

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ – ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА**

Предмет: Извештај Комисије за оцену докторске дисертације Јелене З. Стевановић, мастер хемичара, запослене у НТЦ НИС-Нафтагас д.о.о. Нови Сад

Поштоване колегинице и колеге,

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду – Хемијског факултета одржаној 11. јула 2024. године, одређени смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата Јелене З. Стевановић, мастер хемичара, под насловом:

„Процена геолошке историје нафти применом инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера“

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је, на захтев Хемијског факултета Универзитета у Београду, на својој седници одржаној 30. маја 2024. године, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације под редним бројем 61206-1833/4-24.

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

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Јелене З. Стевановић написана је на 259 страна А4 формата (фонт 12, проред 1, маргине 2 cm), садржи 268 слика и 90 табела. Подељена је на осам поглавља: 1. Увод (2 стране), 2. Теоријски део (49 страна), 3. Циљ и план истраживања (2 стране), 4. Опис испитиваних нафтних и нафтно-гасних поља (5 страна), 5. Експериментални део (10 страна), 6. Резултати и дискусија (170 страна), 7. Закључак (4 стране) и 8. Литература (17 страна, 244 цитата). Поред наведеног, дисертација садржи и насловне стране на српском и енглеском језику, једну страну са именима ментора и чланова Комисије, Захвалницу (2 стране), Сажетак на српском и енглеском језику (по 2 стране), Садржај (3 стране), Биографију кандидата (1 страна), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

У Уводу кандидат описује сложеност испитивања нафте, с обзиром да она представља смешу великог броја једињења различитог агрегатног стања, молекулске масе и структуре, као и да на састав и особине нафте утиче велики број фактора: порекло прекурсорског органског материјала, услови у палеосредини таложења, степен матурираности, дужина миграционог пута, минерални састав матичне и резервоар стене, и даље могуће промене у самим резервоар стенама лежишта. 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. Наводе се најважније методе за испитивање састава нафте, њихове предности и недостаци. Даље су у овом поглављу истакнути предмет и циљ истраживања докторске дисертације. 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 нафте, предмет научног истраживања ове докторске дисертације је иновативно испитивање применљивости параметара добијених помоћу *FTIR* спектроскопије за процену порекла, средине таложења, матурираности и степена биодеградације нафте. Истраживање је изведено на опсежном скупу узорака нафте (90) 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. Да би се главни циљ успешно реализовао, неопходно је било да се прво испуне следећи специфични циљеви: 1) утврђивање геолошке историје нафте из наведених нафтних и нафтно-гасних поља на основу детаљне анализе биомаркера и ароматичних једињења; 2) оптимизација методе за анализу нафте помоћу технике за ометену тоталну рефлексију (енг. *Attenuated Total Reflectance, ATR*); 3) детаљна анализа инфрацрвених спектра и одређивање параметара који су најприменљивији за карактеризацију нафте; 4) интерпретација и поређење резултата биомаркерске анализе и *FTIR* спектроскопије. На крају поглавља Увод наведена су остала поглавља и укратко приказани њихови садржаји.

У Теоријском делу који се састоји из четири целине је презентована детаљна анализа литературних података. Прва целина детаљно описује састав нафте (угљоводонична, сумпорна, азотна и кисеонична једињења) и факторе који на њега утичу. У другој целини приказане су физичко-хемијске карактеристике нафте: густина, садржај сумпора, динамички вискозитет, тачка течења, садржај парафина, садржај асфалтена, укупан киселински број, угљенични остатак, параметри дестилације на атмосферском притиску и одговарајуће класификације нафте према овим особинама. Познавање физичко-хемијских карактеристика је неопходно за постизање максималних резултата у читавом процесу производње нафте: од експлоатације, преко транспорта, припреме, па све до њене прераде у различите деривате. Класификација нафте 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. У другој целини приказане су методе за директну анализу сирових нафте (енг. *Whole Oil Analysis*): гасна хроматографија са пламенојонизујућом детекцијом и инфрацрвена спектроскопија. Описани су одређивање и интерпретација одговарајућих специфичних геохемијских параметара, који се на основу њих добијају. У одељку о гасној хроматографији са пламенојонизујућом детекцијом, посебна пажња посвећена је идентификацији лакоиспарљивих једињења (на пример C_6 - C_7 угљоводоника), која се могу идентификовати само овом методом, јер се при изоловању фракција нафте која је неопходна предоперација за гаснохроматографско-масеноспектрометријску анализу губе испаравањем. У одељку о инфрацрвеној спектроскопији прво су наведене различите методе припреме узорака и технике снимања инфрацрвених спектра, које пре свега зависе од агрегатног стања и растворљивости испитиваних узорака. Затим су описане предности *ATR* технике, коришћене у овом раду. 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. 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, који се анализирају без икакве припреме, једноставним наношењем узорка на површину кристала, што ову методу чини веома погодном за испитивање нафти. Даље су у овом одељку приказани резултати изведени на основу досадашњих испитивања нафти овом методом. Четврта целина обухвата детаљан приказ биомаркера (*n*-алкана, изопреноидних алифатичних алкана, трицикличних терпана, пентацикличних терпана са хопаноидним и нехопаноидним скелетом, β -каротана) и ароматичних једињења (фенантрена, метилфенантрена, дибензотиофена, метилдибензотиофена, изорениератана, метилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана, триароматичних стерана), који су коришћени за процену геолошке историје нафти у овој дисертацији. За сваки тип једињења описан је начин постанка из одговарајућих прекурсора и приказани су типични примери фрагментограма јона у гаснохроматографско-масеноспектрометријској анализи са идентификацијом пикова. Дат је детаљан преглед специфичних биомаркерских и небомаркерских параметара који се користе у процени порекла, средине таложења и матурације нафти и наведене њихове предности и ограничења. У посебном одељку обрађена је биодеградација нафте у резервоар стенама и њен утицај на састав нафте, физичко-хемијске карактеристике и вредности специфичних параметара.

У поглављу Циљ и план истраживања још једном су јасно дефинисани задаци и циљеви рада на докторској дисертацији и изнесен таксативан план рада.

Четврто поглавље чини Опис испитиваних нафтних и нафтно-гасних поља, односно локалних депресија Панонског басена којима она припадају. Дат је преглед испитиваних узорака по сваком пољу, опсег дубине, просечне вредности лежишних притисака и температура, литолошки тип резервоар стена и њихова стратиграфска припадност. Наведене су приближне зоне генерисања нафте у свакој од локалних депресија, одређене на основу резултата кинетичког моделовања за кероген типа II.

У поглављу Експериментални део је дат преглед метода и инструмената који су коришћени током израде ове дисертације и детаљно су описане експерименталне процедуре. Густина нафти (на 15 °C) одређена је према стандардној методи *SRPS EN ISO 3675:2007*. Садржај асфалтена у нафтама одређен је према стандардној методи *ASTM D6560-22*. За одређивање тачке течења нафти примењена је стандардна метода *ASTM D5853-24*, док је одређивање карактеристика дестилације на атмосферском притиску урађено према стандардној методи *SRPS EN ISO 3405:2019*, а угљенични остатак нафти је одређен према стандардној методи *SRPS EN ISO 10370:2016*. Одређивање укупног киселинског броја нафти изведено је према стандардној методи *ASTM D664-24*, а одређивање садржаја парафина у нафтама према стандардној методи *SRPS EN 12606-1:2017*. За одређивање динамичког вискозитета нафти коришћена је „*in-house*“ метода НТЦ НИС-Нафтагас д.о.о. Нови Сад, *DM 066*. Гаснохроматографска анализа (енг. *Gas Chromatography, GC*) узорака целе нафте рађена је на гасном хроматографу *Хроматек Кристалл 9000* са уграђеним пламенојонизујућим детектором. Узорци деемулгованих нафти су растворени у угљен-дисулфиду, у масеном односу 1:10, па затим инјектовани у испаривач помоћу аутоматског инјектора. 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. За гаснохроматографско-масеноспектрометријску анализу (енг. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS*) узорци нафти су раздвојени на засићену, ароматичну и поларну

фракцију применом хроматографије на микроколони. Засићена и ароматична фракција су анализирани гаснохроматографско-масеноспектрометријском методом на инструменту 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*. Анализа масених спектра, идентификација једињења и интеграција пикова у хроматограмима укупне јонске струје и масеним фрагментограмима урађена је помоћу програма *Agilent Technologies MSD ChemStation Data Analysis Software F.01.00.1903*. Апсорпциони инфрацрвени спектри су снимани помоћу *Thermo Fisher Scientific Nicolet 380* инфрацрвеног спектрометра са Фуријеовом трансформацијом и деутерисаним триглицин-сулфатним (*DTGS*) детектором. Велики вискозитет и јака апсорпција нафте су онемогућили добијање спектра помоћу ћелије за течне узорке или *KBr* пилуле. Ове потешкоће су избегнуте коришћењем технике за ометену тоталну рефлексију и *Smart Orbit Diamond ATR* ћелије, која је обезбедила поузданост и лаку изводљивост 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*. 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, што је омогућило 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 нафте 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 (представнику нормалних алкана) и сквалану (представнику изопреноида), као и у њиховим смешама у масеним односима 1:3, 1:1 и 3:1.

Поглавље Резултати и дискусија подељено је у три велике целине (свака од њих садржи десетак одељака) у којима су изложени и детаљно продискутовани резултати ове дисертације. Прва целина обухвата интерпретацију резултата физичко-хемијских анализа нафте у сваком од испитиваних једанаест нафтних и нафтно-гасних поља. У другој целини најпре је утврђено порекло и средина таложења прекурсорке органске супстанце, степен зрелости и степен биодеградације нафте нафтног поља „Турија север“, за које детаљна органско-геохемијска студија до сада није рађена. Даље су детаљно анализирани и интерпретирани инфрацрвени спектри нафте из овог нафтног поља и изабрани најпоузданији параметри. У последњем делу друге целине урађено је поређење резултата инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера за нафте нафтног поља „Турија север“. У трећој целини су интерпретирани нафте 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 биле органско-геохемијски окарактерисане. И за њих је, као и за туријске нафте, према биомаркерским „фингерпринтовима“ прво утврђено порекло и средина таложења прекурсорке органске супстанце, степен зрелости и степен биодеградације (тј. геолошка историја). На основу тих резултата, нафте из свих испитиваних нафтних и нафтно-гасних поља класификоване су у пет група, према пореклу и средини таложења. Даље су детаљно анализирани и интерпретирани инфрацрвени спектри нафте из свих наведених поља. Следећи одељак у трећој целини подразумевао је корелацију резултата инфрацрвене спектроскопије са класификацијом нафте која је проистекла из анализе биолошких маркера. Последњи одељак трећег поглавља подразумева примену *FTIR* спектра за

одређивање односа броја метиленских и метил група у алифатичним компонентама нафте.

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

Поглавље Литература садржи 244 референце, наведене по абecedном реду и обухвата публикације релевантне за област истраживања.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

Главни циљ докторске дисертације је да се по први пут испита применљивост параметара добијених помоћу инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (енг. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*) за процену порекла, средине таложења, матурисаности и степена биодеградације нафте. Истраживање је изведено на опсежном скупу узорака нафте (90) из најзначајнијих нафтних поља (НП; „Турија север“, „Иђош“, „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“) и нафтно-гасних поља (НГП; „Велебит“, „Киkinда“, „Киkinда северозапад“, „Мокрин“, „Палић“, „Јерменовци“ и „Сираково“) српског дела Панонског басена. Најпре су одређени општи физичко-хемијски параметри (густина, вискозитет, садржај парафина и асфалтена, киселински број, тачка течења, карактеристике дестилације на атмосферском притиску и угљенични остатак), који су дали општу слику о нафтама и податке битне за њихову експлоатацију, транспорт, складиштење и прераду. Затим је геолошка историја нафте 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 (алкилнафтадена, фенантрена, метилфенантрена, дибензотиофена, метилдибензотиофена, изорениератана, метилованих 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-хромана и триароматичних стерана). Следећа фаза истраживања обухватила је анализу нафте применом *FTIR* спектроскопије. У том контексту прво је оптимизирана метода за анализу нафте помоћу технике за ометену тоталну рефлексију (енг. *Attenuated Total Reflectance, ATR*), а затим је изведена детаљна анализа инфрацрвених спектра. Коначно, резултати истраживања нафте на молекулском нивоу корелисани су са резултатима *FTIR* спектроскопије.

Анализом физичко-хемијских параметара, закључено је да су за прераду у нафтне деривате најпогодније нафте из НГП „Палић“, „Мокрин“, „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“, а најмање подесне нафте из НП „Брадарац-Маљуревац“ и „Маљуревац-Бубушинац“.

На основу детаљне интерпретације биолошких маркера и ароматичних једињења, утврђено је да се испитиване нафте разликују према пореклу (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 степену 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 редукиционој 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). 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 „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.

На основу детаљне анализе инфрацрвених спектра, установљено је да су за карактеризацију нафти најприменљивије валентне асиметричне вибрације метиленске и метил групе, редом на $2917-2921\text{ cm}^{-1}$ и $2951-2954\text{ cm}^{-1}$, 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. 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 биомаркерске и *FTIR* анализе, 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 рефлексацију витринита у опсегу 0,60-0,97 %). У циљу процене утицаја биодеградације на однос CH_2/CH_3 , анализиране су биодеградоване нафте, за које је на основу биомаркерских „фингерпринтова“ установљено да су на првом (узорци Ki-111 и Ki-152 из НГП „Кикинда“), трећем (нафте НП „Јерменовци“ и узорак Ki-128 из НГП „Кикинда“) или четвртом степену биодеградационе скале (нафте НГП „Велебит“ и узорак Kisz-003 из НГП „Кикинда северозапад“). Добијени резултати показују да биодеградација 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 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 и осетљивијом проценом дужине алифатичног низа у нафти од конвенционалног параметра *ACL* (енг. *Average Chain*

Length), 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 биодеградоване 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.

Резултати ове дисертације имају и фундаментални и примењени значај. Фундаментални допринос се огледа у процени геолошке историје нафти из најважнијих лежишта у српском делу Панонског басена, које до сада нису испитиване, као и у оптимизацији методе за анализу нафти *FTIR* спектроскопијом и одређивању одговарајућих параметара, поузданих за карактеризацију нафти. Апликативни значај подразумева примену *FTIR* спектроскопије као брзе и ефикасне методе за прелиминарну карактеризацију, континуално праћење и контролу својстава нафти у нафтним компанијама. Ово је веома значајно, будући да је дозвола за израду дисертације и објављивање радова добијена од стране НИС а.д. Нови Сад, где је докторанд запослен и Министарства одбране Републике Србије, пошто је реч о ресурсу од стратешког значаја за нашу земљу.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Развој инструменталних техника за идентификацију појединачних једињења (*GC-MS*, *GC-MS/MS*) и мерење изотопског састава угљеника и водоника, како у целим нафтама и њеним фракцијама, тако и у појединачним *n*-алканима [1], потиснуо је *FTIR* спектроскопију у други план. Међутим, због брзине, ефикасности и једноставне припреме узорака, ова метода је последњих година добила значајно место у испитивању нафти. У недавно објављеним радовима, резултати *FTIR* спектроскопске анализе су углавном коришћени за процену општих физичко-хемијских параметара нафте, као што су садржаји појединих дестилационих производа и остатка нафте при дестилацији [2] или киселински број [3].

У ранијим радовима, рачунати су односи из свих идентификованих апсорпционих трака у инфрацрвеним спектрима нафти, без обзира на њихов интензитет и могућа преклапања. Тако су, на пример, нашироко коришћене траке валентних вибрација карбонилне групе и валентне вибрације које потичу од веза између угљеникових атома у ароматичном прстену и деформационе вибрације ван равни за C–H везу у ароматичном прстену, упркос ниској обилности [4]. Такође, често су за израчунавање параметара коришћене деформационе вибрације метиленских и метил група, упркос познатој чињеници да се траке деформационих симетричних вибрација метиленске групе и деформационих асиметричних вибрација метил групе преклапају [5]. Последично, параметри добијени на овај начин, као што су индекс алифатичности, индекс ароматичности и индекс садржаја кисеоничних једињења, само су демонстрирали применљивост *FTIR* спектроскопије за анализу нафти, будући да су класификовали нафте из нафтних поља Бразила, Венецуеле и Алжира у три групе, у складу са различитим географским локалитетом, без објашњења суштинских геохемијских разлога за њихово разликовање [6]. У раду *Permanyer* и сарадника [7] анализирано је само 6 узорака нафти из нафтног поља Алам Ел Буеиб у Египту и закључено да параметри *FTIR* спектроскопске анализе на исти начин класификују нафте, као и резултати односа појединачних *n*-алкана из гасно-хроматографске анализе, што су аутори повезали са резервоарском геохемијом, односно присуством или одсуством раседа (вертикалних конекција) између резервоарских јединица, без икакве

интерпретације геолошке историје нафти. Сличан пример је поређење резултата *FTIR* спектроскопске анализе и гаснохроматографско-масеноспектрометријске анализе на седам узорака нафти из три нафтна поља у Бразилу [8], где је констатовано да се нафте класификују на исти начин помоћу обе методе и да се индекс дужине алифатичног низа, у комбинацији са индексом разгранатости (израчунатим на основу трака деформационих вибрација метиленске и метил групе), може користити за разликовање биодеградованих и небиодеградованих нафти. У најскоријем раду из ове тематике, *Zhang* и сарадници [4] су дефинисали неколико нових параметара, који су засновани на симетричним и асиметричним валентним и деформационим вибрацијама метил и метиленских група. Наведени односи су корелисани са параметрима биомаркерске анализе и нађено је да асиметрични вибрациони индекс метиленске групе ($SA = A_{2962}/\Sigma A$; ΣA = сума апсорпционих трака, A , на 3160, 2962, 2874, 2720, 1700, 1457, 1372, 1160, 1070, 960, 880, 817 и 728 cm^{-1}) и индекс симетричности 2 ($AS2 = A_{2874}/A_{1372}$) корелишу са салинитетом средине. Међутим, није дато никакво рационално геохемијско објашњење за ову сагласност, која може бити и случајна, будући да је у истраживању коришћено само 14 узорака нафти из истог нафтног поља у алкалном језерском басену Цунгар у Кини, стратиграфске припадности доњег перма. У истом истраживању учињен је покушај да се шест параметара повежу са матурацијом, међутим по три од ових шест показивали су супротне трендове. Недостатак оваквог приступа који узима у обзир траке или пикове без обзира на интензитет и преклапања, назначили су и сами аутори, а као резултат добијени су изузетно уски опсези параметара *FTIR* спектроскопске анализе (на пример, поменути SA 0,30–0,35; $AS2$ 0,86–0,92; индекс алифатичности 0,94–0,97; индекс садржаја кисеоничних једињења 0,02–0,05), који су само показали корелацију са појединим биомаркерским односима, али нису омогућили релевантну класификацију нафти. Инфрацрвени спектри у овом раду испитиваних нафти из најзначајних нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена показали су генералну сличност како међусобом, тако и са инфрацрвеним спектрима нафти из литературе [4, 6, 7, 8]. Међутим, за разлику од поменутих истраживања, у овом раду је коришћен однос најинтензивнијих, потпуно раздвојених пикова асиметричних валентних вибрација метиленских (2917–2921 cm^{-1}) и метил (2951–2954 cm^{-1}) група, које су на удаљености од бар 30 cm^{-1} , означен као степен разгранатости CH_2/CH_3 , а промене и трендови овог параметра објашњени су суштинским геохемијским сазнањима. Пикови симетричних валентних вибрација нису узети у прорачун, због чињенице да се пик симетричних валентних вибрација метил групе на 2868–2871 cm^{-1} у већини узорака јавља у виду „рамена“. Пикови на 1600 cm^{-1} и 810 cm^{-1} , који редом одговарају валентним вибрацијама веза између угљеникових атома у ароматичном прстену и деформационим вибрацијама ван равни за C–H везу у ароматичном прстену, као и пик на 1700 cm^{-1} (валентне вибрације карбонилне групе) су изузети због изузетно ниске обилности у свим нафтама. Последње је у сагласности са ниским вредностима укупног киселинског броја (одређеним у овом раду), чак и у биодеградованим нафтама. Деформационе вибрације метиленских и метил група нису узете у прорачун због у литератури познатог преклапања деформационих симетричних вибрација метиленске групе и деформационих асиметричних вибрација метил групе, које је запажено и у овом истраживању [5]. Степен разгранатости CH_2/CH_3 је показао добру сагласност са резултатима анализе биомаркера. 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 прекурсорске органске супстанце. Нафте претежно акватичног порекла, таложене у редукционој бракичној до маринској средини се карактеришу вредностима односа $\text{CH}_2/\text{CH}_3 \leq 2,30$; нафте претежно акватичног порекла, таложене у маринско-делтној дисоксичној до

субоксичној средини у опсегу 2,30-2,50; нафте са умереним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу, таложеном у дисоксичној до оксидационој слатководној или бракичној средини, у опсегу 2,50-2,75; нафте за значајним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу таложеном у редукционој средини у опсегу 2,75-3,00 и нафте са значајним уделом сувоземних биљака у прекурсорском материјалу, таложеном у субоксичној до оксидационој средини $\text{CH}_2/\text{CH}_3 > 3,00$. 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 %). Добијени резултати показују да биодеградација 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 cm^{-1} ка нижим таласним бројевима, што је приписано повећању односа *trans/gauche* конформера алифатичних ланаца. Овакав резултат добијен је и при испитивању битумена [9].

У овом истраживању 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 нафти од конвенционалног параметра *ACL* (енг. *Average Chain Length*) [1], 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 биодеградоване 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.

У контексту испитивања зрелости нафти, потврђени су резултати недавног истраживања *Chen* и сарадника [10] да је израчуната рефлексија витринита на основу метилдобензотиофенског матурационог параметра, *MDBTR* применљива само за нафте чија матурисаност одговара касној фази генерисања нафте.

Литература:

1. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 680 pp.
2. Yang S-B., Moreira J., Li Z. (2022) Predicting crude oil properties using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and data-driven methods. *Digital Chemical Engineering* **3**, 100031. <https://doi.org/10.1016/j.dche.2022.100031>
3. Rivera-Barrera D., Rueda-Chacón H., Molina D. (2020) Prediction of the total acid number (tan) of colombian crude oils via ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Talanta* **206**, 120186. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120186>
4. 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. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02586>

5. Smith B.C. (1998) *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach* (1st Edition). CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, USA, 282 pp.
6. 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. <https://doi.org/10.1366/000370206776342508>
7. 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. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00211-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00211-3)
8. 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. <https://www.researchgate.net/publication/28164717>
9. dos Santos S., Poulidakos 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.01.002>
10. 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. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03558>

Г. Научни радови објављени у међународним часописима и саопштења са скупова који су део докторске дисертације

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у истакнутом међународном часопису (M22) и једном раду штампаном у међународном часопису (M23). На оба рада кандидат је први аутор. Поред тога, резултати истраживања су изложени у три саопштења на међународним научним скуповима штампана у изводу (M34).

Рад у истакнутом међународном часопису (M22)

1. Stevanović J., Rakitin A.R., Stojanović K. (2021) Correlation between the Stretching Vibrations of Aliphatic Groups and the Structural and Geochemical Properties of Crude Oils of the Same Genetic Type Using the Case of the Turija-Sever Oil Field, Pannonian Basin, Serbia. *Petroleum Chemistry* **61**, 1002-1010. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090024> (Engineering, Petroleum 12/20; IF₂₀₂₀ = 1,029)

Рад у међународном часопису (M23)

1. Stevanović J., Rakitin A.R., Kojić I., Vuković N., Stojanović K. (2022) Significance of infrared spectroscopic branching factor for investigation of structural characteristics of alkanes, geochemical properties and viscosity of oils. *Journal of the Serbian Chemical Society* **87**, 41-55. <https://doi.org/10.2298/JSC210830091S> (Chemistry, Multidisciplinary 153/180; IF₂₀₂₁ = 1,100)

Саопштења на међународним научним скуповима штампана у изводу (M34)

1. Stevanović J., Teslić S., Kharchenko I.P., Vuković N., Stojanović K. (2018) Organic geochemistry of crude oils from the Turija oil field (SE Pannonian Basin, Serbia). 10th International Conference “Oil and Gas Chemistry”, Tomsk, Russia, October 01-05, 2018. Proceedings, p. 697. ISBN: 978-5-94621-740-8. Publisher: IFPM and IHN of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk. <https://doi.org/10.17223/9785946217408/446>
2. Stevanović J., Vuković N., Stojanović K. (2019) Origin of oils and source rocks characterization of the Turija-Sever oil field (SE Pannonian Basin, Serbia). 29th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2019), Gothenburg, Sweden, September 01-06, 2019. Volume 2019, p. 1-2, ISBN: 978-946282304-4. Publisher: European Association of Geoscientists & Engineers. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201902803>
3. Stevanović J., Rakitin A.R., Stojanović K. (2021) Applicability of infrared aliphatic stretching region for characterisation of oils of the same genetic type. 30th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2021), Online, September 12-17, 2021. Volume 2021, p. 1-2, Publisher: European Association of Geoscientists & Engineers. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202134140>

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације је проверена 29. јула 2024. године на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018). Помоћу програма “*iThenticate*”, утврђено је да количина подударана текста износи 6%. Подударности су последица цитата, личних имена и звања, библиографских података у коришћеној литератури, назива и скраћеница органских једињења и инструменталних техника, то јест тзв. општих места и појмова, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове докторске дисертације, што је у складу са чланом 9. овог Правилника. Стога, Комисија сматра да је докторска дисертација Јелене З. Стевановић оригинална, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације Јелене З. Стевановић под насловом **„Процена геолошке историје нафте применом инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера“** закључила да је кандидат успешно одговорио на све постављене задатке и циљеве. Истраживање је изведено на опсежном скупу узорака нафте (90) из 11 најзначајнијих нафтних и нафтно-гасних поља у српском делу Панонског басена („Турија север“, „Иђош“, „Брадарац-Маљуревац“, „Маљуревац-Бубушинац“, „Велебит“, „Кикинда“, „Кикинда северозапад“, „Мокрин“, „Палић“, „Јерменовци“ и „Сираково“).

На основу детаљне интерпретације биолошких маркера и ароматичних једињења, утврђено је да се испитиване нафте разликују према пореклу, карактеристикама средине таложења, термичкој матурираности (од ране, па до почетка касне фазе генерисања нафте) и степену 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 анализирани нафте НПП „Палић“, нафте из западног дела НП „Турија север“, нафте из северозападног дела НПП „Мокрин“ – узорци Мк-067 и Мк-072). Другу групу чине нафте постале од органске супстанце претежно акватичног порекла, таложене у маринско-делтној дисоксичној до субоксичној средини (све анализирани нафте НПП „Киkinда“ и „Киkinда северозапад“, нафте из југоисточног дела НПП „Мокрин“ – узорци Мк-011 и Мк-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 анализирани нафте НПП „Сираково“, узорци Bra-Malј-002 и Bra-Malј-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 анализирани нафте НП „Маљуревац-Бубушинац“ и узорак Bra-Malј-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.

На основу детаљне анализе инфрацрвених спектра, установљено је да су за карактеризацију нафте најприменљивије валентне асиметричне вибрације метиленске и метил групе, редом на $2917-2921\text{ cm}^{-1}$ и $2951-2954\text{ cm}^{-1}$, 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, а промене и трендови овог параметра објашњене су суштинским геохемијским сазнањима. Вредност овог параметра континуално расте са порастом удела копнених биљака у прекурсорском материјалу. 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. 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 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 нафте 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 %). Добијени резултати показују да биодградација има утицај на степен разгранатости CH_2/CH_3 , независно од порекла и степена зрелости нафте, и да доводи до смањења вредности овог параметра за 0,20-0,25. 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. У овој дисертацији утврђена је линеарна зависност која омогућава израчунавање односа броја метиленских и метил група $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ у алифатичним компонентама нафте на основу параметра CH_2/CH_3 . Израчунате вредности $N(\text{CH}_2)/N(\text{CH}_3)$ за испитиване нафте су 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 компонента 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 биодградоване 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 *GC-FID* или *GC-MS* анализе.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у истакнутом међународном часопису (M22), једном раду штампаном у међународном часопису (M23) и три саопштења на међународним научним скуповима штампаним у изводу (M34). На свим публикацијама кандидат је први аутор.

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

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду – Хемијског факултета да поднету докторску дисертацију **Јелене З. Стевановић** под насловом „**Процена геолошке историје нафти применом инфрацрвене спектроскопије и анализе биолошких маркера**“ прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

Комисија:

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

У Београду, 5. августа 2024. године