

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Gordana Đ. Gajica

**PROUČAVANJE NAFTNO-GASNOG
POTENCIJALA POVLATNOG SLOJA
ULJNIH ŠEJLOVA LEŽIŠTA
„ALEKSINAC”**

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Gordana Đ. Gajica

**THE STUDY OF OIL AND GAS
POTENTIAL OF THE UPPER LAYER OF
„ALEKSINAC” OIL SHALE DEPOSIT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

Mentor:

dr Branimir Jovančičević,
redovni profesor
Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

dr Ksenija Stojanović,
vanredni profesor
Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

dr Aleksandar Kostić,
redovni profesor
Rudarsko-geološkog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

dr Aleksandra Šajnović,
viši naučni saradnik
Centra za hemiju
Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnica

Ova disertacija urađena je u okviru realizacije projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije br. 176006 „Geohemijska ispitivanja sedimenata – fosilna goriva i zagađivači životne sredine”.

Na neposredan ili posredan način dosta ljudi je učestovalo u izradi ove disertacije i doprinelo njenom završetku i konačnom izgledu, stoga bih na ovoj stranici želela da im se zahvalim.

Mentoru dr Branimiru Jovančičeviću se najiskrenije zahvaljujem na ukazanom poverenju i prilici da budem deo njegovog istraživačkog tima, na prilikama koje mi je prižio da učim i da se razvijam u svetu nauke i stičem nova iskustva. Takođe, zahvalila bih mu se na savetima i stručnoj pomoći tokom izrade i pisanja disertacije, ali i na podršci i razumevanju.

Dr Kseniji Stojanović se najsrdačnije zahvaljujem na savetima tokom eksperimentalnog rada i početnom učenju o osnovnim saznanjima u identifikaciji biomarkera. Najiskrenije bih joj se zahvalila i na savetima tokom pisanja naučnih radova, na sistematičnosti i metodičnosti koju sam naučila od nje, kao i na podršci i razumevanju tokom izrade disertacije.

Dr Aleksandru Kostiću se najsrdačnije zahvaljujem na pomoći oko pretraživanja literature i oko njenog razumevanja, kao i na korisnim stručnim savetima tokom izrade ove disertacije. Najiskrenije bih mu se zahvalila na razumevanju i mnogobrojnim savetima i sugestijama tokom pisanja disertacije koji su bili od nemerljivog značaja i doprineli su da ova disertacija dobije svoju konačnu formu.

Dr Aleksandri Šajnović bih se posebno zahvalila na mnogobrojnim savetima, pomoći i podršci tokom svih faza izrade i pisanja disertacije, kao i na lepom druženju. Najiskrenije bih joj se zahvalila na beskrajnom strpljenju i razmevanju koje je imala u radu sa mnom tokom pisanja radova i disertacije a koji su mi bili od velikog značaja.

Dr Milanu Atonijeviću sa Faculty of Engineering & Science (University of Greenwich, UK) izražavam posebnu zahvalnost na omogućenom snimanju TG, XRD, ICP-OES i ICP-MS analiza.

Dr Ian Slipperu sa Faculty of Engineering & Science (University of Greenwich, UK) jako sam zahvalna na velikoj pomoći i trudu koji je uložio u interpretaciji XRD rezultata.

Nikoleti Aleksić, asistentu Rudarsko-geološkog fakulteta najlepše hvala na urađenim Rock-Eval pirolizama.

Peri Arsiću i Žarku Bučalini veliko hvala na pomoći oko izvođenja pirolitičkih eksperimenata.

VELIKO HVALA dragim kolegama dr Sanji Stojadinović, Ivanu Kojiću, dr Konstantinu Ilijeviću, Jovani Orlić, Filipu Flahoviću, dr Snežani Štrbac, Peri Arsiću, dr Vladimiru Beškoviću i dr Nikoli Vučkoviću na pomoći u različitim oblastima i na različit način tokom finalizacije doktorske disertacije....ali i na lepom druženju. Posebno bih se zahvalila dr Milici Kašanin-Grubin koja mi je pomagala oko razumevanja geloških pojmova, ali i na lepom druženju, razumevanju i razgovorima koje smo vodile a koji su mi mnogo značili i ohrabrivali me. Veliko hvala i dragim kolegamicama dr Gorici Veselinović i dr Olgi Cvetković na lepom druženju i podršci.

Iskrenu zahvalnost dugujem svojim dragim prijateljima koji su mi pružali veliku podršku i koji me nisu zaboravili iako često nisam imala vremena za njih, a posebno bih se zahvalila kumi Mini, Jovani, Merić, Sneži i kuma Gagi....zaista sam srećna što vas imam. Kumi Mini dugujem veliko hvala na nesebičnoj pomoći i podršci da se ova disertacija finalizira. Maši Đoković sam neizmerno zahvalana na pomoći oko tehničke obrade slika.

Veliko hvala teta Mili i kija Kuli na velikoj podršci tokom nastanka ove disertacije, ali i tokom celog školovanja.

Beskrajno hvala mojoj porodici Niki, Janisu, Mariji, Vasilisu, zetovima Mirku i Zoranu, sestrama Biljani i Tatjani, divnim sestricima Aleksi, Marku, Maksimu i Andreju, i MAMI na ljubavi i podršci, što su imali razumevanja za moj manjak vremena i strpljena....bez njih ova disertacija ne bi ugledala svetlost dana.

Neko ko nije bio sa mnom dok sam radila disertaciju, a čiju ljubav nosim u srcu i davala mi je snage da prevaziđem sve teške momente sa kojima sam se susrela tokom nastanka disertacije, je moj TATA....njemu posvećujem ovu disertaciju.

Gordana Đ. Gajica

Izvod

Proučavanje naftno-gasnog potencijala povlatnog sloja uljnih šejlova ležišta „Aleksinac”

U okviru ove disertacije ispitivani su uzorci uljnih šejlova i bituminoznih laporaca koji potiču iz povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta (blok „Dubrava”). Istraživanjima u okviru ove disertacije po prvi put detaljno je geohemijski okarakterisan povlatni sloj uljnih šejlova, koji je znatno deblji i pristupačniji te lakši za eksploataciju i preradu.

Ispitivanja organske supstance (OS) pokazala su da je ona u značajnoj meri očuvana, formirana pretežno od algalnih prekursorskih organizama sa izvesnim primesama viših kopnenih biljaka, staložena u redukcionoj alkalnoj brakično-slatvododnoj jezerskoj sredini, i da je na niskom stepenu zrelosti. Organska supstanca većine analiziranih uzoraka pretežno je sačinjena od kerogena tipa I i/ili tipa II. Ovi tipovi kerogena imaju veliki sadržaj vodonika i stoga imaju visok potencijal za generisanje tečnih ugljovodonika.

Na osnovu stepena obogaćenja (K_i) i faktora obogaćenja (EF) utvrđeno je da su uzorci samo obogaćeni sa Mo i Cs.

Analizom najpotencijalnijih uzoraka utvrđeno je da se veći prinosi sintetičke nafte dobijaju u otvorenom sistemu pirolize u poređenju sa zatvorenim. Prinosi ugljovodonika u pirolizatima iz otvorenog sistema odgovaraju vrednostima za matične stene sa odličnim potencijalom, dok u zatvorenom ukazuju na vrlo dobar. Dobijeni rezultati pokazuju da u otvorenom sistemu pirolize količina OS ima veći uticaj na generisanje sintetičke nafte nego tip kerogena, dok je u zatvorenom sistemu u uslovima kojima se intenzivnije simuliraju maturacione promene OS situacija obrnuta.

Sastav dobijene „sintetičke nafte” ima određene nepoželjne karakteristike, zbog relativno velikog sadržaja olefina (otvoren sistem) i polarnih jedinjenja (zatvoren sistem), što može zahtevati dodatni tretman pre upotrebe i poskupljuje proces dobijanja.

Ključne reči: uljni šejlovi, Aleksinačko ležište, biomarkeri, Rock-Eval, termogravimetrijska analiza, otvoren i zatvoren sistem pirolize, „sintetička nafta”

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Geohemija

UDK:

Abstract

The study of oil and gas potential of the Upper layer of „Aleksinac” oil shale deposit

In this thesis oil shale and bituminous marlston samples from the Upper layer of Aleksinac deposit (block Dubrava) were investigated. Within the investigation done in this thesis the Upper layer of oil shale, which is considerably thicker and more accessible, thus easier for exploitation and processing, was for the first time geochemically characterized in more detail.

The examinations of organic matter (OM) has shown that it is significantly preserved, formed mainly from algae precursor organisms with a certain input of higher terrestrial plants, deposited in reduced lacustrine alkaline brackish to freshwater environment, and it is in low degree of maturity. The OM of most analysed samples predominantly contains kerogen types I and/or II. These types of kerogen have high hydrogen content and therefore have a high potential for generation of liquid hydrocarbons.

Based on the degree of enrichment (K_i) and enrichment factor (EF) it was found that the investigated samples are enriched only in Mo and Cs.

Analysing the most potential samples it has been determined that a higher yield of shale oil is obtained in the open pyrolysis system in comparison to the closed one. The yields of hydrocarbons in pyrolysates from the open system correspond to the values for excellent source rock potential, while in the closed pyrolysis system indicate very good potential. The obtained results showed that the quantity of OM has a greater impact on the shale oil generation than the kerogen type in the open pyrolysis system, while in the closed system in conditions, which more intensively simulate maturity changes of OM, the situation is reversed.

The composition of obtained shale oil has certain undesirable characteristics due to the relatively high content of olefins (open system) and polar compounds (closed system), which may require additional treatment prior to use and increases the price of the entire process of obtaining shale oil.

Key words: oil shale, Aleksinac deposit, biomarkers, Rock-Eval, thermogravimetric analysis, pyrolysis in the open and the closed systems, shale oil

Scientific field: Chemistry

Specific Scientific field: Geochemistry

UDK:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	6
2.1. Uljni šejlovi i njihov značaj.....	6
2.2. Sredine sedimentacije uljnih šejlova	10
2.3. Klasifikacija uljnih šejlova.....	13
2.4. Sastav uljnih šejlova.....	16
2.4.1. Organska supstanca	16
2.4.1.1. Kerogen	16
2.4.1.2. Bitumen	22
2.4.1.2.1. Biomarkeri zasićene frakcije.....	24
2.4.1.2.2. Aromatični ugljovodonici	30
2.4.2. Neorganski deo	36
2.4.2.1. Litološki i mineralni sastav	36
2.4.2.2. Mikroelementi	39
2.5. Zrelost organske supstance.....	42
2.6. Metode za proučavanje naftno-gasnog potencijala	43
2.6.1. Piroлиза.....	43
2.6.2. Rock-Eval piroliza.....	50
2.6.3. Termogravimetrijska analiza	54
2.7. Resursi uljnih šejlova u svetu i kod nas	57
3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISPITIVANOG PODRUČJA.....	62
3.1. Geološka građa i karakteristike ležišta Aleksinac	62
4. PLAN I CILJ ISTRAŽIVANJA.....	68
5. EKSPERIMENTALNI DEO.....	72
5.1. Analiza organske supstance.....	72
5.1.1. Elementarna analiza.....	72
5.1.2. Ekstrakcija i frakcionisanje rastvorne organske supstance.....	72

5.1.3.	GC-MS analiza zasićene i aromatične frakcije bitumena.....	73
5.1.4.	Rock-Eval piroliza.....	74
5.1.5.	Termogravimetrijska analiza	74
5.1.6.	Piroliza u otvorenom i zatvorenom sistemu	74
5.2.	Analiza neorganske materije	75
5.2.1.	Rendgenska difraktometrijska analiza.....	75
5.2.2.	Indukovano kuplovana plazma sa optičkom emisionom i masenom spektrometrijom	76
6.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	77
6.1.	Geohemijske karakteristike povlatnog sloja ležišta Dubrava.....	77
6.1.1.	Opšte karakteristike organske supstance	77
6.1.1.1.	Količina organske supstance	77
6.1.1.2.	Kvalitet organske supstance	79
6.1.2.	Poreklo organske supstance.....	80
6.1.3.	Zrelost organske supstance	91
6.1.3.1.	Rock-Eval maturacioni parametri	91
6.1.3.2.	Maturacioni parametri zasićene frakcije	91
6.1.3.3.	Maturacioni parametri aromatične frakcije	92
6.1.4.	Sredina taloženja sedimentnih stena povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta	96
6.1.4.1.	Sastav neorganskog dela	96
6.1.4.2.	Molekulski sastav bitumena	102
6.1.5.	Mikroelementi povlatnog sloja uljnih šejlova kao potencijalne zagađujuće supstance u životnoj sredini	107
6.2.	Procena naftno-gasnog potencijala.....	114
6.2.1.	Rock-Eval piroliza.....	114
6.2.2.	Termogravimetrijska analiza	119
6.2.2.1.	Termičko ponašanje uljnih šejlova.....	120
6.2.2.2.	Uticaj brzine zagrevanja na gubitak mase.....	123
6.2.3.	Piroliza u otvorenom i zatvorenom sistemu	125
6.2.3.1.	Raspodela proizvoda pirolize	126
6.2.3.2.	Grupni sastav sintetičke nafte	127
6.2.3.3.	Molekulski sastav sintetičke nafte.....	130
6.2.3.3.1.	Sastav zasićene frakcije.....	130

6.2.3.3.2. Sastav aromatične frakcije	143
7. ZAKLJUČCI	150
8. LITERATURA	156

1. UVOD

Ispitivanje organske supstance uljnih šejlova i određivanje njenog naftno-gasnog potencijala zauzimaju značajno mesto u organsko-geohemijskim istraživanjima. Uljni šejlovi su fino-zrnaste glinovito-laporovite do karbonatne sedimentne stene koje sadrže promenljivu količinu organske supstance iz koje se zagrevanjem mogu dobiti tečni („sintetička nafta”) i gasoviti ugljovodonici. Neorganski deo čini najveći deo ovih sedimentnih stena i u njemu je organska supstanca dispergovana. Postoji nekoliko tipova uljnih šejlova, i oni se međusobno razlikuju po sastavu mineralnog dela, po količini i tipu organske supstance, kao i po bogatstvu i tipu ležišta. Uljni šejlovi su predmet mnogobrojnih istraživanja prvenstveno zbog ekonomskog značaja kao potencijalni izvori energije i industrijskih sirovina.

Industrija prerade uljnih šejlova je vrlo stara jer su oni od davnina privlačili pažnju, a retortovanje predstavlja osnovnu metodu za korišćenje uljnih šejlova. Smetnje u preradi uljnih šejlova predstavljaju ekonomski faktori, ali u današnje vreme i ekološko-tehnološki standardi. Da bi prerada uljnih šejlova bila ekonomski isplativa i ekološki prihvatljiva, a u isto vreme da bi dobijena sintetička nafta mogla konkurisati ceni sirove nafte, neophodni su novi tehnološki postupci prerade ili veća cena nafte. Za procenu naftno-gasnog potencijala i isplativosti prerade uljnih šejlova neophodna su geohemijska ispitivanja uzoraka, kao i fundamentalna i tehnološka istraživanja samih procesa prerade, odnosno pirolize. Ekonomičnost njihove eksploatacije i prerade zavisi i od geneze, sadržaja i tipa organske supstance, kao i od količine i kvaliteta sintetičke nafte koja se dobije pirolizom (*Ercegovac, 2002*). Iz svega navednog jasno je da istraživanja uljnih šejlova imaju multidisciplinarni karakter.

U Srbiji je otkriveno dvadeset nalazišta i dva ležišta uljnih šejlova iz perioda kenozoika. Aleksinačko ležište je naše najveće, najbogatije i najviše ispitivano ležište uljnih šejlova. Procenjene potencijalne rezerve uljnih šejlova u Srbiji iznose oko 5 milijardi tona, dok su resursi Aleksinačkih uljnih šejlova 2,1 milijarda tona (*Ercegovac et al., 2003*). Po dosadašnjim rezultatima geohemijskih istraživanja i tehnologija prerade procenjuje se da se iz uljnih šejlova Aleksinačkog ležišta u dužem vremenskom periodu može dobiti

sintetička nafta u količini koja odgovara procenjenim otkrivenim rezervama nafte u Srbiji, što ih čini dobrim potencijalnim izvorom nafte.

Uljne šejlove Aleksinačkog ležišta prvi je ispitivao Sima Lozanić krajem XIX veka, kada su urađene prve fizičke i hemijske analize u Srbiji (*Schwarzbauer & Jovančićević, 2015*). Prva tehnološka ispitivanja uljnih šejlova urađena su 1940. godine u Nemačkoj, dok su u Srbiji ovakva ispitivanja rađena u periodu 1953–1959 u pilot postrojenju u Pančevu u kome je izvršen postupak pirolize uljnih šejlova (*Matić et al., 1959*). Tokom poslednjih decenija uljni šejlovi iz Aleksinačkog ležišta ispitivani su od strane brojnih istraživača sa fokusom na fundamentalni pristup i mogućnost primene (*Šaban et al., 1980; Ercegovac & Vitorović, 1985; Ercegovac et al., 2003; 2009; Pfindt et al., 1988; 1990; Jovančićević et al., 1992; 1993; Vučelić et al., 1992; Skala et al., 1990; 1993; Žujović et al., 1995; 1998; Glumičić et al., 1996; Kašanin-Grubin et al., 1997; Obradović et al., 1997; Jelenković et al., 2008; Kostić i sar., 2008; Čokorilo et al., 2009*). Međutim, detaljna organsko-geohemijska karakterizacija i proučavanje naftno-gasnog potencijala uljnih šejlova povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta nikada nisu rađena. Budući da je Aleksinačko ležište naše najveće i najznačajnije ležište uljnih šejlova, jasno je da postoji interes i potreba za navedenim ispitivanjima.

Za istraživanja u okviru ove disertacije izabrani su površinski uzorci iz povlatnog sloja bloka „Dubrava” Aleksinačkog ležišta (*Kostić i sar., 2008*). Taj sloj je znatno deblji i pristupačniji i na taj način lakši za eksploataciju i preradu. Ciljevi ove disertacije su geohemijska karakterizacija povlatnog sloja uljnih šejlova Aleksinačkog ležišta (određivanje porekla, sredine taloženja i zrelosti organske supstance), određivanje njihovog naftno-gasnog potencijala (koristeći različite pirolitičke tehnike) i sadržaja mikroelemenata (zbog potencijalnog negativnog uticaja na životnu sredinu pri eventualnoj eksploataciji i korišćenju uljnih šejlova). Istraživanjima u okviru ove disertacije po prvi put je detaljno geohemijski okarakterisan povlatni sloj uljnih šejlova bloka Dubrava Aleksinačkog ležišta.

Karakterizacija organske supstance sedimentnih stena predstavlja glavni cilj u organsko-geohemijskim istraživanjima i bitan je korak u proceni naftno-gasnog potencijala (*Barker, 1974; Espitalié et al., 1977; Peters, 1986; Lafargue et al., 1998*). Najveći deo organske supstance uljnih šejlova se nalazi u obliku nerastvornog kerogena, iz kojeg se

zagrevanjem bez prisustva kiseonika (pirolizom) mogu dobiti tečni i gasoviti ugljovodonici. Rastvorna organska supstanca, iako je prisutna u malom procentu u uljnim šejlovima, može pružiti važne informacije o poreklu, klimi, sredini taloženja, starosti i zrelosti organske supstance. Kako najveći deo uljnih šejlova čini neorganski deo, analiza makroelemenata, mikroelemenata i mineralnog sastava je važna zbog toga što mogu da se koriste za određivanje uslova u sredini sedimentacije koji su doprineli očuvanju sedimentata bogatih organskom supstancom, kao i zbog njihovog uticaja na korišćenje i preradu uljnih šejlova (*Tissot & Welte, 1984*). Pored toga, određivanje sadržaja i distribucije mikroelemenata u uljnim šejlovima bitno je jer tokom njihove eksploatacije i upotrebe, može doći do njihove mobilizacije i koncentrovanja, te otpuštanja u životnu sredinu i ispoljavanja negativnog uticaja na živi svet ukoliko se nalaze u povišenim koncentracijama.

Naftno-gasni potencijal uljnih šejlova podrazumeva njihovu sposobnost da daju ugljovodonike. Generalno, naftno-gasni potencijal zavisi od količine, tipa i zrelosti organske supstance (*Tissot & Welte, 1984*). Kako su uljni šejlovi nezreli ili se nalaze na niskom stepenu zrelost, oni imaju pun potencijala da daju tečne i gasovite ugljovodonike. Bitan faktor pri proučavanju naftno-gasnog potencijala sedimentnih stena je i poreklo organske supstance sedimentnih stena jer ono utiče na kvalitet organske supstance a time i na tip ugljovodonika koji mogu da se dobiju njenom preradom (*Peters et al., 2005b*).

Postupci pirolize su bitni za proučavanje i preradu uljnih šejlova. Postoje različiti tipovi piroliza koji se koriste u laboratorijskim uslovima za proučavanje naftno-gasnog potencijala. Piroliza može da se izvodi u zatvorenom (autoklav, Au kapsula, hidrogenopiroliza, hidropiroliza, mikrotalasna piroliza) i otvorenom (protočni sistem, Rock-Eval piroliza, termogravimetrijska analiza, Fišer piroliza, fleš piroliza, laserska mikropiroliza) sistemu pirolize. Rock-Eval piroliza se često koristi za preliminarnu analizu sedimentnih stena sa ciljem da se odredi tip, količina, zrelost organske supstance kao i njen naftno-gasni potencijal (*Espitalie et al., 1977; Peters, 1986; Bordenave et al., 1993*). Termogravimetrijska analiza (TGA) se koristi da bi se predvidelo termičko ponašanje uljnih šejlova i po potrebi odredili kinetički parametri (*Jaber & Porbert, 1999; Bai et al., 2015; Jaber et al., 1999; Williams & Ahmad, 1999; 2000; Tiwari & Deo, 2012; Oja, 2015*). Piroliza u otvorenom (protočnom) i zatvorenom (autoklavu) sistemu koristiti se za simulaciju maturacionih promena organske supstance nezrelih sedimentnih stena i

detaljniju procenu naftno-gasnog potencijala (*Huizinga et al., 1988; Parsi et al., 2007; Stojanović et al., 2010*). Generativni potencijal i tip ugljovodonika koji nastaje tokom procesa pirolize pored toga što zavise od pirolitičkog sistema usko su povezani i sa tipom organske supstance koja je inkorporirana u kerogen, odnosno njenim hemijskim sastavom (*Tissot & Welte, 1984; Peters et al., 2005b; Sari & Aliyev, 2006*). Piroliza u otvorenom sistemu omogućava oslobađanje jedinjenja koja su vezana u strukturi kerogena i na taj način pruža uvid u prekursorsku biomasu koja je inkorporirana u strukturu kerogena. Piroliza u zatvorenom sistemu omogućava simulaciju maturacionih promena koje bi se dešavale u geološkim uslovima da su sedimenti dospeli na veće dubine, i za sagledavanje eventualnog procesa podzemnog retortovanja. Za razliku od Rock-Eval pirolize i TGA, ove dve pirolize omogućavaju određivanje prinosa i sastava proizvoda pirolize (*Monthioux et al., 1985; 1986, Huizinga et al., 1988, Parsi et al., 2007, Stojanović et al., 2010*). Sintetička nafta je glavni proizvod pirolize uljnih šejlova, pored nje nastaje gas i čvrst ostatak. Prinos proizvoda pirolize zavisi od tipa organske supstance, primenjenog tipa pirolize i uslova rada (temperatura, brzina zagrevanja, pritisak, vreme trajanja pirolize, odabir nosećeg gasa itd.). Sintetička nafta je vrsta nekonvencionalne nafte čiji je sastav sličan sastavu sirove nafte, ali ona sadrži veće količine olefina i polarnih jedinjenja koja sarže heteroatome (N, S, O). Prisustvo ovih jedinjenja čini je manje pogodnom od sirove nafte. Može se koristiti kao gorivo ili sirovina za proizvodnju naftnih derivata, rastvarača i hemikalija (*Akash et al., 2003; Bai et al., 2015*). Zavisno od namene sintetičke nafte može biti neophodan dodatani tretman da bi se smanjila količina nepoželjnih jedinjenja, što poskupljuje njenu konačnu cenu (*Akash et al., 2003; Lai et al., 2016*). Fundamentalna istraživanja procesa pirolize u laboratorijskim uslovima su neophodna da bi se odredio naftno-gasni potencijal, predvidelo termičko ponašanje uljnih šejlova i odredio prinos i sastav proizvoda pirolize u cilju mogućeg kasnijeg dizajniranja efikasnog pirolitičkog reaktora za industrijsku primenu.

Ova disertacija sastoji se od osam poglavlja. U teorijskom delu opisana je geneza, podela uljnih šejlova, sastav organskog i neorganskog dela uljnih šejlova, metode za proučavanje naftno-gasnog potencijala i rezerve uljnih šejlova u svetu i kod nas. O svemu ovome dat je pregled osnovnih literaturnih saznanja koja su bila neophodna za interpretaciju dobijenih rezultata. U trećem poglavlju opisane su geološke karakteristike Aleksinačkog ležišta, sa opisom bloka Dubrava odakle potiču uzorci korišćeni u ovoj disertaciji. Plan i

cilj istaživanja opisani su u četvrtom poglavlju. U eksperimentalnom delu opisane su metode koje su korišćene za analizu organskog i neorganskog dela uljnih šejlova, kao i za određivanje naftno-gasnog potencijala. Poglavlje rezultati i diskusija sastoji se od dva glavna poglavlja. U prvom poglavlju izneti su rezultati i interpretacija rezultata geoheimijskih ispitivanja, dok su u drugom poglavlju izneti rezultati i interpretacija rezultata određivanja naftno-gasnog potencijala uljnih šejlova povlatnog sloja bloka Dubrava Aleksinačkog ležišta. Celokupna diskusija o rezultatima sažeta je u zaključcima, a na kraju disertacije nalazi se spisak korišćene literature.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Uljni šejlovi i njihov značaj

Uljni šejlovi se definišu kao fino-zrnaste glinovito-laporovite do karbonatne sedimentne stene koje sadrže promenljivu količinu organske supstance (5–60 %) iz koje se zagrevanjem mogu dobiti tečni (sintetička nafta) i gasoviti ugljovodonici (Slika 1; Tissot & Welte, 1984; Ercegovac, 1990; Vitorović i Jovančićević, 2005). Mogu se naći na svim kontinentima i postoje različiti tipovi uljnih šejlova koji se međusobno razlikuju po sastavu mineralnog dela, po količini i tipu organske supstance (pretežno kerogena), po bogatstvu i tipu ležišta.

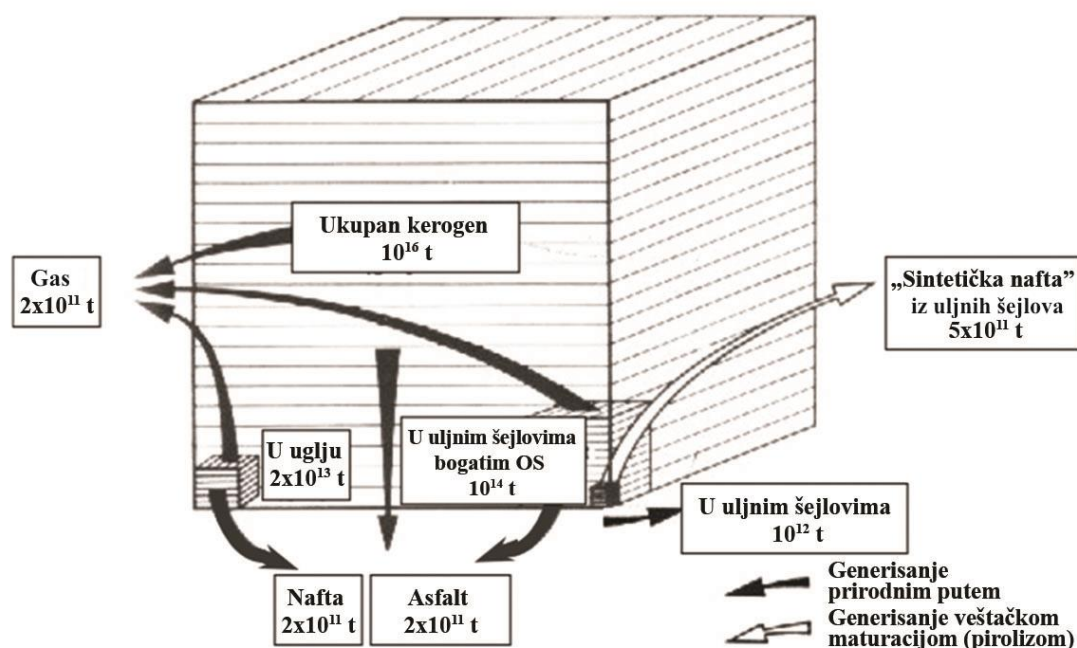


Slika 1. Karakterističan laminiran izgled uljnih šejlova
(www.geology.utah.gov/resources/energy/oil-shale/).

Za ovu vrstu sedimentne stene u svetu i kod nas koriste se različiti termini. U engleskoj literaturi koristi se termin *oil shale*, u ruskoj gorući škrljac (*горючие сланцы*), u francuskoj (*schistes bitumineux*) i nemačkoj (*ölschiefer*) se koristi termin koji odgovara prevodu bituminozni škrljac (Vitorović i Jovančićević, 2005). U našem jeziku su u upotrebi ili su se ranije koristili sledeći termini: parafinski škrljac, uljni škrljac, bituminozni škrljac i uljni glinac. Ni jedan od pomenutih termina ne odgovara u potpunosti sastavu ove sedimentne stene. Naziv parafinski škrljac koristio je Sima Lozanić ukazujući na mogućnost dobijanja parafina iz ulja dobijenog zagrevanjem ovih stena. Termini koji u nazivu imaju reč škrljac koriste se jer fina laminacija ovih stena može da podseti na škrljavu/pseudoškrljavu teksturu. Međutim, ovakvi nazivi su neadekvatni jer ukazuju na metamorfnu stenu i njenu škrljavu teksturu što uljni šejl kao

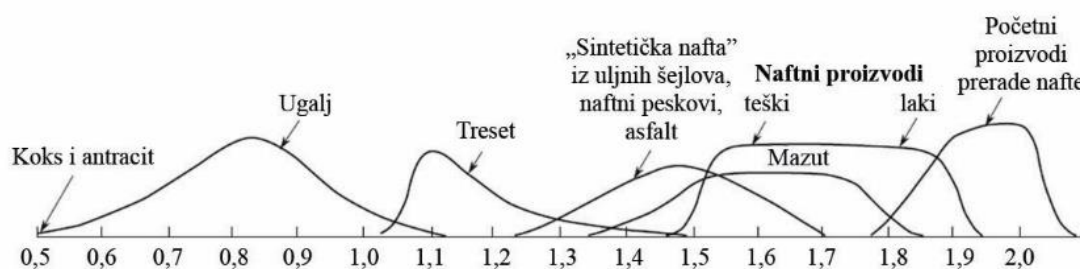
sedimentna stena nije. Termini poput uljni ili bituminozni takođe se smatraju neadekvatnim jer mogu da sugerišu da su ovi sedimenti natopljeni uljem ili bitumenom, što kod ovih stena nije slučaj. Zbog svega navedenog u ovoj disertaciji korišćen je naziv uljni šejl, koji odgovara engleskom terminu *oil shale*. Pojam šejl označava finoklastične sedimentne stene sa preko 65 % zrna manjih od 5 μm (1/200 mm; Lewan, 1978).

Uljni šejlovi spadaju u fosilna goriva zajedno sa naftom, ugljem i naftnim peskovima. Smatraju se potencijalnim izvorom energije jer sadrže veliku količinu čvrstih fosilnih ugljovodonika (10×10^{15} t) u obliku kerogena (Sert et al., 2009). Kerogen ima potencijal da bude najveći nekonvencionalni izvor ugljovodonika na Zemlji. Prema Durandu od količine kerogena koja se nalazi u uljnim šejlovima preradom bi se moglo dobiti 5×10^{15} tona sintetičke nafte, što je veća količina nafte nego što su njene procenjene rezerve (Slika 2; Durand, 1980). Takođe, smatraju se i nekonvencionalnim resursima nafte i gasa, jer je proizvodnja iz njih višestruko skuplja u odnosu na proizvodnju iz klasičnih ležišta nafte i gasa, i zahteva nestandardnu tehnologiju.



Slika 2. Raspodela ukupne količine kerogena i količine generisanih proizvoda (prilagođeno prema Durand, 1980; Vandenbroucke & Largeau, 2007).

Pored velikog sadržaja čvrstih fosilnih ugljovodonika uljnih šejlova u obliku kerogena na Zemlji, značajna karakteristika uljnih šejlova je i visok atomski H/C odnos (uljni šejlovi $> 1,7$; nafta 1,9; uglj 0,4–1,0) i jedinstven sastav organske supstance (OS) u odnosu na druga čvrsta fosilna goriva (Strizhakova & Usova, 2008). Na Slici 3 prikazane su vrednosti atomskog H/C odnosa u fosilnim gorivima i njihovim proizvodima.

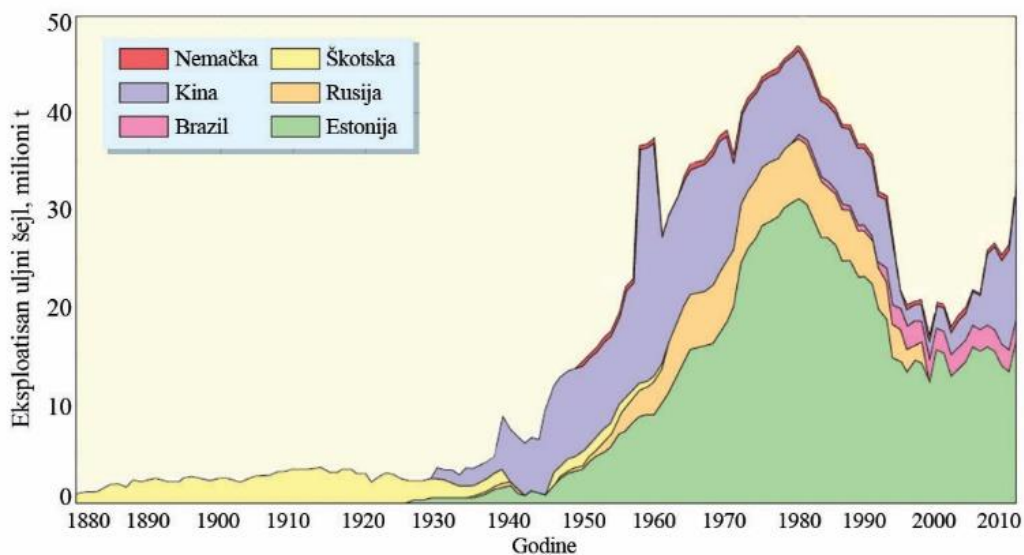


Slika 3. Atomski H/C odnosi u različitim fosilnim gorivima i njihovim proizvodima (Strizhakova & Usova, 2008).

Iz svega navedenog proizilazi značaj uljnih šejlova i mogućnosti njihovog korišćenja kao energetske (dobijanje sintetičke nafte i gasa, proizvodnja električne i toplotne energije) i industrijske (ugljenična vlakna, adsorbenti na bazi ugljenika, čađ, cigle, građevinski i dekorativni blokovi, aditivi za tlo, staklo, đubriva i izolacioni materijal od kamene vune) sirovine.

Industrija prerade uljnih šejlova vrlo je stara jer su oni od davnina privlačili pažnju kao izvor energije i industrijska sirovina. Sintetička nafta iz uljnih šejlova dobijena je još pre bušenja prvog komercijalnog izvora nafte. Prvi patentni za dobijanje sintetičke nafte iz uljnih šejlova nastali su u Škotskoj i Francuskoj u XIX veku. Mnoge zemlje imaju značajne rezerve uljnih šejlova, ali za sve zemlje ne postoje podaci o resursima i uljni šejlovi su korišćeni samo u nekim zemljama. Sintetička nafta iz uljnih šejlova samo je povremeno proizvođena, u „nuždi“, kada u nekim zemljama nije bilo dovoljno drugih energenata (npr. u Estoniji ili u Švedskoj za vreme II svetskog rata u Kvarntorpu) ili nije bilo dovoljno izvora nafte, pa se nije vodilo računa o ceni alternativnih goriva (npr. u zemljama bivšeg Sovjetskog Saveza i Kini).

Dyni je prikazao korišćenje uljnih šejlova u nekim od zemalja u periodu od 120 godina (Slika 4; Dyni, 2003). Sa Slike 4 vidi se da je maksimum korišćenja dostignut 1980. godine nakon čega upotreba naglo pada, a u pojedinim zemljama nakon 2000. godine ponovo raste, posebno u Estoniji (Allix et al., 2011). Pad se desio zbog razvitka naftne industrije i pada cene nafte, i tada je obustavljena prerada uljnih šejlova jer goriva dobijena iz uljnih šejlova nisu ni izbliza mogla da izdrže konkurenciju sa gorivima dobijenim preradom nafte. To je bilo prvenstveno zbog skupe i složene tehnologije prerade uljnih šejlova. Dvehiljaditih godina potrošnja naftnih proizvoda, kao i cena nafte, naglo su rasli pa su i istraživanja postupaka za dobijanje sintetičke nafte iz uljnih šejlova ne samo nastavljena, već su i intenzivirana, naročito u zemljama koje su oskudevale u rezervama nafte i zemljama koje su raspolagale ogromnim naslagama bogatih uljnih šejlova (Brazil, Sjedinjene Američke Države, države bivšeg Sovjetskog Saveza, Kanada, Kina). U današnje vreme uljni šejlovi se koriste i prerađuju u Estoniji (proizvodnja energije i sintetičke nafte), Kini (sintetička nafta, gas i električna energija), Brazilu (transportna goriva), Nemačkoj (cement i građevinski materijal), Australiji (goriva), Rusiji i Izraelu (električna energija; Brendow, 2003; Dyni, 2010; Wang et al., 2012).

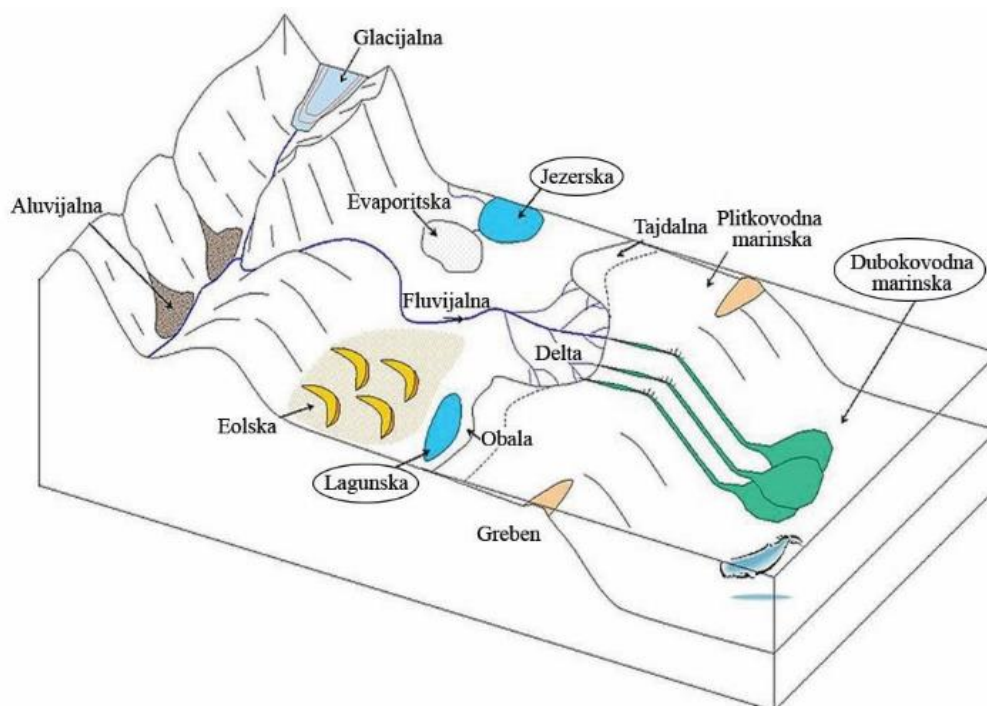


Slika 4. Korišćenje uljnih šejlova u pojedinim zemljama u periodu od 1880–2010 godine (prilagođeno prema Dyni, 2003; Allix et al., 2011).

2.2. Sredine sedimentacije uljnih šejlova

Uljni šejlovi su nastajali tokom svih geoloških doba, s tim što je najviše sedimenata uljnih šejlova nastalo tokom kenozoika (55 %), dok je znatno manje nastalo tokom mezozoika (9 %) i paleozoika (36 %; *Ercegovac, 2002*). Najviše su nastajali u orogenim basenima, kao i u starim aktivnim platformama (*Ercegovac, 2002*). Neki od ovih basena su kasnije bili izmenjeni tektonskim pomeranjima i vulkanskom aktivnošću (*Dyni, 2003*).

Uljni šejlovi su formirani u različitim sredinama sedimentacije uključujući velike slatkovodne do slane jezerske sredine, kontinentalna mora, kopnene i priobalne močvare zajedno sa naslagama uglja, male lagune, jezera i bare (Slika 5; *Dyni, 2010*). Stvaraju se i danas, a njihova geneza uglavnom je vezana za morske facije i lagunske sredine savremenih pustinjskih uslova (južna Australija) i jezerske sredine (Kazahstan; *Ercegovac, 1990*).



Slika 5. Sredine sedimentacije u kojima nastaju uljni šejlovi (zaokružene sredine u kojima najčešće nastaju uljni šejlovi; www.oresomeresources.com).

Količina i tip OS očuvane u sedimentima pod kontrolom su uslova sredine taloženja (sadržaj kiseonika, produkcija OS, cirkulacija vode i brzine sedimentacije) i mineralogije

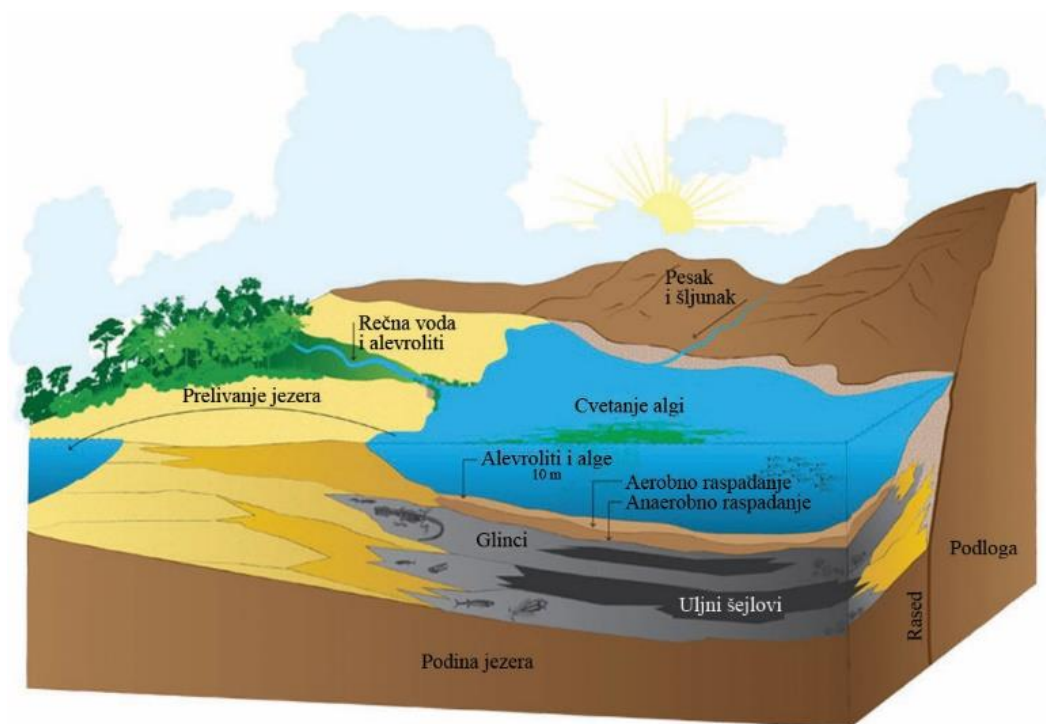
sedimenata (Barker, 1979; Hunt, 1996; Peters & Cassa, 1994). Na nastanak uljnih šejlova najveći uticaj imaju fizičko-hemijske osobine vodene sredine u kojoj dolazi do produkcije, akumulacije i transformacije OS, kao i klimatski uslovi, geografski uslovi i tektonski režim zemljine kore (Ercegovac, 1990). Nastajanje uljnih šejlova je dugotrajan proces, koji je vezan za mirne vodene sredine gde postoji velika produkcija organskog materijala. Za ove sredine je karakteristična ograničena količina kiseonika na dnu, često posledica stratifikacije, što dovodi do uslova koji sprečavaju oksidaciju OS i pogoduju njenom očuvanju i taloženju zajedno sa fino-zrnastim mineralnim materijalom (Ercegovac, 1990).

U sedimentacionim sredinama do razlaganja OS dolazi biohemijskim procesima pod dejstvom mikroorganizama (bakterija, gljiva, aktinomiceta; Ercegovac, 1990). Intenzitet tih procesa zavisi od prekursorskog materijala, količine kiseonika u vodi i fizičko-hemijskih uslova sredine. Ti procesi počinju u površinskim delovima vodene sredine u oksidacionoj sredini, sa porastom dubine smanjuje se količina kiseonika što dovodi do nastanka anaerobnih uslova, i u tim delovima dolazi do razgradnje i taloženja OS (Ercegovac, 1990). Bakterijski procesi su važni tokom taloženja OS u ranoj fazi dijageneze kod većine uljnih šejlova i dovode do promena OS koje doprinose amorfnosti uljnih šejlova (Tissot & Welte, 1984). Ovi procesi proizvode znatnu količinu gasova poput biogenog metana, ugljen-dioksida, vodonik-sulfida i amonijaka, koji mogu reagovati sa rastvorenim jonima u depozicionoj sredini i dovesti do formiranja autigenih minerala kao što su kalcit, dolomit, piriti i nekih amonijum feldspata (Dyni, 2010).

Izdvajaju se 3 glavne geološke sredine u kojima su nastajali uljni šejlovi (Ducan, 1976):

- **Veliki jezerski baseni** – posebno oni koji su nastali tokom formiranja orogenih planina bili su pogodne sredine za nastanak uljnih šejlova (Slika 6). U ovoj sredini javljaju se uljni šejlovi sa kerogenom tipa I. Mineraloški, ovi uljni šejlovi su laporoviti ili glinovito-karbonatni. Mogu da sadrže vulkanoklastični materijal poput tufova i minerale koji potiču iz slanih sredina (Tissot & Welte, 1984). U ovakvoj sredini nastala je formacija Green River eocenske starosti, Alberta serija donjeg karbona (Kanada) i kao i neka ležište kenozojske starosti u Kongu (Afrika; Ercegovac, 1990).

- **Plitka mora** – na kontinentalnim platformama i šelfovima su nastajali tanki slojevi uljnih šejlova, ali na vrlo velikoj površini. Uljni šejlovi koji su nastali u ovoj sredini mogu da imaju kerogen tipa I i II. Mineralni deo čine uglavnom minerali silicijum-dioksida i gline, mada i karbonati mogu biti prisutni (Tissot & Welte, 1984). U ovakvoj sedimentacionoj sredini su nastali crni šejlovi. Geografski su vrlo rasprostranjeni i postoji dosta ležišta crnih šejlova čija je geneza vezana za ove sredine, poput ležišta kambrijumske starosti u severnim delovima Sibira i Evrope, silurske u severnoj Africi, devonske u centralnoj i istočnoj Severnoj Americi i permske u južnim delovima Brazila, Urugvaju i Argentini (Ercegovac, 1990). U plitkim morima nastala su i ležišta koja su formirana spuštanjem geosinklinalnih basena (depresije velikih razmera; Tissot & Welte, 1984).
- **Mala jezera, močvare, lagune** – u ovim sredinama najčešće se javlja sapropelno-ugljeviti i ugljeviti tip kerogena. U svetu su retka ležišta u kojima su zajedno sa uljnim šejlovima nastajali i slojevi uglja, i tada se uljni šejlovi javljaju u povlatnom ili podinskom sloju uglja. Ovakva ležišta nađena su u permskim uljnim šejlovima St. Hilaire (Francuska), kenozojski Fušun (Kina), ležište gornjeg karbona u Kazahstanu, kod nas u Aleksinačkom ležištu miocenske starosti ali i u drugim nalazištima uljnih šejlova (Tissot & Welte, 1984; Ercegovac, 1990).

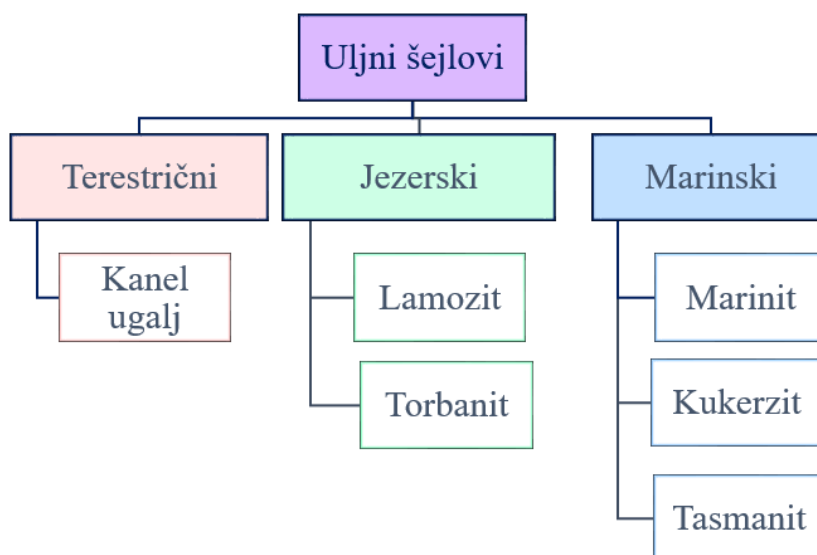


Slika 6. Primer nastanka jezerskog basena (www.qer.com).

2.3. Klasifikacija uljnih šejlova

Uljni šejlovi se razlikuju na osnovu sredine sedimentacije u kojoj su nastali, tipu OS koja potiče od prekursora koji su živeli u tim sredinama i sadržaju minerala.

Na osnovu sredine sedimentacije i organizama koji se javljaju u njima *Hutton* je uljne šejlove podelio na terestrične, jezerske i marinske (Slika 7; *Hutton, 1987*).



Slika 7. Klasifikacija uljnih šejlova (*Hutton, 1987*).

Terestrični uljni šejlovi

Prekursori ove grupe uljnih šejlova taloženi su u stajaćim vodama na kopnu sa ograničenom količinom kiseonika (*Speight, 2012*). Njihova OS bogata je lipidima iz viših kopnenih biljaka (*Hutton, 1987; 1991*). U ovu grupu spada kanel ugalj.

Kanel ugalj je smeđe do crne boje, izgrađen je od smola, spora, voskova, kutikula i tkiva kopnenih biljaka koje se obično javljaju u močvarama i plitkim jezerima. Ležišta ovog tipa su obično mala, ali mogu biti veoma bogata (*Hutton, 1987; 1991; Speight, 2012*).

Jezerski uljni šejlovi

Ovi uljni šejlovi taloženi su u slatkovodnim, brakičnim ili slanim jezerskim sredinama. Organska supstanca bogata je lipidima iz algi i/ili bakterija, a može da sadrži i ostatke viših biljaka. Ležišta ovih uljnih šejlova najčešće su mala, ali mogu biti i velika ležišta koja se prostiru na desetine hiljada kvadratnih kilometara poput formacije Green River

koja se prostire u državama Kolorado, Juta, Vajoming u SAD (Hutton, 1987; 1991; Speight, 2012). Ovu grupu uljnih šejlova čine tipovi lamozit i torbanit.

Lamoziti mogu biti svetlo- i sivo-smeđe, tamnosive do crne boje. Glavni sastojak OS je lamalginit koji potiče od jezerskih planktonskih algi. Pored njega u manjoj količini prisutni su i vitrinit, inertit, telalginit i bitumen (Hutton, 1987; 1991). Ovom tipu uljnih šejlova pripadaju uljni šejlovi iz Green River (SAD) i Kvinslend (Australija) ležišta (Dyini, 2006), kao i sva ležišta i nalazišta uljnih šejlova kod nas (Ercegovac, 1990).

Torbanit je crn uljni šejl, OS uglavnom čini telalginit, koji potiče od lipida algi tipa *Botryococcus* i sličnih algi koje se javljaju u slatkovodnim i brakičnim jezerskim sredinama. Sadrži i malu količinu vitrinita i inertinita (Hutton, 1987; 1991). Ova ležišta su obično mala, ali mogu biti veoma bogata. Naziv ovog tipa uljnih šejlova vezan je za tip algi od kojih potiče OS, a istorijski naziv je dobio po lokalitetu Torbane Hill u Škotskoj gde su one prvi put otkrivene (Dyini, 2006).

Marinski uljni šejlovi

Taloženi su u marinskim sredinama koje karakteriše visok priliv OS sa dobrim uslovima za njeno očuvanje i brzu sedimentaciju, koji dovode do njenog koncentrovanja. Ovi uslovi se javljaju u prelaznim zonama između kopna i mora, plitkim epikontinentalnim morima kao i u dubokim okeanskim basenima sa smanjenom količinom kiseonika, u sredinama kao što je Crno more. Organska supstanca je bogata lipidima morskih algi, jednoćelijskih planktonskih organizama i dinoflagelata. Mnoga poznata prostorno velika ležišta uljnih šejlova pripadaju ovoj grupi, ali to nisu uvek i bogata ležišta (Hutton, 1987; 1991; Speight, 2012). Ovu grupu uljnih šejlova čine tipovi marinit, kukerzit i tasmanit.

Marinit je sive do crne boje, OS čine lamalginit i bitumenit koji potiču od morskih fitoplanktona, sa manjom količinom bitumena, telalginita i vitrinita. Taložili su se u plitkim marinskim šelfovima i zatvorenim morima gde su talasi mirni i struje minimalne (Hutton, 1987; 1991). Ovom tipu uljnih šejlova pripadaju devonsko-donjokarbonski uljni šejlovi u SAD (Dyini, 2003).

Kukerzit je svetlo smeđe boje, karbonatni je i nije laminiran (masivan). Glavna komponenta OS je telalginit koji potiče od zelene alge *Gloeocapsomorpha prisca* (Hutton, 1987; 1991). I ovaj tip uljnih šejlova naziv je dobio po lokalitetu, nazvan je po

uljnim šejlovima iz ležišta Kukruse Manor koji se nalazi u Estoniji. Pored njega ovom tipu pripadaju i uljni šejlovi iz ležišta Lenjingrad u blizini Baltičkog mora u Rusiji (Dyini, 2003).

Tasmanit je smeđ do crn uljni šejl, OS sastoji se od telalginita koji potiče od jednoćelijskih tasmanitskih algi morskog porekla. U manjoj količini javljaju se i vitrinit, lamalginit i inertinit. Nazvan je po ležištima uljnim šejlova u Tasmaniji gde je prvo bila pronađena alga *Tasmanite*, koja je veoma otporna na oksidacione procese razlaganja (Dyini, 2003).

Na osnovu sadržaja minerala uljni šejlovi se dele na karbonatne, silikatne i kanel uljne šejlove (Speight, 2012).

Karbonatni uljni šejlovi sadrže veliku količinu karbonatnih minerala kao što su kalcit i dolomit, i manju količinu alumosilikatnih minerala (Dyini, 2003). Kalcit je primarna komponenta mnogih morskih organizama poput školjki, morskih zvezda i ježeva, planktona, crvenih algi i puževa (www.natioanalgeographic.org). Sadrže slojeve bogate OS koja se nalazi između dva sloja minerala. Otporni su na procese raspadanja i teški su za preradu (Speight, 2012).

Silikatni uljni šejlovi sastoje se najvećim delom od silikatnih minerala uključujući kvarc, feldspat i minerale gline, a siromašni su karbonatnim mineralima (Dyini, 2003). Organska supstanca formirana je od algi, sunđera i jednoćelijskih eukariotskih organizama radiolarija (www.natioanalgeographic.org). Svi pomenuti organizmi sadrže silicijum-dioksid, alge u ćelijskom zidu a sunđeri i radiolarije u skeletu. Obično su crne boje, manje su otporni na procese raspadanja i lakši su za preradu od karbonatnih uljnih šejlova (Speight, 2012).

Kanel uljni šejlovi su već pomenuti ranije. To su tamni ugljeviti uljni šejlovi, sadrže OS terestričnog porekla koja je u bliskom kontaktu sa mineralnom materijom. Ovi uljni šejlovi su pogodni za preradu (Speight, 2012).

2.4. Sastav uljnih šejlova

Uljni šejlovi su sedimentne stene koje su izgrađene od organskog i neorganskog dela. Neorganski deo čini najveći deo sedimenata uljnih šejlova i u njemu je OS dispergovana i najčešće čine homogenu smešu (Vitorović i Jovančićević, 2005). Za većinu uljnih šejlova karakteristična je fina slojevitost u kojoj se smenjuju lamine pomešanog organskog i mineralnog materijala i čistog mineralnog materijala (Tissot & Welte, 1984; Vitorović i Jovančićević, 2005).

2.4.1. Organska supstanca

Sadržaj organske supstance u uljnim šejlovima je promenljiv i može biti od 2 % pa do preko 50 %, što je karakteristično za bogate estonske uljne šejlove kukrezit, a najčešće je 5–25 % (Vitorović i Jovančićević, 2005; Juraj et al., 2007).

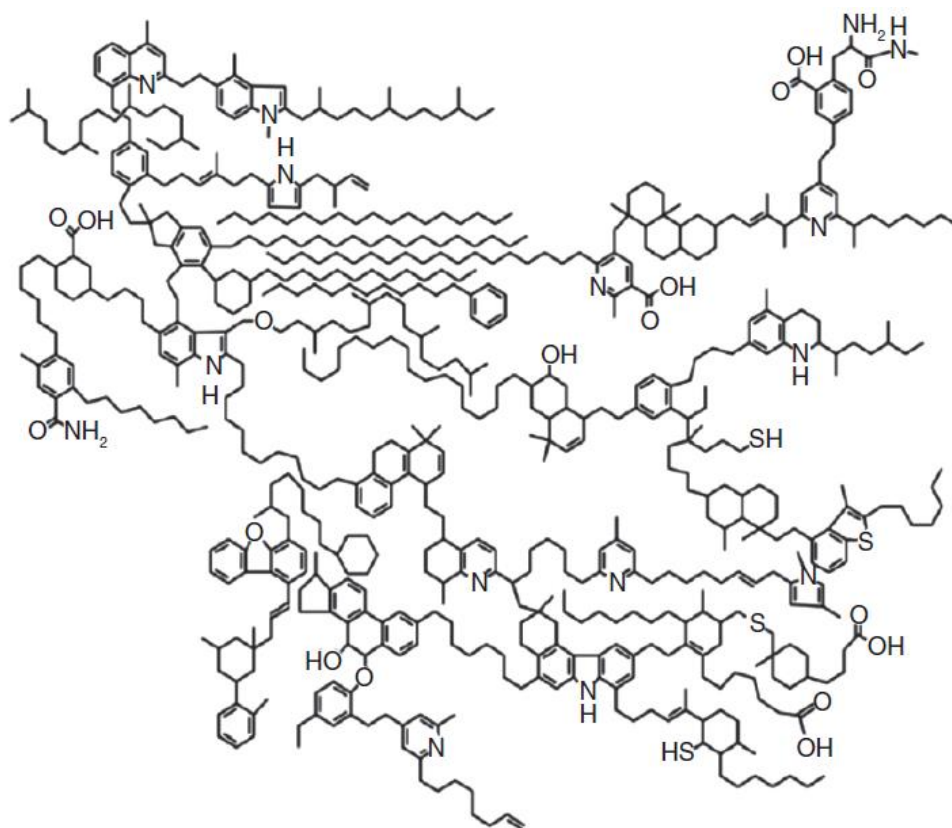
Najveći deo organske supstance (preko 95 %) je u obliku visokomolekularne nerastvorne OS koja se naziva kerogen (Tissot & Welte, 1984; Vitorović i Jovančićević, 2005). Rastvorna organska supstanca (bitumen) nalazi se u malom procentu, svega oko 5 % (Vitorović i Jovančićević, 2005). Organska supstanca u uljnim šejlovima najvećim delom potiče od različitih tipova morskih i jezerskih algi i fitoplanktona, i malim delom od ostataka kopnenih biljaka u zavisnosti od sredine sedimentacije (Dyini, 2010). Glavni tipovi algi koji se javljaju u OS uljnih šejlova su brakična alga *Botryococcus* i morska alga *Tasmanite* (Tissot & Welte, 1984). Po hemijskom sastavu organska supstanca uljnih šejlova izgrađena je najvećim delom od C, H i O, a u manjoj količini od S i N, i karakteriše je visok sadržaj H (Tissot & Welte, 1984).

2.4.1.1. Kerogen

Kerogen nastaje tokom procesa transformacije organske supstance u geosferi, i predstavlja krajnji i najzastupljeniji proizvod prve faze transformacije koja se naziva dijageneza (Vitorović i Jovančićević, 2005).

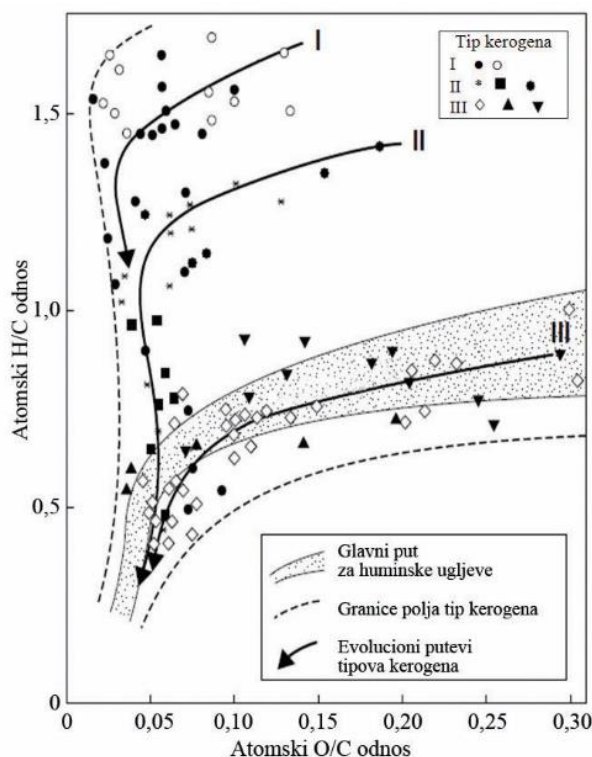
Hemijski sastav kerogena je teško odrediti jer ima kompleksnu makromolekulsku strukturu koja zavisi od porekla i sredine taloženja OS kao i stepena njene degradacije i očuvanja za vreme taloženja i tokom dijagenetskih transformacija (Slika 8; Tissot & Welte, 1984; Vitorović i Jovančićević, 2005). Zbog heterogenog sastava i kompleksne

makromolekulske strukture nerastvoran je u organskim rastvaračima. Organska supstanca koja je ugrađena u kerogen uglavnom je autohtona u odnosu na mesto gde je organska materija istaložena (Juraj *et al.*, 2007). Kerogen predstavlja smešu rezistentnih biopolimera koji su manje-više očuvali strukturu i inkorporirali se i umrežili različitim tipovima veza u kompleksni makromolekul (Behar *et al.*, 1991; Karabakan & Yürüm, 1998).



Slika 8. Primer složene strukture kerogena, 2D model kerogena iz uljnih šejlova iz ležišta Green River (Siskin & Katritzky, 1995).

Mogućnost nastanka uljnih šejlova u različitim sredinama sedimentacije dovodi do pojave različitih tipova kerogena. Kerogen može da sadrži različite maceralne grupe i iz razlika u sastavu i strukturi kerogena proističu njegove različite osobine. Na osnovu elementarnog sastava (H, C, O) i van Krevlenovog dijagrama, koji se konstruiše koristeći atomske H/C i O/C odnose, razlikuju se 3 tipa kerogena koji se mogu naći u uljnim šejlovima (Slika 9; Tissot & Welte, 1984).



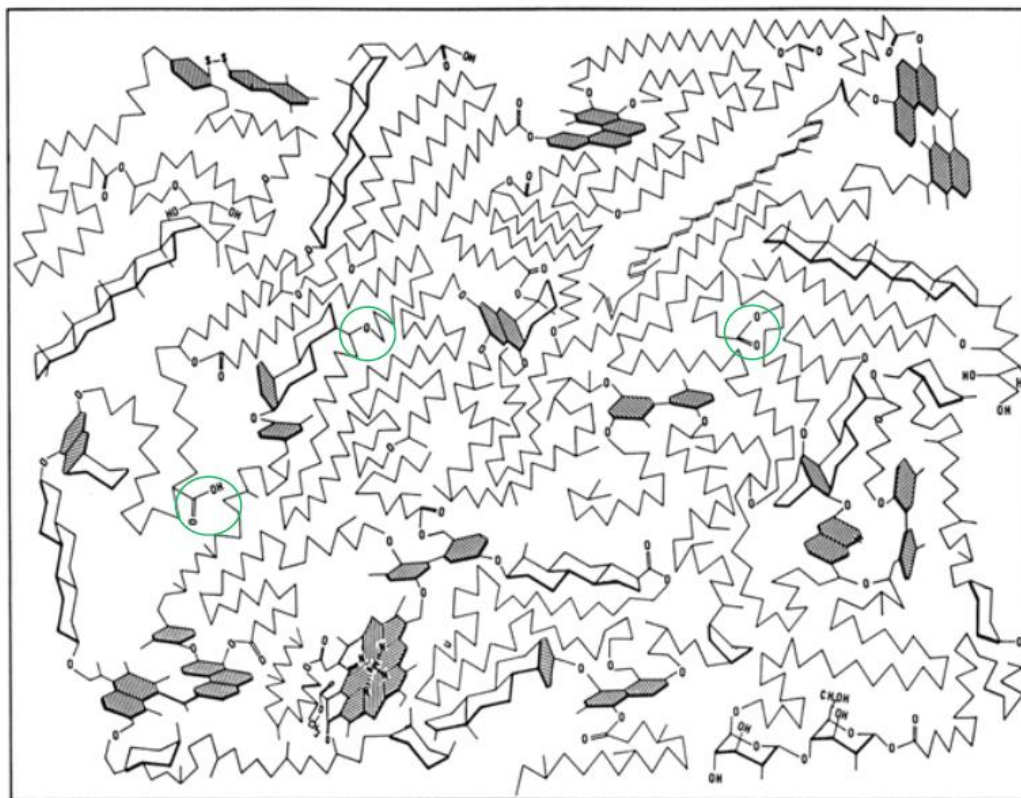
Slika 9. van Krevelenov dijagram za određivanje tipova kerogena (prilagođeno prema Tissot & Welte, 1984; Vandenbroucke, 2003).

Kerogen tipa I

Kerogen tipa I ima najviši H/C ($\geq 1,5$) i nizak O/C atomski odnos u poređenju sa ostalim tipovima kerogena, te stoga ima najveći potencijal da daje naftu (eng. *oil prone*) i tokom pirolize uljnih šejlova daje najveći prinos sintetičke nafte (Tissot & Welte, 1984; Altun et al., 2006). Nastaje od algalnog materijala koji je bogat lipidima što dovodi do visokog sadržaja vodonika (Vandenbroucke & Largeau, 2007). Može da potiče direktno od algalnih lipida (npr. torbanit, kukerzit) ili od OS koja je obogaćena lipidima tokom njene mikrobiološke razgradnje (telalginit; Ecregovac, 1990). Nastanak ovog tipa kerogena najčešće je vezan za jezerske sredine sedimentacije, ali kod uljnih šejlova i za marinske sredine sa izraženim redukcionim uslovima (Tissot & Welte, 1984; Vandenbroucke & Largeau, 2007). Pojava kerogena tipa I nije tako česta u sedimentnim stenama, vezana je uglavnom za uljne šejlove i matične stene za naftu (Peters et al., 2005a).

Njegovu strukturu čine dugi alifatični lanci koji su povezani estarskim, etarskim i karbonilnim grupama, dok je sadržaj aromatičnih struktura i heteroatomskih veza nizak

(Slika 10; Tissot & Welte, 1984; Vandenbroucke & Largeau, 2007). Sadržaj sumpora nizak je u ovom tipu kerogena. Pirolizom kerogena tipa I najviše nastaju parafini (Peters & Moldowan, 1993).



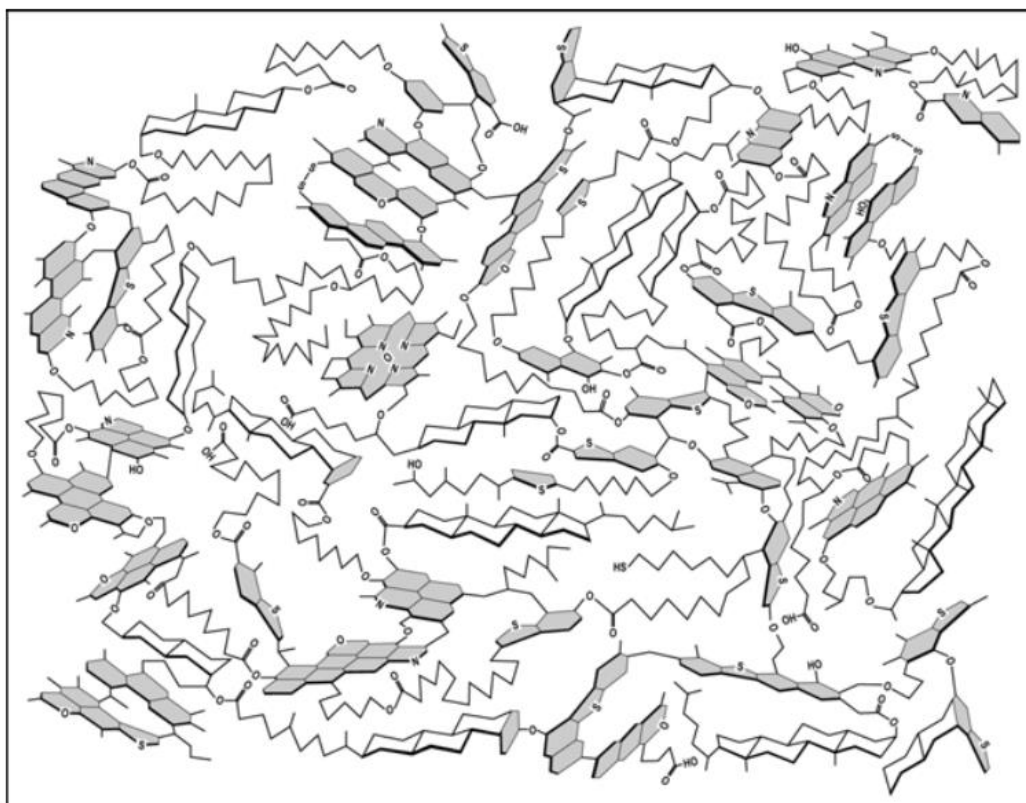
Slika 10. Struktura kerogena tipa I (Behar & Allix, 2012).

Kerogen tipa II

Kerogen tipa II ima relativno visok H/C ($\leq 1,5$) i nizak O/C atomski odnos, te se takođe smatra kerogenom koji ima dobar potencijal da daje naftu (eng. *oil prone*) i relativno visoke prinose sintetičke nafte tokom pirolize (Tissot & Welte, 1984; Altun et al., 2006). Poreklo ovog tipa kerogena vezano je za marinske organizme (alge, fitoplanktone, zooplanktone, bakterije) koji su taloženi u redukcionoj sredini, ali može biti i mešovitog porekla zbog manjeg učešća kopnenih biljaka (polena, spora, voskova, smola, kutikula; Tissot & Welte, 1984; Ercegovac, 1990; Vitorović i Jovančičević, 2005).

Po strukturi ovaj tip kerogena je prelazni između kerogena tipa I (alifatična struktura) i kerogena tipa III (aromatična struktura), i sastoji se od promenljive količine alifatičnih, alicikličnih i aromatičnih struktura. Njegovu strukturu čine ciklične i alifatične grupe,

poliaromatična jezgra, policiklični aromati, heteroatomske ketonske i karboksilne grupe, kao i naftalenski prstenovi i alifatični lanci srednje dužine (Slika 11; Tissot & Welte, 1984; Vandenbroucke & Largeau, 2007). U odnosu na druge tipove kerogena, kod kerogena tipa II prisutan je uvek i značajan sadržaj sumpora, koji može biti u obliku tiofenskih grupa, alifatičnog sumpora i sumpornih veza (Tissot & Welte, 1984; Vandenbroucke & Largeau, 2007).

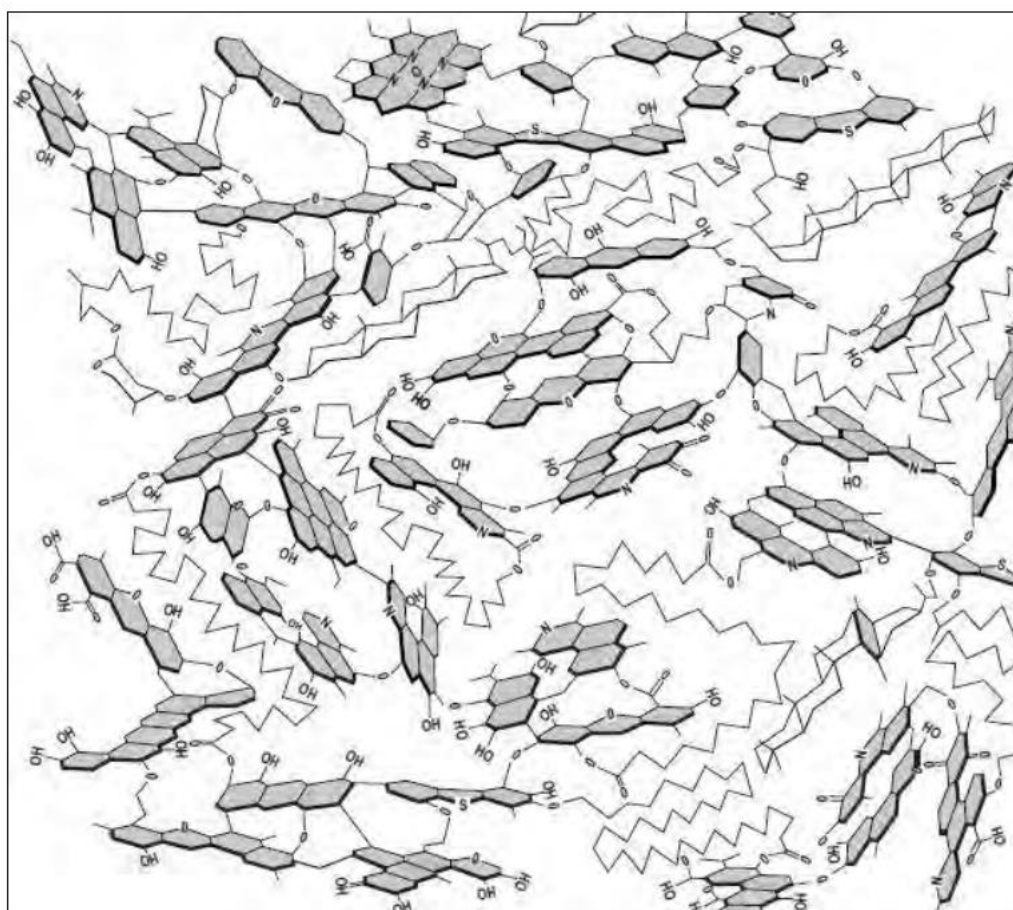


Slika 11. Struktura kerogena tipa II (Behar & Allix, 2012).

Kerogen tipa III

Kerogen tipa III karakteriše relativno nizak H/C a visok O/C atomski odnos ($> 1,0$), te ima veću sklonost da daje gas nego naftu (eng. *gas prone*). Potiče od lignoceluloznih delova viših kopnenih biljaka koje su staložene u priobalnim zonama sedimentacije marinskih, deltnih i jezerskih sredina (Tissot & Welte, 1984; Ercegovac, 1990). U ovakvim sredinama mikrobiološka razgradnja je najčešće ograničena zbog brzog sleganja sedimenata i taloženja mlađih sedimenata (Tissot & Welte, 1984; Ercegovac, 1990).

U strukturi ovog tipa kerogena dominiraju aromatične strukture, i karakteriše ih veliki sadržaj poliaromatičnih jezgara, heteroatomskih ketona i karboksilnih grupa (Slika 12). Alifatične grupe čine manji deo strukture, i prisutne su više u obliku kratkih i lanaca srednje dužine nego u obliku dugih lanaca koji su karakteristični za kerogen tipa I (*Tissot & Welte, 1984*).



Slika 12. Struktura kerogena tipa III (*Behar & Allix, 2012*).

Najveći deo kerogena uljnih šejlova nalazi se u obliku amornog materijala zbog bakterijske razgradnje i promena tokom sedimentacije, dok OS sa prepoznatljivim organskim ostacima čini mali deo. Ovakav materijal naziva se sapropelnim i pripada kerogenu tipa I ili II (*Tissot & Welte, 1984*). Organska supstanca uljnih šejlova retko je tačno definisana, najčešće se radi o smeši kerogena tipa I i II, sa manjim udelom kerogena tipa III.

Da bi se odredio tip kerogena primenjuju se različite analitičke metode kao što su: elementarna analiza, mikroskopska analiza, refleksija huminita/vitrinita, Rock-Eval piroliza, određivanje izotopskog sastava, nuklearna magnetna rezonanca (NMR), infracrvena spektroskopija (IR) i hemijske metode degradacije.

2.4.1.2. Bitumen

Bitumen nastaje u vrlo maloj količini, zajedno sa kerogenom, u prvoj fazi transformacije organske supstance tokom dijagenetskih promena i ovaj bitumen se naziva „nasleđeni” (*Vitorović i Jovančićević, 2005*). Znatno veće količine bitumena nastaju u drugoj fazi transformacije organske supstance (katagenezi) tokom krakovanja kerogena. Ovako nastao bitumen spaja se sa nasleđenim bitumenom i zajedno sa gasom glavni su proizvodi ove faze.

Nasleđeni bitumen čine lipidna jedinjenja, supstance koje potiču od pigmenata (izoprenoidni alkani, porfirini) ili metabolita (steroidi, terpanoidi) koje su tokom dijagenetskih i katagenetskih promena sačuvala ugljvodonični skelet biološkog prekursora (*Vitorović i Jovančićević, 2005*). Iako je nasleđeni bitumen prisutan u vrlo malim količinama, do 5 % od ukupnog bitumena, on ima veliki značaj ne samo u uljnim šejlovima već i u drugim oblicima OS geosfere (*Tissot & Welte, 1984*). Značajan je jer može da pruži važne informacije o poreklu, zrelosti i sredini sedimentacije OS, kao i o paleoklimi i geološkom dobu u kojem su nastajali sedimenti (*Peters & Moldowan, 1993*). Informacije o poreklu OS može da pruže zahvaljući jedinjenjima koja su sačuvala ugljvodonični skelet biološkog prekursora (izvorni parametri). Biološki prekursori karakteristični su za različite sredine sedimentacije i organizme koji mogu da se nađu u njima, pa na osnovu toga mogu da se koriste za određivanje uslova sredine sedimentacije (parametri sredine sedimentacije). Tokom dijagenetskih i katagenetskih promena OS dolazi do različitih strukturnih i stereohemijskih promena ugljvodoničnog skeleta koje vode ka stvaranju termodinamički stabilnih jedinjenja, a intenzitet tih promena određuje stepen zrelosti OS i na osnovu toga može se doći do informacija o zrelosti OS (maturacioni parametri).

U sedimentnim stenama bitumen se nalazi u slobodnom stanju ili vezan za kerogen ili minerale. Bitumen se sastoji od velikog broja različitih jedinjenja koja se na osnovu polarnosti mogu podeliti na četiri frakcije:

- **Zasićenu frakciju** – sastoji se od *n*-alkana, račvastih (uključujući izoprenoidne alkane), cikličnih i policikličnih (sterana i terpana) ugljovodonika.
- **Aromatičnu frakciju** – u njen sastav ulaze aromatična jedinjenja, naftenoaromatična i sumporna jedinjenja male molekulske mase.
- **NSO frakciju** – često se naziva smolom, čine je jedinjenja azota (piridini, pirol, indoli, karbazoli, benzokarbazoli), sumpora (merkaptani, tioli, tiofeni, benzotiofeni) i kiseonika (više masne kiseline, alkoholi, alifatični i ciklični ketoni, dibenzofurani).
- **Asfaltene** – čine kondenzovana aromatična jedinjenja sa velikim brojem heteroatoma, a zbog planarne strukture imaju tendenciju slaganja u snopove i grade složene i velike molekule, stoga su nerastvorni u lakim rastvaračima (*Vitorović i Jovančićević, 2005*).

Procentualna zastupljenost frakcija u uljnim šejlovima zavisi od prirode i zrelosti OS.

Jedinjenja koja su očuvala ugljovodonični skelet biološkog prekursora i po strukturi su vrlo bliska jedinjenjima za koja se zna da postoje u biosferi nazivaju se biološkim markerima ili biomarkerima (*Tissot & Welte, 1984; Vitorović i Jovančićević, 2005*). U bitumenu se nalaze na nivou ppm iako se u prekursorima nalaze u mnogo većim koncentracijama. Mogu da se nađu u sve četiri frakcije kao i u kerogenu. Međutim, kako su asfalteni visokomolekularna jedinjenja, kao i kerogen, neophodno je da se zagrevaju na visokim temperaturama (\geq oko 400 °C) da bi se iz njih oslobodili biomarkeri i mogli analizirati (*Tissot & Welte, 1984*).

Za analizu bioloških markera primenjuje se: gasnohromatografska (GC), gasnohromatografsko-masenospektrometrijska (GC-MS) i gasnohromatografsko-masenospektrometrijska-masenospektrometrijska (GC-MS-MS) analiza.

Postoji veliki broj biomarkera koji mogu da se nađu u OS sedimentnih stena, kao i veliki broj parametara koji se koriste za određivanje porekla, zrelosti i sredine sedimentacije

OS. Ovde je dat pregled najvažnijih biomarkera, kao i onih koji su bili neophodni za interpretaciju rezultata dobijenih analizom zasićene i aromatične frakcije uljnih šejlova ispitivanih u okviru ove disertacije.

2.4.1.2.1. Biomarkeri zasićene frakcije

Kao što je ranije pomenuto, zasićenu frakciju čine *n*-alkani, račvasti (uključujući izoprenoidne alkane), ciklični i policiklični (sterani i terpani) ugljovodonici. Ova frakcija je najviše ispitivana i u njoj je otkriven najveći broj biomarkera. Na osnovu njihove raspodele i obilnosti određen je veliki broj parametara koji se koriste za određivanje porekla, zrelosti i sredine sedimentacije OS.

n-Alkani i izoprenoidni alkani

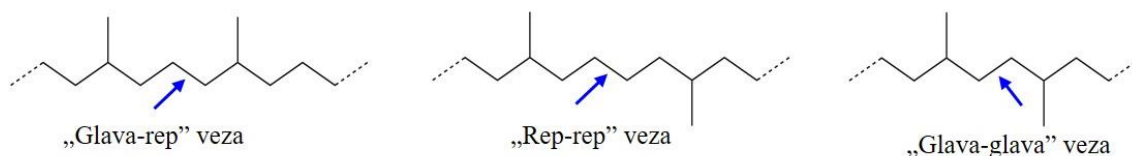
n-Alkani su najobilnija klasa jedinjenja u bitumenu nebiodegradovane OS geosfere i najčešće se nalaze u opsegu od C₁₂–C₃₅. Manja količina *n*-alkana potiče od voskova, zasićenih i nezasićenih masnih kiselina, viših alkohola, aldehida i ketona iz prekursorskog materijala, dok najveća količina potiče od degradacije kerogena tokom katageneze (Peters et al., 2005b).

Tokom maturacije dolazi do ujednačavanja raspodele neparnih i parnih homologa i povećavanja količine nižih homologa *n*-alkana. Iz tog razloga za procenu zrelosti koristi se parametar CPI (eng. *Carbon Preference Index*), koji predstavlja odnos neparnih i parnih homologa *n*-alkana (Bray & Evans, 1961), *n*-alkanski maksimum kao i odnos viših i nižih homologa *n*-alkana (npr. *n*-C₂₇/*n*-C₁₇). Parametar CPI, izračunava se za različite opsege *n*-alkana, ovde je dat primer za opseg C₂₄–C₃₄:

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

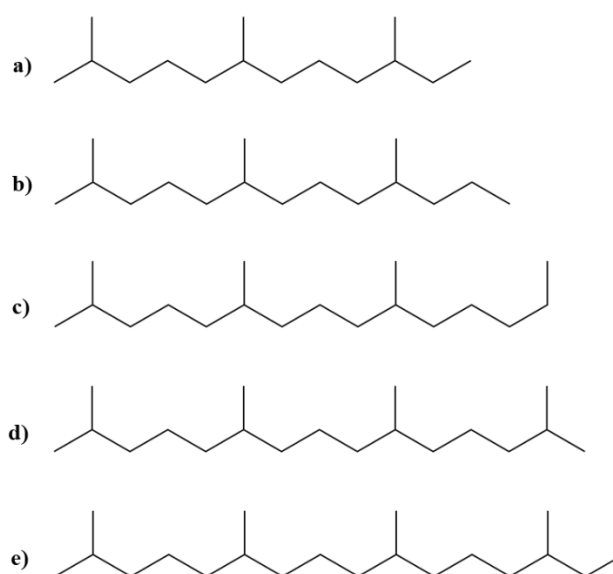
Posle *n*-alkana izoprenoidni alkani su najobilnija klasa jedinjenja u bitumenu, posebno regularni izoprenoidni alkani ≤ C₂₀. Potiču od algalnog, bakterijskog i hlorofila viših biljaka, tokoferola, lipida i proteina arhea, koji najčešće tokom dijagenetskih promena podležu strukturnim transformacijama tako da ne dolazi do direktne akumulacije (Peters et al., 2005b).

Na osnovu načina izoprenskog vezivanja izoprenoidni alkani koji se nalaze u bitumen dele se na regularne i neregularne (Slika 13; Tissot & Welte, 1984; Vitorović i Jovančičević, 2005).



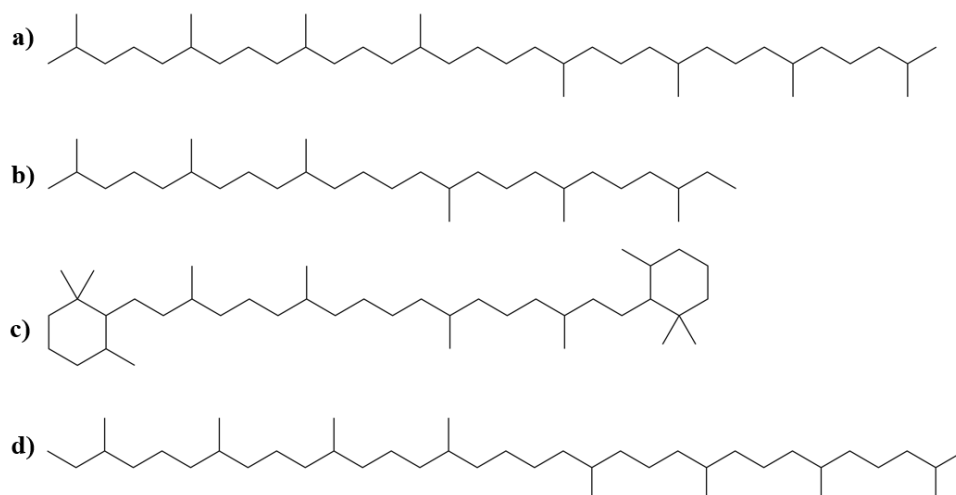
Slika 13. Načini povezivanja izoprenskih jedinica u molekulima izoprenoidnih alkana.

Regularni izoprenoidni alkani imaju „glava-rep” izoprensko vezivanje, i najveći broj izoprenoidnih alkana ima ovaj način vezivanja. Najznačajniji među njima su farenzan (C_{15}), izoprenoid C_{16} , norpristan (C_{18}), pristan (C_{19}) i fitan (C_{20} ; Slika 14).



Slika 14. Strukturne formule farenzana (a), izoprenoida C_{16} (b), norpristana (c), pristana (d) i fitana (e).

Neregularni izoprenoidni alkani, u ovu grupu spadaju izoprenoidni alkani koji u „glava-rep” izoprenskom vezivanju imaju jednu „rep-rep” ili „glava-glava” vezu. Ovakav način vezivanja izoprenskih jedinica ima manji broj izoprenoidnih alkana. Najvažniji među njima su likopan, skvalan i β -karotan koji sadrže „rep-rep” vezu, i 3,7,11,15,18,22,26,30-oktametil-dotriakontan sa „glava-glava” vezom (Slika 15).

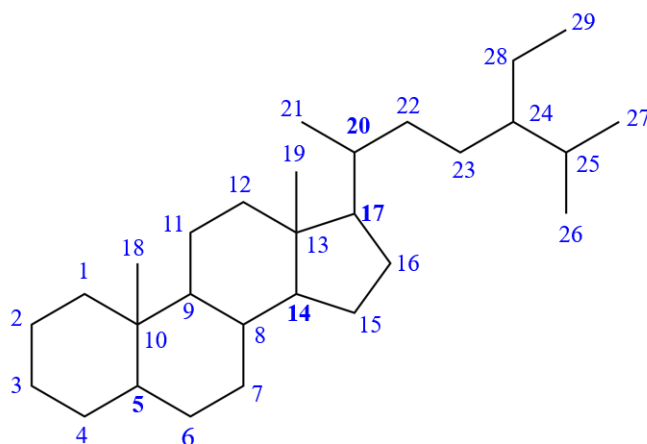


Slika 15. Strukturne formule skvalana (a), likopana (b), β -karotana (c) i 3,7,11,15,18,22,26,30-oktametil-dotriakontana (d).

Kao i *n*-alkani i izoprenoidni alkani nastaju tokom katagenetskih promena. Za procenu zrelosti koristi se odnos izoprenoidnih alkana i *n*-alkana (pristan/*n*-C₁₇ i fitana/*n*-C₁₈), kao posledica toga što *n*-alkani nastaju brže tokom katagenetskog krakovanja kerogena (Tissot & Welte, 1984; Peters & Moldowan, 1993). Sa povećanjem stepena zrelosti dolazi i do porasta vrednosti parametra Pr/Fit jer se tokom katageneze pristan lakše oslobađanje iz kerogenske strukture (Connan, 1974; Peters et al., 2005b).

Policiklični alkani tipa sterana

Policiklični alkani nalaze se u vrlo malim koncentracijama, ali pored toga imaju veliki značaj u organsko-geohemijskim ispitivanjima.



Slika 16. Strukturna formula sterana sa numeracijom C-atoma.

U bitumenu uljnih šejlova sterani (Slika 16) se mogu naći u opsegu od C₂₁–C₃₀. Potiču od steroida iz ćelijskih membrana eukariotskih organizama (algi i viših biljaka), a u manjoj meri i od prokariotskih organizama (bakterija), kvasaca i gljiva (*Peters et al., 2005b*).

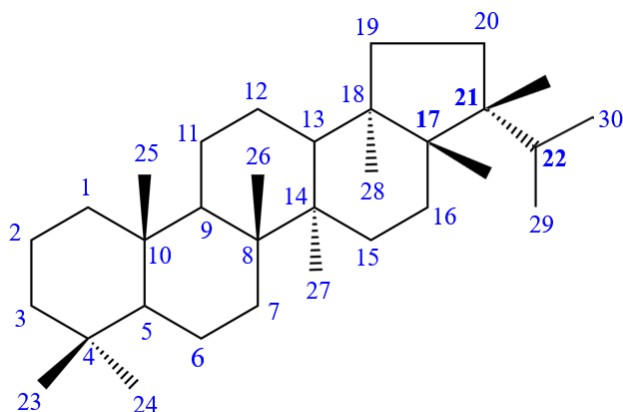
Tokom dijagenetskih i katagenetskih promena dolazi do transformacije steroida reakcijama defunkcionalizacije, hidrogenizacije i izomerizacije, što dovodi to stvaranja termodinamički stabilnijih oblika sterana i formiranja diasterana. Tokom ovih promena broj ugljenikovih atoma u ugljovodoničnom skeletu ostaje isti kao kod prekursora. Ukratko, ove strukturne i stereochemijske promene mogle bi se objasniti na sledeći način:

- tokom dijageneze dolazi do promene položaja H atoma na 5 C-atomu, $\beta \rightarrow \alpha$, 5 β je nestabilan izomer i sreće se samo kod recentnih sedimenata,
- u fazi katageneze na 14 i 17 C-atomu dešavaju se promene položaja H atoma iz $\alpha \rightarrow \beta$,
- tokom katageneze na 20 C-atomu, koji je hiralni centar, dolazi do promene konfiguracije iz R \rightarrow S,
- u fazi kasne katageneze dolazi do premeštanja metil-grupe sa položaja C₁₀ \rightarrow C₅ i C₁₃ \rightarrow C₁₄, što dovodi do nastanka diasterana (*Peters & Moldowan, 1993; Vitorović i Jovančićević, 2005; Peters et al., 2005b*).

Strukturne i stereochemijske promene, koje se dešavaju tokom dijageneze i katageneze, omogućavaju određivanje stepena zrelosti OS računanjem različitih maturacionih parametara iz odnosa relativnih koncentracija termodinamički stabilnijih i manje stabilnih izomera.

Policiklični alkani tipa terpana

Dok sterani uglavnom vode poreklo od steroida eukariotskih organizama, terpani vode poreklo od biolipida prokariotskih organizama (bakterija; *Ourisson et al., 1982*). U bitumenu uljnih šejlova mogu da se nađu tri-, tetra- i pentaciklični terpani (Slika 17), a najzastupljeniji su pentaciklični terpani (hopani) u opsegu od C₂₇–C₃₅. Oni vode poreklo od tetraoksibakteriohopana, koji se nalazi u ćelijskim membranama bakterija koje učestvuju u razgradnji organske materije tokom dijageneze (*Peters et al., 2005b*).



Slika 17. Strukturna formula pentacikličnog terpana sa numeracijom C-atoma.

Kao i kod sterana, tokom dijageneze i katageneze dolazi do strukturnih i stereochemijskih promena hopana koje vode ka stvaranju termodinamički stabilnih jedinjenja. Promene koje se dešavaju kod hopana mogle bi se ukratko opisati na sledeći način:

- od tetraoksibakteriohopana tokom rane dijageneze nastaje hopen i hopan sa β -položajem H atoma na 17 i 21 C-atomu, ova jedinjenja su vrlo nestabilna i teže da pređe u stabilniji oblik,
- tokom dalje dijageneze dolazi do nastanka moretana sa $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H})$ konfiguracijom i hopana sa konfiguracijom $17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$,
- katagenetske promene dovode do prelaska moretana u hopan, $17\beta(\text{H})21\alpha(\text{H}) \rightarrow 17\alpha(\text{H})21\beta(\text{H})$,
- hopani sa više od 30 C-atoma (homohopani) imaju hiralni centar na 22 C-atomu i tokom katageneze dolazi do izomerizacije $R \rightarrow S$, šta dovodi do nastanka termodinamički stabilnijeg oblika (*Peters & Moldowan, 1993; Vitorović i Jovančićević, 2005; Peters et al., 2005b*).

Na isti način kao i kod sterana, reakcije izomerizacije omogućavaju korišćenje terpana za određivanje stepena zrelosti OS.

U Tabeli 1 dat je pregled najvažnijih biomarkera zasićene frakcije na osnovu kojih se određuje poreklo OS.

Tabela 1. Biomarkeri zasićene frakcije za procenu porekla OS

Naziv i osnovni jon	
Poreklo	Literatura
<i>n</i>-alkani, <i>m/z</i> 71	
Niži C ₁₇ –C ₂₁ – jezerske alge – marinske alge (max C ₁₇) – cijanobakterije (max C ₁₇ ili C ₁₉) C ₁₄ –C ₂₃ – fotosintetičke bakterije	<i>Tissot & Welte, 1984;</i> <i>Neto et al., 1998</i>
Srednji C ₂₁ –C ₂₅ – potopljene i plutajuće vodene biljke – trava koja raste u morskim i brakičnim priobalnim vodama	<i>Ficken et al., 2000;</i> <i>Hunt, 1996</i>
Viši C ₂₇ –C ₃₁ – više kopnene biljke – slatkovodne alge (<i>Botryococcus braunii</i>)	<i>Eglinton & Hamilton, 1967;</i> <i>Tissot & Welte, 1984;</i> <i>Peters et al, 2005b</i>
Monometil alkani – biljni voskovi – bakterijski voskovi	<i>Tissot & Welte, 1984;</i> <i>Logan et al., 1997</i>
Izoprenoidni alkani, <i>m/z</i> 183	
Regularni izoprenoidni alkani	
Niži < C ₂₀ – hlorofil fototrofnih organizama, algi, bakterija i viših biljaka	<i>Brooks et al., 1969; Didyk et al 1978; Wang & Fu, 1997;</i> <i>Volkman et al., 2015</i>
Srednji C ₂₁ –C ₂₅ – lipidi haloalkalofilnih arhea	<i>de Rosa et al., 1986;</i> <i>Grice et al., 1998</i>
Neregularni izoprenoidni alkani	
Likopan – bakterije – i više biljke	<i>Schmidt, 1978</i>
Skvalen – lipidi arhea	<i>ten Haven et al., 1986</i>
β-Karotan – alge – bakterije – više biljke	<i>Jiang & Fowler, 1986;</i> <i>Hirschberg et al., 1997;</i> <i>Conti et al., 2004</i>
Sterani, <i>m/z</i> 217	
Niži sterani C ₂₁ –C ₂₆ – nepoznato tačno poreklo	<i>Li & Jiang, 2001;</i> <i>Lu et al., 2009</i>
C ₂₇ – crvene alge – marinski planktoni	<i>Huang & Meinschein, 1979;</i> <i>Volkman, 2003</i>
C ₂₈ – jezerski organizmi, kvasci, gljive, planktoni i alge	<i>Huang & Meinschein, 1979;</i> <i>Wang & Fu, 1997;</i> <i>Volkman, 2003</i>

Tabela 1. Nastavak

C ₂₉ – zelene i braon alge – više bijke	<i>Volkman, 1986; Volkman, 2003; Zeng et al., 2011</i>
4-metil sterani, <i>m/z</i> 231 – dinoflagelate, određene bakterije i mikroalge	<i>Wolf et al., 1986; Volkman et al., 1993</i>
Terpani, <i>m/z</i> 191	
Triciklični terpani – bakterije – alge	<i>Aquino Neto et al., 1981; Azevedo et al., 1992</i>
Tetraciklični terpani – nepoznat tačan prekursor, hopani ili kopneni prekursor	<i>Grice et al., 2001</i>
Pentaciklični terpani – prokariotski organizmi	<i>Ourisson et al., 1979, Rohmer, 1987</i>
Homohopani – prokariotski organizmi	<i>Ourisson et al., 1979; Rohmer, 1987</i>
Gamaceran – protozoa Tetrahymena	<i>Hills et al., 1966; Moldowan et al., 1985; Brassell et al., 1988</i>
Oleanan – angiosperme (skrivenosemenice) kopnenih biljka	<i>Whitehead, 1974; ten Haven & Rullkötter, 1988</i>

2.4.1.2.2. Aromatični ugljovodonici

Sadržaj aromatične frakcije i njen sastav zavise od zrelosti OS. Aromatični ugljovodonici nazivaju se areni, u naftama kao najzrelijem obliku OS geosefere su najzastupljenija jedinjenja (20–45 %) i javljaju se u obliku različitih izomera (*Tissot & Welte, 1984*). Pored arena, u aromatičnoj frakciji nalaze se i alkilareni (sadrže kraće bočne alkil-supstituente u bočnom nizu) i naftenoaromati (pored aromatičnog jezgra mogu imati od 1–8 alifatičnih prstenova). Naftenoaromati se nalaze u maloj količini, ali u organskoj geohemiji su bitna jedinjenja jer su im poznati prekursori i putevi transformacije pa se ubrajaju u biološke markere (*Vitorović i Jovančićević, 2005*). Sa porastom zrelosti sadržaj naftenoaromata opada, a raste sadržaj alkilarena koji nastaju kao proizvod katagenetskih transformacija. Kako uljni šejlovi sadrže nezrelu OS imaju nizak sadržaj aromatične frakcije, a od jedinjenja dominiraju naftenoaromati (*Peters et al, 2005b*).

Aromatični ugljovodonici mogu takođe da pruže informaciju o poreklu OS, ali daleko više o njenoj zrelosti. To je posledica činjenice da živi organizmi ne biosintetišu aromatične ugljovodonike u značajnoj količini, već oni uglavnom nastaju kao proizvod

dijagenetskih i katagenetskih transformacija naftalenskih i olfeinskih proizvoda prekursorske biomase (Hase & Hites, 1976; Radke, 1987; Peters et al., 2005b). Tokom složenih dijagenetskih i katagenetskih transformacija dolazi do reakcija alkilacije, dealkilacije, izomerizacije i otvaranja prstena, ciklizacije i aromatizacije koje vode ka njihovom nastanku (Garrigues et al., 1986; Radke, 1987; Peter et al., 2005b).

Poznato je da ciklizacijom i aromatizacijom od alkohola i masnih kiselina mogu nastati alkilbenzeni, *orto*-alkiltolueni, dugolančani alkilnaftaleni i druga jedinjenja (Peters et al., 2005b). Tokom dijageneze terpanoidni prekursori podležu aromatizaciji što dovodi do nastanka velikog broja aromatičnih jedinjenja kao što su: 1,2,5-trimetilnaftalen (TMN), 1,2,5,6-tetrametilnaftalen (TeMN), 9-metilnaftalen (MP), 1,7-dimetilfenantren (DMP) i reten (Alexander et al., 1992a).

Glavne hemijske reakcije aromatičnih jedinjenja na kojima se zasnivaju maturacioni parametri su:

- izomerizacija (premeštanje alkil-grupa u termodinamički stabilniji položaj na aromatičnom prstenu, $\alpha \rightarrow \beta$),
- metilovanje i demetilovanje aromatičnih ugljovodonika,
- izomerizacija naftenoarena,
- krakovanje bočnog niza vezanog za aromatični prsten, pri čemu dolazi do nastanka aromatičnih ugljovodonika manje molekulske mase i alkana.

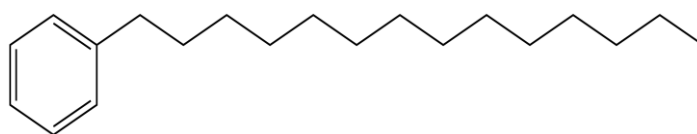
Pomenute reakcije dešavaju se u bitumenu ali i u samom kerogenu (Vitorović i Jovančićević, 2005).

U aromatičnoj frakciji uzorka nafte najdominantnija jedinjenja su sa benzenskom (67 %), naftalenskom (18 %), fenantrenskom (8 %), hrizenskom i benzofluorenskom (3 %), pirenskom (2 %) i antracenskom (1 %) strukturom. Na osnovu raspodele alkilovanih izomera može se doći do informacija o zrelosti sedimentne OS (Radke et al., 1982a; 1982b; Alexander et al., 1985; Radke, 1987; Budzinski et al., 1992). U tu svrhu mogu da se koriste maturacioni parametri dimetilnaftalena (Radke et al., 1982a; 1982b; Alexander et al., 1984; 1985), trimetilnaftalena (Alexander et al., 1985) i metilfenantrena (Radke et al., 1982a; 1982b; Radke & Welte, 1983; Garrigues et al., 1984).

Kako postoji veliki broj aromatičnih jedinjenja i parametara, u ovom poglavlju biće pomenuta samo jedinjenja i parametri koji su bitni za interpretaciju rezultata u okviru ove doktorske disertacije.

Linearni alkilbenzeni

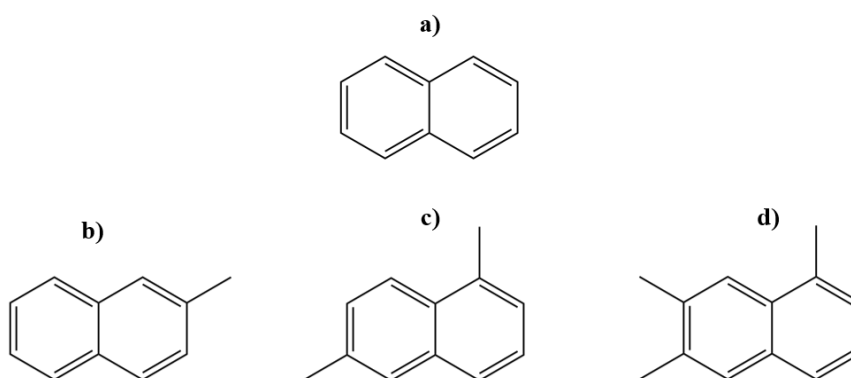
Linearni alkilbenzeni u sedimentnoj OS potiču od alkohola i masnih kiselina bakterija i algi (Peters *et al.*, 2005b). Sadrže jedan aromatični prsten i za njega vezan *n*-alkil niz. Osnovni joni za njihovu identifikaciju su *m/z* 91 i 92. Na Slici 18 data je struktura *n*-alkilbenzena.



Slika 18. Strukturna formula *n*-alkilbenzena.

Naftalen i alkilnaftaleni

Alkilnaftaleni se u sedimentnoj OS uglavnom nalaze u obliku metil derivata koji sadrže od 1 do 5 metil-grupa vezanih za strukturu naftalena. Ova jedinjenja najviše nastaju tokom katageneze razlaganjem kerogena (Vitorović i Jovančićević, 2005). Na Slici 19 date su strukturne formule metil derivata naftalena.



Slika 19. Strukturne formule naftalena (a), metilnaftalena (b), dimetilnaftalena (c) i trimetilnaftalena (d).

U Tabeli 2 su dati izomeri alkilnaftalena koji se mogu naći u sedimentnoj OS i njihovi osnovni joni za identifikaciju. U Tabeli 3 dati su maturacioni parametri koji se najčešće koriste. Maturacioni parametri uglavnom se zasnivaju na odnosu termodinamički

stabilnijeg β - i manje stabilnog α -izomera, jer tokom katagenetskih promena dolazi do premeštanja metil-grupe iz $\alpha \rightarrow \beta$ položaj, koji je termodinamički stabilniji (Vitorović i Jovančićević, 2005).

Tabela 2. Izomeri alkilnaftalena (Vitorović i Jovančićević, 2005)

Jedinjenje i osnovni jon	Izomeri
Metilnaftaleni (MN), m/z 142	1- i 2-MN
Dimetilnaftaleni (DMN), m/z 156	1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- i 2,7-DMN
Trimetilnaftaleni (TMN), m/z 170	1,2,4-, 1,2,5-, 1,2,6-, 1,2,7-, 1,3,5-, 1,3,6-, 1,3,7-, 1,6,7- i 2,3,6-TMP
Etilnaftaleni (EN), m/z 170	1- i 2-EP

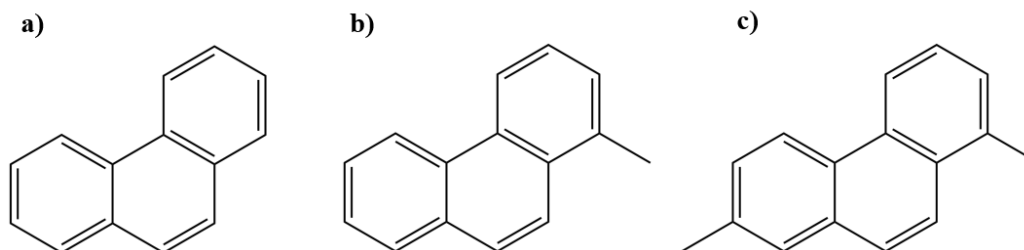
Tabela 3. Naftalenski maturacioni parametri

Parametar	Formula	Literatura
MNR	2-MN/1-MN	Radke et al., 1982b
DMNR	$(2,6- + 2,7\text{-DMN}) / (1,4- + 1,5- + 1,6- + 2,3- + 2,6- + 2,7\text{-DMN})$	Yawanarajah & Kruge, 1994
DN _x	$(1,3- + 1,6- + 1,7\text{-DMN}) / (1,4- + 1,5- + 2,3\text{-DMN})$	Stojanović et al., 2007
α/β DN ₁	$(1,4- + 1,5- + 2,3\text{-DMN}) / (2,6- + 2,7\text{-DMN})$	Golovko, 1997
TNR 1	2,3,6,-TMN/(1,3,5- + 1,4,6-TMN)	Alexander et al., 1985
TNR 2	$(1,3,7- + 2,3,6\text{-TMN}) / (1,3,5- + 1,3,6- + 1,4,6\text{-TMN})$	Radke, 1987
TMNR	1,3,7-TMN/(1,2,5- + 1,3,7-TMN)	van Aarssen et al., 1999
TN _y	$(1,3,6- + 1,3,7\text{-TMN}) / (1,3,5- + 1,4,6\text{-TMN})$	Stojanović et al., 2007

Fenantren i alkilfenantreni

Fenantren i njegovi metil derivati su najzastupljenija jedinjenja od tricikličnih aromatičnih ugljovodonika u zreloj sedimentnoj OS. Kao i alkilnaftaleni uglavnom se nalaze u obliku metil izomera i nastaju u fazi katageneze degradacijom kerogena (Vitorović i Jovančićević, 2005). Na Slici 20 su date strukturne formule fenantrena i njegovih metil derivata. U Tabeli 4 su dati izomeri alkilfenantrena koji se najčešće javljaju u sedimentnoj OS, a u Tabeli 5 maturacioni parametri. Fenantrenski parametri

spadaju u najpouzdanije aromatične maturacione parametre. Zasnivaju se na izomerizacionim reakcijama $\alpha \rightarrow \beta$ izomer, kao i na dealkilizacionim reakcijama metilfenantrena (Radke et al., 1982a; Vitorović i Jovančičević, 2005).



Slika 20. Strukturne formule fenantrena (a), metilfenantrena (b) i dimetilfenantrena (c).

Tabela 4. Izomeri alkilfenantrena (Vitorović i Jovančičević, 2005)

Jedinjenje i osnovni jon	Izomeri
Metilfenantreni (MP), m/z 192	1-, 2-, 3-, 4- i 9- MP
Dimetilfenantreni (DMP), m/z 206	1,2-, 1,3-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 2,10-, 3,5-, 3,6-, 3,9-, 3,10-, 4,9-DMP
Trimetilfenantreni (TMP), m/z 220	1,2,3-, 1,2,8-, 1,3,6-, 1,3,8-, 1,3,9-, 1,7,10-, 2,3,6-, 2,3,7-, 2,3,10-, 2,6,10-, 2,7,10-, 2,8,10-, 3,8,10-TMP
Etilfenantreni (EP), m/z 206	1-, 2-, 3- i 9-EP

Tabela 5. Fenantrenski maturacioni parametri

Parametar	Formula	Literatura
MPI 1	$1,5 (2- + 3\text{-MP}) / (P + 1- + 9\text{-MP})$	Radke et al., 1982b
MPI 3	$(2- + 3\text{-MP}) / (1- + 9\text{-MP})$	Radke, 1987
Rc	$0,6 \times \text{MPI 1} + 0,37$	Radke & Welte, 1983
DMPI 1	$4 \times (2,6- + 2,7- + 3,5- + 3,6\text{-DMP} + 1- + 2- + 9\text{-EP}) / (P + 1,3- + 1,6- + 1,7- + 2,5- + 2,9- + 2,10- + 3,9- + 3,10\text{-DMP})$	Radke et al., 1982a
DMPI 2	$(2,6- + 2,7- + 3,5\text{-DMP}) / (1,3- + 1,6- + 2,5- + 2,9- + 2,10- + 3,9- + 3,10\text{-DMP})$	Radke et al., 1982b
PAI 1	$(1- + 2- + 3- + 9\text{-MP}) / P$	Ishiwatari & Fukushima, 1979
PAI 2	$\sum \text{DMP} / P$	Ishiwatari & Fukushima, 1979

U Tabeli 6 date su vrednosti naftalenskih i fenantrenskih maturacionih parametara za klasifikaciju zrelosti sedimentne OS.

Tabela 6. Vrednosti naftalenskih i fenantrenskih maturacionih parametara za klasifikaciju zrelosti sedimentne OS (Vitorović i Jovančičević, 2005; Stojanović et al., 2007)

Stepen zrelosti	DN _x	TN _y	MPI 1	MPI 3	R _c
Nezrela	< 2,5	< 2,00	0,50–0,60	< 0,80	< 0,70
Srednje zrela	2,5–7,00	2,0–2,90	0,75–0,80	0,80–1,00	~ 0,85
Visoko zrela	> 7,00	> 2,90	> 0,92	> 1,00	~ 0,95

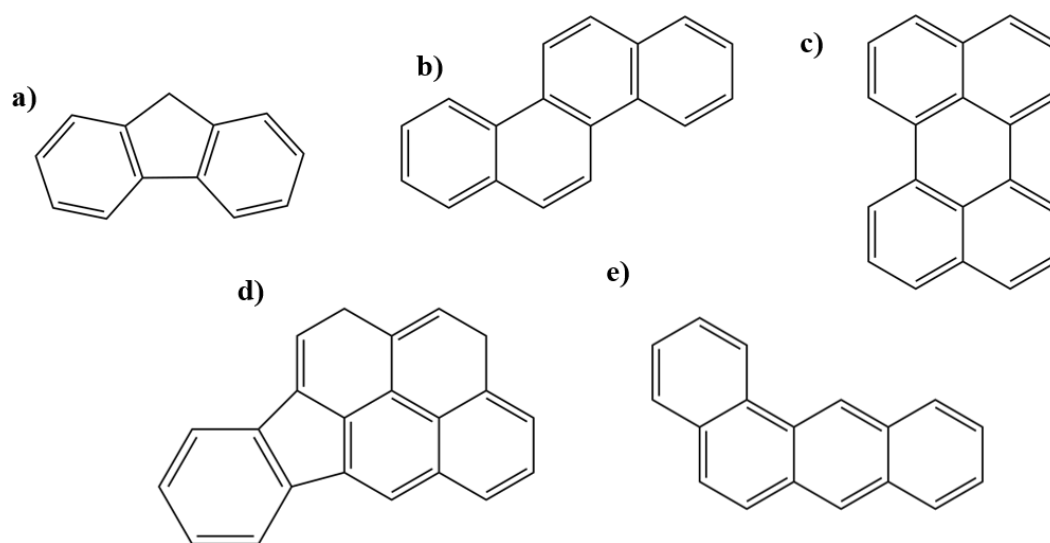
Policiklični aromatični ugljovodonici

Pored pomenutih aromatičnih jedinjenja, u OS geoloških uzoraka u manjoj koncentraciji mogu da se nađu i policiklični aromatični ugljovodonici (eng. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) kao što su fluoren, fluoranten, hrizen, piren, perilen, benzo[a]antracen, benzo[c]fenantren, indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen i dr. (Slika 21). PAH čine veliku grupu organskih jedinjenja koja sadrže dva ili više kondenzovana aromatična prstena koji mogu biti petočlani ili šestočlani.

U nekontaminiranoj životnoj sredini od ovih jedinjenja mogu da se nađu biogeni PAH, perilen i nesupstituisani PAH koji nastaju u toku rane dijageneze (Cranwell, 1982). U geološkim uzorcima oni potiču najčešće od nearomatičnih prekursora složenim reakcijama transformacije OS tokom dijageneze i katageneze. Pored toga, poznato je da perilen nastaje od poliaromatičnog prekursora kojeg sintetišu neke gljive (Tissot & Welte, 1984). Policiklični aromatični ugljovodonici mnogo više nastaju kao posledica ljudske aktivnosti, usled nepotpunog sagorevanja OS i tokom procesa pirolize. Tako i tokom procesa pirolize uljnih šejlova nastaju znatne količine aromatične frakcije, koju čine PAH i njihovi alkil derivati, kao i kiseonični, sumporni i azotni derivati (Killops & Massoud, 1992; Marynowski et al., 2004).

Ova jedinjenja su toksična jer imaju mutageno i kancerogeno dejstvo. Stoga je poznavanje procesa formiranja PAH i njihovih alkil derivata tokom procesa pirolize bitno

za razumevanje tehnoloških problema koji mogu nastati tokom pirolize, kao i posledice negativnog uticaja ovih jedinjenja na životnu sredinu i zdravlje ljudi.



Slika 21. Strukturne formule fluorena (a), hrizena (b), perilena (c), indeno[1,2,3-cd]pirena (d) i benzo[a]antracena (e).

2.4.2. Neorganski deo

U zavisnosti od tipa uljnih šejlova, neorganski deo se nalazi u velikom procentu od 60 do 90 % (Dyri, 2003). Prilikom sagorevanja u proseku zaostaje od 60 % do preko 90 % pepela (Vitorović i Jovančićević, 2005).

Poznavanje hemijskog sastava neorganskog dela (sastava minerala, makro- i mikroelemenata) značajno je pri ispitivanju uljnih šejlova. Hemijski i mineraloški sastav sedimentnih stena zavisi od osobina izvornog materijala i uslova u koji su vladali u sredini sedimentacije tokom nastanka i taloženja sedimenata.

2.4.2.1. Litološki i mineralni sastav

Prema litološkom sastavu ove sedimentne stene imaju promenljiv sadržaj minerala glina i karbonata tj. mogu biti glinci, laporci i karbonati (Tissot & Welte, 1984).

Autigeni i alotigeni minerali koji su prisutni u depozicionoj sredini mogu da imaju ulogu u očuvanju OS, ali mogu da daju informacije o sredini taloženja koja je doprinela

očuvanju sedimentnih stena bogatih OS. Kao što je pomenuto u poglavlju 2.3., na osnovu mineralnog sastava uljni šejlovi se dele na karbonatne i silikatne, sa promenljivim sadržajem minerala glina. Minerali gline imaju veliki značaj u vodenim sredinama gde nastaju uljni šejlovi. U takvim sredinama prinos fino-zrnog klastičnog materijala je dominantan, a minerali gline imaju sposobnost adsorpcije OS i na taj način utiču na njenu transformaciju i akumulaciju (Ercegovac, 1990).

Mineralni materijal uljnih šejlova sastoji se od različitog udela minerala gline, karbonata, silikata, feldspata i kvarca. Pored pomenutih minerala u manjoj količini mogu da se nađu i ostali minerali koji mogu da ukazuju na specifičnosti sredine sedimentacije u kojoj su nastajali uljni šejlovi (Yen & Chilingarian, 1976; Dyni, 2003). Tako mnogi uljni šejlovi sadrže sulfidne minerale (pirit, markasit) koji ukazuju da su sedimenti nastajali u anoksičnoj vodenoj sredini (Dyni, 2003). U Tabeli 7 dat je pregled minerala koji se mogu naći u uljnim šejlovima.

Zbog velikog sadržaja minerala najveći broj ispitanih uljnih šejlova karakteriše niska toplotna moć i pri sagorevanju zaostaje dosta pepela (Brendow, 2003). Minerali mogu da imaju katalitički i adsorpcioni efekat na procese tokom retortovanja utičući tako na prinos sintetičke nafte. Pored toga minerali gline mogu da sadrže vezanu vodu i mogu da dovode do veće potrošnje energije tokom zagrevanja. Zagrevanjem karbonatnih minerala proizvodi se CO₂ koji je gas staklene bašte i sa aspekta životne sredine takav proces može biti nepoželjan, pa je neophodno da bude razmatran prilikom razvoja tehnološkog procesa prerade (Juraj et al., 2007; Allix et al., 2011). Takođe, sulfidni i sulfatni minerali dovode do emisije SO₂ što je sa aspekta zaštite životne sredine takođe nepoželjno.

Kako se neorganski deo nalazi u velikom procentu, analiza mineralnog sastava je važna za određivanje sredine sedimentacije i efekta minerala na očuvanje OS, kao i zbog uticaja na proces prerade i korišćenja uljnih šejlova (Tissot & Welte, 1984; Ercegovac, 1990).

Za analizu mineralnog dela primenjuju se različite mikroskopske metode, infracrvena spektroskopija (IC), rendgenska difraktometrijska analiza (XRD) i termogravimetrijska analiza (TGA).

Tabela 7. Minerali koji se javljaju u uljnim šejlovima (prema podacima Ercegovac, 1990; Dyni 2003; Speight, 2012)

Grupa minerala	
Naziv minerala	Formula
Minerali glina	
Kaolinit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
Monmorionit	$(\text{Na},\text{Ca})_{0,33}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Iilit	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$
Hlorit	$(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Karbonati	
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Kalcit	CaCO_3 romboedarski
Aragonit	CaCO_3 rombičan
Nahkolit	NaHCO_3
Dausonit	$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$
Ankerit	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
Siderit	FeCO_3
Silikati – Grupa SiO_2	
Kvarc	SiO_2
Silikati – Feldspati	
Mikroklin	KAlSi_3O_8 trikliničan
Ortoklas	KAlSi_3O_8 monokliničan
Sanidin	$(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Silikati – Zeoliti	
Analcim	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Natrolit	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfidi	
Pirit	FeS_2 teseralan
Markasit	FeS_2 rombičan
Sulfati	
Barit	BaSO_4
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Basanit	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

2.4.2.2. Mikroelementi

U uljnim šejlovima mikroelementi mogu da se nađu u obliku organo-metalnih jedinjenja, ugrađeni u kristalnu rešetku minerala kao i u disperznom stanju na česticama gline i oksihidroksida.

Ponašanje i koncentracija mikroelemenata tokom sedimentacije kontrolisani su fizičkim i hemijskim osobinama njihovih atoma, kao i biotičkim i abiotičkim faktorima sredine sedimentacije, kao što su atmosferski uticaj na stene, fizičko sortiranje, adsorpcija i poreklo (*Taylor & McLennan, 1985; Glikson et al., 1985; Aliyev & Sari, 2007*). Neki mikroelementi mogu biti bioindikatori sredine sedimentacije, jer različite sredine sedimentacije favorizuju akumulaciju različitih mikroelemenata (*Xu et al., 2011*). Koncentracija mikroelemenata može biti kontrolisana akumulacijom u određenim organizmima kao i mineralima gline zbog njihovog adsorpcionog kapaciteta (*Glikson et al., 1985*).

Poznato je da uljni šejlovim mogu biti obogaćeni određenim mikroelementima, kao i drugi sedimenti koji su bogati OS, npr. ugljevi (*EPA, 1977*). Elementi poput Mo, B, Zn, Cu i Se su esencijalni u malim količinama za metaboličke procese živih organizama, pa stoga u sedimentnim stenama potiču od OS prekursora. S druge strane elementi kao što su Hg, Cd, As, U, Th i V mogu formirati stabilna organska jedinjenja i komplekse, i na taj način mogu biti zarobljeni u organskom delu sedimenata. Elementi poput Cu, Zn, Ni i Co mogu takođe biti obogaćeni u sedimentima kao posledica precipitacije u obliku sulfida u sedimentima koji nastaju u anoksičnim uslovima. Mikroelementi se geohemijski vezuju za organski ili neorganski deo sedimentnih stena, dok se pojedini elementi poput V, Mo, Ni, Cu, As i Sb mogu vezivati i za organski i neorganski deo.

Ispitivanje hemijskog sastava neorganskog dela uljnih šejlova važno je zbog toga što uljni šejlovi sa povećanim sadržajem određenih elemenata mogu biti korišćeni kao mineralna sirovina u metalurgiji, ali i zbog eksploatacije, prerade i upotrebe uljnih šejlova i njihovih proizvoda. Sa aspekta ekonomsko-geološke ocene ležišta uljnih šejlova sadržaj pojedinih elemenata (npr. V, Zn, Cu i U) može biti važan i može doprineti većem bogastvu ležišta. S druge strane, tokom procesa eksploatacije, prerade i korišćenja uljnih šejlova može da dođe do njihove mobilizacije i koncentrovanja i otpuštanja u vodu, vazduh i tlo što je sa

aspekta zaštite životne sredine nepoželjno (Ercegovac, 1990; 2003; Vallner et al., 2015; Fu et al., 2016). Prilikom korišćenja uljnih šejlova dolazi do brojnih fizičko-hemijskih transformacija koje mogu da dovedu do otpuštanja mikroelemenata u životnu sredinu (Song et al., 2011). Stoga je neophodno da se pre eksploatacije i upotrebe uljnih šejlova odredi sadržaj i distribucija mikroelemenata posebno tzv. toksičnih elemenata kao što su Hg, Cd, Pb, As, Cu, Zn, Fe, Cr, Ni, Mn, Mg, Se, Mo, B, Al, Ba, Be, Sn, kao i radioaktivnih elemenata (Ercegovac, 1990).

Da li se radi o povišenim koncentracijama pojedinih elemenata u uljnim šejlovima utvrđuje se poredeći njihov sadržaj sa Klarkovim brojem za gornji sloj zemljine kore, kao i sa prosečnim svetskim vrednostima za uljne šejlove. Shpirt & Punanova su dali prosečne vrednosti za koncentracije mikroelemenata u uljnim šejlovima (Shpirt & Punanova, 2007; Shpirt et al., 2007). Vrednosti Klarkovog broja za gornji sloj zemljine kore date su od strane brojnih autora i vrlo su slične (Taylor & McLennan, 1985; Patterson et al., 1986; Gao et al., 1998), ali se opšte prihvaćenim vrednostima smatraju vrednosti koje su dali Taylor & McLennan (1985). Prilikom poređenja treba voditi računa i o lokalnim razlikama koje postoje kao posledica geološkog porekla sedimentnog materijala.

Čvrsta fosilna goriva (kaustobioliti) se mogu okarakterisati na osnovu stepena obogaćenja određenim elementom (Q_i) u odnosu na koncentraciju tog elementa (K_{1i}) u argilošistima (finozrni sedimenti; Shpirt & Punanova, 2007). Q_i vrednost za sirov suv uzorak računa se na sledeći način:

$$Q_i = \frac{C_i}{K_{1i}}$$

gde je C_i srednja koncentracija određenog mikroelementa u datom kaustobiolitu.

U Tabeli 8 date su Q_i vrednosti za karakterizaciju kaustobiolita na osnovu stepena obogaćenja određenim elementom.

Tabela 8. Q_i vrednosti za karakterizaciju kaustobiolita

Grupa	Q_i vrednosti	Stepen obogaćenja mikroelementom
1	$Q_i < 0,6$	Kaustobiolit znatno osiromašen.
2	$Q_i = 0,6-1,4$	Kaustobiolit i argilošisti neznatno se razlikuju u koncentraciji mikroelementa.
3	$Q_i = 1,4-2,0$	Kaustobiolit je bogat određenim mikroelementom u određenoj meri.
4	$Q_i = 2,0-3,5$	Kaustobiolit je vidno obogaćeni.
5	$Q_i > 3,5$	Kaustobiolit je znatno obogaćen.

Pored stepena obogaćenja koristi se i faktor obogaćenja (EF) da bi se procenilo obogaćenje elementom u sedimentnoj steni (*Gluskoter et al., 1977*). Faktor obogaćenja (EF) računa se na sledeći način:

$$EF = \frac{C_{sr}}{K_b}$$

gde je C_{sr} srednja vrednost koncentracije određenog elementa u uljnim šejlovima, a K_b vrednost Klarkovog broja određenog elemnta za Zemljinu koru.

Smatra se da je sedimentna stena obogaćena određenim elementom ako je EF šest puta veći u odnosu na Klarkov broj za Zemljinu koru (*Gluskoter et al., 1977*).

Za određivanje sadržaja mikroelemenata koriste se: indukovana kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES), indukovana kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) i rendgenska fluorescentna analiza (XRF).

2.5. Zrelost organske supstance

Ležišta uljnih šejlova obično su površinska ili su na malim dubinama te je OS na niskom stepenu termičke zrelosti bez obzira na starost sedimenata. Slojevi uljnih šejlova koji se nalaze na većim dubinama mogu biti matične stene za naftu.

Kao što je ranije rečeno, najveći deo OS uljnih šejlova nalazi se u obliku kerogena i ne sadrži veću količinu bitumena jer nije stigla do faze katageneze (Slika 22). Za ovu fazu neophodno je da OS dospe na veće dubine (2–6 km) gde povišene temperature (80–150 °C) i pritisci (300–1700 bara) dovode do krakovanja makromolekulskog kerogena i nastanka bitumena, prekursora nafte i gasa. Uljni šejlovi ostaju na dubinama do oko 500 m gde su temperature ~ 50 °C. Ovi uslovi nisu dovoljni da bi otpočela faza katageneze i pored dugog geološkog vremena, stoga se najveći deo OS uljnih šejlova nalazi u fazi dijageneze u obliku kerogena.

U laboratorijskim uslovima koristeći više temperature (> 300°C), u poređenju sa onim koje su neophodne za katagenetske promene kerogena u geosferi, skraćuje se dugo geološko vreme koje se meri milionima godina. Upravo na ovom zasnivaju se industrijski procesi pirolize tj. retortovanja ugljovodonika iz kerogena i dobijanje sintetičke nafte i gasa.



Slika 22. Nastanak uljnih šejlova i kasnije nafte i gasa (www.enefit.jo).

2.6. Metode za proučavanje naftno-gasnog potencijala

Naftno-gasni potencijal uljnih šejlova podrazumeva njihovu sposobnost da daju ugljovodonike. Generalno, naftno-gasni potencijal zavisi od količine OS, tipa kerogena i zrelosti OS. Kako su uljni šejlovi nezreli ili se nalaze na niskom stepenu zrelosti, oni imaju pun potencijala da daju tečne i gasovite ugljovodonike.

Pri proučavanju naftno-gasnog potencijala uljnih šejlova postoje dva pristupa, jedan je fundamentalni organsko-geochemijski, a drugi tehnološki. Fundamentalni pristup podrazumeva proučavanje naftno-gasnog potencijala primenom različitih pirolitičkih metoda u otvorenom i zatvorenom sistemu u laboratorijskim uslovima (*Monthioux et al., 1985; 1986; Espitalié et al., 1977; Huizinga et al., 1988; Jaber et al., 1999; Pakdel et al., 1999; Stojanović et al., 2010; Wolela, 2010; Tiwari & Deo, 2012; Zheng et al., 2012; Le Doan et al., 2013; Han et al., 2015; Sari et al., 2015; Bozcu, 2015*).

2.6.1. Piroliza

Reč piroliza potiče od grčkih reči *πύρ* što znači vatra i *λύσις* što znači razlaganje. Može se definisati kao proces termohemijskog razlaganja susprata pod dejstvom toplote u odsustvu kiseonika (u inertnoj sredini) kako bi se sprečila njegoa oksidacija i sagorevanje.

Piroliza je korišćena industrijski još u XVIII veku za dobijanje sintetičke nafte iz uljnih šejlova (*Bordenave et al., 1993*). Temperaturno programirana piroliza za praćenje generisanih ugljovodonika počela da se koristi sedamdestih godina prošlog veka (*Tissot & Espitalié, 1975; Espitalié et al., 1977*).

Piroliza predstavlja reprodukciju prirodnih uslova za termičko razlaganje i maturacione promene kerogena što dovodi do produkcije ugljovodonika. Na ovaj način procesi koji se u geosferi dešavaju milionima godina na temperaturama 20–200 °C, zagrevanjem uzorka (300–600 °C) simuliraju se maturacione promene u kratkom vremenskom period. Ne postoji idealan postupak pirolize kojim se u potpunosti mogu simulirati geološki uslovi. Jedino piroliza u zatvorenom sistemu može biti razmatrana kao realistična simulacija maturacije OS u prirodnim uslovima i ako se koristi kerogen sa nativnim mineralima.

Piroliza predstavlja važnu tehniku za organsko-geohemijsku karakterizaciju OS i korišćenje uljnih šejlova.

Naime, piroliza je jedna od tehnika za geohemijsko ispitivanje kerogena, a u slučaju nezrelih sedimenata, kao što su uljni šejlovi, može se koristiti i za procenu generativnog potencijala simuliranjem dalje geološke evolucije i maturacije (Huizinga et al., 1988; Parsi et al., 2007; Vandenbroucke & Largeau, 2007; Stojanović et al., 2010).

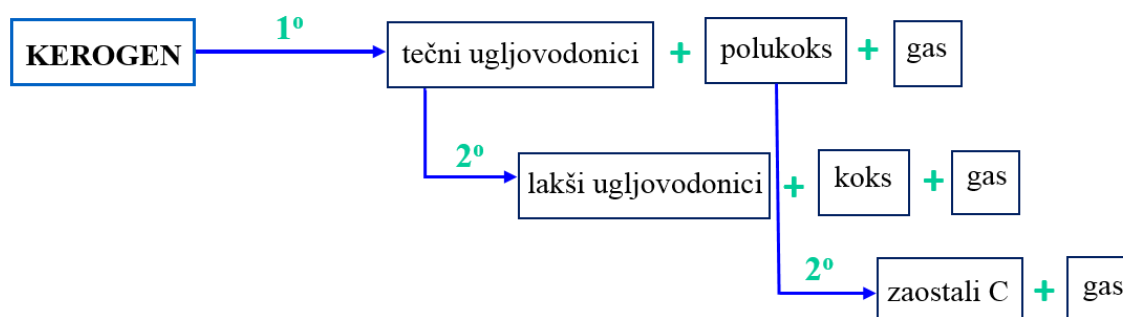
Kako je piroliza termička degradaciona tehnika ona omogućava razlaganje nerastvorne OS (kerogena) na fragmente manje molekulske mase, što dovodi do njene transformacije u rastvornu OS koja može biti dalje analizirana. Analiziranjem bitumena dobijenog termičkim razlaganjem kerogena, na osnovu sastava biomarkera može da se odredi sastav kerogena. Na osnovu sastava i raspodele ovako dobijenih biomarkera može se doći do važnih informacija o poreklu, zrelosti i sredini sedimentacije OS, o paleoklimi i geološkom dobu u kojem su nastajali sedimenti. Do ovih informacija dolazi se na isti način kao prilikom analize biomarkera prisutnih u bitumenu (Philp, 1987). Sastav biomarkera iz kerogena dobijen veštačkom maturacijom može se razlikovati od sastava biomarkera u bitumenu koji su nastali geološkom maturacijom (Monthieux et al., 1985; 1986; Philp, 1987; Rullkötter & Marzi, 1988; Farrimond et al., 1998; Franco et al., 2010).

Proizvodi pirolize uljnih šejlova su tečni pirolizat (sintetička nafta), gas i čvrst ostatak relativno bogat ugljenikom, koji zaostaje sa mineralnim materijalom u vidu polukoksa ili koksa. Raspodela proizvoda pirolize, njihov prinos i sastav zavise od sastava OS (sadržaja OS, tipa kerogena, sastava minerala), tipa primenjene pirolize i radnih uslova. Osnovni parametri koji utiču na prinos i sastav proizvoda pirolize su sledeći:

- temperatura pirolize,
- brzina zagrevanja (izražava se u °C/min),
- način zagrevanja (gradijentno ili izotermalno),
- vreme održavanja krajnje temperature (ili vreme boravka proizvoda u reaktoru),
- pritisak tokom pirolize,

- gas koji se koristi za postizanje inertne atmosfere (npr. azot samo održava anoksične uslove i ne reaguje sa polaznom sirovinom i proizvodima, dok vodonik ima ulogu reaktanta i dovodi do hidrogenizacije proizvoda pirolize),
- brzina protoka inertnog gasa (u protočnim sistemima),
- veličina čestica uzorka,
- geometrija reaktora,
- prisustvo minerala (dodati ili nativni, mogu da imaju katalitički ili adsorpcioni uticaj),
- prisustvo katalizatora ili vode (katalizatori utiču na mehanizam reakcije termalne degradacije i dovode do sekundarnog krakovanja, a voda učestvuje u mehanizmu termičke maturacije OS).

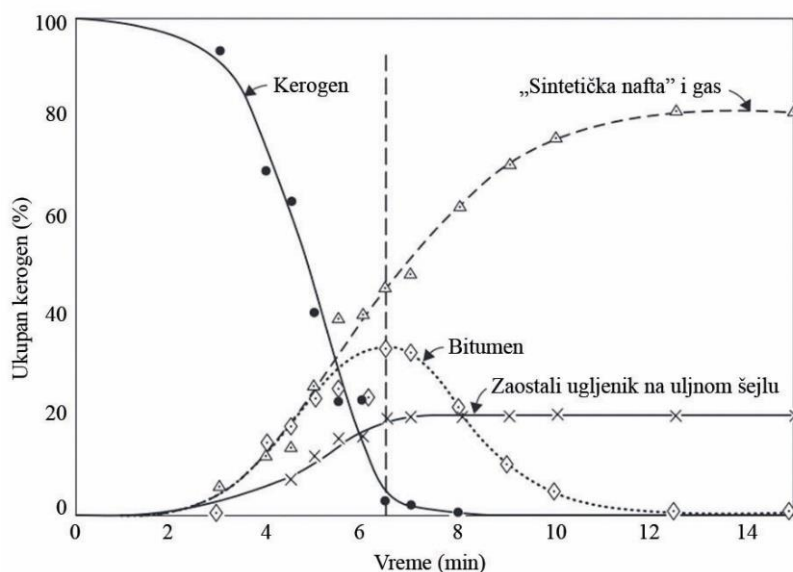
Tokom procesa pirolize javljaju se brojne reakcije koje se odvijaju istovremeno što dovodi do nastanka velikog broja jedinjenja (*Karabakan & Yürüm, 1998; Farrimond et al., 1998*). One se mogu podeliti na primarne i sekundarne, što je predstavljeno na šemi na Slici 23.



Slika 23. Reakcije do kojih dolazi tokom procesa pirolize.

Primarne reakcije dovode do nastanka tečnih ugljovodonika, gasa i polukoksa. U zavisnosti od načina izvođenja postupka pirolize, ako radni uslovi dozvoljavaju, proizvodi pirolize mogu reagovati sa kerogenom, mineralima kao i međusobno, što dovodi do sekundarnih reakcija. Tokom sekundarnih reakcija tečni ugljovodnici se dalje razlažu na manje fragmente dajući niže ugljovodonike, gas i koks (čvrst ostatak obogaćen ugljenikom). Polukoks se može takođe dalje razlagati na zaostali ugljenik i gas. Slični procesi dešavaju se tokom transformacije OS u geološkim uslovima.

Na Slici 24 dat je prikaz promene u distribuciji kerogena i proizvoda pirolize tokom vremena trajanja pirolize.



Slika 24. Promene u distribuciji kerogena i proizvoda pirolize tokom vremena (Hubbard & Robinson, 1950).

Postoje različiti tipovi pirolize koji se koriste u laboratorijskim uslovima. Piroliza može da se izvodi u zatvorenom (autoklav, Au kapsula, hidrogenopiroliza, hidropiroliza, mikrotalasna piroliza) i otvorenom (protočni sistem, Rock-Eval piroliza, termogravimetrijska analiza, Fišer piroliza, fleš piroliza, laserska mikropiroliza) sistemu. Takođe, pirolizeri mogu biti povezani sa GC-MS (Py-GC/MS) i IC (Py-IC) sistemom, što omogućava direktnu analizu proizvoda piroliza čime se dobijaju precizniji rezultati jer se smanjuju gubici, a omogućava se i analiza gasovitih proizvoda.

Svaka od pomenutih piroliza daje mogućnost praćenja nekih od parametara bitnih za proučavanje strukture i sastava kerogena, proizvoda pirolize, termalnog ponašanja, kinetike procesa kao i generativnog potencijala uljnih šejlova. Fišer piroliza je bitna jer je standardna metoda koja se koristi za procenu potencijala i prinosa sintetičke nafte uljnih šejlova, i najčešće je korišćena metoda za ocenu kvaliteta uljnih šejlova i procenu bogatstva rezervi uljnih šejlova.

U daljem tekstu biće pomenute Rock-Eval piroliza, termogravimetrijska analiza, piroliza u otvorenom (protočnom) i u zatvorenom (autoklavu) sistemu koje su korišćene u ovoj

disertaciji za proučavanje naftno-gasnog potencijala. Takođe, za protočni sistem koristiće se termin otvoren sistem pirolize, a za pirolizu u autoklavu termin zatvoren sistem pirolize.

Piroliza u otvorenom i zatvorenom sistemu koristi se za simulaciju maturacionih promena OS i detaljniju procenu naftno-gasnog potencijala (*Monthioux et al., 1985; 1986, Huizinga et al., 1988, Parsi et al., 2007, Stojanović et al., 2010*). Za razliku od Rock-Eval pirolize i TG analize ova dva tipa pirolize omogućavaju određivanje prinosa i sastava proizvoda pirolize.

Tokom **pirolize u otvorenom (protočnom) sistemu** dolazi do oslobađanja jedinjenja (biomarkera) koji su vezana u kerogenskoj strukturi. Analiza ovih biomarkera može da pruži uvid o prirodi jedinjenja od kojih je izgrađen kerogen, i prekursorskim organizmima koji su doprineli formiranju kerogena. Na osnovu ovog može se odredi molekularni sastav kerogena, tip prekursorske biomase i zrelost OS. Pored toga, kod ovog pirolitičkog sistema postoji i mogućnost sakupljanja proizvoda pirolize što omogućava da se odredi prinos proizvoda pirolize, kao i grupni i molekularni sastav sintetičke nafte.

Piroliza u zatvorenom (autoklavu) sistemu se koristi kako bi se simulirale transformacije kerogena i maturacione promene koje se dešavaju u geološkim uslovima nakon dijagenese, kao i za praćenje maturacionih procesa i generisanja sintetičke nafte. Kao i kod otvorenog (protočnog) sistema, i kod ovog pirolitičkog sistema postoji mogućnost za praćenje proizvoda pirolize. Zatvoreni sistem je bitan i u kontekstu sagledavanja tehnologije podzemnog retortovanja (*Zheng et al., 2012*).

Fundamentalna istraživanja pirolitičkih procesa u laboratorijskim uslovima su neophodna da bi se procenio naftno-gasni potencijal, predvidelo termičko ponašanje uljnih šejlova i da bi se odredio prinos i sastav proizvoda pirolize. Takva istraživanja predstavljaju osnovu za procenu energetske efikasnosti prerade uljnih šejlova i za povećanje efikasnosti njihove konverzije u sintetičku naftu, što bi kasnije trebalo da omogući da se konstruiše efikasan pirolitički reaktor za industrijsko retortovanje primenom ekološki prihvatljivih tehnoloških postupaka. Količina i kvalitet proizvedene sintetičke nafte i energetska efikasnost određuju koliko je taj proces tehnički i ekonomski isplativ.

Retortovanje

Kao što je rečeno, piroliza u industrijskim postrojenjima je najvažnija metoda za korišćenje uljnih šejlova, odnosno dobijanje sintetičke nafte iz njih. Sa tehnološkog aspekta, procesom pirolize dolazi do konverzije supstrata niske energetske vrednosti (kerogena) u tečnost više energetske vrednosti (sintetičku naftu). Ovo omogućava da se iz uljnih šejlova uz ulaganje energije dobije energija.

Za preradu uljnih šejlova koriste se peći koje se nazivaju retorte, pa otud i naziv retortovanje za proces pirolize kerogena za dobijanje tečnih (sintetičke nafte) i gasovitih ugljovodonika. Prerada uljnih šejlova retortovanjem ima dugu istoriju i korišćene su različite tehnologije koje su testirane u pilot i komercijalnim postrojenjima (*Speight, 2012*). Komercijalizovane tehnologije retortovanja uljnih šejlova razlikuju se u načinu unutrašnjeg zagrevanja, koje može biti preko zagrejanog nosećeg gasa ili čvrstog nosača toplote (*Cook, 1974; Lai et al., 2016*). Kao izvor toplote za pirolizu može da se koristi gas i polukoks nastao prethodnom pirolizom uljnih šejlova, kao i druga čvrsta goriva i gasovi nastali njihovim sagorevanjem (*Speight, 2012*). Prerada uljnih šejlova može da se vrši *in situ* (podzemnim) i *ex situ* (površinskim) retortovanjem.

Za **površinsko retortovanje** koriste se velike industrijske retorte različitih konstrukcija. Prilikom prerade uljni šejlovi se prvo otkopavaju (površinskom ili podzemnom eksploatacijom) i drobe, a potom se proces pirolize vrši na površini u industrijskim retortama. Ovom tehnologijom troši se velika količina energije, koristi se velika površina zemljišta, zaostaje velika količina istrošenog šejla i dolazi do zagađenja vazduha. Najpoznatije tehnologije površinskog retortovanja su: „Galoter” (Estonija, Rusija), „Kiviter” (Estonija, Rusija), „Petrosix” (Brazil), „AOSTRA Taciuk Processing-ATP” (Australija, Kanada), „Tosco-II” (SAD), „Lurgi-Ruhrgas” (Nemačka) i „Fushun” (Kina). U današnje vreme najsavremenijom tehnologijom smatra se Gloter proces koji se koristi u Estoniji (postrojenje „Enefit”, ESTI Energija). Tom tehnologijom sagoreva sva OS, tako da u istrošenom šejlu nema toksičnih supstanci, a zadovoljava i kriterijume Evropske unije u pogledu emisije štetnih gasova (*Vitorović i Jovančićević, 2005; Speight, 2012; Kostić, 2015; Sun et al., 2015*).

Kod **podzemnog retortovanja** uljni šejlovi se ne iskopavaju, već ostaju u ležištu gde se vrši bušenje posebnih bušotina za frakturisanje uljnih šejlova. Zagrevanje može da se vrši

njihovim sagorevanjem uz upumpavanje kiseonika ili električnim grejačima na temperaturi od 400 °C (u trajanju i do više godina). Dobijena sintetička nafta se sakuplja u sabirnim kanalima i rezervoarima i odatle crpi dubinskim pumpama i dalje prerađuje. Poznate tehnologije podzemnog retortovanja su: „Shale Oil LLC (AMSO)” koja je korišćena za retortovanje Green River uljnih šejlova, „Chevron tehnologija”, „ICP Process”, „Electrofrac” i „Dow process”. Podzemno retortovanje je pogodnije za preradu uljnih šejlova koji su bogati OS i kada se nalaze na dubinama preko 250 m. Ovim retortovanjem dobijaju se manji prinosi proizvoda u odnosu na nadzemno retortovanje, tečni ugljovodonici su boljeg kvaliteta, dok su gasoviti ugljovodonici lošijeg kvaliteta. Kod ovog načina prerade nema troškova otkopavanja uljnih šejlova i odlaganja istrošenog šejla, ali postoji mogućnosti curenja nastale sintetičke nafte i gasa u okolinu što dovodi do gubitaka ali i zagađivanja životne sredine. Zbog kompleksnosti ovog načina prerade i teške kontrole procesa ne postoji komercijalna proizvodnja sintetičke nafte njime, jedino tehnologija „Shale Oil LLC (AMSO)” korišćenjem „ledenog zida” oko eksploatacionog bloka omogućava da nema curenja nastalih proizvoda u tlo i podzemne vode (*Vitorović i Jovančićević, 2005; Speight, 2012, Zheng et al., 2012; Kostić, 2015; Sun et al., 2015*).

Sintetička nafta

Sintetička nafta je glavni proizvod pirolize, pored nje dobija se gas i čvrst ostatak tj. istrošen šejl. Predstavlja tip nekonvencionalne nafte čiji je sastav blizak sastavu sirove nafte. Može da se koristi kao sirovina za proizvodnju naftnih derivata, rastvarača i hemikalija (*Akash & Jaber, 2003; Bai et al., 2015*). Primenom pogodnih rafinacionih postupaka od nje se mogu dobiti proizvodi slični naftnim derivatima.

Sintetičke nafta je manje stabilna i pogodna za korišćenje od sirove nafte zbog toga što je teža, viskozija i može da sadrži veću količinu olefina, aromatičnih ugljovodonika i polarnih jedinjenja koja sadrže N, S i O. Korišćenje visokih temperatura tokom retortovanja dovodi do nastanka olefina i porasta aromatičnosti sintetičke nafte. Na distribuciju destilacionog opsega frakcija ugljovodonika utiče temperatura i vreme zadržavanja tokom retortovanja. Koja će polarna jedinjenja nastati kao i njihov sadržaj zavisi od porekla OS uljnih šejlova (*Fathoni & Batts, 1992*). Polarna jedinjenja su nepoželjna jer dovode do manje stabilnosti sintetičke nafte, neprijatnog su mirisa, imaju korozivne karakteristike, kao i zbog mogućnosti da tokom sagorevanja dolazi do

otpuštanja sumpornih i azotnih gasova koji su sa aspekta životne sredine nepoželjni (Guo, 2009; Speight, 2012). Sintetička nafta iz uljnih šejlova u odnosu na sirovu naftu i naftu dobijenu iz uglja jedino manje sadrži polarnih jedinjenja sumpora (Fathoni & Batts, 1992). Prisustvo olefina je nepoželjno jer oni mogu da učestvuju u reakcijama polimerizacije koje mogu biti izazvane temperaturom, pritiskom ili svetlošću, što dovodi do manje stabilnosti sintetičke nafte kao i zamućenja na nižim temperaturama. Zavisno od namene, prisustvo navedenih jedinjenja može zahtevati dodatni tretman dobijene sintetičke nafte, što poskupljuje njenu konačnu cenu (Akash & Jaber, 2003; Lai et al., 2016).

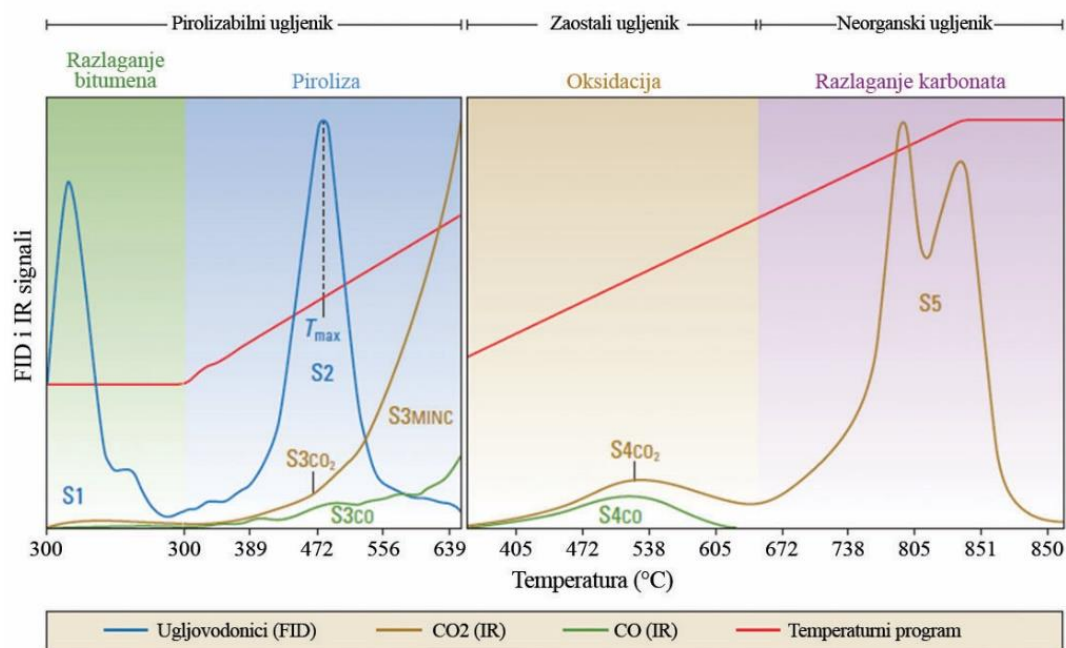
2.6.2. Rock-Eval piroliza

Rock-Eval (eng. *Rock Evaluation*) predstavlja tip temperaturno programirane pirolize koja se u laboratoriji i industriji često koristi kao standardna metoda za brzo i preliminarno ispitivanje sedimentnih stena i procenu generativnog potencijala matičnih stena za naftu. Primenjuje se za određivanje tipa, količine, termičke zrelosti i naftno-gasnog potencijala OS (Espitalié et al., 1977; Peters, 1986; Bordenave et al., 1993).

Danas su u upotrebi instrumenti Rock-Eval 2 (Espitalié et al. 1977; Peters, 1986; Peters & Casa, 1994) i Rock-Eval 6 (Bordenave et al., 1993; Lafargue et al., 1998; Behar et al., 2001). Rock-Eval parametri zavise od količine i tipa OS, te je Rock-Eval piroliza najpogodnija za marinske i jezerske sedimente koji sadrže kerogen tipa I i/ili II. Mnogi nedostaci kod određivanja parametara za kerogen tipa III su prevaziđeni upotrebom Rock-Eval 6 koji može uspešno da se koristi i za ovaj tip kerogena (Sykesa & Snowdon, 2002).

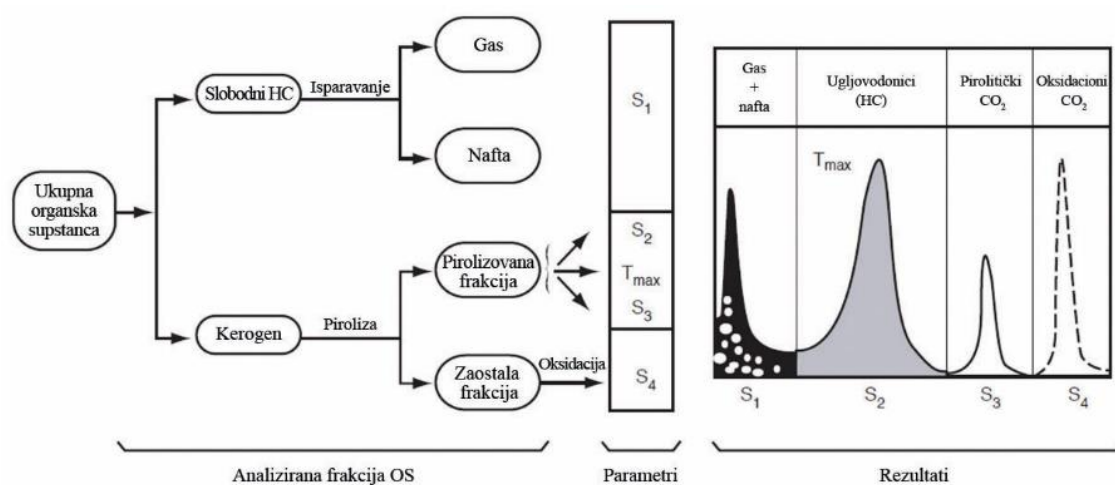
Pored razlika u tehničko-tehnološkim rešenjima samih aparata, princip rada instrumenata je isti. Kod Rock-Eval 6 zagrevanje je od 180 °C do 850 °C što daje mogućnost detekcije oksidacionih proizvoda, dok je kod Rock-Eval 2 zagrevanje od 100 °C do 600 °C pa ima samo mogućnost za praćenje i detekciju proizvoda pirolize (Slika 25). Uzorak sedimenta se programirano zagreva u peći za pirolizu u inertnoj atmosferi (He ili N₂), pri čemu se prvo meri količina isparljivih ugljovodonika, zatim količina ugljovodonika i srodnih jedinjenja dobijenih pirolizom kerogena sedimentne stene (simulacija katagenetskih

promena), oksidacionih proizvoda i na kraju proizvoda razlaganja karbonata (Slika 25). Za detekciju ugljovodonika koristi se plameno-jonizacioni detektor, dok se za detekciju CO i CO₂ koristi detektor termičke provodljivosti ili IR (Lafargue et al., 1998; Behar et al., 2001; Peter et al., 2005a).



Slika 25. Rezultati programirane Rock-Eval 6 pirolize (McCarthy et al., 2011).

Na Slici 26 data je raspodela frakcija tokom Rock-Eval 6 pirolize kao i parametri i pikovi koji se dobijaju.



Slika 26. Proizvodi Rock-Eval 6 pirolize i njihovi parametri (Bordenave et al., 1993; Lafargue et al., 1998).

Tokom Rock-Eval 6 pirolize dobijaju se akvizicioni parametri ($S1$, $S2$, $TpS2$, $S3$, $S3'$, $TpS3'$, $S3CO$, $TpS3CO$, $S3'CO$, $S4CO_2$, $S5$, $TpS5$, $S4CO$) koji omogućavaju računanje ostalih Rock-Eval parametara. U Tabeli 9 dati su Rock-Eval parametri koji su korišćeni u ovoj disertaciji.

Tabela 9. Parametri koji se dobijaju Rock-Eval 6 pirolizom i izračunati parametri

Naziv	Parametar	Jedinica
TOC	eng. <i>Total Organic Carbon</i> – ukupan sadržaj organskog ugljenika, predstavlja meru količine OS, uključujući količinu rastvorne (bitumen) i nerastvorne (kerogen) OS u sedimentnim stenama.	%
PC	eng. <i>Pyrolysable Carbon</i> – pirolizabilni ugljenik, odgovara sadržaju ugljenika koji je prisutan u ugljovodonicima dobijenim tokom pirolize sedimentnih stena, a koji su izraženi preko $S1$ i $S2$.	%
RC	eng. <i>Residual Carbon</i> – zaostali ugljenik, predstavlja ugljenik u kerogenu koji ima veoma nizak potencijal da stvara tečne ugljovodonike i zaostaje netransformisan nakon pirolize, procenat RC u TOC opada prema sledećem redosledu u odnosu na tip kerogena III>II>I (<i>Espitalié et al., 1985</i>).	%
S1	Slobodni ugljovodonici, predstavljaju količinu ugljovodonika koji su prisutni u sedimentnoj steni u slobodnom ili slabo adsorbovanom stanju i oslobodaju se iz uzorka na temperaturama od 100° do 300° C.	mg HC/g stene
S2	Pirolizabilni ugljovodonici, predstavljaju količinu ugljovodonika koju matična stena generiše tokom termičke degradacije kerogena, kako stepen termičke zrelosti neke stene raste vrednost $S2$ opada (<i>Peters, 1986; Bordenave et al., 1993</i>).	mg HC/g stene
S3	Predstavlja količinu CO_2 stvorenog iz kiseoničnih funkcionalnih grupa na temperaturama od 300°–850 °C i odgovara količini kiseonika u OS. Karbonatne stene mogu da dovedu do povećanja vrednosti $S3$ (<i>Peters & Rodriguez, 2017</i>).	mg CO_2 /g stene
T_{max}	Temperatura maksimalnog generisanja ugljovodonika, odgovara temperaturi pirolize na kojoj nastaje maksimalna količina ugljovodonika i odgovara maksimumu $S2$ pika.	°C
HI	eng. <i>Hydrogen Index</i> – vodonični indeks, predstavlja količinu ugljovodonika po g TOC,	mg HC/g TOC

Tabela 9. Nastavak

	HI= (S2 x 100)/TOC, ekvivalent atomskom H/C odnosu u organskoj supstanci.	
PI	eng. <i>Production Index</i> – produkcionni indeks, predstavlja odnos slobodnih i ukupnih ugljovodonika, PI = S1/(S1 + S2), ukazuje na prisustvo autohtonih ili alohtonih ugljovodonika, u odnosu na ukupnu količinu ugljovodonika u sedimentnoj steni.	-
OI	eng. <i>Oxygen Index</i> – kiseonični indeks, predstavlja količinu CO ₂ po g TOC, OI = (S3 x 100)/TOC, ekvivalent atomskom O/C odnosu u organskoj supstanci.	mg CO ₂ /g TOC
PY	eng. <i>Potential Yield</i> – potencijalni prinos, PY = S1+S2, predstavlja maksimalnu količinu ugljovodonika koju dovoljno zrela sedimentna stena može da stvori (<i>Espitalié et al., 1977</i>).	kg HC/t stene

* – maseni %; HC – ugljovodonici.

Količina OS, tip kerogena, zrelost i ugljovodonični generativni potencijal određuju se na osnovu poređenja dobijenih vrednosti parametara sa literaturnim vrednostima i na osnovu dijagrama koji se konstruišu koristeći Rock-Eval parametre. U Tabelama 10, 11 i 12 date su referentne vrednosti Rock-Eval parametara.

Tabela 10. Referentne vrednosti za određivanje tipa kerogena i stepena zrelosti OS matičnih stena (*Peters et al., 2005a*)

Kerogen	HI* / mg HC/g TOC	OI* / mg CO ₂ /g TOC	S2/S3*	Zrelost	PI	Tmax** / °C
I	> 600	< 40	> 15	Nezrela	< 0,10	< 435
II	300–600	15–70	10–15	Rana zrelost	0,10–0,15	435–445
II/III	200–300	-	5–10	Maksimum generisanja	0,25–0,40	445–450
III	50–200	50–150	1–5	Kasna zrelost	> 0,40	450–470
IV	< 50	-	< 1	Prezrela	-	> 470

Za skraćeniice parametara pogledati Tabelu 9, * – kod nezrelih stena, ** – zavisi od tipa kerogena.

Kako T_{max} vrednosti zavise od tipa kerogena, u Tabeli 11 date su referentne vrednosti za određivanje zrelosti OS u zavisnosti od tipa kerogena.

Tabela 11. Referentne vrednosti za određivanje stepena zrelosti OS u zavisnosti od tipa kerogena (Peters et al., 2005a)

Stepen zrelosti OS	T_{max} (°C) za kerogen tipa I	T_{max} (°C) za kerogen tipa II	T_{max} (°C) za kerogen tipa III
Nezrela	< 445	< 435	< 440
Zrela	445–455	435–460	440–470
Prezrela	> 455	> 460	> 470

Tabela 12. Referentne vrednosti za određivanje ugljovodoničnog potencijala OS nezrelih matičnih stena (Peters et al., 2005a)

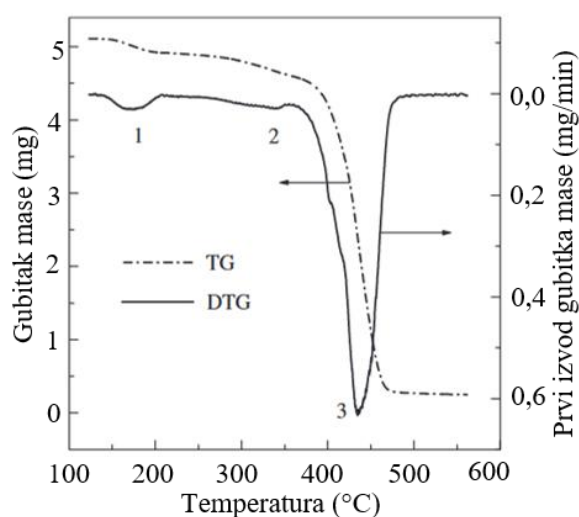
Ugljovodonični potencijal	TOC / %	S1 / mg HC/g rock	S2 / mg HC/g rock
Siromašan	< 0,5	< 0,5	< 2,5
Srednji	0,5–1	0,5–1	2,5–5
Dobar	1–2	1–2	5–10
Vrlo dobar	2–4	2–4	10–20
Odličan	> 4	> 4	> 20

Za skraććenice parametara pogledati Tabelu 9.

2.6.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis*, TGA) spada u grupu metoda koje mere fizičko-hemijske osobine materijala i/ili reakcionih proizvoda u funkciji od temperature (Mackenzie, 1979). Najširu primenu imaju termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termalna analiza (DTA), dinamička mehanička analiza (DMA), termomehanička analiza (TMA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC). Ove tehnike našle su veliku primenu u različitim granama idustrije i u naučno-istraživačkim laboratorijama za ispitivanje materijala koji mogu da gube masu tokom zagrevanja.

Termogravimetrijska analiza (grč. *θερμός* – toplota i lat. *gravis* – težak) predstavlja metodu termalne analize pogodnu za praćenje fizičko-hemijskih promena u uzorku pri kojima dolazi do promene u masi usled zagrevanja uzorka. Promene u masi najčešće se naglo dešavaju na specifičnim temperaturama i mogu biti uzrokovane različitim procesima kao što su razgradnja, degradacija, sublimacija, isparavanje, adsorpcija, desorpcija, oksidacija i redukcija (Conats & Redfern, 1963; Vyazovkin, 2012). Merenja se mogu izvoditi na dva načina: izotermalno (izlaganjem na stalnoj temperaturi, ponašanje materijala se prati u funkciji od vremena) i dinamički (zagrevanjem materijala konstantnom brzinom do konačne temperature). Kao rezultat TG analize dobiju se TG (kriva zavisnosti mase, g ili %, od vremena ili temperature,) i DTG (eng. *derivative termogravimetry*, prvi izvod TG krive u vremenu u zavisnosti od vremena ili temperature) krive (Slika 27; Vyazovkin, 2012).



Slika 27. TG i DTG krive (Vyazovkin, 2012).

TGA je našla primenu u analizi uljnih šejlova i koristi se za merenje gubitka mase zbog termičkog razlaganja i isparavanja OS sa porastom temperature sa ciljem da se predvidi termičko ponašanje uljnih šejlova i odrede kinetički parametri (Jaber & Probert, 1999; Bai et al., 2015; Jaber et al., 1999; Williams & Ahmad, 1999; 2000; Tiwari & Deo, 2012; Oja, 2015).

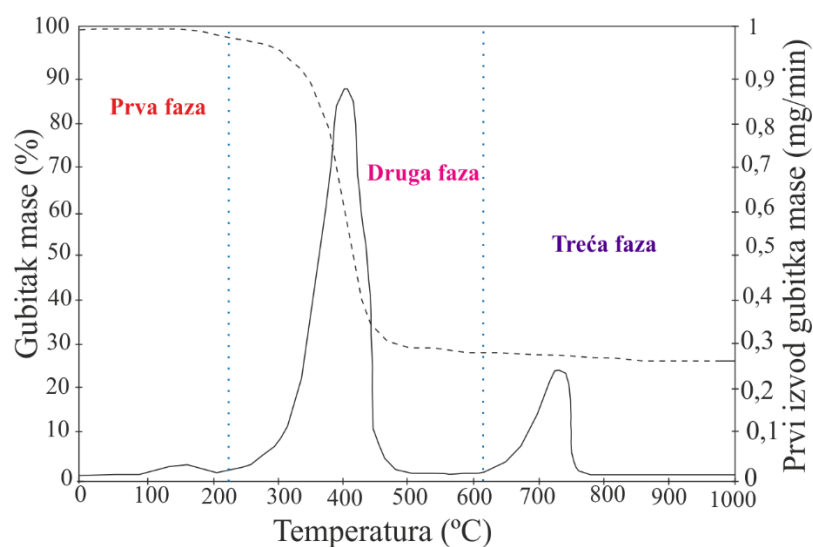
Tokom složenog višefaznog procesa razlaganja uljnih šejlova, brojne reakcije se odigravaju istovremeno, i TGA meri ukupan gubitak mase tokom tih reakcija (Burnham et al., 1983; Jaber & Probert, 1999; Williams & Ahmad, 2000; Bai et al., 2015). Ove

reakcije kontrolišu raspodelu proizvoda, jer tokom procesa pirolize različiti proizvodi nastaju i neki od njih mogu da služe kao novi reaktanti za dalje reakcije. Na početku procesa, kao i kod drugih procesa pirolize, javljaju se primarne reakcije koje vode ka destilaciji isparljivih jedinjenja i jedinjenja male molekulske mase. Sa daljim porastom temperature pored porasta brzine volatalizacije, zbog isparavanja jedinjenja velike molekulske mase mogu da se jave i sekundarne reakcije kao što je krakovanje proizvedene pare i formiranje male količine nerastvornog koksa (*Braun & Rothman, 1975; Karabakan & Yürüm, 1998; Al-Harshsheh et al., 2011*).

Tokom TG analize uljnih šejlova izdvajaju se 3 faze:

- prva faza se javlja na temperaturama do 200 °C i gubitak mase nastaje usled gubitka vlage i hemijski vezane vode iz minerala tipa gline,
- druga faza se javlja na temperaturama 200–600 °C i predstavlja glavnu fazu gubitka mase, u ovom temperaturnom opsegu odigravaju se fizičko-hemijske promene u OS i gubitak mase nastaje zbog gubitka ugljovodonika,
- treća faza se odigrava na temperaturama od 600–900 °C, do gubitka mase dolazi usled termičke degradacije karbonatnih minerala (poput kalcita, dolomita, ankerita) i minerala gline (*Sun et al., 2015*).

Na Slici 28 dat je primer izgleda TG i DTG krivih koje se dobijaju pri pirolizi uljnih šejlova.



Slika 28. TG i DTG krive pirolize uljnih šejlova (prilagođeno prema *Al-Harshsheh et al., 2011*).

2.7. Resursi uljnih šejlova u svetu i kod nas

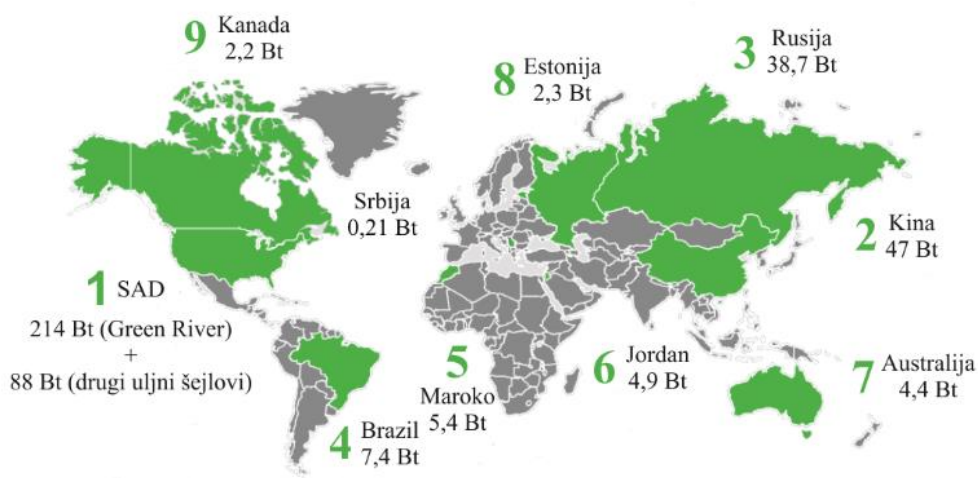
Uljni šejlovi se javljaju u mnogim poznatim ležištima širom sveta od perioda kambrijuma do kenozoika. Ležišta mogu biti male ili velike akumulacije, ali su retko od ekonomskog značaja. Poznato je oko 600 ležišta uljnih šejlova koji se javljaju na svim kontinentnima, sa procenjenim resursima od oko 600 milijardi tona sintetičke nafte (Dyni, 2003; 2010).

Za mnoga od ovih ležišta neophodna su detaljna istraživanja da bi se procenile njihove potencijalne rezerve. Resursi se odnose na ukupnu procenu količine uljnih šejlova u datom ležištu, dok se rezerve odnose samo na onu količinu uljnih šejlova koji mogu da se prerađuju i imaju ekonomski značaj (Speight, 2012). Bogatstvo ležišta često se izražava u l/t, barelima ili tonama sintetičke nafte koja može da se dobije preradom uljnih šejlova (Dyni, 2003).

Raniji pokušaji da se utvrde ukupni resursi uljnih šejlova u svetu bili su zasnovani više na pretpostavkama, tako da procene o količini i kvalitetu mnogih od tih resursa nisu pouzdane. Danas je situacija donekle bolja jer se dosta pažnje posvećuje uljnim šejlovima kao alternativnim izvorima energije i dosta podataka objavljeno je u protekloj deceniji, posebno za ležišta u Australiji, Kanadi, Estoniji, Izraelu i SAD (Dyni, 2003). Iako se uljni šejlovi javljaju u mnogim zemljama, procenjuje se da moguću ekonomsku vrednost mogu imati u 33 zemlje (Brendow, 2003). Zemlje sa najpoznatijim ležištima sa aspekta istorijskog, geološkog i ekonomskog značaja su Sjedinjene Američke Države, Rusija, Kongo, Brazil, Estonija, Škotska i Kina.

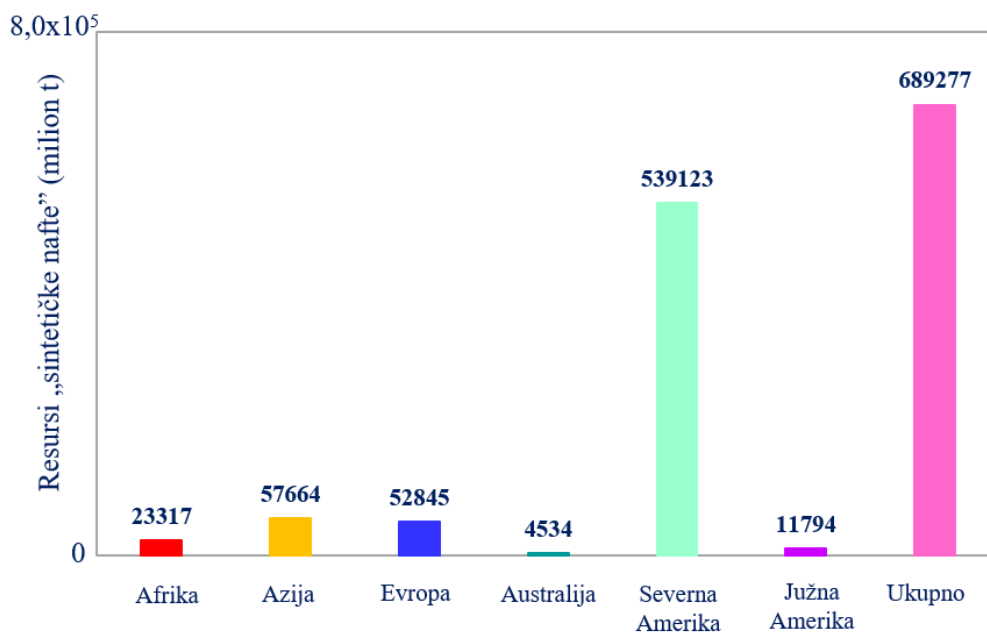
Bogastvo nekog ležišta uljnih šejlova može biti značajno povećano sporednim proizvodima. Neki od potencijalnih sporednih proizvoda su uran, vanadijum, cink, aluminijum, fosfati, minerali natrijum karbonata, amonijum sulfat i sumpor. Istrošen šejl, koji zaostaje nakon retortovanja, koristi se u nekim zemljama (Nemačka, Kina) u fabrikama cementa. Takođe, toplotna energija dobijena sagorevanjem OS uljnih šejlova može biti upotrebljena u procesu proizvodnje cementa. Ostali proizvodi koji se mogu dobiti od uljnih šejlova su ugljenična vlakna, adsorbenti na bazi ugljenika, čađ, cigle, građevinski i dekorativni blokovi, aditivi za tlo, staklo, đubriva i izolacioni materijal od kamene vune. Iako ovi proizvodi imaju veliki ekonomski potencijal, upotreba većine ovih proizvoda je još uvek mala ili u eksperimentalnoj fazi (Dyni, 2003).

Na Slici 29 prikazane su zemlje sa najvećim resursima uljnih šejlova, kao i Srbija sa svojim resursima uljnih šejlova.



Slika 29. Zemlje sa najvećim resursima uljnih šejlova, kao i resursi Srbije (www.enefit.com/oil-shale).

Na Slici 30 prikazana je distribucija sintetičke nafte iz uljnih šejlova po kontinentima.



Slika 30. Resursi sintetičke nafte iz uljnih šejlova po kontinentima (prema podacima Dyni, 2010).

Severna Amerika ima najveća ležišta i resurse uljnih šejlova koji se nalaze u Sjedinjenim Američkim Državama i Kanadi. U Sjedinjenim Američkim Državama nalazi se oko 70 % svetskih rezervi uljnih šejlova i to u pet formacija (Green River, Eastern Devonian, Phosphoria, Heath i Elko; *Dyni, 2003; Vitorović i Jovančićević, 2005*).

U Aziji se najveći resursi uljnih šejlova nalaze u Kini (Fušun, Maoming), Tajlandu, Pakistanu, Kazahstanu, Turskoj (Goynuk, Beypazari, Seyitomer, Hatildag) i Uzbekistanu. Zemlje Srednjeg istoka Jordan (El Lajjun, Sultani Juref ad Darawish, Yarmouk) i Izrael takođe imaju značajne rezerve uljnih šejlova. Manja nalazišta nalaze se i u Indiji, Turkmenistanu, Mjanmaru, Armeniji i Mongoliji (*Dyni, 2003; 2010*).

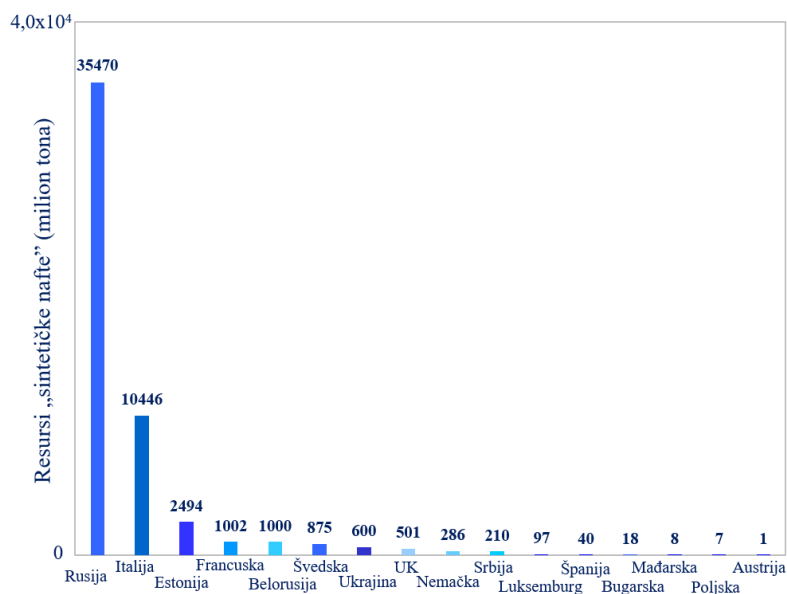
Australija ima 4 velika ležišta, a najveći potencijal imaju ležišta u Kvislend regiji (Rundle, Stuart, Condor). Pored Australije, uljni šejlovi su nađeni i na Novom Zelandu (*Dyni, 2003; 2010*).

U Južnoj Americi, Brazil ima najveće resurse uljnih šejlova (formacije Paraíba Valley i Iratí). Pored njega uljni šejlovi se nalaze i u Argentini, Čileu, Paragvaju, Peru, Urugvaju i Venecueli (*Dyni, 2003; 2010*).

U Africi najviše ležišta uljnih šejlova ima u Kongu i Maroku (Tarfaya i Timahdite), Egiptu, Južnoj Africi, Madagaskaru i Nigeriji (*Dyni, 2003; 2010*).

U Evropi se uljni šejlovi nalaze u Rusiji (Volga basen, Vychegodsk basen, St. Petersburg kukersite, Olenyok basen), Estoniji (Estonian i Dictyonema), Italiji (Sicilija), Francuskoj, Belorusiji, Švedskoj, Ukrajini i Ujedinjenom Kraljevstvu (Škotska). Pored ovih zemalja, manje rezerve nalaze se i u Nemačkoj, Srbiji, Luksemburgu, Španiji, Bugarskoj, Mađarskoj, Poljskoj i Austriji. U Rumuniji, Albaniji i Češkoj nalaze se manja nalazišta za koja nema podataka o resursima u literaturi (*Dyni, 2003; 2006; 2010*).

Na Slici 31 predstavljeni su resursi sintetičke nafte koja može da se dobije iz uljnih šejlova iz značajnijih nalazišta u evropskim zemljama.



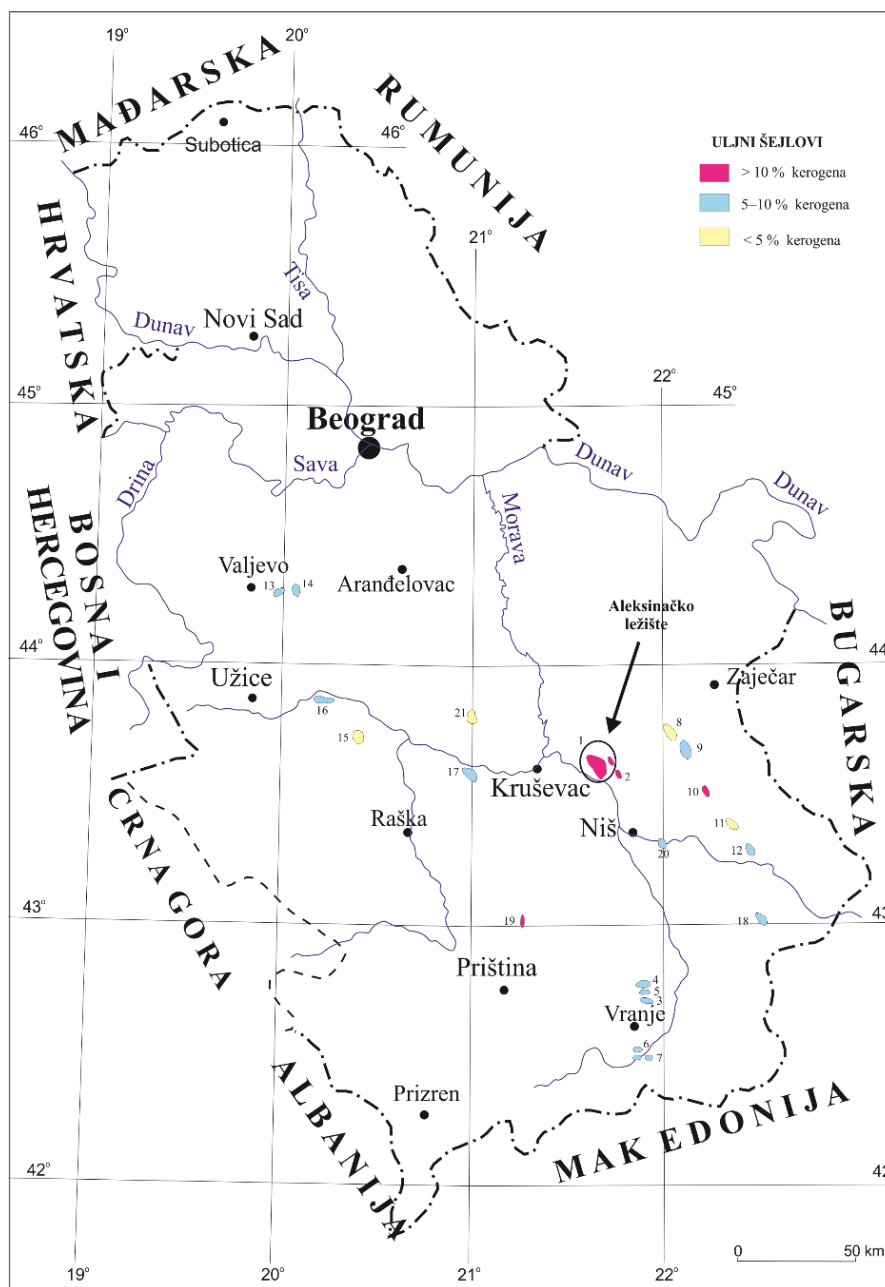
Slika 31. Resursi sintetičke nafte iz uljnih šejlova u Evropi (prema podacima *Dyni, 2010; Ercegovac et al., 2003*).

Kod nas uljni šejlovi postoje u 20 nalazišta i dva ležišta iz doba kenozoika (Slika 32; *Ercegovac, 1990; Jelenković et al., 2008*). Pojave, nalazišta i ležišta uljnih šejlova nalaze se u niškom, zaječarskom, južnomoravskom, kraljevačkom i podrinjsko-kolubarskom regionu, u okviru sledećih basena: Knjaževačko-Pirotskog, Vranjanskog, Valjevsko-Mioničkog, Čačansko-Kraljevačkog i Kruševačkog (*Ercegovac, 1990*).

Uljni šejlovi u Srbiji pripadaju grupi jezerskih uljnih šejlova tipa lamozita sa dominacijom lamalginita. Zrelost kerogena uljnih šejlova generalno odgovara refleksiji vitrinita ispod 0,45 % Ro (*Ercegovac, 1990*). Rezerve uljnih šejlova u Srbiji iznose oko 5 milijardi tona (*Ercegovac, 1990; Ercegovac et al., 2003; Jelenković et al., 2008*). Većinu potencijala uljnih šejlova u Srbiji treba posmatrati u smislu resursa, a ne rezervi, jer su samo dva ležišta Aleksinac i Goč-Devotin (Vranje) detaljno istražena (*Ercegovac et al., 2003; Čokorilo et al., 2009*).

Aleksinačko ležište je najveće, najbogatije i najviše ispitano ležište uljnih šejlova u Srbiji. Procenjene rezerve uljnih šejlova su oko 2,1 milijarda tona koje mogu da daju 210 miliona tona *in place* sintetičke nafte, a sa razmatranom tehnologijom otkopavanja i prerade procenjuje se oko 150 miliona tona (*Ercegovac et al., 2003*). Prosečan sadržaj organske supstance iznosi oko 20 % koja može da da prinos sintetičke nafte oko 10 % (*Ercegovac*

et al., 2003). Osim uljnih šejlova, Aleksinačko ležište bogato je i mrkim ugljem, koji je eksploatisan do 1989. godine (Ercegovac, 1990).



Slika 32. Lokacija Aleksinačkog ležišta i drugih nalazišta uljnih šejlova u Srbiji sa sadržajem kerogena (prilagođeno prema Ercegovac, 1990; Jelenković et al., 2008; Gajica et al., 2017b).

1 – Aleksinačko ležište; 2 – Bovan-Prugovac; 3 – Goč-Devotin ležište; 4 – Vlase-G.Selo; 5 – Stance; 6 – Buštranje; 7 – Klenike; 8 – Vlaško polje-Rujište; 9 – Vina-Zubetinac; 10 – Podvis-G. Karaula; 11 – Manojlica-Okolište; 12 – Miranovac-Orlja; 13 – Šušeoke-Klašnić; 14 – Radobićka strana-Svetlak; 15 – Pekčanica-Lazac; 16 – Parmenac-Lazac; 17 – Odžaci; 18 – Raljin; 19 – Rača; 20 – Paljina; 21 – Komarane-Kaludra.

3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISPITIVANOG PODRUČJA

U ovoj disertaciji ispitivani su uljni šejlovi i bituminozni laporci iz ležište Aleksinac, severni deo blok Dubrava.

3.1. Geološka građa i karakteristike ležišta Aleksinac

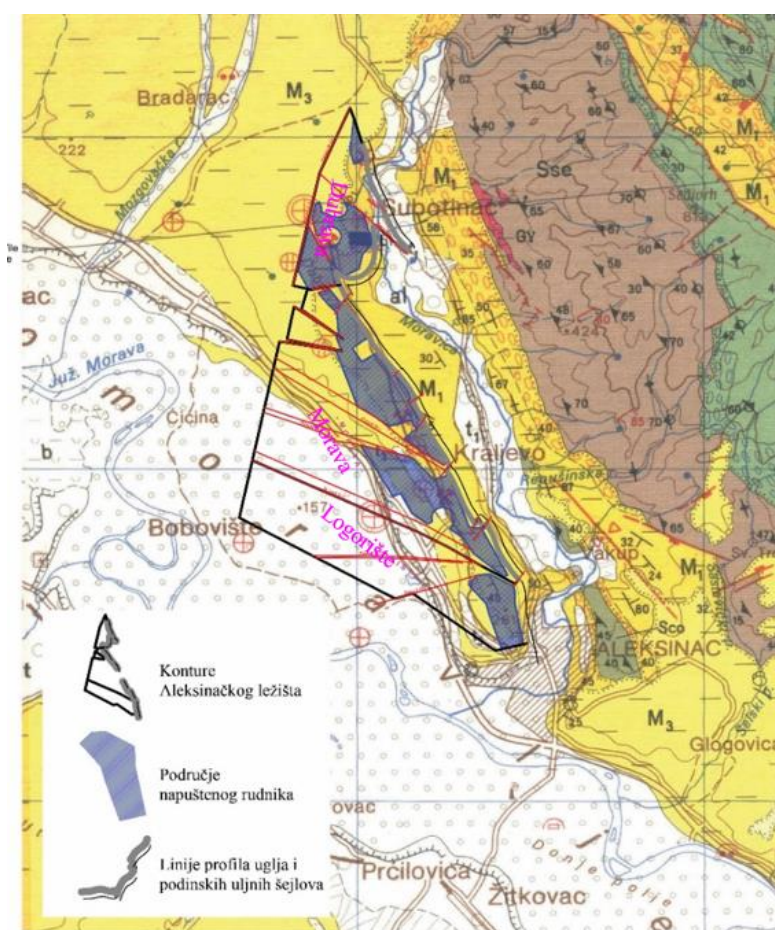
Aleksinačko ležište uljnih šejlova se nalazi 200 km jugoistočno od Beograda u Aleksinačkom basenu (Slika 32). Nalazi se u severnom delu južnog pomoravlja između visova Jastrepca na zapadu i Karpatobalkanida na istoku. Proteže se od sela Subotinca na severu do grada Aleksinca na jugu između reka Južne Morave i njene desne pritoke Moravice.

Aleksinački jezerski basen pripadao je Velikomoravsko-južnomoravskoj depresiji tokom neogena u okviru koje se nalazilo niz jezerskih basena koji su nastajali usled tektonskih aktivnosti, klimatskih uslova, priliva vode i klastičnog materijala (*Obradović et al., 1997; Obradović i Vasić, 2007*).

Područje Aleksinačkog basena nalazilo se na dvema geotektonskim jedinicama Karpatobalkanidima i Srpsko-makedonskoj masi. Tokom neogena, jezerski sedimenti taložili su se u tektonskim potolinama koje su nastale komadanjem ove dve geotektonske jedinice duž longitudinalnih i transverzalnih sistema raseda (*Marović, 1988; Kašanin-Grubin, 1996; Obradović i Vasić, 2007*).

Pre donjeg miocena magmato-tektonska aktivnost dovela je do složenih razlamanja i spuštanja blokova. Početkom srednjeg miocena, razlamanja i spuštanja oblikovala su depresije, rovove i basene koji su po ojezeravanju postali depoziciona sredina za slatkovodne, uglavnom klastične, sedimente. Tada je počelo formiranje Aleksinačkog basena i taloženje sedimenata. Nakon taloženja donjomiocenskih sedimenata došlo je do snažne tektonske aktivnosti na tom području, što je dovelo do njihovog preklapanja, podizanja i erozije. Početkom gornjeg miocena dolazi do još intenzivnijeg razlamanja i spuštanja, što dovodi do širenja postojećih formacija i njihovog ispunjavanja slatkom vodom, ali i do mestimičnog prekrivanja mladim sedimentima (*Obradović i Vasić, 2007*).

Kao posledica ovih dešavanja, Aleksinačko ležište ima vrlo složeno tektonsko razviće što je rezultat velikih tektonskih kretanja koja su uzrokovala nabiranje, horizontalna kretanja i brojna rasedanja. Krajem donjeg miocena, stabilna jezerska faza bila je prekinuta intenzivnim nabiranjem i uvijanjem na tom području. Kao posledica ovih dešavanja ležište je podeljeno u tektonske blokove sa izraženim padnim uglovima. Slojevi uljnih šejlova padaju ka zapadu. U istočnom delu profila padni uglovi su 30–90°, dok su u centralnim i zapadnim delovima, na dubini od 400–800 m, padni uglovi manji (Petrović, 2012). Od severa ka jugu Aleksinačko ležište podeljeno je rasednim zonama u tri glavna bloka: „Dubrava”, „Morava” i „Logorište” (Slika 33). Diskontinuitet slojeva uljnih šejlova u rasednim zonama dostiže do 100 m (Petrović, 2012).



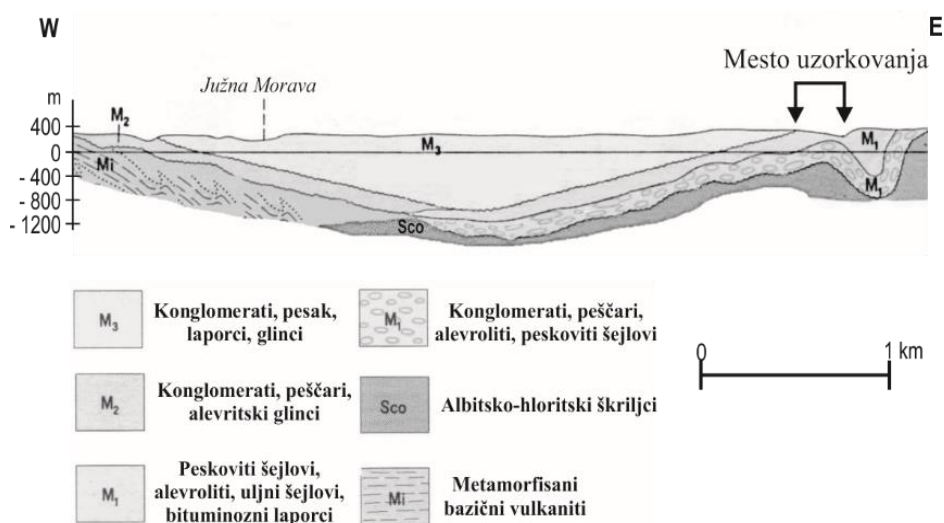
Slika 33. Detalj osnovne geološke karte sa skicom položaja blokova „Dubrava”, „Morava” i „Logorište” u okviru ležišta Aleksinac.

Aleksinački basen u području Aleksinačkog ležišta ispunjen je donjomiocenskim i gornjomiocenskim jezerskim sedimentima (Ercegovac, 1990). Ovo područje karakteriše

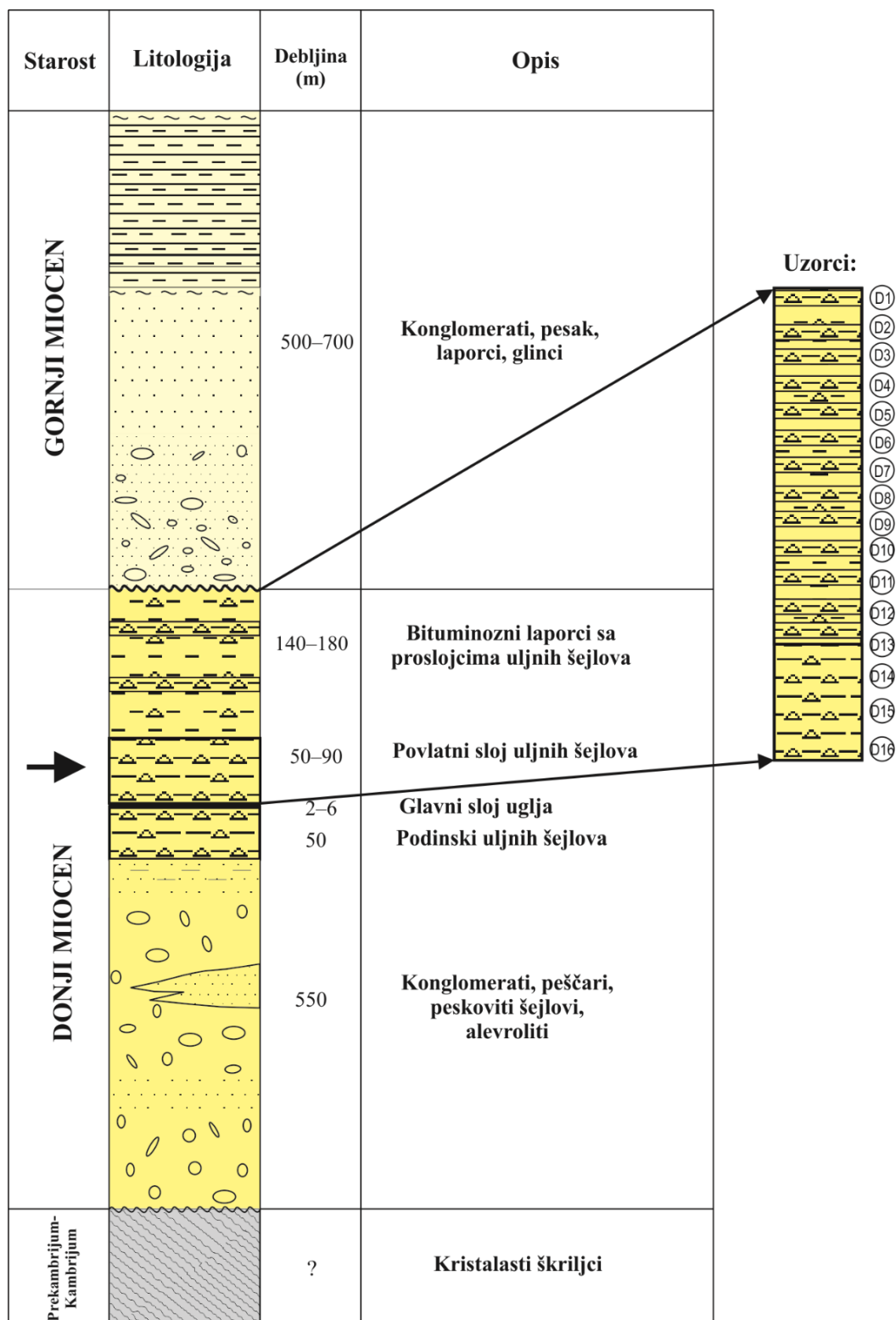
ritmičnost pojavljivanja različitih litoloških jedinica i uljnih šejlova, što ukazuje na česte promene uslova sedimentacije (Obradović i Vasić, 2007).

Specifično je da se uljni šejlovi u širem području smenjuju sa silicijskim, laporovitim i karbonatnim stenama (Kašanin-Grubin, 1996). U podini se uljni šejlovi smenjuju sa silicijskim stenama, a u povlatti sa dolomitima. Smenjivanje uljnih šejlova sa silicijskim stenama takođe ukazuje da je dolazilo do promene u sedimentaciji. Silicijske stene nastaju u kiseloj sredini i vode poreklo od materijala vulkanskog porekla, koji je posle eolskog frakcionisanja obogaćen SiO₂ komponentom (Obradović i Vasić, 2007). Njihov nastanak može se objasniti mogućim povremenim snažnim prinosima izrazito kiselog piroklastičnog materijala u jezero. Silicijske stene zahtevaju kiselu sredinu, dok je za nastanka uljnih šejlova neophodna alkalna sredina. To ukazuje da kada nije bilo prinosa ovog materijala alkalitet sredine bi porastao, što je pogodovalo razviću biljnih organizama poput algi, i vodilo je ka stvaranju uljnih šejlova.

Prema geološkoj građi Aleksinački basen iz doba kenozoika od podine prema povlatti čine: albitsko-hloritski škriljci, metamorfisani bazični vulkaniti, konglomerati sa peščarima, alevrolitima i peskovitim šejlovima, sloj uljnih šejlova, bituminoznih laporaca, peskovitih šejlova i alevrolita, potom konglomerati sa peščarima i alevritskim glincima i pri vrhu konglomerati sa peskom, laporcima i glincima (Slika 34). Na Slici 34 obeležen je položaj uzorka sedimenata koji su korišćeni za istraživanja u okviru ove distertacije.



Slika 34. Profil Aleksinačkog basena sa obeleženim mestom uzorkovanja (Gajica et al., 2017a).



Slika 35. Litološki stub ispitivanog područja Aleksinačkog ležišta, sa pozicijama uzoraka D1–D16 analiziranih u ovoj disertaciji (Gajica et al., 2017a).

Osnovu basena u podini i na obodu čine kristalasti škriljci kambrijumske i prekambrijumske starosti (Slike 34 i 35). Donjomiocenski jezerski sedimenti debljine oko 800 m istaloženi su preko kristalastih škriljca. Ovi sedimenti počinju sa crvenim konglomeratima koji su prekriveni aluvijalnim jezerskim pešćarima, dok se u gornjim slojevima nalaze peskoviti šejlovi i alevroliti (Slika 35). Preko ovih sedimenata istaložena su dva sloja uljnih šejlova između kojih se nalazi sloj uglja debljine 2–6 m (lokalno do oko 15 m). U odnosu na taj glavni sloj uglja nazivaju se donji (podinski) i gornji (povlatni) sloj uljnih šejlova.

Podinski sloj uljnih šejlova debljine je oko 20 m i odlikuje ga prosečan prinos sintetičke nafte oko 12 %. Ovaj sloj predstavlja glavni horizont uljnih šejlova, a pored njega čine ga i tanki slojevi uglja. Prisustvo uglja ukazuje na značajne promene tokom sedimentacije, jer dolazi do smene sedimenata koji nastaju u različitim sredinama i klimatskim uslovima (*Obradović i Vasić, 2007*).

Povlatni sloj uljnih šejlova je u direktnom kontaktu sa glavnim slojem uglja. Donji deo povlatnog sloja čine uljni šejlovi, a gornji deo laporci koji su ponekad bituminozni sa proslojcima uljnih šejlova. Debljina povlatnog sloja je oko 56 m, a prosečan prinos sintetičke nafte iznosi oko 10 %. Iznad donjomiocenskog sedimentacionog kompleksa nalaze se gornjomiocenski kompleks debljine oko 700 m koga čine laporci, glinci, pesak i konglomerati (Slika 35). Profil uglja i uljnih šejlova nalazi se u području napuštenog površinskog kopa koji je bio aktivan nakon II svetskog rata i gde je vršena eksploatacija i prerada uljnih šejlova za dobijanje sirovog ulja.

Za potrebe istraživanja u okviru ove disertacije korišćeno je 16 uzoraka sedimentnih stena iz povlatnog sloja u bloku Dubrava. Kao najrepresentativniji odabran je lokalitet u atar sela Subotinac (*Kostić i sar., 2008*; Slika 36). Uzorci su uzeti sa etaža napuštenog površinskog kopa, na istočnim padinama brega, na potezu Pavlov breg–Staro groblje koji predstavlja visoku desnu obalu reke Moravice (Slika 36). Od povlate ka glavnom sloju uglja, obuhvatajući seriju debljine oko 250 m, uzeti su uzorci metodom grube brazde i tačkastom metodom. Litološki stub sa označenim pozicijama uzetih uzoraka prikazan je na Slici 35, a litološki sastav ispitivanih uzoraka dat je u Tabeli 13.



Slika 36. Etaža napuštenog površinskog kopa uljnih šejlova kod sela Subotinca (*Kostić i sar., 2008*).

4. PLAN I CILJ ISTRAŽIVANJA

Aleksinačko ležište je naše najveće ležište uljnih šejlova i ima najveći ekonomski značaj. Uljni šejlovi Aleksinačkog ležišta bili su ispitivani od strane brojnih istraživača sa fokusom na fundamentalni i primenljiv karakter.

Istraživanja naftno-gasnog potencijala uljnih šejlova Aleksinačkog ležišta sa tehnološkog aspekta započela su u prvoj polovini XX veka. Najznačajnija od njih su: tehnološka ispitivanja uljnih šejlova 1940. godine u Nemačkoj, pilot postrojenje u kome je izvršen postupak pirolize uljnih šejlova u period 1953–1962 u Pančevu (*Matić i dr., 1959*), preliminarna tehnološko-ekonomska studija za *in situ* retortovanje (*Rudarski institut Beograd, 1981*), površinsko retortovanje (Tehnološko-metalurški fakultet i Institut Kirilo Savić, 1985), švelne analize (*Vitorović i sar., 1975–1991*), ispitivanje sintetičke nafte dobijene retortovanjem uljnih šejlova Kiviter procesom retortovanja u Estoniji (*Jovanović et al., 1989a*) i retortovanjem Galoter procesom u Sovjetskom Savezu (*Jovanović et al., 1989b*).

Fundamentalni pristup u proučavanju naftno-gasnog potencijala i organsko-geohemijskoj karakterizaciji OS uljnih šejlova do sada je bio manje primenjivan (*Ercegovac & Vitorović, 1985; Jovančičević et al., 1992; 1993; Vučelić et al., 1992; Skala et al., 1990; 1993; Žujović et al., 1995; 1998; Glumičić et al., 1996; Kašanin-Grubin et al., 1997; Ercegovac et al., 2009*).

U ovoj disertaciji urađena je detaljna geohemijska karakterizacija uljnih šejlova povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta (blok Dubrava) i njihovog naftno-gasnog potencijala. Povlatni sloj ležišta Aleksinac je znatno deblji i pristupačniji i na taj način lakši za eksploataciju i preradu. Analizirano je šesnaest uzoraka uljnih šejlova i bituminoznih laporaca koji potiču iz povlatnog sloja bloka Dubrava, na etažama napuštenog površinskog kopa u selu Subotinac (*Kostić i sar., 2008*).

Kao što je već rečeno osnovni ciljevi ove disertacije su:

- geohemijska karakterizacija sedimentnih stena povlatnog sloja bloka Dubrava Aleksinačkog ležišta (određivanje distribucije, količine, kvaliteta, porekla i

zrelosti OS, kao i uslova sredine sedimentacije koji su doprineli očuvanju i akumulaciji OS),

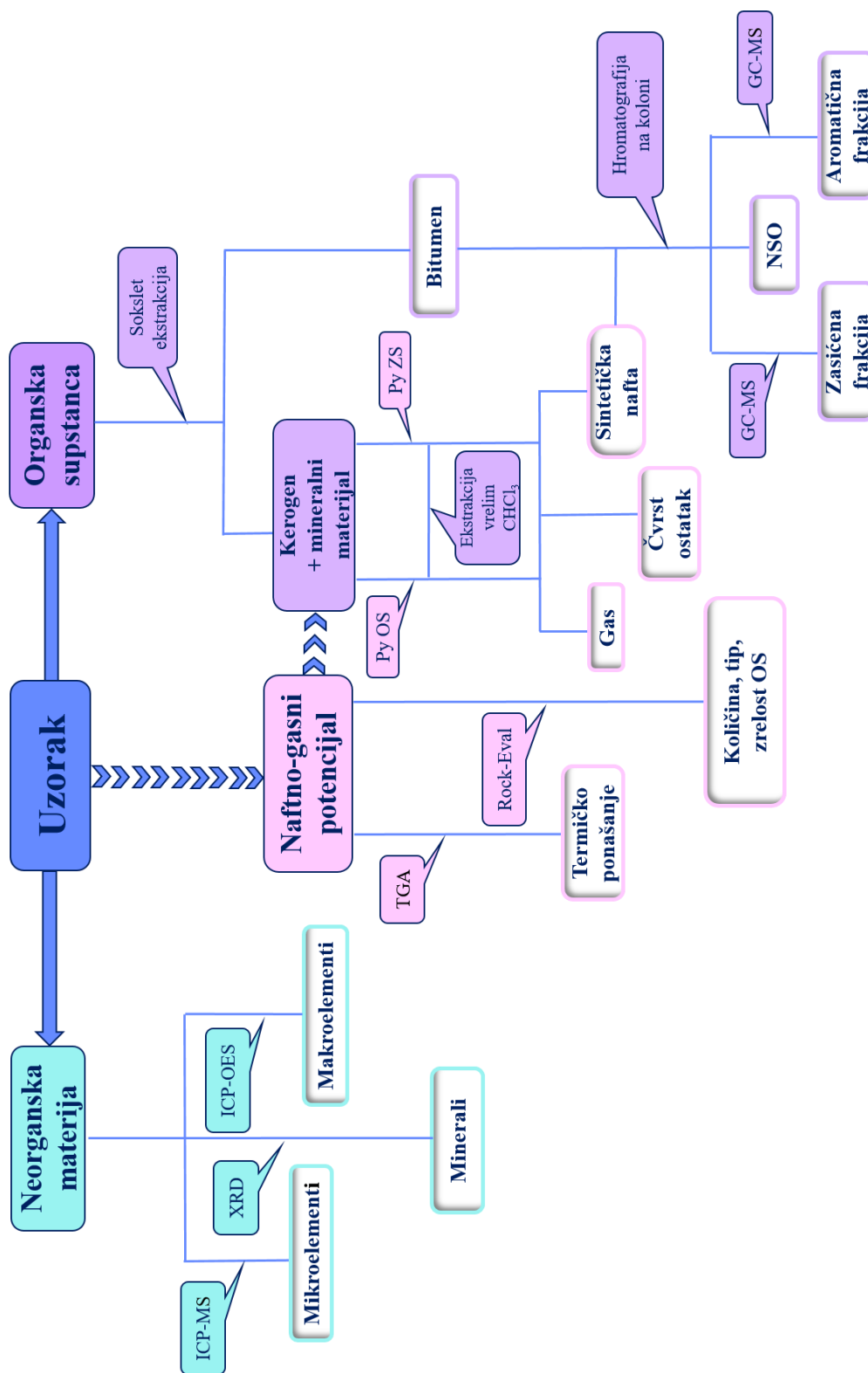
- proučavanje naftno-gasnog potencija sedimentnih stena različitim tehnikama pirolize, određivanje prinosa proizvoda pirolize, grupnog i molekuskog sastava dobijene sintetičke nafte,
- određivanje sadržaja mikroelemenata jer prilikom eventualne eksploatacije i korišćenja uljnih šejlova može doći do njihove mobilizacije i koncentrovanja, te otpuštanja i ispoljavanja negativnog uticaja na životnu sredinu.

Da bi se dali odgovori na postavljene ciljeve sačinjen je sledeći plan istraživanja:

- elementarna analiza HCl-koncentrat ispitivanih uljnih šejlova → sadržaja Corg i S,
- izolovanje rastvorene organske supstance ekstrakcijom po Soksletu → sadržaj bitumena,
- izolovanje zasićenih i aromatičnih ugljovodonika → grupni sastav bitumena,
- GC-MS analiza *zasićenih ugljovodonika bitumena* (*n*-alkani i izoprenoidni alkani (*m/z* 71), sterani (*m/z* 217), metilsterani (*m/z* 231), terpani (*m/z* 191)) → poreklo, zrelost, sredina taloženja OS,
- GC-MS analiza *aromatičnih ugljovodonika bitumena* (alkilbenzeni (*m/z* 92), metilnaftaleni (*m/z* 142), dimetilnaftaleni (*m/z* 156), trimetilnaftaleni (*m/z* 170), fenantren (*m/z* 178), metilfenantreni (*m/z* 192), dimetilfenantreni (*m/z* 206), trimetilfenantreni (*m/z* 220), dibenzotiofen (*m/z* 184), fluoranten i piren (*m/z* 202), hrizen (*m/z* 228), dibenzofuran (*m/z* 168), metildibenzofurani (*m/z* 182)) → zrelost OS,
- Rock-Eval piroliza → količina, tip i zrelost OS,
- termogravimetrijska analiza → termičko ponašanje uljnih šejlova i uticaj brzine zagrevanja na termičko ponašanje,
- piroliza u otvorenom i zatvorenom sistemu pet najpotencijalnijih uzoraka na osnovu Rock-Eval pirolize i TGA,
- ekstrakcija tečnih pirolizata vrelin hloroformom → prinosi proizvoda pirolize,
- izolovanje zasićenih i aromatičnih ugljovodonika iz pirolizata → grupni sastav sintetičke nafte,

- GC-MS analiza *zasićenih* (*n*-alkani i izoprenoidni alkani (m/z 71), sterani (m/z 217), metilsterani (m/z 231), terpani (m/z 191)) i *aromatičnih* (alkilbenzeni (m/z 92), metilnaftaleni (m/z 142), dimetilnaftaleni (m/z 156), trimetilnaftaleni (m/z 170), fenantren i antracen (m/z 178), metilfenantreni (m/z 192), dimetilfenantreni (m/z 206), trimetilfenantreni (m/z 220), kadalen i dibenzotiofen (m/z 184), fluoranten, piren (m/z 202), hrizen (m/z 228), dibenzofuran (m/z 168), metildibenzofurani (m/z 182), metilpireni i metilfluoranteni (m/z 216), fenilnaftaleni (m/z 204), hrizen, benz[a]antracen i benzo[c]fenantren (m/z 228), metilhrizeni i metiltrifenileni (m/z 242), metildibenzotiofeni (m/z 198), benzofluoranteni i benzopireni (m/z 252), indeno[1,2,3-cd]piren i benzo[ghi]perilen (m/z 276), metil-estri masnih kiselina (m/z 74), ketoni (m/z 58)) *ugljovodonika pirolizata* → molekulski sastav i zrelost sintetičke nafte,
- indukovano kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom → sadržaj makroelementa ispitivanih uljnih šejlova,
- indukovano kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom → sadržaj mikroelementa ispitivanih uljnih šejlova,
- rendgenska difraktometrijska analiza → mineralni sastav ispitivanih uljnih šejlova.

Šematski prikaz plana rada prikazan je na Slici 37.



Slika 37. Šematski prikaz plana rada.

5. EKSPERIMENTALNI DEO

5.1. Analiza organske supstance

5.1.1. Elementarna analiza

Elementarnom analizom određen je sadržaj organskog ugljenika (Corg) i sumpora (S). Određivanje organskog ugljenika izvedeno je nakon uklanjanja karbonata razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1:3, v/v). Merenja su obavljena na aparatu Vario EL III, CHNOS Elemental Analyzer, Elementar Analysensysteme GmbH. Analiza je urađena u laboratoriji Centra za hemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu.

5.1.2. Ekstrakcija i frakcionisanje rastvorne organske supstance

Rastvorna organska supstanca (bitumen) izolovana je ekstrakcijom po Soksletu (Soxhlet) azeotropnom smešom dihlormetana i metanola (88:12, v/v) u trajanju od 42 h. Po završetku ekstrakcije višak rastvarača uklonjen je na rotacionom vakuum uparivaču. Bitumen je kvantitativno prenet u vegeglase poznate mase i ustaljivan do konstantne mase.

Ekstrakti bitumena razdvojeni su na frakcije zasićenih ugljovodonika, aromatičnih ugljovodonika i polarnih jedinjenja sa azotom, sumporom i kiseonikom (NSO-jedinjenja) primenom hromatografije na koloni. Hromatografski stub pripremljen je u staklenoj koloni, kao stacionarna faza korišćeni su silika gel (SiO₂) i aluminijum-oksidi (Al₂O₃). Količina uzorka koja je naneta na kolonu iznosila je ~ 15 mg. Za eluiranje frakcije zasićenih ugljovodonika korišćen je *n*-heksan (1 mg uzorka – 2,5 ml heksana). Za malo polarniju frakciju aromatičnih ugljovodonika korišćen je benzen (1 mg uzorka – 3,85 ml benzena), dok je za eluiranje polarne frakcije NSO-jedinjenja korišćena smeša metanola i hloroforma (1:1, v/v; 1 mg uzorka – 5 ml smeše). Višak mobilne faze odstranjen je na rotacionom vakuum uparivaču, frakcije su kvantitativno prenete u ustaljene vegeglase i ustaljivane do konstantne mase. Ova ispitivanja urađena su na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Nakon ekstrakcije po Soksletu dobijeni uzorci kerogena sa nativnim mineralima korišćeni su za pirolitičke eksperimente u otvorenom i zatvorenom sistemu pirolize.

5.1.3. GC-MS analiza zasićene i aromatične frakcije bitumena

Zasićeni i aromatični ugljovodonici izolovani iz bitumena polaznog uzorka ispitivani su gasnohromatografsko-masenospektrometrijskom (eng. *gas chromatography-mass spectrometry*, GC-MS) analizom. Upotrebljeni GC-MS sistem sastoji se od gasnog hromatografa Agilent 7890A GC (kapilarna kolona 30 m x 0,25 mm, stacionarna faza HP-5MS, debljine filma 0,25 μm , noseći gas helijum brzine protoka 1,5 cm^3/min) kuplovanog sa kvadrupolnim masenim detektorom Agilent 5975C (energija jonizujućih elektrona 70 eV, temperatura jonskog izvora 230 $^{\circ}\text{C}$ i masenog analizatora 150 $^{\circ}\text{C}$). Parametri metode za gasni hromatograf po kojoj su snimani uzorci su sledeći:

- temperatura injektora 250 $^{\circ}\text{C}$,
- temperatura transfer linije 280 $^{\circ}\text{C}$,
- temperaturni program kolone - početna temperatura kolone 80 $^{\circ}\text{C}$,
 - temperaturnim gradijentnom 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ kolona je zagrevana do 300 $^{\circ}\text{C}$ i održavana je još 20 minuta,
 - temperaturnim gradijentnom 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ kolona zagrejana do 310 $^{\circ}\text{C}$ i ta temperatura je održavana 1 minut.

Frakcije su snimljene u razblaženju 1 mg OS : 10 μl rastvarača ili 1 mg OS : 30 μl rastvarača u zavisnosti od mase uzorka.

Detaljna analiza jedinjenja od interesena iz zasićene frakcije izvedena je na osnovu fragmentograma jona: m/z 71 (*n*-alkani i izoprenoidni alkani), m/z 217 (sterani), m/z 231 (metilsterani) i m/z 191 (terpani). Za analizu jedinjenja iz aromatične frakcije korišćeni su sledeći fragmentogrami joni: m/z 92 (alkilbenzeni), m/z 142 (metilnaftaleni), m/z 156 (dimetilnaftaleni), m/z 170 (trimetilnaftaleni), m/z 178 (fenantren, antracen), m/z 192 (metilfenantreni), m/z 206 (dimetilfenantreni), m/z 194 (dimetildibenzofurani), m/z 220 (trimetilfenantreni), m/z 166 (fluoren), m/z 180 (metilfluoreni), m/z 168 (dibenzofuran), m/z 182 (metildibenzofurani), m/z 202 (fluoranten, piren), m/z 204 (fenilnaftaleni), m/z 216 (metilfluoranteni, metilpireni), m/z 228 (hrizen, benzo[a]antracen, benzo[c]fenantren), m/z 242 (metilhrizeni, metiltrifenileni), m/z 252 (benzofluoranten,

benzopiren), m/z 276 (indeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen), m/z 184 (kadalen, dibenzotiofen), m/z 198 (metildibenzotiofeni), m/z 74 (metilestri masnih kiselina) i m/z 58 (ketoni). Jedinjenja u odgovarajućim fragmentogramima jona identifikovana su poređenjem sa podacima iz literature (*Philp, 1985; Peters et al., 2005a; 2005b*), kao i na osnovu biblioteke masenih spektara NIST5a. Kvantifikacija individualnih organskih jedinjenja izvedena je određivanjem površina hromatogramskih maksimuma pomoću programa GC-MS Data Analysis. Ova analiza urađena je na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

5.1.4. Rock-Eval piroliza

Rock-Eval (eng. *Rock Evaluation*) piroliza izvedena je koristeći Rock-Eval 6 standardni analizator. Za analizu je korišćeno 25 mg sprasenog uzorka sedimenata (frakcija 0,2–0,4 mm). Kao kalibracioni standard korišćen je IFP 160000 standard. Ova piroliza urađena je na Departmanu za ekonomsku geologiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

5.1.5. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis*, TGA) urađena je na termičkom analizatoru Q5000 (TA Instruments, UK). Za snimanje je korišćeno 3–3,5 mg uzorka sedimenata. Uzorci su zagrevani u temperaturnom opsegu od 30 °C do 600 °C brzinom zagrevanja od 10 °C/min i 50 °C/min. Kao inertni gas korišćen je azot sa protokom 25 ml/min. Tokom neizotermalnog snimanja gubitak mase beležen je u funkciji temperature. Ova piroliza urađena je u laboratoriji School of Sciences, Univerzitet u Grinviču, Engleska, Ujedinjeno Kraljevstvo.

5.1.6. Piroliza u otvorenom i zatvorenom sistemu

Pirolitički eksperimenti u otvorenom i zatvorenom sistemu izvedeni su na odabranim uzorcima koji su pokazali najveći naftno-gasni potencijal prema podacima Rock-Eval pirolize i TG analize. Za ove eksperimente korišćeni su uzorci sedimenata iz kojih je prethodno uklonjen bitumen, tako da su sadržali kerogen sa nativnim mineralima.

Pirolize u otvorenom (protočnom) sistemu izvođene su u pirolizeru model MTF 10/15/130 (Carbolite, UK). Uzorci su pirolizovani u inertnoj atmosferi azota tokom 4h na temperaturi od 400 °C, sa brzinom zagrevanja od 5 °C/min i atmosferskom pritisku. Odmerena količina uzoraka za pirolizu iznosila je oko 1,5 g.

Pirolize u zatvorenom sistemu pirolize (autoklavu) rađene su pod istim uslovima pirolize kao i u otvorenom sistemu, s tim što je u autoklavu zadavan pritisak od 5 bara, a masa uzorka za pirolizu iznosila je oko 3 g.

Tečni pirolizati dobijeni u otvorenom i zatvorenom sistemu pirolize ekstrahovani su vrelinim hloroformom i dalje su tretirani istim metodama koje su primenjene za frakcionisanje izolovanog bitumena iz polaznih uzoraka sedimentnih stena (5.1.2.) i analizu zasićene i aromatične frakcije GC-MS analizom (5.1.3.). Čvrsti ostaci dobijeni tokom pirolize osušeni su i ustaljivani do konstantne mase. Gasoviti proizvodi nisu analizirani, ali su prinosi gasa izračunati na sledeći način: 100% - (prinos sintetičke nafte + prinos čvrstog ostatka). Ove pirolize urađene su na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

5.2. Analiza neorganske materije

5.2.1. Rendgenska difraktometrijska analiza

Rendgenska difraktometrijska analiza (eng. *X-ray diffraction*, XRD) korišćena je za identifikaciju i kvantifikaciju minerala. Za snimanje uzoraka korišćen je instrument Bruker D8-Advance difraktometar opremljen sa Cu anodnom cevi na 40 kV i 40 mA. Uzorci su analizirani u skan opsegu od 2° do 70° (2θ) sa korakom od 0,02° (2θ) i vremenom brojanja od 1 sekunde po koraku. LynxEye silikonska traka osetljivog detektora upotrebljena je sa otvorom od 3° i sa 176 aktivnih kanala, stoga je efektivno vreme brojanja bilo 176 sekundi po koraku. Brzina rotacije uzoraka bila je 15 rpm. Podaci su prikupljeni korišćenjem softvera DIFFRAC-Plus Commander v.2.6.1 (Bruker-AXS), a kvalitativna analiza urađena je na osnovu EVA v.16 (Bruker-AXS) i PDF-2 baze podataka (*Kabekkodu, 2008*). Kvantifikacija je urađena koristeći softver TOPAS Rietveld refinement (Bruker-AXS). Ova analiza urađena je u laboratoriji School of Sciences, Univerzitet u Grinviču, Engleska, Ujedinjeno Kraljevstvo.

5.2.2. Indukovano kuplovana plazma sa optičkom emisionom i masenom spektrometrijom

Sadržaj makroelemenata određen je sa *indukovano kuplovanom plazmom sa optičkom emisionom spektrometrijom* (eng. *Inductively coupled plasma-optic emission spectrometry*, ICP-OES). Za snimanje je korišćen instrument Thermo iCAP 6500. Za pripremu rastvora uzoraka za analizu korišćena je metoda fuzije litijum-metaboratom (LiBO_2). Odmereni uzorci sedimenata pomešani su sa LiBO_2 fluksom u grafitnim tiglovima i potom su žareni u peći na temperaturi od $900\text{ }^\circ\text{C}$ u prisustvu fluksa LiBO_2 u trajanju od 15 minuta. Nakon hlađenja, sadržaj je iz tiglova preliven u plastične bočice i rastvoren sa 35% HNO_3 . Potom su uzorci u plastičnim bočicama stavljeni na magnetnu mešalicu i mešani u trajanju od 1 h. Po isteku vremena uzorci su filtrirani i rastvor je hvatan u normalne sudove od 250 ml. Nakon filtriranja, filter papir je ispran 3 puta sa dejonizovanom vodom i u normalne sudove dosuta je dejonizovana voda do crte. Ova analiza urađena je u laboratoriji School of Sciences, Univerzitet u Grinviču, Engleska, Ujedinjeno Kraljevstvo.

Sadržaj mikroelemenata određen je *indukovano kuplovanom plazmom sa masenom spektrometrijom* (eng. *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*, ICP-MS). Snimanje uzoraka vršeno je na instrumentu Thermo X Series II ICP-MS. Uzorci za snimanje i kalibracioni rastvori pripremljeni su na isti način. U svaku epruvetu pomoću automatske mašine sipano po 0,25 ml odgovarajućeg uzorka, koji je pripremljen na isti način kao za OES analizu, i multistandarda. Potom je u epruvete dodato 4,75 ml inertnog standarda (rastvora rodijuma), tako da je ukupna zapremina u svakoj epruveti iznosila 5 ml. Nakon toga, sadržaj svake epruvete je promešan na mini centrifugi i rastvori su snimani. Rastvor rodijuma koncentracije 10 ppm, koji se dodaje kao interni standard, pripremljen je u normalnom sudu od 2 l, tako što je sipana mala količina vode, 60 ml koncentrovane HNO_3 i 1050 μl rastvora rodijuma u 3 % HNO_3 . Ova analiza urađena je u laboratoriji School of Sciences, Univerzitet u Grinviču, Engleska, Ujedinjeno Kraljevstvo.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Geohemijske karakteristike povlatnog sloja ležišta Dubrava

Geohemijska karakterizacija organske supstance sedimentnih stena je bitna jer pruža informacije o poreklu, starosti, zrelosti i sredini taloženja OS, paleoklimi, a pored toga predstavlja i važan korak u proceni naftno-gasnog potencijala (Barker, 1974; Espitalié et al., 1977; Peters, 1986; Lafargue et al., 1998). Kako najveći deo uljnih šejlova čini neorganski deo, analiza makroelemenata, mikroelemenata i mineralnog sastava je važna zbog toga što mogu da se koriste za određivanje uslova u sredini sedimentacije koji su doprineli očuvanju sedimenata bogatih OS, kao i zbog njihovog uticaja na korišćenje i preradu uljnih šejlova.

6.1.1. Opšte karakteristike organske supstance

Litološki sastav, kao i grupni organsko-geohemijski parametri dobijeni Rock-Eval pirolizom, elementarnom analizom i Sokslet ekstrakcijom ispitivanih uzoraka dati su u Tabeli 13. Referentne vrednosti za određivanje tipa kerogena i zrelosti OS navedene su u Tabeli 10 u poglavlju 2.6.2. (Peters et al., 2005a).

6.1.1.1. Količina organske supstance

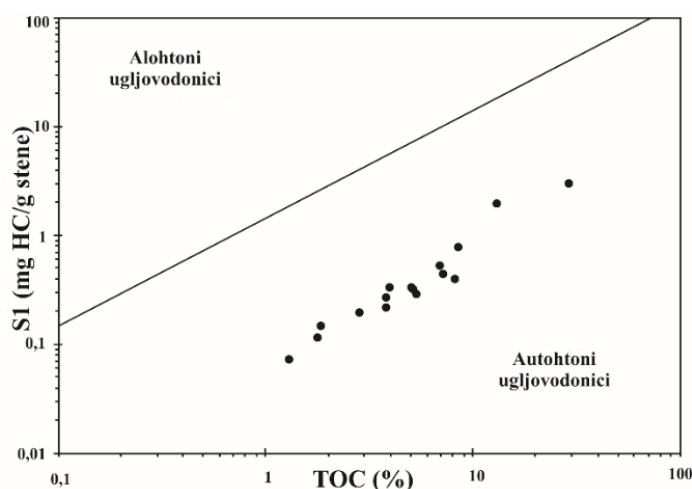
Sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC) kreće se od 1,31 do 29,10 % (srednja vrednost 6,79 %, Tabela 13), i dobro koreliše ($r = 0,99$) sa sadržajem organskog ugljenika određenog elementarnom analizom (Corg, Tabela 13).

Sadržaj slobodnih ugljovodonika (S1), nalazi se u opsegu 0,07–2,85 mg HC/g stene (srednja vrednost 0,56 mg HC/g stene, Tabela 13). Svi analizirani uzorci, osim uzoraka D13 i D16, imaju S1 vrednost $\leq 0,5$ mg HC/g stene (Tabela 13), što može da ukaže na (i) nizak stepen zrelosti OS, (ii) da nema spoljnog doprinosa migriranih ugljovodonika (Arfaoui et al., 2007) ili (iii) slab generativni potencijal (Peters et al., 2005a). Dijagram S1 u zavisnosti od TOC (Slika 38) pokazuje da su slobodni ugljovodonici autohtoni i da nema kontaminacije OS (Hunt, 1996).

Tabela 13. Litološki sastav, Rock-Eval podaci i grupni organsko-geohemijski parametri

Uzorci	Litološki sastav	TOC	S1	S2	S3	Tmax	HI	PI	OI	S2/S3	Corg	S	Bitumen	HC	NSO
D1	BL	2,85	0,19	18,59	2,12	439	652	0,01	74	8,77	3,25	0,13	1565	13,73	86,27
D2	UŠ	7,06	0,50	52,03	3,85	438	737	0,01	55	13,51	6,29	0,21	3429	19,33	80,67
D3	BL	3,87	0,26	24,63	2,38	437	636	0,01	61	10,35	4,07	0,18	4398	20,00	80,00
D4	BL	1,79	0,11	8,13	1,83	437	454	0,01	102	4,44	1,98	0,13	2877	20,67	79,33
D5	UŠ	5,44	0,28	38,36	3,09	439	705	0,01	57	12,41	5,15	0,23	4337	13,91	86,09
D6	BL	1,31	0,07	5,24	1,36	444	400	0,02	104	3,85	1,41	0,13	1717	13,70	86,3
D7	BL	1,88	0,14	8,62	1,65	440	459	0,01	88	5,22	1,95	0,13	2259	24,00	76,00
D8	UŠ	5,20	0,31	37,85	2,85	439	728	0,01	55	13,28	5,49	0,15	3257	16,56	83,44
D9	UŠ	5,10	0,32	35,46	2,81	439	695	0,01	55	12,62	5,52	0,09	3521	16,00	84,00
D10	UŠ	8,22	0,38	64,17	4,14	439	781	0,01	50	15,50	8,57	0,08	4008	9,27	90,73
D11	BL	3,83	0,21	23,75	2,42	437	620	0,01	63	9,81	3,64	0,07	4827	13,25	86,75
D12	UŠ	7,20	0,43	53,81	3,88	440	747	0,01	54	13,87	7,25	0,08	2837	19,33	80,67
D13	UŠ	13,10	1,90	112,34	4,29	443	858	0,02	33	26,19	12,88	0,21	6589	9,87	90,13
D14	BL	4,01	0,32	25,17	2,09	438	628	0,01	52	12,04	3,78	0,06	3504	19,21	80,79
D15	UŠ	8,61	0,76	63,88	3,93	439	742	0,01	46	16,25	7,94	0,14	4491	10,53	89,47
D16	UŠ	29,10	2,85	180,10	9,03	436	619	0,02	31	19,94	32,85	6,11	16239	13,16	86,84
Minimum		1,31	0,07	5,24	1,36	436	400	0,01	31	3,85	1,41	0,06	1565	9,27	76,00
Maksimum		29,10	2,85	180,10	9,03	444	858	0,02	104	26,19	32,85	6,11	16239	24,00	90,73
SV		6,79	0,56	47,01	3,23	439	654	0,01	61	12,38	7,00	0,51	4366	15,78	84,22

BL – bituminozni laporac; UŠ – uljni šejl; Corg – sadržaj organskog ugljenika dobijen elementarnom analizom (%); S – ukupan sadržaj sumpora (%); Bitumen – sadržaj bitumena (ppm); HC – sadržaj ugljovodnika u bitumenu (%); NSO – sadržaj polarnih jedinjenja sa azotom, sumporom i kiseonikom; SV – srednja vrednost; za oznake ostalih parametara i jedinice pogledati Tabelu 9 u poglavlju 2.6.2.



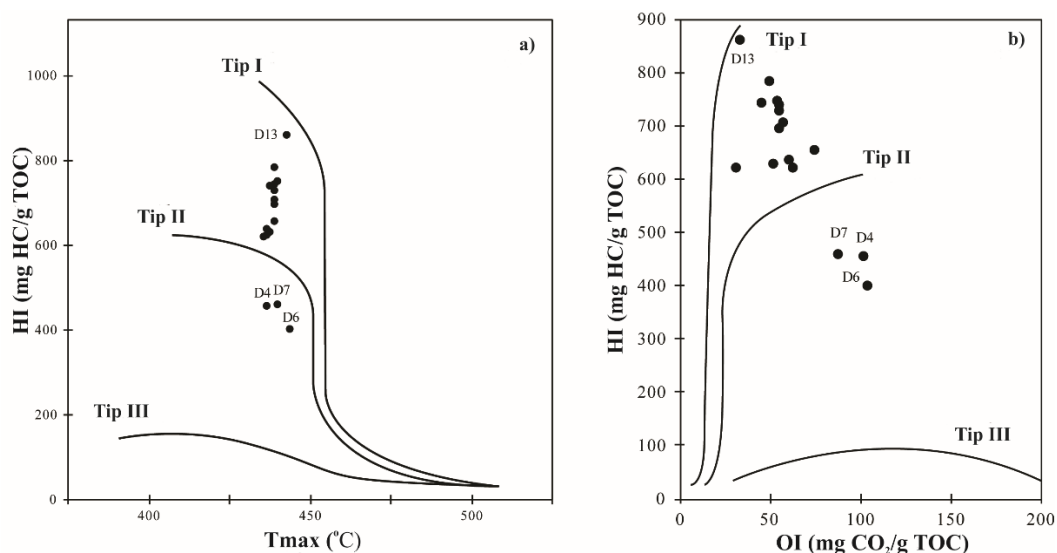
Slika 38. Dijagram S1 u zavisnosti od TOC (Hunt, 1996).

Sadržaj bitumena kreće se u opsegu od 1565 do 16239 ppm (srednja vrednost 4366 ppm, Tabela 13). Uzorak D16 ima visok sadržaj bitumena kao i TOC, što se može objasniti velikom bioprodukcijom OS za vreme taloženja ovog uzorka.

Sadržaj ugljovodonika u bitumenu nalazi se u opsegu 9,27–24,00 % (srednja vrednost 15,78 %, Tabela 13). Analizirani uzorci imaju visok sadržaj NSO jedinjenja > 75 % (Tabela 13) što je tipično za nezrelu OS.

6.1.1.2. Kvalitet organske supstance

Kvalitet organske supstance, odnosno tip kerogena, određen je na osnovu vrednosti vodoničnog indeksa (HI), kiseoničnog indeksa (OI) i S2/S3 odnosa (Tabele 10 i 13; *Peters & Cassa, 1994; Peters et al., 2005a*), kao i na osnovu dijagrama HI u zavisnosti od Tmax i HI prema OI (Slika 39; *Tissot & Welte, 1984; Peters, 1986*).



Slika 39. Dijagrami HI u zavisnosti od Tmax (a) i OI (b) (*Peters, 1986; Tissot & Welte, 1984*).

Na osnovu vrednosti pomenutih parametara i dijagrama utvrđeno je da većina ispitivanih uzoraka sadrži pretežno kerogen tipa I i/ili II. Najveći udeo kerogena tipa I nalazi se u uzorku D13, dok OS uzoraka D4, D6 i D7 karakteriše veća zastupljenost kerogena tipa II sa izvesnim udelom kerogena tipa III. Vrednosti HI > 700 mg HC/g TOC ukazuju na značajnije učešće algalne OS u uzorcima D2, D5, D8, D10, D12, D13 i D15 (Tabela 13; *Talbot, 1988*).

6.1.2. Poreklo organske supstance

Određivanje porekla OS sedimentnih stena je važno jer ono utiče na kvalitet OS, a time i na tip ugljovodnika koji može da se dobije njenom preradom, te je bitan faktor pri proučavanju naftno-gasnog potencijala matičnih stena (*Peters et al., 2005b*).

Poreklo OS procenjavano je na osnovu sastava i obilnosti bioloških markera zasićene frakcije (*n*-alkana, izoprenoidnih alkana, sterana, terpana). Pored njih, analizirana su i kiseonična jedinjenja, ketoni i estri masnih kiselina.

Izvorni parametri analiziranih uzoraka, izračunati na osnovu raspodele i obilnosti biomarkera zasićene frakcije, dati su u Tabeli 14. Raspodele biomarkera prikazane na slikama 40–44 ukazuju na izvesne razlike između uzorka D16 i ostalih uzoraka D1–D15.

Tabela 14. Vrednosti specifičnih organsko-geohemijskih parametara zasićene frakcije bitumena

Uzorci	TAR	CPI (C ₁₅ -C ₃₅)	% C ₂₇	% C ₂₈	% C ₂₉	S/H	Pr/Fit	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	β-Car	GI	C ₂₆ TT/C ₂₅ TT	C _{31αβ} 22R/ C _{30αβ}
D1	5,86	1,16	38,93	26,95	34,12	3,40	0,16	0,87	2,95	3,19	2,51	2,25	0,17
D2	4,45	2,26	16,76	34,42	48,82	4,90	0,16	1,68	7,99	9,85	2,26	2,11	0,20
D3	5,07	2,27	16,88	35,89	47,23	4,19	0,15	1,71	10,04	12,68	2,05	1,89	0,09
D4	6,28	1,80	17,72	36,00	46,28	0,80	0,32	0,74	0,04	3,61	2,51	1,57	0,06
D5	4,35	1,92	10,75	34,38	54,87	1,60	0,43	0,62	0,90	2,34	2,18	2,13	0,13
D6	3,30	2,00	10,94	39,66	49,40	2,08	0,20	0,51	2,70	1,79	2,38	1,69	0,04
D7	6,95	1,50	26,52	31,87	41,62	1,69	0,31	0,72	1,57	3,58	2,05	1,53	0,07
D8	2,58	2,48	12,97	39,41	47,62	3,43	0,24	1,22	12,55	6,35	1,01	2,12	0,08
D9	4,14	1,87	35,85	29,32	34,83	2,87	0,17	0,65	2,63	2,76	2,58	2,24	0,18
D10	5,32	2,99	22,15	35,59	42,26	1,90	0,25	1,09	2,73	7,11	1,13	2,07	0,21
D11	6,46	2,85	33,10	27,88	39,02	4,78	0,30	0,88	1,99	6,84	1,24	2,18	0,08
D12	7,47	2,20	18,81	36,61	44,58	4,15	0,30	3,38	8,72	12,33	1,03	2,27	0,10
D13	2,69	1,87	20,07	42,29	37,65	5,29	0,32	4,02	16,99	9,36	1,09	2,67	0,12
D14	7,98	1,94	21,55	33,86	44,59	2,71	0,21	1,14	4,33	2,68	1,62	2,29	0,26
D15	4,13	1,19	20,32	37,70	41,98	2,47	0,38	0,79	1,42	8,43	1,14	1,67	0,20
D16	7,76	1,37	32,74	20,80	46,47	0,50	0,36	0,68	1,42	0,83	1,78	2,18	0,23

TAR –kopeni/akvatični odnos (eng. *Terrigenous/Aquatic Ratio*) = $(n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31}) / (n\text{-}C_{15} + n\text{-}C_{17} + n\text{-}C_{19})$; CPI – eng. *Carbon Preference Index*, CPI (C₁₅–C₃₅) = $\frac{1}{2} \times [\sum \text{neparni}(n\text{-}C_{15}\text{-}n\text{-}C_{35}) / \sum \text{parni}(n\text{-}C_{15}\text{-}n\text{-}C_{35})]$

$C_{14-n-C_{34}} + \Sigma \text{neparni}(n-C_{15-n-C_{35}}) / \Sigma \text{parni}(n-C_{16-n-C_{36}}]$; % $C_{27} = C_{27} / (C_{27} + C_{28} + C_{29})$ od $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ -sterana; % $C_{28} = C_{28} / (C_{27} + C_{28} + C_{29})$ od $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ -sterana; % $C_{29} = C_{29} / (C_{27} + C_{28} + C_{29})$ od $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$ -sterana; S/H = $[\Sigma(C_{27}-C_{29})5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)(20S+20R)\text{-sterani}] / [\Sigma(C_{29}-C_{33})17\alpha(H)21\beta(H)\text{-hopani}]$; Pr/Fit = pristan/fitan; β -Car = β -karotan/ Σ svih pikova u TIC (Total Ion Current) zasićene frakcije; GI = gamaceran x $10 / (\text{gamaceran} + C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-hopan})$; $C_{26}TT/C_{25}TT = C_{26}\text{-triciklični terpani} / C_{25}\text{-triciklični terpani}$; $C_{31}\alpha\beta 22R/C_{30}\alpha\beta = C_{31}17\alpha(H)21\beta(H)22(R)\text{-homohopan} / C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-hopan}$.

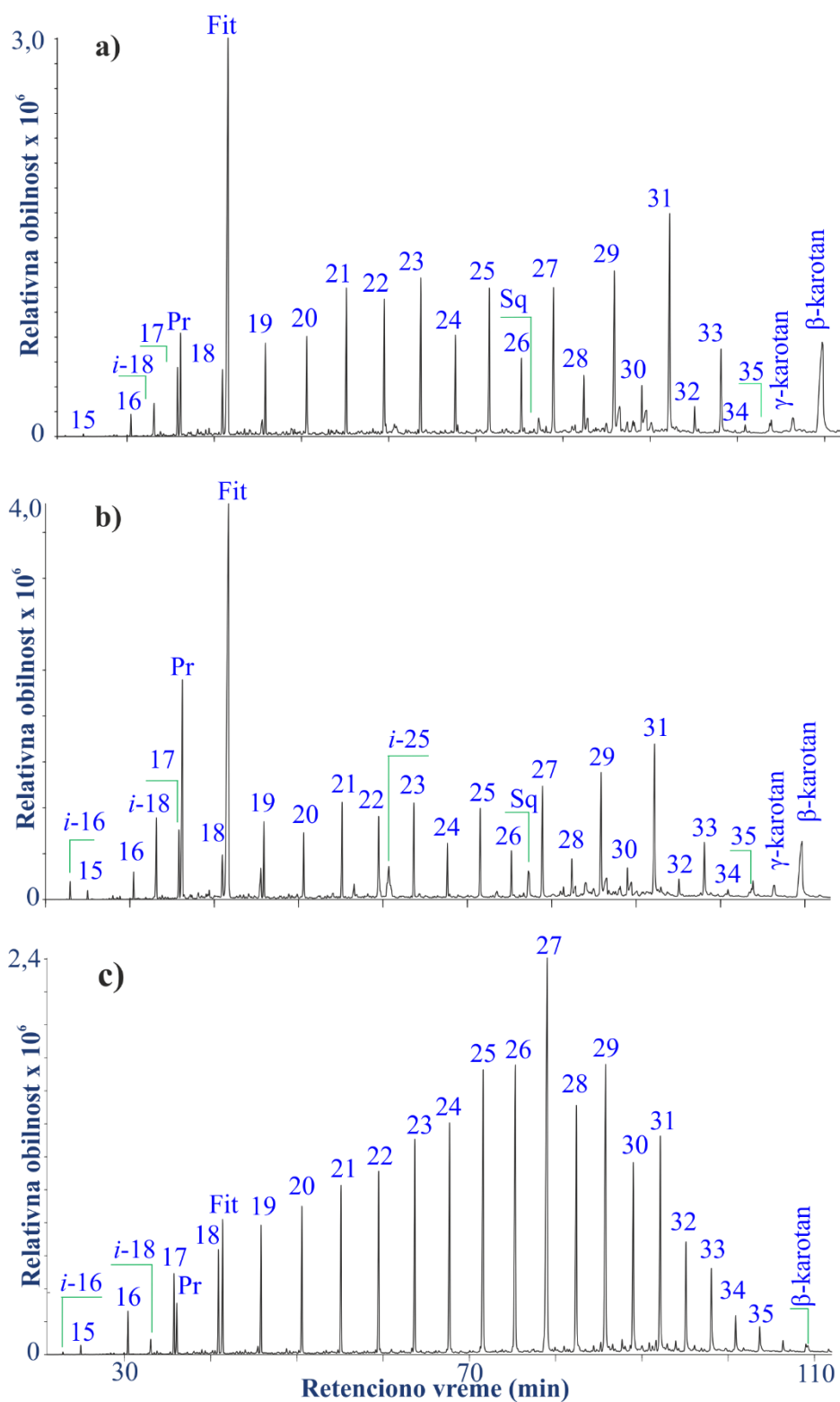
n-Alkani

n-Alkani su identifikovani u opsegu $C_{15}-C_{35}$ (Slika 40a-c). Raspodelu *n*-alkana karakteriše dominacija *n*- C_{27} , *n*- C_{29} , *n*- C_{31} i/ili *n*- C_{21} , *n*- C_{22} , *n*- C_{23} alkanskih homologa. Dugolančani neparni *n*-alkanski homolozi ($C_{27}-C_{33}$) obično ukazuju na učešće viših biljaka, dok srednjelančani *n*-alkani ($C_{21}-C_{25}$) potiču od bakterija, algi, akvatičnih makrofita i mahovina (Neto et al., 1998; Ficken et al., 2000; Andersson et al., 2011). Niži *n*-alkani ($< C_{20}$) vode poreklo od algi i bakterija (Tissot & Welte, 1984; Peters et al., 2005a).

U svim uzorcima osim uzoraka D8, D13 i D16 identifikovani su C_{22} , C_{24} , C_{26} monometil alkani. Njihovo prisustvo ukazuje na učešće mikroorganizama (cijanobakterija) u OS (Tissot & Welte, 1984; Logan et al., 1997).

Vrednosti parametra TAR (Tabela 14), koji predstavlja odnos učešća kopnenih i akvatičnih organizama u analiziranim uzorcima, relativno su visoke i mogu da ukazuju na veće kopneno učešće iz okolnih slivova u OS ispitivanih uzoraka. Ista indikacija dobijena je na osnovu CPI vrednosti, koje se u analiziranim uzorcima nalaze u opsegu 1,16–2,99 (Tabela 14). Međutim, viši neparni *n*-alkani u opsegu $C_{27}-C_{31}$ mogu poticati i od određenih nemarinskih algi, kao što je *Botryococcus braunii* tip A (Moldowan et al., 1985). U okviru ranijih istraživanja nađeno je da OS u sedimentima Aleksinačkog ležišta pretežno potiče od algi koje su predstavljene maceralima lamalginin, čiji prekursori mogu biti jezerske zelene alge *Botryococcus braunii* i *Pediastrum* (Ercegovac & Vitorovic, 1985; Ercegovac, 1990). Pored ovog, i Rock-Eval podaci ukazuju da je dominantan tip kerogena I i/ili II (Slika 39; Tabele 10 i 13). Stoga se može pretpostaviti da je zelena jednoćelijska mikroalga, *Botryococcus braunii* tipa A, bila jedan od izvora OS u ispitivanim uzorcima.

Na osnovu *n*-alkanske raspodele, parametara TAR i CPI može se pretpostaviti da u prekursorskoj biomasi preovlađuje mešovito učešće algi i bakterija u odnosu na kopnene biljke.



Slika 40. GC-MS hromatogrami *n*-alkana i izoprenoidnih alkana (m/z 71) reprezentivnih uzoraka D3 (a), D13 (b) i D16 (c).

n-Alkani su obeleženi prema broju C-atoma; Pr – pristan; Fit – fitan; *i*-16 – C₁₆ regularni izoprenoid; *i*-18 – C₁₈ regularni izoprenoid; *i*-25 – C₂₅ regularni izoprenoid; Sq – skvalan.

Izoprenoidni alkani

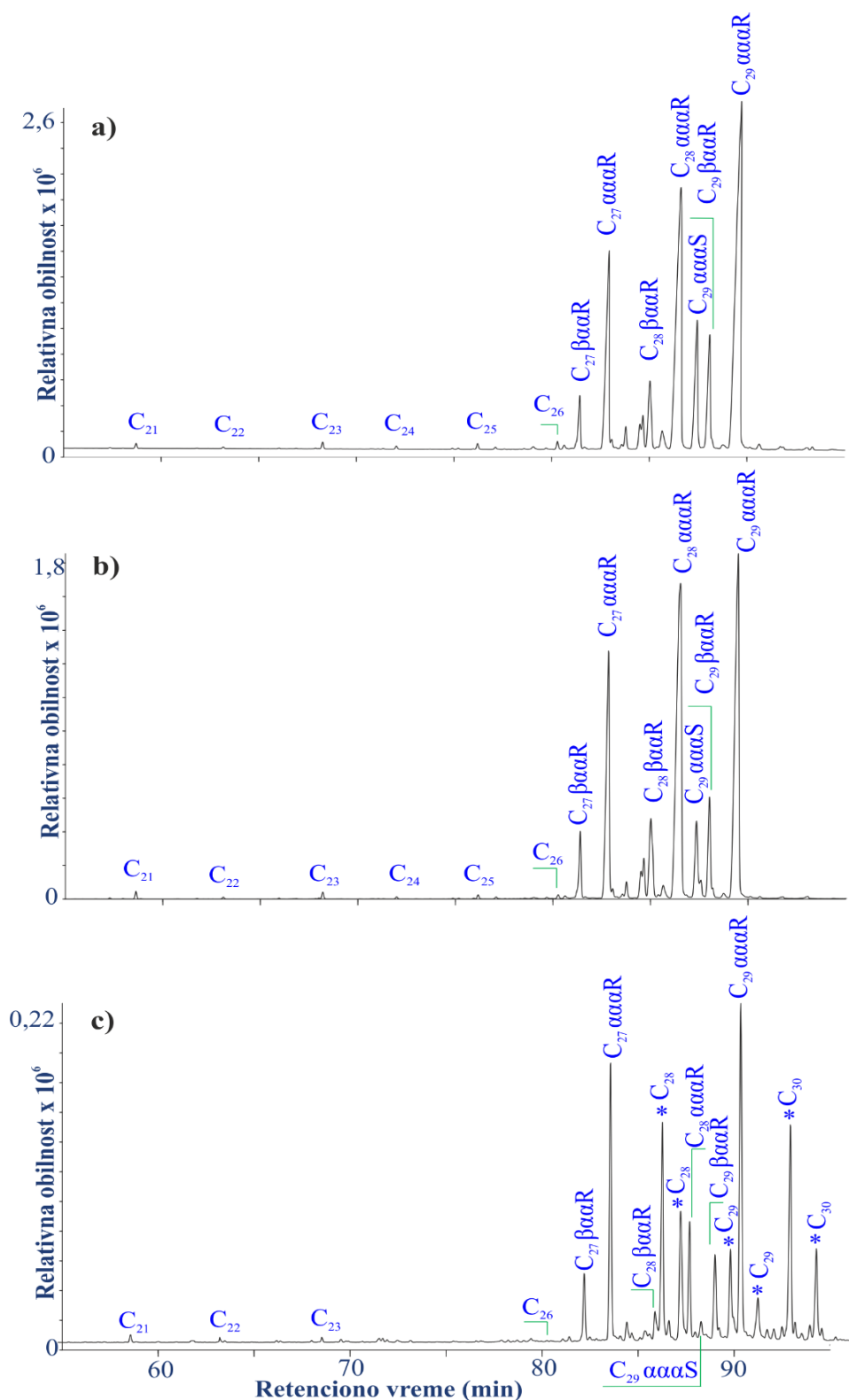
Najobilniji izoprenoidni alkani u analiziranim uzorcima su pristan (Pr) i fitan (Fit; Slika 40a–c). Pored njih, prisutni su i sledeći regularni izoprenoidni alkani C₁₆ (D8, D12, D13, D16), C₁₈ (D1–D16), C₂₁ (D14), C₂₅ (D7, D8, D12, D13, D15), dok je od neregularni izoprenoidnih alkana identifikovan samo C₃₀ (skvalan) u uzorcima D3, D8, D12, D13 i D15. Prisustvo regularnih izoprenoidnih alkana C₁₆ i C₁₈ indikativno je za učešće algalne biomase (Volkman *et al.*, 2015). Glavni prekursor regularnih izoprenoidnih alkana C₂₁–C₃₀ su lipidi haloalkalofilnih arhea, koje su karakteristične za sredine sa visokom koncentracijom soli i povišenim pH (de Rosa *et al.*, 1986; Grice *et al.*, 1998).

β-Karotan je identifikovan u svim uzorcima, pri tome je u uzorcima D3, D10, D12, D13 i D15 najdominantnije jedinjenje u ukupnim zasićenim ugljovodonicima (TIC frakcije; Tabela 14). Karotenoidi su tetraterpenoidni organski pigmenti koji su široko rasprostranjeni u živim organizmima kao što su alge, bakterije i više biljke (Hirschberg *et al.*, 1997; Conti *et al.*, 2004). Među algalnim organizmima glavni prekursor β-karotana je jednoćelijska alga *Dunaliella salina*, koja cveta i razvija se u anoksičnim jezerskim ili priobalnim marinskim sredinama (Irwin & Meyer, 1990; Peters *et al.*, 2005b). γ-Karotan se obično javlja uz β-karotan, prisutan je u svim uzorcima osim u uzorku D16 (Jiang & Fowler, 1986).

Sterani

U raspodeli sterana (Slika 41a–c) dominiraju regularni C₂₇–C₂₉ sterani sa biogenom konfiguracijom 5α(H)14α(H)17α(H)20R. Sterani sa 5α(H)14α(H)17α(H)20S konfiguracijom prisutni su samo kod C₂₉ homologa. Niži sterani (C₂₁–C₂₆) prisutni su u niskoj obilnosti u svim uzorcima. 4-Metilsterani C₂₈–C₃₀ (*m/z* 231) identifikovani su samo u uzorku D16.

Steransku raspodelu većine uzoraka karakteriše dominacija C₂₉ regularnog sterana praćena C₂₈ regularnim steranom, a u uzorcima D11 i D16 C₂₇ regularnim steranom. U uzorcima D1 i D9 steranska raspodela pokazuje sledeći trend C₂₇ > C₂₉ > C₂₈, a u uzorku D13 trend je C₂₈ > C₂₉ > C₂₇ (Tabela 14).



Slika 41. GC-MS hromatogrami sterana (m/z 217) reprezentativnih uzoraka D3 (a), D13 (b) i D16 (c).

C₂₁-C₂₆ – C₂₁-C₂₆ sterani sa 14α(H)17α(H) konfiguracijom; βαα i ααα označavaju 5β(H)14α(H)17α(H) i 5α(H)14α(H)17α(H) konfiguracije sterana; S i R označavaju konfiguraciju na C-20 atomu sterana; * C₂₈-C₃₀ – 4-metilsterani.

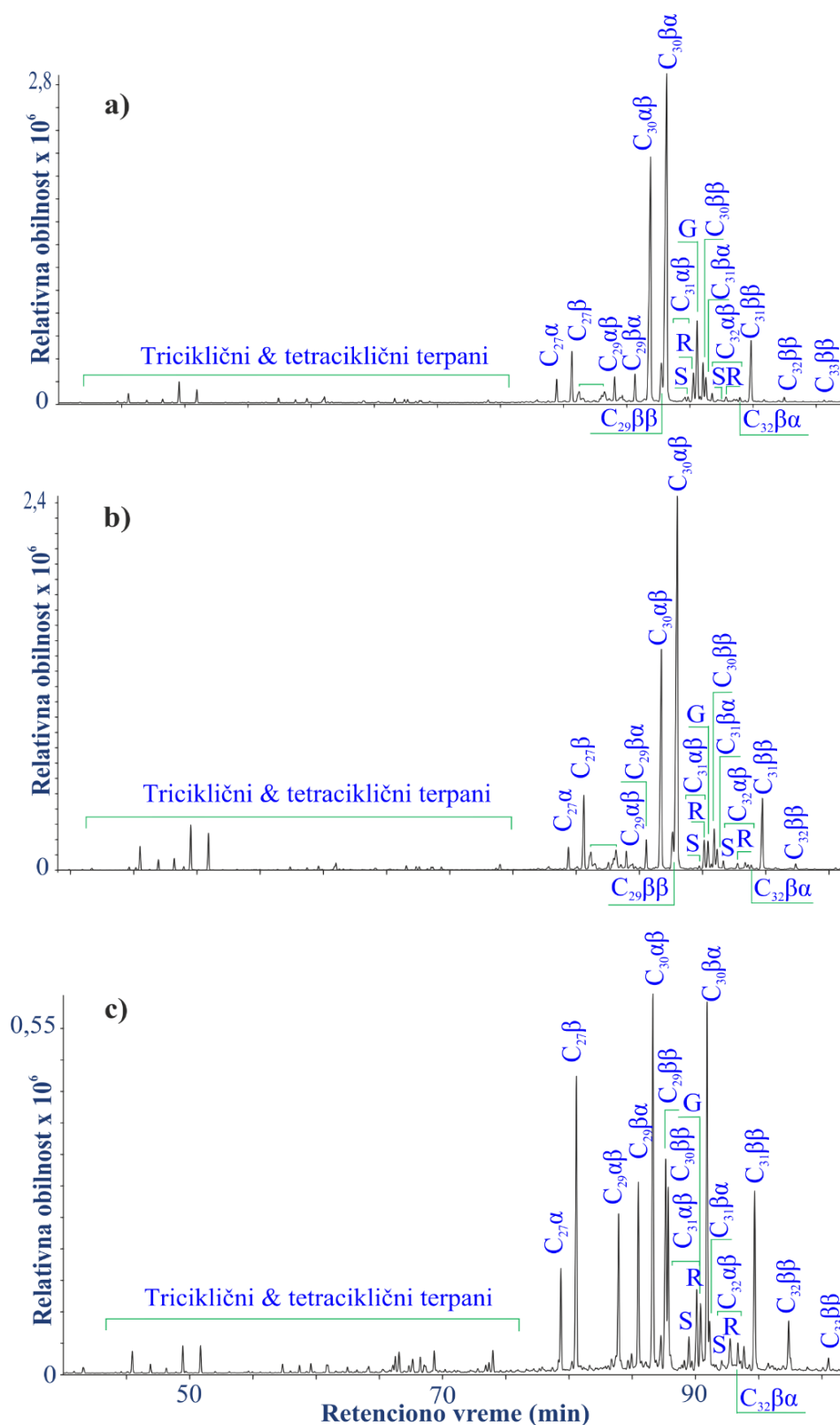
Regularni C₂₉ sterani potiču od sterola viših biljaka, kao i od biolipidnih sterola cijanobakterija i algi (Volkman, 1986). Kako većina uzoraka ima značajnu obilnost C₂₉ regularnog sterana (Tabela 14) i poredeći ovaj rezultat sa drugim biomarkerskim parametrima (TAR, CPI; Tabela 14) i tipom kerogena (Slika 39; Tabele 10 i 13), dominacija C₂₉ sterana verovatno ukazuje na značajan doprinos nižih akvatičnih organizama, kao što su zelene i braon alge (što je u skladu sa učešćem *Botryococcus braunii* tipa A i *Pediastrum*), i manje učešće viših biljaka (Volkman, 2003; Zeng et al., 2011).

Tačno poreklo C₂₁–C₂₅ sterana još uvek nije poznato. Njihovo prisustvo često se povezuje sa dijagenetskim procesima u kojima učestvuju mikroorganizmi u specifičnim sredinama sedimentacije (Li & Jiang, 2001; Lu et al., 2009), dok se dijatomeje smatraju glavnim prekursorom C₂₆ sterana (Peters et al., 2005b).

4-Metilsterani u opsegu C₂₈–C₃₀ identifikovani su samo u uzorku D16 (Slika 41c), i specifični su za dinoflagelate, određene bakterije i mikroalge primneziofite (*Prymnesiophyta*), koje se javljaju u priobalnim marinskim ili jezreskim sredinama (Wolf et al., 1986; Volkman et al., 1993; Peters et al., 2005b).

Terpani

Terpansku raspodelu (Slika 42a–c) karakteriše dominacija pentacikličnih terpana tj. hopana C₂₇–C₃₂ (s tim što je C₂₈ homolog odsutan) i relativno niska obilnost tricikličnih C₁₉–C₃₀ i tetracikličnih C₂₄ terpana. Prokariotski organizmi se smatraju glavnim prekursorima geohopana (Ourisson et al., 1979; Rohmer et al., 1992). Raspodelu hopana karakteriše prisustvo C₂₇ 17β(H)- i 17α(H)-trisorhopana, C₂₉–C₃₂ 17β(H),21α(H)-moretana i C₂₉–C₃₂ 17α(H),21β(H)-hopana, kao i C₂₉–C₃₃ hopana sa biogenom 17β(H),21β(H) konfiguracijom koja je karakteristična za nezrelu OS.



Slika 42. GC-MS hromatogrami terpana (m/z 191) reprezentativnih uzoraka D3 (a), D13 (b) i D16 (c).

α i β označavaju konfiguraciju na C-17 u C₂₇ hopanima; $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ označavaju konfiguraciju na C-17 i C-21 u C₂₉–C₃₃ hopanima, S i R označavaju konfiguraciju na C-22 u C₃₁ i C₃₂ hopanima; G – gamaceran.

U hopanskoj raspodeli dominiraju C₃₀ homolozi (Slika 42a–c). Obilan C₃₀ hopan u analiziranim uzorcima u skladu je sa činjenicom da su njegovi glavni prekursori, C₃₀ hop-17(21)-ene i diploptene (C₃₀ hop-22(29)-ene), prisutni u prokariotama koje sadrže hopanoide. Poznato je da se diplopten nalazi u cijanobakterijama u znatnoj količini, i do 86 % od ukupne lipidne frakcije (De Rosa et al., 1971; Rohmer et al., 1984; Yamada et al., 1997). Uzorak D16 karakteriše povišen sadržaj C₂₇ 17β(H)-trisorhopana (Slika 42c), za kojeg se zna da nastaje u velikoj količini fleš pirolizom nekoliko familija α-proteobakterija, β-proteobakterija i cijanobakterija (Sugden et al., 2005). Prisustvo homohopana sa više od 30 ugljenikovih atoma u svim uzorcima (Slika 42a–c) ukazuje da su bakterijski hopanepolioli bili u sastavu prekursorske biomase.

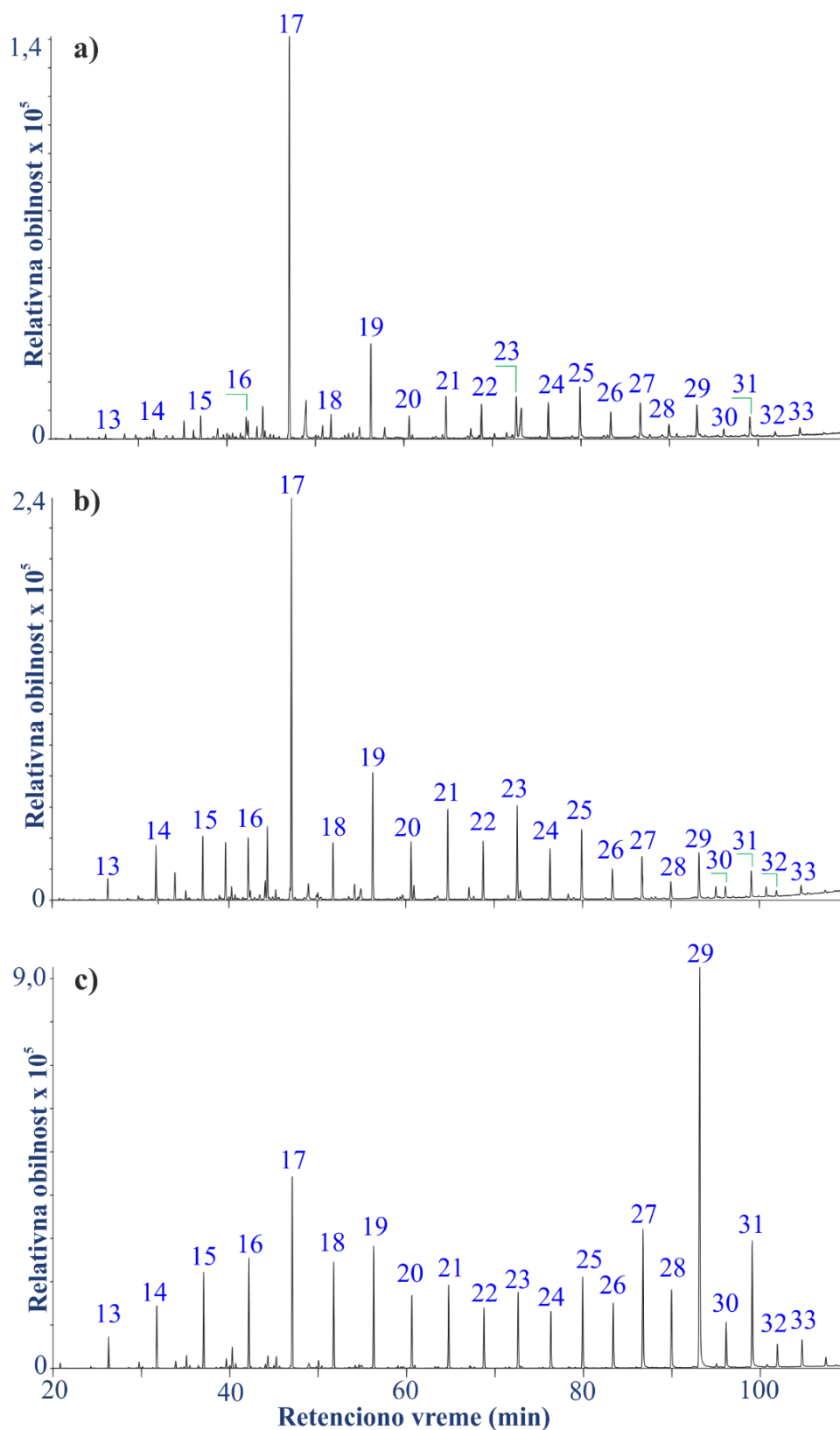
Triciklični terpani C₁₉–C₃₀ identifikovani su u svim uzorcima u relativno niskoj obilnosti, njihovo prisustvo ukazuje na mikrobiološko ili algalno poreklo (Aquino Neto et al., 1981; Azevedo et al., 1992). U ovoj seriji najdominantniji su C₂₁ i C₃₀ triciklični terpani.

Gamaceran je takođe identifikovan u svim uzorcima (Slika 42a–c). Glavni prekursor gamacerana je tetrahimanol (ten Haven et al., 1989). Tetrahimanol verovatno potiče iz *bacterivorous ciliates*, koji se javlju na granici između oksične i anoksične zone u stratifikovanom vodenom stubu. Pored njih, tetrahimanol je nađen u paprati (Zander et al., 1969) i fotosintetičkim bakterijama (Kleeman et al., 1990).

Steranski/hopanski odnos S/H odražava doprinos eukariota (algi i viših biljaka) naspram prokariotskih organizama u OS (Peters et al., 2005b). Svi uzorci, sa izuzetkom uzoraka D4 i D16, imaju S/H > 1. Kako su ranije diskutovani rezultati (*n*-alkanska raspodela, TAR, CPI, raspodela sterana; Slike 40 i 41, Tabela 14) ukazivali na relativno nizak doprinos viših biljaka u OS, dobijene vrednosti S/H parametra mogu se pripisati dominantnom algalnom učešću u OS u odnosu na bakterijsko (Tabela 14).

Metil-estri masnih kiselina

Metil-estri masnih kiselina identifikovani su u opsegu C₁₃–C₃₃ sa dominacijom neparnih homologa (Slika 43a–c). U većini uzoraka dominiraju niži (C₁₇ i C₁₉) i srednji (C₂₁, C₂₃, C₂₅ i C₂₇) homolozi sa maksimumom na C₁₇. Jedino u uzorku D16 dominiraju homolozi C₁₇, C₂₇, C₂₉, i C₃₁ sa maksimumom na C₂₉.



Slika 43. GC-MS hromatogrami metil-estara masnih kiselina (m/z 74) reprezentativnih uzoraka D3 (a), D13 (b) i D16 (c).

Metil-estri masnih kiselina su obeleženi prema broju C-atoma.

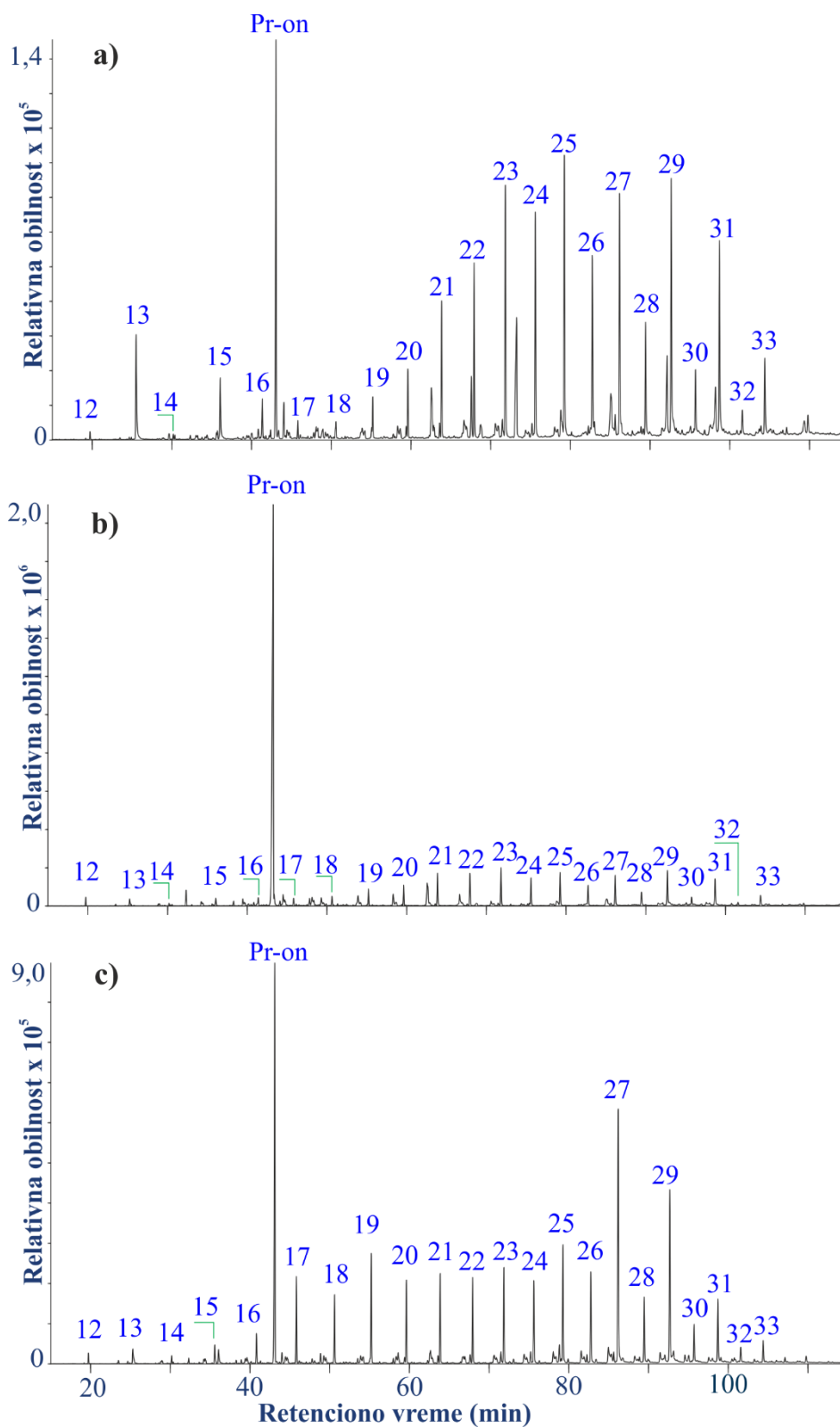
Viši estri masnih kiselina ukazuju na suvozemne biljke kao prekursorske organizme, dok srednjelančani uglavnom potiču od algalnih lipida, ali mogu da vode poreklo i od suvozemnih biljaka (*Cranwell et al., 1987; Rieley et al., 1991*). Niži homolozi metil-estara masnih kiselina ($< C_{20}$) karakteristični su za akvatične organizme (*Cranwell, 1984*).

Ketoni

U ispitivanim uzorcima *n*-alkan-2-oni su identifikovani u opsegu C_{12} – C_{33} , pri čemu dominiraju neparni homolozi (Slika 44a–c). U većini uzoraka maksimum se nalazi na srednjelančanim *n*-alkan-2-onima, jedino se u uzorcima D6 i D16 nalazi na višim homolozima. Uzorke D8, D11, D12 i D13 karakteriše ujednačena raspodela neparnih i parnih homologa. Pored *n*-alkan-2-ona identifikovan je izoprenoidni keton 2-pristanon u svim uzorcima, i u većini uzoraka on je najdominantnije jedinjenje.

U geološkim uzorcima *n*-alkan-2-oni vode poreklo od algi, prokariotskih organizama i voskova viših biljaka (*Gelin et al., 1993; Xu et al., 2001; Tuo & Li, 2005; Zhang et al., 2016*). Dominacija neparnih homologa *n*-alkan-2-ona karakteristična je za mikrobiološko poreklo (*Brassell et al., 1980; Tuo & Li, 2005*). Pored toga, raspodele *n*-alkan-2-ona sa maksimumom na C_{25} i C_{27} ukazuju na mikroalge, fitoplanktone i više biljke (*Ying & Fan, 1993; González-Vila et al., 2003*), dok su maksimumi na višim neparnim homolozima C_{29} i C_{31} karakteristični za voskove viših biljaka (*Baker, 1982*).

Prist-2-on može da nastane tokom fotosinteze oksidacijom nekih izoprenoidnih alkana kao što su pristan i fitan (*Rontani & Giusti, 1987; Rontani & Giral, 1990*) i bakterijskom degradacijom fitola (*Brooks et al., 1978; Rontani & Giral, 1990*).



Slika 44. GC-MS hromatogrami ketona (m/z 58) reprezentivnih uzoraka D3 (a), D13 (b) i D16 (c).

Ketoni su obeleženi prema broju C-atoma, Pr-on – prist-2-on.

6.1.3. Zrelost organske supstance

6.1.3.1. Rock-Eval maturacioni parametri

Vrednosti produkcionog indeksa (PI) kreću se od 0,01 do 0,02 i ukazuju na nezrelu OS, potvrđujući da niske vrednosti S1 proizilaze i od niske termičke zrelosti (Tabele 10 i 13; *Peters et al., 2005a*). Pored toga niske vrednosti PI takođe pokazuju da nema doprinosa migriranih ugljovodonika, što je u skladu sa S1 vrednostima i dijagramom S1 u zavisnosti od TOC (Slika 38; *Arfaoui et al., 2007*).

U analiziranim uzorcima Tmax vrednosti kreću se od 436 °C do 444 °C (Tabela 13). Parametar Tmax nije pouzdan indikator zrelosti jer njegova vrednost zavisi od tipa kerogena (*Huizinga et al., 1988; Peters & Cassa, 1994; Espitalié et al., 1985*). S obzirom da većina uzoraka sadrži značajan doprinos kerogena tipa I (Slika 39, Tabele 10 i 13), koji daje više vrednosti Tmax nego drugi tipovi kerogena, dobijene Tmax vrednosti pokazuju da je OS ispitivanih uzoraka pretežno nezrela (Tabele 10, 11 i 13; *Tissot & Welte, 1984; Peters & Cassa, 1994*).

6.1.3.2. Maturacioni parametri zasićene frakcije

Raspodele sterana i terpana karakteriše prisustvo termodinamički manje stabilnih izomera sa biološkim konfiguracijama (sterani sa konfiguracijom 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20R, terpani sa konfiguracijom 17 β (H),21 α (H) i 17 β (H),21 β (H); Slike 41 i 42).

Za procenu zrelosti OS korišćeni su sledeći maturacioni parametri: C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) steranski odnos, C₃₁ $\alpha\beta$ 22S/(22S+22R) homohopanski odnos i C₃₀ $\beta\alpha$ /C₃₀ $\alpha\beta$ odnos (Tabela 15). Sa porastom zrelosti prva dva parametra rastu, dok treći opada. Dobijene vrednosti maturacionih parametara (Tabela 15) daleko su od ravnotežnih vrednosti (*Peters et al., 2005b*). To ukazuje da je OS svih analiziranih sedimenata nezrela, šta je u skladu sa Rock-Eval maturacionim parametrima (S1, Tmax i PI; Tabele 10, 11 i 13). Izračunata refleksija vitrinita (Rc) na osnovu steranskog maturacionog odnosa, $Rc = 0,49 \times C_{29}\alpha\alpha\alpha \text{ 20S/20R} + 0,33$ (*Sofer et al., 1993*), kreće se od 0,36 % do 0,44 % (Tabela 15). Dobijene vrednosti u skladu su sa ranije izmerenom refleksijom vitrinita u uljnim šejlovima ($R_r = 0,41 \%$; *Ercegovac, 1990*) i glavnom sloju uglja u Aleksinačkom ležištu ($R_r = 0,44 \%$; *Ercegovac et al., 2009*).

Tabela 15. Vrednosti steranskih i terpanskih maturacionih parametara u bitumenu

Uzorci	$C_{29\alpha\alpha\alpha} 20S / (20S+20R)$	$C_{31\alpha\beta} 22S / (22S+22R)$	$C_{30\beta\alpha} / C_{30\alpha\beta}$	Rc (%)
D1	0,11	0,24	1,71	0,39
D2	0,18	0,14	1,42	0,44
D3	0,18	0,16	1,44	0,44
D4	0,18	0,22	1,02	0,44
D5	0,19	0,25	0,56	0,44
D6	0,15	0,25	0,71	0,42
D7	0,13	0,21	1,59	0,41
D8	0,16	0,17	0,95	0,42
D9	0,13	0,23	1,67	0,40
D10	0,10	0,15	1,69	0,39
D11	0,11	0,30	1,56	0,38
D12	0,11	0,15	1,88	0,39
D13	0,14	0,11	1,93	0,41
D14	0,13	0,14	1,87	0,40
D15	0,11	0,16	1,82	0,38
D16	0,07	0,12	0,43	0,36
<i>RV</i>	0,52–0,55	0,57–0,62	$\leq 0,15$	/

$C_{29\alpha\alpha\alpha} 20S / (20S+20R) = C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20S$ -steran/ $C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)(20S+20R)$ -sterani;
 $C_{31\alpha\beta} 22S / (22S+22R) = C_{31} 17\alpha(H)21\beta(H)22(S)$ -homohopan/ $C_{31} 17\alpha(H)21\beta(H)(22S+22R)$ -homohopani;
 $C_{30\beta\alpha} / C_{30\alpha\beta} = C_{30} 17\beta(H)21\alpha(H)$ -moretan/ $C_{30} 17\alpha(H)21\beta(H)$ -hopan; Rc – izračunata refleksija vitrinita = $0,49 \times C_{29\alpha\alpha\alpha} 20S / 20R + 0,33$; *RV* – ravnotežne vrednosti za određivanje stepena zrelosti OS.

6.1.3.3. Maturacioni parametri aromatične frakcije

Frakcije aromatičnih ugljovodonika u analiziranim uzorcima uglavnom se sastoje od alkil derivata naftalena (metil-, dimetil- i trimetil-naftalena; Slika 45a–c) i fenantrena (metil-, dimetil- i trimetilfenantrena; Slika 46a–c). Trimetilfenantreni identifikovani su u relativno niskoj obilnosti u većini analiziranih uzoraka, a pouzdano se mogu identifikovati samo u uzorcima D5, D9, D10, D11 i D15. Obilnost nekih od ovih jedinjenja (2-MN, 1,6-DMN, 1,7-DMN, 1,3,6-TMN, 1,2,5-TMN i 1-MP) u geološkim uzorcima može da zavisi i od prekursorskog materijala (Püttman & Villar, 1987; Alexander et al., 1992; Armstroff et al., 2006).

Dibenzotiofen je prisutan u većini uzoraka u tragovima, jedino se u uzorcima D3, D10, D15 i D16 može jasnije identifikovati.

n-Alkilbenzeni identifikovani su u svim uzorcima u opsegu C₉–C₂₃. U sedimentnoj OS ova jedinjenja ulavnom nastaju ciklizacijom i aromatizacijom viših masnih kiselina i alkohola iz biolipida (*Peters et al., 2005a*).

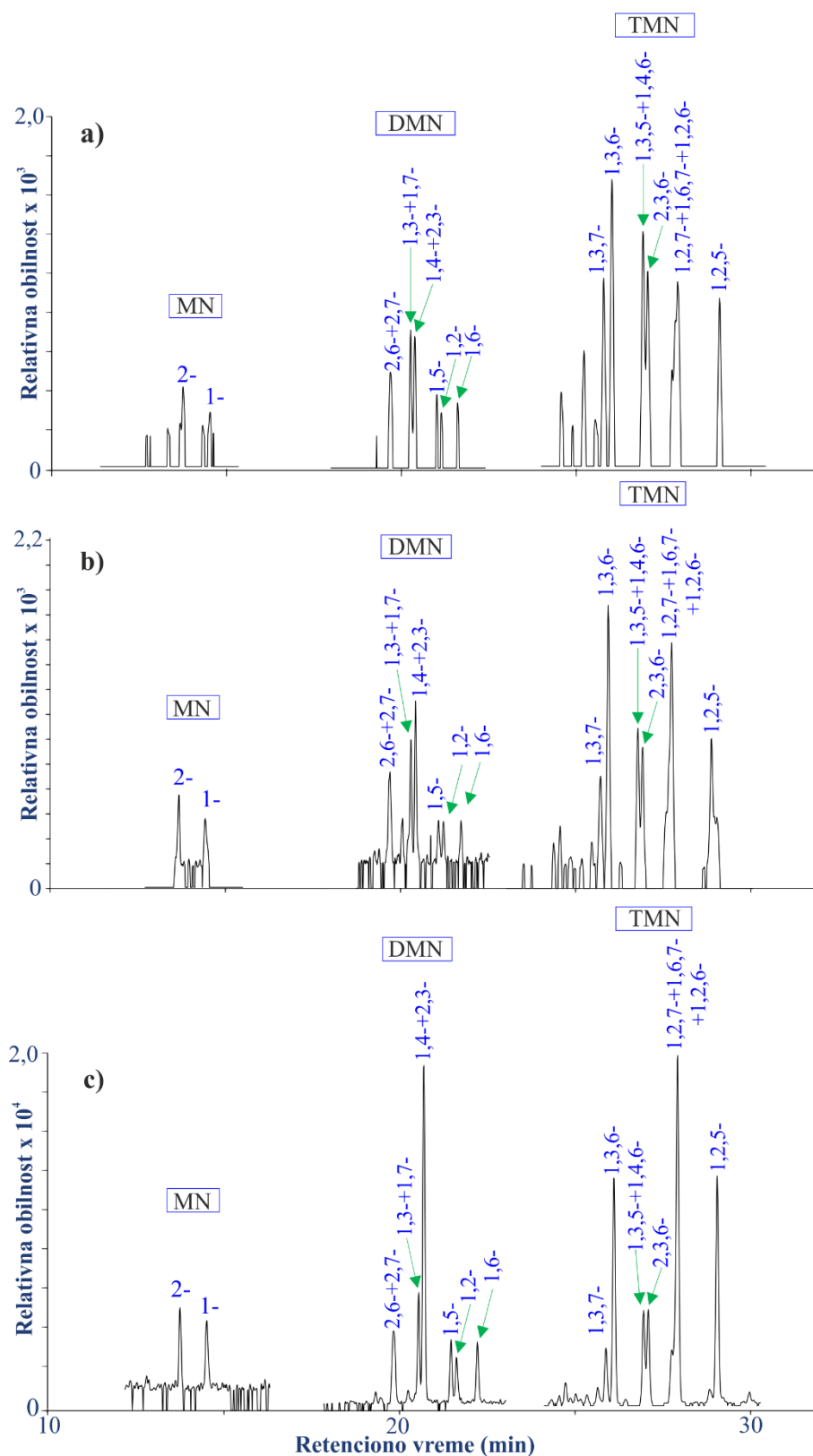
Dibenzofuran, metildibenzofuran, fluoranten, piren i hrizen takođe su identifikovani, ali su ova jedinjenja prisutna u relativno niskoj obilnosti.

Postoji veliki broj aromatičnih maturacionih parametara koji se mogu izračunati na osnovu raspodele i obilnosti alkil-derivata naftalena i fenantrena (poglavlje 2.4.1.2.2.). Ovde je dat pregled aromatičnih maturacionih parametara za koje postoje vrednosti za klasifikaciju zrelosti sedimentne OS (Tabela 6). Vrednosti maturacionih parametara izračunatih na osnovu raspodele i obilnosti naftalena i fenantrena date su u Tabeli 16.

Tabela 16. Vrednosti maturacionih parametara naftalena i fenantrena u bitumenu

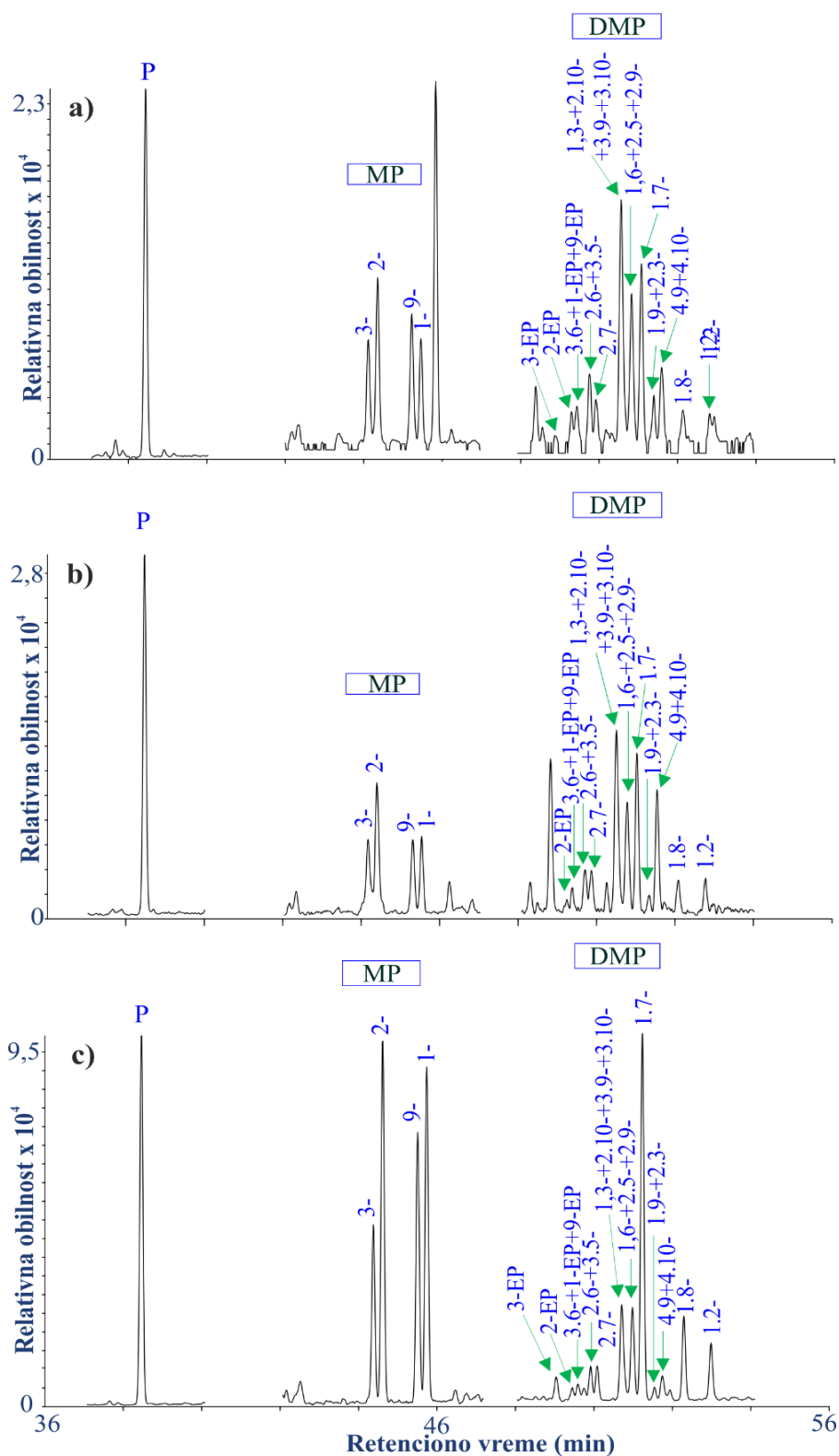
Uzorci	DN _x	TN _y	MPI 1	MPI 3	R _c
D1	2,62	1,86	0,42	1,31	0,62
D2	2,90	2,48	0,47	1,88	0,65
D3	2,79	1,91	0,42	1,16	0,62
D4	3,25	1,88	0,42	1,60	0,62
D5	2,21	2,32	0,43	1,40	0,63
D6	2,51	2,13	0,43	1,49	0,63
D7	2,93	1,99	0,36	1,61	0,58
D8	2,26	2,09	0,34	1,85	0,58
D9	2,06	1,76	0,38	1,28	0,60
D10	1,77	2,25	0,41	1,19	0,62
D11	2,37	2,04	0,54	1,48	0,69
D12	1,81	1,98	0,42	2,17	0,62
D13	2,14	2,63	0,50	1,66	0,67
D14	1,72	2,06	0,35	1,47	0,58
D15	2,74	3,05	0,40	1,43	0,61
D16	3,42	3,05	0,36	0,88	0,58

Za oznake parametara pogledati Tabele 2, 3, 4 i 5, vrednosti za klasifikaciju zrelosti OS date su u Tabeli 6 u poglavlju 2.4.1.2.2.



Slika 45. GC-MS hromatogrami metil- (m/z 142), dimetil- (m/z 156) i trimetilnaftalena (m/z 170) u bitumenu reprezentativnih uzoraka D3 (a), D13 (b) i D16 (c).

MN-metilnaftaleni, DMP-dimetilnaftaleni i TMN-trimetilnaftaleni.



Slika 46. GC-MS hromatogrami fenantrena (m/z 178), metil- (m/z 192) dimetilfenantrena (m/z 206) u bitumen reprezentivnih uzoraka D3 (a), D13 (b) i D16 (c).

P-fenantren, MP-metilfenantreni i DMP-dimetilfenantreni.

Vrednosti naftalenskih maturacionih parametara DN_x i TN_y odgovaraju vrednostima za nezrelu i srednje zrele OS (Tabele 6 i 16). Kako su alkilnaftaleni lakoisparljiva jedinjenja i tokom pripreme uzoraka u laboratoriji može doći do njihovog isparavanja, vrednosti ovih parametara moraju se uzeti sa rezervom (Ahmed & George, 2004).

Vrednosti MPI 1 i R_c odgovaraju vrednostima za nezrelu OS, dok vrednosti za MPI 3 ukazuje na visoko zrele OS, osim u uzorku D16 gde su vrednosti < 1 i odgovaraju nezreloj OS. Dobijeni rezultati za MPI 3 mogu se objasniti činjenicom da je ovaj parametar tipičan za nafte i matične stene za naftu, koje karakteriše veći stepen zrelosti u poređenju sa OS uzoraka ispitivanih u ovoj disertaciji (Tabele 13 i 15). Stoga možemo zaključiti da su vrednosti naftalenskih i fenantrenskih maturacionih parametara, koje se zasnivaju na izomerizaciji metil grupa iz položaja $\alpha \rightarrow \beta$ na naftalenskom i fenantrenskom prstenu, u korelaciji su sa maturacionim parametrima dobijenim na osnovu Rock-Eval pirolize (Tabela 13) i relativne obilnosti sterana i terpana (Tabela 15). Ovakav rezultat bio je i očekivan s obzirom da se procesi premeštanja metil grupe u termodinamički stabilniji β -položaj najviše odvijaju tokom kasne katageneze.

6.1.4. Sredina taloženja sedimentnih stena povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta

Sredina taloženja određena je na osnovu sastava neorganskog (sadržaj makro- i mikroelemenata, sastav minerala) i organskog dela (raspodela i obilnost biomarkera) ispitivanih sedimentnih stena.

6.1.4.1. Sastav neorganskog dela

Hemijski i mineraloški sastav sedimentnih stena zavisi od osobina izvornog materijala i uslova u koji su vladali u sredini sedimentacije tokom nastanka i taloženja sedimenata zbog čega se često koristi kao senzitivni indikator porekla i za rekonstrukciju uslova u sredini taloženja (Ercegovac, 1990).

Sadržaj makroelemenata dat je u Tabeli 17. Zajedno sa njima dat je i sadržaj mikroelemenata Sr, V i Zn jer su bili neophodi za određivanje uslova u sredini sedimentacije. Karakteristični rendgenski difraktogrami reprezentativnih uzoraka dati su

u na Slici 47. Mineralni sastav ispitivanih uzoraka (izraženi kao procenat ukupne mineralne materije) dat je u Tabeli 18.

Najveću obilnost među makroelementima imaju SiO₂, Al₂O₃, CaO i Fe₂O₃ (Tabela 17). U uzorcima D1–D15 najzastupljeniji su SiO₂ i Al₂O₃, dok u uzorku D16 dominira CaO. Pored toga uzorke D1-D15 karakteriše povišen sadržaj klastičnog materijala SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O i TiO₂. Uzorak D16 ima povišen sadržaj Sr, a niži sadržaj V i Zn u odnosu na ostale uzorke.

Table 17. Sadržaj makroelemenata (%) i Sr, V i Zn (ppm)

Elementi													
Uzorci	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Sr	V	Zn
D1	42,98	17,85	5,35	8,35	3,42	3,27	3,69	0,76	0,40	0,10	297	156	141
D2	31,99	9,09	13,08	4,90	7,80	2,10	1,69	0,45	0,15	0,12	743	98	57
D3	36,32	13,23	9,89	7,57	6,12	3,41	1,63	0,66	0,12	0,11	581	145	92
D4	44,57	17,93	4,26	9,67	2,53	3,18	4,28	0,77	0,27	0,11	260	217	110
D5	42,27	13,63	8,08	5,24	4,66	3,68	1,45	0,62	0,06	0,08	469	129	85
D6	43,99	17,50	7,36	7,13	3,63	4,36	2,10	0,87	0,17	0,12	444	117	91
D7	45,30	17,31	4,76	8,83	3,56	3,31	3,17	0,79	0,20	0,11	365	183	131
D8	38,11	12,97	10,78	6,16	4,43	3,44	2,08	0,62	0,14	0,11	585	135	89
D9	45,45	16,05	4,20	7,90	4,48	3,79	2,13	0,75	0,05	0,10	256	187	112
D10	34,91	13,08	7,70	6,75	4,77	3,07	1,69	0,67	0,43	0,10	470	144	96
D11	40,95	14,02	7,37	8,23	4,99	3,35	2,14	0,63	0,04	0,09	458	149	104
D12	36,07	12,30	9,99	6,23	5,01	2,82	2,17	0,59	0,09	0,11	504	134	83
D13	29,93	8,67	10,92	4,62	6,87	1,76	2,02	0,43	0,06	0,08	644	104	75
D14	39,00	13,05	8,32	7,50	7,52	2,98	1,94	0,64	0,05	0,11	480	174	103
D15	33,48	11,76	10,20	6,53	5,81	2,77	2,61	0,57	0,19	0,10	532	142	91
D16	17,74	5,13	36,13	2,54	1,63	1,08	0,25	0,15	0,05	0,04	1592	55	30
Min	17,74	5,13	4,20	2,54	1,63	1,08	0,25	0,15	0,04	0,04	256	55	30
Max	45,45	17,93	36,13	9,67	7,80	4,36	4,28	0,87	0,43	0,12	1592	217	141
SV	37,69	13,35	9,90	6,76	4,83	3,02	2,19	0,62	0,15	0,10	543	142	93

Min – najniža vrednost; Max – najviša vrednost; SV – srednja vrednost.

Tabela 18. Semi-kvantitativni sastav minerala određen primenom *Rietveld* prečišćavanja (izražen u % ukupne mineralne materije, isključujući mešanoslojevite silikate)

Minerali	Uzorci															
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16
Analcim	18,70	10,76	10,22	33,53	11,96	8,69	14,54	10,47	10,11	8,10	13,50	15,5	15,13	15,6	20,3	-
Natrolit	0,64	1,14	2,42	2,80	2,69	1,37	1,11	0,74	0,96	0,37	0,48	0,78	0,56	1,73	0,43	-
Kvarc	-	13,09	3,33	0,48	10,15	-	-	4,70	3,92	4,06	6,34	4,80	10,51	5,40	5,00	2,75
Basanit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,41
Mikroklin	15,20	6,90	25,76	19,10	5,42	26,20	17,36	19,00	18,40	17,00	15,00	14,10	4,99	14,40	10,20	-
Ortoklas	-	4,09	2,01	3,81	23,61	-	-	-	0,98	0,93	0,87	0,70	1,41	3,30	4,60	-
Sanidin	-	-	-	3,19	5,10	-	-	-	2,36	1,91	1,25	1,10	-	-	-	-
Albit	6,32	8,93	8,64	4,85	5,18	4,74	5,41	6,84	10,69	9,80	8,00	7,82	4,83	7,80	5,20	-
<i>Ukupni feldspati</i>	21,50	20,73	36,41	30,95	39,31	31,00	22,77	25,84	32,43	29,60	25,12	23,72	11,23	25,50	20,00	-
Dolomit	7,58	24,00	10,31	9,31	20,10	9,57	8,56	14,65	4,19	12,00	11,4	12,30	24,90	14,7	17,00	-
Ankerit	-	13,50	12,89	-	-	-	-	-	3,14	6,00	4,10	6,50	9,05	7,10	5,90	-
Kalcit	2,42	-	1,02	-	-	4,74	-	6,54	-	-	1,92	4,77	-	-	4,20	17,09
Aragonit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46,78
<i>Ukupni karbonati</i>	10,00	37,50	24,22	9,31	20,10	14,30	8,56	21,19	7,33	18,00	17,42	23,57	33,95	21,80	27,10	63,87
Muskovit	32,60	10,21	12,38	11,8	12,65	30,00	38,60	26,40	29,60	26,00	25,00	19,00	19,2	17,00	19,00	24,18
Hlorit	3,64	4,02	7,74	6,97	-	2,57	2,35	3,44	3,59	1,04	3,14	1,31	0,31	4,90	7,80	-
?Smektit	13,00	2,61	3,29	4,17	3,11	12,1	12,02	7,13	12,10	12,80	8,60	11,37	9,16	8,50	-	6,39
Kaolinit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,40
Mešanoslojeviti silikati *	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Ukupni minerali glina</i>	49,20	16,84	23,41	22,94	15,76	44,70	52,97	36,97	45,29	39,80	36,74	31,68	28,67	30,40	26,80	31,97
UKUPNO	100	100,1	100	100	99,97	100	99,95	99,91	100	100	99,6	100,1	100,1	100,4	99,63	100

- - nije identifikovan; * mešanoslojeviti silikati – nisu kvantifikovani, a sa + ili - označeno je da li su identifikovani.

Mineralni deo analiziranih uzoraka sastoji se od minerala glina, feldspata, karbonata, analcima, natrolita, kvarca i basanita (Slika 47, Tabela 18). Minerali glina i feldspati dominiraju u većini uzoraka, što je u skladu sa dominacijom sadržaja SiO₂ među makroelementima (Tabela 17). Uzorci D2, D13 i D16 imaju povišen sadržaj karbonata, među njima uzorak D16 karakteriše značajna dominacija karbonatnih minerala, što je u saglasnosti sa dominacijom CaO među makroelementima u ovom uzorku (Tabele 17 i 18).

Minerali gline su osetljivi na uslove sredine taloženja, a paleosalinitet je jedan od najvažnijih faktora koji utiče na obilnost minerala gline (Chamley, 1989; Weaver, 1989). Imaju kapacitet da adsorbuju OS a time i uticaj na njenu akumulaciju i transport, posebno u marinskoj i jezerskoj sredini gde je dominantan priliv klastičnog materijala, te dovode do boljeg očuvanja OS u tim sedimentima (Ercegovac, 1990). Minerali gline prisutni su u svim analiziranim uzorcima u opsegu od 15,76 % do 49,20 % (srednja vrednost 33,38 %, Tabela 18). Sastoje se uglavnom od muskovita, koji je praćen smektitom i hloritom, dok je kaolinit prisutan samo u uzorku D16 (Slika 47; Tabela 18). Kaolinit se javlja u sredinama sa niskim salinitetom (Edzward & O'Mell, 1975). Hlorit je manje otporan na hemijske promene, i u depozicionim sredinama se javlja kao klastična komponenta (Chamley, 1989; Weaver, 1989).

Kao što je prethodno rečeno, **feldspati** su prisutni u svim uzorcima u različitim oblicima, osim u uzorku D16 (Tabele 18). Uglavnom se javljaju u obliku mikrokлина i albita, praćeni ortoklasom i sandinom u nekim uzorcima. Sadržaj minerala feldspata varira od 11,23 % do 39,31 % (srednja vrednost 24,76 %, Tabela 18). Njihovo prisustvo ukazuje na prinos klastičnog materijala.

Karbonatni su identifikovani u svim uzorcima, i njihov sadržaj varira od 10,00 % do 63,87 % (srednja vrednost 22,39 %, Tabela 18). Dolomit je prisutan u svim uzorcima osim u uzorku D16, što je u skladu sa većim sadržajem MgO u uzorcima D1–D15 u poređenju sa uzorkom D16 (Tabele 17 i 18). Iz ovog proizilazi da je deo magnezijuma verovatno vezan za minerale glina u uzorku D16. Uslovi sredine sedimentacije koji omogućavaju taloženje dolomita su visok salinitet, visok Mg/Ca odnos ili visok alkalitet (De Deckker & Last, 1988). Kako dolomit nije prisutan u uzorku D16, to može ukazivati da je ovaj uzorak taložen u sredini sa smanjenim salinitetom, što je u skladu sa prisustvom kaolinita u ovom uzorku. Takođe, ovaj uzorak jedini ima visok sadržaj S (Tabela 13), a poznato je da koncentracija $SO_4^{2-} > 5\%$ može prekinuti dolomitizaciju kalcita (Baker & Kastner, 1981). Neki uzorci sadrže ankerit i kalcit, dok je aragonit prisutan samo u uzorku D16 kao dominantan mineral (Slika 47; Tabela 18). Kalcit i aragonit mogu imati biogeno i/ili hemijsko poreklo, a koji će tip karbonatnog minerala nastati, kao i njihova morfologija, zavisi od temperature vode, koncentracije jona Ca^{2+} i Mg^{2+} , saliniteta i pritiska CO_2 (Rao, 1996). Kalcit može nastati u različitim sredinama, dok se aragonit obično javlja u toplim, plitkim morskim sredinama sa smanjenim salinitetom i formira se

direktnim taloženjem iz morske vode ili od skeleta različitih organizama (Lippmann, 1973; Rao, 1996). Prema Müller *et al.*, aragonit nastaje u alkalnim slanim jezerima (Müller *et al.*, 1972). Očuvanju aragonita mogu doprineti minerali gline i laminacija sedimenata (Tišljar, 2001). Povišen sadržaj stroncijuma u uzorku D16 proizilazi od prisustva aragonita, u čiju kristalnu rešetku može lakše da se ugradi Sr^{2+} nego u rešetku kalcita (Tabela 17). Aragonit i kalcit su autigeni minerali, ali aragonit predstavlja nestabilnu modifikaciju koja teži da pređe u kalcit. Ankerit u sedimentnim stenama može nastati kao rezultat dijagenetskih procesa i hidrotermalnih izmena. U nekim slučajevima za njegovo formiranje neophodno je i prisustvo OS (Chamley, 1989; Chang *et al.*, 1998).

Kvarc je identifikovan u skoro svim ispitivanim uzorcima u relativno niskom sadržaju 0,48 %–13,09 % (srednja vrednost 4,66 %; Tabela 18). Prisustvo kvarca je uobičajno u uljnim šejlovima, ali on ne nosi nikakve genetske informacije o njihovom nastanku. Kvarc, feldspati i karbonati se smatraju lomljivim mineralima koji imaju značajan uticaj na krtost uljnih šejlova što je bitno sa aspekta prerade uljnih šejlova (Liang *et al.*, 2014, Guo *et al.*, 2016).

Minerali grupe zeolita, analcim i natrolit, prisutni su u svim uzorcima osim u uzorku D16 (Slika 47; Tabela 18). Analcim je autigeni mineral i može da se nađe u slanim jezerima i kopnenim sedimentima u toplim, ređe aridnim regionima, i često je povezan sa filipsitom, šabazitom i natrolitom (Iijima & Utada, 1966; Remy & Ferrell, 1989). Često se javlja i u sedimentima jezerskih basena povezan sa vulkanoklastičnim materijalom. Kako je poznato da je tokom miocena bila izražena vulkanska aktivnost u blizini Aleksinačkog basena (Kašanin-Grubin, 1996), prisustvo ovog minerala ne iznenađuje. Alteracija glinaca u analcim i natrolit verovatno se javlja u reakcijama sa visoko-alkalnim pornim vodama (Hay, 1970).

Sulfatni mineral basanit identifikovan je samo u uzorku D16 (Slika 47; Tabela 18). Obično nastaje dehidracijom gipsa na visokim temperaturama. Pored toga, basanit se može formirati na višim temperaturama kao primarni evaporitni mineral ili evaporacijom visoko slanog rastvora, što je tipično za alkalne i slane sredine, i može biti stabilan u veoma aridnoj klimi (Harrison, 2012).

Uzorci D1–D15 imaju sličan mineralni sastav, dok se uzorak D16 razlikuje. U većini uzoraka D1–D15 dominiraju minerali gline i feldspata, dok uzorak D16 karakteriše dominacija karbonatnih minerala. Minerali iz grupe feldspata i zeolita, hlorit od minerala gline, kao i dolomit i ankerit iz karbonatne grupe nisu identifikovani u uzorku D16. Pored toga samo uzorak D16 sadrži kaolinit, aragonit i basanit. Dobijeni rezultati ukazuju na promene u sredini sedimentacije nakon taloženja sloja odakle je uzet uzorak D16.

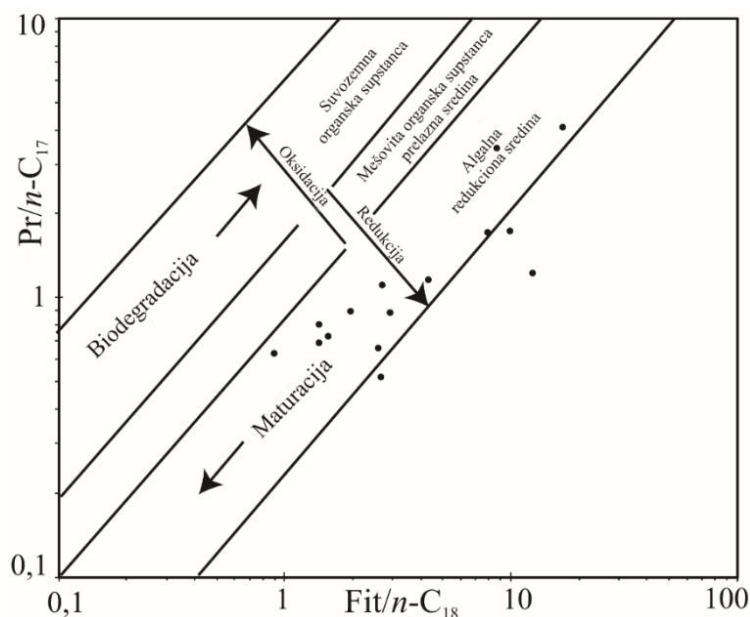
6.1.4.2. Molekulski sastav bitumena

Procena sredine taloženja na osnovu biomarkera zasniva se na činjenici da različite sredine sedimentacije karakterišu specifični organizmi koji mogu da se razvijaju u njima i time daju specifične biomarkere. Zahvaljujući tome biomarkeri služe kao indikatori za određene sredine taloženja. Na osnovu raspodele i obilnosti biomarkera, kao i odgovarajućih parametara izračunatih na osnovu njih, može se doći do informacija o uslovima u sredini taloženja koji su doprineli očuvanju OS (*Peters et al., 2005b*).

Kao što je pomenuto u poglavlju 6.1.2., u ispitivanim uzorcima idetifikovani su β -karotan, gamaceran, triciklični terpani i niži sterani C_{21} – C_{26} (Slike 40–42), čije prisustvo ukazuje da je OS taložena u slanoj jezerskoj sredini (*Mello et al., 1988; De Grande et al., 1993*). Odsustvo C_{30} 4-desmetilsterana (24-*n*-propilholestani), praćen C_{26}/C_{25} tricikličnim odnosom > 1 i $C_{31}\alpha\beta_{22R}/C_{30}\alpha\beta$ hopanskim odnosom $< 0,25$ (Tabela 14) u svim ispitivanim uzorcima potvrđuju jezersku sredinu taloženja (*Peters et al., 2005b*).

Odnos pristana i fitana (Pr/Fit) često se koristi kao indikator za određivanje redoks uslova sredine taloženja (*Didyk et al., 1978*). Međutim, vrednost ovog parametra zavise i od termičke zrelosti OS, i sa njenim porastom vrednost ovog parametra raste. Na osnovu sadržaja ugljovodonika u bitumenu, Rock-Eval i biomarkerskih parametara zrelosti (Tabele 13, 14, 15 i 16), uticaj zrelosti na vrednosti ovog parametra u ispitivanim uzorcima može se zanemariti. Takođe, niska vrednost ovog parametra ($< 0,8$) povezuje se i sa hiperslanim sredinama (*ten Haven et al., 1987; Peters et al., 2005b*). Međutim, biomarkeri koji su karakteristični za hipersalinitet nisu identifikovani što ukazuje da nema indikacije hipersaliniteta. Regularni izoprenoidni alkani C_{21} – C_{25} nisu identifikovani ili su prisutni u tragovima u pojedinim uzorcima, proširena homohopanska serija iznad C_{31}

prisutna je u relativno niskoj obilnosti, C₃₅ homohopan nije identifikovan, kao ni 8-metil-2-metil-2-(4,8,12-trimetiltridecil) hroman (Sinninghe Damsté et al., 1989; 1993; Peters et al., 2005b). Stoga, vrednosti Pr/Fit odnos < 0,4 u ispitivanim uzorcima ukazuju na taloženje u redukcionim uslovima, što je doprinelo dobrom očuvanju algalne OS. Dijagram zavisnosti odnosa Pr/n-C₁₇ i Fit/n-C₁₈ (Shanmugam, 1985) potkrepljuje prethodnu pretpostavku (Slika 48).



Slika 48. Dijagram zavisnosti Pr/n-C₁₇ od Fit/n-C₁₈.

Prisustvo β-karotana u svim uzorcima (u nekim uzorcima je najzastupljenije jedinjenje u zasićenoj frakciji; Slika 40, Tabela 14) dodatna je potvrda taloženju OS u redukcionoj sredini. Za očuvanje karotenoidnog skeleta neophodni su izrazito redukcionim uslovi, i β-karotan se obično tumači kao specifični indikator anoksičnih jezerskih ili priobalnih marinskih sredina (Hall & Douglas, 1983; Jiang & Fowler, 1986; Fu et al., 1990). Niža obilnost β-karotana u uzorku D16 može biti povezana sa nižim vodenim stubom (manje redukciona sredina) i sa visokim sadržajem sumpora (S, Tabela 13). Naime, β-karoten, glavni prekursor β-karotana, može reagovati sa sumpornim jedinjenjima preko dvostrukih veza i na taj način on postaje deo umreženog sistema što dovodi do manjeg očuvanja β-karotana (Adam et al., 1993). S druge strane u anoksičnim jezerskim sredinama sa manjim sadržajem sumpora (uzorci D1–D15) β-karoten redukuje u β-karotan. Takvi jezerski sistemi obično su povezani sa OS bogatom algalnim materijalom, što doprinosi visokim

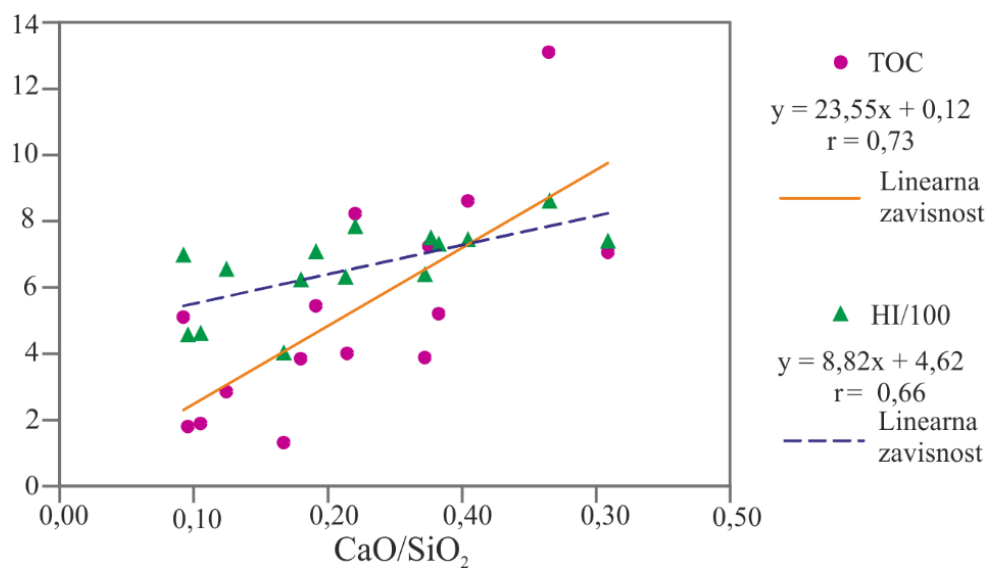
vrednostima S/H parametra (*Peters et al., 1996*), i karakteriše uzorke D1–D15 (Tabela 14).

Gamaceran je identifikovan u svim uzorcima (Slika 42) i gamaceranski indeks (GI) kreće se između 1,01 i 2,58 (Tabela 14). Specifičan je za stratifikaciju vodenog stuba, koja obično nastaje na većim dubinama kao posledica saliniteta ili temperaturnog gradijenta izazvanog sezonskim promenama umerene klime (*Sinninghe Damsté et al., 1995*). Prisutno gamacerana i β -karotana u ispitivanim uzorcima predstavlja potvrdu za stratifikaciju vodenog stuba i anoksične uslove na većim dubinama, pored toga prisustvo oba jedinjenja u ispitivanim uzorcima može se smatrati i indikacijom saliniteta.

Kao što je prethodno rečeno, na osnovu sadržaja TOC, mineralnog sastava, sadržaja makroelemenata i biomarkera, uzorak D16 se najviše razlikuje od drugih uzoraka (Tabele 13, 14, 17 i 18). Ovaj uzorak sadrži najveću količinu TOC. Karbonati su najdominantniji minerali, a argonit, basanit i serija 4-metilsterana identifikovani su samo u ovom uzorku. Minerali iz grupe feldspata i zeolita, kao i dolomit i ankerit su odsutni. Sadržaj elemenata koji su povezani sa klastičnim materijalom (Si, Ti, Fe, Zn i V) je nizak, dok je sadržaj elemenata koji su povezani sa karbonatnom frakcijom (Ca i Sr) visok, što je vidljivo i na osnovu mineralnog sastava (Tabele 17 i 18). Ovi rezultati ukazuju na sedimentaciju u mirnoj alkalnoj sredini (dominacija karbonata) pod toplim klimatskim uslovima (prisustvo basanita), što je dovelo da stratifikacije vodenog stuba i pogodovalo očuvanju OS. Veća relativna obilnost C_{29} hopana u uzorku D16 (Slika 42c) u saglasnosti je sa dominacijom karbonata u ovom uzorku (Tabele 17 i 18; *Peters et al., 2005b*). Parametar $S/H < 1$ ukazuje na veće prisustvo prokariotske OS u odnosu na algalnu, što je moglo proizići od plitkog vodenog stuba, i u saglasnosti je sa povišenom temperaturom vode koja je verovatno bila uzrokovana toplijom klimom (*Obradović et al., 1997*). Najveći sadržaj sumpora u ovom uzorku (Tabela 13) verovatno je posledica alkalne sredine koja je bila pogodna za razvoj sulfatno-redukcionih bakterija (*Casagrande, 1987*). 4-Metilsterani karakteristični su za slane sredine sedimentacije, ali dobijeni trend $C_{30} \approx C_{28} > C_{29}$ (Slika 41c) ne ukazuje na značajniji hipersalinitet već na slatkovodnu jezersku sredinu (*Fu et al., 1990*), što potvrđuje i Corg/S odnos ~ 5 (Tabela 13; *Berner & Raiswell, 1984*).

Dobijeni rezultati mogu se pripisati intezivnim tektonskim kretanjima koja su se dešavala tokom miocena, i koja su verovatno prouzrokovala regionalno smicanje ispitivane oblasti i promenu u depozicionoj sredini. Tokom taloženja dolazilo je do diskontinuiteta, usled manjeg priliva morske vode tokom donjeg miocena, i hijatusa tokom srednjeg miocena na području Aleksinačkog basena (Slika 35). Regionalno smicanje verovatno je uticalo na površinu morskog puta Paratetisa, i uzrokovalo nagli priliv morske vode sa istoka u depozicionu sredinu. Ova faza sedimentacije završena je taloženjem sedimenata predstavljenih uzorkom D16.

Vremenom je došlo do daljih promena u sredini sedimentacije i taloženja novih sedimenata koji su predstavljeni uzorcima D15–D1. Uzorci D1–D15 sadrže znatno manju količinu TOC nego uzorak D16 (Tabela 13). Ove uzorke karakteriše značajno veći sadržaj elemenata Si, Ti, Fe, Zn i V, koji uglavnom potiču od terigenih frakcija sedimentnih stena (Tabele 17 i 18). U poređenju sa uzorkom D16, uzorci D1–D15 imaju manji sadržaj Ca i Sr što je takođe vidljivo i na osnovu značajno manjeg sadržaja karbonata (Tabela 17 i 18). Ova promena verovatno je takođe bila izazvana tektonskim kretanjima i može se povezati sa doprinosom klastičnog materijala zajedno sa prilivom slatke vode bogate nutrijentima (porast Corg/TS odnosa > 10 ; Tabela 13). Prilivom slatke vode bogate nutrijentima bila je omogućena velika bioprodukcija što je dovelo do formiranja sedimenata bogatih algalnom OS (*Botryococcus braunii* i *Pediastrum*). Pored toga, priliv slatke vode u basen doveo je do većeg transporta klastičnog materijala, a to je izazvalo i bržu sedimentaciju OS. Velika brzina sedimentacije doprinosi očuvanju OS, ali u slučaju uljnih šejlova može dovesti i do „razblaženja” organske supstance klastičnim materijalom te dolazi do smanjenja sadržaja organskog ugljenika u sedimentima (niže vrednosti TOC u ispitivanim uzorcima D1–D15, Tabela 13; *Vitorović i Jovančićević, 2005*). Do očuvanja OS došlo je zbog blagog porasta vodenog stuba i njegove stratifikacije, koja je verovatno bila uslovljena toplijom klimom (*Obradović et al., 1997*), čime su se stvorili anoksični uslovi na dubini koji su pogodovali očuvanju OS. Manje razlike u raspodeli biomarkera uzoraka D1–D15 (Tabela 14) mogu se pripisati varijacijama u nivou vodenog stuba (redoks uslovima) i doprinosu klastičnog materijala/alohtone biomase viših biljaka, posebno u uzorcima sa učešćem kerogena tipa III (D4, D6 i D7). To potvrđuje pozitivna korelacija TOC i HI sa CaO/SiO₂ odnosom (Slika 49).



Slika 49. Korelacioni dijagram TOC i HI/100 u zavisnosti od CaO/SiO₂ odnosa.

6.1.5. Mikroelementi povlatnog sloja uljnih šejlova kao potencijalne zagađujuće supstance u životnoj sredini

Poznavanje sadržaja i distribucije mikroelemenata u uljnim šejlovima bitno je jer tokom njihove eksploatacije i upotrebe, u zavisnosti od primenjene tehnologije, može doći do njihove mobilizacije i koncentrovanja, te otpuštanja u životnu sredinu i ispoljavanja negativnog uticaja na životnu sredinu i živi svet. Stoga je pri sagledavanju eventualne mogućnosti proizvodnje sintetičke nafte iz Aleksinačkih uljnih šejlova bitno određivanje koncentracije mikroelemenata da bi se mogla proceniti toksičnost i drugi ekološki aspekti mikroelemenata kao potencijalnih zagađujućih supstanci životne sredine. U Tabeli 19 dat je sadržaj mikroelemenata u ispitivanim uzorcima.

Na osnovu dobijenih rezultata, uzorak D16 se razlikuje i po sadržaju mikroelemenata u odnosu na uzorke D1–D15, što je zaključeno i na osnovu sadržaja Sr, V i Zn (Tabela 17) u poglavlju 6.1.4. Uzorak D16 karakteriše niža koncentracija skoro svih analiziranih mikroelemenata, a jedino se Sr, Cr, Ni i Cs nalaze u većim koncentracijama u odnosu na uzorke D1–D15 (Tabele 17 i 19). Povišena koncentracija Ni, Cr i Cs i niža koncentracija ostalih ispitivanih mikroelemenata u uzorcima D1–D15 u odnosu na D16 verovatno su posledica promene porekla sedimentnog materijala, kao i većeg prinosa klastičnog materijala u uzorcima D1–D15, što je već diskutovano u poglavlju 6.1.4. Znatno veća koncentracija Sr u uzorku D16 (Tabela 17) posledica je prisustva aragonita (Slika 47; Tabela 18) koji je samo identifikovan u ovom uzorku, ali i korelacije sa TOC ($r = 0,92$).

Korelaciona analiza (u SPSS programu) sadržaja mikroelemenata sa vrednostima za TOC urađena je za uzorke D1–D15 koji su iz istih facija. Dobijeni rezultati su pokazali da većina mikroelemenata ima statistički značajnu obrnuto proporcionalnu korelaciju sa TOC. Na osnovu ovoga može se pretpostaviti da mikroelementi nisu vezani za organsku supstancu ispitivanih sedimentnih stena. Pored toga, korelaciona analiza je pokazala i da većina ispitivanih mikroelemenata ima statistički značajnu korelaciju sa SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i TiO_2 (većina retkih elemenata i sa K_2O) koji se smatraju komponentama klastičnog materijala.

Tabela 19. Sadržaj mikroelemenata u ispitivanim uzorcima

Elementi	Uzorcima															
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16
Ba	473,67	391,05	490,85	512,30	412,10	592,64	536,33	437,62	425,90	481,22	406,74	427,79	381,51	435,34	420,84	339,91
Be	2,31	1,30	2,04	2,45	1,71	2,25	2,25	1,91	2,28	2,03	1,96	1,65	1,19	1,93	1,63	0,66
Cr	92,23	53,66	82,06	99,85	75,69	91,42	92,83	74,77	93,17	79,61	85,81	76,72	57,73	84,94	74,18	179,64
Cu	112,34	60,58	82,52	136,17	77,30	76,49	107,10	57,71	112,64	79,38	98,72	86,41	53,90	86,36	70,51	21,59
Ni	51,27	27,50	45,52	33,11	42,35	35,85	48,43	38,75	50,49	39,88	54,17	46,85	35,77	49,04	40,25	372,09
Sc	12,94	11,02	17,48	26,58	9,86	16,01	16,12	13,71	15,73	15,84	13,17	12,95	11,73	16,64	13,74	5,70
Co	22,34	13,03	19,91	18,07	16,22	16,21	20,25	16,69	20,47	13,94	22,94	19,86	14,12	23,42	20,70	19,83
Ga	24,25	12,55	18,43	24,07	18,72	23,40	23,00	17,68	21,63	18,53	18,95	16,78	12,10	18,48	16,56	5,94
Rb	107,15	74,71	109,65	89,14	118,05	120,25	102,55	104,05	134,45	102,95	121,95	91,65	70,82	127,45	90,35	68,56
Y	24,99	16,29	20,28	34,12	11,99	25,74	26,62	20,00	16,28	28,39	10,95	16,49	15,12	12,02	18,61	7,27
Zr	47,78	31,34	40,29	44,31	41,46	74,79	51,72	59,29	47,08	43,02	46,78	39,71	30,11	46,48	38,07	21,30
Nb	9,92	5,95	8,59	9,73	8,46	11,03	9,94	8,22	9,48	8,77	8,41	7,80	5,70	8,60	7,48	3,24
Mo	56,67	4,85	10,96	18,65	12,81	7,12	19,64	5,18	10,93	6,34	26,71	8,32	22,81	12,82	12,21	1,48
Sn	2,81	1,39	2,15	2,82	2,66	2,77	2,76	2,07	2,50	2,17	2,48	1,88	1,35	2,21	2,12	0,72
Cs	8,60	5,75	7,45	9,69	7,95	8,26	8,72	7,07	9,32	7,91	9,32	6,49	4,84	8,94	6,20	41,55
La	28,71	19,80	27,45	37,36	22,02	33,54	35,73	27,22	25,09	24,84	17,37	25,98	20,40	20,88	24,92	10,60
Ce	51,95	35,44	51,78	73,98	40,62	70,89	66,75	49,23	44,09	48,43	34,44	48,15	35,25	35,89	45,23	16,59
Pr	6,52	4,43	6,40	9,03	4,77	8,31	8,49	5,98	5,51	6,07	4,29	5,92	4,41	4,35	5,55	1,91
Nd	24,73	16,72	24,14	34,56	17,93	32,27	32,27	22,60	20,64	23,92	16,18	22,65	17,45	16,32	21,08	6,98

Tabela 19. Nastavak

Sm	5,14	3,49	5,13	7,38	3,59	6,81	6,69	4,69	4,14	5,21	3,06	4,43	3,60	3,27	4,36	1,46
Eu	1,04	0,69	1,00	1,48	0,71	1,35	1,33	0,95	0,80	1,11	0,58	0,89	0,75	0,63	0,89	0,34
Gd	4,42	3,10	4,35	6,59	3,02	5,78	5,79	4,21	3,55	5,02	2,50	3,99	3,31	2,82	3,93	1,30
Tb	0,76	0,50	0,73	1,13	0,47	0,96	0,94	0,70	0,59	0,89	0,40	0,65	0,57	0,45	0,65	0,21
Dy	4,64	2,99	4,08	6,57	2,58	5,42	5,47	3,96	3,32	5,44	2,20	3,55	3,20	2,46	3,68	1,22
Ho	0,95	0,63	0,80	1,34	0,48	1,00	1,03	0,79	0,63	1,11	0,45	0,66	0,61	0,48	0,71	0,25
Er	3,09	1,94	2,24	3,92	1,29	2,81	2,87	2,22	1,74	3,13	1,29	1,76	1,61	1,36	2,08	0,73
Tm	0,49	0,30	0,32	0,54	0,18	0,38	0,39	0,33	0,24	0,46	0,19	0,23	0,21	0,20	0,30	0,10
Yb	3,66	2,00	1,98	3,17	1,18	2,40	2,38	2,07	1,57	3,12	1,26	1,44	1,29	1,35	1,89	0,71
Lu	0,56	0,29	0,29	0,44	0,18	0,35	0,34	0,33	0,23	0,44	0,19	0,22	0,19	0,20	0,27	0,10
Hf	1,36	1,08	1,35	1,38	1,36	2,26	1,54	1,90	1,75	1,31	1,32	1,30	0,95	1,63	1,20	0,78
Ta	0,71	0,42	0,62	0,72	0,61	0,80	0,73	0,64	0,70	0,62	0,60	0,57	0,41	0,62	0,53	0,23
W	2,77	0,91	1,52	2,10	0,43	1,74	2,44	0,79	1,66	1,03	0,67	0,83	0,38	1,20	0,68	1,47
Tl	0,56	0,28	0,41	0,48	0,37	0,59	0,57	0,39	0,46	0,36	0,45	0,33	0,23	0,40	0,33	0,27
Pb	29,78	12,07	21,82	44,05	16,61	27,57	34,98	14,83	21,43	14,60	20,14	17,62	7,62	14,91	13,79	2,65
Th	12,46	8,50	10,54	18,26	6,87	12,42	14,99	11,03	6,55	16,39	3,30	8,20	8,57	4,77	10,12	3,22
U	10,66	5,59	3,62	7,54	1,95	4,07	4,74	3,54	2,36	6,83	1,57	2,43	2,36	1,64	6,04	1,75

Dobijeni rezultati ukazuju da su mikroelementi u ispitivanim sedimentima verovatno vezani kao primesni elementi u klastičnim mineralima (feldspati, liskuni, hloriti). S obzirom da XRD analiza nije osetljiva na kristalnu fazu (minerale) koja je u uzorku prisutna ispod 5 %, moguće je da su određeni mikroelementi vezani i za alumosilikatne faze koje nisu identifikovane XRD analizom zbog niskog sadržaja.

U Tabeli 20 date su srednje vrednosti koncentracije mikroelemenata u ispitivanim uzorcima sedimentnih stena povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta kao i prosečne svetske vrednosti za uljne šejlove (*Shpirt & Punanova, 2007*). Pored ovih vrednosti date su i koncentracije mikroelemenata u argilošistima (K_{1i} , *Shpirt & Punanova, 2007*), izračunate srednje koncentracije *i*-tog mikroelementa u uljnim šejlovima povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta za suve sirove uzorke (Q_i , poglavlje 2.4.2.2.), kao i grupa u koju spadaju uljni šejlovi Aleksinačkog ležišta na osnovu stepena obogaćenja određenim mikroelemenom (Tabela 8). Takođe, date su i vrednosti Klarkovog broja za Zemljinu koru (*Taylor & McKennan, 1995*) i vrednosti faktora obogaćenja (EF, 2.4.2.2.) izračunate na osnovu odnosa srednjih koncentracija mikroelemenata u ispitivanim uzorcima i vrednosti Klarkov broj za određene mikroelemente (Tabela 20; *Gluskoter et al., 1977*).

Poredeći srednje vrednosti koncentracije mikroelemenata u uzorcima povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta sa prosečnim svetskim vrednostima za uljne šejlove dolazi se do zaključka da je sadržaj sledećih mikroelementa Cu, Ni, Mo, Sr, V, U, Th i Cs povišen (Tabela 20). Ostali ispitivani mikroelementi u uljnim šejlovima Aleksinačkog ležišta javljaju se u nižim koncentracijama u odnosu na prosečne vrednosti za svetske uljne šejlove (Tabela 20). Od neželjenih mikroelemenata za životnu sredinu Be, Ba, Pb i Cr nalaze se u nižim koncentracijama u ispitivanim uljnim šejlovima u poređenju sa vrednostima za svetske uljne šejlove.

Kada se koncentracije mikroelemenata u ispitivanim uljnim šejlovima uporede sa vrednostima za prosečne koncentracije u argilošistima povišene koncentracije pokazuju skoro isti mikroelementi Cu, Mo, Sr, V, Zn, U, Cs i Sc (Tabela 20). Međutim, od mikroelemenata koji su nepoželjni Ni, Cr, Ba, Be i Th se nalaze u nižim koncentracijama u ispitivanim uljnim šejlovima.

Tabela 20. Srednje vrednosti sadržaja mikroelemenata u ispitivanim uljnim šejlovima, svetskim uljnim šejlovima i argilošistima, i vrednosti Klarkov broj

Mikroelementi ppm	Uljni šejlovi Aelksinačkog ležišta	Prosečne svetske vrednosti za uljne šejlove	Argilošisti, K_{iI}	Q_i	Grupa prema stepenu obogaćenja	Klarkov broj za Zemljinu koru	EF
Cu	82,48	45,60	57,00	1,45	3	75	1,10
Pb	19,65	22,00	20,00	0,98	2	8	2,46
Ni	63,21	60,50	95,00	0,67	2	105	0,60
Cr	87,14	100,00	100,00	0,87	2	185	0,47
Co	18,63	19,00	19,00	0,98	2	29	0,64
Sn	2,18	5,00	10,00	0,22	1	2,5	0,87
Mo	14,84	2,00	2,00	7,42	5	1,00	14,84
Ba	447,86	560,00	800,00	0,56	1	250	1,79
Sr	542,50	270	450	1,21	2	260	2,09
V	141,81	130	130	1,09	2	230	0,62
Zn	93,13	100	80	1,16	2	80	1,16
U	4,17	3,30	3,70	1,13	3	0,91	4,58
Th	9,76	4,80	12,00	0,81	2	3,5	2,79
W	1,29	2,20	1,80	0,72	2	1,00	1,29
Y	19,07	26,00	26,00	0,73	2	20	0,95
Be	1,85	3,00	3,00	0,62	2	1,5	1,23
Rb	102,11	139,1	130,00	0,79	2	32	3,19
Cs	9,88	5,00	2,00	4,94	5	1,00	9,88
Ta	0,60	0,70	-	/	/	1	0,60
Nb	8,21	17,20	11,00	0,75	2	11	0,75
Hf	1,40	3,90	3,00	0,47	1	3	0,47
Zr	43,97	160,00	200,00	0,22	1	100	0,44
Sc	14,33	15,00	10,00	1,43	3	30	0,48
Ga	18,19	20,00	20,00	0,91	2	18	1,05
La	25,12	36,00	90,00	0,28	1	16	1,57
Ce	46,79	80,00	50,00	0,94	2	33	1,42
Pr	5,75	-	7,10	0,81	2	3,9	1,47
Nd	21,90	-	26,00	0,84	2	16	1,37
Sm	4,53	-	4,50	1,01	2	3,5	1,29
Eu	0,91	-	0,95	0,96	2	1,1	0,83

Tabela 20. Nastavak

Gd	3,98	-	3,80	1,05	2	3,3	1,21
Tb	0,66	-	-	/	/	0,63	1,05
Dy	3,80	-	-	/	/	3,7	1,03
Ho	0,75	-	-	/	/	0,78	0,96
Yb	1,97	-	2,20	0,89	1	2,2	0,90
Er	2,13	-	-	/	/	2,2	0,97
Lu	0,29	-	-	/	/	0,3	0,97
Tm	0,30	-	-	/	/	0,32	0,94

Stepen obogaćenja za ispitivane mikroelemente određen je na osnovu Q_i vrednosti (poglavlje 2.4.2.2., Tabele 8 i 20). Utvrđeno je da su ispitivani uljni šejlovi znatno bogati Mo i Cs i spadaju u petu grupu po klasifikaciji predloženoj od strane *Shpirt* i *Punanova* (*Shpirt & Punanova, 2007*). Pored toga, bogati su u određenoj meri sa Cu, U i Sc i spadaju u treću grupu, a znatno su osiromašeni sa Sn, Ba, Hf, Zr, La i Yb te spadaju u prvu grupu. Preostali mikroelementi se nalaze u drugoj grupi, što ukazuje da se ispitivani uljni šejlovi i argilošisti neznatno razlikuju u koncentraciji datih mikroelementa.

Pored stepena obogaćenja i faktor obogaćenja (EF) se takođe često koristi kako bi se procenilo obogaćenje elementom u sedimentnoj steni (*Gluskoter et al., 1977*). Smatra se da je uzorak obogaćen elementom ako je EF šest puta veći u odnosu na Klarkov broj za Zemljinu koru (Tabela 20). Faktor obogaćenja veći od 6 imaju samo Mo i Cs, $EF < 1$ dobijen je za Ni, Cr, Co, Sn, V, Ta, Nb, Hf, Zr, Sc, Eu, Ho, Yb, Y, Er, Lu i Tm, a vrednosti između 1 i 4,6 imaju Cu, Pb, Ba, Sr, Zn, U, Th, W, Be, Rb, Ga, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb i Dy.

Na osnovu stepena i faktora obogaćenja Mo i Cs se izdvajaju u odnosu na ostale elemente. Dobijeni rezultati za Mo u ispitivanim uljnim šejlovima u saglasnosti su sa literaturnim podacima za koncentraciju Mo u uljnim šejlovima (*Glikson et al., 1985; Shpirt et al., 2007; Fu et al., 2013*). Obogaćenje Mo karakteristično je za sedimente formirane u anoksičnim uslovima kao rezultat procesa vezivanja za OS tokom dijageneze i taloženja sa piritom. Budući da nema značajne korelacije sa TOC i Fe_2O_3 može se pretpostaviti da je njegovo prisustvo kontrolisano sa oba pomenuta geološka procesa.

Obogaćenje Cs može biti posledica petrološko-mineraloških karakteristika ispitivanih sedimenata, i Cs pokazuje statistički značajnu korelaciju sa komponentama klastičnog materijala SiO₂ (r = 0,88), Al₂O₃ (r = 0,84), Fe₂O₃ (r = 0,84), K₂O (r = 0,70) i TiO₂ (r = 0,79).

Od mikroelemenata koji se nalaze u povišenim koncentracijama U i Th su radioaktivni elementi. Oba se nalaze u povišenim koncentracijama u poređenju sa prosečnim vrednostima za svetske uljne šejlove, dok je U povišen i u odnosu na argilošiste (Tabela 20). Međutim, na osnovu stepena obogaćenja U se nalazi u trećoj grupi što ukazuje da su uljni šejlovi bogati sa njim u određenoj meri, dok se Th nalazi u drugoj grupi što ukazuje da se ispitivani uljni šejlovi i argilošisti neznatno razlikuju u koncentraciji ovog mikroelementa (Tabela 20). Vrednosti faktora obogaćenja za U i Th manje su od 6 i ukazuju da ispitivani sedimenti nisu obogaćeni njima (Tabela 20). U i Th imaju izrazit oksifilni karakter tj. lako se vezuju za strukture bogate kiseonikom pa se u sedimentnom ciklusu često vezuju za organsku supstancu (karbonilne i karboksilne grupe; EPA, 1977; Jelenković, 1999; Wang et al., 2014). S obzirom da je korelaciona analiza pokazala da nema korelacije U i Th sa TOC, može se pretpostaviti da su U i Th verovatno vezani kao primesni elementi u klastičnim mineralima.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ispitivani mikroelementi ne bi trebalo da predstavljaju veće smetnje pri eksploataciji i eventualnoj proizvodnji sintetičke nafte iz uljnih šejlova povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta. Za detaljniju studiju neophodno je uraditi procenu otpuštanja mikroelemenata pri eksploataciji i korišćenju uljnih šejlova.

6.2. Procena naftno-gasnog potencijala

Naftno-gasni potencijal uljnih šejlova podrazumeva njihovu sposobnost da daju ugljovodonike i zavisi od količine, tipa i zrelosti OS. Kako se uljni šejlovi nalaze na niskom stepenu zrelost, oni imaju pun potencijala da daju tečne i gasovite ugljovodonike.

Procena naftno-gasnog potencijala urađena je korišćenjem Rock-Eval pirolize, TGA, pirolize u otvorenom i zatvorenom sistemu. Rock-Eval piroliza, pored toga što je korišćena da bi se odredila količina, tip i zrelost OS, korišćena je i za određivanje naftno-gasnog potencijala sedimentnih stena. Termogravimetrijska analiza primenjena je za praćenje termičkog ponašanja OS uzoraka sedimenata. Uzorci koji su pokazali najveći ugljovodonični potencijal na osnovu Rock-Eval pirolize i TGA korišćeni su za eksperimente pirolize u otvorenom i zatvorenom sistemu. Ove tehnike su primenjene da bi se sagledali uslovi za dobijanje visokih prinosa sintetičke nafte, odredili prinosi proizvoda pirolize, kao i da bi se odredio grupni i molekularni sastav dobijene sintetičke nafte. Na osnovu dobijenih rezultata urađena je i uporedna analiza rezultata dobijenih različitim pirolitičkim tehnikama. Pored toga, procenjivan je i uticaj količine i tipa kerogena na generisanje sintetičke nafte u različitim pirolitičkim sistemima.

6.2.1. Rock-Eval piroliza

Rock-Eval piroliza je korišćena kao preliminarna metoda za određivanje ugljovodoničnog generativnog potencijala OS ispitivanih sedimentnih stena. Vrednosti parametara dobijenih Rock-Eval pirolizom date su u Tabelama 13 i 21. Referentne vrednosti kao kriterijum za određivanje ugljovodoničnog potencijala date su u Tabeli 12 (*Peters et al., 2005a*).

Najznačajniji faktor u pogledu potencijala OS sedimentnih stena da proizvodi ugljovodonike je količina vodonika u kerogenu (*Hunt, 1996*). Ispitivani uzorci su bogati OS u kojoj dominira kerogen tipa I i/ili II ili mešavina ova dva tipa kerogena (poglavlje 6.1.1.). Ovi tipovi kerogena imaju visok sadržaj vodonika i stoga imaju visok potencijal za generisanje ugljovodonika. Na osnovu S2/S3 odnosa (Tabela 13) koji ukazuje na količinu vodonika u kerogenu (*Peters & Cassa, 1994*), uzorci bituminoznih laporaca D4,

D6 i D7 sadrže izvesnu količinu OS koja sadrži kerogen tipa III, koji je siromašan vodonikom i ima veći potencijal da daje gas.

Tabela 21. Vrednosti Rock-Eval parametara

Uzorak	PC	PC/TOC	RC	PY	GP/OC
D1	1,58	55	1,27	18,78	659
D2	4,56	65	2,50	52,53	744
D3	2,19	57	1,68	24,89	643
D4	0,77	43	1,02	8,24	460
D5	3,37	62	2,07	38,64	710
D6	0,51	39	0,80	5,31	405,
D7	0,81	43	1,07	8,76	466
D8	3,31	64	1,89	38,16	734
D9	3,11	61	1,99	35,78	702
D10	5,57	68	2,65	64,55	785
D11	2,13	56	1,70	23,96	626
D12	4,70	65	2,50	54,24	753
D13	9,72	74	3,38	114,24	872
D14	2,23	56	1,78	25,49	636
D15	5,59	65	3,02	64,64	751
D16	18,50	64	10,60	182,92	629
min	0,51	39	0,80	5,31	405
max	18,50	74	10,60	182,92	872
SV	4,29	59	2,50	47,57	661

PC/TOC = PCx100/TOC; GP/OC = 100x(S1+S2)/TOC; SV – srednja vrednost; za oznake ostalih parametara i jedinice parametara pogledati Tabelu 9 u poglavlju 2.6.2.

Da bi retortovanje uljnih šejlova bilo ekonomski isplativo uljni šejlovi treba da sadrže dovoljno OS koja treba da bude izvor energije za sam proces pirolize i da se od nje tokom pirolize proizvede izvesna količina sintetičke nafte. Većina analiziranih uzoraka ima TOC vrednosti > 5 % (Tabela 13), što se smatra graničnom vrednošću da bi uljni šejlovi bili od ekonomskog interesa za isplativu preradu procesima retortovanja u industrijskim postrojenjima (Tissot & Welte, 1984). Međutim, i uljni šejlovi koji sadrže oko 2,5 % TOC

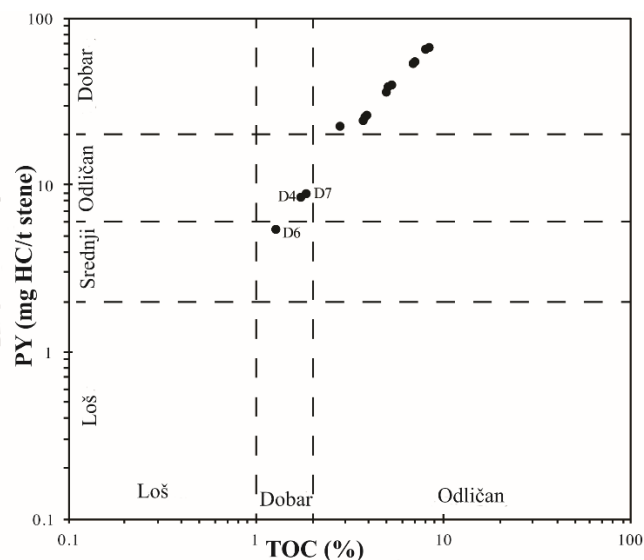
mogu biti razmatrani za preradu jer mogu da proizvedu dovoljno energije neophodne za sopstvene pirolitičke procese (Tissot & Welte, 1984; Schwarzbauer & Jovančičević, 2015). Stoga ispitivani uzorci koji imaju TOC u opsegu od 2,5–5 % mogu takođe biti od interesa za preradu retortovanjem (Tabela 13). Samo tri uzorka bituminoznih laporaca D4, D6 i D7 imaju TOC vrednosti < 2 % (Tabela 13), što znači da oni nisu od interesa kao potencijalni izvor za dobijanje sintetičke nafte.

TOC dobijen Rock-Eval pirolizom sastoji se od pirolizabilnog (PC) i zaostalog (RC) ugljenika. Vrednosti parametra PCx100/TOC > 30 % ukazuju na matične stene koje imaju sklonost da daju naftu, dok PCx100/TOC < 30 % ukazuju na matične stene koje imaju sklonost da daju gas (Espitalié et al., 1985). U analiziranim uzorcima TOC sadrži uglavnom PC sa srednjom vrednošću ~ 60 % (Tabela 21), ukazujući da uzorci imaju visok potencijal da generišu tečne ugljovodonike tj. naftu. Izdvajaju se uzorci D4, D6 i D7 sa najnižim vrednostima PC (~ 40 %; Tabela 21) i uzorak D13 sa najvećom vrednošću (> 70 %; Tabela 13). Ovi rezultati su u skladu sa procenjenim tipom kerogena (poglavlje 6.1.1.). Analizirani uzorci imaju relativno niske RC vrednosti (Tabela 21), što potvrđuje visok kvalitet OS.

Kao što je rečeno u poglavlju 6.1.1., većina analiziranih uzoraka ima niske vrednosti S1 < 0,5 mg HC/g stene, što može da ukaže na slab generativni potencijal (Tabele 12 i 13; Peters et al., 2005a). Međutim, kao što je već diskutovano niske vrednosti mogu biti i posledica niske zrelosti OS, na šta ukazuju i ostali maturacioni parametri (poglavlje 6.1.3.). Stoga se niske S1 vrednosti mogu pripisati niskoj zrelosti a ne slabom generativnom potencijalu. Vrednosti S2 analiziranih uzoraka kreću se od 5,24 do 180,10 mg HC/g stene (srednja vrednost 47,01 mg HC/g stene, Tabela 13). Većina analiziranih uzoraka ima vrednosti S2 > 20 mg HC/g stene koje potvrđuju odličan potencijal, dok uzorci D4, D6 i D7 pokazuju dobar potencijal (Tabele 12 i 13; Peters, 1986; Peters et al., 2005a).

Vrednosti PY kreću se od 5,31 do 182,92 kg HC/t stene (srednja vrednost 47,57 kg HC/t stene, Tabela 21) i u ispitivanim uzorcima rastu kako TOC vrednosti rastu. Svi uzorci imaju vrednosti veće od 2 kg HC/t stene, što se smatra graničnom vrednošću za klasifikaciju stena kao potencijalne matične stene za naftu (Hunt, 1996; Katz, 2006). Poredeći dobijene vrednosti sa referentnim vrednostima (Tissot & Welte 1984, Dymann

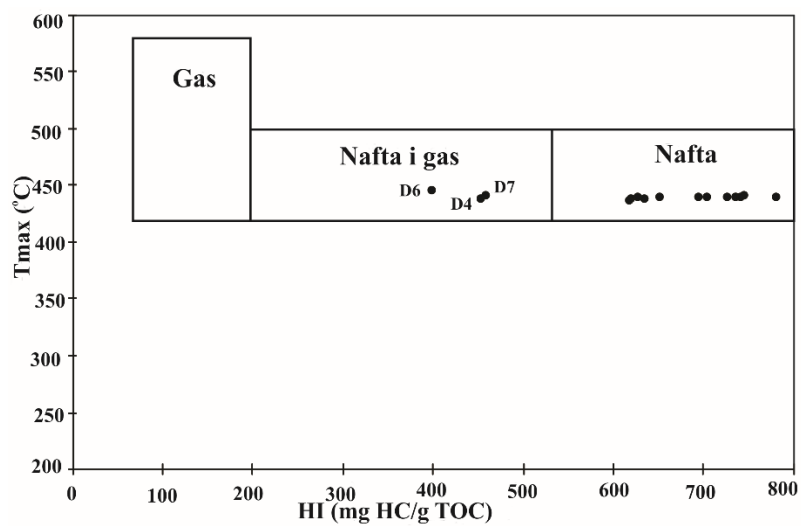
et al., 1996), skoro svi ispitivani uzorci imaju dobar do odličan izvorni potencijal, a jedino uzorak D6 ima umeren do srednji izvorni generativni potencijal. To potvrđuje i dijagram PY u zavisnosti od TOC (Slika 50), pokazujući da većina uzoraka ima odličan generativni potencijal za naftu, uzorci D4 i D7 dobar, a samo uzorak D6 ima srednji do dobar generativni potencijal (Hunt, 1996).



Slika 50. Dijagram PY u zavisnosti od TOC.

Parametar genetskog potencijala (GP/OC) dobijen je normalizacijom PY vrednosti sa TOC vrednostima analiziranih uzoraka (Pan et al., 2010). Kreće se od 405 do 872 mg HC/g TOC (srednja vrednost 661 mg HC/g TOC, Tabela 21), ima isti trend kao PY vrednosti, osim kod uzorka D16 koji ima značajno niži GP/OC što je posledica znatno veće TOC vrednosti u odnosu na ostale uzorke (Tabele 13 i 21).

Procena kvaliteta pirolizabilne OS na osnovu HI vrednosti, koje variraju između 400 i 858 mg HC/g TOC (srednja vrednost 654 mg HC/g TOC, Tabele 12 i 13), ukazuje da ispitivani uzorci sadrže kerogen koji ima visok potencijal da daje naftu (Peters et al., 2005a). To je u skladu sa procenjenim tipom kerogena u ispitivanim uzorcima (Slika 39; HI, OI, S2/S3 odnos u Tabelama 12 i 13). Takođe, dijagram Tmax u zavisnosti od HI (Slika 51) pokazuje slične rezultate (Akande et al., 2007). Skoro svi uzorci imaju potencijal da stvaraju naftu, a jedino tri uzorka bituminoznih laporaca D4, D6, D7 imaju potencijal za stvaranje nafte i gasa.



Slika 51. Dijagram Tmax u zavisnosti od HI.

6.2.2. Termogravimetrijska analiza

Informacije o termičkom ponašanju uljnih šejlova, u zavisnosti od sastava OS i brzine zagrevanja mogu se dobiti na osnovu TGA rezultate, koji su prikazani u Tabelama 22 i 23 kao i na Slikama 52 i 54.

Tabela 22. Prvi izvod gubitka mase u zavisnosti od temperaturnog opsega sa brzinom zagrevanja 10 °C/min

Uzorci	0–100 / °C	100–150 / °C	150–200 / °C	200–250 / °C	250–300 / °C	300–350 / °C	350–400 / °C	400–450 / °C	450–500 / °C	500–550 / °C	550–600 / °C
Prvi izvod gubitka mase, %/50°C											
D1	0,96	0,60	0,86	0,96	0,57	0,42	0,63	1,23	1,17	1,05	1,04
D2	0,57	0,29	0,26	0,38	0,52	0,76	1,21	1,99	1,75	2,40	1,21
D3	0,98	0,44	0,50	0,49	0,41	0,54	0,93	1,44	1,27	2,45	1,21
D4	1,04	0,65	1,11	1,41	0,81	0,48	0,60	0,88	0,79	3,11	0,84
D5	0,90	0,40	0,45	0,54	0,41	0,57	1,02	1,84	1,71	8,62	1,36
D6	1,15	0,55	0,53	0,54	0,33	0,37	0,55	0,83	0,82	21,62	1,07
D7	1,21	0,67	0,79	0,85	0,51	0,43	0,61	0,95	0,90	7,57	0,95
D8	0,91	0,47	0,78	0,49	0,45	0,64	1,12	1,84	1,63	1,17	1,25
D9	1,25	0,56	0,56	0,54	0,46	0,60	0,98	1,61	1,47	1,20	1,23
D10	1,15	0,50	0,42	0,49	0,55	0,91	1,65	2,85	2,56	1,55	1,68
D11	1,13	0,71	0,50	0,55	0,43	0,58	0,98	1,40	1,37	1,32	1,21
D12	1,20	0,47	0,48	0,55	0,60	0,79	1,28	2,20	2,11	1,19	1,33
D13	0,73	0,24	0,37	0,55	0,83	1,20	2,01	3,95	4,04	1,29	1,38
D14	1,18	0,54	0,61	0,57	0,45	0,56	0,85	1,25	1,30	1,17	1,31
D15	0,62	0,41	0,53	0,58	0,59	0,79	1,29	2,16	1,99	1,37	1,51
D16	1,16	0,33	0,50	0,58	0,91	1,80	3,96	9,43	7,50	2,51	1,70

Tabela 23. Prvi izvod gubitka mase u zavisnosti od temperaturnog opsega sa brzinom zagrevanja 50 °C/min

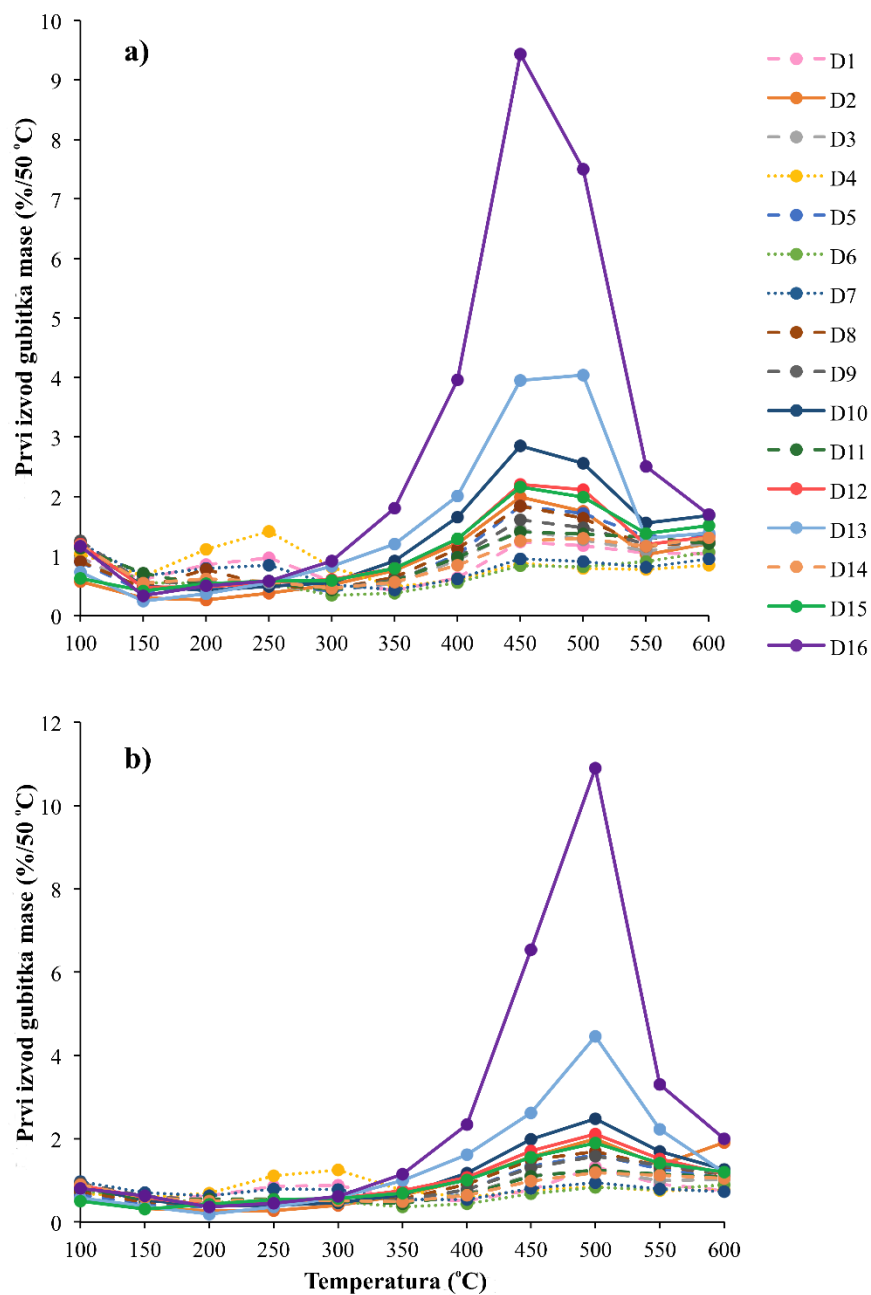
Uzorci	0–100 / °C	100–150 / °C	150–200 / °C	200–250 / °C	250–300 / °C	300–350 / °C	350–400 / °C	400–450 / °C	450–500 / °C	500–550 / °C	550–600 / °C
Prvi izvod gubitka mase, %/50°C											
D1	0,63	0,54	0,63	0,86	0,88	0,55	0,51	0,77	1,32	0,90	0,75
D2	0,59	0,32	0,27	0,27	0,40	0,64	1,02	1,56	1,99	1,36	0,91
D3	0,69	0,51	0,42	0,45	0,44	0,45	0,67	1,12	1,22	1,00	1,02
D4	0,68	0,59	0,69	1,11	1,25	0,75	0,59	0,77	0,84	0,75	0,77
D5	0,65	0,42	0,35	0,43	0,48	0,49	0,78	1,34	1,62	1,27	1,06
D6	0,75	0,58	0,45	0,51	0,48	0,36	0,44	0,68	0,82	0,78	0,89
D7	0,97	0,71	0,62	0,78	0,78	0,53	0,53	0,80	0,95	0,79	0,73
D8	0,72	0,48	0,41	0,48	0,48	0,55	0,90	1,49	1,69	1,34	1,14
D9	0,93	0,61	0,52	0,53	0,52	0,53	0,78	1,30	1,57	1,36	1,16
D10	0,84	0,52	0,38	0,39	0,46	0,65	1,17	1,98	2,48	1,69	1,27
D11	0,79	0,55	0,55	0,55	0,49	0,44	0,65	1,09	1,24	1,14	1,09
D12	0,88	0,58	0,39	0,47	0,57	0,75	1,07	1,70	2,11	1,51	1,16
D13	0,57	0,37	0,19	0,36	0,59	1,00	1,62	2,61	4,45	2,22	1,18
D14	0,89	0,59	0,50	0,54	0,51	0,48	0,64	0,98	1,18	1,12	1,04
D15	0,50	0,31	0,42	0,54	0,56	0,69	1,00	1,55	1,89	1,41	1,19
D16	0,80	0,63	0,35	0,44	0,62	1,15	2,34	6,53	10,90	3,30	1,99

Radi lakše interpretacije rezultata tabelarni rezultati su predstavljeni na dijagramima na Slici 52.

6.2.2.1. Termičko ponašanje uljnih šejlova

Na graficima prikazanim na Slici 52 uočavaju se dva pika koji odgovaraju temperaturama maksimalnog gubitka težine. Prvi pik se javlja na temperaturama oko 200 °C i odgovara gubitku vlage, uključujući adsorbovanu i vezanu vodu iz minerala gline (*Burnham & Huss, 1983*). Gubitak mase na temperaturama ≤ 300 °C može se pripisati isparavanju

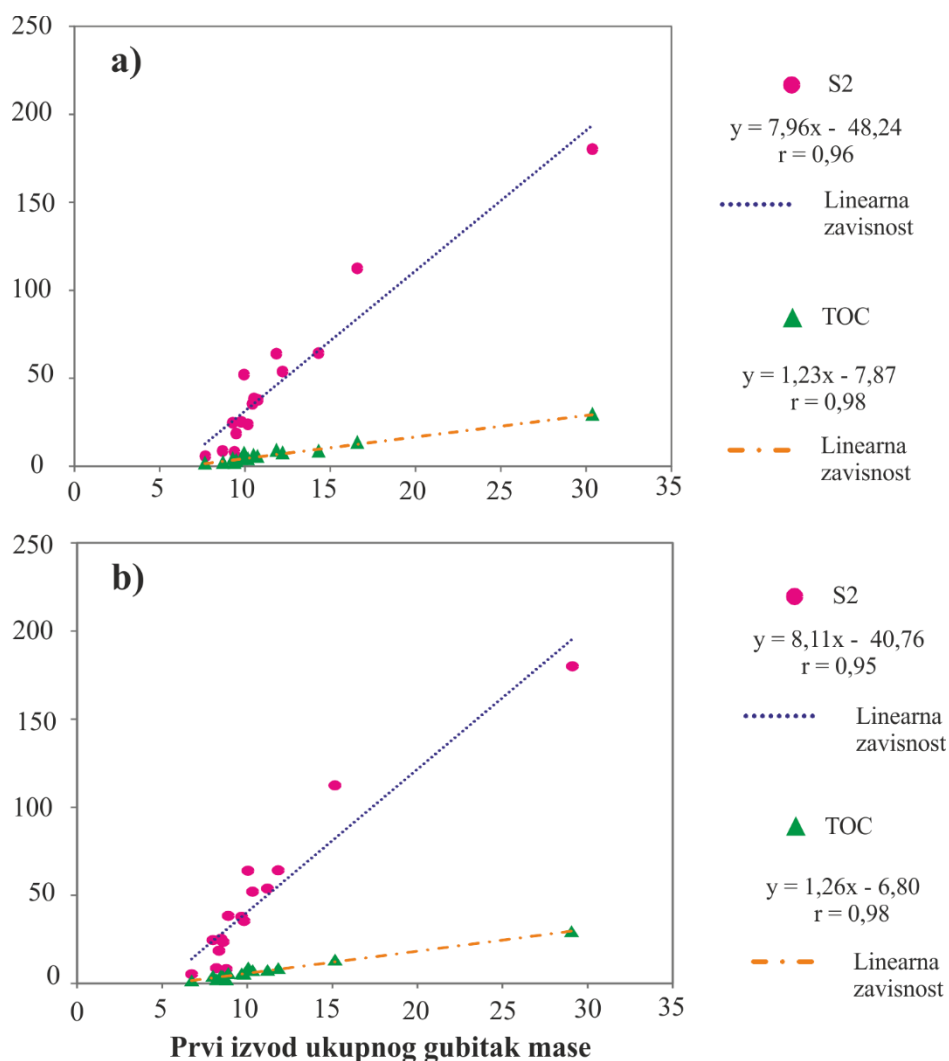
slobodnog bitumena, kao i fizičkim promenama kerogena koje izazivaju omekšavanje kerogena i molekulsko preuređivanje, što dovodi do oslobađanja gasova, pre nego do razlaganja kerogena do bitumena (Haddadin & Mizyed, 1974; Jaber et al., 1999).



Slika 52. Prvi izvod gubitka mase u zavisnosti od temperature sa brzinom zagrevanja 10 °C/min (a) i 50 °C/min (b).

Drugi pik se javlja u temperaturnom opsegu od 300 °C do 550 °C, odgovara glavnom gubitku težine koja je uzrokovana gubitkom ugljovodonika, i naziva se pikom razlaganja OS. Dobijeni rezultati (Tabele 22 i 23; Slika 52) u saglasnosti su sa literaturnim podacima, koji pokazuju da je za primarnu degradaciju kerogena neophodna temperatura oko 350 °C i nastavlja se do 550 °C (*Jaber & Probert, 1999; Williams & Ahmad, 2000*). Generalno, temperaturni opseg između 300 °C i 600 °C smatra se glavnom fazom razlaganja OS i gubitak mase uglavnom se javlja zbog isparavanja bitumena i razlaganja kerogena i bitumena, što dovodi do oslobađanja isparljivih jedinjenja male molekulske težine i formiranja polukoksa (*Williams & Ahmad, 1999; Jaber et al., 1999; Yan et al., 2013; Oja, 2015*). U ovom temperaturnom opsegu, razlaganje minerala doprinosi u manjoj meri gubitku težine. Glavna faza razlaganja minerala odigrava se na temperaturama iznad 600 °C (*Jaber et al., 1999; Williams & Ahmad, 2000; 1999; Oja, 2015*).

Dobijeni rezultati ukazuju da samo uzorci bituminoznih laporaca D4, D6 i D7 imaju veće gubitke mase na temperaturama do 300 °C, nego na temperaturama glavne faze razlaganja kerogena (Tabele 22 i 23; Slike 52 i 54). To je u saglasnosti sa značajnim udelom kerogena tipa III i manjim sadržajem OS u ovim uzorcima (Tabele 10 i 13, Slika 39), te gubitak mase na ovim temperaturama odgovara oslobađanju bitumena iz analiziranih uzoraka. Ostali uzorci pokazuju najveći gubitak težine u temperaturnom opsegu 450 °C–550 °C (Slika 52), što je u skladu sa kerogenom tipa I i/ili II, koji imaju sklonost da daju naftu. U ovom temperaturnom opsegu najveći gubitak težine primećen je kod uzoraka D16, D13, D10, D12, D15 i D2. Ovi uzorci imaju najveći sadržaj OS (TOC > 7 %, Tabela 13) i proizvodili su najveće količine ugljovodonika Rock-Eval pirolizom (S2 > 50 mg HC/ g stene, Tabela 13), što pokazuje da se ispitivani uzorci tokom TGA ponašaju u skladu sa Rock-Eval parametrima, a korelacioni dijagram to i potvrđuje (Slika 53).

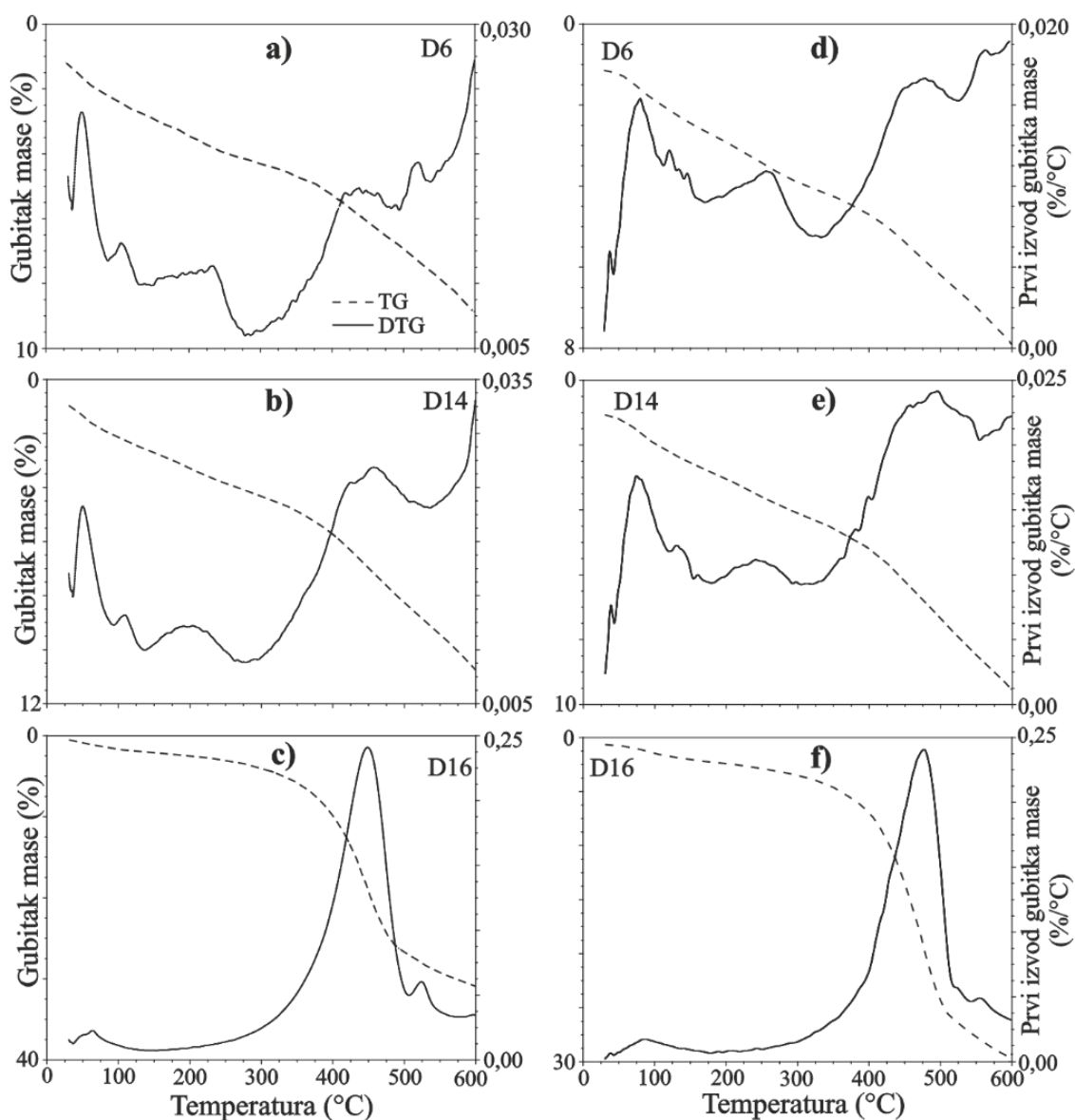


Slika 53. Korelacioni dijagram TOC i S2 u zavisnosti od ukupnog izvoda gubitka mase sa brzinom zagrevanja 10 °C/min (a) i 50 °C/min (b).

6.2.2.2. Uticaj brzine zagrevanja na gubitak mase

Brzina zagrevanja ima uticaj na gubitak mase, što je vidljivo na osnovu TG i DTG kriva (Slike 52 i 54). Temperaturni opseg na kome se javlja maksimalni gubitak mase pri sporijem zagrevanju je 400 °C–450 °C (maksimalna temperatura ~ 425 °C; Slike 52a i 54a–c), dok pri bržem zagrevanju odgovara temperaturama između 450 °C i 500 °C (maksimalna temperatura ~ 475 °C; Slike 52b i 54d–f). Na osnovu ovog može se zaključiti da sa porastom brzine zagrevanja do najvećeg dela razlaganja kerogena dolazi na višim temperaturama, i stoga se pik razlaganja OS pomera ka višim temperaturama.

Osim toga, brže zagrevanje dovodi do smanjenja obilnosti pika razlaganja OS, koji potiče od gubitka mase uzrokovane razlaganjem kerogena (Tabele 22 i 23; Slike 52 i 54).



Slika 54. Karakteristične krive gubitka težine (TG) i krive prvog izvoda gubitka težine (DTG) reprezentativnih uzoraka D6, D14 i D16 sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min (a–c) i 50 °C/min (d–f).

Uzorci koji su snimani temperaturnim gradijentom 50 °C/min (Slike 52b i 54d–f) imaju oštriji pik razlaganja OS, dok uzorci koji su snimani temperaturnim gradijentom 10 °C/min (Slike 52a i 54a–c) daju odgovor na grafiku u obliku širokog i tupog pika. Ovi rezultati mogu se objasniti promenama u brzini prenosa toplote i mase, vremenu izlaganja

određenoj temperaturi i promenama kinetike termičkog razlaganja sa promenom brzine zagrevanja (*Rajeshwar, 1983; Thakur & Nuttall, 1987; Jaber & Probert, 1999*). Sporijim zagrevanjem uzorka, čestice se zagrevaju ravnomernije, vreme izlaganja određenoj temperaturi je duže i pirolitički proces je sporiji. To omogućava bolji prenos mase i jedinjenja se postepeno, jedno po jedno, oslobađaju iz kerogena dajući širok i tup pik razlaganja OS (Slika 52a). Sa bržim zagrevanjem uzorka, jedinjenja nastaju brže nego što mogu da difunduju iz pora, zbog toga je neophodno duže vreme da bi se oslobodila i tada se oslobađaju istovremeno dajući oštar pik razlaganja OS (Slika 52b). Osim toga, površina uzorka izložena je višim temperaturama nego unutrašnje čestice, što može da uzrokuje sekundarne reakcije koje dovode do smanjenja gubitka mase koja je uzrokovana gubitkom ugljovodonika.

S obzirom da je gubitak mase kod uljnih šejlova povezan sa potencijalom za generisanje tečnih ugljovodonika, odnosno sintetičke nafte, veći gubitak težine znači veći potencijal za stvaranje ugljovodonika. Uzorci D16, D13, D10, D12, D15 i D2 pokazuju najveće gubitke mase, dok uzorci D4, D6 i D7 pokazuju najmanje gubitke mase (Tabele 22 i 23; Slike 52 i 54). Dobijeni rezultati termogravimetrijske analize u skladu su sa količinom ugljovodonika koja nastaje tokom Rock-Eval pirolize (S2, PC; Tabele 13 i 21) i sa određenom količinom (TOC) i kvalitetom OS (tip kerogena; Tabele 10 i 13; Slika 39).

6.2.3. Piroliza u otvorenom i zatvorenom sistemu

Uzorci D2, D10, D13, D15 i D16 koji su pokazali najveći ugljovodonični potencijal na osnovu Rock-Eval parametara i TGA bili su podvrgnuti pirolizi u otvorenom i zatvorenom sistemu u cilju detaljnije procene ugljovodoničnog potencijala sa simuliranjem maturacionih promena OS, kao i određivanja prinosa proizvoda pirolize i grupnog i molekuskog sastava sintetičke nafte. Na osnovu rezultata ponašanja uljnih šejlova tokom TG analize odabrana je brzina zagrevanja tokom pirolize u otvorenom i zatvorenom sistemu pirolize. Rezultati piroliza iz zatvorenog i otvorenog sistema dati su u Tabeli 24.

6.2.3.1. Raspodela proizvoda pirolize

U otvorenom sistemu najveći prinos sintetičke nafte primećen je kod uzorka D16, što je i očekivano jer ovaj uzorak ima najveću količinu OS (TOC; Tabela 13) i najveći gubitak mase tokom TG pirolize (Tabele 22 i 23; Slike 52 i 54). Uzorak D13 ima najveći prinos sintetičke nafte u zatvorenom sistemu. Ovaj uzorak pokazuje i najveće prinose sintetičke nafte u oba sistema pirolize kada se normalizuje sa TOC vrednošću. Ovakav rezultat može se pripisati činjenici da je uzorak D13 uzorak sa najvećim udelom kerogena tipa I (Tabele 10 i 13; Slika 39), koji je bogat vodonikom i stoga može da proizvede najveću količinu tečnih ugljovodonika tj. sintetičke nafte. Ovo je takođe u saglasnosti sa HI, GP/OC i sadržajem PC u uzorku D13 (Tabele 13 i 21).

Tabela 24. Prinosi proizvoda pirolize i grupni sastav sintetičke nafte

	Uzorci	Prinos sintetičke nafte ^a (%)	Prinos čvrstog ostatka ^a (%)	Prinos gasa ^b (%)	Prinos sintetičke nafte ^c (mg/g TOC)	Prinos HC ^a (ppm)	Prinos HC ^c (mg/g TOC)	Grupni sastav sintetičke nafte		
								Alifatični HC (%)	Aromatični HC (%)	NSO (%)
Otvoren sistem	D2	1,98	91,02	7,00	280	1520	21,52	8,85	20,69	70,46
	D10	2,22	88,82	8,96	270	4516	54,94	15,33	30,00	54,67
	D13	5,70	87,24	7,08	434	4347	32,82	12,53	26,38	52,63
	D15	2,12	91,05	6,83	246	4488	52,12	17,11	29,61	53,29
	D16	10,65	79,22	10,14	366	7222	24,82	29,80	41,72	28,48
Zatvoren sistem	D2	1,03	92,60	6,37	146	1866	26,91	7,69	28,21	64,10
	D10	1,39	88,59	10,02	169	1665	20,68	7,19	25,49	67,32
	D13	4,39	85,82	9,79	335	1790	13,66	4,53	18,40	77,07
	D15	1,33	91,69	6,98	154	1630	18,58	3,27	28,76	67,97
	D16	3,90	70,31	25,79	134	2255	7,75	5,35	24,92	69,73

^aPrinos u odnosu na uzorak bez bitumena; ^bprinos gasa = 100 % – (prinos sintetičke nafte + prinos čvrstog ostatka); ^cprinos u odnosu na TOC; HC – ugljovodonici.

Prinos ugljovodonika u pirolizatima iz otvorenog sistema odgovara vrednostima za matične stene sa odličnim potencijalom, što je očekivano za uljne šejlove, sa izuzetkom uzorka D2 koji pokazuje vrlo dobar potencijal (Tabela 24; *Peters et al., 2005a*). Međutim, prinos ugljovodonika u pirolizatima iz zatvorenog sistema pokazuje vrlo dobar potencijal (Tabela 24; *Peters et al., 2005a*). Niži prinos sintetičke nafte u zatvorenom sistemu u

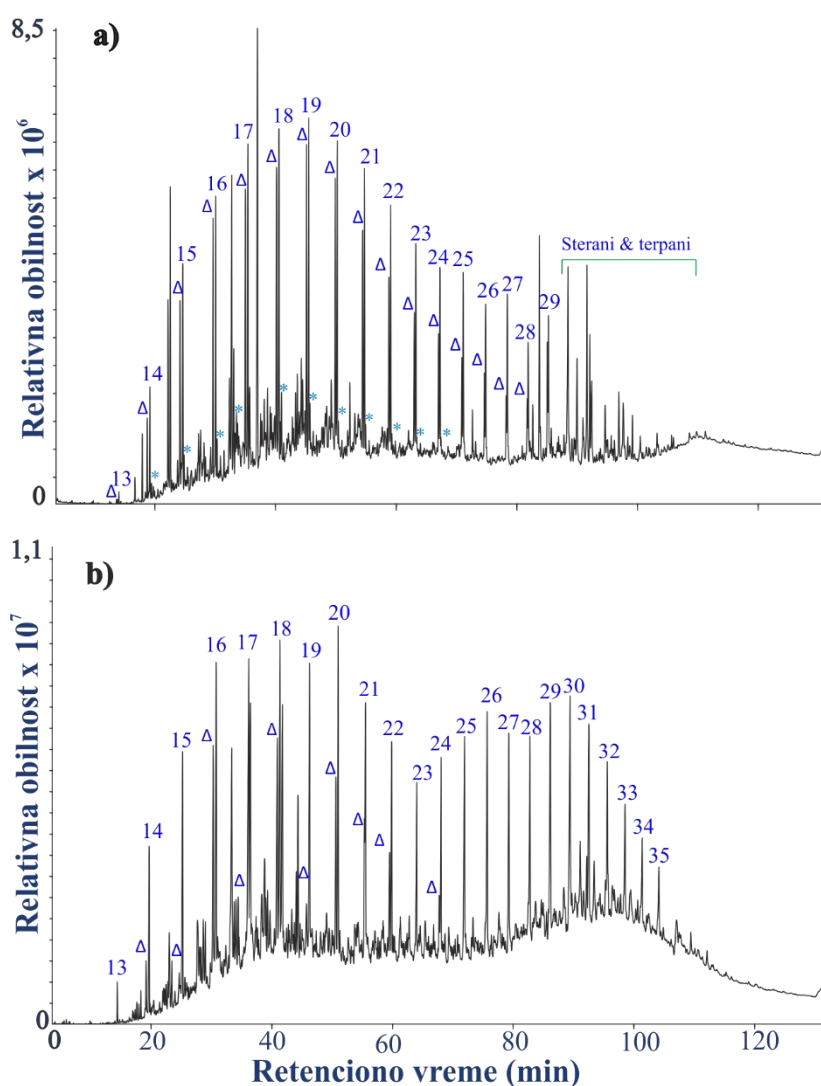
odnosu na otvoreni sistem rezultat je sekundarnih reakcija koje se dešavaju u ovom reakcionom medijumu i dovode do formiranja gasa i čvrstog ostatka. U otvorenom sistemu, kao i u TG analizatoru, sekundarni procesi se odigravaju u manjoj meri jer se ugljovodonici koji nastaju primarnim reakcijama krakovanja kerogena brzo oslobađaju iz reakcionog medijuma nošeni internim gasom i skupljaju se u balonu koji se hladi ledom. S druge strane, u zatvorenom sistemu posle primarnih reakcija dolazi do interakcije nastalih proizvoda (sintetičke nafte, gasa i polukoksa) sa vrelim česticama pa se javljaju sekundarne reakcije kao što su dalje termičko krakovanje nafte, kao i procesi rekombinacije, kondenzacije i aromatizacije (*Dung, 1990; Fookes et al., 1990*). Do sekundarnih reakcija dolazi zbog zadržavanja svih proizvoda u reakcionom medijumu i uticaja pritiska, što dovodi do tog da su oni u bliskom kontaktu međusobno duži vremenski period. Ove reakcije dovode do većih prinosa gasa i čvrstog ostatka u zatvorenom sistemu (Tabela 24). Pored toga, akumulacija agregata koksa na čvrstom ostatku može uticati na povećanje prinosa čvrstog ostatka (*Ballice, 2005*). Do formiranja koksa dolazi usled reakcija dehidrogenizacije, polimerizacije i kondenzacije asfaltena, aromatičnih jedinjenja i alkena (*Sert et al., 2009; Ballice, 2005; Kopinke et al., 1988; Patterson, 1994*). Stoga, čvrst ostatak predstavlja nerastvorni deo kerogenskih proizvoda (koksa i zaostalog ugljenika) koji zaostaju u istrošenom šejlu zajedno sa mineralnom materijom.

Kako najveći deo uljnih šejlova čini mineralni materijal, u kojem je OS fino dispergovana, on ima važnu ulogu u razlaganju kerogena. Minerali imaju katalitički i adsorpcioni uticaj na reakcione proizvode i mogu izazvati njihovo krakovanje i/ili koksovanje (*Sert et al., 2009; Patterson, 1994*).

6.2.3.2. Grupni sastav sintetičke nafte

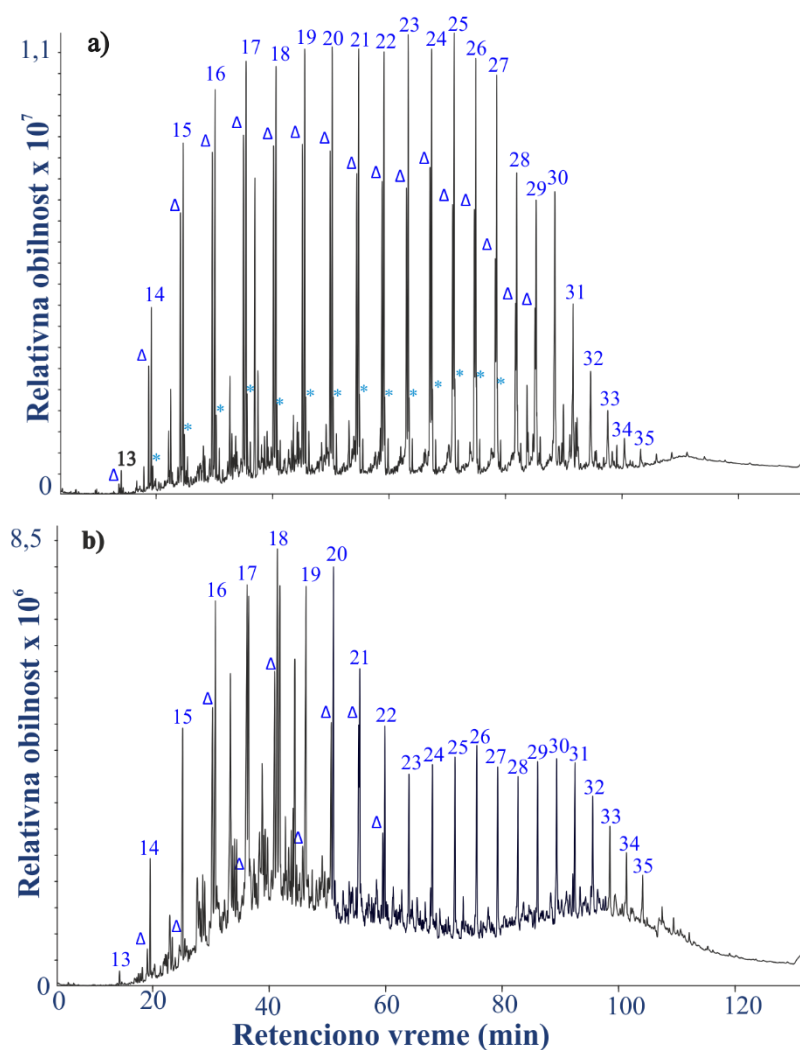
Grupni sastav analiziranih uzoraka pokazuje da u zatvorenom sistemu nastaje manja količina ukupnih ugljovodonika, odnosno veći procenat NSO-jedinjenja (Tabela 24). S druge strane, sadržaj ukupnih ugljovodonika veći je u pirolizatima iz otvorenog sistema u odnosu na pirolizate iz zatvorenog sistema, što proizilazi od većeg učešća alifatičnih ugljovodonika u odnosu na aromatične u ovom sistemu pirolize (Tabela 24). Visoki prinosi alifatičnih ugljovodonika u pirolizatima iz otvorenog sistema tipični su za OS koja sadrži kerogen tipa I (*Horsfield, 1989*). Određivanje sastava alifatičnih frakcija sintetičke

nafte dobijene pirolizom u zatvorenom i otvorenom sistemu koristeći GC-MS analizu, pokazuje da su najzastupljenija jedinjenja u oba slučaja *n*-alkani i terminalni *n*-alkeni (Slike 55 i 56). Naime, sintetička nafta iz otvorenog sistema pirolize sadrži veću količinu olefinskih ugljovodonika nego ona dobijena u autoklavu. Ovakav rezultat je očekivan, s obzirom da je poznato da tokom pirolize u otvorenom sistemu mogu nastati velike količine olefina zbog slobodno radikalskih reakcija u parnoj fazi. Nastali slobodni radikali dovode do formiranja olefina jer ne mogu intereagovati međusobno zbog brzog uklanjanja iz pirolitičkog medijuma (Pakdel et al., 1999).



Slika 55. GC-MS hromatogrami totalne jonske struje (TIC) alifatične frakcije pirolizata uzorka D13 iz otvorenog (a) i zatvorenog (b) sistema.

n-Alkani su obeleženi prema broju C-atoma; Δ – terminalni *n*-alkeni; * – ?-alkeni.



Slika 56. GC-MS hromatogrami totalne jonske struje (TIC) alifatične frakcije pirolizata uzorka D16 iz otvorenog (a) i zatvorenog (b) sistema.

n-Alkani su obeleženi prema broju C-atoma; Δ – terminalni *n*-alkeni; * – ?-alkeni.

U oba sistema pirolize nastaje znatno veći sadržaj aromatičnih jedinjenja u odnosu na alifatična (Tabela 24). Aromatični ugljovodonici nastaju kao posledica zadržavanja proizvoda pirolize u reakcionom medijum i sekundarnih reakcija kao što su reakcije ciklizacije i aromatizacije (Lai et al., 2016).

Prisustvo NSO jedinjenja i olefina može predstavljati nepoželjnu karakteristiku dobijene sintetičke nafte, i u zavisnosti od njene namene može zahtevati dodatni tretman radi njihovog uklanjanja. To poskupljuje proces njenog dobijanja a time i njenu konačnu cenu.

6.2.3.3. Molekulski sastav sintetičke nafte

6.2.3.3.1. Sastav zasićene frakcije

Generativni potencijal i tip ugljovodonika koji nastaju tokom pirolize pored toga što zavise od pirolitičkog sistema usko su povezani i sa tipom OS koja je inkorporirana u kerogen, odnosno njenim hemijskim sastavom (*Sari & Aliyev, 2006*).

Piroliza u otvorenom sistemu omogućava oslobađanje jedinjenja koji su vezani za kerogen i na taj način pruža uvid u prekursorsku biomasu koja je inkorporirana u strukturu kerogena. Piroliza u zatvorenom sistemu omogućava simulaciju maturacionih promena koje bi se dešavale u geološkim uslovima da su sedimenti dospeli na veće dubine.

Raspodele i obilnosti *n*-alkana, izoprenoidnih alkana, *n*-alkena, sterana i terpana pirolizata iz otvorenog i zatvorenog sistema dva najpotencijalnija uzorka D13 (najveća HI vrednost, Tabela 13) i D16 (najveća TOC vrednost, Tabela 13) date su na Slikama 55–62, a specifični organsko-geohemijski parametri izračunati na osnovu njihove raspodele i obilnosti dati su u Tabeli 25. Zajedno sa biomarkerima iz zasićene frakcije analizirana su i kiseonična jedinjenja, ketoni i estri masnih kiselina zbog stukturne sličnosti sa zasićenim ugljovodonicima.

Tabela 25. Vrednosti specifičnih organsko-geohemijskih parametara zasićene frakcije

Uzorak	CPI (C ₁₅ -C ₃₅)	<i>n</i> -C ₂₇ / <i>n</i> -C ₁₇	Pr/Fit	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	$\frac{\Sigma \text{Alkena}}{\Sigma n\text{-alkana}}$	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	C ₂₉ ααα 20S/ (20S+20R)	C ₂₉ αββ/ (αββ+ααα)	Rc (%)	C ₃₁ αβ 22S/ (22S+22R)	C ₃₀ βα/αβ
Otvoren sistem														
D13	1,13	0,52	1,23	0,33	0,25	0,83	25,96	45,60	28,44	0,18	/	0,44	0,30	4,25
D16	1,08	0,93	1,74	0,09	0,05	0,73	37,26	25,10	37,65	0,12	/	0,39	0,23	2,27
Zatvoren sistem														
D13	1,03	0,58	0,93	0,84	0,98	0,53	30,20	33,62	36,18	0,47	0,50	0,76	0,55	0,74
D16	1,06	0,35	0,84	0,84	1,07	0,53	34,60	30,22	35,18	0,55	0,57	0,92	0,54	0,27

$C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) = C_{29} 5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20R\text{-steran}/(C_{29} 5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20R + C_{29} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R)\text{-sterani}$; za oznake ostalih parametara pogledati Tabelu 14, ravnotežne vrednosti za određivanje zrelosti OS date su u Tabeli 15 u poglavlju 6.1.3.2.

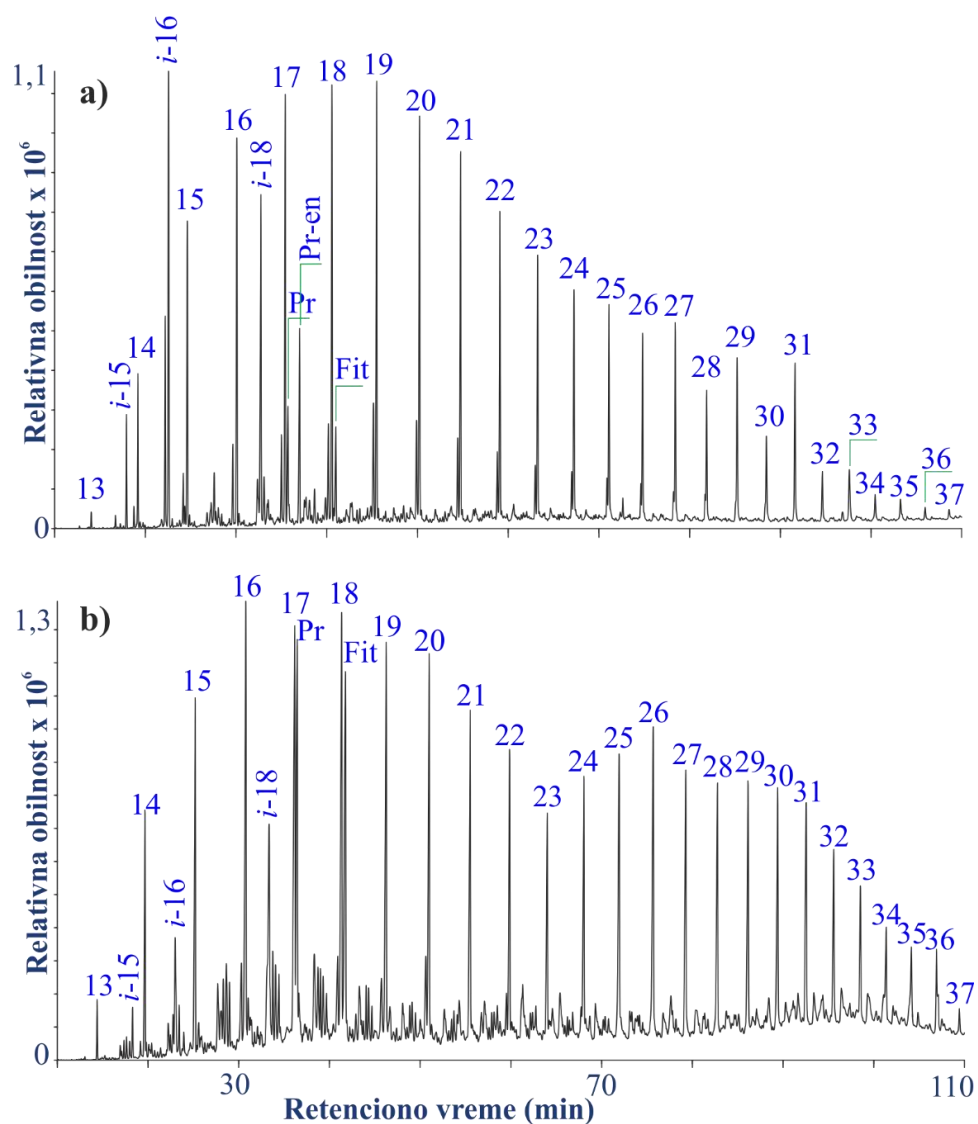
n-Alkani

Tokom pirolize dolazi do porasta obilnosti *n*-alkana usled termičke degradacije kerogena. Pored toga, raspodela i obilnost *n*-alkana u pirolizatima zavisi i od OS prekursora koja je inkorporirana u strukturu kerogena.

n-Alkani su identifikovani u skoro istom opsegu C₁₃–C₄₀ u svim pirolizatima (Slike 57 i 58). Raspodele *n*-alkana u pirolizatima razlikuju se od onih u bitumenu analiziranih uzoraka (Slike 40, 57 i 58). Karakteriše ih dominacija nižih homologa, što je u skladu sa pretežno algalnim poreklom OS (*van de Meent et al., 1980*). Na osnovu raspodele *n*-alkana u bitumenu to nije bilo jasno vidljivo, jer je ukazivala na mešovito učešće viših biljaka i/ili algi, kao što je alga *Botryococcus braunii* koja daje više homologe *n*-alkana (poglavlje 6.1.2.). Dominacija nižih homologa u pirolizatima odraz je i maturacionih promena do kojih dolazi u oba sistema pirolize, i koje dovode do pomeranja maksimuma *n*-alkana ka nižim homologima u odnosu na bitumen.

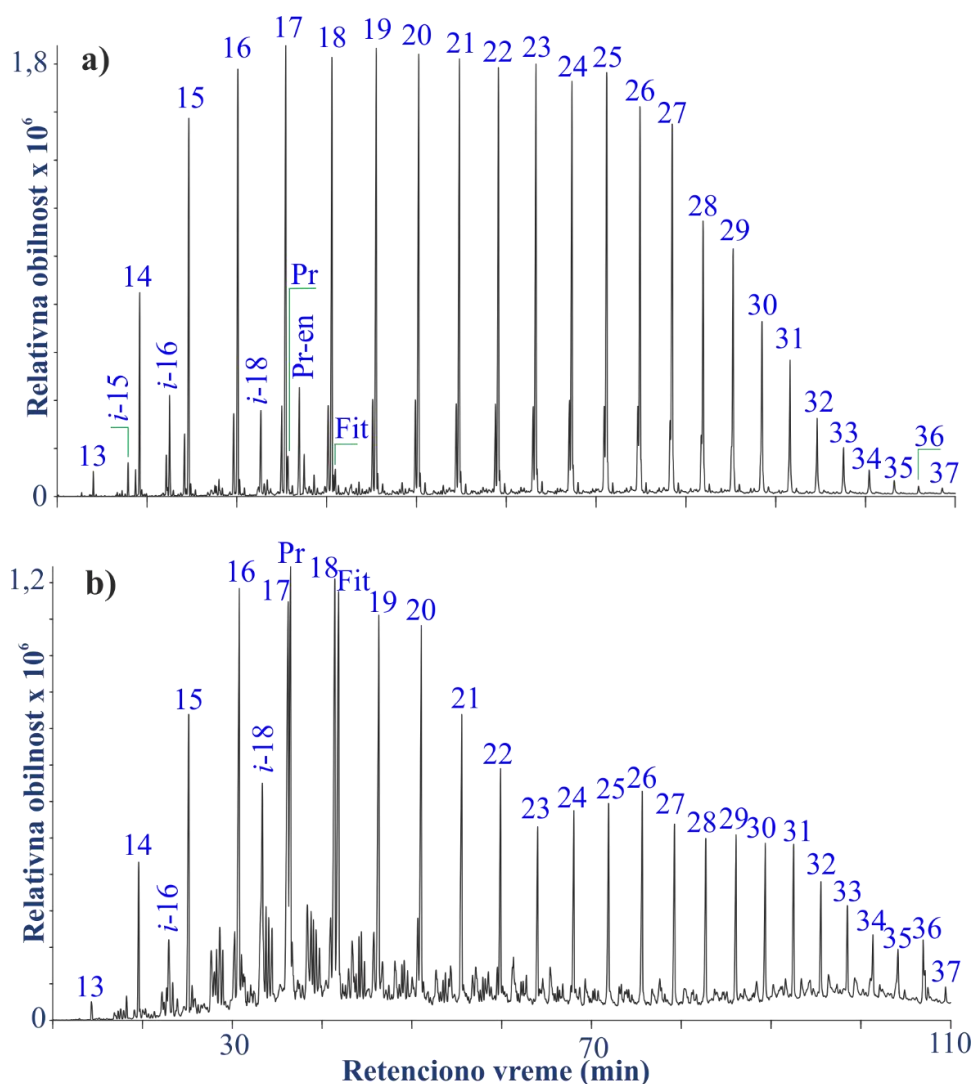
Glavna razlika u raspodeli *n*-alkana među pirolizatima iz različitih pirolitičkih sistema je bimodalna raspodela u pirolizatima iz zatvorenog sistema, tj. veća obilnost viših homologa *n*-alkana u odnosu na pirolizate dobijene u otvorenom sistemu (Slike 57 i 58). To takođe može biti posledica algalnog porekla OS jer je poznato da neke alge daju više homologe *n*-alkana C₂₇–C₃₁, i može biti povezano sa algom *Botryococcus braunii* (*Lichtfouse et al., 1994; Peters et al., 2005b*), koja je nađena u sedimentima iz Aleksinačkog ležišta u okviru ranijih istraživanja (*Ercegovac & Vitorović, 1985; Ercegovac, 1990*). Pored toga, može biti uzrokovana i dužim izlaganjem termalnom stresu, pritisku i kontaktu sa mineralima. Sve ovo dovodi do intenzivnijeg krakovanja kerogena i defunkcionalizacije molekula kao što su masne kiseline, alkoholi, estri, aldehidi i ketoni što vodi ka formiranju slobodnih radikala (*Pakdel et al., 1999*). Ovi slobodni radikali mogu biti deaktivirani sa samim ugljovodonicima, vodonikom ili rekombinacijom dajući kao finalni proizvod odgovarajuće alkane (*Monthioux et al., 1985*). Osim toga, u zatvorenom sistemu *n*-alkani mogu nastati i sekundarnim reakcijama, usled termičkog krakovanja težih molekula kao što su supstituisana aromatična jedinjenja, polarna jedinjenja, asfaltena, ciklična jedinjenja, kao i samih *n*-alkana (*Franco et al., 2010*).

Veća obilnost viših homologa vodi ka višim vrednostima parametra $n\text{-C}_{27}/n\text{-C}_{17}$ u pirolizatima iz zatvorenog sistema pirolize (Tabela 25), s tim što su vrednosti ovog parametra niže u oba tipa pirolizata nego u bitumenu (Tabela 14). U odnosu na bitumen, distribuciju n -alkana karakteriše ujednačena raspodela neparnih i parnih homologa u svim pirolizatima, što dovodi do nižih CPI vrednosti ~ 1 , i ispitivani pirolizati pokazuju tipičnu naftnu raspodelu.



Slika 57. GC-MS hromatogrami n -alkana i izoprenoidnih alkana (m/z 71) uzorka D13 u pirolizatima iz otvorenog (a) i zatvorenog (a) sistema.

n -Alkani su obeleženi prema broju C-atoma, Pr – pristan; Fit – fitan; i -15 – C₁₅ regularni izoprenoid; i -16 – C₁₆ regularni izoprenoid; i -18 – C₁₈ regularni izoprenoid, Pr-en – prist-1-en.



Slika 58. GC-MS hromatogrami *n*-alkana i izoprenoidnih alkana (m/z 71) uzorka D16 u pirolizatima iz otvorenog (a) i zatvorenog (a) sistema.

n-Alkani su obeleženi prema broju C-atoma, Pr – pristan; Fit – fitan; *i*-15 – C₁₅ regularni izoprenoid; *i*-16 – C₁₆ regularni izoprenoid; *i*-18 – C₁₈ regularni izoprenoid, Pr-en – prist-1-en.

Izoprenoidni alkani

U raspodeli izoprenoidnih alkana primećena je značajnija razlika između pirolizata iz otvorenog i zatvorenog sistema pirolize i bitumen iz polaznih uzoraka. U otvorenom sistemu, kao i u bitumenu, regularni izoprenoidni alkani C₁₆ i C₁₈ (norpristan) obilniji su nego pristan i fitan, dok je u zatvorenom sistemu suprotno (Slike 57 i 58). Regularni izoprenoidni alkan C₁₅ (farnezan) identifikovan je u oba tipa pirolizata iako nije prisutan u bitumenu polaznih uzoraka. Relativno visoka obilnost nižih regularnih izoprenoidnih alkana (C₁₅, C₁₆, C₁₈) u pirolizatima, posebno iz otvorenog sistema, proizilazi od

prekursora ovih izoprenoidnih alkana koji su inkorporirani u kerogen i mogu se lako osloboditi termalnom razgradnjom kerogena (Brooks et al., 1978, Brassell et al., 1986). Njihovo prisustvo u saglasnosti je sa algalnim poreklom OS i mogu nastati pirolizom alge *Botryococcus braunii* (Derenne et al., 1994).

U pirolizatima iz otvorenog sistema identifikovan je prist-1-en, čije je prisustvo tipično za pirolizate uzoraka sa nezrelim kerogenom (Höld et al., 2001). Njegovo pojavljivanje takođe potiče od algalnog prekursora čije su grupe inkorporirane u kerogensku makromolekulsku strukturu C-C ili C-O vezama (Ingram et al., 1983). Prist-1-en potiče od hlorofila, dihidrofitola ili tokoferola koji stvaraju pristan tokom geološke maturacije, a pristen termalnom degradacijom tokom veštačke maturacije tj. pirolize (Goossens et al., 1984; Larter & Horsfield, 1993; Zhang et al., 2016). Prist-1-en se ne javlja u pirolizatima iz zatvorenog sistema verovatno zbog dužeg izlaganja termalnom stresu koji uzrokuje njegovo raspadanje na manje molekule (Zhang et al., 2016).

Regularni C₂₅ i neregularni C₃₀ (skvalan) izoprenoidni alkani nisu identifikovani u pirolizatima, iako su prisutni u maloj obilnosti u bitumenu uzorka D13, kao ni β-karotan koji je prisutan u oba bitumena polaznih uzoraka (Tabele 14 i 25, poglavlje 6.1.2.). To je verovatno posledica osetljivosti njihove strukture na termalni stres.

Vrednosti parametra Pr/Fit veće su nego u bitumenu polaznih uzoraka. U pirolizatima iz otvorenog sistema odnos Pr/Fit >1. Razlog za to može biti činjenica da se tokom termalne degradacije kerogena, koja odgovara dijagenetskoj fazi, oslobađa više pristana čije su izoprenoidne grupe vezane sa C-C i/ili C-O vezama u kerogenskoj strukturi (Larter et al., 1979; Kissin, 1993). U pirolizatima iz zatvorenog sistema vrednosti parametra Pr/Fit ~ 1. To bi se moglo objasniti porastom zrelosti (Connan, 1974; Peters et al., 2005b) ili činjenicom da se oba izoprenoidna alkana formiraju istom brzinom tokom veštačke maturacije (Stojanović et al., 2010).

Parametri Pr/n-C₁₇ i Fit/n-C₁₈ opadaju sa maturacijom zbog povećanja sadržaja n-alkana koji nastaju tokom termičkog krakovanja kerogena, što je posebno izraženo u pirolizatima iz otvorenog sistema zbog nemogućnosti za odvijanje sekundarnih reakcija i kontakta sa mineralima.

***n*-Alkilcikloheksani**

n-Alkilcikloheksani identifikovani su samo u pirolizatima iz otvorenog sistema pirolize u relativno niskoj obilnosti u opregu od C₇–C₂₀, dok se u bitumenu polaznih uzoraka nalaze u opsegu C₉–C₁₉ i nižoj obilnosti. *n*-Alkilcikloheksani nastaju tokom dijageneze ciklizacijom masnih kiselina koje potiču od algi i bakterija (Fowler *et al.*, 1986; Hoffmann *et al.*, 1987), što objašnjava zašto nisu identifikovani u pirolizatima iz zatvorenog sistema.

***n*-Alkeni**

n-Alkeni se ne javljaju u bitumenu koji nastaje pod prirodnim uslovima maturacije, dok je njihova pojava u pirolizatima, koji nastaju termičkim krakovanjem kerogena veštačkom maturacijom, česta pojava.

n-1-Alkeni su identifikovani uz odgovarajuće *n*-alkane, u opsegu C₁₄–C₂₉ u otvorenom sistemu i C₁₄–C₂₄ u zatvorenom sistemu pirolize (Slike 55 i 56). Obilnost *n*-1-alkena opada nakon *n*-alkana C₂₄ (otvoren sistem) i C₂₉ (zatvoren sistem) i počinju da koeluiraju sa steranima i terpanima. *n*-Alkeni nastaju slobodno radikalskim mehanizmom, kao intermedijeri tokom termičkog razlaganja dugolančanih *n*-alkil fragmenata kerogena. Kako su nestabilni brzo se prevode u *n*-alkane hidrogenizacijom (Kossaihoff & Rice, 1943). Pirolizom kerogena najčešće nastaju linearni *n*-alkeni, sa dominacijom terminalnih *n*-1-alkena i njihova obilnost opada sa porastom mase (Leif & Simoneit, 2000). *n*-1-Alkeni mogu nastati i reakcijama β-eliminacije estara i amida gubitkom atoma vodonika sa primarnih alkil radikala ili disproporcionisanjem sekundarnih alkil radikala (Ingram *et al.*, 1983).

Veća obilnost *n*-1-alkena dobijena je u pirolizatima iz otvorenog sistema, pa su vrednosti parametra Σ*n*-alkena/Σ*n*-alkana više u odnosu na pirolizate iz zatvorenog sistema (Tabela 25). U otvorenom sistemu ovakav rezultat je očekivan zbog kratkog zadržavanja degradacionih proizvoda u reakcionom medijumu, dok u zatvorenom sistemu alkeni provode više vremena u kontaktu sa gasovima i mineralima što dovodi do njihove hidrogenizacije.

Velika zastupljenost alifatičnih ugljovodonika u TIC zasićene frakcije pirolizata iz otvorenog sistema, kao i raspodele *n*-alkena i *n*-alkana sa njihovim dubletima karakteristični su za pirolizate od algalnog kerogena nezrelih sedimenata (Slike 55 i 56; Grice *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2016). Ovakva raspodela u

pirolizatima može da potiče od algaenana, koji može biti izvor dugolančanih alkil-grupa (Zhang *et al.*, 2016). Alkil-grupe su povezane različitim tipovima C-veza i položaja u okviru makromolekularske strukture kerogena (Zhang *et al.*, 2016). Algaenan je visoko alifatični biopolimer koji potiče od ostataka ćelijskog zida mikroalgi kao što su hlorofite, eustigmatofite i dinoflagelate (Douglas *et al.*, 1990; Bushnev & Burdel'naya, 2009; Zhang *et al.*, 2016). Poznato je i da zelena alga *Botryococcus* proizvodi dugolančani polimetilenski algaenan (Derenne *et al.*, 1994; Volkman, 2014). Ovaj biopolimer prisutan je u maloj količini u algalnoj OS, ali zbog svoje otpornosti na mikrobiološku i dijagenetsku razgradnju tokom transformacije OS može biti očuvan i inkorporiran u kerogen (Gelin *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2016; Zhang Volkman, 2017). Visoke HI vrednosti (Tabela 13), dominacija *n*-alkana i *n*-1-alkena u pirolizatima i njihova raspodela (Slike 55 i 56) ukazuju na učešće algaenana tokom akumulacije OS ispitivanih sedimentnih stena, što doprinosi njenom visokom generativnom potencijalu (visoke vrednosti parametara HI, S2, PY i PC, veliki gubitak mase koja potiče od ugljovodonika, veliki prinos ugljovodonika; Douglas *et al.*, 1990).

Prema van Kaam Peters *et al.* parametar Σn -alkeni/ Σn -alkani opada kako TOC vrednost raste (van Kaam Peters *et al.*, 1997), što je i primećeno u uzorku D16 (Tabele 13 i 25), te može da ukaže da učešće algaenana nije dominantno tokom akumulacije OS ovog uzorka (Bushnev & Burdel'naya, 2009).

Ketoni i metil-estri masnih kiselina

U aromatičnoj frakciji pirolizata identifikovani su *n*-alkan-2-oni i izoprenoidni keton 2-pristanon. U otvorenom sistemu pirolize *n*-alkan-2-oni identifikovani su u opsegu C₁₂–C₂₉, dok je u zatvorenom sistemu više homologe teško odrediti zbog koeluiranja sa drugim jedinjenjima (opseg kreće od C₁₃). Njihovo prisustvo u pirolizatima može biti takođe povezano sa algaenanom iz različitih tipova algi (Zhang *et al.*, 2016), ali i iz alge *Botryococcus braunii* (Dubreuil *et al.*, 1989; Gelin *et al.*, 1993). Pored toga, mogu nastati termičkom degradacijom kerogena tako što se raskidaju β-keto grupe koje su vezane za kerogen (Rovere *et al.*, 1983). Kao posledica termalne degradacije ove strukture dolazi do povećanja prinosa *n*-alkan-2-ona ali i parametra Σn -alkena/ Σn -alkana (Gelin *et al.*, 1996; Zhang & Volkman, 2017).

Metil-estri masnih kiselina nisu identifikovani u zatvorenom sistemu pirolize, dok su u otvorenom sistemu identifikovani u opsegu od C₁₀–C₃₀, ali koeluiraju sa drugim jedinjenjima. Odsustvo metil-estara masnih kiselina u zatvorenom sistemu može biti posledica reakcija β-eliminacije estara u n-1-alkene (Pakdel et al., 1999) ili da su tokom razdvajanja na koloni prešli u NSO frakciju. Poznato je da se termičko razlaganje estara masnih kiselina završava pre faze „naftnog prozora” i od njih nastaju alkeni i karboksilne kiseline (Alexander et al., 1992b; 1997).

Sterani

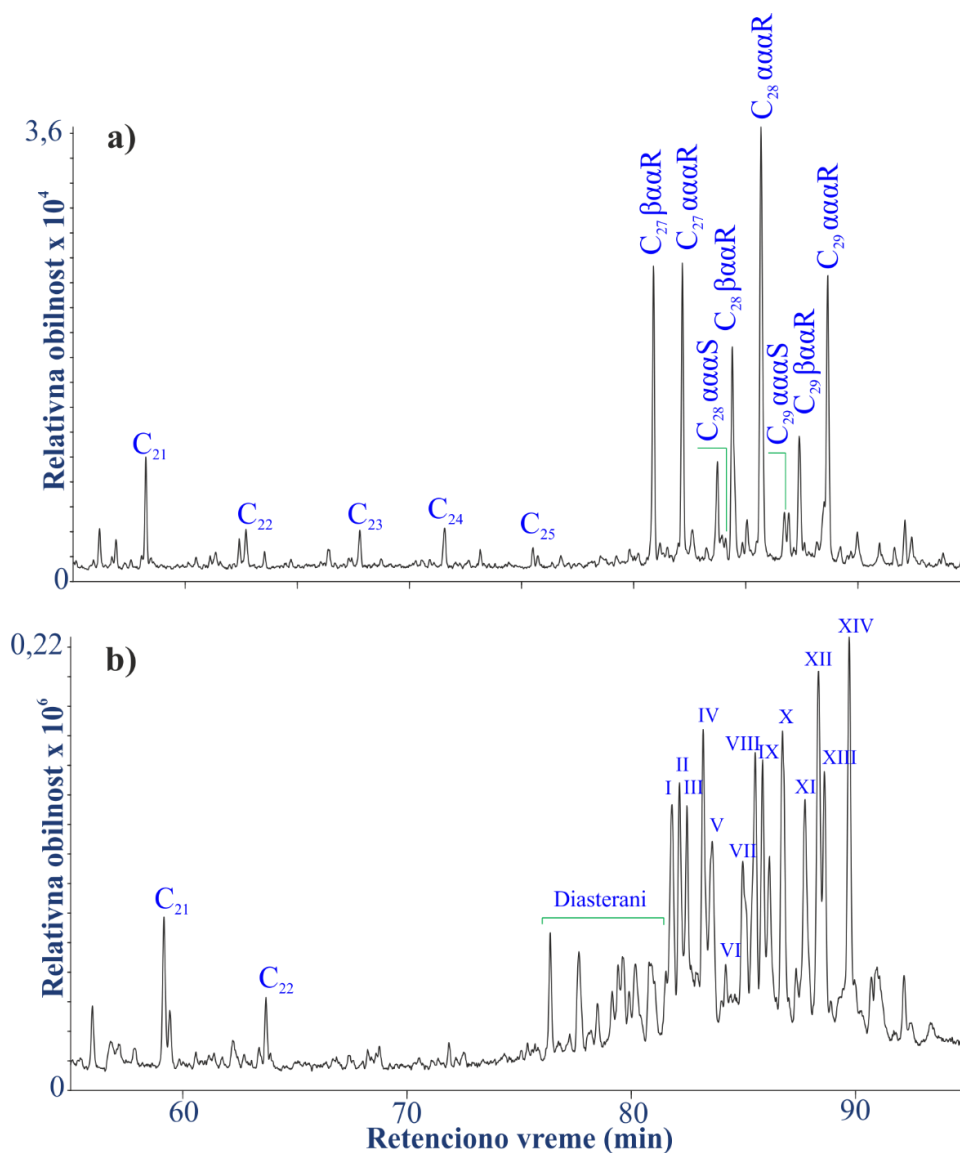
Raspodele sterana u otvorenom sistemu (Slike 59a i 60a) skoro su identične sa raspodelama u bitumenu polaznih uzoraka (Slika 41). Karakteriše ih dominacija C₂₇–C₂₉ regularnih sterana sa nestabilnom biogenom ααα(R) konfiguracijom i prisustvo nestabilnih sterana sa βαα(R) konfiguracijom, dok je od termodinamički stabilnijih izomera identifikovan samo ααα(S) C₂₉ steran. 4-Metilsterani C₂₈–C₃₀, kao i u bitumenu, identifikovani su samo u uzorku D16.

Pirolitički eksperimenti u zatvorenom sistemu, kojima se bolje simuliraju maturacione promene OS, dovode do značajnijih razlika u raspodeli sterana (Slika 59b i 60b) u odnosu na raspodelu pirolizata iz otvorenog sistema pirolize (Slike 59a i 60a) i bitumena (Slika 41). Pored C₂₇–C₂₉ sterana sa biogenom konfiguracijom identifikovani su i sterani sa termodinamički stabilnijim konfiguracijama ααα(S), αββ(R) i αββ(S), kao i βα- i ββ-diasterani. Termodinamički nestabilni sterani sa βαα(R) konfiguracijom kao ni 4-metilsterani C₂₈–C₃₀ (u uzorku D16) nisu identifikovani. Odsustvo 4-metilsterana C₂₈–C₃₀ može biti uzrokovano reakcijama demetilovanja.

Vrednosti izvornih parametara izračunate na osnovu raspodele i obilnosti C₂₇–C₂₉ regularnih sterana u pirolizatima iz oba tipa pirolize imaju skoro isti trend kao u bitumenu polaznih uzoraka (Tabele 14 i 25; Slike 41, 59 i 60). Njihov trend ukazuje na učešće akvatičnih organizama, kao što su zelene i braon alge, i viših biljaka u OS koja je staložena u jezerskoj sredini.

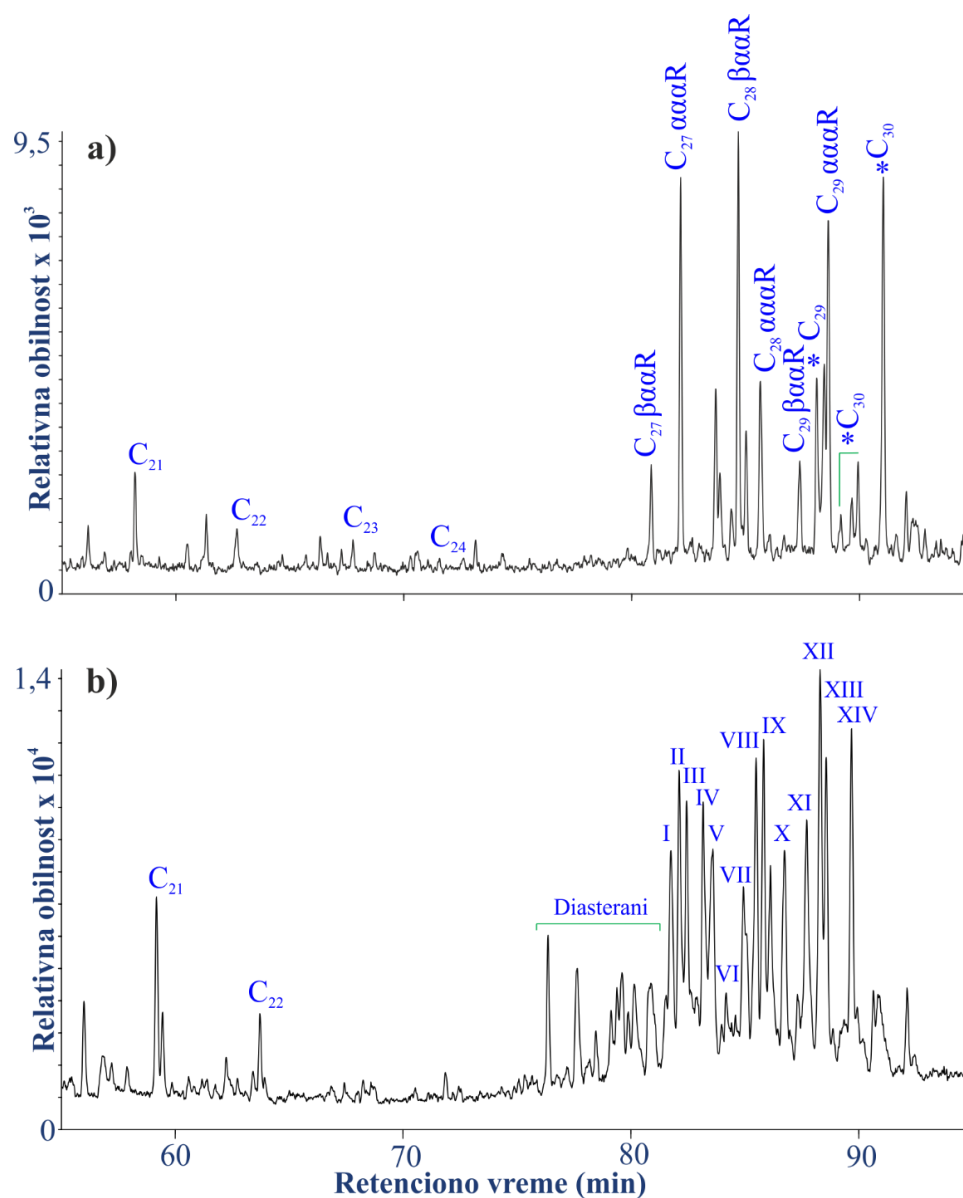
Niži sterani C₂₁–C₂₆ identifikovani su u većoj obilnosti nego u bitumenu (Slike 41, 59 i 60) što može da ukaže na porast zrelosti OS (Wingert & Pomerantz, 1986). Međutim, s obzirom da su prisutni u svim pirolizatima u približno istoj obilnosti nezavisno od načina

izvođenja pirolize može se pretpostaviti da njihovo generisanje više zavisi od prekursorske biomase koja je inkorporirana u strukturu kerogena, a manje od stepena zrelosti.



Slika 59. GC-MS hromatogrami sterana (m/z 217) uzorka D13 u pirolizatima iz otvorenog (a) i zatvorenog (b) sistema.

C₂₁ i C₂₂ – 14 α (H)17 α (H) + 14 β (H)17 β (H)-steran; I – C₂₇ 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20(S)-steran + C₂₈ 13 α (H)17 β (H)20(S)-diasteran; II – C₂₇ 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20(R)-steran + C₂₉ 13 β (H)17 α (H)20(S)-diasteran; III – C₂₇ 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20(S)-steran + C₂₈ 13 α (H)17 β (H)20(R)-diasteran; IV – C₂₇ 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20(R)-steran; V – C₂₉ 13 β (H)17 α (H)20(R)-diasteran; VI – C₂₈ 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20(S)-steran; VII – C₂₉ 13 α (H)17 β (H)20(S)-diasteran; VIII – C₂₈ 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20(R)-steran + C₂₉ 13 α (H)17 β (H)20(R)-diasteran; IX – C₂₈ 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20(S)-steran; X – C₂₈ 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20(R)-steran; XI – C₂₉ 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20(S)-steran; XII C₂₉ 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20(R)-steran; XIII – C₂₉ 5 α (H)14 β (H)17 β (H)20(S)-steran; XIV – C₂₉ 5 α (H)14 α (H)17 α (H)20(R)-steran.



Slika 60. GC-MS hromatogrami sterana (m/z 217) uzorka D16 u pirolizatima iz otvorenog (a) i zatvorenog (b) sistema.

Skraćenice jedinjenja date su ispod Slike 59, *C₂₉ i C₃₀ – 4-metilsterani.

Vrednosti steranskog maturacionog parametra $C_{29\alpha\alpha\alpha} 20S/(20S+20R)$ u otvorenom sistemu neznatno su više nego u bitumenu, ali značajno niže nego ravnotežne (Tabele 15 i 25). U zatvorenom sistemu vrednosti ovog parametra su u ravnotežnom opsegu (D16) ili blizu ravnotežnog opsega (D13; Tabela 25). Iako do izomerizacije u termodinamički stabilnije izomere sterana dolazi u kasnoj katogenezi, u zatvorenom sistemu izomerizacija

je bila favorizovana efektom termičkog stresa (duže zadržavanje u autoklavu), povišenim pritiskom i katalitičkim efektom minerala.

Maturacioni parametar $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ računat je samo za pirolizate iz zatvorenog sistema, jer su samo u tim uzorcima $\alpha\beta\beta$ sterani prisutni. Ovaj parametar ima neznatno niže vrednosti (Tabela 25) nego što su predložene ravnotežne vrednosti (0,67–0,71). Razlog za ovo može biti izrazito spor proces reakcije izomerizacije $\alpha\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta\beta$ izomera sterana, za šta je pored visoke temperature i pritiska neophodno i dugo vreme.

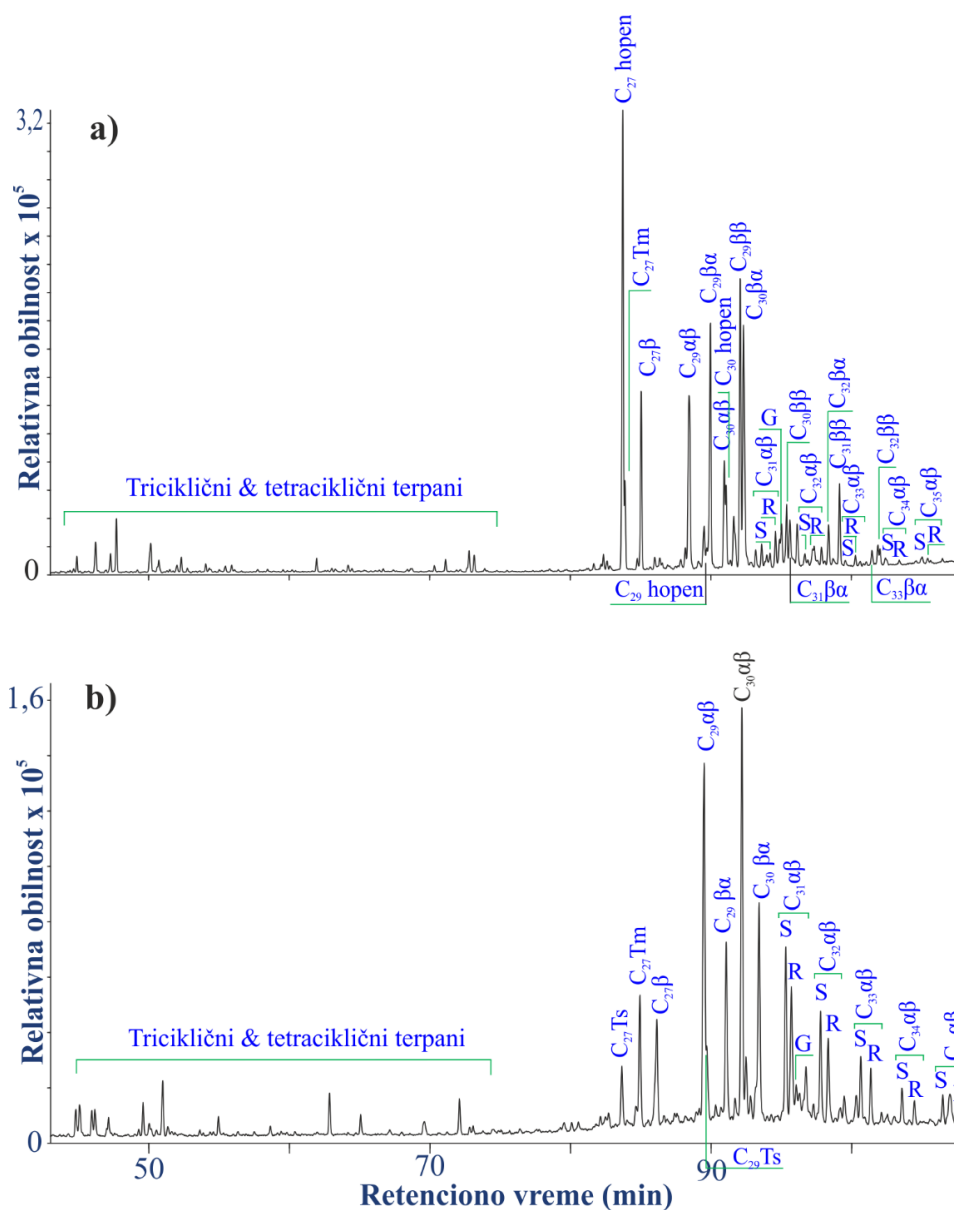
S druge strane, izračunata refleksija vitrinita R_c , na osnovu steranskog maturacionog odnosa, u pirolizatima iz zatvorenog sistema ukazuje na znatni porast zrelosti OS u poređenju sa pirolizatima iz otvorenog sistema i bitumena polaznih uzoraka (Tabele 15 i 25).

Terpani

Raspodele terpana u oba tipa pirolizata karakteriše dominacija pentacikličnih terpana ($\beta\alpha$ i $\alpha\beta$), i prisustvo tricikličnih C_{19} – C_{30} i tetracikličnih C_{24} terpana, kao i u bitumenu polaznih uzoraka (Slike 61 i 62). Pored ovih jedinjenja, u oba tipa pirolizata identifikovana je serija homohopana C_{31} – C_{35} , dok su u bitumenu (Slika 42) prisutani samo C_{31} i C_{32} homohopani u tragovima.

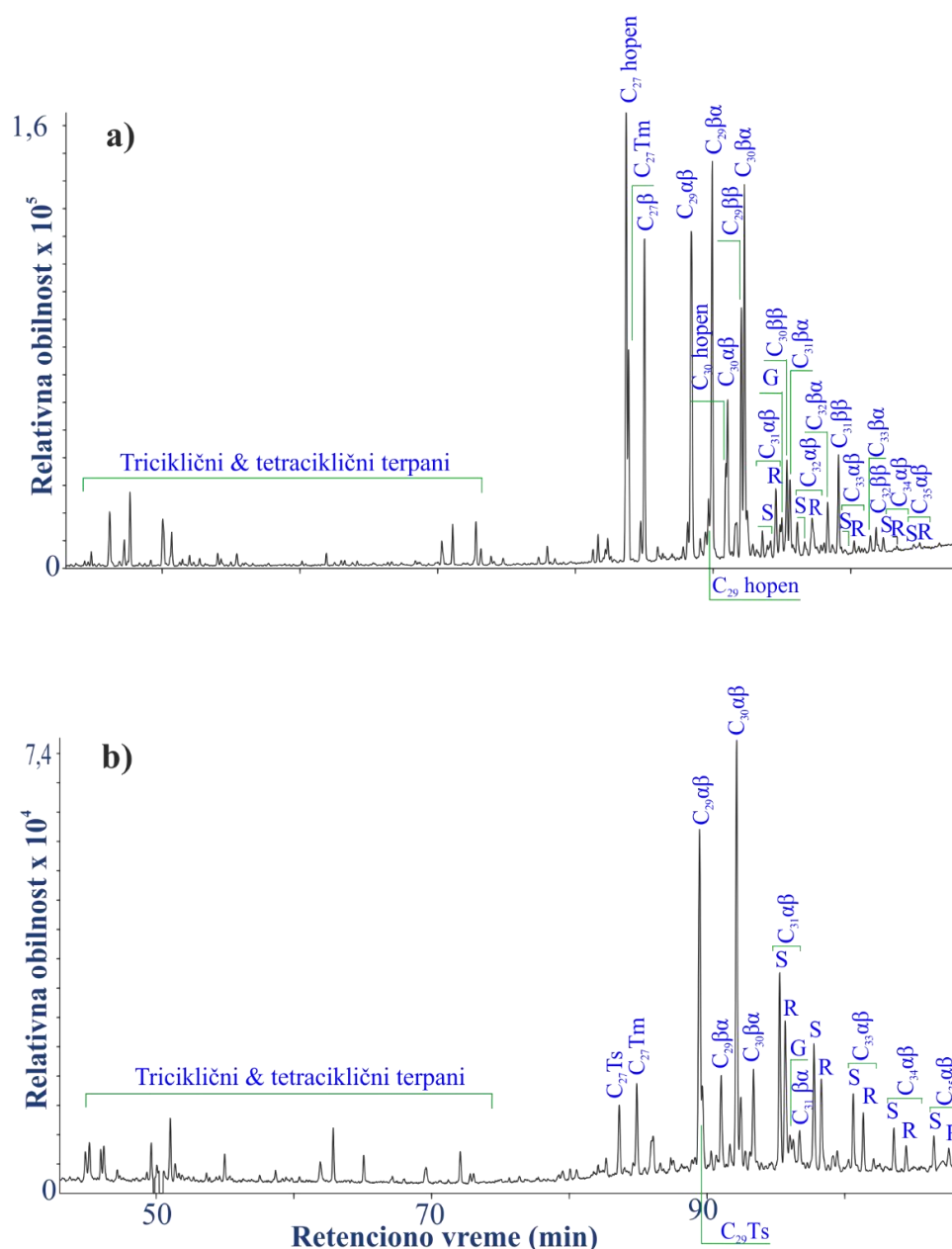
Pirolizate iz otvorenog sistema karakteriše relativno velika obilnost termodinamički manje stabilnih izomera sa $\beta\beta$ konfiguracijom i prisustvo hopena, posebno C_{27} -hop17(21)-ena (Slike 61 i 62). Dok pirolizate iz zatvorenog sistema karakteriše prisustvo geoizomera $C_{27}Ts$ i $C_{29}Ts$, kao i dominacija termodinamički stabilnijih 22S epimera u odnosu na 22R u homohopanskoj seriji C_{31} – C_{35} (Slike 61 i 62). Pojava hopena i $\beta\beta$ hopana karakteristična je za OS nezrelih sedimentnih stena (Farrimond *et al.*, 1998; Pan *et al.*, 2010). Ova jedinjenja su nestabilna i tokom dijageneze prevode se u stabilnije hopane ili se razlažu dajući druge proizvode. Iz tog razloga nisu prisutni u pirolizatima iz zatvorenog sistema (dostignuta faza katageneze), kao i njihova relativno niska obilnost ($\beta\beta$) ili odsustvo (hopeni) u bitumenu (Bishop *et al.*, 1998; Pan *et al.*, 2010). Hopeni C_{27} – C_{30} su dijagenetski proizvodi i mogu biti generisani iz istih izvora kao i C_{27} – C_{35} hopani, razlaganjem ili strukturnim preuređivanjem diploptena, diplopterola, bakterijskih hopanpoliola koje sintetišu neke vrste bakterija (Sugden *et al.*, 2005; Love *et al.*, 2005).

Na ovaj način potvrđeno je učešće bakterija u OS analiziranih uzoraka, na šta je ukazivao i molekularni sastav bitumena (poglavlje 6.1.2.).



Slika 61. GC-MS hromatogrami terpana (m/z 191) uzorka D13 u pirolizatima iz otvorenog (a) i zatvorenog (b) sistema.

$\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$ označavaju konfiguraciju na C-17 i C-21 u hopenima; S i R označavaju konfiguraciju na C-22 u C₃₁–C₃₅ hopenima; C₂₇Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopan; C₂₇Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopan; C₂₇ β – C₂₇ 17 β (H)-22,29,30-trisnorhopan; C₂₉Ts – C₂₉ 18 α (H)-30-norneohopan; C₂₇hopen – C₂₇ trisnorhop-13(18)-en; C₂₉hopen – C₂₉ trisnorhop-13(18)-en; C₃₀hopen – C₃₀ trisnorhop-13(18)-en; G – gamaceran.



Slika 62. GC-MS hromatogrami terpana (m/z 191) uzorka D16 u pirolizatima iz otvorenog (a) i zatvorenog (b) sistema.

Skraćenice jedinjenja date su ispod Slike 61.

Terpanski maturacioni parametri $C_{31}\alpha\beta$ 22S/(22S+22R) i C_{30} $\beta\alpha/\alpha\beta$ ukazuju na neznatno veći stepen zrelosti u pirolizatima dobijeni iz otvorenog sistema u odnosu na bitumen, dok je ova razlika značajnija u pirolizatima iz zatvorenog sistema (Tabele 14 i 25). Isto kao i kod sterana, ovi rezultati se mogu pripisati efektu termičkog stresa.

Vrednosti maturacionog parametra $C_{31}\alpha\beta$ 22S/(22S+22R)-homohopana u pirolizatima iz zatvorenog sistema neznatno su niže od ravnotežnih vrednosti (Tabele 15 i 25).

Generalno vrednosti maturacionog parametra $C_{30}\beta\alpha/\alpha\beta$ opadaju sa maturisanošću, što je primećeno i prilikom simulacije veštačke maturacije u autoklavu, iako nisu dostignute ravnotežne vrednosti (Tabele 15 i 25). Prema *Rullkötter & Marlz*, ako vrednost ovog parametra značajno raste tokom termičke razgradnje kerogena to može da ukaže na taloženje OS u sredini sa povećanim salinitetom (*Rullkötter & Marlz, 1998*). Upoređujući vrednost $C_{30}\beta\alpha/\alpha\beta$ parametra oba uzorka u pirolizatima iz otvorenog sistema, uzorak D13 ima veću vrednost ovog parametra u odnosu na bitumen, što može ukazivati na veći salinitet u sredini taloženja ovog uzorka, što je u saglasnosti sa prethodno diskutovanim biomarkerskim parametrima bitumena (poglavlja 6.1.2. i 6.1.4.; Tabele 14 i 25).

Maturacioni parametri sterana i terpana u pirolizatima iz otvorenog sistema odražavaju nizak stepen zrelosti OS ispitivanih sedimenata. Prilikom pirolize u otvorenom sistemu dolazi do otpuštanja biomarkera u obliku koji je inkorporiran u kerogen. Zbog brzog napuštanja reakcionog medijuma ne postoji mogućnost izomerizacije, te ni tokom maturacije ne prelaze u termodinamički stabilnije oblike, već ostaju na nivou geološke zrelosti ili niže zrelosti (pojava alkena, pristena, hopena, $\beta\beta$ hopana).

U zatvorenom sistemu pirolize dolazi do simulacije veštačke maturacije usled intenzivijeg termalnog stresa, uticaja pritiska i mineralnih katalizatora. Ovo omogućava reakcije izomerizacije koje dovode do nastanka termodinamički stabilnijih izomera. Kako je niža energija aktivacije potrebna za izomerizaciju hopana nego sterana (*Peters et al., 2005b*), hopanski maturacioni parametri su bliži ravnotežnim vrednostima.

6.2.3.3.2. Sastav aromatične frakcije

Proizvodi pirolize predstavljaju složenu smešu različitih organskih jedinjenja (*Patterson et al., 1973*). Poznato je da tokom procesa pirolize nastaju veće količine aromatičnih jedinjenja i PAH, posebno PAH veće molekulske mase. Poznavanje procesa njihovog nastanka bitno je sa tehnološkog, ekonomskog i zdravstvenog aspekta.

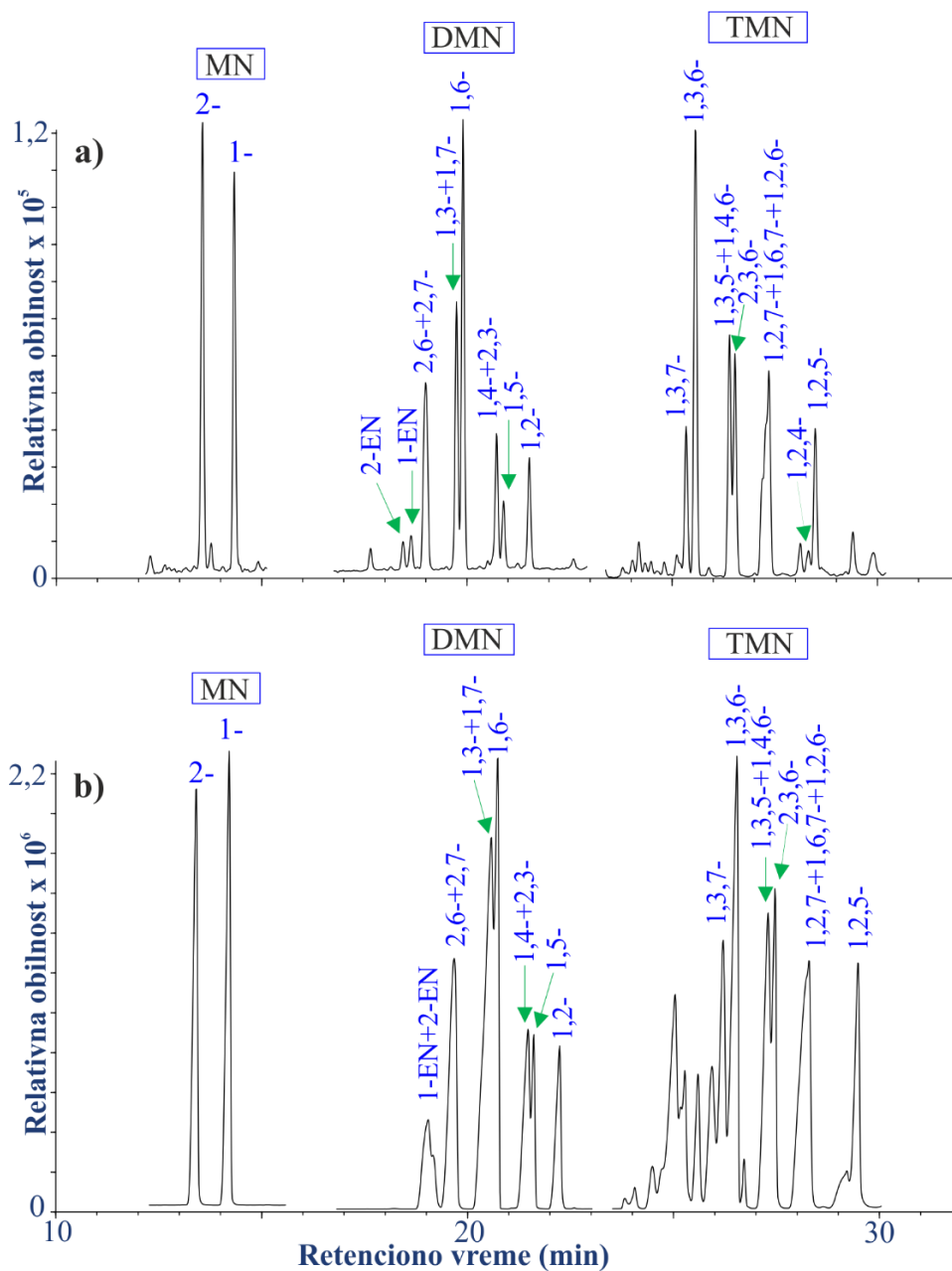
Sastav aromatične frakcije pirolizata iz otvorenog i zatvorenog sistema čine metil-, dimetil- i trimetilnaftaleni (Slika 63 i 64), fenantren, antracen, metil- i dimetilfenantreni (Slika 65 i 66), i pojedini izomeri trimetilfenantrena. Kao što je bilo i očekivano, u odnosu na bitumen ova jedinjenja identifikovana su u znatno većoj obilnosti, dok je poredeći zatvoreni i otvoreni sistem pirolize veća obilnost ovih jedinjenja primećena u pirolizatima iz zatvorenog sistema. Ovakav rezultat posledica je reakcionih uslova i termalnog stresa kojem je kerogen sa nativnim mineralima izložen u zatvorenom sistemu, kao i mogućnošću za sekundarne reakcije koje dovode do ciklizacije i aromatizacije alkil radikala koji nastaju krakovanjem kerogena.

Kadalen se u oba sistema pirolize nalazi na nivou šuma, kao i bitumenu polaznih uzoraka. Od sumpornih aromatičnih jedinjenja identifikovan je dibenzotiofen. U otvorenom sistemu pirolize nalazi se u tragovima, dok je u zatvorenom sistemu obilnost ovog jedinjenja znatno viša. Ovo jedinjenje nema direktnog prekursora, već nastaje inkorporacijom neorganskog sumpora u biolipide tokom faze rane dijageneze (*Sinninghe Damsté et al., 1989; Vuković et al., 2016*), a za njegovo oslobađanje iz kerogena tokom katageneze potrebno je manje energije nego za oslobađanje drugih aromatičnih jedinjenja (*Waples, 1985*).

Alkilbenzeni u pirolizatima iz otvorenog sistema identifikovani su u opsegu C₆–C₂₀ u uzorku D13, a u pirolizatu uzorka D16 u opsegu C₇–C₂₇. U pirolizatima iz zatvorenog sistema u oba uzorka identifikovani su u opsegu C₉–C₂₆. U odnosu na bitumen, slično kao i kod *n*-alkana, pirolizate karakteriše veća obilnost nižih homologa alkil-benzena.

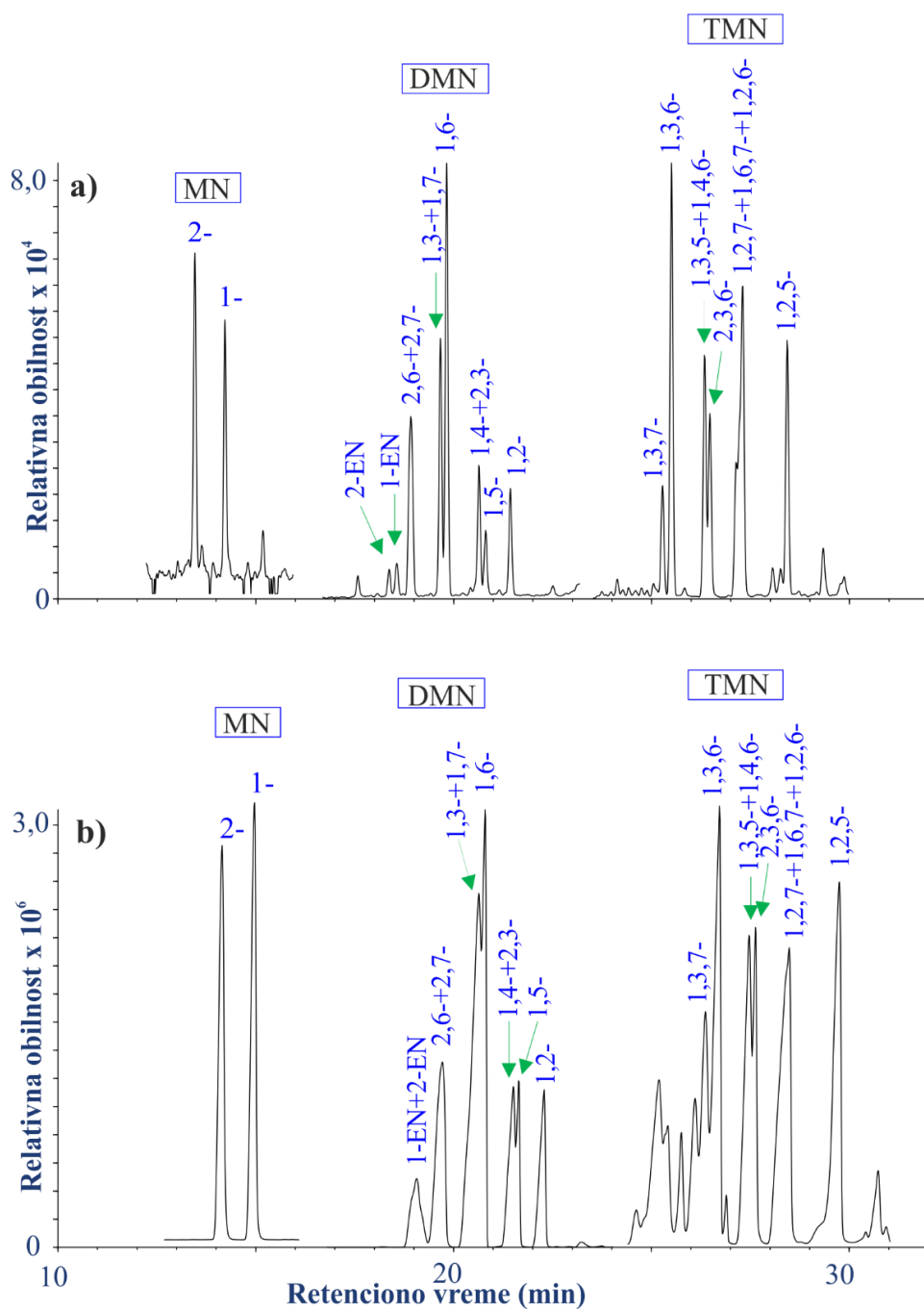
Od kiseoničnih aromatičnih jedinjenja identifikovani su dibenzofuran i njegovi metil derivati. Dibenzofuran, metildibenzofuran, fluoranten, piren i hrizen identifikovani su u znatno većoj obilnosti u oba pirolizata u poređenju sa bitumenom. Pored njih u pirolizatima su identifikovani i metilfluoranteni, metilpireni, fluoren i njegovi metil i dimetil derivati, fenilnaftaleni, benzofluoranten, benzopiren i benz[a]antracen, dok ih bitumen ne sadrži (poglavlje 6.1.3.3.). U pirolizatima iz zatvorenog sistema idetifikovani su i benzo[c]fenantren, metilhrizen, metiltrifenilen, indeno[1,2,3-cd]piren i benzo[ghi]perilen. Ovi ugljovodonici, poznatiji pod nazivom PAH, pirogenog su porekla i nastaju tokom transformacije OS na visokim temperaturama (*Wornat et al., 1999; Zubkova et al., 2013*). Mogu nastati i tokom dijageneze, ali češće su proizvod reakcija

kondenzacije slobodnih radikala koji nastaju krakovanjem kerogena. Slobodni radikali teže da se stabilizuju kondezacijom jer na taj način formiraju stabilniji delokalizovani sistem π -veza (Vuković *et al.*, 2016).



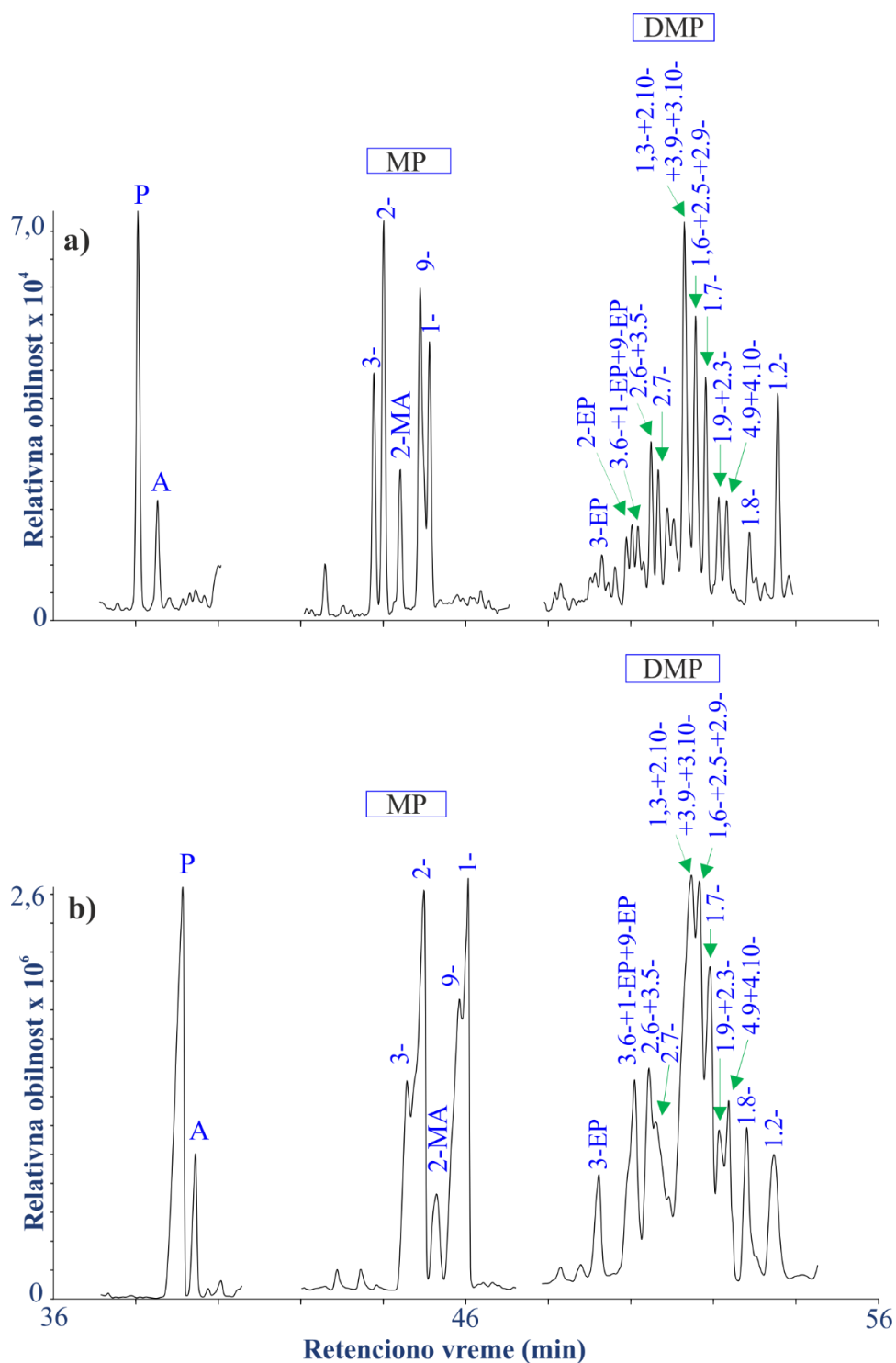
Slika 63. GC-MS hromatogrami metil- (m/z 142), dimetil- (m/z 156) i trimetilnaftalena (m/z 170) u pirolizatima uzoraka D13 u otvorenom (a) i zatvorenom (b) sistemu.

MN – metilnaftaleni, DMP – dimetilnaftaleni i TMN – trimetilnaftaleni.



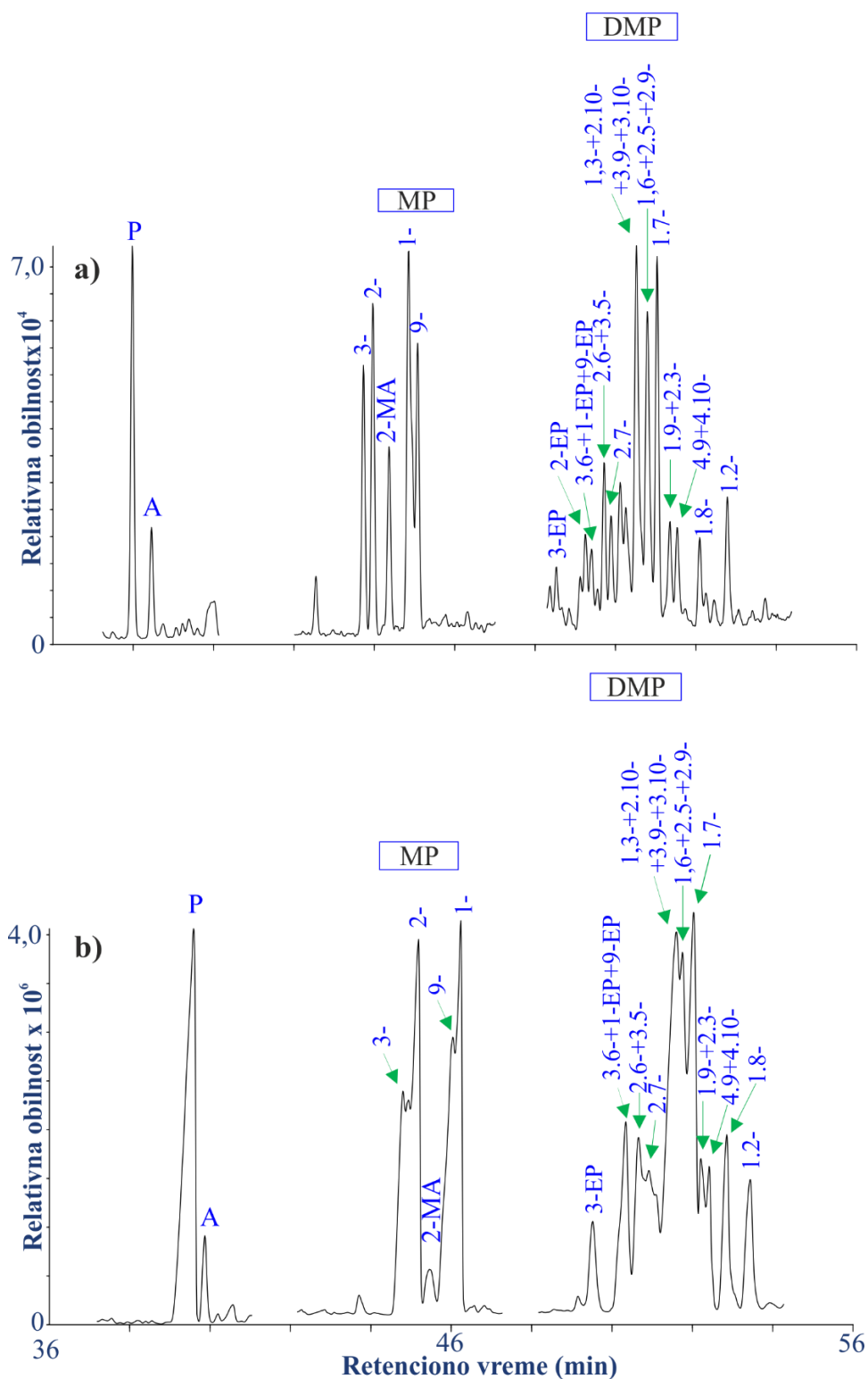
Slika 64. GC-MS hromatogrami metil- (m/z 142), dimetil- (m/z 156) i trimetilnaftalena (m/z 170) u pirolizatima uzorka D16 u otvorenom (a) i zatvorenom (b) sistemu.

MN – metilnaftaleni, DMP – dimetilnaftaleni i TMN – trimetilnaftaleni.



Slika 65. GC-MS hromatogrami fenantrena (m/z 178), metil- (m/z 192) i dimetilfenantrena (m/z 206) u pirolizatima uzorka D13 u otvorenom (a) i zatvorenom (b) sistemu.

P – fenantren, A – antracen, MA – metilantracen, MP-metilfenantreni i DMP-dimetilfenantreni.



Slika 66. GC-MS hromatogrami fenantrena (m/z 178), metil- (m/z 192) i dimetilfenantrena (m/z 206) u pirolizatima uzorka D16 u otvorenom (a) i zatvorenom (b) sistemu.

P – fenantren, A – antracen, MA – metilantracen, MP-metilfenantreni i DMP-dimetilfenantreni.

Vrednosti maturacionih parametara izračunatih na osnovu raspodele i obilnosti derivata naftalena i fenantrena date su u Tabeli 26.

Tabela 26. Vrednosti naftalenskih i fenantrenskih maturacionih parametara u pirolizatima

Uzorak	DNx	TNy	MPI 1	MPI 3	Rc
Otvoren sistem					
D13	3,22	2,46	0,65	0,89	0,76
D16	2,95	2,18	0,51	0,71	0,76
Zatvoren sistem					
D13	3,01	2,22	0,67	1,06	0,77
D16	3,21	2,07	0,51	0,91	0,68

Za oznake parametara pogledati Tabele 2, 3, 4 i 5, vrednosti parametara za klasifikaciju zrelosti OS date su u Tabeli 6 u poglavlju 2.4.1.2.2.

U odnosu na bitumen, vrednosti naftalenskog maturacionog parametra DNx rastu u pirolizatima uzorka D13 u oba sistema pirolize, dok kod uzorka D16 opadaju, ali u oba slučaja vrednosti su $> 2,5$ što ukazuje na srednju zrelost OS (Tabele 6 i 26). Vrednosti parametra TNy opadaju u oba sistema pirolize i takođe odgovaraju srednjoj zrelosti OS ispitivanih uzoraka. Kao što je ranije rečeno (6.1.3.3.) vrednosti ovih parametara moraju se uzeti sa rezervom zbog isparavanja alkilnaftalena tokom pripreme uzoraka u laboratoriji.

Vrednosti fenantrenskih parametara zrelosti MPI 1, MPI 3 i Rc u pirolizatima iz oba sistema pirolize rastu u odnosu na bitumen, i to kod uzorka D13 pokazuju veći porast u oba sistema, ali njihove vrednosti ne dostižu vrednosti za visoko zrelo OS (Tabele 6 i 26). Razlog za to može biti činjenica da se maturacioni procesi premeštanja metil-grupe u termodinamički stabilniji β -položaj odvijaju tokom kasnijih faza katageneze, koje nisu dostignute u zatvorenom sistemu pirolize, što je zaključeno na osnovu vrednosti Rc parametra, kao i maturacionih parametara sterana i terpana.

7. ZAKLJUČCI

U okviru ove disertacije geohemijski su ispitivani uzorci uljnih šejlova i bituminoznih laporaca iz povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta. Uzorci potiču iz bloka Dubrava, sa etaža napuštenog površinskog kopa u selu Subotinac. Istraživanjima u okviru ove disertacije po prvi put je detaljno geohemijski okarakterisan povlatni sloj uljnih šejlova, koji je znatno deblji i pristupačniji i na taj način lakši za eksploataciju i preradu.

Organska supstanca ispitivanih uzoraka analizirana je elementarnom analizom, Rock-Eval pirolizom i GC-MS analizom. Neorganski deo ispitivan je XRD, ICP-OES i ICP-MS analizom. Naftno-gasni potencijal određen je Rock-Eval pirolizom, TG analizom, pirolizom u otvorenom i zatvorenom sistemu. Pet uzoraka koji su pokazali najveći naftno-gasni potencijal na osnovu Rock-Eval pirolize i TG analize, bili su podvrgnuti pirolitičkim eksperimentima u otvorenom i zatvorenom sistemu pirolize, sa ciljem određivanja prinosa proizvoda pirolize i grupnog sastava sintetičke nafte. Pored toga, ispitivan je i molekularni sastav pirolizata dva najpotencijalnija uzorka D13 (najveća HI vrednost) i D16 (najveća TOC vrednost).

Na osnovu rezultata istraživanja koja su urađena sa ciljem geohemijske karakterizacije sedimentnih stena povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta i proučavanja naftno-gasnog potencijala mogu se izneti sledeći zaključci.

- U ispitivanim uzorcima sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC) kreće se od 1,31 do 29,10 % (srednja vrednost 6,79 %). Uzorak D16 izdvaja se sa najvećom TOC vrednošću (29,10 %), dok najniže TOC vrednosti imaju uzorci bituminoznih laporaca D4, D6 i D7 (1,31–1,88 %).
- Organska supstanca većine analiziranih uzoraka pretežno je sačinjena od kerogena tipa I i/ili II. Najveći udeo kerogena tipa I nalazi se u uzorku D13, dok organsku supstancu uzoraka D4, D6 i D7 karakteriše veća zastupljenost kerogena tipa II sa izvesnim udelom kerogena tipa III.
- Raspodele i obilnosti *n*-alkana, izoprenoidnih alkana, sterana, terpana, ketona i metil-estera masnih kiselina zajedno sa Rock-Eval rezultatima ukazuju na značajan doprinos vodenih organizama kao što su zelene alge (npr. *Botryococcus*

braunii race A), braon alge i bakterije, i manje učešće viših kopnenih biljaka u organskoj supstanci ispitivanih uzoraka. Takođe, raspodele biomarkera ukazuju i na značajne razlike između uzorka D16 i ostalih uzoraka D1–D15.

- Raspodele sterana i terpana karakteriše prisustvo termodinamički manje stabilnih izomera sa biološkim konfiguracijama (sterani sa konfiguracijom $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R$, a terpani sa konfiguracijom $7\beta(H),21\alpha(H)$ i $17\beta(H),21\beta(H)$). Na osnovu Rock-Eval, steranskih, tepanskih, naftalenskih i fenantrenskih maturacionih parametara organska supstanca ispitivanih uzoraka je nezrela i odgovara refleksiji vitrinita $\sim 0,40$ % (na osnovu steranskog maturacionog odnosa, $R_c = 0,49 \times C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/20R + 0,33$) i $\sim 0,60$ % (na osnovu fenantrenskog maturacionog odnosa ($R_c = 0,6 \times MPI1 + 0,37$)).
- Najveću obilnost među makroelementima u ispitivanim uzorcima imaju SiO_2 , Al_2O_3 , CaO i Fe_2O_3 . U uzorcima D1–D15 dominiraju SiO_2 i Al_2O_3 , dok u uzorku D16 dominira CaO . Uzorke D1-D15 karakteriše povišen sadržaj klastičnog materijala SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O i TiO_2 .
- Mineralni deo analiziranih uzoraka sastoji se od minerala glina, feldspata, karbonata, analcima, natrolita, kvarca i basanita. Uzorci D1–D15 imaju sličan mineralni sastav, dok se uzorak D16 razlikuje. U uzorcima D1–D15 dominiraju minerali gline i feldspata, što je u skladu sa dominacijom sadržaja SiO_2 među makroelementima. Tri uzorka imaju povišen sadržaj karbonata, među njima uzorak D16 karakteriše značajna dominacija karbonatnih minerala, što je u saglasnosti sa dominacijom CaO među makroelementima u ovom uzorku. Minerali iz grupe feldspata i zeolita, hlorit od minerala gline, kao i dolomit i ankerit od karbonata nisu identifikovani u uzorku D16. Pored toga uzorak D16 jedini sadrži kaolinit, aragonit i basanit.
- Uzorak D16 se razlikuje i po sadržaju mikroelemenata u odnosu na uzorke D1–D15. Karakteriše ga niža koncentracija skoro svih analiziranih mikroelemenata, a jedino se Sr, Cr, Ni i Cs nalaze u većim koncentracijama u odnosu na uzorke D1–D15.
- Poredeći srednje vrednosti koncentracije mikroelemenata u uzorcima povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta sa prosečnim svetskim vrednostima za uljne šejlove

sadržaj samo sedam mikroelementa Cu, Ni, Mo, Sr, V, U, Th i Cs je povišen. Kada se koncentracije mikroelemenata u ispitivanim uljnim šejlovima uporede sa vrednostima za prosečne koncentracije u argilošistima, povišene koncentracije pokazuju skoro isti mikroelementi Cu, Mo, Sr, V, Zn, U, Cs i Sc.

Na osnovu stepena obogaćenja (K_i) i faktor obogaćenja (EF) utvrđeno je da su ispitivani uljni šejlovi samo obogaćeni Mo i Cs. Obogaćenje Mo karakteristično je za sedimente formirane u anoksičnim uslovima, dok obogaćenje Cs može biti posledica petrološko-mineroloških karakteristika ispitivanih sedimenata.

Od mikroelemenata koji se nalaze u povišenim koncentracijama U i Th su radioaktivni elementi. Oba se nalaze u povišenim koncentracijama u poređenju sa vrednostima za svetske uljne šejlove, dok je U povišen i u odnosu na argilošiste. Međutim, na osnovu stepena obogaćenja U se nalazi u trećoj grupi što ukazuje da su uljni šejlovi bogati sa njim u određenoj meri, dok se Th nalazi u drugoj grupi što ukazuje da su ispitivani uljni šejlovi i argilošisti neznatno razlikuju u koncentraciji ovog mikroelementa. Vrednosti faktora obogaćenja za U i Th manje su od 6 što ukazuje da ispitivani sedimenti nisu obogaćeni njima.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ispitivani mikroelementi ne bi trebalo da predstavljaju veće smetnje pri eksploataciji i eventualnoj proizvodnji sintetičke nafte iz uljnih šejlova povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta. Za detaljniju studiju neophodno je uraditi procenu otpuštanja mikroelementa pri eksploataciji i korišćenju uljnih šejlova.

- Uzorci koji su ispitivani u ovoj disertaciji potiču iz povlatnog sloja uljnih šejlova, koji se nalazi iznad sloja uglja, što pokazuje da je došlo do promene u sredini taloženja. Organska supstanca ispitivanih uzoraka taložena je u redukcionoj alkalnoj brakično-slatvododnoj jezerskoj sredini, pod toplim klimatskim uslovima. Taloženje uljnih šejlova bogatih organskom supstancom, predstavljeni uzorkom D16, počelo je plitkoj mirnoj karbonatnoj brakično alkalnoj sredini kao rezultat intenzivnih tektonskih kretanja koja su se dešavala tokom donjeg miocena, i koja su verovatno prouzrokovala regionalno smicanje ispitivane oblasti uzrokujući promene u depozicionoj sredini. Regionalno smicanje verovatno je uticalo na površinu morskog puta Paratetisa, i uzrokovalo je nagli priliv morske

vode sa istoka u depozicionu sredinu. Ova faza sedimentacije završena je taloženjem sedimenata predstavljenih uzorkom D16.

Vremenom je došlo do daljih promena u sredini sedimentacije i taloženja mladih sedimenata koji su predstavljeni uzorcima D15–D1. Ove promene verovatno su takođe bile izazvane tektonskim kretanjima i dovele su do priliva slatke vode bogate nutrijentima zajedno sa prinosom klastičnog materijala. Prilivom slatke vode bogate nutrijentima bila je omogućena velika bioprodukcija što je dovelo do formiranja sedimenata bogatih algalnom organskom supstancom. Pored toga, prilivom vode došlo je do porasta vodenog stuba, a njegovom stratifikacijom nastali su anoksični uslovi koji su pogodovali očuvanju organske supstance. Transport klastičnog materijala u basen doveo je do brže sedimentacije organske supstance, koja je s jedne strane doprinela očuvanju organske supstance ali s druge strane i njenom „razblaženju”, što je dovelo do smanjenja sadržaja organskog ugljenika u ispitivanim sedimentima. Manje razlike u raspodeli biomarkera uzoraka D1–D15 mogu se pripisati varijacijama u nivou vodenog stuba (redoks uslovima) i doprinosu klastičnog materijala/alohtone biomase viših biljaka, posebno u uzorcima bituminoznih laporaca D4, D6 i D7 sa značajnijim učešćem kerogena tipa III.

- Većina analiziranih uzoraka ima TOC > 5 %, što se smatra donjom granicom da bi uljni šejlovi bili od ekonomskog interesa za retortovanje, i sadrže kerogen tipa I i/ili II koji je bogat vodonikom te stoga imaju visok potencijal da daje naftu. Samo tri uzorka bituminoznih laporaca D4, D6 i D7 imaju TOC < 2 % i sadrže kerogen tipa II sa izvesnim učešćem kerogena tipa III koji ima potencijal da daje gas, što ih čini nepogodnim za procese retortovanja. U analiziranim uzorcima TOC sadrži uglavnom prirolizabilne ugljovodonike, sa srednjom vrednošću PC ~ 60 %, ukazujući da uzorci imaju visok potencijal da generišu tečne ugljovodonike tj. naftu. Vrednosti parametara S2 i PY ukazuju da većina uzoraka ima odličan potencijal da daje naftu, a jedino tri uzorka bituminoznih laporaca imaju dobar potencijal i imaju sklonost da daju naftu i gas.
- Dobijeni rezultati gubitka mase i termičkog ponašanja tokom termogravimetrijske analize, u skladu su sa količinom ugljovodonika koja nastaje tokom Rock-Eval

pirolize (S2, PC) i sa određenom količinom (TOC) i kvalitetom organske supstance (tip kerogena) ispitivanih uzoraka. Uzorci D16, D13, D10, D12, D15 i D2 pokazuju najveće gubitke mase, a time imaju najveći potencijal za stvaranje tečnih ugljovodonika. Ovi uzorci daju najviše ugljovodonika Rock-Eval pirolizom (S2 > 50 mg HC/ g stene) i imaju najveći sadržaj organske supstance (TOC > 7 %). Uzorci D4, D6 i D7 pokazuju najmanje gubitke mase, što potvrđuje njihov nizak ugljovodonični potencijal.

- Pirolizom u otvorenom sistemu pet najpotencijalnijih uzoraka D16, D13, D10, D15 i D2 na osnovu Rock-Eval i TG analize dobijeni su veći prinosi sintetičke nafte nego u zatvorenom sistemu. Prinosi ugljovodonika u pirolizatima iz otvorenog sistema odgovaraju vrednostima matičnih stena sa odličnim potencijalom, što je očekivano za uljne šejlove, dok u pirolizatima iz zatvorenog sistema ukazuju na vrlo dobar potencijal. Dobijeni rezultati pokazuju da u otvorenom sistemu pirolize količina organske supstance (TOC) ima veći uticaj na generisanje sintetičke nafte nego tip kerogena (HI). S druge strane, u zatvorenom sistemu pirolize je obrnuta situacija, što ukazuje da tip kerogena ima značajniji uticaj na konverziju uljnih šejlova u sintetičku naftu samo u pirolitičkim uslovima kojima se intenzivnije simuliraju maturacione promene organske supstance.
- Sintetička nafta iz otvorenog sistema pirolize ima veći sadržaj ukupnih ugljovodonika koji proizilazi od alifatičnih ugljovodonika, a GC-MS analizom je utvrđeno da je to posledica prisustva olefin. S druge strane, sintetička nafta iz zatvorenog sistema sadrži manje ukupnih ugljovodonika, među njima dominiraju aromatična jedinjenja, a veći procenat NSO-jedinjenja. U zavisnosti od namene dobijene sintetičke nafte ova jedinjenja mogu biti nepoželjna i mogu zahtevati dodatni tretman, što poskupljuje proces dobijanja sintetičke nafte i njenu konačnu cenu.
- Molekulski sastav zasićene frakcije dobijene sintetičke nafte u otvorenom sistemu dva uzorka sa najvećim potencijalom D13 (najveća HI vrednost) i D16 (najveća TOC vrednost) potvrđuje algalno poreklo organske supstance ispitivanih uzoraka i nizak stepen zrelosti organske supstance ispitivanih uzoraka.

Od alifatičnih kiseoničnih jedinjenja identifikovani su metilestri masnih kiselina i ketoni, a od aromatičnih dibenzofuran i njegovi metil derivati. Od sumpornih jedinjenja identifikovan je samo benzotiofen, što je bilo i očekivano s obzirom na nizak sadržaj sumpora u ispitivanim uljnim šejlovima. Za detaljniju analizu i potvrdu polarnih jedinjenja neophodno bi bilo analizirati i NSO frakciju ispitivanih uzoraka.

- Maturacioni parametri izračunati na osnovu raspodele i obilnosti sterana, terpana, naftalena i fenantrena u pirolizatima iz zatvorenog sistema ukazuju na porast zrelosti u odnosu na otvoren sistem i bitumen. Na osnovu njihovih maturacionih parametara može se zaključiti da je veštačkom maturacijom u zatvorenom sistemu dostignuta faza rane katageneze (odgovara refleksiji vitrinita $\sim 0,84\%$ ($R_c = 0,49 \times C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/20R + 0,33$) i $\sim 0,73\%$ ($R_c = 0,6 \times MPI1 + 0,37$)).

Na osnovu dobijenih rezultata geohemijskih analiza i proučavanja naftno-gasnog potencijala ispitivani uzorci povlatnog sloja Aleksinačkog ležišta pokazuju različiti naftno-gasni potencijal. Shodno tome, pre nego što se povlatni sloj Aleksinačkog ležišta uzme u obzir za eksploataciju neophodno je izvršiti detaljnije geohemijske analize kako bi se utvrdila prostorna distribucija kvaliteta sedimentnih stena u ležištu.

8. LITERATURA

- Adam, P., Schmid, J.C., Mycke, B., Strazielle, C., Connan, J., Huc, A., Riva, A., Albrecht, P., 1993. Structural investigation of nonpolar sulfur cross-linked macromolecules in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3395–3419.
- Ahmed, M., George, S.C., 2004. Changes in the molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. *Organic Geochemistry* **35**, 137–155.
- Akande, S.O., Ogunmoyero, I.B., Petersen, H.I., Nytoft, H.P., 2007. Source rock evaluation of coals from the Lower Maastrichtian Mamu formation, SE Nigeria. *Journal of Petroleum Geology* **30**, 303–324.
- Akash, B., Jaber, J.O., 2003. Characterization of shale oil as compared to crude oil and some refined petroleum products, *Energy Sources* **25**, 1171–1182
- Alexander, R., Kagi, R.I., Sheppard, P.N., 1984. 1,8-Dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity. *Nature* **308**, 442–443.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N., Chirila, T.V., 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 385–395.
- Alexander, E.M., Larcher, A.V., Kagi, R.I., Price, P.L., 1992a. An Oil-Source Rock Correlation Study Using Age Specific Plant-Derived Aromatic Biomarkers. In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (J.M. Moldowan et al., eds.; Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 201–221.
- Alexander, R., Kralert, P.G., Kagi, R.I., 1992b. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of esters in sediments. *Organic Geochemistry* **19**, 133–140.
- Alexander, R., Kralert, P.G., Sosrowidjojo, I.B., Kagi, R.I., 1997. Kinetics and mechanism of the thermal elimination of alkenes from secondary stanyl and

- triterpenyl esters: implications for sedimentary processes. *Organic Geochemistry* **26**, 391–398.
- Al-Harabsheh, M., Al-Ayed, O., Robinson, J., Kingman, S., Al-Harabsheh, A., Tarawneh, K., Saeid, A., Barranco, R., 2011. Effect of demineralization and heating rate on the pyrolysis kinetics of Jordanian oil shales. *Fuel Processing Technology* **92**, 1805–1811.
- Aliyev, S.A., Sari, A., 2007. Organic Material and Trace Elements of Bituminous Rocks in the Ozanköy Field, Ankara, Turkey. *Acta Geologica Sinica* **81**, 658–667.
- Allix, P., Burnham, A., Fowler, T., Kleinberg, M.H.R., Symington, B., 2011. Coaxing Oil from Shale. *Oilfield Review Winter 2010/2011* **22**, 4–15.
- Altun, N.E., Hiçyılmaz, C., Hwang, J.-Y., Suat Bağcı, A., Kök, M.V., 2006. Oil shales in the world and Turkey; reserves, current situation and future prospects: A Review. *Oil Shale* **23**, 211–227.
- Andersson, R.A., Kuhry, P., Meyers, P., Zebühr, Y., Crill, P., Mörth, M., 2011. Impacts of paleohydrological changes on *n*-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the eastern European Russian Arctic. *Organic Geochemistry* **42**, 1065–1075.
- Aquino Neto, F.R., Trendei, J.M., Restle A., Connan, J., Albrecht, P.A., 1981. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.). John Wiley and Sons, Chichester, New York, 659–667.
- Arfaoui, A., Montacer, M., Mehdi, D., 2007. Usefulness of Rock-Eval pyrolysis, liquid chromatography, and GC/MS in the characterization of Ypresian Chaker organic matter, central-northern Tunisia. *Fuel Processing Technology* **88**, 959–966.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., Horsfield, B., 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **240**, 253–274.

- 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.
- Bai, F., Guo, W., Lü, X., Liu, Y., Guo, M., Li, Q., Sun, Y. 2015. Kinetic study on the pyrolysis behavior of Huadian oil shale via non-isothermal thermogravimetric data. *Fuel* **146**, 111–118.
- Baker, P.A., Kastner, M., 1981. Constraints on the formations of sedimentary dolomites. *Science* **213**, 214–216.
- Baker, E.A., 1982. Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes. In: *The Plant Cuticle* (D.F. Cutler, K.L. Alvin, C.E. Price, eds.), Academic Press, London, 139–165.
- Ballice, L., 2005. Effect of demineralization on yield and composition of the volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Beypazari (Turkey) oil shale. *Fuel Processing Technology* **86**, 673–690.
- Barker, C., 1974. Pyrolysis techniques for source rock evaluation. *AAPG Bulletin* **58**, 2349–2361.
- Barker, C., 1979. *Organic Geochemistry in Petroleum Exploration*. American Association Petroleum Geologists, Department of Educational Activities, Tulsa, Oklahoma.
- Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1991. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking, *Organic Geochemistry* **19**, 173–189
- Behar, F., Beaumont, V., Penteadó, H.L.DeB., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* **56**, 111–134.
- Behar, F., Allix, P., Kinetic modelling of kerogen cracking during oil shale process: influence of organic matter source. 32nd Oil Shale Symposium 2012, Golden, Colorado School of Mines, Colorado, USA.

- Berner, R.A., Raiswell, R., 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* **12**, 365–368.
- Bishop, A.N., Love, G.D., Mcaulay, A.D., Snape, C.E., Farrimond, P., 1998. Release of kerogen-bound hopanoids by hydrolysis *Organic Geochemistry* **29**, 989–1001.
- Bordenave, M.L., Espitalié, J., Leplat, P., Oudin, J.L., Vandembroucke, M. 1993. Screening techniques for source rock evaluation. In: *Applied Petroleum Geochemistry* (M.L. Bordenave, ed.). Éditions Technip, Paris, 217–278.
- Bozcu, A., 2015. Source rock potential of Lower-Middle Miocene lacustrine deposits: example of The Küçükkuyu formation, NW Turkey. *Oil shale* **32**, 313–334.
- Brassell, S.C., Comet, P.A., Eglinton, G., Isaacson, P.J., McEvoy, J., Maxwell, J.R., Thompson, I.D., Tibbetts, P.J.C., Volkman, J.K., 1980. The origin and fate of lipids in the Japan Trench. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979* (A.G. Douglas, J.R. Maxwell, eds.), Pergamon Press, Oxford, 375–392.
- Brassell, S.C., Lewis, C.A., de Leeuw, J.W., de Lange, F., Sinninghe Damsté, J.S., 1986. Isoprenoid thiophenes: novel products of sediment diagenesis? *Nature* **320**, 160–162.
- Brassell, S.C., Sheng, G., Fu, J., Eglinton, G., 1988. Biological markers in lacustrine Chinese oil shales. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (A.J. Fleet, K. Kelts, M.R. Talbot, eds.), Geological Society of London, London, 299–308.
- Braun, R.L., Rothman, A.J., 1975. Oil-shale pyrolysis: Kinetics and mechanism of oil production. *Fuel* **54**, 129–131.
- 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.
- Brendow, K., 2003. Global oil shale issues and perspectives. *Oil Shale* **20**, 81–92.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature* **222**, 257–259.

- Brooks, P.W., Maxwell, J.R., Patience, R.L., 1978. Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C18 ketone in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1175–1180.
- Budzinski, H., Radke, M., Garrigues, P., Wise, S.A., Bellocq, J., Willsch, H., 1992. Gas chromatographic retention behaviour of alkylated phenanthrenes on a smectic liquid crystalline phase. *Journal of Chromatography* **627**, 227–239.
- Burnham, A.K., Huss, E.B., Singleton, M.F., 1983. Pyrolysis kinetics for Green River oil shale from the saline zone. *Fuel* **62**, 1199–1204.
- Bushnev, D.A., Burdel'naya, N.S., 2009. Kerogen: chemical structure and formation conditions. *Russian Geology and Geophysics* **50**, 638–643
- Casagrande, D.J., 1987. Sulphur in peat and coal. In: *Coal and Coal-Bearing Strata: Recent Advances* (A.C. Scott, ed.). Geological Society London Special Publications, London, 87–105.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Chang, L.L.Y., Howie, R.A., Zussman, J., 1998. *Rock-forming minerals: Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides*. The Geological Society, London.
- Coats, A.W., Redfern, J.P., 1963. Thermogravimetric Analysis. A Review. *Analyst* **88**, 906–924.
- Čokorilo, V., Lilić, N., Purga, J. Milisavljević, V., 2009. Oil shale potential in Serbia. *Oil Shale* **26**, 451–462.
- Connan, J., 1974. Diagenese naturelle et diageneses artificielle de la matiere organique a element vegetaux predominants. In: *Advances in Organic Geochemistry 1973* (B.P. Tissot, F. Biennet, eds.) Éditions Technip, Paris, 73–95.
- Conti, A., Pancaldi, S., Fambrini, M., Michelotti, V., Bonora, A., Salvini, M., Pugliesi, C.A., 2004. Deficiency at the Gene Coding for ζ -Carotene Desaturase Characterizes the Sunflower *non dormant-1* Mutant. *Plant Cell Physiol* **45**, 445–455.
- Cook, E.W., 1974. Oil-shale technology in the USA. *Fuel* **53**, 146–151.

- Cranwell, P.A., 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Progress in lipid research* **21**, 271-308 1982
- Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* **7**, 25–37.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments–II. *Organic Geochemistry* **11**, 513–527.
- De Deckker, P., Last, W.M., 1988. Modern dolomite deposition in continental, saline lakes, western Victoria, Australia. *Geology* **16**, 29–32.
- De Grande, S.M.B., Aquino Neto, F.R., Mello, M.R., 1993. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry* **20**, 1039–1047.
- De Rosa, M., Gambacorta, A., Minale, L., Bullock, J. D., 1971. Bacterial triterpenes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **12**, 619–620.
- De Rosa, M., Gambacorta, A., Gliozzi, A., 1986. Structure, biosynthesis, and physicochemical properties of archaebacterial lipids. *Microbiological Reviews* **50**, 70–80.
- Derenne, S., Largeau, C., Behar, F., 1994. Low polarity pyrolysis products of Permian to Recent Botryococcus-rich sediments: first evidence for the contribution of an isoprenoid algaenan to kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 3703–3711.
- 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.
- Douglas, A.G., Sinninghe Damaste, J.S., Fowler, M.G., Eglinton, T.I., de Leeuw, J.W., 1990. Unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilised alga *Gloeocapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 275–291

- Dubreuil, C., Derenne, S., Largeau, C., Berkaloff, C., Rousseau, B., 1989. Mechanism of formation and chemical structure of coorongite–I. Role of the resistant biopolymer and of the hydrocarbons of *Botryococcus braunii*. Ultrastructure of Coorongite and its relationship with Torbanite. *Organic Geochemistry* **14**, 543–553.
- Duncan, D.C., 1976. Geologic setting of oil shales and world prospects. In: *Oil Shale* (T.F. Yen, G.V. Chilingarian, eds.), Elsevier, Amsterdam, 13–26.
- Dung, N.V., 1990. Pyrolysis of Stuart oil shale in the presence of recycled shale. *Fuel* **69**, 497–501.
- Durand, B., 1980. Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In: *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks* (B. Durand, ed.), Editions Technip, Paris, 13–34.
- Dymann, T.S., Palacos, J.G., Tysdal, R.G., Perry, W.J., Pawlewicz, M.J., 1996. Source rock potential of Middle Cretaceous rocks in Southwestern Montana. *AAPG Bulletin* **80**, 1177–1184.
- Dyni, J.R. 2003. Geology and resources of some world oil-shale deposits. *Oil Shale* **20**, 193–252.
- Dyni, J.R., 2006. *Geology and Resources of Some World Oil Shale Deposits*. U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005–5295, Reston, Virginia.
- Dyni, J.R., 2010. Oil shale. In: *Survey of Energy Resources*. World Energy Council (2010), London, United Kingdom, 93–122.
- Edzwald, J.K., O'Mell, C.R., 1975. Clay distributions in recent estuarine sediments. *Clays and Clay Minerals* **23**, 39–44.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* **156**, 1322–1335.
- Ercegovac, M., Vitorović, D., 1985. Aleksinac oil shale: kerogen, bitumen and evaluation of oil-gas potential. *Comptes Rendus des Séances de la Société Serbe de Géologie pour l'année 1984*, 75–86.
- Ercegovac, M., 1990. *Geologija ullnih škriljaca*. Građevinska knjiga, Beograd.

- Ercegovac, M., 2002. *Geologija nafte*. Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Ercegovac, M., Grgurović, D., Bajc, S., Vitorović, D., 2003. Oil shale in Serbia: geological and chemical-technological investigations, actual problems of exploration and feasibility studies. In: *Mineral material complex of Serbia and Montenegro at the crossings of two millenniums* (S. Vujić, ed.). Margo-Art, Belgrade, 368–378.
- Ercegovac, M., Vitorović, D., Kostić, A., Životić, D., Jovančićević, B., 2009. Geology and Geochemistry of the Aleksinac oil shale deposit (Serbia). *Advances in Organic Petrology and Organic Geochemistry*, Gramado, Brazil, 13.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **32**, 23–42.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **40**, 755–784.
- Farrimond, P., Taylor, A., Telnæs, N., 1998. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Organic Geochemistry* **29**, 1181–1197.
- Fathoni, A.Z., Batts, B.D., 1992. A Literature Review of Fuel Stability Studies with a Particular Emphasis on Shale Oil. *Energy Fuels* **6**, 681–693.
- 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.
- Fookes, C.J.R., Duffy, G.J., Udaja, P., Chensee, M.D., 1990. Mechanisms of thermal alteration of shale oils. *Fuel* **69**, 1142–1144.
- Fowler, M.G., Abolins, P., Douglas, A.G., 1986. Monocyclic alkanes in Ordovician organic matter, *Organic Geochemistry* **10**, 815–823.

- Franco, N., Kalkreuth, W., Peralba, M.C.R.P., 2010. Geochemical characterization of solid residues, bitumen and expelled oil based on steam pyrolysis experiments from Irati oil shale, Brazil: A preliminary study. *Fuel* **89**, 1863–1871.
- Fu, J., Sheng, G., Xu, J., Eglinton, G., Gowar, A.P., Jia, R., Fan, S., Peng, P., 1990. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Organic Geochemistry* **16**, 769–779.
- Fu, X., Wang, J., Zeng, Y., Tan, F., Feng, X., 2013. Trace elements and their behaviour during the combustion of marine oil shale from Changliang Mountain, northern Tibet, China. *Environmental Earth Sciences* **70**, 1125–1134.
- Fu, X., Wang, J., Tan, F., Feng, X., Zeng, S., 2016. The geochemistry of trace elements in marine oil shales and their combustion residues: Occurrence and environmental aspects. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **38**, 410–419.
- Gajica, G., Šajnović, A., Stojanović, K., Kostić, A., Slipper, I., Antonijević, M., Nytoft, H.P., Jovančičević, B., 2017a. Organic geochemical study of the upper layer of Aleksinac oil shale in the Dubrava block, Serbia. *Oil Shale* **34**, 197–218.
- Gajica, G., Šajnović, A., Stojanović, K., Antonijević, M., Aleksić, N., Jovančičević, B., 2017b. The influence of pyrolysis type on shale oil generation and its composition (Upper layer of Aleksinac oil shale, Serbia). *Journal of the Serbian Chemical Society*, DOI: <https://doi.org/10.2298/JSC170421064G>.
- Gao, S., Luo, T.C., Zhang, B.-R., Zhang, H.F., Han, Y.W., Hu, Y.K., Zhao, Z.-D., 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1959–1975.
- Garrigues, P., De Vazelhes-DeSury, R., Angelin, M.L., Ewald, M., Oudin, J.L., Connan, J., 1984. Analysis of series of aromatic isomers by high resolution spectrofluorimetry and capillary gas chromatography in HPLC fractions of crude petroleum and sedimentary rock extracts. *Organic Geochemistry* **6**, 829–837.

- Garrigues, P., Saptorahardjo, A., Gonzalez, C., Garrigues, P., Wehrung, P., Albrecht, P., Saliot, A., Ewald, M., 1986. Biogeochemical aromatic markers in the sediments from Mahakam Delta (Indonesia). *Organic Geochemistry* **10**, 959–964.
- Gelin, F., Gatellier, J.-P.L.A., Sinninghe Damsté, J.S., Metzger, P., Derenne, S., Largeau, C., de Leeuw, J.W., 1993. Mechanisms of flash pyrolysis of ether lipids isolated from the green microalga *Botryococcus braunii* race A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **27**, 155–168.
- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A.A.M., Sinninghe Damsté, J.S., Hatcher, P.G., de Leeuw, J.W., 1996. Novel, resistant microalgal polyethers: an important sink of organic carbon in the marine environment? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1275–1280.
- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A.A.M., Sinninghe Damsté, J.S., Riegman, R., de Leeuw, J.W., 1997. Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes Eustigmatophyceae and Chlorophyceae: geochemical implications. *Organic Geochemistry* **26**, 659–675.
- Glikson, M., Chappell, B.W., Freeman, R.S., Webber, E., 1985. Trace elements in oil shales, their source and organic association with particular reference to Australian deposits. *Chemical Geology* **53**, 155–174.
- Glumičić, T.L., Jovančičević, B.S., Milojković, S.S., Nedeljković, J.M., Ercegovac, M.M., 1996. Investigation of the origin of Aleksinac oil shale organic matter. *Journal of the Serbian Chemical Society* **61**, 1015–1024.
- Gluskoter, H.J., Ruch, R.R., Miller, W.G., Cahill, R.A., Dreher, G.B., Kuhn, J.K., 1977. Trace elements in coal, occurrence and distribution. Illinois State Geological Survey Circular, 499, 154 pp.
- Golovko, A.K., 1997. Neftyanie alkilaromaticeskije uglevodorodi. Ph.D. Thesis, University of Tomsk, Russia.
- González-Vila, F.J., Polvillo, O., Boski, T., Moura, D., de Andrés, J.R., 2003. Biomarker patterns in a time-resolved Holocene/terminal Pleistocene sedimentary

- sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border). *Organic Geochemistry* **34**, 1601–1613.
- 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.
- Grice, K., Schouten, S., Nissenbaum, A., Charrach, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Isotopically heavy carbon in the C₂₁ to C₂₅ regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. *Organic Geochemistry* **28**, 349–359.
- Grice, K., Audino, M., Boreham, C.J., Alexander, R., Kagi, R.I., 2001. Distributions and stable carbon isotopic compositions of biomarkers in torbanites from different palaeogeographical locations. *Organic Geochemistry* **32**, 1195–1210.
- Grice, K., Schouten, S., Blokker, P., Derenne, S., Largeau, C., Nissenbaum, A., Sinninghe Damsté, J.S., 2003. Structural and isotopic analysis of kerogens in sediments rich in free sulfurised *Botryococcus braunii* biomarkers. *Organic Geochemistry* **34**, 471–482.
- Guo, S.H., 2009. The Chemistry of Shale Oil and its Refining. In: *Coal, Oil Shale Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat-Vol. II*. (G. Jinsheng, ed.). EOLSS Publishers Company Limited, 94–106.
- Guo, L., Jiang, Z., Liang, C., 2016. Mineralogy and shale gas potential of Lower Silurian organic-rich shale at the southeastern margin of Sichuan basin, South China. *Oil shale* **33**, 1–17.
- Haddadin, R.A., Mizyed, F.A., 1974. Thermogravimetric analysis kinetics of Jordan oil shale. *Industrial Engineering Chemistry, Process, Design and Development* **13**, 332–336.
- Hall, P.B., Douglas, A.G., 1983. The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, P. Albrecht, C. Cornford, eds.). J. Wiley and Sons, New York, 576–587.

- Han, H., Zhong, N.-N., Huang, C.-X., Zhang, W., 2015. Pyrolysis kinetics of oil shale from northeast China: Implications from thermogravimetric and Rock–Eval experiments. *Fuel* **159**, 776–783.
- Harrison, T.N., 2012. Experimental VNIR reflectance spectroscopy of gypsum dehydration: Investigating the gypsum to bassanite transition. *American Mineralogist* **97**, 598–609.
- Hase, A., Hites, R.A., 1976. On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 1141–1143.
- Hay, R.L., 1970. Silicate reactions in three lithofacies of a semi-arid basin, Olduvai Gorge, Tanzania. *Mineralogical Society of America - Special Papers* **3**, 237–255.
- Hills, I.R., Whitehead, E.V., Anders, D.E., Cummins, J.J., Robinson, W.E., 1966. An optically active triterpene, gammacerane in Green River, Colorado, oil shale bitumen. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* **20**, 752–754.
- Hirschberg, J., Cohen, M., Harker, M., Lotan, T., Mann, V., Pecker, I., 1997. Molecular genetics of the carotenoid biosynthesis pathway in plants and algae. *Pure and Applied Chemistry* **69**, 2151–2158.
- Horsfield, B., 1989. Practical criteria for classifying kerogens: Some observations from pyrolysis–gas chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 891–901.
- Hoffmann, C.F., Foster, C.B., Powell, T.G., Summons, R.E., 1987. Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha priska* Zalesky 1917. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2681–2697.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 739–745.
- Hubbard, A.B., Robinson, W.E., 1950. *A Thermal Decomposition Study of Colorado Oil Shale*. Report of Investigations No. 4744. U. S. Bureau of Mines, Washington, DC.

- Huizinga, B.J., Aizenshtat, Z.A., Peters, K.E., 1988. Programmed pyrolysis-gas chromatography of artificially matured Green River kerogen. *Energy Fuels* **74**, 74–81.
- Hunt, J.M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd ed. W.H. Freeman and Company, New York.
- Hutton, A.C., 1987, Petrographic Classification of Oil Shales. *International Journal of Coal Geology* **8**, 203–231
- Hutton, A.C., 1991. Classification, organic petrography and geochemistry of oil shale. In: *Proceedings of 1990 Eastern Oil Shale Symposium*. Institute for Mining and Minerals Research, University of Kentucky, Lexington, KY, 163–172.
- Höld, I.M., Schouten, S., Van der Gaast, S.J., Sinninghe Damsté, J.S., 2001. Origin of prist-1-ene and prist-2-ene in kerogen pyrolyzates. *Chemical Geology* **172**, 201–212.
- Iijima, A., Utada, M., 1966. Zeolites in sedimentary rocks, with reference to the depositional environments and zonal distribution. *Sedimentology* **7**, 327–357.
- Ingram, L.L., Ellis, J., Crisp, P.T., Cook, A.C., 1983. Comparative study of oil shales and shale oils from the mahogany zone, Green River Formation (U.S.A.) and Kerosene Creek seam, Rundle Formation (Australia). *Chemical Geology* **38**, 185–212.
- Irwin, H., Meyer, T., 1990. Lacustrine organic facies. A biomarker study using multivariate statistical analysis. *Organic Geochemistry* **16**, 197–210.
- Ishiwatari, R., Fukushima, K., 1979. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1343–1349.
- Jaber, J.O., Probert, S.D., 1999. Pyrolysis and gasification kinetics of Jordanian oil-shales. *Applied Energy* **63**, 269–286.
- Jaber, J.O., Probert, S.D., Williams, P.T., 1999. Evaluation of oil yield from Jordanian oil shales. *Energy* **24**, 761–781.

- Jelenković, R.J., 1999. *Ležišta metaličnih mineralnih sirovina*. Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Jelenković, R., Kostić, A., Životić, D., Ercegovac, M., 2008. Mineral resources of Serbia. *Geologica Carpathica* **59**, 345–361.
- Jiang, Z.S., Fowler, M.G., 1986. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China. *Organic Geochemistry* **10**, 831–839.
- Jovančićević, B., Vitorović, D., Šaban, M., Wehner, H., 1992. Evaluation of the effects of native minerals on the organic matter of Aleksinac oil shale based on the composition of free and bound bitumens. *Organic Geochemistry* **18**, 511–519.
- Jovančićević, B., Vučelić, D., Šaban, M., Wehner, H., Vitorović, D., 1993. Investigation of the catalytic effects of indigenous minerals in the pyrolysis of Aleksinac oil shale substrates: steranes, triterpanes and triaromatic steroids in the pyrolysates. *Organic Geochemistry* **20**, 69–76.
- Jovanović, J., Bastić, M.B., Skala, D.U., Mičić J.S., Severin, D., Neumann, H.-J., 1989a. Characterisation of the Aleksinac shale oil. *Journal of Serbian Chemical Society* **54**, 131–140.
- Jovanović, J., Bastić, M.B., Mičić J.S., Neumann H.-J., Rahimian I., Remberg G., 1989b. Characterisation of the hydrocarbon fraction of the Aleksinac shale oil. *Journal of Serbian Chemical Society* **54**, 199–209.
- Juraj, F., Barbra, H., Ben, L., Andres, S., Mihkel, V., 2007. *A study on the EU oil shale industry – viewed in the light of the Estonian experience*. A report by EASAC to the Committee on Industry, Research and Energy of the European Parliament. European Academies Science Advisory Council.
- Kabekkodu, S. N. (ed.), 2008. *PDF-2 Release 2008*. International Centre for Diffraction Data: Newtown Square, PA.
- Karabakan, A., Yürüm, Y., 1998, Effect of the mineral matrix in the reactions of oil shales: 1. Pyrolysis reactions of Turkish Göynük and US Green River oil shales, *Fuel* **77**, 1303–1309.

- Kašanin-Grubin, M., 1996. *Sedimentology of the oil shales series of the Aleksinac basin*. Master thesis, University of Belgrade, Belgrade.
- Kašanin-Grubin, M., Glumičić, T., Jovančičević, B., Obradović, J., 1997. Investigation of origin and sedimentation conditions of the Aleksinac oil shales on the basis of inorganic and organic matter composition. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique* **61**, 325–348.
- Katz, B.J., 2006. Significance of ODP results on deepwater hydrocarbon exploration – Eastern equatorial Atlantic region. *Journal of African Earth Sciences* **46**, 331–345.
- Killops, S.D., Massoud, M.S., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. *Organic Geochemistry* **18**, 1–7.
- Kissin, Y.V., 1993. Catagenesis of light acyclic isoprenoids in petroleum. *Organic Geochemistry* **20**, 1077–1090.
- Kleemann, G., Poralla, K., Englert, G., Kjøsén, H., Liaaen-Jensen, S., Neunlist, S., Rohmer, M., 1990. Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: First report of a gammacerane triterpane from a prokaryote. *Journal of General Microbiology* **136**, 2551–2553.
- Kopinke, F.D., Zimmermann, G., Nowak, S., 1988. On the mechanism of coke formation in steam cracking—conclusions from results obtained by tracer experiments. *Carbon* **26**, 117–124.
- Kossaikof, A., Rice, O., 1943. Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals. *Journal of the American Chemical Society* **65**, 590–595.
- Kostić, A., Ercegovac, M., Životić, D., Grgurović, D., Videnović, M., Glišić-Simić, S., Simić, B., 2008. *Prognoza i geološko-ekonomska ocena resursa i rezervi fosilnih goriva Srbije - godišnji izveštaj*. Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine, Republika Srbija, Beograd.

- Kostić, A., 2015. *Ležišta i istraživanje nafte i gasa*. Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Francais du Petrole* **53**, 421–437.
- Lai, D., Shi, Y., Geng, S., Chen, Z., Gao, S., Zhan, J.-H., Xu, G., 2016. Secondary reactions in oil shale pyrolysis by solid heat carrier in a moving bed with internals. *Fuel* **173**, 138–145.
- Larter, S.R., Solli, H., Douglas, A.G., de Lange, F., de Leeuw, J.W., 1979. Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolyzates. *Nature* **279**, 405–408.
- Larter, S.R., Horsfield, B., 1993. Determination of structural components of kerogens by the use of analytical pyrolysis methods. In: *Organic Geochemistry* (M.H. Engel, S.A. Macko, eds.), Plenum Press, New York, 271–287.
- Le Doan, T.V., Bostrom, N.W., Burnham, A.K., Kleinberg, R.L., Pomerantz, A.E., Allix, P., 2013. Green River Oil Shale Pyrolysis: Semi-Open Conditions. *Energy Fuels* **27**, 6447–6459.
- Leif, N.R., Simoneit, B.R.T., 2000. The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale. *Organic Geochemistry* **31**, 1189–1208.
- Lewan, M.D., 1978. Laboratory classification of very fine grained sedimentary rocks. *Geology* **6**, 745–748.
- Li, M., Jiang, C., 2001. Bakken/Madison petroleum systems in the Canadian Williston Basin. Part 1: C₂₁–C₂₆ 20-*n*-alkylpregnanes and their triaromatic analogs as indicators for Upper Devonian–Mississippian epicontinental black shale derived oils? *Organic Geochemistry* **32**, 667–675.
- Liang, C., Jiang, Z.X., Zhang, C., Guo, L., Yang, Y.T., Li, J., 2014. The shale characteristics and shale gas exploration prospects of the Lower Silurian Longmaxi shale, Sichuan Basin, South China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **21**, 636–648.

- Lichtfouse, É., Derenne, S., Mariotti, A., Largeau, C., 1994. Possible algal origin of long chain odd n-alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios. *Organic Geochemistry* **22**, 1023–1027.
- Lippmann, F., 1973. *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag, Berlin.
- Logan, G.A., Summons, R.E., Hayes, J.M., 1997. An isotopic biogeochemical study of Neoproterozoic and Early Cambrian sediments from the Centralian Superbasin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 5391–5409.
- Love, G.D., Bowden, S.A., Jahnke, L.L., Snape, C.E., Campbell, J.G., Day, J.G., Summons, R.E., 2005. A catalytic hydrolysis method for the rapid screening of microbial cultures for lipid biomarkers. *Organic Geochemistry* **36**, 63–82.
- Lu, H., Chen, T., Grice, K., Greenwood, P., Peng, P., Sheng, G., 2009. Distribution and significance of novel low molecular weight steranes in an immature evaporitic sediment from the Jinxian Sag, North China. *Organic Geochemistry* **40**, 902–911.
- Mackenzie, R.C., 1979. Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochimica Acta* **28**, 1–6.
- Marović, M., 1988. Neotektonski sklop Aleksinačkog Pomoravlja. *Geološki anali Balkanskog poluostrva* **LI**, 215–219.
- Marynowski, L., Pięta, M., Janeczek, J., 2004. Composition and source of polycyclic aromatic compounds in deposited dust from selected sites around the Upper Silesia, Poland. *Geological Quarterly* **48**, 169–180
- Matić, D., Lazarević, J., Mijatović, I., 1959. On the investigation of Aleksinac oil shales in the semi-industrial retort in Pančevo. *Hemijska industrija* **13**, 1617–1625.
- McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K., Stankiewicz, A., 2011. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. *Oilfield Review Summer 2011* **23**, 32–43.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments

- of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry* **13**, 31–45.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG Bulletin* **69**, 1255–1268.
- Monthioux, M., Landais, P., Monin, J.-C., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta. *Organic Geochemistry* **8**, 275–292.
- Monthioux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals. *Organic Geochemistry* **10**, 299–311.
- Müller, G., Irion, G., Förstner, U., 1972. Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment. *Naturwissenschaften* **59**, 158–164.
- Neto, E.V., 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.
- Obradović, J., Djurdjević-Colson, J., Vasić, N., 1997. Phytogenic lacustrine sedimentation - oil shales in Neogene from Serbia, Yugoslavia. *Journal of Paleolimnology* **18**, 351–364.
- Obradović, J., Vasić, N., 2007. *Jezerski baseni u neogenu Srbije*. Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd.
- Oja, V., 2015. Examination of molecular weight distributions of primary pyrolysis oils from three different oil shales via direct pyrolysis Field Ionization Spectrometry. *Fuel* **159**, 759–765.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1979. The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* **51**, 709–729.

- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1982. Predictive microbial biochemistry – from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences* **7**, 236–239.
- Pakdel, H., Roy, C., Kalkreuth, W., 1999. Oil production by vacuum pyrolysis of Canadian oil shales and fate of the biological markers. *Fuel* **78**, 365–375.
- Pan, C., Zhang, M., Peng, D., Yu, L., Liu, J., Sheng, G., Fu, J., 2010. Confined pyrolysis of Tertiary lacustrine source rocks in the Western Qaidam Basin, Northwest China: Implications for generative potential and oil maturity evaluation. *Applied Geochemistry* **25**, 276–287.
- Parsi, Z., Hartog, N., Górecki, T., Poerschmann, J., 2007. Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter - A comparison of different approaches. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **79**, 9–15.
- Patterson, J.M., Haidar, N.F., Papadopoulos, E.P., Smith, W.T.J., 1973. Pyrolysis of Phenylalanine, 3,6-Dibenzyl-2,5-piperazinedione and Phenethylamine. *Organic Geochemistry* **38**, 663–671.
- Patterson, J.H., Ramsden, A.R., Dale, L.S., Fardy, J.J., 1986. Geochemistry and mineralogical residences of trace elements in oil shales from Julia Creek, Queensland, Australia. *Chemical Geology* **55**, 1–16.
- Patterson, J.H., 1994. A review of the effects of minerals in processing of Australian oil shales. *Fuel* **73**, 321–327.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin* **70**, 318–329.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey.
- Peters, K.E., Cassa, M.R., 1994. Applied Source Rock Geochemistry. In: *The Petroleum System-from Source to Trap* (L.B. Magoon, W.G. Dow, eds.). American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, Tulsa, 93–120.

- Peters, K.E., Cunningham, A.E., Walters, C.C., Jigang, J., Zhaoan, F., 1996. Petroleum systems in the Jiangling-Dangyang area, Jiangnan Basin, China. *Organic Geochemistry* **24**, 1035–1060.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005a. *The Biomarker Guide, Volume 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. University press, Cambridge.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005b. *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Peters, K.P., Rodriguez, L.B., 2017. Programmed Temperature Pyrolysis. In: *Encyclopedia of Petroleum Geoscience*. (R. Sorkhabi, ed.), Springer International Publishing AG 2017, DOI 10.1007/978-3-319-02330-4_7-1
- Petrović, M., 2012. *Reserve report for the Aleksinac oil shale – "Dubrava" field*. JP PEU, Resavica.
- Pfendt, P.A., Krsmanović, V.D., Vitorović, D., 1988. Indication of reducing conditions in early diagenesis: The Aleksinac oil shale as example. *Organic Geochemistry* **13**, 791–799.
- Pfendt, P.A., Polić, P., Krsmanović, V.D., Vitorović, D., 1990. Metal-organic matter interactions in the formation of an oil shale deposit. *Organic Geochemistry* **16**, 621–629.
- Philp, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra*. Elsevier, Amsterdam.
- Philp, R.P., 1987. A review of biomarkers in kerogens as determined by pyrolysis-gas chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **11**, 93–108.
- Püttmann, W., Villar, H., 1987. Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 3023–3029.

- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982a. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1–10.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., 1982b. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1831–1348.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, P. Albrecht, C. Cornford, K. de Groot, G. Eglinton, E. Galimov, D. Leythaeuser, R. Pelet, G. Speers, eds.). John Wiley and Sons, Chichester, 504–512.
- Radke, M., 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: *Advances in Petroleum Geochemistry* (J. Brooks, D. Welte, eds.), Academic Press, New York, 141–207.
- Rajeshwar, K., 1983. Thermal analysis of coals, oil shales and oil sands. *Thermochimica Acta* **63**, 97–112.
- Rao, C.P., 1996. *Modern carbonates, tropical, temperate, polar: introduction to sedimentology and geochemistry*. University of Tasmania, Tasmania.
- Remy, R.R., Ferrell, R.E., 1989. Distribution and origin of analcime in marginal lacustrine mudstones of the Green River Formation, south-central Uinta Basin, Utah. *Clays and Clay Minerals* **37**, 419–432.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E., 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature* **352**, 425–427.
- Rohmer, M., 1987. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. In: *Surface Structures of Microorganisms and Their Interactions with the Mammalian Host* (E. Schriener et al., ed.), VSC Publishing, Weinlein, Germany, 227–242.
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P., Ourisson, G., 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology* **130**, 1137–1150.

- Rohmer, M., Bisseret, P., Neunlist, S., 1992. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum: A Tribute to Wolfgang K. Seifert* (J.M. Moldowan, P. Albrecht, R.P. Philp, eds.). Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1–17.
- Rontani, J.-F., Giusti, G., 1987. Photosensitized oxidation of pristane in seawater: effect of photochemical reactions on tertiary carbons. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **40**, 107–120.
- Rontani, J.-F., Giral, P.J.-P., 1990. Significance of Photosensitized Oxidation of Alkanes During the Photochemical Degradation of Petroleum Hydrocarbon Fractions in Seawater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **42**, 61–68.
- Rovere, C.E, Crisp, P.T, Ellis, J., Bolton, P.D., 1983. Chemical characterization of shale oil from Condor, Australia. *Fuel* **62**, 1274–1282.
- Rudarski institut Beograd, 1981. Preliminarna tehnoekonomska studija retortovanja uljnih škriljaca modifikovanom metodom *in situ* u Rudarskom basenu Aleksinac – finalni izveštaj.
- Rullkötter, J., Marzi, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry* **13**, 639–645.
- Šaban, M., Porter, S., Costello, C., Djuričić, M., Vitorović, D., 1980. Polar constituents isolated from Aleksinac oil shale. *Physics and Chemistry of the Earth* **12**, 559–566.
- Sari, A., Aliyev, S.A., 2006. Organic geochemical characteristics of the Paleocene–Eocene oil shales in the Nallıhan Region, Ankara, Turkey. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **53**, 123–134.
- Sarı, A., Moradi, V., Akkaya, P., 2015. Evaluation of source rock potential, matrix effect and applicability of gas oil ratio potential factor in Paleocene–Eocene bituminous shales of Çamalan Formation, Nallıhan – Turkey. *Marine and Petroleum Geology* **67**, 180–186
- Schmidt, K., 1978. Biosynthesis of carotenoids. In: *Photosynthetic Bacteria* (Clayton, R.K., Sistrom W.R., eds.), Plenum Press, New York, 729–750.

- Schwarzbauer, J., Jovančičević, B., 2015. *Fossil Matter in the Geosphere*. Springer, Heidelberg.
- Sert, M., Ballice, L., Yüksel, M., Sağlam, M., 2009. Effect of mineral matter on product yield and composition at isothermal pyrolysis of turkish oil shales. *Oil Shale* **26**, 463–474.
- Shanmugam, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related oil, Gippsland Basin, Australia. *AAPG Bulletin* **69**, 1241–1254.
- Shpirt, M.Y., Punanova, S.A., 2007. Comparative Assessment of the Trace-Element Composition of Coals, Crude Oils, and Oil Shales. *Solid Fuel Chemistry* **41**, 267–279.
- Shpirt, M.Y., Punanova, S.A., Strizhakova, Yu.A., 2007. Trace Elements in Black and Oil Shales. *Solid Fuel Chemistry* **41**, 119–127.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1989. The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts. II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironmental and maturity indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1323–1341.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1989. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1443–1455.
- Sinninghe Damsté, J.S., Keely, B.J., Betts, S.E. Baas, M., Maxwell, J.R., de Leeuw, J.W., 1993. Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity. *Organic Geochemistry* **20**, 1201–1215.
- Sinninghe Damsté, 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.

- Siskin, M., Katritksy, A.R., 1995. Aqueous organic chemistry: Geochemical aspects. In: *Composition, Geochemistry, and Conversion of Oil Shales* (C. Snape, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 313.
- Skala, D., Kopsch, H., Sokić, M., Neumann, H.J., Jovanović, J.A., 1990. Kinetics and modelling of oil shale pyrolysis. *Fuel* **69**, 490–496.
- Skala, D., Bastić, M., Jovanović, J., Rahimian, I., 1993. Pyrolysis of oil shale in a microretorting unit. *Fuel* **72**, 829–835.
- 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. *XII Geological Congress, Buenos Aires, Argentina. Book of Proceedings*, 407–411.
- Song, D.Y., Ma, Y.J., Yong, Q., Wang, W.F., Zheng, C.G., 2011. Volatility and mobility of some trace elements in coal from Shizuishan power plant. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **39**, 328–332.
- Speight, G.J., 2012. *Shale Oil Production Processes*, Elsevier, New York, USA.
- Stojanović, K., Jovančičević, B., Vitorović, D., Pevneva, G., Golovko, J., Golovko, A., 2007. New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (South eastern Pannonian Basin, Serbia). *Geochemistry International* **45**, 781–797.
- Stojanović, K., Šajnović, A., Sabo, T. J., Golovko, A., Jovančičević, B., 2010. Pyrolysis and catalyzed pyrolysis in the investigation of a Neogene shale potential from Valjevo-Mionica basin, Serbia. *Energy Fuel* **24**, 4357–4368
- Strizhakova, Y.A., Usova, T.V., 2008, Current Trends in the Pyrolysis of Oil Shale, Review. *Solid Fuel Chemistry* **42**, 197–201.
- Sugden, M.A., Tabolt, H.M. Farrimond, P., 2005. Flash pyrolysis – a rapid method for screening bacterial species for the presence of bacteriohopanepolyols. *Organic Geochemistry* **36**, 975–979.

- Sun, Y.-H., Bai, F.-T., Lü, X.-S., Li, Q., Liu, Y.-M., Guo, M.-Y., Guo, W., Liu, B.-C., 2015. A Novel Energy-Efficient Pyrolysis Process: Self-pyrolysis of Oil Shale Triggered by Topochemical Heat in a Horizontal Fixed Bed. *Scientific Reports* **5**, 1–8.
- Sykesa, R., Snowdon, L.R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry* **33**, 1441–1455.
- Talbot, M.R., 1988. The origin of lacustrine oil source rocks: evidence from the lakes of tropical Africa. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks. Geological Society of London Fleet*, (A.J., Kelts, K., Talbot, M.R., eds.), *Special Publication* **40**, 29–43.
- Taylor, S.R., McKennan, S.M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* **33**, 241–265.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Peakman, T.M., Maxwell, J.R., 1986. Anomalies in steroid and humanoid maturity indices. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 853–855.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* **330**, 641–643.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J., 1988. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2543–2548.
- 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.
- Thakur, D., Nuttall, H.E., 1987. Kinetics of pyrolysis of Moroccan oil-shale by thermogravimetry. *Industrial & Engineering Chemistry* **26**, 1351–1356.
- Tišljar, J., 2001. *Sedimentology of Carbonates and Evaporites*. Institute of Geology, Zagreb.

- Tissot, B., J. Espitalie, 1975. L'evolution thermique de la matière organique des sediments: applications d'une simulation mathématique. *Revue Institut Francais du Petrole* **30**, 743–777.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Tiwari, P., Deo, M., 2012. Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA–MS. *Fuel* **94**, 333–341.
- Tuo, J., Li Q., 2005. Occurrence and distribution of long-chain acyclic ketones in immature coals. *Applied Geochemistry* **20**, 553–568.
- United States Environmental Protection Agency, 1977. Trace elements associated with oil shale and its processing, Denver Research Institute, Colorado, USA.
- Vallner, L., Gavrilova, O., Vilu, R., 2015. Environmental risks and problems of the optimal management of an oil shale semi-coke and ash landfill in Kohtla-Järve, Estonia. *Science of the Total Environment* **524–525**, 400–415.
- van Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R., Kagi, R. I., 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* **30**, 1213–1227.
- van de Meent, D., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1980. Origin of unsaturated isoprenoid hydrocarbons in pyrolysates of suspended matter and surface sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry* (A.G. Douglas, J.R. Maxwell, eds.), Pergamon Press, Oxford, 469–474.
- van Kaam-Peters, H.M.E., Sinninghe Damsté, J.S., 1997. Characterisation of an extremely organic sulphur-rich, 150 Ma old carbonaceous rock: palaeoenvironmental implications. *Organic Geochemistry* **27**, 371–397.
- Vandenbroucke, M., 2003. Kerogen: from Types to Models of Chemical Structure. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* **58**, 243–269.

- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure, Review. *Organic Geochemistry* **38**, 719–833.
- Vitorović, D., Jovančičević, B., 2005. *Osnovi organske geohemije*. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Volkman, J. K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* **9**, 83–99.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1993. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Organic Geochemistry* **20**, 7–15.
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* **60**, 495-506.
- Volkman, J.K., 2014. Acyclic isoprenoid biomarkers and evolution of biosynthetic pathways in green algae of the genus *Botryococcus*. *Organic Geochemistry* **75**, 36–47.
- Volkman, J.K., Zhang, Z., Xie, X., Qin, J., Borjigin, T., 2015. Biomarker evidence for *Botryococcus* and a methane cycle in the Eocene Huadian oil shale, NE China. *Organic Geochemistry* **78**, 121–134.
- Vučelić, D., Marković, V., Vučelić, D., Spiridonović, D., Jovančičević, B., Vitorović, D., 1992. Investigation of catalytic effects of indigenous minerals in the pyrolysis of Aleksinac oil shale organic matter. *Organic Geochemistry* **19**, 445–453.
- Vuković, N., Životić, D., Mendonça Filho, J.G., Kravić-Stevović, T., Hámor-Vidó, M., de Oliveira Mendonça, J., Stojanović, K., 2016. The assessment of maturation changes of humic coal organicmatter — Insights from closed-system pyrolysis experiments. *International Journal of Coal Geology* **154–155**, 213–239.
- Vyazovkin, S., 2012. Thermogravimetric Analysis. In *Characterization of Materials*, (E. Kaufmann, ed.), John Wiley & Sons.

- Wang, R., Fu, J., 1997. Variability in biomarkers of different saline basins in China. *International Journal of Salt Lake Research* **6**, 25–53.
- Wang, S., Jiang X., Han X., Tong J., 2012. Investigation of Chinese oil shale resources comprehensive utilization performance. *Energy* **42**, 224–232.
- Wang, C.-Z., Lan, J.-H., Wu, Q.-Y., Luo, Q., Zhao, Y.-L., Wang, X.-K., Chai, Z.-F., Shi, W.-Q. 2014. Theoretical Insights on the Interaction of Uranium with Amidoxime and Carboxyl Groups. *Inorganic Chemistry* **53**, 9466–9476.
- Waples, D.W., 1985. *Geochemistry in petroleum exploration*. Springer, Netherlands.
- Weaver, C.E., 1989. "Authigenic Marine physils" physils. In: *Developments in Sedimentology 44: Clays, Muds, and Shales* (C.E. Weaver, ed.). Elsevier, Amsterdam, 345–414.
- Whitehead, E.V., 1974. The structure of petroleum pentacyclanes. In: *Advances in Organic Geochemistry 1973* (B. Tissot, F. Bienner, eds.), Editions Technip, Paris, 225–243.
- Williams, P.T., Ahmad, N., 1999. Influence of process conditions on the pyrolysis of Pakistani oil shales. *Fuel* **78**, 653–662.
- Williams, P.T., Ahmad, N., 2000. Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis. *Applied Energy* **66**, 113–133.
- Wingert, W.S, Pomerantz, M., 1986. Structure and significance of some twenty-one and twenty-two carbon petroleum steranes. *Geochim Cosmochim Acta* **50**, 2763–2769
- Wolela, A., 2010. Sedimentation, organicmaturity, and petroleum potential of the Oligocene–Miocene oil shale deposits, Yayu Basin, southwestern Ethiopia. *AAPG Bulletin* **94**, 643–663.
- Wolf, G.A., Lamb, N.A., Maxwell, J.R., 1986. The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbons 1. 4-methyl steranes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 335–342.

Wornat, M.J., Mikolajczak, C.J., Vernaglia, B.A., Kalish, M.A., 1999. Detection of Benz[f]indene among the Pyrolysis Products of Coal and Anthracene. *Energy Fuels* **13**, 1092–1096.

www.nationalgeographic.org

www.enefit.com/oil-shale

www.enefit.jo

www.geology.utah.gov/resources/energy/oil-shale/

www.oresomeresources.com

www.qer.com

Xu, J., Sun, Y., Kalkreuth, W., 2011. Characteristics of trace elements of the No. 6 Coal in the Guanbanwusu Mine, Junger Coalfield, Inner Mongolia. *Energy Exploration & Exploitation* **29**, 827–842

Xu, L., Reddy, C.M., Farrington, J.W., Frysinger, G.S., Gaines, R.B. Johnson, C.G. , Nelson, R.K., Eglinton, T.I., 2001. Identification of a novel alkenone in Black Sea sediments. *Organic Geochemistry* **32**, 633–645

Yamada, K., Ishiwatari, R., Matsumoto, K., Naraoka, H., 1997. $\delta^{13}\text{C}$ Records of diploptene in the Japan Sea sediments over the past 25 kyr. *Geochemical Journal* **31**, 315–321.

Yan, J.W., Jiang, X.M., Han, X.X., Liu, J.G., 2013. A TG–FTIR investigation to the catalytic effect of mineral matrix in oil shale on the pyrolysis and combustion of kerogen. *Fuel* **104**, 307–317.

Yawanarajah, S.R., Kruger, M.A., 1994. Lacustrine shales and oil shales from Stellarton Basin, Nova Scotia, Canada: organofacies variations and use of polyaromatic hydrocarbons as maturity indicators. *Organic Geochemistry* **21**, 153–170.

Yen, T.F., Chilingarian, G.V., 1976, *Oil Shale*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands.

- Ying, G.G., Fan, P., 1993. Origin of ketones in sediments of Qinghai Lake. *Science in China (Series B)* **36**, 237–241.
- Zander, J.M., Caspi, E., Pandey, G.N., Mitra, C.R., 1969. The presence of tetrahymanol in *Oleandra wallichii*. *Phytochemistry* **8**, 2265–2267.
- Zhang, Z., Volkman, J.K., Greenwood, P.F., Hu, W., Qin, J., Borjigin, T., Zhai, C., Liu, W., 2014. Flash pyrolysis of kerogens from algal rich oil shales from the Eocene Huadian Formation, NE China. *Organic Geochemistry* **76**, 167–172
- Zhang, Z., Volkman, J.K., Xie, X., Snowdon, L.R., 2016. Stepwise pyrolysis of the kerogen from the Huadian oil shale, NE China: Algaenan-derived hydrocarbons and mid-chain ketones. *Organic Geochemistry* **91**, 89–99
- Zhang, Z., Volkman, J.K., 2017. Algaenan structure in the microalga *Nannochloropsis oculata* characterized from stepwise pyrolysis *Organic Geochemistry* **104**, 1–7.
- Zeng, Y., Fu, X., Zeng, S., Du, G., Chen, J., Zhang, Q., Zhang, Y., Yao, Y., 2011. Organic geochemical characteristics of the Bilong Co oil shale (China): implications for paleoenvironment and petroleum prospects. *Oil shale* **28**, 398–414.
- Zheng, D., Li, S., Ma, G., Wang, H., 2012. Autoclave pyrolysis experiments of Chinese liushuhe oil shale to simulate in-situ underground thermal conversion. *Oil shale* **29**, 103–114.
- Zubkova, V., Grigoreva, E., Strojwas, A., Czaplicka, M., Prezhdo, V., Pruszkowska, J., 2013. Some aspects of catalytic activity of pyrolyzed coals. *Thermochimica Acta* **569**, 78–84.
- Žujović, Z., Srejić, R., Vučelić, D., Vitorović, D., Jovančićević, B., 1995. Structural analysis of Aleksinac oil shale kerogen by high-resolution solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Fuel* **74**, 1903–1909.
- Žujović, Z., Srejić, R., Vučelić, D., Jovančićević, B., Vitorović, D., 1998. Influence of depyritization on NMR relaxation parameters of Aleksinac oil shale kerogen. *Fuel* **77**, 1001–1003.

Biografija

Gordana (Đorđe) Gajica, rođena je 20.09.1985. godine u Kninu, Republika Hrvatska. Osnovnu školu završila je u Erdeviku, a srednju medicinsku školu „Beograd” u Beogradu. Na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer diplomirani hemičar za životnu sredinu, diplomirala je 2010. godine na temu „Geohemijska karakterizacija sedimentnih stena Loparskog basena, Bosna i Hercegovina (bušotina Pot1)” sa ocenom 10 i ukupnom prosečnom ocenom 8,59. Iste godine upisala je doktorske studije, smer doktor hemijskih nauka.

Od januara 2011. godine zaposlena je u Centru za hemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u okviru nacionalnog projekta pod nazivom „Geohemijsko ispitivanje sedimenata – fosilna goriva i zagađivači životne sredine”. U zvanje istraživač-saradnik izabrana je 2014. godine.

U okviru naučno-istraživačkog rada bavi se organskom geohemijom i hemijom životne sredine. Objavila je pet naučnih radova u časopisima sa SCI liste i imala je preko dvadeset saopštenja na međunarodnim konferencijama i konferencijama od nacionalnog značaja.

Bila je učesnik na međunarodnim projektima: „Modernizacija poslediplomskih studija hemije i njoj srodnih programa” (TEMPUS, 2010–2013), „Mreža za obrazovanje i obuku javnih laboratorija iz oblasti životne sredine” (TEMPUS, 2012–2016), „Biohemijsko ponašanje u životnoj sredini i geomikrobiološki odgovori na kombinovano zagađenje teškim metalima, organskim zagađujućim supstancama i flotacionim reagensima usled tipične eksploatacije obojenih metala u rudarsko-topioničarskom basenu” (bilateralni projekat između Republike Srbije i Narodne Republike Kine, 2015–2017) i „Geohronološka ispitivanja jezgra sedimenata Đerdapskog jezera – rekonstrukcija istorijskog zagađenja” (bilateralni projekat između Republike Srbije i Savezne Republike Nemačke, 2016–2017).

Trenutno je angažovna na međunarodnom projektu „Umrežavanje za prevazilaženje tehničkih i društvenih barijera u obrazovanju iz analitičke hemije – NETCHEM” (ERASMUS+, 2016–2019).

Dodatno je angažovana u nastavi hemije na Hemijskom fakultetu kao asistent na vežbama iz predmeta Organske zagađujuće supstance (od 2012. godine), Hemodinamika zagađujućih supstanci (2014. godine), Organska geochemija i naftne zagađujuće supstance (od 2014. godine), kao i u radu sa studentima u toku izrade završnih i master radova. Učestovala je u izradi 13 završnih i diplomskih radova i 21 master rada.

Član je Srpskog hemijskog društva i Evropske asocijacije za hemiju životne sredine.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisana Gordana Đ. Gajica

Broj indeksa DH 11/2010

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

**Proučavanje naftno-gasnog potencijala povlatnog sloja uljnih šejlova ležišta
„Aleksinac”**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda



U Beogradu, 10.12.2017.

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Gordana Đ. Gajica

Broj indeksa: DH 11/2010

Studijski program: Doktor hemijskih nauka

Naslov rada: Proučavanje naftno-gasnog potencijala povlatnog sloja uljnih šejlova ležišta „Aleksinac”

Mentor: dr Branimir Jovančićević

Potpisana: Gordana Gajica

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda



U Beogradu, 10.12.2017.

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju po naslovom:

Proučavanje naftno-gasnog potencijala povlatnog sloja uljnih šejlova ležišta „Aleksinac”

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda



U Beogradu, 10.12.2017.

1. Autorstvo – Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerade.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerade. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.