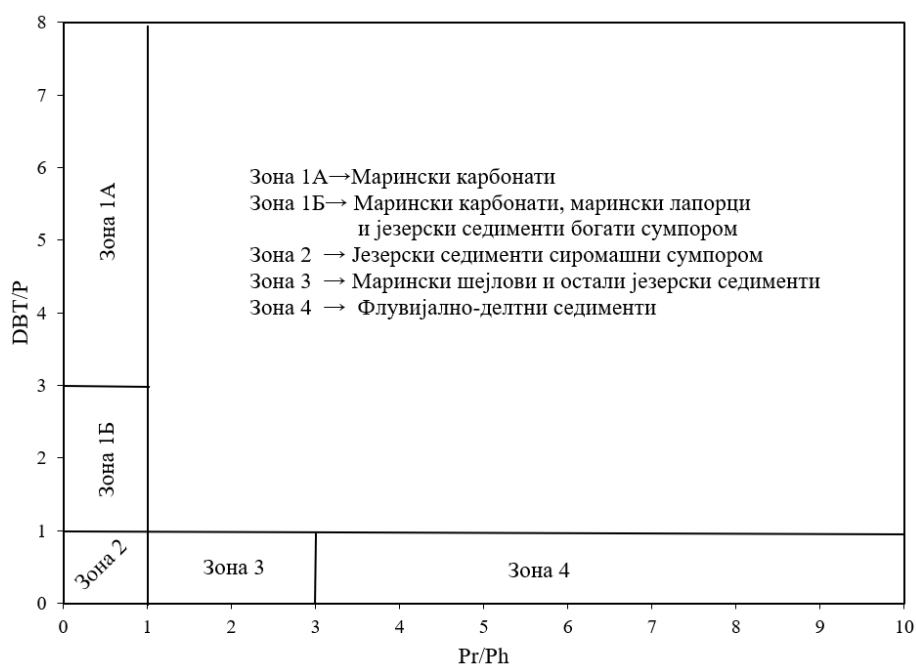
Легенда: триароматични стерани су означени према броју С-атома; S или R означава апсолутну конфигурацију на С-20.

Чињеница да су триароматични стерани у опсегу C₂₆-C₂₈ настали ароматизацијом и деметиловањем C₂₇-C₂₉ стерана, указује на то да се расподела ових једињења, може користити за процену порекла и средине таложења, као што је то случај код засићених стерана. Наиме, могуће је конструисати аналогни триангуларни дијаграм заснован на уделима C₂₆-C₂₈ триароматичних стерана. С обзиром да C₂₆ 20(R) и C₂₇ 20(S) при GC-MS анализи коелуирају у ту сврху је боље користити GC-MS-MS, која омогућава потпуно раздвајање ових једињења.

Фенантрени и дибензотиофени

У циљу процене средине таложења Hughes *et al.* (1995) је предложио однос дибензотиофена и фенантрена (DBT/P, детаљније о овим једињењима у поглављу 2.4.3.4). Нафте настале у јако редукованим условима, посебно из моринских карбоната показују вредности DBT/P > 1, док су за језерску средину таложења карактеристичне вредности веће

мање од 1 (Hughes *et al.*, 1995). Осим тога врло често се дати параметар комбинује са односом Pr/Ph. Дијаграм заснован на ова два параметра (слика 43) омогућава диференцијацију узорака у зависности од депозиционе средине и литолошког састава матичних стена (Hughes *et al.*, 1995).

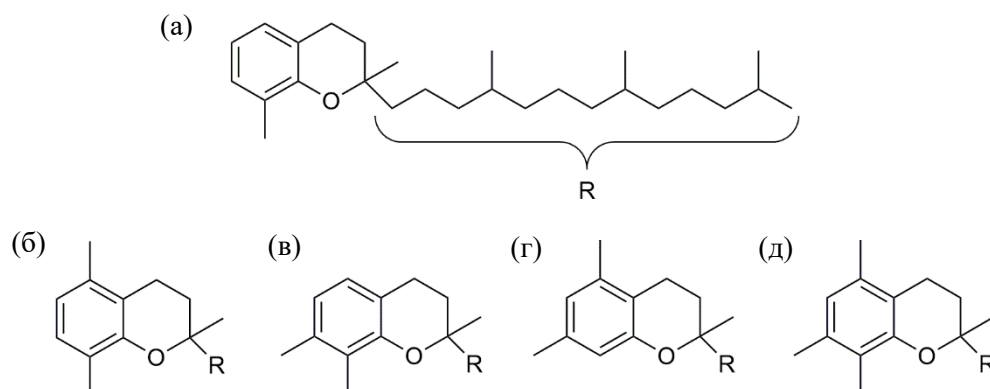


Слика 43. Процена средине таложења на основу односа дибензотиофен/фенантрен (DBT/P) и пристан/фитан (Pr/Ph) (модификовано према Hughes *et al.*, 1995).

Хромани

2-метил-триметилтридецил-хромани (енг. *2-Methyl-TrimethylTridecyl-Chromans*, МТТС), представљају метиловане изопреноидне хромане, са структурама сличним токоферолу. У складу са бројем и позицијама супституената на бензеновом прстену, МТТС се могу поделити на три хомологне групе, чије су структуре дате на слици 44:

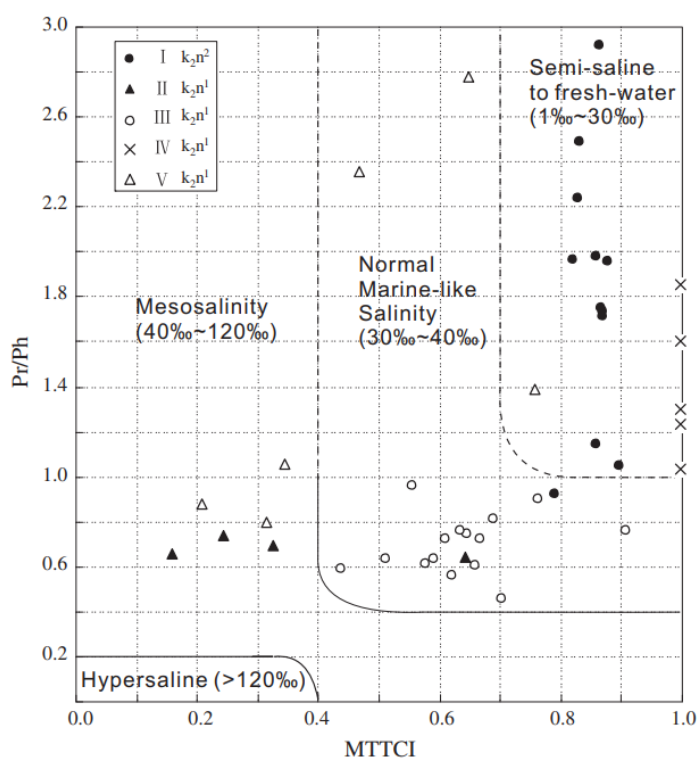
- Монометил метиловани хромани у виду 8-метил-МТТС (δ -МТТС);
- диметил метиловани хромани који обухватају 5,8-диметил-МТТС (β -МТТС); 7,8-диметил-МТТС (γ -МТТС) и 5,7- диметил МТТС (ζ -МТТС);
- триметил метиловани хромани у виду 5,7,8-триметил-МТТС (α -МТТС).



Слика 44. Структурне формуле (а) 8-метил-МТТС (δ -МТТС); (б) 5,8-диметил-МТТС (β -МТТС), (в) 7,8-диметил-МТТС (γ -МТТС); (г) 5,7-диметил МТТС (ζ -МТТС) и (д) 5,7,8-триметил-МТТС (α -МТТС).

МТТС су први пут детектовани од стране [Sinninghe Damsté \(1987\)](#) у гиспоносним (евапоритским) седиментима у Италији, након чега су идентификовани у нафтама и седиментима из различитих делова света ([Jiang et al., 2019](#)).

Иако су доста заступљени, порекло МТТС није још увек са сигурношћу утрђено. [Sinninghe Damsté et al. \(1987\)](#) су предложили биолошко порекло, највероватније од еубактерија или археја. По другој теорији ова једињења настају кондензационим реакцијама алкилованих фенола и фитола, које се одигравају у раној дијагенези ([Tulipani et al., 2013](#)). Ипак, без обзира на њихово нерајашњено порекло, кроз различита истраживања се дошло до добре корелације између расподеле МТТС и палеосалинитета, те се ова једињења веома често користе као индикатори салинитета палеобасена. δ -МТТС изомер је доминантан у узорцима из хиперсланих средина, док је α -МТТС изомер најзаступљенији у нехиперсланим срединама. Осим тога, релативна обилност α -МТТС се сматра индикатором продора слатке воде у стратификовано морско окружење ([Zhang et al., 2021](#)). Додатно, корелациони дијаграм односа Pr/Ph и параметра $MTTCI$ ($MTTCI = \alpha\text{-MTTC}/\text{укупни МТТС}$) се користи за разликовање хиперслане, средине повишеног салинитета, нормалне морске средине и заслањене, бракичне до слатководне средине, као што је показано на примеру са слике 45 ([Wang et al., 2011](#)).



Слика 45. Корелациони дијаграм односа Pr/Ph и параметра $MTTCI$ за процену салинитета средине на примеру Ненђанг формације у Кини ([Wang et al., 2011](#)).

- > 120‰ – хиперслана (енг. *hypersaline*); 40-120‰ – повишеног салинитета (енг. *mesosaline*);
- 30-40‰ – нормалног морског салинитета (енг. *normal, marine like salinity*);
- 1-30‰ - заслањена, бракична до слатководна (енг. *semi-saline to fresh water*).

МТТС се јављају у ароматичној фракцији нафти и могу се идентификовати *GC-MS* анализом, на основу фрагментograma јона m/z of 121, 135 и 149, за монометил-, диметил-и триметил- МТТС, респективно.

2.4.3. Одређивање матурисаности нафти

Процена термалне историје је од суштинског значаја у испитивањима седиментних басена и истраживању нафте. Као и у случају процене порекла и средине таложења, за одређивање термичке матурације нафти се користи дистрибуција биомеракера. То су пре свега једињења из засићене фракције нафти, о којима је било речи у претходним поглављима. Међутим, дистрибуције полицикличних ароматична једињења у ароматичним фракцијама сирових нафти такође систематски варирају са повећањем термичке зрелости. Стога они чине другу важну групу једињења, о којима ће бити више речи у овом поглављу.

2.4.3.1. *n*-Алкани и изопреноиди

У поглављу 2.3.2.1. су дискутовани параметри засновани на *n*-алканима у погледу процене порекла и средине таложења. Као што је у том поглављу већ наглашено на вредности параметара *CPI*, осим типа полазне биомасе, у великој мери утичу процеси који се одигравају у дијагенези и катагенези. Ово се пре свега односи на процес крековања керогена, захваљујући ком настаје највећа количина *n*-алкана, а који доводи до изједначавања заступљености парних и непарних хомолога у нафтама. То за последицу има смањење вредности *CPI* за нафте копненог порекла, и уједначавање са вредностима карактеристичним за акватичне нафте (~1). Повећање заступљености кратколанчаних *n*-алкана, као последица крековања керогена, доводи до пораста вредности *LHCPI*, и смањења вредности *n*-алканских максимума и параметара *ACL*.

Кроз поглавље 2.3.2.2. је било показано како се параметри Pr/Ph, Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ користе у интерпретацији средине таложења и порекла. Тада је наглашено да на ове параметре додатно утиче и процес матурације. Наиме, пораст термичке зрелости доводи до пораста односа Pr/Ph, док су односи Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ обрнуто пропорционални матурацији.

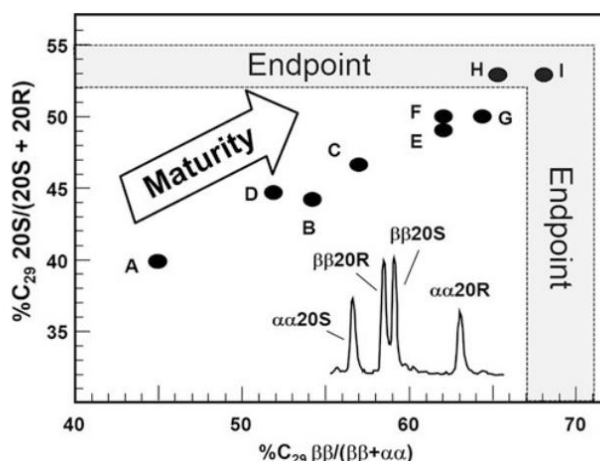
2.4.3.2. Стерани

Као што је у поглављу 2.4.2.3 речено, биолошка 20R конфигурација стерана са термичком матурацијом постепено изомеризује у термодинамички стабилнију 20S конфигурацију, при чему се у зависности од степена зрелости добија смеша са различитим уделима ових конфигурација. Дакле, овај степен изомеризације стерана, дефинисан односом C₂₉ 20S/(20S+20R), представља врло користан параметар за процену матурисаности нафте. Са порастом термичке зрелости вредност овог параметра расте од 0 до 0,5, након чега достиже равнотежну вредност између 0,52 и 0,55 (Seifert, Moldowan, 1986), што одговара максимуму нафтног прозора, односно опсегу витринита $Ro = 0,80-0,85\%$ у басенима са умереном брзином загревања.

Други стерански параметар за процену степена матурисаности је заснован на изомеризацији 14 α (H)17 α (H) биолошке конфигурације у термодинамички стабилнију конфигурацију 4 β (H)17 β (H). Исто као и претходни параметар, у прорачун се узимају C₂₉-стерани, с обзиром на његову значајну обилност и чињеницу да не коелуирају са другим једињењима. Однос C₂₉ $\beta\beta R/(\beta\beta R+\alpha\alpha R)$ достиже равнотежну вредност у опсегу 0,67-0,71, што одговара касној фази нафтног прозора, односно вредностима рефлексије витринита $Ro = 0,90-0,95\%$ у басенима са умереном брзином загревања (Peters et al., 2005b). Дакле, ови параметри се могу примењивати само на узорцима који нису достигли равнотежне вредности.

Peters и Moldowan (2017) су показали могућност употребе корелације ова два параметра, на примеру девет нафти сличног генетског порекла (слика 46, Peters, Moldowan, 2017). Са приказане слике се може видети да је узорак А најмање зрео; узорак G је мање зрео од узорака H и I. Узорак I је зрелији од узорака H, јер је достигао равнотежне вредности за оба параметра. Стога, да би се узорак I у потпуности описао са тачке гледишта зрелости

потребно је узети у обзир друге параметре који одговарају вишем степену зрелости (Peters, Moldowan, 2017).

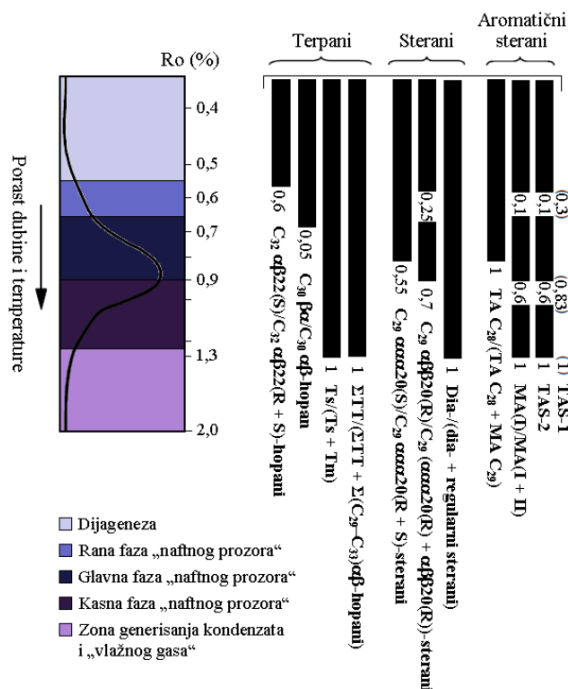


Слика 46. Примена стеранских параметара за процену степена зрелости на примеру генетски сродних узорака нафте (модификовано према Peters, Moldowan, 2017).

За термодинамички фаворизовану изомеризацију $C_{29} 20R \rightarrow C_{29} 20S$, Sofer *et al.* (1993) су предложили линеарну зависност између односа $C_{29} 20S/C_{29} 20R$ и рефлексије витринита, по следећој формули:

$$\% R_c = 0,49 \times \frac{C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)}{C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)} + 0,33$$

На основу ове формуле добија се тзв. израчуната рефлексија витринита (енг. *calculated vitrinite reflectance, Rc*) керогена матичне стене у тренутку када је нафта генерисана.



Слика 47. Апроксимативне вредности најзначајнијих матурационих параметара за нафте и вредности рефлексије витринита у односу на зону генерисања нафте (Stojanović, 2017).

За процену матураности узорака из сличних средина таложења, са сличним литолошким саставом стена се могу користити и параметри засновани на односу диастерана и стерана ($C_{27}\beta\alpha S$ -диастеран/ $(C_{27}\beta\alpha 20S$ -диастеран+ $C_{27}\alpha\alpha 20R$ -стеран)), као и односи кратколанчаних C_{21} и C_{22} стерана према регуларним C_{27-29} стеранима.

2.4.3.3. Терпани

Један од основних матурационих параметара заснован на обилностима хопана проистиче из чињенице да термичком еволуцијом $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -моретани изомеризују у стабилније $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -хопане. У ту сврху се најчешће користе C_{29} и C_{30} -хопани, с обзиром на њихову највећу обилност у нафтима. Вредности параметара $C_{29}\beta\alpha$ -моретан/ $C_{29}\alpha\beta$ -хопан и $C_{30}\beta\alpha$ -моретан/ $C_{30}\alpha\beta$ -хопан се смањују са порастом зрелости нафте, и достижу равнотежне вредности при односу од 0,05, што одговара рефлексији витринита одговарајућег керогена од 0,75 % (прва трећина нафтног прозора, слика 47). Ипак, треба нагласити да на вредности ових параметара могу утицати и старост нафте, као последица недовољног времена за изомеризацију у узорцима терцијарне старости, а такође и средина таложења, где нпр. хиперслани услови доводе до повећања овог параметра без обзира на матурацију.

Други важан хопански матурациони параметар је заснован на изомеризацији биолошке (R) конфигурације на C-22 атому у термодинамички стабилнију (S) код $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -хомохопана. Иако се у ту сврху у теорији могу користити сви хомолози хомохопана од C_{31} до C_{35} , највише се користе параметри засновани на епимерима C_{31} и C_{32} -хомохопана, због њихове највеће обилности, као и присутности у свим типовима нафте. Параметри $C_{31}\alpha\beta S/(C_{31}\alpha\beta S + C_{31}\alpha\beta R)$ и $C_{32}\alpha\beta S/(C_{32}\alpha\beta S + C_{32}\alpha\beta R)$ са порастом зрелости расту до равнотежне вредности 0,57-0,62, што одговара раној фази катагенезе и рефлексији витринита од 0,6% (Stojanović, 2017).

Односи неохопана и хомохопана се такође могу користити за процену степена зрелости нафте. У ту сврху се пре свега употребљавају односи термички стабилнијих $C_{27}18\alpha(H)$ -неохопан (Ts) и $C_{29} 18\alpha(H)$ -неохопана ($C_{29}Ts$) према термички нестабилнијим регуларним хопанима $C_{27}17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан (Tm) и $C_{29} 17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан. Вредности $Ts/(Ts+Tm)$ и $C_{29} Ts/C_{29}$ -хопан су веома мале у незрелим узорцима, достижу равнотежне вредности тек око 1, што одговара касној фази нафтног прозора и вредностима рефлексије витринита од 1,3% (слика 47). С једне стране, тако висока равнотежна вредност фаворизује примену овог параметра чак и на високом нивоу зрелости. С друге стране, пак, чињеница да на овај однос утиче редокс потенцијал, рН и присуство минерала глина, ограничена је примена на узорке из сличних литолошких средина и органских фазија (Peters et al., 2005b).

Како се $C(14\alpha)$ -хомо-26-nor- $17\alpha(H)$ -хопан ($C_{30}HH$) карактерише већом термодинамичком стабилношћу у односу на одговарајући хопан, однос $C(14\alpha)$ -хомо-26-nor- $17\alpha(H)$ -хопан/ C_{30} -хопан ($C_{30}HH/C_{30}H$) се може користити као матурациони параметар (Mrkić et al., 2011).

2.4.3.4. Ароматична једињења

Особеност ароматичних једињења се огледа у томе да су у значајној мери отпорна на биодеградацију, обухватају широк распон термичке зрелости, а на повишеним температурама се и даље се могу идентификовати и анализирати. Са повећањем термичког стреса којем су изложени, показују предвидљиво понашање у погледу алкиловања/деалкиловања основних једињења, и промена у дистрибуцији изомера алкил-ароматичних хомолога ка термички стабилнијим изомерима. Све их ово чини веома корисним у погледу процене термичке зрелости и матураности органске супстанце, где су и пронашли своју најзначајнију употребу (Okoroh et al., 2020).

Триароматични стерани

Како кратколанчани триароматични стерани настају крековањем дуголанчаних триароматичних стерана, у погледу процене степена зрелости користе се следећи параметри засновани на њиховим односима (Hegazi, El-Gayar, 2009):

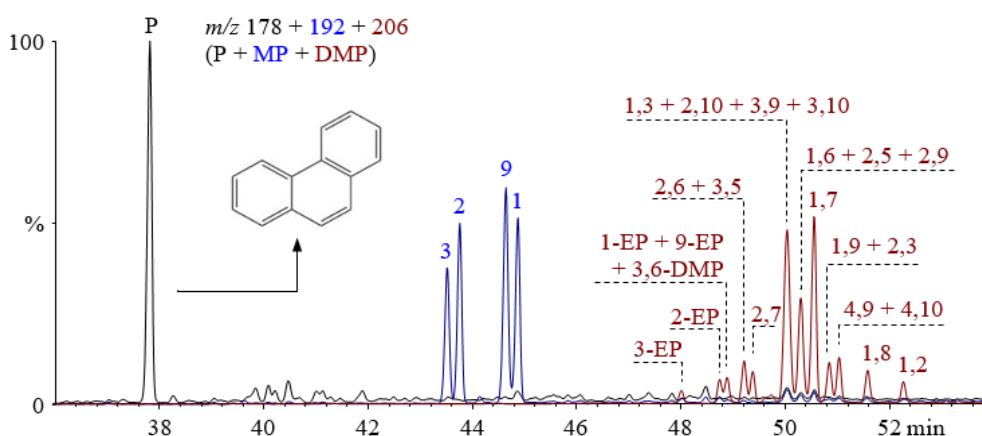
$$TAS\ 1: C_{20}/(C_{20} + C_{28}(20R));\ TAS\ 2: (C_{20} + C_{21})/(C_{20} + C_{21} + C_{26} + C_{27} + C_{28}).$$

Оба параметра су ефикасна у широком опсегу матурације, с тим што је употреба *TAS 2* фаворизована, јер се употребом целог опсега дуголанчаних триароматичних стерана искључује могућност погрешне интерпретације услед доприноса који потиче од порекла ових једињења. Током матурације *TAS 2* параметар може да расте од вредности 0,1, што одговара $R_o \sim 0,60\%$ и почетку катагенезе, до вредности 1, која одговара $R_o \sim 1,40\%$ за басене са умереним степеном загревања. (Peters *et al.*, 2005b) Поред њих, користи се и параметар триароматичних стерана, $C_{28}(20S)/C_{28}(20R + 20S)$ заснован на већој термичкој стабилности (S)-конфигурације у односу на биолошке (R)-конфигурацију, који као такав расте са порастом матурисаности (Peters *et al.*, 2005b). Треба нагласити да се у ту сврху могу користити и преостала два C_{26} и C_{27} триароматична стерана, с тим што се онда преферира употреба *GC-MS-MS*, која обезбеђује њихово добро раздвајање.

Фенантрени

Фенантренски деривати су други значајни представници триароматичних једињења, који су заступљени у нафтама. У ароматичној фракцији нафти је обично најобилнији сам фенантрен (енг. *phenantrene*, P), а затим и његови метилдеривати, у виду 1-, 2-, 3- и 9- МР (енг. *methylphenantrene*, MP). Осим њих у нафтама су присутни диметилфенантрени (енг. *dimethylphenantrene*, DMP) и то у виду 17 различитих изомера. Триметилфенантрени су такође детектовани у нафтама, али због релативно лошег раздавајња изомера нису од претераног значаја.

Фенантрени се идентификују из *GC-MS* анализе позивањем фрагментационог јона m/z 178 за фенантрен, m/z 192 за метилфенантрени и m/z 206 за диметилфенантрени и етилфенантрени, који одговарају молекулским јонима датих једињења.



Слика 48. *GC-MS* анализа фенантрена (P, m/z 178), метил-фенантрена (MP, m/z 192) и етил- и диметил-фенантрена (EP, DMP, m/z 206) у ароматичној фракцији нафте (из архиве НТЦ НИС Нафтагас д.о.о).

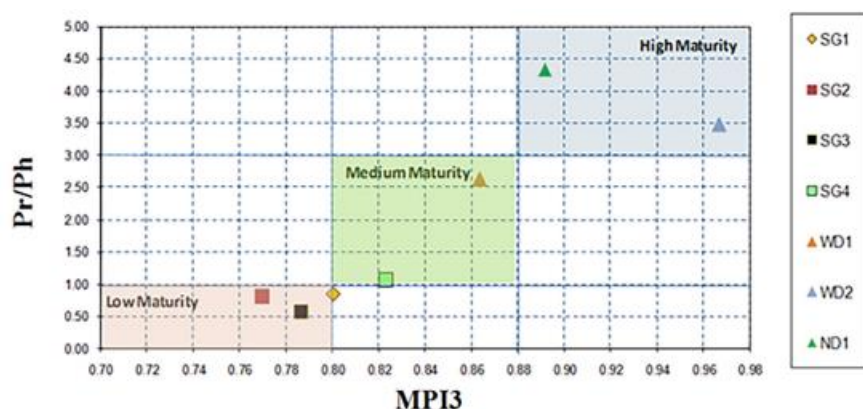
Један начин за настајање фенантренских једињења јесте даља трансформација триароматичних стерана, која подразумева крековање циклопентанског прстена. Ипак,

највећи удео фенантрена и његових деривата настаје из керогена у процесима метиловања током ране фазе катагенезе (Radke, Welte 1988). Метиловање се одиграва пре свега у реактивнијим α -, односно 1 и 9 положајима, након чега у току термичке еволуције метил групе могу да изомеризују у мање реактивне β -, односно 2 и 3 положаје. На овоме је заснован један од главних матурационих параметара фенантрена. Наиме, метил-фенантренски индекс, $MPI\ 3$, представља однос β -метил-фенантрена насталих изомеризацијом α -метил-фенантрена: $MPI\ 3 = (2+3-MP)/(1+9-MP)$. Алтернативу представља однос β -метил-фенантрена према суми свих метил-фенантрена: $MPDF\ 1 = (2+3-MP)/(1+2+3+9-MP)$. Осим ових параметара користи се и параметар $MPI\ 1 = 1,5 \times (2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP)$ (Radke et al., 1982), који додатно узима у обзир β -метилфенантрене потенцијално настале директно у катагенези.

Као и у случају стеранских и терпанских матурационих параметара, успостављена корелација између фенантренских матурационих параметра и рефлексије витринита керогена, на основу чега су формиране једначине за добијање израчунате рефлексије витринита у тренутку када је нафта генерисана. Пример такве једначине засноване на $MPI\ 1$ параметру је:

$$R_c(MPI\ 1) = 0,9 \times (2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP) + 0,37 \text{ (Radke, Welte, 1983).}$$

Израчуната рефлексија витринита на основу $MPI\ 1$ условљава поделу нафти на незреле (0,70), зреле (0,85) и презреле ($> 0,95$) (Okoroh et al., 2020). У циљу класификације нафти по зрелости, фенантренски параметри се могу комбиновати са другим параметрима. Па су тако Abdullah et al. (2021) показали примену корелационог дијаграма $MPI\ 1$ и односа Pr/Ph за диференцијацију египатских нафти (слика 49).

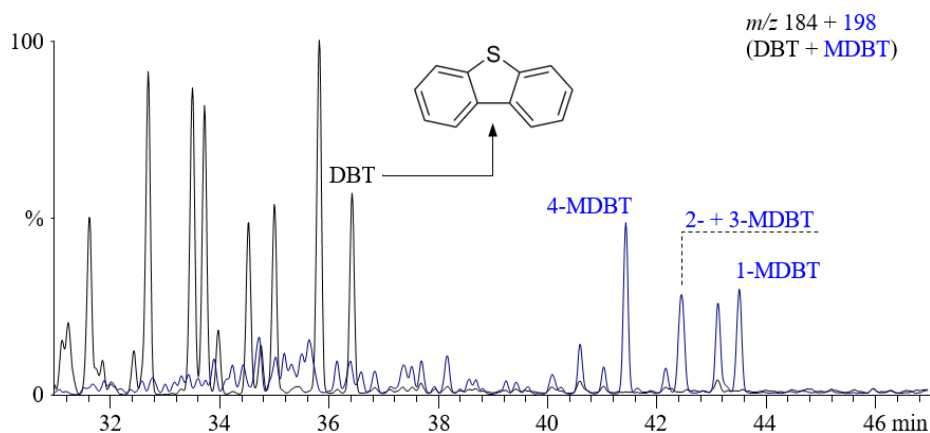


Слика 49. Корелациони дијаграм односа пристана и фитана према $MPI\ 3$ на примеру Египатских нафти (Abdullah et al., 2021).

Легенда: *Low Maturity* – ниска матурација; *Medium Maturity* – средња матурација; *High Maturity* – висока матурација.

Дибензотиофени

Сумпорна једињења у ароматичној фракцији нафти се најчешће јављају у виду бензо- и дибензотиофена, као и њихових аликл-деривата, који као такви немају директне биолошке прекурсоре, већ највећим делом настају крековањем керогена у катагенези. Како испарљивост бензотиофена у великој мери утиче на њихову обилност, значајнију групу представљају теже испарљиви дибензотиофени. Дибензотиофен (енг. *dibenzothiophene*, DBT) и метилдибензотиофени (енг. *methyl dibenzothiophene*, MDBT) се идентификују на основу јона m/z 184 и 198, респективно, што одговара њиховим молекулским јонима. У нафти су идентификована 4 изомера метилдибензотиофена приказана на слици 50.



Слика 50. Расподела дибензотиофена (DBT) и метилдибензотиофена (MDBT) на основу фрагментограма јона m/z 184 и 198 (из архиве НТЦ НИС Нафтагас д.о.о).

Као и код фенантрена, термодинамичка стабилност метилованих дибензотиофена зависи од положаја метил групе. Стога се параметри засновани на дистрибуцији и релативној обилности MDBT могу користити за процену матурисаности нафти (Radke, 1988). Код метилдибензотиофена термодинамички стабилнији изомер је са метил групом у положају 4. Стога са порастом зрелости долази до смањења обилности мање стабилног 1-MDBT. Параметар који пореди обилности ова два једињења је тзв. метилдибензотиофенски однос: $MDBTR = 4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}$ (Radke, 1988). Овај параметар благо расте са порастом зрелости у опсегу 0,6-1,0% Ro , док у области високе термичке матурисаности показује нагли раст ($Ro = 1,0\text{-}1,4\%$) (Dzou *et al.*, 1995). Поред тога, као и у случају фенантрена, развијене су једначине које повезују рефлексију витринита керогена и матурационе параметре засноване на дибензотиофенима:

$$\% R_c = 0,073 \times MDBTR + 0,51$$

$$\% R_c = 0,2633 \times \ln MDBTR + 0,9034.$$

Хромани

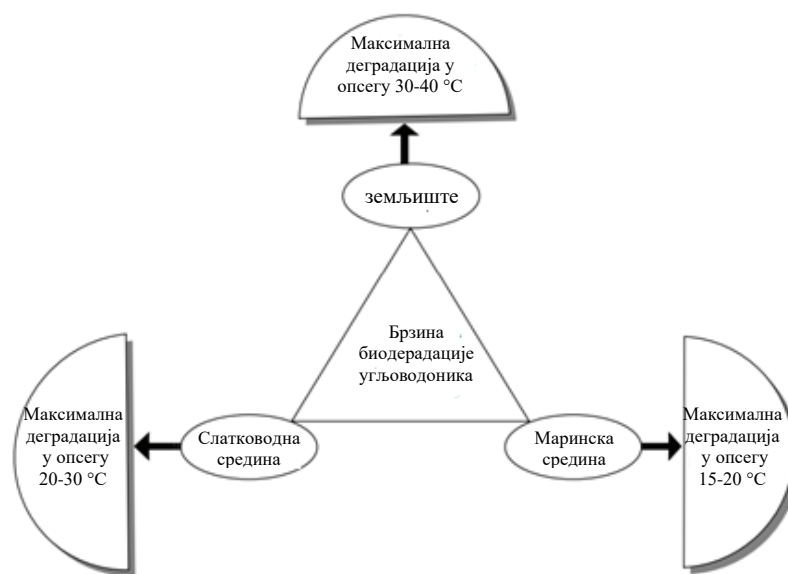
У поглављу 2.4.2.5 је описана примена 2-метил-триметилтридецил-хромана, односно МТТС као индикатора средине. Међутим, пред тога, чињеница да су ова једињења нађена углавном у незрелим или слабо зрелим нафтама, омогућава да се њихово присуство сматра и индикатором незреле или слабо зреле органске материје (Tong *et al.*, 2018, Wang *et al.*, 2022). Са порастом термичке зрелости долази до разградње МТТС путем крековања бочног низа или отварања дихидропиранског прстена (Bao *et al.*, 2009).

У погледу зрелости посебну осетљивост показују γ -МТТС и β -МТТС, при чему је β -МТТС термички стабилнији од γ -МТТС. Већа стабилност β -МТТС се објашњава пара положајем метил група у том изомеру, које као такве условљавају мање стерне сметње, у односу на метил групе које се у γ -МТТС налазе у орто положају. Стога су Bao *et al.* (2009) предложили однос β/γ -МТТС за евалуацију матурисаности у незрелом до маргинално-зрелом стадијуму, који одговара рефлексији витринита $Ro < 0,65\%$. Ипак, треба нагласити да на β/γ -МТТС, као матурациони параметар, значајан утицај има биодеградација (Yang *et al.*, 2023b).

2.4.4. Биодеградиција

Биодерагадија као један од најзначајних процеса који утичу на састав нафте подразумева селективну потрошњу појединих једињења у нафти од стране микроорганизама (Peters *et al.*, 2005b). Постоји два типа биодеградиције: аеробна и анаеробна (тј. са или без присуства кисеоника, респективно). Како би процес биодерагадиције био могућ, потребно је да буду испуњени одређени услови.

Пре свега, температура мора бити испод 80 °C, с обзиром да већина микроорганизама на вишим температурама не може да опстане. Како температура са порастом дубине залегања расте, тако и нафте из плићих и хладнијих резервоара имају већу тенденцију ка биолошкој разградњи у односу на оне у дубљим и топлијим резервоарима (Wenger *et al.*, 2002). На слици 51 (Das, Chandran, 2011) су приказане најоптималније температуре за процес биодерагадиције у различитим срединама.



Слика 51. Брзина деградације угљоводоника у подземним, слатководним и маринским срединама (модификовано према Das, Chandran, 2010).

Затим, неопходна је довољна количина нутритијената у виду нитрата и фосфата, неопходних за раст микроорганизама. Микробно дејство директно зависи од салинитета, при чему су оптималне вредности 100-150‰ (Thavasi *et al.*, 2007). Ниво салинитета утиче на продуктивност биолошких емулгатора, а самим тим и на биодеградицију нафте.

За аеробне микроорганизме је неопходно присуство кисеоника, а непожељно присуство водоник-сулфида, док у случају анаеробних организама присуство H₂S у концентрацији максимално до 5% не омета њихово дејство.

Биодеградиција узрокује пад квалитета нафте, утицајући на повећање густине и смањење удела предестиловане фракције, као и на повећање таквих карактеристика као што су вискозитет, садржај сумпора, асфалтена, метала и повећање укупног киселинског броја нафте. Као пример позитивног утицаја биодеградиције на карактеристике нафте, може се издвојити снижавање тачке течења код парафинских нафти.

Микроорганизми не показују идентичан афинитет према свим конституентима нафте, Наиме, за биомаркере, биодеградабилност расте у следећем низу: *n*-алкани > ациклични изопреноиди > хопани (25-*nor*хопани присутни) ≥ стерани > хопани (без 25-*nor*хопана) ≈ диастерани > ароматични стерани ≈ гамацеран ≈ олеанан ≈ неохопани > порфирини (Peters *et al.*, 2005b).

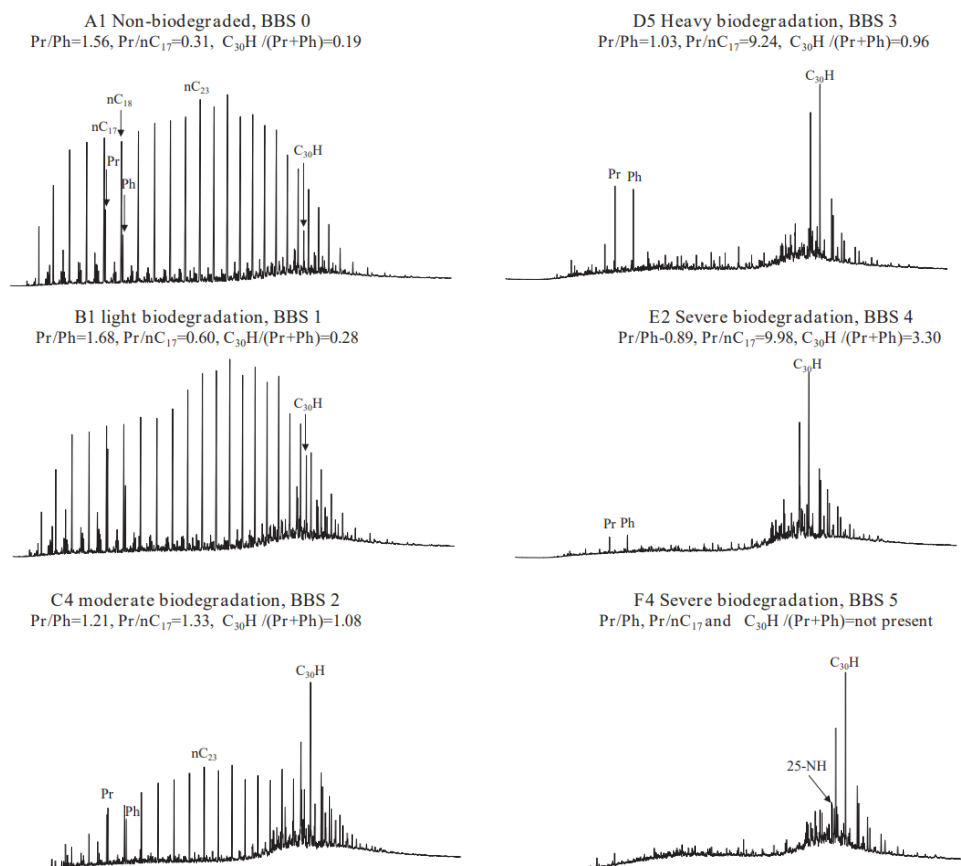
У оквиру ових група једињења такође постоје одређена правила у складу са којима се врши биодеградиција. Наиме, код *n*-алкана и изопреноида најподложнији биодеградицији су

они са најмањом молекулском масом. Код стерана, биодеградацији лакше подлежу изомери са биолошком $5\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})17\alpha(\text{H})20(\text{R})$ конфигурацијом, у односу на одговарајуће геолошке изомере. Исто важи и за хопане, код којих је биолошка 22R конфигурација подложнија биодеградацији у односу на 22S епимер (Stojanović, 2017). Поред биомаркера, биодеградацији могу да подлегну и ароматична једињења, при чему код њих биодегградација манифестује одређује на следећи начин:

- Број ароматичних прстенова: што их је више, то је једињење мање биодеградабилно (нпр. нафталени > фенантрени);
- Број супституената на прстеновима: што их је више, то је мања биодеградабилност (нпр. диметилнафталени > триметилнафталени);
- При једнаком броју супституената, утицај има њихов положај: једињења са стерно заштићеним супституентима теже подлежу биодеградацији (нпр. 2-метилнафтален > 1-метилнафтален, терминалне метил-групе > оне у средини низа).

Када се пореде засићена и ароматична једињења, нафталени су отпорнији на биодеградацију у односу на *n*-алкане, а мање отпорни у односу на изопреноиде. Фенантрени, пак теже подлежу биодеградацији од изопреноида, али лакше у односу на стеране и хопане. Степен биодеградације нафте може бити између 1 и 10, у зависности од састава нафте и расподеле присутних једињења у нафти, што је детаљно приказано у Head *et al.* (2003).

Већ на основу изгледа хроматограма укупне јонске струје (TIC), који осликава расподелу *n*-алкана и изопреноида се може претпоставити да ли је нафта била изложена биодеградацији и у којој мери (слика 52, Shi *et al.*, 2022). Осим тога одређени геохемијски параметри, попут Pr/*n*-C₁₇, Ph/*n*-C₁₈ и C₃₀αβ-хопан/(Pr+Ph) се могу користити као квантитативни параметри за процену степена биодеградације.



Слика 52. GC-MS хроматограми (TIC) засићених фракција нафте из нафтног поља „Линпан“ у Кини, са назначеном скалом биодеградације биомаркера (енг. BBS; Shi *et al.*, 2022).

3. Циљ и план истраживања

Главни циљ докторске дисертације је да се по први пут испита применљивост параметара добијених помоћу инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом за процену порекла, средине таложења, матурисаности и степена биодеградације нафти. Да би се овај главни циљ успешно реализовао, неопходно је било да се прво испуне следећи специфични циљеви:

- утврђивање порекла, средине таложења, матурисаности и степена биодеградације нафти из нафтног поља „Турија север“, за које детаљна органско-геохемијска студија до сада није рађена;
- утврђивање порекла, средине таложења, матурисаности и степена биодеградације нафти из бушотина нафтних и нафтно-гасних поља „Велебит“, „Кикинда“, „Кикинда северозапад“, „Мокрин“, „Иђош“, „Палић“, „Јерменовци“, „Сираково“, „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“, које такође до сада нису органско-геохемијски окарактерисане;
- органско-геохемијска корелација и класификација нафти из наведених нафтних и нафтно-гасних поља (укупно деведесет узорака);
- оптимизација методе анализе нафти применом *FTIR* спектроскопије;
- детаљна анализа инфрацрвених спектра и избор параметара, добијених помоћу *FTIR* спектроскопије, који се могу успешно применити за карактеризацију нафти.

Осим тога, будући да је истраживањем обухваћено 90 узорака нафти из најзначајнијих нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена, најпре су одређени физичко-хемијски параметри (густина, садржај парафина, тачка течења, садржај асфалтена, укупни киселински број, угљенични остатак, динамички вискозитет и карактеристике дестилације на атмосферском притиску), који дају општу слику о анализираној нафти, али и податке битне за њену експлоатацију, транспорт, складиштење и прераду.

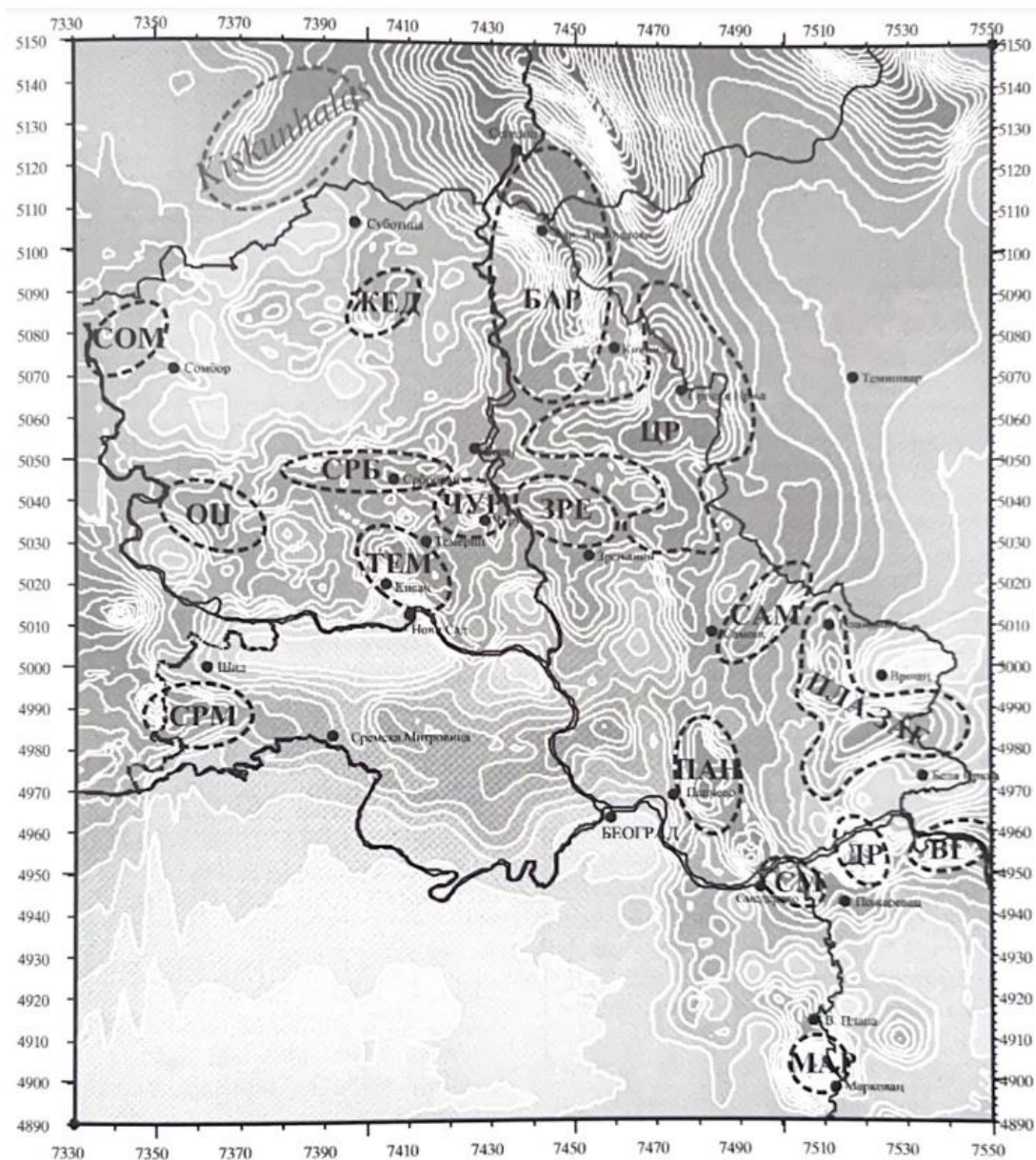
У циљу реализације постављених задатака, сачињен је следећи план истраживања:

- Одређивање густине нафти (на 15 °C) према стандардној методи *SRPS EN ISO 3675:2007* (2012).
- Одређивање садржаја парафина у нафтама према стандардној методи *SRPS EN 12606-1:2017* (2020).
- Одређивање тачке течења нафти према стандардној методи *ASTM D5853-24*.
- Одређивање садржаја асфалтена у нафтама према стандардној методи *ASTM D6560-22*.
- Одређивање укупног киселинског броја нафти према стандардној методи *ASTM D664-24*.
- Одређивање угљеничног остатка у нафтама према стандардној методи *SRPS EN ISO 10370:2016*.
- Одређивање динамичког вискозитета нафти према „*in-house*“ методи НТИЦ НИС-Нафтагас д.о.о. Нови Сад, *DM 066*.
- Одређивање карактеристика дестилације на атмосферском притиску према стандардној методи *SRPS EN ISO 3405:2019*.
- Директна гаснохроматографска анализа сирове нафте, на основу које ће бити анализирани *n*-алкани и изопреноидни алифатични алкани.

- Раздвајање нафти на фракције засићених угљоводоника, ароматичних једињења и поларних једињења применом хроматографије на микроколони.
- Гаснохроматографско-масеноспектрометријска анализа засићене и ароматичне фракције која обухвата идентификацију следећих типова једињења, односно индивидуалних биомаркера:
 - трицикличних терпана ($m/z = 191$, фракција засићених угљоводоника);
 - хопана ($m/z = 191$, фракција засићених угљоводоника);
 - олеанана и гамацерана ($m/z = 191$, фракција засићених угљоводоника);
 - стерана ($m/z = 217$, фракција засићених угљоводоника);
 - бицикличних сесквитерпана ($m/z = 179, 123, 193$, фракција засићених угљоводоника);
 - β -каротана (хроматограм укупне јонске струје, $m/z = 125$, фракција засићених угљоводоника);
 - фенантрена и метилфенантрена ($m/z = 178, 192$, фракција ароматичних једињења);
 - дибензотиофена и метилдобензотиофена ($m/z = 184, 198$, фракција ароматичних једињења);
 - метилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хромана ($m/z = 121, 135, 149$, фракција ароматичних једињења);
 - изорениератана и арилизопреноида ($m/z = 134$, фракција ароматичних једињења);
 - триароматичних стерана ($m/z = 231$, фракција ароматичних једињења).
- Интеграција пикова у наведеним јонским хроматограмима и израчунавање изворних и матурационих параметара на основу релативних обилности индивидуалних једињења.
- Оптимизација методе за анализу нафти применом *FTIR* спектроскопије, помоћу *ATR* технике. У том циљу исти узорци су снимани више пута што омогућава израчунавање стандардне девијације и варијансе, као и проверу статистичке значајности резултата помоћу Фишеровог (енг. *Fisher*) теста. Резултати добијени *ATR* техником су упоређени са резултатима анализа узорака нафти у танком слоју употребом стакала од NaCl. Поред тога, резултати *FTIR* спектроскопске анализе метиленских и метил група у нафтама су упоређени са резултатима анализе одговарајућих пикова истих ових група у знатно једноставнијим узорцима, *n*-хексану (представник нормалних алкана) и сквалану (представник изопреноида), као и у њиховим смешама у масеним односима 1:3, 1:1 и 3:1.
- Избор параметара, добијених помоћу *FTIR* спектроскопије, који се успешно могу применити за карактеризацију нафти.
- Интерпретација резултата физичко-хемијских испитивања.
- Интерпретација и поређење резултата биомаркерске анализе и *FTIR* спектроскопије.

4. Опис испитиваних нафтних и нафтно-гасних поља

Најзначајнија лежишта нафте и гаса у Србији припадају југоисточном делу Панонског басена, који је представљен са укупно 17 локалних депресија (слика 53, [Kostić, 2010](#)). Географски се највећи број ових депресија налази у Војводини, са изузетком неколико њих смештених јужно од Саве и Дунава (локална депресија Дрмно, Смедерево, Велико Градиште и Марковац).



Слика 53. Скица положаја локалних депресија у Панонском басену Србије:

БАР – Банатско Аранђелово; ЦР – Српска Црња; ЗРЕ – Зрењанин; ЧУР – Чуруг;
СРБ – Србобран; ТЕМ – Темерин; САМ – Самош; ПЛА-ЗАГ – Пландиште-Загајица;
ПАН – Панчево; ЖЕД – Жедник; *Kiskunhalas* – Кишкунхалаш; СОМ – Сомбор; ОЦ – Оџаци;
СРМ – Срем; ДР – Дрмно; СМ – Смедерево; ВГ – Велико Градиште; МАР – Марковац
([Kostić, 2010](#)).

Напомена: локална депресија Кишкунхалаша се највећим делом простире на територији републике Мађарске.

У овом раду испитано је укупно 105 узорака нафте из 11 различитих нафтних или нафтно-гасних поља, смештених у 7 локалних депресија (табела 11).

Табела 11. Број и порекло испитиваних узорака нафти

№	Локална депресија	Нафтно или нафтно-гасно поље	Број испитиваних узорака	Опсег дубина резервоара (m)	Литолошки тип резервоар стена	Старост резервоар стена
1	Србобран	„Турија север“	59	2000-3000	Тектонске брече	Палеозоик
2	Кишкунхалаш	„Палић“	11	1000-1400	Кречњаци, лапорци, глинци, алевролити, пешчари и шкриљци	Миоцен (сармат – доњи понт) и палеозоик
3	Жедник	„Велебит“	4	700-900	Пешчари и пескови	Миоцен (доњи понт)
4	Пландиште-Загајица	„Јерменовци“	2	920-980	Пешчари и конгломерати	Миоцен (баден и сармат)
5	Српска Црња	„Мокрин“	4	1950-2100	Пешчари, лапорци и шкриљци	Миоцен (сармат – доњи понт) и палеозоик
6		„Кикинда“	7	1100-1750	Пешчари, алеврлоити, глине, лапорци и угљеви	Миоцен (доњи понт)?
7		„Кикинда северозапад“	3	1200-1700	Пешчари, алеврлоити, глине, лапорци и угљеви	Миоцен (доњи понт)
8	Банатско Аранђелово	„Иђош“	5	2250-2800	Претежно бречоидни материјал; кречњаци, лапорци, пешчари, конгломерати, гранити и шкриљци	Миоцен (баден)
9	Дрмно	„Сираково“	3	1400-1550	Пешчари, лапорци, алевролити и кречњаци	Миоцен (доњи)
10		„Брадарац-Маљуревац“	3	1950-2300	Лапорци, пешчари, конгломерати и брече	Миоцен (доњи и средњи)
11		„Маљуревац-Бубушинац“	4	1800-1950	Алевролити, пешчари, конгломерати и кречњаци	Миоцен (доњи)

4.1. Нафте локалне депресије Србобран

У оквиру ове дисертације анализирано је 59 узорака нафти из локалне депресије Србобран (слика 53, *Kostić, 2010*), и то свих 59 из нафтног поља „Турија север“. Површина Србобранске депресије, ограничена изолинијом дубине палеорељефа од -2000 m, износи око 165 km², али се подручје издвојено као потенцијална генеративна депресија добрим делом налази унутар изолиније -1750 m, што ову депресију чини знатно већом. Максимална дебљина кенозојских седимента износи око 2700 m, а геотермални градијенти су повишени и крећу се

у распону 5,1-5,8 °C/100 m (Kostić, 2010). Просечне вредности лежишних притисака и температура НП „Турија север“ су око 217 bar и 125 °C. Резервоар стене испитаних узорака се углавном налазе на дубини од 2000-2500 m, палеозојске су старости и претежно су представљене тектонским бречима (Табела 11).

Синтетички модел трансформације керогена типа II (Kostić, 2000) је показао да се у нафтном прозору налазе седименти испод дубина од око 2000 m. Почетак могућег генерисања нафте из отнанг-карпатских и старијих баденских седимента одговара плиоцену и они су у главној до завршној фази стварања нафте. Творевине панона, сармата и млађег бадена су тек од квартара у фази генерисања нафте, и то у почетној до главној фази. Оне су у дубљим деловима Србобранске депресије достигле само низак степен трансформације, што битно умањује њихов потенцијал. Седименти млађи од њих сигурно нису могли да генеришу угљоводонике (Kostić, 2010). Наведени подаци о потенцијалним матичним стенама у Србобранској депресији представљају само општа сазнања, с обзиром да су добијени на основу пиролитичких *Rock-Eval 2.0* анализа и мерења рефлексije витринита стенских узорака. Корелације нафта-матична стена (детаљна анализа биомаркера и изотопског састава), помоћу којих би се недвосмислено доказало да испитиване нафте засигуно потичу из наведених формација, нису рађене ни за једну од депресија приказаних у овој дисертацији.

4.2. Нафте локалне депресије Кишкунхалаш

У оквиру ове дисертације анализирано је 11 узорака из локалне депресије Кишкунхалаш, који припадају нафтно-гасном пољу „Палић“. Просечне вредности лежишних притисака и температура НП „Палић“ су око 100 bar и 80 °C. Резервоар стене испитаних узорака се углавном налазе на дубини од 1000-1400 m, миоценске (сармат – доњи понт) или палеозојске су старости и представљене су кречњацима, лапорцима, глинцима, алевролитима, пешчарима и шкриљцима (табела 11).

Територијално, највећи део локалне депресије Кишкунхалаш се простире у суседној Мађарској, те се стога могуће матичне стене највероватније налазе тамо. Kovács и Zilahi-Sebess (2018) су као највероватније кандидате означили средњомиоценске (баденске) и горњомиоценске (панонске) лапорце.

4.3. Нафте локалне депресије Жедник

У оквиру ове дисертације анализирана су 4 узорка из локалне депресије Жедник (слика 53, Kostić, 2010), који припадају нафтно-гасном пољу „Велебит“.

Просечне вредности лежишних притисака и температура НП „Велебит“ су око 75 bar и 67 °C. Резервоар стене испитаних узорака се углавном налазе на дубини од 700-900 m, миоценске (доњопонтске) су старости и представљене су претежно пешчарима и песковима (табела 11).

4.4. Нафте локалне депресије Пландиште-Загајица

Из локалне депресије Пландиште-Загајица (слика 53, Kostić, 2010) анализирана су 2 узорка из нафтно-гасног поља „Јерменовци“, које представља прво експлоатационо поље на територији Србије, откривено још 1952. године. Површина локалне депресије Пландиште-Загајица, у подручју изолиније дубине палеорељефа од -2000 m, износи око 170 km². Максимална дебљина терцијарних седимента износи око 2600 m, а геотермални градијенти су сразмерно повишени и крећу се у распону од 5,5-6,0 °C/100 m (Kostić, 2010).

Вредности лежишне температуре и притиска НП „Јерменовци“ су око 66 °C и 110 bar. Резервоар стене се налазе у опсегу дубина од 920 m до 1010 m, јурске су, доњомиоценске, баденске и сарматске старости и углавном су представљене пешчарима, конгломератима, шкриљцима, кречњацима, лапорцима и глинама (табела 11).

Према резултатима кинетичког моделовања за кероген типа Пс (Kostić, 2000), зона генерисања нафте у овој депресији приближно се поклапа са релативном дужином од око 2200 m. У овој зони се налази доња половина седимената бадена (доњи миоцен), док су сарматски и млађи седименти још увек у дијагенетском стадијуму.

4.5. Нафте локалне депресије Српска Црња

У оквиру ове дисертације анализирани су узорци нафте из локалне депресије Српска Црња (слика 53, Kostić, 2010) из три нафтно-гасна поља: „Мокрин“ (4 узорка), „Кикинда“ (6 узорака) и „Кикинда-северозапад“ (3 узорка). Од свих локалних депресија у нашем делу Панонског басена, ова је депресија највећа и захвата површину од око 1750 km², ограничену изолинијом дубине палеорељефа од -2100 m. Максимална дебљина кенозојских седимента износи око 4000 m, а геотермални градијенти су нижи него у осталим локалним депресијама Панонског басена и углавном се крећу у распону 4,4-4,8 °C/100 m (Kostić, 2010).

Просечне вредности лежишних притисака и температура НГП „Мокрин“ су око 205 bar и 122 °C. Резервоар стене испитаних узорака са овог поља се углавном налазе на дубини од 1950-2100 m, миоценске (сармат – доњи понт) и палеозојске су старости, а међу њима доминирају пешчари, лапорци и шкриљци (табела 11).

Просечне вредности лежишних притисака и температура НГП „Кикинда“ су око 140 bar и 90 °C. Резервоар стене испитиваних узорака нафте се углавном налазе на дубини од 1100-1750 m и представљене су пешчарима, алевролитима, глинама, лапорцима и угљевима (табела 11).

Просечне вредности лежишних притисака и температура НГП „Кикинда-северозапад“ су око 122 bar и 74 °C. Резервоар стене испитиваних узорака се углавном налазе на дубини од 1200-1700 m, миоценске су старости и то су претежно пешчари, алевролити, глине, лапорци и угљеви (табела 11).

Модел са извршеном декомпакцијом су показали да су седименти доњег миоцена ушли у нафтни прозор пре око 5 милиона година, а до данас су у зону катагенезе доспели и млађи миоценски седименти, укључујући и старије нивое доњег понта. Сви миоценски седименти представљају ефективне матичне стене са почетним до високим степеном трансформације керогена, али се посебно издвајају панонски и старији миоценски седименти. Зона нафтног прозора обухвата седименте на дубинама између 1900 m и 3350 m (Kostić, 2010).

4.6. Нафте локалне депресије Банатско Аранђелово

У оквиру ове дисертације анализирано је 5 узорака нафте из локалне депресије Банатско Аранђелово (слика 53, Kostić, 2010), и то свих 5 из нафтног поља „Иђош“, које је у истраживању и експлоатацији од 2016. године. Ова локална депресија се на северу продужава у Мађарску и Румунију, с тим што се готово половина депресије налази на нашој територији. Од свих локалних депресија у Србији има највећу дебљину кенозојских седимената – преко 4600 m, а геотермални градијенти варирају у распону од 4,7-5,0 °C/100 m у средишњем, па до преко 6 °C/100 m у рубном подручју (Kostić, 2010).

Просечне вредности лежишне температуре и притиска за НП „Иђош“ су око 134 °C и 260 bar. Резервоар стене се налазе у опсегу дубина од 2250 m до 2800 m, баденске су старости и претежно су представљене бречоидним материјалом. У бушотини Is-X-004 резервоар стене су кречњаци, лапорци, пешчари и конгломерати, а у бушотини Is-X-008 гранити и шкриљци (табела 11).

Ранија истраживања су показала да су седименти панона и старијег миоцена у дубљим деловима депресије ушли у нафтни прозор пре око 7 милиона година. Старији миоценски (нерашчлањени) седименти се налазе у завршној фази генерисања нафте. Панонски седименти одговарају главној до касној фази генерисања нафте, а највећи део седимената доњег понта се

такође налази у катагенези. Зона нафтног прозора обухвата седименте на дубинама између 1950 m и 3350 m (Kostić, 2010).

4.7. Нафте локалне депресије Дрмно

У оквиру ове дисертације анализирани су узорци нафте из локалне депресије Дрмно са следећих поља: нафтно-гасно поље „Сираково“ (3 узорка), нафтно поље „Брадарац-Маљуревац“ (3 узорка) и нафтно поље „Маљуревац-Бубушинац“ (4 узорка) (слика 53). То су веома мала поља, са скромним резервама и скромном годишњом производњом. Максимална дебљина кенозојских седимента у депресији Дрмно износи око 4400 m, а просечни геотермални градијент око 4,9 °C/100 m (Kostić, 2010).

Просечне вредности лежишне температуре и притиска НГП „Сираково“ су око 90 °C и 160 bar. Резервоар стене анализираних узорака се налазе у опсегу дубина од 1400 m до 1550 m, доњомиоценске су старости и представљене су пешчарима, лапорцима, алевролитима и кречњацима (табела 11).

Просечне вредности лежишне температуре и притиска НП „Брадарац-Маљуревац“ су око 120 °C и 220 bar. Резервоар стене се налазе у опсегу дубина од 1950 m до 2300 m, доњо- и средњомиоценске су старости и претежно су представљене лапорцима, пешчарима, конгломератима и бречама (табела 11).

Просечне вредности лежишне температуре и притиска НП „Маљуревац-Бубушинац“ су око 105 °C и 185 bar. Резервоар стене анализираних узорака се налазе у опсегу дубина од 1800 m до 1950 m, доњомиоценске су старости и међу њима доминирају алевролити, пешчари, конгломерати и кречњаци (табела 11).

Модел са извршеном декомпакцијом су показали да су седименти доњег миоцена у дубљим деловима депресије ушли у нафтни прозор током бадена. Данас зони катагенезе припадају знатни делови доњо- и средњомиоценских седимента (егенбург-баден), који се налазе испод дубине од око 1700 m. Температуре хроностратиграфских јединица млађих од бадена (сармат и панон) не омогућавају генерисање угљоводоника. Температура пребаденских седимената у ободном делу депресије Дрмно износи 80-150 °C; међутим, у дубљим деловима депресије они имају знатно више температуре, које достижу 240 °C или чак 250 °C (Kostić, 2010).

5. Експериментални део

5.1. Припрема нафти

Припрема нафти је обухватила термостатирање узорка нафти узетих на „устима“ бушотина на температури од 50 °C у току 3-5 h, што је била довољна количина времена да се узорак у потпуности отопи. Уколико је након тог времена дошло до раслојавања узорка на две фазе, односно уколико је дошло до издвајања слободне воде, горњи нафтни део је декантован, а слободна вода уклоњена. Нафтни део без слободне воде (који је и даље могао садржати везану воду) подвргаван је деемулгацији на воденом купатилу у току 24 h, уз додатак одговарајућег деемулгатора. Деемулгација је обављана у балонима са рефлукс-кондензаторима, како би се спречило испаравање угљоводоника. По завршеној деемулгацији, деемулгована нафта је одвајана пипетом, а издвојена везана вода је уклоњена. На овако припремљеним узорцима деемулгованих нафти је рађено одређивање свих физичко-хемијских параметара, испитивање *FTIR* и *GC-FID* методама, као и раздвајање на фракције методом гравитационе хроматографије. Припрема сирових нафти је урађена је у Лабораторији *Upstream*, НТЦ НИС-Нафтагас д.о.о.

5.2. Одређивање физичко-хемијских карактеристика нафти

Одређивање физичко-хемијских карактеристика деемулгованих нафти је урађено у Лабораторији *Upstream*, НТЦ НИС-Нафтагас д.о.о, у обиму стандардних анализа које се редовно обављају у овој лабораторији. Врсте анализа су сумарно наведене у табели 12. Анализе су рађене у ширем временском интервалу, према тренутно важећим стандардним и документованим „*in-house*“ методама. У табели 12 су приказане актуелне верзије коришћених метода.

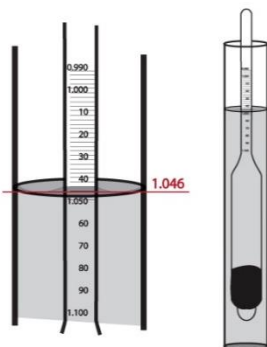
Табела 12. Преглед одређиваних физичко-хемијских карактеристика нафти

Параметар	Јединица мере	Метода
Густина на 15 °C	g/cm ³ или kg/m ³	<i>SRPS EN ISO 3675:2007 (2012)</i>
Садржај парафина	мас. %	<i>SRPS EN 12606-1:2017 (2020)</i>
Тачка течења	°C	<i>ASTM D5853-24</i>
Садржај асфалтена	мас. %	<i>ASTM D6560-22</i>
Укупни киселински број	mg KOH/g нафте	<i>ASTM D664-24</i>
Угљенични остатак	мас. %	<i>SRPS EN ISO 10370:2016</i>
Динамички вискозитет	mPa·s	„ <i>in-house</i> “ <i>DM 066</i>
Карактеристике дестилације на атмосферском притиску	°C, % V/V	<i>SRPS EN ISO 3405:2019</i>

5.2.1. Одређивање густине

Одређивање густине нафте је обављано према стандардној методи *SRPS EN ISO 3675:2007 (2012)* „Сирова нафта и течни нафтни производи – Лабораторијско одређивање густине – Метода помоћу ареометра“. Узорак нафте је пренесен у чисту стаклену мензуру од 250 ml и помоћу воденог купатила термостатиран на температуру испитивања, тј. на 15 °C за нафте које су на тој температури биле у течном агрегатном стању. У супротном, температура испитивања морала је да буде минимум 9 °C изнад тачке течења нафте. На тај начин се узорак доводи у стање да буде довољно течан, а да при томе не дође до губитака услед испаравања. У узорак у мензури је затим уроњен термометар, којим је такође урађено и благо мешање, у циљу изједначавања температуре у целом узорку, након чега је забележена температура са тачношћу од 0,1 °C. Након тога је у узорак уроњен одговарајући ареометар,

водећи рачуна да се избегне квашење стуба ареометра изнад нивоа на којем слободно плута. Када је успостављен константан облик мениска, урађено је читавање тачке на скали ареометра до које је досегао узорак, посматрајући оком изнад равни површине течности (слика 54). На очитану вредност је додата корекција од $0,0014 \text{ g/cm}^3$, која је дефинисана на самом ареометру. Уколико је испитивање рађено на температури различитој од $15 \text{ }^\circ\text{C}$, густине нафте је прерачуната према табели 53А у стандарду *ISO 91:2017* „Мерне таблице за нафту“. Одмах по бележењу густине очитана је температура са прецизношћу $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Разлика у температури на почетку и на крају испитивања не сме да буде већа од $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.



Слика 54. Схематски приказ одређивања густине нафте ареометром.

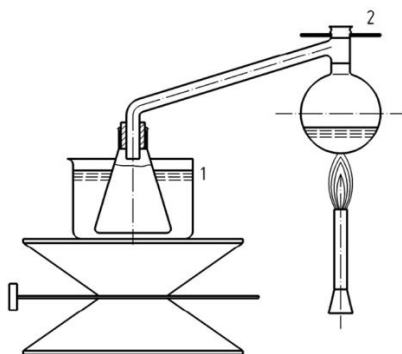
Према методи *SRPS EN ISO 3675:2007* (2012), вредност густине нафте се изражава у kg/m^3 са једном децималом или у g/cm^3 са четири децимале, на температури од $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Додатно је прерачунавана вредност густине у $^\circ\text{API}$, коришћењем следеће формуле:

$$^\circ\text{API} = \frac{141,5}{\rho_{15,6}} - 131,5 \text{ (API, 1997)}$$

Добијене вредности API густине су изражаване у $^\circ\text{API}$, са једном децималом.

5.2.2. Одређивање садржаја парафина

Одређивање садржаја парафина у нафти урађено је према стандардној методи *SRPS EN 12606-1:2017* (2020) „Битумен и битуменска везива – Одређивање садржаја парафина – Део 1: Метода дестилације“. Метода је заснована на одређивању садржаја парафина у дестилату који се добија загревањем нафте помоћу Бунсеновог пламеника скоро до сува. Наиме, у празан дестилациони балон је одмерено 25 g деемулговане нафте. Изводна цев дестилационог балона је смештена у ерленмајер, који је уроњен у чашу са мешом воде и леда (слика 55).



Слика 55. Схематски приказ дестилације нафте при одређивању садржаја парафина; посуда са мешом леда и воде (1), дестилациони балон (2).

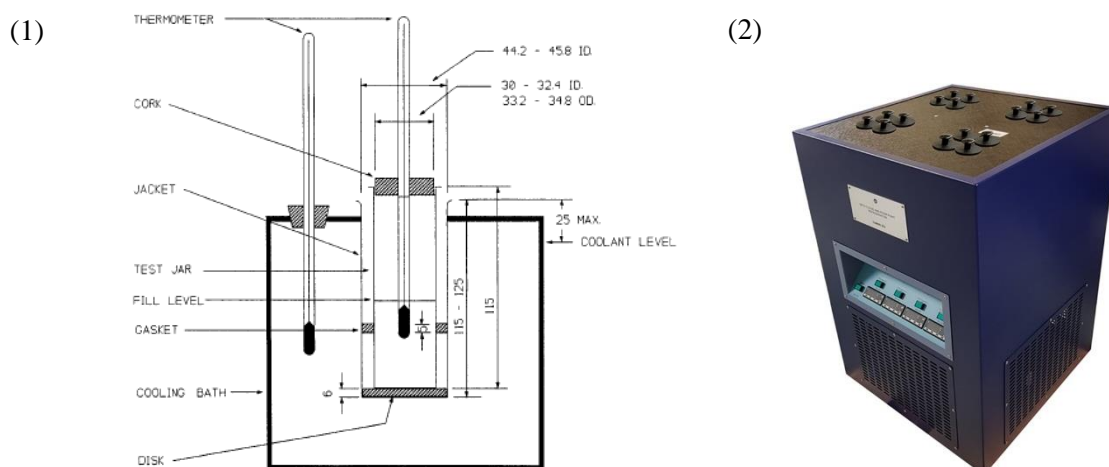
Дестилациони балон је загреван помоћу пламеника тако да брзина кондензовања капи у ерленмајеру буде 15 ± 5 капи у току 10 s. Дестилација се сматра завршеном када кондензовање капи престане. Тако добијени дестилат је коришћен у даљој анализи.

Следећи корак је обухватио таложее парафина из добијеног дестилата помоћу смеше диетил-етра и апсолутног етанола (1:1 V/V) хлађењем на -20 °C. Исталожени парафини су издвајани филтрацијом на сниженом притиску уз хлађење на -20 °C, након чега је филтер папир са издвојеним парафинима испиран топлим бензином (петролетром) и филтрат скупљан у одговарајућем ерленмајеру. Добијени филтрат је упарен, осушен на 125 °C и охлађен у ексикатору. Поновно таложее парафина из добијеног филтрата је урађено помоћу ацетона на -20 °C. Сталожени парафини су процеђени кроз филтер папир, са ког су растворени испирањем помоћу топлог бензина. Нови бензински филтрат је скупљан у петријевој шољи, након чега је упараван до сува. Заостали талог парафина је осушен на 125 °C, а затим охлађен у ексикатору, након чега је измерена његова маса. На основу масе издвојених парафина и масе полазног узорка добијен је масени удео парафина. Резултати су приказивани са тачношћу 0,1 мас.%. За сваки узорак нафте су рађене по две пробе из дестилата.

5.2.3. Одређивање тачке течења

Одређивање тачке течења нафте је урађено према стандардној методи [ASTM D5853-24](#) „Стандардна метода испитивања тачке течења сирових нафти“, којом се одређују тачке течења у опсегу од 45 до -36 °C. Узорци сирове нафте су претходно загревани на 45 °C \pm 1 °C у воденом купатилу. Нафте које ни на температури од 45 °C нису у течном стању, загреване су на температуру која је барем 9 °C виша од очекиване тачке течења. Тако загрејан узорак нафте је сипан у одговарајућу провидну стаклену кивету, до линије назначене на кивети. Одмах након тога кивета је затворена плутаним чепом кроз који пролази термометар. Након тога је приступљено хлађењу узорка, при чему је од почетне температуре (45 °C) па наниже на свака три степена испитивана течљивост узорка благим нагињањем кивете (на око 45°) и посматрањем да ли долази до кретања узорка у кивети. Хлађење до $+30$ °C се одвијало на ваздуху, док је за ниже температуре коришћен криостат *Stanhope-Seta Seta Cloud and Pour Point Cryostat – 93531-8* (слика 56) на следећи начин:

- уколико је узорак био течан на $+30$ °C, кивета је пренета у расхладну комору на 0 °C;
- уколико је узорак био течан на $+9$ °C, кивета је пренета у расхладну комору на -18 °C,
- уколико је узорак био течан на -9 °C, кивета је пренета у расхладну комору на -33 °C,
- уколико је узорак био течан на -24 °C, кивета је пренета у расхладну комору на -51 °C.



Слика 56. Схематски приказ опреме за одређивање тачке течења према стандардној методи [ASTM D5853-24](#) (1); криостат *Stanhope-Seta Seta Cloud and Pour Point Cryostat – 93531-8* (2).

Све док је узорак у кивети показивао кретање при нагињању, вршено је даље хлађење. Када узорак у кивети није показивао кретање при нагињању, кивета је задржавана у хоризонталном положају током 5 секунди, и уколико и тада није било кретања, забележена је температура. На забележену температуру је, према упутству из стандардне методе *ASTM D5853-24*, додата корекција од +3 °C. Добијена вредност представља тачку течења испитиваног узорка нафте. Уколико је узорак и на температури од -36 °C показивао кретање, процес хлађења је заустављен, а тачка течења је изражена као ≤ -36 °C.

5.2.4. Одређивање садржаја асфалтена

Одређивање садржаја асфалтена у нафти је рађено по стандардној методи *ASTM D6560-22* „Стандардна метода за одређивање асфалтена (нерастворних у хептану) у сировој нафти и нафтним дериватима“. Метода се заснива на таложењу асфалтена помоћу *n*-хептана из талога који заостаје након дестилације нафте до температуре од 260 °C. Примењује се за одређивање садржаја асфалтена у опсегу од 0,5 до 30,0 мас. %.

Први корак у методи обухвата дестилацију нафте помоћу апарата *Stanhope-Seta Setastill Distillation – 11860-3* (слика 60). У дестилациони балон је одмерено око 100 ml узорка нафте и на аналитичкој ваги је измерена тачна маса узорка. Балон је постављен у апарат за дестилацију и загреван до 260 °C, тако да брзина дестилације буде 2-2,5 ml дестилата/min, тј. једна кап у секунди. Након тога је балон са непредестилованим делом нафте охлађен и измерена је маса добијеног остатка. Из њега је издвојена одређена количина узорка (4-10 g, у зависности од очекиване вредности садржаја асфалтена) и његова маса измерена у балону са брушеним грлом. У тако одмерен узорак је додат *n*-хептан, у количини од 30 ml на сваки грам узорка. На балон је постављен рефлукс-кондензатор и смеша је загревана до кључања на пешчаном купатилу у току 1 h. Након тога је балон остављен да се хлади на собној температури, у трајању од 1,5 h на тамном месту. По истеку тог времена, исталожени асфалтени су издвојени цеђењем на филтер-папиру. Након тога, асфалтени на филтер-папиру су додатно испирани помоћу врућег *n*-хептана у рефлукс-екстрактору. Испирање је изведено до потпуног обезбојавања *n*-хептана. Затим је овако испран талог асфалтена на исти начин растваран помоћу толуена у рефлукс-екстрактору, све до обезбојавања филтер-папара. Раствор асфалтена у толуену је упарен до сува помоћу ротационог вакуум-упаривача, а заостали талог у балону је осушен на температури од 105 °C и охлађен у ексикатору. На основу добијене масе исталожених асфалтена, масе талога који заостаје након дестилације нафте до температуре од 260 °C и полазне масе узорка, израчунат је масени удео асфалтена у узорку.

5.2.5. Одређивање укупног киселинског броја

Одређивање укупног киселинског броја нафти је урађено према стандардној методи *ASTM D664-24* „Стандардна метода испитивања киселинског броја нафтних деривата потенциометријском титрацијом“. Метода је заснована на киселинско-базној титрацији помоћу раствора калијум-хидроксида познате концентрације и обухвата опсег киселинских бројева од 0,1 до 150 mg KOH/g нафте. За анализу је коришћен аутоматски потенциометријски титратор *Metrohm 848 Titrino plus* (слика 57).

Припремни део методе обухвата калибрацију титратора помоћу пуфера (pH 4, pH 7 и pH 10), утврђивање тачне концентрације раствора калијум-хидроксида и анализу следеће пробе. У зависности од очекиване вредности киселинског броја, у стакленој чаши је одмерено између 3 g и 10 g испитиване нафте, која је затим растворена у смеси изопропанол : толуен : вода у запреминском односу 500 : 495 : 5. Чаша са тако припремљеним узорком је смештена у аутоматски титратор на постоље за анализу, а у чашу је урођена механичка мешалица пропелерског типа, температурни сензор, врх аутоматске бирете запреmine 5 ml и стаклена електрода *LL Solvotrode easyClean 6.0229.010* за титрације у неводеној средини.

Аутоматска титрација је извођена помоћу раствора калијум-хидроксида у изопропанолу. По завршеном мерењу, са дисплеја аутоматског титратора су преузети добијени резултати, приказани као маса утрошеног калијум-хидроксида при титрацији једног грама нафте (mg KOH/g нафте).



Слика 57. Аутоматски потенциометријски титратор *Metrohm 848 Titrino plus*.

5.2.6. Одређивање угљеничног остатка

Одређивање угљеничног остатка је урађено по методи *SRPS EN ISO 10370:2016* „Нафтни производи – Одређивање угљеничног остатка – Микрометода“. Метода је заснована на одређивању масе остатка након испаравања и пиролизе нафте на 500 °C и примењује се у опсегу угљеничних остатака од 0,10 до 30 мас.%. Одређена маса нафте је измерена у специјалној стакленој бочици запремине 2 ml. Бочица са узорком је стављена на одговарајуће место у апарат *Stanhope-Seta Micro Carbon Residue Tester 97400-2* за одређивање угљеничног остатка (слика 58).



Слика 58. Апарат *Stanhope-Seta Micro Carbon Residue Tester 97400-2* за одређивање угљеничног остатка микрометодом.

Приликом одмеравања узорка и постављања у апарат не сме да дође до контакта са руком, па се све време бочица хвата пинцетом. У апарату је постепено загревана до 500 °C брзином од 10-15 °C/min, у струји азота при протоку од 150 ml/min. По достизању 500 °C, загревање је настављено на тој температури током 15 min.

У току анализе, продукти испаравања и пиролизе бивају уклоњени струјом азота, док у бочици заостаје неиспарљиви талог, односно угљенични остатак. По завршеној пиролизи апарат се хлади у струји азота, при протоку од 600 ml/min. Бочица са узорком се преноси у ексикатор, па се након одређеног времена мери маса добијеног остатка. На основу полазне масе узорка нафте и масе добијеног остатка, израчунава се масени удео угљеничног остатка нафте. Резултати се приказују са тачношћу од 0,01 мас.%.

5.2.7. Одређивање динамичког вискозитета

Одређивање динамичког вискозитета нафте урађено је према документованој „*in house*“ методи *DM 066*: Испитивање реолошких карактеристика узорака на реометру *MCR 302 Anton Paar* – Поступак Г. Метода је заснована на праћењу промене динамичког вискозитета узорка са снижавањем температуре. Одређивање је изведено на реометру *Anton Paar MCR 302*, помоћу мерног система концентричних цилиндара (*CC-27* вретено-цилиндар систем; слика 59). Мерења су изведена у ротационом режиму рада, по *Searle* принципу. Сва мерења су рађена на атмосферском притиску.

(a)



(б)



Слика 59. Модуларни компактни реометар *Anton Paar MCR 302* (a); *CC-27* вретено-цилиндар мерни систем (б).

Приближно 19 ml хомогенизоване, деемулговане нафте је пренето у мерни цилиндар, који је смештен у термичку мерну ћелију реометра (*Air-Cooled Peltier System C-PTD 180/AIR*), након чега је вретено уроњено у цилиндар са узорком. У софтверу *Rhecompass* су подешени следећи радни услови: константна брзина смицања између 2 s^{-1} и 10 s^{-1} , у зависности од природе нафте, брзина снижавања температуре од 1 °C/min , 76 мерних тачака, као и одговарајућа почетна и крајња температура мерења. Почетна температура мерења је била условљена почетком дестилације нафте (није смела бити виша од наведене), док је за крајњу температуру узимана вредност до око 10 °C испод тачке течења нафте. Само мерење је рађено аутоматски, при чему су као резултат добијане вредности динамичког вискозитета (у $\text{mPa}\cdot\text{s}$) и температуре (у °C) за сваку мерну тачку, као и график зависности логаритма динамичког вискозитета нафте од температуре.

5.2.8. Одређивање карактеристика дестилације на атмосферском притиску

Одређивање карактеристика дестилације нафте на атмосферском притиску је урађено по стандардној методи *SRPS EN ISO 3405:2019* „Нафтни и сродни производи природног или синтетичког порекла – Одређивање карактеристика дестилације на атмосферском притиску“. Метода је заснована на постепеном загревању узорка нафте, уз читавање температуре на термометру и запремине предестилованог кондензата, при чему се региструју и маса непредестилованог остатка у балону и губици током дестилације. Погодна је за узорке са почетном тачком кључања од минимум 0 °С и крајњом тачком кључања од максимално 400 °С. За дестилацију на атмосферском притиску је коришћен апарат *Stanhope-Seta Setastill Distillation – 11860-3*, који се састоји дестилационог кућишта са електричним грејачем, вентилатором за хлађење и интегрисаним кондензатором (слика 60).



Слика 60. Апарат за атмосферску дестилацију *Stanhope-Seta Setastill Distillation – 11860-3*.

У дестилациони балон је одмерен узорак од 100 ml нафте. Дестилациони балон са узорком је постављен на одговарајући грејач у апарату за дестилацију. Цев за пару је повезана са интегрисаним кондензатором, на балон је монтиран термометар, а испод изводне цеви кондензатора је стављена градуисана мензура као реципијент. Дестилациони балон са узорком је постепено загреван и забележена је прва кап кондензата као почетна тачка кључања нафте, очитана са тачношћу 0,5 °С. Након тога, настављено је праћење издвајања кондензата у интервалима од 5 запр. % и сваки пут је забележена температура. Дестилација је прекинута када се није примећивало даље издвајање кондензата и када је температура у балону почела да опада. Температура пре пада је забележена као крајња тачка кључања нафте. На основу добијених резултата запреминског удела предестиловане фракције и одговарајућих температура конструисане су криве дестилације.

5.3. Одређивање компонентног састава нафти гасном хроматографијом са пламенојонизујућом детекцијом

Одређивање компонентног састава нафте гасном хроматографијом са пламенојонизујућом детекцијом је рађено на гасном хроматографу *Хроматэк Кристалл 9000* са уграђеним пламенојонизујућим детектором (слика 61), у лабораторији *Upstream* НТЦ НИС Нафтагас д.о.о. Раздвајање компонената нафте је вршено на неполярној капиларној колони *CP-Sil 5 CB* (30 m × 0.53 mm × 1.5 µm). Као носећи гас је коришћен хелијум, са протоком од 17,2 ml/min.

Узорци деемулгованих нафти су растворени у угљен-дисулфиду, у масеном односу 1:10, па затим инјектовани у испаривач помоћу аутоматског инјектора. Температура испаривача је програмирана тако да расте од 40 °С до 310 °С брзином од 50 °С/min. Пећница

у којој је смештена колона је загревана од 0 °C (изотермално у току 2 min) до 305 °C (изотермално у току 57 min), брзином од 15 °C/min. Температура детектора је била 350 °C. Идентификација хроматографских максимума је урађена помоћу софтверског програма *Хроматек Аналитик 3.0*, на основу ретенционих времена стандардне смеше угљоводоника ASTM® D2887/D5307 Column Resolution Test Mix, 48889, Supelco. Ова анализа је омогућила одређивање расподеле угљоводоника у нафтама у опсегу C₁-C₄₄₊.



Слика 61. Гасни хроматограф *Хроматек Кристалл 9000* са уграђеним пламенојонизујућим детектором и системом за хлађење.

5.4. Одређивање структурних карактеристика нафти инфрацрвеном спектроскопијом

Апсорпциони инфрацрвени спектри су снимани помоћу *Thermo Fisher Scientific Nicolet 380* инфрацрвеног спектрометра са Фуријеовом трансформацијом и деутерисаним триглицин-сулфатним (*DTGS*) детектором (слика 62), у лабораторији *Upstream* НТИЦ НИС Нафтагас д.о.о.

Велики вискозитет и јака апсорпција нафти су онемогућили добијање спектра помоћу ћелије за течне узорке или КВг пилуле. Ове потешкоће су избегнуте коришћењем технике за ометену тоталну рефлексију и *Smart Orbit Diamond ATR* ћелије, која је обезбедила удобност и лакоћу мерења, као и добар однос сигнала и шума. Спектри су снимани са 1024 скана у области 500-4000 cm⁻¹, са резолуцијом од 4 cm⁻¹, користећи *Thermo Scientific OMNIC Spectra Software* без накнадне корекције и обраде. Пре сваког узорка је као слепа проба сниман *single-beam* спектар позадине (тј. ваздуха).

Поновљивост и прецизност су провераване помоћу два до три узастопна мерења истог узорка нафте. Између мерења, површина дијамантског кристала је темељно чишћена помоћу изопропанола или етанола. Испаравање растварача је праћено на два начина: визуелно и одсуством карактеристичних апсорпционих трака у спектру.

За испитивање инфрацрвеном спектрометријом коришћене су врло мале количине узорака. Испитиване деумулговане нафте које су на собној температури биле у получврстом или чврстом стању, наносене су на површину кристала помоћу шпатуле, док су нафте које су биле у течном стању наносене помоћу Пастерове пипете у виду капи.



Слика 62. *Thermo Fisher Scientific Nicolet 380 FTIR* спектрометар са *DTGS* детектором и *Smart Orbit Diamond ATR* ћелијом.

5.5. Изоловање нафтних фракција помоћу хроматографије на микроколони

Деэмулговане нафте су методом хроматографије на микроколони раздвајане на три фракције: фракцију засићених угљоводоника, фракцију ароматичних угљоводоника и поларну NSO-фракцију, без претходног таложења асфалтена (због њиховог врло ниског садржаја и губитка лакоиспарљивих једињења током овог процеса). Раздвајање нафте је урађено на мини-колони формираној у Пастеровој пипети, у складу са методом описаном у [Bastow et al. \(2007\)](#), у лабораторији *Upstream* НТЦ НИС Нафтагас д.о.о. Стационарна фаза је формирана паковањем приближно 0,6 g силика-гела (гранулације 0,063-0,2 mm) на суво, који је претходно сушен на 120 °C током 8 h. Стационарна фаза је затим активирана помоћу *n*-хексана у количини од три мртве запремине колоне. На тако припремљени адсорпциони стуб нанет је узорак нафте (око 20 mg), растворен у минималној количини *n*-хексана. Елуирање фракције засићених угљоводоника је урађено помоћу 2 ml *n*-хексана. Фракција ароматичних угљоводоника је елуирана помоћу 2 ml меше *n*-хексана и метилен-хлорида у запреминском односу 7:3, док је поларна фракција елуирана смешом метилен-хлорида и метанола у запреминском односу 1:1 до обезбојавања адсорпционог стуба. При овој анализи асфалтени заостају у виду талоба на врху колоне. Сви елуати су скупљани у одговарајуће виале познате масе, које су затим остављане у дигестору током ноћи, како би растварач испарио на собној температури. Након тога су измерене масе добијених фракција.

5.6. Одређивање молекулског састава нафте гасном хроматографијом са масеном спектрометријом

Фракције засићених и ароматичних угљоводоника издвојене из нафте су анализиране гаснохроматографско-масеноспектрометријском методом. Анализе су изведене на Хемијском факултету Универзитета у Београду, на Катедри за примењену хемију, на систему који се састоји од гасног хроматографа *Agilent 7890A* са капиларном колоном (30 m × 0,25 mm; стационарна фаза *HP5-MS*, дебљине филма 0,25 μm) и квадруполног масеног детектора *Agilent 5975C* (слика 63).

Узорци су растварани у пропорцији од 30 μl *n*-хексана на сваки милиграм фракције и инјектовани у гасни хроматограф. Температура инјектора је износила 250 °C, а разделник је био подешен на 1:5. Као носећи гас је коришћен хелијум, са брзином протока од 1,5 ml/min. Пећница у којој је смештена колоне је загревана од 80 °C до 300 °C, брзином од 2 °C/min, затим 20 min изотермално, па до 310 °C брзином од 10 °C/min и на крају 1 min изотермално.

Температура у квадруполу је износила 150 °С, а на електронском извору 230 °С. Енергија јонизујућих електрона је била 70 eV, а детектовани су фрагменти у опсегу маса од 45 Da до 600 Da. Добијени хроматограми и масени спектри су анализирани у програму *Agilent Technologies MSD ChemStation Data Analysis Software F.01.00.1903*. Једињења су идентификована поређењем добијених масених спектра и ретенционих индекса са литературним подацима и подацима из библиотеке масених спектра *NIST5a*. Квантитативни параметри добијени су интеграцијом површина хроматографских максимума у одговарајућим фрагментограмима маса.



Слика 63. Гасни хроматограф *Agilent 7890A* са масеним детектором *Agilent 5975C*.

6. Резултати и дискусија

6.1. Карактеризација нафте на основу физичко-хемијских карактеристика

6.1.1. Нафте нафтног поља „Турија север“

У табели 13 су сумирани подаци о основним физичко-хемијским карактеристикама нафте НП „Турија север“. Добијене вредности густине за испитиване узорке на 15 °С варирају од 861 kg/m³ до 908 kg/m³, са средњом вредношћу од 888 kg/m³. Према руском стандарду за технолошку класификацију нафте ГОСТ Р 51858-2020, Tus-142 са вредношћу густине од 861 kg/m³ спада у средње нафте, Tus-044 са 908 kg/m³ у битуминозне нафте, док се остале нафте сврставају у тешке.

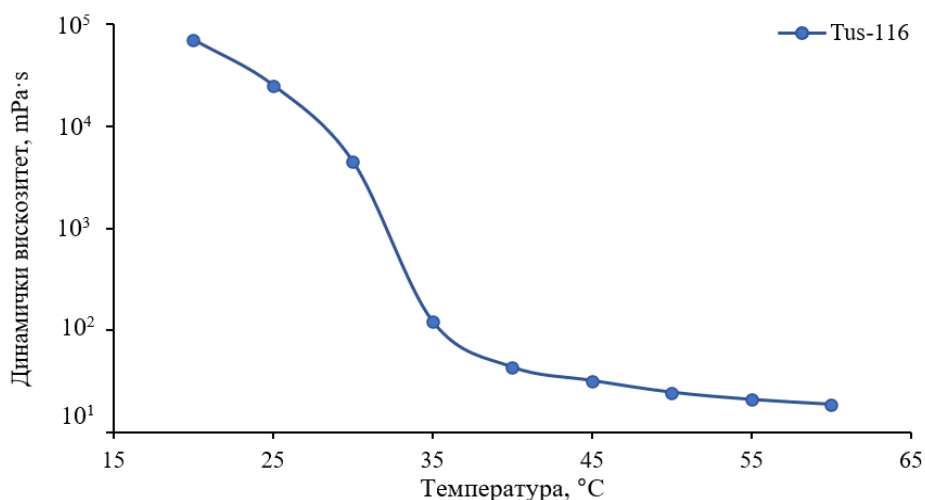
Табела 13. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафте НП „Турија север“

Ознака узорка	Густина на 15 °С (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°С)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg KOH/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Tus-003X	895,2	26,6	13,8	39	0,35	-	5,53
Tus-004X	890,9	27,3	10,9	33	0,60	0,20	5,10
Tus-010	884,8	28,4	-	-	0,99	-	-
Tus-015/1	887,7	27,9	-	-	1,31	-	-
Tus-016	882,6	28,8	14,1	33	1,30	0,22	4,75
Tus-020	891,0	27,3	-	-	1,31	-	-
Tus-026	886,1	28,2	17,3	33	1,60	0,23	4,72
Tus-029	880,5	29,2	16,2	30	1,60	0,83	4,73
Tus-031	893,9	26,8	-	-	0,90	-	-
Tus-034	879,7	29,4	15,8	36	0,39	0,27	4,53
Tus-035	896,1	26,4	6,1	30	0,80	0,30	5,30
Tus-040	890,9	27,3	10,5	36	0,80	0,17	5,06
Tus-041	886,4	28,1	10,4	36	0,90	0,19	4,98
Tus-044	907,7	24,4	4,9	33	0,60	0,41	5,80
Tus-054	892,3	27,1	-	-	1,57	-	-
Tus-060	887,9	27,9	9,9	33	0,60	0,29	4,53
Tus-067	890,0	27,5	10,5	33	0,80	0,20	4,43
Tus-072	895,4	26,5	14,1	24	0,35	-	4,81
Tus-083	888,9	27,7	9,7	36	0,75	0,11	4,81
Tus-084	895,2	26,6	6,6	33	0,70	0,22	4,81
Tus-088	893,2	26,9	7,0	-	0,55	0,25	4,75
Tus-090	888,6	27,7	-	-	1,16	-	-
Tus-092	879,2	29,4	9,4	36	1,35	0,17	5,04
Tus-111	893,0	27,0	7,7	33	0,65	0,23	4,54
Tus-112	892,1	27,1	6,6	33	0,65	0,36	4,83
Tus-115	895,2	26,6	12,7	30	-	-	4,89
Tus-116	890,5	27,4	15,1	36	0,15	-	5,09
Tus-117	897,9	26,1	8,6	36	0,70	0,20	5,45
Tus-119	880,2	29,3	11,2	36	0,70	0,10	4,90
Tus-120	883,7	28,6	-	-	1,12	-	-
Tus-121	896,4	26,4	-	36	0,45	-	4,83
Tus-135H	885,9	28,2	9,9	33	0,70	0,19	5,09
Tus-136H	884,6	28,5	6,3	36	0,75	0,18	5,09
Tus-137	880,0	29,3	11,4	36	0,80	0,18	4,49
Tus-138/2	884,6	28,5	7,3	36	0,65	0,19	5,03
Tus-139	883,3	28,7	10,5	36	0,70	0,23	5,00
Tus-142	861,0	32,8	6,3	36	0,80	0,10	3,67
Tus-144	878,3	29,6	9,5	36	0,60	0,23	4,11
Минимум	861,0	24,4	4,9	24	0,15	0,10	3,67
Максимум	907,7	32,8	17,3	39	1,60	0,83	5,80
Ср. вредност	888,2	27,8	10,3	33	0,83	0,24	4,86

Упоредо са тим, по класификацији нафти на основу вредности API густине (Pavlov *et al.*, 2022), све испитиване нафте са опсегом густина 24,4-29,6 °API сврставају се у средње нафте. Једини изузетак је лака нафта Tus-142, са вредношћу од 32,8 °API.

Садржај парафина у испитиваним узорцима варира од 4,9 мас.% до 17,3 мас.%, са средњом вредношћу од 10,3 мас.%. Према класификацији нафти на основу садржаја парафина (Шпуров *et al.*, 2016), све испитиване нафте се сврставају у високопарафинске (> 6 мас.% парафина). Једини изузетак је нафта Tus-044, са садржајем парафина од 4,9 мас.%, што је сврстава у групу парафинских нафти. Готово све испитиване нафте су на собној температури у чврстом агрегатном стању, што потврђују и њихове вредности тачке течења, које се крећу у опсегу 24-39 °C, при чему највећи број узорака (њих 26) има вредност од 33 °C или 36 °C. Тако високе вредности тачке течења су у складу са високим садржајем парафина у нафтама. Насупрот томе, садржај асфалтена у свим испитиваним нафтама је низак и варира од 0,15 мас.% до 1,60 мас.%. У складу са подацима из литературе, ове нафте се сврставају у нискоасфалтенске нафте (< 3,0 мас.% асфалтена, Шпуров *et al.*, 2016). Туријске нафте се сматрају неутралним нафтама, с обзиром да се вредности укупног киселинског броја крећу у опсегу 0,10-0,83 mg KOH/g нафте, при чему само један од испитиваних узорака (Tus-029 са 0,83 mg KOH/g нафте) прелази дефинисану граничну вредност за киселе нафте од 0,5 mg KOH/g нафте (Shah *et al.*, 2016).

Типичан пример температурних кривих динамичког вискозитета је дат на слици 64. Вредности динамичког вискозитета нафти на температури од 50 °C, на којој се оне понашају као њутновске течности, крећу се у опсегу од 10,17 mPa·s до 36,01 mPa·s (табела 14). Са смањењем температуре, као што је и очекивано, наведене вредности расту. Релативно ниске вредности динамичког вискозитета на вишим температурама, као и нагли скок динамичког вискозитета при хлађењу, који се може уочити на приказаном графику (слика 64), у складу су са компонентним саставом туријских нафти, пре свега због високог садржаја парафина. Наиме, парафини имају тенденцију да на нижим температурама образују центре кристализације, а затим и веће агломерате, који показују значајан утицај на реолошка својства нафте, пре свега у погледу њене течљивости. Настанак парафинских кристала доводи до смањења течљивости, а формирање већих агрегата парафина и до потпуног престанка течљивости нафте.



Слика 64. Логаритамска крива зависности вискозитета нафте Tus-116 од температуре.

Табела 14. Вредности динамичког вискозитета нафти НП „Турија север“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури								
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C
Tus-003X	-	-	31,53	-	56,33	-	-	-	-
Tus-004X	16,67	18,22	22,04	27,47	35,71	222,7	7451	36000	87840
Tus-015/1	19,53	-	30,11	-	44,44	-	-	-	-
Tus-016	12,08	15,02	17,95	22,18	28,36	-	-	-	-
Tus-020	15,15	-	21,28	-	34,39	-	-	-	-
Tus-026	14,04	16,64	20,22	24,77	34,54	-	-	-	-
Tus-029	-	-	-	120,4	129,5	151,9	-	-	-
Tus-034	-	-	20,10	23,20	27,60	-	-	-	-
Tus-035	17,32	20,43	25,00	30,07	40,27	62,12	1088	7868	22560
Tus-040	17,02	18,05	21,36	25,90	33,05	114,8	6598	26030	91380
Tus-041	15,66	17,43	21,05	26,14	33,95	108,6	8173	35380	74480
Tus-044	25,82	29,07	36,01	44,30	56,90	86,72	2640	15710	36380
Tus-060	14,95	16,57	19,75	23,70	29,50	43,42	1316	15080	40410
Tus-067	12,56	14,00	16,65	20,24	25,09	34,50	1033	8629	24410
Tus-072	19,00	-	25,60	-	38,40	-	91,60	-	-
Tus-083	6,385	7,726	10,17	12,91	17,02	54,71	5796	32150	102100
Tus-084	15,98	17,38	21,07	25,42	32,08	44,43	930,5	8233	23530
Tus-088	17,36	20,99	24,00	29,78	37,30	53,01	141,7	749,1	1858
Tus-092	12,44	13,36	16,00	19,46	24,45	51,79	4195	25780	69490
Tus-111	13,77	14,94	18,03	21,13	25,96	34,38	682,5	11530	26840
Tus-112	15,57	17,45	20,88	25,21	31,25	46,26	2426	14790	39380
Tus-115	16,63	19,88	23,45	29,63	40,07	61,80	-	-	-
Tus-116	18,58	20,72	24,39	31,77	43,03	121,0	4485	25210	70600
Tus-117	20,79	22,82	27,86	35,44	46,36	449,6	11560	36150	97530
Tus-119	14,85	15,84	19,01	24,21	32,69	549,2	15660	53980	106900
Tus-120	15,17	-	21,43	-	37,07	-	-	-	-
Tus-121	16,55	-	24,55	-	42,59	-	-	-	-
Tus-135H	14,24	15,76	18,88	23,25	29,57	49,21	2898	21850	53760
Tus-136H	17,39	18,79	22,72	29,00	38,02	494,2	11980	41140	124600
Tus-137	11,55	12,80	14,99	18,57	23,49	42,74	2911	20360	50430
Tus-138/2	16,53	17,84	21,45	27,03	35,28	128,5	7368	30140	67030
Tus-139	14,21	15,64	18,88	23,08	30,09	69,73	5455	28710	69110
Tus-142	7,562	8,337	10,19	12,66	16,83	97,95	6066	25090	65100
Tus-144	11,34	12,37	14,56	17,61	22,21	39,33	3542	23440	57880
Минимум	6,385	7,726	10,17	12,66	16,83	34,38	91,60	749,1	1858
Максимум	25,82	29,07	36,01	120,4	129,5	549,2	15660	53980	124600
Ср. вредност	15,42	16,69	21,34	28,25	36,97	128,8	4783	23581	60591

Почетна тачка кључања за нафте НП „Турија север“ је у опсегу од 52-112 °C, а крајња у опсегу 288-349 °C (табела 15). Садржај лаке или бензинске фракције, са тачком кључања до 200 °C, износи 10-15 запр.%. Укупан предестиловани удео узорка (тзв. светла фракција), са тачком кључања до максимално 350 °C, за највећи број нафти достиже 23-36 запр.%. Добијене вредности угљеничног остатка испитиваних нафти су униформне и у распону од 3,67-5,80 мас.% (табела 13), што је у складу са ниским вредностима укупне предестиловане фракције.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру нафтног поља „Турија север“ може се закључити да су сви узорци показали велику сличност, те да се са аспекта групних параметара ово поље може сматрати хомогеним.

Табела 15. Преглед карактеристика дестилације нафти НП „Турија север“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°C)												Σ%
	ПТК	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%	КТК	
Tus-004X	67	133	184	236	275	-	-	-	-	-	-	310	24
Tus-016	67	125	170	215	260	292	315	-	-	-	-	316	32
Tus-026	70	130	174	225	262	292	-	-	-	-	-	304	28
Tus-029	52	132	188	233	270	298	-	-	-	-	-	308	29
Tus-034	58	105	147	185	237	268	300	-	-	-	-	311	33
Tus-035	65	130	175	229	275	305	321	332	341	345	347	349	53
Tus-040	110	156	208	255	287	-	-	-	-	-	-	322	23
Tus-041	67	125	169	225	273	300	315	-	-	-	-	318	32
Tus-044	93	147	212	275	308	330	-	-	-	-	-	333	29
Tus-060	64	120	167	225	264	286	-	-	-	-	-	290	27
Tus-067	88	125	150	175	227	265	286	306	-	-	-	310	36
Tus-083	79	132	191	245	283	-	-	-	-	-	-	317	23
Tus-084	93	146	186	243	271	300	-	-	-	-	-	323	29
Tus-088	70	135	188	235	275	303	318	327	239	330	-	331	46
Tus-092	58	118	158	214	265	298	-	-	-	-	-	312	29
Tus-111	74	138	184	231	267	295	318	332	339	-	-	342	44
Tus-112	74	125	165	214	250	280	295	308	318	322	-	324	49
Tus-115	65	125	174	131	270	295	312	322	324	334	335	336	53
Tus-117	112	154	191	245	275	303	-	-	-	-	-	310	26
Tus-119	57	113	157	210	256	289	-	-	-	-	-	294	27
Tus-135H	62	125	200	271	-	-	-	-	-	-	-	318	17
Tus-136H	73	125	162	210	256	282	-	-	-	-	-	302	29
Tus-137	58	114	156	213	261	283	-	-	-	-	-	288	28
Tus-138/2	92	143	183	230	270	298	-	-	-	-	-	314	29
Tus-139	59	120	168	215	263	292	-	-	-	-	-	307	29
Tus-142	68	109	142	175	218	253	290	-	-	-	-	310	34
Tus-144	69	119	157	200	246	281	306	-	-	-	-	310	32
Минимум	52	105	142	131	218	253	286	306	239	322	335	288	17
Максимум	112	156	212	275	308	330	321	332	341	345	347	349	53
Ср. вредност	73	128	174	221	264	291	307	321	312	333	341	315	32

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

6.1.2. Нафте из западног дела нафтно-гасног поља „Палић“

У табели 16 су сумирани подаци о основним физичко-хемијским карактеристикама испитиваних нафти из западног дела НГП „Палић“. Вредности густине за испитиване узорке на 15 °C варирају од 861 kg/m³ до 885 kg/m³, са средњом вредношћу од 874 kg/m³. Према стандарду ГОСТ Р 51858-2020, 6 од 11 испитиваних узорка спадају у средње нафте, док се преостале сврставају у тешке. Упоредо са тим, по класификацији нафти на основу вредности API густине (Pavlov *et al.*, 2022), 7 од 11 испитиваних узорка са опсегом густина 28,4-31,0 °API се сврставају у средње нафте, док преостала 4 узорка са вредностима преко 31,1°API спадају у лаке нафте.

Садржај парафина у испитиваним узорцима варира од 3,5 мас.% до 6,9 мас.%, са средњом вредношћу 5,0 мас.%. Према класификацији нафти на основу садржаја парафина (Шпуров *et al.*, 2016), све испитиване нафте се сврставају у парафинске, осим нафте Рсј-043, чији садржај парафина (6,9 мас.%) незнатно прелази границу од 6,0 мас.%, на основу чега се сврстава у високопарафинске нафте. Вредности тачке течења су опсегу 18-30 °C, при чему највећи број узорка има вредност тачке течења од 24 °C или 27 °C. Садржај асфалтена је низак у свим испитиваним узорцима и за највећи број њих је близу вредности од 1,0 мас.%, на основу чега се све испитиване нафте сматрају нискоасфалтенским (Шпуров *et al.*, 2016).

Табела 16. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафте из западног дела НПП „Палић“

Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg KOH/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Pcj-001X	883,6	28,6	4,5	21	1,1	0,11	3,79
Pcj-002X	877,7	29,7	5,2	27	0,9	0,27	3,45
Pcj-003X	868,2	31,5	3,8	24	1,1	0,29	3,17
Pcj-004X	866,5	31,8	5,4	24	1,0	0,38	3,81
Pcj-005X	881,4	29,0	4,5	24	0,9	0,30	3,87
Pcj-037	870,6	31,0	5,5	27	1,0	0,23	3,51
Pcj-038	882,9	28,8	4,6	30	1,1	0,05	3,78
Pcj-039	885,2	28,4	5,2	27	0,8	0,25	3,76
Pcj-040	861,4	32,8	6,0	24	0,5	0,10	2,79
Pcj-043	868,6	31,4	3,5	18	0,8	0,25	3,37
Pcj-046	870,7	31,0	6,9	27	0,9	0,10	3,31
Минимум	861,4	28,4	3,5	18	0,5	0,05	2,79
Максимум	885,2	32,8	6,9	30	1,1	0,38	3,87
Ср. вредност	874,3	30,4	5,0	24	0,9	0,21	3,51

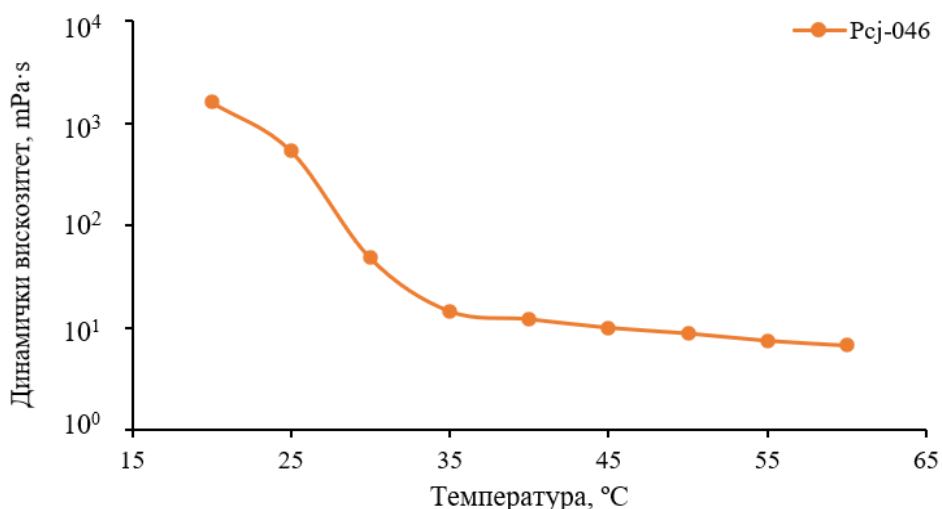
Палићке нафте се не сматрају киселим нафтама, с обзиром да се вредности укупног киселинског броја крећу у опсегу 0,05-0,38 mg KOH/g нафте, што је значајно ниже од минималне вредности за киселе нафте од 0,5 mg KOH/g нафте (Shah *et al.*, 2016).

Вредности динамичког вискозитета нафте на температури од 50 °C, на којој се оне понашају као њутновске течности, крећу се у уском опсегу од 7,1 mPa·s до 15,3 mPa·s (табела 17). Са смањењем температуре најпре долази до благог раста динамичког вискозитета, све до области у којој почиње кристализација парафина, након чега се уочава нагли скок вискозитета (слика 65).

Табела 17. Вредности динамичког вискозитета нафте из западног дела НПП „Палић“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури								
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C
Pcj-001X	9,340	10,55	12,42	14,54	17,33	21,29	57,29	183,7	535,6
Pcj-002X	7,807	9,090	10,44	12,27	14,73	17,39	54,44	384,1	1059
Pcj-003X	6,437	7,396	8,445	9,797	11,63	13,74	45,40	289,5	797,7
Pcj-004X	11,06	13,13	15,26	17,95	21,68	32,18	120,5	401,2	-
Pcj-005X	9,313	10,67	12,48	14,60	17,73	21,66	99,18	673,4	1920
Pcj-035	6,874	7,923	9,065	10,56	12,67	15,33	36,97	354,8	1041
Pcj-038	9,470	10,84	12,81	14,84	17,70	21,98	100,8	429,1	1288
Pcj-039	10,68	12,55	14,63	17,45	21,63	26,66	123,0	924,0	2649
Pcj-040	5,558	6,074	7,121	7,895	9,520	11,05	19,39	193,7	554,9
Pcj-043	6,251	7,027	8,279	9,461	11,06	13,08	25,59	178,6	596,4
Pcj-046	6,724	7,490	8,838	10,03	12,16	14,54	48,08	534,2	1597
Минимум	5,558	6,074	7,121	7,895	9,520	11,05	19,39	178,6	535,6
Максимум	11,06	13,13	15,26	17,95	21,68	32,18	123,0	924,0	2649
Ср. вредност	8,138	9,340	10,89	12,67	15,26	18,99	66,42	413,3	1204

Криве зависности динамичког вискозитета од температуре за све испитиване нафте из НПП „Палић“ имају исти тренд, са сличним вредностима динамичког вискозитета на одговарајућим температурама.



Слика 65. Логаритамска крива зависности вискозитета нафте Рсј-046 од температуре.

Криве зависности динамичког вискозитета од температуре за све испитиване нафте из НГП „Палић“ имају исти тренд, са сличним вредностима динамичког вискозитета на одговарајућим температурама.

Карактеристике дестилације на атмосферском притиску показују сличан тренд за све испитиване нафте из НГП „Палић“ (табела 18). Почетна тачка кључања је у опсегу од 63-93 °C, садржај лаке фракције је униформан и за већину узорака износи око 15 запр.%, док се удео укупне предестиловане фракције налази у опсегу 53-72 запр.%. За угљенични остатак су добијене униформне вредности, у опсегу 2,79-3,87 мас.% (табела 16). Наведене вредности угљеничног остатка су ниже, а сагласно томе проценти укупне предестиловане фракције виши него у нафтама из НП „Турија север“ (табела 13).

Табела 18. Преглед карактеристика дестилације нафти из западног дела НГП „Палић“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°C)															Σ %
	ПТК	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %	40 %	45 %	50 %	55 %	60 %	65 %	КТК	
Рсј-001Х	71	147	197	234	258	279	299	315	328	337	346	352	-	-	355	58
Рсј-002Х	81	141	187	220	245	271	292	312	332	348	358	366	-	-	367	63
Рсј-003Х	85	137	172	200	227	257	280	298	315	330	335	-	-	-	337	53
Рсј-004Х	80	164	212	245	270	289	308	323	332	338	347	349	-	-	351	59
Рсј-005Х	86	155	194	225	247	270	291	308	322	334	346	351	-	-	354	59
Рсј-035	77	142	175	209	234	258	281	300	319	334	342	354	-	-	356	59
Рсј-038	86	148	191	223	250	275	290	304	315	325	332	340	341	-	342	62
Рсј-039	86	163	208	238	260	282	302	318	335	348	357	359	-	-	360	59
Рсј-040	77	125	155	182	206	231	254	275	297	314	326	335	342	347	350	72
Рсј-043	63	122	165	195	221	243	265	281	296	306	315	320	-	-	322	58
Рсј-046	93	135	175	207	234	257	275	294	314	329	339	346	349	351	352	67
Минимум	63	122	155	182	206	231	254	275	296	319	315	320	341	347	322	53
Максимум	93	164	212	245	270	289	308	323	335	348	358	366	349	351	367	72
Ср. вредност	80	144	185	216	241	265	285	303	319	323	340	347	344	349	350	61

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру НГП „Палић“ може се закључити да су сви узорци показали велику сличност, те да се западни део овог поља са аспекта групних параметара може сматрати хомогеним.

6.1.3. Нафте нафтно-гасног поља „Велебит“

Као што се на основу података датих у табели 19 може видети, сви испитани узорци нафтно-гасног поља „Велебит“ показују међусобно веома сличне физичко-хемијске карактеристике. Наиме, добијене вредности густине на 15 °C за све испитиване узорке варирају у веома уском опсегу од 916 до 918 kg/m³, и према технолошкој класификацији нафти, [ГОСТ Р 51858-2020](#), ове нафте се сврставају у битуминозне нафте. Упоредо са тим, по класификацији нафти на основу вредности API густине ([Pavlov et al., 2022](#)), све испитиване нафте са опсегом густина 22,4-23,0 °API спадају у средње нафте.

Табела 19. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафти НГП „Велебит“

Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg КОН/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Ve-040	917,3	22,8	0,6	<-36	0,60	1,29	3,87
Ve-181	917,9	22,7	0,8	<-36	0,35	1,13	3,51
Ve-232	916,0	23,0	0,8	<-36	1,20	0,58	3,95
Ve-251	918,3	22,6	0,4	<-36	1,20	0,78	4,15
Минимум	916,0	22,6	0,4	<-36	0,35	0,58	3,51
Максимум	918,3	23,0	0,8	<-36	1,20	1,29	4,15
Ср. вредност	917,4	22,8	0,6	<-36	0,84	0,95	3,87

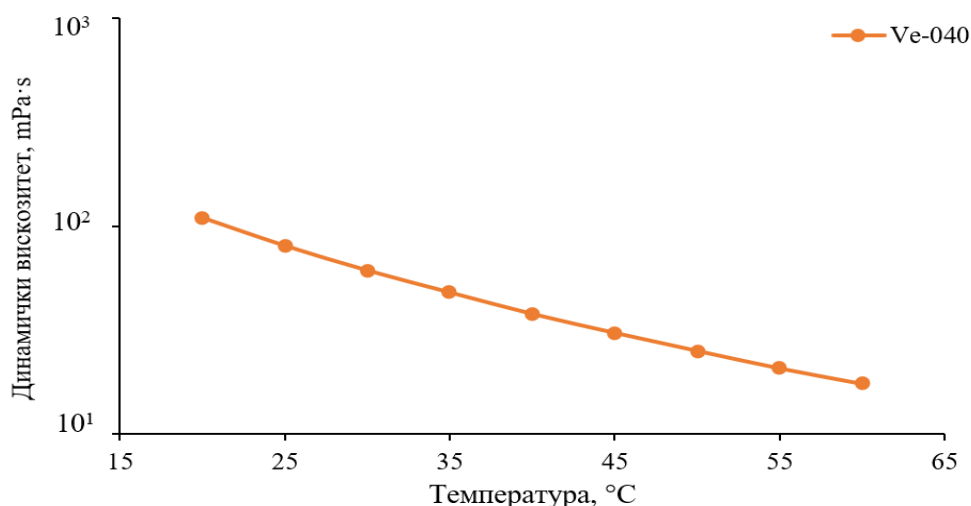
Садржај парафина у свим испитиваним узорцима је веома низак и варира од 0,4 до 0,8 мас.%, на основу чега се све ове нафте сврставају у нископарафинске ([Шпуров et al., 2016](#)). Све испитиване нафте су у течном агрегатном стању на собној температури и карактеришу се веома ниским вредностима тачки течења, које су за све узорке ≤ -36 °C. Садржај асфалтена у испитаним узорцима варира од 0,2 до 1,2 мас.%, чиме се ове нафте сврставају у нискоасфалтенске нафте ([Шпуров et al., 2016](#)). Вредности укупног киселинског броја се крећу у опсегу 0,58-1,29 mg КОН/g нафте, што ове нафте чини киселим нафтама, с обзиром да сви узорци прелазе условну граничну вредност од 0,5 mg КОН/g нафте ([Shah et al., 2016](#)).

Како је приказано у табели 20 све испитиване нафте показују сличне вредности динамичког вискозитета на већини испитиваних температура, као и врло сличне трендове температурних кривих вискозитета. Наиме, вредности динамичког вискозитета на 60 °C за све узорке варирају између 17,4 и 19,8 mPa·s, а на 20 °C су између 109,8 и 133,3 mPa·s.

Табела 20. Вредности динамичког вискозитета нафти НГП „Велебит“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури								
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C
Ve-040	17,41	20,67	25,10	30,65	37,81	48,00	61,22	80,50	109,8
Ve-181	17,85	20,88	25,88	31,95	39,11	49,08	64,68	84,62	113,9
Ve-232	19,83	23,56	28,25	35,69	43,93	54,89	73,35	95,20	133,3
Ve-251	19,47	23,07	27,65	34,82	42,83	53,52	71,40	92,50	129,4
Минимум	17,41	20,67	25,1	30,65	37,81	48,00	61,22	80,50	109,8
Максимум	19,83	23,56	28,25	35,69	43,93	54,89	73,35	95,20	133,3
Ср. вредност	18,64	22,04	26,72	33,28	40,92	51,37	67,66	88,21	121,6

Као се може приметити у температурном распону од 60 до 20 °C, не долази до наглог пораста вискозитета, што је у складу са ниским садржајем парафина и ниским вредностима тачке течења (слика бб).



Слика 66. Логаритамска крива зависности вискозитета нафте Je-045D од температуре.

Подаци о карактеристикама атмосферске дестилације за испитане нафте НГП „Велебит“ приказани у табели 21 показују да су за ове нафте карактеристичне високе почетне температуре кључања, у опсегу 122-177 °C. Сходно томе, садржај лаких или бензинских фракција, чије су тачке кључања до 200 °C, је веома низак, свега око 5 запр.%. Проенти укупне предестиловане фракције су униформне и у опсегу 54-59 запр.%. У складу са тим су и добијене вредности угљеничног остатка за испитиване узорке, које су такође униформне у распону 3,18-4,15 мас.%.

Табела 21. Преглед карактеристика дестилације нафте НГП „Велебит“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°C)													Σ%
	ПТК	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%	55%	КТК	
Ve-040	140	211	242	269	292	312	325	333	340	346	353	355	356	59
Ve-181	127	212	250	275	300	320	334	347	356	364	367	-	368	54
Ve-232	177	219	253	280	301	322	340	355	366	375	379	381	382	57
Ve-251	161	200	245	275	297	316	328	337	345	348	351	352	353	58
Минимум	127	200	242	269	292	312	325	333	340	346	351	352	353	54
Максимум	177	219	253	280	301	322	340	355	366	375	379	381	382	59
Ср. вредност	151	211	248	275	298	318	332	343	352	358	363	363	365	57

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру НГП „Велебит“ може се закључити сви испитани узорци показали велику међусобну сличност.

6.1.4. Нафте нафтно-гасног поља „Јерменовци“

Из нафтно-гасног поља „Јерменовци“ испитана су два бушотинска узорка, која су показала међусобно веома сличне физичко-хемијске карактеристике (табела 22). Наиме, са вредностима густине од око 920 kg/m³ на 15 °C, обе нафте се сврставају у битуминозне (ГОСТ Р 51858-2020), док према класификацији на основу API густине припадају тешким нафтама (Pavlov *et al.*, 2022). Са садржајем парафина од 2,9 мас.% и 5,2 мас.%, представљају парафинске нафте (према Шпуров *et al.*, 2016). Обе су на собној температури у течном високовискозном стању, што потврђују и вредности тачке течења од 18 °C. У узорку Je-045D

асфалтени нису детектовани, док је њихов садржај у Је-116 такође занемарљив. Добијене вредности укупног киселинског броја веће од 0,5 mg KOH/g нафте указују на кисели карактер ових нафти (према *Shah et al., 2016*). Међутим, према другим класификацијама, нафте се сматрају киселим тек са киселинским бројем изнад 1,0 mg KOH/g нафте (*Shukri et al., 2015*), те у складу са тим испитиване нафте НГП „Јерменовци“ показују прелазна до кисела својства.

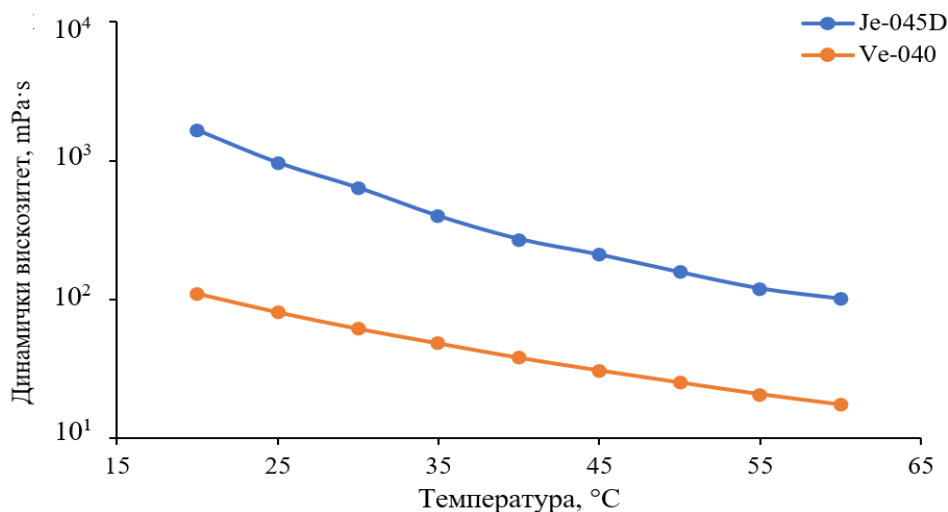
Табела 22. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафти НГП „Јерменовци“

Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg KOH/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Је-045D	924,1	21,6	5,2	18	0,0	1,03	6,25
Је-116	921,1	22,1	2,9	18	0,1	0,90	5,93
Ср. вредност	922,6	21,8	4,0	18	0,0	0,96	6,09

Криве зависности динамичког вискозитета од температуре за обе нафте имају исти тренд. Одликују се високим вредностима динамичког вискозитета на вишим температурама (око 150 mPa·s на 50 °C), као и одсуством наглог скока динамичког вискозитета са снижењем температуре (табела 23, слика 67). То је у сагласности са релативно ниским садржајем парафина у испитиваним нафтама. Штавише, у погледу тренда кривих зависности динамичког вискозитета од температуре нафте НГП „Велебит“ и НП „Јерменовци“ показују значајне сличности, с тим што су вредности динамичког вискозитета на свим температурама за Велебитске нафте за ред величине мање од вредности Јерменовачких нафти.

Табела 23. Вредности динамичког вискозитета нафти НГП „Јерменовци“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури								
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C
Је-045D	100,9	119,6	156,8	209,8	271,7	397,6	635,9	963,2	1649
Је-116	-	-	148,0	176,1	226,7	323,3	615,5	1515	3578
Ср. вредност	100,9	119,6	152,4	166,5	191,8	240,1	386,2	835,9	1867



Слика 67. Поређење логаритамских кривих зависности динамичког вискозитета од температуре за нафте Ве-040 и Је-045D.

Вредности почетне тачке кључања за обе нафте су прилично високе, што је праћено ниским уделима бензинске и укупне предестиловане фракције (табела 24). Ово указује на обогаћеност нафти НГП „Јерменовци“ тежим фракцијама, пре свега у погледу ароматичних и поларних-смоластих једињења, а у складу је и са високим вредностима угљеничног остатка (око 6 мас.%, табела 22).

Табела 24. Преглед карактеристика дестилације нафти из НГП „Јерменовци“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°C)								Σ%
	ПТК	5%	10%	15%	20%	25%	30%	КТК	
Je-045D	161	254	294	315	322	327	329	330	33
Je-116	129	221	275	300	304	-	-	305	22
Ср. вредност	145	238	285	308	313	327	329	318	28

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру НП „Јерменовци“ може се закључити да су оба испитана узорка показала велику међусобну сличност.

6.1.5. Нафте нафтно-гасног поља „Мокрин“

У оквиру нафтно-гасног поља „Мокрин“ испитана су 4 бушотинска узорка (табела 25). На основу вредности густина на 15 °C, Мк-011 се сврстава у врло лаке нафте, Мк-189 у средње нафте, а Мк-067 и Мк-072 у тешке нафте (ГОСТ Р 51858-2020). Према класификацији на основу API густине (Pavlov *et al.*, 2022), Мк-011 са 39,6 °API и Мк-189 са 32,9 °API су лаке нафте, док Мк-067 и Мк-072 са вредностима од 30,3 °API и 29,4 °API спадају у средње нафте.

Табела 25. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафти НГП „Мокрин“

Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg КОН/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Мк-011	827,0	39,6	10,3	12	0,28	0,46	0,94
Мк-067	874,7	30,3	4,1	30	1,90	0,19	4,44
Мк-072	879,7	29,4	12,3	33	3,27	0,67	5,10
Мк-189	860,8	32,9	12,8	15	0,30	0,34	2,10
Минимум	827,0	29,4	4,1	12	0,28	0,19	0,94
Максимум	879,7	39,6	12,8	33	3,27	0,67	5,10
Ср. вредност	860,6	33,0	9,9	24	1,44	0,42	3,15

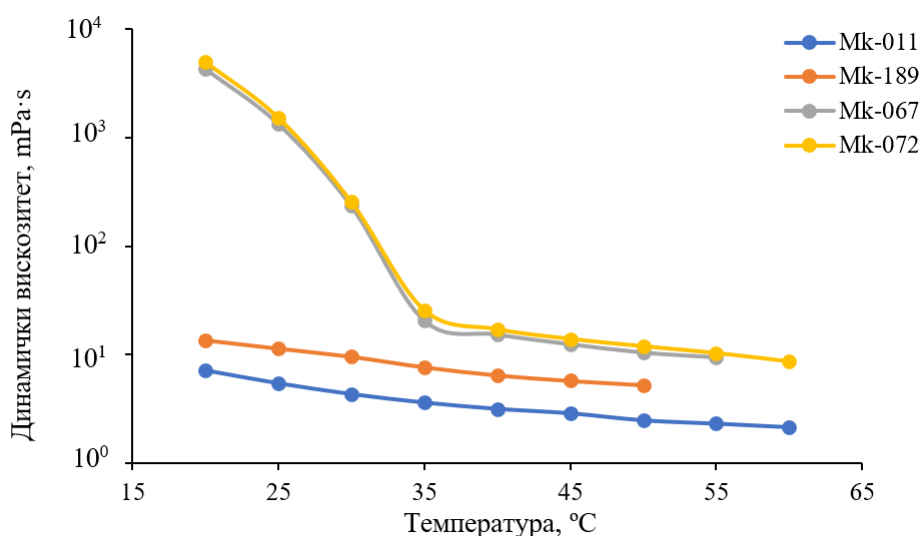
Према добијеним вредностима тачки течења, нафте из НГП „Мокрин“ показују одређене разлике. Наиме, може се приметити да Мк-067 и Мк-072 имају упадљиво више тачке течења (30 °C и 33 °C) у односу на Мк-011 и Мк-189 (12 °C и 15 °C). Овакве разлике се примећују и у садржају асфалтена и у вредностима угљеничног остатка, са знатно повишеним вредностима код нафти Мк-067 и Мк-072. Према класификацији на основу садржаја асфалтена (Шпуров *et al.*, 2016), нафта Мк-072 се са 3,27 мас.% сврстава у асфалтенске, док се преостале нафте – укључујући и Мк-067 – сматрају нискоасфалтенским (< 3,0 мас.%). Према садржају парафина издваја се Мк-067, са вредношћу од 4,1 мас.%, што је сврстава у парафинске нафте. Садржај парафина у осталим нафтама је приближно три пута већи, те се оне карактеришу као високопарафинске нафте (према Шпуров *et al.*, 2016).

Вредности укупног киселинског броја су униформно распоређене у опсегу 0,19-0,67 mg KOH/g нафте, што говори о релативно ниском садржају киселих компоненти у овим нафтама, при чему се само Mk-072 сматра киселом, с обзиром да прелази граничну вредност од 0,5 mg KOH/g нафте (Shah *et al.*, 2016).

За нафте из НГП „Мокрин“ могу се приметити одређене разлике како у самим вредностима динамичког вискозитета (табела 26), тако и у облику температурних кривих (слика 68). Наиме, за нафте Mk-067 и Mk-072 су карактеристичне више вредности динамичког вискозитета на свим температурама испитивања, као и постојање наглог скока у области кристализације парафина. Насупрот томе, такав скок динамичког вискозитета унутар истог опсега температура није примећен код нафти Mk-011 и Mk-189. Овакво понашање у погледу динамичког вискозитета је у складу са измереним вредностима тачки течења нафти, које су за Mk-067 и Mk-072 око 15-20 °C више него за Mk-011 и Mk-189.

Табела 26. Вредности динамичког вискозитета нафти из НГП „Мокрин“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури								
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C
Mk-011	2,150	2,318	2,486	2,884	3,164	3,616	4,323	5,425	7,121
Mk-067	-	9,428	10,44	12,46	15,32	20,64	235,9	1352	4362
Mk-072	8,615	10,30	11,88	13,89	17,07	25,70	256,1	1523	4985
Mk-189	-	-	5,246	5,740	6,456	7,672	9,609	11,43	13,65
Минимум	2,150	2,318	2,486	2,884	3,164	3,616	4,323	5,425	7,121
Максимум	8,615	10,30	11,88	13,89	17,07	25,70	256,1	1523	4985
Ср. вредност	5,383	7,347	7,514	8,743	10,50	14,41	126,5	723,0	2342



Слика 68. Поређење логаритамских кривих зависности вискозитета од температуре за нафте НГП „Мокрин“.

Три од четири испитивана узорка на атмосферском притиску имају почетну тачку кључања у уском опсегу од 55-58 °C, док се она за узорак Mk-072 значајно разликује и износи 100 °C (табела 27). Удели укупне предестиловане фракције су блиски за све узорке и налазе се у опсегу 63-73 запр.%. Такав тренд је примећен и код садржаја бензинске фракције, са вредностима око 15-25 запр.%.

Табела 27. Преглед карактеристика дестилације нафти НГП „Мокрин“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°C)															Σ%
	ПТК	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %	40 %	45 %	50 %	55 %	60 %	65 %	КТК	
Мк-011	58	96	120	142	161	183	205	225	242	261	282	305	325	346	358	70
Мк-067	58	115	175	211	244	272	296	311	322	334	348	352	354	-	356	63
Мк-072	100	156	183	211	250	275	300	318	330	340	346	351	355	-	358	71
Мк-189	55	70	113	139	166	190	222	245	263	280	295	313	328	-	338	73
Минимум	55	70	113	139	161	183	205	225	242	280	282	305	325	346	338	63
Максимум	100	156	183	211	250	275	300	318	330	340	348	352	355	346	358	73
Ср. вредност	68	109	148	176	205	230	256	275	289	304	318	330	341	346	353	69

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру нафтно-гасног поља „Мокрин“ уочено је постојање значајних разлика у вредностима тачки течења, угљеничног остатка, садржаја асфалтена и динамичког вискозитета, на основу којих се нафте Мк-067 и Мк-072 издвајају од преостале две испитане нафте Мк-011 и Мк-189.

6.1.6. Нафте нафтно-гасних поља „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“

У табели 28 су сумирани подаци о основним физичко-хемијским карактеристикама испитиваних нафти нафтно-гасних поља „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“. Њиховом анализом могу се уочити извесне варијације у вредностима одређених физичко-хемијских параметара. Наиме, нафте Ки-109, Ки-110, Ки-129, Kisz-002 и Kisz-005 показују нижи опсег густина (820-835 kg/m³), па се према стандарду [ГОСТ Р 51858-2020](#) сврставају у лаке или врло лаке нафте. Насупрот њима, нафте Ки-128, Ки-152 и Kisz-003 имају већу густину (у опсегу 866-876 kg/m³), па се према истом стандарду Ки-152 и Kisz-003 класификују као средње, а Ки-128 као тешка нафта. Наведене разлике се уочавају и у вредностима API густине (37,9-41,0 °API, насупрот 29,9-31,9 °API); међутим, према класификацији коју су предложили [Pavlov et al. \(2022\)](#), само се Ки-128 издваја као средња нафта, док све остале нафте спадају у лаке.

Табела 28. Преглед основних физичко-хемијских параметара нафти из НГП „Киkinда“ и НГП „Киkinда северозапад“

Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg KOH/g нафте)	Угљенични остаток (мас.%)
Ки-109	820,9	40,9	4,5	15	0,15	0,09	0,90
Ки-110	835,3	37,9	5,5	27	0,55	0,00	1,87
Ки-128	876,5	29,9	2,4	3	0,75	0,18	3,56
Ки-129	826,4	39,7	5,0	18	0,30	0,08	1,13
Ки-152	870,4	31,1	3,7	24	0,80	0,13	3,23
Kisz-002	820,2	41,0	4,6	15	0,20	0,11	1,09
Kisz-003	866,1	31,9	1,9	-6	0,60	0,17	1,97
Kisz-005	825,3	40,0	4,1	18	0,45	0,06	1,19
Минимум	820,2	29,9	1,9	-6	0,15	0,00	0,90
Максимум	876,5	41,0	5,5	27	0,80	0,18	3,56
Ср. вредност	842,6	36,6	4,0	14	0,48	0,10	1,87

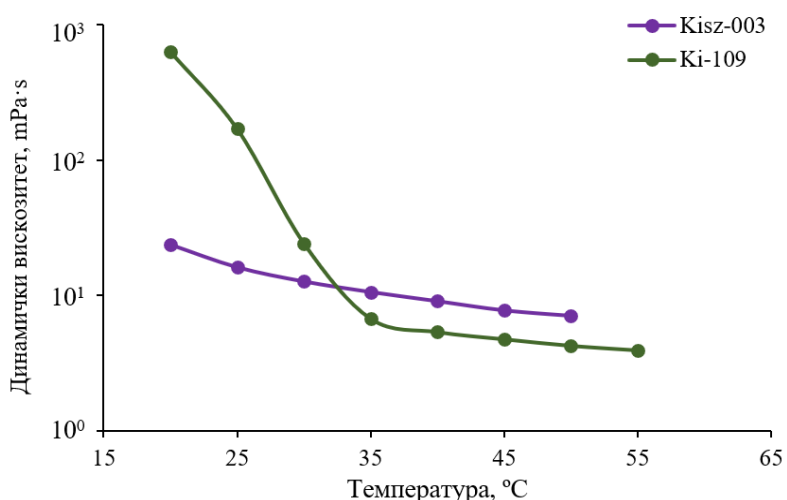
Нафте Ки-109, Ки-110, Ки-129, Kisz-002 и Kisz-005 такође показују већи садржај парафина (4,1-6,0 мас.%) и више тачке течења (15-27 °C) у односу на Kisz-003 и Ки-128

(1,9-2,4 мас.% парафина; тачке течења -6 °C и 3 °C), док нафта Ki-152 заузима прелазно место (3,7 мас.% парафина и тачка течења од 24 °C). Међутим, и поред уочених разлика у садржају парафина, све испитиване нафте се сврставају у парафинске (према Шпуров *et al.*, 2016). Шта више, све испитиване нафте из НГП „Кикинда“ и НГП „Кикинда-северозапад“ и према садржају асфалтена припадају истој класи – нискоасфалтеним нафтама (Шпуров *et al.*, 2016). Међутим, и ту су такође приметне извесне разлике: садржај асфалтена у нафтама Ki-109, Ki-110, Ki-129, Kisz-002 и Kisz-005 је у опсегу 0,15-0,55 мас.%, а у нафтама Ki-128, Ki-152 и Kisz-003 од 0,60 мас.% до 0,80 мас.%. Вредности укупног киселинског броја у свим нафтама су ниске, тако да се оне сматрају неутралним (према Shah *et al.*, 2016). Али такође се може приметити разлика између нафти Ki-109, Ki-110, Ki-129, Kisz-002 и Kisz-005 (0,00-0,11 mg KOH/g нафте) са једне, и нафти Kisz-003 и Ki-128 (0,17-0,18 mg KOH/g нафте) са друге стране, опет са узорком Ki-152 (0,13 mg KOH/g нафте) који заузима прелазно место.

И на основу вредности динамичког вискозитета на различитим температурама (табела 29) такође се могу уочити одређене разлике. Наиме, нафте Ki-109, Ki-110, Ki-129, Kisz-002 и Kisz-005 на вишим температурама имају ниже вредности динамичког вискозитета (2,9-4,3 mPa·s на 50 °C) и типичан скок динамичког вискозитета у области почетка кристализације парафина (слика 69), у односу на нафте Ki-128, Ki-152 и Kisz-003 (7,1-15,5 mPa·s на 50 °C).

Табела 29. Вредности динамичког вискозитета нафти из НГП „Кикинда“ и НГП „Кикинда северозапад“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури								
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C
Ki-109	-	3,946	4,264	4,765	5,383	6,752	24,30	170,3	631,7
Ki-110	3,320	3,390	3,890	4,440	4,90	9,60	241,8	946,6	-
Ki-128	7,126	7,580	8,483	9,856	11,62	14,02	18,07	22,19	57,94
Ki-129	2,518	-	2,942	-	3,757	-	9,295	-	160,0
Ki-152	-	-	-	-	11,58	13,27	22,15	51,88	133,1
Kisz-002	-	-	-	2,489	2,722	3,097	3,531	8,414	72,19
Kisz-003	-	-	7,097	7,784	9,098	10,62	12,70	16,17	23,71
Kisz-005	-	-	3,254	3,507	3,879	4,364	5,434	53,97	184,8
Минимум	2,518	3,390	2,942	2,489	2,722	3,097	3,531	8,414	23,71
Максимум	7,126	7,580	8,483	9,856	11,62	14,02	241,8	946,6	631,7
Ср. вредност	4,321	4,972	4,988	5,474	6,617	8,818	42,16	181,4	180,5



Слика 69. Поређење логаритамских кривих зависности вискозитета од температуре за нафте Kisz-003 и Ki-109.

Такво понашање је у складу са уоченим разликама и код осталих физичко-хемијских параметара, пре свих у погледу садржаја парафина и тачке течења, где се код нафти са већим садржајем парафина и вишим тачкама течења очекује постојање скока на температурној кривој вискозитета, као и ниже вредности динамичког вискозитета на вишим температурама.

Расподеле тачки кључања и остале карактеристике дестилације на атмосферском притиску су за све испитиване нафте у великој мери сличне (табела 30). Почетне температуре кључања су у опсегу 42-72 °С, а проценти укупне предестиловане фракције у опсегу 57-79 запр.%. Садржај бензинске фракције, са тачком кључања до 200 °С, за све узорке је између 20 запр.% и 30 запр.%. Релативно високе вредности укупне предестиловане фракције праћене су сразмерно ниским вредностима угљеничног остатка, које за нафте Ki-109, Ki-110, Ki-129, Kisz-002 и Kisz-005 износе 0,90-1,87 мас.%, док су код нафти Ki-128, Ki-152 и Kisz-003 те вредности нешто више и налазе се у опсегу 1,97-3,56 мас.% (табела 28).

Табела 30. Преглед карактеристика дестилације нафти НГП „Киkinда“ и НГП „Киkinда северозапад“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°С)															Σ%
	ПТК	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %	40 %	45 %	50 %	55 %	60 %	65 %	КТК	
Ki-109	63	94	115	133	150	171	193	214	240	264	287	310	331	354	358	69
Ki-110	62	103	125	145	164	186	213	237	258	287	308	325	339	350	353	69
Ki-128	72	116	138	161	185	221	261	288	311	328	339	347	352	-	354	63
Ki-129	68	107	128	146	165	184	205	229	245	269	290	308	329	347	367	68
Ki-152	42	75	125	163	200	244	270	294	310	320	326	328	-	-	329	57
Kisz-002	49	83	106	125	144	168	187	210	231	256	275	290	307	235	345	79
Kisz-003	52	90	128	159	190	216	243	267	289	308	328	340	350	355	358	68
Kisz-005	54	83	107	127	144	160	186	214	247	269	285	306	325	338	342	69
Минимум	42	75	106	125	144	160	186	210	231	256	275	290	307	235	329	57
Максимум	72	116	138	163	200	244	270	294	311	328	339	347	352	355	367	79
Ср. вредност	58	94	122	145	168	194	220	244	266	288	305	319	333	330	351	68

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру нафтно-гасних поља „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“ уочено је постојање две серије узорка, које су показале разлике у готово свим проучаваним физичко-хемијским параметрима. Наиме, узорци Ki-109, Ki-110, Ki-129, Kisz-002 и Kisz-005 показују ниже вредности густина, укупног киселинског броја, угљеничног остатка и садржаја асфалтена, као и више вредности тачки течења и садржаја парафина у односу на узорке Ki-128, Ki-152 и Kisz-003, с напоменом да узорак Ki-152 по вредностима неких параметара заузима прелазно место између ове две серије.

6.1.7. Нафте нафтног поља „Иђош“

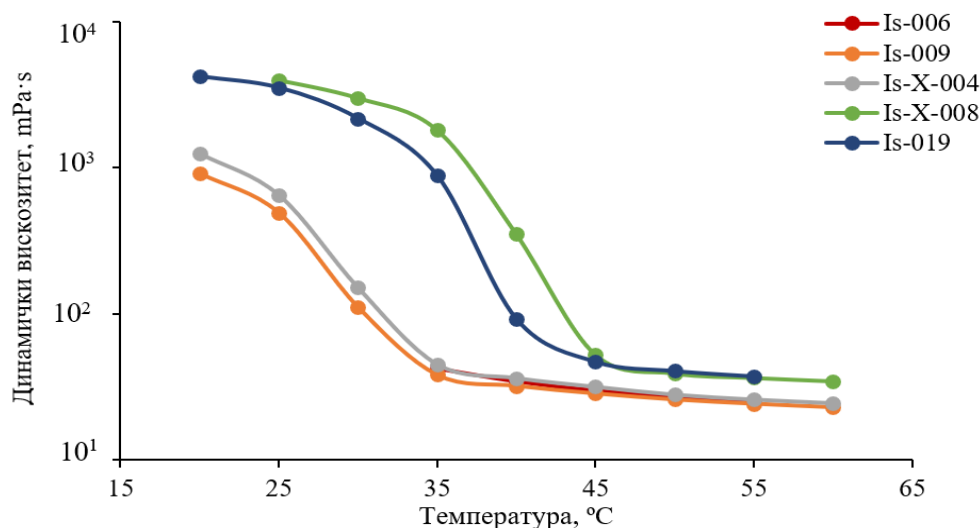
У оквиру нафтног поља „Иђош“ испитано је 5 бушотинских узорка, чије су основне физичко-хемијске карактеристике сумиране у табели 31. Вредности густине на 15 °С за све испитиване нафте су врло блиске (856-866 kg/m³) и према стандарду [ГОСТ Р 51858-2020](#) сврставају се у средње нафте. На основу вредности API густине (32,0-33,9 °API) и класификацији према [Pavlov et al. \(2022\)](#), припадају категорији лаких нафти. Нафте Is-X-008 и Is-019 имају значајно више тачке течења (39-45 °С) него Is-006, Is-009 и Is-X-004 (24-30 °С). Све испитиване нафте из НП „Иђош“ се класификују као високопарафинске (према [Шпуров et al., 2016](#)); међутим, Is-X-008 и Is-019 имају два до три пута већи садржај парафина у односу на остале нафте и то несумњиво утиче и на њихове тачке течења.

Табела 31. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафти НП „Иђош“

Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg KOH/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Is-006	855,5	33,9	7,6	24	1,70	-	3,67
Is-009	860,3	33,0	7,0	30	1,60	0,15	3,45
Is-019	865,4	32,0	16,3	39	1,40	0,06	4,60
Is-X-004	865,6	32,0	6,2	30	2,20	0,07	3,88
Is-X-008	855,5	33,9	18,0	45	1,40	0,14	4,15
Минимум	855,5	32,0	6,2	24	1,40	0,06	3,45
Максимум	865,6	33,9	18,0	45	2,20	0,15	4,60
Ср. вредност	860,5	33,0	11,0	33	1,66	0,11	3,95

Садржај асфалтена је релативно уједначен у свим нафтами и креће се у опсегу 1,4-2,2 мас.%, на основу чега се оне сврставају у нискоасфалтенске (Шпуров *et al.*, 2016). Вредности укупног киселинског броја су им, такође, међусобно врло блиске (0,06-0,15 mg KOH/g нафте), што указује на неутрални карактер ових нафти (према Shah *et al.*, 2016).

Криве зависности вискозитета од температуре за све нафте из НП „Иђош“ имају сличан тренд (слика 70), типичан за високопарафинске нафте. Ипак, јасно је уочљива разлика код нафти Is-X-008 и Is-019, које показују значајно више вредности динамичког вискозитета на свим температурама испитивања (табела 32).



Слика 70. Логаритамске криве зависности динамичког вискозитета од температуре за нафте НП „Иђош“.

Табела 32. Вредности динамичког вискозитета нафти НП „Иђош“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури								
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C
Is-006	-	6,380	7,400	8,940	12,00	18,10	-	-	-
Is-009	5,262	5,878	6,722	8,131	10,32	14,61	123,8	2424	8389
Is-019	14,11	16,70	22,34	86,30	7837	47270	123900	176500	-
Is-X-004	5,995	6,718	7,833	10,05	13,23	20,48	230,6	4270	15850
Is-X-008	12,04	13,39	15,40	27,98	1259	33341	91148	160200	-
Минимум	5,262	5,878	6,722	8,131	10,32	14,61	123,8	2424	8389
Максимум	14,11	16,70	22,34	86,30	7837	47270	123900	176500	15850
Ср. вредност	9,350	9,810	11,94	28,28	1826	16130	53850	85850	12120

Разлике у вредностима динамичког вискозитета су посебно изражене у зони наглог скока вискозитета, условљеног кристализацијом парафина. Овакве разлике су у складу са значајно вишим садржајем парафина и вишим вредностима тачке течења за нафте Is-X-008 и Is-019 (табела 31).

Почетна температура дестилације за све нафте из НП „Иђош“ варира у опсегу од 54-95 °С, без икакве уочене закономерности (табела 33). Међутим, удео укупне предестиловане фракције је значајно нижи у нафтама Is-X-008 и Is-019 (24-29 запр.%) у односу на остале три нафте (59-69 запр.%). Такав тренд је примећен и код садржаја бензинске фракције, са вредностима од 5-15 запр.% за нафте Is-X-008 и Is-019, односно 20-25 запр.% за Is-006, Is-009 и Is-X-004. И вредности угљеничног остатка прате наведене разлике у карактеристикама атмосферске дестилације. Тако нафте Is-X-008 и Is-019 имају већи угљенични остатак (4,15-4,60 мас.%) у односу на остале три нафте (3,45-3,88 мас.%).

Табела 33. Преглед карактеристика дестилације нафти НП „Иђош“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°С)															Σ%
	ПТК	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %	40 %	45 %	50 %	55 %	60 %	65 %	КТК	
Is-006	55	87	123	150	175	205	235	272	303	325	337	347	-	-	355	59
Is-009	80	122	150	173	209	237	275	300	320	338	350	354	-	-	356	59
Is-019	54	110	150	220	268	295	-	-	-	-	-	-	-	-	305	29
Is-X-004	72	123	160	183	208	238	265	287	308	325	336	344	352	354	356	69
Is-X-008	95	175	233	273	296	-	-	-	-	-	-	-	-	-	317	24
Минимум	54	87	123	150	175	205	235	272	303	325	336	344	352	354	305	24
Максимум	95	175	233	273	296	295	275	300	320	338	350	354	352	354	356	69
Ср. вредност	71	123	163	200	231	244	258	286	310	329	341	348	352	354	338	48

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру нафтног поља „Иђош“ може се закључити, да су по добијеним вредностима густине, садржаја асфалтена и укупног киселинског броја све испитане нафте показале велику сличност, док су остали параметри указали на постојање одређених различитости. Наиме, на основу добијених вредности за садржај парафина, праћених вредностима тачки течења, динамичког вискозитета на испитиваним температурама, карактеристикама дестилације на атмосферском притиску и угљеничним остатком, уочено је да узорци Is-019 и Is-X-008 у значајној мери одступају од преостала три испитана узорка (Is-006, Is-009 и Is-X-004).

6.1.8. Нафте нафтно-гасног поља „Сираково“

Све три испитиване нафте из НГП „Сираково“ показују сличне вредности густине на 15 °С (815-823 kg/m³; табела 34), те се према стандарду [ГОСТ Р 51858-2020](#) класификују као лаке нафте. И на основу вредности АРИ густине (40,4-42,2 °АРИ) такође спадају у лаке нафте (према [Pavlov et al., 2022](#)). За нафте из НГП „Сираково“ карактеристичан је висок садржај парафина, у опсегу 17,7-18,8 мас.%, те се према [Шпуров et al. \(2016\)](#) класификују у високопарафинске. На собној температури су у чврстом агрегатном стању, што потврђују и високе вредности тачке течења (36-39 °С), а које су у складу са високим садржајем парафина у нафтама. С друге стране, карактеришу се ниским садржајем асфалтена, у опсегу 0,01-0,45 мас.%, због чега се сврставају у нискоасфалтенске нафте ([Шпуров et al., 2016](#)). Са укупним киселинским бројем од око 0,8 mg КОН/g нафте, према [Shah et al. \(2016\)](#) поседују благо кисели карактер.

Табела 34. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафте НГП „Сираково“

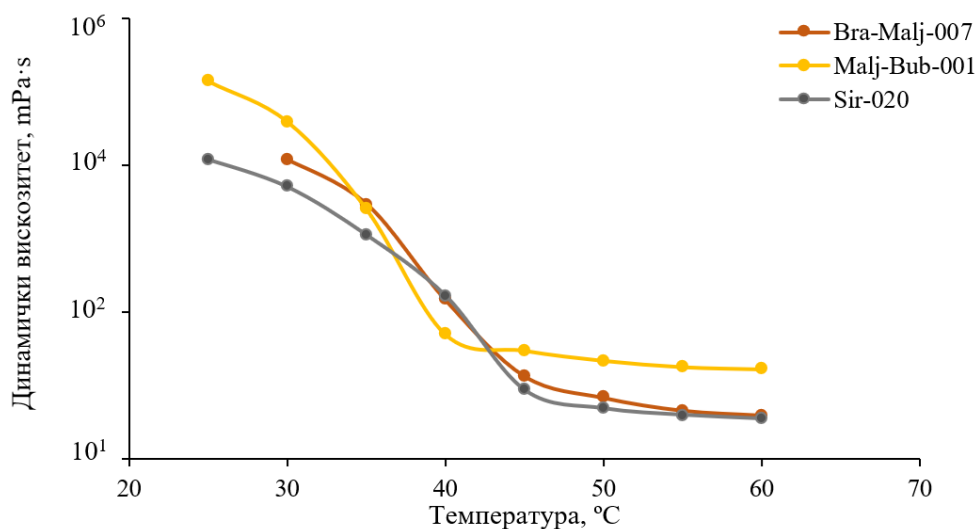
Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg КОН/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Sir-018	814,6	42,2	-	36	0,45	-	-
Sir-019	818,3	41,4	18,8	36	0,01	0,81	0,74
Sir-020	823,3	40,4	17,7	39	0,35	0,88	1,25
Минимум	814,6	40,4	17,7	36	0,01	0,81	0,74
Максимум	823,3	42,2	18,8	39	0,45	0,88	1,25
Ср. вредност	818,7	41,3	18,2	36	0,27	0,84	0,99

На температурама на којима се понашају као њутновске течности, испитиване нафте имају блиске вредности динамичког вискозитета; нпр. на 50 °C оне се крећу у опсегу 3,9-4,8 mPa·s (табела 35).

Табела 35. Вредности динамичког вискозитета нафте НГП „Сираково“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури							
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C
Sir-018	-	3,202	3,884	5,553	8,245	-	-	-
Sir-019	2,933	3,260	3,775	3,374	-	-	-	-
Sir-020	3,520	3,956	4,845	8,623	165,2	1107	4990	11788
Минимум	2,933	3,202	3,775	3,374	8,245	-	-	-
Максимум	3,520	3,956	4,845	8,623	165,2	-	-	-
Ср. вредност	3,227	3,473	4,168	5,850	86,72	-	-	-

Као и у случају нафте из НП „Турија север“, висок садржај парафина узрокује карактеристичан облик температурне криве вискозитета, са релативно ниским вредностима динамичког вискозитета на вишим температурама, као и његовим наглим скоком испод температуре почетка кристализације парафина (слика 71).



Слика 71. Логаритамске криве зависности вискозитета од температуре за типичне представнике НП „Маљуревац-Бубушинац“ (Malj-Bub-001), НП „Брадарац-Маљуревац“ (Bra-Malj-007) и НГП „Сираково“ (Sir-020).

Криве дестилације на атмосферском притиску за све испитиване нафте показују исти тренд, са блиским вредностима почетних тачки кључања (50-63 °C; табела 36). Садржај лаке фракције је униформан и налази се у опсегу 20-25 запр.%. И удео светле фракције је прилично уједначен (51-54 запр.%); нешто веће вредности овог параметра него у нафтама из НП „Маљуревац-Бубушинац“ и НП „Брадарац-Маљуревац“ у складу су са нижим вредностима угљеничног остатка у НП „Сираково“ (0,74-1,25 мас.%; табела 34).

Табела 36. Преглед карактеристика дестилације нафте НП „Сираково“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°C)												Σ%
	ПТК	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	45%	50%	КТК	
Sir-018	61	113	141	165	200	234	263	288	312	336	357	360	51
Sir-019	50	80	108	137	170	200	235	262	287	310	330	333	54
Sir-020	63	121	150	171	192	215	250	282	300	321	338	348	54
Минимум	50	80	108	137	170	200	235	262	287	310	330	333	51
Максимум	63	121	150	171	200	234	263	288	312	336	357	360	54
Ср. вредност	58	105	133	158	187	216	249	277	300	322	342	347	53

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру НП „Сираково“ може се закључити сви испитани узорци показали велику међусобну сличност.

6.1.9. Нафте нафтног поља „Брадарац-Маљуревац“

У табели 37 су сумирани подаци о основним физичко-хемијским карактеристикама испитиваних нафти из НП „Брадарац-Маљуревац“. Са опсегом густина од 823-829 kg/m³ на 15 °C, све три нафте се карактеришу као врло лаке нафте према стандарду [ГОСТ Р 51858-2020](#). Донекле другачије, на основу вредности API густине (39,1-40,4 °API) и према [Pavlov et al. \(2022\)](#), категоришу се као лаке нафте.

Табела 37. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафти НП „Брадарац-Маљуревац“

Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg KOH/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Bra-Malj-002	823,1	40,4	15,8	42	0,05	0,06	0,56
Bra-Malj-005	829,2	39,2	15,4	42	0,00	0,07	1,01
Bra-Malj-007	824,3	40,2	13,2	42	0,10	0,06	1,03
Минимум	823,1	39,1	13,2	42	0,00	0,06	0,56
Максимум	829,2	40,4	15,8	42	0,10	0,07	1,03
Ср. вредност	825,5	39,9	14,8	42	0,05	0,06	0,87

Садржај парафина је у свим испитиваним нафтама прилично висок и креће се од 13,2 мас.% до 15,8 мас.%, те се оне сврставају у високопарафинске нафте (према [Шпуров et al., 2016](#)). На собној температури су у чврстом агрегатном стању, што потврђује и висока вредност њихове тачке течења (42 °C за све три нафте), а која је такође у складу са високим садржајем парафина. Садржај асфалтена у испитиваним нафтама је веома низак (0,00-0,10 мас.%), што их сврстава у нискоасфалтенске нафте (према [Шпуров et al., 2016](#)). Слично важи и за вредности укупног киселинског броја (0,06-0,07 mg KOH/g нафте), те су према [Shah et al. \(2016\)](#) ово типичне неутралне нафте.

На температурама на којима се испитиване нафте понашају као њутновске течности, вредности динамичког вискозитета су им блиске; нпр. на 50 °С крећу се у опсегу 6,8-15,1 mPa·s (табела 38). Као и код нафте из НП „Турија север“ и НП „Сираково“, висок садржај парафина узрокује карактеристичан облик температурне криве вискозитета, са релативно ниским вредностима динамичког вискозитета на вишим температурама и његовим наглим скоком испод температуре почетка кристализације парафина (слика 71, поглавље 6.1.8.).

Табела 38. Вредности динамичког вискозитета нафте НП „Брадарац-Маљуревац“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури						
	60 °С	55 °С	50 °С	45 °С	40 °С	35 °С	30 °С
Bra-Malj-002	-	-	15,08	28,79	262,9	1183	5313
Bra-Malj-005	-	4,662	7,730	-	-	-	-
Bra-Malj-007	3,90	4,530	6,760	13,27	144,7	2957	11800
Минимум	3,90	4,534	6,759	13,27	144,7	1183	5313
Максимум	3,90	4,662	15,08	28,79	262,9	2957	11800
Ср. вредност	3,90	4,598	9,856	21,03	203,8	2070	8557

Криве дестилације за све испитиване нафте из НП „Брадарац-Маљуревац“ показују исти тренд (табела 39), са блиским вредностима почетних тачки кључања (у опсегу 57-64 °С). Садржај бензинске фракције је униформан и налази се у опсегу 15-20%, а удео светле фракције је за све узорке релативно низак (34-38 запр.%). И поред ниског удела светле фракције и високог садржаја парафина, добијене су релативно ниске вредности угљеничног остатка (0,56-1,03 мас.%; табела 37).

Табела 39. Преглед карактеристика дестилације нафте из НП „Брадарац-Маљуревац“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°С)									Σ%
	ПТК	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	КТК	
Bra-Malj-002	57	87	122	152	195	217	247	268	272	37
Bra-Malj-004	64	125	171	225	256	283	310	-	316	34
Bra-Malj-005	63	120	150	173	208	244	272	300	313	38
Минимум	57	87	122	152	195	217	247	268	272	34
Максимум	64	125	171	225	256	283	310	300	316	38
Ср. вредност	61	111	148	183	220	248	276	284	300	36

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру НП „Брадарац-Маљуревац“ може се закључити сви испитани узорци показали велику међусобну сличност.

6.1.10. Нафте нафтног поља „Маљуревац-Бубушинац“

У овину НП „Маљуревац-Бубушинац“ испитивана су 4 узорка нафте, која су показала велику међусобну сличност у погледу основних физичко-хемијских карактеристика (табела 40). Вредности густине на 15 °С им варирају од 868 kg/m³ до 879 kg/m³, са средњом вредношћу од 873 kg/m³, тако да се према стандарду ГОСТ Р 51858-2020 три од четири испитиване нафте сврставају у тешке, а само Malj-Bub-005 у средње. С друге стране, према

класификацији нафти на основу вредности API густине (Pavlov *et al.*, 2022), Malj-Bub-005 припада лаким нафтама, а преостале три средњим нафтама.

Садржај парафина је у свим испитиваним нафтама прилично висок (13,2-15,7 мас.%), те се оне класификују као високопарафинске (према Шпуров *et al.*, 2016). На собној температури су у чврстом агрегатном стању, што потврђују и високе вредности њихових тачки течења (у опсегу 36-42 °C), а које су опет у складу са високим садржајем парафина у свим испитиваним нафтама. Насупрот томе, садржај асфалтена им је врло низак: у два узорка (Malj-Bub-003 и Malj-Bub-004) асфалтени уопште нису детектовани, док их Malj-Bub-001 и Malj-Bub-005 садрже по 0,90 мас.%, и 0,30 мас.%. Стога се све испитиване нафте класификују у нискоасфалтенске (Шпуров *et al.*, 2016). И њихова киселост је веома ниска, са вредностима укупног киселинског броја у опсегу 0,02-0,09 mg KOH/g нафте.

Табела 40. Преглед основних физичко-хемијских карактеристика нафти НП „Маљуревац - Бубушинац“

Ознака узорка	Густина на 15 °C (kg/m ³)	API густина (°API)	Садржај парафина (мас.%)	Тачка течења (°C)	Садржај асфалтена (мас.%)	Укупни киселински број (mg KOH/g нафте)	Угљенични остатак (мас.%)
Malj-Bub-001	872,7	30,6	13,2	36	0,90	0,07	5,58
Malj-Bub-003	872,4	30,7	15,1	39	0,00	0,02	4,62
Malj-Bub-004	879,3	29,4	15,7	42	0,00	0,09	7,91
Malj-Bub-005	867,7	31,6	14,8	36	0,30	0,02	5,11
Минимум	867,7	29,4	13,2	36	0,00	0,02	4,62
Максимум	879,3	31,6	15,7	42	0,90	0,09	7,91
Ср. вредност	873,0	30,6	14,7	39	0,30	0,05	5,81

На температурама на којима се испитиване нафте понашају као њутновске течности, вредности динамичког вискозитета су им блиске; нпр. на 60 °C крећу се у опсегу 16,0-23,6 mPa·s (табела 41). Температурне криве вискозитета за нафте из „Маљуревац-Бубушинац“ такође имају форму карактеристичну за високопарафинске нафте, баш као и нафте из НПП „Сираково“ и НП „Брадарац-Маљуревац“ (слика 71, поглавље 6.1.8.).

Табела 41. Вредности динамичког вискозитета нафти НП „Маљуревац-Бубушинац“ на различитим температурама испитивања

Ознака узорка	Динамички вискозитет (mPa·s) на задатој температури								
	60 °C	55 °C	50 °C	45 °C	40 °C	35 °C	30 °C	25 °C	20 °C
Malj-Bub-001	16,48	17,67	21,52	29,49	48,96	2489	38516	136920	314970
Malj-Bub-003	16,74	20,59	26,94	41,33	119,1	10933	60128	233620	-
Malj-Bub-004	23,61	29,95	39,99	60,49	261,2	9032	85250	339600	-
Malj-Bub-005	15,99	16,96	20,43	26,73	39,11	848,6	18018	77815	237100
Минимум	15,99	16,96	20,43	26,73	39,11	848,6	18018	77815	237100
Максимум	23,61	29,95	39,99	60,49	261,2	10933	85250	339600	314970
Ср. вредност	18,21	21,29	27,22	39,51	117,1	5826	50478	196989	276035

Криве дестилације на атмосферском притиску за све испитиване нафте показују исти тренд, са блиским вредностима почетне тачке кључања – у опсегу 67-87 °C (табела 42). Садржај лаке фракције, са тачком кључања до 200 °C, је униформан и налази се у опсегу 10-15 запр.%. Удео светле фракције је низак за све нафте и износи око 30 запр.%, што је у сагласности са високим вредностима угљеничног остатка (4,62-7,91 мас.%; табела 40).

Сумирајући интерпретиране резултате основних физичко-хемијских параметара за испитане нафте у оквиру НП „Маљуревац-Бубушинац“ може се закључити сви испитани узорци показали велику међусобну сличност.

Табела 42. Преглед карактеристика дестилације нафти из НП „Маљуревац-Бубушинац“ на атмосферском притиску

Ознака узорка	Температура кључања запреминских удела предестиловане фракције нафте (°C)								Σ%
	ПТК	5%	10%	15%	20%	25%	30%	КТК	
Maј-Bub-001	72	140	186	225	265	288	303	303	30
Maј-Bub-003	77	141	186	237	275	292	-	296	27
Maј-Bub-004	87	150	208	255	292	321	-	328	26
Maј-Bub-005	67	122	167	210	248	278	298	307	34
Минимум	67	122	167	210	248	278	298	296	26
Максимум	87	150	208	255	292	321	303	328	34
Ср. вредност	76	138	187	232	270	295	301	309	29

Легенда: ПТК – почетна тачка кључања; КТК – крајња тачка кључања; Σ% – укупан запремински удео предестилованог дела нафте.

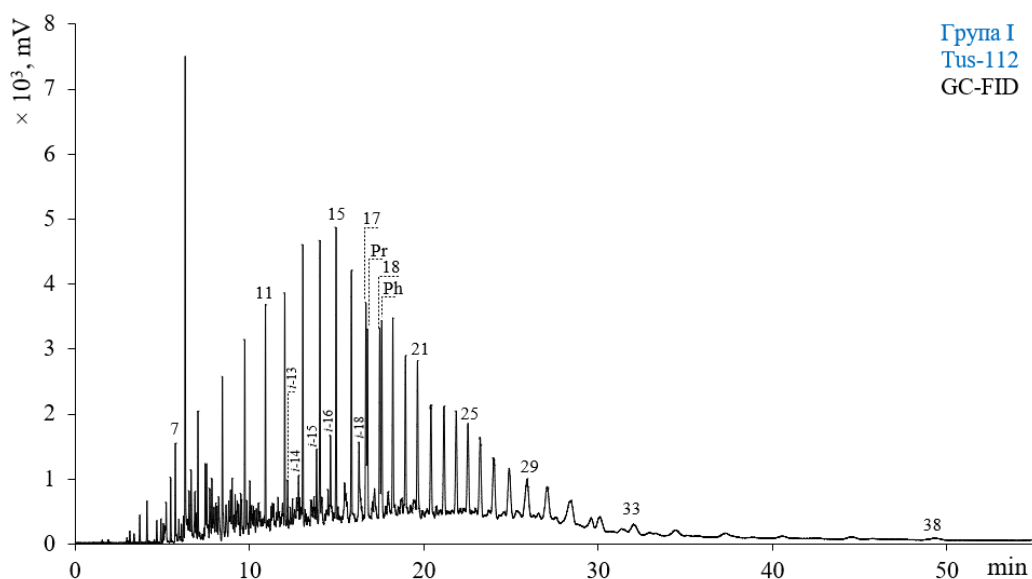
6.2. Карактеризација нафти нафтног поља „Турија север“

У оквиру ове докторске дисертације је по први пут урађена органско-геохемијска карактеризација нафти из нафтног поља „Турија север“. У овом поглављу најпре је дат преглед и интерпретација резултата биомаркерских анализа, које су коришћене за одређивање порекла, средине таложења, матурисаности и степена биодеградације нафти из нафтног поља (НП) „Турија север“. У другом делу поглавља приказана је оптимизација методе инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (енг. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) за анализу нафти. Детаљно су дискутовани резултати *FTIR* анализе и упоређени са закључцима изведеним на основу биомаркерских „фингерпринтова“.

6.2.1. Биомаркерска анализа нафти нафтног поља „Турија север“

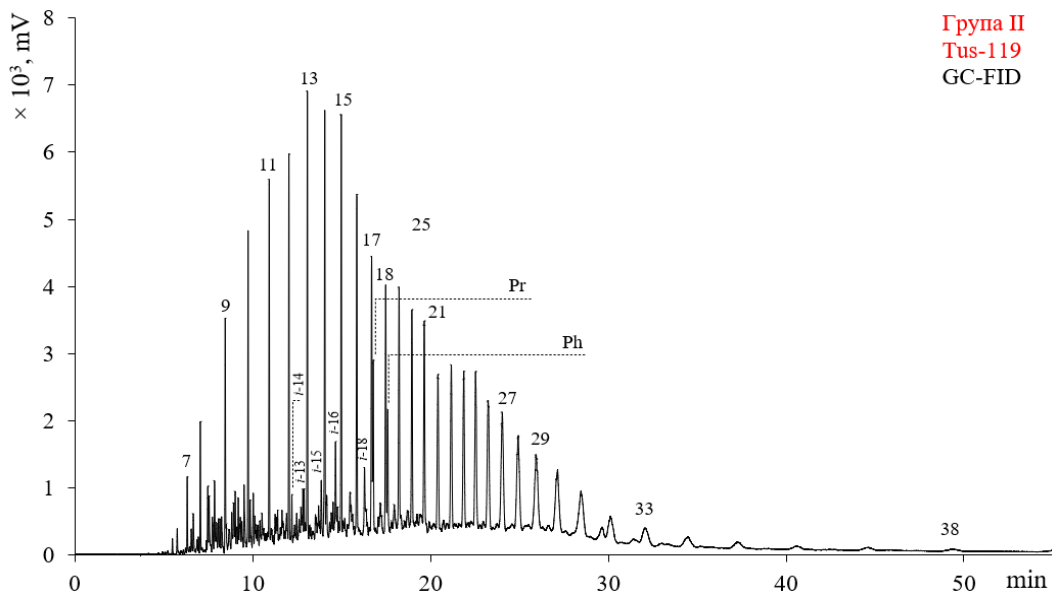
6.2.1.1. Порекло и средина таложења нафти нафтног поља „Турија север“

На основу доминације *n*-алкана, како у гасним хроматограмима нафти (*GC-FID*; слике 72, 73), тако и у хроматограмима укупне јонске струје добијеним гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (*GC-MS*; слике 74, 75), може се са сигурношћу закључити да нафте нису биле изложене микробиолошкој деградацији. Расподеле *n*-алкана (слике 72, 73, 76, 77) карактеришу се релативно уједначеном заступљеношћу виших и нижих хомолога што предствља индикацију доприноса, како акватичних организама, алги и бактерија, тако и виших сувоземних биљака у прекурсорској органској супстанци (Peters *et al.*, 2005b).



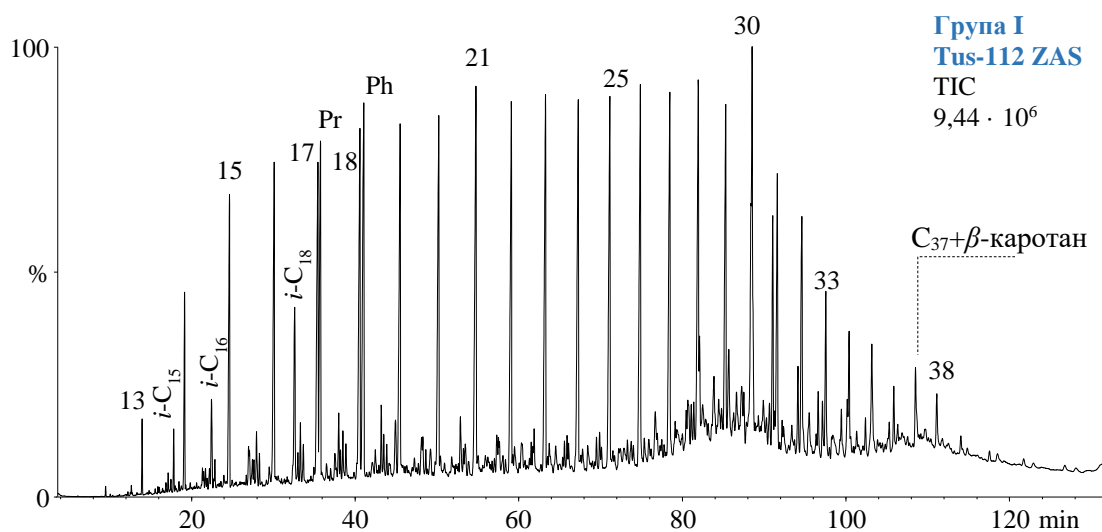
Слика 72. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте групе I, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка Tus-112 (*GC-FID*).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



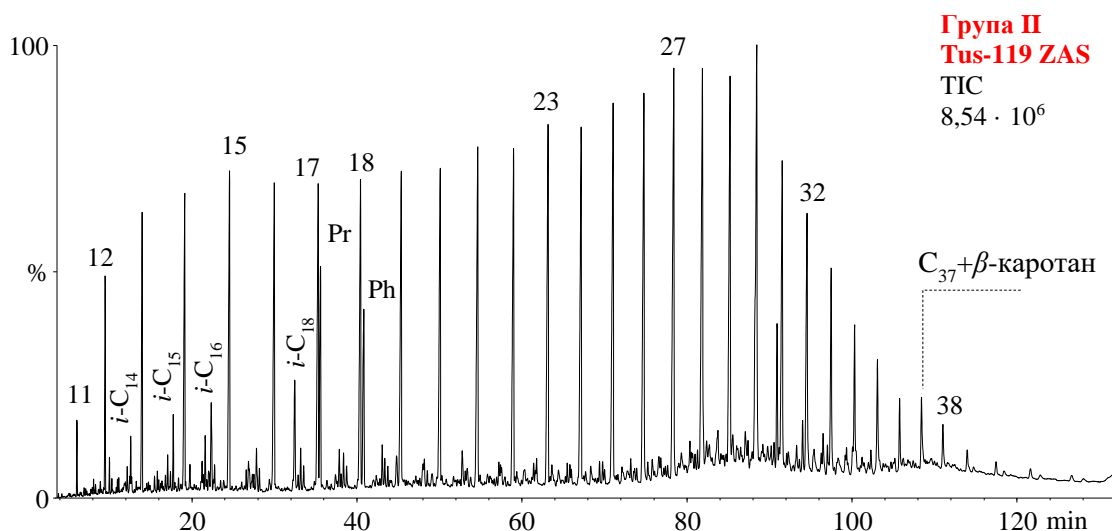
Слика 73. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте **групе II**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-119** (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



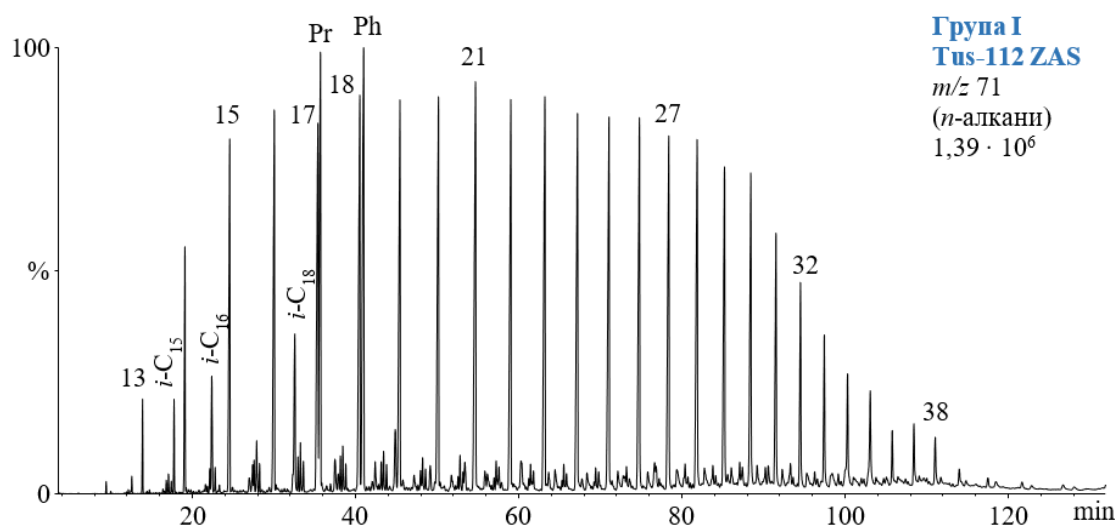
Слика 74. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте **групе I**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-112** (GC-MS, TIC засићене фракције).

Легенда: ZAS – засићена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 75. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте **групе II**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-119** (*GC-MS*, *TIC* засићене фракције).

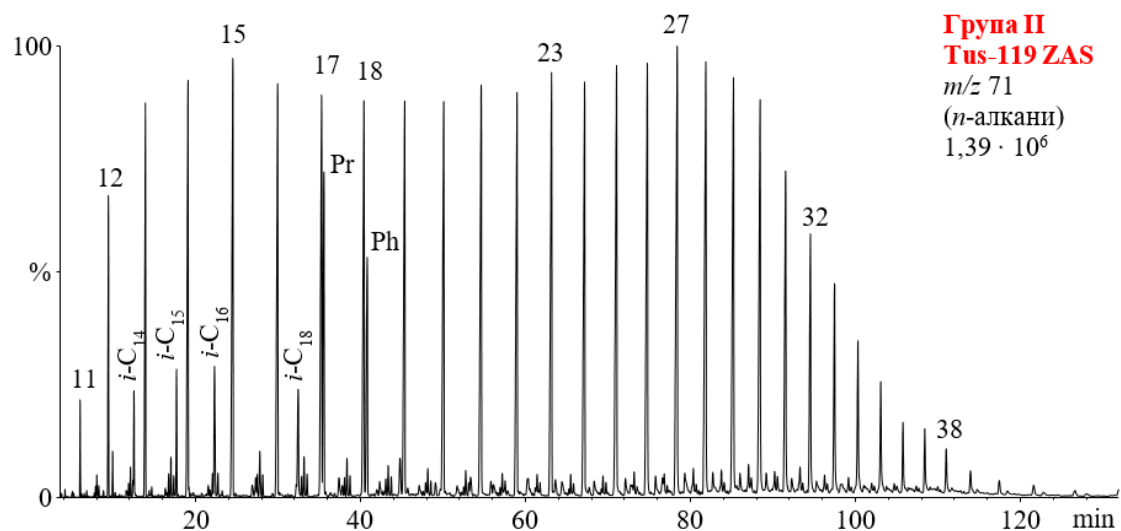
Легенда: ZAS – засићена фракција; *TIC* – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_х –регуларни изопреноид, х означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 76. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте **групе I**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-112** (*GC-MS*, фрагментограм јона *m/z* 71).

Легенда: ZAS – засићена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_х –регуларни изопреноид, х означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

Сагласно томе, *CPI* вредности (у опсегу C₁₆-C₃₄) су врло уједначене 1,08-1,12. Међутим, ова уобичајена интерпретација има низ ограничења будући да поједине алге, као на пример *Botryococcus braunii* тип A (Metzger *et al.*, 1991), синтетишу *n*-алкадиене и *n*-алкатриене са непарним бројем угљеникових атома у опсегу C₂₃-C₃₁, који су прекурсори одговарајућих *n*-алкана. Средњеланчани *n*-алкани (C₂₁-C₂₅), такође имају више прекурсора, укључујући акватичне макрофите (Ficken *et al.*, 2000), сувоземне биљке, пре свега поједине фамилије конифера (Bush, McInerney, 2013), и бактерије (Neto *et al.*, 1998). Нижи *n*-алкани ($\leq C_{20}$) типични су за акватичне организме, алге и бактерије. Без обзира на генералну сличност *n*-алканских расподела, јасно се запажају и извесне разлике, на које указују *n*-алкански максимум, *TAR* и однос кратколанчаних и дуголанчаних *n*-алкана (*LHCPI*) (табела 43).



Слика 77. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте групе II, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка Tus-119 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 71).

Легенда: ZAS – засићена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, *x* означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

Табела 43. Параметри израчунати из расподеле и обилности *n*-алкана и изопреноида испитиваних нафти НП „Турија север“

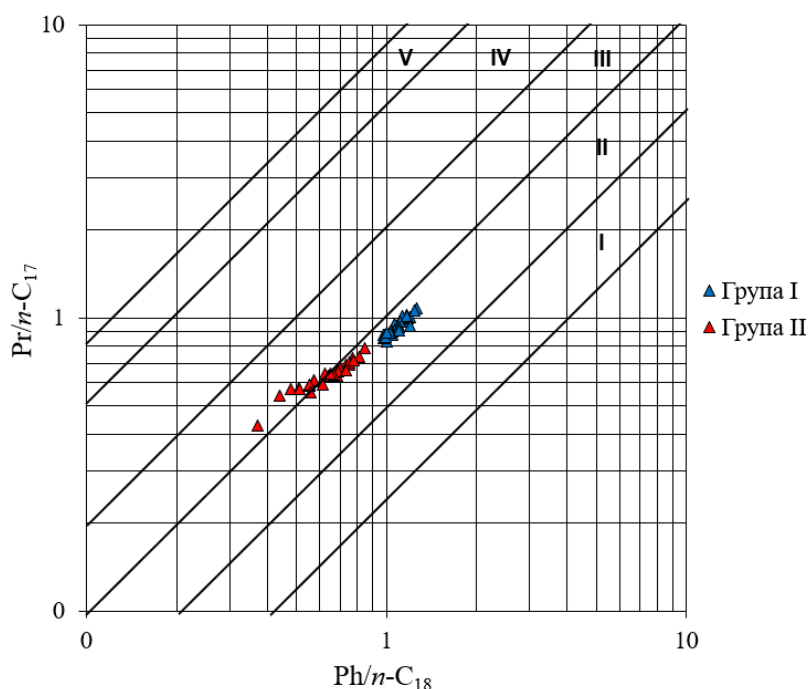
Узорак	$CPI_{(16-34)}$	$CPI_{(24-34)}$	<i>n</i> -Алкански маскимум	TAR	LHCPI	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	Pr/Ph
Tus-001	1,02	1,00	<i>n</i> -C ₂₇	1,29	0,84	0,75	0,82	0,87
Tus-003	1,08	1,10	<i>n</i> -C ₁₅	0,84	1,13	0,85	0,98	0,90
Tus-003X	1,10	1,14	<i>n</i> -C ₂₉	1,06	0,86	0,64	0,64	1,05
Tus-004D	1,10	1,14	<i>n</i> -C ₁₅	0,89	1,07	0,78	0,86	0,96
Tus-004X	1,11	1,17	<i>n</i> -C ₂₉	1,06	0,87	0,64	0,62	1,10
Tus-006	1,11	1,16	<i>n</i> -C ₁₉	0,76	1,44	0,94	1,09	0,87
Tus-008	1,11	1,16	<i>n</i> -C ₃₁	1,06	0,94	0,79	0,84	0,98
Tus-010	1,11	1,14	<i>n</i> -C ₁₅	0,72	1,44	0,90	1,04	0,89
Tus-012	1,11	1,15	<i>n</i> -C ₃₁	0,91	1,26	1,03	1,17	0,87
Tus-014	1,10	1,15	<i>n</i> -C ₃₁	1,07	0,93	0,69	0,73	0,99
Tus-015/1	1,12	1,15	<i>n</i> -C ₁₄	1,03	0,86	0,54	0,44	1,39
Tus-016	1,10	1,16	<i>n</i> -C ₁₅	0,95	0,96	0,68	0,70	1,04
Tus-020	1,09	1,13	<i>n</i> -C ₃₁	0,86	1,33	0,97	1,14	0,85
Tus-021	1,11	1,17	<i>n</i> -C ₃₁	0,97	1,18	1,01	1,13	0,89
Tus-024	1,07	1,14	<i>n</i> -C ₁₅	0,79	1,37	0,83	1,00	0,82
Tus-025	1,08	1,12	<i>n</i> -C ₁₅	0,94	1,03	0,69	0,75	0,97
Tus-026	1,10	1,15	<i>n</i> -C ₃₁	0,97	1,03	0,73	0,81	0,94
Tus-029	1,08	1,12	<i>n</i> -C ₁₄	0,94	0,93	0,57	0,51	1,25
Tus-031	1,11	1,19	<i>n</i> -C ₃₁	0,94	1,20	0,95	1,06	0,91
Tus-033	1,11	1,17	<i>n</i> -C ₁₉	0,76	1,43	1,00	1,18	0,83
Tus-034	1,11	1,16	<i>n</i> -C ₂₉	1,06	0,90	0,64	0,69	0,98
Tus-035	1,11	1,14	<i>n</i> -C ₁₅	0,78	1,43	1,00	1,20	0,83
Tus-038	1,10	1,16	<i>n</i> -C ₁₉	0,81	1,33	0,92	1,09	0,87
Tus-039	1,09	1,11	<i>n</i> -C ₁₅	0,89	1,11	0,94	1,10	0,88
Tus-040	1,10	1,16	<i>n</i> -C ₂₉	1,05	0,88	0,61	0,58	1,14
Tus-041	1,12	1,17	<i>n</i> -C ₂₉	1,09	0,88	0,66	0,69	1,01
Tus-044	1,09	1,14	<i>n</i> -C ₁₉	0,74	1,53	1,08	1,26	0,85
Tus-046	1,11	1,14	<i>n</i> -C ₁₉	0,72	1,53	1,06	1,24	0,84
Tus-054	1,08	1,14	<i>n</i> -C ₃₁	1,05	1,05	0,93	1,20	0,76
Tus-060	1,07	1,11	<i>n</i> -C ₁₅	0,89	1,05	0,71	0,77	0,97
Tus-061	1,08	1,10	<i>n</i> -C ₁₄	0,97	0,92	0,61	0,57	1,18

Узорак	$CPI_{(16-34)}$	$CPI_{(24-34)}$	n -Алкански максимум	TAR	$LHCPI$	$Pr/n-C_{17}$	$Ph/n-C_{18}$	Pr/Ph
Tus-067	1,11	1,14	$n-C_{15}$	0,81	1,33	0,90	1,05	0,87
Tus-070	1,10	1,14	$n-C_{19}$	0,76	1,41	0,97	1,11	0,87
Tus-072	1,09	1,10	$n-C_{19}$	0,68	1,56	0,90	1,06	0,85
Tus-080	1,10	1,12	$n-C_{15}$	0,78	1,28	0,88	0,99	0,91
Tus-081	1,07	1,11	$n-C_{15}$	0,80	1,35	0,91	1,04	0,89
Tus-082	1,09	1,15	$n-C_{19}$	0,72	1,45	0,87	0,98	0,89
Tus-083	1,10	1,15	$n-C_{14}$	1,04	0,86	0,57	0,48	1,33
Tus-084	1,09	1,14	$n-C_{15}$	0,72	1,47	0,93	1,10	0,85
Tus-088	1,09	1,12	$n-C_{15}$	0,77	1,31	0,86	0,97	0,90
Tus-090	1,11	1,15	$n-C_{14}$	0,98	0,94	0,59	0,56	1,16
Tus-091	1,11	1,15	$n-C_{31}$	1,04	0,95	0,73	0,77	0,97
Tus-092	1,11	1,17	$n-C_{14}$	1,01	0,90	0,59	0,55	1,19
Tus-095	1,07	1,10	$n-C_{15}$	0,80	1,25	0,88	1,04	0,85
Tus-111	1,10	1,14	$n-C_{15}$	0,76	1,40	0,89	1,03	0,90
Tus-112	1,09	1,18	$n-C_{15}$	0,82	1,29	0,86	1,00	0,88
Tus-115	1,10	1,14	$n-C_{19}$	0,76	1,46	1,01	1,16	0,87
Tus-116	1,09	1,13	$n-C_{15}$	0,94	0,99	0,70	0,75	1,00
Tus-117	1,11	1,16	$n-C_{31}$	1,04	0,95	0,72	0,78	0,96
Tus-119	1,08	1,12	$n-C_{14}$	1,01	0,87	0,57	0,51	1,20
Tus-120	1,11	1,15	$n-C_{15}$	0,71	1,37	0,89	1,00	0,92
Tus-121	1,10	1,11	$n-C_{15}$	0,71	1,41	0,91	1,10	0,90
Tus-135H	1,09	1,13	$n-C_{15}$	1,01	0,92	0,66	0,73	0,96
Tus-136H	1,10	1,16	$n-C_{15}$	0,96	0,94	0,63	0,65	1,03
Tus-137	1,08	1,11	$n-C_{14}$	0,91	0,97	0,59	0,61	1,02
Tus-138/2	1,09	1,12	$n-C_{15}$	1,00	0,95	0,64	0,67	1,02
Tus-139	1,06	1,10	$n-C_{15}$	0,91	1,00	0,64	0,65	1,05
Tus-142	1,06	1,08	$n-C_{14}$	0,79	1,08	0,43	0,37	1,28
Tus-144	1,10	1,12	$n-C_{14}$	0,84	1,04	0,56	0,56	1,08
Група I								
Минимум	1,07	1,10	$n-C_{15}$	0,68	1,05	0,78	0,86	0,76
Максимум	1,11	1,19	$n-C_{31}$	1,05	1,56	1,08	1,26	0,96
Ср. вредност	1,10	1,14	$n-C_{19}$	0,80	1,34	0,93	1,08	0,87
Стд. дев.	0,01	0,02	-	0,09	0,14	0,07	0,09	0,04
Група II								
Минимум	1,02	1,00	$n-C_{14}$	0,79	0,84	0,43	0,37	0,87
Максимум	1,12	1,17	$n-C_{31}$	1,29	1,08	0,79	0,84	1,39
Ср. вредност	1,09	1,13	$n-C_{20}$	1,00	0,94	0,64	0,65	1,07
Стд. дев.	0,02	0,03	-	0,09	0,06	0,07	0,12	0,13

Легенда: CPI – Carbon Preference Index; $CPI_{(C_{16}-C_{34})} = 1/2 \times [\Sigma \text{непарни}(n-C_{17} - n-C_{33})/\Sigma \text{парни}(n-C_{16} - n-C_{32}) + \Sigma \text{непарни}(n-C_{17} - n-C_{33})/\Sigma \text{парни}(n-C_{18} - n-C_{34})]$; $CPI_{(C_{24}-C_{34})} = 1/2 \times [\Sigma \text{непарни}(n-C_{25} - n-C_{33})/\Sigma \text{парни}(n-C_{24} - n-C_{32}) + \Sigma \text{непарни}(n-C_{25} - n-C_{33})/\Sigma \text{парни}(n-C_{26} - n-C_{34})]$; TAR – Terrigenous/Aquatic Ratio; $TAR = (n-C_{29} + n-C_{31})/(n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19})$; $LHCPI$ – Low-to-High chain Carbon Preference Index; $LHCPI = (n-C_{17} + n-C_{18} + n-C_{19})/(n-C_{27} + n-C_{28} + n-C_{29})$; $n-C_x$ означава n -алкански хомолог, x означава број C -атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

На основу наведених параметара, уочавају се две групе туријских нафти. Прва, која има n -алканске максимуме на хомолозима C_{14} , C_{15} или C_{19} , ниже вредности TAR (0,68 -1,05) и више вредности $LHCPI$ (1,05-1,56), и друга, чији су n -алкански максимуми на C_{14} , C_{19} или C_{31} , а TAR и $LHCPI$ вредности у опсезима (0,79-1,29 и 0,84-1,08, респективно; табела 43). Ове разлике су индикација већег доприноса акватичне прекурсорске биомасе у узорцима групе I, или пак вишег степена зрелости. Међутим, будући да су туријске нафте уједначеног, ниског степена матурисаности (видети поглавље 6.2.1.2), запажене разлике могу се првенствено приписати разликама у прекурсорском материјалу и средини таложења. Дијаграм односа фитан/ C_{18} ($Ph/n-C_{18}$) и пристан/ C_{17} ($Pr/n-C_{17}$) потврђује разлике у пореклу органске супстанце за две групе туријских нафти. Прва група се карактерише нешто већим уделом алгалне

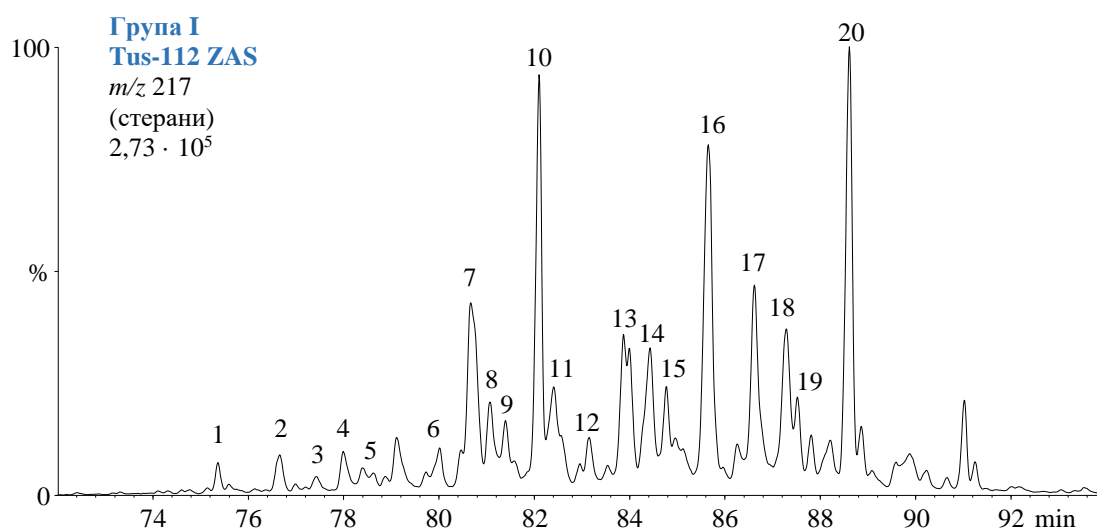
биомасе, док се за другу запажа повећан допринос терестричне биљне биомасе (слика 78; Shanmugam, 1985).



Слика 78. Дијаграм односа $Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$ за испитиване нафте НП „Турија север“ (Shanmugam, 1985).

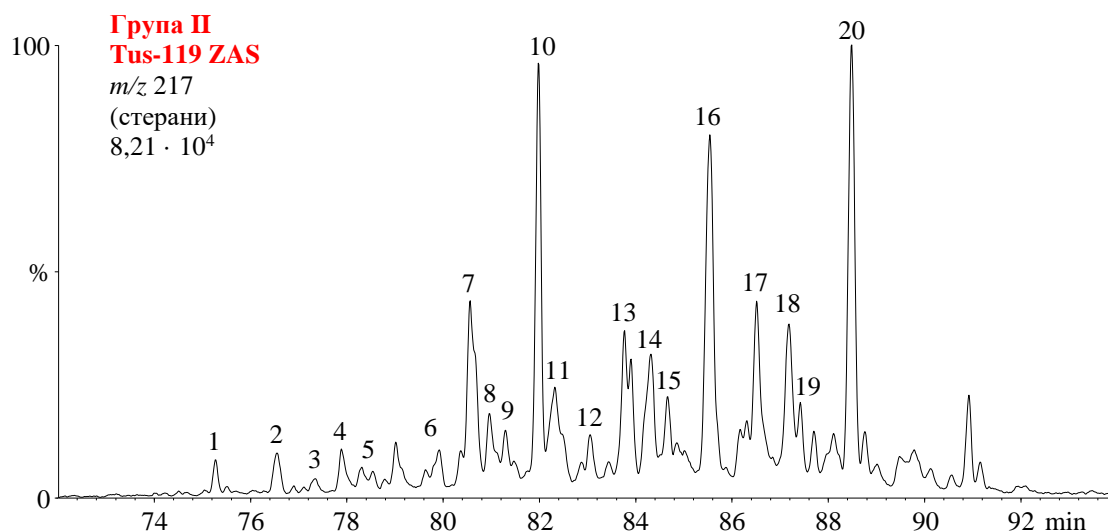
Легенда: I – органска супстанца алгалног порекла (кероген типа I), редукциона средина; II – органска супстанца мешовитог акватично-копног порекла (кероген типа II), претежно редукциона средина; III – органска супстанца мешовитог акватично-копног порекла (кероген типа II), прелазна средина; IV – тресетно-угљевита органска супстанца (кероген типа III); V – органска супстанца сувоземног порекла (више копнене биљке, кероген типа III), оксидациона средина.

Расподеле регуларних $C_{27}-C_{29}aaa(R)$ стерана (слике 79, 80, 81, табела 44) су врло уједначене и потврђују мешовито порекло нафте са нешто већим уделом алги и бактерија у односу на копнене биљке у прекурсорком материјалу.



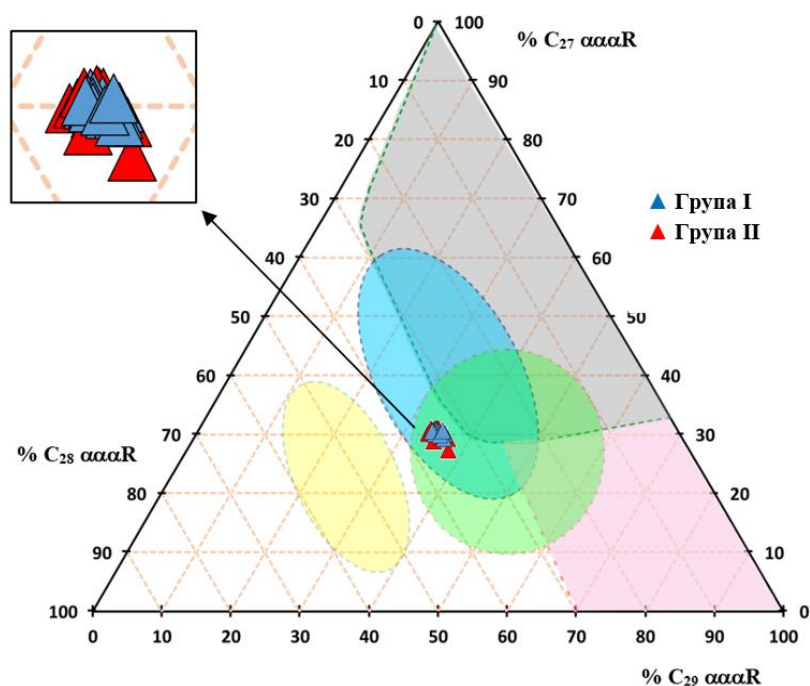
Слика 79. Типична расподела стерана и диастерана за нафте групе I, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка Tus-112 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 217).

Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.



Слика 80. Типична расподела стерана и диастерана за нафте **групе II**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-119** (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 217).
Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.

Међутим, за разлику од *n*-алканских параметара, на триагуларном дијаграму расподеле регуларних стерана (слика 81) не запажа се никаква разлика међу туријским нафтама. Овакав резултат може се објаснити чињеницом да C₂₉ стероле, прекурсоре C₂₉ терана синтетичу, како више сувоземне биљке, тако и различите алге, на пример зелене и смеђе (Volkman, 1986, 2003).



Слика 81. Процена порекла и средине таложења на основу расподеле C₂₇-C₂₉ стерана за нафте НП „Турија север“ (Yang *et al.*, 2023a).

Легенда: жута зона: дијатомеје; плава зона: планктон, бактерије; зелена зона: планктон, копнене биљке; сива зона: планктон, алге; розе зона: копнене биљке.

$\% C_{27} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{27} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани};$

$\% C_{28} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{28} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани};$

$\% C_{29} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}.$

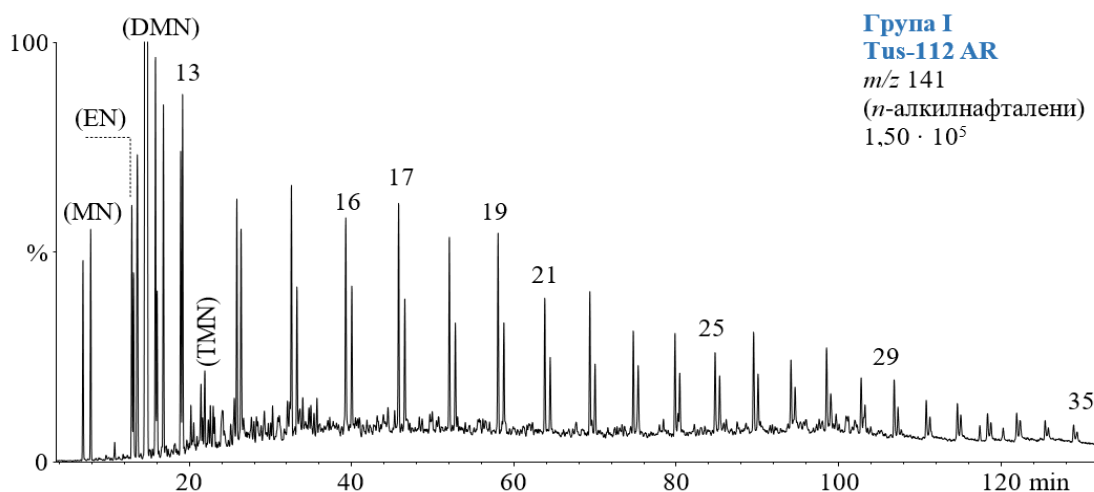
Табела 44. Изворни стерански и терпански параметри и релативна обилност изорениератана за испитиване нафте НП „Турија север“

Узорак	C ₂₇ αα(R) (%)	C ₂₈ αα(R) (%)	C ₂₉ αα(R) (%)	GI	OI	Ster/Hop	Tx/O	Изорениератан (%)
Tus-001	30,20	34,44	35,36	1,22	1,06	0,95	0,46	1,98
Tus-003	29,74	35,46	34,80	1,22	1,17	1,05	0,46	0,81
Tus-003X	29,52	35,59	34,89	1,58	0,93	0,79	0,49	2,25
Tus-004D	29,21	34,76	36,03	1,10	1,03	0,97	0,50	2,28
Tus-004X	29,88	36,74	33,38	1,24	0,93	0,77	0,43	0,49
Tus-010	29,92	34,31	35,77	1,14	1,08	1,00	0,68	4,25
Tus-014	30,43	35,19	34,39	1,21	1,10	1,00	0,44	0,50
Tus-015/1	27,14	35,07	37,79	0,89	0,63	0,36	0,58	1,19
Tus-020	29,90	34,31	35,79	1,57	1,16	1,09	0,53	5,09
Tus-024	30,19	34,95	34,86	1,16	1,20	1,08	0,48	0,52
Tus-031	29,55	34,95	35,50	1,15	1,19	1,16	0,47	4,26
Tus-035	30,26	34,98	34,76	1,61	1,32	1,33	0,48	3,40
Tus-040	30,14	36,23	33,63	1,14	0,89	0,67	0,42	0,50
Tus-041	30,25	35,54	34,20	1,21	1,05	0,94	0,45	0,11
Tus-044	30,71	35,34	33,95	1,28	1,39	1,48	0,45	1,52
Tus-046	30,50	35,28	34,21	1,29	1,37	1,46	0,47	1,17
Tus-054	29,55	34,54	35,92	1,24	1,65	1,75	0,56	6,61
Tus-060	30,38	35,35	34,27	1,23	1,09	1,04	0,43	0,54
Tus-067	30,10	35,76	34,14	1,23	1,20	1,15	0,49	0,85
Tus-070	30,31	35,64	34,04	1,30	1,28	1,29	0,48	0,90
Tus-072	29,11	34,73	36,16	1,26	1,19	1,12	0,51	3,16
Tus-083	29,60	35,63	34,77	1,09	0,75	0,50	0,45	0,67
Tus-084	30,18	35,47	34,35	1,23	1,24	1,23	0,47	1,23
Tus-090	29,06	34,34	36,61	1,00	0,78	0,62	0,51	1,85
Tus-092	29,82	35,41	34,77	1,13	0,91	0,70	0,44	0,84
Tus-111	29,91	35,61	34,48	1,24	1,18	1,07	0,49	1,46
Tus-112	30,29	35,75	33,96	1,21	1,16	1,09	0,48	0,94
Tus-117	30,40	35,45	34,15	1,21	1,10	1,07	0,41	0,83
Tus-119	28,63	36,48	34,89	1,13	0,80	0,58	0,43	0,57
Tus-120	29,72	35,11	35,17	1,24	1,15	1,04	0,62	3,24
Tus-121	30,42	34,32	35,26	1,31	1,23	1,00	0,63	1,81
Tus-135H	30,74	34,89	34,37	1,18	1,08	1,01	0,41	0,48
Tus-136H	30,33	35,38	34,29	1,20	1,02	0,93	0,43	0,58
Tus-137	30,74	34,69	34,57	1,20	1,11	1,02	0,40	0,54
Tus-138/2	30,64	35,36	34,00	1,23	1,14	1,06	0,41	1,00
Tus-139	30,87	34,93	34,20	1,18	1,05	0,96	0,41	0,46
Tus-142	30,74	35,63	33,63	1,27	0,99	0,74	0,40	0,33
Tus-144	30,50	35,46	34,04	1,23	1,08	0,96	0,43	1,04
Група I								
Минимум	29,11	34,31	33,95	1,1	1,03	0,97	0,45	0,52
Максимум	30,71	35,76	36,16	1,61	1,65	1,75	0,68	6,61
Ср.вредност	29,98	35,07	34,95	1,27	1,23	1,19	0,51	2,42
Стд. дев.	0,44	0,50	0,77	0,13	0,14	0,21	0,07	1,75
Група II								
Минимум	27,1	34,3	33,4	0,89	0,63	0,36	0,40	0,11
Максимум	30,9	36,7	37,8	1,58	1,14	1,07	0,58	2,25
Ср.вредност	30,0	35,4	34,6	1,19	0,97	0,83	0,44	0,84
Стд. дев.	0,89	0,61	1,02	0,13	0,14	0,21	0,04	0,57

Легенда: C₂₇ αα(R) стеран (%) = 100 × C₂₇ 14α(H)17α(H)20(R) стеран/Σ(C₂₇-C₂₉) 14α(H)17α(H)20(R) стерани; C₂₈ αα(R) стеран (%) = 100 × C₂₈ 14α(H)17α(H)20(R) стеран/Σ(C₂₇-C₂₉) 14α(H)17α(H)20(R) стерани; C₂₉ αα(R) стеран (%) = 100 × C₂₉ 14α(H)17α(H)20(R) стеран/Σ(C₂₇-C₂₉) 14α(H)17α(H)20(R) стерани; αα означава 14α(H)17α(H) конфигурацију на C-14 и C-17 у стеранима (напомена: сви стерани имају 5α(H) конфигурацију на C-5); (R) означава конфигурацију на C-20 у стеранима; OI – олеанански индекс = олеанан × 10/(олеанан + C₃₀17α(H)21β(H) хопан); GI – гамацерански индекс = гамацеран × 10/(гамацеран + C₃₀17α(H)21β(H) хопан); Ster/Hop = Σ(C₂₇-C₂₉) 14α(H)17α(H)20(R + S) + 14β(H)17β(H)20(R + S) стерани/Σ(C₂₉-C₃₃) 17α(H)21β(H)22(R + S) хопани; Tx/O – тараксастан/олеанан; Изорениератан (%) – Релативни проценат изорениератана у TIC ароматичне фракције.

Однос суме стерана и хопана (*Ster/Hop*) је индикатор доприноса еукариотских и прокариотских организама. Међутим, како више копнене биљке синтетишу мале количине стерола (Mitrović *et al.*, 2016), вредности овог односа више од 1 типичне су за доминатно алгалну органску супстанцу, док вредности мање од 1 указују на теригено порекло или органски материјал измењен дејством микроорганизама (Peters *et al.*, 2005b). Вредности односа *Ster/Hop* су веће од 1 (0,97-1,75; средња вредност 1,19) у нафтама групе II, док се у нафтама групе I креће у опсегу 0,36-1,07 са средњом вредношћу од 0,83 (табела 44). Дакле, и на основу овог биомаркерског параметра јасно се запажају разлике између две групе туријских нафти. Нафте групе I садрже серију *n*-алкилнафталена са дугим алкил низом (>C₄; слика 82), која је типична за алге *Botryococcus braunii* и *Gloeocapsomorpha prisca* (Lu *et al.*, 2011), док је у нафтама групе II ова серија идентификована у траговима. Наведени резултат, такође потврђује већи допринос алги у прекурсорској биомаси нафти групе I.

Вредности гамацеранског индекса (*GI*) су врло уједначене, и у великој већини узорака > 1 (слике 83, 84, табела 44), што указује на органску супстанцу претежно акаватичног порекла и стратификацију воденог стуба (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). Нафте групе I показују благо повишене вредности у односу на узорке из групе II, што је у сагласности са алканским параметрима, односом *Ster/Hop* и присуством серије *n*-алкилнафталена.

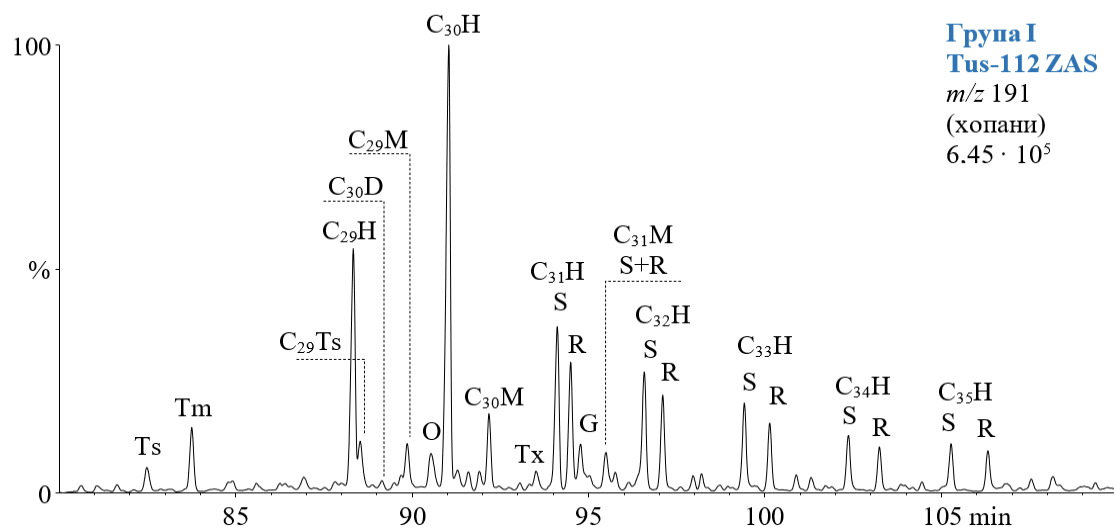


Слика 82. Типична расподела *n*-алкилнафталена за нафте групе I, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка Tus-112 (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 141).

Легенда: AR – ароматична фракција; MN – метилнафтален; EN – етилнафтален; DMN – диметилнафтален; TMN – триметилнафтален; *n*-алкилнафталени су означени према укупном броју C-атома.

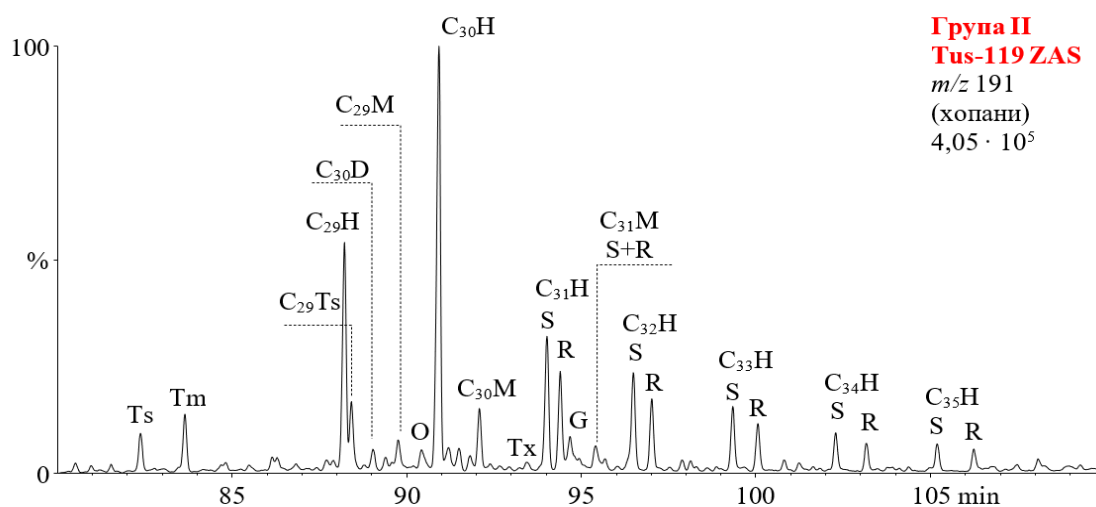
Присуство олеанана (O) и тараксастана (Tx) у свим нафтама (слике 83, 84) недвосмислено указује на допринос скривеносеменица (ангиосперми) у прекурсорском материјалу. Поред тога, имајући у виду да су скривеносеменице постале распрострањене тек током горње креде, присуство ових биомаркера индикује горњекредну или млађу стратиграфску припадност (Peters *et al.*, 2005b). Олеанан је у свим узорцима заступљенији од тараксастана (Tx/O <0,63; табела 44), што је и очекивано с обзиром да су тритерпеноиди са амиринским скелетом, прекурсори олеанана распрострањенији у палеовегетацији од тараксола, прекурсора тараксастана (Rullkötter *et al.*, 1994). Вредности олеананског индекса су нешто више у узорцима I групе (табела 44), што на први поглед делује парадоксално, јер је на основу свих претходних разматрања закључено да се ове нафте карактеришу већим уделом алгалне прекурсорске биомасе. Међутим, доказано је да је стварање олеанана из амирина управо фаворизовано у маринским редукционим срединама, док при оксидационим условима долази до ароматизације или деградације прстена A у амирину, при чему постају

пентациклични и тетрациклични делимично ароматизовани метил-деривати пецена и хризена (Stout, 1992; Murray *et al.*, 1997).



Слика 83. Типична расподела хопа на за нафте **групе I**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-112** (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; H – $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопан; M – $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопаанима; Ts – C_{27} $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C_{27} $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-*trishnor*хопан; C_{29}Ts – C_{29} $18\alpha(\text{H})$ -30-*nor*неохопан; D – C_{30} $17\alpha(\text{H})$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

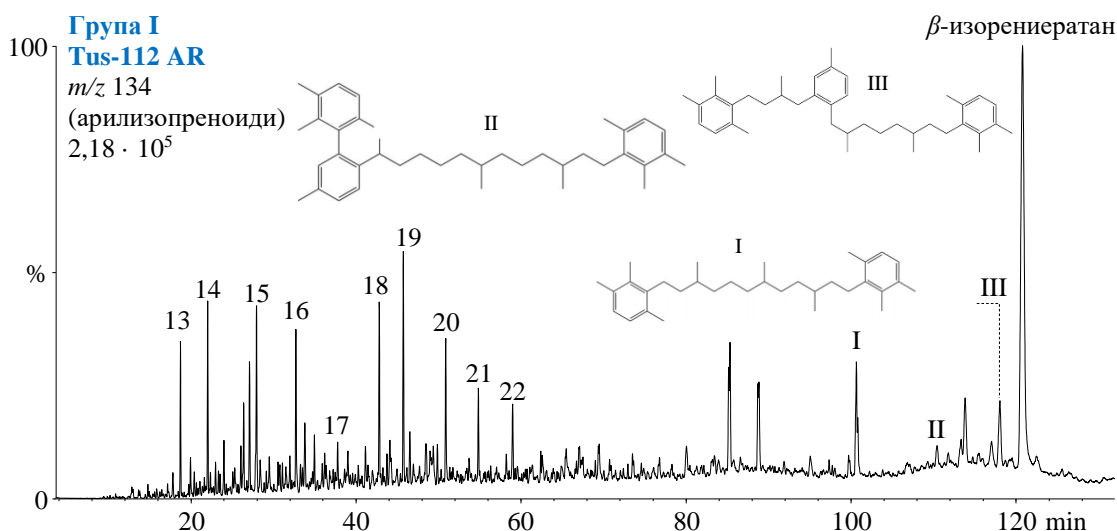


Слика 84. Типична расподела хопа на за нафте **групе II**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-119** (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; H – $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопан; M – $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопаанима; Ts – C_{27} $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C_{27} $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-*trishnor*хопан; C_{29}Ts – C_{29} $18\alpha(\text{H})$ -30-*nor*неохопан; D – C_{30} $17\alpha(\text{H})$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

У свим туријским нафтама идентификован је изорениератан и његови деривати (слика 85). Иако изорениератан може потицати из β -каротена (Koopmans *et al.*, 1996b), широко распрострањеног у алгама, бактеријама и вишим биљкама, присуство других дијагенетских производа изорениератена (структуре I-III; слика 85), недвосмислено указује на допринос аноксичне фотосинтетске зелене сумпорне бактерије (*Chlorobiaceae*) прекурсорској органској супстанци (Schwark, Frimmel, 2004). Ова алга живи у фотичној зони аноксије, која

је резултат интензивне стратификације воденог стуба (услед салинитета или температурног градијента у воденом стубу) (Koopmans *et al.*, 1996a; Kluska *et al.*, 2013). Садржај изорениратена (изражен као проценат у *TIC* ароматичне фракције нафте; табела 44), већи је у узорцима групе I, и указује на већи допринос *Chlorobiaceae* и израженије редукционе услове у средини таложења.



Слика 85. Расподела арилизопреноида, карактеристична за нафте групе I, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка Tus-112 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 134).

Легенда: AR – ароматична фракција; арилизопреноиди су означени према укупном броју C-атома;

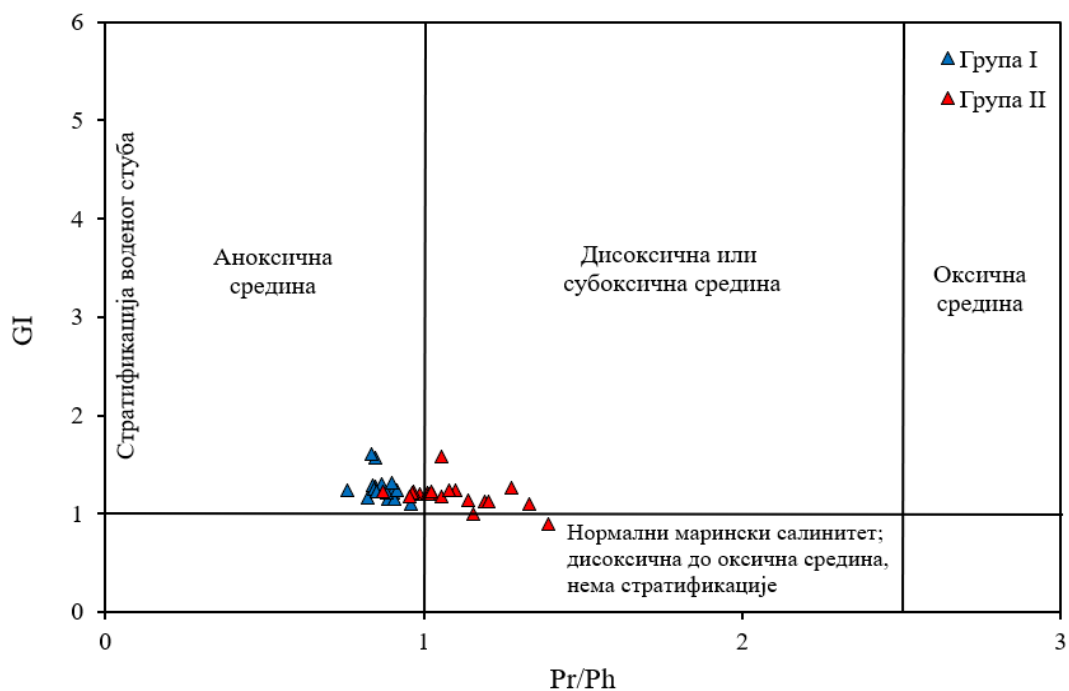
I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)*bis*(1,2,4-триметилбензен);

II – 2'-(7,11-диметил-13-(2,3,6-триметилфенил)тридекан-2-ил)-2,3,5',6-тетраметил-1,1'-бифенил;

III – 2-(4-(2-(2,6-диметил-8-(2,3,6-триметилфенил)октил)-5-метилфенил)-3-метилбутил)-1,3,4-триметилбензен.

Однос пристан/фитан (Pr/Ph) је један од најраније дефинисаних молекулских параметара нафте (Didyk *et al.*, 1978). Упркос бројним ограничењима, који се односе на могуће разичите прекурсоре ова два изопреноида и зависност од матурације (Peters *et al.*, 2005b), овај параметар обично представља полазну тачку за интерпретацију редокс услова у средини таложења прекурсорског органског материјала. С обзиром да туријске нафте припадају истом генетском типу и имају уједначен, низак степен матурације (поглавље 6.2.1.2), однос Pr/Ph може се сматрати релативно поузданим. Нафте групе I карактеришу се вредностима Pr/Ph < 1, што указује на редукциону средину таложења органске супстанце, док вредности овог односа за узорке групе II у опсегу 0,87-1,39, са средњом вредношћу од 1,07 (слике 1, 2, табела 45) указују на прелазну до слабо оксидациону средину таложења (Peters *et al.*, 2005b). На исти закључак упућују и вредности односа C₃₅ и C₃₄ αβ (S+R) хопана које су у свим готово узорцима групе I веће од 0,90, са средњом вредношћу 0,95, док нафте групе II показују нешто ниже вредности 0,74-0,95, уз средњу вредност, 0,87 (слике 83, 84, табела 45). Дијаграм зависности GI и Pr/Ph (слика 86, Fang *et al.*, 2019) указује на стратификацију воденог стуба која је омогућила стварање фотичне зоне аноксије.

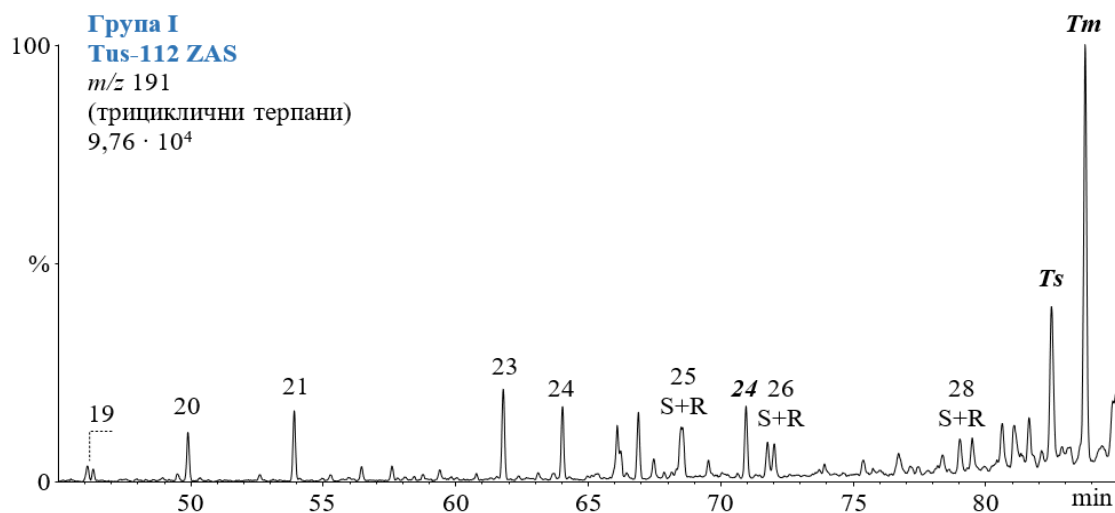
Однос C₂₅/C₂₆ трицикличних терпана (C₂₅/C₂₆ ТТ, слике 87, 88, табела 45) и однос C₃₁ 17α(H)21β(H)22(R)-хопана и C₃₀ 17α(H)21β(H)-хопана (C₃₁ 22(R) хопан/C₃₀ хопан) користе се за разликовање маринских и слатководних, језерских средина таложења. Ови односи су виши од 1 и нижи од 0,25, респективно у маринским срединама (Peters *et al.*, 2005b).



Слика 86. Дијаграм зависности параметара GI и Pr/Ph за испитиване нафте НП „Турија север“ (Fang *et al.*, 2019).

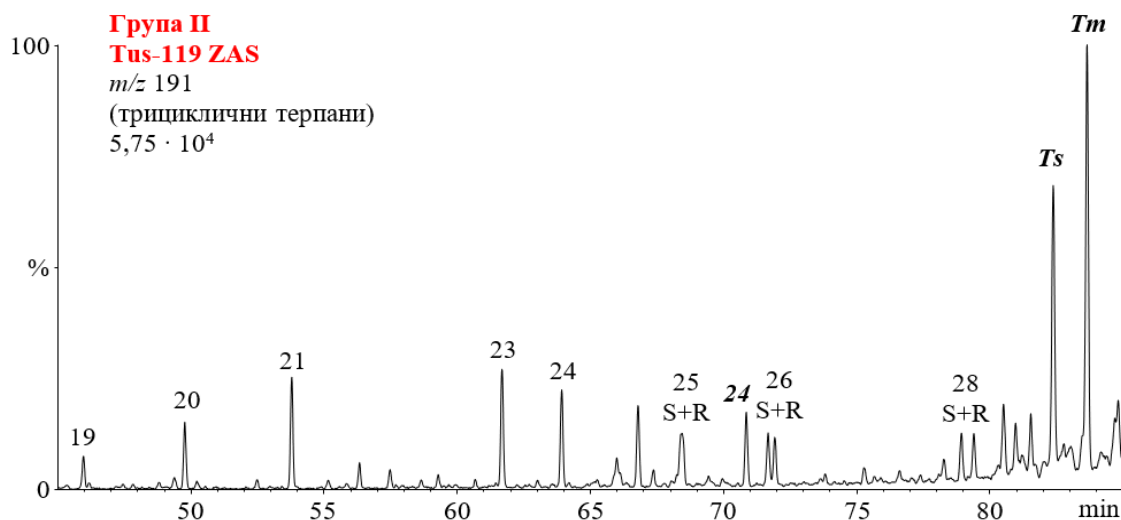
Легенда: GI – гамацерански индекс = $\text{гамацеран} \times 10 / (\text{гамацеран} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан})$; Pr – пристан; Ph – фитан.

Вредности наведених параметара за нафте групе I указују на бракичну до моринску или слану језерску средину, док за нафте из групе II индикују слатководну до бракичну средину таложења органске супстанце (табела 45).



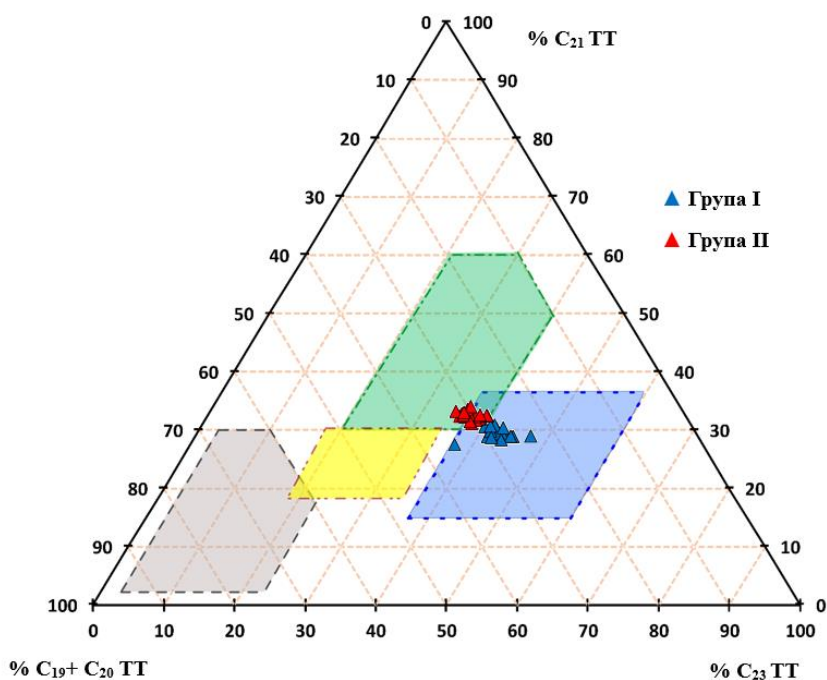
Слика 87. Типична расподела трицикличних терпана за нафте групе I, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка Tus-112 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; 24 – C_{24} тетрациклични терпан; Ts – $C_{27} 18\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisinor}$ неохопан; Tm – $C_{27} 17\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisinor}$ хопан.



Слика 88. Типична расподела трицикличних терпана за нафте **групе II**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-119** (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; **24** – C₂₄ тетрациклични терпан; Ts – C₂₇ 18α(H)-22,29,30-*trisinor*неохопан; Tm – C₂₇ 17α(H)-22,29,30-*trisinor*хопан.



Слика 89. Триангуларни дијаграм релативне обилности (C₁₉+C₂₀), C₂₁ и C₂₃ трицикличних терпана (ТТ) за нафте НП „Турија север“ (Lu *et al.*, 2023).

Легенда: Плава зона: моринска или слана језерска средина; зелена зона: слатководна језерска средина; сива зона: мочварна средина; жута зона: флувијална (речна) или делтна средина.

Табела 45. Параметри средине таложења за испитиване нафте НП „Турија север“

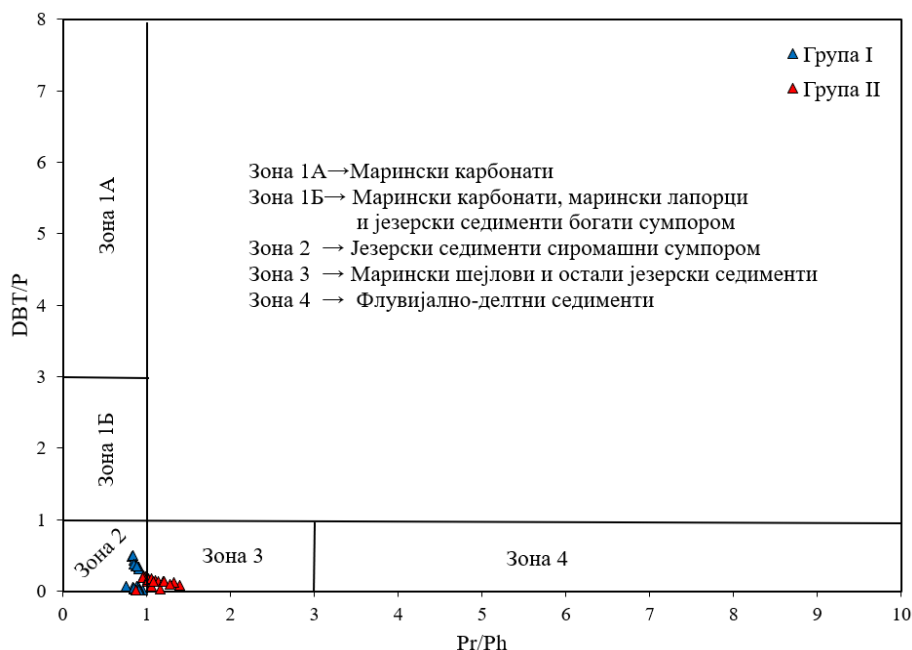
Узорак	$C_{35} \alpha\beta(S+R)/C_{34} \alpha\beta(S+R) H$	C_{25}/C_{26} TT	$(C_{19} + C_{20})$ TT (%)	C_{21} TT (%)	C_{23} TT (%)	$C_{30} dia/C_{29} Ts$	MTTCI	$C_{29} H/C_{30} H$
Tus-001	0,25	0,93	29,75	31,18	39,07	0,46	0,56	0,53
Tus-003	0,28	1,06	27,98	30,50	41,52	0,27	0,53	0,55
Tus-003X	0,25	0,77	29,42	31,25	39,33	0,47	0,61	0,53
Tus-004D	0,25	0,98	28,03	29,60	42,37	0,41	0,60	0,54
Tus-004X	0,25	0,92	31,34	31,69	36,97	0,40	0,59	0,53
Tus-010	0,28	1,10	27,26	28,95	43,79	0,35	0,57	0,56
Tus-014	0,26	1,03	29,97	31,05	38,98	0,36	0,56	0,54
Tus-015/1	0,22	0,79	28,14	31,77	40,09	0,46	0,54	0,54
Tus-020	0,28	1,17	26,11	28,21	45,68	0,35	0,56	0,56
Tus-024	0,30	1,29	27,77	29,55	42,68	0,25	0,65	0,53
Tus-031	0,27	1,09	27,57	28,56	43,88	0,37	0,58	0,59
Tus-035	0,28	1,24	26,70	28,25	45,05	0,33	0,61	0,56
Tus-040	0,24	0,93	31,22	31,86	36,91	0,41	0,58	0,52
Tus-041	0,26	0,90	28,30	31,85	39,85	0,38	0,57	0,53
Tus-044	0,29	1,32	28,07	28,72	43,22	0,26	0,58	0,56
Tus-046	0,29	1,24	29,95	28,21	41,84	0,24	0,58	0,55
Tus-054	0,28	1,34	23,63	28,28	48,09	0,36	0,61	0,59
Tus-060	0,26	1,06	29,84	31,68	38,48	0,35	0,60	0,53
Tus-067	0,28	1,25	27,84	30,15	42,01	0,27	0,50	0,55
Tus-070	0,29	1,19	29,34	29,89	40,77	0,26	0,50	0,55
Tus-072	0,28	1,11	28,12	27,63	44,25	0,35	0,48	0,55
Tus-083	0,24	0,93	30,34	32,93	36,74	0,39	0,51	0,52
Tus-084	0,29	1,24	28,96	29,15	41,89	0,25	0,53	0,55
Tus-090	0,23	0,86	30,90	30,44	38,66	0,43	0,47	0,53
Tus-092	0,25	0,97	30,72	31,98	37,30	0,43	0,47	0,52
Tus-111	0,29	1,17	26,75	29,73	43,52	0,26	0,50	0,56
Tus-112	0,28	1,12	28,53	30,01	41,46	0,27	0,50	0,55
Tus-117	0,25	1,01	29,19	31,92	38,89	0,38	0,55	0,52
Tus-119	0,24	0,84	29,62	33,39	36,99	0,39	0,48	0,53
Tus-120	0,28	1,17	29,31	28,03	42,66	0,37	0,46	0,56
Tus-121	0,27	1,10	35,27	26,81	37,92	0,42	0,49	0,53
Tus-135H	0,25	1,06	31,30	31,62	37,08	0,37	0,47	0,53
Tus-136H	0,25	0,89	31,47	32,14	36,39	0,37	0,47	0,53
Tus-137	0,25	0,92	31,99	31,70	36,31	0,39	0,45	0,53
Tus-138/2	0,25	0,92	31,12	30,80	38,08	0,45	0,44	0,53
Tus-139	0,25	0,97	31,43	31,91	36,66	0,38	0,45	0,53
Tus-142	0,24	0,86	32,27	32,57	35,16	0,48	0,44	0,54
Tus-144	0,25	0,90	31,02	32,37	36,60	0,42	0,46	0,52
Група I								
Минимум	0,25	0,98	23,63	26,81	37,92	0,24	0,46	0,53
Максимум	0,30	1,34	35,27	30,5	48,09	0,42	0,65	0,59
Ср.вредност	0,28	1,18	28,18	28,90	42,92	0,31	0,55	0,56
Стд. дев.	0,01	0,10	2,27	0,99	2,17	0,06	0,05	0,02
Група II								
Минимум	0,22	0,77	28,14	30,44	35,16	0,35	0,44	0,52
Максимум	0,26	1,06	32,27	33,39	40,09	0,48	0,61	0,54
Ср.вредност	0,25	0,92	30,47	31,81	37,73	0,41	0,51	0,53
Стд. дев.	0,01	0,08	1,15	0,69	1,36	0,04	0,06	0,01

Легенда: H – 17 α (H)21 β (H)-хопан; TT – трициклични терпан; $C_{30} dia$ – C_{30} 17 α (H) диахопан; $C_{29} Ts$ – C_{29} 18 α (H)-30-*но*неохопан; MTTCI = 5,7,8-триметил-МТТС/ Σ МТТС; МТТС – Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хроман.

Триангуларни дијаграм релативне обилности ($C_{19}+C_{20}$), C_{21} и C_{23} трицикличних терпана (ТТ) такође се примењује за утврђивање средине таложења, с обзиром да наведени ТТ доминирају у копненој, слатководној и маринској средини, респективно (Lu *et al.*, 2023).

Према триангуларном дијаграму ТТ (слика 89), нафте групе I се налазе у области бракичне до маринске/слане језерске средине, док исти дијаграм потврђује нижи салинитет средине таложења нафте групе II (слатководна до бракична средина).

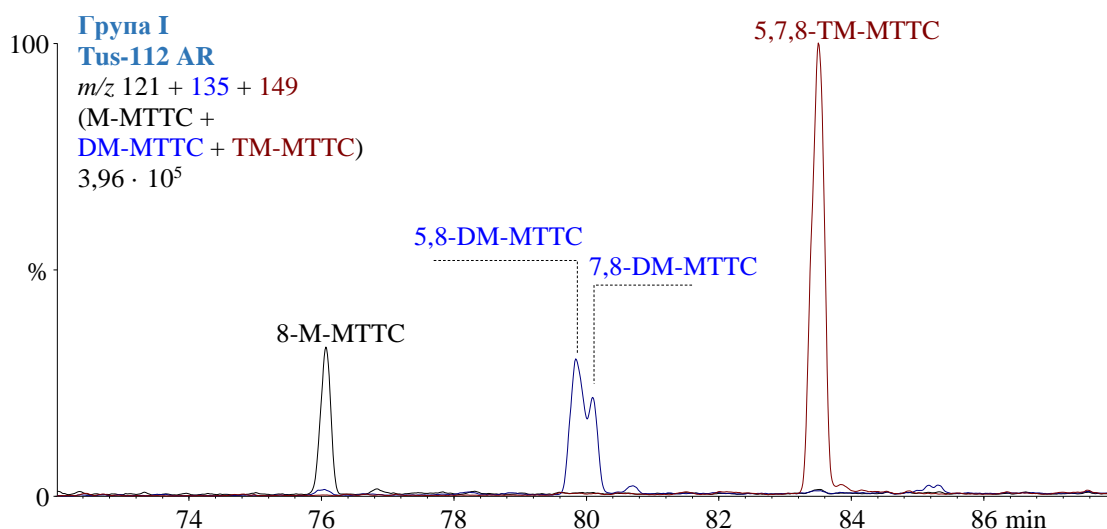
Дијаграм зависности односа дибензотиофен/фенантрен (DBT/P) и Pr/Ph (слика 90; Hughes *et al.*, 1995) класификује туријске нафте у зону језерских средина до маринских шејлова. Вредности односа C₂₉ 17 α (H)21 β (H)-хопан/C₃₀ 17 α (H)21 β (H)-хопан < 0,6 (C₂₉ H/C₃₀ H; табела 45), такође показују да матичне стене испитиваних нафти по литолошком саставу нису марински карбонати. Нешто више вредности односа DBT/P у узорцима групе I, додатно указују на нешто већи салинитет у средини таложења прекурсорског материјала ових нафти, у поређењу са групом II (слика 90).



Слика 90. Процена средине таложења на основу дијаграма односа дибензотиофен/фенантрен (DBT/P) и пристан/фитан (Pr/Ph) за нафте НП „Турија север“ (Hughes *et al.*, 1995).

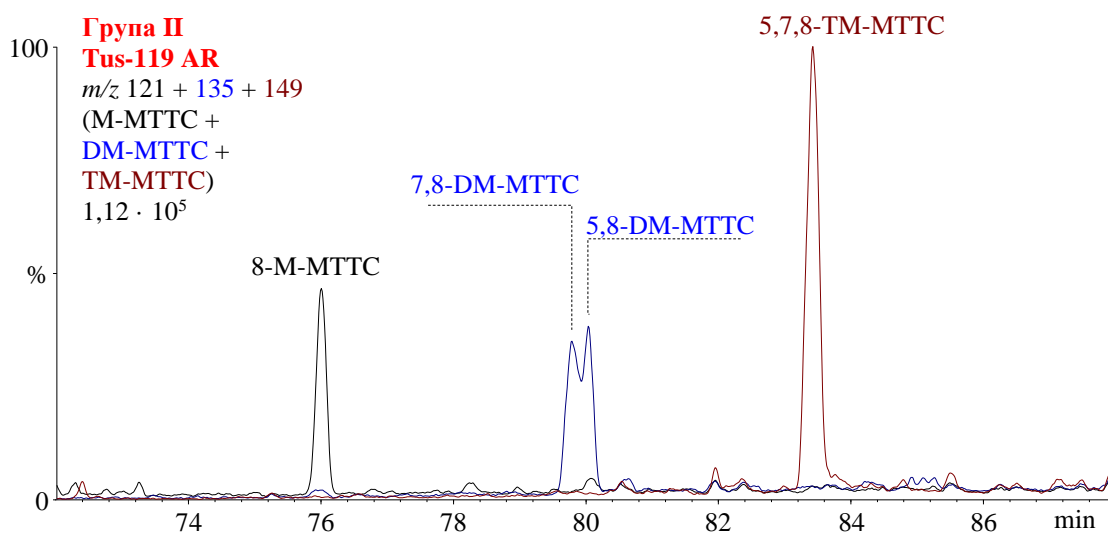
Однос C₃₀ диахопан/C₂₉ Ts (C₃₀ dia/C₂₉ Ts; табела 45), користи се као индикатор средине таложења, будући он има више вредности у нафтама из оксидационих средина, које потичу из матичних стена богатим минералима типа глина. Са друге стране, овај параметар зависи и од матурације, пошто је молекулско-механичким израчунавањима показано да је C₃₀ диахопан стабилнији од C₂₉ Ts (Kolaczowska *et al.*, 1990). Међутим, како су туријске нафте уједначене матурисаности (одељак 6.2.1.2), ниже вредности односа C₃₀ диахопан/C₂₉ Ts (0,24-0,42; средња вредност, 0,31) у нафтама групе I, у односу на групу II (0,35-0,48; средња вредност, 0,41), потврђују да прве потичу из средине нижег редокс потенцијала.

Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хромани (МТТС) су детектовани у ароматичној фракцији свих узорака (слике 91, 92). Најзаступљенији је 5,7,8-триметил-МТТС, али су присутни и 8-метил-МТТС, 5,8-диметил-МТТС и 7,8-диметил-МТТС, чији збир у релативним процентима варира у опсегу од 35,04 до 56,27 %. Овај резултат заједно са вредношћу МТТСI односа у интервалу 0,44-0,65 (табела 45) указује да је органска супстанца таложена у бракичној до сланој средини, чији салинитет одговара нормалној, маринској средини (нема индикација о хиперсалинитету) (Schwark *et al.*, 1998).



Слика 91. Типична расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана (MTTC) за нафте **групе I**, НП „Турија север“, на примеру узорка **Tus-112** (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.



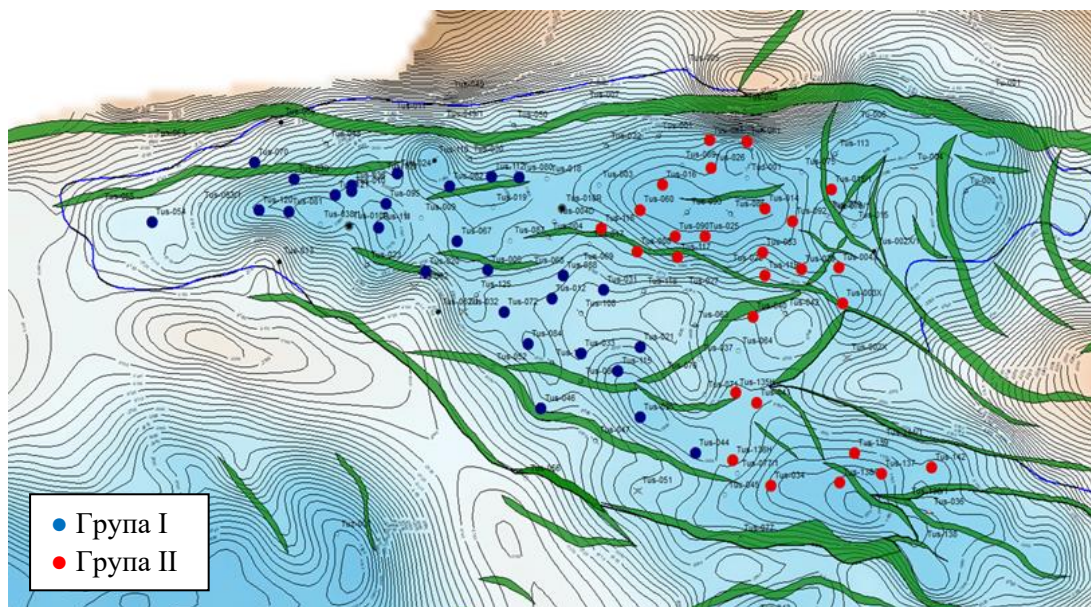
Слика 92. Типична расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана за нафте **групе II**, НП „Турија север“, на примеру узорка **Tus-119** (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да су туријске нафте небиодegradоване и да припадају сличном генетском типу. Прекурсорска органска супстанца је мешовитог акватично-копненог порекла, са већом заступљеношћу алгалне биомасе. Органска супстанца је таложена у редукиционој до прелазној средини са индикацијом фотичне зоне аноксије која је допринела њеном добром очувању. Палеосалинитет средине је варирао од слатководно-бракичног до нормалног маринског. Бројни параметри засновани на различитим типовима биомаркера, недвосмислено индикују постојање две групе нафти.

Нафте групе I карактеришу се већим уделом алгалне биомасе, таложене у средини нижег редокс потенцијала и вишег салинитета у поређењу са групом II.

Разматрањем локација бушотина, јасно се запажа да нафте групе I потичу из западног дела, а нафте групе II из источног дела нафтног поља „Турија север“ (слика 93), што показује да биомаркерска интерпретација доприноси новим аспектима у решавању формирања овог нафтног поља.



Слика 93. Локације бушотина испитиваних нафти нафтног поља „Турија север“, са назначеном поделом нафти у две групе.

6.2.1.2. Матурисаност нафти нафтног поља „Турија север“

На основу релативно високе заступљености дуголанчаних *n*-алканских хомолога у *GC* хроматограмима туријских нафти (слике 1, 2), као и на основу присуства арил-изопреноида дугог низа (слика 14) који су генерално „осетљиви на краковање“, може се претпоставити да степен матурације није висок. Однос *S* и *R* епимера C_{31} хопана, изражен као $C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta(S+R)$ је у равнотежном опсегу (табела 46), што је уобичајено за све нафте, будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже на почетку катагенетске фазе (Peters *et al.*, 2005a). Са друге стране, однос $C_{30} \beta\alpha$ моретана и $C_{30} \alpha\beta$ хопана ($C_{30}M/C_{30}H$) је идентичан или незнатно већи (0,16-0,19) од равнотежне вредности 0,15 за нафте терцијарне старости, која се достиже у првој трећини зоне генерисања нафте, односно „нафтног прозора“, што у басенима са нормалном брзином загревања одговара рефлексији витринита у опсегу %Rr 0,70-0,75 % (табела 46). Стерански матурациони параметри $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(S + R)$ (0,33-0,45) и $C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$ (0,29-0,37) знатно су нижи од емпиријских равнотежних вредности (0,52-0,55 и 0,61-0,65, респективно; Peters *et al.*, 2005a; George *et al.*, 2001), које се достижу на пику, односно у касној фази зоне генерисања нафте (одговара %Rr 0,85-0,90 %, односно $\approx 0,95-1,00$ % у басенима са нормалном брзином загревања) (табела 46).

Израчуната рефлексија витринита (енг. *Calculated Vitrinite Reflectance*, %Rc) на основу стеранског односа $C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R)$ је у опсегу 0,57-0,73 % (Sofer *et al.*, 1993), што указује на низак степен зрелости који одговара почетној до раној фази „нафтног прозора“. За разлику од изворних параметара на основу којих су установљене извесне разлике међу туријским нафтама (подела у две групе; слика 93), вредности матурационих биомаркерских параметара су врло уједначене за све нафте и јасно индикују низак степен зрелости.

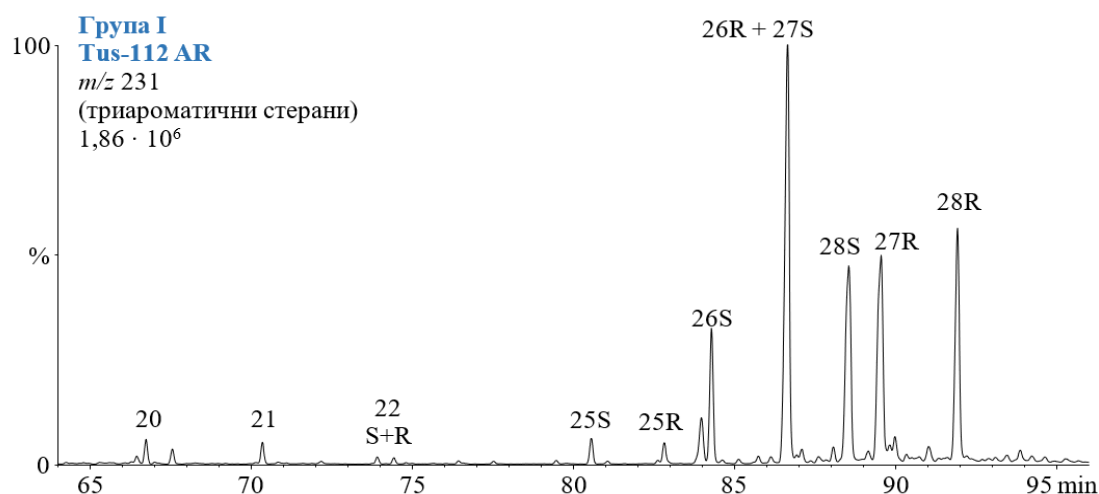
Табела 46. Матурациони хопански и стерански параметри за испитиване нафте НП „Турија север“

Узорак	$C_{31}\alpha\beta(S)/C_{31}\alpha\beta(S+R)$ H	$C_{30}\beta\alpha$ M/ $C_{30}\alpha\beta$ H	$C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R+S)$	Rc (%) $(C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R))$	$C_{29}\beta\beta(R)/C_{29}(\beta\beta(R)+\alpha\alpha(R))$	$T_s/(T_s+T_m)$	$C_{29}T_s/C_{29}H$	dia/(dia+ster)
Tus-001	0,58	0,17	0,37	0,62	0,31	0,36	0,29	0,06
Tus-003	0,57	0,17	0,39	0,64	0,33	0,33	0,25	0,06
Tus-003X	0,58	0,16	0,38	0,63	0,32	0,38	0,32	0,05
Tus-004D	0,57	0,17	0,40	0,66	0,32	0,35	0,28	0,06
Tus-004X	0,58	0,16	0,37	0,59	0,32	0,39	0,31	0,06
Tus-010	0,57	0,17	0,44	0,72	0,34	0,31	0,23	0,07
Tus-014	0,58	0,16	0,39	0,62	0,32	0,35	0,29	0,06
Tus-015/1	0,59	0,16	0,43	0,69	0,36	0,40	0,32	0,10
Tus-020	0,57	0,17	0,44	0,71	0,34	0,31	0,23	0,07
Tus-024	0,57	0,17	0,40	0,66	0,35	0,32	0,24	0,08
Tus-031	0,57	0,17	0,39	0,64	0,30	0,32	0,22	0,05
Tus-035	0,57	0,18	0,40	0,65	0,32	0,30	0,22	0,06
Tus-040	0,58	0,15	0,39	0,64	0,34	0,41	0,33	0,08
Tus-041	0,57	0,16	0,36	0,60	0,31	0,37	0,32	0,06
Tus-044	0,56	0,17	0,36	0,61	0,30	0,29	0,21	0,05
Tus-046	0,56	0,17	0,37	0,60	0,32	0,28	0,22	0,05
Tus-054	0,57	0,19	0,40	0,66	0,31	0,32	0,25	0,05
Tus-060	0,57	0,16	0,37	0,61	0,31	0,35	0,29	0,06
Tus-067	0,57	0,16	0,40	0,65	0,34	0,30	0,23	0,06
Tus-070	0,57	0,18	0,39	0,65	0,33	0,30	0,24	0,06
Tus-072	0,57	0,17	0,42	0,69	0,33	0,31	0,24	0,06
Tus-083	0,59	0,15	0,39	0,62	0,34	0,41	0,33	0,08
Tus-084	0,57	0,17	0,39	0,65	0,33	0,29	0,22	0,06
Tus-090	0,59	0,16	0,37	0,62	0,31	0,38	0,33	0,07
Tus-092	0,58	0,16	0,37	0,62	0,33	0,39	0,33	0,07
Tus-111	0,57	0,16	0,41	0,67	0,35	0,30	0,23	0,07
Tus-112	0,57	0,17	0,40	0,66	0,34	0,32	0,24	0,07
Tus-117	0,57	0,16	0,37	0,60	0,30	0,36	0,30	0,05
Tus-119	0,59	0,15	0,38	0,60	0,33	0,40	0,33	0,08
Tus-120	0,57	0,17	0,44	0,72	0,35	0,31	0,23	0,07
Tus-121	0,58	0,17	0,45	0,73	0,37	0,37	0,28	0,09
Tus-135H	0,58	0,16	0,35	0,58	0,30	0,37	0,32	0,06
Tus-136H	0,58	0,16	0,35	0,57	0,31	0,37	0,33	0,06
Tus-137	0,57	0,15	0,35	0,57	0,29	0,38	0,34	0,06
Tus-138/2	0,58	0,17	0,35	0,57	0,30	0,37	0,32	0,05
Tus-139	0,57	0,16	0,35	0,58	0,30	0,38	0,33	0,06
Tus-142	0,59	0,15	0,38	0,60	0,32	0,41	0,36	0,07
Tus-144	0,57	0,16	0,35	0,57	0,30	0,39	0,33	0,06
Група I								
Минимум	0,56	0,16	0,36	0,60	0,30	0,28	0,21	0,05
Максимум	0,58	0,19	0,45	0,73	0,37	0,37	0,28	0,09
Ср. вредност	0,57	0,17	0,41	0,67	0,33	0,31	0,24	0,06
Стд. дев.	0,00	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01
Група II								
Минимум	0,57	0,15	0,35	0,57	0,29	0,35	0,29	0,05
Максимум	0,59	0,17	0,43	0,69	0,36	0,41	0,36	0,10
Ср. вредност	0,58	0,16	0,37	0,61	0,32	0,38	0,32	0,07
Стд. дев.	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01

Легенда: H – 17 α (H)21 β (H)-хопан; M – 17 β (H)21 α (H) моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима и на C-20 у стеранима; $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ означава конфигурацију на C-14 и C-17 у стеранима (напомена: сви стерани имају 5 α (H) конфигурацију на C-5); Rc (%) – израчуната рефлекија витринита (енг. *Calculated Vitrinite Reflectance*) на основу стеранског односа C₂₉ $\alpha\alpha$ (S)/C₂₉ $\alpha\alpha$ (R), $Rc = 0,49 \times C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R) + 0,33$; Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-*trishnor*хопан; C₂₉Ts – C₂₉ 18 α (H)-30-*nor*неохопан; dia – C₂₇ 13 β (H)17 α (H)20(S) диастеран; ster – C₂₇ 17 α (H)17 α (H)20(R) стеран.

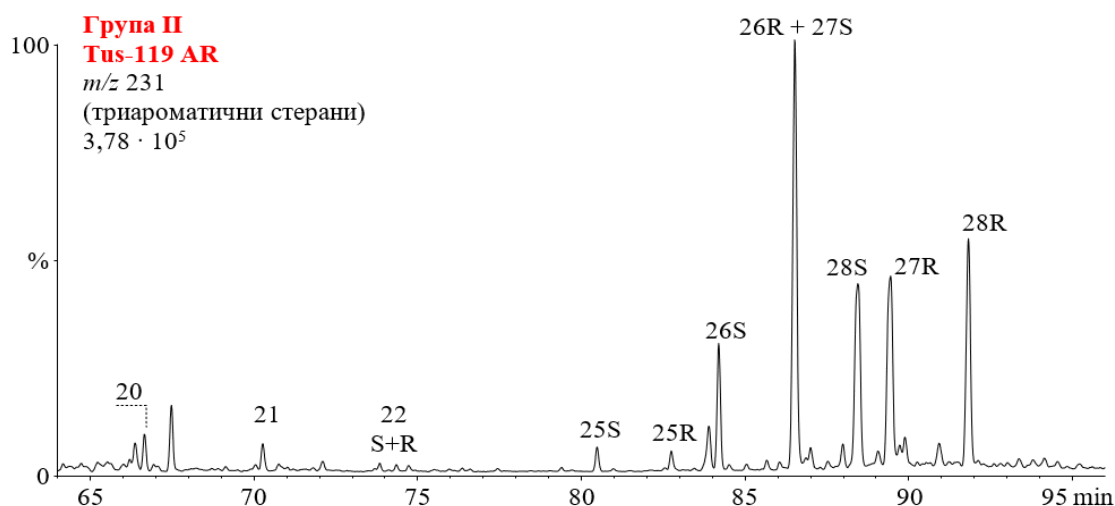
Поред наведених стеранских и хопанских параметара који су засновани на изомеризацији на хиралним C-атомима у бочном низу, односно на изомеризацији у прстену, за процену матурације користе се и односи засновани на премештању метил групе, као што су: Ts/(Ts+Tm), C₂₉Ts/C₂₉ $\alpha\beta$ хопан (C₂₉Ts/C₂₉H) и dia/(dia + ster) (табела 46). Сви они имају ниске и уједначене вредности у сагласности са ниским степеном зрелости туријских нафти. Међитум, познато је да осим матурације на вредности ових параметара утичу и литолошки састав матичне стене, и Eh средине. Генерално, сви ови односи при истој матурацији имају више вредности у нафтама које потичу из матичних стена богатим у минералима типа глина, док порасту односа dia/(dia + ster) доприносе, и нижи рН, и виши Eh у средини таложења. Имајући у виду да матурациони биомаркерски односи нису указали на разлике у зрелости између две групе нафти, нешто више вредности односа Ts/(Ts+Tm), C₂₉Ts/C₂₉H и dia/(dia + ster) у нафтама групе II (табела 46), могу се сматрати индикатором нешто већег садржаја минерала типа глина у матичним стенама ових нафти и/или већ доказаним вишим вредностима Eh у палеосредини таложења органске супстанце.

Аналогно стеранима, односи термодинамички стабилнијих 20S и термодинамички мање стабилних 20R изомера триароматичних стерана (TAS) (слике 94, 95), као и односи кратколанчаних C₂₀ и C₂₁ и дуголанчаних C₂₆-C₂₈ TAS (параметри TAS 1 и TAS 2) користе се за процену матурисаности нафти (табела 47). Матурациони параметри изведени из расподела TAS су врло уједначени за све нафте, потврђујући да се две групе нафти не разликују по степеном зрелости. Вредности параметара TAS 1 и TAS 2 ниже од 0,30 и 0,10, респективно (табела 47; [Peters et al., 2005b](#)), такође указују низак степен зрелости туријских нафти.



Слика 94. Типична расподела триароматичних стерана за нафте **групе I**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-112** (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).

Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.



Слика 95. Типична расподела триароматичних стерана за нафте **групе II**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-119 AR** (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).

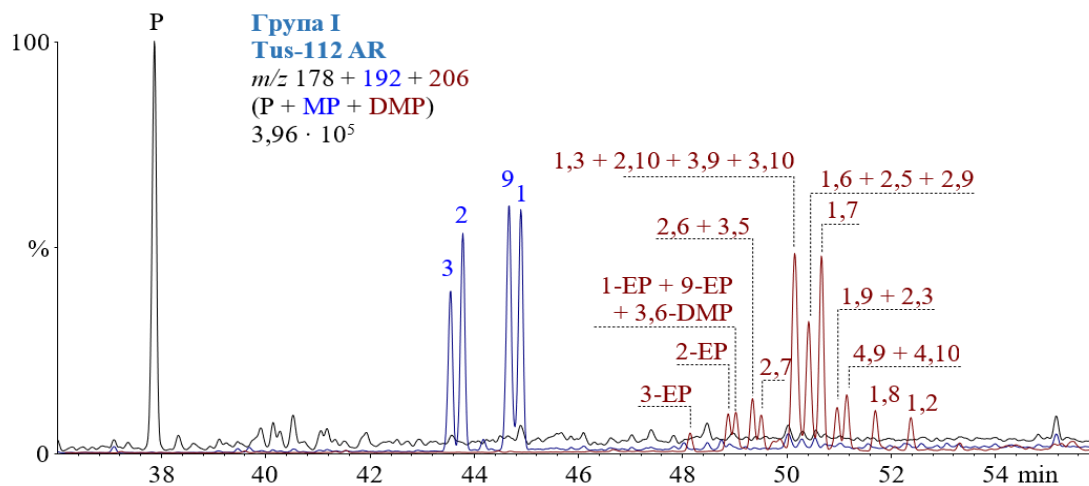
Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.

С обзиром да живи организми не синтетишу ароматичне угљоводонике и одговарајуће метил-деривате, као и због знатно измењене структуре у односу своје биолошке прекурсоре, ова једињења се претежно користе за процену зрелости нафте. Одговарајући матурациони параметри засновани су углавном на изомеризацији ($\alpha \rightarrow \beta$) и метилационо-деметилационим реакцијама метилованих фенантрена и дибензотиофена. У сагласности са биомаркерским односима, вредности матурационих фенантренских и дибензотиофенских параметара (*MPI 1*, *MPI 3* и *MDBTR*) врло су уједначене за обе групе нафте и потврђују низак степен зрелости (слике 96, 97; табела 47). Израчунате вредности рефлексије витринита на основу метилфенантренског индекса, *MPI 1* према формули, $R_c = 0,70 \times MPI\ 1 + 0,22$ (Boreham *et al.*, 1988) су опсегу од 0,63 до 0,72 % (табела 47), што је у доброј сагласности са R_c вредностима одређеним на основу стеранског односа $C_{29\alpha\alpha}(S)/C_{29\alpha\alpha}(R)$, у интервалу 0,57-0,73 % (табела 4). Применом друге формуле за израчунавање рефлексије витринита, $R_c = 0,60 \times MPI\ 1 + 0,37$, коју су предложили Radke и сарадници (Radke, Welte, 1983) добијене су нешто више вредности (0,71-0,80 %; табела 47). Ово одступање може се објаснити чињеницом да је у поменутом раду формула за R_c дефинисана на основу испитивања угљева из Западне Канаде, који се знатно разликују према прекурсорском материјалу, односно типу керогена у односу на матичне стене за нафту. Коначно, израчуната рефлексија витринита на основу метилдибензотиофенског односа, *MDBTR* (слике 98, 99; табела 47), такође указује на низак степен зрелости, али су у овом случају вредности нешто ниже 0,58-0,69 % (Radke, 1988), што се може објаснити чињеницом да је параметар *MDBTR* најприменљивији на пику и у касној фази зоне генерисања нафте (Chen *et al.*, 2023).

Табела 47. Матурациони параметри израчунати из обилности ароматичних једињења за испитиване нафте НП „Турија север“

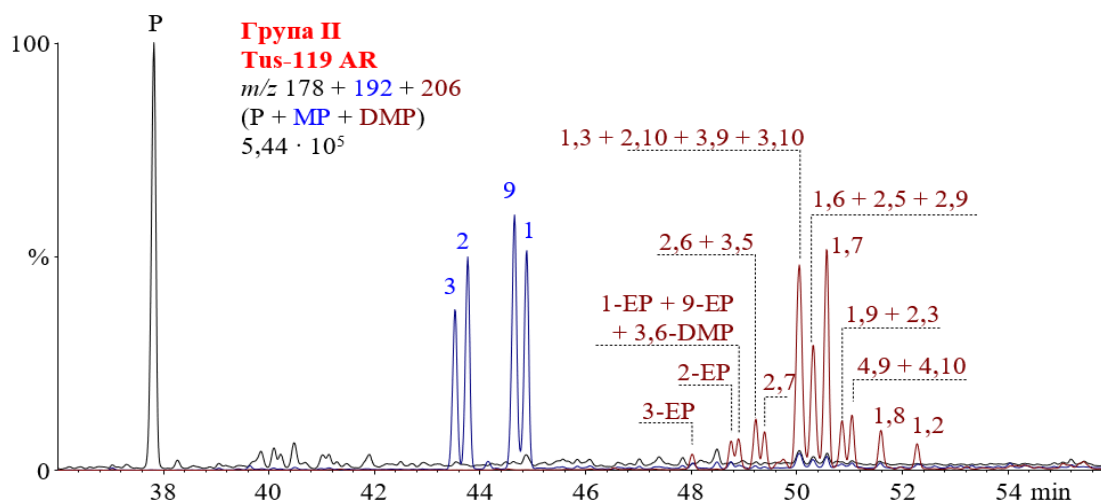
Узорак	C ₂₇ TAS (S/R)	TAS 1	TAS 2	MPI 1	Rc1 (%) (MPI 1)	Rc2 (%) (MPI 1)	MPDF	MDBTR	Rc (%) (MDBTR)
Tus-001	0,64	0,04	0,01	0,66	0,77	0,68	0,45	1,32	0,61
Tus-003	0,62	0,07	0,02	0,61	0,74	0,65	0,44	0,91	0,58
Tus-003X	0,58	0,09	0,03	0,67	0,77	0,69	0,46	1,18	0,60
Tus-004D	0,62	0,04	0,01	0,69	0,78	0,70	0,44	0,96	0,58
Tus-004X	0,62	0,11	0,04	0,64	0,76	0,67	0,44	1,45	0,62
Tus-010	0,61	0,07	0,02	0,69	0,78	0,70	0,43	0,84	0,57
Tus-014	0,62	0,08	0,03	0,66	0,77	0,68	0,46	1,09	0,59
Tus-015/1	0,57	0,10	0,04	0,70	0,79	0,71	0,45	1,84	0,64
Tus-020	0,59	0,06	0,02	0,70	0,79	0,71	0,44	0,88	0,57
Tus-024	0,62	0,08	0,03	0,58	0,72	0,63	0,42	0,77	0,57
Tus-031	0,62	0,04	0,01	0,69	0,78	0,70	0,44	0,82	0,57
Tus-035	0,63	0,03	0,01	0,71	0,80	0,72	0,42	0,74	0,56
Tus-040	0,62	0,11	0,04	0,68	0,78	0,69	0,46	1,87	0,65
Tus-041	0,62	0,08	0,03	0,65	0,76	0,67	0,43	1,25	0,60
Tus-044	0,62	0,06	0,02	0,61	0,74	0,65	0,42	0,70	0,56
Tus-046	0,62	0,06	0,02	0,59	0,73	0,63	0,42	0,69	0,56
Tus-054	0,63	0,06	0,02	0,70	0,79	0,71	0,40	0,72	0,56
Tus-060	0,61	0,08	0,03	0,63	0,75	0,66	0,45	1,05	0,59
Tus-067	0,62	0,07	0,02	0,59	0,73	0,63	0,42	0,80	0,57
Tus-070	0,62	0,07	0,02	0,56	0,71	0,61	0,41	0,80	0,57
Tus-072	0,62	0,05	0,02	0,64	0,75	0,67	0,43	0,87	0,57
Tus-083	0,61	0,12	0,04	0,64	0,75	0,67	0,43	1,65	0,63
Tus-084	0,62	0,07	0,02	0,62	0,74	0,65	0,43	0,80	0,57
Tus-090	0,57	0,07	0,02	0,63	0,75	0,66	0,43	1,46	0,62
Tus-092	0,62	0,10	0,03	0,62	0,74	0,66	0,43	1,33	0,61
Tus-111	0,62	0,07	0,03	0,61	0,73	0,64	0,41	0,89	0,57
Tus-112	0,62	0,07	0,03	0,61	0,73	0,64	0,42	0,83	0,57
Tus-117	0,62	0,08	0,03	0,63	0,75	0,66	0,44	1,04	0,59
Tus-119	0,61	0,11	0,04	0,60	0,73	0,64	0,43	1,45	0,62
Tus-120	0,63	0,04	0,02	0,69	0,78	0,70	0,40	0,88	0,57
Tus-121	0,64	0,04	0,01	0,68	0,78	0,70	0,53	2,51	0,69
Tus-135H	0,62	0,08	0,03	0,64	0,75	0,67	0,45	1,24	0,60
Tus-136H	0,61	0,08	0,03	0,63	0,75	0,66	0,44	1,21	0,60
Tus-137	0,62	0,08	0,03	0,70	0,79	0,71	0,47	1,32	0,61
Tus-138/2	0,62	0,03	0,02	0,69	0,78	0,70	0,46	1,27	0,60
Tus-139	0,62	0,08	0,03	0,62	0,74	0,66	0,44	1,20	0,60
Tus-142	0,62	0,12	0,05	0,72	0,80	0,72	0,50	2,22	0,67
Tus-144	0,62	0,09	0,03	0,72	0,80	0,72	0,47	1,38	0,61
Група I									
Минимум	0,59	0,03	0,01	0,58	0,71	0,63	0,40	0,69	0,56
Максимум	0,64	0,08	0,03	0,71	0,80	0,72	0,53	2,51	0,69
Ср. вредност	0,62	0,06	0,02	0,64	0,76	0,67	0,43	0,91	0,58
Стд. дев.	0,01	0,01	0,01	0,07	0,05	0,05	0,03	0,41	0,03
Група II									
Минимум	0,57	0,03	0,01	0,60	0,73	0,64	0,43	1,04	0,59
Максимум	0,64	0,12	0,05	0,72	0,80	0,72	0,50	2,22	0,67
Ср. вредност	0,61	0,09	0,03	0,66	0,76	0,68	0,45	1,39	0,61
Стд. дев.	0,02	0,02	0,01	0,06	0,03	0,04	0,02	0,30	0,02

Легенда: TAS – триароматични стеран; C₂₇TAS (S/R) = (C₂₇S + C₂₆R) TAS / (C₂₇S + C₂₆R + C₂₇R) TAS; S и R означава конфигурацију на C-20; TAS 1 = C₂₀ TAS / (C₂₀ + C₂₈S) TAS; TAS 2 = (C₂₀ + C₂₁) TAS / (C₂₀ + C₂₁ + C₂₆S + C₂₆R + C₂₇S + C₂₈S + C₂₇R + C₂₈R) TAS; MPI 1 = 1,5 × (2-MP + 3-MP) / (P + 1-MP + 9-MP); Rc1 (MPI 1) = 0,60 × MPI 1 + 0,37; Rc2 (MPI 1) = 0,70 × MPI 1 + 0,22; MPDF = (2-MP + 3-MP) / (1-MP + 2-MP + 3-MP + 9-MP); MDBTR = 4-MDBT / 1-MDBT; Rc (MDBTR) = 0,073 × MDBTR + 0,51; MP – метилфенантрен; MDBT – метилдобензотиофен.



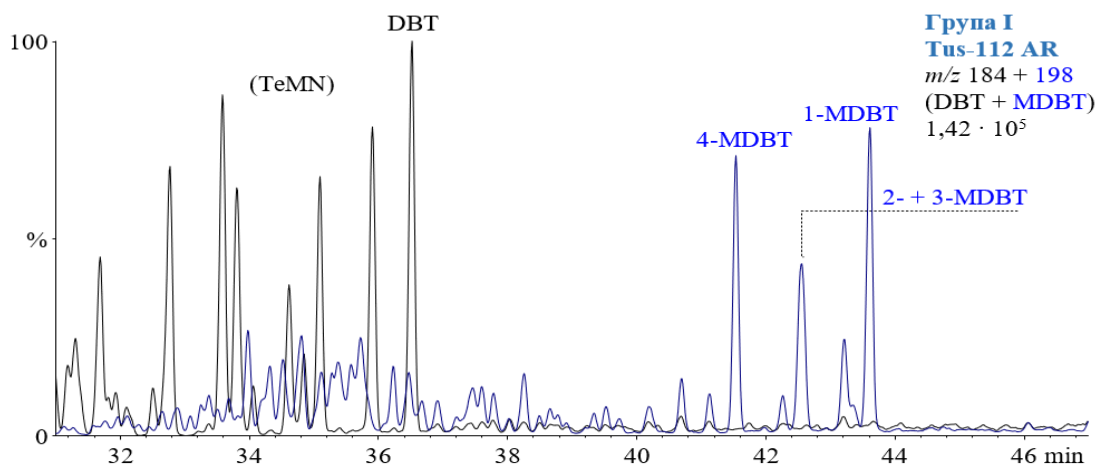
Слика 96. Типична расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте **групе I**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-112** (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.



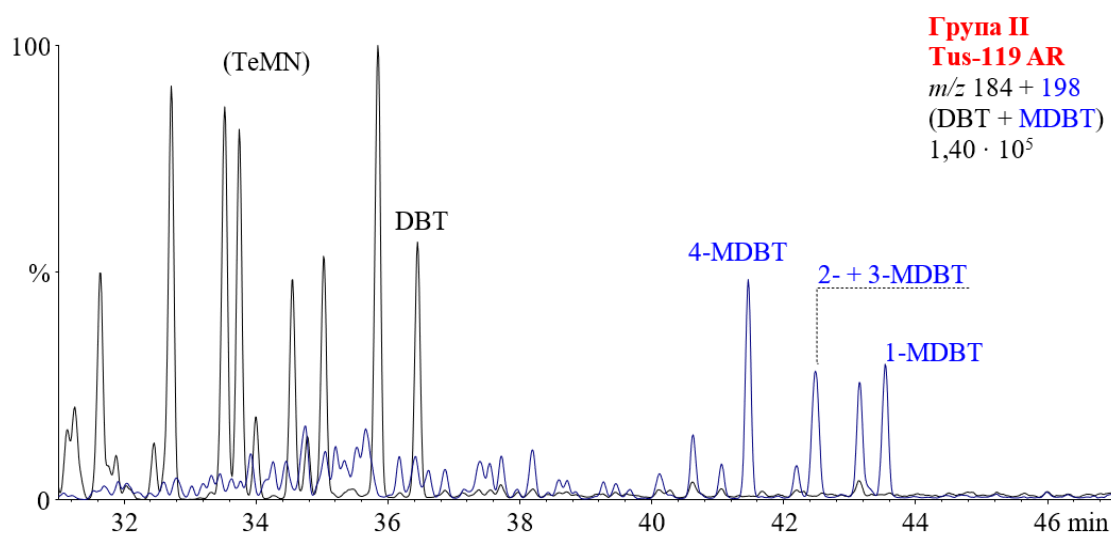
Слика 97. Типична расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте **групе II**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-119** (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.



Слика 98. Типична расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте **групе I**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-112** (*GC-MS*, фрагментограми јона m/z 184, 198).

Легенда: AR – ароматична фракција; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.



Слика 99. Типична расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте **групе II**, НП „Турија север“, приказана на примеру узорка **Tus-119** (*GC-MS*, фрагментограми јона m/z 184, 198).

Легенда: AR – ароматична фракција; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.

6.2.2. FTIR спектроскопска анализа нафте нафтног поља „Турија север“

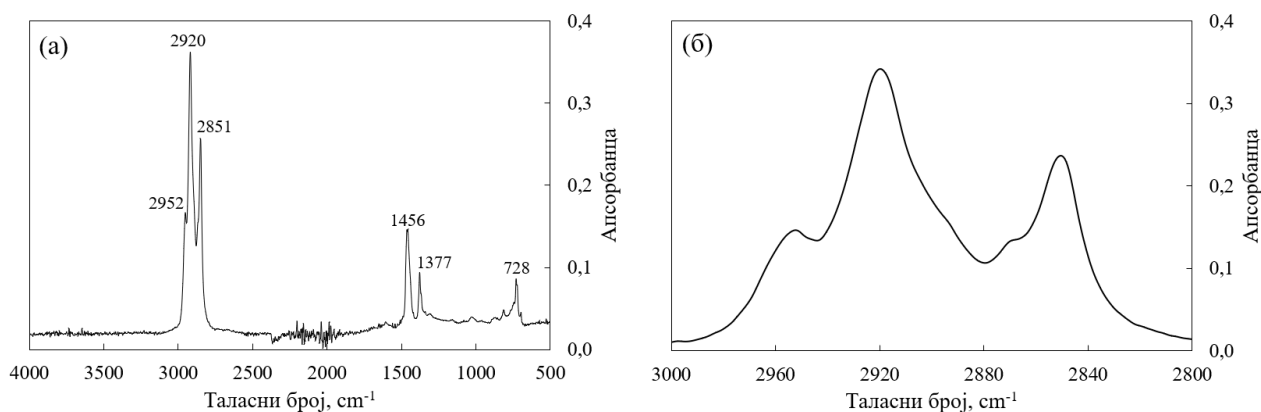
Применљивост инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом за процену геолошке историје нафте прво је испитивана на примеру нафте из нафтног поља „Турија север“, будући да је на основу претходне интерпретације (одељак 6.2.1) установљено да оне припадају истом генетском типу и да се карактеришу униформним, ниским степеном зрелости.

Као што је наведено у одељку 6.1.1. туријске нафте су на собној температури чврсте или течности високе вискозности. Нафте поља „Турија север“ имају довољну течљивост за пуњење кивета за течне узорке тек на температурама изнад 45-50 °C. Истовремено, јака

апсорпција инфрацрвеног зрачења услед обојености узорака додатно ограничава употребу кивета за течне узорке за снимање трансмисионих спектра. Употреба оптичких стакала без поуздане контроле дебљине слоја не решава проблем апсорпције и доводи до промена у интензитету спектралних трака између узорака. Стога је у овој дисертацији примењена техника за ометену тоталну рефлексију која нема горе наведене недостатке, па обезбеђује погодност мерења и високу поновљивост резултата при добром односу сигнал-шум за изабране параметре снимања. Осим тога конфигурација *ATR* наставка омогућава лак приступ дијамантском кристалу у циљу уклањања узорка са површине кристала по завршетку мерења. Упркос поменутиим предностима *ATR* технике, репрезентативни узорци нафти су паралелно снимљени и у облику танког слоја између стакала од NaCl, ради поређења резултата ове две методе (видети одељак 6.2.2.2).

6.2.2.1. Општи изглед инфрацрвених спектра нафти нафтног поља „Турија север“

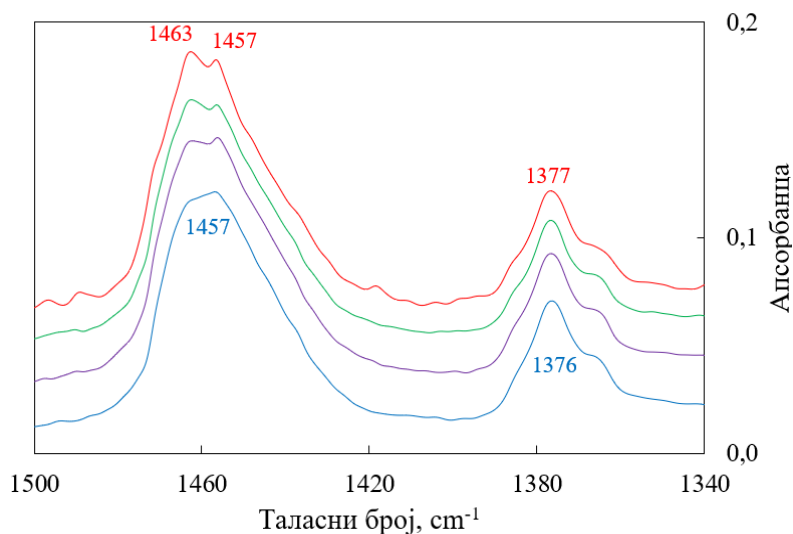
На слици 100 је приказан типичан инфрацрвени спектар туријских нафти, у којем доминирају пикови валентних и деформационих вибрација, а такође скелетних вибрација метил и метиленских група алифатичних молекула. Дефинисање најинтензивнијих апсорпционих трака изведено је у сагласности са [Smith \(1998\)](#): 2951-2954 cm^{-1} – валентне асиметричне вибрације CH_3 група; 2917-2921 cm^{-1} – валентне асиметричне вибрације CH_2 група; 2868-2871 cm^{-1} – валентне симетричне вибрације CH_3 група; 2849-2852 cm^{-1} – валентне симетричне вибрације CH_2 група; 1462-1463 cm^{-1} – симетричне деформационе вибрације CH_2 група; 1456-1457 cm^{-1} и 1376-1377 cm^{-1} – асиметричне и симетричне вибрације $\text{C}-\text{CH}_3$; 740-745 cm^{-1} и 720-729 cm^{-1} – скелетне вибрације $(\text{CH}_2)_3$ и $(\text{CH}_2)_{4+}$.



Слика 100. Укупан инфрацрвени спектар (а) и увеличана област валентних вибрација метиленских и метил група у инфрацрвеном спектру (б) на примеру узорка Tus-112.

За разлику од осталих добро дефинисаних пикова валентних вибрација метиленске и метил групе, пик симетричних валентних вибрација метил групе на 2868-2871 cm^{-1} се у већини спектра јавља у виду „рамена“. Апсорпционе траке вибрација веза терцирајног угљеника на 2890-2900 cm^{-1} присутне су у спектру у виду слабо израженог „рамена“ на нискофреквентној страни апсорпционог пика асиметричних валентних вибрација CH_2 групе. Употреба деформационих вибрација је ограничена због чињенице да постоји значајно преклапање између апсорпционе траке симетричних деформационих вибрација CH_2 групе и апсорпционе траке асиметричних деформационих вибрација CH_3 групе, на око 1450 cm^{-1} ([Smith, 1998](#)). Наведено преклапање апсорпционих трака деформационих вибрација метил- и метиленских фрагмената, запажено је и у овом истраживању, тако да визуелно одређивање положаја и интензитета одговарајућих пикова у области око 1460 cm^{-1} врло често није било могуће (слика 101). Дакле, за разлику од пикова асиметричних валентних вибрација CH_2 и CH_3 група, које су на удаљености од бар 30 cm^{-1} , преклапање трака деформационих

вибрација на 1463 cm^{-1} ($\delta_s\text{CH}_2$) и 1457 cm^{-1} ($\delta_{as}\text{CH}_3$), посебно при niskим вредностима односа CH_2/CH_3 , онемогућило је прецизно одређивање положаја и висине пика симетричних деформационих вибрација, $\delta_s\text{CH}_2$.



Слика 101. Поређење *FTIR ATR* спектара узорака са различитим односима CH_2/CH_3 :
 Tus-010 – 2,15 (плаво); Tus-088 – 2,41 (љубичасто); Tus-144 – 2,57 (зелено);
 Tus-083 – 2,75 (црвено) у области деформационих вибрација.

Одређивање висине пикова деформационих вибрација додатно отежава постојање значајно већег нагиба базне линије у односу на исту у области валентних вибрација. Према литератури (Smith, 1998), у области спектра $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ јавља се до осам различитих типова вибрација алифатичног скелета, од којих се у случају нафти нафтног поља „Турија север“ по најинтензивнијој апсорпцији издваја пик на $720\text{--}729\text{ cm}^{-1}$ који потиче од полиметилениских фрагмената (CH_2)₄₊.

Оптичка густина (апсорпција) у области $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ која одговара базној линији је слична вредностима од 0,01 за пикове на 1600 и 810 cm^{-1} , који се приписују валентним вибрацијама веза између угљеникових атома у ароматичном прстену и деформационим вибрацијама ван равни за C-H везу у ароматичном прстену, што указује на ниску концентрацију и високу супституисаност ароматичних прстенова у испитиваним нафтама. Такође, на рамену пика који потиче од ароматичних једињења на 1600 cm^{-1} са стране виших фреквенци могу се уочити слабе апсорпционе траке на око 1700 cm^{-1} , за које се претпоставља да потичу од валентних вибрација $>\text{C=O}$ везе.

6.2.2.2. Валентне вибрације алифатичних група у *FTIR* спектрима туријских нафти

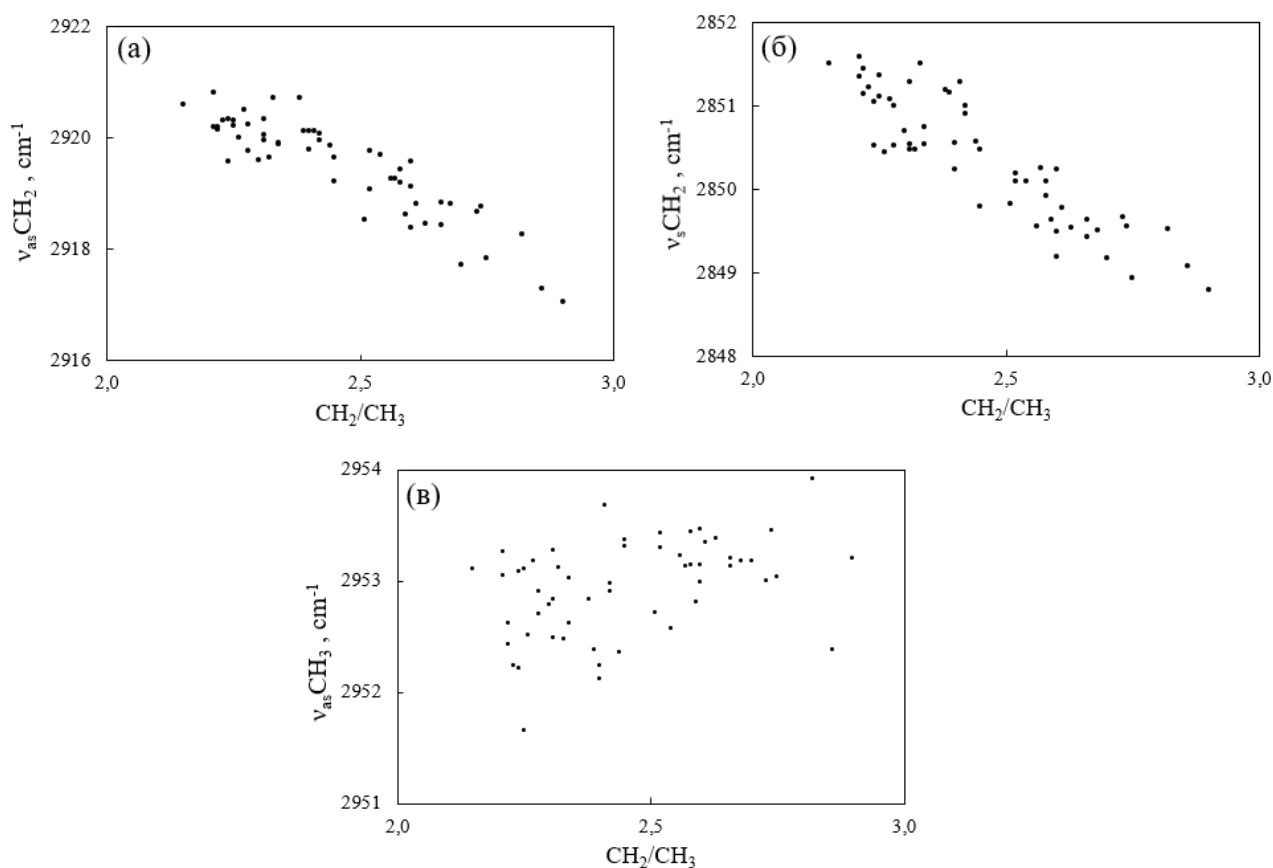
Степен разгранатости CH_2/CH_3 представља однос висина пикова асиметричних вибрација метилenske и метил групе на $2917\text{--}2921\text{ cm}^{-1}$ и $2951\text{--}2954\text{ cm}^{-1}$, респективно. Висине пикова су мерене у односу на вредност апсорбанце на таласном броју 3100 cm^{-1} (базна линија). Будући да су у нафтама алкани са дужим бочним супституентом од метил групе присутни у траговима (Peters *et al.*, 2005b), они дају занемарљив допринос степену разгранатости, па се однос CH_2/CH_3 одређен из *FTIR* може сматрати веродостојним параметром степена разгранатости основних низова алифатичних угљоводоника у нафти (табела 48). Према слици 102 (а, б) са повећањем односа CH_2/CH_3 за обе апсорпционе траке метилenske групе примећује се померање пикова за $3\text{--}4\text{ cm}^{-1}$ ка нижим таласним бројевима, од нафти са најмањим ка нафтама са највећим степеном разгранатости. Са друге стране, пик асиметричних вибрација метил групе приказан на слици 102 (в) се налази претежно у области 2952 и 2953 cm^{-1} и не показује изражену зависност од степена разгранатости.

Табела 48. Параметри степена разгранатости алифатичних угљоводоника у туријским нафтама и вредности односа пристан/фитан

Узорак	CH ₂ /CH ₃	$\frac{\sum (n-C_{10} - n-C_{40})}{\sum (i-C_{13} - i-C_{20})}$	Pr/Ph
Tus-001	2,62	9,78	0,87
Tus-003	2,39	6,12	0,90
Tus-003X	2,59	9,34	1,05
Tus-004D	2,32	5,42	0,96
Tus-004X	2,73	9,53	1,10
Tus-006	2,24	5,36	0,87
Tus-008	2,42	7,77	0,98
Tus-010	2,15	5,81	0,89
Tus-012	2,22	5,25	0,87
Tus-014	2,58	8,55	0,99
Tus-015/1	2,90	11,64	1,39
Tus-016	2,56	8,65	1,04
Tus-020	2,23	5,47	0,85
Tus-021	2,28	5,59	0,89
Tus-024	2,31	6,28	0,82
Tus-025	2,51	8,02	0,97
Tus-026	2,45	7,99	0,94
Tus-029	2,60	10,07	1,25
Tus-031	2,28	5,79	0,91
Tus-033	2,25	5,10	0,83
Tus-034	2,52	9,04	0,98
Tus-035	2,24	5,01	0,83
Tus-038	2,21	5,45	0,87
Tus-039	2,33	5,99	0,88
Tus-040	2,66	9,89	1,14
Tus-041	2,60	8,94	1,01
Tus-044	2,30	4,58	0,85
Tus-046	2,22	4,85	0,84
Tus-054	2,31	5,70	0,76
Tus-060	2,54	7,70	0,97
Tus-061	2,60	9,49	1,18
Tus-067	2,40	5,54	0,87
Tus-070	2,34	5,51	0,87
Tus-072	2,32	5,43	0,85
Tus-080	2,40	5,91	0,91
Tus-081	2,34	5,56	0,89
Tus-082	2,38	5,43	0,89
Tus-083	2,75	10,44	1,33
Tus-084	2,27	5,33	0,85
Tus-088	2,41	6,06	0,90
Tus-090	2,70	10,88	1,16
Tus-091	2,45	7,94	0,97
Tus-092	2,74	10,16	1,19
Tus-095	2,31	5,60	0,85
Tus-111	2,39	5,80	0,90
Tus-112	2,44	5,88	0,88
Tus-115	2,26	5,05	0,87
Tus-116	2,42	7,97	1,00
Tus-117	2,58	8,45	0,96
Tus-119	2,86	10,27	1,20
Tus-120	2,21	5,48	0,92
Tus-121	2,25	5,76	0,90
Tus-135H	2,52	8,64	0,96

Узорак	CH ₂ /CH ₃	$\frac{\Sigma(n-C_{10} - n-C_{40})}{\Sigma(i-C_{13} - i-C_{20})}$	Pr/Ph
Tus-136H	2,63	9,21	1,03
Tus-137	2,68	9,22	1,02
Tus-138/2	2,61	8,85	1,02
Tus-139	2,66	8,93	1,05
Tus-142	2,82	11,65	1,28
Tus-144	2,57	9,63	1,08
Група I			
Минимум	2,15	4,58	0,76
Максимум	2,44	6,28	0,96
Ср.вредност	2,30	5,54	0,87
Стд. дев.	0,07	0,38	0,04
Група II			
Минимум	2,42	7,70	0,87
Максимум	2,90	11,65	1,39
Ср.вредност	2,62	9,26	1,07
Стд. дев.	0,12	1,08	0,13

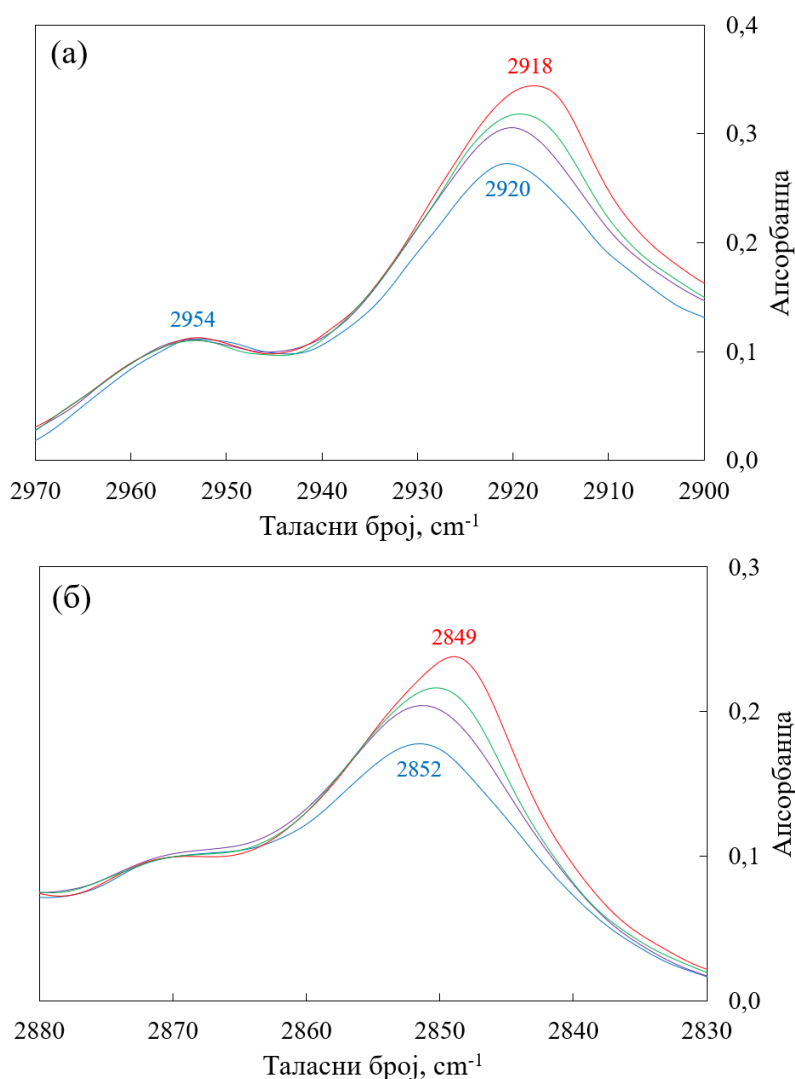
Легенда: CH₂/CH₃ – степен разгранатости добијен на основу FTIR анализе; $\frac{\Sigma(n-C_{10} - n-C_{40})}{\Sigma(i-C_{13} - i-C_{20})} =$ сума *n*-алкана од C₁₀ до C₄₀/сума регуларних изопреноида од C₁₃ до C₂₀; Pr/Ph = пристан/фитан.



Слика 102. Положај пикова валентних вибрација у зависности од степена разгранатости, CH₂/CH₃ за нафте НП Турија север: (а) асиметричне (ν_{as}) и (б) симетричне (ν_s) валентне вибрације метилenske групе; (в) асиметричне (ν_{as}) валентне вибрације метил групе.

Иако се на први поглед ово померање чини малим, оно је знатно веће од тачности одређивања положаја пикова помоћу коришћеног инструмента, датој у спецификацији произвођача (0,01 cm⁻¹). У рецентној литератури (Rosa *et al.*, 2020) на реалном узорку фосфолипида, при употреби истог инструмента, тачност одређивања положаја вибрационих пикова група CH₂ и PO₂⁻ износила је 0,1 cm⁻¹.

Значајност померања положаја максимума пикова валентних асиметричних и симетричних вибрација метиленских група од $3-4 \text{ cm}^{-1}$ ка нижим таласним бројевима испитана је применом Фишеровог (енг. *Fisher*) теста. При томе су *FTIR* спектри репрезентативних нафти које су обухватале цео опсег односа CH_2/CH_3 , поред коришћене *ATR* технике, снимани и на танком слоју узорка нафте између стакала од NaCl . На слици 103 приказани су *FTIR* спектри узорка нафте НП Турија север, који покривају читав опсег степена разгранатости, CH_2/CH_3 : Tus-010 – 2,15 (плаво); Tus-088 – 2,41 (љубичасто); Tus-144 – 2,57 (зелено); Tus-083 – 2,75 (црвено), снимљени *ATR* техником. Из овог поређења се јасно запажа да се са повећањем линеарних фрагмената у алканима, тежиште пикова валентних вибрација метиленских група доследно помера ка нижим фреквенцијама, док положај пикова метил-група остаје практично непромењен. При томе стандардни алати софтверског пакета *OMNIC* омогућавају одређивање положаја максимума апсорпционих трака са довољном тачношћу.



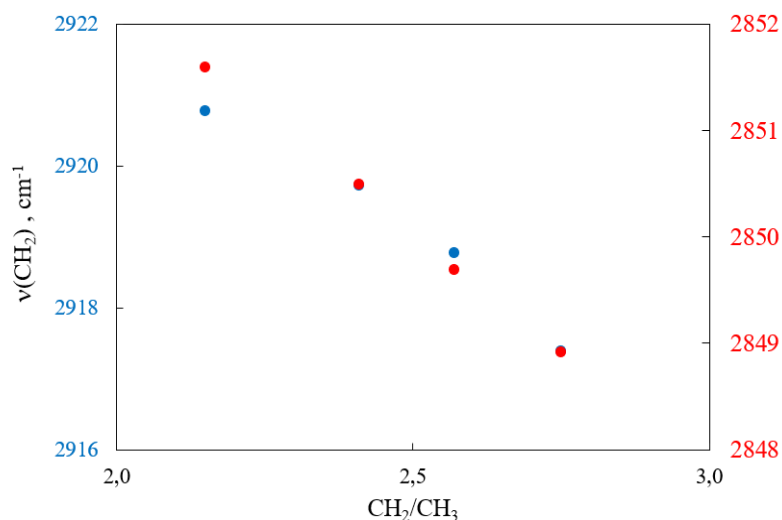
Слика 103. Поређење *FTIR* спектра у области валентних вибрација (снимљених *ATR* техником): а) асиметричне вибрације метил и метиленских група; б) симетричне вибрације метиленске групе нафте НП Турија север, који покривају читав опсег степена рагранатости CH_2/CH_3 : Tus-010 – 2,15 (плаво); Tus-088 – 2,41 (љубичасто); Tus-144 – 2,57 (зелено); Tus-083 – 2,75 (црвено).

За добијене податке о узорцима одређене су стандардне девијације и варијансе максимума пикова у односу на просечне вредности за три паралелна мерења на истом узорку

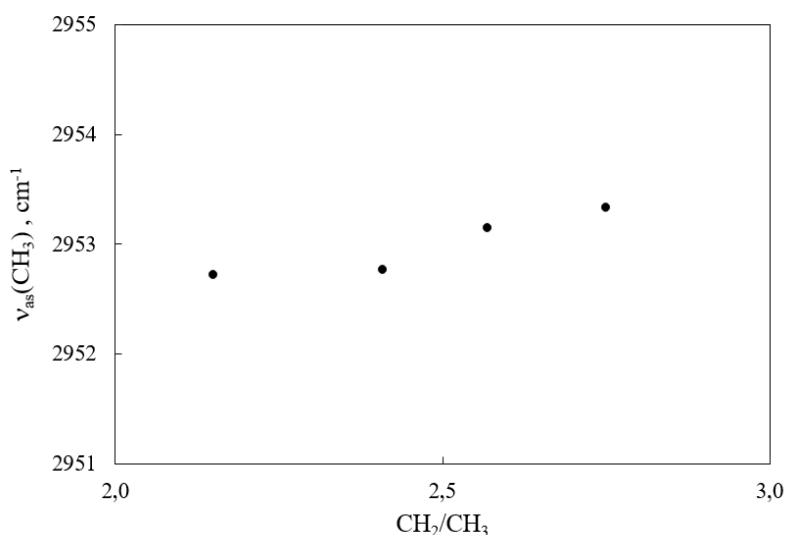
нафте. Добијене вредности стандардне девијације износе 0,08-0,42 cm^{-1} (табела 49), што је за ред величине мање од разлика уочених за просечне вредности положаја пикова метилених група различитих узорака и одговара померању пика метил групе (слике 104, 105).

Табела 49. Стандардне девијације и варијансе максимума пикова у односу на средње вредности за три паралелна мерења на узорцима: Tus-010, Tus-088, Tus-144 и Tus-083, који обухватају читав опсег степена разгранатости, CH_2/CH_3 (мерења применом *ATR* технике)

Узорак	CH_2/CH_3 (<i>ATR</i>)	CH_3 асим., cm^{-1}				CH_2 асим., cm^{-1}				CH_2 сим., cm^{-1}			
		Положај пика	Средња вредност	Стд. дев.	Варијанса	Положај пика	Средња вредност	Стд. дев.	Варијанса	Положај пика	Средња вредност	Стд. дев.	Варијанса
Tus-010	2,15	2952,63	2952,72	0,14	0,02	2920,90	2920,76	0,28	0,08	2851,69	2851,59	0,22	0,05
		2952,64				2920,44				2851,34			
		2952,88				2920,95				2851,75			
Tus-088	2,41	2952,72	2952,76	0,37	0,13	2919,56	2919,72	0,14	0,02	2850,51	2850,49	0,04	0,00
		2953,14				2919,78				2850,45			
		2952,41				2919,81				2850,52			
Tus-144	2,57	2952,90	2953,14	0,23	0,05	2918,70	2918,77	0,24	0,06	2849,57	2849,68	0,15	0,02
		2953,36				2918,57				2849,85			
		2953,16				2919,04				2849,61			
Tus-083	2,75	2952,85	2953,33	0,42	0,18	2917,19	2917,38	0,36	0,13	2848,98	2848,91	0,08	0,01
		2953,47				2917,15				2848,82			
		2953,66				2917,79				2848,94			



Слика 104. Положај средњих вредности пикова асиметричних (плаво) и симетричних валентних вибрација (црвено) метилених група у зависности од степена разгранатости CH_2/CH_3 за репрезентативне узорке нафте НП Турија север: Tus-010, Tus-088, Tus-144 и Tus-083 (мерења применом *ATR* технике).



Слика 105. Положај средњих вредности пикова асиметричних валентних вибрација метил групе у зависности од степена разгранатости CH₂/CH₃ за репрезентативне узорке нафте НП Турија север: Tus-010, Tus-088, Tus-144 и Tus-083 (мерања применом ATR технике).

На основу вредности стандардне девијације и варијансе (табела 49), значајност закључка о померању валентних пикова метиленске групе за 3 до 4 cm⁻¹ проверена је Фишеревим тестом (табела 50).

Табела 50. Вредности Фишевог теста за пикове валентних вибрација метиленске групе (мерања применом ATR технике)

Узорци	Вибрације	V ₁ / V ₂	$\bar{s}(x)$	$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 $	ξ
Tus-010 / Tus-088	асим.	0,08 / 0,02	0,224	1,04	5,69
	сим.	0,05 / 0,00	0,118	1,10	8,53
Tus-088 / Tus-083	асим.	0,02 / 0,13	0,274	2,34	10,46
	сим.	0,00 / 0,01	0,071	1,58	27,26
Tus-010 / Tus-083	асим.	0,08 / 0,13	0,324	3,38	12,78
	сим.	0,05 / 0,01	0,173	2,68	18,98
Tus-010 / Tus-144	асим.	0,08 / 0,06	0,265	1,99	9,20
	сим.	0,05 / 0,02	0,187	1,91	12,51
Tus-144 / Tus-083	асим.	0,06 / 0,13	0,308	1,39	5,53
	сим.	0,02 / 0,01	0,122	0,77	7,73
Tus-088 / Tus-144	асим.	0,02 / 0,06	0,200	0,95	5,82
	сим.	0,00 / 0,02	0,100	0,81	9,92

Легенда:

$$\bar{s}(X) = \sqrt{\frac{f_1 V_1 + f_2 V_2}{f_1 + f_2}} - \text{Стандардна девијација за две серије мерења;}$$

$$\xi = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\bar{s}(X)} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} - \text{Вредност Фишевог теста;}$$

n_1 и n_2 – број паралених мерења (3), на основу којих су израчунате средње вредности мерних величина \bar{X}_1 и \bar{X}_2 за степен поузданости, $P = 0,90$; број паралених мерења (3), на основу којих су израчунате средње вредности мерних величина χ_1 и χ_2 ;

f_1 и f_2 – степени слободе за три серије мерења ($n - 1$);

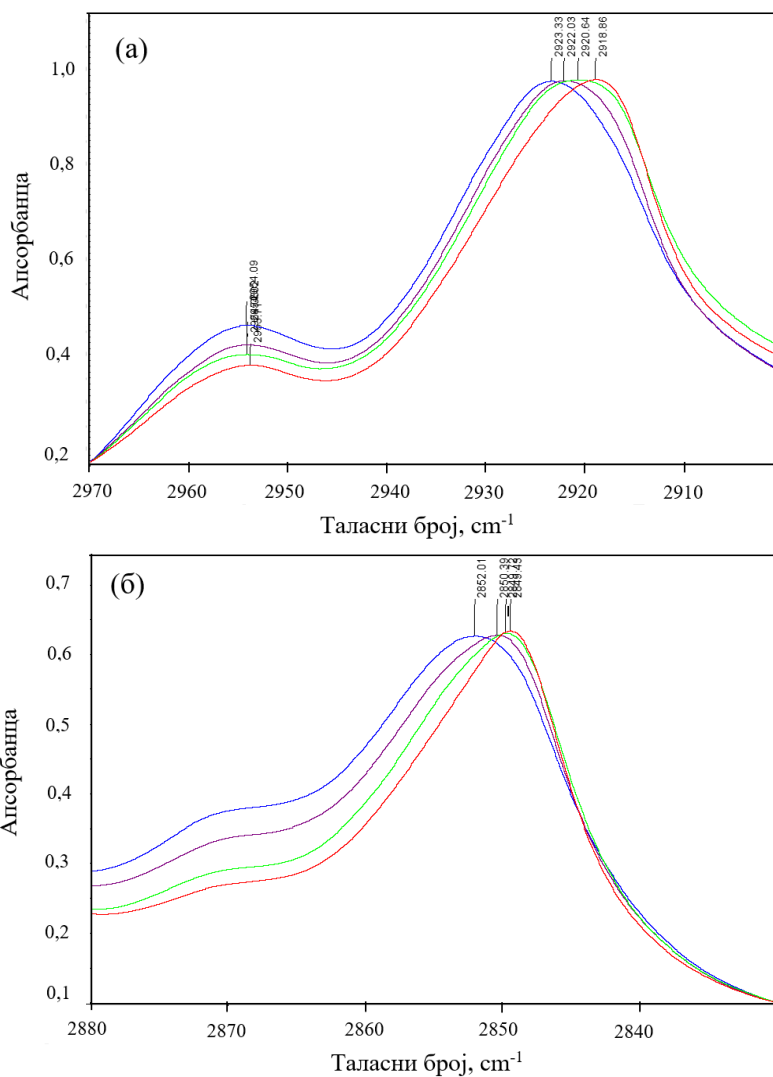
V_1 и V_2 – варијансе за три серије мерења;

За степен поузданости $P = 0,90$ гранична вредност ξ износи 2,92 (Janošević et al., 2013).

Резултати тест-статистике (Фишевог теста; табела 50) су у свим случајевима већи од граничне вредности Студентовог коефицијента 2,92 (за степен поузданости $P = 0,90$), што је још један доказ значајности померања максимума апсорпционих пикова валентних

вибрација метиленске групе за $3-4\text{ cm}^{-1}$ ка нижим фреквенцијама, идући од нафти са највишим ка нафтама са најнижим вредностима степена разгранатости.

На исти начин, значајност померања максимума пикова валентних вибрација метиленске групе за $3-4\text{ cm}^{-1}$ проверена је и снимањем *FTIR* спектра истих репрезентативних узорака туријских нафти у виду танког слоја између стакала од NaCl (слика 106). Добијени резултати показују да је понашање пикова валентних вибрација CH_3 и CH_2 група у трансмисионим спектрима у сагласности са закључцима добијеним на основу мерења помоћу *ATR* технике. Са порастом вредности CH_2/CH_3 односа, положај пика метил групе се практично не мења, док се положаји пикова метиленске групе померају за $3-4\text{ cm}^{-1}$ у смеру нижих фреквенци (слике 103 и 106).



Слика 106. Поређење FTIR спектра у области валентних вибрација (снимљених у облику танког слоја између стакала од NaCl): а) асиметричне вибрације метил и метиленских група; б) симетричне вибрације метиленске групе нафти НП Турија север, који покривају читав опсег степена рагранатости CH_2/CH_3 : Tus-010 – 2,15 (плаво); Tus-088 – 2,41 (љубичасто); Tus-144 – 2,57 (зелено); Tus-083 – 2,75 (црвено).

Израчунате вредности стандардне девијације у опсегу $0,07-0,39\text{ cm}^{-1}$ (табела 51) су веома сличне са одговарајућим вредностима добијеним при снимању *ATR* техником (табела 49), и за ред величине су мање од разлика уочених за просечне вредности положаја пикова метиленских група различитих узорака, а аналогне померању пика метил групе.

Табела 51. Стандардне девијације и варијансе максимума пикова у односу на средње вредности за три паралелна мерења на узорцима: Tus-010, Tus-088, Tus-144 и Tus-083, који обухватају читав опсег степена разгранатости, CH₂/CH₃ (мерења између стакала од NaCl)

Узорак	CH ₂ /CH ₃ (ATR)	CH ₃ асим. cm ⁻¹				CH ₂ асим. cm ⁻¹				CH ₂ сим. cm ⁻¹			
		Положај пика	Средња вредност	Стд. дев.	Варијанса	Положај пика	Средња вредност	Стд. дев.	Варијанса	Положај пика	Средња вредност	Стд. дев.	Варијанса
Tus-010	2,15	2953,74	2953,92	0,17	0,029	2922,98	2923,08	0,21	0,046	2852,61	2852,16	0,39	0,16
		2954,08				2923,33				2852,01			
		2953,93				2922,94				2851,87			
Tus-088	2,41	2953,88	2953,86	0,18	0,031	2922,41	2922,29	0,22	0,049	2850,62	2850,65	0,28	0,079
		2954,02				2922,03				2850,39			
		2953,67				2922,42				2850,95			
Tus-144	2,57	2954,08	2953,90	0,19	0,036	2920,64	2920,79	0,13	0,017	2849,72	2849,89	0,15	0,021
		2953,70				2920,88				2849,95			
		2953,92				2920,84				2849,99			
Tus-083	2,75	2954,03	2953,88	0,16	0,026	2918,98	2918,94	0,07	0,005	2849,82	2849,60	0,20	0,040
		2953,71				2918,86				2849,43			
		2953,91				2918,99				2849,54			

На све парове узорака Tus-010/Tus-088, Tus-088/Tus-083, Tus-010/Tus-083, Tus-010/Tus-144, Tus-144/Tus-083 и Tus-088/Tus-144 (мерења применом стакала од NaCl) примењен је Фишеров тест (табела 52). Израчунате вредности ξ за максимуме пикова валентних вибрација метиленске групе су у свим случајевима, изузев једног (Tus-144 / Tus-083 сим.; $\xi = 2,03$), значајно више од граничне вредности Студентовог коефицијента 2,92, што још једном потврђује значајност запаженог померања максимума пикова валентних вибрација CH₂ групе (табела 51).

Табела 52. Вредности Фишеоровог теста за пикове валентних вибрација метиленске групе (мерења танког слоја нафте између стакала од NaCl)

Узорци	Вибрације	V ₁ / V ₂	$\bar{s}(x)$	$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 $	ξ
Tus-010 / Tus-088	асим.	0,046 / 0,049	0,218	0,79	4,44
	сим.	0,160 / 0,079	0,346	1,51	5,35
Tus-088 / Tus-083	асим.	0,049 / 0,005	0,164	3,35	25,02
	сим.	0,079 / 0,040	0,244	1,05	5,27
Tus-010 / Tus-083	асим.	0,046 / 0,005	0,160	4,14	31,70
	сим.	0,160 / 0,040	0,316	2,56	9,92
Tus-010 / Tus-144	асим.	0,046 / 0,017	0,177	2,29	15,85
	сим.	0,160 / 0,021	0,301	2,27	9,24
Tus-144 / Tus-083	асим.	0,017 / 0,005	0,105	1,85	21,58
	сим.	0,021 / 0,040	0,175	0,29	2,03
Tus-088 / Tus-144	асим.	0,049 / 0,017	0,182	1,50	10,10
	сим.	0,079 / 0,021	0,224	0,76	4,16

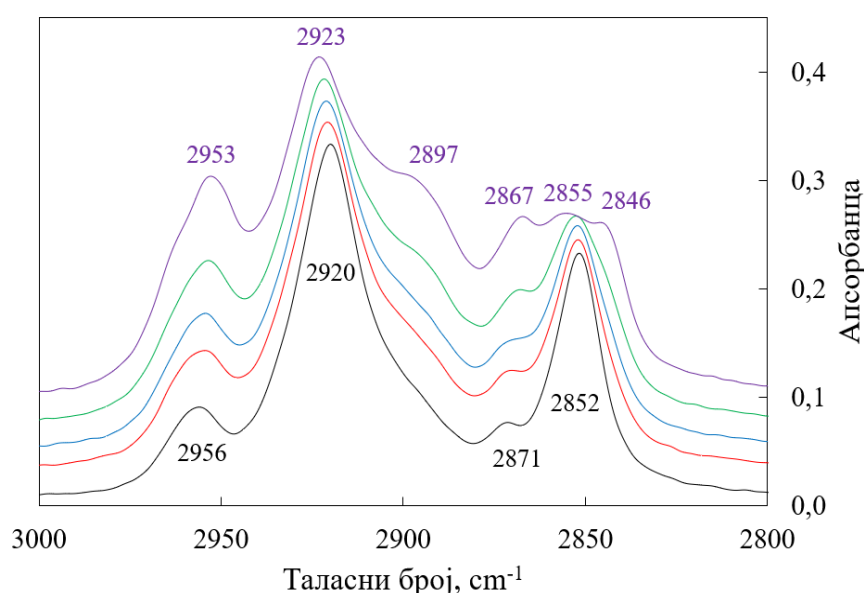
Легенда: За скраћенице ознака видети легенду табеле 50.

Имајући у виду да је нафта врло комплексна смеша великог броја једињења, резултати FTIR спектрометријске анализе метиленских и метил група у нафтама упоређени су са резултатима анализе истих ових група у знатно једноставнијим узорцима, *n*-хексану

(представник нормалних алкана) и сквалану (представник изопреноида), као и у њиховим смешама у масеним односима 1:3, 1:1 и 3:1 (слика 107; табела 53).

Табела 53. Положај максимума пикова асиметричних валентних вибрација метил-групе, и асиметричних и симетричних валентних вибрација метиленске групе у *n*-хексадекану, сквалану и њиховим смешама

<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	Сквалан	Боја на слици 36	CH ₃ асим.	CH ₂ асим.	CH ₂ сим.
% мас.	cm ⁻¹				
0	100	љубичаста	2952,83	2923,01	2855,15
25	75	зелена	2953,48	2921,69	2852,51
50	50	плава	2954,27	2921,10	2852,12
75	25	црвена	2954,41	2920,76	2851,97
100	0	црна	2955,97	2919,92	2851,67



Слика 107. FTIR спектри *n*-хексадекана (црна боја), 2,6,10,15,19,23-хексаметилтетракозана (сквалан; љубичаста боја) и њихових смеша (у масеним односима 1:3, 1:1 и 3:1; зелена, плава и црвена боја, респективно).

Добијени резултати показују да са повећањем удела алкана у смеси од 0 до 100% долази до померања максимума валентних симетричних и асиметричних апсорпционих трака CH₂ група за 3-3,5 cm⁻¹ ка нижим фреквенцијама, што је у потпуној сагласности са резултатима добијеним за нафте. Пик асиметричних валентних вибрација CH₃ група, се у овом случају, помера за 3 cm⁻¹ ка већим таласним бројевима. То генерално није у супротности са сликом 102(в), иако у другом случају раштрканост података не дозвољава да се са сигурношћу говори о присуству израженог тренда.

Узимајући у обзир мерења на моделним смешама и претходно интерпретиране спектралне карактеристике нафте (применом две технике) на прилично великом сету од 59 узорка, може се сматрати да су утврђене експерименталне зависности веродостојне.

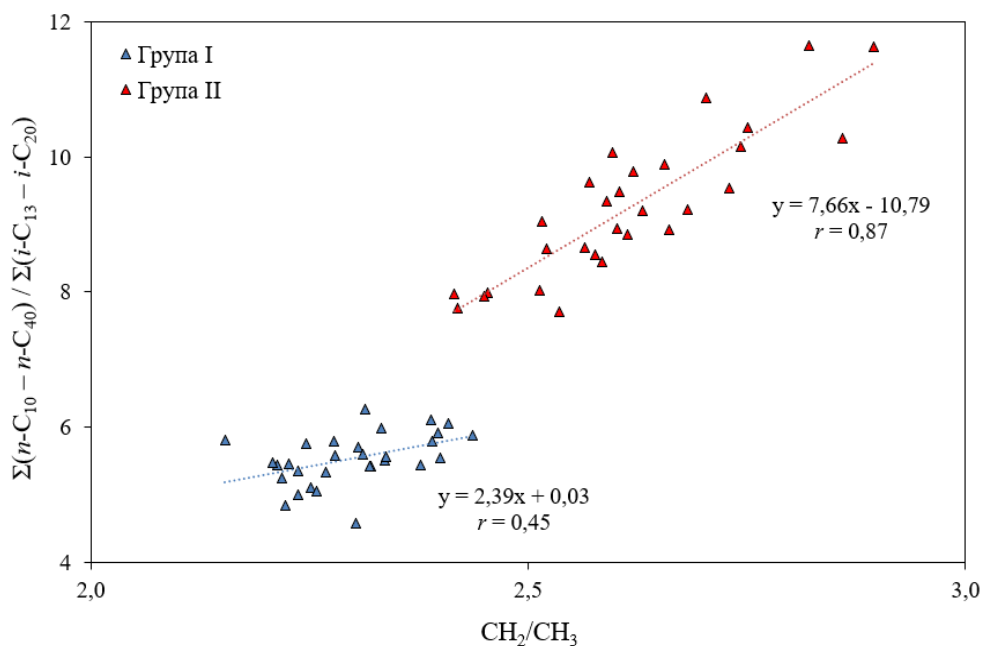
На основу анализе FTIR спектра фосфолипидна ћелијских мембрана познато је да су валентне вибрације CH₂ група осетљиве у погледу односа *trans*- и *gauche*- конформација хидрофобних репова фосфолипидних молекула. Фазни прелаз из геластог у течнокристално стање је праћен померањем одговарајућих пикова за 3-4 cm⁻¹ ка већим фреквенцама, слично

као што је утврђено за нафте (Mantsch, McElhaneу, 1991). То је у вези са повећањем покретљивости и неуређености, као и са појавом *gauche*-конформација у првобитно потпуно *trans*-полиметиленим фрагментима. Додатно, квантно-механички прорачуни предвиђају значајно смањење енергетске баријере за прелаз између *trans*- и *gauche*- конформације линеарних алакана након супституције метил-групама (Wiberg, Murcko, 1988), што је у сагласности са понашањем метилених пикова у спектрима нафте нафтнoг поља „Турија север“. dos Santos *et al.* (2017) су користећи методу *FTIR* спектроскопије са *ATR* техником, такође дошли до закључка о значају померања максимума пикова валентних вибрација метилених група за 2-3 cm^{-1} , услед промене степена кристалности битумена и на сличан начин повезали то запажање са променом односа *gauche*- и *trans*- конформера дуголанчаних алкана, који чине основу овог материјала.

Добијени резултати показују да се применљивост *FTIR* за анализу нафте огледа пре свега у одређивању степена разгранатости CH_2/CH_3 и померању максимума валентних симетричних и асиметричних апсорпционих трака CH_2 група. Параметри познати као А-фактор = $(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/(\text{CH}_2+\text{CH}_3+>\text{C}=\text{C}<)$ и С-фактор $(>\text{C}=\text{O})/(>\text{C}=\text{O}+>\text{C}=\text{C}<)$ (представљају односе валентних (симетричних и асиметричних) вибрација алифатичних С–Н веза и ароматичних $>\text{C}=\text{C}<$ веза, односно валентних вибрација карбонилних и карбоксилних група према валентним вибрацијама ароматичних, $>\text{C}=\text{C}<$ веза), који се широко примењују при анализи угљева, нису применљиви за нафте због мале заступљености ароматичних прстенова, карбонилне и карбоксилне групе (Ganz, Kalkreuth, 1991).

6.2.3. Корелација резултата инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера за нафте нафтнoг поља „Турија север“

На основу интерпретације биомаркера установљено је да се туријске нафте, без обзира на солидну сличност могу поделити у две групе, које се разликују према уделу алгалне прекурсорске биомасе, редокс потенцијалу и салинитету средине таложења. Идентична класификација туријских нафти у две групе запажена је и на основу вредности степена разгранатости CH_2/CH_3 . Нафте прве групе имају вредности овог односа у опсегу 2,15-2,44, док за узорке друге групе степен разгранатости варира од 2,42 до 2,90 (табела 48). Ранија истраживања су показала да више вредности односа CH_2/CH_3 углавном указују на низак степен зрелости (Lis *et al.*, 2005; Yao *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2020). Међутим, како је за туријске нафте утврђено да су врло уједначеног, ниског степена матурисаности (одељак 6.2.1.2), више вредности односа CH_2/CH_3 за узорке групе II, могу се приписати већем уделу копнене прекурсорске биомасе, који се пре свега огледа у већој обилности дуголанчаних *n*-алканских хомолога (слике 1, 2, 5, 6). Дакле, добијени резултати указују на осетљивост валентних вибрација алифатичних молекула на мале разлике у прекурсорској органској супстанци и средини њеног таложења за нафте истог генетског типа. Поред, идентичне поделе туријских нафти у две групе, како према биомаркерским расподелама, тако и према степену разгранатости, са слике 108 јасно се запажа знатно слабија корелација између параметара CH_2/CH_3 из *FTIR* и односа *n*-алкана и изопреноида (*GC-FID*) за групу I ($r = 0,45$) у поређењу са групом II ($r = 0,87$). Ово запажање је у складу са повећаним доприносом алгалног материјала у прекурсорској органској супстанци нафте прве групе јер је, за разлику од биљне копнене биомасе, алгални материјал обогаћен метил- и диметил-супституисаним алканима, чији су главни прекурсори цијанобактерије и зелене алге *Botryococcus braunii* (род А) (Peters *et al.*, 2005b). С обзиром да однос *n*-алкана и регуларних изопреноида из гаснохроматографске анализе не укључује друге метил-супституисане алкане, за разлику од *FTIR* спектра, који узимају у обзир све метил супституенте, очекивано је да корелација између наведених односа није висока код нафти претежно алгалног порекла.



Слика 108. Корелација степена разгранатости CH_2/CH_3 (*FTIR* анализа) са односом суме *n*-алкана (од C_{10} до C_{40}) према суми регуларних изопреноида (од C_{13} до C_{20}), добијеног помоћу *GC-FID* анализе.

У нафтама II групе са већим доприносом копнених биљака у прекурсорској биомаси таложеној под оксичнијим условима (који су допринели разградњи алгалне органске супстанце), метил-супституенти су углавном присутни у изопреноидима, што повећава степен корелације између *FTIR* спектроскопског параметра CH_2/CH_3 и односа *n*-алкана према изопреноидима израчунатом из резултата *GC-FID* (слика 108). Сходно томе, корелација ова два параметра може послужити као мера алгалног и теригеног доприноса у седиментној органској супстанци.

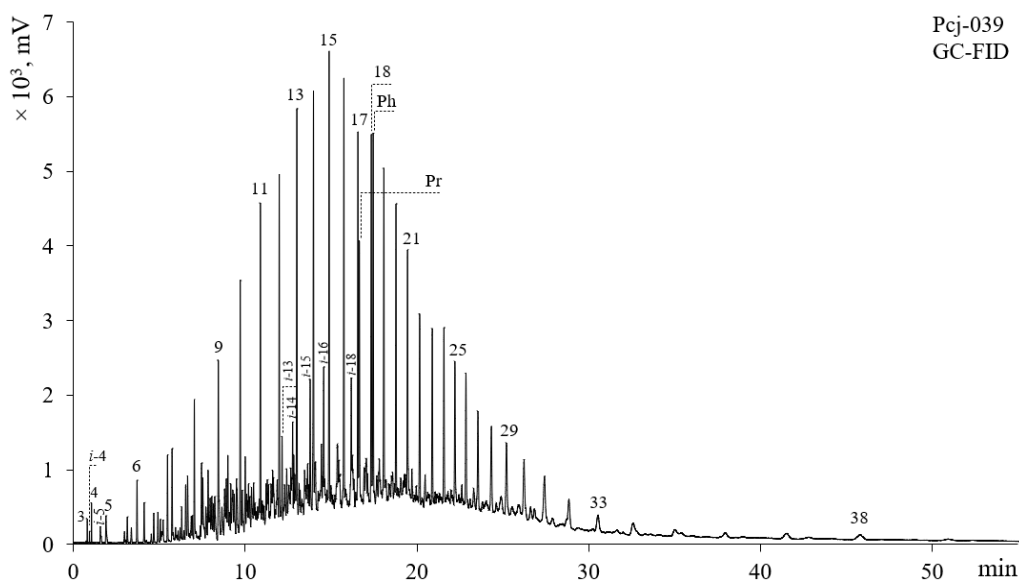
6.3. Карактеризација нафти из нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена

У оквиру докторске дисертације осим за нафте нафтног поља „Турија север“ (поглавље 6.2.1) урађена је органско-геохемијска студија нафти (које раније нису испитиване) из најважнијих нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена: „Палић“, „Велебит“, „Јерменовци“, „Мокрин“, „Киkinда“, „Киkinда северозапад“, „Иђош“, „Сираково“, Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“. У првом делу овог поглавља дат је преглед и интерпретација резултата биомаркерских анализа, које су коришћене за одређивање порекла, средине таложења, матурисаности и степена биодеградације нафти из наведених нафтних и нафтно-гасних поља. У другом делу поглавља детаљно су дискутовани резултати *FTIR* анализе и упоређени са закључцима изведеним на основу биомаркерских „фингерпринтова“.

6.3.1. Биомаркерска анализа нафти из западног дела нафтно-гасног поља „Палић“

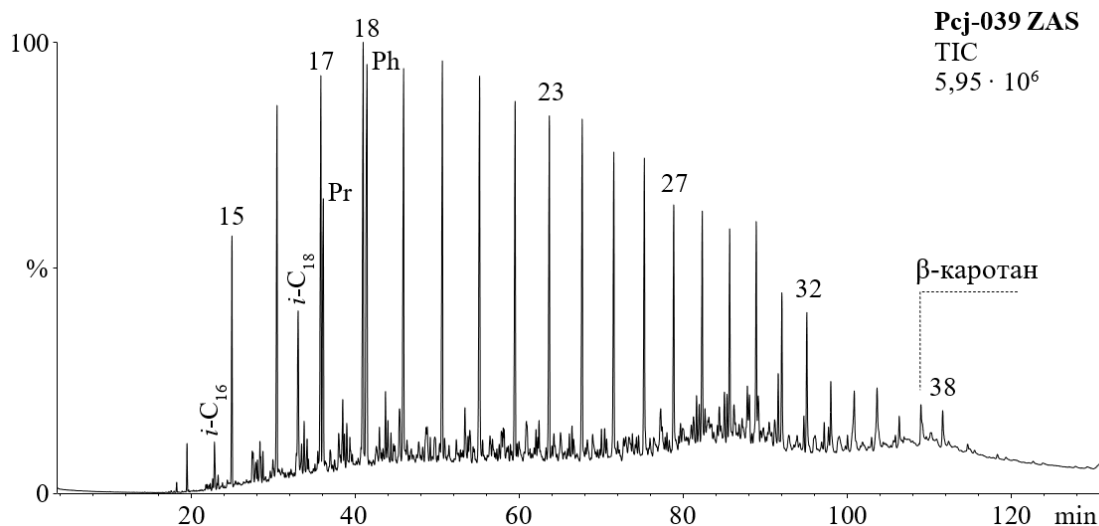
6.3.1.1. Порекло и средина таложења нафти из западног дела нафтно-гасног поља „Палић“

На основу доминације *n*-алкана, како у гасним хроматограмима нафти (слика 109), тако и у хроматограмима укупне јонске струје добијеним гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (слика 110), може се са сигурношћу закључити да нафте нису биле изложене микробиолошкој деградацији.



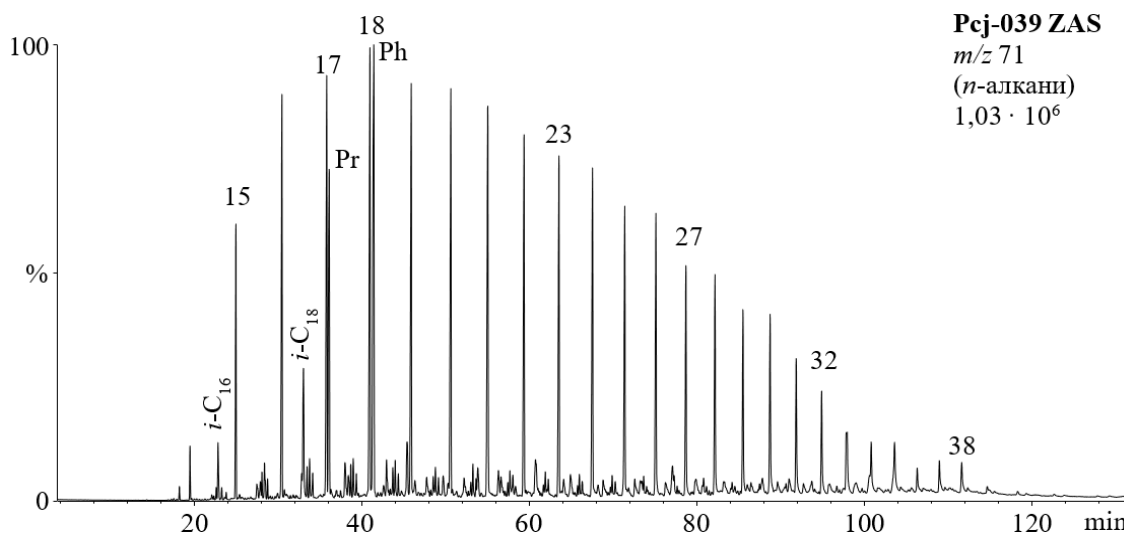
Слика 109. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Палић“ на примеру узорка Pcj-039 (*GC-FID*).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 110. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Палић“ на примеру узорка Pcj-039 (*GC-MS*, *TIC* zasiћене фракције).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; *TIC* – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i-C_x* –регуларни изопреноид, *x* означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 111. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Палић“ на примеру узорка Pcj-039 (*GC-MS*, фрагментограм јона *m/z* 71).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i-C_x* – регуларни изопреноид, *x* означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

Расподеле *n*-алкана (слике 109-111) карактеришу се доминацијом нижих хомолога, (табела 11), што указује на претежно алгално порекло и/или високу матурираност (Peters *et al.*, 2005b).

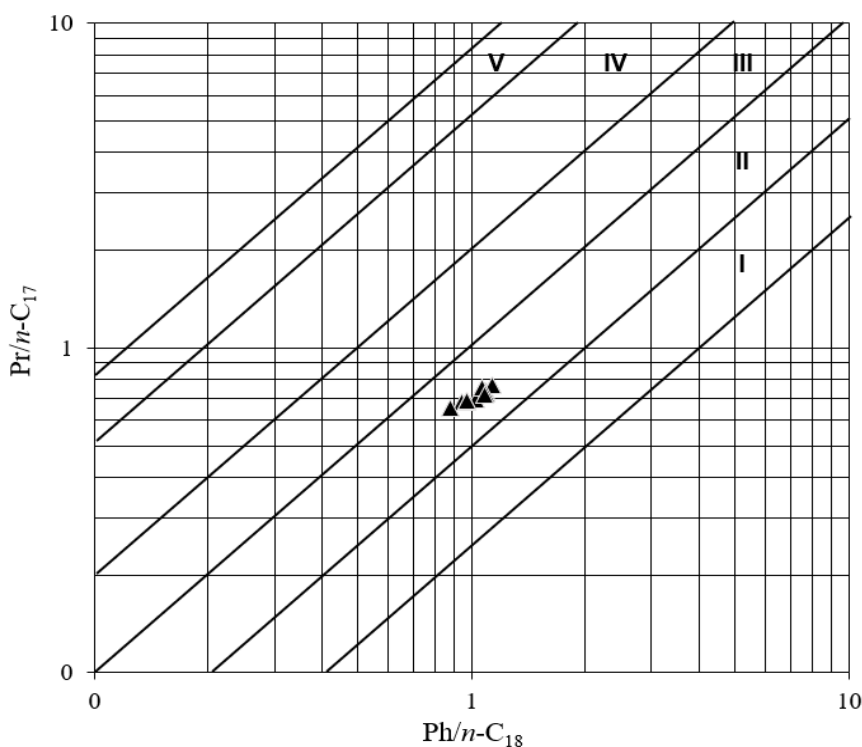
Будући да матурациони параметри указују на умерен степен зрелости (видети поглавље 6.3.1.2), наведено запажање јасно упућује на доминантно алгално порекло палићких нафти. Томе у прилог иду и вредности *TAR* и односа кратколанчаних и дуголанчаних *n*-алкана (*LHCPI*) које су ниже од 0,45 и више од 2,2, респективно (табела 54).

Табела 54. Параметри израчунати из расподеле и обилности *n*-алкана и изопреноида за испитиване нафте НГП „Палић“

Узорак	$CPI_{(16-34)}$	$CPI_{(24-34)}$	<i>n</i> -Алкански максимум	TAR	LHCPI	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	Pr/Ph
Pcj-001X	1,00	0,94	<i>n</i> -C ₁₄	0,39	2,30	0,73	1,09	0,76
Pcj-002X	1,01	0,97	<i>n</i> -C ₁₅	0,38	2,37	0,70	1,02	0,69
Pcj-003X	1,01	0,96	<i>n</i> -C ₁₃	0,39	2,32	0,68	0,94	0,73
Pcj-004X	0,98	0,94	<i>n</i> -C ₁₆	0,41	2,22	0,77	1,14	0,65
Pcj-005X	1,01	0,98	<i>n</i> -C ₁₅	0,43	2,18	0,76	1,07	0,73
Pcj-037	1,02	0,99	<i>n</i> -C ₁₄	0,39	2,31	0,69	0,97	0,74
Pcj-038	1,01	0,94	<i>n</i> -C ₁₄	0,39	2,31	0,72	1,09	0,73
Pcj-039	1,00	0,96	<i>n</i> -C ₁₅	0,41	2,31	0,72	1,08	0,66
Pcj-040	1,04	0,96	<i>n</i> -C ₁₄	0,35	2,42	0,65	0,88	0,84
Pcj-043	1,01	0,98	<i>n</i> -C ₁₄	0,37	2,35	0,68	0,97	0,79
Pcj-046	1,01	0,95	<i>n</i> -C ₁₄	0,38	2,33	0,69	0,97	0,79

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 43.

CPI у опсегу C₁₆-C₃₄ је уједначен и износи 0,98-1,04. Дијаграм односа фитан/C₁₈ (Ph/*n*-C₁₈) и пристан/C₁₇ (Pr/*n*-C₁₇) потврђује да су све испитиване палићке нафте претежно алгалног порекла, таложене у редукционој средини и да припадају истом генетском типу (слика 112, табела 54; Shanmugam, 1985).



Слика 112. Дијаграм односа Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ за испитиване нафте НГП „Палић“ (Shanmugam, 1985).

Легенда: I – органска супстанца алгалног порекла (кероген типа I), редукциона средина; II – органска супстанца мешовитог акватично-копненог порекла (кероген типа II), претежно редукциона средина; III – органска супстанца мешовитог акватично-копненог порекла (кероген типа II), прелазна средина; IV – тресетно-угљевита органска супстанца (кероген типа III); V – органска супстанца сувоземног порекла (више копнене биљке, кероген типа III), оксидациона средина.

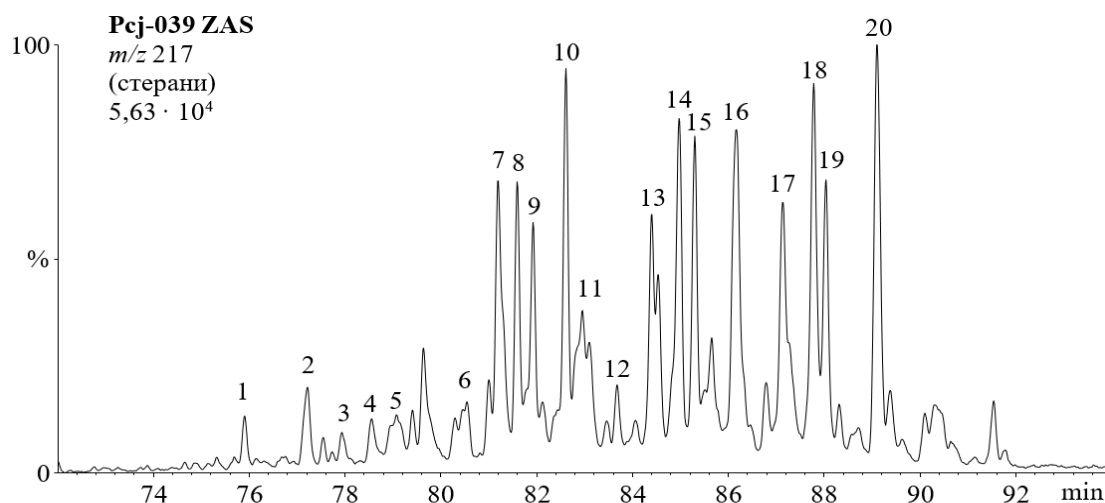
Расподеле регуларних C₂₇-C₂₉ αα (R) стерана (слике 113, 114, табела 55) имају тренд C₂₈ > C₂₉ > C₂₇, врло су уједначене и потврђују претежено акватично порекло прекурсорске

органске супстанце (алге и бактерије) са знатно мањим доприносом копнених биљака (Volkman 1986, 2003). Осим тога, доминација C₂₈ стерана може бити индикација повећаног салинитета у палеосредини таложења.

Табела 55. Изворни стерански и терпански параметри и релативна обилност изорениератана за испитиване нафте НГП „Палић“

Узорак	C ₂₇ αα(R) (%)	C ₂₈ αα(R) (%)	C ₂₉ αα(R) (%)	GI	OI	<i>Ster/Hop</i>	Tx/O	Изорениератан (%)
Pcj-001X	28,09	37,97	33,94	1,03	1,98	1,67	0,35	1,21
Pcj-004X	26,79	40,51	32,70	1,06	2,05	1,71	0,40	1,15
Pcj-005X	26,60	40,94	32,47	1,06	2,02	1,74	0,35	1,19
Pcj-037	26,62	40,51	32,87	1,01	1,93	1,71	0,34	1,06
Pcj-038	29,93	37,57	32,51	1,00	1,96	1,72	0,36	1,08
Pcj-039	29,87	37,37	32,76	1,02	1,98	1,72	0,34	1,12
Pcj-040	28,32	38,39	33,30	1,13	1,92	1,61	0,37	0,79
Pcj-043	30,15	37,00	32,85	1,01	1,94	1,65	0,36	0,78
Pcj-046	29,81	37,40	32,79	1,02	1,96	1,65	0,36	1,21

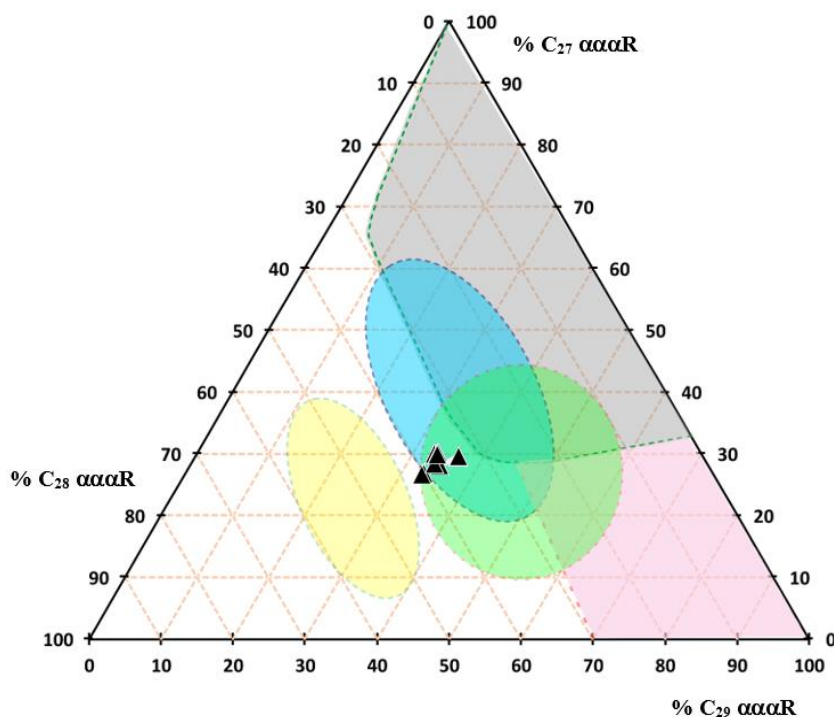
Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 44.



Слика 113. Типична расподела стерана и диастерана за нафте НГП „Палић“ на примеру узорка Pcj-039 (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 217).

Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.

Однос суме стерана и хопа (*Ster/Hop*) већи од 1,6 (табела 55), типичан је за доминантно алгалну органску супстанцу (Peters *et al.*, 2005b). Упркос томе за разлику од туријских нафти групе I (слика 82), у палићком нафтама није идентификована серија *n*-алкилнафта са дугим алкил низом (>C₄), која је типична за алге *Botryococcus braunii* и *Gloeocapsomorpha prisca* (Lu *et al.*, 2011), што такође може бити показатељ повећаног салинитета у средини таложења.



Слика 114. Процена порекла и средине таложенија на основу расподеле C₂₇-C₂₉ стерана за нафте НПП „Палић“ (Yang *et al.*, 2023a).

Легенда: жута зона: дијатомеје; плава зона: планктон, бактерије; зелена зона: планктон, копнене биљке; сива зона: планктон, алге; розе зона: копнене биљке.

% C₂₇ ααα(R) = $100 \times C_{27} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$;

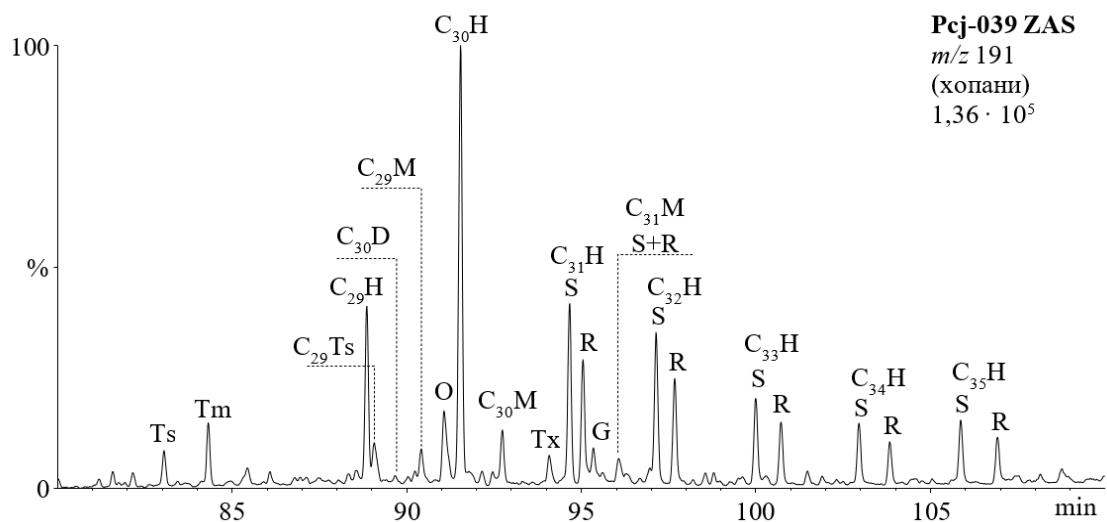
% C₂₈ ααα(R) стеран = $100 \times C_{28} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$;

% C₂₉ ααα(R) стеран = $100 \times C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$.

Вредности гамацеранског индекса (GI) су више од 1 и врло уједначене (1,01-1,13; табела 55), што указује на органску супстанцу претежно акаватичног порекла и стратификацију воденог стуба (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995).

Присуство олеанана и тараксастана (О) и тараксастана (Тх) у свим нафтама (слика 115) недвосмислено указује на доринос скривеносеменица (ангиосперми) у прекурсорском материјалу. Поред тога, имајући у виду да су скривеносеменице постале распрострањене тек током горње креде, присуство ових биомаркера индикује кредну или млађу стратиграфску припадност (Peters *et al.*, 2005b). Релативно високе вредности олеананског индекса 1,92-2,05 (табела 55) потврђују да је стварање олеанана из амирина фаворизовано у маринским редукиционим срединама, док при оксидационим условима долази до ароматизације или деградације прстена А амирина, при чему постају пентациклични и тетрациклични делимично ароматизовани метил-деривати пицена и хризена (Stout, 1992; Murray *et al.*, 1997).

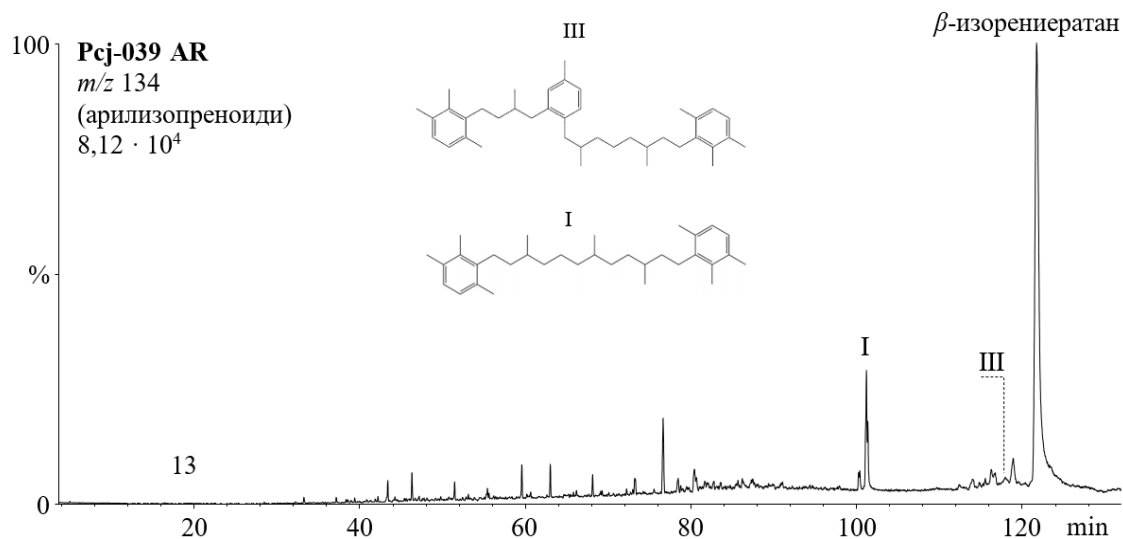
У свим палићким нафтама идентификован је изорениератан и његови деривати (слика 116; табела 55). Иако изорениератан може потицати и из β-каротена (Koopmans *et al.*, 1996b), широко распрострањеног у алгама, бактеријама и вишим биљкама, присуство других дијагентских производа изорениератена (структуре I, III; слика 45) недвосмислено указује на допринос аноксичне фотосинтетске зелене сумпорне бактерије (*Chlorobiaceae*) прекурсорској органској супстанци (Schwark, Frimmel, 2004). Ова алга живи у фотичној зони аноксије, која је резултат интензивне стратификације воденог стуба (услед салинитета или температурног градијента у воденом стубу) (Koopmans *et al.*, 1996a; Kluska *et al.*, 2013).



Слика 115. Типична расподела хопана за нафте НГП „Палић“ на примеру узорка Pcj-039 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; H – 17 α (H)21 β (H)-хопан; M – 17 β (H)21 α (H) моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorхопан; C₂₉Ts – C₂₉ 18 α (H)-30-norнеохопан; D – C₃₀ 17 α (H) диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

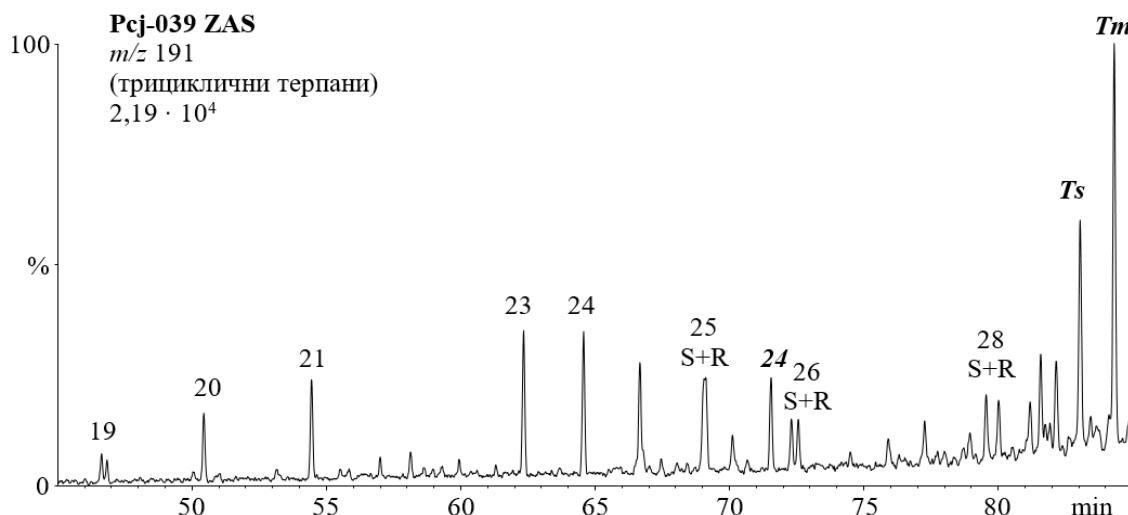
Одсуство производа деградације изорениратана, кратколанчаних арилизопреноида, упркос умереној матурацији, указује на веома редуковане услове у средини таложења који су омогућили очување скелета изорениратана. У прилог овој претпоставци иду ниске вредности односа Pr/Ph < 0,85 (табела 54), праћене вредностима параметра C₃₅/C₃₄ $\alpha\beta$ (S+R) хопани у опсегу од 0,94 до 1,16 (табела 56).



Слика 116. Типична расподела арилизопреноида за нафте НГП „Палић“ на примеру узорка Pcj-039 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 134).

Легенда: AR – ароматична фракција;
 I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)bis(1,2,4-триметилбензен);
 III – 2-(4-(2-(2,6-диметил-8-(2,3,6-триметилфенил)октил)-5-метилфенил)-3-метилбутил)-1,3,4-триметилбензен.

Вредности односа C₂₅/C₂₆ трицикличних терпана (C₂₅/C₂₆ ТТ) су знатно веће од 1, што је још један доказ маринског порекла палићких нафти (слика 117, табела 56; Peters *et al.*, 2005b).



Слика 117. Типична расподела трицикличних терпана за нафте НПП „Палић“ на примеру узорка Pcj-039 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; **24** – C_{24} тетрациклични терпан; Ts – C_{27} 18 α (H)-22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C_{27} 17 α (H)-22,29,30-*trishnor*хопан.

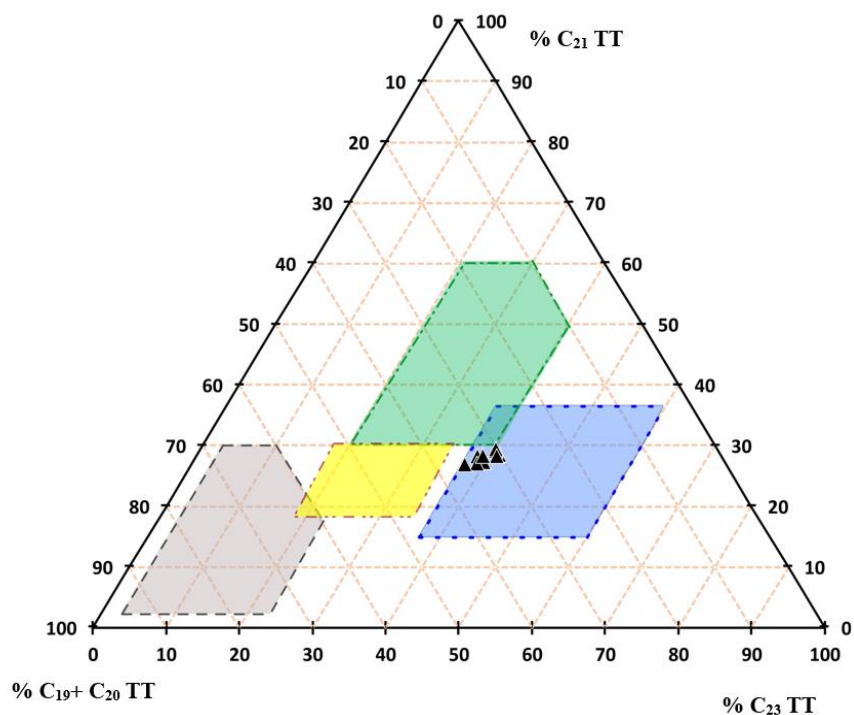
Табела 56. Параметри средине таложења и релативна обилност β -каротана за испитиване нафте НПП „Палић“

Узорак	$C_{35}\alpha\beta$ (S+R)/ $C_{34}\alpha\beta$ (S+R) H	C_{25}/C_{26} ТТ	$(C_{19} + C_{20})$ ТТ (%)	C_{21} ТТ (%)	C_{23} ТТ (%)	C_{30} dia/ C_{29} Ts	MTCI	β -каротан (%)
Pcj-001X	1,11	1,71	32,93	28,36	38,71	0,27	0,31	0,23
Pcj-004X	1,09	1,62	29,88	28,58	41,54	0,34	0,31	0,26
Pcj-005X	1,04	1,63	29,90	29,24	40,87	0,22	0,33	0,30
Pcj-037	1,05	1,64	32,59	27,40	40,01	0,31	0,31	0,31
Pcj-038	1,16	1,48	29,81	29,49	40,70	0,26	0,31	0,35
Pcj-039	1,14	1,63	30,21	28,38	41,41	0,26	0,31	0,32
Pcj-040	0,94	1,46	33,74	27,18	39,08	0,32	0,33	0,20
Pcj-043	1,16	1,63	35,24	27,05	37,71	0,27	0,33	0,22
Pcj-046	1,13	1,51	32,28	28,39	39,34	0,27	0,33	0,20

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 45.

Триангуларни дијаграм релативне обилности ($C_{19}+C_{20}$), C_{21} и C_{23} трицикличних терпана (ТТ), такође се примењује за утврђивање средине таложења, с обзиром да наведени ТТ доминирају у копненој, слатководној и маринској средини, респективно (Lu *et al.*, 2023). Према триангуларном дијаграму ТТ (слика 118), палићке нафте се налазе у области маринске/слане језерске средине.

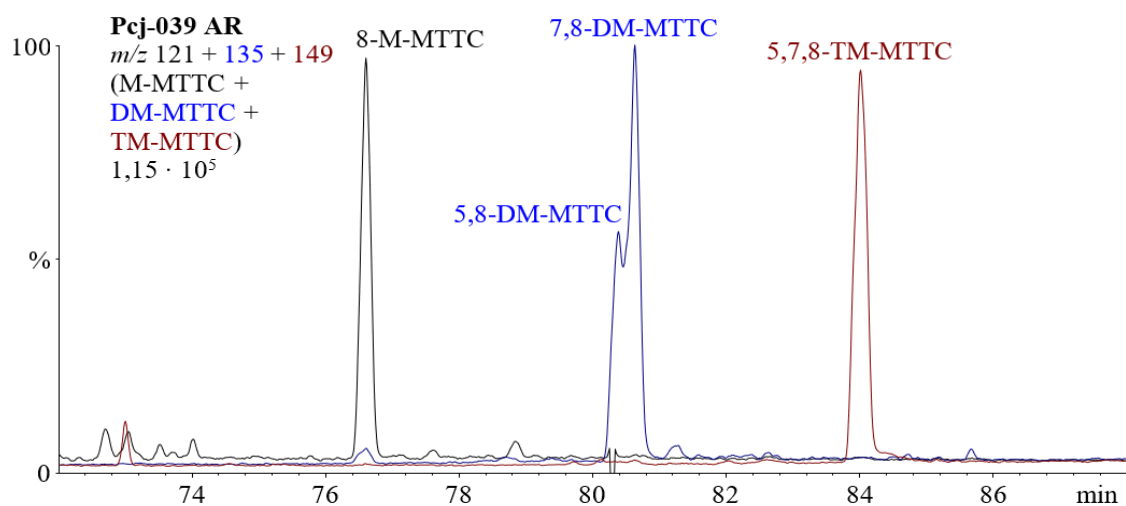
Однос C_{30} диахопан/ C_{29} Ts (C_{30} dia/ C_{29} Ts; табела 56), користи се као индикатор средине таложења, будући он има више вредности у узорцима нафте из оксидационих средина који потичу из матичних стена богатим минералима типа глина. Са друге стране, овај параметар зависи и од матурације, пошто је молекулско-механичким израчунавањима показано да је C_{30} диахопан стабилнији од C_{29} Ts (Kolaczowska *et al.*, 1990). Међутим, како су палићке нафте уједначене, умерене матурисаности, релативно ниске вредности односа C_{30} диахопан/ C_{29} Ts < 0,35 (табела 56) потврђују редукциону средину таложења.



Слика 118. Триангуларни дијаграм релативне обилности ($C_{19}+C_{20}$), C_{21} и C_{23} трициклических терпана (ТТ) за нафте НГП „Палић“ (Lu *et al.*, 2023).

Легенда: Плава зона: моринска или слана језерска средина; зелена зона: слатководна језерска средина; сива зона: мочварна средина; жута зона: флувијална (речна) или делтна средина.

Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хромани (МТТС) су детектовани у ароматичној фракцији свих узорака (слика 119). Најзаступљенији су 5,7,8-триметил-МТТС и 7,8-диметил-МТТС, чије су релативне обилности око 30 %, али су у знатном проценту присутни и 8-метил-МТТС (~23, 7%), 5,8-диметил-МТТС (~ 14%).

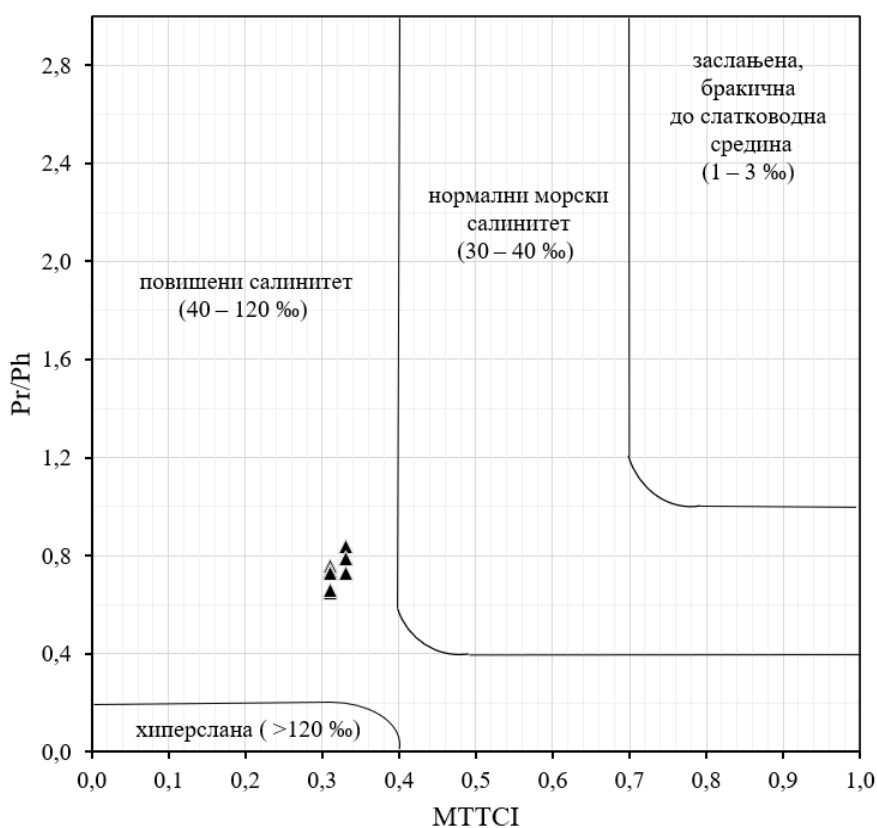


Слика 119. Типична расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана (МТТС) за нафте НГП „Палић“ на примеру нафте PcJ-039 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-М-МТТС – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хроман; 5,8-DM-МТТС – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-МТТС – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-ТМ-МТТС – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.

Вредности $MTTCI$ односа у интервалу 0,31-0,33 (табела 56) у комбинацији са вредностима односа $Pr/Ph < 0,85$ (табела 54) указују да је органска супстанца таложена у мезослањој (салинитет у опсегу од 40 до 120 ‰) до нормално слањој маринској средини (слика 120; Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да су нафте из западног дела нафтног поља „Палић“ небиодеградоване и да припадају истом генетском типу. Прекурсорска органска супстанца је доминатно алгалног порекла, и таложена је у врло редукиционој, мезослањој до слањој средини, са индикацијом фотичне зоне аноксије, која је допринела њеном добром очувању.



Слика 120. Дијаграм параметара Pr/Ph и $MTTCI$ за испитиване нафте НГП „Палић“ (Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

Легенда: $MTTCI = 5,7,8\text{-TM-MTTC}/(8\text{-M-MTTC} + 5,8\text{-DM-MTTC} + 7,8\text{-DM-MTTC} + 5,7,8\text{-TM-MTTC})$; $MTTC$ – Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хроман; Pr – пристан; Ph – фитан.

6.3.1.2. Матурисаност нафте из западног дела нафтно-гасног поља „Палић“

Однос S и R епимера C_{31} хопана, $C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta(S+R)$ је у равнотежном опсегу, што је уобичајено за све нафте, будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже на почетку катагенетске фазе (Peters *et al.*, 2005a). Вредности односа $C_{30} \beta\alpha$ моретана и $C_{30} \alpha\beta$ хопана ($C_{30}M/C_{30}H$) су једнаке равнотежним за нафте терцијарне старости (0,15) или незнатно ниже (0,12-0,14), што у басенима са нормалном брзином загревања одговара рефлексiji витринита керогена матичних стена ($\%Rr$) 0,70-0,75 % (табела 57).

Стерански матурациони параметар $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(S + R)$ варира у врло уском опсегу (0,49-0,51) и нешто је нижи од емпиријске равнотежне вредности (0,52-0,55; Peters *et al.*, 2005a), што указује на умерену матурисаност, односно да су испитиване палићке нафте генерисане у матичним стенама при зрелости керогена која одговара рефлексiji витринита ~ 0,80 % (у близини пика „нафтног прозора“). Сагласно томе, вредности односа $C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$ (0,48-0,49), такође су ниже од равнотежних (0,61-0,65; George *et al.*, 2001),

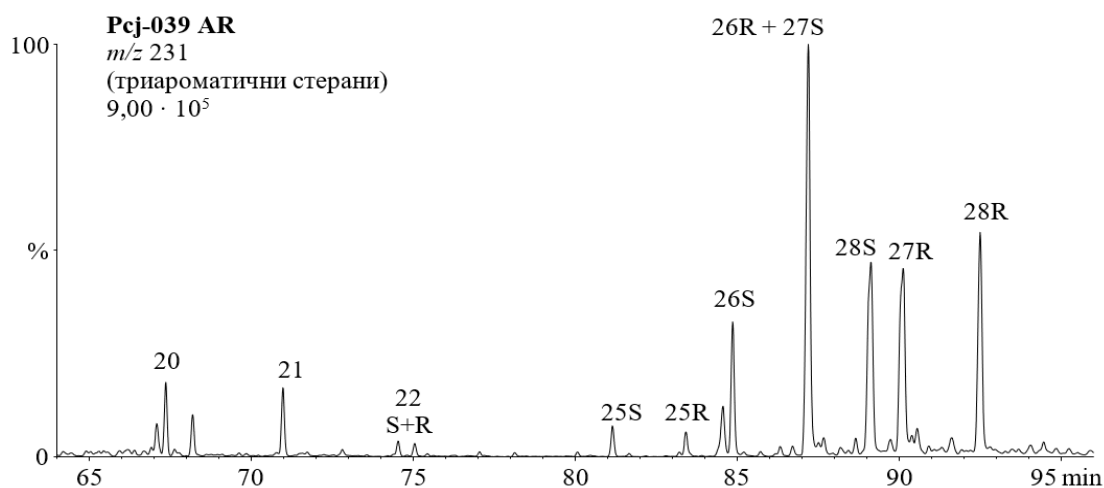
будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже у касној фази зоне генерисања нафте (одговара $%Rr \approx 0,95-1,00$ у басенима са нормалном брзином загревања). Израчуната рефлексија витринита, Rc на основу стеранског односа $C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R)$ је у опсегу 0,80-0,83 % (Sofer *et al.*, 1993), што указује на умерен и истоветан степен зрелости испитиваних нафти. То потврђују и вредности параметара $Ts/(Ts+Tm)$ и $C_{29}Ts/C_{29}\alpha\beta$ хопан ($C_{29}Ts/C_{29}H$), у опсезима 0,40 0,43 и 0,32-0,35, респективно (табела 57). Однос $dia/(dia + ster)$ је такође врло уједначен за све нафте, 0,09-0,12 (табела 57). Релативно ниске вредности овог параметра за умерено матурисане палићке нафте могу се објаснити редукционом и сланом, алкалном средином таложења, будући да је формирање диастерана, поред матурације, фаворизовно у киселим и оксидационим условима.

Табела 57. Матурациони хопански и стерански параметри за испитиване нафте НГП „Палић“

Узорак	$C_{31}\alpha\beta(S)/C_{31}\alpha\beta(S+R)H$	$C_{30}\beta\alpha M/C_{30}\alpha\beta H$	$C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R+S)$	$Rc (\%) (C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R))$	$C_{29}\beta\beta(R)/C_{29}(\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$	$Ts/(Ts+Tm)$	$C_{29}Ts/C_{29}H$	$dia/(dia+ster)$
Рсј-001Х	0,58	0,14	0,49	0,81	0,49	0,40	0,32	0,31
Рсј-004Х	0,58	0,14	0,49	0,81	0,48	0,42	0,34	0,33
Рсј-005Х	0,57	0,15	0,49	0,80	0,48	0,41	0,31	0,30
Рсј-037	0,57	0,12	0,49	0,80	0,49	0,40	0,34	0,32
Рсј-038	0,58	0,13	0,49	0,81	0,48	0,43	0,32	0,31
Рсј-039	0,58	0,14	0,49	0,81	0,48	0,41	0,33	0,33
Рсј-040	0,58	0,13	0,51	0,83	0,49	0,43	0,35	0,31
Рсј-043	0,58	0,14	0,49	0,80	0,48	0,41	0,32	0,33
Рсј-046	0,58	0,14	0,49	0,80	0,49	0,42	0,32	0,33

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 46.

Аналогно, хопанским и стеранским параметрима, односи термодинамички стабилнијих 20S и термодинамички мање стабилних 20R изомера триароматичних стерана (TAS) (слика 121), као и односи кратколанчаних C_{20} и C_{21} и дуголанчаних $C_{26}-C_{28}$ TAS (параметри TAS 1 и TAS 2) готово су идентични за све нафте, што још потврђује униформну матурисаност (табела 58).



Слика 121. Типична расподела триароматичних стерана за нафте НГП „Палић“, приказана на примеру узорка Рсј-039 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).

Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.

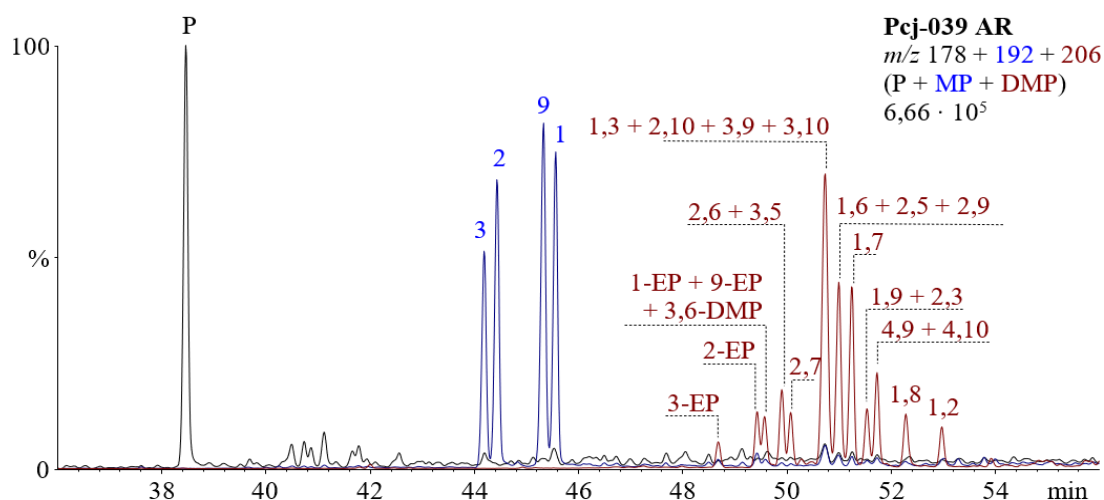
Бројне вредности параметара $TAS\ 1$ и $TAS\ 2 < 0,30$ и $\sim 0,10$, респективно (табела 58; [Peters et al., 2005b](#)), такође указују на уједначен умерен степен зрелости палићких нафти.

У сагласности са биомаркерским односима, вредности матурационих фенантренских и дибензотиофенских параметара ($MPI\ 1$, $MPI\ 3$ и $MDBTR$) врло су уједначене и потврђују умерен степен зрелости (слике 122, 123; табела 58).

Табела 58. Матурациони параметри израчунати из обилности ароматичних једињења за испитиване нафте НГП „Палић“

Узорак	$C_{27}\ TAS\ (S/R)$	$TAS\ 1$	$TAS\ 2$	$MPI\ 1$	$R_c\ (\%)$ ($MPI\ 1$)	$MPI\ 3$	$MPDF$	$R_c\ (\%)$ ($MPDF$)	$MDBTR$	$R_c\ (\%)$ ($MDBTR$)
Pcj-001X	0,61	0,19	0,08	0,65	0,76	0,74	0,43	0,79	2,62	0,70
Pcj-004X	0,61	0,19	0,08	0,66	0,77	0,73	0,42	0,78	1,94	0,65
Pcj-005X	0,61	0,19	0,08	0,65	0,76	0,74	0,42	0,79	1,68	0,63
Pcj-037	0,61	0,20	0,08	0,59	0,73	0,77	0,43	0,81	1,87	0,65
Pcj-038	0,62	0,19	0,08	0,63	0,75	0,76	0,43	0,80	2,01	0,66
Pcj-039	0,62	0,19	0,08	0,68	0,78	0,74	0,43	0,79	1,91	0,65
Pcj-040	0,62	0,23	0,10	0,63	0,75	0,79	0,44	0,83	2,11	0,66
Pcj-043	0,62	0,20	0,08	0,61	0,74	0,82	0,45	0,84	2,21	0,67
Pcj-046	0,61	0,20	0,08	0,61	0,73	0,79	0,44	0,83	2,15	0,67

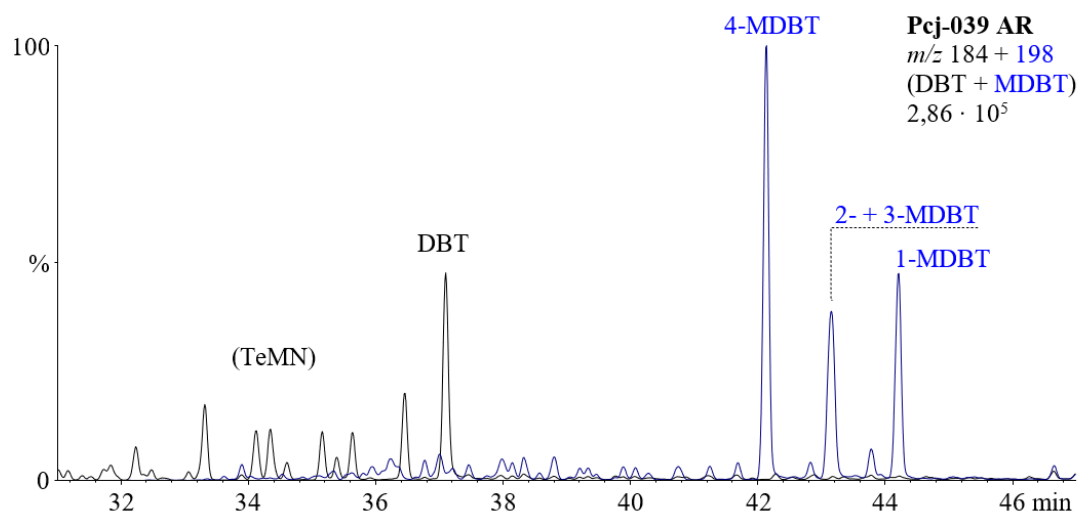
Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 47.



Слика 122. Типична расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте НГП „Палић“ на примеру узорка Pcj-039 ($GC-MS$, фрагментограми јона $m/z\ 178, 192, 206$).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

Вредности рефлексије витринита израчунате на основу метилфенантренских матурационих индекса, $MPI\ 1$ ([Radke, Welte, 1983](#)) и $MPDF$ ([Kvalheim et al., 1987](#)) су у опсегу 0,73-0,78%, односно 0,79-0,84 % (табела 58), што је у доброј сагласности са R_c вредностима одређеним на основу стеранског односа $C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R)$, у интервалу 0,80-0,83 % (табела 15). Израчуната рефлексија витринита на основу метилдибензотиофенског односа, $MDBTR$ ([Radke, 1988](#)), као и код туријских нафти, показује нешто ниже вредности, 0,63-0,70 % (табела 58), што се може објаснити чињеницом да је параметар $MDBTR$ најприменљивији на пику и у касној фази зоне генерисања нафте ([Chen et al., 2023](#)).

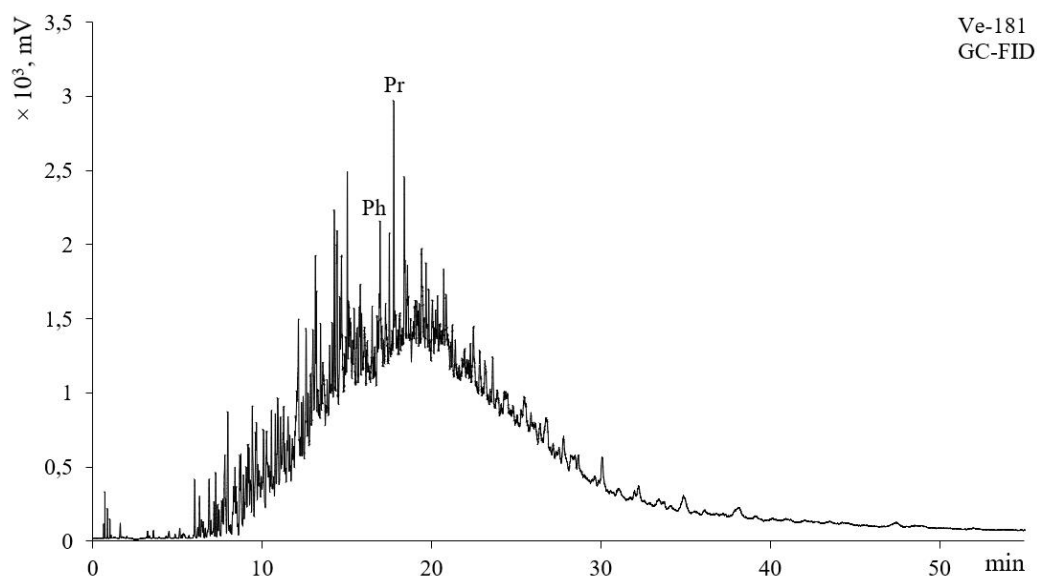


Слика 123. Типична расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте НГП „Палић“, приказана на примеру узорка Pcј-039 (*GC-MS*, фрагментограми јона m/z 184, 198).
Легенда: AR – ароматична фракција; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.

6.3.2. Биомаркерска анализа нафти нафтно-гасног поља „Велебит“

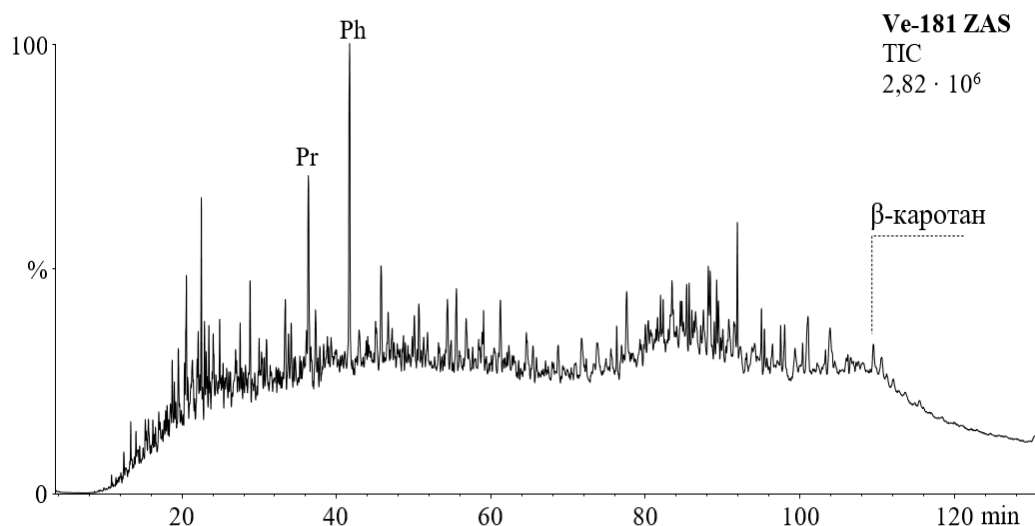
6.3.2.1. Порекло и средина таложења нафти нафтно-гасног поља „Велебит“

GC-хроматограми велебитских нафти не садрже *n*-алкане (слика 124), а њихово потпуно одсуство доказано је и на основу резултата GC-MS анализе (хроматограм укупне јонске струје и фрагментограма јона m/z 71; слике 125, 126).



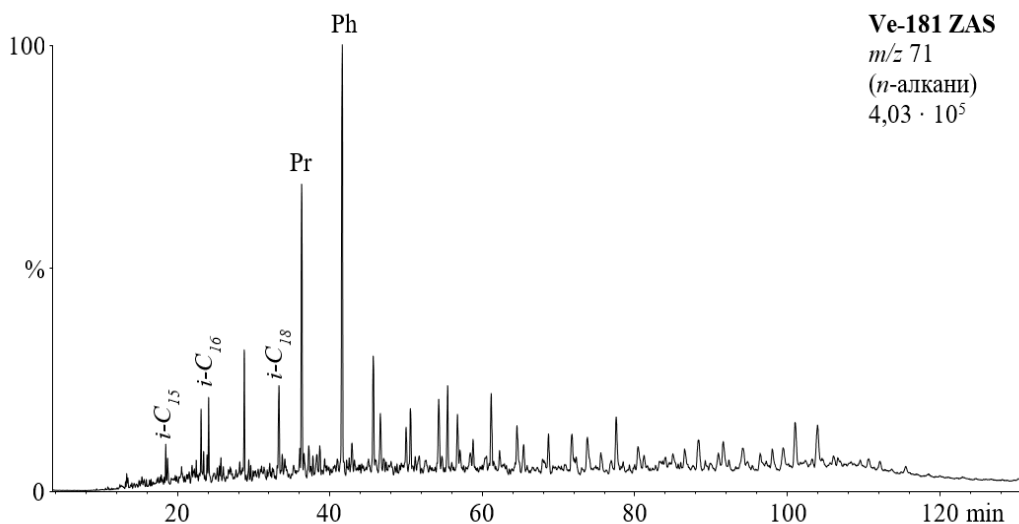
Слика 124. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Велебит“ на примеру узорка Ve-181 (GC-FID).

Легенда: Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 125. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Велебит“ на примеру узорка Ve-181 (GC-MS, TIC засићене фракције).

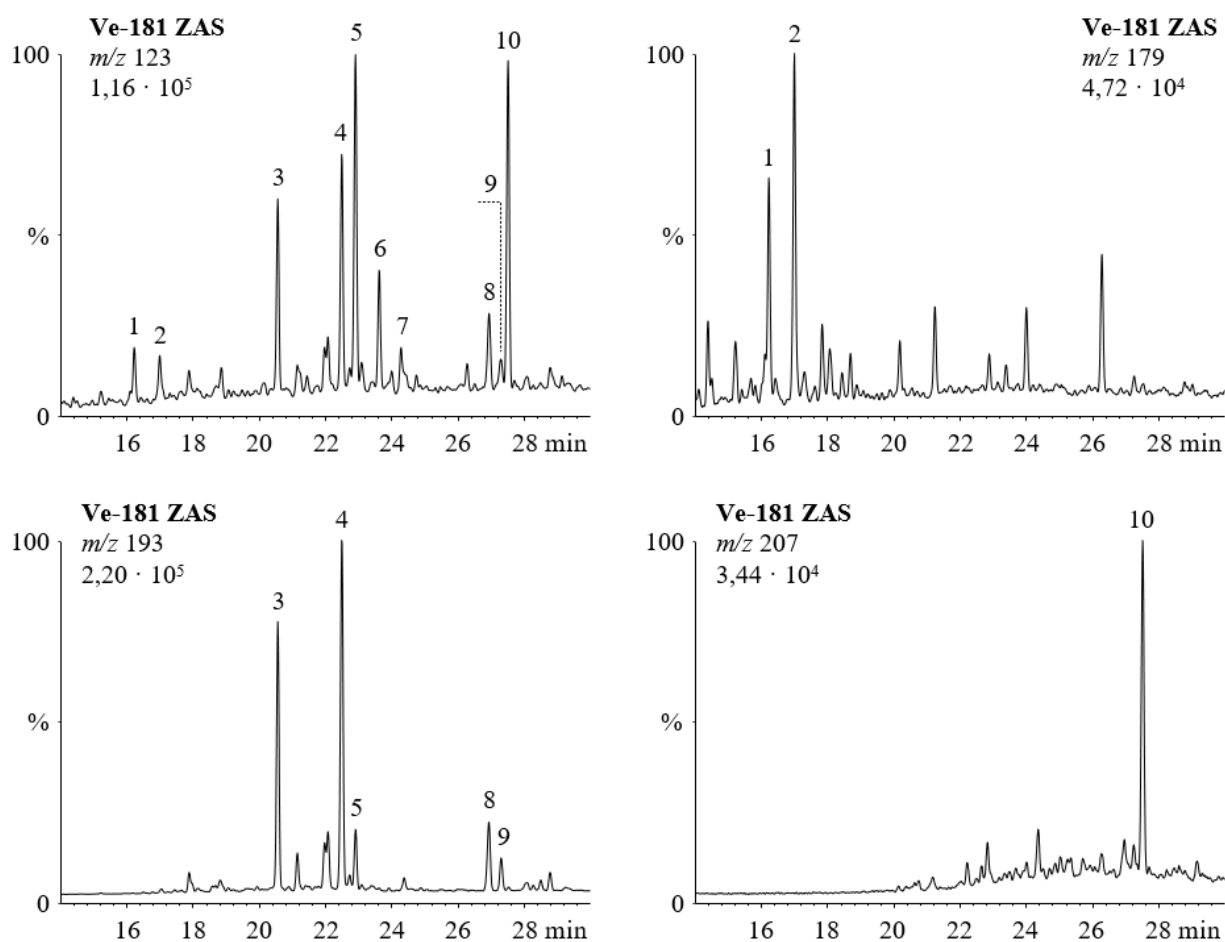
Легенда: ZAS – засићена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 126. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Велебит“ на примеру узорка Ve-181 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 71).

Легенда: ZAS – засићена фракција; $i-C_x$ – регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

Доминантна једињења у наведеним хроматограмима су регуларни изопреноиди, пристан и фитан. Потпуно одсуство *n*-алкана, уз присуство изопреноида указује да су велебитске нафте достигле 4. степен биодеградиције (Head *et al.*, 2003). Познато је да редослед разградње угљоводоника у процесу биодеградиције није потпуно идеалан, тј. да резистентније класе једињења могу бити „нападнуте“ од стране микроорганизама и пре комплетне потрошње мање резистентних класа. Стога су у циљу прецизног одређивања степена биодеградиције, анализирани C_{14} – C_{16} бициклични сесквитерпани (слика 127). Ова једињења су одабрана јер промене у њиховој расподели, при биодеградицији, почињу да се јављају на четвртном биодеградиционом степену (Alexander *et al.*, 1981), док бивају потпуно одстрањени на биодеградиционом степену 5, пре почетка биодеградиције стерана и хопана (Peters *et al.*, 2005b), па већ само присуство или одсуство бицикличних сесквитерпана у нафти може послужити као показатељ степена биодеградиције. На основу фрагментограма јона ($m/z = 123, 179, 193$ и 207 ; слика 127) запажа се да велебитске нафте садрже целу серију C_{14} – C_{16} бицикличних сесквитерпана, што потврђује четврти степен биодеградиције и уједно показује да расподеле стерана и терпана нису нарушене биодеградицијом, те се могу сматрати поузданим у процени порекла и матурисаности нафти.



Слика 127. Расподела C_{14} – C_{16} бицикличних сесквитерпана карактеристична за нафте НГП „Велебит“, приказана на примеру узорка Ve-181.

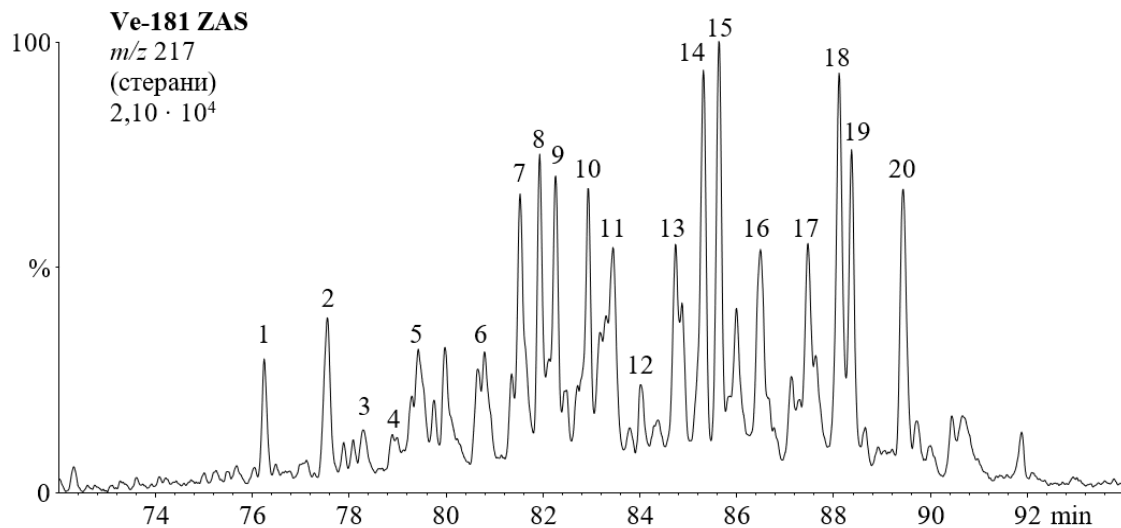
Легенда: ZAS – засићена фракција; 1, 2 – C_{14} бициклични сесквитерпани; 3, 4 – C_{15} бициклични сесквитерпени (преуређени дримани); 5 – $8\beta(H)$ -дриман; 7, 8, 9 – C_{16} бициклични сесквитерпани (преуређени хомадримани); 10 – $8\beta(H)$ -хомадриман.

Расподеле регуларних C_{27} – $C_{29}\alpha\alpha\alpha(R)$ стерана (слике 128, 129, табела 59) су уједначене и карактеришу се благом доминацијом C_{28} хомолога, што указује на мешовито порекло нафте са нешто већим уделом акватичне биомасе у односу на копнене биљке у прекурсорском материјалу (Volkman 1986, 2003). Поред тога, врло сличне расподеле регуларних стерана у свим узоцима (слика 129, табела 59) упућују да велебитске нафте припадају истом генетском типу.

Табела 59. Изворни стерански и терпански параметри и релативна обилност изорениератана за испитиване нафте НГП „Велебит“

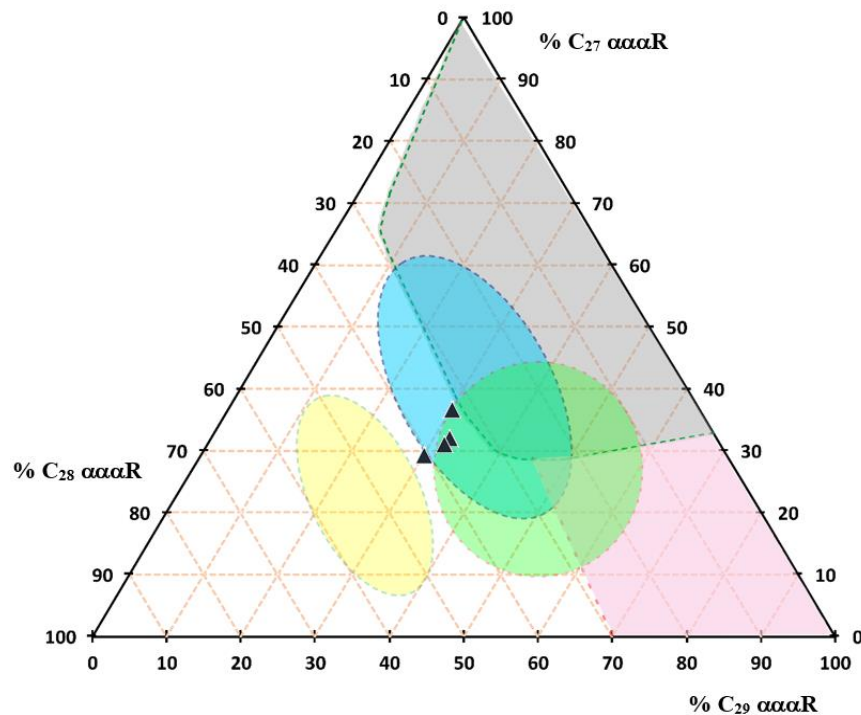
Узорак	$C_{27} \alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{28} \alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{29} \alpha\alpha(R)$ (%)	GI	OI	Ster/Hop	Tx/O	Изорениератан (%)
Ve-040	36,44	33,71	29,85	1,48	1,79	0,95	0,37	трагови
Ve-181	31,71	36,46	31,83	1,61	1,71	0,97	0,37	трагови
Ve-232	28,91	41,31	29,78	1,46	1,80	0,98	0,39	трагови
Ve-251	30,73	37,67	31,60	1,49	1,75	0,92	0,40	трагови

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 44.



Слика 128. Типична расподела стерана и диастерана за нафте НГП „Велебит“ на примеру узорка Ve-181 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 217).

Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у 10.



Слика 129. Процена порекла и средине таложења на основу расподеле C_{27} - C_{29} стерана за нафте НГП „Велебит“ (Yang et al., 2023a).

Легенда: жута зона: дијатомеје; плава зона: планктон, бактерије; зелена зона: планктон, копнене биљке; сива зона: планктон, алге; розе зона: копнене биљке.

$\% C_{27} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{27} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани};$

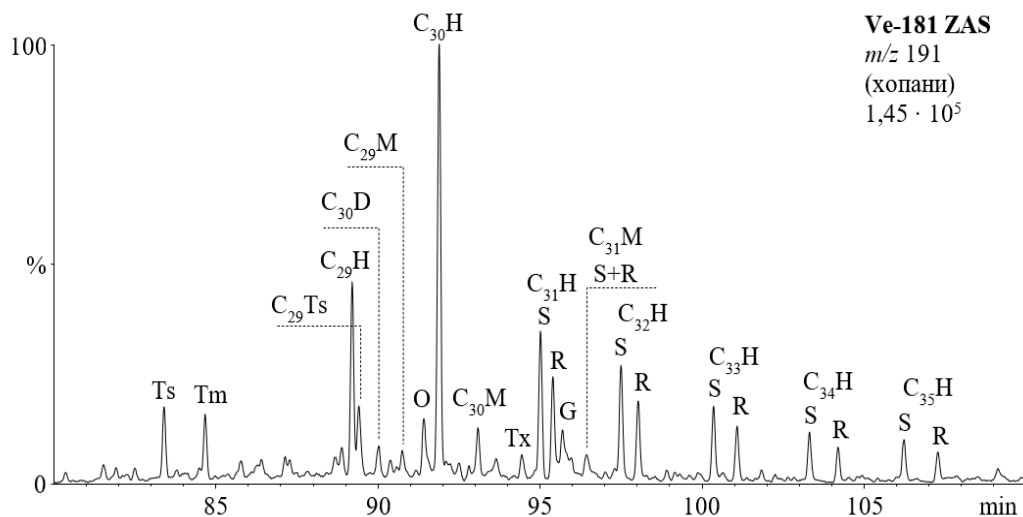
$\% C_{28} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{28} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани};$

$\% C_{29} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}.$

Однос суме стерана и хопана (*Ster/Hop*; Peters et al., 2005b) је у врло уском опсегу 0,92-0,98 (табела 59), сагласно припадности нафти истом генетском типу, и указује на скоро подједнак допринос алгалне и бактеријске биомасе у прекурсорком органском материјалу. Серија *n*- алкилнафталена са дугим алкил низом ($>C_4$), типична за алге *Botryococcus braunii* i *Gloeocapsomorpha prisca* (Lu et al., 2011), у велебитским нафтама није идентификована што

може бити показатељ повећаног салинитета у средини таложења или пак последица 4. степена биодеградације у комбинацији са високим степеном матурације (видети поглавље 6.3.2.2).

Вредности гамацеранског индекса (*GI*) су врло уједначене (1,46-1,61), и више од > 1,4 (слике 130, 131, табела 59), што указује на органску супстанцу претежно акаватичног порекла и стратификацију воденог стуба (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995).



Слика 130. Типична расподела хопана за нафте НГП „Велебит“ на примеру узорка Ve-181 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; H – 17 α (H)21 β (H)-хопан; M – 17 β (H)21 α (H) моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-*trishnor*хопан; C₂₉Ts – C₂₉ 18 α (H)-30-*nor*неохопан; D – C₃₀ 17 α (H) диахопан; O – олсанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.



Слика 131. Дијаграм односа *GI* и *Pr/Ph* за процену средине таложења испитиваних нафти НГП „Велебит“ (Fang *et al.*, 2019).

Легенда: *GI* – гамацерански индекс = гамацеран \times 10/(гамацеран + C₃₀17 α (H)21 β (H)-хопан); Pr – пристан; Ph – фитан.

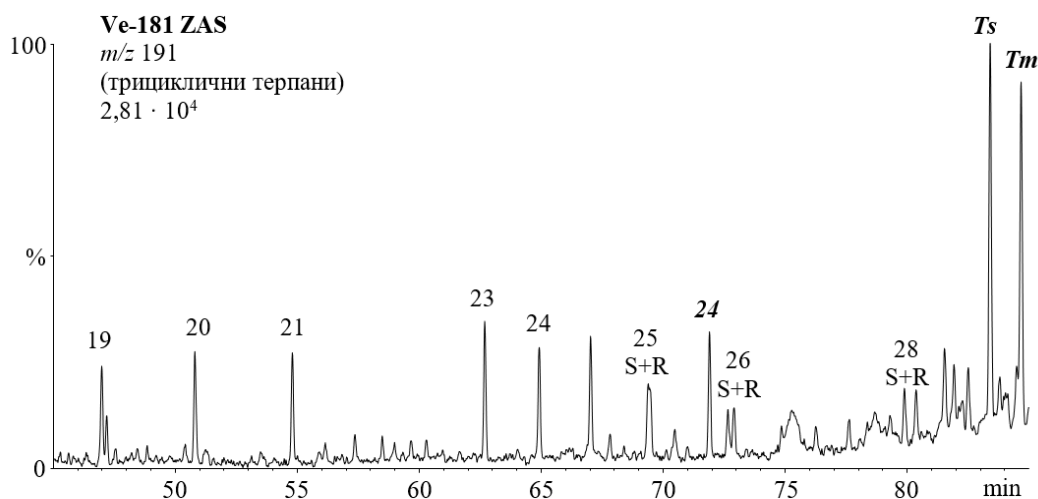
Присуство олеанана (О) и таракастана (Тх) у свим нафтама (слика 130) недвосмислено указује на допринос скривеносеменица (ангиосперми) у прекурсорском материјалу. Поред тога, имајући у виду да су скривеносеменице постале распрострањене тек током горње креде, присуство ових биомаркера индикује кредну или млађу стратиграфску припадност (Peters *et al.*, 2005b). Олеанан је у свим узорцима обилнији од таракастана (Тх/О < 0,40; табела 59), у складу са заступљеношћу њихових прекурсора у биосфери (Rullkötter *et al.*, 1994). Вредности олеананског индекса (ОИ) су више од 1,7 (табела 59), што указује на добро очување олеанана, и може бити индикатор редукционе средине таложења прекурсорске органске супстанце (Murray *et al.*, 1997).

Однос пристана и фитана у велелитским нафтама је низак (0,31-0,73; табела 60), и индикује редукциону средину таложења прекурсорског материјала. Томе у прилог иду и вредности односа C₃₅ и C₃₄ αβ (S) хопа у опсегу 0,80-1,06 (слика 130, табела 60). У свим узорцима, упркос високој матурацији, присутан је β-каротан што такође указује на редукционе услове у депозиционој средини (табела 60).

Табела 60. Параметри средине таложења и релативна обилност β-каротана за испитиване нафте НГП „Велебит“

Узорак	Pr/Ph	C ₃₅ αβ (S)/ C ₃₄ αβ (S) H	C ₂₅ /C ₂₆ TT	(C ₁₉ +C ₂₀) TT (%)	C ₂₁ TT (%)	C ₂₃ TT (%)	C ₃₀ dia/ C ₂₉ Ts	β-каротан (%)	C ₂₉ H/C ₃₀ H
Ve-040	0,62	1,00	1,38	47,93	22,94	29,12	0,54	0,46	0,44
Ve-181	0,59	0,80	1,39	47,84	23,02	29,14	0,54	0,40	0,44
Ve-232	0,31	0,92	1,34	46,82	22,91	30,27	0,52	0,45	0,45
Ve-251	0,73	1,06	1,28	48,73	21,47	29,81	0,52	0,45	0,44

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 45.

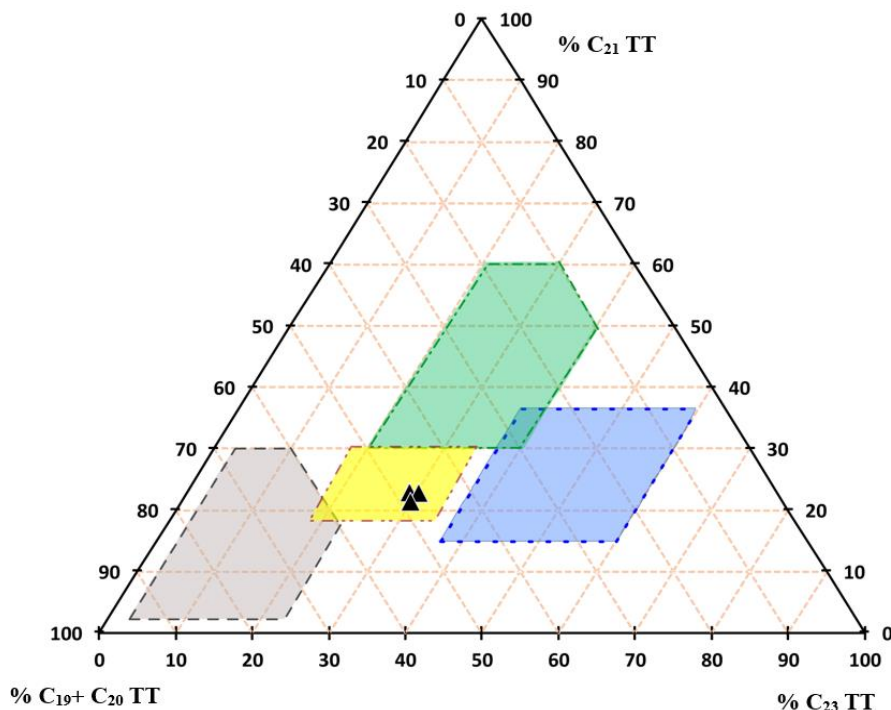


Слика 132. Типична расподела трицикличних терпана за нафте НГП „Велебит“ на примеру узорка Ve-181 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; 24 – C₂₄ тетрациклични терпан; Ts – C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnorхопан.

Однос C₂₅/C₂₆ трицикличних терпана (C₂₅/C₂₆ TT; слика 132, табела 60) је виши од 1 у свим узорцима и индикује маринску средину таложења (Peters *et al.*, 2005b). Међутим, у расподели (C₁₉+C₂₀), C₂₁ и C₂₃ трицикличних терпана доминирају (C₁₉+C₂₀) хомолози,

типични за сувоземну биљну биомасу (табела 60). Ови резултати заједно са више интерпретираним редокс параметрима указују на делтну депозициону средину где маринско/сувоземни карактер органског материјала седимената варира са удаљеношћу од обале (Murray *et al.*, 1997). Према триангуларном дијаграму релативне обилности ТТ велебитске нафте се и налазе у зони која одговара делтној средини (слика 133; Lu *et al.*, 2023).

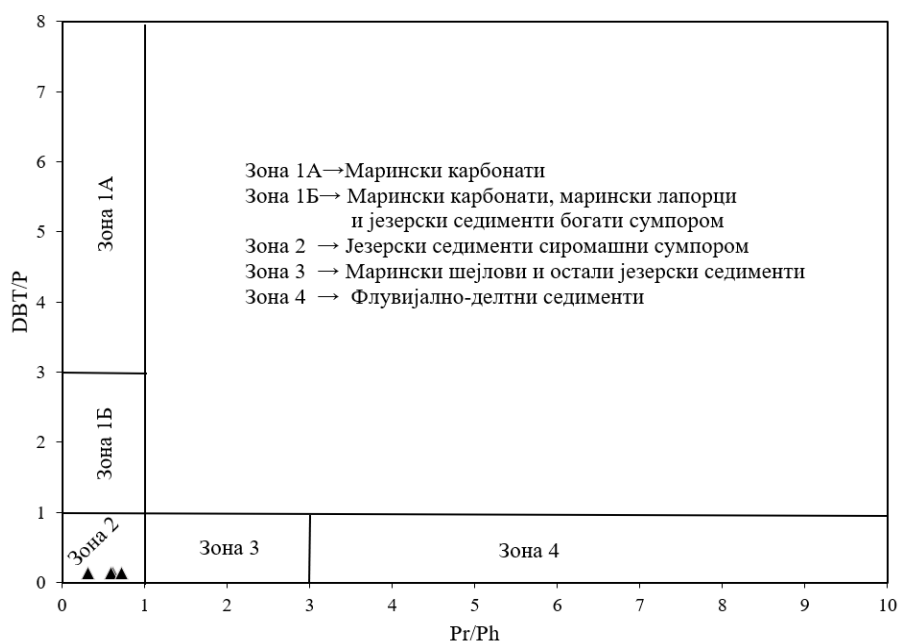


Слика 133. Триангуларни дијаграм релативне обилности ($C_{19}+C_{20}$), C_{21} и C_{23} трициклических терпана (ТТ) за нафте НГП „Велебит“ (Lu *et al.*, 2023).

Легенда: Плава зона: маринска или слана језерска средина; зелена зона: слатководна језерска средина; сива зона: мочварна средина; жута зона: флувијална (речна) или делтна средина.

Однос C_{30} диахопан/ C_{29} Ts (C_{30} dia/ C_{29} Ts; табела 60), користи се као индикатор средине таложења, будући да има више вредности у нафтама из оксидационих средина који потичу из матичних стена богатим минералима типа глина. Са друге стране, овај параметар зависи и од матурације, пошто је молекулско-механичким израчунавањима показано да је C_{30} диахопан стабилнији од C_{29} Ts (Kolaczowska *et al.*, 1990). Међутим, иако су велебитске нафте високе матурисаности, вредности односа C_{30} диахопан/ C_{29} Ts $< 0,55$ потврђују редукциону средину таложења. У прилог овоме иду и релативно ниске вредности односа dia/(dia+ster) $< 0,25$ (табела 61), пошто је познато да су повећани садржаји диастерана типични за висок степен зрелости, повишен садржај минерала глина у матичним стенама и оксидациону, киселу палеосредину. Вредности параметра C_{29} 17 α (H)21 β (H)-хопан/ C_{30} 17 α (H)21 β (H)-хопан $< 0,6$ (табела 60), указују да матичне стене испитиваних нафти по литолошком саставу нису марински карбонати.

На исти закључак наводи и дијаграм зависности односа дибензотифен/фенантрен (DBT/P) и Pr/Ph (слика 134; Hughes *et al.*, 1995). Иако се према овом дијаграму нафте сврставају у језерску зону, одсуство C_{30} тетрациклических полипреноида (Šolević, 2008), специфичних биомаркера језерских алги (Holba *et al.*, 2003) представља сигуран доказ да велебитске нафте не потичу из језерске средине.



Слика 134. Процена средине таложења на основу дијаграма односа дибензотиофен/фенантрен (DBT/P) и пристан/фитан (Pr/Ph) за испитиване узорке нафте из НГП „Велебит“ (Hughes *et al.*, 1995).

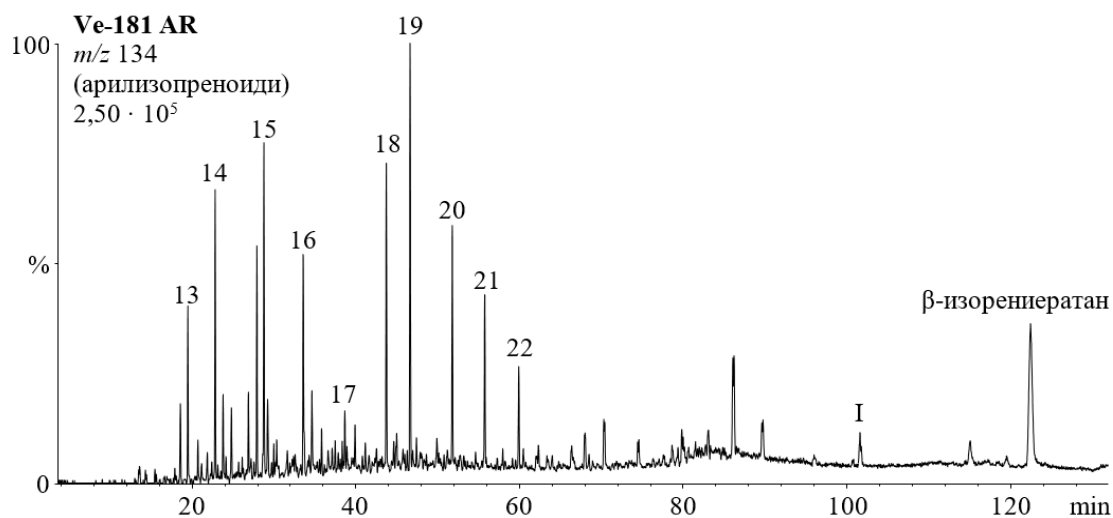
Односи неохопана и хопана $T_s/(T_s + T_m)$ и $C_{29}T_s/C_{29}H$, као и параметар, $dia/(dia+ster)$ су сразмерни матурацији, али зависе и од литолошког састава матичних стена, а делимично и од Eh и pH средине. Релативно високе вредности односа неопхопана и хопана у односу на параметар $dia/(dia+ster)$, још једном потврђују редукциону, претежно алкалну средину таложења и умерен до повишен садржај глина у матичним стенама (табела 61). Коначно, високе вредности вредности $T_s/(T_s + T_m)$, поред редукционих услова у средини таложења (Moldowan *et al.*, 1986), указују на депозицију седиментног органског материјала у маринско-делтној средини, (језерска средина је искључена), што је у сагласности са претходном интерпретацијом (Mello *et al.*, 1988).

Табела 61. Матурациони хопански и стерански параметри за испитиване нафте НГП „Велебит“

Узорак	$C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta (S+R) H$	$C_{30} \beta\alpha M/C_{30} \alpha\beta H$	$C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R+S)$	Rc (%) ($C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R)$)	$C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R)+\alpha\alpha(R))$	$T_s/(T_s+T_m)$	$C_{29}T_s/C_{29}H$	$dia/(dia+ster)$
Ve-040	0,58	0,16	0,55	0,94	0,58	0,56	0,46	0,19
Ve-181	0,58	0,15	0,56	0,94	0,58	0,57	0,48	0,24
Ve-232	0,58	0,16	0,56	0,95	0,58	0,55	0,46	0,25
Ve-251	0,58	0,16	0,54	0,92	0,58	0,57	0,48	0,25

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 46.

У велебитским нафтама присутан је изорениератан, али у ниској обилности, што је вероватно последица високе матурације. Обилност серије његових деградационих производа, арилизопреноида варира од минорне (у траговима) до умерене (слика 135), што указује на повремену појаву фотичне зоне аноксије у зависности од хидролошког режима у делти.



Слика 135. Типична расподела арилизопреноида за узорке нафте НГП „Велебит“ на примеру узорка Рсј-039 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 134).

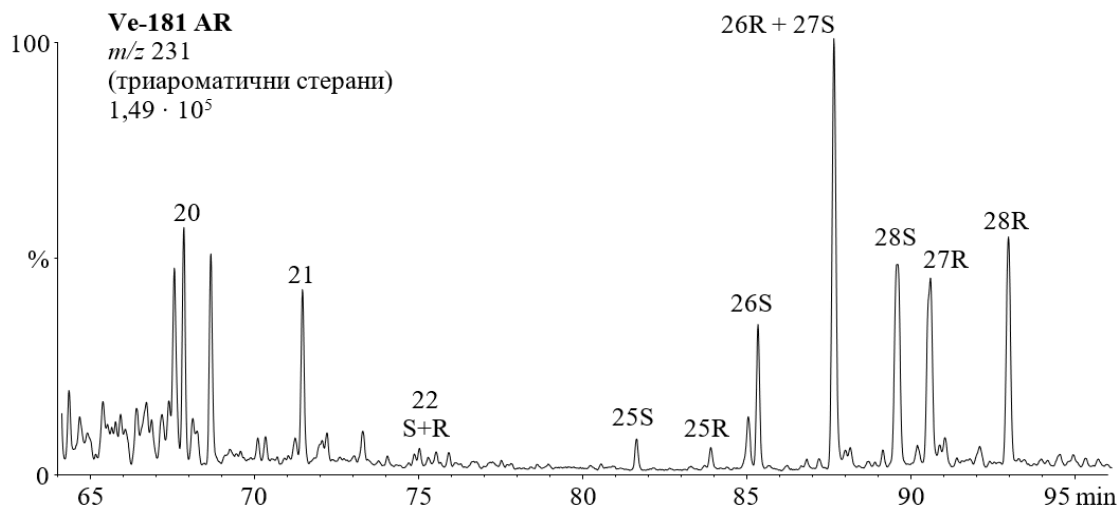
Легенда: AR – ароматична фракција; регуларни арилизопреноиди су означени према укупном броју C-атома; I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)bis(1,2,4-триметилбензен).

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да су велебитске нафте биодеградоване (4. степен) и да припадају истом генетском типу. Прекурсорска органска супстанца је мешовитог порекла са већим уделом алги и бактерија него сувоземних биљака, таложена у редукционој маринско-делтној средини.

6.3.2.2. Матурисаност нафте нафтно-гасног поља „Велебит“

Однос S и R епимера C_{31} хопана, $C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta(S+R)$ је у равнотежном опсегу, што је уобичајено за све нафте, будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже на почетку катагенетске фазе (Peters *et al.*, 2005a). Вредности односа $C_{30} \beta\alpha$ моретана и $C_{30} \alpha\beta$ хопана ($C_{30}M/C_{30}H$) су једнаке равнотежним за нафте терцијарне старости, што у басенима са нормалном брзином загревања одговара рефлексији витринита керогена матичних стена (%Rr) 0,70-0,75 % (табела 61). Стерански матурациони параметар $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(S+R)$ варира у врло уском опсегу (0,54-0,56) и одговара равнотежној вредности (0,52-0,55; Peters *et al.*, 2005a), што указује да су матичне стене велебитских нафте засигурно достигле пик зоне генерисања нафте. Вредности односа $C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$ од 0,58 за све узорке, врло су блиске равнотежним (0,61-0,65; George *et al.*, 2001). Израчуната рефлексија витринита, (%Rc) на основу стеранског односа $C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R)$ у опсегу 0,92-0,95 %, (Sofer *et al.*, 1993) указује на висок и истоветан степен зрелости испитиваних нафти који одговара касној фази зоне генерисања нафте (табела 61). Параметри $Ts/(Ts+Tm)$ и $C_{29}Ts/C_{29} \alpha\beta$ хопан ($C_{29}Ts/C_{29}H$), у опсезима 0,55-0,57 и 0,46-0,48, респективно (табела 61), такође указују на истоветан, висок степен зрелости велебитских нафти. Однос dia/(dia + ster) је врло уједначен за све нафте, 0,19-0,25 (табела 61), а нешто ниже вредности, за овај степен матурације, су већ дискутоване и повезане са редукционом алкалном средином таложења прекурсорског материјала.

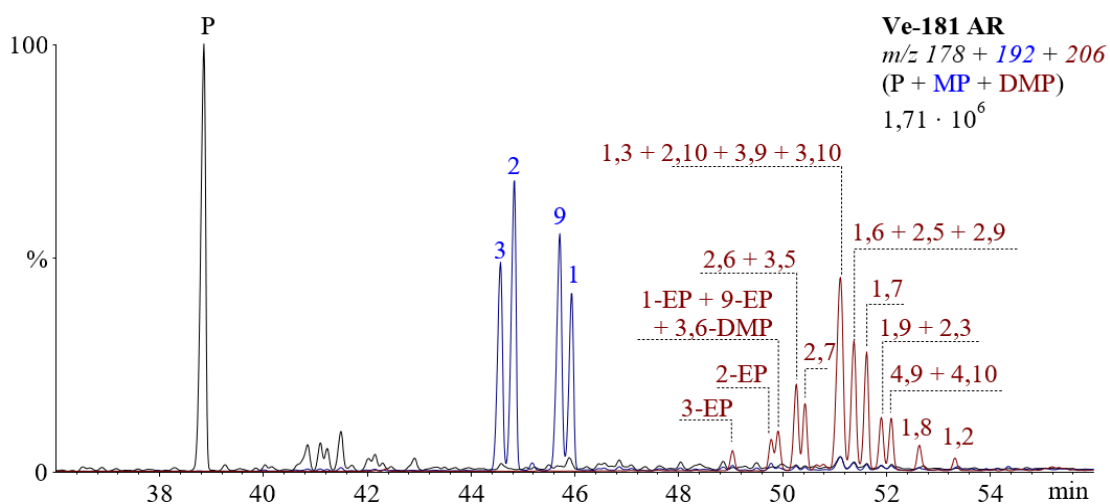
Аналогно хопанским и стеранским параметрима, односи термодинамички стабилнијих 20S и термодинамички мање стабилних 20R изомера триароматичних стерана (TAS) (слика 136), као и односи кратколанчаних C_{20} и C_{21} и дуголанчаних C_{26} - C_{28} TAS (параметри TAS 1 и TAS 2) готово су идентични за све узорке, што још једном потврђује униформну матурисаност испитиваних нафти. Бројне вредности параметара TAS 1 и TAS 2, 0,42-0,44 и 0,20, респективно (табела 62; Peters *et al.*, 2005b), такође указују на идентичан висок степен зрелости велебитских нафти.



Слика 136. Типична расподела триароматичних стерана за нафте НГП „Велебит“, приказана на примеру узорка Ve-181 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).

Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.

У сагласности са биомаркерским односима, вредности матурационих фенантренских и дибензотиофенских параметара (*MPI 1*, *MPI 3*, *MPDF* и *MDBTR*) врло су уједначене и потврђују висок степен зрелости (слике 137, 138; табела 62). Вредности рефлексије витринита израчунате на основу метилфенантренског матурационих индекса, *MPI 1* (Radke, Welte, 1983) и метилдибензотиофенског односа, *MDBTR* (Radke, 1988) су у опсегу 0,89–0,91 %, односно 0,92–0,94 % (табела 62), што је у доброј сагласности са *R_c* вредностима одређеним на основу стеранског односа $C_{29\alpha\alpha}(S)/C_{29\alpha\alpha}(R)$, у интервалу 0,92–0,95% (табела 61).



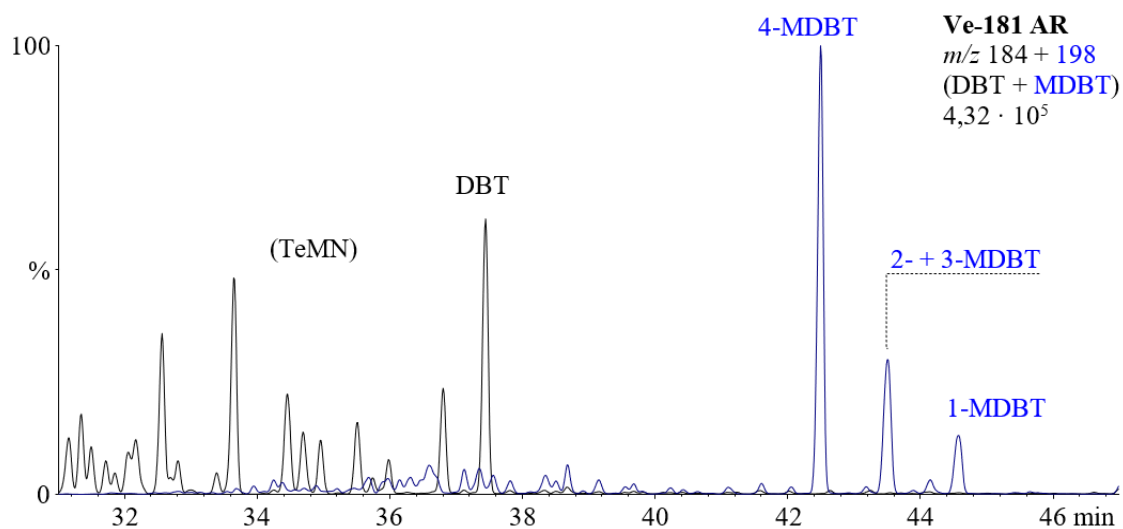
Слика 137. Типична расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте НГП „Велебит“, приказана на примеру узорка Ve-181 (GC-MS, фрагментограми m/z 178, 192, 206).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

Табела 62. Матурациони параметри израчунати из обилности ароматичних једињења за испитиване нафте НГП „Велебит“

Узорак	C ₂₇ TAS (S/R)	TAS 1	TAS 2	MPI 1	Rc (%) (MPI 1)	MPI 3	MPDF	Rc (%) (MPDF)	MDBTR	Rc (%) (MDBTR)
Ve-040	0,62	0,42	0,20	0,90	0,91	1,22	0,55	1,07	5,78	0,93
Ve-181	0,62	0,43	0,20	0,88	0,90	1,20	0,54	1,06	5,76	0,93
Ve-232	0,62	0,42	0,20	0,87	0,89	1,15	0,53	1,03	5,58	0,92
Ve-251	0,62	0,44	0,20	0,90	0,91	1,26	0,56	1,08	5,83	0,94

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 47.



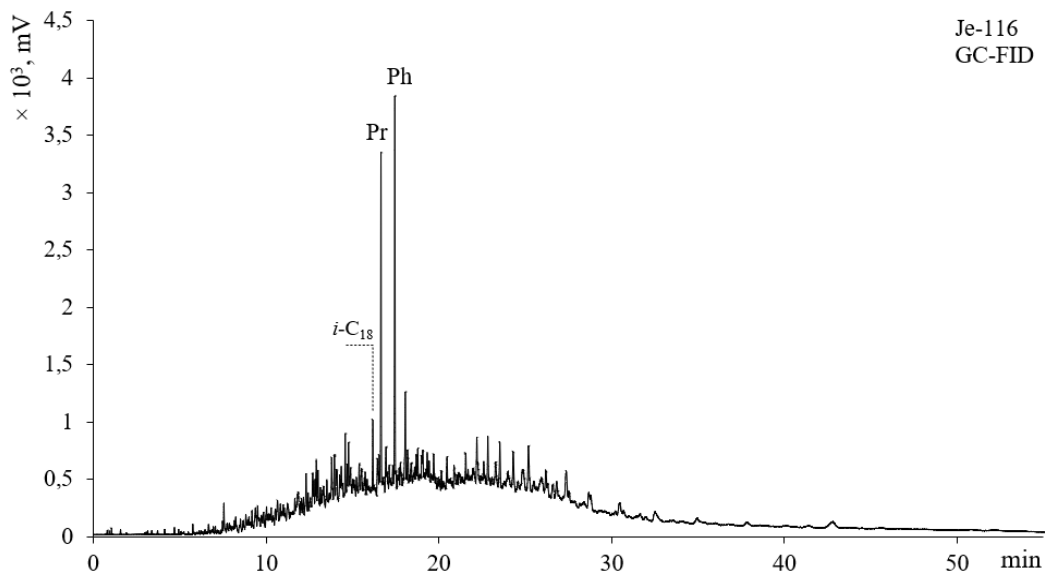
Слика 138. Типична расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте НГП „Велебит“ приказана на примеру узорка Ve-181 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 184, 198).

Легенда: AR – ароматична фракција; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.

6.3.3. Биомаркерска анализа нафти нафтно-гасног поља „Јерменовци“

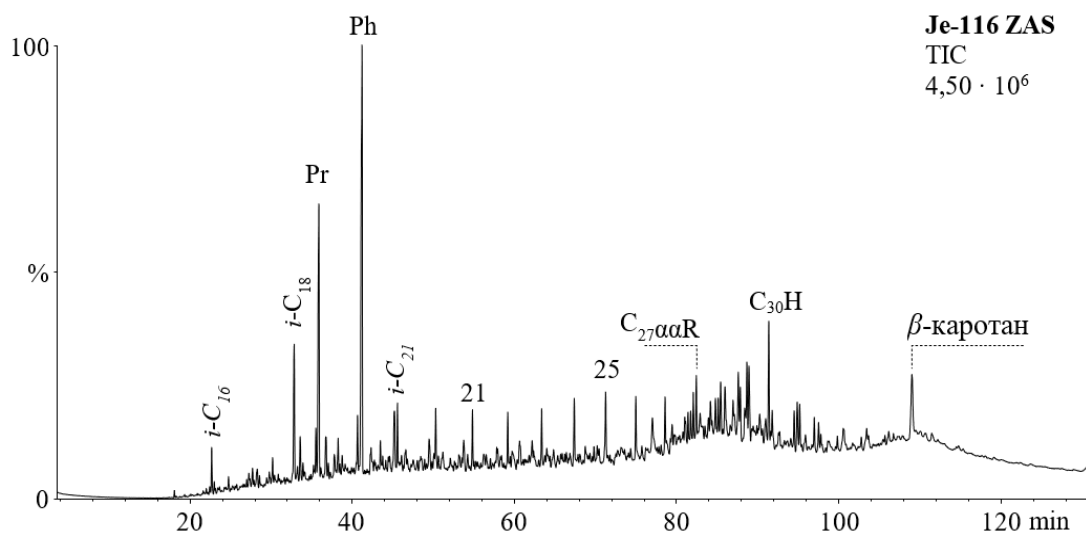
6.3.3.1. Порекло и средина таложења нафти нафтно-гасног поља „Јерменовци“

GC-хроматограми и GC-MS-хроматограми укупне јонске струје јерменовачких нафти се карактеришу доминацијом регуларних изопреноида, пристана и фитана, док су *n*-алкани присутни у траговима (слике 139, 140). Врло ниска обилност нормалних алкана запажена је у њиховом типичном фрагментограму јона, *m/z* 71 (слика 141).



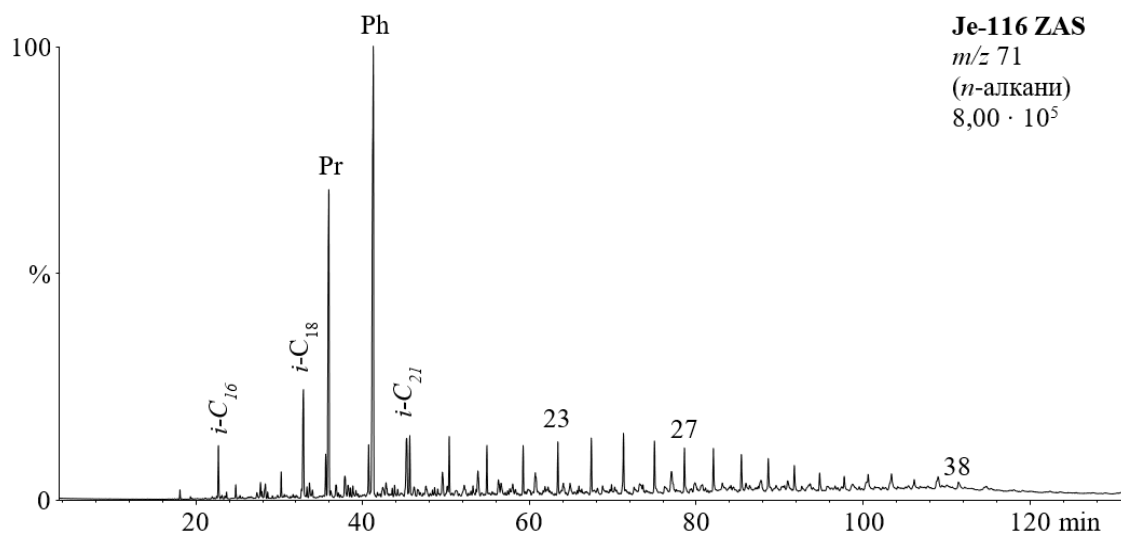
Слика 139. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Јерменовци“ на примеру узорка Je-116 (GC-FID).

Легенда: *i*-C₁₈ – C₁₈ регуларни изопреноид; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 140. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Јерменовци“ на примеру узорка Je-116 (GC-MS, TIC засићене фракције).

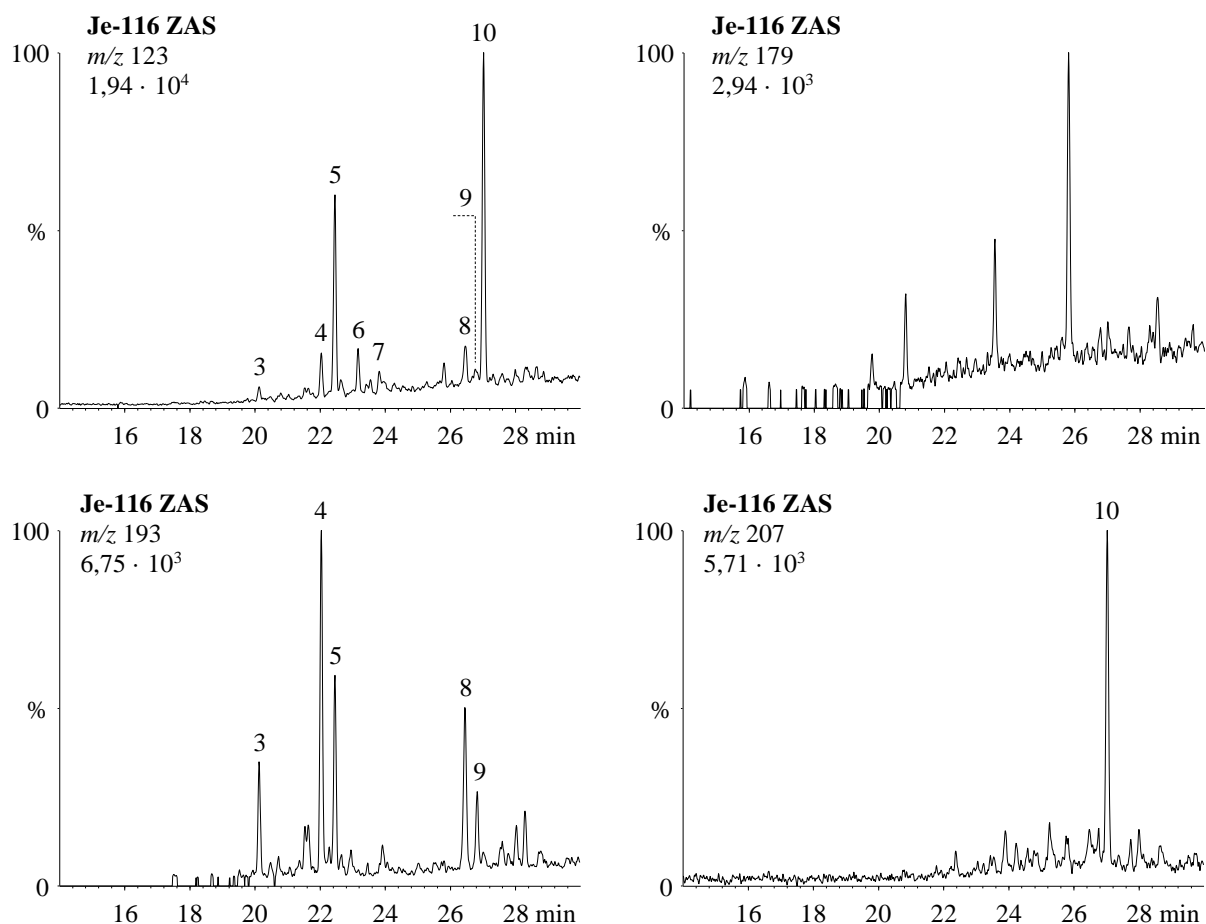
Легенда: ZAS – засићена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_{*x*} –регуларни изопреноид, *x* означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан; C₂₇ααR – C₂₇14α(H)17α(H)20(R)-стеран; C₃₀H – C₃₀17α(H)21β(H)-хопан.



Слика 141. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НПП „Јерменовци“ на примеру нафте Je-116 (*GC-MS*, фрагментограм јона *m/z* 71).

Легенда: ZAS – засићена фракција; TIS – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

Наведени резултати указују да су јерменовачке нафте достигле 3. степен биодеградације (Head *et al.*, 2003). Имајући у виду да редослед разградње угљоводоника у процесу биодеградације није потпуно идеалан, тј. да резистентније класе једињења могу бити „нападнуте“ од стране микроорганизама и пре комплетне потрошње мање резистентних класа, степен биодеградације је прецизније процењен на основу анализе C₁₄–C₁₆ бицикличних сесквитерпана (слика 142). Ова једињења су одабрана јер промене у њиховој расподели, при биодеградацији, почињу да се јављају на четвртном биодеградационом степену (Alexander *et al.*, 1981), док бивају потпуно одстрањени на биодеградационом степену 5, пре почетка биодеградације стерана и хопана (Peters *et al.*, 2005b), па већ само присуство или одсуство бицикличних сесквитерпана у нафти може послужити као показатељ степена биодеградације. На основу фрагментограма јона (*m/z* = 123, 179, 193 и 207; слика 4) запажа се да јерменовачке нафте садрже C₁₅–C₁₆ бицикличне сесквитерпане, док су C₁₄ хомолози одсутни. Овај резултат упућује на могућност да су јерменовачке нафте и вишег степена биодеградације од трећег, али нижег степена од петог, па се расподеле стерана и терпана могу користити у процени порекла, средине таложења и матурираности нафти. Са друге стране, одсуство C₁₄ бицикличних сесквитерпана може бити последица њихове испарљивости тј. губитка током узорковања или упаравања фракција нафти на вакуум упаривачу након раздвајања на колони (Ahmed, George, 2004), због чега се и у биомаркерским интерпретацијама конвенционално користе једињења са 15 и више угљеникових атома (тзв. C₁₅₊ фракција).



Слика 142. Распореда C_{14} – C_{16} бицикличних сесквитерпана карактеристична за нафте НГП „Јерменовци“, приказана на примеру узорка Је-116.

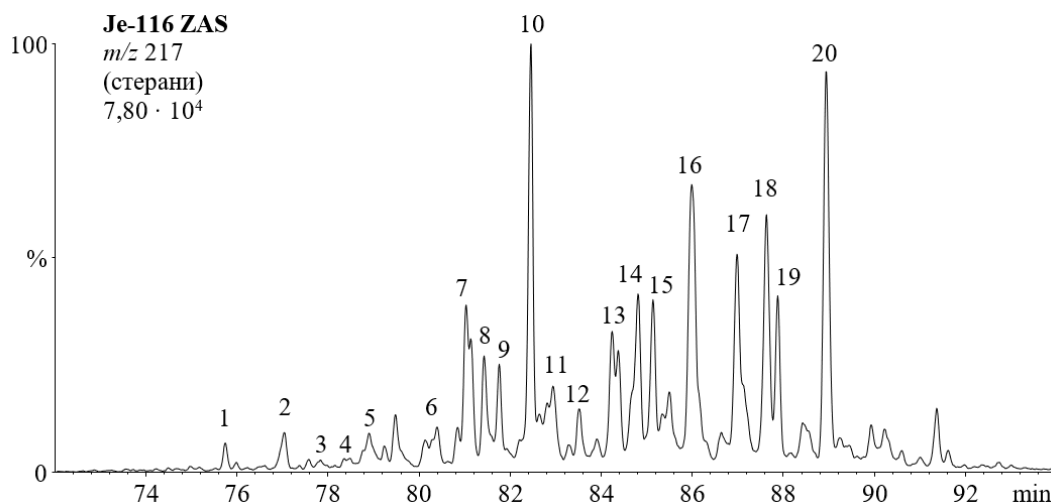
Легенда: ZAS –засићена фракција; 1, 2 – C_{14} бициклични сесквитерпани; 3, 4, 6 – C_{15} бициклични сесквитерпени (преуређени дримани); 5 – $8\beta(H)$ -дриман; 7, 8, 9 – C_{16} бициклични сесквитерпани (преуређени хомадримани); 10 – $8\beta(H)$ -хомадриман.

Распореде регуларних C_{27} – $C_{29}\alpha\alpha(R)$ стерана (слике 143, 144, табела 63) су уједначене и карактеришу се благом доминацијом C_{28} хомолога, што указује на мешовито порекло нафте са нешто већим уделом акватичне биомасе у односу на копнене биљке у прекурсорком материјалу (Volkman 1986, 2003).

Табела 63. Изворни стерански и терпански параметри и релативна обилност изорениератана за испитиване нафте НГП „Јерменовци“

Узорак	$C_{27}\alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{28}\alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{29}\alpha\alpha(R)$ (%)	<i>GI</i>	<i>OI</i>	<i>Ster/Hop</i>	Tx/O	Изорениератан (%)
Је-045D	30,64	35,14	34,23	4,37	1,34	1,57	0,32	0,23
Је-116	30,62	35,91	33,46	4,23	1,45	1,52	0,33	0,32

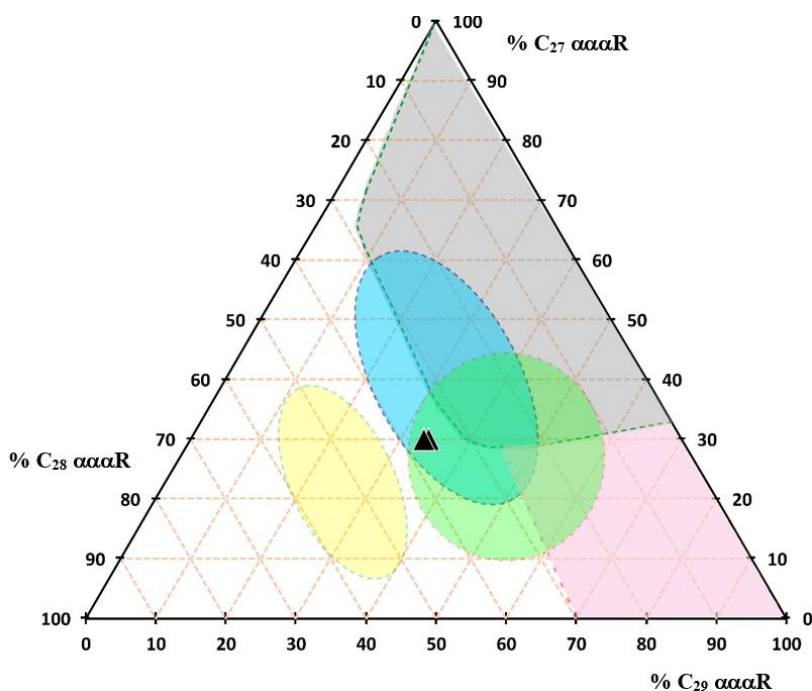
Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 44.



Слика 143. Типична расподела стерана и диастерана за нафте НГП „Јерменовци“ на примеру узорка Je-116 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 217).

Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у 10.

Поред тога, врло сличне расподеле регуларних стерана у свим узоцима (слика 6, табела 1) упућују да јерменовачке нафте припадају истом генетском типу. Однос суме стерана и хопана (*Ster/Hop*) у опсегу 1,52-1,57 (табела 63) указује на доминацију алги у односу на бактерије у прекурсорком органском материјалу, док готово истоветне вредности потврђују припадност јерменовачких нафти истом генетском типу.



Слика 144. Процена порекла и средине таложења на основу расподеле C_{27} - C_{29} стерана за нафте НГП „Јерменовци“ (Yang et al., 2023a).

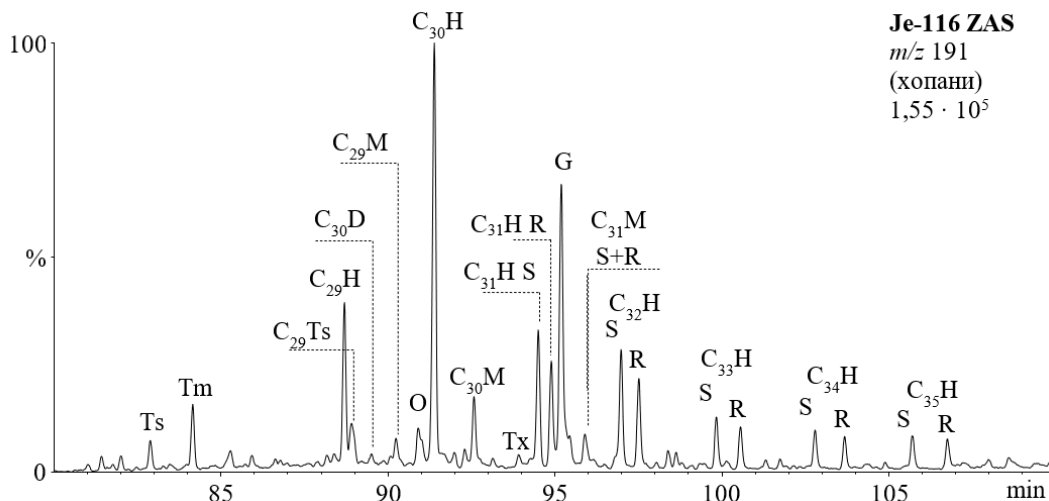
Легенда: жута зона: дијатомеје; плава зона: планктон, бактерије; зелена зона: планктон, копнене биљке; сива зона: планктон, алге; розе зона: копнене биљке.

$\% C_{27} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{27} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани};$

$\% C_{28} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{28} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани};$

$\% C_{29} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}.$

Серија *n*-алкилнафталена са дугим алкил низом ($>C_4$), типична за алге *Botryococcus braunii* и *Gloeocapsomorpha prisca* (Lu et al., 2011), није идентификована што може бити показатељ повећаног салинитета у средини таложења или пак последица 4. степена биодеградације. Вредности гамацеранског индекса (*GI*) су врло уједначене и изразито високе (4,23-4,37; слике 145, 146 табела 63), што указује на доминантно акватично порекло органске и изражену стратификацију воденог стуба (Sinningh Damsté et al., 1995).



Слика 145. Типична расподела хопана за нафте НГП „Јерменовци“ на примеру узорка Je-116 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; H – $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан; M – $17\beta(H)21\alpha(H)$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – $C_{27} 18\alpha(H)-22,29,30$ -*trishnor*неохопан; Tm – $C_{27} 17\alpha(H)-22,29,30$ -*trishnor*хопан; $C_{29}Ts$ – $C_{29} 18\alpha(H)-30$ -*nor*неохопан; D – $C_{30} 17\alpha(H)$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан..



Слика 146. Дијаграм односа *GI* и *Pr/Ph* за процену средине таложења испитиваних нафте НГП „Јерменовци“ (Fang et al., 2019).

Легенда: *GI* – гамацерански индекс= $\text{гамацеран} \times 10 / (\text{гамацеран} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан})$; Pr – пристан; Ph – фитан.

Присуство олеанана (О) и таракастана (Тх) у свим нафтама (слика 145) недвосмислено указује на доринос скривеносеменица (ангиосперми) у прекурсорском материјалу. Поред тога, имајући у виду да су скривеносеменице постале распрострањене тек током горње креде, присуство ових биомаркера индикује кредну или млађу стратиграфску припадност (Peters *et al.*, 2005b). Олеанан је у свим узорцима обилнији од таракастана (Тх/О $\leq 0,33$; табела 63), у складу са заступљношћу њихових прекурсора у биосфери (Rullkötter *et al.*, 1994). Вредности олеананског индекса (ОИ) су више од 1,3 (табела 63), што указује на добро очување олеанана, и може бити индикатор редукционе средине таложења прекурсорске органске супстанце (Murray *et al.*, 1997).

Однос пристана и фитана у јерменовачким нафтама варира од 0,67-0,74 (табела 64), и индикује редукциону средину таложења прекурсорског материјала. Томе у прилог иду и вредности односа C₃₅ и C₃₄ αβ (S+R) хопа у опсегу 0,93-0,95 (слика 145, табела 64).

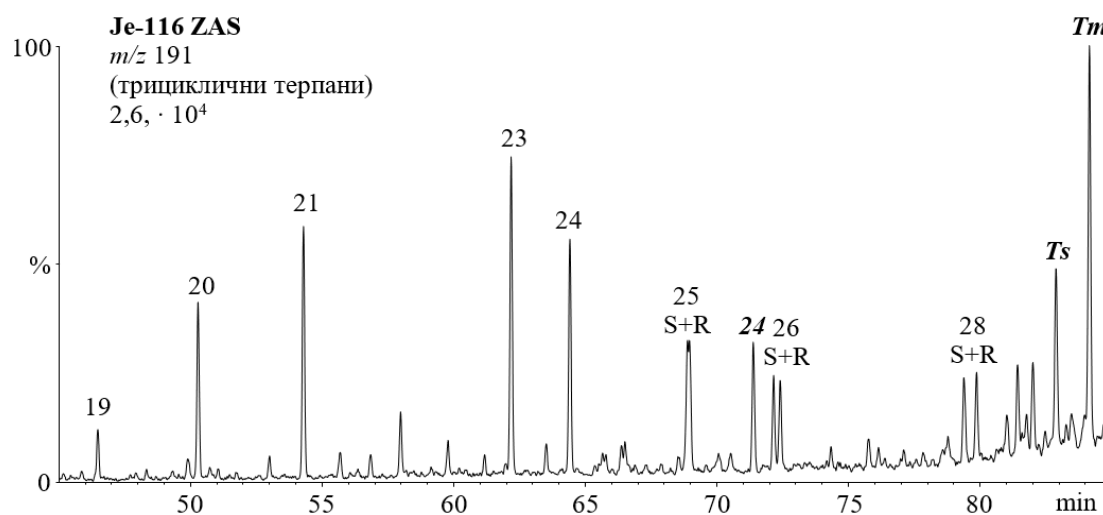
Табела 64. Параметри средине таложења и релативна обилност β-каротана за испитиване нафте „Јерменовци“

Узорак	Pr/Ph	C ₃₅ αβ (S)/ C ₃₄ αβ (S) H	C ₂₅ /C ₂₆ ТТ	(C ₁₉ +C ₂₀) ТТ (%)	C ₂₁ ТТ (%)	C ₂₃ ТТ (%)	C ₃₀ dia/C ₂₉ Ts	MTSI	β-каротан (%)	C ₂₉ αβ H/ C ₃₀ αβ H
Je-045D	0,67	0,95	1,21	29,10	31,29	39,62	0,20	0,29	1,79	0,35
Je-116	0,74	0,93	1,21	28,34	31,67	39,99	0,38	0,31	1,77	0,36

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 45.

Висока обилност β-каротана (~1,8 % у засићеној фракцији; слика 140; табела 64) указује на изразито редукциону средину, у сагласности са врло високим вредностима гамацеранског индекса (табела 63).

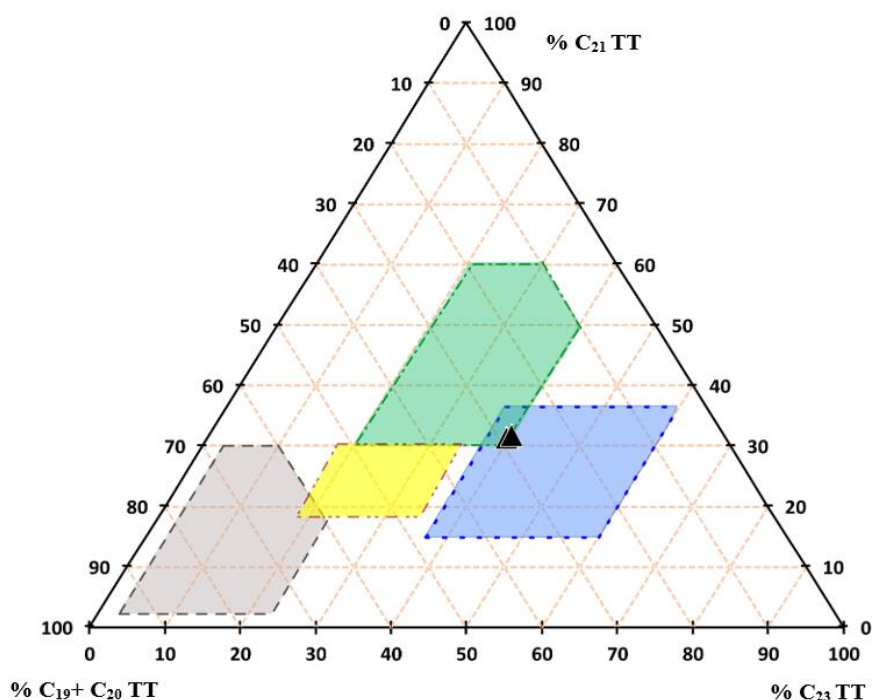
Однос C₂₅/C₂₆ трицикличних терпана (C₂₅/C₂₆ ТТ; слика 147, табела 64) је виши од 1 и индикује маринску средину таложења (Peters *et al.*, 2005b).



Слика 147. Типична расподела трицикличних терпана за нафте НГП „Јерменовци“, приказана на примеру узорка Je-116 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; 24 – C₂₄ тетрациклични терпан; Ts – C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnorхопан.

Расподела трицикличних терпана карактерише се упадљивом доминацијом C_{23} ТТ у односу на $(C_{19}+C_{20})$ и C_{21} хомологе, чија је обилност приближно иста. Према триангуларном дијаграму релативне обилности $(C_{19}+C_{20})$, C_{21} и C_{23} ТТ, јерменовачке нафте се налазе у зони која одговара маринској или сланој језерској средини (слика 148; Lu *et al.*, 2023).



Слика 148. Триангуларни дијаграм релативне обилности $(C_{19}+C_{20})$, C_{21} и C_{23} трицикличних терпана (ТТ) за нафте НГП „Јерменовци“ (Lu *et al.*, 2023).

Легенда: Плава зона: маринска или слана језерска средина; зелена зона: слатководна језерска средина; сива зона: мочварна средина; жута зона: флувијална (речна) или делтна средина.

Ниске вредности односа C_{29} $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан/ C_{30} $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан (C_{29} Н/ C_{30} Н) $\leq 0,36$ (табела 64), показују да матичне стене испитиваних нафти по литолошком саставу нису марински карбонати. Као што је већ поменуто у претходним поглављима, однос C_{30} диахопан/ C_{29} Ts (C_{30} dia/ C_{29} Ts; табела 64), користи се као индикатор средине таложења, будући он има више вредности у узорцима нафти из оксидационих средина који потичу из матичних стена богатим минералима типа глина, али зависи и од матурације, пошто је молекулско-механичким израчунавањима показано да је C_{30} диахопан стабилнији од C_{29} Ts (Kolaczowska *et al.*, 1990). Вредности односа C_{30} диахопан/ C_{29} Ts су ниске (0,20-0,38; табела 64) у сагласности са редукионом средином таложења органске супстанце. Међутим, узимајући у обзир редукионе услове у палеосредини таложења и уједначен, низак до умерен степен матурисаности јерменовачких нафти (видети поглавље 6.3.3.2), само присуство C_{30} диахопана је донекле изненађујуће и може се повезати са знатном обилношћу глина у матичним стенама јерменовачких нафти, на шта је указао и однос C_{29} $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан/ C_{30} $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан.

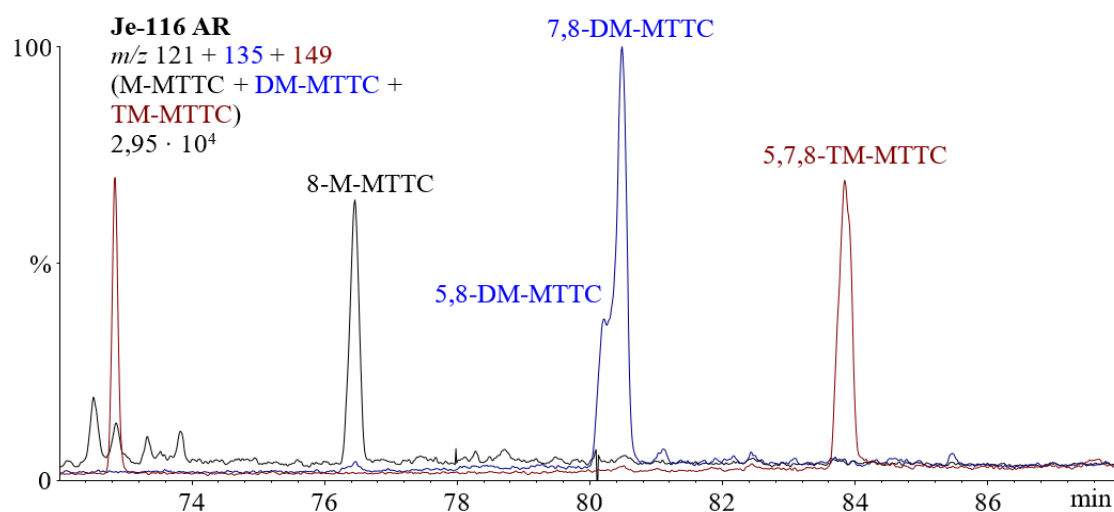
Односи неохопана и хопана, Ts/(Ts + Tm) и C_{29} Ts/ C_{29} H, као и параметар dia/(dia + ster) су сразмерни матурацији, али зависе и од литолошког састава матичних стена, а делимично и од Eh и рН средине. Знатно више вредности односа неохопана и хопана (0,36-0,44) у односу на параметар dia/(dia + ster) = 0,05 указују на редукиону, претежно алкалну средину таложења и умерен до повишен садржај глина у матичним стенама (табела 65).

Табела 65. Матурациони хопански и стерански параметри за испитиване нафте НГП „Јерменовци“

Узорак	$C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta (S+R) H$	$C_{30} \beta\alpha M/C_{30} \alpha\beta H$	$C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R+S)$	$Rc (\%)(C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R))$	$C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R)+\alpha\alpha(R))$	$Ts/(Ts+Tm)$	$C_{29}Ts/C_{29}H$	dia/(dia+ster)
Je-045D	0,58	0,21	0,44	0,71	0,41	0,36	0,36	0,05
Je-116	0,56	0,21	0,44	0,71	0,41	0,36	0,44	0,05

Легенда: за ознаке параметара видети легеду табеле 46.

Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хромани (МТТС) су детектовани у ароматичној фракцији јерменовачих нафте (слика 149). Најзаступљенији је 7,8-диметил-МТТС (~ 40 %) за којим по обилности следе 5,7,8-триметил-МТТС (~ 30 %), 8-метил-МТТС (~ 20 %) и 5,8-диметил-МТТС (~ 10 %).



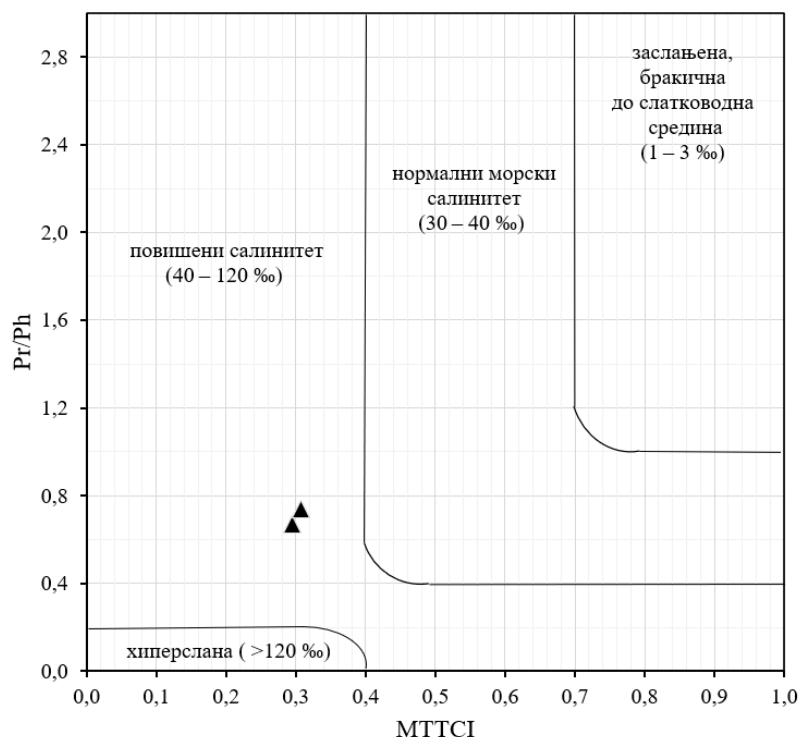
Слика 149. Типична расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана (МТТС) за нафте НГП „Јерменовци“ на примеру узорка Je-116 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.

Наведена расподела МТТС заједно са вредношћу $MTTCI$ односа у интервалу 0,29-0,31 (табела 64) указује да је органска супстанца таложена у мезославној средини, чији је салинитет већи од салинитета морске воде (слика 150; Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

Имајући у виду 3-4 степен биодеграције нафте вредности односа Pt/Ph не могу се сматрати потпуно поузданим, те није искључено да је прекурсорски материјал таложен у хиперславној средини, на шта упућује висока обилност β -каротана и изузетно високе вредности гамацеранског индекса.

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да су јерменовачке нафте биодеградоване (3-4. степен) и да припадају истом генетском типу. Прекурсорска органска супстанца је претежно алгалног порекла и таложена је у врло редуccionој, мезославној до хиперславној средини са израженом стратификацијом у воденом стубу.



Слика 150. Дијаграм параметара Pr/Ph и $MTTCI$ за испитиване нафте НПП „Јерменовци“ (Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

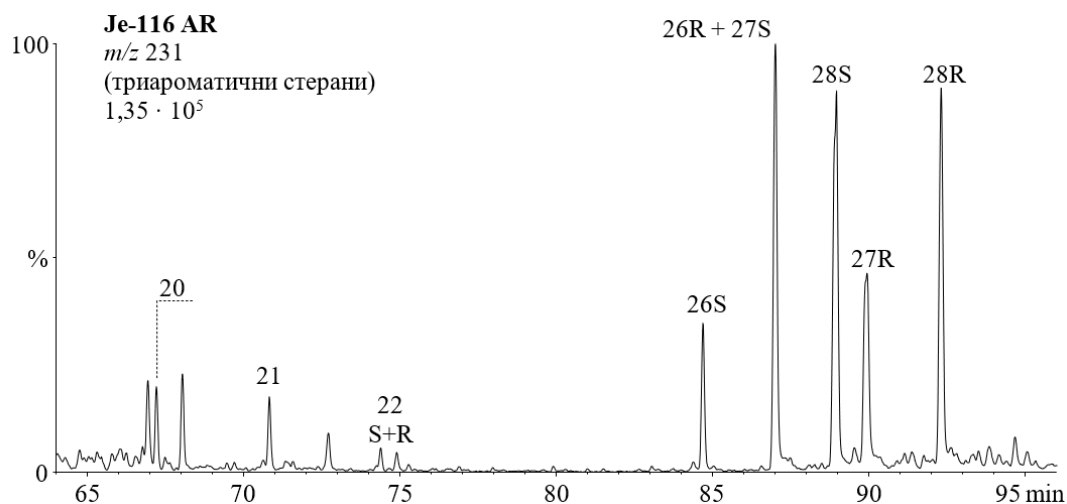
Легенда: $MTTCI = 5,7,8\text{-TM-MTTC} / (8\text{-M-MTTC} + 5,8\text{-DM-MTTC} + 7,8\text{-DM-MTTC} + 5,7,8\text{-TM-MTTC})$;
 $MTTC$ – Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хроман; Pr – пристан; Ph – фитан.

6.3.3.2. Матурисаност нафте нафтног поља „Јерменовци“

Однос S и R епимера C_{31} хопана, $C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta (S+R)$ је у равнотежном опсегу, што је уобичајено за све нафте, будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже на почетку катагенетске фазе (Peters *et al.*, 2005a). Вредности односа $C_{30} \beta\alpha$ моретана и $C_{30} \alpha\beta$ хопана ($C_{30}M/C_{30}H$) су нешто више од равнотежних за нафте терцијарне старости, што указује да су генерисане у раној фази „нафтног прозора“ која у басенима са нормалном брзином загревања одговара рефлексiji витринита керогена матичних стена (%Rr) нижој од 0,70-0,75 %. Стерански матурациони параметри $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(S + R)$ (0,44) и $C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$ (0,41) имају ниже вредности од емпиријских равнотежних вредности (0,52-0,55 и 0,61-0,65, респективно; Peters *et al.*, 2005a; George *et al.*, 2001), које се достижу на пику, односно у касној фази зоне генерисања нафте (одговара %Rr 0,85-0,90 %, односно $\approx 0,95$ -1,00 % у басенима са нормалном брзином загревања) (табела 65).

Израчуната рефлексija витринита (%Rc) на основу стеранског односа $C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R)$ износи 0,71 % (Sofer *et al.*, 1993), и у потпуној је сагласности са закључком изведеним на основу параметра $C_{30}M/C_{30}H$ (табела 65). Параметри $Ts/(Ts+Tm)$ и $C_{29}Ts/C_{29} \alpha\beta$ хопан ($C_{29}Ts/C_{29}H$), у опсегу 0,36-0,44 (табела 65), такође указују на истоветан, низак до умерен степен зрелости. Однос диастерана и стерана ($dia/(dia+ster)$) је изразито низак, 0,05 (табела 65), и поред ниске-умерене матурисаности, пре свега је последица врло редуковане средине таложења, што је дискутовано у претходном одељку.

Аналогно стеранима, односи термодинамички стабилнијих 20S и термодинамички мање стабилних 20R изомера триароматичних стерана (TAS) (слика 151), као и односи кратколанчаних C_{20} и C_{21} и дуголанчаних C_{26} - C_{28} TAS (параметри TAS 1 и TAS 2) користе се за процену матурисаности нафте. Вредности параметара израчунатих из расподела триароматичних стерана су истоветне у оба узорка и указују на низак-умерен степен зрелости (табела 66).



Слика 151. Типична расподела триароматичних стерана за нафте НГП „Јерменовци“, приказана на примеру узорка Је-116 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).

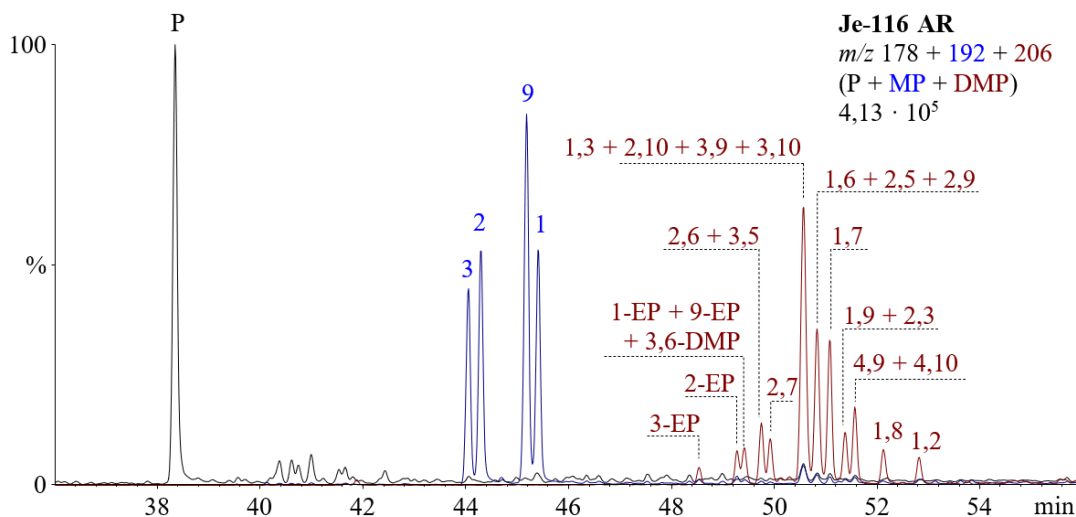
Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.

Табела 66. Матурациони параметри израчунати из обилности ароматичних једињења за испитиване нафте НГП „Јерменовци“

Узорак	C ₂₇ TAS (S/R)	TAS 1	TAS 2	MPI 1	R _c (%) (MPI 1)	MPI 3	MPDF	R _c (%) (MPDF)	MDBTR	R _c (%) (MDBTR)
Је-045D	0,59	0,15	0,07	0,62	0,74	0,71	0,42	0,77	4,75	0,86
Је-116	0,59	0,15	0,07	0,61	0,73	0,71	0,41	0,76	4,60	0,85

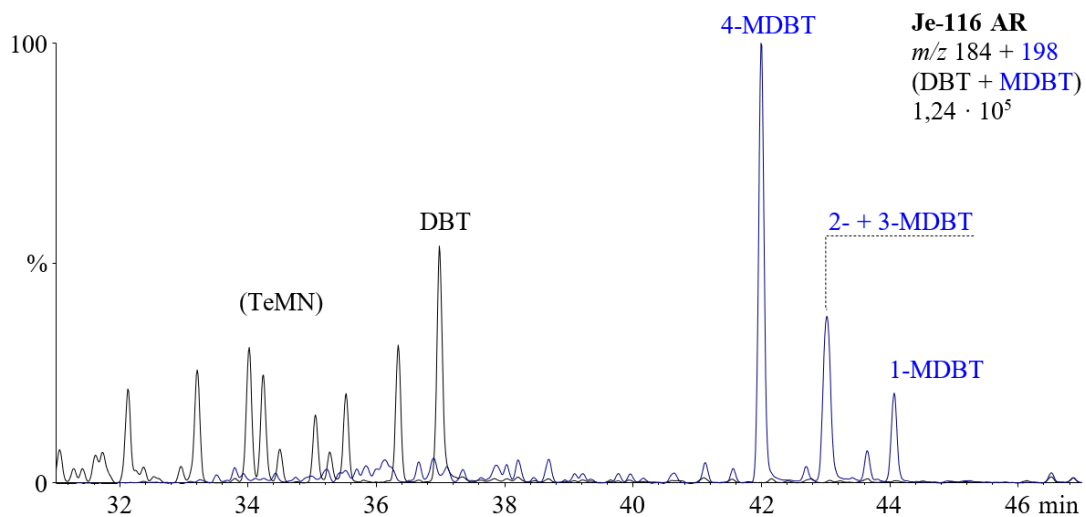
Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 47.

У сагласности са биомаркерским односима, вредности матурационих фенантренских и дибензотиофенских параметара (MPI 1, MPI 3 и MDBTR) врло су уједначене и потврђују низак-умерен степен зрелости (слике 152, 153; табела 66).



Слика 152. Типична расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте НГП „Јерменовци“ на примеру узорка Је-116 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.



Слика 153. Типична расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте НГП „Јерменовци“ на примеру узорка Је-116 (*GC-MS*, фрагментограми јона m/z 184, 198).

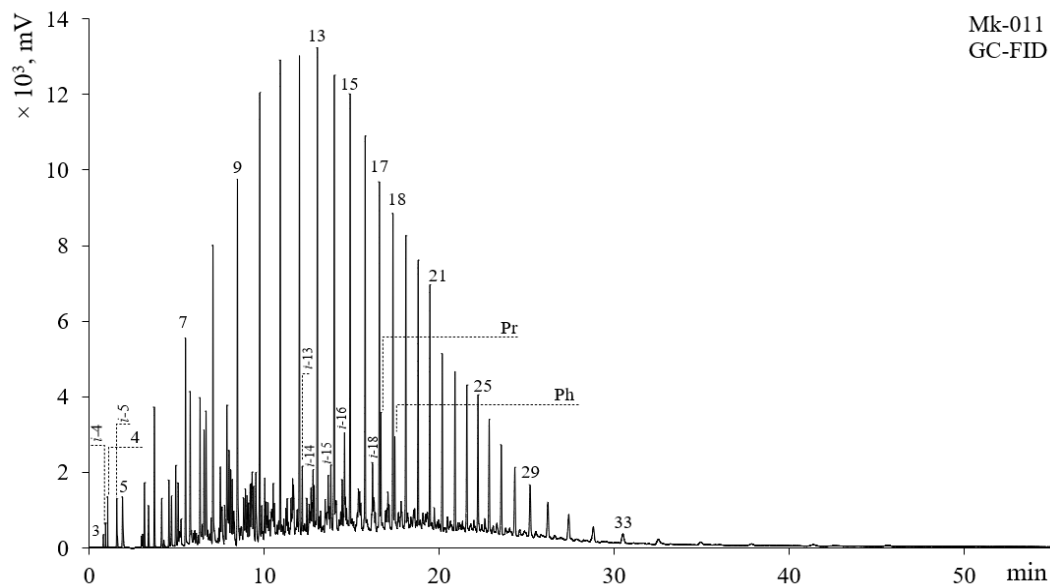
Легенда: *AR* – ароматична фракција; *TeMN* – тетраметилнафталени; *DBT* – дибензотиофен; *MDBT* – метилдибензотиофен.

Вредности рефлексije витринита израчунате на основу метилфенантренског матурационог индекса, *MPI* 1 (Radke, Welte, 1983) у опсегу 0,73-0,74% (табела 66) су у доброј сагласности са *R_c* вредностима одређеним на основу стеранског односа $C_{29\alpha}(S)/C_{29\alpha}(R)$, 0,71 % (табела 65). Израчуната рефлексija витринита на основу метилдибензотиофенског односа, *MDBTR* (Radke, 1988), показује више вредности, 0,85-0,86 % (табела 66), што још једном потврђује да је параметар *MDBTR* најприменљивији на пику и у касној фази зоне генерисања нафте (Chen *et al.*, 2023).

6.3.4. Биомаркерска анализа нафти нафтно-гасног поља „Мокрин“

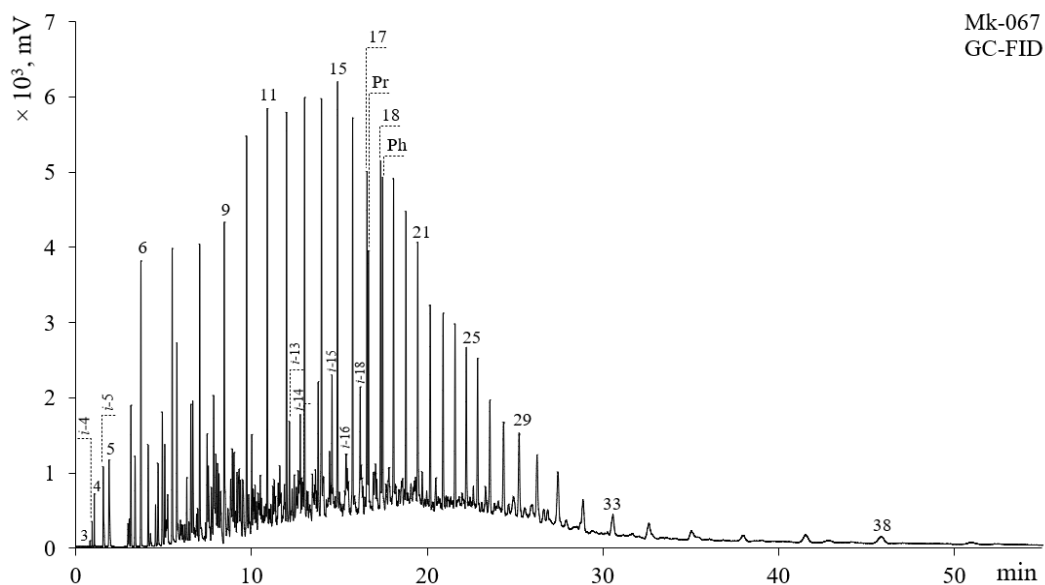
6.3.4.1. Порекло и средина таложења нафти нафтно-гасног поља „Мокрин“

n-Алкани су доминантна једињења, како у гасним хроматограмима нафти (слике 154, 155), тако и у хроматограмима укупне јонске струје добијеним гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (слике 156, 157), на основу чега се са сигурношћу може закључити да мокринске нафте нису биле изложене микробиолошкој деградацији.



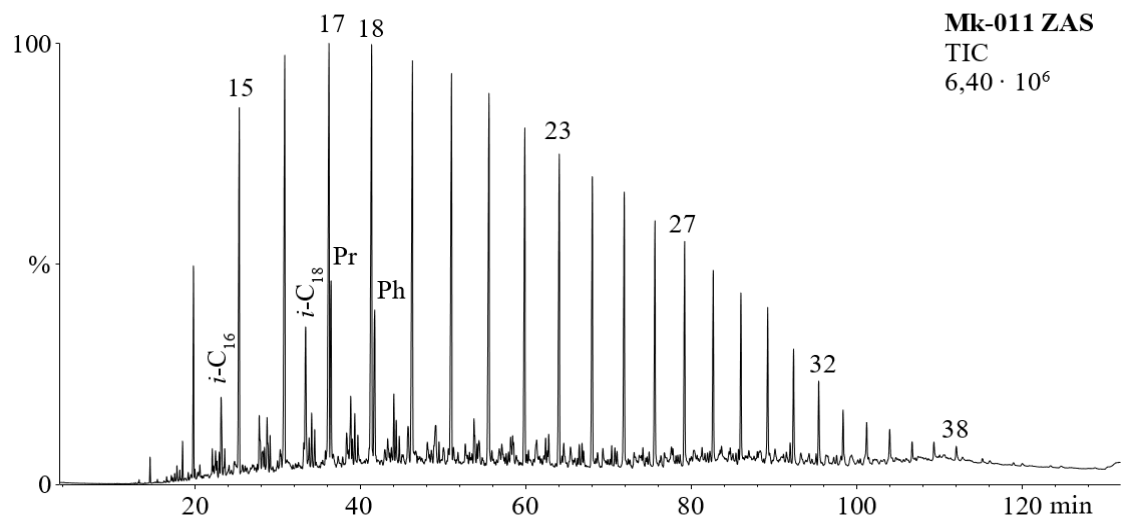
Слика 154. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-011 (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



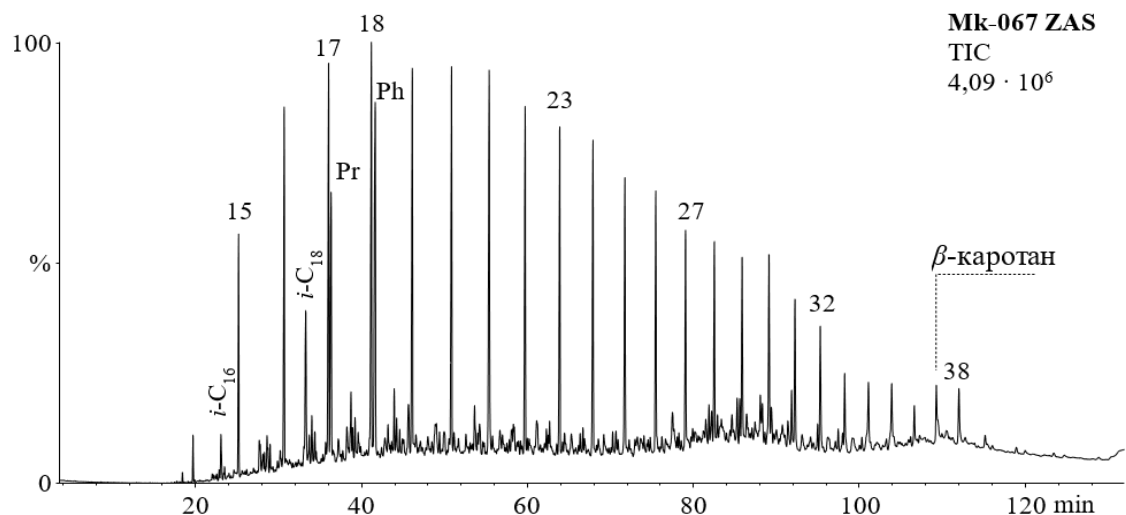
Слика 155. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-067 (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 156. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-011 (GC-MS, TIC zasiћене фракције).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 157. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-067 (GC-MS, TIC zasiћене фракције).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

Расподеле *n*-алкана (слике 154, 155, 158, 159) карактеришу се уједначеном расподелом непарних и парних хомолога на шта указују *CPI* вредности блиске јединици (табела 67). У свим мокринским нафтама упадљива је већа заступљеност нижих у односу на више хомологе (слике 154, 155, 158, 159), што може бити индикатор претежно акватичног порекла прекурсорске органксе супстанце и/или високе матурације (Peters *et al.*, 2005b).

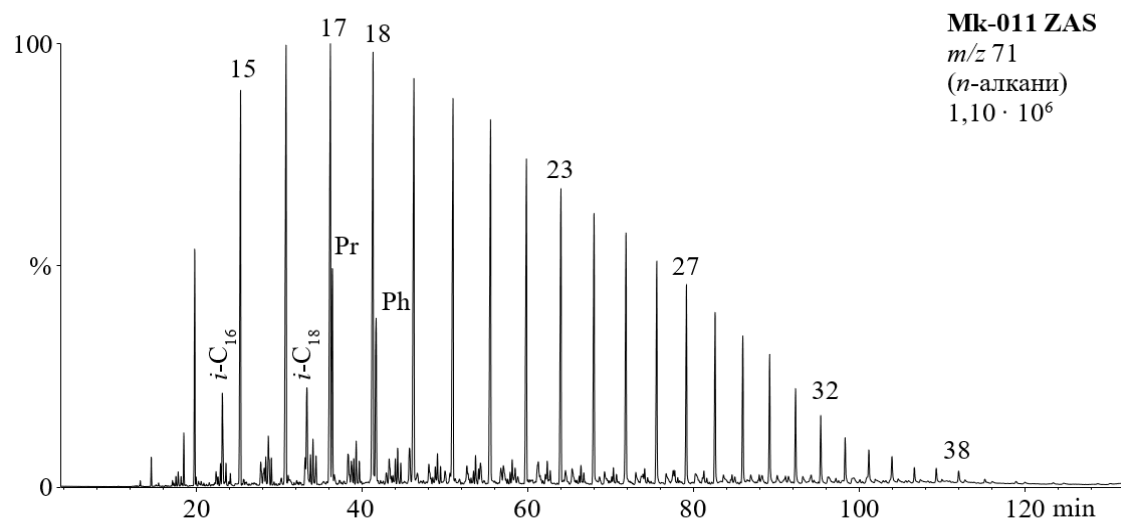
Сагласно томе, *n*-алкански максимуми су у опсегу C₁₃-C₁₅ (слике 154, 155), док су вредности параметара *TAR* и *LHCPI* знатно ниже од 1, односно упадљиво више од 1 (табела 67). Међутим, на основу детаљнијег увида у наведене *n*-алканске параметре јасно се запажа да су вредности *TAR* ~1,5 пут веће, а *LHCPI* исто толико пута мање у нафтама Mk-067 и Mk-072, у поређењу са узорцима Mk-011 и Mk-189. Ови резултати упућују на две могућности: прва је да је допринос сувоземних биљака био већи у прекурсорском материјалу нафти Mk-067 и Mk-072, а друга да су ове две нафте нижег степена матурасаности од нафти Mk-011 и

Мк-189. Односи $Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$ су упадљиво виши у нафтама Мк-067 и Мк-072 у поређењу са узорцима Мк-011 и Мк-189, што указује да су прве две нафте вероватно нижег степена зрелости (табела 67).

Табела 67. Параметри израчунати из расподеле и обилности *n*-алкана и изопреноида за испитиване нафте НГП „Мокрин“

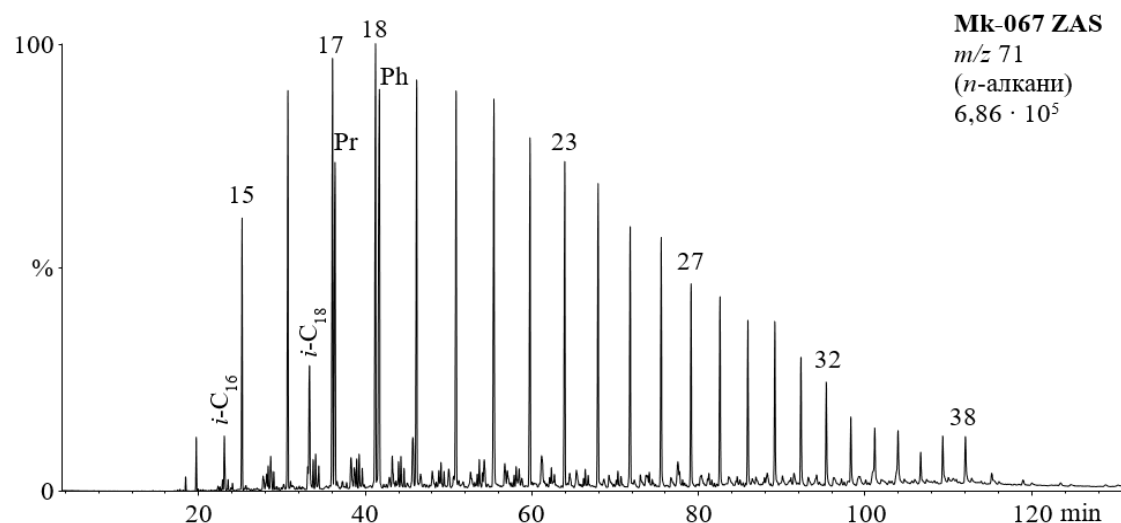
Узорак	$CPI_{(16-34)}$	$CPI_{(24-34)}$	<i>n</i> -Алкански максимум	TAR	LHCPI	$Pr/n-C_{17}$	$Ph/n-C_{18}$	Pr/Ph
Мк-011	1,03	1,05	<i>n</i> -C ₁₃	0,28	2,81	0,42	0,38	1,21
Мк-067	1,05	1,01	<i>n</i> -C ₁₄	0,49	1,91	0,76	1,02	0,77
Мк-072	1,05	1,02	<i>n</i> -C ₁₅	0,49	1,90	0,77	1,05	0,75
Мк-189	1,03	1,03	<i>n</i> -C ₁₃	0,29	2,75	0,36	0,38	1,08

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 43.



Слика 158. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Мк-011 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 71).

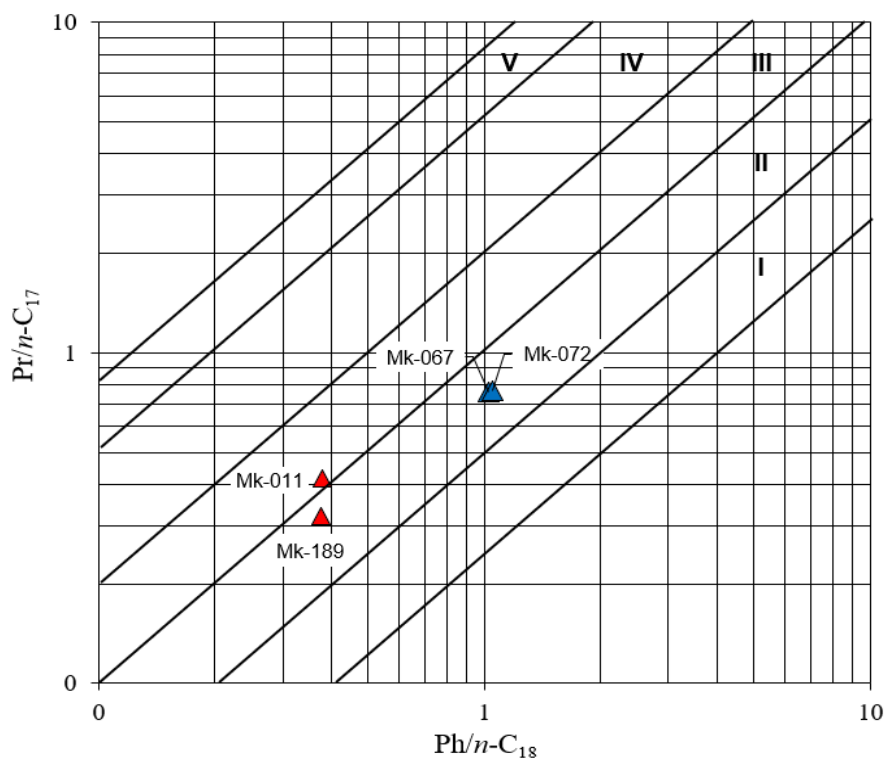
Легенда: ZAS – zasiћена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x – регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 159. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Мк-067 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 71).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x – регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

Дијаграм ова два односа указује на мешовито, акватично-копнено порекло нафти, таложење прекурсорског материјала у редукционој до прелазној средини и већу зрелост нафти Mk-011 и Mk-189 (слика 160; табела 67).



Слика 160. Дијаграм односа $Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$ за испитиване нафте НГП „Мокрин“ (Shanmugam, 1985).

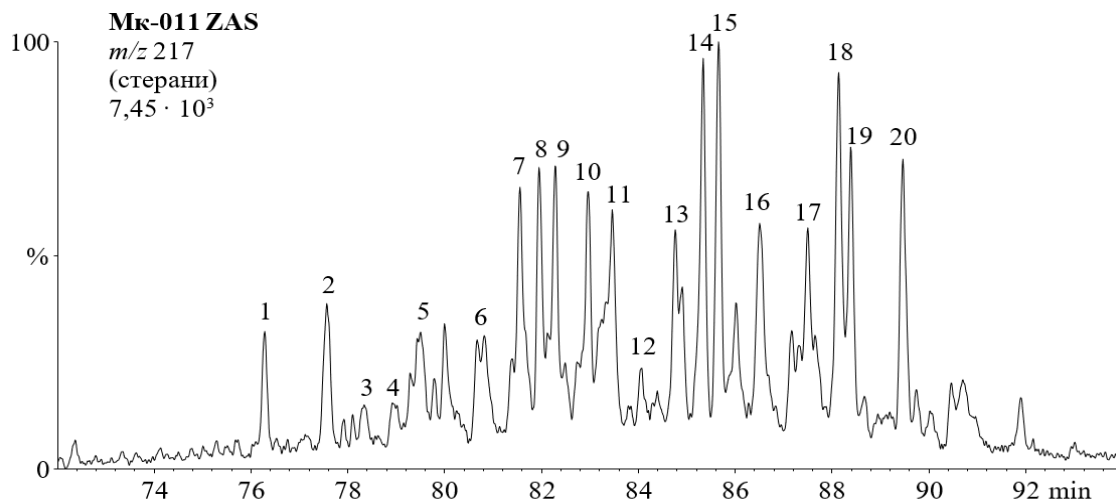
Легенда: I – органска супстанца алгалног порекла (кероген типа I), редукциона средина; II – органска супстанца мешовитог акватично-копненог порекла (кероген типа II), претежно редукциона средина; III – органска супстанца мешовитог акватично-копненог порекла (кероген типа II), прелазна средина; IV – тресетно-угљевита органска супстанца (кероген типа III); V – органска супстанца сувоземног порекла (више копнене биљке, кероген типа III), оксидациона средина.

Расподеле регуларних $C_{27}-C_{29}aaa(R)$ стерана (слике 161, 162, 163, табела 68) су врло уједначене и потврђују мешовито порекло нафти са нешто већим уделом алги и бактерија у односу на копнене биљке у прекурсорском материјалу. Међутим, за разлику од n -алканских параметара, на триагуларном дијаграму расподеле регуларних стерана (слика 163) не запажа се никаква разлика међу мокринским нафтама. Овај резултат може се објаснити чињеницом да матурираност нема битнијег утицаја на обилност $C_{27}-C_{29}$ стеранских хомолога (Peters *et al.*, 2005b).

Табела 68. Изворни стерански и терпански параметри и релативна обилност изорениератана за испитиване нафте НГП „Мокрин“

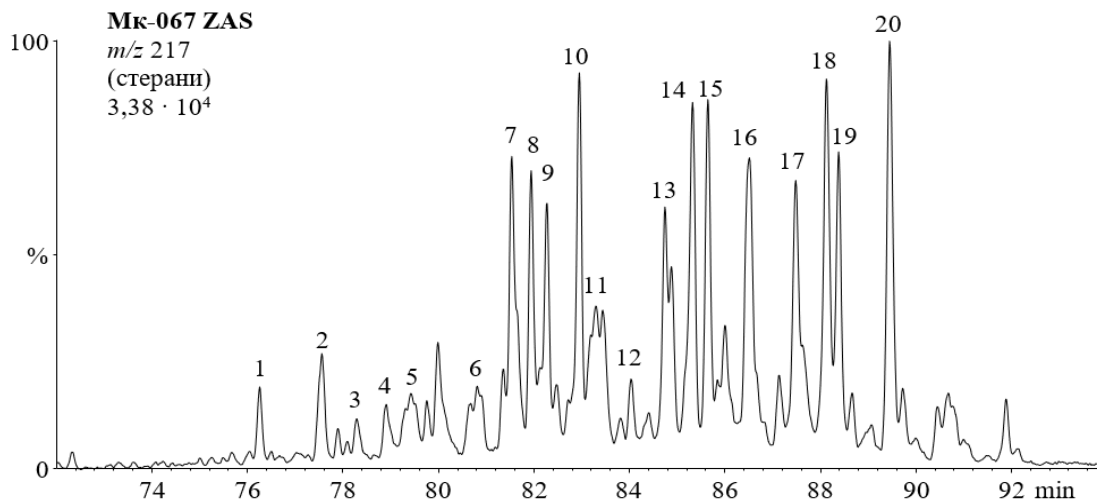
Узорак	$C_{27} aa (R)$ (%)	$C_{28} aa(R)$ (%)	$C_{29} aa(R)$ (%)	GI	OI	$Ster/Hop$	Tx/O	Изорениератан (%)
Mk-011	30,45	37,61	31,94	1,82	1,45	0,64	0,40	Н.И.
Mk-067	29,03	37,48	33,49	1,24	2,38	1,92	0,40	0,47
Mk-072	28,39	38,81	32,80	1,21	2,36	1,99	0,35	0,94
Mk-189	32,83	37,56	29,61	1,60	1,57	0,99	0,38	Н.И.

Легенда: Н.И. – није идентификован; за остале ознаке параметара видети легенду табеле 44.



Слика 161. Расподела стерана и диастерана за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-011 (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 217).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.

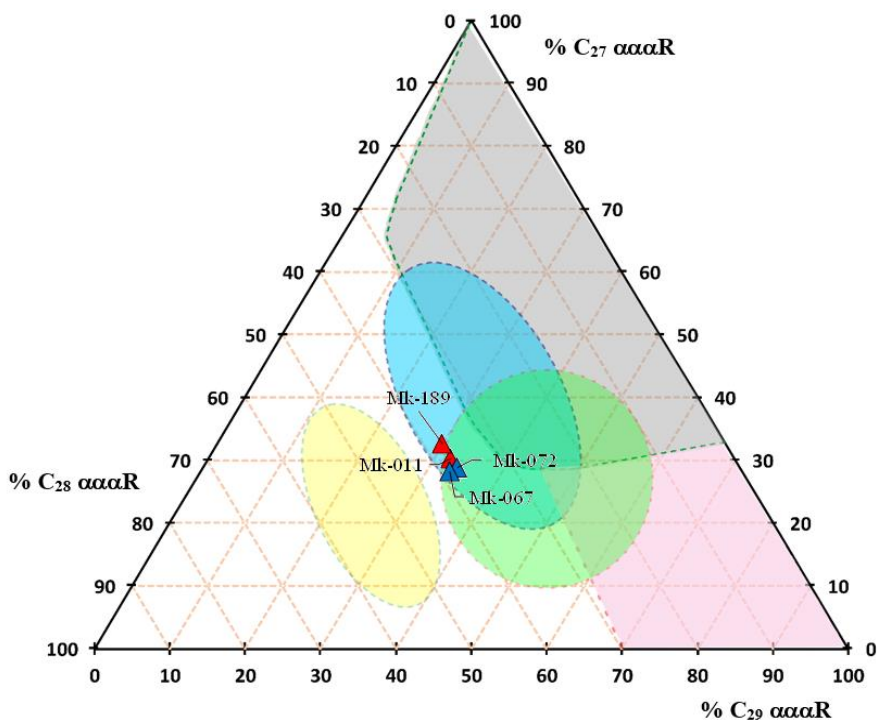


Слика 162. Расподела стерана и диастерана за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-067 (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 217).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.

Однос суме стерана и хопана (*Ster/Hop*) износи ~ 2 у нафтама Mk-067 и Mk-072 што указује на доминацију алги у прекурсорској биомаси. Вредности овог параметра у узорцима Mk-011 и Mk-189 знатно су ниже (0,64; 0,99) и упућују на значајан допринос прокариота у исходном материјалу, тј. његову бактеријску деградацију током дијагенезе (поготову узорак Mk-011) (табела 68).

Вредности гамацеранског индекса (*GI*) су > 1 (слике 164, 165, табела 68), што указује на органску супстанцу претежно акаватичног порекла и стратификацију воденог стуба (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995).



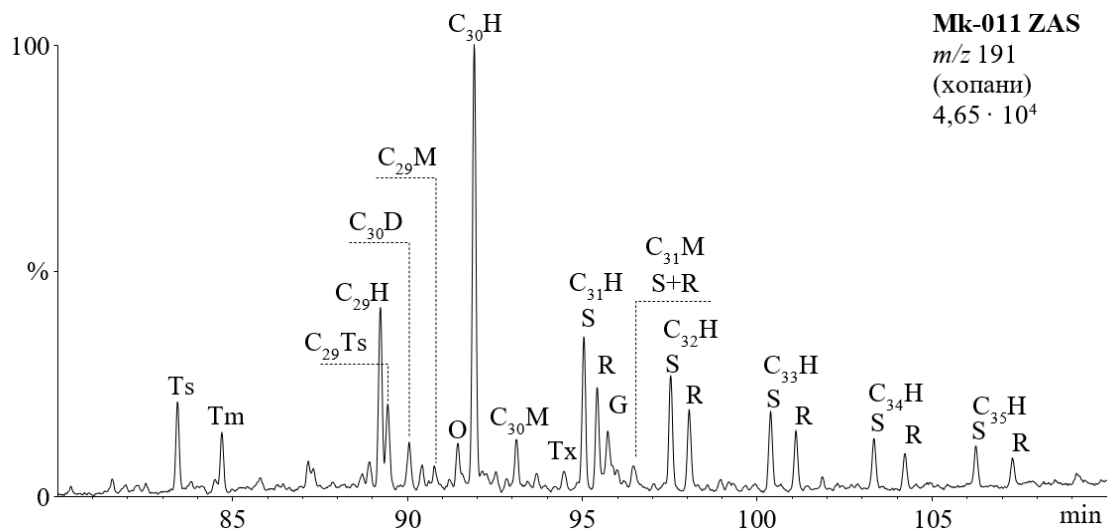
Слика 163. Процена порекла и средине таложења на основу расподеле C₂₇-C₂₉ стерана за нафте НГП „Мокрин“ (Yang *et al.*, 2023a).

Легенда: жута зона: дијатомеје; плава зона: планктон, бактерије; зелена зона: планктон, копнене биљке; сива зона: планктон, алге; розе зона: копнене биљке.

% C₂₇ ααα(R) = 100 × C₂₇ 5α(H)14α(H)17α(H)20(R) стеран / Σ(C₂₇-C₂₉) 5α(H)14α(H)17α(H)20(R) стерани;

% C₂₈ ααα(R) стеран = 100 × C₂₈ 5α(H)14α(H)17α(H)20(R) стеран / Σ(C₂₇-C₂₉) 5α(H)14α(H)17α(H)20(R) стерани;

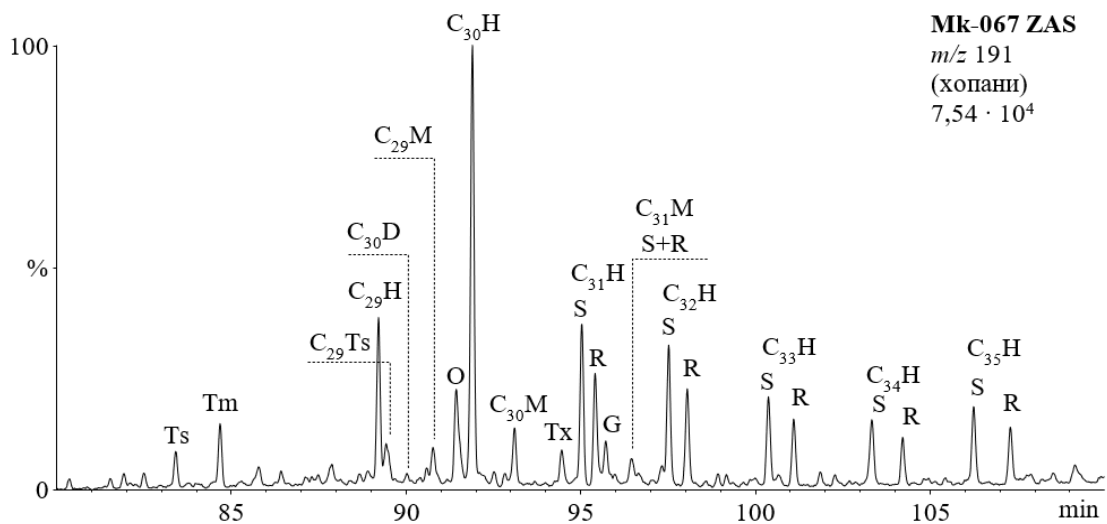
% C₂₉ ααα(R) стеран = 100 × C₂₉ 5α(H)14α(H)17α(H)20(R) стеран / Σ(C₂₇-C₂₉) 5α(H)14α(H)17α(H)20(R) стерани.



Mk-011 ZAS
m/z 191
 (хопани)
 4,65 · 10⁴

Слика 164. Расподела хопана за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-011 (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; H – 17α(H)21β(H)-хопан; M – 17β(H)21α(H) моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnorхопан; C₂₉Ts – C₂₉ 18α(H)-30-norнеохопан; D – C₃₀ 17α(H) диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

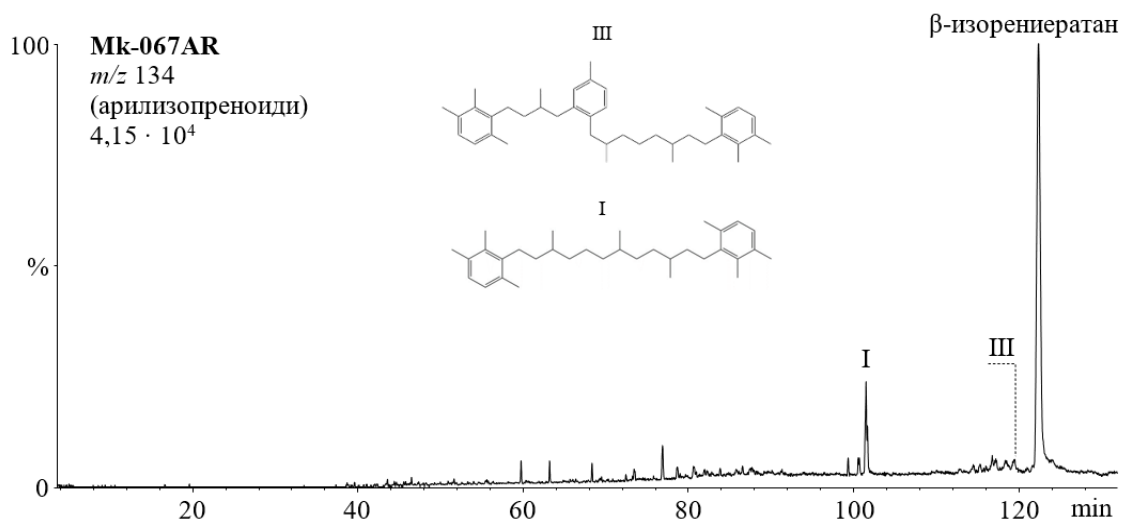


Слика 165. Расподела хопана за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-067 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; H – $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопан; M – $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – C_{27} $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C_{27} $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-*trishnor*хопан; C_{29}Ts – C_{29} $18\alpha(\text{H})$ -30-*nor*неохопан; D – C_{30} $17\alpha(\text{H})$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

Присуство олеанана (O) и тараксастана (Tx) у свим нафтама (слике 164, 165) недвосмислено указује на допринос скривеносеменица (ангиосперми) у прекурсорском материјалу. Поред тога, имајући у виду да су скривеносеменице постале распрострањене тек током горње креде, присуство ових биомаркера индикује кредну или млађу стратиграфску припадност (Peters *et al.*, 2005b). Олеанан је у свим узорцима заступљенији од тараксастана ($\text{Tx}/\text{O} < 0,40$; табела 68), што је и очекивано с обзиром да су тритерпеноиди са амиринским скелетом, прекурсор олеанана распрострањенији у палеовегетацији од тараксола, прекурсора тараксастана (Rullkötter *et al.*, 1994). Вредности олеананског индекса (OI) су упадљиво више у узорцима Mk-067 и Mk-072 (~2,4) него у нафтама Mk-011 и Mk-189 (~1,5; табела 68), што је у сагласности са знатно већим вредностима односа *Ster/Hop*, будући да у оксидационим срединама, где је бактеријска активност израженија, долази до ароматизације или деградације прстена A амиринских прекурсора, праћених постанком пентацикличних и тетрацикличних делимично ароматизованих метил-деривата пицена и хризена (Stout, 1992; Murray *et al.*, 1997), односно слабијег очувања олеанана.

У ароматичним фракцијама нафти Mk-067 и Mk-072 идентификован је изорениератан и његови деривати (слика 166; табела 68), што је доказ доприноса аноксичне фотосинтетске зелене сумпорне бактерије (*Chlorobiaceae*) прекурсорској органској супстанци (Schwark, Frimmel, 2004) и фотичне зоне аноксије (Koopmans *et al.*, 1996a; Kluska *et al.*, 2013). Са друге стране, у нафтама Mk-011 и Mk-189 ова биомаркерска једињења нису идентификована што се може приписати оксичнијој средини таложења. Могућност утицаја матурације је искључена због одсуства арилизопреноида, који се стварају током матурације из изорениератана.



Слика 166. Расподела арилизопреноида, карактеристична за нафте Mk-067 и Mk-072, приказана на примеру узорка Mk-067 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 134).

Легенда: AR – ароматична фракција;

I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)bis(1,2,4-триметилбензен);

III – 2-(4-(2-(2,6-диметил-8-(2,3,6-триметилфенил)октил)-5-метилфенил)-3-метилбутил)-1,3,4-триметилбензен.

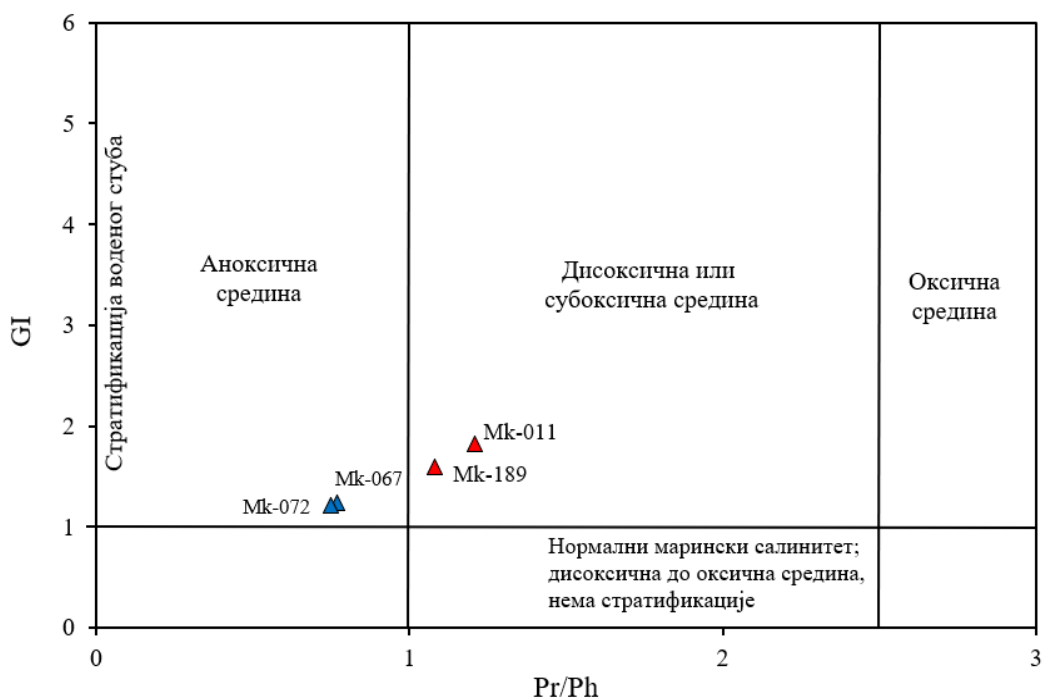
Без обзира на бројна ограничења (Peters et al., 2005b), однос пристана и фитана (Pr/Ph; Didyk et al., 1978) је обично полазна тачка при дискусији редокс услова у средини таложења. Вредности овог параметра су мање од 1 (0,75, 0,77; табела 67) у узорцима Mk-067 и Mk-072, указујући на редукциону средину таложења, што је у сагласности са присуством изорениератана и његових деривата, високим вредностима односа *Ster/Hop* и OI (табела 68). Овом закључку у прилог иде и присуство β-каротана (слика 4; табела 69) у поменутиим нафтама, као и вредности односа C_{35} и C_{34} αβ (S+R) хопана > 1 (табела 3).

Табела 69. Параметри средине таложења и релативна обилност β-каротана за испитиване нафте НГП „Мокрин“

Узорак	C_{35} αβ (S+R)/ C_{34} αβ (S+R) Н	C_{25}/C_{26} ТТ	$(C_{19} + C_{20})$ ТТ (%)	C_{21} ТТ (%)	C_{23} ТТ (%)	C_{30} dia/ C_{29} Ts	MTTCI	β-каротан (%)
Mk-011	0,78	1,36	58,20	18,64	23,16	0,64	0,38	Н.И.
Mk-067	1,15	1,85	27,81	28,50	43,69	0,43	0,45	0,32
Mk-072	1,24	1,79	28,57	27,47	43,96	0,24	0,41	0,43
Mk-189	1,04	1,28	47,42	21,64	30,94	0,52	0,41	Н.И.

Легенда: Н.И. – није идентификован; за остале ознаке параметара видети легенду табеле 45.

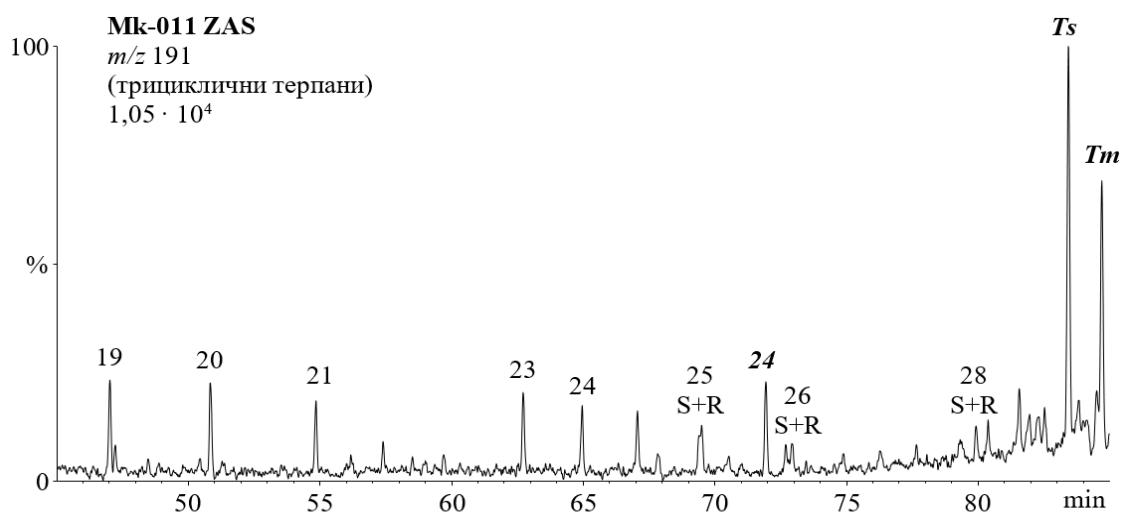
Супротно, нафте Mk-011 и Mk-189 имају вредности односа Pr/Ph, 1,21 и 1,08, не садрже β-каротан, док су вредности хопанског параметра C_{35}/C_{34} αβ (S+R), 0,78 и 1,04, респективно, што уз вредности $GI > 1$ указује на дисоксичну до субоксичну средину (слика 167, Fang et al., 2019). Нижа вредност Pr/Ph, уз вишу вредност C_{35}/C_{34} αβ (S+R) у узорку Mk-189, него у нафти Mk-011 указује на мању оксичност средине таложења, што је у складу и са упадљиво вишом вредношћу односа *Ster/Hop* (табела 68).



Слика 167. Дијаграм параметара GI и Pr/Ph за испитиване нафте НГП „Мокрин“ (Fang *et al.*, 2019).

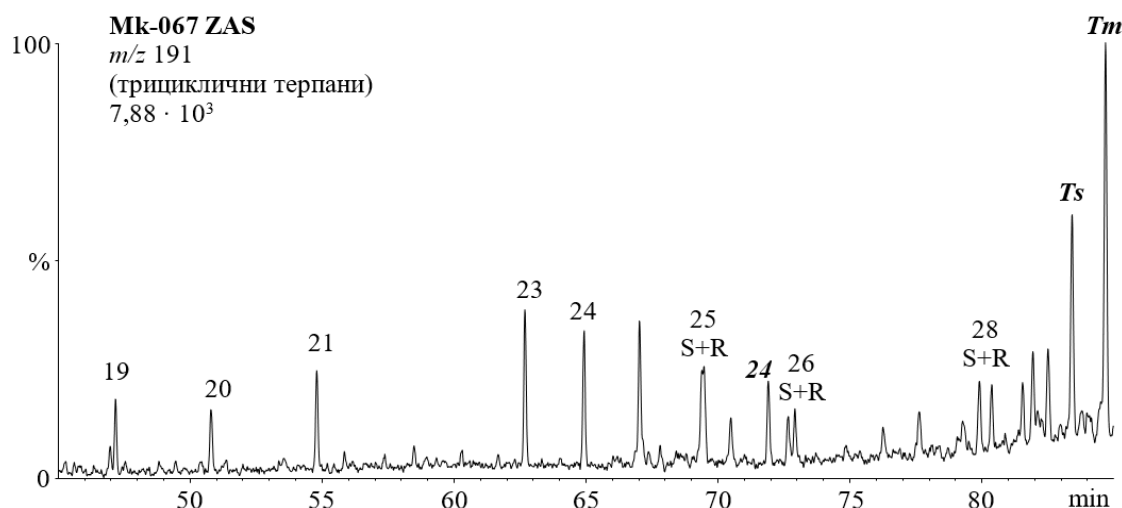
Легенда: GI – гамацерански индекс= $\text{гамацеран} \times 10 / (\text{гамацеран} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан})$; Pr – пристан; Ph – фитан.

Однос C_{25}/C_{26} трицикличних терпана (C_{25}/C_{26} ТТ, слике 168, 169, табела 69) је већи од 1 у свим мокринским нафтама, указујући на моринску средину, али више вредности у узорцима $Mk-067$ и $Mk-072$ (1,85 и 1,79), у односу на узорке $Mk-011$ и $Mk-189$ (1,36 и 1,28), још једном потврђују већи удео моринских алги у прекурсорској биомаси прва два узорка, што је претпостављено и на основу односа $Ster/Hop$ (табела 68).



Слика 168. Расподела трицикличних терпана за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка $Mk-011$ (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

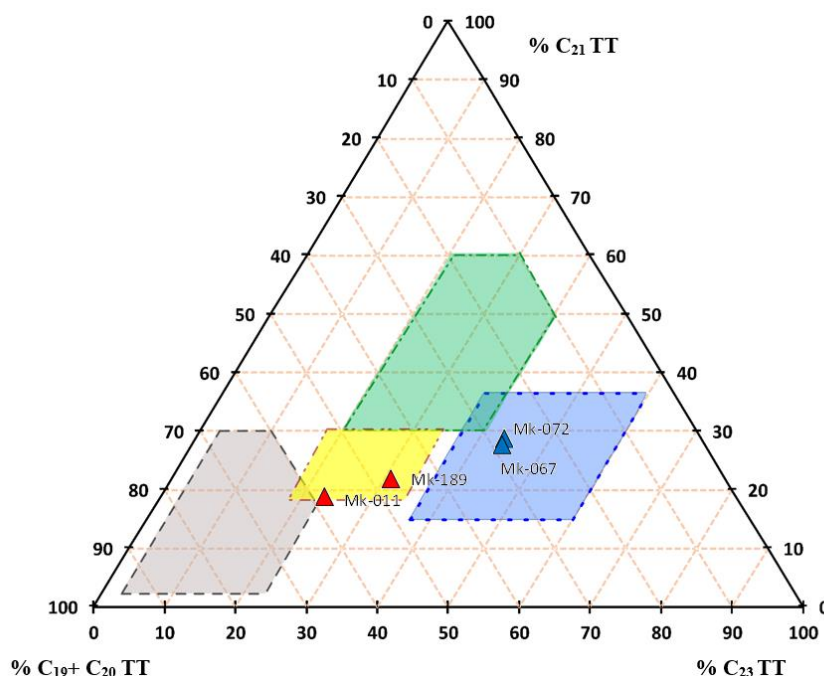
Легенда: ZAS – засићена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; **24** – C_{24} тетрациклични терпан; Ts – C_{27} $18\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisnor}$ неохопан; Tm – C_{27} $17\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisnor}$ хопан.



Слика 169. Расподела трицикличних терпана за нафте НГП „Мокрин“ на примеру узорка Mk-067 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; **24** – C₂₄ тетрациклични терпан; Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-*trisor*неохопан; Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-*trisor*хопан.

Триангуларни дијаграм релативне обилности (C₁₉+C₂₀), C₂₁ и C₂₃ трицикличних терпана (ТТ; слика 170) врло јасно раздваја мокринске нафте. Прву групу чине нафте Mk-011 и Mk-189 које се налазе у флувијално (речној) или делтној зони, што уз претходно дискутоване параметре доводи до закључке да ове две нафте потичу из маринске делте у којој маринско/сувоземни карактер органског материјала седимената варира са удаљеношћу од обале (Murray *et al.*, 1997).



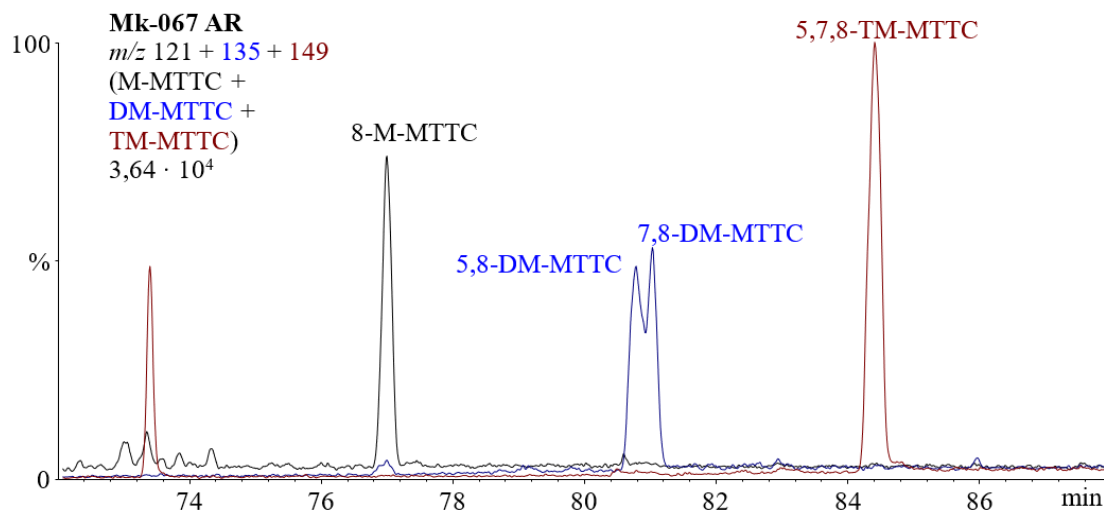
Слика 170. Триангуларни дијаграм релативне обилности (C₁₉+C₂₀), C₂₁ и C₂₃ трицикличних терпана (ТТ) за нафте НГП „Мокрин“ (Lu *et al.*, 2023).

Легенда: Плава зона: маринска или слана језерска средина; зелена зона: слатководна језерска средина; сива зона: мочварна средина; жута зона: флувијална (речна) или делтна средина.

Овај резултат заједно са раније интерпретраним параметрима указује да је прекурсорски материјал нафте Мк-011 таложен у оксичнијој средини, и да се карактерише већим доприносом сувоземне и бактеријске биомасе у поређењу са нафтом Мк-189. Другу групу чине нафте Мк-067 и Мк-072 које припадају зони морске или слане језерске средине у складу са прекурсорским материјалом претежно алгалног порекла, таложеним у редукционој средини.

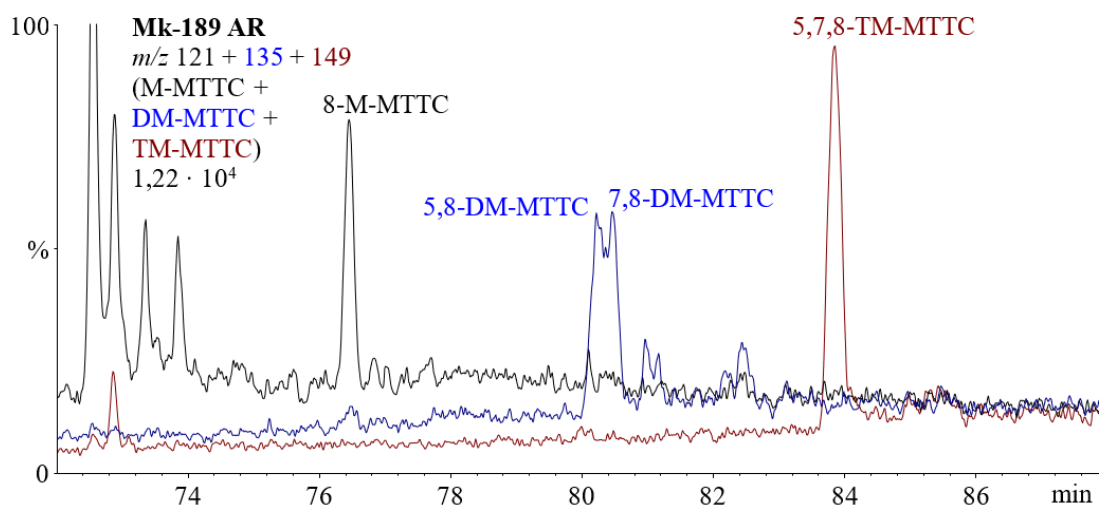
Додатни доказ таложења органске супстанце у редукционој до субоксичној средини представљају вредности односа C_{30} диахопан/ C_{29} Ts (C_{30} dia/ C_{29} Ts; табела 69), који се користи као индикатор средине таложења, будући он има више вредности у узорцима нафти из оксидационих средина који потичу из матичних стена богатим минералима типа глина. На његову вредност утиче и матурација с обзиром да је молекулско-механичким израчунавањима показано да је C_{30} диахопан стабилнији од C_{29} Ts (Kolaczowska *et al.*, 1990). Вредности овог параметра мање су од 0,65 у свим узорцима, али упадљиво ниже вредности, 0,43 и 0,24 запажене су за нафте Мк-067 и Мк-072 (редом) које потичу из редукционе средине у поређењу са узорцима Мк-011 и Мк-189 (0,64, 0,52) чије су матичне стене формиране у дисоксичној до субоксичној средини (табела 69). Више вредности овог параметра у узорку Мк-011 него у нафти Мк-189 (при сличној матурисаности; видети поглавље 6.3.4.2) још једном потврђују већу оксичност средине таложења прекурсорске биомасе за први узорак. Овде треба напоменути да се знатно више вредности параметра C_{30} диахопан/ C_{29} Ts у нафтама Мк-011 и Мк-189 могу поред средине таложења делимично приписати и већем степену матурисаности (поглавље 6.3.4.2). Поред тога, присуство C_{30} диахопана, чак и у мање зрелим нафтама претежно алгалног порекла формираних у редукционој средини (Мк-067 и Мк-072), недвосмислено указује да су матичне стене мокринских нафти биле богате у минералима типа глина.

Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хромани (МТТС) су детектовани у ароматичној фракцији мокринских нафти (слике 171, 172).



Слика 171. Расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана (МТТС), карактеристична за узорке Мк-067 и Мк-072 из НГП „Мокрин“ (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

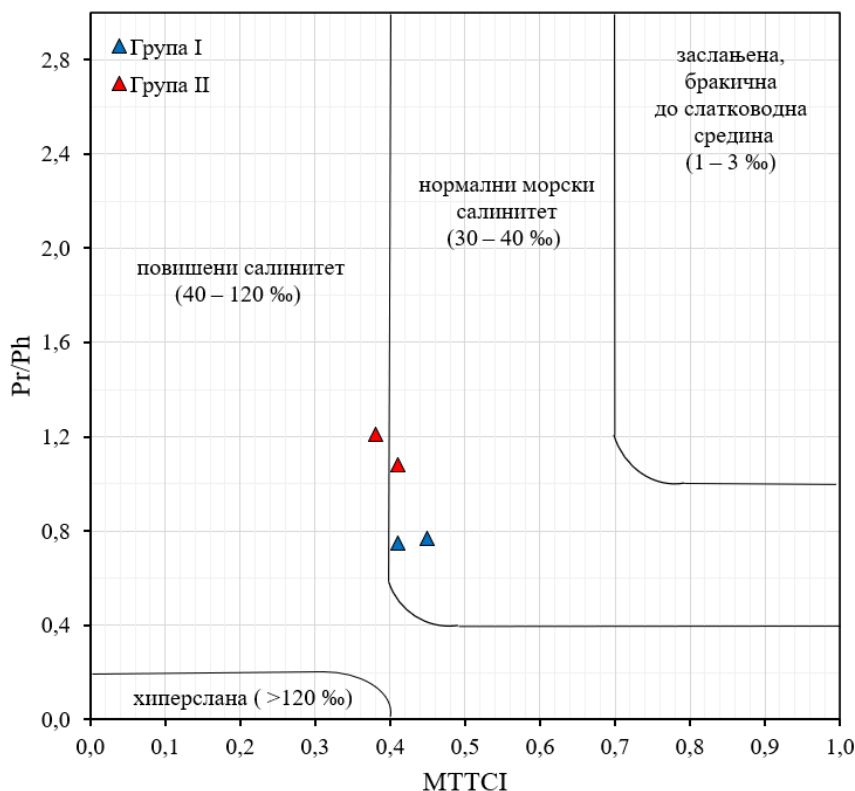
Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.



Слика 172. Расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана (MTTC), карактеристична за узорке Mk-011 и Mk-189 из НГП „Мокрин“ (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.

Знатно нижа обилност ових једињења у узорцима Mk-011 и Mk-189 вероватно је последица више матурације (поглавље 6.3.4.2) и/или оксидације средине таложења.



Слика 173. Дијаграм параметара Pr/Ph и $MTTCI$ за испитиване нафте НГП „Мокрин“ (Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

Легенда: $MTTCI = 5,7,8\text{-TM-MTTC} / (8\text{-M-MTTC} + 5,8\text{-DM-MTTC} + 7,8\text{-DM-MTTC} + 5,7,8\text{-TM-MTTC})$; MTTC – Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хроман; Pr – пристан; Ph – фитан; плава боја (група I) – узорци Mk-067 и Mk-072; црвена боја (група II) – узорци Mk-011 и Mk-189.

У обе нафте, најзаступљенији је 5,7,8-триметил-МТТС (41-45 %), али су присутни и 8-метил-МТТС (20-23 %), 5,8-диметил-МТТС (19-20 %) и 7,8-диметил-МТТС (16 %). Наведена расподела МТТС заједно са вредношћу *MTTCI* индекса у интервалу 0,41-0,45 (табела 69) указује да је органска супстанца таложена у сланој средини, чији салинитет одговара нормалној, морској средини (слика 173; Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да су анализирани мокринске нафте небиодеградоване и да се према генетском типу могу поделити у две групе. Прву чине узорци Мк-067 и Мк-072 претежно алгалног порекла чија је исходна органска супстанца таложена у редукционој, маринској средини нормалног салинитета. Другу групу чине узорци Мк-011 и Мк-189 мешовитог порекла, са већим уделом алгалне и бактеријске бимасе у прекурсорском материјалу, него виших копнених биљака. Ове две нафте таложене су у дисоксичној до субоксичној средини маринске делте у којој је маринско/сувоземни карактер органског материјала седимената варира са удаљеношћу од обале. Матичне стене нафте Мк-011 формиране у нешто оксичнијој средини и последично имају већи удео бактеријске и копнене биомасе у поређењу са нафтом Мк-189.

6.3.4.2. Матурисаност нафти нафтно-гасног поља „Мокрин“

Однос 22(S) и 22(R) епимера C₃₁ хопана, изражен као C₃₁ αβ(S)/C₃₁ αβ (S+R) је у равнотежном опсегу (табела 70), што је уобичајено за све нафте, будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже на почетку катагенетске фазе (Peters *et al.*, 2005a). Однос C₃₀ βα моретана и C₃₀ αβ хопана (C₃₀M/C₃₀H) одговара равнотежној вредности (0,15) за нафте терцијарне старости, која се достиже у првој трећини зоне формирања нафте, што упућује на закључак да су мокринске нафте генерисане из при матурисаности органске супстанце матичних стена која одговара рефлексiji витринита, %Rr 0,70-0,75 %, или пак већој од ње (табела 70).

Табела 70. Матурациони хопански и стерански параметри за испитиване нафте НПП „Мокрин“

Узорак	C ₃₁ αβ(S)/ C ₃₁ αβ (S+R) Н	C ₃₀ βα М/ C ₃₀ αβ Н	C ₂₉ αα(S)/ C ₂₉ αα(R+S)	Rc (%) (C ₂₉ αα(S)/ C ₂₉ αα(R))	C ₂₉ ββ(R)/ C ₂₉ (ββ(R) + αα(R))	Ts/ (Ts+Tm)	C ₂₉ Ts/ C ₂₉ H	dia/ (dia+ster)
Мк-011	0,58	0,15	0,54	0,90	0,58	0,59	0,54	0,29
Мк-067	0,58	0,16	0,42	0,69	0,50	0,35	0,38	0,16
Мк-072	0,58	0,15	0,43	0,69	0,50	0,39	0,40	0,16
Мк-189	0,59	0,15	0,53	0,88	0,56	0,56	0,48	0,19

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 46.

Односи изопреноида пристана и фитана према хептадекану и октадекану (Pr/n-C₁₇ и Ph/n-C₁₈; табела 67), навестили су виши степен матурације узорака Мк-011 и Мк-189 у односу на нафте Мк-067 и Мк-072. То потврђују и вредности стеранског матурационог параметра C₂₉ αα(S)/C₂₉ αα(S + R), које су у узорцима Мк-011 и Мк-189 (0,53-0,54) веће него у нафтама Мк-067 и Мк-072 (0,42-0,43; табела 70). Наведени резултат показује да су у прве две, за разлику од друге две нафте, достигнуте емпиријске равнотежне вредности параметра C₂₉ αα(S)/C₂₉ αα(S + R) које одговарају пику „нафтног прозора“ (%Rr 0,85-0,90 %) и указује на униформну зрелост нафти Мк-011 и Мк-189, и нафти Мк-067 и Мк-072. Са друге стране, ни у једној од мокринских нафти нису достигнуте равнотежне вредности односа C₂₉ ββ(R)/(C₂₉ (ββ(R) + αα(R))) (0,61-0,65; George *et al.*, 2001) које одговарају %Rr од 0,95 % до 1 % (у басенима са нормалном брзином загревања), односно касној фази зоне генерисања нафте. У складу са изнетим резултатима, израчуната рефлексija витринита (%Rc) одговарајућих матичних стена на основу стеранског односа C₂₉ αα(S)/C₂₉ αα(R) за нафте Мк-

011 и Mk-189 износи 0,90 % и 0,88 % (редом), а за оба узорка, Mk-067 и Mk-072, 0,69 % (табела 70; *Sofer et al., 1993*).

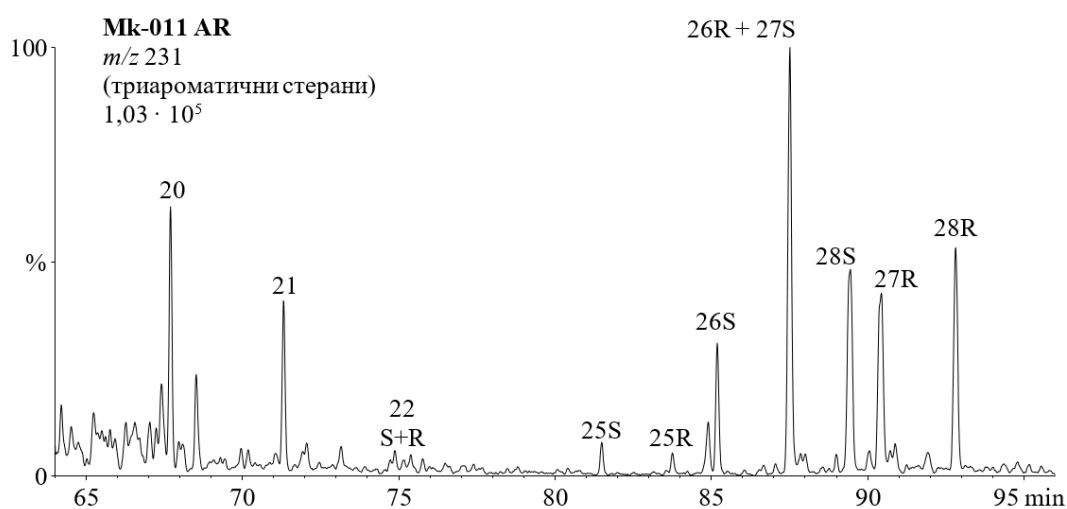
Поред наведених стеранских и хопанских параметара који су засновани на изомеризацији на хиралним С-атомима у бочном низу, односно на изомеризацији у прстену, за процену матурације користе се и односи засновани на премештању метил групе, као што су: $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{29}Ts/C_{29}\alpha\beta$ хопан ($C_{29}Ts/C_{29}H$) и $dia/(dia+ster)$ (табела 70). Вредности ових параметара, поред матурације, зависе и од литолошког састава матичних стена и од рН и Ен у депозиционој средини. Међутим, како је у претходном поглављу показано да су матичне стене анализираних мокринских нафти биле богате минералима типа глина утицај литолошког састава се може занемарити. Са друге стране, матурисаније нафте, Mk-011 и Mk-189 таложене су у оксичнијој средини него мање матурисане нафте, Mk-067 и Mk-072, а однос $Ts/(Ts+Tm)$ је генерално виши у редукционој средини, па се и ова разлика може занемарити при процени матурисаности на основу односа неохопан/хопан. Стога више вредности односа $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{29}Ts/C_{29}\alpha\beta$ хопан ($C_{29}Ts/C_{29}H$) и $dia/(dia+ster)$ у нафтама Mk-011 и Mk-189, још једном поврђују њихову већу зрелост (табела 70). Релативно ниске вредности параметра $dia/(dia+ster)$ за све нафте (0,16-0,29) у поређењу са односом $Ts/(Ts+Tm)$ (0,35-0,59) представљају још један доказ да прекурсорска органска супстанца мокринских нафти није таложена у оксидационој, киселој средини (табела 70).

Параметар матурације заснован на изомеризацији на хиралном 20-С-атому у C_{27} триароматичним стеранима (TAS; слике, 174, 175) је аналогно хопанском односу $C_{31}\alpha\beta(S)/C_{31}\alpha\beta(S+R)$ у равнотежном опсегу (табела 71) јер се равнотежа у овој изомеризацији успоставља на почетку катагенетске фазе (*Peters et al., 2005a*).

Табела 71. Матурациони параметри израчунати из обилности ароматичних једињења за испитиване нафте НГП „Мокрин“

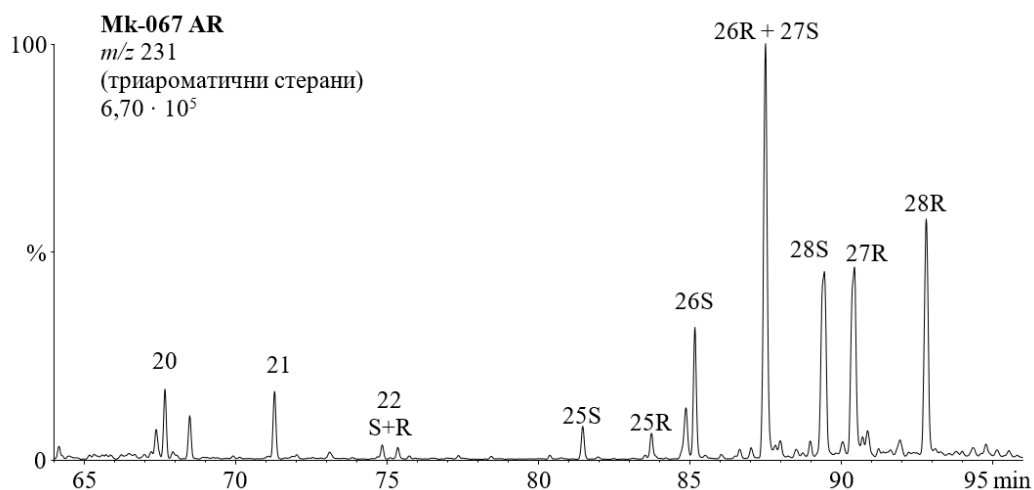
Узорак	C_{27} TAS (S/R)	TAS 1	TAS 2	MPI 1	Rc (%) (MPI 1)	MPI 3	MPDF	Rc (%) (MPDF)	MDBTR	Rc (%) (MDBTR)
Mk-011	0,62	0,46	0,21	0,68	0,78	1,02	0,50	0,97	3,65	1,24
Mk-067	0,61	0,17	0,08	0,63	0,75	0,65	0,40	0,72	1,35	0,98
Mk-072	0,61	0,19	0,09	0,61	0,74	0,58	0,37	0,66	1,31	0,97
Mk-189	0,63	0,34	0,15	0,66	0,76	0,85	0,46	0,86	3,05	1,20

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 47.



Слика 174. Расподела триароматичних стерана за нафте НГП „Мокрин“, приказана на примеру узорка Mk-011 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).

Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју С-атома; S и R означава конфигурацију на С-20.

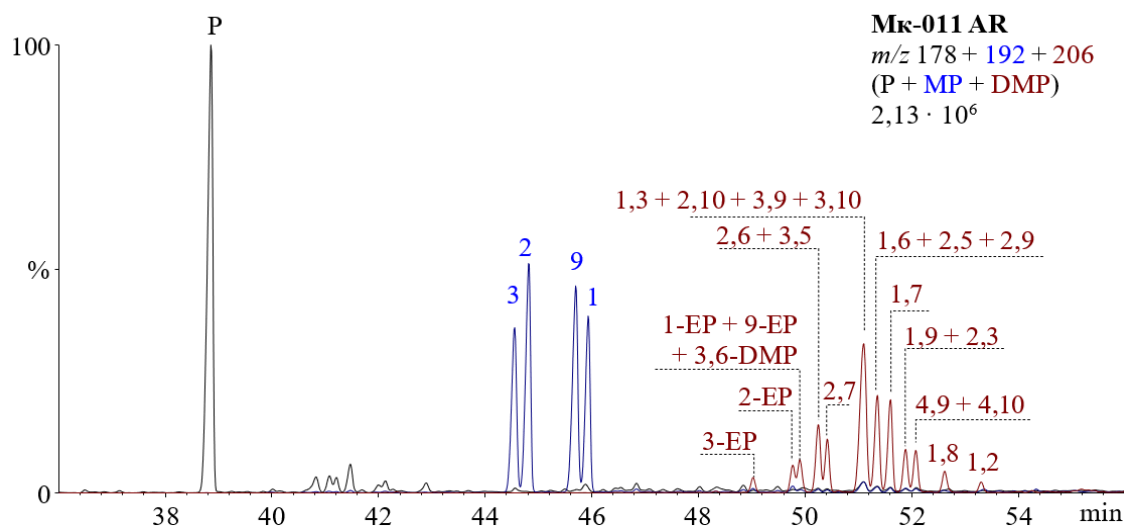


Слика 175. Расподела триароматичних стерана за нафте НГП „Мокрин“, приказана на примеру узорка Mk-067 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).

Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.

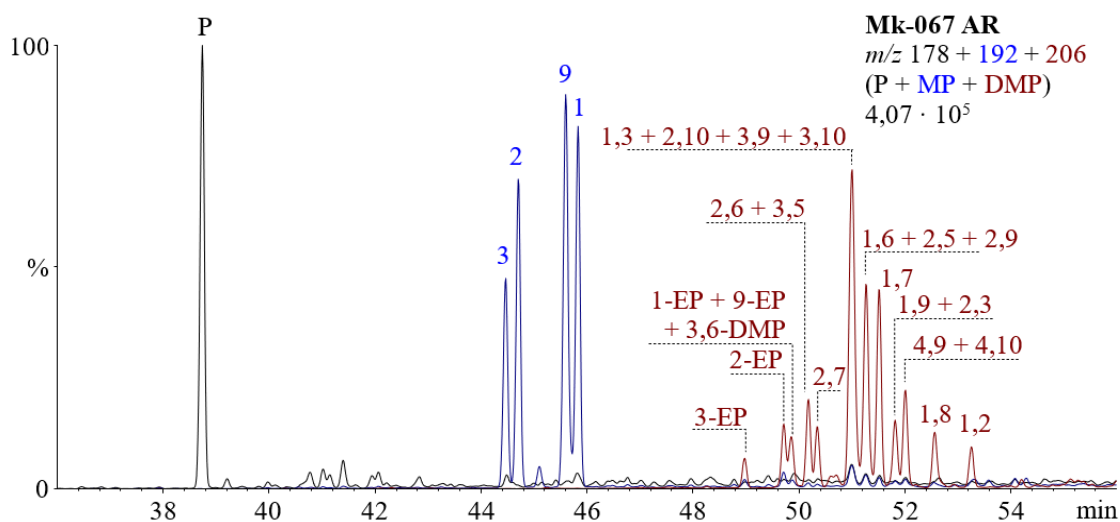
Матурациони односи кратколанчаних C₂₀ и C₂₁ и дуголанчаних C₂₆-C₂₈ TAS (параметри TAS 1 и TAS 2) у сагласности са стеранским матурационим параметрима (табела 70) имају знатно више вредности у узорцима Mk-011 и Mk-189 него у нафтама Mk-067 и Mk-072, потврђујући да су прве генерисане на пику нафтног прозора, а друге у раној фази (првој трећини зоне стварања нафте) (табела 71).

Метифенантренски матурациони параметри MPI 3 и MPDF (слике 176, 177; табела 71) такође потврђују вишу матураност нафте Mk-011 и Mk-189 у односу на узорке Mk-067 и Mk-072. Израчуната вредност рефлексије витринита на основу параметра MPDF износи 0,86-0,97 % за нафте Mk-011 и Mk-189 и 0,66-0,72 % за нафте Mk-067 и Mk-072 (табела 71; Kvalheim *et al.*, 1987), и у сагласности је са израчунатом рефлексијом витринита на основу стеранског матурационог односа C₂₉ ααα(S)/C₂₉ ααα(R) (табела 70).



Слика 176. Расподела феноантрена и његових алкил-деривата за нафте НГП „Мокрин“, приказана на примеру узорка Mk-011 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).

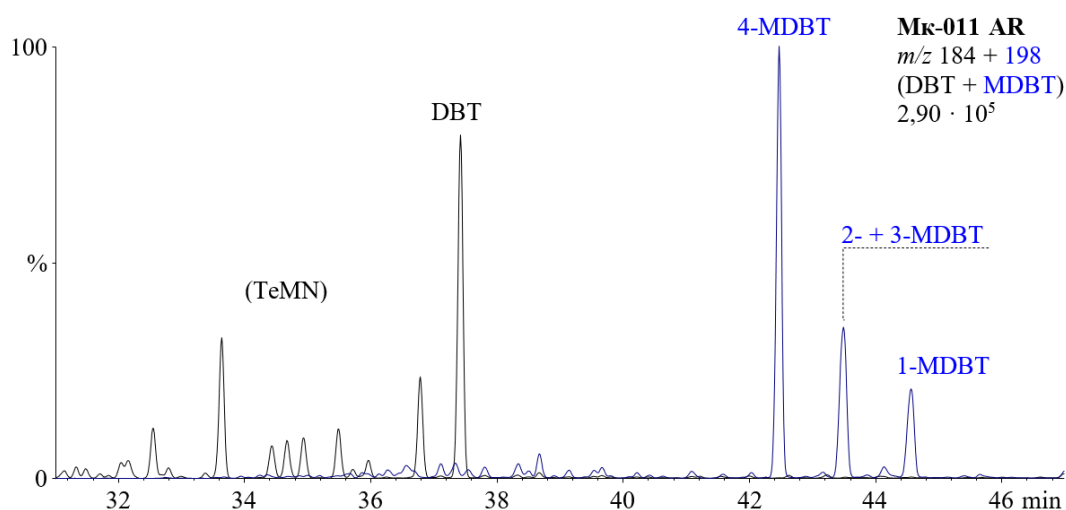
Легенда: AR – ароматична фракција; P – феноантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.



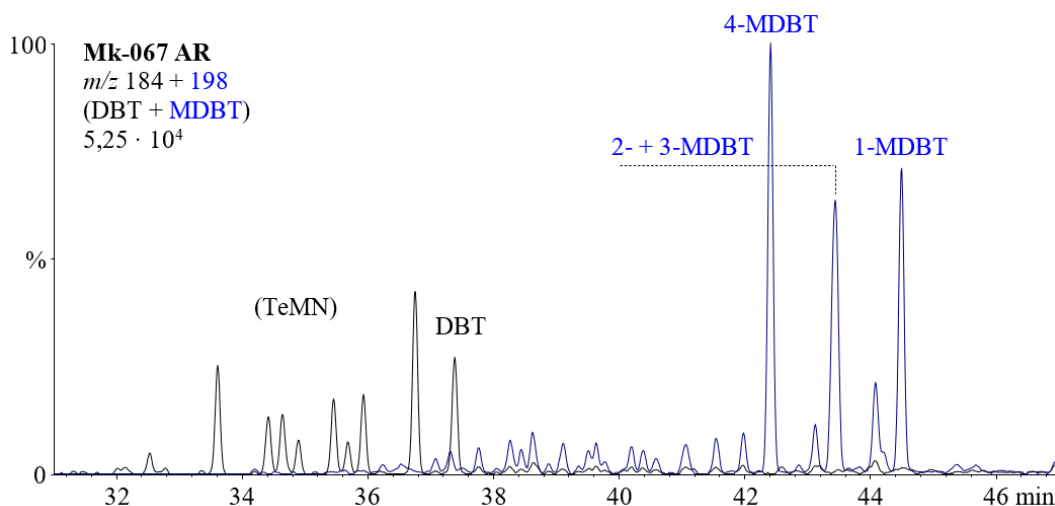
Слика 177. Расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте НГП „Мокрин“, приказана на примеру узорка Mk-067 (*GC-MS*, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).
 Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

Као и код туријских нафти, израчуната рефлексивна витринитна на основу метилфенантренског индекса, *MPI* 1 (Radke, Welte, 1983) није показала добру сагласност (0,74-0,78 %; табела 71), што се може објаснити чињеницом да је одговарајућа формула за *Rc* дефинисана на основу испитивања угљева, који се знатно разликују према прекурсорском материјалу, односно типу керогена у односу на матичне стене за нафту.

Метилдибензотиофенски матурациони однос, *MDBTR* (слике 178, 179; табела 71) је такође недвосмислено указао на вишу и уједачну зрелост нафти Mk-011 и Mk-189 (*MDBTR* у опсегу 3,05-3,65) у односу на узорке Mk-067 и Mk-072 (1,31-1,35), који су мање матурисани, али, међусобом готово идентични. Међутим, као и у претходно дискутованим пољима са изузетком „Велебита“, израчуната рефлексивна витринитна на основу *MDBTR* (Radke, 1988) није показала добру сагласност (%*Rc* 0,61-0,78; табела 71), због ограничености овог параметра, првенствено на високо зреле узорке (Chen *et al.*, 2023).



Слика 178. Расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте НГП „Мокрин“, приказана на примеру нафте Mk-011 (*GC-MS*, фрагментограми јона m/z 184, 198).
 Легенда: AR – ароматична фракција; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.



Слика 179. Расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте НГП „Мокрин“, приказана на примеру нафте Mk-067 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 184, 198).

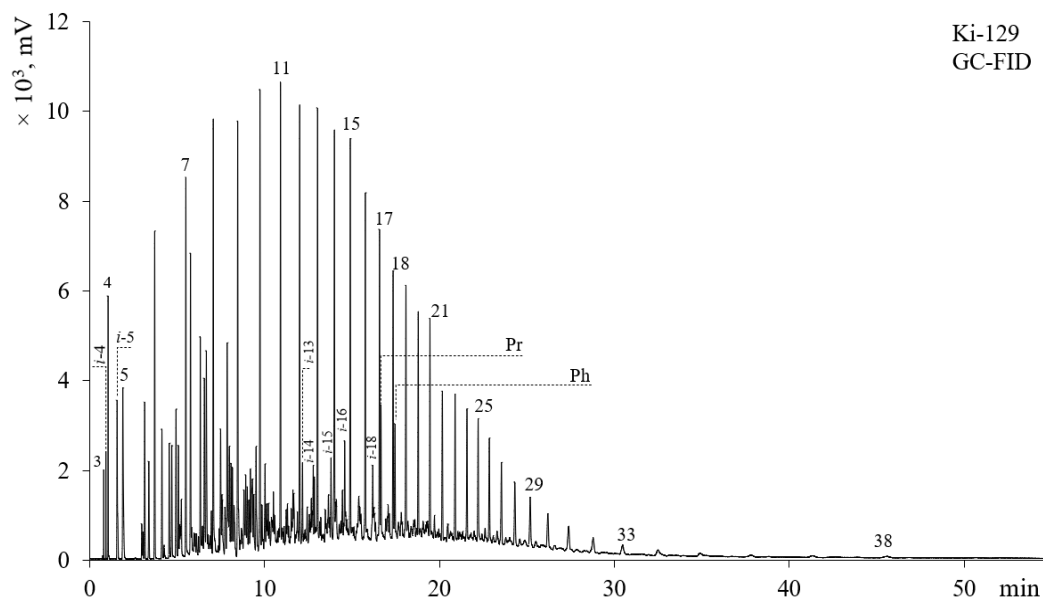
Легенда: AR – ароматична фракција; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.

На основу локација бушотина (интерни податак НТЦ НИС Нафтагаса, д.о.о), нафте Mk-067 и Mk-072 потичу из северозападног дела, а нафте Mk-011 и Mk-189 из југоисточног дела нафтно-гасног поља „Мокрин“. На основу биомаркерске интерпретације, може се закључити да нафте из различитих делова овог поља потичу из различитих матичних стена, које се разликују како по прекурсорском материјалу и палеоусловима формирања, тако и према степену матурисаности.

6.3.5. Биомаркерска анализа нафти нафтно-гасних поља „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“

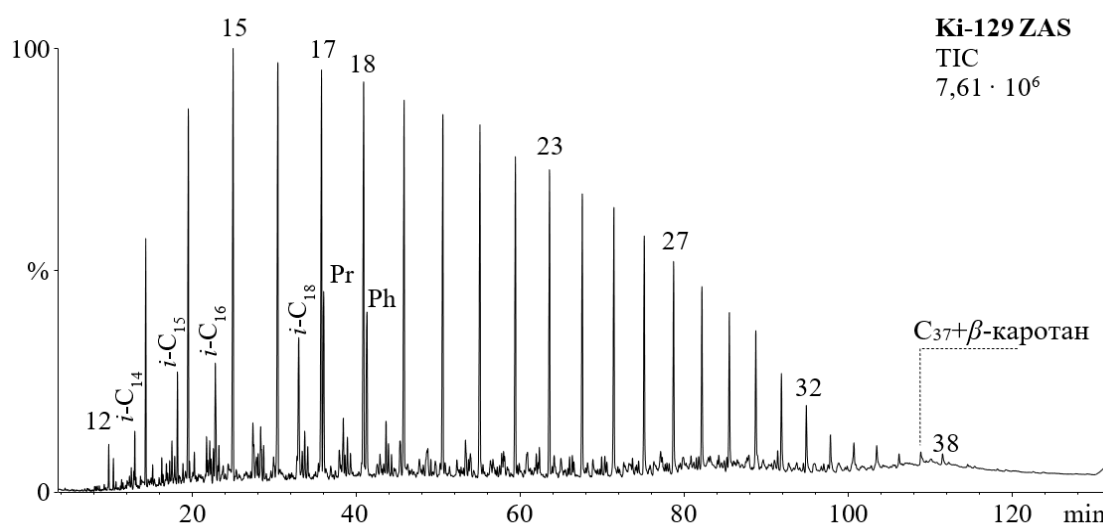
6.3.5.1. Порекло и средина таложења нафти нафтно-гасних поља „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“

n-Алкани су доминантна једињења, како у гасним хроматограмима нафти Ки-109, Ки-110, Ки-129, Ки-143, Kisz-002 и Kisz-005 (слика 180), тако и у хроматограмима укупне јонске струје добијеним гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (слика 181), на основу чега се са сигурношћу може закључити да наведене нафте нису биле изложене микробиолошкој деградацији.



Слика 180. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“ на примеру узорка Ки-129 (GC-FID).

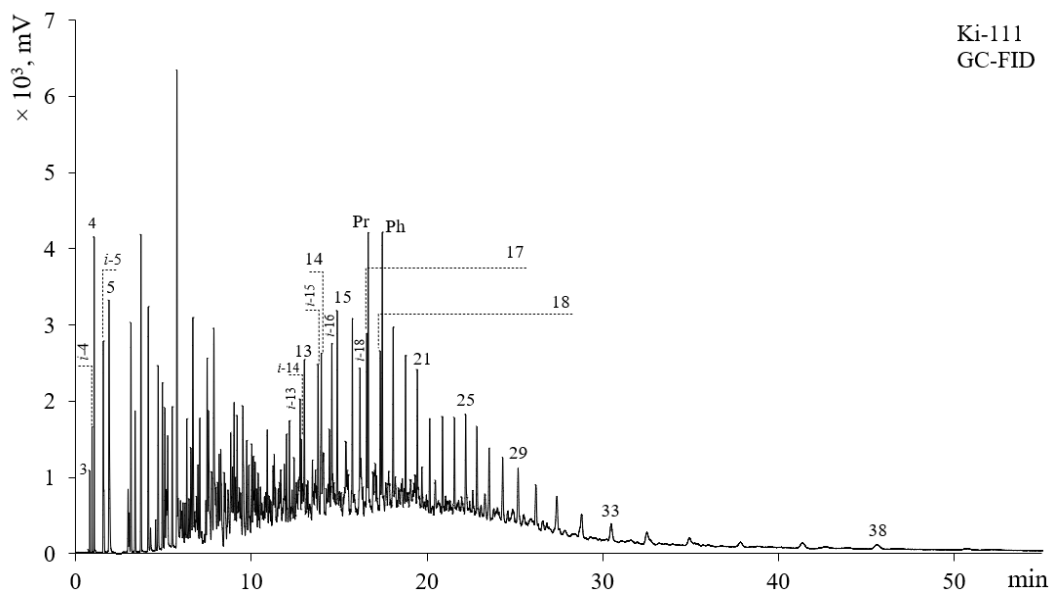
Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 181. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“ на примеру узорка Ки-129 (GC-MS, TIC засићене фракције).

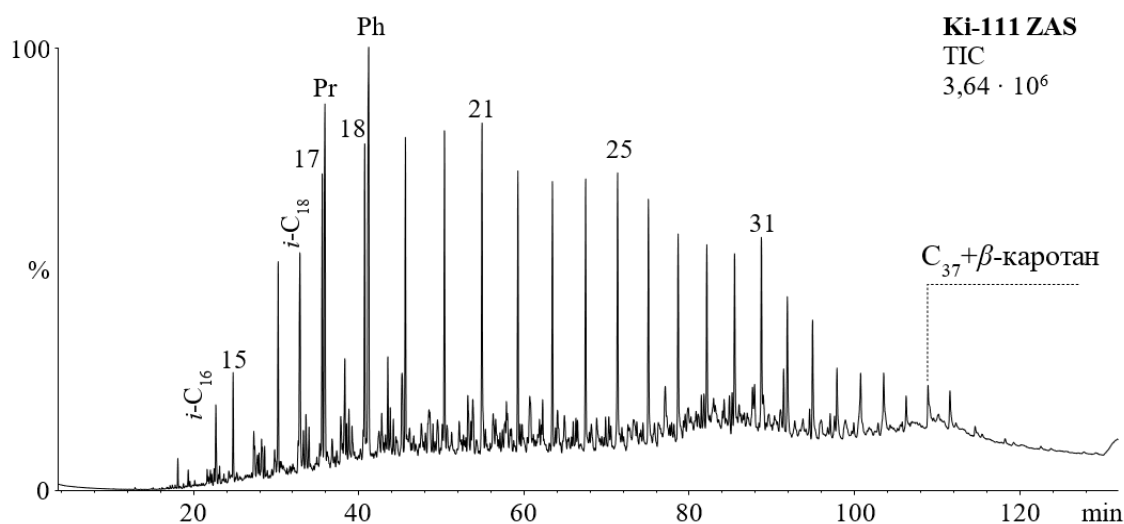
Легенда: ZAS – засићена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. Total Ion Current); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

У осталим анализираним кикиндским нафтама најобилнија једињења у засићеној фракцији су пристан и фитан, али се оне разликују по обилности *n*-алкана. У нафтама Ки-111 и Ки-152 уочава се почетни стадијум биодеградиције нормалних алкана, који су још увек релативно обилни у гасним хроматограмима (слика 182) и хроматограмима укупне јонске струје (слика 183), што указује на I степен биодеградиције.



Слика 182. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ки-111 (GC-FID).

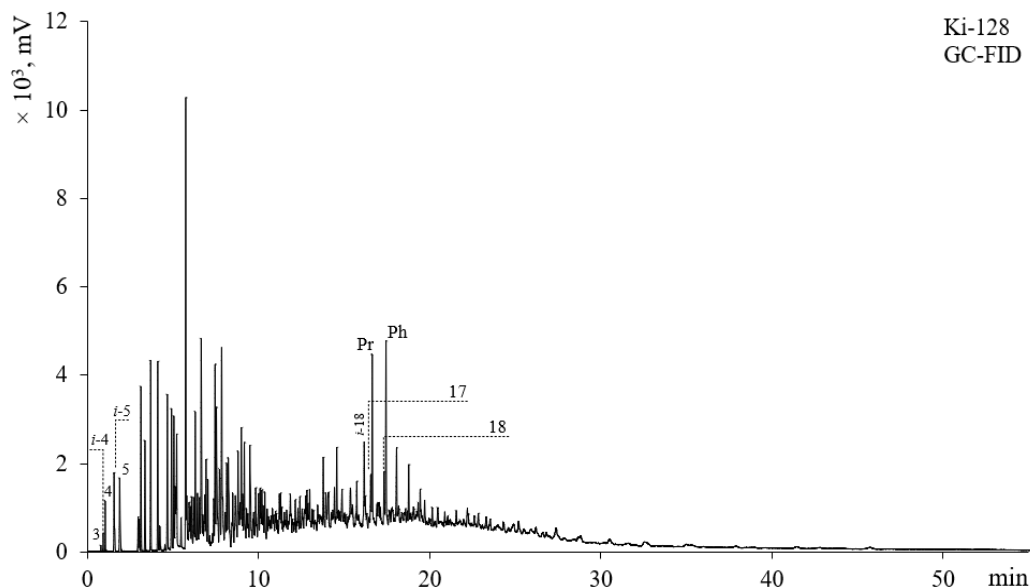
Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 183. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ки-111 (GC-MS, TIC засићене фракције).

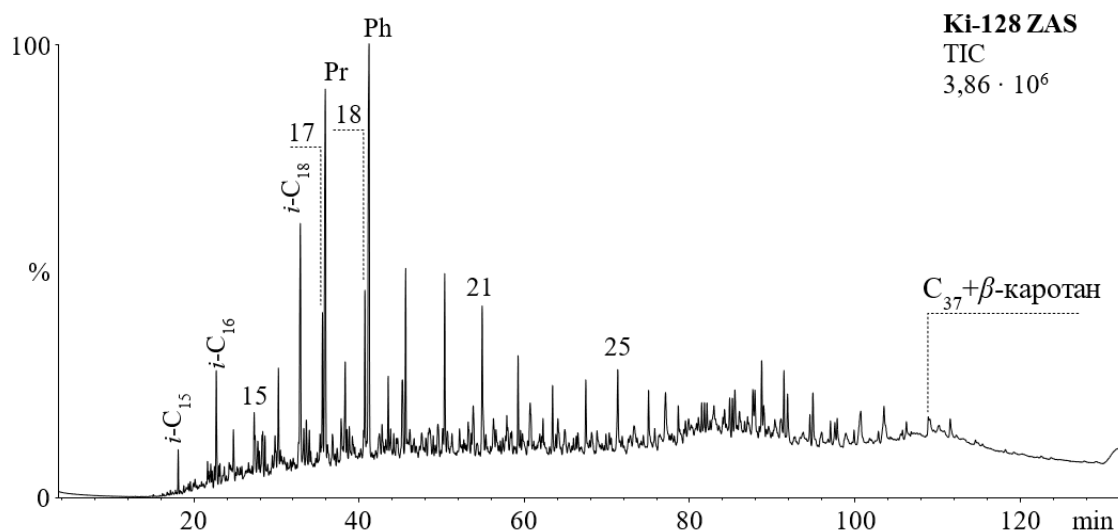
Легенда: ZAS – засићена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. Total Ion Current); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

У нафти Ки-128, *n*-алкани су присутни у ниској обилности (посебно виши хомолози) што упућује на III степен биодеградиције (слике 184, 185), док у узорку Kisz-003 *n*-алкана нема што је индикација IV степена биодеградиције (слике 186, 187). Наведени резултати потврђени су и на основу фрагментограма јона *m/z* 71, типичног за *n*-алкане (слике 188, 189).



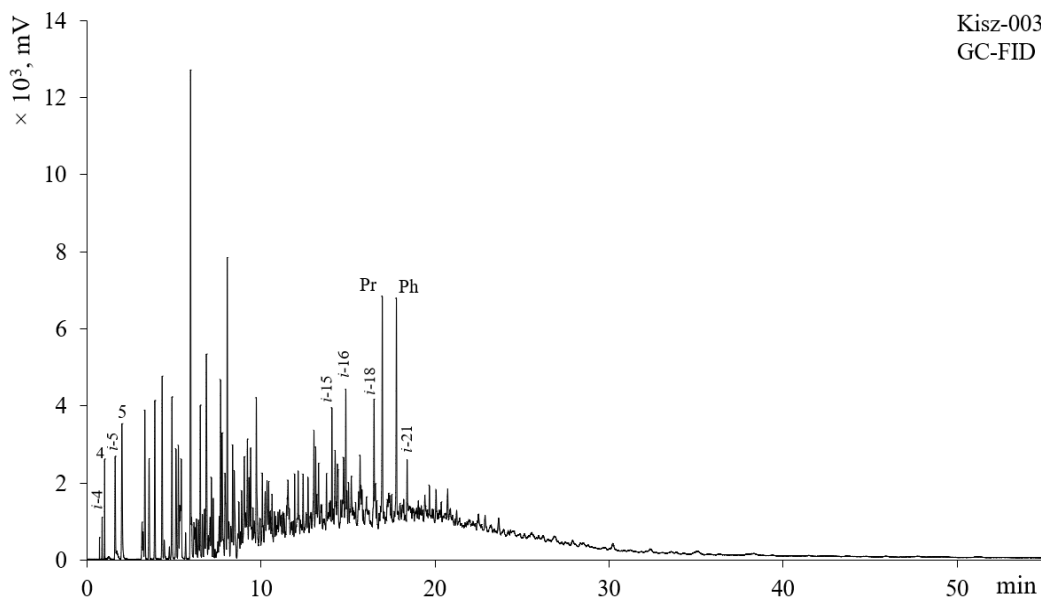
Слика 184. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-128 (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_х –регуларни изопреноид, х означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



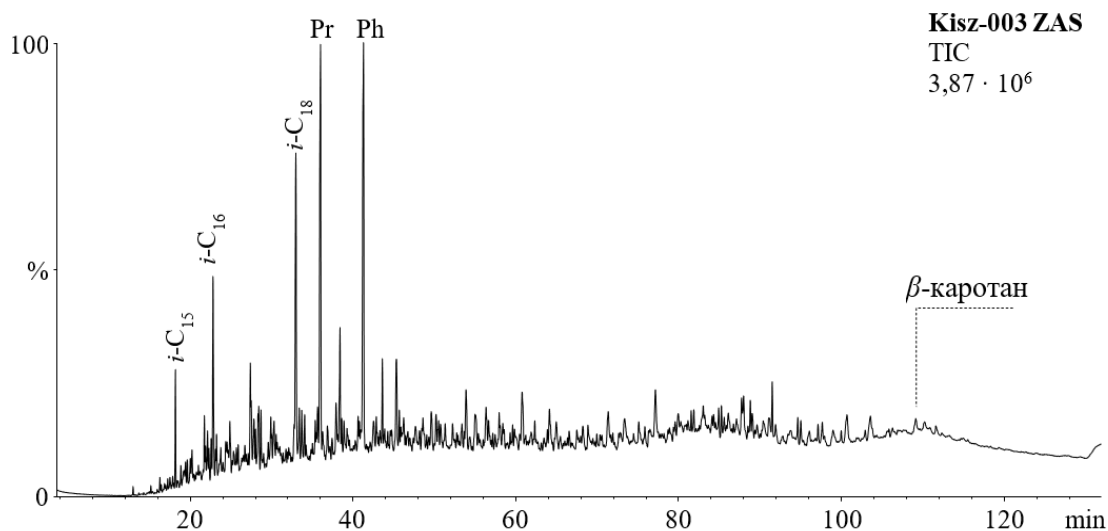
Слика 185. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-128 (GC-MS, TIC засићене фракције).

Легенда: ZAS – засићена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_х –регуларни изопреноид, х означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



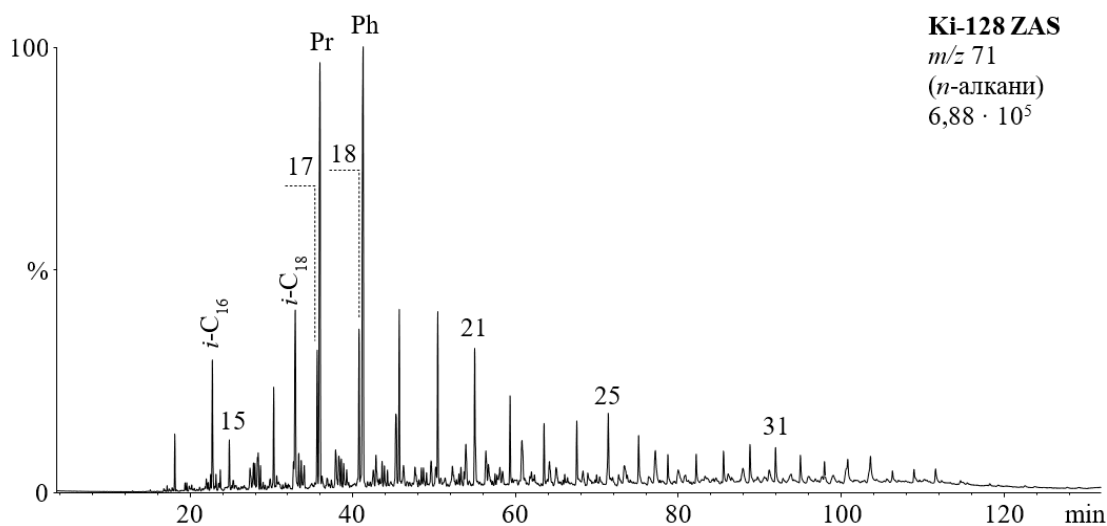
Слика 186. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“ на примеру узорка Kisz-003 (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

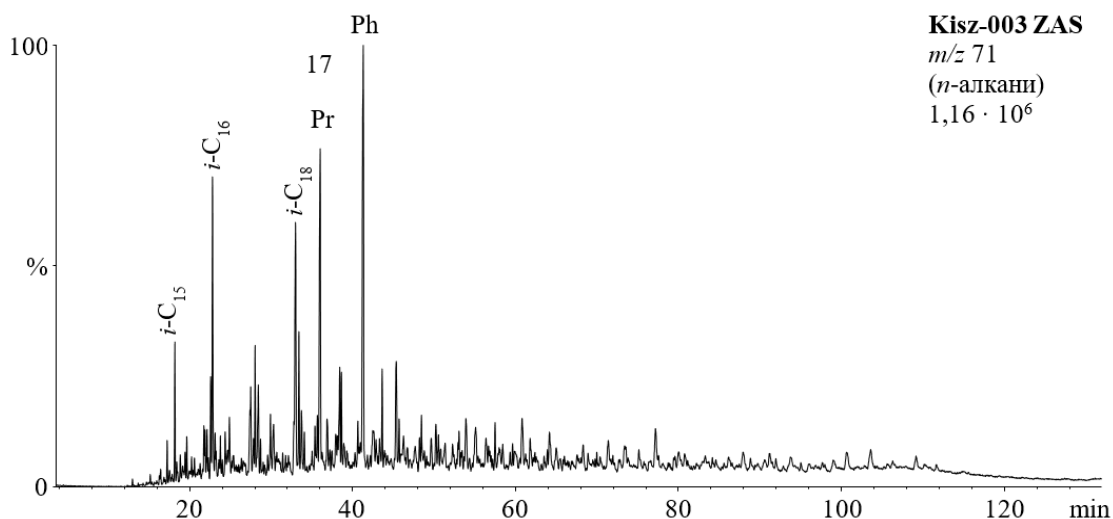


Слика 187. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“ на примеру узорка Kisz-003 (GC-MS, TIC засићене фракције).

Легенда: ZAS – засићена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x – регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



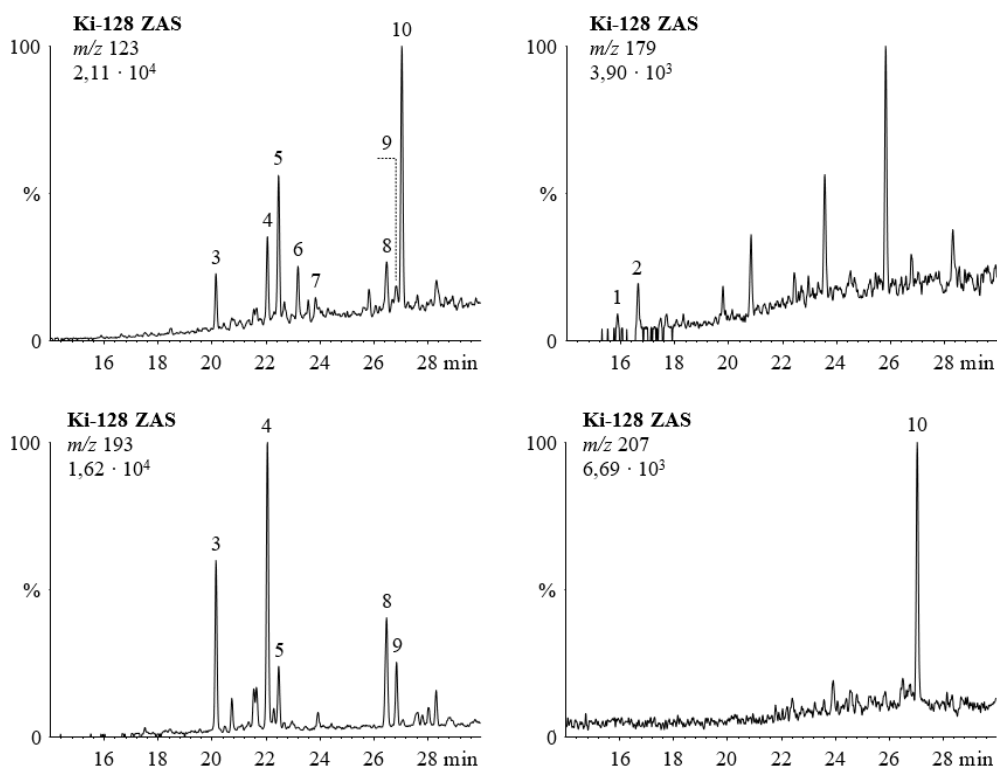
Слика 188. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-128 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 71).
 Легенда: ZAS – засићена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x – регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 189. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру нафте Kisz-003 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 71).
 Легенда: ZAS – засићена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x – регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

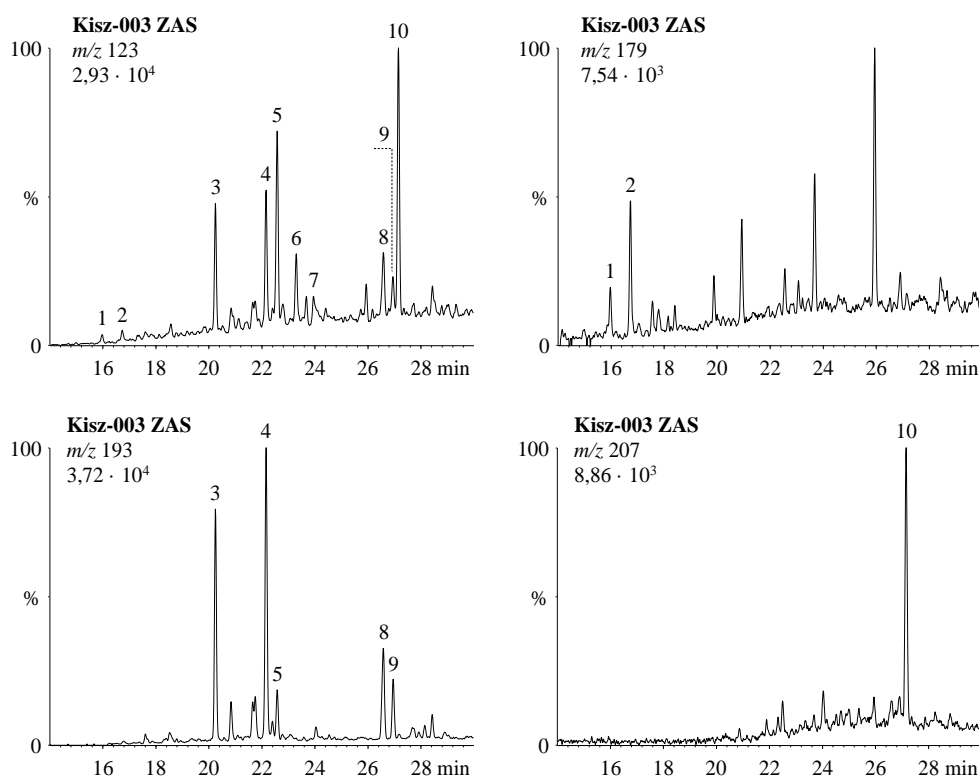
Прецизнија процена степена биодеградације нафти Ki-128 и Kisz-003 изведена је на основу анализе C₁₄-C₁₆ бицикличних сесквитерпана ($m/z = 123, 179, 193$ и 207 ; слике 190, 191). Присуство ових једињења потврђује претпостављени степен деградације, III, односно IV и указује да се расподеле стерана и терпана могу користити за процену геолошке историје нафти.

У необиодеградованом кикиндским нафтама CPI вредности су врло блиске јединици (1,03-1,08) и доминирају нижи *n*-алкани, на шта указују *n*-алкански максимуми у опсегу C₅-C₁₁, ниске вредности TAR ($\leq 0,32$) и високе вредности LHCP ($\geq 2,40$) (табела 72).



Слика 190. Расподела C_{14} – C_{16} бицикличних сесквитерпана за узорак Ki-128.

Легенда: ZAS –засићена фракција; 1, 2 – C_{14} бициклични сесквитерпани; 3, 4, 6 – C_{15} бициклични сесквитерпени (преуређени дримани); 5 – $8\beta(H)$ -дриман; 7, 8, 9 – C_{16} бициклични сесквитерпани (преуређени хоомдримани); 10 – $8\beta(H)$ -хоомдриман.



Слика 191. Расподела C_{14} – C_{16} бицикличних сесквитерпана за узорак Kisz-003.

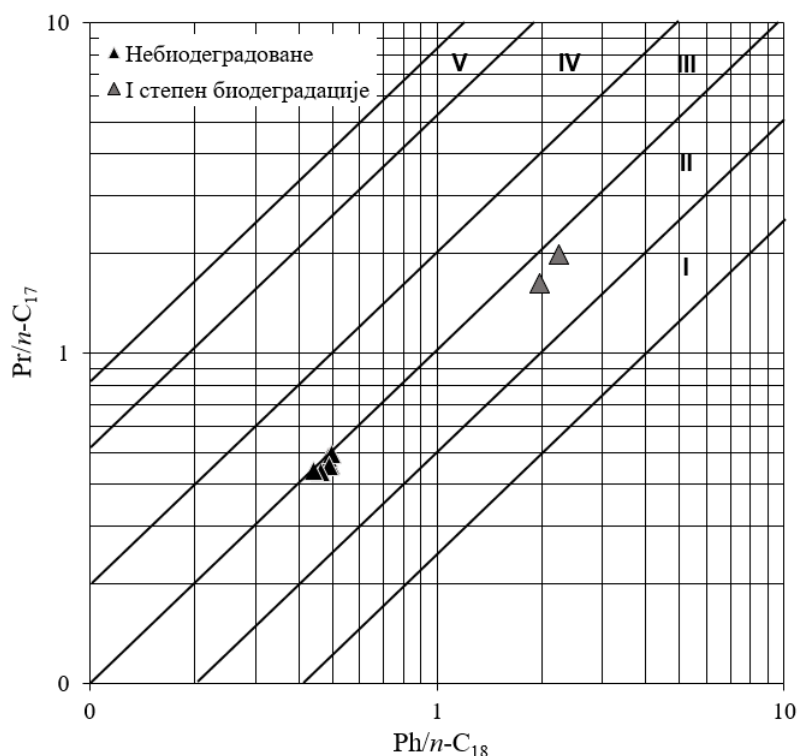
Легенда: за ознаке пикове видети легенду слике 190.

Наведени резултати сугеришу претежно алгално порекло и/или високу матурираност (Peters *et al.*, 2005b). Поред тога, врло сличне расподеле *n*-алкана и врло уједначене бројне вредности поменутих параметара упућују на претпоставку да небиодegradоване кикиндске нафте припадају истом генетском типу. Односи Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ имају скоро идентичне вредности у свим узорцима (табела 72). Дијаграм ова два односа указује на мешовито, акватично-копнено порекло нафте, таложње прекурсорског материјала у прелазној средини и релативно високу зрелост (слика 192; табела 72).

Табела 72. Параметри израчунати из расподеле и обилности *n*-алкана и изопреноида за испитиване нафте НПП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“

Узорак	<i>CPI</i> (16-34)	<i>CPI</i> (24-34)	<i>n</i> -Алкански максимум	TAR	LHCPI	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	Pr/Ph
Ki-109	1,08	1,06	<i>n</i> -C ₉	0,32	2,59	0,46	0,50	1,06
Ki-110	1,06	1,05	<i>n</i> -C ₉	0,30	2,62	0,48	0,49	1,16
Ki-111	1,14	1,10	<i>n</i> -C ₅	0,61	1,61	1,63	1,97	0,92
Ki-128	1,24	1,25	<i>n</i> -C ₆	0,52	2,52	3,24	3,67	0,91
Ki-129	1,04	1,03	<i>n</i> -C ₉	0,32	2,56	0,49	0,50	1,15
Ki-143	1,05	1,04	<i>n</i> -C ₉	0,32	2,52	0,45	0,49	1,06
Ki-152	1,18	1,10	<i>n</i> -C ₅	0,65	1,58	1,99	2,25	0,99
Kisz-002	1,03	1,03	<i>n</i> -C ₁₁	0,31	2,46	0,44	0,46	1,06
Kisz-003	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	0,94
Kisz-005	1,08	1,06	<i>n</i> -C ₈	0,32	2,40	0,44	0,44	1,14

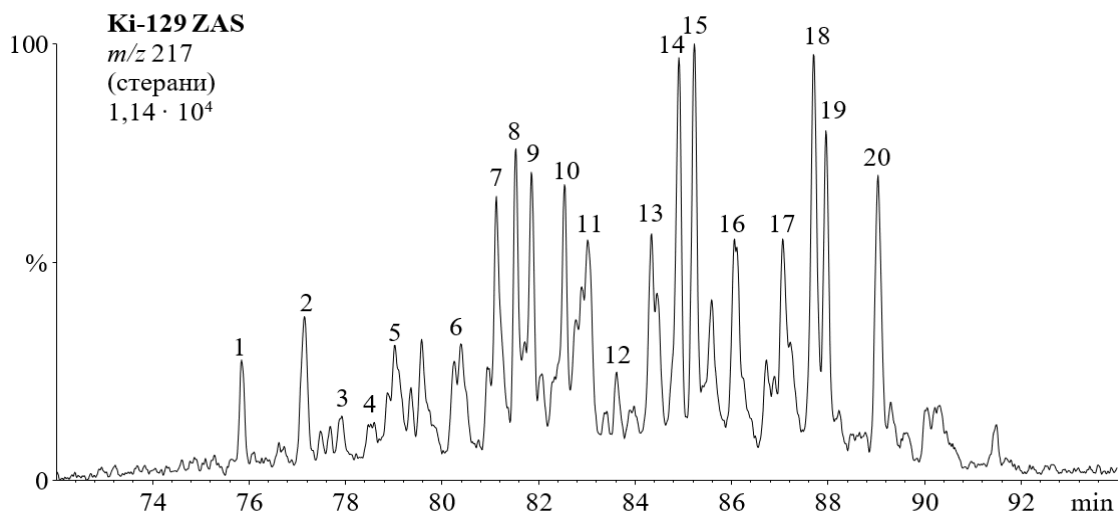
Легенда: Н.О. – није одређен; за ознаке параметара видети легенду табеле 43.



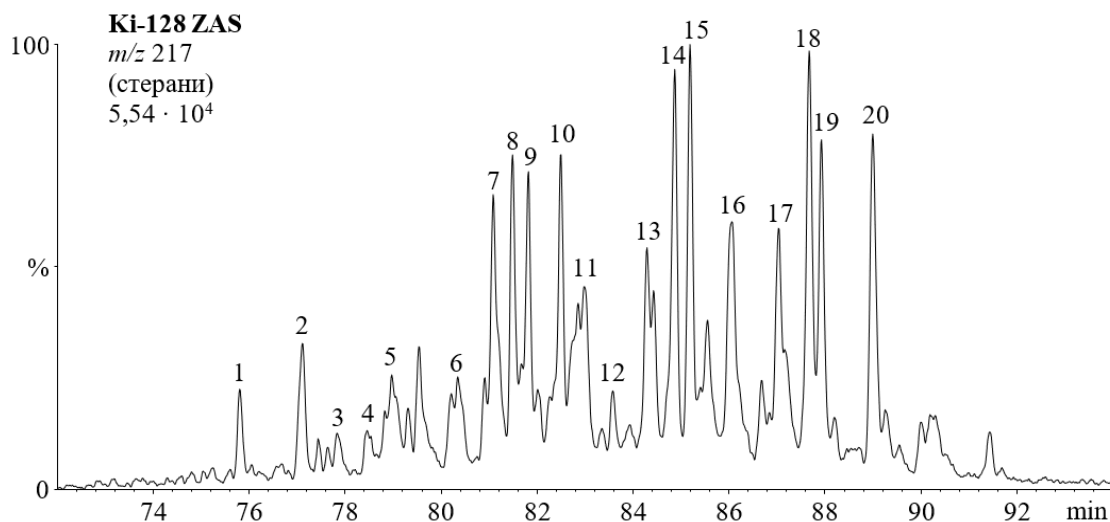
Слика 192. Дијаграм односа Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ за испитиване нафте (Shanmugam, 1985).

Легенда: I – органска супстанца алгалног порекла (кероген типа I), редуциона средина; II – органска супстанца мешовитог акватично-копненог порекла (кероген типа II), претежно редуциона средина; III – органска супстанца мешовитог акватично-копненог порекла (кероген типа II), прелазна средина; IV – тресетно-угљевита органска супстанца (кероген типа III); V – органска супстанца сувоземног порекла (више копнене биљке, кероген типа III), оксидациона средина.

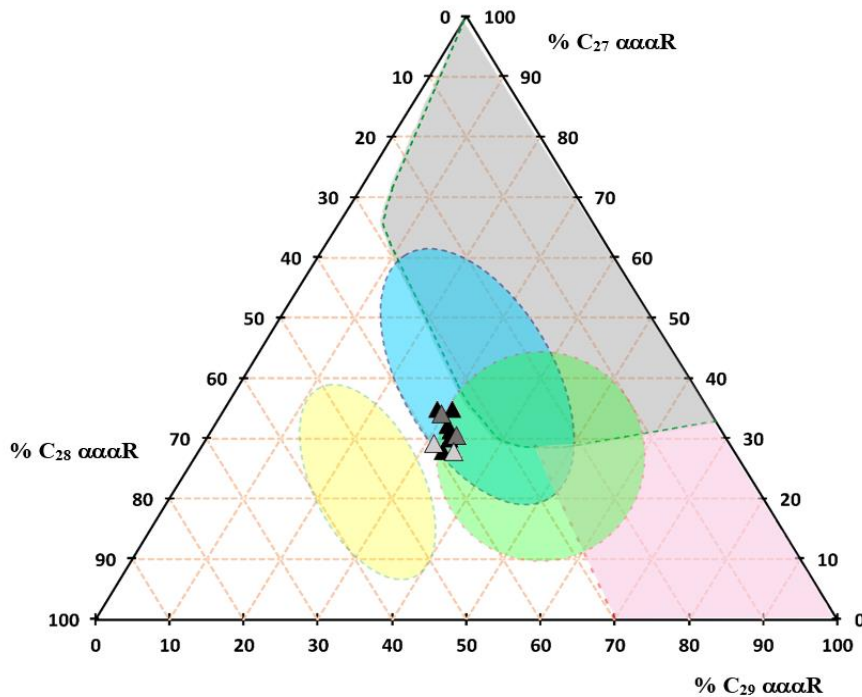
Расподеле регуларних C_{27} - $C_{29}\alpha\alpha(R)$ стерана (слике 193, 194, 195, табела 73) су врло уједначене, и у свим узорцима (укључујући и биодеградоване нафте) карактершу се благом доминацијом C_{28} хомолога. Триангуларни дијаграм расподеле регуларних C_{27} - $C_{29}\alpha\alpha(R)$ стерана потврђује мешовито порекло нафте са нешто већим уделом акватичних организама, алги и бактерија, у односу на копнене биљке у прекурсорком материјалу (слика 16; Volkman 1986, 2003).



Слика 193. Расподела стерана и диастерана за нафте из НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ки-129 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 217).
 Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.



Слика 194. Расподела стерана и диастерана за нафте из НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ки-128 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 217).
 Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.



Слика 195. Процена порекла и средине таложенија на основу расподеле C_{27} - C_{29} стерана за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ (Yang et al., 2023a).

Легенда: жута зона: дијатомеје; плава зона: планктон, бактерије; зелена зона: планктон, копнене биљке; сива зона: планктон, алге; розе зона: копнене биљке;

▲ небиодеградоване нафте; ▲ I степен биодеградиције; ▲ III – IV степен биодеградиције;

$\% C_{27} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{27} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$;

$\% C_{28} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{28} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$;

$\% C_{29} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$.

Табела 73. Изворни стерански и терпански параметри и релативна обилност изорениератана за испитиване нафте НГП НГП Кикинда“ и „Кикинда северозапад“

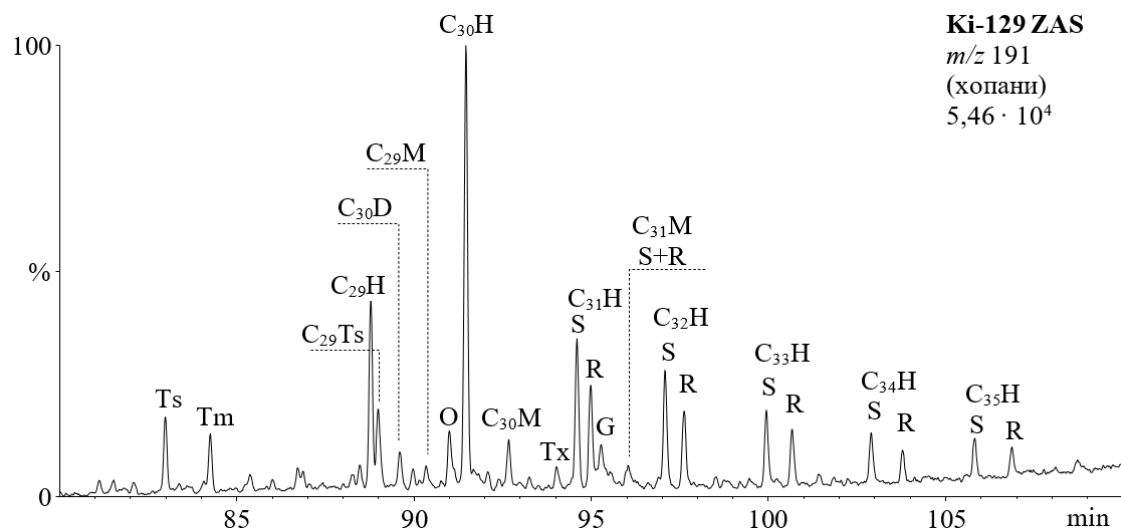
Узорак	$C_{27} \alpha\alpha (R)$ (%)	$C_{28} \alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{29} \alpha\alpha(R)$ (%)	GI	OI	$Ster/Hop$	Tx/O	Изорениератан (%)
Ki-109	34,81	34,58	30,60	1,50	1,56	0,89	0,34	Н.И.
Ki-110	32,11	36,60	31,29	1,46	1,61	0,83	0,32	Н.И.
Ki-111	33,94	36,47	29,59	1,30	1,84	1,19	0,32	0,10
Ki-128	29,04	39,84	31,12	1,27	1,84	1,19	0,36	0,16
Ki-129	34,85	36,55	28,60	1,49	1,62	0,93	0,34	Н.И.
Ki-143	29,89	37,36	32,76	1,27	1,59	0,81	0,38	Н.И.
Ki-152	30,38	36,21	33,41	1,33	1,86	1,22	0,34	0,14
Kisz-002	27,78	39,39	32,83	1,41	1,64	0,91	0,32	Н.И.
Kisz-003	27,63	37,96	34,40	1,39	1,72	1,00	0,35	Н.И.
Kisz-005	31,16	36,67	32,16	1,21	1,61	0,94	0,39	Н.И.

Легенда: Н.И. – није идентификован; за остале ознаке параметара видети легенду табеле 44.

Однос суме стерана и хопана ($Ster/Hop$) у опсегу 0,81-0,94 у небиодеградованим нафтама указује на благу доминацију бактеријске биомасе у односу на алге у прекурсорком материјалу (табела 73). Интересантно, биодеградоване нафте су показале нешто више вредности овог параметра 1,00-1,22, поготову у нафтном пољу Кикинда. Познато је да редослед разградње угљоводоника у процесу биодеградиције није потпуно идеалан, тј. да резистентније класе једињења могу бити „нападнуте“ од стране микроорганизама и пре комплетне потрошње мање резистентних класа. Међутим, код кикиндских нафти I степена биодеградиције, мала је вероватноћа да су расподеле стерана и хопана нарушене, те наведени

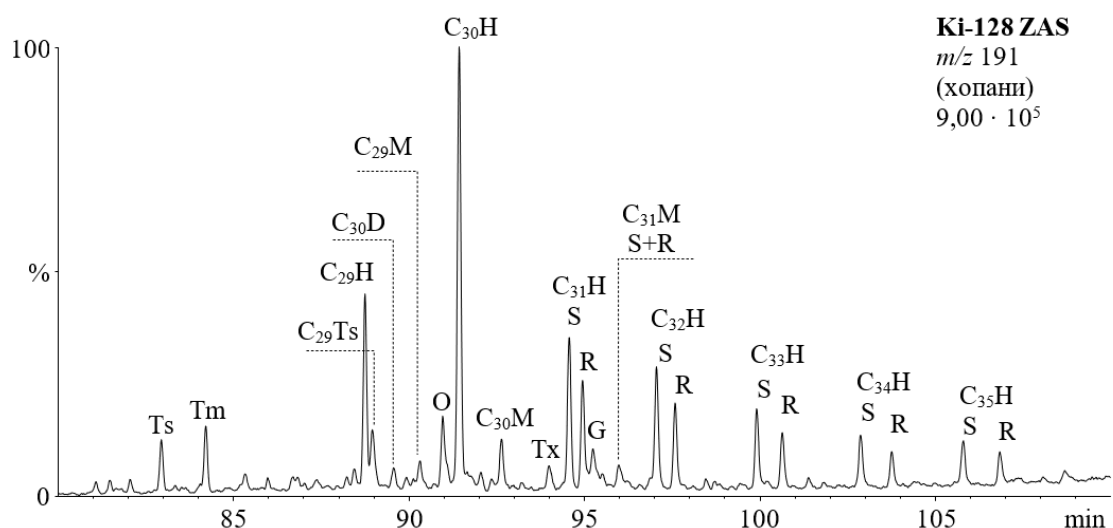
результат може бити индикатор нешто већег удела алгалне биомасе. Серија *n*-алкилнафталена са дугим алкил низом ($>C_4$), типична за алге *Botryococcus braunii* и *Gloeocapsomorpha prisca* (Lu *et al.*, 2011), у кикиндским нафтама није идентификована што може бити показатељ повећаног садинитета у средини таложења или пак последица високог степена матурације (видети поглавље 6.3.5.2).

Вредности гамацеранског индекса (*GI*) у опсегу 1,21-1,50 (слике 196, 197, табела 73), упућују на органску супстанцу претежно акаватичног порекла и стратификацију воденог стуба (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995).



Слика 196. Расподела хопана за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-129 (*GC-MS*, фрагментограм јона *m/z* 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; H – $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан; M – $17\beta(H)21\alpha(H)$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – $C_{27} 18\alpha(H)-22,29,30$ -*trishnor*неохопан; Tm – $C_{27} 17\alpha(H)-22,29,30$ -*trishnor*хопан; $C_{29}Ts$ – $C_{29} 18\alpha(H)-30$ -*nor*неохопан; D – $C_{30} 17\alpha(H)$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан..



Слика 197. Расподела хопана за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-128 (*GC-MS*, фрагментограм јона *m/z* 191).

Легенда: ZAS – фракција засићених угљоводоника; H – $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан; M – $17\beta(H)21\alpha(H)$ моретан; R и S означавају апсолутну конфигурацију атома C-22 у молекулу хопана; Ts – $C_{27} 18\alpha(H)-22,29,30$ -*trishnor*неохопан; Tm – $C_{27} 17\alpha(H)-22,29,30$ -*trishnor*неохопан; $C_{29}Ts$ – $C_{29} 18\alpha(H)-30$ -*nor*неохопан; D – $C_{30} 17\alpha(H)$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

Присуство олеанана (О) и тараксастана (Тх) у свим нафтама (слике 196, 197; табела 73) недвосмислено указује на допринос скривеносеменица (ангиосперми) у прекурсорском материјалу. Поред тога, имајући у виду да су скривеносеменице постале распрострањене тек током горње креде, присуство ових биомаркера индикује кредну или млађу стратиграфску припадност (Peters *et al.*, 2005b).

Однос пристана и фитана (Pr/Ph) у кикиндским нафтама је у опсегу 0,92-1,16 (табела 72), и индикује слабо редуциону до субоксичну средину таложења прекурсорског материјала. Томе у прилог иду и вредности односа C₃₅ и C₃₄ αβ (S) хопана у опсегу 0,80 -1,01 (слике 196, 197 табела 74). У свим узорцима, упркос високој матурацији (поглавље 6.3.5.2), присутан је β-каротан, додуше у ниској концентрацији (табела 74; више обилности у биодegradованим нафтама су вероватно последица нижег садржаја/одсуства *n*-алкана), што такође указује на благо редуционе до субоксичне услове у депозиционој средини.

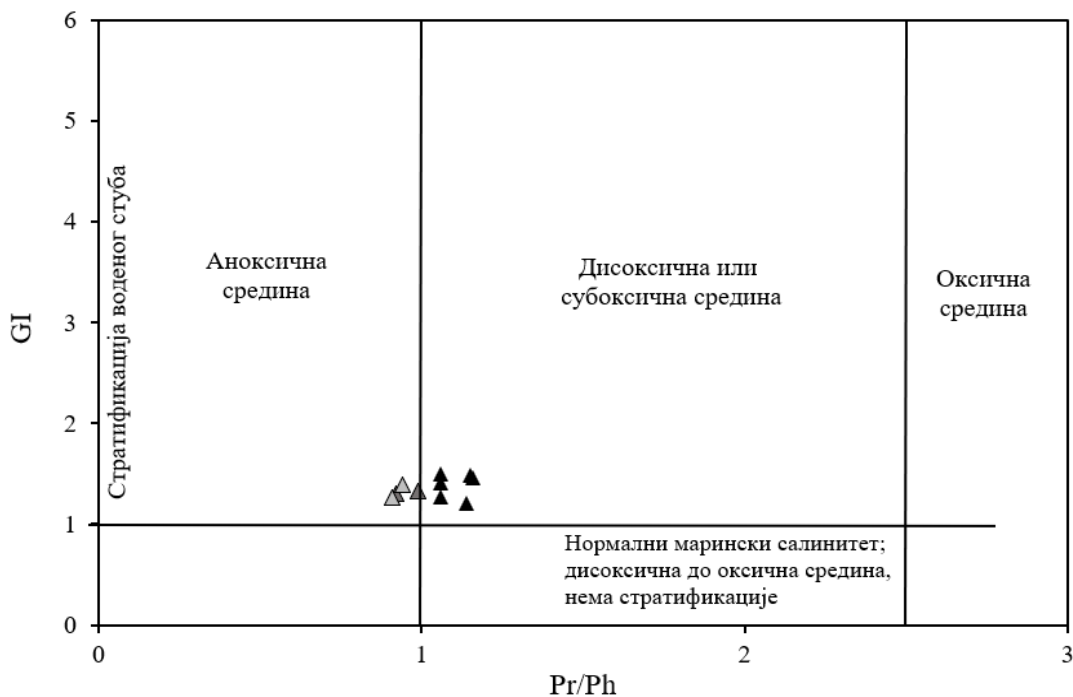
Табела 74. Параметри средине таложења и релативна обилност β-каротана за испитиване нафте „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“

Узорак	$\frac{C_{35} \alpha\beta (S+R)}{C_{34} \alpha\beta (S+R)} H$	C ₂₆ /C ₂₅ TT	(C ₁₉ + C ₂₀) TT (%)	C ₂₁ TT (%)	C ₂₃ TT (%)	C ₃₀ dia/C ₂₉ Ts	MTCI	β-каротан (%)	C ₂₉ H/C ₃₀ H
Ki-109	0,91	1,55	45,53	22,77	31,71	0,48	0,42	0,08	0,42
Ki-110	0,82	1,14	48,09	20,71	31,20	0,54	0,40	0,09	0,42
Ki-111	0,95	1,36	37,48	23,61	38,91	0,40	0,45	0,25	0,43
Ki-128	0,93	1,61	37,59	25,10	37,31	0,42	0,47	0,31	0,43
Ki-129	0,92	1,27	46,83	23,12	30,05	0,55	0,43	0,10	0,43
Ki-143	0,83	1,12	48,59	22,62	28,79	0,59	0,42	0,14	0,43
Ki-152	1,02	1,33	39,41	24,51	36,07	0,42	0,45	0,31	0,43
Kisz-002	0,91	1,53	48,08	22,72	29,20	0,51	0,49	0,16	0,42
Kisz-003	0,93	1,25	46,16	23,03	30,81	0,48	0,39	0,34	0,42
Kisz-005	0,89	1,36	49,98	21,82	28,20	0,49	0,43	0,17	0,42

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 45.

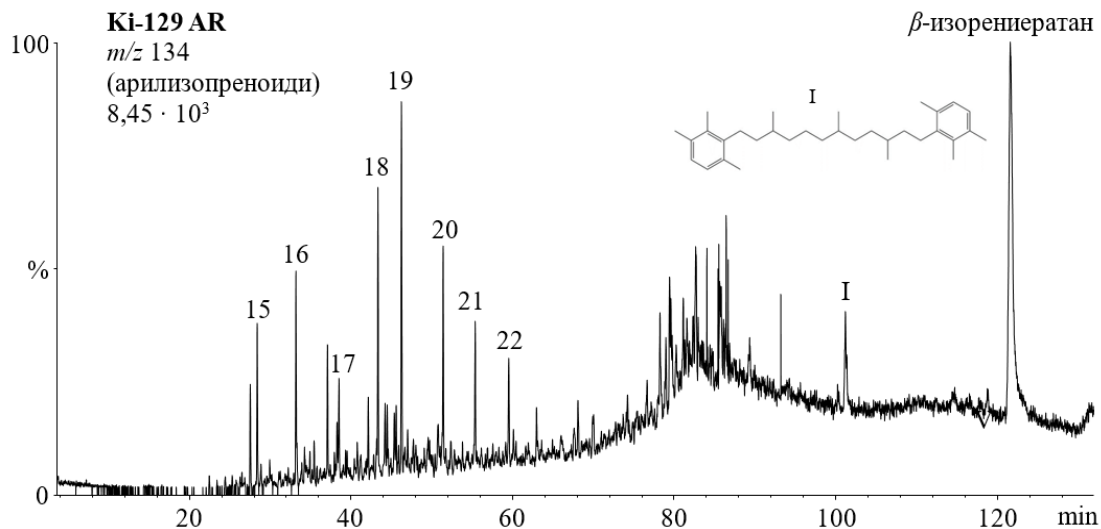
Дијаграм зависности параметара *GI* и Pr/Ph (слика 198) указује на претежно дисоксичну-субоксичну средину таложења и стратификацију воденог стуба. Сагласно томе у кикиндским нафтама је идентификован изорениератан и серија арилизопреноида (слике 199, 200), али као и β-каротан у ниској концентрацији. Овај резултат је доказ доприноса аноксичне фотосинтетске зелене сумпорне бактерије (*Chlorobiaceae*) прекурсорској органској супстанци (Schwark, Frimmel, 2004) и повременог присуства фотичне зоне аноксије (Koopmans *et al.*, 1996a; Kluska *et al.*, 2013).

Однос C₂₅/C₂₆ трицикличних терпана (C₂₅/C₂₆ TT; слике 201, 202, табела 74) је виши од 1 у свим узорцима и индикује маринску средину таложења (Peters *et al.*, 2005b). Међутим, у расподели (C₁₉+C₂₀), C₂₁ и C₂₃ трицикличних терпана (TT) доминирају (C₁₉+C₂₀) хомолози, типични за сувоземну биљну биомасу, са изузетком три биодegradована узорка из нафтног поља Кикинда (најобилнији C₂₃ TT; табела 74), код којих је и однос *Ster/Hop* > 1 (табела 73).



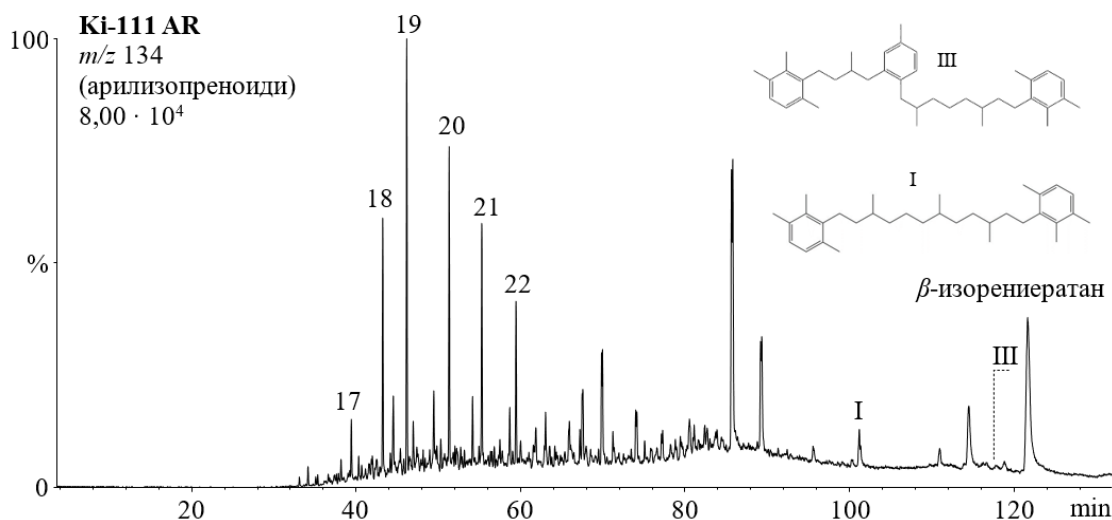
Слика 198. Дијаграм односа GI и Pr/Ph за испитиване нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ (Fang *et al.*, 2019).

Легенда: GI – гамацерански индекс = $\text{гамацеран} \times 10 / (\text{гамацеран} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-хопан})$; Pr – пристан; Ph – фитан. \blacktriangle небiodeградоване нафте; \blacktriangle I степен биодеградације; \triangle III – IV степен биодеградације.



Слика 199. Расподела арилизопреноида за нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-129 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 134).

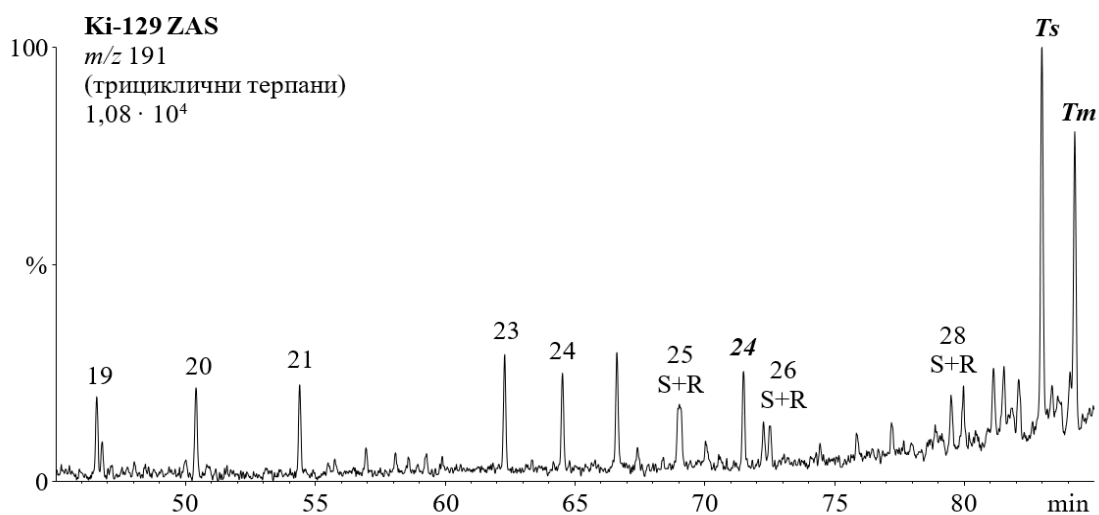
Легенда: AR – ароматична фракција; арилизопреноиди су означени према укупном броју C-атома; I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)bis(1,2,4-триметилбензен).



Слика 200. Расподела арилизопреноида за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-111 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 134).

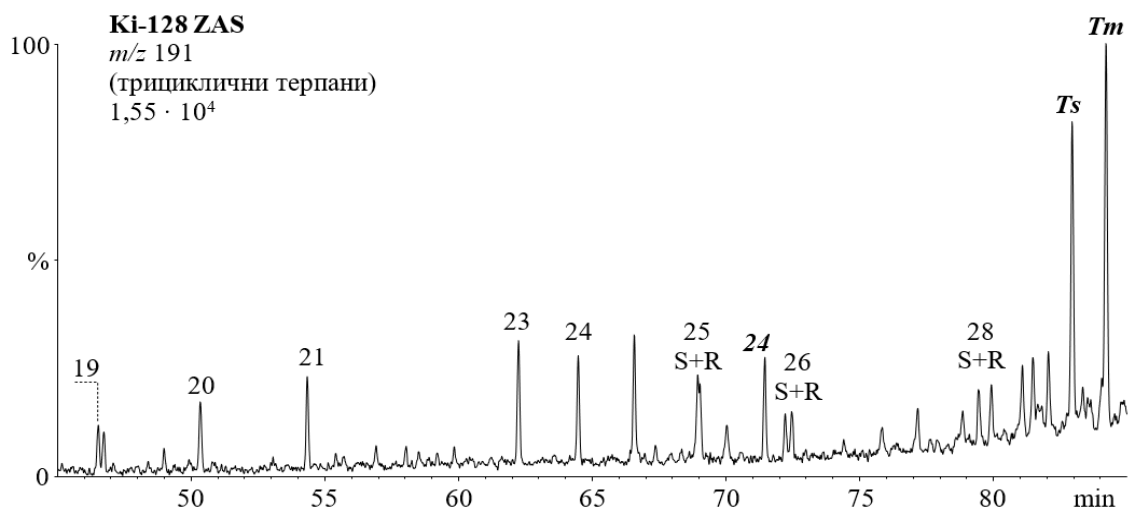
Легенда: AR – ароматична фракција; арилизопреноиди су означени према укупном броју C-атома; I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)bis(1,2,4-триметилбензен); II – 2-(4-(2-(2,6-диметил-8-(2,3,6-триметилфенил)октил)-5-метилфенил)-3-метилбутил)-1,3,4-триметилбензен.

Имајући у виду да су трициклични терпани резистентнији на микробиолошку разградњу од стерана и хопана, добијени резултат указује на нешто већи допринос акватичне биомасе у ове три нафте. Према триангуларном дијаграму релативне обилности ТТ кикиндске нафте се налазе у зони маринске делтне средине (слика 203; Lu *et al.*, 2023), где маринско/сувоземни карактер органског материјала седимената варира са удаљеношћу од обале (Murray *et al.*, 1997).



Слика 201. Расподела трицикличних терпана за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-129 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

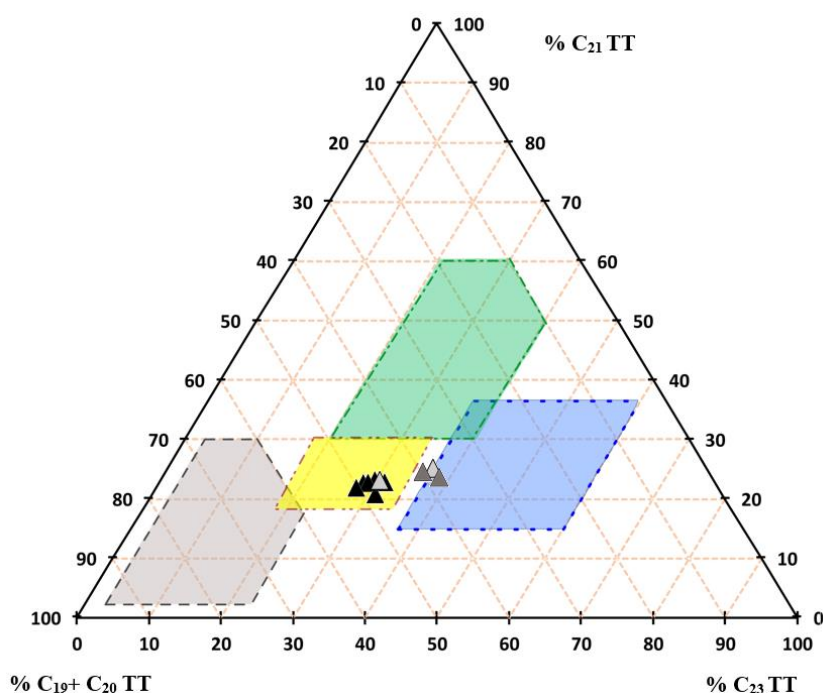
Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; 24 – C₂₄ тетрациклични терпан; Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorхопан.



Слика 202. Расподела трицикличних терпана за нафте НГП „Кикинда“ и

“Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ки-128 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; 24 – C₂₄ тетрациклични терпан; Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorхопан.



Слика 203. Триангуларни дијаграм релативне обилности (C₁₉+C₂₀), C₂₁ и C₂₃ трицикличних терпана (ТТ) за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“ (Lu *et al.*, 2023).

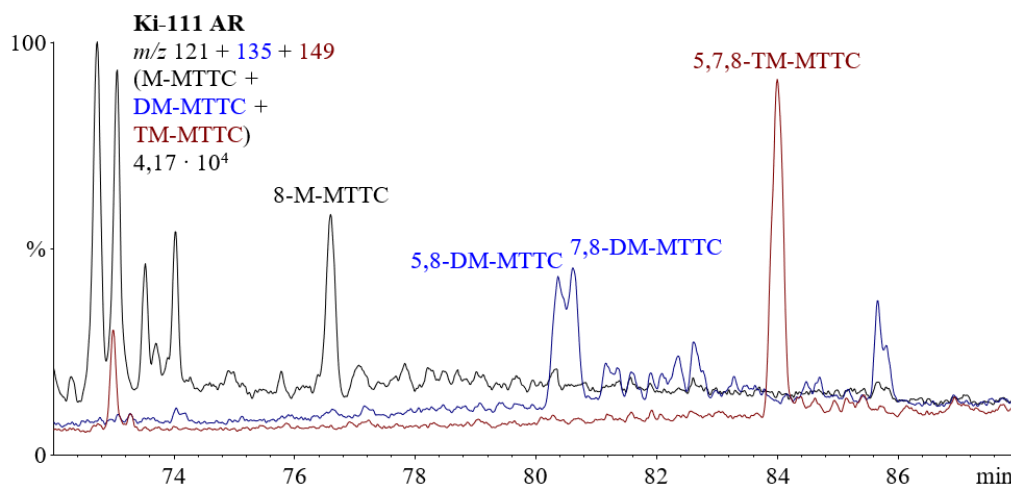
Легенда: Плава зона: моринска или слана језерска средина; зелена зона: слатководна језерска средина; сива зона: мочварна средина; жута зона: флувијална (речна) или делтна средина.

▲ небiodeградоване нафте; ▲ I степен биодеградације; ▲ III – IV степен биодеградације.

Однос C₃₀ диахопан/C₂₉ Ts (C₃₀ dia/C₂₉ Ts; табела 74), користи се као индикатор средине таложења, будући да има више вредности у нафтама из оксидационих средина, које потичу из матичних стена богатим минералима типа глина. Са друге стране, овај параметар зависи и од матурације, пошто је молекулско-механичким израчунавањима показано да је C₃₀ диахопан стабилнији од C₂₉ Ts (Kolaczowska *et al.*, 1990). Међутим, иако су кикиндске

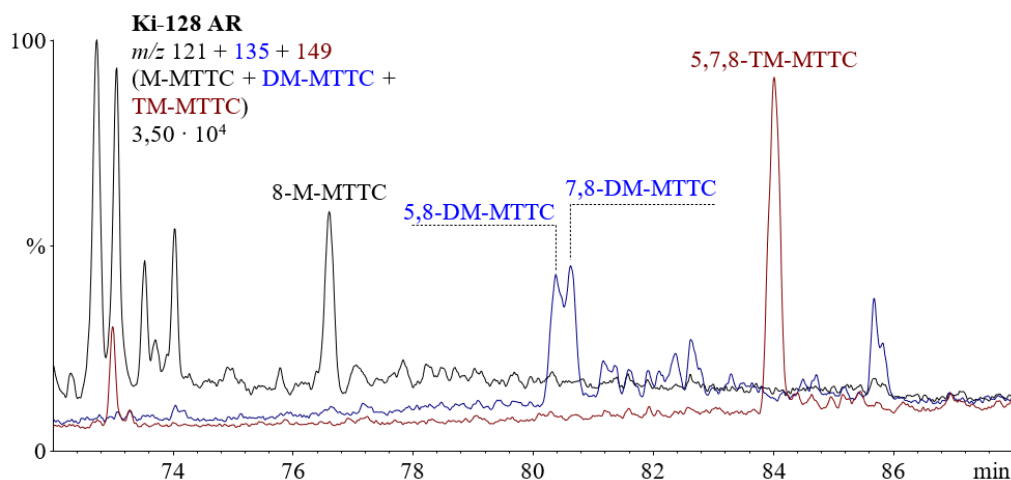
нафте високе матурисаности (поглавље 6.3.5.2), вредности C_{30} диахопан/ C_{29} Ts < 0,59 потврђују благо редуциону до субоксичну средину таложења. У прилог овоме иду и релативно ниске вредности односа dia/(dia+ster) < 0,27 (табела 74), пошто је познато да су повећани садржаји диастерана типични за висок степен зрелости, повишен садржај минерала глина у матичним стенама и оксидациону, киселу палеосредину. На основу вредности параметра C_{29} 17 α (H)21 β (H)-хопан/ C_{30} 17 α (H)21 β (H)-хопан < 0,6 (C_{29} H/ C_{30} H; табела 74), може се претпоставити да матичне стене испитиваних нафти по литолошком саставу нису марински карбонати.

Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хромани (МТТС) су детектовани у ароматичној фракцији свих кикиндских нафти (слике 204, 205).



Слика 204. Расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана) за нафте НПП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“, приказана на примеру узорка Ки-111 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

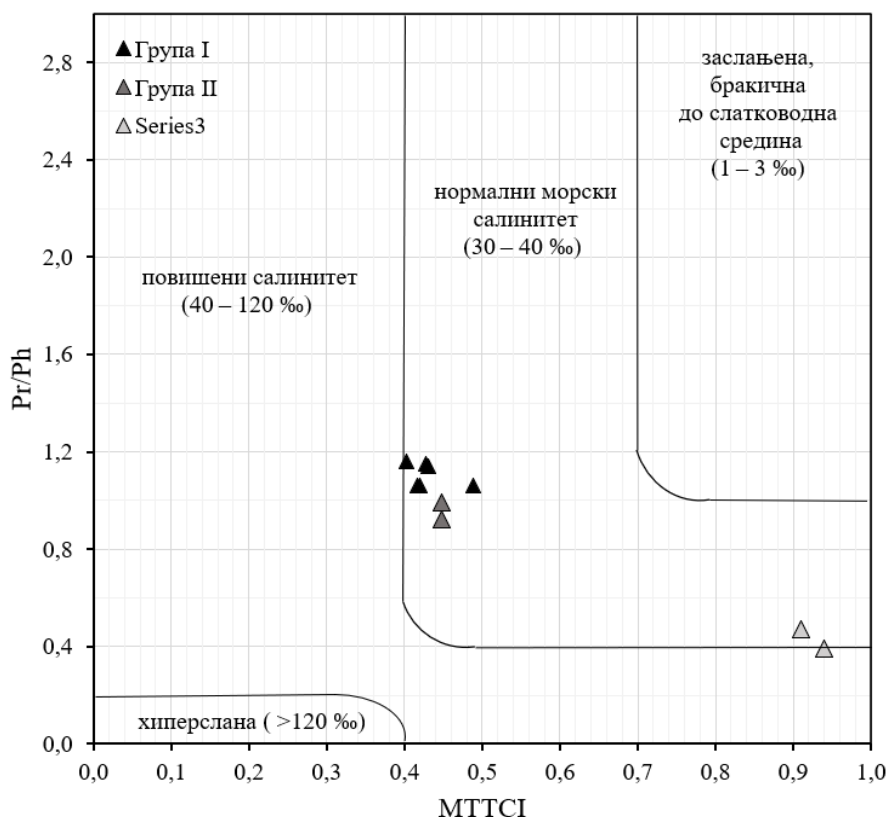
Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.



Слика 205. Расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана) за нафте НПП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“, приказана на примеру узорка Ки-128 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.

Најзаступљенији је 5,7,8-триметил-МТТС (39-47 %), али су присутни и 8-метил-МТТС (9-25 %), 5,8-диметил-МТТС (18-25 %) и 7,8-диметил-МТТС (12-18 %). Наведена расподела МТТС заједно са вредношћу *MTTCI* индекса у интервалу 0,39-0,49 (табела 74) указује да је органска супстанца таложена у сланој средини, чији салинитет одговара нормалној, морској средини (слика 206; Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).



Слика 206. Дијаграм параметара Pr/Ph и $MTTCI$ за испитиване нафте НГП „Киќинда“ и „Киќинда северозапад“ (Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

Легенда: $MTTCI = 5,7,8\text{-TM-MTTC} / (8\text{-M-MTTC} + 5,8\text{-DM-MTTC} + 7,8\text{-DM-MTTC} + 5,7,8\text{-TM-MTTC})$;
 $MTTC$ – Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хроман; Pr – пристан; Ph – фитан;
 ▲ небиодegradоване нафте; ▲ I степен биодegradације; ▲ III – IV степен биодegradације.

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да киќиндске нафте имају различита својства у смислу биодegradације, од небиодegradованих нафти, преко нафти I, III, до IV степена биодegradације. Међутим без обзира на степен биодegradације изворни параметри указали су на велику сличност, тј. да оне припадају истом генетском типу (посебно код нафти из поља „Киќинда северозапад“). Генерално, прекурсорска органска супстанца је била мешовитог порекла, са већим уделом алгалне и бактеријске бимасе, него виших копнених биљака. Нафте су таложене слабо редукиционој до субоксичној сланој средини маринске делте у којој је маринско/сувоземни карактер органског материјала седимената варирао са удаљеношћу од обале.

За биодegradоване нафте нафтног поља „Киќинда“ (степен биодegradације I и III) према неким параметрима (нпр. расподела ТТ, однос *Ster/Hop*) запажен је нешто већи удео алгалне биомасе. Имајући у виду, да на I степену биодegradације расподеле и обилности терпанских и стеранских биомаркера не би требало да буду нарушене, остаје донекле отворено питање, да ли су детектоване разлике последица специфичне, врло неселективне биодegradације, малих разлика у прекурсорском материјалу (у маринској делтној средини), или пак дужине миграционог пута, с обзиром да су резервоар стене биодegradованих нафти на око 400 m мањој дубини у односу на небиодegradоване. Са друге стране, наведене разлике

између небiodeградованих нафти и биодеградоване нафте (Kisz-003) у нафтном пољу „Кикинда северозапад“ нису запажене упркос, IV степену биодеградације и истој разлици у дубини одговарајућих резервоарских стена. Стога се може закључити да су мале варијације у изворним параметрима нафти поља „Кикинда“ највероватније последица малих разлика у прекурсорском материјалу у маринској делтној средини.

6.3.5.2. Матурисаност нафти нафтно-гасних поља „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“

Однос 22(S) и 22(R) епимера C₃₁ хопана, изражен као C₃₁ αβ(S)/C₃₁ αβ (S+R) је у равнотежном опсегу (табела 75), што је уобичајено за све нафте, будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже на почетку катагенетске фазе (Peters *et al.*, 2005a). Однос C₃₀ βα моретана и C₃₀ αβ хопана (C₃₀M/C₃₀H) одговара равнотежној вредности (0,15) за нафте терцијарне старости, која се достиже у првој трећини зоне формирања нафте, што упућује на закључак да су кикиндске нафте генерисане при матурираности органске супстанце матичних стена која одговара рефлексији витринита, Rr 0,70-0,75 %, или пак већој од ње (табела 75). Вредности стеранског матурационог параметра C₂₉ αα(S)/C₂₉ αα(S + R) су врло уједначене (0,53-0,56), и достигле су емпиријске равнотежне вредности које одговарају пику „нафтног прозора“ (%Rr 0,85-0,90 %, у басенима са нормалном брзином загревања; Peters *et al.*, 2005a). Са друге стране ни у једној нафти нису достигнуте равнотежне вредности односа C₂₉ ββ(R)/C₂₉ (ββ(R) + αα(R)) (0,61-0,65; George *et al.*, 2001) које одговарају %Rr од 0,95 до 1 % (у басенима са нормалном брзином загревања), односно касној фази зоне генерисања нафте. Израчуната рефлексија витринита (%Rc) одговарајућих матичних стена на основу стеранског односа C₂₉ αα(S)/C₂₉ ααα(R) је у интервалу од 0,88 % до 0,96 % (Sofer *et al.*, 1993), и указује на пик и почетак касне фазе генерисања нафте (табела 75).

Матурациони параметри засновани на премештању метил групе, као што су: Ts/(Ts+Tm) и C₂₉Ts/C₂₉ αβ хопан (C₂₉Ts/C₂₉H), такође указују на висок степен зрелости (табела 75). Као што је већ поменуто, параметар dia/(dia+ster) има ниске вредности (табела 75), због чињенице да нафте не потичу из оксидационе киселе средине. Вредности односа неохопан/хопан, поред матурације, зависе и од литолошког састава матичних стена и од рН и Eh у депозиционој средини. У претходном поглављу показано је да је прекурсорска органска супстанца кикиндских нафти таложена у слабо редуционој до субоксичној средини. У неким истраживањима показано је да однос Ts/(Ts+Tm) има повишене вредности у редуциним палеосрединама (Moldowan *et al.*, 1986). На основу тога, нешто више вредности овог параметра биле би очекиване за нафте Ki-111, Ki-128 и Ki-152 (табела 74).

Табела 75. Матурациони хопански и стерански параметри за испитиване нафте НГП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“

Узорак	C ₃₁ αβ(S)/ C ₃₁ αβ (S+R) Н	C ₃₀ βα M/ C ₃₀ αβ Н	C ₂₉ αα(S)/ C ₂₉ αα(R+S)	Rc (%) (C ₂₉ αα(S)/ C ₂₉ αα(R))	C ₂₉ ββ(R)/ C ₂₉ (ββ(R) + αα(R))	Ts/ (Ts+Tm)	C ₂₉ Ts/ C ₂₉ H	dia/ (dia+ster)
Ki-109	0,59	0,12	0,55	0,93	0,58	0,57	0,48	0,18
Ki-110	0,59	0,14	0,56	0,96	0,59	0,57	0,50	0,21
Ki-111	0,58	0,14	0,54	0,91	0,56	0,47	0,43	0,17
Ki-128	0,58	0,15	0,53	0,88	0,56	0,45	0,43	0,20
Ki-129	0,58	0,14	0,55	0,92	0,59	0,57	0,52	0,20
Ki-143	0,59	0,14	0,55	0,92	0,58	0,56	0,49	0,22
Ki-152	0,59	0,15	0,56	0,95	0,55	0,46	0,42	0,19
Kisz-002	0,59	0,14	0,56	0,96	0,59	0,55	0,50	0,27
Kisz-003	0,58	0,14	0,54	0,90	0,57	0,50	0,47	0,22
Kisz-005	0,58	0,14	0,56	0,95	0,59	0,58	0,49	0,23

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 46.

Међутим, ове три нафте имају нижа вредности односа неохопан/хопан (табела 75). Утицај биодеградације се у овом случају може искључити јер су хопани мање резистентни од неохопана, па би микробиолошка разградња резултовала порастом параметра. Стерански изомеризациони односи су показали незнатно ниже вредности у три наведена узорка (вредност %*R_c* нижа за до 0,08 %), али су разлике у параметрима *T_s/(T_s+T_m)* и *C₂₉T_s/C₂₉ αβ* хопан (*C₂₉T_s/C₂₉H*) веће (табела 75). Имајући у виду да на ове односе у значајној мери утичу и минерали типа глина, може се претпоставити да су матичне стене формације имале променљив садржај минерала глина у зависности од удаљености од обале и да је то проузроковало разлике у односима неохопан/хопан. Коначно, последњи фактори су дужина миграционог пута и фракционисање између течне, нафтне и гасовите фазе у зависности од притиска, мада се битан утицај ова два фактора на односе *T_s/(T_s+T_m)* и *C₂₉T_s/C₂₉ αβ* хопан (*C₂₉T_s/C₂₉H*) не очекује, због чињенице да једињења у бројиоцу и имениоцу параметара садрже исти број угљеникових атома (Curiale, Bromley, 1996; Peters et al., 2005b).

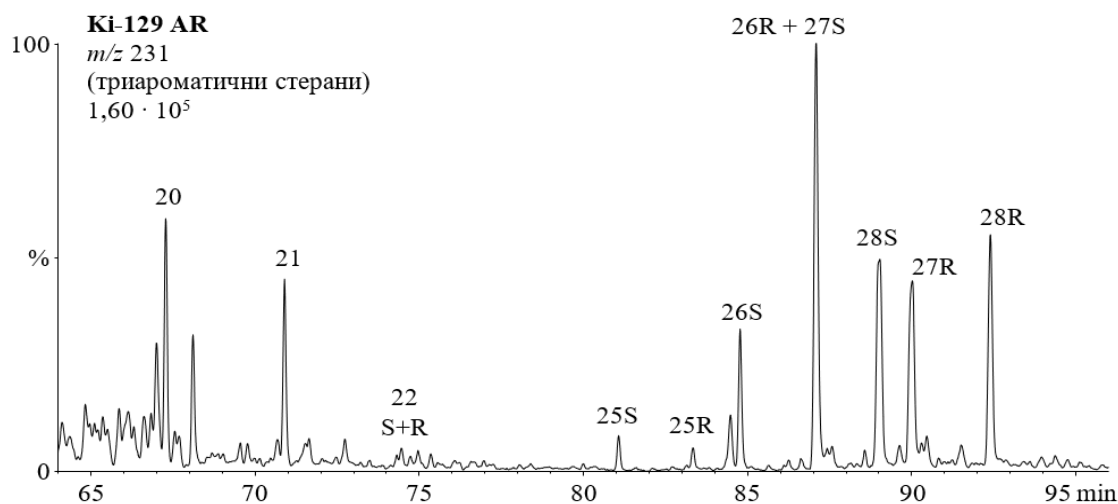
Параметар матурације заснован на изомеризацији на хиралном 20-С-атому у *C₂₇* триароматичним стеранима (TAS; слике, 207, 208) је аналогно хопанском односу *C₃₁ αβ(S)/C₃₁ αβ (S+R)* у равнотежном опсегу (табела 76) јер се равнотежа у овој изомеризацији успоставља на почетку катагенетске фазе (Peters et al., 2005a).

Табела 76. Матурациони параметри израчунати из обилности ароматичних једињења за испитиване нафте НПП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“

Узорак	<i>C₂₇</i> TAS (S/R)	TAS 1	TAS 2	MPI 1	<i>R_c</i> (%) (MPI 1)	MPI 3	MPDF	<i>R_c</i> (%) (MPDF)	MDBTR	<i>R_c</i> (%) (MDBTR)
Ki-109	0,62	0,44	0,20	0,81	0,86	0,99	0,50	0,95	4,08	0,81
Ki-110	0,62	0,44	0,20	0,70	0,79	1,02	0,51	0,97	4,43	0,83
Ki-111	0,62	0,32	0,14	0,86	0,89	0,81	0,45	0,84	2,86	0,72
Ki-128	0,61	0,30	0,13	0,76	0,82	0,80	0,44	0,83	2,75	0,71
Ki-129	0,62	0,43	0,20	0,72	0,80	1,04	0,51	0,97	4,41	0,83
Ki-143	0,62	0,43	0,20	0,68	0,78	1,02	0,50	0,96	4,35	0,83
Ki-152	0,62	0,30	0,13	0,67	0,77	0,86	0,46	0,87	3,29	0,75
Kisz-002	0,62	0,44	0,21	0,72	0,80	0,99	0,50	0,95	6,32	0,97
Kisz-003	0,62	0,37	0,17	0,70	0,79	0,94	0,48	0,92	3,84	0,79
Kisz-005	0,62	0,43	0,20	0,76	0,82	1,01	0,50	0,96	4,08	0,81

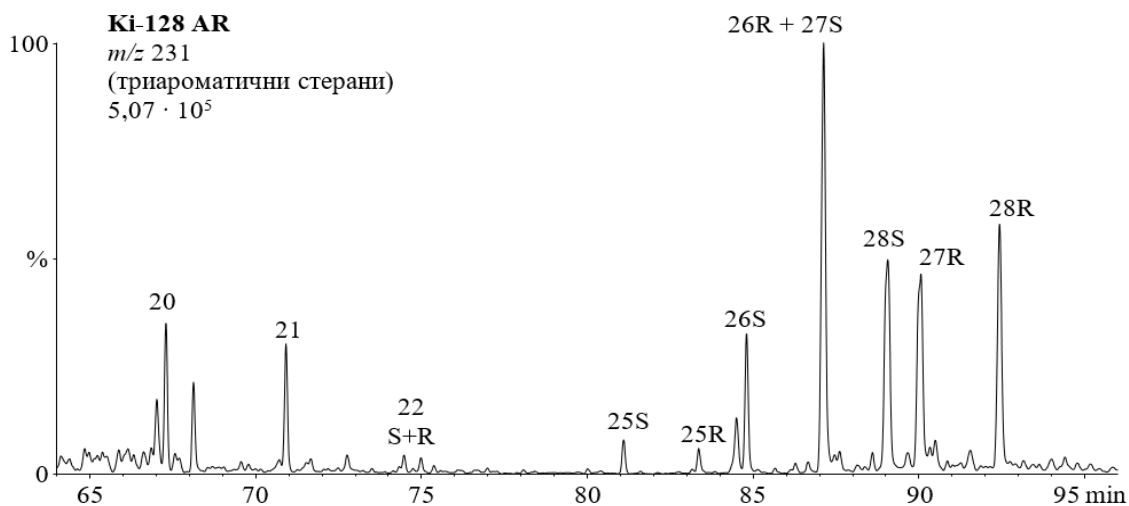
Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 47.

Матурациони односи кратколанчаних *C₂₀* и *C₂₁* и дуголанчаних *C₂₆-C₂₈* TAS (параметри TAS 1 и TAS 2) указују на високу матурираност, али у сагласности са односима *T_s/(T_s+T_m)* и *C₂₉T_s/C₂₉H* (табела 75) имају ниже вредности у узорцима Ki-111, Ki-128 и Ki-152 (табела 76). Сличан феномен, запажен је при испитивању нафтног поља Вермилион 39 (Vermilion 39, такође терцијарна старост и делтна средина) у Луизијани, САД (Curiale, Bromley, 1996) и приписан је фракционисању између течне, нафтне и гасовите фазе у зависности од притиска током миграције нафте. Међутим, америчке нафте нису показале разлике у односу *T_s/(T_s+T_m)*, па се у случају кикиндских нафти ова појава може објаснити збиља нешто нижом матурацијом ова три узорка (пик нафтног прозора у односу на касну зону генерисања нафте), уз могуће, мањи садржај глина у том делу матичне формације.



Слика 207. Расподела триароматичних стерана за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-129 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 231).

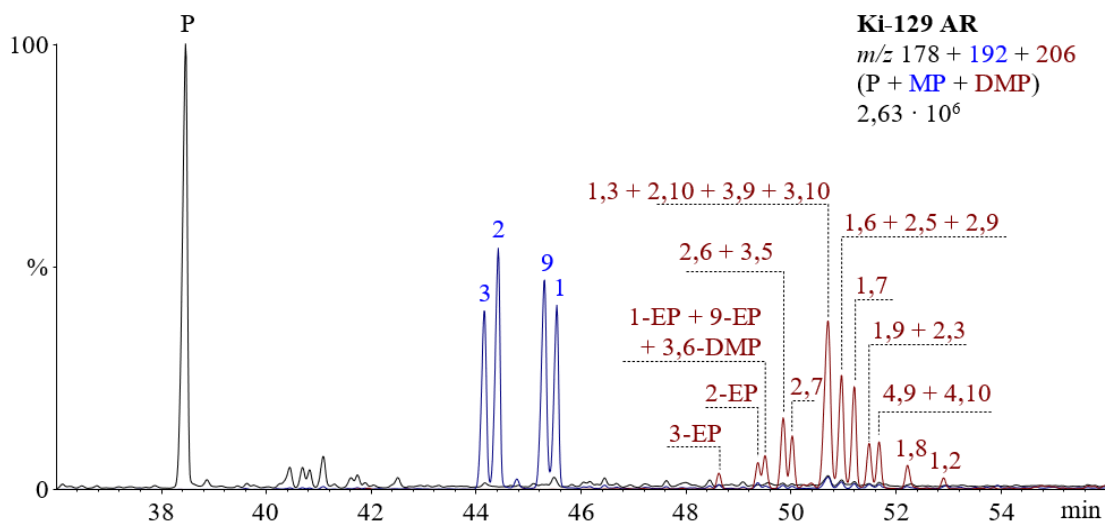
Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.



Слика 208. Расподела триароматичних стерана за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“ на примеру узорка Ki-128 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 231).

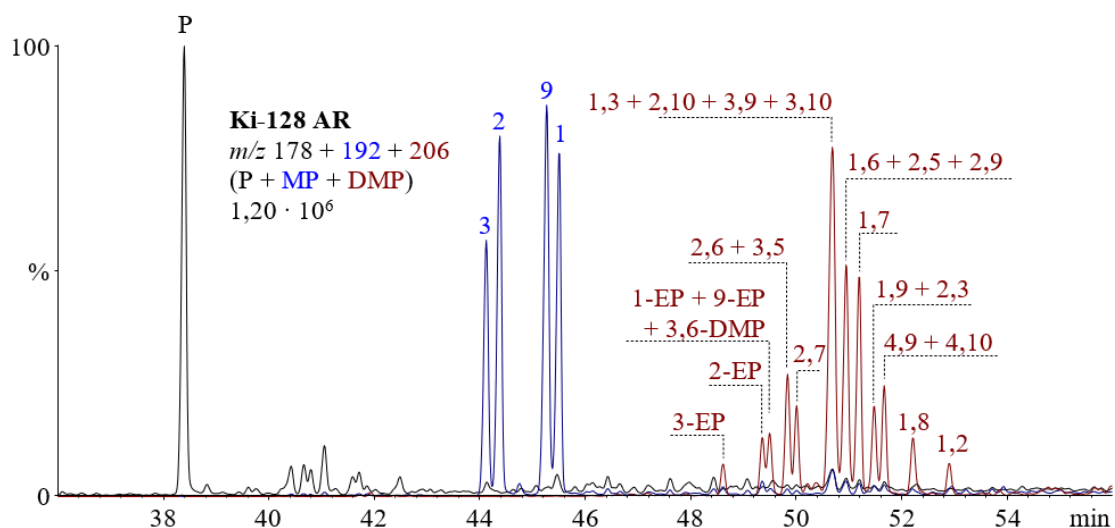
Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.

Метилфенантренски матурациони параметар *MPDF* (слике, 209, 210; табела 76) показао је добру сагласност са стеранским матурационим параметром, $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha\alpha(R)$ (табела 75). Израчуната рефлексија витринита (%*Rc*) на основу *MPDF* (Kvalheim *et al.*, 1987) је у опсегу 0,83-0,97 % (табела 76). Слично као и параметри $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{29}Ts/C_{29}H$, *TAS 1* и *TAS 2*, и *MPDF* је указао на нешто нижу матурацију три кикиндска узорка, која одговара пику нафтног прозора у односу на остале нафте које су генерисане у касној фази нафтног прозора и могуће нижи садржај минерала глина одговарајућем делу матичне формације.



Слика 209. Расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“, приказана на примеру узорка Ki-129 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

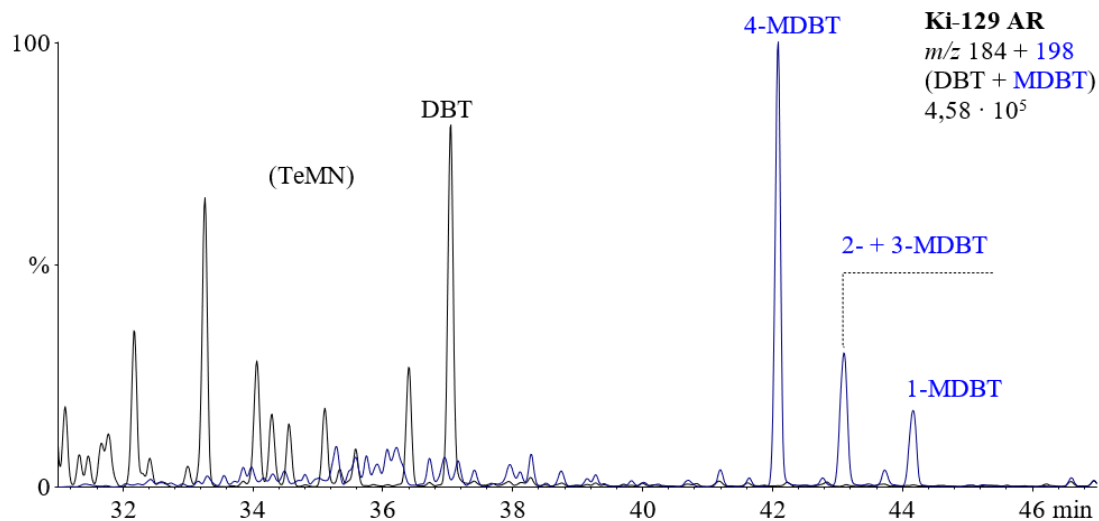


Слика 210. Расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“, приказана на примеру узорка Ki-128 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

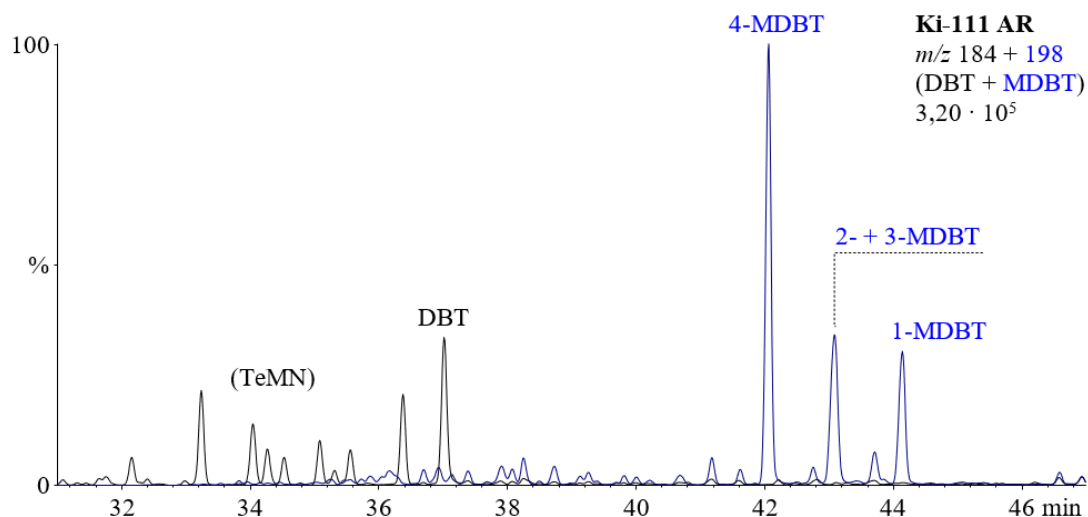
Израчуната рефлексија витрнита на основу метилфенатренског индекса MPI 1 (Radke, Welte, 1983), показала је извесно одступање и нешто ниже вредности (0,77-0,89 %), што се може објаснити чињеницом да је одговарајућа формула за R_c дефинисана на основу испитивања угљева, који се знатно разликују према прекурсорском материјалу, односно типу керогена у односу на матичне стене за нафту.

Метилдибензотиофенски матурациони однос, $MDBTR$ (слике 211, 212; табела 76; Radke 1988) је потврдио висок степен матурације, али је недвосмислено указао на нешто нижу матурисаност узорка Ki-111, Ki-128 и Ki-152.



Слика 211. Расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“, приказана на примеру узорка Ki-129 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 184, 198).

Легенда: AR – ароматична фракција; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.



Слика 212. Расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте НГП „Кикинда“ и “Кикинда северозапад“, приказана на примеру узорка Ki-128 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 184, 198).

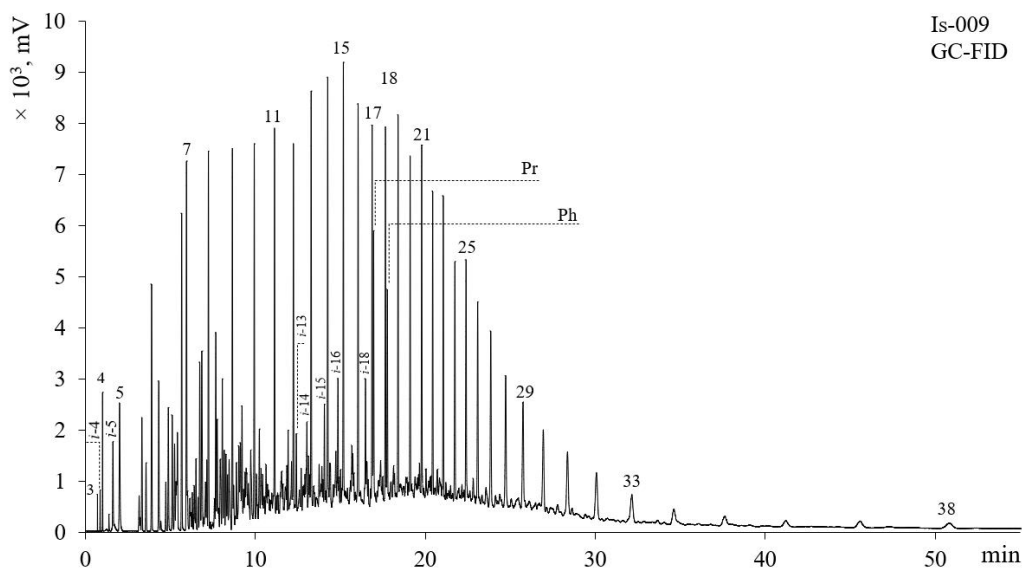
Легенда: AR – ароматична фракција; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.

Сумирајући дискусију о матурацији може се закључити да су кикиндске нафте генерисане на пику (Ki-111, Ki-128 и Ki-152) и у почетној зони касне фазе „нафтног прозора“ (остали узорци). Будући да је стерански матурациони параметар $C_{29} \alpha(S)/C_{29} \alpha(S + R)$ достигао равнотежне вредности, односи који достижу равнотеже на вишем ступњевима матурисаности или их уопште и немају, $T_s/(T_s+T_m)$, $C_{29}T_s/C_{29}H$, $TAS\ 1$, $TAS\ 2$, $MDBTR$, јасније су указали на ове мале разлике у степену зрелости.

6.3.6. Биомаркерска анализа нафти нафтног поља „Иђош“

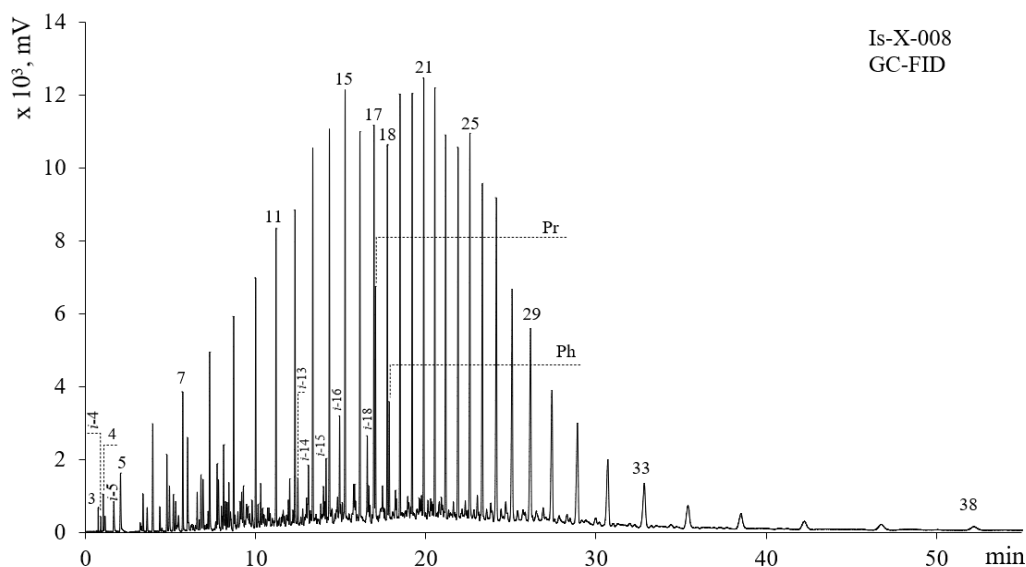
6.3.6.1. Порекло и средина таложења нафти нафтног поља „Иђош“

На основу доминације *n*-алкана, како у гасним хроматограмима нафти (слике 213, 214), тако и у хроматограмима укупне јонске струје добијеним гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (слике 215, 216), може се закључити да нафте нису биле изложене микробиолошкој деградацији. У расподелама *n*-алкана (слике 213, 214, 217, 218) запајају се разлике између иђошких нафти. Узорци Is-006, Is-009 и Is-X-004 се карактеришу нешто већом заступљеношћу нижих хомолога у односу на више, док је у нафтама Is-019 и Is-X-008 слика обрнута.



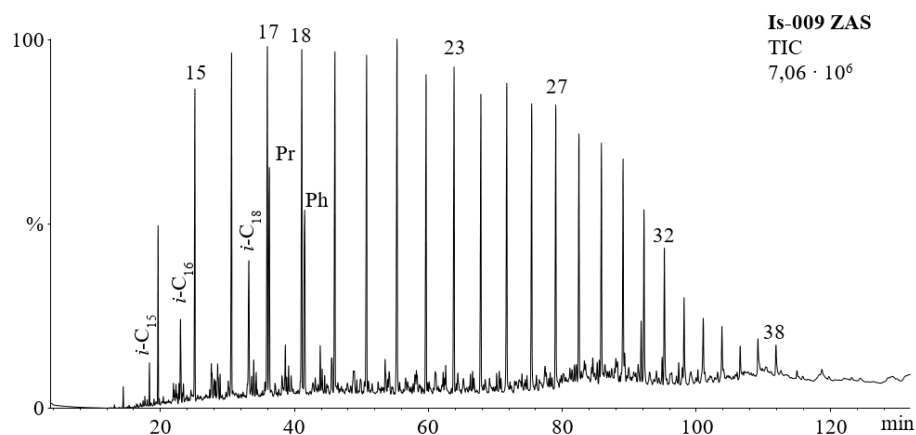
Слика 213. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



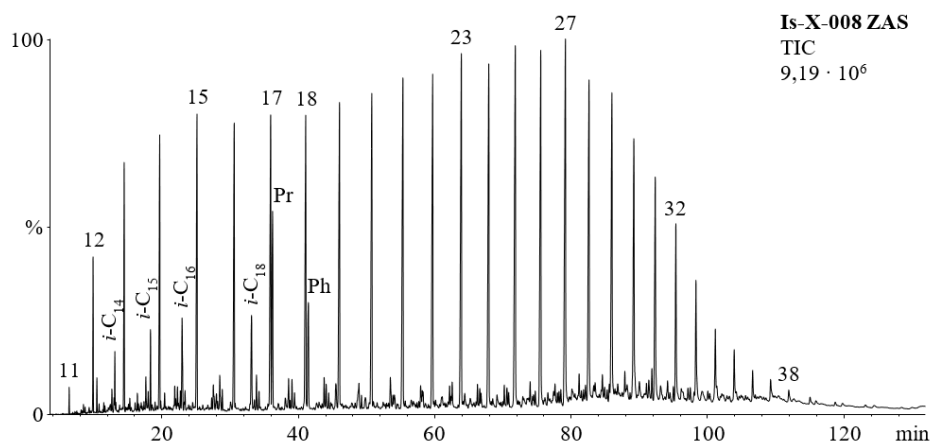
Слика 214. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



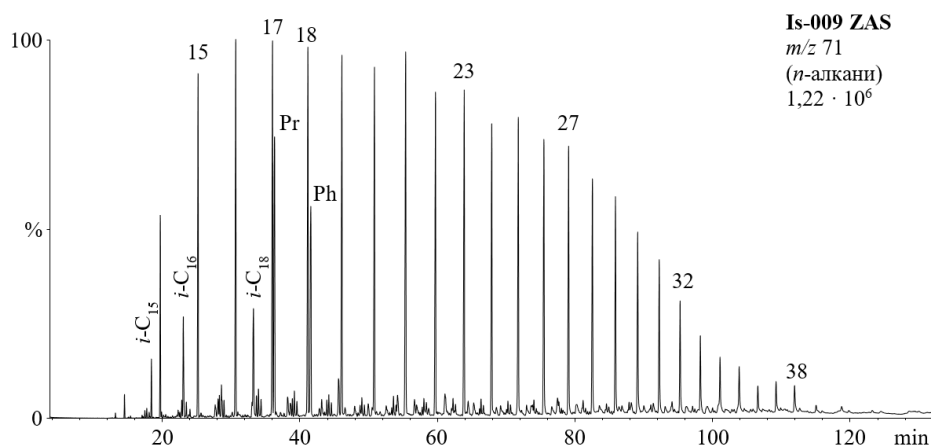
Слика 215. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (*GC-MS*, *TIC* zasiћене фракције).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i-C_x* –регуларни изопреноид, *x* означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



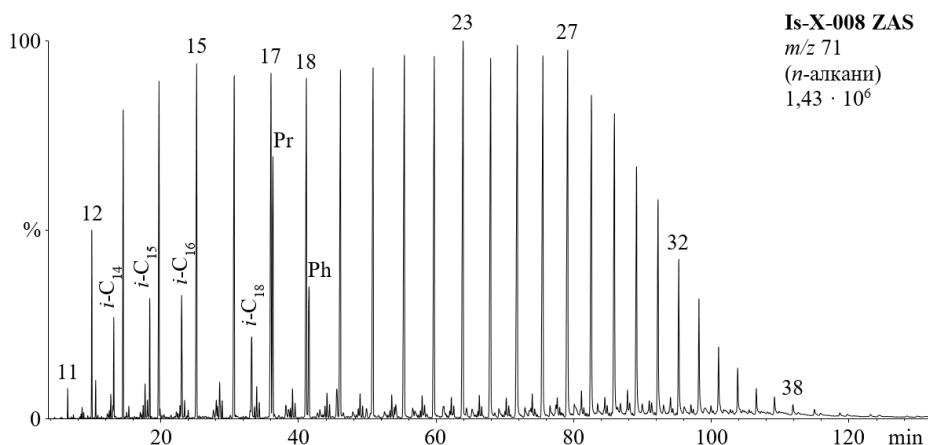
Слика 216. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (*GC-MS*, *TIC* zasiћене фракције).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i-C_x* –регуларни изопреноид, *x* означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 217. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (*GC-MS*, фрагментограм јона *m/z* 71).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i-C_x* –регуларни изопреноид, *x* означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 218. Типична расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 71).

Легенда: ZAS – засићена фракција; TIC – хроматограм укупне јонске струје (енг. Total Ion Current); *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

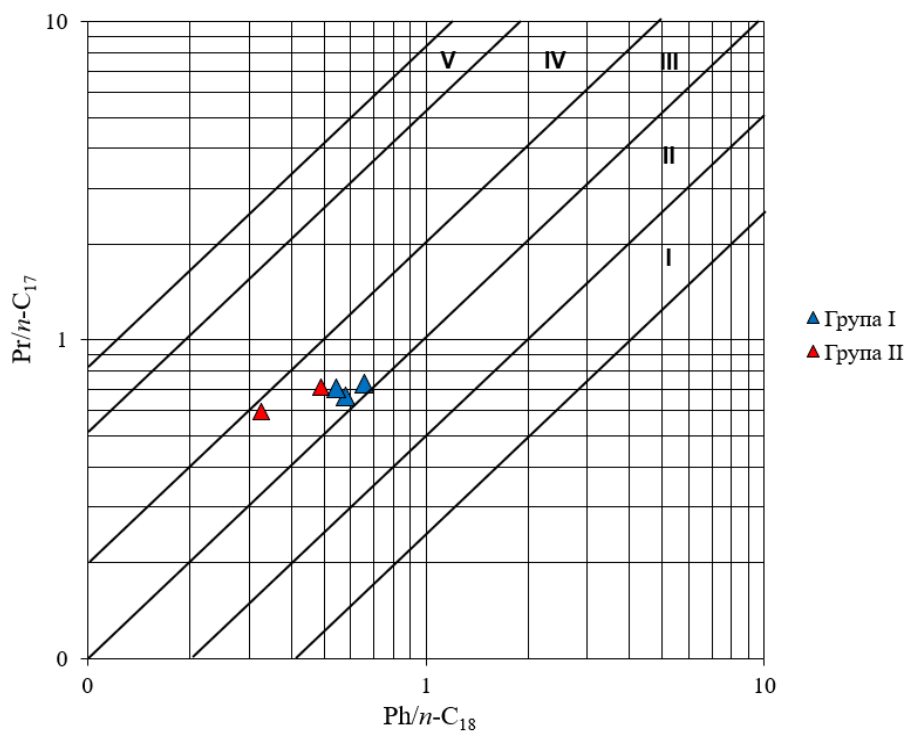
Разлике међу наведеним групама нафте се још боље уочавају на основу алканских параметара датих у табели 77.

Табела 77. Параметри израчунати из расподеле и обилности *n*-алкана и изопреноида испитиваних нафте НП „Иђош“

Узорак	<i>CPI</i> (16-34)	<i>CPI</i> (24-34)	<i>n</i> -Алкански максимум	<i>TAR</i>	<i>LHCPI</i>	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	Pr/Ph
Is-006	1,08	1,07	<i>n</i> -C ₁₄	0,57	1,57	0,66	0,58	1,25
Is-009	1,08	1,04	<i>n</i> -C ₁₅	0,57	1,51	0,73	0,66	1,27
Is-019	1,09	1,12	<i>n</i> -C ₂₇	1,10	0,77	0,71	0,49	1,52
Is-X-004	1,06	1,06	<i>n</i> -C ₁₅	0,52	1,54	0,70	0,54	1,51
Is-X-008	1,08	1,12	<i>n</i> -C ₂₇	1,04	0,83	0,60	0,33	2,03

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 43.

Узорци Is-006, Is-009 и Is-X-004 који чине прву групу имају *n*-алканске максимуме на C₁₄ или C₁₅, вредности параметра *TAR* < 1, а односа *LHCPI* > 1 (табела 77). *n*-Алкански максимум за нафте друге групе (Is-019 и Is-X-008) је на C₂₇, док су вредности параметара *TAR* и *LHCPI* веће и мање од јединице, респективно. Наведени резултати указују на знатно већу матурираност и/или на већи допринос акватичне биомасе у прекурсорској органској супстанци нафте I групе. Према расподелама *n*-алкана нафте групе II су типичне терестричне нафте са значајним уделом сувоземне биљне вегетације у прекурсорском материјалу. *CPI* вредности за оба рачуната опсега (C₁₆-C₃₄) и (C₂₄-C₃₄) су уједначене и незнатно изнад јединице. Ипак, *CPI* вредности у опсегу C₂₄-C₃₄ за нафте друге групе су више од 1,10, што је такође индикација доприноса копнене биомасе. Дијаграм односа фитан/C₁₈ (Ph/*n*-C₁₈) и пристан/C₁₇ (Pr/*n*-C₁₇) потврђује разлике у пореклу органске супстанце за две групе иђошких нафте. Прва група се у поређењу са другом карактерише већим уделом акватичне биомасе у прекурсорском материјалу (слика 219; Shanmugam, 1985).



Слика 219. Дијаграм односа $Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$ за испитиване нафте НП „Иђош“ (Shanmugam, 1985).

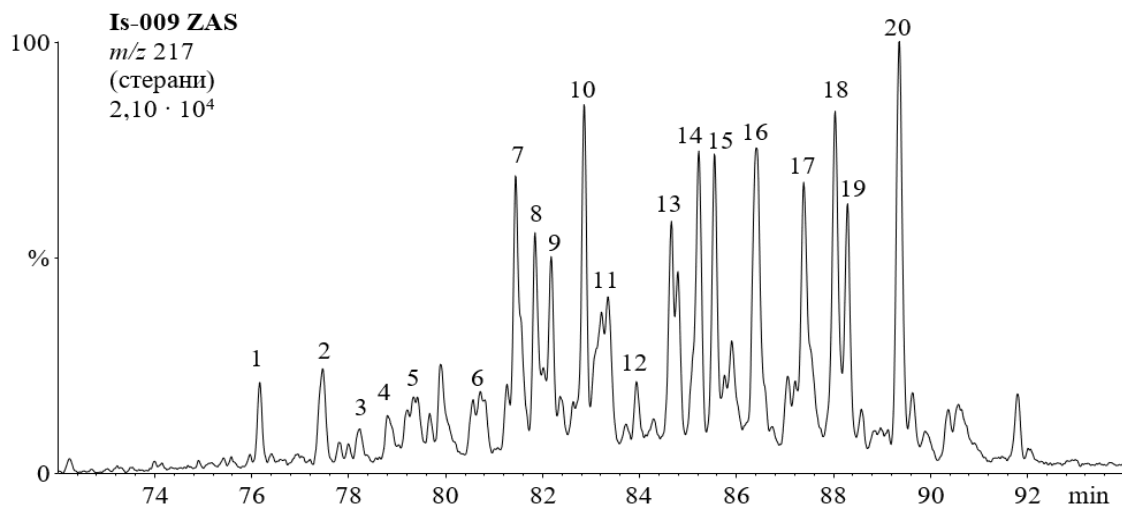
Легенда: I – органска супстанца алгалног порекла (кероген типа I), редукциона средина; II – органска супстанца мешовитог акватично-копненог порекла (кероген типа II), претежно редукциона средина; III – органска супстанца мешовитог акватично-копненог порекла (кероген типа II), прелазна средина; IV – тресетно-угљевита органска супстанца (кероген типа III); V – органска супстанца сувоземног порекла (више копнене биљке, кероген типа III), оксидациона средина.

Расподеле регуларних $C_{27}-C_{29}\alpha\alpha(R)$ стерана (слике 220, 221, 222, табела 78) су врло уједначене за нафте прве групе и имају следећи тренд: $C_{28} > C_{29} > C_{27}$. У нафтама групе II је најзаступљенији C_{29} стеран, што је у сагласности са релативно високим доприносом сувоземне биомасе у исходном органском материјалу (Volkman, 1986, 2003). Према овом параметру запажа се извесна разлика међу нафтама друге групе која се огледа кроз израженију доминацију C_{29} хомолога и већу обилност C_{27} стерана у односу на C_{28} хомолог у узорку Is-X-008. Са друге стране, у узорку Is-019, C_{28} стеран је нешто обилнији од C_{27} хомолога. Триангуларни дијаграм релативне обилности $C_{27}-C_{29}\alpha\alpha(R)$ стерана потврђује мешовито порекло иђошких нафти са већим уделом акватичне биомасе (алге и бактерије) у узорцима прве групе (слика 222).

Табела 78. Изворни стерански и терпански параметри и релативна обилност изорениератана за испитиване нафте НП „Иђош“

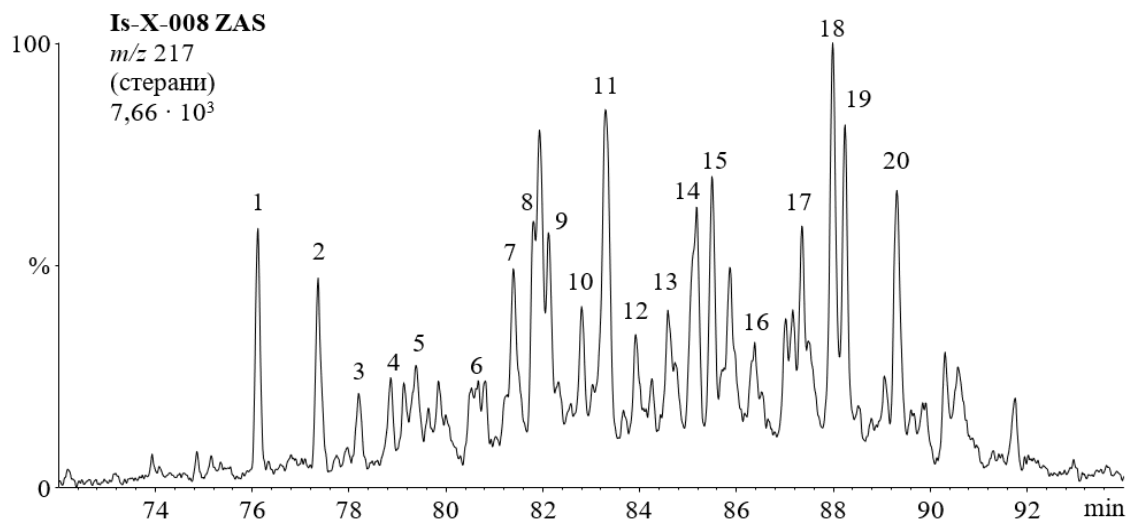
Узорак	$C_{27}\alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{28}\alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{29}\alpha\alpha(R)$ (%)	GI	OI	Ster/Hop	Tx/O	Изорениератан (%)
Is-006	26,90	38,20	34,90	1,49	1,44	0,62	0,36	0,40
Is-009	27,46	38,31	34,23	1,34	1,52	0,74	0,32	0,44
Is-019	25,45	35,54	39,00	1,21	1,39	0,34	0,21	0,29
Is-X-004	30,33	35,83	33,84	1,40	1,26	0,61	0,37	0,34
Is-X-008	28,96	23,82	47,22	1,43	2,19	0,29	0,21	Н.И.

Легенда: Н.И. – није идентификован; за остале ознаке параметара видети легенду табеле 44.



Слика 220. Типична расподела стерана и диастерана за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 217).

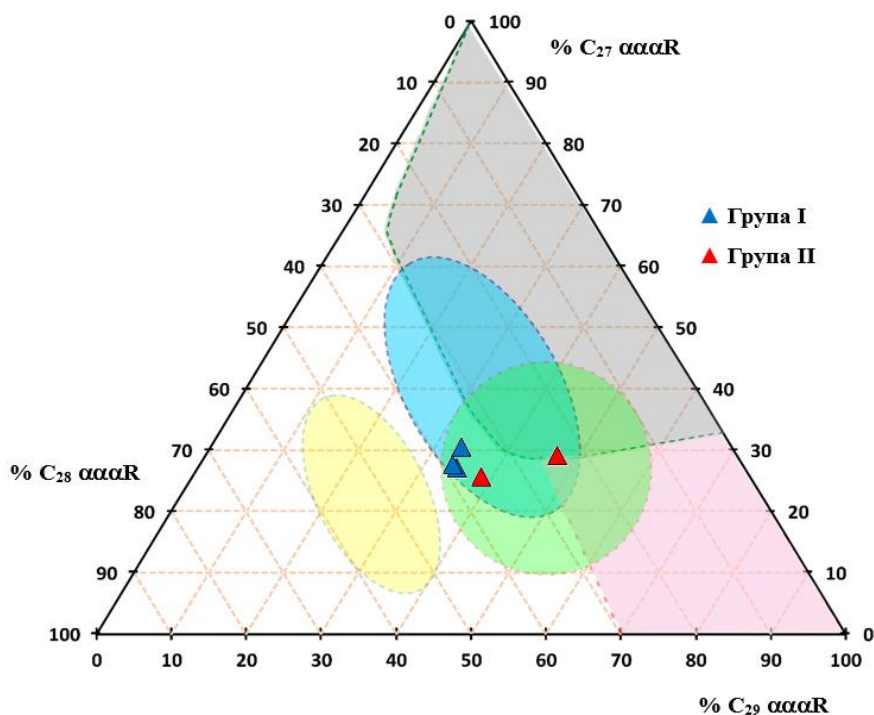
Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.



Слика 221. Типична расподела стерана и диастерана за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 217).

Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.

Вредности односа *Ster/Hop* су мање од 1 у свим иђошким нафтама (табела 78), али упадљиво ниже за узорке друге групе (0,29-0,34) у поређењу са нафтама прве групе (0,61-0,74). Овај резултат указује на доминацију бактеријске у односу на алгалну биомасу и да је исходни органски материјал у знатној мери измењен дејством микроорганизама током дијагенезе. Ниже вредности овог параметра за нафте групе II у сагласности су са њиховим теригеним пореклом (Peters *et al.*, 2005b).



Слика 222. Процена порекла и средине таложења на основу расподеле C_{27} - C_{29} стерана за нафте НП „Иђош“ (Yang et al., 2023a).

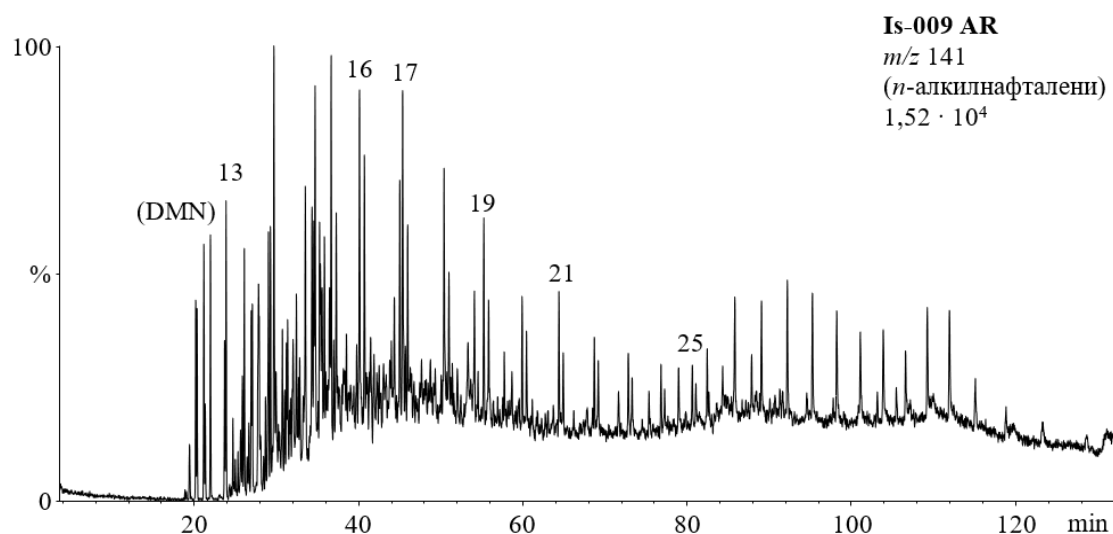
Легенда: жута зона: дијатомеје; плава зона: планктон, бактерије; зелена зона: планктон, копнене биљке; сива зона: планктон, алге; розе зона: копнене биљке.

$\% C_{27} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{27} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$;

$\% C_{28} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{28} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$;

$\% C_{29} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}$.

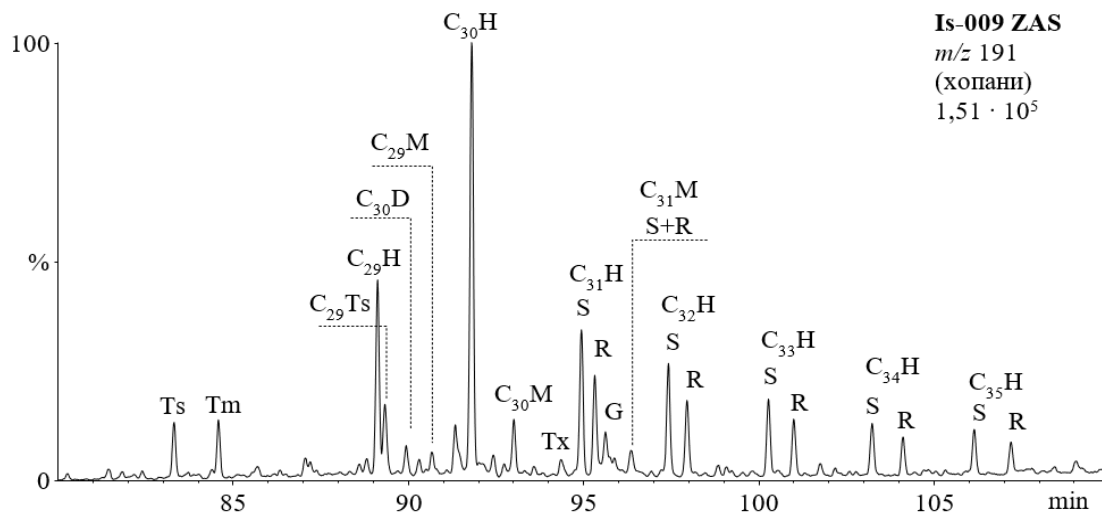
Нафте групе I садрже серију *n*-алкилнафталена са дугим алкил низом ($>C_4$; слика 223), која је типична за алге *Botryococcus braunii* и *Gloeocapsomorpha prisca* (Lu et al., 2011), док у нафтама групе II ова серија није идентификована. Наведени резултат, такође потврђује већи допринос алги у прекурсорској биомаси нафти групе I.



Слика 223. Типична расподела *n*-алкилнафталена за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 141).

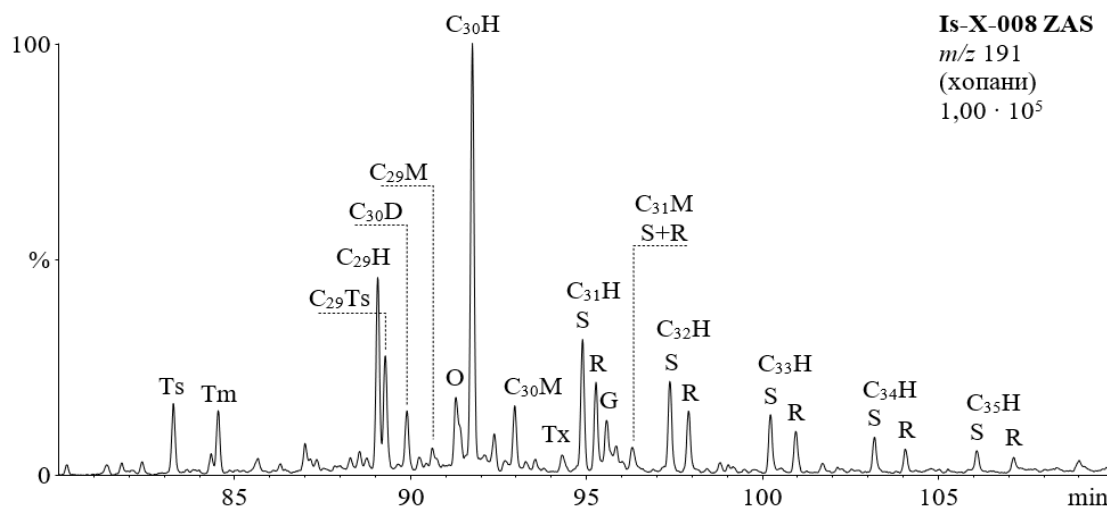
Легенда: AR – ароматична фракција; MN – метилнафтален; EN – етилнафтален; DMN – диметилнафтален; TMN – триметилнафтален; *n*-алкилнафталени су означени према укупном броју C-атома.

Уједначене вредности гамацеранског индекса (*GI*) и олеананског индекса (*OI*) у иђошким нафтама документују мешовито порекло органске супстанце (слике 224, 225; табела 78). Повишене вредности *OI* у узорку Is-X-008, с обзиром на теригено порекло, указују на већи допринос биљне биомасе (пореклом од ангиосперми), што је у сагасности са високом заступљеношћу C_{29} стерана (слика 222; табела 78). Са друге стране присуство олеанана и тараксастана (Tx) недвосмислено указује на горњекредну или млађу стратиграфску припадност иђошких нафти (Peters *et al.*, 2005b).



Слика 224. Типична расподела хопана за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; H – $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан; M – $17\beta(H)21\alpha(H)$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – C_{27} $18\alpha(H)$ -22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C_{27} $17\alpha(H)$ -22,29,30-*trishnor*хопан; $C_{29}Ts$ – C_{29} $18\alpha(H)$ -30-*nor*неохопан; D – C_{30} $17\alpha(H)$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

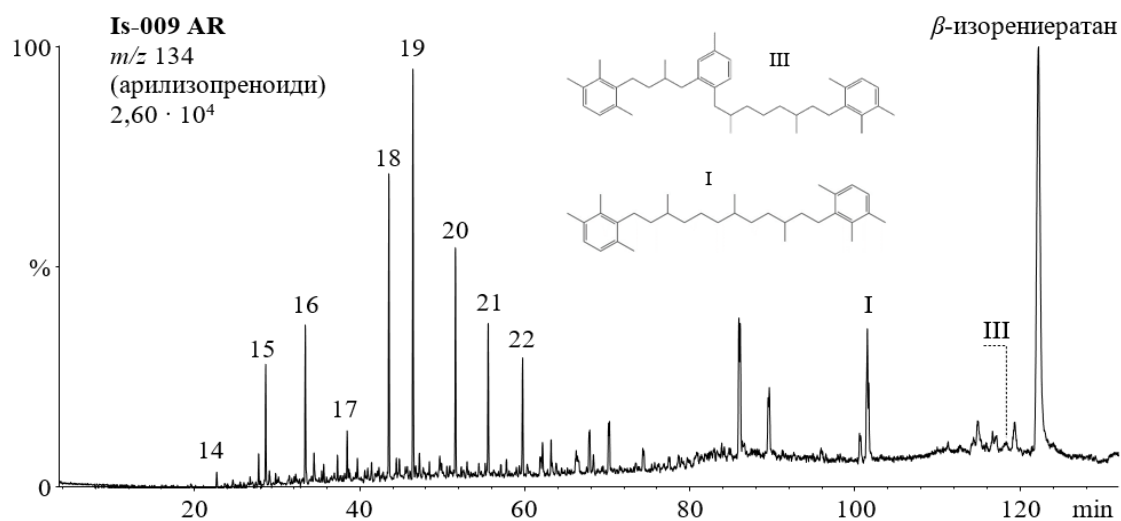


Слика 225. Типична расподела хопана за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; H – $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан; M – $17\beta(H)21\alpha(H)$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – C_{27} $18\alpha(H)$ -22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C_{27} $17\alpha(H)$ -22,29,30-*trishnor*хопан; $C_{29}Ts$ – C_{29} $18\alpha(H)$ -30-*nor*неохопан; D – C_{30} $17\alpha(H)$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

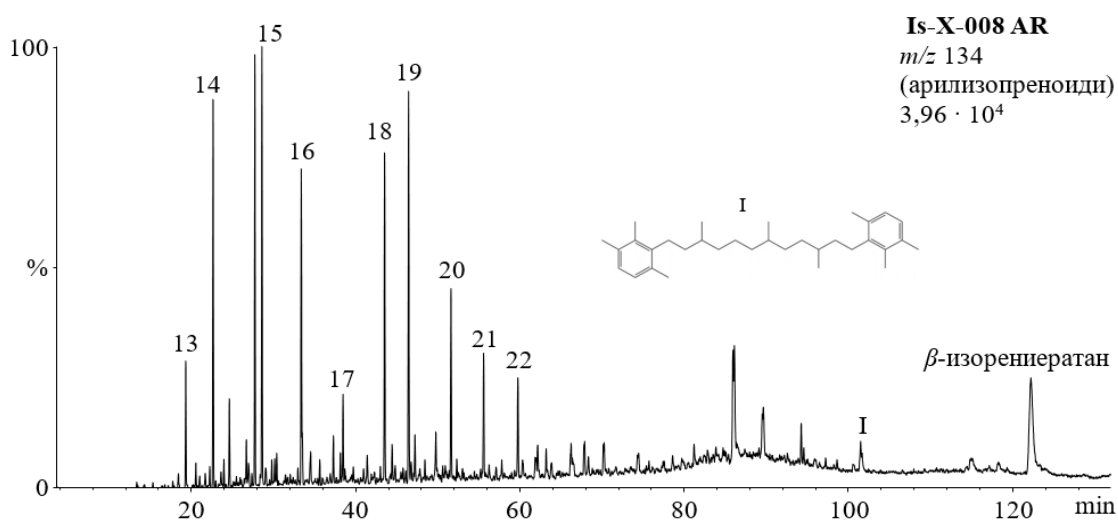
Упркос знатном уделу теригене биомасе, у свим иђошким нафтама идентификован је изорениератан и његови деривати, укључујући арилизопреноиде, који постају деградацијом

изорениератана (слике 226, 227). Овај резултат указује на допринос аноксичне фотосинтетске зелене сумпорне бактерије (*Chlorobiaceae*) прекурсорској органској супстанци (Schwark, Frimmel, 2004) и присуство фотичне зони аноксије, која је резултат стратификације воденог стуба, што је у сагласности са вредностима гамацеранског индекса > 1 (табела 78). Промене у интензитету микробне деградације прекурсорског органског материјала иђошких нафте која је била израженија у узорцима друге групе (поготову, Is-X-008), огледају се и кроз већу обилност арилизопреноида, деградационих производа изорениератана у односу на изорениератан, док је у нафтама прве групе резултат супротан. Садржај изорениератана (изражен као проценат у *TIC* ароматичне фракције нафти; табела 78) већи је у узорцима групе I, што указује на већи допринос *Chlorobiaceae* и слабију оксичност средине таложења.



Слика 226. Типична паспoдела арилизопреноида за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (*GC-MS*, фрагментoграм јона m/z 134).

Легенда: AR – ароматична фракција; арилизопреноиди су означени према укупном броју C-атома; I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)bis(1,2,4-триметилбензен); III – 2-(4-(2-(2,6-диметил-8-(2,3,6-триметилфенил)октил)-5-метилфенил)-3-метилбутил)-1,3,4-триметилбензен.



Слика 227. Типична паспoдела арилизопреноида за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (*GC-MS*, фрагментoграм јона m/z 134).

Легенда: AR – ароматична фракција; арилизопреноиди су означени према укупном броју C-атома; I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)bis(1,2,4-триметилбензен).

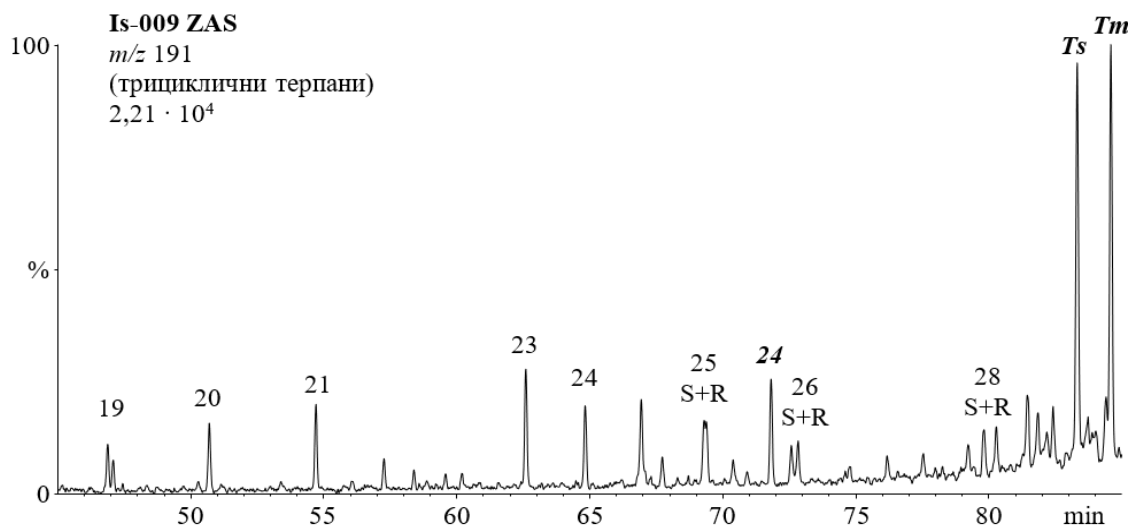
Однос пристана и фитана (Pr/Ph) већи је од 1 у свим узорцима, али су више вредности запажене у узорцима групе II (табела 77), што је у сагласности са већим уделом копнене биљне биомасе и изаженијом микробном активношћу током дијагенезе. Вредности односа C_{35} и $C_{34} \alpha\beta$ (S+R) хопана у узорцима групе I су веће од 0,90, са средњом вредношћу 0,92, што указује на прелазну средину таложења исходног органског материјала. Нафте групе II карактеришу се вредностима у опсегу 0,66-0,71 индикујући оксидационе услове у депозиционој палеосредини (слике 224, 225, табела 79).

Табела 79. Параметри средине таложења за испитиване нафте НП „Иђош“

Узорак	$C_{35} \alpha\beta$ (S+R)/ $C_{34} \alpha\beta$ (S+R) H	C_{25}/C_{26} ТТ	$(C_{19} + C_{20})$ ТТ (%)	C_{21} ТТ (%)	C_{23} ТТ (%)	$C_{30} \text{ dia}/$ $C_{29} \text{ Ts}$	MTCI	$C_{29} \text{ H}/$ $C_{30} \text{ H}$
Is-006	0,93	1,40	40,43	22,78	36,79	0,49	0,70	0,44
Is-009	0,90	1,09	38,44	24,50	37,06	0,46	0,70	0,44
Is-019	0,71	1,64	34,20	28,74	37,07	0,47	0,74	0,44
Is-X-004	0,92	1,21	40,34	24,63	35,03	0,48	0,72	0,42
Is-X-008	0,66	1,54	32,66	28,22	39,12	0,57	0,70	0,44

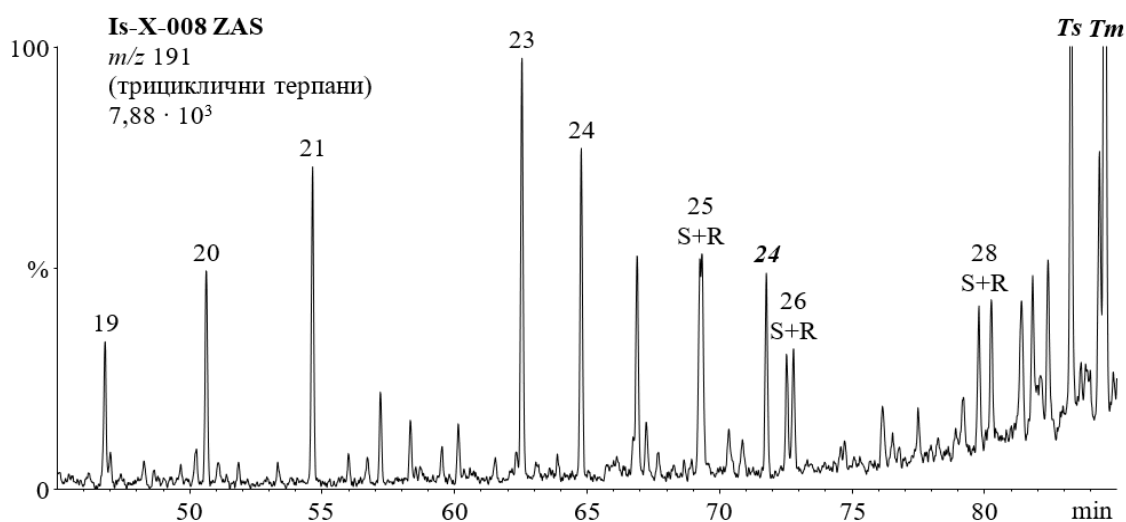
Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 45.

Релативна обилност ($C_{19}+C_{20}$), C_{21} и C_{23} трицикличних терпана (ТТ; слике 228, 229; табела 79) примењује се за утврђивање средине таложења, с обзиром да наведени ТТ доминирају у копненој, слатководној и маринској средини, респективно (Lu *et al.*, 2023). Према триангуларном дијаграму расподеле наведених ТТ (слика 230) иђошке нафте се налазе у области флувијалне (речне) или делтне средине. Овај резултат заједно са претходном дискусијом указује на зону делте са променљивим нивоом воденог стуба, при чему су матичне стене нафте групе II биле удаљеније од обале и садржале већу количину теригеног органског материјала, таложеног превасходно у оксидационој средини.



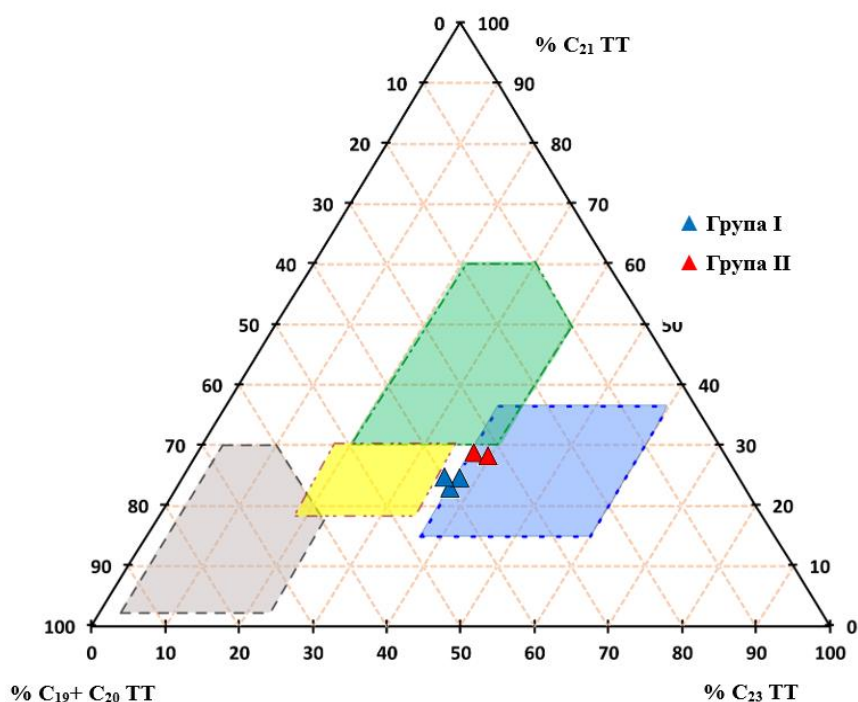
Слика 228. Типична расподела трицикличних терпана за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – засићена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; **24** – C_{24} тетрациклични терпан; Ts – $C_{27} 18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – $C_{27} 17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorхопан.



Слика 229. Типична расподела трицикличних терпана за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; 24 – C₂₄ тетрациклични терпан; Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-*trishnor*неохопан; Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-*trishnor*хопан.

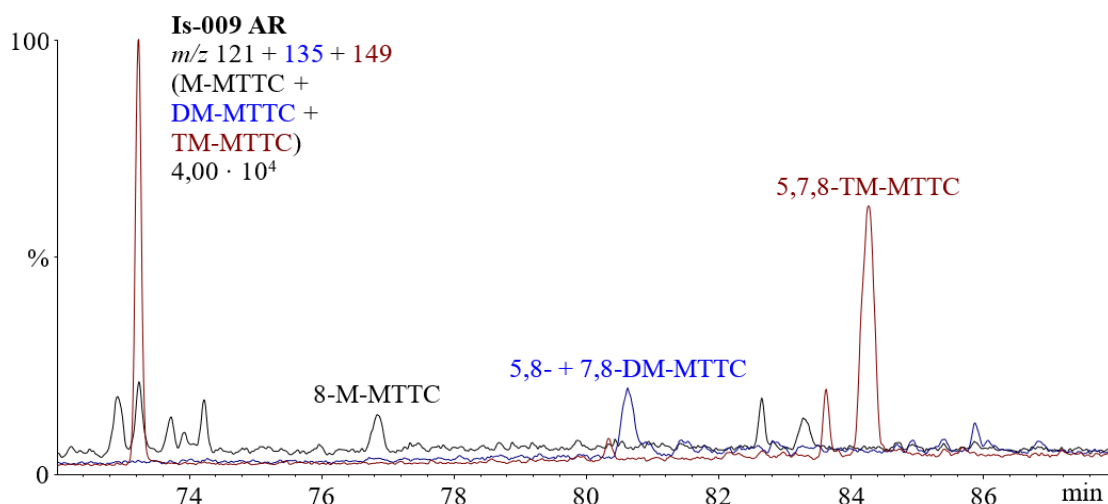


Слика 230. Триангуларни дијаграм релативне обилности (C₁₉+C₂₀), C₂₁ и C₂₃ трицикличних терпана (TT) за нафте НП „Иђош“ (Lu *et al.*, 2023).

Легенда: Плава зона: моринска или слана језерска средина; зелена зона: слатководна језерска средина; сива зона: мочварна средина; жута зона: флувијална (речна) или делтна средина.

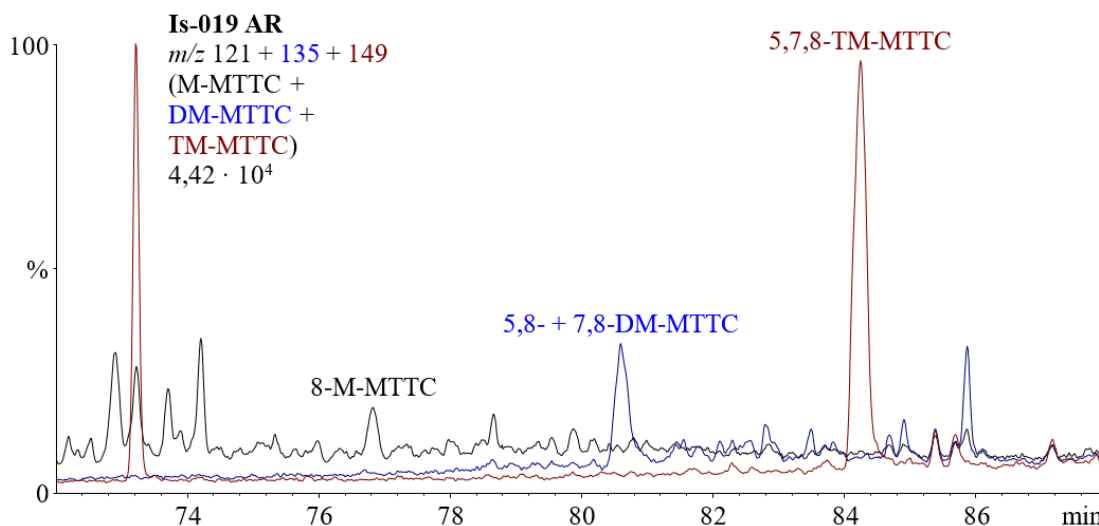
Однос C₃₀ диахопан/C₂₉ Ts (C₃₀ dia/C₂₉ Ts, 0,46-0,57; табела 79), узимајући у обзир ниску-умерену матурисаност иђошких нафти (поглавље 6.3.6.2), указује на прелазну до оксидациону средину таложења и присуство минерала типа глина у матичним стенама. Упркос нижој матурацији, очекивано, највиша вредност забележена је у узорку Is-X-008 за који је установљено да је теригеног типа и да потиче из оксидационе средине. Вредности односа C₂₉ 17 α (H)21 β (H)-хопан/C₃₀ 17 α (H)21 β (H)-хопан (C₂₉ H/C₃₀ H) < 0,6 такође указују да матичне стене иђошких нафти нису по литолошком саставу морински карбонати (табела 79).

Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хромани (МТТС) су детектовани у ароматичној фракцији свих узорака са изузетком Is-X-008 који је „најтеригенијег карактера“ (слике 231, 232). Најзаступљенији је 5,7,8-триметил-МТТС (70-74 %), али су присутни и 8-метил-МТТС, 5,8-диметил-МТТС и 7,8-диметил-МТТС. Вредности *MTTCI* односа у интервалу 0,70-0,74 (табела 79) указују да је органска супстанца таложена у бракичној до сланој средини (слика 233), при чему је салинитет у делти варирао у зависности од удаљености од обале.



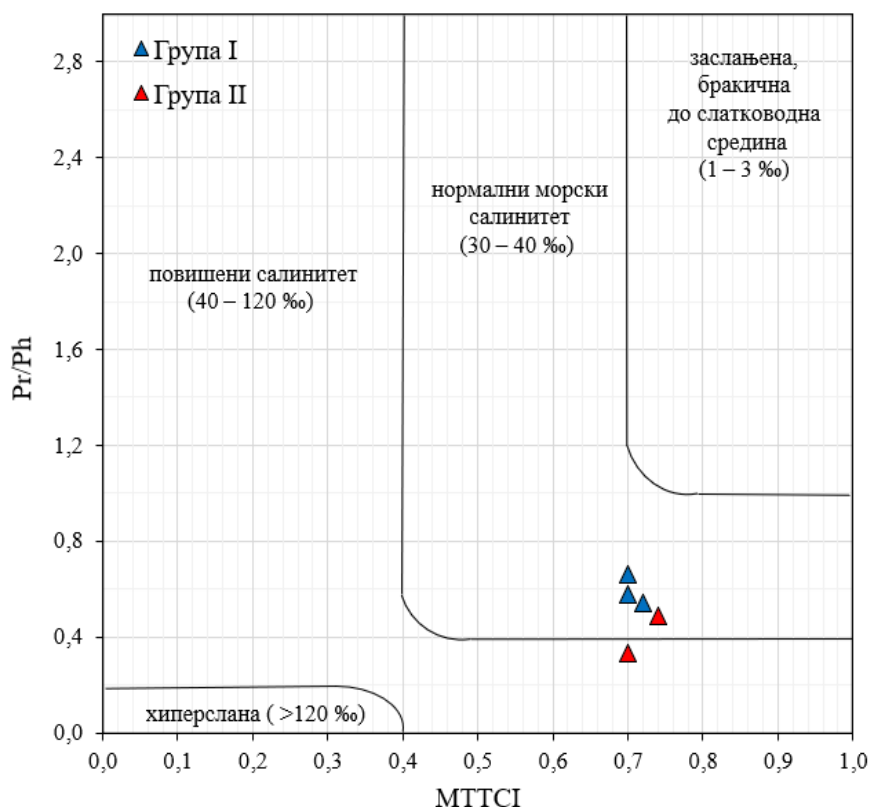
Слика 231. Типична расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана (МТТС) за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.



Слика 232. Типична расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана (МТТС) за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-M-MTTC – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилдецил)-хроман; 5,8-DM-MTTC – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-MTTC – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-TM-MTTC – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.



Слика 233. Дијаграм параметара Pr/Ph и $MTTCI$ за испитиване нафте НП „Иђош“ (Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

Легенда: $MTTCI = 5,7,8\text{-TM-MTTC}/(8\text{-M-MTTC} + 5,8\text{-DM-MTTC} + 7,8\text{-DM-MTTC} + 5,7,8\text{-TM-MTTC})$; MTTC – Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хроман; Pr – пристан; Ph – фитан;

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да су иђошке нафте небиодegradоване и да се могу поделити у две групе. Прекурсорска органска супстанца обе групе нафте је мешовитог акватично-копненог порекла. Узорци прве групе карактеришу се већим уделом акватичне биомасе. Узорци друге групе карактеришу се већим уделом сувоземне биомасе у односу на нафте групе I. Таложее прекурсорског материјала одвијало се у делтној средини са променљивим нивоом воденог стуба, који је повремено био довољно висок и стратификован да се формира фотична зона аноксије. Матичне стене нафте групе II биле су удаљеније од обале и садржале већу количину теригеног органског материјала, таложеног превасходно у оксидационој средини, док су матичне стене нафте прве групе формиране у прелазној (дисоксичној до субоксичној) средини. Палеосалинитет средине је варирао од бракичног до нормалног маринског. Нафте прве групе припадају истом генетском типу, док се нафте друге групе донекле разликују пре свега по већем уделу биљне биомасе и већој оксичности средине за узорак Is-X-008, због чега се не може са сигурношћу установити да припадају истом генетском типу.

6.3.6.2. Матурисаност нафте нафтног поља „Иђош“

На основу релативно високе заступљености дуголанчаних *n*-алканских хомолога у GC хроматограмима, поготову нафте групе II (слике 1, 2), може се претпоставити да степен матурације није висок. Однос 22(S) и 22(R) епимера C_{31} хопана, изражен као $C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta(S+R)$ је у равнотежном опсегу (табела 80), што је уобичајено за све нафте, будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже на почетку катагенетске фазе (Peters *et al.*, 2005a).

Однос $C_{30} \beta\alpha$ моретана и $C_{30} \alpha\beta$ хопана ($C_{30}M/C_{30}H$) одговара равнотежној вредности (0,15) за нафте терцијарне старости. Једино незнатно одступа узорак Is-X-008, са вредношћу

$C_{30}M/C_{30}H$, 0,17 (табела 80). С обзиром да се равнотежна вредност односа $C_{30}M/C_{30}H$ достиже у првој трећини зоне формирања нафте, може се претпоставити да су иђошке нафте генерисане при матурисаности органске супстанце матичних стена која одговара рефлексији витринита, Rr 0,70-0,75 % (у басенима са нормалном брзином загревања), или пак већој од ње (табела 80, [Peters et al., 2005a](#)).

Табела 80. Матурациони хопански и стерански параметри за испитиване нафте НП „Иђош“

Узорак	$C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta (S+R) H$	$C_{30} \beta\alpha M/C_{30} \alpha\beta H$	$C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R+S)$	$Rc (\%)(C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R))$	$C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$	$Ts/(Ts+Tm)$	$C_{29}Ts/C_{29}H$	$dia/(dia+ster)$
Is-006	0,59	0,15	0,48	0,78	0,47	0,54	0,48	0,16
Is-009	0,58	0,14	0,49	0,80	0,48	0,51	0,43	0,18
Is-019	0,59	0,15	0,48	0,79	0,46	0,52	0,46	0,28
Is-X-004	0,59	0,15	0,49	0,80	0,47	0,54	0,43	0,14
Is-X-008	0,59	0,17	0,41	0,67	0,40	0,46	0,65	0,50

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 46.

Стерански матурациони параметри $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(S + R)$ (0,41-0,49) и $C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$ (0,40-0,48) нижи су од емпиријских равнотежних вредности (0,52-0,55 и 0,61-0,65, респективно; [Peters et al., 2005a](#); [George et al., 2001](#)), које се достижу на пику, односно у касној фази зоне генерисања нафте (одговара Rr 0,85-0,90 %, односно \approx 0,95-1 % у басенима са нормалном брзином загревања) (табела 80). Израчуната рефлексија витринита (% Rc) на основу стеранског односа $C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R)$ је уједначена за све нафте 0,78-0,80 %, са изузетком Is-X-008 (0,67 %), и указује на низак (Is-X-008) до умерен степен зрелости, са тиме да пик „нафтног прозора” није достигнут (табела 80; [Sofer et al., 1993](#)).

Поред наведених стеранских и хопанских параметара који су засновани на изомеризацији на хиралним С-атомима у бочном низу, односно на изомеризацији у прстену, за процену матурације користе се и односи засновани на премештању метил групе, као што су: $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{29}Ts/C_{29} \alpha\beta$ хопан ($C_{29}Ts/C_{29}H$) и $dia/(dia+ster)$ (табела 80), који се не сматрају „идеалним“ показатељима зрелости јер зависе и од литолошког састава матичних стена, рН и Eh у депозиционој средини. Вредности ових односа су уједначене за све нафте, указујући на умерен ниво зрелости. Нижа вредност односа $Ts/(Ts+Tm)$ у узорку Is-X-008 може се приписати нижој зрелости или оксидационој средини таложења, док је виша вредност параметра $dia/(dia+ster)$ последица оксидационих услова у палеосредини.

Параметар матурације заснован на изомеризацији на хиралном 20-С-атому у C_{27} триароматичним стеранима (TAS; слике, 234, 235) је аналогно хопанском односу $C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta (S+R)$ у равнотежном опсегу (табела 81) јер се равнотежа у овој изомеризацији успоставља на почетку катагенетске фазе ([Peters et al., 2005a](#)).

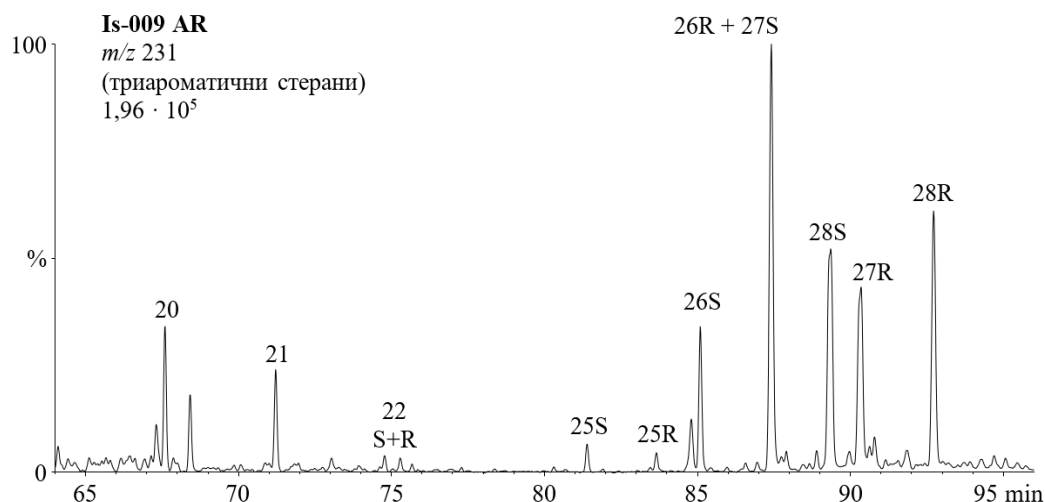
Табела 81. Матурациони параметри израчунати из обилности ароматичних једињења за испитиване нафте НП „Иђош“

Узорак	$C_{27} TAS (S/R)$	TAS 1	TAS 2	MPI 1	$Rc (\%)(MPI 1)$	MPI 3	MPDF	$Rc (\%)(MPDF)$	MDBTR	$Rc (\%)(MDBTR)$
Is-006	0,63	0,30	0,12	0,68	0,78	0,66	0,40	0,73	2,31	0,68
Is-009	0,62	0,28	0,12	0,63	0,75	0,66	0,40	0,72	2,08	0,66
Is-019	0,61	0,33	0,16	0,62	0,74	0,63	0,38	0,70	1,67	0,63
Is-X-004	0,63	0,30	0,12	0,63	0,75	0,69	0,41	0,75	2,32	0,68
Is-X-008	0,60	0,15	0,07	0,50	0,67	0,53	0,36	0,64	1,77	0,64

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 47.

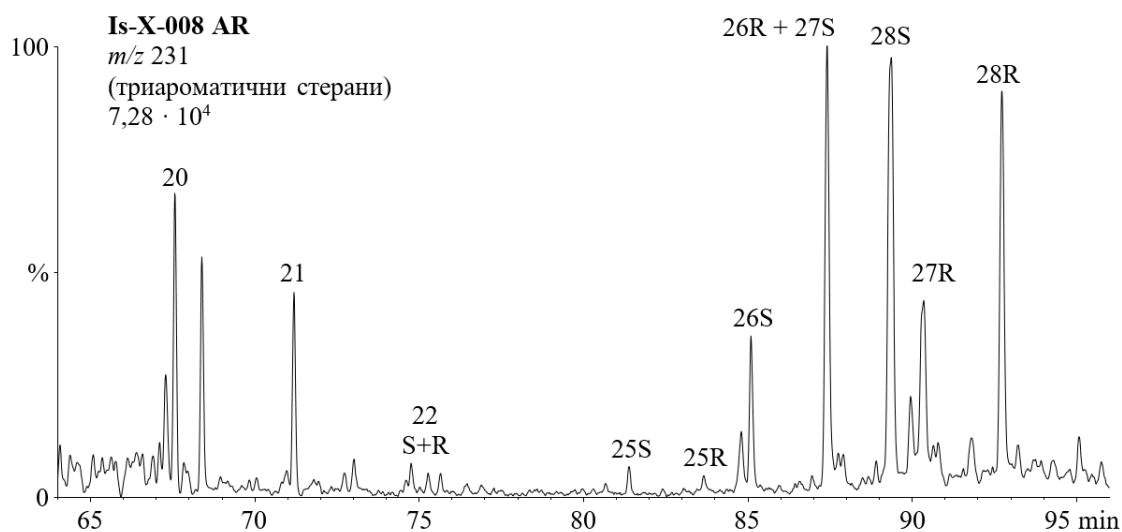
Матурациони односи кратколанчаних C_{20} и C_{21} и дуголанчаних C_{26} - C_{28} TAS (параметри TAS 1 и TAS 2) у сагласности са стеранским матурационим параметрима (табела

80) имају врло уједначене вредности, а једино се по нешто нижој зрелости издваја узорак Is-X-008 (табела 81).



Слика 234. Расподела триароматичних стерана за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 231).

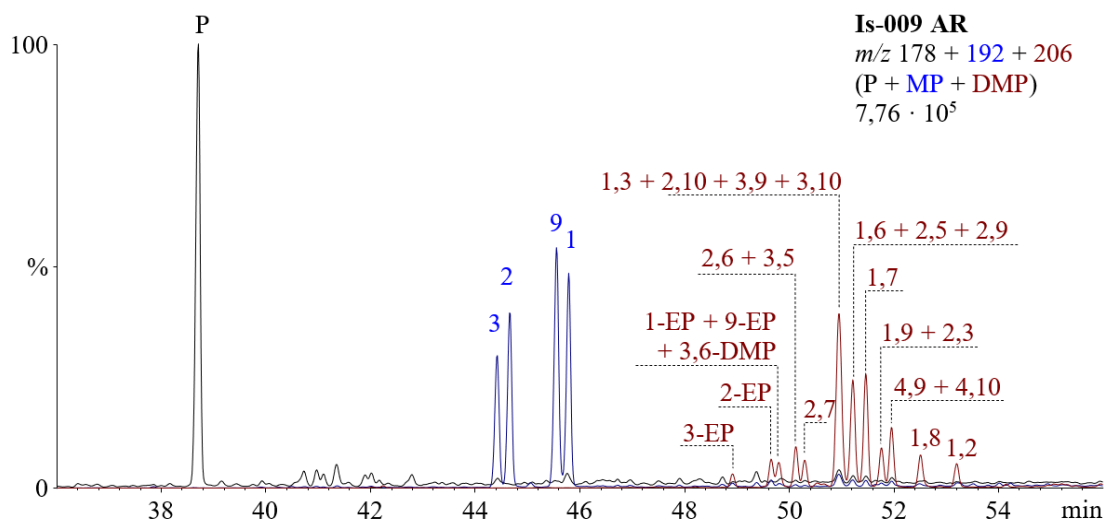
Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.



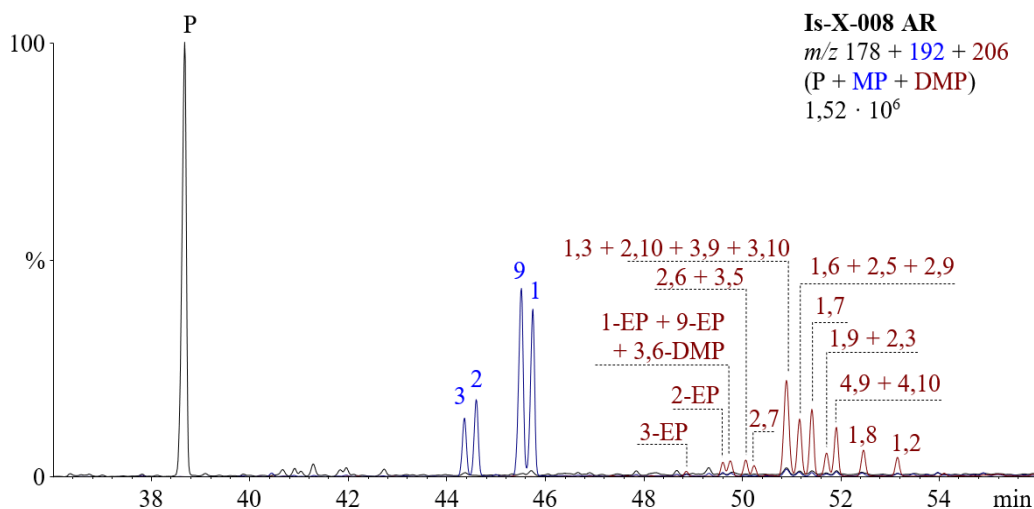
Слика 235. Расподела триароматичних стерана за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 231).

Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.

Метилфенантренски матурациони параметри *MPI* 1, *MPI* 3 и *MPDF* (слике 236, 237; табела 81), такође потврђују умерен степен зрелости иђошких нафти, са изузетком нискоматурисаног узорка Is-X-008. Израчуната вредност рефлексије витринита (%*Rc*) на основу параметара *MPDF* (Kvalheim *et al.*, 1987) и *MPI* 1 (Radke, Welte, 1983) износи 0,70-0,75 %, односно 0,74-0,78 % за нафте прве групе и узорак Is-019, односно 0,64 % и 0,67 % за нафту Is-X-008 (табела 81), што је у сагласности са израчунатом рефлексијом витринита на основу стеранског матурационог односа $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(R)$ (табела 80).



Слика 236. Расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте групе I, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-009 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).
 Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.



Слика 237. Расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте групе II, НП „Иђош“, приказана на примеру узорка Is-X-008 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).
 Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

Израчуната, рефлексивна витринитна на основу метилдобензотиофенског параметра *MDBTR* (Radke, 1988) указује на низак и уједначен степен зрелости свих нафти (R_c , 0,63-0,68%; табела 81), што се може објаснити чињеницом да је параметар *MDBTR* најприменљивији на пику и у касној фази зоне генерисања нафте (Chen et al., 2023).

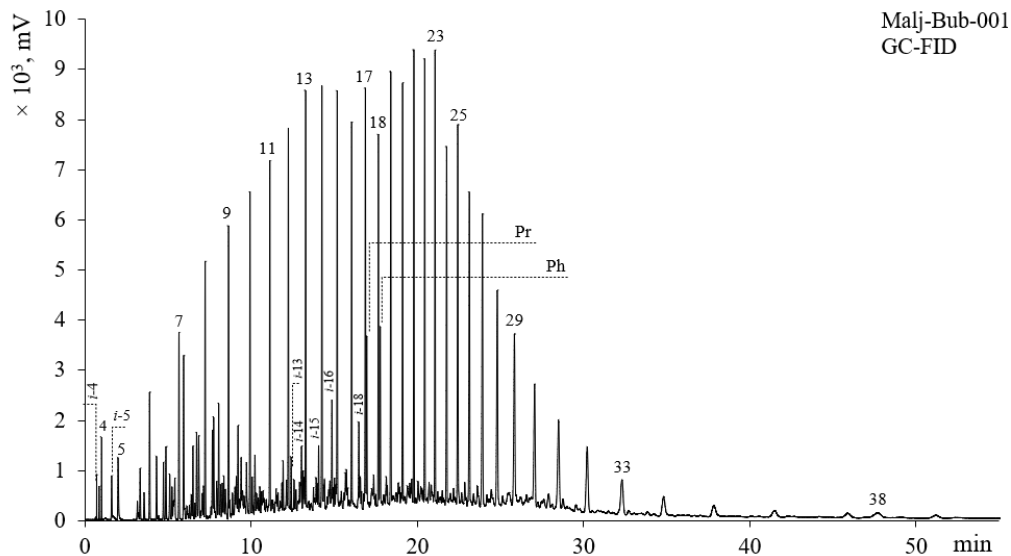
За разлику од изворних параметара, матурациони параметри су указали на сличност узорака прве групе са узорком Is-019, који су умерено матурисани (R_c , 0,72-0,80 %) и нижу матурисаност нафте Is-X-008 (R_c , 0,64-0,67 %). Овај резултат потврђује да нафте групе I припадају истом генетском типу и потичу из истих матичних стена. Нафте групе II вероватно потичу из исте матичне формације, али је нафта Is-X-008 генерисана у раној фази „нафтног прозора“, а нафта Is-019 на нешто вишем степену зрелости (већа температура и дубина), што је узрок извесних разлика између ова два узорка на која су указали биомаркерски индикатори порекла и средине таложења (поглавље 6.3.6.1).

6.3.7. Биомаркерска анализа нафти локалне депресије Дрмно

6.3.7.1. Порекло и средина таложења нафти локалне депресије Дрмно

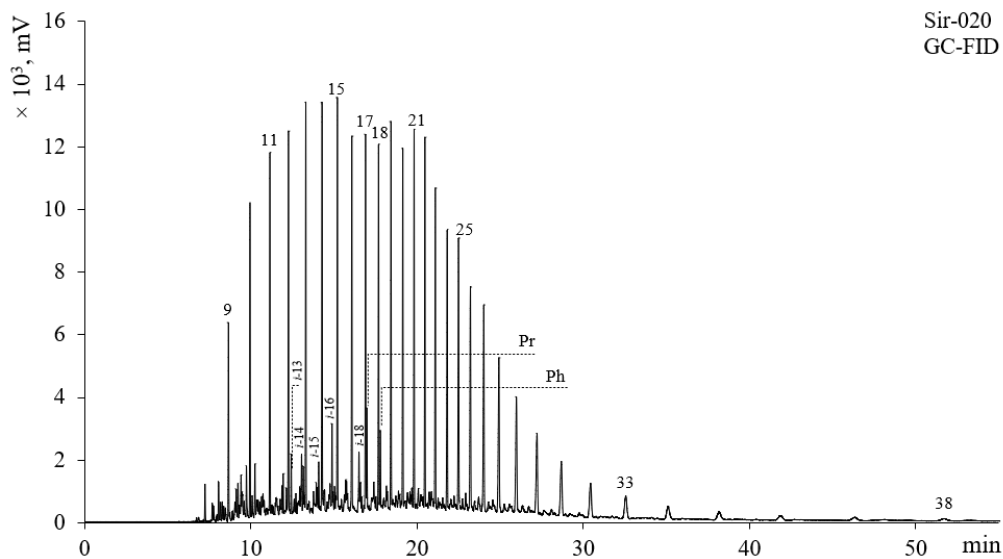
У овом локалној депресији Дрмно испитивана су нафтна поља „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“, и нафтно-гасно поље „Сираково“. Она су интерпретирана у оквиру истог поглавља, пошто су просторно и по броју активних бушотина знатно мања од осталих у овој дисертацији испитиваних лежишта.

n-Алкани су доминантна једињења, како у гасним хроматограмима нафти (слике 238, 239), тако и у хроматограмима укупне јонске струје добијеним гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом (слике 240, 241), на основу чега се са сигурношћу може закључити да нафте депресије Дрмно нису биле изложене микробиолошкој деградацији.



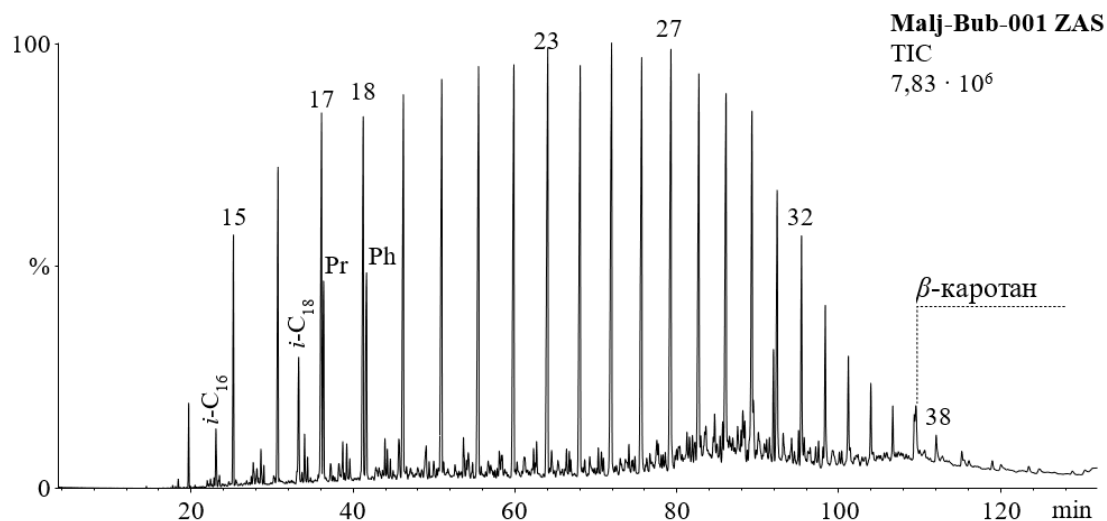
Слика 238. Распореда *n*-алкана и изопреноида за нафте локалне депресије Дрмно на примеру узорка Malj-Bub-001 (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



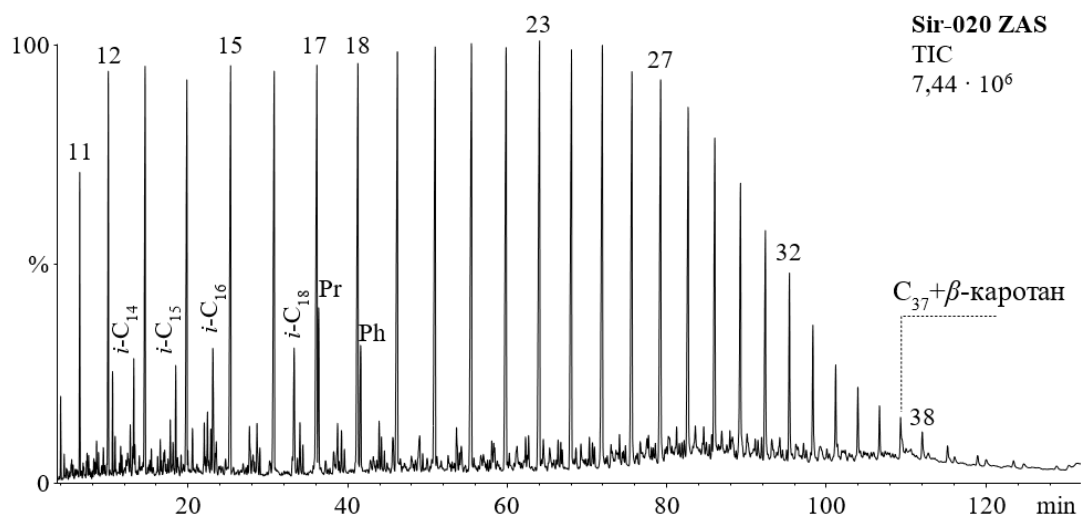
Слика 239. Распореда *n*-алкана и изопреноида за узорке локалне депресије Дрмно на примеру узорка Sir-020 (GC-FID).

Легенда: *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 240. Распореда *n*-алкана и изопреноида за нафте локалне депресије Дрмно на примеру узорка Malj-Bub-001 (*GC-MS*, *TIC* засићене фракције).

Легенда: ZAS – засићена фракција; *TIC* – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју *C*-атома; *i-C_x* –регуларни изопреноид, *x* означава број *C*-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 241. Распореда *n*-алкана и изопреноида за нафте локалне депресије Дрмно на примеру узорка Sir-020 (*GC-MS*, *TIC* засићене фракције).

Легенда: ZAS – засићена фракција; *TIC* – хроматограм укупне јонске струје (енг. *Total Ion Current*); *n*-алкани су означени према броју *C*-атома; *i-C_x* –регуларни изопреноид, *x* означава број *C*-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

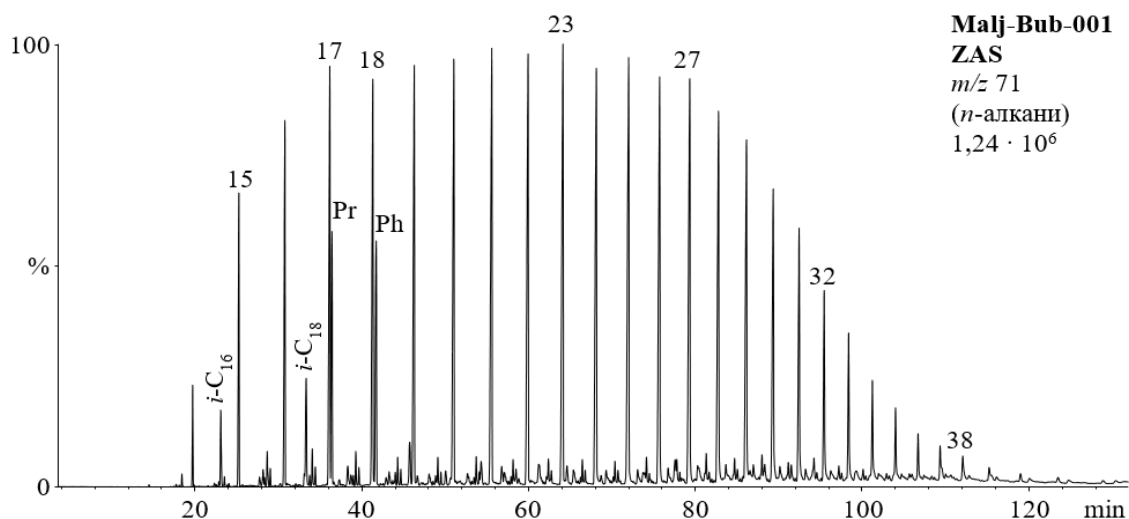
Распореде *n*-алкана (слике 238, 239, 242, 243) карактеришу се уједначеном распоредом непарних и парних хомолога, али су *CPI* вредности у оба рачуната опсега (*C*₁₆-*C*₃₄ и *C*₂₄-*C*₃₄) незнатно веће од 1 (табела 82). У нафтама су обилни и кратко- и средње- и дуголанчани *n*-алкани, а карактеристична за све узорке је висока обилност дуголанчаних хомолога. Ово може бити индикација знатне заступљности сувоземних биљака (Peters *et al.*, 2005b), појединих алги, као на пример *Botryococcus braunii* тип А (Metzger *et al.*, 1991) или гљива (Huang *et al.*, 1996) у прекурсорском материјалу, и/или ниске матурираности. *n*-Алкански максимуми су на *C*₁₅ код сираковских нафти и две нафте из поља „Брадарац-Маљуревац“ (Bra-Malj-002 и Bra-Malj-005), док су најобилнији *n*-алкани у нафтама поља „Маљуревац-Бубушинац“ и узорку Bra-Malj-007, непарни хомолози у интервалу *C*₂₃-*C*₂₇ (табела 82). Висока обилност средњеланчаних хомолога *C*₂₃ и *C*₂₅ запажена је у акватичним макрофитама (Ficken *et al.*, 2000), сувоземним биљкама, пре свега појединим фамилијама конифера (Bush, McInerney, 2013), и бактеријама (Neto *et al.*, 1998). Упркос знатној

обилности виших *n*-алкана у сираковачким нафтама и две нафте из поља „Брадарац-Маљуревац“ (Bra-Malj-002 и Bra-Malj-005), вредности *TAR* су знатно ниже од 1 (0,58-0,76), а *LHCPI* је већи од 1 (1,06-1,39). Нафте поља „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Bra-Malj-007 имају више вредности *TAR* (0,84-1,06) и ниже вредности *LHCPI* (0,84-1,02) у поређењу са претходно наведеним нафтама (табела 82). Овај резултат може бити показатељ ниже матурисаности нафте поља „Маљуревац-Бубушинац“ и узорка Bra-Malj-007. Томе у прилог иду и више вредности односа Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈ у овим узорцима у односу на сираковачке нафте и узорке Bra-Malj-002 и Bra-Malj-005. Дијаграм зависности ова два параметра указује на мешовиту порекусорску супстанцу акватично-копненог порекла (слика 244; Shanmugam, 1985).

Табела 82. Параметри израчунати из расподеле и обилности *n*-алкана и изопреноида за испитиване нафте локалне депресије Дрмно

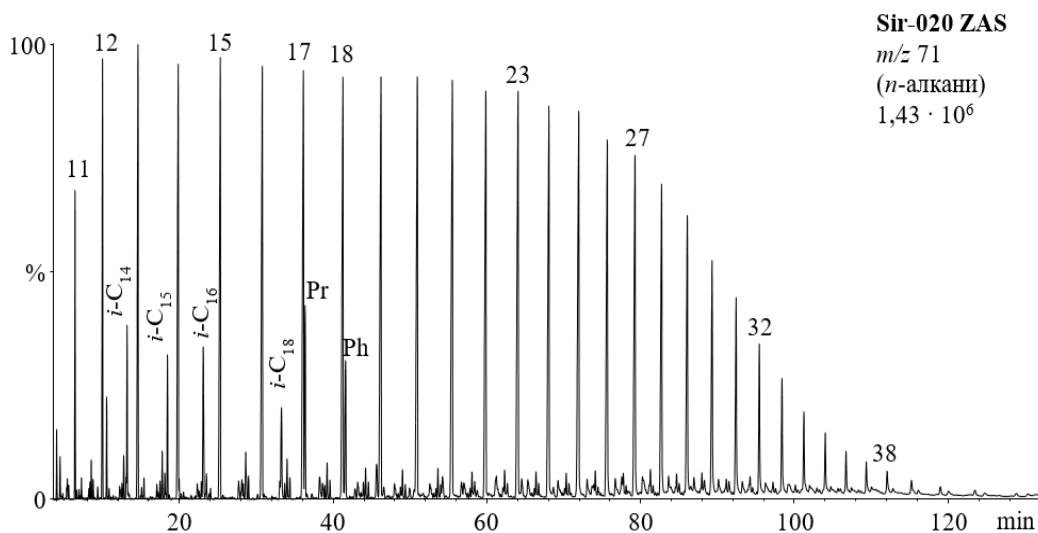
Узорак	<i>CPI</i> ₍₁₆₋₃₄₎	<i>CPI</i> ₍₂₄₋₃₄₎	<i>n</i> -Алкански максимум	<i>TAR</i>	<i>LHCPI</i>	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	Pr/Ph
Sir-018	1,05	1,07	<i>n</i> -C ₁₅	0,65	1,25	0,28	0,28	1,10
Sir-019	1,05	1,06	<i>n</i> -C ₁₅	0,58	1,39	0,29	0,29	1,06
Sir-020	1,05	1,07	<i>n</i> -C ₁₅	0,60	1,35	0,30	0,33	0,98
Bra-Malj-002	1,04	1,06	<i>n</i> -C ₁₅	0,74	1,06	0,37	0,25	1,59
Bra-Malj-005	1,05	1,07	<i>n</i> -C ₁₅	0,76	1,08	0,33	0,36	1,02
Bra-Malj-007	1,04	1,03	<i>n</i> -C ₂₅	1,05	0,82	0,44	0,66	0,78
Malj-Bub-001	1,09	1,09	<i>n</i> -C ₂₅	0,85	1,00	0,39	0,51	0,89
Malj-Bub-003	1,09	1,10	<i>n</i> -C ₂₇	0,95	0,90	0,42	0,65	0,79
Malj-Bub-004	1,07	1,08	<i>n</i> -C ₂₇	1,06	0,84	0,49	0,67	0,82
Malj-Bub-005	1,11	1,11	<i>n</i> -C ₂₃	0,84	1,02	0,57	0,77	0,92

Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 43.



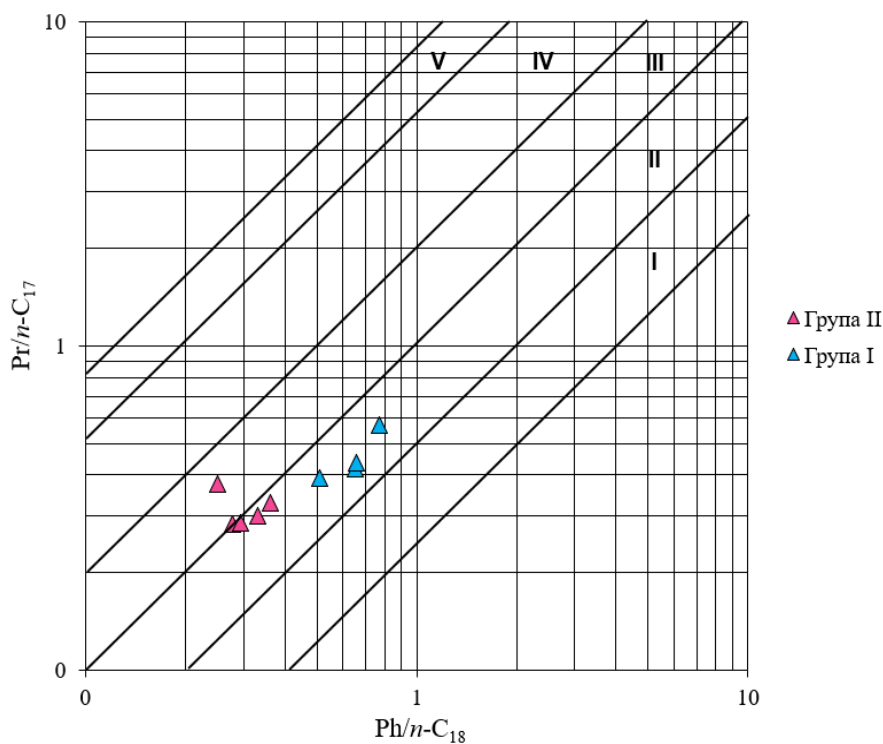
Слика 242. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте локалне депресије Дрмно на примеру узорка Malj-Bub-001 (*GC-MS*, фрагментограм јона *m/z* 71).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.



Слика 243. Расподела *n*-алкана и изопреноида за нафте локалне депресије Дрмно на примеру узорка Sir-020 (*GC-MS*, фрагментограм јона m/z 71).

Легенда: ZAS – засићена фракција; *n*-алкани су означени према броју C-атома; *i*-C_x –регуларни изопреноид, x означава број C-атома; Pr – пристан; Ph – фитан.

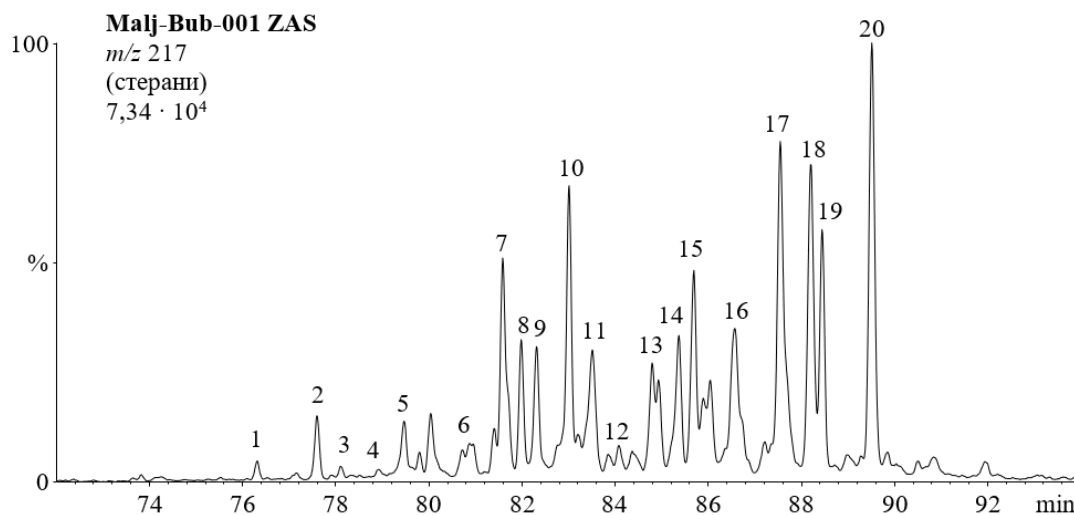


Слика 244. Дијаграм односа $Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$ за испитиване нафте локалне депресије Дрмно (Shanmugam, 1985).

Легенда: I – органска супстанца алгалног порекла (кероген типа I), редукциона средина; II – органска супстанца мешовитог акватично-копног порекла (кероген типа II), претежно редукциона средина; III – органска супстанца мешовитог акватично-копног порекла (кероген типа II), прелазна средина; IV – тресетно-угљевита органска супстанца (кероген типа III); V – органска супстанца сувоземног порекла (више копнене биљке, кероген типа III), оксидациона средина.

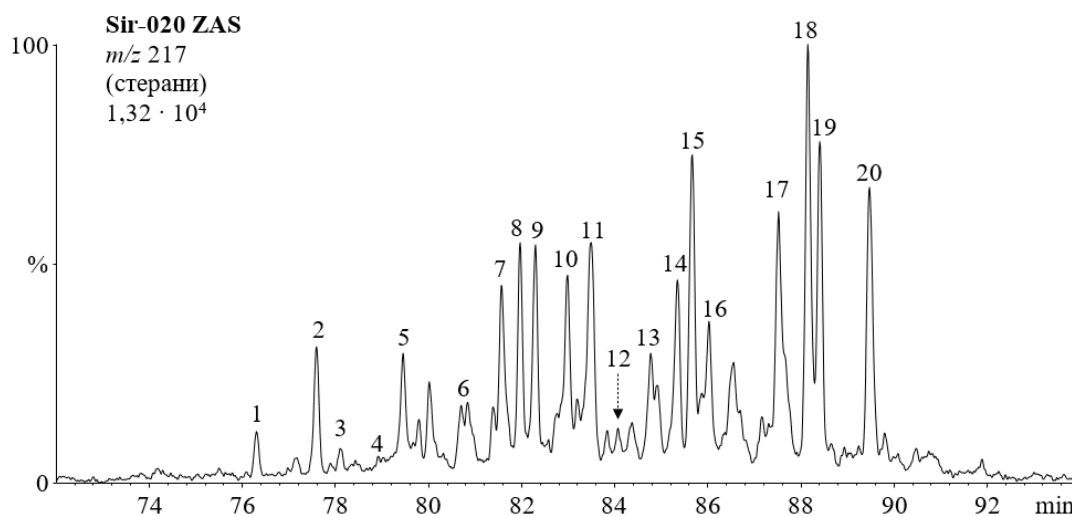
Расподеле регуларних C_{27} - C_{29} *aaa*(R) стерана (слике 245, 246, 247, табела 83) се карактеришу доминацијом C_{29} хомолога, у сагласности са високом заступљеношћу дуголанчаних *n*-алкана, и указују на мешовито акватично-копно порекло нафте са значајним доприносом сувоземног биљног материјала. Међутим, овде треба имати у виду да

C₂₉ стероле, прекурсоре C₂₉ стерана, поред виших сувоземних биљака синтетишу и различите алге, на пример зелене и смеђе (Volkman, 1986, 2003). За разлику од *n*-алканских параметара и односа Pr/*n*-C₁₇ и Ph/*n*-C₁₈, на триагуларном дијаграму расподеле регуларних стерана (слика 247) не запажа се разлика међу нафтама депресије Дрмно. Овај резултат може се објаснити чињеницом да матурираност нема битнијег утицаја на обилност C₂₇-C₂₉ стеранских хомолога (Peters *et al.*, 2005b).



Слика 245. Расподела стерана и диастерана за нафте локалне депресије Дрмно на примеру узорка Malj-Bub-001 (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 217).

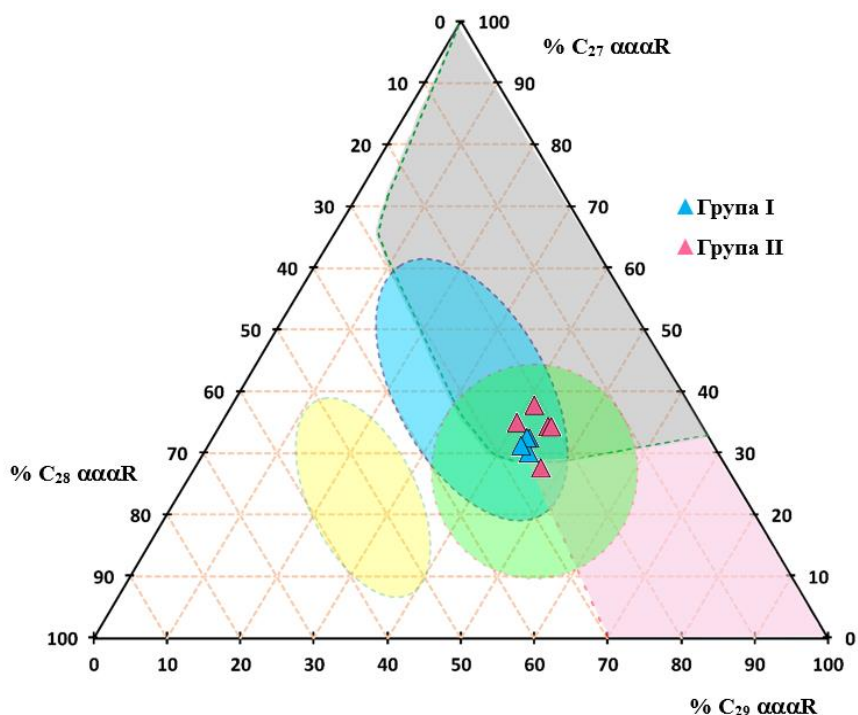
Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.



Слика 246. Расподела стерана и диастерана за нафте локалне депресије Дрмно на примеру узорка Sir-020 (GC-MS, фрагментограм јона *m/z* 217).

Легенда: ZAS – засићена фракција; идентификација једињења по бројевима је дата у табели 10.

Однос суме стерана и хопана (*Ster/Hop*) је < 1 и упућује на већи допринос прокариота у односу на еукариоте у изходном материјалу (табела 83). Међутим, вредности овог односа више су нафтама поља „Маљуревац-Бубушинац“ и узорку Bra-Malj-007 (0,81-0,87), него у осталим нафтама (0,45-0,85), указујући на нешто већи допринос еукариота у првонаведеним нафтама и/или слабију бактеријску активност током дијагенезе.



Слика 247. Процена порекла и средине таложења на основу расподеле C_{27} - C_{29} стерана за нафте локалне депресије Дрмно (Yang *et al.*, 2023a).

Легенда: жута зона: дијатомеје; плава зона: планктон, бактерије; зелена зона: планктон, копнене биљке; сива зона: планктон, алге; розе зона: копнене биљке.

$\% C_{27} \alpha\alpha\alpha(R) = 100 \times C_{27} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани};$

$\% C_{28} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{28} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани};$

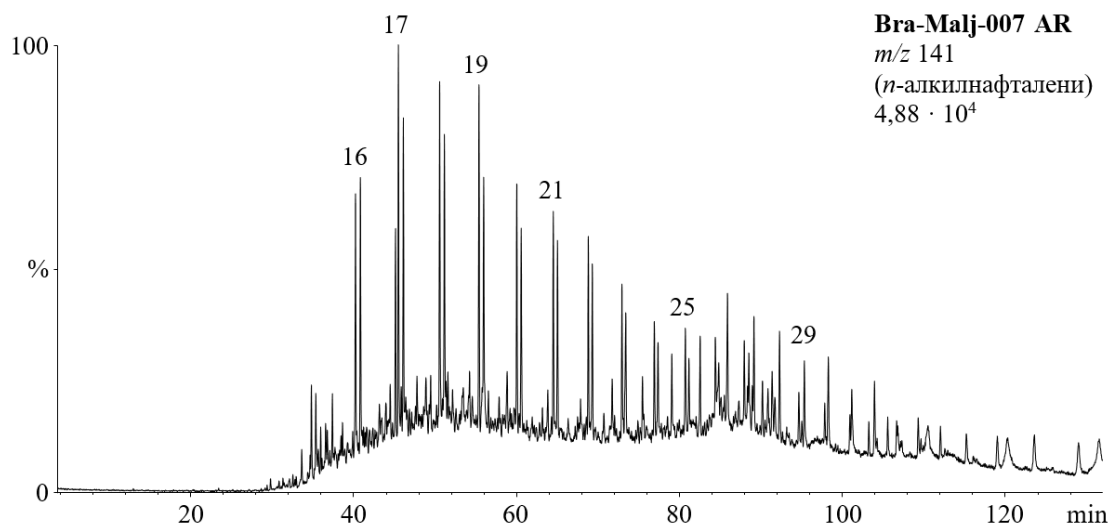
$\% C_{29} \alpha\alpha\alpha(R) \text{ стеран} = 100 \times C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стеран} / \Sigma(C_{27}-C_{29}) 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R) \text{ стерани}.$

Табела 83. Изворни стерански и терпански параметри и релативна обилност изорениератана за испитиване нафте локалне депресије Дрмно

Узорак	$C_{27} \alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{28} \alpha\alpha(R)$ (%)	$C_{29} \alpha\alpha(R)$ (%)	<i>GI</i>	<i>OI</i>	<i>Ster/Hop</i>	<i>Tx/O</i>	Изорениератан (%)
Sir-018	34,17	25,66	40,17	2,29	0,92	0,77	0,35	Н.И.
Sir-019	37,01	21,91	41,08	2,38	0,89	0,75	0,36	Н.И.
Sir-020	33,50	21,79	44,71	2,40	1,06	0,79	0,33	Н.И.
Bra-Malj-002	26,72	26,06	47,22	1,53	1,99	0,45	0,24	Н.И.
Bra-Malj-005	33,49	21,29	45,22	2,91	1,04	0,85	0,31	Н.И.
Bra-Malj-007	30,33	26,90	42,77	2,85	0,63	0,81	0,41	0,22
Malj-Bub-001	31,60	25,23	43,17	2,97	0,70	0,87	0,37	0,07
Malj-Bub-003	29,17	26,64	44,19	2,89	0,59	0,81	0,39	0,08
Malj-Bub-005	31,66	25,44	42,90	2,80	0,65	0,84	0,40	0,09

Легенда: Н.И. – није идентификован; за остале ознаке параметара видети легенду табеле 44.

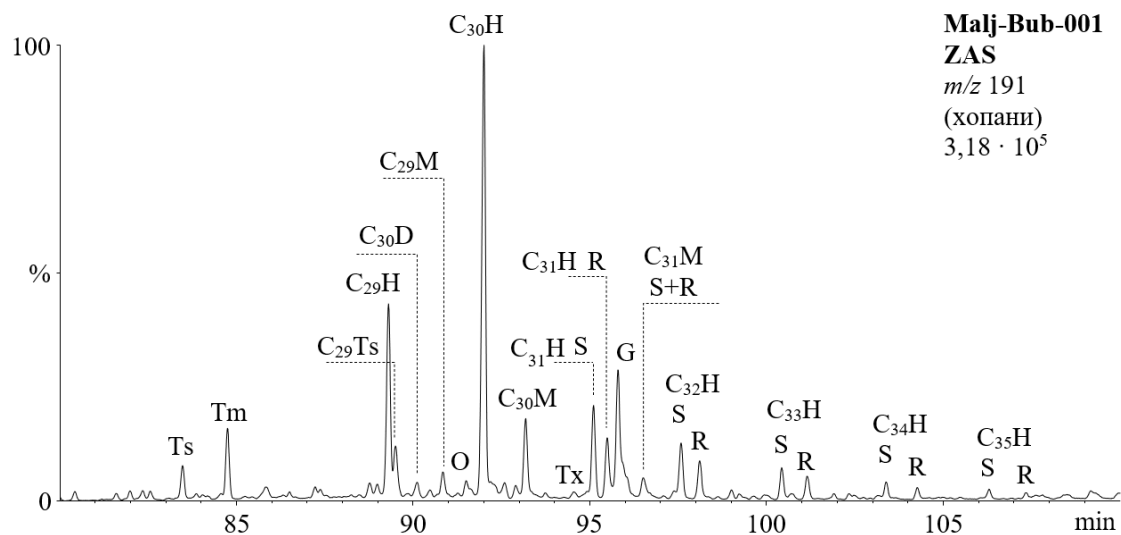
Нафте поља „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Bra-Malj-007 садрже серију *n*-алкилнафталена са дугим алкил низом ($>C_4$; слика 248), која је типична за алге *Botryococcus braunii* и *Gloeocapsomorpha prisca* (Lu *et al.*, 2011), док је у осталим нафтама ова серија идентификована у траговима или је нема. Наведени резултат, указује да су више вредности односа *Ster/Hop* у овим нафтама вероватно резултат већег доприноса алги у прекурсорској биомаси. Будући да је низ биомаркерских параметара указао на разлике између нафте поља „Маљуревац-Бубушинац“ и узорка Bra-Malj-007 са једне, и сираковачких нафте и узорка Bra-Malj-002 и Bra-Malj-005, са друге стране, оне су у даљем тексту подељене на групу I и групу II, респективно.



Слика 248. Типична расподела *n*-алкилнафталена нафте групе I локалне депресије Дрмно на примеру узорка Bra-Malj-007 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 141).

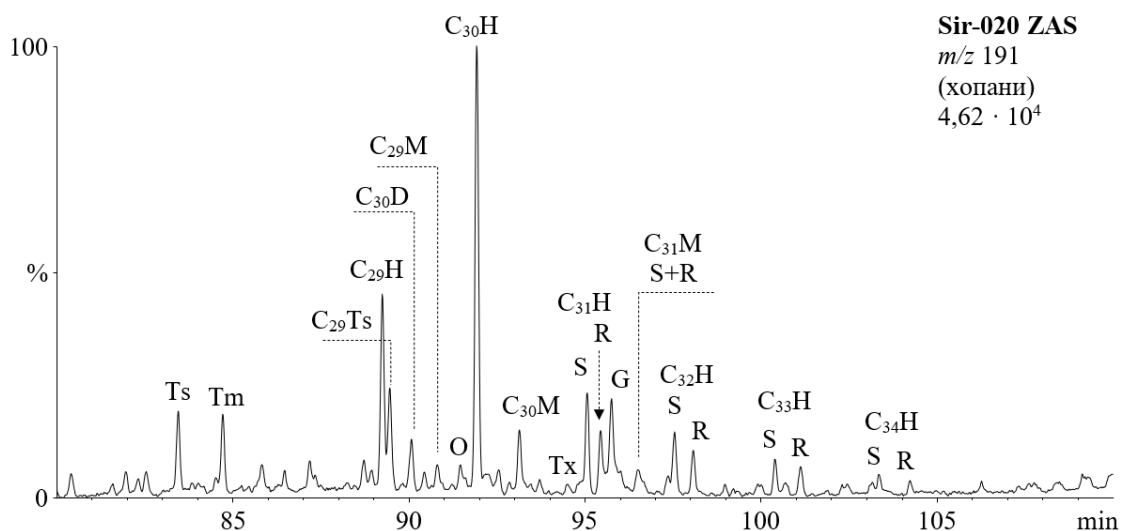
Легенда: AR – ароматична фракција; MN – метилнафтален; EN – етилнафтален; DMN – диметилнафтален; TMN – триметилнафтален; *n*-алкилнафталени су означени према укупном броју C-атома.

Вредности гамацеранског индекса (*GI*) су уједначене, и у великој већини узорака > 2 (слике 249, 250, табела 83), што указује на допринос органске супстанце акаватичног порекла и стратификацију воденог стуба (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). Нафте I групе показују благо повишене вредности у односу на узорке из групе II, што је у сагласности са односом *Ster/Hop* и присуством серије *n*-алкилнафталена.



Слика 249. Расподела хопана за нафте групе I локалне депресије Дрмно на примеру узорка Malj-Bub-001 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

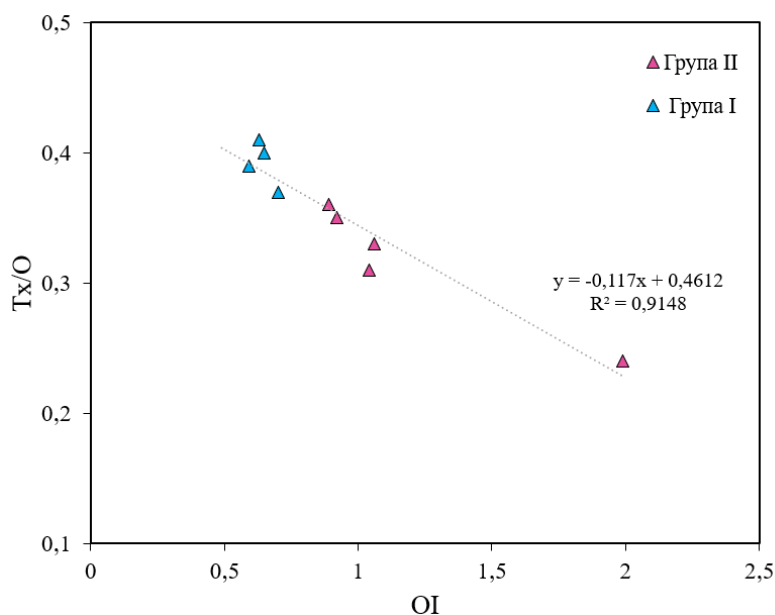
Легенда: ZAS – zasiћена фракција; H – $17\alpha(H)21\beta(H)$ -хопан; M – $17\beta(H)21\alpha(H)$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопањима; Ts – C_{27} $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorнеохопан; Tm – C_{27} $17\alpha(H)-22,29,30$ -trisorнеохопан; $C_{29}Ts$ – C_{29} $18\alpha(H)-30$ -norнеохопан; D – C_{30} $17\alpha(H)$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.



Слика 250. Расподела хопана за нафте групе II локалне депресије Дрмно на примеру узорка нафте Sir-020 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; H – $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$ -хопан; M – $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ моретан; R и S означавају конфигурацију на C-22 у хопанима; Ts – C_{27} $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C_{27} $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorхопан; C_{29}Ts – C_{29} $18\alpha(\text{H})$ -30-norнеохопан; D – C_{30} $17\alpha(\text{H})$ диахопан; O – олеанан, G – гамацеран, Tx – тараксастан.

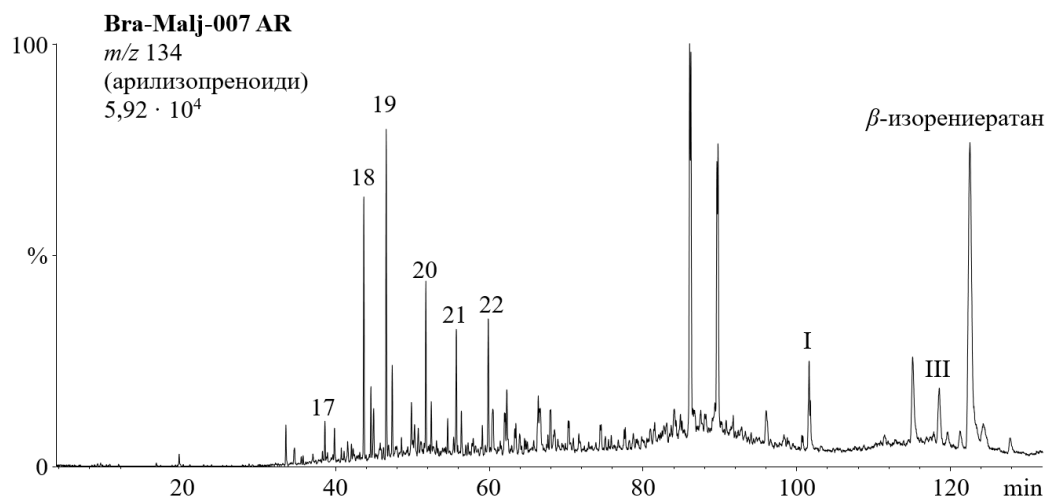
Присуство олеанана (O) и тараксастана (Tx) у свим нафтама (слике 249, 250) недвосмислено указује на допринос скривеносеменица (ангиосперми) у прекурсорском материјалу. Поред тога, имајући у виду да су скривеносеменице постале распрострањене тек током горње креде, присуство ових биомаркера индикује горњекредну или млађу стратиграфску припадност (Peters *et al.*, 2005b). Олеанан је у свим узорцима заступљенији од тараксастана, међутим између група нафти запажа се разлика која се огледа у нешто вишим вредностима односа Tx/O у нафтама групе I (табела 83). Овај резултат указује на различит допринос појединих фамилија ангиосперми у прекурсорском материјалу, што се одражава и кроз статистички значајну негативну корелацију између односа Tx/O и олеананског индекса (OI) (слика 251).



Слика 251. Дијаграм односа Tx/O и OI за испитиване нафте локалне депресије Дрмно.

Легенда: O – олеанан; Tx – тараксастан; OI – олеанански индекс = $\text{олеанан} \times 10 / (\text{олеанан} + \text{C}_{30}17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})\text{-хопан})$.

У нафтама групе I, за разлику од нафти групе II, идентификован је изорениератан и његови деривати (слика 252). Иако изорениератан може потицати из β -каротена (Koopmans *et al.*, 1996b), широко распрострањеног у алгама, бактеријама и вишим биљкама, присуство других дијагнетских производа изорениератена (структуре I и III; слика 252) недвосмислено указује на допринос аноксичне фотосинтетске зелене сумпорне бактерије (*Chlorobiaceae*) прекурсорској органској супстанци (Schwark, Frimmel, 2004). Ова алга живи у фотичној зони аноксије, која је резултат интензивне стратификације воденог стуба (услед салинитета или температурног градијента у воденом стубу) (Koopmans *et al.*, 1996a; Kluska *et al.*, 2013). Наведени резултат упућује на претпоставку да је прекурсорски материјал нафти групе I таложен у редукционијој средини.



Слика 252. Расподела арилизопреноида карактеристична за нафте групе I локалне депресије Дрмно на примеру узорка Bra-Malj-007 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 134).

Легенда: AR – ароматична фракција; арилизопреноиди су означени према укупном броју C-атома;
I – 3,3'-(3,6,10-триметилдодекао-1,12-диил)bis(1,2,4-триметилбензен);
II – 2-(4-(2-(2,6-диметил-8-(2,3,6-триметилфенил)октил)-5-метилфенил)-3-метилбутил)-1,3,4-триметилбензен.

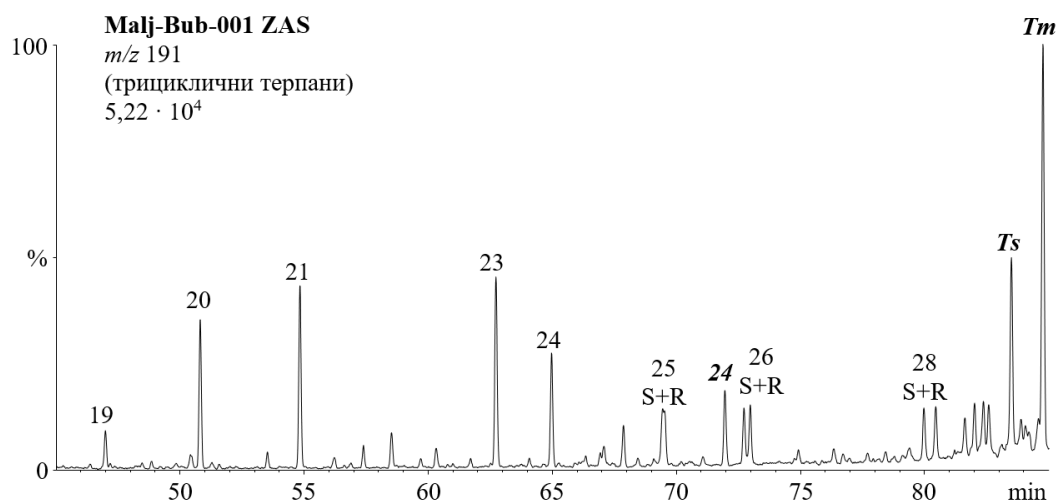
Нафте депресије Дрмно разликују се и према параметру Pr/Ph. У нафтама групе I Pr/Ph је < 1 (0,78-0,92) указујући на слабо редукциону средину таложења, док је у нафтама групе II Pr/Ph у интервалу 0,98-1,59 што је индикатор дисоксичне до оксидационе средине таложења органске супстанце (табела 82). Сагласно томе садржај β -каротана већи је узорцима групе I него у нафтама групе II, при чему у узорку Bra-Malj-002 који је таложен у оксидационој средини (Pr/Ph = 1,59) овај биомаркер није идентификован (табела 84).

Табела 84. Параметри средине таложења и релативна обилност β -каротана за испитиване нафте локалне депресије Дрмно

Узорак	$C_{35} \alpha\beta$ (S+R)/ $C_{34} \alpha\beta$ (S+R) H	C_{25}/C_{26} TT	$(C_{19} + C_{20})$ TT (%)	C_{21} TT (%)	C_{23} TT (%)	$C_{30} \text{ dia}/$ $C_{29} \text{ Ts}$	MTTCI	β -каротан (%)
Sir-018	0,81	0,80	39,74	31,07	29,19	0,55	H.O.	0,23
Sir-019	0,71	0,80	41,81	30,43	27,76	0,52	H.O.	0,20
Sir-020	0,56	0,82	43,58	29,56	26,87	0,57	H.O.	0,17
Bra-Malj-002	0,56	0,99	41,48	29,05	29,47	0,56	H.O.	H.I.
Bra-Malj-005	0,70	0,76	37,47	31,32	31,21	0,59	H.O.	0,26
Bra-Malj-007	0,65	0,86	30,83	32,70	36,47	0,39	0,82	0,85
Malj-Bub-001	0,64	0,92	32,77	32,56	34,67	0,40	0,75	0,66
Malj-Bub-003	0,58	0,83	31,42	32,97	35,62	0,35	0,73	0,84
Malj-Bub-005	0,54	0,94	32,69	32,61	34,70	0,39	0,71	0,69

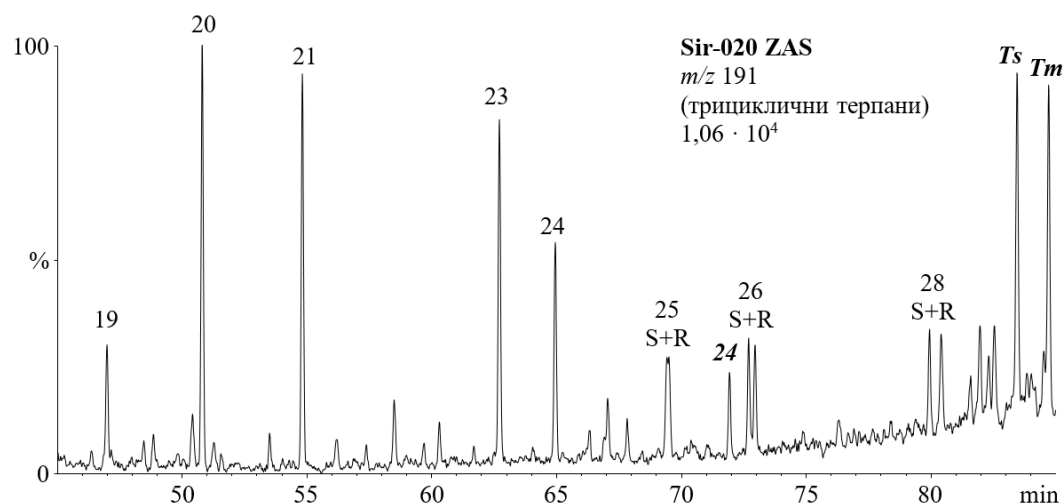
Легенда: H.I. – није идентификован; H.O. – није одређен; за остале ознаке параметара видети легенду табеле 45.

Однос C_{25}/C_{26} трицикличних терпана (C_{25}/C_{26} ТТ; слике 253, 254) је мањи од 1 у свим нафтама депресије Дрмно (табела 84), указујући на немаринску палеосредину, што је у сагласности са претпоставком о учешћу алги *Botryococcus braunii* и *Gloeocapsomorpha prisca* у исходном материјалу, које се претежно срећу у слатководним и бракичним срединама (Borowitzka, 2018). Релативне обилности ($C_{19}+C_{20}$), C_{21} и C_{23} трицикличних терпана (ТТ; слика 255, табела 84) такође указује на разлике између група I и II. У нафтама групе I најобилнији су ($C_{19}+C_{20}$) ТТ, типични за копнену средину, док се нафте групе II карактеришу благом доминацијом C_{23} ТТ.



Слика 253. Расподела трицикличних терпана за нафте групе I локалне депресије Дрмно на примеру узорка Malj-Bub-001 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; **24** – C_{24} тетрациклични терпан; Ts – C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C_{27} 17 α (H)-22,29,30-trisnorхопан.

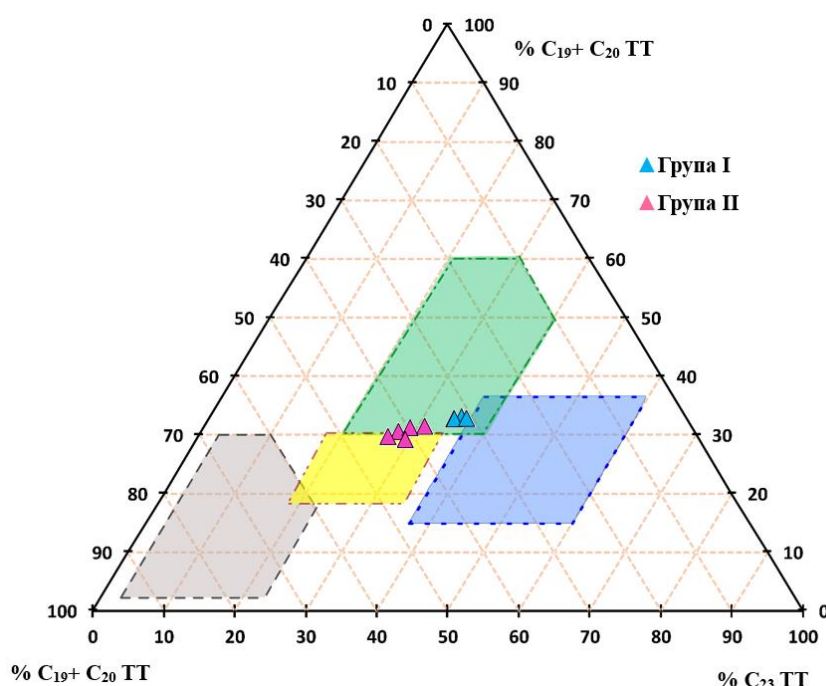


Слика 254. Расподела трицикличних терпана за нафте групе II локалне депресије Дрмно на примеру узорка Sir-020 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 191).

Легенда: ZAS – zasiћена фракција; трициклични терпани су означени према укупном броју C-атома; R и S означавају конфигурацију на C-22 у трицикличним терпанима; **24** – C_{24} тетрациклични терпан; Ts – C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorнеохопан; Tm – C_{27} 17 α (H)-22,29,30-trisnorхопан.

Према триангуларном дијаграму наведених ТТ узорци групе I се налазе у области слатководне до бракичне средине таложења, а нафте групе II у флувијалној/делтној зони. На основу претходно дискутираних параметара, може се закључити да нафте групе II потичу из

слатководне до бракичне флувијално-делтне средине, што је у сагласности са релативно високим доприносом сувоземне биљне биомасе.



Слика 255. Триангуларни дијаграм релативне обилности ($C_{19}+C_{20}$), C_{21} и C_{23} трициклических терпана (ТТ) за испитиване нафте локалне депресије Дрмно (Lu *et al.*, 2023).

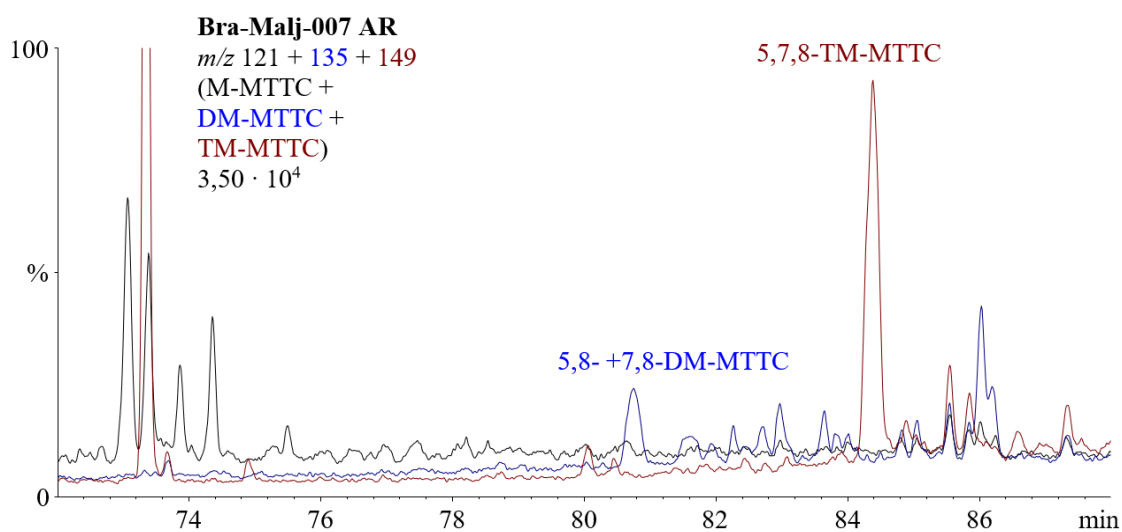
Легенда: Плава зона: маринска или слана језерска средина; зелена зона: слатководна језерска средина; сива зона: мочварна средина; жута зона: флувијална (речна) или делтна средина.

Однос C_{30} диахопан/ C_{29} Ts (C_{30} dia/ C_{29} Ts; табела 84) користи се као индикатор средине таложења, будући да он има више вредности у узорцима нафте из оксидационих средина који потичу из матичних стена богатим минералима типа глина. На његову вредност утиче и матурација с обзиром да је молекулско-механичким израчунавањима показано да је C_{30} диахопан стабилнији од C_{29} Ts (Kolaczowska *et al.*, 1990). Вредности овог параметра ниже су у групи I (0,35-0,40) него у групи II (0,52-0,59), потврђујући већ запажене разлике у редокс потенцијалу средине таложења (табела 84). Међутим, више вредности овог параметра у нафтама групе II могу се поред оксичније средине таложења, делимично приписати и већем степену матурираности (поглавље 6.3.7.2).

Алкиловани 2-метил-2-(4,8,12-триметилдецил)хромани (МТТС) су детектовани у ароматичној фракцији нафте групе I (слика 256). Одсуство ових једињења у узорцима групе II вероватно је последица оксичније средине таложења и/или више матурације (поглавље 6.3.7.2). Најзаступљенији је 5,7,8-триметил-МТТС (71-82 %), за којим следе (5,8- + 7,8) - диметил-МТТС (18-29 %), док 8-метил-МТТС није идентификован. Наведена расподела МТТС заједно са вредношћу $MTTCI$ индекса у интервалу 0,71-0,82 (табела 84) указује да је органска супстанца таложена у слатководној до бракичној средини (Schwark *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2011).

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да су нафте депресије Дрмно небиодegradоване, мешовитог акватично-копненог порекла, са генерално највећим уделом биљне биомасе у анализираној серији нафтних поља, и да се према генетском типу могу сврстати у две групе. Прву чине нафте поља „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Бра-Маљ-007 који имају већи удео акватичне, посебно алгалне биомасе, таложене у слабо редукционој слатководној до бракичној средини. Другу групу чине нафте поља „Сираково“, и узорци Бра-Маљ-002 и Бра-Маљ-005, чија је прекурсорска органска супстанца имала већи

допринос сувоземне биљне биомасе, таложене у дисокичној до оксидационој флувијално-делтној слатководној до бракичној средини.



Слика 256. Расподела алкилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана (МТТС) за нафте групе I локалне депресије Дрмно на примеру узорка Bra-Malj-007 (GC-MS,фрагментограми јона m/z 121, 135, 149).

Легенда: AR – ароматична фракција; 8-М-МТТС – 2,8-диметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,8-DM-МТТС – 2,5,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 7,8-DM-МТТС – 2,7,8-триметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман; 5,7,8-ТМ-МТТС – 2,5,7,8-тетраметил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хроман.

Сумирајући интерпретиране резултате може се закључити да су нафте депресије Дрмно небиодegradоване, мешовитог акватично-копненог порекла, са генерално највећим уделом биљне биомасе у анализираној серији нафтних поља, и да се према генетском типу могу сврстати у две групе. Прву чине нафте поља „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Bra-Malj-007 који имају већи удео акватичне, посебно алгалне биомасе, таложене у слабо редукционој слатководној до бракичној средини. Другу групу чине нафте поља „Сираково“, и узорци Bra-Malj-002 и Bra-Malj-005, чија је прекурсорска органска супстанца имала већи допринос сувоземне биљне биомасе, таложене у дисокичној до оксидационој флувијално-делтној слатководној до бракичној средини.

6.3.7.2. Матурисаност нафти локалне депресије Дрмно

Однос 22(S) и 22(R) епимера C_{31} хопана, $C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta (S+R)$ је у равнотежном опсегу (табела 85), што је уобичајено за све нафте, будући да се равнотежа у овој изомеризацији достиже на почетку катагенетске фазе (Peters *et al.*, 2005a). Однос $C_{30} \beta\alpha$ моретана и $C_{30} \alpha\beta$ хопана ($C_{30}M/C_{30}H$) одговара равнотежној вредности ($\sim 0,15$) за нафте терцијарне старости код нафти групе II, која се достиже у првој трећини зоне формирања нафте, што упућује на закључак да су ове нафте генерисане при матурисаности органске супстанце матичних стена која одговара рефлексiji витринита, Rr 0,70-0,75 %, или пак већој од ње (табела 85). Са друге стране, нафте групе I имају више вредности односа $C_{30}M/C_{30}H$ (0,20-0,22) од равнотежне што указује да су оне генерисане у првој трећини „нафтног прозора“ при рефлексiji витринита органске супстанце матичних стена $\leq 0,70$ -0,75 %. Овај резултат је у сагласности са односима изопреноида пристана и фитана према хептадекану и октадекану ($Pr/n-C_{17}$ и $Ph/n-C_{18}$; табела 82), који су такође наговестили виши степен матурације узорака групе II. То потврђују и вредности стеранског матурационог параметра $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(S + R)$, које су у узорцима групе II више (0,46-0,49) него у нафтама групе I (0,42-0,44; табела 85). Израчуната рефлексija витринита (%Rc) одговарајућих матичних

стена на основу стеранског односа $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(R)$ за нафте групе II је у опсегу 0,75-0,80 %, док за нафте групе I износи од 0,69 до 0,72 % (табела 85; *Sofer et al., 1993*). Ови резултати су у сагласности са интерпретацијом хопанског матурационог параметра $C_{30}M/C_{30}H$. Однос $C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$ стерана је нижи од равнотежне вредности (*George et al., 2001*) у свим нафтама депресије Дрмно, што је и очекивано будући да се оне достижу при рефлексији витринита, %Rr 0,95-1 % (у басенима са нормалном брзином загревања), тј. касној фази зоне генерисања нафте. Међутим, бројне вредности овог параметра јасно указују на вишу матурисаност нафти групе II.

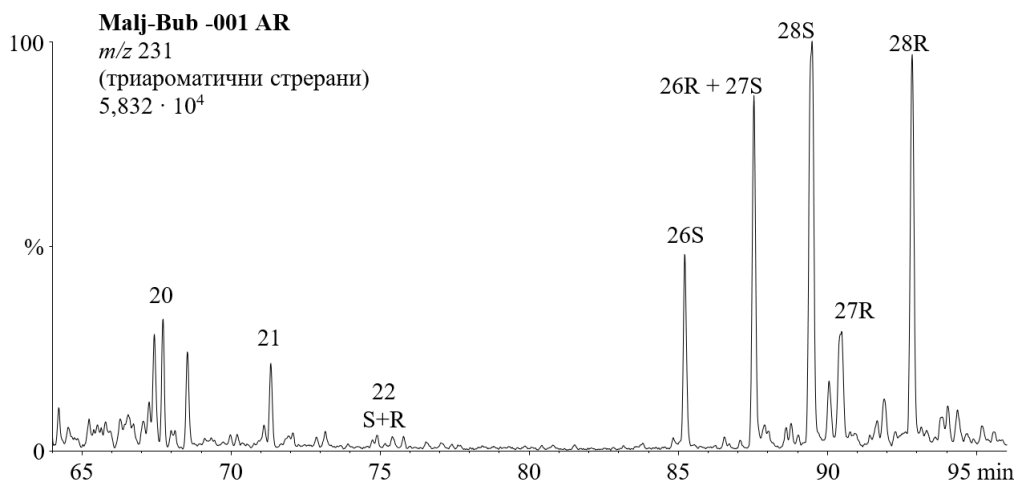
Табела 85. Матурациони хопански и стерански параметри за испитиване нафте локалне депресије Дрмно

Узорак	$C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta (S+R) H$	$C_{30} \beta\alpha M/C_{30} \alpha\beta H$	$C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R+S)$	Rc (%) ($C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(R)$)	$C_{29} \beta\beta(R)/C_{29} (\beta\beta(R) + \alpha\alpha(R))$	Ts/(Ts+Tm)	$C_{29}Ts/C_{29}H$	dia/(dia+ster)
Sir-018	0,56	0,19	0,46	0,75	0,59	0,53	0,52	0,14
Sir-019	0,55	0,18	0,47	0,76	0,57	0,50	0,52	0,12
Sir-020	0,63	0,19	0,48	0,78	0,59	0,52	0,57	0,15
Bra-Malj-002	0,61	0,17	0,49	0,80	0,60	0,64	0,97	0,49
Bra-Malj-005	0,57	0,16	0,49	0,80	0,60	0,54	0,61	0,16
Bra-Malj-007	0,60	0,20	0,43	0,70	0,40	0,35	0,30	0,04
Malj-Bub-001	0,60	0,22	0,44	0,71	0,42	0,36	0,31	0,05
Malj-Bub-003	0,60	0,21	0,42	0,69	0,38	0,33	0,28	0,03
Malj-Bub-005	0,60	0,21	0,44	0,72	0,42	0,33	0,27	0,04

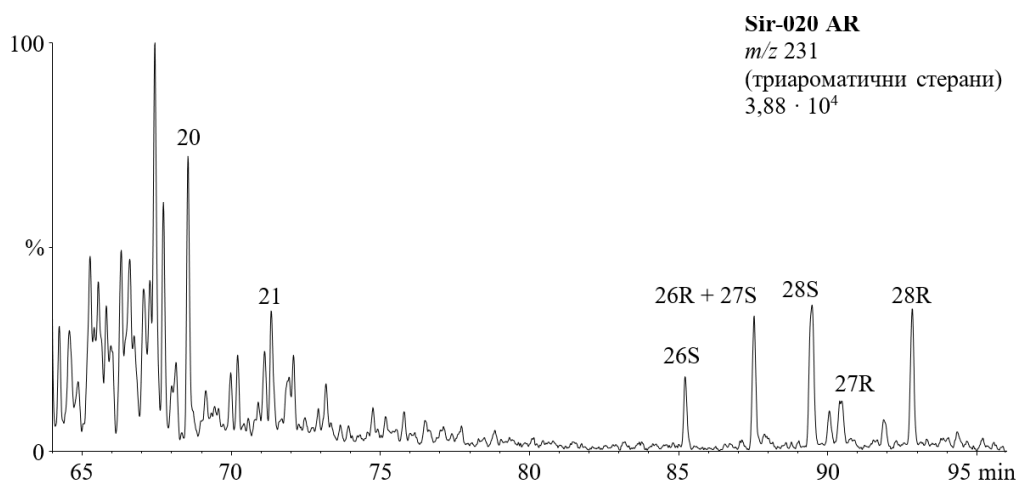
Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 46.

Поред наведених стеранских и хопанских параметара који су засновани на изомеризацији на хиралним C-атомима у бочном низу, односно на изомеризацији у прстену, за процену матурације користе се и односи засновани на премештању метил групе, као што су: Ts/(Ts+Tm), $C_{29}Ts/C_{29} \alpha\beta$ хопан ($C_{29}Ts/C_{29}H$) и dia/(dia+ster) (табела 85). Вредности ових параметара, поред матурације, зависе и од литолошког састава матичних стена и од pH и Eh у депозиционој средини. Бројне вредности наведених параметара потврђују вишу матурисаност нафти групе II. Осим тога, знатно више вредности параметра dia/(dia+ster) у узорку Bra-Malj-002 (0,49) у односу на остале нафте групе II (0,12-0,16, табела 85) показује да је одговарајући прекурсорски материјал таложен у оксидационој средини, док остале нафте ове групе потичу из дисоксичне до субоксичне средине, што је у сагласности са вредностима параметра Pr/Ph (табела 82). Овај резултат упућује на могућ различит извор нафте Bra-Malj-002 у односу на остале нафте групе II, тј. на његово порекло из маргиналног дела матичне формације, ближег копну.

Параметар матурације заснован на изомеризацији на хиралном 20-C-атому у C_{27} триароматичним стеранима (TAS; слике, 257, 258) је аналогно хопанском односу $C_{31} \alpha\beta(S)/C_{31} \alpha\beta (S+R)$ (табела 85) у равнотежном опсегу (табела 86) јер се равнотежа у овој изомеризацији успоставља на почетку катагенетске фазе (*Peters et al., 2005a*). Матурациони односи кратколанчаних C_{20} и C_{21} и дуголанчаних C_{26} - C_{28} TAS (параметри TAS 1 и TAS 2) су у сагласности са стеранским и хопанским матурационим параметрима (табела 85) и имају више вредности у узроцима групе II, него у нафтама групе I, потврђујући да су прве генерисане нешто пре пика „нафтног прозора“, а друге у раној фази тј. првој трећини зоне стварања нафте (табела 86).



Слика 257. Расподела триароматичних стерана за нафте групе I локалне депресије Дрмно, приказана на примеру узорка Malj-Bub-001 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).
Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.



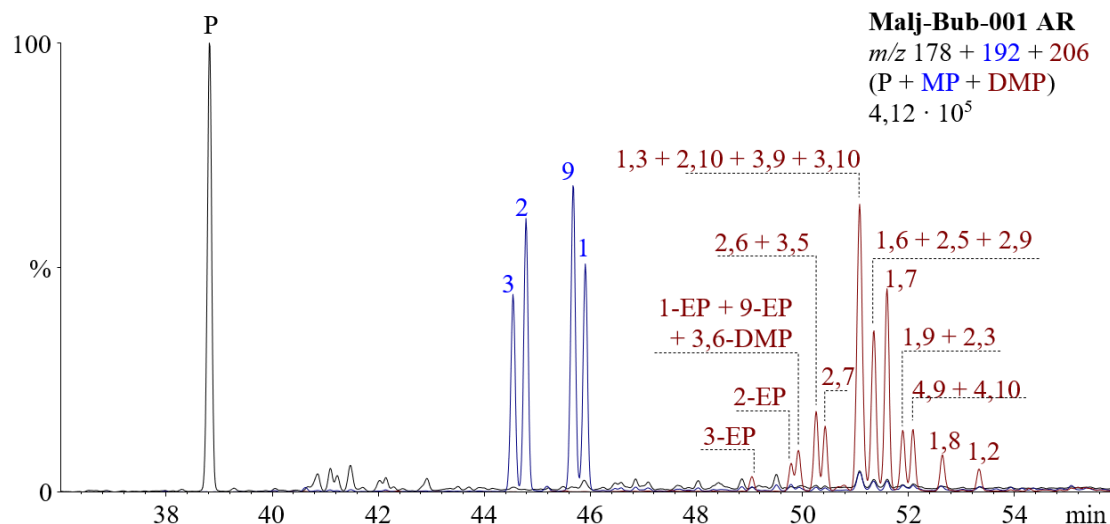
Слика 258. Расподела триароматичних стерана за нафте групе II локалне депресије Дрмно, приказана на примеру узорка Sir-020 (GC-MS, фрагментограм јона m/z 231).
Легенда: AR – ароматична фракција; триароматични стерани су означени према броју C-атома; S и R означава конфигурацију на C-20.

Табела 86. Матурациони параметри израчунати из обилности ароматичних једињења за испитиване нафте локалне депресије Дрмно

Узорак	C ₂₇ TAS (S/R)	TAS 1	TAS 2	MPI 1	R _c (%) (MPI 1)	MPI 3	MPDF	R _c (%) (MPDF)	MDBTR	R _c (%) (MDBTR)
Sir-018	0,62	0,30	0,12	0,68	0,78	0,71	0,41	0,75	7,00	1,02
Sir-019	0,61	0,31	0,14	0,71	0,80	0,71	0,42	0,78	7,07	1,03
Sir-020	0,75	0,29	0,13	0,71	0,80	0,71	0,42	0,78	7,03	1,02
Bra-Malj-002	0,57	0,33	0,16	0,75	0,82	0,83	0,45	0,84	7,30	1,04
Bra-Malj-005	0,60	0,29	0,13	0,74	0,81	0,74	0,43	0,80	7,25	1,04
Bra-Malj-007	0,65	0,15	0,08	0,59	0,72	0,65	0,40	0,73	2,54	0,70
Malj-Bub-001	0,65	0,19	0,09	0,57	0,71	0,64	0,39	0,71	3,27	0,75
Malj-Bub-003	0,64	0,19	0,09	0,53	0,69	0,63	0,38	0,69	3,42	0,75
Malj-Bub-005	0,65	0,18	0,08	0,58	0,72	0,65	0,40	0,73	2,61	0,70

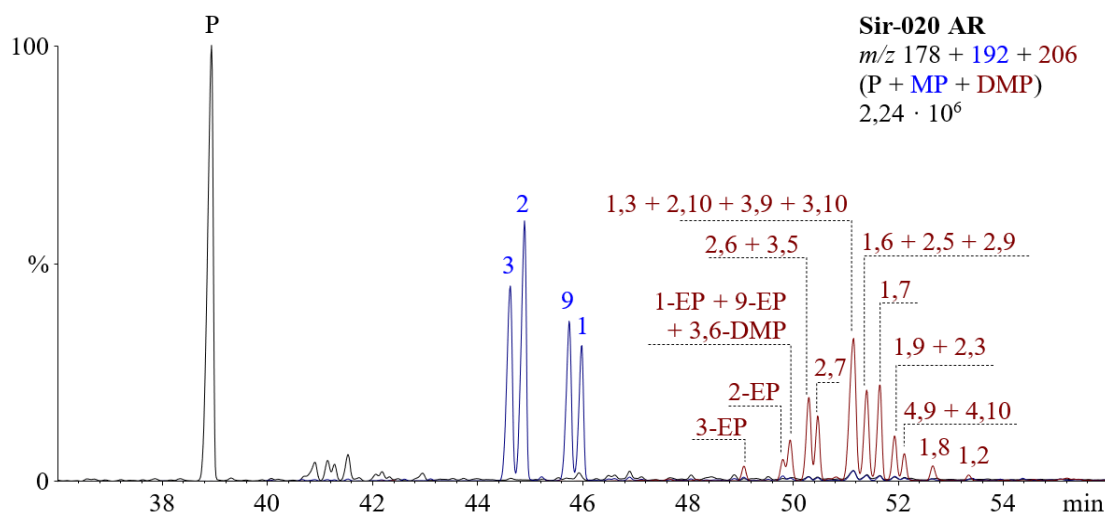
Легенда: за ознаке параметара видети легенду табеле 47.

Метифенантренски матурациони параметри *MPI 1*, *MPI 3* и *MPDF* (слике 259, 260; табела 86) такође потврђују вишу матурираност нафти друге групе у односу на узорке прве групе. Израчуната вредност рефлексије витринита на основу параметара *MPI 1* (Radke, Welte, 1983) и *MPDF* (Radke, 1988) износи 0,78-0,82 %, и 0,75-0,84 % за нафте групе II, односно 0,69-0,72 % и 0,69-0,73 % за нафте групе I (табела 86), и у сагласности је са израчаном рефлексијом витринита на основу стеранског матурационог односа $C_{29} \alpha\alpha(S)/C_{29} \alpha\alpha(R)$ (табела 85).



Слика 259. Расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте групе I локалне депресије Дрмно, приказана на примеру узорка Malj-Bub-001 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

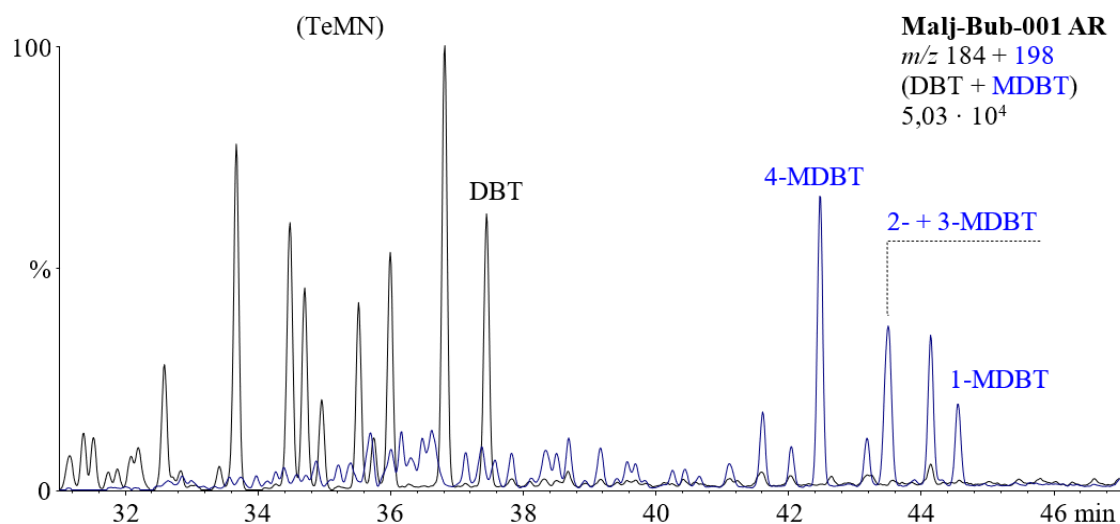


Слика 260. Расподела фенантрена и његових алкил-деривата за нафте групе II локалне депресије Дрмно, приказана на примеру узорка Sir-020 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 178, 192, 206).

Легенда: AR – ароматична фракција; P – фенантрен; MP – метилфенантрен; DMP – диметилфенантрен; EP – етилфенантрен.

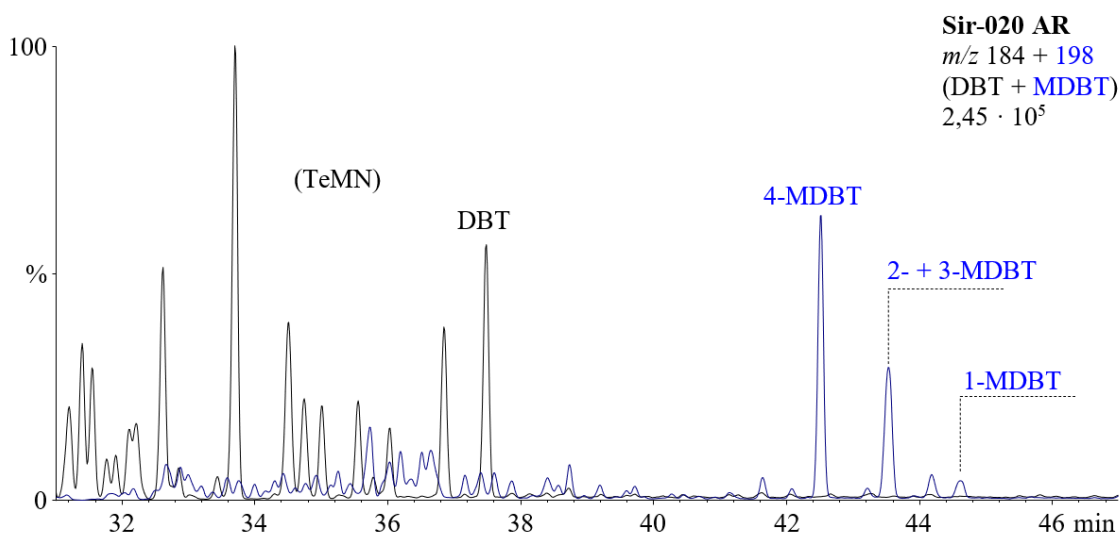
Метилдобензотиофенски матурациони однос, *MDBTR* (слике 261, 262; табела 86) је такође недвосмислено указао на вишу зрелост нафти групе II (*MDBTR* у опсегу 7,00-7,30) у

односу на узорке групе I (2,54-3,27). Интересантно, за нафте групе I, израчуната рефлексивна витринита била је незнатно већа у односу на процењену матурацију према хопанским, стеранским и метилфенантренским матурационим индексима (R_c , 0,70-0,75%), док је за нафте групе II зрелост била прецењена (R_c , 1,02-1,04 %; табела 86), што је још једном указало на ограничену примену параметра *MDBTR* на високо зреле узорке (Chen *et al.*, 2023).



Слика 261. Расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте групе I локалне депресије Дрмно, приказана на примеру узорка Malj-Bub-001 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 184, 198).

Легенда: AR – фракција ароматичних угљоводоника; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.



Слика 262. Расподела дибензотиофена и његових метил-деривата за нафте групе II локалне депресије Дрмно, приказана на примеру узорка Sir-020 (GC-MS, фрагментограми јона m/z 184, 198).

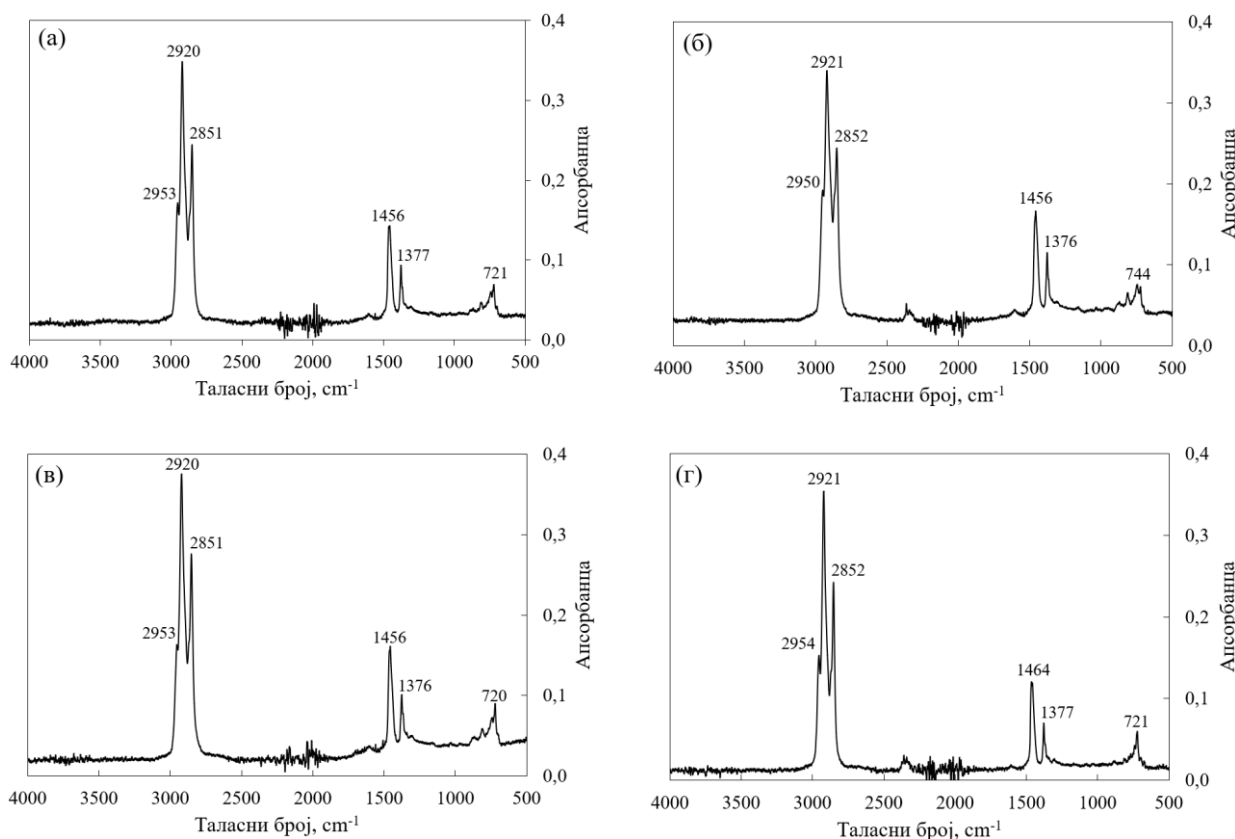
Легенда: AR – фракција ароматичних угљоводоника; TeMN – тетраметилнафталени; DBT – дибензотиофен; MDBT – метилдибензотиофен.

6.3.8. FTIR спектроскопска анализа нафти из нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена

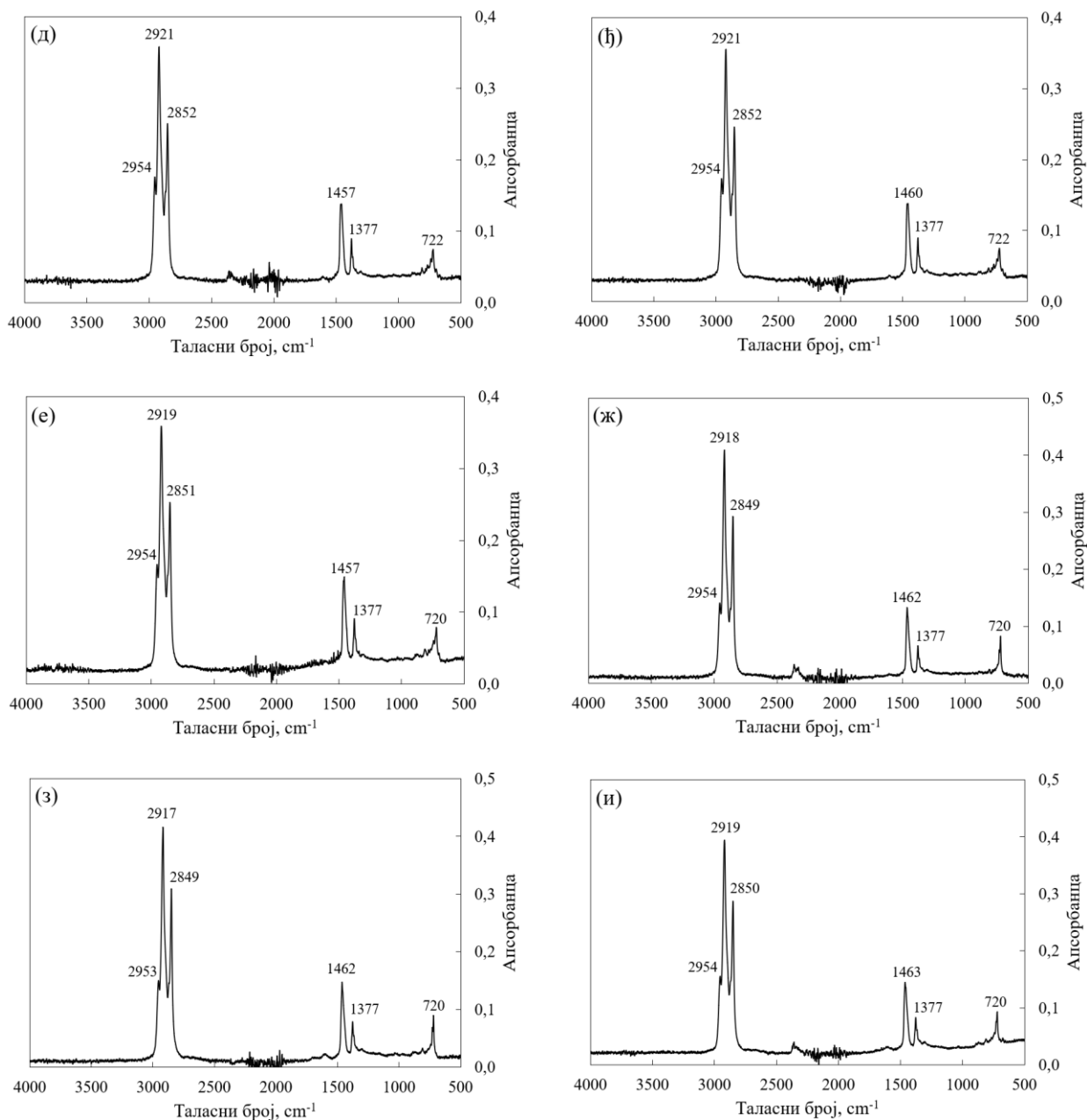
Оптимизација методе и провера веродостојности резултата FTIR спектроскопске анализе нафти приказана је у поглављу 6.2.2 на примеру 59 узорак туријских нафти. Стога су на исти начин анализирани и нафте из других нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена („Палић“, „Велебит“, „Јерменовци“, „Мокрин“, „Киkinда“, „Киkinда-северозапад“, „Иђош“, „Сираково“, „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“), чија је геолошка историја процењена на основу расподела и обилности биомаркера и ароматичних једињења (поглавља 6.3.1-6.3.7).

6.3.8.1. Општи изглед инфрацрвених спектра нафти у српском делу Панонског басена

Типични примери FTIR спектра нафти су приказани на слици 263. Идентификација главних апсорпционих пикова је следећа: пикови на $2951\text{-}2954/2917\text{-}2921\text{ cm}^{-1}$ и $2868\text{-}2871/2849\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ су асиметричне и симетричне валентне вибрације CH_3/CH_2 ; $1462\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$ симетричне деформационе вибрације (савијање) CH_2 ; $1456\text{-}1457\text{ cm}^{-1}$ и $1376\text{-}1377\text{ cm}^{-1}$ су асиметричне и симетричне деформационе вибрације $\text{C}-\text{CH}_3$; $740\text{-}744\text{ cm}^{-1}$ и $719\text{-}729\text{ cm}^{-1}$ су скелетне вибрације $(\text{CH}_2)_3$ и $(\text{CH}_2)_4$ група, респективно. У односу на друге јасно дефинисане CH_2 и CH_3 пикове, пик који потиче од симетричних вибрација метил група је у већини спектра присутан у виду „рамена“. Вибрације $\text{C}-\text{H}$ веза терцијарног угљеника апсорбују око $2890\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ и јављају се само у виду „рамена“ слабог интензитета на пику асиметричних вибрација CH_2 (са стране нижег таласног броја) (Беллами, 1963).



Слика 263. Типични укупни инфрацрвени спектри нафти: (а) НГП „Палић“ (Рсј-039); (б) НГП „Велебит“ (Ве-181); (в) НГП „Јерменовци“ (Је-116); (г) НГП „Мокрин“ (Мк-011); (д) НГП „Киkinда“ (Ки-129); (ђ) НГП „Киkinда-северозапад“ (Kisz-005); (е) НП „Иђош“ (Is-009); (ж) НГП „Сираково“ (Sir-020); (з) НП „Брадарац-Маљуревац“ (Bra-Maљ-005); (и) НП „Маљуревац-Бубушинац“ (Maљ-Bub-001) (наставак на следећој страни).



Слика 263, наставак.

Вредности апсорбанце близу базне линије у опсегу 3000-3100 cm⁻¹ заједно са пиковима слабог интензитета на око 1600 и 810 cm⁻¹ који потичу од валентних вибрација веза између угљеникових атома у ароматичном прстену и деформационих вибрација ван равни за C–H везу у ароматичном прстену, респективно, указују на ниску концентрацију и високу супституисаност аромата у испитиваним нафтама, што је у складу са општим трендом преовлађивања алкилованих ароматичних прстенова у односу на несупституисане у сировим нафтама. Врло слаба апсорпциона трака на око 1700 cm⁻¹ забележена у неким узорцима, указује на присуство вибрација >C=O веза, што је у складу са ниским вредностима укупног киселинског броја, чак и за биодеградоване нафте (табеле 19, 22 и 28).

6.3.8.2. Валентне вибрације алифатичних група у *FTIR* спектрима нафти у српском делу Панонског басена

Степен разгранатости CH_2/CH_3 представља однос висина пикова метиленске и метил групе на $2917\text{-}2921\text{ cm}^{-1}$ и $2951\text{-}2954\text{ cm}^{-1}$, респективно (табела 87).

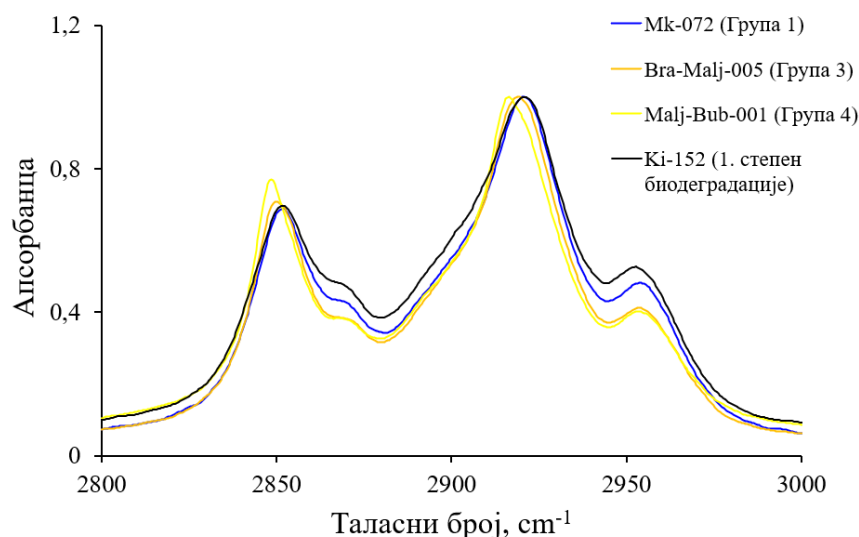
Табела 87. Параметри дужине и разгранатости алифатичних угљоводоника нафти из српског дела Панонског басена

Узорак	CH_2/CH_3	$\frac{\sum (n\text{-C}_{10} - n\text{-C}_{40})}{\sum (i\text{-C}_{13} - i\text{-C}_{20})}$	Pr/Ph	ACL ($n\text{-C}_{10}\text{-}n\text{-C}_{40}$)	$N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$
Tus-003X	2,59	9,34	1,05	21,72	4,80
Tus-006	2,24	5,36	0,87	21,31	4,13
Tus-010	2,15	5,81	0,89	20,61	3,97
Tus-012	2,22	5,25	0,87	21,83	4,09
Tus-029	2,60	10,07	1,25	21,26	4,81
Tus-033	2,25	5,10	0,83	21,46	4,15
Tus-035	2,24	5,01	0,83	21,68	4,13
Tus-038	2,21	5,45	0,87	21,35	4,08
Tus-040	2,66	9,89	1,14	21,64	4,90
Tus-041	2,60	8,94	1,01	21,83	4,80
Tus-046	2,22	4,85	0,84	21,53	4,10
Tus-117	2,58	8,45	0,96	21,82	4,79
Tus-136H	2,63	9,21	1,03	21,51	4,88
Tus-144	2,57	9,63	1,08	21,06	4,76
Pcj-001X	2,21	4,98	0,76	19,86	4,08
Pcj-002X	2,17	4,52	0,69	19,63	4,01
Pcj-003X	2,14	4,77	0,73	19,26	3,94
Pcj-004X	2,17	5,11	0,65	20,26	3,99
Pcj-005X	2,15	4,45	0,73	19,71	3,96
Pcj-037	2,20	4,77	0,74	19,76	4,05
Pcj-038	2,15	4,94	0,73	19,97	3,96
Pcj-039	2,19	4,43	0,66	19,88	4,03
Pcj-040	2,15	5,52	0,84	19,08	3,96
Pcj-043	2,18	5,26	0,79	19,34	4,02
Pcj-046	2,16	5,38	0,79	19,35	3,99
Ve-040	1,94	-	0,62	-	3,55
Ve-181	1,93	-	0,59	-	3,55
Ve-232	1,96	-	0,31	-	3,60
Ve-251	1,95	-	0,73	-	3,58
Je-045D	2,60	-	0,67	-	4,82
Je-116	2,49	-	0,74	-	4,61
Mk-011	2,44	9,00	1,21	17,92	4,50
Mk-067	2,27	4,93	0,77	19,95	4,18
Mk-072	2,17	4,84	0,75	20,09	3,99
Mk-189	2,43	8,96	1,08	18,09	4,49
Ki-109	2,25	6,56	1,06	18,15	4,15
Ki-110	2,28	6,38	1,16	17,84	4,21
Ki-111	2,06	2,40	0,92	21,58	3,79
Ki-128	2,06	-	0,91	21,73	3,79
Ki-129	2,25	6,46	1,15	17,97	4,15
Ki-143	2,28	6,95	1,06	18,27	4,20
Ki-152	2,03	2,22	0,99	22,61	3,73
Kisz-002	2,22	7,86	1,06	18,12	4,09
Kisz-003	1,94	-	0,94	-	3,56
Kisz-005	2,29	4,97	1,14	18,18	4,23
Is-006	2,27	6,62	1,25	20,14	4,19
Is-009	2,32	7,15	1,27	20,58	4,28
Is-019	2,95	10,90	1,52	22,53	5,48

Узорак	CH ₂ /CH ₃	$\frac{\Sigma(n-C_{10} - n-C_{40})}{\Sigma(i-C_{13} - i-C_{20})}$	Pr/Ph	ACL (<i>n</i> -C ₁₀ - <i>n</i> -C ₄₀)	N(CH ₂)/N(CH ₃)
Is-X-004	2,43	7,40	1,51	20,22	4,50
Is-X-008	3,11	12,93	2,03	22,35	5,80
Sir-018	3,11	13,32	1,10	20,84	5,79
Sir-019	3,25	12,28	1,06	21,03	6,05
Sir-020	3,07	12,18	0,98	20,54	5,71
Bra-Malj-002	3,26	12,97	1,59	21,01	6,07
Bra-Malj-005	3,45	12,63	1,02	21,97	6,43
Bra-Malj-007	2,94	10,82	0,78	22,45	5,46
Malj-Bub-001	2,78	12,43	0,89	21,61	5,17
Malj-Bub-003	2,78	11,57	0,79	22,13	5,16
Malj-Bub-004	2,80	10,23	0,82	22,25	5,19
Malj-Bub-005	2,59	8,07	0,92	21,67	4,79

Легенда: небiodeградовани узорци су означени бојама у складу са поделом на групе приказном у табели 88; biodeградовани узорци су приказани црном бојом; CH₂/CH₃ – степен разгранатости добијен на основу FTIR анализе; $\frac{\Sigma(n-C_{10} - n-C_{40})}{\Sigma(i-C_{13} - i-C_{20})}$ = сума *n*-алкана од C₁₀ до C₄₀/сума регуларних изопреноида од C₁₃ до C₂₀; Pr/Ph = пристан/фитан; ACL – просечна дужина *n*-алканског ланца (енг. *average chain length*); N(CH₂)/N(CH₃) – однос броја метиленских и метил група у алифатичним компонентама нафте.

Висине пикова су мерене у односу на вредност апсорбанце на таласном броју 3100 cm⁻¹ (базна линија). Са слике 264 се запажа да се са повећањем степена разгранатости, CH₂/CH₃ положаји оба метиленска пика померају ка нижим таласним бројевима.

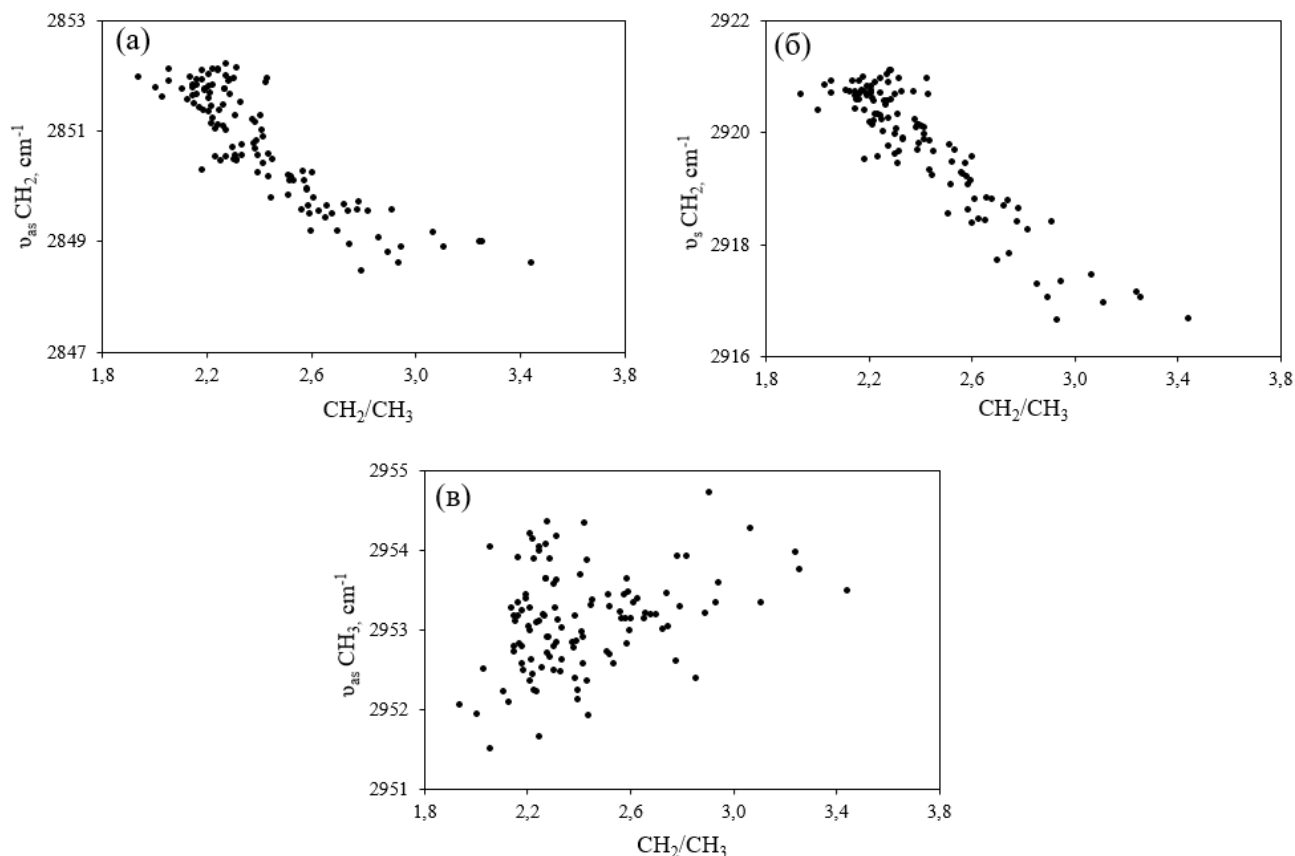


Слика 264. Поређење FTIR спектра у области валентних вибрација на примеру нафти **Mk-072** (група 1), **Bra-Malj-005** (група 3), **Malj-Bub-001** (група 4) и **Ki-152** (1. степен биодерације).

Дијаграми на слици 265 (а, б) указују да са повећањем односа CH₂/CH₃ од 2,0-2,4 до 3,0-3,4, одговарајуће померање за метиленске групе износи 3-4 cm⁻¹, док положај апсорпционог пика метил групе варира између 2952 и 2954 cm⁻¹ без израженог тренда (слика 265 в), што је запажено и при испитивању туријских нафти (слика 102, поглавље 6.2.2.2.).

Из инфрацрвених студија фосфолипидних ћелијских мембрана (Mantsch, McElhaneу, 1991) је познато да су валентне вибрације CH₂ групе осетљиве на однос *trans/gauche* конформација заступљених у хидрофобним липидним „реповима“. Прелаз из геласте у течну кристалну фазу при повећању температуре прати померање положаја пика метиленске групе за 3-4 cm⁻¹ ка вишим таласним бројевима, што је идентично вредностима добијеним у овом раду (слика 265). Ово померање указује на већу покретљивост и неуређеност, као и појаву *gauche* конформација у првобитно потпуно *trans*-полиметиленским фрагментима. Квантно-

механички прорачуни предвиђају значајно снижавање енергетске баријере за прелаз из *trans* у *gauche* конформацију код линеарних алкана након метиловања (Wiberg, Murcko, 1998), што је у складу са понашањем метиленских пикова у FTIR спектрима испитиваних нафти. Dos Santos и сарадници (dos Santos *et al.*, 2017) су такође дошли до закључка да померање положаја метиленских пикова за 2-3 cm^{-1} ка нижим таласним бројевима услед пораста кристалинитета битумена, произилази из повећања *trans/gauche* односа у дуголанчаним алканским молекулама који чине већину овог материјала.



Слика 265. Положај пикова валентних вибрација у зависности од степена разгранатости, CH_2/CH_3 за испитиване нафте из српског дела Панонског басена: (а) асиметричне (ν_{as}) и (б) симетричне (ν_{s}) валентне вибрације метиленске групе; (в) асиметричне (ν_{as}) валентне вибрације метил групе.

6.3.9. Корелација резултата инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера нафти из српског дела Панонског басена

На основу детаљне интерпретације биолошких маркера и ароматичних једињења утврђено је порекло, средина таложења, матурисаност и степен биодградације репрезентативних узорака нафти из нафтних и нафтно-гасних поља „Турија-север“, „Палић“, „Велебит“, „Јерменовци“, „Мокрин“, „Кикинда“, „Кикинда-северозапад“, „Иђош“, „Сираково“, „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“ (поглавља 6.2.1. и 6.3.1-6.3.7). Све нафте су мешовитог акватично-копног порекла, али се значајно разликују према уделу акватичних организама (алге, бактерије) и копнених биљака у прекурсорској органској супстанци, карактеристикама средине таложења, термичкој матурисаности и степену биодградације.

Небиодградоване нафте су према изворним карактеристикама подељене у пет група (табела 88). Прву групу чине нафте претежно акватичног/алгалног порекла постале у редукционој бракичној до маринској средини (све анализирани нафте НПП „Палић“, нафте из

западног дела НП „Турија север“, нафте из северозападног дела НГП „Мокрин“, узорци Мк-067 и Мк-072; означене плавом бојом у табелама 87 и 88). Другу групу чине нафте претежно акватичног/алгалног порекла формиране у маринско-делтној дисоксичној до субоксичној средини (све анализирани нафте НГП „Киkinда“ и НГП „Киkinда северозапад“, нафте из југоисточног дела НГП „Мокрин“, узорци Мк-011 и Мк-189, нафте Is-006, Is-009, Is-X-004 из НП „Иђош“; означене зеленом бојом у табелама 87 и 88).

Табела 88. Подела испитиваних небиодegradованих нафти из српског дела Панонског басена на групе према пореклу и средини таложења, и опсези вредности односа CH_2/CH_3

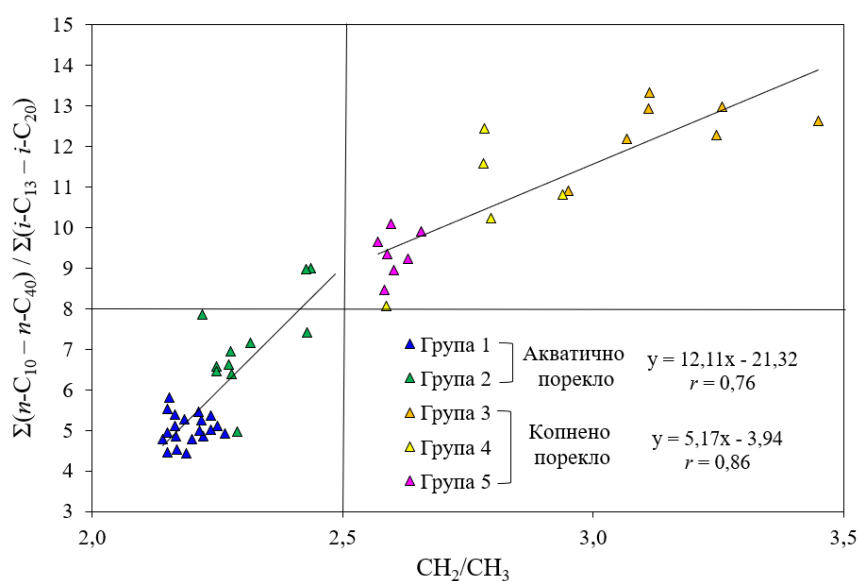
Група	Нафтно поље	Порекло	Средина таложења	Матурисаност	Опсег вредности CH_2/CH_3 (ср. вр.)
1	<ul style="list-style-type: none"> • нафте из западног дела НП „Турија-север“; • НГП „Палић“; • нафте из северозападног дела нафтног поља НГП „Мокрин“ (узорци Мк-067 и Мк-072) 	Акватично/ алгално	Редукциона, бракична до маринска	Рана фаза до пик „нафтног прозора“	2,14-2,25 (2,19)
2	<ul style="list-style-type: none"> • нафте из југоисточног дела НГП „Мокрин“ (узорци Мк-011 и Мк-189); • НГП „Киkinда“; • НГП „Киkinда-северозапад“; • НП „Иђош“ (узорци Is-006, Is-009, Is-X-004) 	Акватично/ алгално	Дисоксична до субоксична маринско-делтна	Прва трећина до почетак касне фазе „нафтног прозора“	2,22-2,44 (2,32)
3	<ul style="list-style-type: none"> • НП „Иђош“ (узорци Is-019 и Is-X-008); • НГП „Сираково“; • НП „Брадарац-Маљуревац“ (узорци Bra-Malј-002 и Bra-Malј-005) 	Значајан удео сувоземних биљака	Субоксична до оксидациона маринско-делтна и флувијално-делтна	Прва трећина до пик „нафтног прозора“	2,95-3,45 (3,17)
4	<ul style="list-style-type: none"> • НП „Брадарац-Маљуревац“ (узорак Bra-Malј-007); • НП „Маљуревац-Бубушинац“ 	Значајан удео сувоземних биљака	Редукциона, бракична	Рана фаза „нафтног прозора“	2,59-2,80 (2,78)
5	<ul style="list-style-type: none"> • нафте из источног дела НП „Турија-север“ 	Умерен удео сувоземних биљака	Дисоксична до оксидациона слатководна до бракична	Рана фаза „нафтног прозора“	2,57-2,66 (2,60)

Трећу групу чине нафте за значајним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу таложене у субоксичној до оксидационој средини (све анализирани нафте НГП „Сираково“ и узорци Bra-Malј-002 и Bra-Malј-005 из НП „Брадарац-Маљуревац“, узорци Is-019 и Is-X-008 из НП „Иђош“; означене наранџастом бојом у табелама 87 и 88). У четвртој групи су нафте за значајним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу таложене у редукционој средини (све анализирани НП „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Bra-Malј-007 из НП „Брадарац-Маљуревац“; означене жутом бојом у табелама 87 и 88). Пету групу сачињавају нафте из источног дела НП „Турија север“ са умереним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу, таложене у дисоксичној до оксидационој слатководној до бракичној средини (означене розе бојом у табелама 87 и 88).

Подаци из табела 87 и 88 показују да се групе нафти јасно разликују према степену разгранатости CH_2/CH_3 , који континуалано расте са порастом удела копненог биљног прекурсорског материјала, обогаћеног дуголанчаним *n*-алканима, пореклом из епикутикуларних воскова. Ниже вредности односа CH_2/CH_3 за нафте група 1 и 2 су у складу са доминацијом кратко- и средњеланчаних *n*-алкана, као и већим садржајем метил група које потичу од метил- и диметилалкана, типичних за акватичне изворе органске супстанце (алге и

бактерије) (Peters *et al.*, 2005b). На основу резултата из табела 87 и 88 може се закључити да се нафте групе 1 карактеришу вредностима односа $\text{CH}_2/\text{CH}_3 \leq 2,30$; нафте групе 2 у опсегу 2,30 – 2,50; нафте групе 5 у интервалу од 2,50 до 2,75; нафте групе 4 у опсегу 2,75 – 3,00 и нафте групе 5, већим од 3,00.

У циљу детаљнијег поређења резултата добијених *FTIR* и *GC-FID* анализама, конструисан је корелациони дијаграм односа *n*-алкани/регуларни изопреноиди према степену разгранатости, CH_2/CH_3 за 50 небиодеградованих нафти које припадају групама 1-5 (слика 266). Како би се избегао утицај губитка лаквих угљоводоника услед испарљивости и испирања водом (у резервоар стенама), *n*-алкани са мање од 10 угљеникових атома нису узимани у прорачун. Дакле, однос *n*-алкана према изопреноидима, односно „степен разгранатости“ добијен из *GC-FID*, представља однос суме *n*-алкана C_{10} до C_{40} и суме ацикличних регуларних изопреноида од C_{13} до C_{20} : $\Sigma(n\text{-C}_{10} - n\text{-C}_{40})/\Sigma(i\text{-C}_{13} - i\text{-C}_{20})$, у даљем тексту означен као „*n*-C/*i*-C“ (табела 87). Осим тога, да би се избегао доминантни утицај туријских нафти на корелацију, од 59 узорака разматраних у поглављу 6.2.2, узето је 14 (седам у групи 1 и седам у групи 5; табела 88).

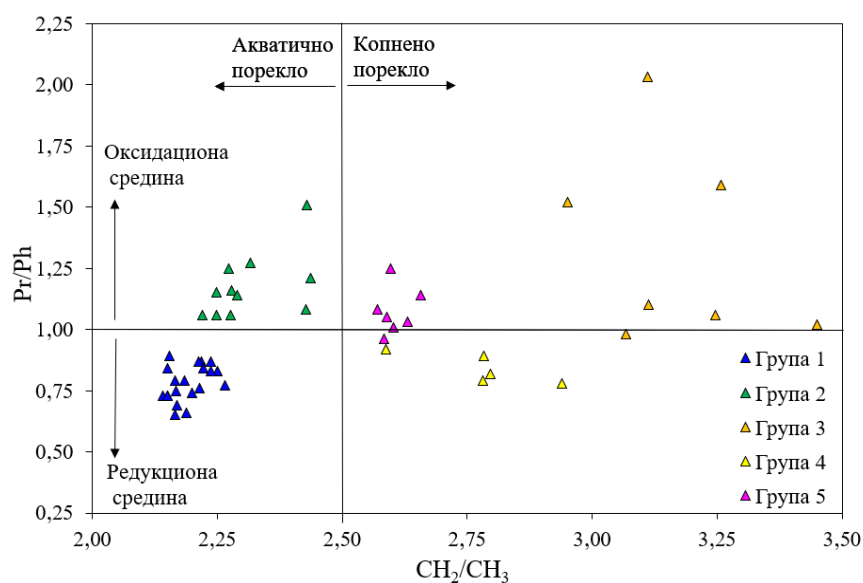


Слика 266. Корелација степена разгранатости CH_2/CH_3 (*FTIR* анализа) са односом суме *n*-алкана (од C_{10} до C_{40}) према суми регуларних изопреноида (од C_{13} до C_{20}), добијеног из *GC-FID* анализе за небиодеградоване нафте из српског дела Панонског басена.

Са слике 266 се уочава значајна корелација између резултата *FTIR* и *GC-FID* анализе. Нафте претежно акватичног порекла (групе I и II) имају вредности $\text{CH}_2/\text{CH}_3 < 2,5$ и *n*-C/*i*-C < 8,0 са изузетком два маргинална узорка групе II (НПП „Мокрин“ пореклом из маргиналних матичних стена маринске делте; $\text{CH}_2/\text{CH}_3 = 2,43$ и $2,44$; *n*-C/*i*-C = 8,96 и 9,00, редом). С друге стране, нафте са знатним уделом копненог биљног материјала показују вредности наведених параметара више од 2,50 и 8,00, респективно (табеле 87, 88). Осим тога, подаци са слике 266 указују на слабију корелацију између *FTIR* и *GC-FID* степена разгранатости за нафте претежно акватичног порекла (групе 1 и 2, са коефицијентом корелације $r = 0,76$, при степену вероватноће, $p = 99,9\%$), у поређењу са нафтама израженог копненог порекла (групе 3-5: $r = 0,86$, $p = 99,9\%$). Овај резултат може се сматрати веродостојним јер се до истог закључка дошло при интерпретацији 59 узорка туријских нафти сличног генетског типа (слика 108, поглавље 6.2.3) То је у складу са чињеницом да је копнена биљна органска супстанца обогаћена дуголанчаним *n*-алканима и садржи врло мало метил- и диметил алкана. Стога, у нафтама из група 3-5, метил-супституенти углавном потичу из изопреноида, што доприноси позитивној корелацији на слици 266. Са друге стране, с обзиром да однос *n*-алкана и регуларних изопреноида из *GC-FID* анализе не укључује друге метил-

супституисане алкане, за разлику од *FTIR* спектра, који узимају у обзир све метил супституенте, очекивано је да корелација између наведених односа буде слабија код нафти претежно алгалног порекла. Добијени резултат указује да се корелација *n-C/i-C* и *FTIR* степена разгранатости (CH_2/CH_3) може користити за процену доприноса акватичне и копнене биомасе у прекурсорској органској супстанци, упоредо са бројним вредностима ових параметара. Поред тога, подаци са дијаграма (слика 266) показују да линеарна корелација између *n-C/i-C* и CH_2/CH_3 степена разгранатости постоји до $\text{CH}_2/\text{CH}_3 \sim 3$ за нафте са значајним уделом прекурсорске биомасе сувоземног порекла, тј. за нафте у групама 4 и 5 (табеле 87, 88). Са даљим повећањем садржаја метиленских у односу на метил групе, степен разгранатости добијен из *GC-FID* (*n-C/i-C*) достиже плато за нафте са највећим уделом копнене органске супстанце таложене у оксидационој средини (нафте групе 3). Ово се може приписати чињеници да рутинска *GC-FID* анализа омогућава идентификацију угљоводоника до C_{40} , док *FTIR* анализа узима у обзир и високомолекуларне *n*-алкане, који су релативно заступљени у нафтама треће групе (табеле 31, 34, 37 и 40) (Lu, Redelius, 2006).

Степен разгранатости, CH_2/CH_3 добијен из *FTIR* је такође показао осетљивост у погледу редокс карактеристика средине таложења прекурсорске органске супстанце. Поређењем узорака из група 1 и 2, односно 3 и 4, уочљиве су разлике у вредностима односа CH_2/CH_3 у нафтама истог порекла, формираних у различитим редокс условима, који је виши за нафте из субоксидних/оксидационих средина, вероватно због преферентне бактеријске деградације алгалног прекурсорског материјала, обогаћеног метил групама, у оксиднијим срединама (слика 267).



Слика 267. Корелација степена разгранатости CH_2/CH_3 (*FTIR* анализа) са односом пристан/фитан (Pr/Ph), добијеним из *GC-FID* анализе за небиодegradоване нафте из српског дела Панонског басена.

Термичка зрелост не утиче у значајној мери на степен разгранатости CH_2/CH_3 . То се огледа кроз готово идентичне вредности степена разгранатости CH_2/CH_3 за незреле (НП „Турија север“), умерено зреле (НГП „Мокрин“) и зреле (НП „Палић“) узорке нафти које припадају групи 1; врло сличне вредности за умерено зреле (НП „Иђош“), зреле (НГП „Мокрин“) и врло зреле (НГП „Кикинда“) нафте групе 2; и веома сличне вредности за незрелу нафту Is-X-008 из НП „Иђош“ и умерено зреле нафте (НГП „Сираково“) групе 3 (табеле 87, 88). Ово се може објаснити чињеницом да епимеризација на хиралним C-атомима, изомеризација и премештање метил група у прстеновима биомаркера, који при порасту матурације нафти доводе до формирања термодинамички стабилнијих изомера, (Peters *et al.*, 2005b) генерално немају утицаја на однос CH_2/CH_3 . Током матурације,

краковањем дуголанчаних *n*-алкана постају краћи хомолози што може резултовати смањењем односа CH_2/CH_3 . С друге стране, матурационе реакције деградације бочних ланаца цикличних и полицикличних угљоводоника и/или њихова постепена ароматизација праћена деметиловањем (Peters *et al.*, 2005b) доприносе извесном повећању овог односа. Узимајући у обзир наведене најважније матурационе промене на алифатичним једињењима у нафтама, донекле је и разумљиво да матурација нема битнијег утицаја на однос CH_2/CH_3 у испитиваном опсегу од ране фазе до почетка касне фазе зоне генерисања нафте (*R_c*, 0,60-0,97 %). Стога се у овом распону зрелости степен разгранатости CH_2/CH_3 може сматрати релативно ефикасним индикатором порекла и средине таложења прекурсорске органске супстанце нафти.

У циљу процене утицаја биодградације на однос CH_2/CH_3 , анализирани су биодградоване нафте за које је на основу биомаркерских „фингерпринтова“ установљено да су на првом (узорци Ki-111 и Ki-152, НГП „Киkinда“), трећем (нафте НГП „Јерменовци“ и узорак Ki-128 из НГП „Киkinда“), или пак четвртом степену биодградационе скале (НГП „Велебит“ и узорак Kisz-003 из НГП „Киkinда-северозапад“) (табела 89).

Добијени резултати показују да биодградација има утицаја на степен разгранатости CH_2/CH_3 , независно од порекла и степена зрелости нафти. Зреле нафте претежно акватичног порекла првог степена биодградације из НГП „Киkinда“ (Ki-111 и Ki-152) имају ниже вредности степена разгранатости CH_2/CH_3 за око 0,20 у поређењу са небиодградованим нафтама истог нафтног поља (група 2; табеле 87, 88). Нафте четвртог степена биодградације претежно акватичног порекла и високе матурисаности (НГП „Велебит“ и узорак Kisz-003), имају вредности степена разгранатости CH_2/CH_3 ниже за 0,25-0,30 у поређењу са небиодградованим нафтама истог генетског типа (група 2). Ови резултати су у сагласности са скалом биодградације (Head *et al.*, 2003) према којој су нормални алкани највише подложни променама услед дејства микроорганизама међу свим алифатичним угљоводоницима присутним у нафтама, за којим следе метилалкани, укључујући и изопреноиде.

Табела 89. Подела испитиваних биодградованих нафти из српског дела Панонског басена на групе према степену биодградације, пореклу, средини таложења, матурисаности и опсези вредности односа CH_2/CH_3

Степен биодгр.	Нафтно-гасно поље	Порекло	Средина таложења	Матурисаност	Опсег вредности CH_2/CH_3
1	Узорци Ki-111 и Ki-152 из НГП „Киkinда“	Акватично/ алгално	Слабо редукциона до субоксична, маринска	Пик „нафтног прозора“	2,03-2,06 (2,04)
3	Узорак Ki-128 из НГП „Киkinда“	Акватично/ алгално	Субоксична маринско делтна	Пик „нафтног прозора“	2,06
3	НГП „Јерменовци“	Акватично/ алгално	Редукциона мезослана	Прва трећина „нафтног прозора“	2,49-2,60 (2,54)
4	НГП „Велебит“ и узорак Kisz-003 из НГП „Киkinда северозапад“	Акватично/ алгално	Слабо редукциона до субоксична, маринско-делтна	Почетак касне фазе „нафтног прозора“	1,93-1,96 (1,95)

Нафте истог генетског типа Ki-111 и Ki-152, и Ki-128, не показују промене степена разгранатости CH_2/CH_3 од првог до трећег степена биодградације (табела 89), што се може објаснити чињеницом да у овом опсегу биодградације (Head *et al.*, 2003) микроорганизми поред *n*-алкана, углавном деградују метилалкане и метилнафталене. Међутим, даљи пад односа CH_2/CH_3 запажа се на четвртом степену биодградације због потпуног уклањања

нормалних алкана (табела 89). Са друге стране, нафте из НГП „Јерменовци“ имају нешто виши однос CH_2/CH_3 у поређењу са небиодegradованим нафтама алгалног порекла из групе 1 (табеле 87-89). Овај резултат може се донекле приписати врло специфичним заједницама микроорганизмима, будући да једино јерменовачке нафте потичу из мезослане изразито редукионе средине (салинитет већи од нормалног маринског; поглавље 6.3.3.1). Специфичан ток биодegradације јерменовачких нафти запажен је и на основу одсуства/присуства у траговима асфалтена (табела 22), којима су биодegradоване нафте генерално обогаћене (Stojanović, 2017).

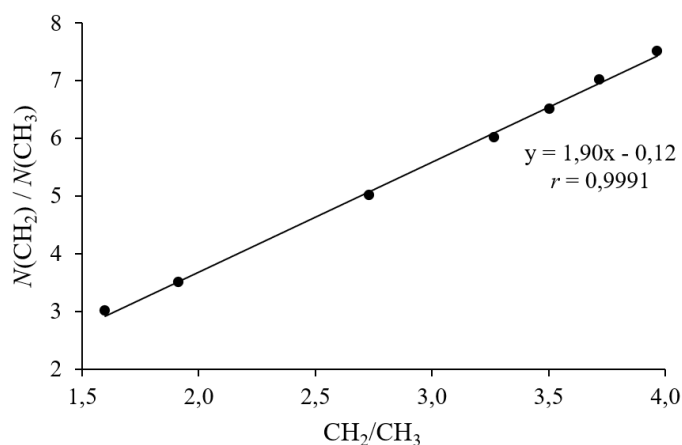
6.3.10. Примена FTIR спектара за одређивање односа броја метиленских и метил група у алифатичним компонентама нафте

Истом методом као за нафте, снимљени су FTIR спектри појединачних *n*-алкана: октана, нонана, додекана, тетрадекана, пентадекана, хексадекана и хептадекана и искоришћени за успостављање линеарне зависности између односа броја метиленских и метил група, $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ и степена разгранатости, CH_2/CH_3 (табела 90; слика 6).

Табела 90. Вредности односа CH_2/CH_3 на основу FTIR анализе појединачних *n*-алкана

<i>n</i> -Алкан	$N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$	CH_2/CH_3 из FTIR анализе
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	3,0	1,60
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	3,5	1,92
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	5,0	2,73
<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	6,0	3,27
<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	6,5	3,51
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	7,0	3,72
<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	7,5	3,97

Ова серија индивидуалних *n*-алкана је одабрана јер опсег вредности односа CH_2/CH_3 одговара оном у нафтама (табеле 87, 90). Дијаграм на слици 268 са коефицијентом корелације, $r = 0.999$ показује потпуну сагласност са вредностима добијеним у литератури на другим моделним серијама алкана (Khadim, Sarbar, 1999; Coelho *et al.*, 2006).



Слика 268. Дијаграм зависности броја метиленских и метил група, $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ и степена разгранатости, CH_2/CH_3 (из FTIR анализе) у појединачним *n*-алканима.

На основу једначине праве са слике 268, израчунате су вредности $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ за испитиване нафте (табела 87), у зависности од вредности степена разгранатости CH_2/CH_3 , које се крећу у опсегу од 3,55 до 6,43. Овај однос се може сматрати реалнијом проценом дужине алифатичног низа у нафти од конвенционалног параметра, *ACL* (средња дужина

n-алканског низа, енг. *average chain length*) која се израчунава из *GC-FID* или *GC-MS* анализе. Наиме, *FTIR* спектроскопија омогућава анализу свих алифатичних компонената у нафти, независно од њихове молекулске масе и агрегатног стања, док формула за одређивање *ACL* узима у обзир само *n*-алкане одређеног опсега (Peters *et al.*, 2005b; Jeng, 2006), који су важни састојци алифатичне фракције нафте, али далеко од тога да обухватају све алифатичне компоненте у нафти (посебно лако испарљиве угљоводонике и парафине високе молекулске масе, који битно одређују употребна својства нафти, као што су садржај бензинске фракције и вискозитет). Ово је посебно значајно за биодеградоване нафте код којих се *ACL* и $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ не могу апроксимативно израчунати на основу обилности *n*-алкана, односно *n*-алкана и изопреноида, применом *GC-FID* или *GC-MS* анализе.

7. Закључак

Истраживање је изведено на опсежном скупу узорака нафти из 11 најзначајнијих нафтних поља (НП; „Турија север“, „Иђош“, „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“) и нафтно-гасних поља (НГП; „Велебит“, „Кикинда“, „Кикинда северозапад“, „Мокрин“, „Палић“, „Јерменовци“ и „Сираково“) српског дела Панонског басена. Најпре су одређени основни физичко-хемијски параметри, који су дали општу слику о нафтама и податке битне за њихову експлоатацију, транспорт, складиштење и прераду. Затим је геолошка историја нафти утврђена на основу интерпретације биомаркера и ароматичних једињења. Следећа фаза истраживања обухватила је оптимизацију и детаљну анализу нафти применом *FTIR* спектроскопије. Коначно, резултати истраживања нафти на молекулском нивоу корелисани су са резултатима *FTIR* спектроскопије. Закључци проистекли из овог истраживања наведени су у наставку овог поглавља.

На основу разматрања општих технолошких карактеристика нафти, утврђено је да узорци из нафтно-гасних поља „Палић“, „Мокрин“, Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ поседују најоптималнија физичко-хемијска својства, док најнепогоднија својства имају нафте из нафтних поља локалне депресије Дрмно: „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“. На основу детаљне анализе биомаркера и ароматичних једињења утврђена је геолошка историја испитиваних нафти. Ове специфичне анализе су истовремено дале објашњења за вишенаведена физичко-хемијска својства нафти.

Нафте НП „Турија север“ су небиодegradоване и припадају сличном генетском типу. Прекурсорска органска супстанца је мешовитог акватично-копненог порекла. Упркос генералној сличности према физичко-хемијским својствима, на основу биомаркерске анализе туријске нафте су подељене у две групе. Нафте групе I карактеришу се већим уделом алгалне биомасе, таложене у слабо редуцијоној средини чији је салинитет варирао од бракичног до нормалног маринског. Нафте групе II карактерише већи допринос сувоземне биљне биомасе у односу на нафте прве групе. Оне су таложене у дисокичној до субоксичној бракичној средини. Разматрањем локација бушотина, јасно је запажено да нафте групе I потичу из западног дела, а нафте групе II из источног дела нафтног поља „Турија север“. Све туријске нафте су ниског степена зрелости који одговара почетној до раној фази (првој трећини) „нафтног прозора“ ($R_c = 0,60-0,73\%$). Ниска зрелост у комбинацији са знатним учешћем биљне прекурсорске биомасе, поготову у нафтама друге групе, објашњава високопарафинска својства, ниске вредности динамичког вискозитета и релативно мали проценат укупне предестиловане фракције.

Нафте из западног дела НГП „Палић“ су небиодegradоване и припадају истом генетском типу. Прекурсорска органска супстанца је доминантно алгалног порекла, и таложена је у врло редуцијоној, мезослајној до сланој маринској средини, са индикацијом фотичне зоне аноксије. Палићке нафте су униформне матурисаности која одговара близини пика до самом пику зоне генерисања нафте ($R_c = 0,79-0,84\%$). Захваљујући овом степену матурације и претежно алгалном пореклу, палићке нафте имају умерен до висок удео укупне предестиловане фракције.

Нафте НГП „Велебит“ су биодegradоване (4. степен) и истог генетског типа. Прекурсорска органска супстанца је мешовитог порекла, са већим уделом алги и бактерија него сувоземних биљака, таложена у редуцијоној маринско-делтној средини. Велебитске нафте су уједначено високог степена матурације који одговара почетном делу касне фазе „нафтног прозора“ ($R_c = 0,92-0,95\%$). Висок степен биодegradације и матурације објашњава ниске вредности тачки течења, и мали садржај парафина.

Нафте НГП „Јерменовици“ су биодegradоване (3-4. степен) и припадају истом генетском типу. Прекурсорска органска супстанца је претежно алгалног порекла и таложена је у врло редуцијоној, мезослајној до хиперслајној средини са израженом стратификацијом у воденом стубу. Јерменовачке нафте су ниског степена матурисаности, који одговара првој трећини „нафтног прозора“ ($R_c = 0,71\%$). Због унапредовале биодegradације и ниске

матурисаности, јерменовачке нафте су обогачене ароматичним и поларно-смоластим компонентама, имају слабо кисео карактер и низак садржај укупне предестиловане фракције.

Нафте НПП „Мокрин“ су небиодegradоване и према генетском типу се могу поделити у две групе. Узорци прве групе су претежно алгалног порекла, таложени у редукционој, маринској средини нормалног салинитета. Нафте друге групе су мешовитог порекла, са нешто већим уделом алгалне и бактеријске биомасе, него виших копнених биљака, али генерално обогаченије материјалом сувоземног порекла у односу на групу I. Ове нафте таложене су у дисоксичној до субоксичној средини маринске делте. Две наведене групе нафти разликују се и према степену матурисаности. Нафте прве групе су незреле (прва трећина „нафтног прозора“; $R_c = 0,66-0,72\%$), док су нафте друге групе високоматурисане (пик и почетни део касне фазе „нафтног прозора“; $R_c = 0,86-0,97\%$). Знатно виши степен матурације нафти друге групе одговаран је за ниже тачке течења, нижи садржај асфалтена и виши садржај бензинске фракције.

Нафте НПП „Кикинда“ и „Кикинда северозапад“ имају различита својства у смислу биодegradације, од небиодegradованих нафти, преко нафти првог, трећег, до четвртог степена биодegradације. Међутим, без обзира на степен биодegradације, изворни параметри указали су на велику сличност, тј. да оне припадају истом генетском типу. Генерално, прекурсорска органска супстанца је била мешовитог порекла, са већим уделом алгалне и бактеријске биомасе, него виших копнених биљака, таложена у слабо редукционој до субоксичној сланој средини маринске делте. Кикиндске нафте су врло матурисане и генерисане су на пику и у почетној зони касне фазе „нафтног прозора“ ($R_c = 0,83-0,97\%$). Висок степен матурације „заслужан“ је за висок садржај бензинске и укупне предестиловане фракције. Примећене разлике у тачкама течења и вредностима динамичког вискозитета последица су биодegradације, при чему биодegradоване нафте због мањег садржаја парафина имају ниже тачке течења и више вредности динамичког вискозитета.

Нафте НП „Иђош“ су небиодegradоване и могу се поделити у две групе. Прекурсорска органска супстанца обе групе нафти је мешовитог акватично-копненог порекла. Узорци прве групе карактеришу се већим уделом акватичне биомасе. Таложење прекурсорског материјала одвијало се у делтној средини са променљивим нивоом воденог стуба, који је повремено био довољно висок и стратификован да се формира фотична зона аноксије. Матичне стене нафти групе II биле су удаљеније од обале и садржале су већу количину теригеног органског материјала, таложеног превасходно у оксидационој, бракичној средини, док су матичне стене нафти прве групе формиране у прелазној средини, нормалног морског салинитета. Све иђошке нафте су умереног степена матурације ($R_c = 0,73-0,80\%$), са изузетком незрелог узорка Is-X-008 ($R_c = 0,64-0,67\%$). Наведене разлике, пре свега у прекурсорском материјалу, узрок су 2-3 пута већег садржаја парафина и исто толико пута мањег садржаја бензинске и укупне предестиловане фракције у терестричним нафтама групе II (посебно у узорку Is-X-008).

Нафте депресије Дрмно су небиодegradоване, мешовитог акватично-копненог порекла, са генерално највећим уделом биљне биомасе у анализираној серији нафтних поља. Према генетском типу могу се сврстати у две групе. Прву чине нафте НП „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Bra-Malj-007 (НП „Брадарац-Маљуревац“) који имају већи удео акватичне, посебно алгалне биомасе (у односу на остале нафте из локалне депресије Дрмно), таложене у слабо редукционој слатководној до бракичној средини. Другу групу чине нафте НПП „Сираково“, и узорци Bra-Malj-002 и Bra-Malj-005, чија је прекурсорска органска супстанца имала већи допринос сувоземне биљне биомасе, таложене у дисоксичној до оксидационој флувијално-делтној слатководној до бракичној средини. Две групе нафти из локалне депресије Дрмно разликују се и према степену матурисаности. Нафте друге групе су умерене зрелости ($R_c = 0,75-0,84\%$), док су нафте прве групе незреле ($R_c = 0,69-0,73\%$). Различити садржаји бензинске фракције и укупне предестиловане фракције углавном су последица различите матурисаности, док су ниже вредности тачке течења и динамичког вискозитета код нафти друге групе последица већег удела биљне биомасе.

У инфрацрвеним спектрима нафти доминирају пикови валентних, а за њима следе пикови деформационих и скелетних вибрација метил- и метиленских група алифатичних молекула. Сви валентни пикови метил- и метиленских група су јасно дефинисани, осим пика симетричних вибрација метил групе, који је присутан у виду „рамена“. Вредности апсорбанце близу базне линије у опсегу $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ заједно са пиковима слабог интензитета на око 1600 и 810 cm^{-1} који потичу од валентних вибрација веза између угљеникових атома у ароматичном прстену и деформационих вибрација ван равни за C–H везу у ароматичном прстену, указују на ниску концентрацију аромата у испитиваним нафтама. Врло слаба апсорпциона трака на око 1700 cm^{-1} , указује на ниску обилност $>C=O$ веза, што је у складу са генерално ниским вредностима укупног киселинског броја. Употреба деформационих вибрација је ограничена због чињенице да постоји значајно преклапање између апсорпционе траке симетричних деформационих вибрација CH_2 групе и апсорпционе траке асиметричних деформационих вибрација CH_3 групе. Стога је закључено да су за анализу нафти најприменљивије валентне асиметричне вибрације метиленске и метил групе на $2917-2921\text{ cm}^{-1}$ и $2951-2954\text{ cm}^{-1}$, респективно, на основу којих је израчунат степен разгранатости, CH_2/CH_3 .

Степен разгранатости CH_2/CH_3 је показао добру сагласност са резултатима анализе биомаркера. Овај параметар континуалано расте са порастом удела копненог биљног прекурсорског материјала, обogaћеног дуголанчаним *n*-алканима, пореклом из епикутикуларних воскова. Параметар CH_2/CH_3 је такође показао осетљивост у погледу редокс карактеристика средине таложења прекурсорске органске супстанце. Запажен је тренд смањења односа CH_2/CH_3 у нафтама истог порекла са порастом редуктивности средине таложења због бољег очувања алгалног прекурсорског материјала, обogaћеног метил групама, при ниској концентрацији кисеоника.

На основу поређења резултата биомаркерске и *FTIR* анализе установљене су граничне бројне вредности односа CH_2/CH_3 у зависности од порекла и средине таложења нафте. Нафте претежно акватичног порекла постале у редукционој бракичној до маринској средини (све анализирани нафте НГП „Палић“, нафте из западног дела НП „Турија север“, нафте из северозападног дела НГП „Мокрин“, узорци Мк-067 и Мк-072) имају вредности овог параметра $\leq 2,30$. Нафте претежно акватичног порекла формиране у маринско-делтној дисоксичној до субоксичној средини (све анализирани нафте НГП „Кикинда“ и НГП „Кикинда северозапад“, нафте из југоисточног дела НГП „Мокрин“, узорци Мк-011 и Мк-189, нафте Is-006, Is-009, Is-X-004 из НП „Иђош“) показују вредности степена разгранатости у опсегу $2,30-2,50$. Нафте из источног дела НП „Турија север“ са умереним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу, таложене у дисоксичној до оксидационој слатководној до бракичној средини имају вредности CH_2/CH_3 у опсегу $2,50-2,75$. Вредности овог параметра за нафте са значајним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу, таложене у редукционој средини (све анализирани нафте НП „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Bra-Malj-007 из НП „Брадарац-Маљуревац“) су у опсегу од $2,75$ до $3,00$. Коначно, нафте са значајним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу таложене у субоксичној до оксидационој средини (све анализирани нафте НГП „Сираково“, узорци Bra-Malj-002 и Bra-Malj-005 из НП „Брадарац-Маљуревац“, узорци Is-019 и Is-X-008 из НП „Иђош“) имају вредност CH_2/CH_3 већу од $3,00$.

Поређењем нафти истог порекла, а различите зрелости утврђено је да матурација нема битнијег утицаја на однос CH_2/CH_3 у опсегу од ране фазе до почетка касне фазе зоне генерисања нафте ($R_c = 0,60-0,97\%$). Стога се у овом распону зрелости степен разгранатости CH_2/CH_3 може сматрати релативно ефикасним индикатором порекла и средине таложења прекурсорске органске супстанце нафти.

Биодеградација има утицаја на степен разгранатости CH_2/CH_3 , независно од порекла и степена зрелости нафти и доводи до смањења вредности овог параметра за $0,20-0,25$. Овај резултат је у сагласности са скалом биодеградације, према којој су нормални алкани највише

подложни променама услед дејства микроорганизама међу свим алифатичним угљоводоницима присутним у нафтама.

Утврђено је да је повећање степена разгранатости CH_2/CH_3 праћено померањем положаја валентних вибрација метиленских група за $3\text{-}4\text{ cm}^{-1}$ ка нижим таласним бројевима што је приписано повећању односа *trans/gauche* конформера алифатичних ланаца.

Дефинисана је линеарна зависност која повезује степен разгранатости CH_2/CH_3 и однос броја метиленских и метил група $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ у алифатичним компонентама нафте. Израчунате вредности $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ за испитиване нафте се крећу у опсегу од 3,55 до 6,43. Овај однос се може сматрати реалнијом и осетљивијом проценом дужине алифатичног низа у нафти од конвенционалног параметра, *ACL* будући да *FTIR* спектроскопија омогућава анализу свих алифатичних компонената у нафти, независно од њихове молекулске масе и агрегатног стања, док формула за одређивање *ACL* узима у обзир само *n*-алкане одређеног опсега. Овај приступ је посебно значајан за биодegradоване нафте код којих се *ACL* и $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$, као и други *n*-алкански параметри не могу апроксимативно израчунати на основу обилности *n*-алкана, односно *n*-алкана и изопреноида, применом *GC-FID* или *GC-MS* анализе.

8. Литература

- Abbas, O., Dupuy, N., Rebufa, C., Vrielynck, L., Kister, J., Permanyer, A., 2006. Prediction of source rock origin by chemometric analysis of Fourier transform infrared-attenuated total reflectance spectra of oil petroleum: evaluation of aliphatic and aromatic fractions by self-modeling mixture analysis. *Applied Spectroscopy* 60, 304-314.
- Abdullah, E.S., Ebiad, M.A., Rashad, A.M., El Nady, M.M., El-Sabbagh, S.M., 2021. Thermal maturity assessment of some Egyptian crude oils as implication from naphthalene, phenanthrene and alkyl substituents. *Egyptian Journal of Petroleum* 30, 17-24.
- Ahmed, M., George, S.C., 2004. Changes in the molecular compositions of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. *Organic Geochemistry* 35, 137-155.
- Aldahik, A., 2010. Crude Oil Families in the Euphrates Graben Petroleum System. PhD Thesis, Berlin Institute of Technology, Berlin, Germany.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Woodhouse, G.W., 1981. Geochemical Correlation of Windalia Oil and Extracts of Winning Group (Cretaceous) Potential Source Rocks, Barrow Subbasin, Western Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 65, 235-250.
- Ali, S.I., Lalji, S.M. Haneef, J., Khan, M.A, Yousufi, M., Yousaf, N., Saboor A., 2022. Phenomena, factors of wax deposition and its management strategies. *Arabian Journal of Geosciences* 15, 133.
- American Petroleum Institute (API), 1997. Technical Data Book – Petroleum Refining (6th Edition). American Petroleum Institute, Washington, District of Columbia, USA, 1304 pp. Strana 7, 60
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restlé, A., Connan, J., Albrecht, P.A., 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: Bjorøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley, Chichester, UK, 659-667.
- Aquino Neto, F.R., Trigüis, J., Azevedo, D.A., Rodrigues R., Simoneit, B.R.T., 1992. Organic geochemistry of geographically unrelated tasmanites. *Organic Geochemistry* 18, 791-803.
- ASTM Standard D86, 2023ae1. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 31 pp.
- ASTM Standard D97, 2017b (2022). Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 7 pp.
- ASTM Standard D189, 2024. Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 7 pp.
- ASTM Standard D524, 2015 (2019). Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 9 pp.
- ASTM Standard D664, 2024. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 12 pp.
- ASTM Standard D974, 2022. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 7 pp.
- ASTM Standard D1160, 2024. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 20 pp.

- ASTM Standard D1217, 2020. Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bingham Pycnometer. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 6 pp.
- ASTM Standard D1552, 2023. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by High Temperature Combustion and Infrared (IR) Detection or Thermal Conductivity Detection (TCD). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 5 pp.
- ASTM Standard D2622, 2024. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 12 pp.
- ASTM Standard D3279, 2019. Standard Test Method for *n*-Heptane Insolubles. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 4 pp.
- ASTM Standard D4052, 2022. Standard Test Method for Density, Relative Density, and Gravity of Liquids by Digital Density Meter. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 9 pp.
- ASTM Standard D4294, 2021. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 9 pp.
- ASTM Standard D4530, 2015 (2020). Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 7 pp.
- ASTM Standard D5853, 2024. Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 10 pp.
- ASTM Standard D5949, 2016 (2022). Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Pressure Pulsing Method). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 6 pp.
- ASTM Standard D6560, 2022. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 6 pp.
- ASTM Standard D7042, 2021a. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 14 pp.
- Ausili, A., Sánchez, M., Gómez-Fernández, J.C., 2015. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. *Biomedical Spectroscopy and Imaging* 4, 159-170.
- Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R., Simoneit, B.R.T., Pinto, A.C., 1992. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry* 18, 9-16.
- Bao, J., Zhu, C., Ma, A., 2009. The relationship between methylated chromans and maturity of organic matter in the source rocks from Jiangnan hypersaline basin. *Science in China Series D: Earth Sciences* 52, 34-41.
- Barker, C., 1985. Origin, Composition and Properties of Petroleum. In: Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen T.F. (Eds.), *Enhanced Oil Recovery I: Fundamentals and Analyses*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 11-45.

- Barros, E.V., Dias, H.P., Pinto, F.E., Gomes, A.O., Moura, R.R., Neto, A.C., Freitas, J.C.C., Aquije, G.M.F.V., Vaz, B.G., Romão, W., 2018. Characterization of naphthenic acids in thermally degraded petroleum by ESI(-)-FT-ICR MS and ¹H NMR after solid-phase extraction and liquid/liquid extraction. *Energy Fuels* 32, 2878-2888.
- Bastow, T.P., van Aarssen, B.G.K., Lang, D., 2007. Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum. *Organic Geochemistry* 38, 1235-1250.
- Behrenbruch, P., Dedigama, T., 2007. Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 57, 166-180.
- Bissada, K.K.A., Tan, J., Szymczyk, E., Darnell, M., Mei, M., 2016. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry* 95, 21-28.
- Boreham, C.J., Crick, I.H., Powel, T.G., 1988. Alternative calibration of the Methylphenanthrene Index against vitrinite reflectance: Application to maturity measurements on oils and sediments. *Organic Geochemistry* 12, 289-294.
- Borowitzka, M.A., 2018. Biology of Microalgae. In: Levine, I.A., Fleurence, J. (Eds.), *Microalgae in Health and Disease Prevention*. Academic Press, Cambridge, Massachusetts, USA, 23-72.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Anthropogenic influences on hydrocarbon contents of sediments deposited in eastern Lake Ontario since 1800. *Environmental Geology* 28, 22-28.
- 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.
- Brient, J.A., Wessner, P.J., Doyle, M.N., 2000. Naphthenic acids. In: Kroschwitz, J.I. (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Fourth Edition), Volume 16*. Wiley, New York, USA, 509-514.
- Brocks, J.J., Schaeffer, P., 2008. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640Ma Barney Creek Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1396-1414.
- Brocks, J.J., Summons, R.E., 2013. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition), Volume 10*. Elsevier Amsterdam, Netherlands, 61-103.
- Bush, R.T., McInerney, F.A., 2013. Leaf wax *n*-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 161-179.
- Cerić, E., 2012. Crude Oil, Processes and Products. IBC Consultants & Publishing, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, 424 pp.
- Chaffee, A.L., Hoover, D.S., Johns, R.B., Schweighardt, F.K., 1986. Biological markers extractable from coal. In: Johns R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, New York, USA, 311-345.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, N., Suzuki, M., Takayama, K., 1996. Biomarker distributions in oils from the Akita and Niigata Basins, Japan. *Chemical Geology*, 133, 1-14.
- Chen, J., Zhang, J., Li, H., 2004. Determining the wax content of crude oils by using differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 410, 23-26.

- Chen, Z., Wen, Z., Zhang, C., He, Y., Gao, Y., Bai, X., Wang, X., 2023. A Study on the Applicability of Aromatic Parameters in the Maturity Evaluation of Lacustrine Source Rocks and Oils Based on Pyrolysis Simulation Experiments. *ACS Omega* 8, 27674-27687.
- Chinenyeze M.A.J., Ekene U.R., 2017. Physical and Chemical Properties of Crude Oils and Their Geologic Significances. *International Journal of Science and Research* 6, 1514-1521.
- Chong, C., Ni, W., Ma, L., Liu, P., Li, Z., 2015. The Use of Energy in Malaysia: Tracing Energy Flows from Primary Source to End Use. *Energies* 8, 2828-2866.
- Clemente, J.S., Fedorak, P. M., 2005. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. *Chemosphere* 60, 585-600.
- Coelho et al., 2006 Coelho, R. R., Hovell, I., de Mello Monte, M. B., Middea, A., Lopes de Souza, A., 2006. Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques. *Fuel Processing Technology* 87, 325-333.
- Connan, J., Dessort, D., 1987. Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C₃₂–C₃₅) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments. *Organic Geochemistry* 11, 103-113.
- Curiale, J.A., Bromley, B.W, 1996. Migration induced compositional changes in oils and condensates of a single field. *Organic Geochemistry* 24, 1097-1113.
- Das, N., Chandran, P., 2011. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnology Research International* 2011, 941810. Strana 50 (2 puta)
- 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.
- dos Santos, S., Poulikakos, L.D., Partl, M.N., 2017. Effect of annealing conditions on the molecular properties and wetting of viscoelastic bitumen substrates by liquids. *International Journal of Pavement Research and Technology* 10, 2-14.
- Dubost, F.X., Carnegie, A.J., Mullins, O.C., O'Keefe, M., Betancourt, S., Zuo, J.Y., Eriksen, K.O., 2007. Integration of In-Situ Fluid Measurements for Pressure Gradients Calculations. In: *Proceedings of the 2nd International Oil Conference and Exhibition in Mexico 2007*, Veracruz, Mexico, June 27-30 2007, 146-155.
- Dutta, S., Greenwood, P.F., Brocke, R., Schaefer, R.G., Mann, U., 2006. New insights into the relationship between *Tasmanites* and tricyclic terpenoids. *Organic Geochemistry* 37, 117-127.
- Dzou, L.I.P., Noble, R.A., Senftle, J.T., 1995. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Organic Geochemistry* 23, 681-697.
- European Standard (EN) 12606-1, 2017. Bitumen and bituminous binders – Determination of the paraffin wax content – Part 1: Method by distillation. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium, 13 pp.
- Fakher, S., Ahdaya, M., Elturki, M., Imqam, A., 2020. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 10, 1183-1200.
- Fang, R., Littke, R., Zieger, L., Baniasad, A., Li, M., Schwarzbauer, J., 2019. Changes of composition and content of tricyclic terpane, hopane, sterane, and aromatic biomarkers

- throughout the oil window: A detailed study on maturity parameters of Lower Toarcian Posidonia Shale of the Hils Syncline, NW Germany. *Organic Geochemistry* 138, 103928.
- 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.
- Fuller, E.L., Jr., Smyrl, N.R., 1990. Chemistry and structure of coals: hydrogen bonding structures evaluated by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 44, 451-461.
- Gabayan, R.C.M., Sulaimon, A.A., Jufar, S.R., 2023. Application of Bio-Derived Alternatives for the Assured Flow of Waxy Crude Oil: A Review. *Energies* 16, 3652.
- Ganz, H.H., Kalkreuth, W., 1991. IR classification of kerogen type, thermal maturation, hydrocarbon potential and lithological characteristics. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences* 5, 19-28.
- George, S.C., Ruble, T.E., Dutkiewicz, A., Eadington, P.J., 2001. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Applied Geochemistry* 16, 451-473.
- Giles, H.N., Mills, C.O., 2018. Crude Oils: Their Sampling, Analysis, and Evaluation, 2nd Edition. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 75 pp.
- Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312, 440-442.
- Goual, L., 2012. Petroleum Asphaltenes. In: Abdel-Raouf M.E. (Ed.), *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization*. IntechOpen, London, UK, 27-42.
- Groenzin, H., Mullins, O.C., 2000. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy Fuels* 14, 677-684.
- Halpern, H.I., 1995. Development and application of light-hydrocarbon-based star diagrams. *AAPG Bulletin* 79, 801-815.
- Hassanzadeh, M., Abdouss, M., 2022. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). *Heliyon* 8, e12170.
- Head, I.M., Jones, D.M., Larter, S.R., 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature* 426, 344-352.
- Hegazi, A.H., El-Gayar, M.Sh., 2009. Geochemical characterization of a biodegraded crude oil, Assran field, Central Gulf of Suez. *Journal of Petroleum Geology* 32, 343-355.
- Herrera-Herrera, A.V., Leierer, L., Jambrina-Enrriquez, M., Connolly, R., Mallol, C., 2020. Evaluating different methods for calculating the Carbon Preference Index (CPI): Implications for palaeoecological and archaeological research. *Organic Geochemistry* 146, 104056.
- Hocking, M.B., 2005. Handbook of Chemical Technology and Pollution Control (Third Edition). Academic Press, Cambridge, Massachusetts, USA, 799 pp.
- Holba, A.G., Dzou, L.I., Wood, G.D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., Greene, T., Hughes, W.B., 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Organic Geochemistry* 34, 441-469.

- Hua, R., Wang, J., Kong, H., Liu, J., Lu, X., Xu, G., 2004. Analysis of sulfur-containing compounds in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. *Journal of Separation Science* 27, 691-698.
- Huang, H., Larter, S.R., Bowler, B.F.J., Oldenburg, T.B.P., 2004. A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry* 35, 299-316.
- Huang, Y., Bol, R., Harkness, D.D., Ineson, P., Eglinton, G., 1996. Post-glacial variations in distributions, ¹³C and ¹⁴C contents of aliphatic hydrocarbons and bulk organic matter in three types of British acid upland soils. *Organic Geochemistry* 24, 273-287.
- 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.
- Ibarra, J.V., Moliner, R., Bonet, A.J., 1994. FT-i.r. investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis. *Fuel* 73, 918-924.
- Ibarra, J.V., Muñoz, E., Moliner, R., 1996. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry* 24, 725-735.
- Ilyin, O., Pakhmanova, O.A., Kostyuk, A.V., Antonov S.V., 2017 Effect of the Asphaltene, Resin, and Wax Contents on the Physicochemical Properties and Quality Parameters of Crude Oils. *Petroleum Chemistry* 57, 1141-1143.
- Iplik, E., Aslanidou, I., Kyprianidis, K., 2020. Hydrocracking: A Perspective towards Digitalization. *Sustainability* 12, 7058.
- ISO Standard 91, 2017. Petroleum and related products — Temperature and pressure volume correction factors (petroleum measurement tables) and standard reference conditions. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 15 pp.
- ISO Standard 3104, 2023. Petroleum products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 25 pp.
- ISO Standard 3219-2, 2021. Rheology – Part 2: General principles of rotational and oscillatory rheometry. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 45 pp.
- ISO Standard 3675, 1998 (2021). Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 10 pp.
- Janošević, S., Dotlić, R., Erić-Marinković, J., 2013. Medicinska statistika (6. izdanje). Medicinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 332 str.
- Jeng, W-L., 2006. Higher plant *n*-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. *Marine Chemistry* 102, 242-251. Strana 238
- Jiang, C., Huang, H.-P., Li, Z., Zhang, H., Zhai, Z., 2022. A novel redox indicator based on relative abundances of C₃₁ and C₃₂ homohopanes in the Eocene lacustrine Dongying Depression, East China. *Petroleum Science* 19, 1494-1504.

- Jiang, K., Lin, C., Cai, C., Zhang, X., Huang, S., Fan, Z., 2019. Current Status and Challenges of Methyltrimethyltridecylchromans Research in Source Rocks and Crude Oils. *ACS Omega* 4, 9835-9842.
- Jovančićević, B., 1999. Praktikum organske geohemije sa hemijom goriva. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 50 str.
- Kanicky, J.R., Poniatowski, A.F., Mehta, N.R., Shah, D.O., 2000. Cooperativity among Molecules at Interfaces in Relation to Various Technological Processes: Effect of Chain Length on the pKa of Fatty Acid Salt Solutions. *Langmuir* 16, 172-177.
- Kates M., 1993. Membrane lipids of Archaea. In: Kates, M., Kushner, D.J., Matheson, A.T. (Eds.), *The Biochemistry of Archaea (Archaeobacteria)*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 261-295.
- Kennicutt, M.C., II, Barker, C., Brooks, J.M., DeFreitas, D.A., Zhu, G.H., 1987. Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas. *Organic Geochemistry* 11, 41-51.
- Khadim, M. A., Sarbar, M. A., 1999. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 23, 213-221.
- Khan, M.K., Riaz, A., Yi, M., Kim, J., 2017. Removal of naphthenic acids from high acid crude via esterification with methanol. *Fuel Processing Technology* 165, 123-130.
- Kiyangi, W., Guo, J.-X., Xiong R.-Y., Su, L., Yang, X.-H., Zhang, S.-L., 2022. Crude oil wax: A review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques. *Petroleum Science* 19, 2343-2357.
- Kluska, B., Rospondek, M.J., Marynowski, L., Schaeffer, P., 2013. The Werra cyclotheme (Upper Permian, Fore-Sudetic Monocline, Poland): Insights into fluctuations of the sedimentary environment from organic geochemical studies. *Applied Geochemistry* 29, 73-91.
- Kolaczowska, E., Slougui, N.-E., Watt, D.S., Marcura, R.E., Moldowan, J.M., 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry* 16, 1033-1038.
- Koopmans, M.P., Köster, J., van Kaam-Peters, H.M.E., Kenig, F., Schouten, S., Hartgers, W.A., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1996a. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4467-4496.
- Koopmans, M.P., Schouten, S., Kohnen, M.E.L., Sinninghe Damsté, J.S., 1996b. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4873-4876.
- Kostić, A., 2000. Generativni naftno-gasni potencijal tercijarnih sedimenata Banatske depresije. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Kostić, A., 2010. Termička evolucija organske supstance i modelovanje geneze nafte i gasa u Panonskom basenu (Srbija). Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 150 str.
- Kostić, A., 2015. Ležišta i istraživanje nafte i gasa. Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 260 str.

- Kovács, Z., Zilahi-Sebess, L., 2018. Evaluation of the trends of secondary and tertiary hydrocarbon migration processes based on oil density–reservoir depths relationship in Hungary. *Central European Geology* 61, 16-33.
- Kuo, Y.-H., Chaing, Y.-M., 1999. Five new taraxastane-type triterpenes from the aerial roots of *Ficus microcarpa*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 47, 498-500.
- Kvalheim, O.M., Christy, A.A., Telnæs, N., Bjørseth, A., 1987. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1883-1888.
- Lam-Maldonado, M., Aranda-Jiménez, Y.G., Arvizu-Sanchez, E., Melo-Banda, J.A., Díaz-Zavala, N.P., Pérez-Sánchez, J.F., Suarez-Dominguez, E.J., 2023. Extra heavy crude oil viscosity and surface tension behavior using a flow enhancer and water at different temperatures conditions. *Heliyon* 9, e12120.
- Lee, H., Oncel, N., Liu, B., Kukay, A., Altincicek, F., Varma, R.S., Shokouhimehr, M., Ostadhassan, M., 2020. Structural Evolution of Organic Matter in Deep Shales by Spectroscopy (¹H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Fourier Transform Infrared) Analysis. *Energy & Fuels* 34, 2807-2815.
- Li, H., Zhang, J., Song, C., Sun, G., 2015. The influence of the heating temperature on the yield stress and pour point of waxy crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 135, 476-483.
- Li, M., Cheng, D., Pan, X., Dou, L., Hou, D., Shi, Q., Wen, Z., Tang, Y., Achal, S., Milovic, M., Tremblay, L., 2010. Characterization of petroleum acids using combined FT-IR, FT-ICR-MS and GC-MS: Implications for the origin of high acidity oils in the Muglad Basin, Sudan. *Organic Geochemistry* 41, 959-965.
- Lin, R., Ritz, G.P., 1993a. Reflectance FT-IR microspectroscopy of fossil algae contained in organic-rich shales. *Applied Spectroscopy* 47, 265-271.
- Lin, R., Ritz, G.P., 1993b. Studying individual macerals using i.r. microspectrometry, and implications on oil versus gas/condensate proneness and “low-rank” generation. *Organic Geochemistry* 20, 695-706.
- Lis, G.P., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Lewan, M.D., Stankiewicz, B.A., 2005. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_0 in type-II kerogens from Devonian black shales. *Organic Geochemistry* 36, 1533-1552.
- Littke, R., Lückge, A., Wilkes, H., 1998. Organic matter in Neogene sediments of the Southern Canary Channel, Canary Island (Sites 955 and 956). In: Weaver, P.P.E., Schminke, H.-U., Firth, J.V., Duffield, W. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 157, 361-372.
- Liu, G., Niu, Z., Wang, X., Liu, H., Wang, R., Wang, J., 2021. Geochemical characteristics and genesis of crude oils with complex physical properties in the eastern part of the southern gentle slope of Dongying Sag. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 671, 012002.
- Lu, H., Wang, L., Song, Z., Greenwood, P., Yin, Q., 2011. Occurrence and distribution of series long-chain alkyl naphthalenes in Late Cretaceous sedimentary rocks of the Songliao Basin, China. *Geochemical Journal* 45, 125-135.

- Lu, X., Kalman, B., Redelius, P., 2008. A new test method for determination of wax content in crude oils, residues and bitumens. *Fuel* 87, 1543-1551.
- Lu, X., Li, M., Li, Y., Yang, Y., Wang, N., Ran, Z., Fu, Y., Ali, S., 2023. Rearranged oleananes in Tertiary oils from the Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin, South China Sea: identification, distribution and geochemical significance. *Organic Geochemistry* 175, 104525.
- Lu, X., Redelius, P., 2006. Compositional and Structural Characterization of Waxes Isolated from Bitumens. *Energy & Fuels*, 20, 653-660.
- Mantsch, H.H., McElhaney, R.N., 1991. Phospholipid phase transitions in model and biological membranes as studied by infrared spectroscopy. *Chemistry and Physics of Lipids* 57, 213-226.
- Mapolelo, M.M., Rodgers, R.P., Blakney, G.T., Yen, A.T., Asomaning, S., Marshall, A.G., 2011. Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 300, 149-157.
- Meléndez, L.V., Lache, A., Orrego-Ruiz, J.A., Pachón, Z., Mejía-Ospino, E., 2012. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 90-91, 56-60.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 205-233.
- Metzger, P., Largeau, C., Casadevall, E., 1991. Lipids and macromolecular lipids of the hydrocarbon-rich microalga *Botryococcus braunii*. Chemical structure and biosynthesis. Geochemical and biotechnological importance. In: Herz, W., Kirby, G.W., Steglich, W., Tamm, Ch. (Eds.), *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Vol. 57. Springer, Vienna, Austria, 1-70.
- Mezger, T.G., 2017. Applied Rheology: With Joe Flow on Rheology Road (4th Edition). Anton Paar GmbH, Graz, Austria, 432 pp.
- 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.
- Mohammadi, M., Khanmohammadi Khorrami, M., Vatani, A., Ghasemzadeh, H., Vatanparast, H., Bahramian, A., Fallah, A., 2020. Rapid determination and classification of crude oils by ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 232, 118157.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 69, 1255-1268.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Shoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry* 10, 915-926.
- Mrkić, S., Stojanović, K., Kostić, A., Nytoft, H.P., Šajnović, A., 2011. Organic geochemistry of Miocene source rocks from the Banat Depression (SE Pannonian Basin, Serbia). *Organic Geochemistry* 42, 655-677.

- Muhammad, A.B., Attahiru, A., 2017. Empirical investigation of precipitation of hexadecanoic acid from toluene/brine system: Implication to naphthenic acid precipitation from crude oils. *Journal of Dispersion Science and Technology* 38, 545-550.
- Mullins, O.C., 2011. The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry* 4, 393-418.
- Murray, A.P., Sosrowidjojo, I.B., Alexander, R., Kagi, R.I., Norgate, C.M., Summons, R.E., 1997. Oleananes in oils and sediments: Evidence of marine influence during early diagenesis? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1261-1276.
- 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.
- Nytoft, H.P., Lutnæs, B.F., Johansen, J.E., 2006. 28-Nor-spergulanenes, a novel series of rearranged hopanes. *Organic Geochemistry* 37, 772-786.
- Ogbesejana, A.B., Bello, O.M., Ali, T., Uduma, U.A., Kabo, K.S., Akintade, O.O., 2021. Geochemical significance of tricyclic and tetracyclic terpanes in source rock extracts from the Offshore Niger Delta Basin, Nigeria. *Acta Geochimica* 40, 184-198.
- Okoroh, N.C., Onyema M.O., Osuji, L.C., 2020. Aromatic Hydrocarbons as Indicators of Maturation and Source: Correlative Geochemical Evaluation of Commingled Niger Delta Crude Oils. *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal* 4, 000218.
- Oliveira, C.R., Ferreira, A.A., Oliveira, C.J.F., Azevedo, D.A., Santos Neto, E.V., Aquino Neto, F.R., 2012. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies. *Organic Geochemistry* 46, 154-164.
- Orr, W.L., Sinninghe Damsté, J.S., 1990. Geochemistry of Sulfur in Petroleum Systems. In: Orr, W.L., White, C.M. (Eds.), *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. American Chemical Society, Washington, District of Columbia, USA, 2-29.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry – from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences* 7, 236-239.
- Painter, P.C., Snyder, R.W., Starsinic, M., Coleman, M.M., Kuehn, D.W., Davis, A., 1981. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Applied Spectroscopy* 35, 475-485.
- Palacio Lozano, D.C., Gavard, R., Arenas-Diaz, J.P., Thomas, M.J., Stranz, D.D, Mejía-Ospino, E., Guzman, A., Spencer, S.E.F., Rossell, D., Barrow, M.P., 2019. Pushing the analytical limits: new insights into complex mixtures using mass spectra segments of constant ultrahigh resolving power. *Chemical Science* 10, 6966-6978.
- Pavlov, V., Martins de Aguiar, V.C., Hole, L.R., Pongrácz, E., 2022. A 30-Year Probability Map for Oil Spill Trajectories in the Barents Sea to Assess Potential Environmental and Socio-Economic Threats. *Resources* 11, 1.
- Pearson, M.J., Obaje, N.G., 1999. Onocerane and other triterpenoids in Late Cretaceous sediments from the Upper Benue Trough, Nigeria: tectonic and palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry* 30, 583-592.

- Perkins, G.M., Bull, I.D., ten Haven, H.-L., Rullkötter, J., Smith, Z.E.F., Peakman, T.M., 1995. First positive identification of triterpenes of the taraxastane family in petroleum and oil shales: 19 α (H)-Taraxastane and 24-nor-19 α (H)-Taraxastane. Evidence for a previously unrecognised diagenetic alteration pathway of lup-20(29)-ene derivatives. In: Grimalt, J.O., Dorronsoro, C. (Eds.), *Organic geochemistry: developments and applications to energy, climate, environment, and human history: selected papers from the 17th International Meeting on Organic Geochemistry, Donostia-San Sebastián, the Basque Country, Spain, 4th-8th September 1995*. European Association of Organic Geochemists, A.I.G.O.A., Donostia-San Sebastián, Spain, 247-249.
- Permanyer, A., Azevedo, D.A., Rébufa, C., Kister, J., Gonçalves, F.T.T., 2005. Characterization of Brazilian oils by FTIR and SUVF spectroscopy. A comparison with GC/MS results. *Geogaceta* 38, 139-141.
- Permanyer, A., Douifi, L., Lahcini, A., Lamontagne, J., Kister, J., 2002. FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: A comparative study with gas chromatography fingerprints results. *Fuel* 81, 861-866.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 2017. Biomarker: Assessment of Thermal Maturity. In: White, W.M. (Ed.), *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 1-8.
- 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 Environment and Human History. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1155 pp.
- Posthuma, J., 1977. The Composition of Petroleum. *Rapports et Procès-Verbaux des Réunions Conseil International pour l'Exploration de la Mer*. 171, 7-16.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 224-236.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjørøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry, 1981: Proceedings of the 10th International Meeting on Organic Geochemistry, University of Bergen, Norway, 14-18 September 1981*. Wiley, Chichester, UK, 504-512.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1982. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1831-1848.
- Rinaldi, G.G.L., 1985. Presence of monoaromatic secohopanes and benzohopanes in petroleum. In: *Book of Abstracts from the 189th ACS National Meeting*, Miami Beach, Florida, USA, April 28-May 3, 1985.
- Riva, A., Caccialanza, P.G., Quagliaroli, F., 1988. Recognition of 18 β (H)oleanane in several crude and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter. *Organic Geochemistry* 13, 671-675.
- Rivera-Barrera, D., Rueda-Chacón, H., Molina, D.V., 2020. Prediction of the total acid number (TAN) of Colombian crude oils via ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Talanta* 206, 120186.

- Rohrssen, M., Gill, B.C., Love, G.D., 2015. Scarcity of the C₃₀ sterane biomarker, 24-*n*-propylcholestane, in Lower Paleozoic marine paleoenvironments. *Organic Geochemistry* 80, 1-7.
- Rosa, A.S., Disalvo, E.A., Frias, M.A., 2020. Water Behavior at the Phase Transition of Phospholipid Matrixes Assessed by FTIR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 124, 6236-6244.
- Rønningsen, H.P., 2012. Rheology of Petroleum Fluids. *Annual Transaction of the Nordic Rheology Society* 20, 11-18.
- 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.
- Saxena, H., Majhi, A., Behera B., 2019. Prediction of wax content in crude oil and petroleum fraction by proton NMR. *Petroleum Science and Technology* 37, 226-233.
- Schobert, H., 2013. Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 480 pp.
- Schwark, L., Frimmel, A., 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany: II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. *Chemical Geology* 206, 231-248.
- Schwark, L., Vliex, M., Schaeffer, P., 1998. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Organic Geochemistry* 29, 1921-1952.
- Schwarzbauer, J., Jovančićević, B. 2015. Fossil Matter in the Geosphere. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 158 pp.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics* 24, 261-290.
- Shah, S.N., Ismail, M., Mutalib, M.I.A, Pilus, R.B.M., Chellappan, L.K., 2016. Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids. *Fuel* 181, 579-586.
- Shah, S.N., Mutalib, M.I.A., Pilus, R.B.M., Lethesh, K.C., 2015. Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using hydroxide-based ionic liquids. *Energy Fuels* 29, 106-111.
- Shanmugam, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related oil, Gippsland Basin, Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 69, 1241-1254.
- Shi, S., Chen, J., Zhu, L., Wang, T., 2022. Selective biodegradation of dibenzothiophene and alkyl dibenzothiophenes in crude oils from the Linpan oilfield, Bohai Bay basin, eastern China. *Journal of Asian Earth Sciences: X* 7, 100078.
- Shishkova, I., Stratiev, D., Kolev, I.V., Nenov, S., Nedanovski, D., Atanassov, K., Ivanov, V., Ribagin, S., 2022. Challenges in Petroleum Characterization – A Review. *Energies* 15, 7765.
- Shukri, N.M., Bakar, W.A.W.A, Jaafar, J., Majid, Z.A., 2015. Removal of Naphthenic Acids from High Acidity Korean Crude Oil Utilizing Catalytic Deacidification Method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 28, 110-116.
- Singh, P., Venkatesan, R., Fogler, H.S., Nagarajan, N., 2000. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE Journal* 46, 1059-1074.

- Sinninghé Damste, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1895-1900.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Guoying, S., Brassell, S.C., 1987. The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 51, 2393-2400.
- Smith, B.C., 1998. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach* (1st Edition). CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, USA, 282 pp.
- Snyder, R.W., Painter, P.C., Cronauer, D.C., 1983. Development of FT-i.r. procedures for the characterization of oil shale. *Fuel* 62, 1205-1214.
- Sobkowiak, M., Painter, P., 1992. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-i.r.: studies of coal extracts. *Fuel* 71, 1105-1125.
- Sofer, Z., Regan, D.R., Muller, D.S., 1993. Sterane isomerization ratios of oils as maturity indicators and their use as an exploration tool, Neuquen Basin, Argentina. In: *XII International Congress of Carboniferous and Permian Stratigraphy and Geology*, Buenos Aires, Argentina, 23-27 September 1991, pp. 407-411.
- Sousa, A.L., Matos, H.A., Guerreiro, L.P., 2019. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 9, 2091-2107.
- Speight, J.G., 2014. *The Chemistry and Technology of Petroleum* (Fifth Edition). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA, 913 pp.
- SRPS EN ISO standard 3405, 2019. Naftni i srodni proizvodi prirodnog ili sintetičkog porekla – Određivanje karakteristika destilacije na atmosferskom pritisku. Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 46 str.
- SRPS EN ISO standard 3675, 2007 (2012). Sirova nafta i tečni naftni proizvodi – Laboratorijsko određivanje gustine – Metoda pomoću areometra. Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 17 str.
- SRPS EN ISO standard 10370, 2016. Naftni proizvodi – Određivanje ugljeničnog ostatka – Mikrometoda. Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 17 str.
- SRPS EN standard 12606-1, 2017 (2020). Bitumen i bitumenska veziva – Određivanje sadržaja parafina – Deo 1: Metoda destilacije. Institut za standardizaciju Srbije, Beograd, 14 str.
- Stojadinović, S., 2016. Organsko-geohemijski pristupi u definisanju zone generisanja nafte u Panonskom basenu Srbije. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 187 str.
- Stojanović, K., 2004. Novi pristupi u ispitivanju zrelosti nafte na osnovu raspodele policikličnih zasićenih i aromatičnih ugljovodonika. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Stojanović, K., 2017. Geohemija nafte i gasa. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 219 str.

- Stout, S.A., 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite. *Organic Geochemistry* 18, 51-66.
- Strel'nikova, E.B., Serebrenikova, O.V., Ryabova, N.V., 2008. Classification of Jurassic oils from southeastern West Siberia by IR data. *Petroleum Chemistry* 48, 420-427.
- Subramanian, A., Rodriguez-Saona, L., 2009. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In: Sun, D.-W. (Ed.) *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*. Academic Press, Cambridge, Massachusetts, USA, 145-178.
- Šolević, T., 2008. Novi pristupi pronalaženju i karakterizaciji izvornih stena na osnovu raspodele policikličnih zasićenih i aromatičnih ugljovodonika u naftama. Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Tao, S., Wang, C., Du, J., Liu, L., Chen, Z., 2015. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. *Marine and Petroleum Geology* 67, 460-467.
- ten Haven, H.L., Rohmer, M., Rullkötter, J., Bissere, P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3073-3079.
- Thavasi, R., Jayalakshmi, S., Balasubramanian, T., Banat, I.M., 2007. Effect of Salinity, Temperature, pH and Crude Oil Concentration on Biodegradation of Crude Oil by *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Biological and Environmental Sciences* 1, 51-57.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence* (Second Revised and Enlarged Edition). Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 699 pp.
- Tong, X., Hu, J., Xi, D., Zhu, M., Song, J., Peng, P., 2018. Depositional environment of the Late Santonian lacustrine source rocks in the Songliao Basin (NE China): Implications from organic geochemical analyses. *Organic Geochemistry* 124, 215-227.
- Tulipani, S., Grice, K., Greenwood, P., Schwark, L., 2013. A pyrolysis and stable isotopic approach to investigate the origin of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs). *Organic Geochemistry* 61, 1-5.
- Turnbull, A., Slavcheva, E., Shone, B., 1998. Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. *Corrosion* 54, 922-930.
- Ungerer, P., Rigby, D., Leblanc, B., Yiannourakou, M., 2014. Sensitivity of the aggregation behaviour of asphaltenes to molecular weight and structure using molecular dynamics. *Molecular Simulation* 40, 115-122.
- Varadaraj, R., Brons, C., 2007. Molecular Origins of Heavy Crude Oil Interfacial Activity. Part 2: Fundamental Interfacial Properties of Model Naphthenic Acids and Naphthenic Acids Separated from Heavy Crude Oils. *Energy & Fuels* 21, 199-204.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 496-506.
- Wang, L., Song, Z., Yin Q., George, S.C., 2011. Paleosalinity significance of occurrence and distribution of methyltrimethyltridecyl chromans in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation, Songliao Basin, China. *Organic Geochemistry* 42, 1411-1419.

- Wang, Q., Huang, H., Li, Z., Ma, Y., Zeng, J., Larter, S., 2021. Geochemical significance of β -carotane in lacustrine oils from the Shahejie Formation of the Dongying Depression, eastern China. *Organic Geochemistry* 156, 104241.
- Wang X., Li M., Fang R., Lai H., Lu X., Liu X., 2022. The distributions and geochemical implications of methylated 2-methyl-2-(4,8, 12-trimethyltridecyl)chromans in immature sediments. *Energy Exploration & Exploitation* 40, 343-358.
- Waples, D.W., 1985. *Geochemistry in Petroleum Exploration*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Netherlands, 232 pp.
- Waples, D.W., Machihara, T., 1991. *Biomarkers for Geologists – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, USA, 91 pp.
- Weiss, H.M., Wilhelms, A., Mills, N., Scotchmer, J., Hall, P.B., Lind, K., Brekke, T., 2000. *NIGOGA - The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses (Edition 4.0)*. Norsk Hydro, Statoil, Geolab Nor, SINTEF Petroleum Research & Norwegian Petroleum Directorate, 102 pp.
- Wenger, L.M., Davis, C.L., Isaksen, G.H., 2002. Multiple Controls on Petroleum Biodegradation and Impact on Oil Quality. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 5, 375-383.
- Wiberg, K.B., Murcko, M.A., 1988. Rotational barriers. 2. Energies of alkane rotamers. An examination of gauche interactions. *Journal of the American Chemical Society* 110, 8029-8038.
- Wu, B., Zhu, J., 2009. Identification of petroleum acids in Liaohe super-heavy oil. *Petroleum Science* 6, 433-437.
- Yang, H., Wang, D., Wang, F., Gao, Y., Tang, G., Tang, Y., Sun, P., 2023a. Differential Enrichment of Trace and Major Elements in Biodegraded Oil: A Case Study from Bohai Bay Basin, China. *Processes* 11, 1176.
- Yang, X., Tang, Y., Yang Y., Yang, H., Wang, F., Lü, X., 2023b. Impact of biodegradation on methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) in crude oils from the Bohai Bay Basin, China. *Organic Geochemistry* 184, 104669.
- Yao, S., Zhang, K., Jiao, K., Hu, W., 2011. Evolution of coal structures: FTIR analyses of experimental simulations and naturally matured coals in the Ordos Basin, China. *Energy Exploration & Exploitation* 29, 1-19.
- Yasin, G., Bhangar, M.I., Ansari, T.M., Naqvi, S.M.S.R., Ashraf, M., Ahmad, K., Talpur, F.N., 2013. Quality and chemistry of crude oils. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels* 4, 53-63.
- Yassine, M.M., Dabek-Zlotorzynska, E., 2017. Application of ultrahigh-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry for the characterization of organic aerosol: Searching for naphthenic acids. *Journal of Chromatography A* 1512, 22-33.
- Zeng, H., Zou, F., Lehne, E., Zuo, J.Y., Zhang, D., 2012. Gas Chromatograph Applications in Petroleum Hydrocarbon Fluids. In: Mohd, M.A. (Ed.), *Advanced Gas Chromatography – Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*. IntechOpen, London, UK, 363-388.
- Zenker, W., 1972. Infrared study of methylene group absorptivities in polar straight chain aliphatic compounds. *Analytical Chemistry* 44, 1235-1239.

- Zetra, Y., Burhan, R.Y.P., Sulistiyono, S., Firmansyah, A., Salsabila D., 2023. Organic Geochemical Characteristics of Ngrayong Formation Polaman Sediment Rock, Northeast Java Basin-Indonesia. *Indonesian Journal of Chemistry* 23, 1567-1583.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I.B., Burhan, R.Y.P., 2016. Paleoenvironment of brown coal from Sangatta Coal Mines, East Borneo, Indonesia. *Jurnal Teknologi* 78, 121-129.
- Zhang, D., Tang, Y., Li, H., Xu, T., Zhang, Y., Zhang, C., Huang, Y., Wang, T., 2021. Methyltrimethyltridecylchromans in Mature Oils from Saline Lacustrine Settings in the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, East China. *ACS Omega* 6, 17400-17412.
- Zhang, J., Cao, J., Xiang, B., Zhou, N., Ma, W., Li, E., 2019. Fourier-Transform Infrared Proxies for Oil Source and Maturity: Insights from the Early Permian Alkaline Lacustrine System, Junggar Basin (NW China). *Energy & Fuels* 33, 10704-10717.
- Zhang, S., Huang, H., 2005. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 1. Oil family classification. *Organic Geochemistry* 36, 1204-1214.
- Беллами, Л.Дж., 1963. Инфракрасные спектры сложных молекул. Издательство Иностранной литературы, Москва, СССР, 592 с. (превод са енглеског на руски језик).
- Вержичинская, С.В., Дигуров, Н.Г., Синицин, С.А., 2007. Химия и технология нефти и газа. Издательство ФОРУМ, Москва, Российская Федерация, 400 с. (на русском).
- Глебовская, Е.А., 1971. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Недр, Ленинград, СССР, 140 с. (на русском).
- ГОСТ стандарт 11851, 2018. Нефть. Методы определения парафинов. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Минск, Республика Беларусь, 20 с. (на русском).
- ГОСТ стандарт 51858, 2020. Нефть. Общие технические условия. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Минск, Республика Беларусь, 16 с. (на русском).
- Ильин, А.Н., Полищук, Ю.М., Яценко, И.Г., 2007. Высокопарафинистые нефти: закономерности пространственных и временных изменений их свойств. *Нефтегазовое дело* 2, 1-15 (на русском).
- Кирсанов, Ю.Г., Шишов, М.Г., Коняева, А.П., 2016. Анализ нефти и нефтепродуктов: учебно-методическое пособие. Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская Федерация, 88 с (на русском).
- Сафиева, Р.З., 2004. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). Учебное пособие. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Российская Федерация, 112 с. (на русском).
- Фахретдинов, П.С., Нигматуллина, Р.Ш., Мухаматдинов, И.И., Абдрафикова, И.М., 2014. *Исследование свойств нефтей и природных битумов*. Учебное пособие по «Химии нефти», Казанский университет, Казань, Российская Федерация, 126 с. (на русском).
- Шпуров И.В., Саакян М.И., Ульянов В.С., Гутман И.С., Зыкин М.Я., Браткова В.Г., Линде Т.П., Джансугурова Ж.С., Трофимова О.В., Ямпольский К.П., Царева Е.А. 2016. Методические рекомендации по применению классификации запасов и ресурсов нефти и

горючих газов. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Москва, Российская Федерация, 32 стр.

Web референце:

Химический состав нефти — технические характеристики

https://ros-pipe.ru/tekh_info/tekhnicheskie-stati/khranenie-i-transportirovka-nefteproduktov/khimicheskiy-sostav-nefti/

(последњи пут приступљено 27.07.2024)

How to measure viscosity | Anton Paar Wiki

<https://wiki.anton-paar.com/en/how-to-measure-viscosity/>

(последњи пут приступљено 27.07.2024)

Distillation and Boiling Points | FSC 432: Petroleum Refining

<https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/distillation-and-boiling-points>

(последњи пут приступљено 27.07.2024)

БИОГРАФИЈА

Јелена Стевановић је рођена 24.07.1992. године у Београду. За успех у основној школи, коју је завршила у Барајеву, награђена је дипломом „Вук Караџић“. Средњу школу је похађала при амбасади Руске Федерације у Београду, као стипендиста Министарства образовања Руске Федерације. За изузетан успех током школовања награђена је „Златном медаљом“, највишом наградом у руском средњошколском образовном систему. Основне академске студије уписала је 2010. године на Хемијском факултету Универзитета у Београду, смер Хемија, а завршила 2014. године као студент генерације, са просечном оценом 9,97 (девет и 97/100). Дипломски рад под насловом „Синтеза и хијерархијско самоуређивање симетричних фулеропиролитичких диимида пиромелитичне киселине“ одбранила је са оценом 10 (десет) на Катедри за органску хемију. Мастер академске студије уписала је 2014. године на истој Катедри, и завршила 2015. године са просечном оценом 10 (десет), одбравивши мастер рад под називом „Синтеза C_{2v} -симетричних C_{60} Бингел пентакис-адуката: добијање фулеренских карица и испитивање формирања псевдоротахсана“, такође са оценом 10 (десет).

У току основних академских студија је обавила две стручне праксе. Прва пракса је обухватила једномесечно стажирање и упознавање са основним инструменталним анализама нафте у Лабораторији за испитивање угљоводоника и високомолекуларних једињења нафте на Институту за хемију нафте Руске академије наука у Томску у Русији, под руководством проф. др Анатолија Головког. Друга пракса је обухватила тромесечно стажирање у Лабораторији за фотохемију Центра за фотохемијске науке Државног универзитета *Bowling Green* у Охају у САД, под руководством проф. др Ксеније Глушац. Ту је учествовала у пројекту „Електрокаталитичка оксидација воде помоћу иминијум-јона“, у оквиру кога је остварила коауторство на једној научној публикацији из области фотохемије.

Докторске академске студије је уписала 2015. године на Хемијском факултету Универзитета у Београду. Све испите на докторским академским студијама је положила са оценом 10 (десет). Од марта 2016. године до априла 2017. године била је запослена као истраживач-приправник у Иновационом центру Хемијског факултета у Београду, д.о.о. У том периоду је водила лабораторијске вежбе из предмета Органска хемија 1 и Органска хемија 2 на студијском програму Биохемија, као и Органске синтезе 1 на студијском програму Хемија. Од априла 2017. године запослена је у лабораторији *Upstream* Научно-технолошког центра Нафтне индустрије Србије у Новом Саду, где се бави испитивањима својстава нафтних флуида (нафте, нафтних емулзија, слојне воде и др.), која су од великог значаја у процесима експлоатације, транспорта и складиштења нафте.

Осим стручног ангажовања, Јелена Стевановић је у току основних академских студија учествовала и на Светском фестивалу руског језика, одржаном 2011. године у Санкт Петербургу, на коме је била победник у категорији Руски језик за странце, а такође и волонтирала у Друштву српско-руског пријатељства у Београду, као предавач руског језика. Пласманом у финале, 2021. године остварила је запажен успех на престижном конкурс за руководиоце нове генерације „Лидери Русије“ (Сезона IV, Међународни трек), на коме учесници пролазе свеобухватну процену професионалних вештина, добијају индивидуални развојни план, упознају се са лидерима великих компанија и придружују се заједници најбољих руководилаца.

Област научно-истраживачког интересовања Јелене Стевановић обухвата интеграцију приступа органско-геохемијских и других савремених аналитичких метода у решавању актуелних проблема у процесу производње нафте: проблема формирања асфалтенско-смоласто-парафинских наслага, процене ефикасности деловања хемикалија за побољшање течљивости нафте и нафтних емулзија, употребе полимера и површински активних супстанци у процесу интензификације дотока нафте и др. Осим српског језика, користи и руски и енглески језик.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јелена З. Стевановић

Број индекса ДХ 24/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Процена геолошке историје нафти применом инфрацрвене спектроскопије
и анализе биолошких маркера“

- 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 кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 05. августа 2024. године

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	<u>Јелена З.Стевановић</u>
Број индекса	<u>ДХ 24/2015</u>
Студијски програм	<u>Доктор хемијских наука</u>
Наслов рада	<u>„Процена геолошке историје нафти применом инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера“</u>
Ментори	<u>Проф. др Ксенија Стојановић</u> <u>др Никола Вуковић</u>

Изјављујем да је штампана верзија мог рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањивања 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, 05. августа 2024. године

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„Процена геолошке историје нафти применом инфрацрвене спектроскопије
и анализе биолошких маркера“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму 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 одлучила.

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)

Потпис аутора

У Београду, 05. августа 2024.

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.