

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET



Ramadan Musbah M. Saheed

**Geohemijska karakterizacija sirovih nafti iz
naftnog polja Šarara-C, basen Murzuk,
jugozapadna Libija**

doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Ramadan Musbah M. Saheed

**Geochemical characterization of crude oils
from the Sharara-C oil field, Murzuk Basin,
southwestern Libya**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

MENTORI I KOMISIJA ZA ODBRANU DOKTORSKE DISERTACIJE

Mentori:

Dr Branimir Jovančičević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

Dr Tatjana Šolević-Knudsen, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu

Članovi Komisije:

Dr Ksenija Stojanović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

Dr Dragan Životić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet

Dr Goran Roglić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

Datum odbrane:

DOCTORAL DISSERTATION SUPERVISORS AND DEFENSE COMMITTEE

Supervisors:

Dr. Branimir Jovančičević, full professor
University of Belgrade - Faculty of Chemistry

Dr. Tatjana Šolević-Knudsen, science advisor
Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy
University of Belgrade

Members of the Committee:

Dr. Ksenija Stojanović, full professor
University of Belgrade - Faculty of Chemistry

Dr. Dragana Životić, full professor
University of Belgrade - Faculty of Mining and Geology

Dr. Goran Roglić, full professor
University of Belgrade - Faculty of Chemistry

Defense date:

Zahvalnica

Ova doktorska teza je rađena na Katedri za primenjenu hemiju Univerziteta u Beogradu, Hemijskog fakulteta. Temu za rad su predložili mentori ove teze, profesor dr Branimir Jovaaančićević i dr Tatjana Šolenjvić Knudsen, naučni saavetnik. Zahvaljujem se mentorima na velikoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dela ove teze, prilikom priprema publikacija i prilikom obrade podataka i pisanja teze.

Posebu zahvalnost izražavam profesoru Jovančićeviću što mi je pomogao oko dolaska u Srbiju na doktorske studije.

Zahvalnost izražavam i Hans Peter Nytoft iz Geological Survey of Denmark and Greenland, Kopenhagen, Danska, što nam je omogućio da uradimo GC-MS-MS analize alifatičnih i aromatičnih frakcija.

Zahvaljujem se svim kolegama iz laboratorije 632 Hemijskog fakulteta i svim članovima Katedre za primenjenu hemiju i članovima istraživačke grupe Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju na pomoći i gostoprimstvu koju su mi pružali tokom svih ovih godina.

Thank-you note

This doctoral thesis was done at the Department of Applied Chemistry, University of Belgrade, Faculty of Chemistry. The topic for the work was proposed by the supervisors of this thesis, Professor Dr. Branimir Jovančičević and Dr. Tatjana Šolević Knudsen, scientific advisor. I would like to thank the supervisors for their great help during the experimental work of this thesis, during the preparation of publications and during data processing and thesis writing.

I express my special gratitude to Professor Jovančičević for helping me come to Serbia for doctoral studies.

I am also grateful to Hans Peter Nytoft from the Geological Survey of Denmark and Greenland, Copenhagen, Denmark, for allowing us to perform GC-MS-MS analyzes of aliphatic and aromatic fractions.

I would like to thank all colleagues from laboratory 632 of the Faculty of Chemistry and all members of the Department of Applied Chemistry and members of the research group of the Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy for the help and hospitality they have provided me all these years.

Geohemijska karakterizacija sirovih nafte iz naftnog polja Šarara-C, basen Murzuk, jugozapadna Libija

Sažetak

Ispitivanja u okviru ove disertacije obuhvatila su nafte iz naftnog polja Šarara-C, basen Murzuk, jugozapadna Libija. Prvi put ove nafte su organsko-geohemijski okarakterisane primenom grupnih korelacionih parametara i specifičnih korelacionih parametara koji se određuju na osnovu raspodele i obilnosti bioloških markera tipa normalnih alkana, izoprenoidnih alifatičnih alkana, sterana i terpana i raspodele i obilnosti fenantrenskih i naftalenskih izomera.

Zbog izuzetno teških, ratnih okolnosti u Libiji, uzorkovanje je predstavljalo posebno složenu fazu. Ono je obuhvatilo obezbeđivanje osnovnih geoloških podataka radi definisanja širih geoloških postavki („geological setting“) neophodnih za uspešnu korelaciju nafta-nafta. Nakon toga sledio je postupak koji obuhvata odvajanje nafte od specifično teže vode i izolovanje frakcija zasićenih ugljovodonika i aromata metodom hromatografije na stubu. Analiza bioloških markera koji se u izolovanim frakcijama nalaze u dominantnoj količini (na primer normalni alkani i izoprenoidni alkani u alkanskoj frakciji), kao i fenantrenskih i naftalenskih izomera (u aromatičnoj frakciji) izvedene su klasičnim instrumentalnim tehnikama kakva je gasnohromatografsko-masenospektrometrijska (GC-MS). Međutim, za analizu onih jedinjenja koja se u nafti, odnosno u njenim frakcijama, nalaze u tragovima bila je potrebna upotreba GC-MS-MS instrumentalne tehnike. Ovaj deo istraživanja urađen je u Geological Survey of Denmark and Greenland.

Libija je jedan od najvećih proizvođača sirove nafte. Uprkos ovoj činjenici sirove nafte iz najvećeg broja njenih naftnih polja do sada nisu detaljnije organsko-geohemijski ispitivane. Samim tim nije im potpunije definisano preklo, sredina taloženja, stepen maturisanosti, stratigrafska pripadnost ili stepen biodegradacije.

Ispitivane nafte nisu bile izložene biodegradaciji, generisane su iz mešovite terestrijalne/marinske prekursorske biomase, i staložene su u suboksičkoj sredini. Veliki sadržaj tricikličnih terpana, i odnos steran/hopan >1 potvrdili su marinsku sredinu taloženja. Odsustvo oleanana i drugih biomarkera koji potiču od angiospermi ukazalo je na izvorne stene iz doba Jure. Nafte su generisane u glavnoj fazi „naftnog prozora“, sa naznakama da su na njihovu termičku zrelost mogli da utiču i drugi procesi osim termičkog sazrevanja.

Radi ispitivanja organsko-geohemijske homogenosti svih nafte naftnih polja u Libiji, ove nafte su korelisane i sa naftama basena Sirte, koje su geohemijski okarakterisane u ranijim studijama.

Ključne reči: organska geohemija, korelacija naft-nafta, Šarara-C, basen Murzuk, jugozapadna Libija, biološki markeri, normalni alkani, izoprenoidni alifatični alkani, sterani, terpani, izomeri fenantrena i naftalena.

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Primenjena hemija

Geochemical characterization of crude oils from the Sharara-C oil field, Murzuk Basin,
southwestern Libya

Abstract

Investigations within this doctoral dissertation included crude oils from the Sharara-C oil field, Murzuk Basin, southwestern Libya. For the first time, these oils were organic-geochemically characterized using group correlation parameters and specific correlation parameters determined based on the distribution and abundance of biological markers such as normal alkanes, isoprenoid aliphatic alkanes, steranes and terpanes, and the distribution and abundance of phenanthrene and naphthalene isomers.

Organic-geochemical investigations began with sampling. In such case, due to the extremely difficult, wartime circumstances in Libya, it represented a particularly complex phase. It included the provision of basic geological data to define the broader geological setting necessary for successful oil-oil correlation. This was followed by a procedure that includes the separation of oil from specifically heavier water and the isolation of fractions of saturated hydrocarbons and aromatics by column chromatography. The analysis of biological markers that are found in a dominant amount in the isolated fractions (for example normal alkanes and isoprenoid alkanes in the aliphatic fraction), as well as phenanthrene and naphthalene isomers (in the aromatic fraction) were performed using classic instrumental techniques such as gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). However, the use of GC-MS-MS instrumental technique was required for the analysis of those compounds that are found in trace amounts in oil, i.e. in its fractions. This part of the research was done in the Geological Survey of Denmark and Greenland.

Libya is one of the largest producers of crude oil. Despite this fact, the crude oil from the largest number of its oil fields has not been analyzed organic-geochemically in detail. Therefore, their biological precursors, depositional environment, degree of thermal maturity, age or degree of biodegradation has not been more fully defined.

The obtained results showed that the examined oils were not exposed to biodegradation, and that they were generated from mixed terrestrial/marine precursor biomass deposited in the suboxic, environment. The high content of tricyclic terpanes, and the sterane/hopane ratio >1 confirmed the marine depositional settings. The absence of oleanane and other angiosperm-derived biomarkers indicated Jurassic source rocks. The oils were generated in the main phase of the oil window, with indications that their thermal maturity may have been influenced by processes other than thermal maturation.

In order to examine the organic-geochemical homogeneity of all the oils of the oil fields in Libya, these oils were also correlated with the oils of the Sirte basin, which were geochemically characterized in earlier studies.

Key words: organic geochemistry, oil-oil correlation, Sharara-C oil field, Murzuk Basin, southwestern Libya, biological markers, normal alkanes, isoprenoid aliphatic alkanes, steranes, terpanes, phenanthrene and naphthalene isomers,

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Applied Chemistry

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Upotreba grupnih i specifičnih organsko-geohemijskih korelacionih parametara.....	3
2.1.1. Sastav nafte	3
2.1.2. Korelacioni parametri	4
2.2. Korelacija sirovih nafte jugoistočnog dela Panonskog basena (Srbija)	8
2.2.1. Parametri zasićenih ugljovodonika	8
2.2.2. Parametri aromatičnih ugljovodonika	15
3. EKSPERIMENTALNI DEO	17
3.1. Geološki opis ispitivane lokacije	20
3.2. Uzorci i metode	22
4. REZULTATI I DISKUSIJA	25
4.1. Basen Murzuk	25
4.1.1. Rezultati	25
4.1.1.1. <i>n</i> -Alkani i aciklični izoprenoidi	25
4.1.1.2. Diasterani i sterani	26
4.1.1.3. Terpani	29
4.1.1.4. Aromatični ugljovodonici	31
4.1.2. Diskusija	35
4.1.2.1. <i>n</i> -Alkani i aciklični izoprenoidi.....	35
4.1.2.2. Tip prekursorske organske supstance	36
4.1.2.3. Litologija i depoziciona sredina izvornih stena.....	38
4.1.2.4. Geološka starost izvornih stena	38
4.1.2.5. Procena termičke zrelosti izvornih stena.....	40
4.2. Basen Murzuk i basen Sirte – homogenost najvažnijih polja Libije	41
4.2.1. Rezultati.....	42
4.2.1.1. Basen Sirte.....	42
4.2.1.2. Basen Murzuk	46
4.2.1.3. Geohemijska homogenost	47
5. ZAKLJUČCI	48
6. LITERATURA	49

Content

1. INTRODUCTION	1
2. THEORETICAL PART	3
2.1. Use of group and specific organic-geochemical correlation parameters.....	3
2.1.1. Oil composition.....	3
2.1.2. Correlation parameters	4
2.2. Correlation of crude oils in the Pannonian basin (Southeastern part, Serbia)	8
2.2.1. Saturated hydrocarbon's parameters	8
2.2.2. Aromatic hydrocarbon's parameters	15
3. EXPERIMENTAL PART	17
3.1. Geological setting.....	20
3.2. Samples and methods.....	22
4. RESULTS AND DISCUSSION	25
4.1. Murzuq Basin.....	25
4.1.1. Results	25
4.1.1.1. <i>n</i> -Alkanes and acyclic isoprenoids.....	25
4.1.1.2. Diasteranes and steranes.....	26
4.1.1.3. Terpanes.....	29
4.1.1.4. Aromatic hydrocarbons	31
4.1.2. Discussion	35
4.1.2.1. <i>n</i> -Alkanes and acyclic isoprenoids	35
4.1.2.2. Precursor organic matter type.....	36
4.1.2.3. Source rock depositional environment and lithology	38
4.1.2.4. Source rock age.....	38
4.1.2.5. Source rock thermal maturity assessment	40
4.2. Murzuq Basin and Sirte Basin – homogeneity of the most important fields of Libya.....	41
4.2.1. Results.....	42
4.2.1.1. Sirte Basin	42
4.2.1.2. Murzuq Basin.....	46
4.2.1.3. Geochemical homogeneity	47
5. CONCLUSIONS	48
6. REFERENCES	49

1. UVOD

Geohemijska karakterizacija sirovih nafti je poglavlje od posebnog značaja u organskoj geohemiji. Uključuje proučavanje porekla i geološke istorije sirove nafte kao oblika organske materije u geosferi. Poreklo podrazumeva procenu prekursorske biomase i sredine taloženja, a geološka istorija se odnosi na procenu stepena maturacije, dužine puta migracije nafte od izvorne do rezervoarske stene, stepena promena u toku migracije, kao i procenu intenziteta promena nafte u samoj steni ležišta. Poslednje uključuje deasfaltovanje, ispiranje vodom, krakovanje i mikrobiološku degradaciju, odnosno biodegradaciju nafte. Poređenje sirove nafte na ovaj način se u organsko-geohemijskoj literaturi naziva „korelacija nafta-nafta“ (na primer: Tissot i Welte, 1984; Peters *i dr*, 2004; Waples, 1985; Schwarzbauer i Jovančević, 2015).

Imajući u vidu da je nafta organska supstanca geosfere koja nastaje kao krajnji proizvod transformacija u sedimentnim stenama kroz faze dijageneze, katageneze, uspešna organsko-geohemijska interpretacija u oblasti korelacija nafta-nafta podrazumeva dobru razumevanje i poznavanje svih drugih oblika organske supstance. To se pre svega odnosi na fulvo- i huminske kiseline, humin, kerogen, bitumen, gas i kondenzat.

Korelacija nafta-nafta može uključivati nafte iz istog naftnog polja, ili nafte iz različitih naftnih polja. Cilj je utvrđivanje sličnosti i razlika prema poreklu i geološkoj istoriji, a sve u cilju doprinosa otkrivanju novih ležišta nafte i gasa. Drugim rečima, ova istraživanja su deo prospekcijskih istraživanja ovih, uz gas najvažnijih fosilnih goriva.

Zbog rezervi nafte koje se nalaze u naftnim bušotinama, a zbog karakteristika važnih za dobijanje kvalitetnih rafinerijskih proizvoda, pre svega benzina, nafte koje pripadaju naftnim poljima Libije spadaju u grupu najvažnijih na svetskom nivou u kontekstu njihovog komercijalnog značaja. Polja i baseni kojima pripada libijska nafta su geografski i geološki veoma dobro proučeni i definisani (na primer, Clark-Loves, 2008; Hassan i Kendall, 2014; Davidson *i dr.*, 2000; Belaid *i dr.*, 2010; Mohamed, 2016). Deo do sada pronađene nafte, kao i naftna polja i nalazišta sa ovog lokaliteta, definisani su sa organsko-geohemijskog aspekta (na primer: Aboglila *i dr.*, 2010; 2018; 2019; 2020; Faraj *i dr.*, 2016; 2017). Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvataju korelaciju sirovih nafti sa naftnog polja Šarara-C, basen Murzuk (u literaturi na engleskom se češće naziva Murzuq basen), jugozapadna Libija.

U prvom delu rada detaljno su ispitana tri uzorka nafte sa naftnog polja Šarara-C (El Šarara). Na osnovu specifičnih korelacionih parametara izračunatih iz raspodele i obilnosti bioloških markera kao što su *n*-alkani i izoprenoidi, sterani i diasterani i terpani, kao i fenantren i metilfenantreni, i dibenzotiofen i metildibenzotiofeni, pokušano je da se definiše njihovo poreklo, kao i njihova geološka istorija. Za detaljnu analizu ovih jedinjenja korišćena je gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS) i gasna hromatografija sa tandemnom masenom spektrometrijom (GC-MS-MS).

U drugom delu teze, ove nafte, zajedno sa naftom polja Elephant, koje takođe pripadaju basenu Murzuk, korelisane su sa sa naftama iz polja Jakhira (dva uzorka) i polja Jalu-Gialo (jedan uzorak) koji pripadaju basenu Sirte. Ove nafte su geohemijski okarakterisane u ranijim istraživanjima (Faraj *i dr.*, 2016; 2017). Cilj je bio da se definiše nivo organsko-geohemijske homogenosti najvažnijih naftnih polja u Libiji. U tu svrhu korišćeni su grupni korelacioni parametri, API gustina, sadržaj asfaltena i grupni sastav nafte (sadržaj alkana, aromata i NSO

jedinjenja), kao i specifični korelacioni parametri određeni na osnovu raspodele i obilnosti *n*-alkana i izoprenoida, pristana, C₁₉ i fitana, C₂₀. Za analizu ovih jedinjenja korišćena je gasna hromatografija sa masenim spektrometrom (GC-MS).

2. TEORIJSKI DEO

U okviru teorijskog poglavlja ove teze, u prvom delu biće objašnjen sastav nafte, kao i upotreba grupnih i specifičnih organsko-geohemijskih korelacionih parametara. U drugom delu, kao primer, biće dat pregled najznačajnijih dosadašnjih istraživanja u oblasti korelacije nafte koja pripada jugoistočnom delu Panonskog basena na teritoriji Srbije.

2.1. Upotreba grupnih i specifičnih organsko-geohemijskih korelacionih parametara

2.1.1. Sastav nafte

Nafta je smeša velikog broja različitih organskih jedinjenja. Raspon količina pojedinačnih jedinjenja je veoma širok: od dominantnih jedinjenja (na primer *n*-alkana) do onih pronađenih u tragovima (na primer policiklični alkani tipa sterana i terpana). Međutim, čak i tako veliki broj jedinjenja može se svrstati u samo nekoliko grupa, odnosno frakcija. Najzastupljenija frakcija su zasićeni ugljovodonici, zatim aromati, i na kraju frakcija jedinjenja azota, sumpora, kiseonika (NSO). Ove tri frakcije se zajednički nazivaju malteni. Frakcija asfaltena je obično zastupljena sa manje od jednog procenta. To su kondenzovana heterociklična aromatična jedinjenja (Tabela 1) (na primer: Tissot i Welte, 1984; Peters *i dr*, 2004; Waples, 1985; Schvarzbauer i Jovančičević, 2015).

Tabela 1. Sastav nafte

Frakcija	Jedinjenja
<u>Malteni:</u>	
Alifatična frakcija	<i>n</i> -Alkani, izoprenoidi, sterani, terpani
Aromatična frakcija	Naftaleni, metil- i polimetil naftaleni, fenantreni, metil- i polimetilfenantreni, naftenoaromati
Polarna (NSO) frakcija	Porfirini, masne kiseline, alkoholi, ketoni, aldehidi, heterociklične komponente
<u>Asfalteni</u>	Kondezovane heterociklične aromatične komponente

Dominantna jedinjenja u frakciji alkana su *n*-alkani i izoprenoidni alifatični alkani pristan, C₁₉ i fitan, C₂₀. Policiklični alkani steranskog i diasteranskog tipa, kao i tri-, tetra- i pentaciklični diterpani i triterpani, uglavnom se nalaze u tragovima.

Dominantni aromati su fenantren i naftaleni sa njihovim metil-, dimetil-, trimetil- i tetrametil-izomerima. Aromatična jedinjenja sumpora male molekulske mase su takođe česti sastojci ove frakcije. Prisutni su i viši aromatični i naftenoaromatični ugljovodonici, posebno oni koji su postali od steroida.

NSO frakcija sadrži heteroatome azota, sumpora i kiseonika. Često se naziva polarnom frakcijom ili smolom. Porfirini, masne kiseline i različita jedinjenja sumpora su najistraženija jedinjenja u ovoj frakciji.

Veliki molekuli aromatične prirode sa heteroatomima čine većinu frakcije asfaltena. Imaju planarnu strukturu i zato su raspoređeni u „snopove“, molekule mase do oko 50.000.

Biološki markeri, ili skraćeno biomarkeri, imaju najveći značaj u ispitivanju porekla i geološke istorije nafte. To su ona jedinjenja koja su sačuvala svoj ugljovodonični skelet u poređenju sa svojim biološkim prekursorom. Ili šire, to su sva ona jedinjenja za koja je prekursor precizno određen. Najpoznatiji i najistraženiji i primenjeni biomarkeri u korelacionim studijama nafte dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Biološki markeri u sirovim naftama

Biološki markeri	Prekursori
<i>n</i> -Alkani	Voskovi kopnenih biljaka, lipidi algi
Izoprenoidi	Hlorofil, lipidi algi
Sterani	Steroidi
Terpani	Bakterijski triterpenoidi, ugljovodonici biljnih smola
Porfirini	Hlorofil
Naftenoaromati	Steroidi, terpenoidi

2.1.2. Korelacioni parametri

U korelacionim studijama nafte koriste se grupni i specifični korelacioni parametri. Grupni parametri se određuju na osnovu nekih opštih osobina nafte. Specifični parametri se određuju na molekulskom nivou i predstavljaju odnose različitih strukturnih i stereohemijskih izomera (obično bioloških markera). Najpoznatiji grupni i specifični korelacioni parametri dati su u tabeli 3 (na primer: Tissot i Welte, 1984; Peters *i dr.*, 2004; Waples, 1985; Schwarzbauer i Jovančićević, 2015).

Grupni korelacioni parametri određuju se primenom nekih opšteprihvaćenih laboratorijskih metoda. Na primer, API gustina se određuje metodom pikonmetra. Grupni sastav se određuje hromatografijom na koloni, asfaltenu taloženjem *n*-heptanom, a sumpor nekom od klasičnih metoda mikroanalize. Od grupnih parametara, samo određivanje $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ zahteva upotrebu

instrumentalne tehnike. Za određivanje ovog parametra koristi se masena spektrometrija (MS).

S druge strane, biološki markeri, kao i aromatični ugljovodonici, analiziraju se instrumentalnim tehnikama. *n*-Alkani, izoprenoidi, sterani, disterani, diterpani i triterpani se određuju GC-MS analizom alkanske frakcije, a fenantreni, naftaleni i njihovi metil- i polimetil-izomeri, GC-MS analizom aromatične frakcije. Najčešće se koristi metoda Single Ion Monitoring (SIM).

Tabela 3. Njapoznatiji korelacioni parametri nafti

Grupni	Specifični
API-gustina	<i>n</i> -Alkani
Sadržaj asfaltena	Isoprenoidi (pristan, C ₁₉ i fitan, C ₂₀)
Grupni sastav (sadržaj alkana, aromata i NSO-jedinjenja)	Sterani (diasterani) i terpani
Sumpor	Naftenoaromati
Odnos ugljikovih izotopa ¹³ C i ¹² C (δ ¹³ C _{PDB})	Porfirini

Kao što je već rečeno, na grupne parametre utiču skoro svi geohemijski faktori. Međutim, nisu svi „zavisni“ jednakim intenzitetom. Na primer, proces biodegradacije i dužina migracionog puta imaju najveći uticaj na API gustinu. Mikrobiološka razlaganja *n*-alkana u rezervoar stenama značajno smanjuje vrednost ovog parametra. Nasuprot tome, tokom migracije, kako teža i polarnija jedinjenja zaostaju, API gustina se povećava. Iz istog razloga se povećava količina lakše, alkanske frakcije, dok se sadržaj asfaltena smanjuje. Nafta koje potiču iz sredina sa povećanim salinitetom sadrže veću količinu sumpora (ali uglavnom ne više od 3%). Konačno, nafta koje su dostigla završne faze transformacije organske supstance (kasna katageneza i metageneza) sadrže veću količinu težeg izotopa ugljenika ¹³C, odnosno imaju višu vrednost δ¹³C_{PDB}.

Kao što je već pomenuto, specifični parametri su osetljiviji, odnosno njihove vrednosti zavise od manjeg broja geohemijskih faktora. Kada su u pitanju *n*-alkani, najvažniji parametar je Carbon Preference Index (CPI). Prikazuje raspodelu neparnih i parnih homologa u frakciji alkana. Nafta u čijem je formiranju učestvovala i biomasa kopnenog prekursora imaju blagu dominaciju neparnih homologa. CPI je nešto iznad jedan (oko 1,05). Maksimum u distribuciji je na višim homolozima (C₂₇, C₂₉ ili C₃₁). Kod marinskih nafti raspodela je ujednačena (CPI = 1,00), a maksimum je na C₁₆-C₁₉. Sa zrelošću, CPI teži ka jedinici i maksimum *n*-alkana se pomera na niže članove.

Odnos pristana i fitana najviše zavisi od sredine taloženja. Nafta koja potiču iz oksidacionih sredina imaju više pristana (Pr/Phyt > 1), a nafta koja potiče iz redukcionih sredina ima više

fitana ($Pr/Phyt < 1$). Takođe, sa zrelošću se povećava količina pristana, pa se taj odnos povećava. Konačno, nafte koje potiču iz morskih sredina imaju više fitana.

Najpouzdaniji izvorni i maturacioni parametri određuju se iz distribucije policikličnih alkana steranskog i triterpanskog tipa. Iz raspodela biolipidnih izomera sterana C_{27} - C_{29} $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ utvrđuje se veoma pouzdan izvorni parameter, pošto je poznato da C_{27} sterani uglavnom potiču od steroida morskih sredina, C_{28} iz jezerskih, a C_{29} iz kopnenih. S druge strane, tokom procesa sazrevanja, termodinamički manje stabilni biolipidni izomeri, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $(20R)$ se transformišu u stabilnije $14\beta(H)$, $17\beta(H)$, $(20S)$. Stoga se odnosi ovih izomera mogu koristiti za procenu termičke zrelosti cele nafte. Ovi procesi izomerizacije se nastavljaju dok se ne uspostavi ravnoteža. To znači da se navedeni parametri mogu koristiti u korelacione svrhe samo za nafte koje još nisu dostigle taj nivo zrelosti. Što se tiče sterana, treba reći da se tokom sazrevanja sterani mogu transformisati u termodinamički stabilnije diasterane (prelazak metil grupe sa trinaestog na četrnaesti atom ugljenika). Takve promene nastaju samo u prisustvu silikatnih minerala kao katalizatora. Odnos diasterana i sterana se takođe može koristiti kao parametar zrelosti.

Podjednako važni u korelacionim studijama nafte su terpani. Na primer, pouzdano je poznato da je u naftama u kojima je učestvovala i biomasa kopnenog prekursora, oleanan zastupljeniji od gamacerana. S druge strane, tokom maturacionih procesa, $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$, $(22R)$ moretani se menjaju u stabilnije $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, $(22S)$ hopane. Ova saznanja omogućavaju definisanja brojnih terpanskih odnosa kao parametara zrelosti.

Tokom maturacionih procesa dolazi i do aromatizacije sterana. Prvi ili treći prsten se aromatizuje, a zatim se formiraju triaromatični steroidi. U daljim procesima sazrevanja dolazi do krakovanja bočnih nizova mono- i triaromatičnih sterana. To znači da je u korelacionim studijama moguće koristiti ove steranske oblike za procenu zrelosti nafte.

Pregled najpoznatijih korelacionih parametara nafte dat je u tabeli 4 (na primer: Tissot i Welte, 1984; Peters *i dr.*, 2004; Waples, 1985; Schvarzbauer i Jovančičević, 2015).

Pored bioloških markera koji uglavnom pripadaju alifatičnoj frakciji, kao veoma pouzdani parametri za ocenu zrelosti nafte koriste se i metil-, dimetil-, trimetil- i tertrametil izomeri naftalena i fenantrena iz aromatične frakcije. Veliki broj maturacionih parametara se određuje na osnovu saznanja da se strukturne promene dešavaju tokom procesa maturacije, tokom kojih se α -metil izomeri transformišu u termodinamički stabilnije β -metil izomere. Takođe, tokom procesa maturacije dolazi do demetilovanja ovih aromatičnih ugljovodonika, pa se kao pouzdani parametri zrelosti koriste i odnosi sume izomera sa manjim brojem metil grupa i sume izomera sa većim brojem metil grupa.

Tabela 4. Neki specifični korelacioni parametri

Prmetri porekla, sredine taloženja, maturacije i biodegradacije
CPI
Pr/Fit
Pr/n-C ₁₇
Fit/n-C ₁₈
C ₃₁ hopan – 22S/(22S+22R)
Hopan/moretan
Ts/Tm
Oleanan/C ₃₀ hopan
Gamaceran/C ₃₀ hopan
C ₂₉ sterani – 20S/(20S+20R)
C ₂₉ sterani – ββ/(ββ+αα)
C ₂₇ diasteran/C ₂₇ steran
C ₂₇ /C ₂₉ αα 20R -steran
Monoaromatični steroidi – (C ₂₀ +C ₂₁)/(C ₂₆ -C ₂₉)
Triaromaomatični steroidi – (C ₂₀ +C ₂₁)/(C ₂₆ -C ₂₈)
Σ Triaromatični/ Σ monoaromatični steroidi

2.2. Korelacija sirovih nafte jugoistočnog dela Panonskog basena (Srbija)

2.2.1. Parametri zasićenih ugljovodonika

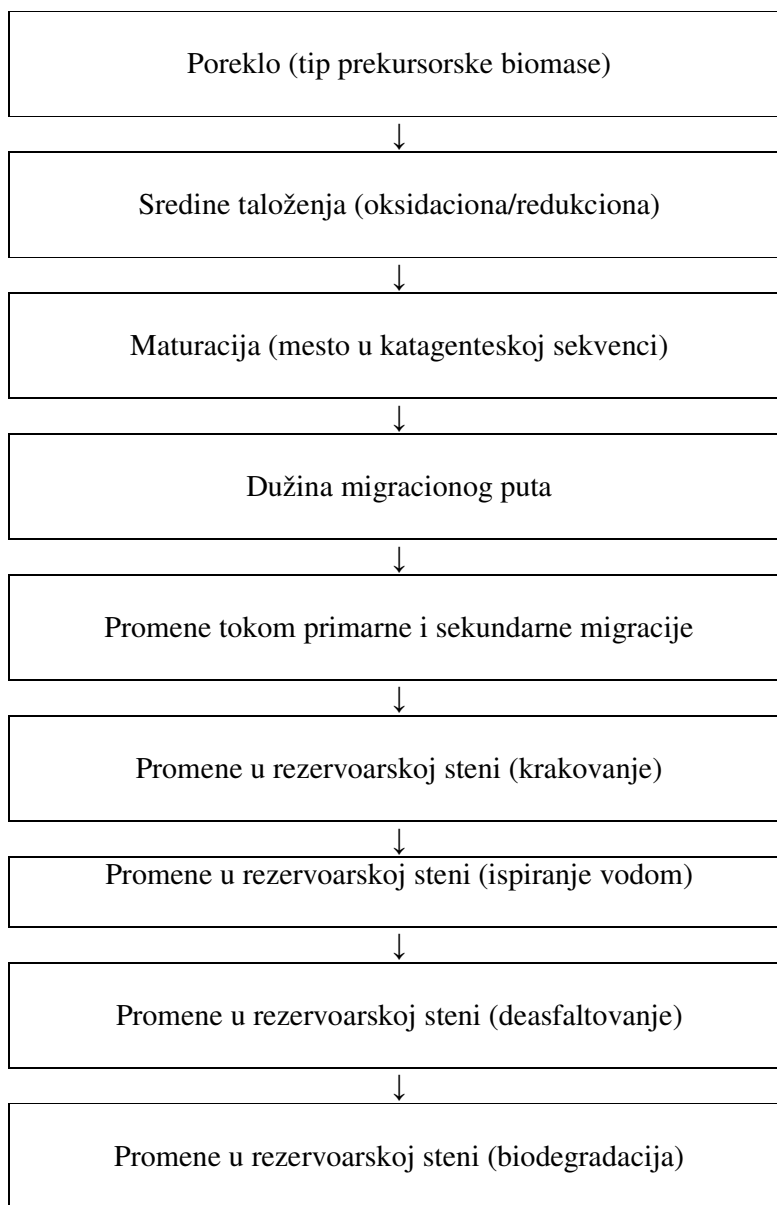
Korelacija nafte obuhvata poređenja na osnovu grupnih i specifičnih korelacionih parametara prema vrsti prekursorske biomase, prema sredini taloženja, stepenu termičke zrelosti (tj. položaju nafte u katagenetskoj fazi formiranja nafte), dužini migracionog puta (a samim tim i stepena promena tokom primarne i sekundarne migracije), kao i prema intenzitetu promena nafte u rezervoarskim stenama (krakovanje, ispiranje vodom, deasfaltovanje i biodegradacija) (Slika 1). Nafta sa istih naftnih polja ili sa različitih naftnih polja mogu se korelisati. Veoma važan segment u ovom pristupu je korelacija nafte sa bitumenima iz matičnih stena (na primer: Tissot i Welte, 1984; Peters *i dr.*, 2004; Waples, 1985; Schwarzbauer i Jovančičević, 2015). Ovo poglavlje iz organske geochemije može biti od velike koristi u prospekcijskom istraživanju nafte i gasa.

U ovom delu rada, kao primer, biće dat pregled najznačajnijih istraživanja u oblasti korelacija nafa-nafta vezanih za jugoistočni deo Panonskog basena na teritoriji Srbije.

Na teritoriji jugoistočnog dela Panonskog basena nafta se eksploatiše od sredine dvadesetog veka. Međutim, prva značajnija organsko-geochemijska istraživanja sprovedena su tek krajem osamdesetih godina (Šaban *i dr.*, 1987). U ovim studijama su po prvi put korišćeni biološki markeri kao što su sterani, diasterani, diterpani (tri- i tetraciklični) i triterpani (pentaciklični) za određivanje specifičnih korelacionih parametara. Uzorci nafte su označeni slovima A, B, C, D i E. Radilo se o naftama Banatske depresije A - D (15 uzoraka) i naftama iz Kostolačke depresije E (4 uzorka). Pored toga, specifični korelacioni parametri su određeni iz raspodela i zastupljenosti *n*-alkana i izoprenoidnih alifatičnih alkana pristana i fitana. API gustina, sadržaj sumpora, sadržaj asfaltena i grupni sastav (sadržaj alkana, aromata i NSO jedinjenja) određivani su kao grupni parametri.

Na osnovu određenih parametara, nafta su klasifikovane u dva genetska tipa. Prva vrsta nafte pripada Banatskoj depresiji. Ove nafta su pretežno morskog porekla. Drugi tip pripada Kostolačkoj depresiji. Ove nafta karakteriše veći udeo kopnene prekursorske biomase. Nafta su relativno visokog i ujednačenog stepena zrelosti. Imale su relativno kratak migracioni put, na osnovu čega je zaključeno da se matične stene ovih nafte nalaze u okviru lokaliteta naftnih polja određenih genetskih tipova. Ispitane nafta nisu bile izložena mikrobiološkoj degradaciji u rezervoarskim stenama, sa izuzetkom tri ispitana uzorka iz Banatske depresije.

Ova istraživanja su bila osnova svih drugih koji su usledili u narednom periodu, koji traje i danas. Ranije su nafta bile korelisane samo na osnovu sadržaja metala u njima (Šarković, 1973), ili na osnovu specifičnih parametara određenih iz raspodela i zastupljenosti *n*-alkana i pristana i fitana



Slika 1. Šema korelacije nafta-nafta (prema organsko-geohemijskom redosledu).

Među naftama Banatske depresije posebnu pažnju su privukle nafte severne Bačke. U radu su označene sa „V“ (Šaban *i dr.*, 1989). Ovo su nafte koje ne sadrže *n*-alkane u alkanskoj frakciji kao rezultat biodegradacije. Temperature u rezervoarskim stenama su oko ili ispod granične vrednosti za delovanje mikroorganizama (66°C; na primer: Waples, 1985). U radu je prvi put dat veoma detaljan geološki opis polja. Na osnovu geoloških podataka, kao i na osnovu grupnih i specifičnih korelacionih parametara (uključujući i odnos koncentracija vanadijuma i nikla (V/Ni)), zaključeno je da su ove nafte mešovite, marinsko-kopnene porekla i da su staložene u morskim sedimentima i jezerima. Nafte su ujednačenog i visokog

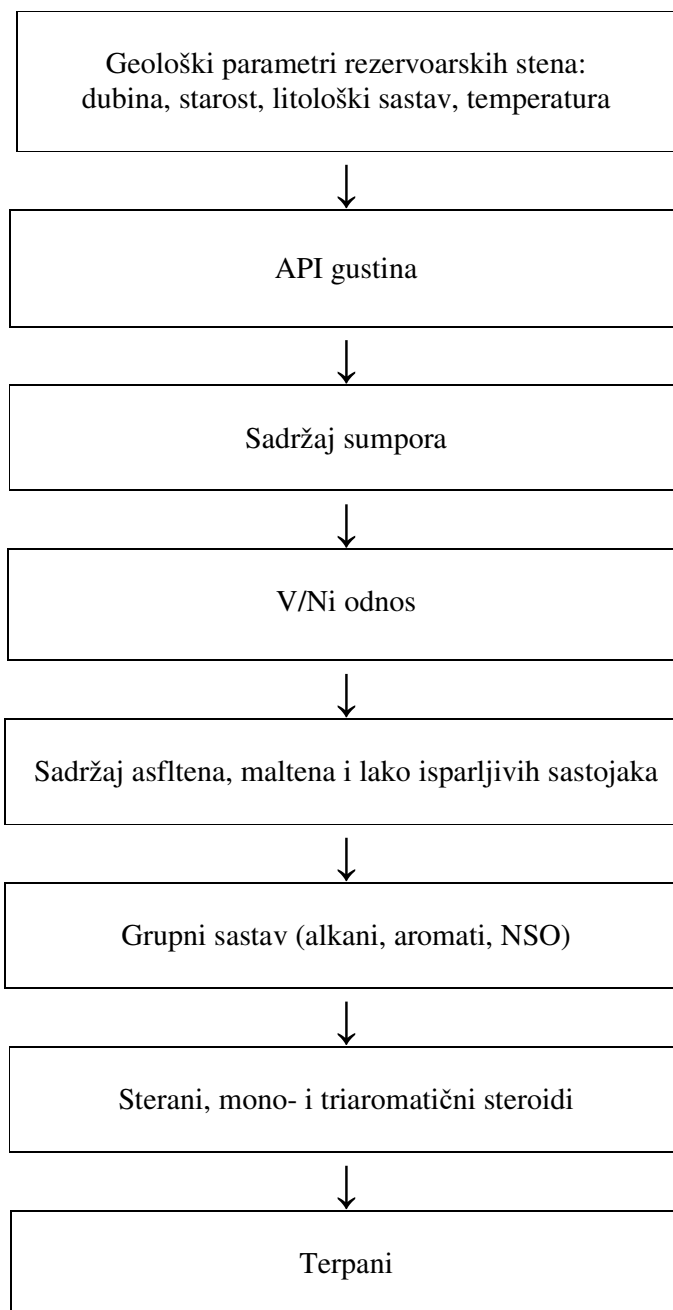
stepena zrelosti, a potiču iz pretercijarnih izvornih stena, pretežno glinovitog tipa. U ovom radu je po prvi put prikazana raspodela i obilnost mono- i triaromatičnih steroida. Pregled korišćenih parametara dat je na slici 2.

Mnogo godina kasnije ovo naftno-gasno polje (ovaj put pod imenom „Velebit“) je detaljnije istraženo (Šolević *i dr.*, 2008). Studija je obuhvatila 25 uzoraka. Uzorci su odabrani prema preciznim geološkim kriterijumima. Biološki markeri (policiklični alkani tipa sterana i terpana) su detaljno analizirani metodom GC-MS-MS. Zbog komercijalnog značaja Velebitskog polja, ovaj istraživački rad se smatra jednim od najvažnijih istraživanja sirovih nafti u jugoistočnom dijelu Panonskog basena.

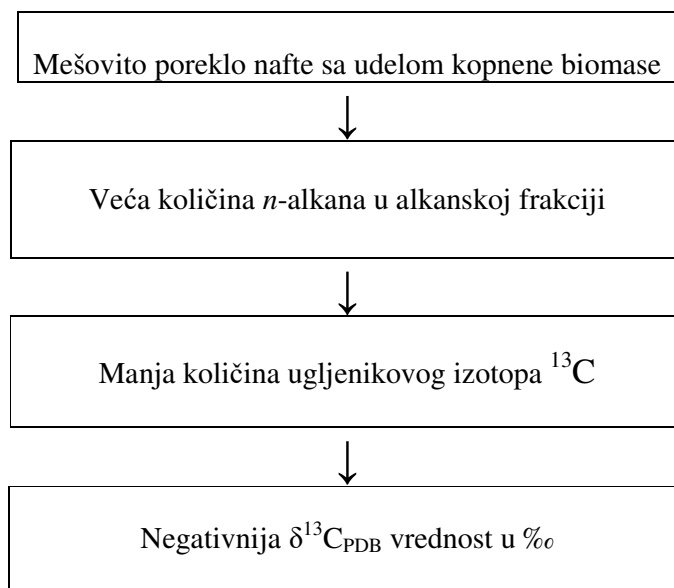
Mnoge korelacione studije nafte uključuju veliki broj uzoraka i veliki broj parametara. Stoga je u ovakvim slučajevima neophodno primeniti različite statističke i matematičke metode. Već pomenutih 25 uzoraka sirovih nafti naftnog polja Velebit korišćeno je i za razradu multivarijantne statističke metode u interpretaciji rezultata organsko-geohemijskih korelacionih studija (Šolević *i dr.*, 2006). U ovom radu primenjena je faktorska i klusterska analiza za klasifikaciju nafti u grupe prema stepenu zrelosti, korišćenjem parametara izračunatih iz raspodele i obilnosti normalnih alkana, izoprenoidnih alifatičnih alkana, policikličnih alkana steranskog i terpanskog tipa i uz pomoć brojnih grupnih korelacionih parametara. U cilju provere dobijenih klasifikacija upotrebljena je i diskriminantna analiza.

Nešto kasnije u korelaciji nafti iz srpskog dela Panonskog basena po prvi put je korišćen odnos izotopa ugljenika ^{13}C i ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$; Jovančićević *i dr.*, 1992). Korelisano je 9 uzoraka sirovih nafti iz naftnog polja „K“ Banatske depresije i 4 uzorka sirovih nafti iz naftnog polja „BM“ Kostolačke depresije. Na osnovu grupnih i specifičnih parametara, potvrđeno je da su nafte iz Kostolačke depresije mešovitog porekla (sa učešćem kopnene prekursorske biomase). Sve ispitivane nafte potiču iz izvornih stena tercijarne starosti. Kao posledica učešća viših kopnenih biljaka u formiranju, nafte Kostolačke depresije imaju veću količinu normalnih alkana, a samim tim i nižu koncentraciju težeg, ^{13}C izotopa (odnosno negativnije vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u ‰). Ovaj trend je prikazan na slici 3.

U organsko-geohemijskim studijama, krajem osamdesetih godina prošlog veka, bilo je kontroverznih spekulacija o uticaju maturacije na odnos relativnih koncentracija pristana i fitana (Pr/Fit). Prema nekim autorima, u toku maturacije, fitan raste brže od pristana, pa se vrednost ovog parametra smanjuje (npr. Waples, 1985). Prema nekim drugim autorima, u toku maturacije ovaj odnos se povećava (Huizinga *i dr.*, 1987). U 63 uzorka nafte iz Banatske i Kostolačke depresije, vrednost parametra Pr/Fit je korelisana sa vrednostima nekih tipičnih maturacionih parametara (API, Pr/n-C₁₇, Fit/n-C₁₈, odnosi izomera sterana i terpana; Jovančićević *i dr.*, 1994). Korelaciona analiza je pokazala da je vrednost odnosa Pr/Fit direktno proporcionalna stepenu zrelosti nafte i da se u tom smislu može koristiti u proučavanju korelacija nafta-nafta.



Slika 2. Pregled korišćenih parametara (prema organsko-geohemijskom redosledu) (Šaban *i dr.*, 1989).

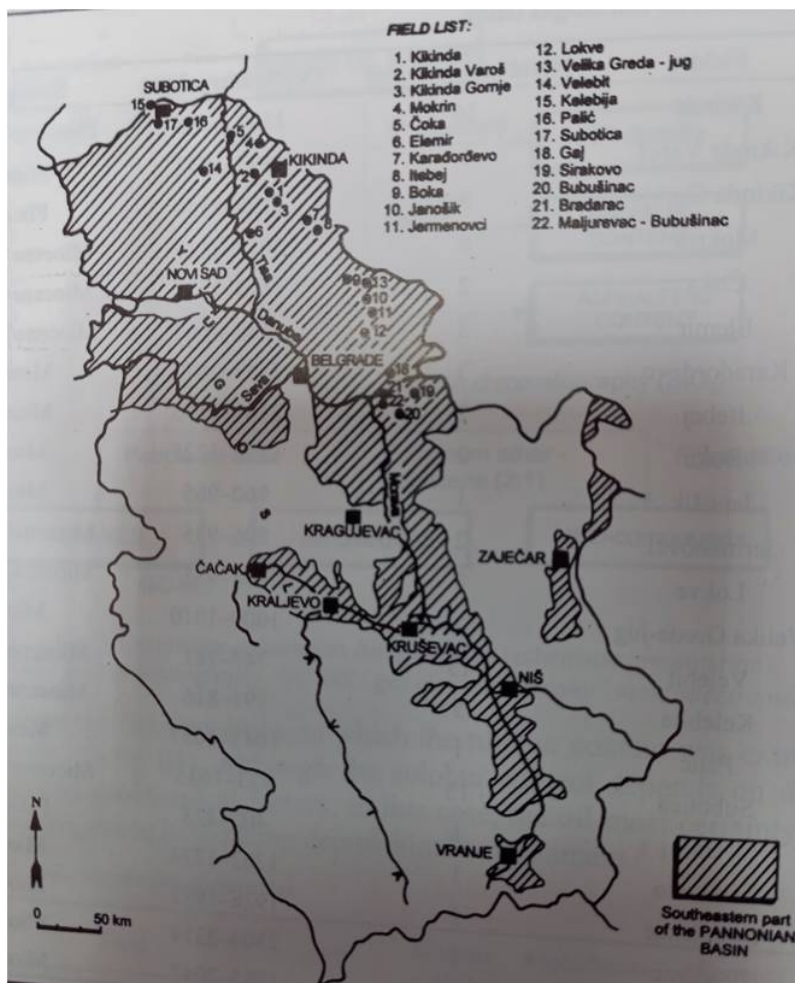


Slika 3. $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ u sirovim naftama (Jovančićević *i dr.*, 1992).

U korelacionim studijama najčešće se koriste brojne vrednosti grupnih i specifičnih korelacionih parametara. Međutim, u nekim slučajevima, dovoljno je samo uporediti “otiske prstiju” sterana (m/z 217) i terpana (m/z 191) dobijene GC-MS analizom alkanskih frakcija nafte (Single Ion Monitoring, SIM metoda). To se pokazalo i na primeru nafte iz Banatske depresije (4 uzorka), i Kostolačke depresije (2 uzorka; Šaban *i dr.*, 1992).

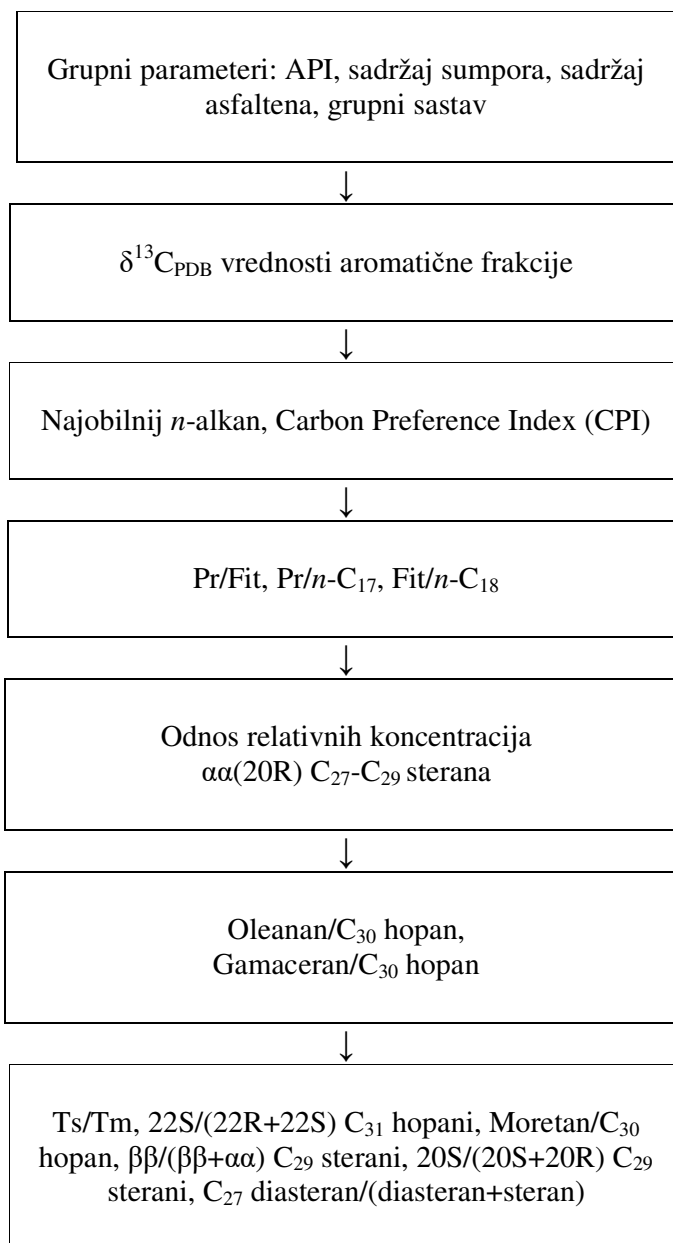
Može se reći da su do 1998. godine, sirove nafte iz jugoistočnog dela basena Pano bile dobro okarakterisane sa organsko-geohemijskog aspekta. Svi rezultati su sumirani i objavljeni u preglednom radu (Jovančićević *i dr.*, 1998). U njemu je dat pregled organsko-geohemijskih ispitivanja 88 uzoraka. Njihov lokalitet je dat na slici 4. Nafte su klasifikovane prema stepenu biodegradacije, prema poreklu i prema stepenu maturisanosti, odnosno prema mestu u dijagenetsko-katagenetskoj sekvenci formiranja nafte.

Kasnije su rađene brojne studije koje su uključivale naftu iz ovih naftnih basena. Posebno je zanimljiva i sveobuhvatna studija koja je obuhvatila samo nafte iz Kostolačke depresije, i to 4 uzorka sa naftnog polja Sirakovo i 4 uzorka sa naftnog polja Bradarac-Maljurevac. Korišćeni parametri prikazani su na slici 5. Cilj je bio da se definiše nivo geohemijske homogenosti nafte u ovoj depresiji (Jovančićević *i dr.*, 2001).



Slika 4. Lokacije najvažnijih naftnih polja u jugoistočnom delu Panonskog basena (Napomena: Preuzeto uz dozvolu časopisa Serbian Chemical Society, Srpsko hemijsko društvo, iz: Jovančičević *i dr.*, 1998).

Ispitivane nafte potiču iz rezervoarskih stena sa različitim dubina. Utvrđeno je da je u formiranju svih nafti učestvovala i kopnena prekursorska biomasa, da nisu biodegradovane i da su nešto nižeg stepena zrelosti. Nastali su u ranijoj katagenetskoj fazi (refleksija vitrinita, $R_o = 0,70 - 0,80\%$). Izvorne stene od kojih su nastale su tercijarne starosti.



Ts – 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopan, *Tm* - 17α(H)-22,29,30-trisnorhopan

Slika 5. Grupni i specifični parametri korišćeni u korelacijama nafti naftnih polja Sirakovo i Bradarac-Maljurevac, Kostolačke depresije (Jovančičević *i dr.*, 2001).

2.2.2. Parametri aromatičnih ugljovodonika

Posebno poglavlje u korelacionim studijama nafte jugoistočnog dela Panonskog basena na teritoriji Srbije odnosi se na primenu parametara aromatične frakcije. Ova istraživanja su počela početkom 2000-ih. Osnova za ovo istraživanje bila je korelaciono proučavanje nafte sa Sahalinskih naftnih polja u Rusiji (Stojanović *i dr.*, 2001).

Detaljno je analizirano 14 uzoraka sirovih nafte iz 9 naftnih polja ostrva Sahalin. Pored alkanskih frakcija, ispitivane su i frakcije aromatičnih ugljovodonika. Među tricikličnim aromatičnim ugljovodonicima identifikovani su fenantren i još 32 metil-, dimetil-, trimetil- i tetrametil izomera fenantrena. Na osnovu poznatih principa demetilovanja fenantrena tokom procesa zrenja i transformacije α -izomera u termodinamički stabilnije β -izomere, određeni su brojni maturacioni parametri. Korelacionom analizom definisan je novi parametar maturacije: koncentracija fenantrena u tricikličnoj aromatičnoj frakciji [P]. Pokazano je da su nafte sa više od 14% visoko zrele, između 7 i 14%, srednje zrele, i konačno sa manje od 7%, nisko zrele.

Proučavanje i primena aromatičnih ugljovodonika u naftama jugoistočnog dela Panonskog basena počelo je sa uzorcima iz Kostolačke depresije. Aromatični ugljovodonici su analizirani u sirovim naftama miocenske starosti sa lokaliteta Sirakovo (5 uzoraka) i Bradarac (4 uzorka) (Golovko *i dr.*, 2005). U tabeli 5 navedeni su aromatični ugljovodonici čiji je procentualni sastav određen u naftama.

Tabela 5. Identifikovani aromatični ugljovodonici u sirovim naftama iz polja Sirakovo i Bradarac (Golovko *i dr.*, 2005)

Nafteni	Monociklični, Biciklični, Triciklični, Tetraciklični, Pentaciklični
Monoareni	Alkilbenzeni, Benzomonociklični, Benzobiciklični, Benzotriciklični, Benzotetraciklični
Naftaleni	Alkilnaftaleni, Naftenomonociklični, Naftenobiciklični, Naftenotriciklični
Fluoreni	Alikfluoreni, Mononaftenofluoreni, Dinaftenofluoreni
Fenantreni	Alkilfenantreni, Mononaftenofenantreni, Dinaftenofenantreni
Pireni	Alkilpireni, Naftenopireni
Hrizeni	Alkhrizeni, Naftenohrizeni
Pentaareni	Perilen, benzopireni

Za utvrđivanje hijerarhije maturacionih parametara korišćene su nafte iz Kostolačke depresije (Stojanović *i dr.*, 2007). Upotrebljeni su parametri maturacije sterana i terpana, zatim parametri fenantrena na osnovu $\alpha \rightarrow \beta$ izomerizacija i na kraju parametri fenantrena zasnovani na procesima dealkilovanja. Upotrebljeno je ukupno 15 uzoraka sirovih nafte: sa naftnog polja Sirakovo (6 uzoraka), Bubušinci (1 uzorak) i Bradarac-Maljurevac (8 uzoraka). Korišćena je faktorska korelacija. Faktoru 1 su dodeljeni parametri na osnovu procesa $\alpha \rightarrow \beta$ izomerizacije. Na taj način je potvrđen njihov najveći značaj. Faktoru 2 su dodeljeni

parametri dealkilacije, a faktoru 3 izračunati parametri iz raspodela i obilnosti sterana i terpana. Isto je urađeno i sa naftalenskim parametrima. I u tom slučaju svoju dominaciju su pokazali parametri zasnovani na $\alpha \rightarrow \beta$ procesima izomerizacije.

Na procesima izomerizacije i dealkilacije fenantrena i naftalena definisan je niz vrlo pouzdanih naftnih maturacionih parametara. Korelaciona, faktorska analiza koja je obuhvatila uzorke sirovih nafti iz Banatske i Kostolačke depresije, odnosno parametre maturacije koji su izračunati iz raspodela i obilnosti alkana i aromata, omogućila je definisanje novih parametara (Stojanović *i dr.*, 2007a; 2007b). Definisana su ukupno 4 nova parametra. Dva su zasnovana na demetilaciji di- i trimetil naftalena, a dva na procesima demetilacije di- i trimetil fenantrena.

Uzorci sirovih nafti iz Panonskog basena korišćeni su i za validaciju podataka o policikličnim biomarkerima, naftalenima, fenatrenima i alkildibebzotiofenima dobivenih gasnom hromatografsko-masenom spektrometrijskom analizom ugljovodonika (Stojanović *i dr.*, 2011).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije odnosila su se na sirovu naftu iz naftnog polja Šarara-C, basen Murzuk, jugozapadna Libija. Cilj istraživanja bio je da se ove nafte po prvi put organsko-geohemijski okarakterišu korišćenjem grupnih i specifičnih korelacionih parametara, određenih na osnovu raspodele i obilnosti bioloških markera, kao što su alkani (obuhvatajući normalne i izoprenoidne alifatične), sterani i terpani, i na osnovu raspodele i zastupljenosti različitih izomera fenantrena i naftalena.

Libija je jedan od najvećih proizvođača sirove nafte. Uprkos ovoj činjenici, sirove nafte sa znatnog broja njenih naftnih polja nisu detaljno organsko-geohemijski analizirane. Stoga, tip njihove izvorne biomase, sredina taloženja, stepen termičke zrelosti, stratigrafska pripadnost ili stepen biodegradacije nisu potpunije definisani.

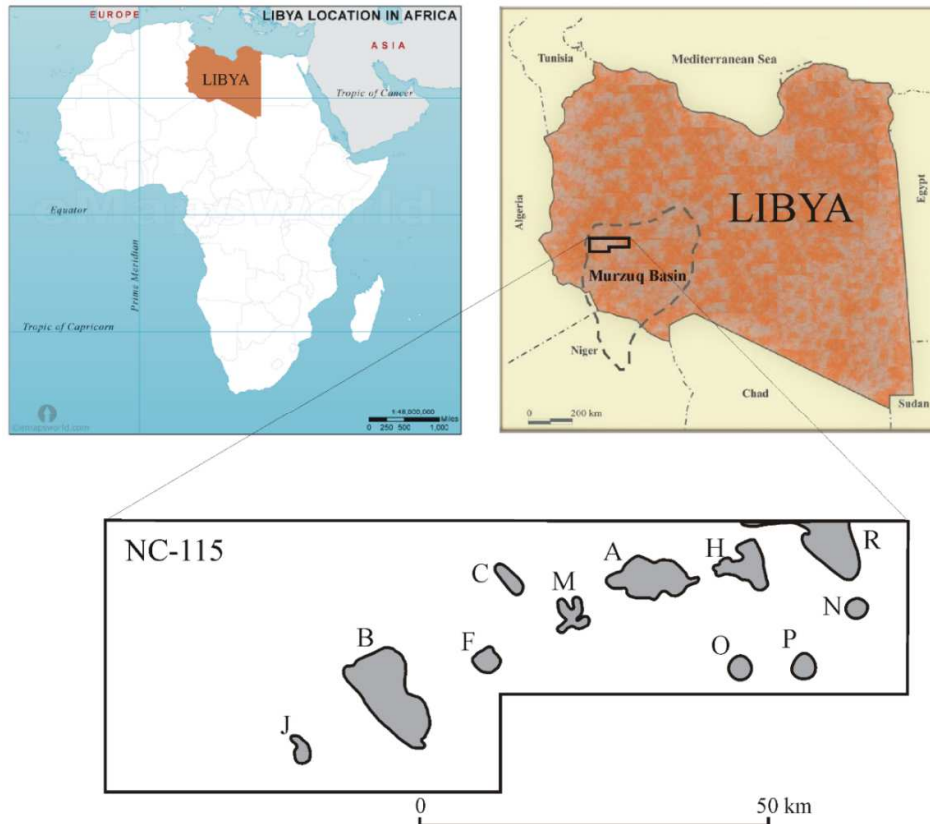
Da bi se ispitala organsko-geohemijska homogenost svih naftnih polja u Libiji, nafte iz basena Murzuk su korelisane sa naftama basena Sirte, koje su geohemijski opisane u ranijim studijama.

Basen Murzuk je veliki simetričan intrakratonski basen (Hallett i Clark-Lowes, 2016) koji je formiran tokom Paleozoika (Lučić i Bosworth, 2019) i nalazi se u jugozapadnoj Libiji (Slika 6). Ovaj basen obuhvata površinu od 320,000 km² i prostire se do severa Republike Niger, gde se naziva Đado basen (Selley, 1997) ili Đadu basen (Hallett i Clark-Lowes, 2016). Slika 7 ilustruje sedimentne slojeve starosti od Kambrijuma do Kvartara koji se nalaze iznad Proteozojske osnove, a mogu se podeliti u četiri glavne jedinice: (i) Kambrijum do Ordovicijum, (ii) Silur, (iii) Devon do Karbon i (iv) Mezozoik (Gil-Ortiz *i dr.*, 2022). Maksimalna debljina u depocentru basena (Awbari Trough) je približno. 3950 m (13000 ft) (Aziz 2000; Thomas, 1995).

U Murzuk basenu je potvrđeno prisustvo nekoliko potencijalnih izvornih stena i jedne potvrđene izvorne stene (Rusk, 2001). Obimne studije korelacije između nafte i njihovih izvornih stena su pokazale da je primarni izvor nafte u basenu "hot shale" koji se nalazi u donjem delu Tanezzuft formacije, kako su ranije opisali Hassan i Kendall (2014) i Hallett i Clark-Lowes (2016).

Tanezzuft formacija sastoji se od morskih škriljaca sa visokim gama vrednostima i obilnim organskim materijalom koji je deponovan u blago anoksičnom okruženju (Hallett i Clark-Lowes, 2016). Debljina "hot shale" slojeva u Murzuk basenu varira od 0 do 180 ft, dok se sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC) kreće od 3,0 do 16,7 % (Meister *i dr.*, 1991; Aziz, 2000; Echick i Sola, 2000). „Naftni prozor“ u Murzuk basenu se nalazi na dubini od približno 2150 m (Hallett, 2002). Dodatno, smatra se da nafta koja je nastala između kasne Jure i kasne Krede potiče iz izvornih stena formacije Tanezzuft (Hassan i Kendall, 2014; Hallett i Clark-Lowes, 2016).

Dodatne izvorne stene u basenu Murzuk mogu se naći u sedimentima koji potiču iz gornjeg Devona i donjeg Karbona, i prema navodima Meister-a *i dr.* iz 1991, one imaju umerene do dobre vrednosti ukupnog organskog ugljenika (TOC). Jedan ovakav primer je Awaynat Wanin škriljac iz Devona (ilustrovan na Slici 7), koji su ispitali Lüning *i dr.* (2003) i Gong (2004). Ipak, kako su sugerisali Hallett i Clark-Lowes 2016., nije sasvim sigurno da li se ovi škriljci nalaze na dovoljnoj dubini koja bi im obezbedila da generišu naftu.

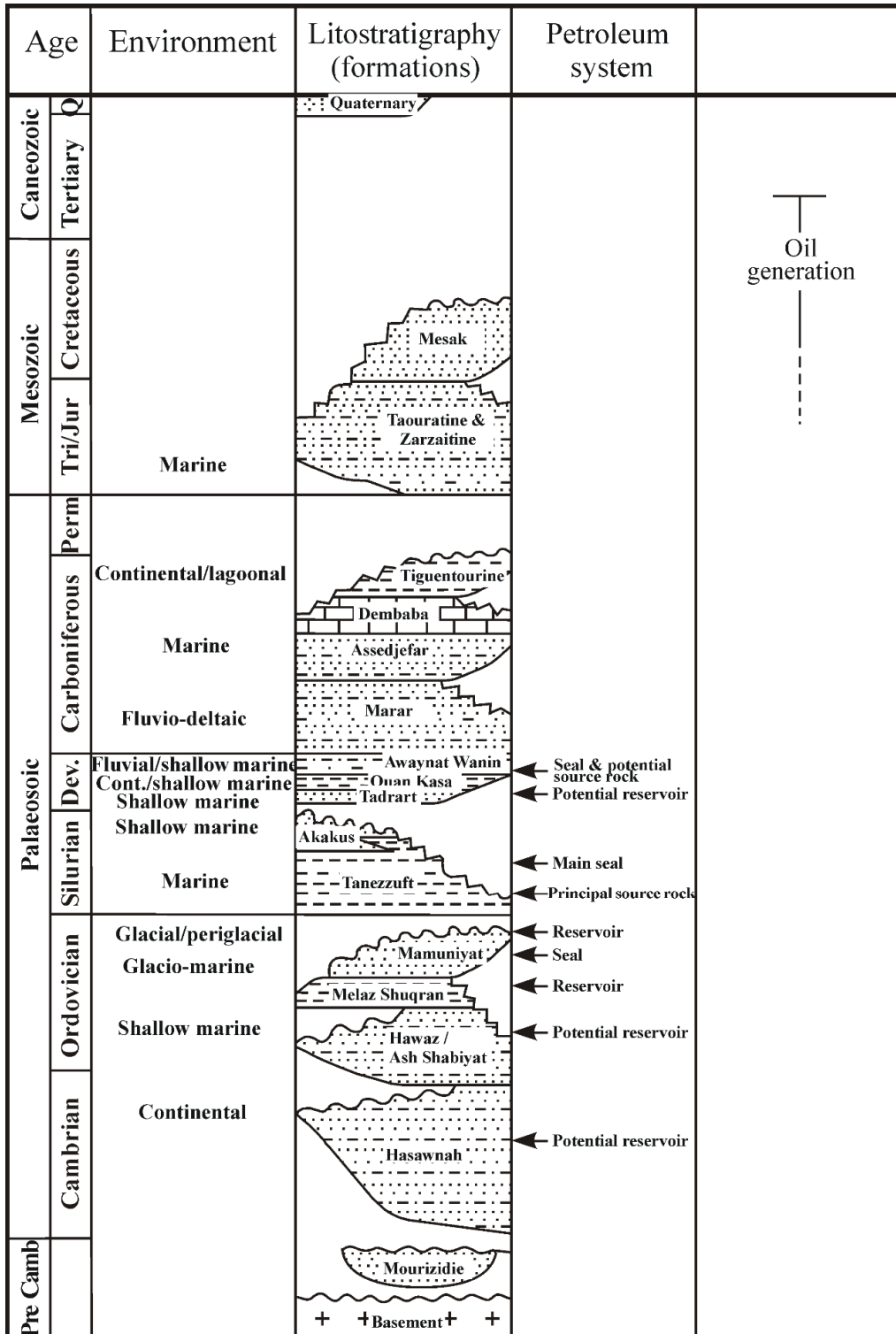


Slika 6. Lokacija Murzuk basena u jugozapadnoj Libiji, i lokacija Šarara naftnih polja u Koncesiji NC-115 (modifikovano iz: Clark-Lowes, 2008; Hassan i Kendall, 2014; MapsWorld) (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

Primarni izvor ugljovodonika u basenu Murzuk je peščar Mamunijat iz perioda gornjeg Ordovicijuma (prikazano na Slici 7). Prema navodima Hassan-a i Kendall-a (2014), ova formacija pokazuje nivoe poroznosti u rasponu od 3 do 25 % i permeabilnost koja dostiže do 100 mD. Njena debljina je približno 500 ft u centru basena i skoro 1000 ft na severozapadnoj ivici. Pored toga, postoje i drugi potencijalni rezervoari u basenu Murzuk, uključujući peščare iz perioda gornjeg Silura i donjeg Devona (Gong, 2004; Tawadros, 2011; Hallett i Clark-Lowes 2016).

Naftna polja koja su nastala iz izvornih stena koje potiču iz perioda Ordovicijuma, locirana su u blizini njihovih izvornih stena. Prema navodima Hassan i Kendall (2014), sekundarna migracija nafte u ovom delu basena dogodila se bočnom difuzijom duž ležišta i vertikalno duž raseda. Nafte koje su ekstrahovane iz ovih rezervoara su okarakterisane kao lake nafte, sa niskim gas-nafta odnosima, dok se vrednosti njihovih specifičnih gustina kreću od 34 do 45°API (Hallett, 2002; Hassan i Kendall, 2014).

Trapovi koji su pronađeni u basenu Murzuk su prvenstveno strukturalne prirode. (Davidson *i dr.* 2000). Iako u ovoj oblasti postoje i stratigrafski trapovi, oni nisu tako značajni kao strukturalni trapovi (Hassan i Kendall 2014). Dodatno, u ovom basenu postoje i kombinovani strukturalni/stratigrafski trapovi (Aziz, 2000).



Slika 7. Stratigrafski profil za Murzuk basen sa objašnjenim taložnim sredinama i elementima naftnog sistema (modifikovano iz: Davidson *i dr.*, 2000; Belaid *i dr.*, 2010; Mohamed, 2016) (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

U Murzuk basenu su identifikovana dva naftna sistema koji datiraju iz perioda Paleozoika. (Shalbak, 2015; Gil-Ortiz *i dr.*, 2019). Primarni naftni sistem se sastoji od "hot shale" izvorne stene starosti Silura, pešćarskih rezervoara koji potiču iz srednjeg i gornjeg Ordovicijuma (formacije Hawaz i Mamunijat), od debele kape izgrađene od Tanezzuft škriljca (Shalbak, 2015; Gil-Ortiz *i dr.*, 2022). U ovom sistemu, migracija nafte se odvijala na kratkim rastojanjima i direktno od "hot shale" izvornih stena do Hawaz/Mamunijat pešćarskih rezervoara. Sve akumulacije sirove nafte koje su do sada otkrivene u basenu Murzuk nalaze se u ovim rezervoarima sačinjenim od pešćara (Shalbak, 2015).

Prema Shalbak-ovom izveštaju iz 2015. i Hallet-ovom izveštaju iz 2002., drugi naftni sistem u basenu Murzik sadrži Tanezzuft "hot shale" izvornu stenu, bazaltne pešćarske rezervoare iz Devona, i kapu od intra-Devonskih škriljaca. Iako neki literaturni navodi pominju postojanje nekomercijalnih akumulacija nafte, ugljovodonični potencijal ovog naftnog sistema je nedovoljno opisan i komercijalni izvori u njemu do sada nisu pronađeni (Shalbak, 2015; Gil-Ortiz *i dr.*, 2022).

Procenjene rezerve nafte koje se mogu iscrpeti iz basena Murzuk nadmašuju 2 milijarde barela nafte (Hassan i Kendall, 2014), pri čemu su najveće komercijalne akumulacije nađene u njegovom severozapadnom delu, u naftnim poljima Šarara i Elefant (Hallett, 2002; Aziz, 2000). Uprkos činjenici da istraživanja ove oblasti traju više od dve decenije, basen Murzuk nastavlja da privlači interesovanje, na šta ukazuje sve veći broj publikacija o ovim naftnim poljima (Gil-Ortiz *i dr.*, 2022 i navedene reference).

U prethodnim studijama analizirane su nafte sa naftnih polja Šarara i Elephant u basenu Murzuk, sa fokusom na sadržaj *n*-alkana i izoprenoida (Saheed *i dr.*, 2020).

Ova studija posebno ispituje sirove nafte sa polja Šarara-C, o kojem su publikovani oskudna geološka literatura i organsko-geoheimijske informacije o naftama. Cilj ove studije je da se predstavi organsko-geoheimijska analiza zasićenih i aromatičnih biomarkera nafte i da se donesu zaključci o geoheimijskim karakteristikama izvornih stena. Ovi rezultati će poboljšati trenutno razumevanje hemijskog sastava sirove nafte u ovom regionu i doprineti boljem razumevanju naftnog sistema u razvojnom području Šarare, kao i procesa proizvodnje i migracije ugljovodonika u basenu Murzuk.

3.1. Geološki opis ispitivane lokacije

Šarara (*engl.* Sharara), koja je takođe poznata i kao Aš Šarara (*engl.* Ash Shararah), El Šarara (*eng.* El Sharara) i Al Šarara (*eng.* Al Shararah) (Hallett (2002), je jedno od najvećih depozita sirove nafte u basenu Murzuk. Područje Šarara se nalazi u severozapadnom delu basena i obuhvata dvanaest naftnih polja u Koncesiji NC-115 (WoodMackenzie, 2021) kao što je prikazano na Slici 6.

Geologija koncesije NC-115 je slična geologiji u celom basenu Murzuk gde je Mamunijat formacija iz gornjeg Ordovicijuma primarni rezervoar, dok je Hawaz formacija iz donjeg Ordovicijuma sekundarni rezervoar. Poroznost u opsegu 9-16 % i permeabilnost u opsegu 115-1850 mD su najviše u centralnoj i južnoj regiji Koncesije (Aziz, 2000). "Hot shale" bazaltne Tanezzuft formacije iz Silura služi kao primarna izvorna stena i kao kapa u ovoj

oblasti (Mohamed *i dr.*, 2016; Boote *i dr.*, 1998). Ova formacija se trenutno nalazi u kasnoj fazi generisanja nafte (Aziz, 2000). Korelaciona studija između izvornih stena iz Silura i sirovih nafte iz rezervoara Mamuniyat formacije iz gornjeg Ordovicijuma pokazala je da su nafte nastale iz matirusanijih izvornih stena izvan Koncesije NC-115, a zatim migrirale lateralno do rezervoara (El Diasty *i dr.*, 2017). Iako migracija sa velikih udaljenosti nije potvrđena, neki autori sugerišu da ovi rezervoari sadrže nafte koje su migrirale iz paleozojskih izvornih stena na sever i severozapad, dok drugi autori predlažu migraciju iz mezozojskog depocentra na jug (Boote *i dr.*, 1998; Aziz, 2000; Hallett, 2002; Hassan i Kendall, 2014).

Godine 1980. Rompetrol se udružio sa OMV-om i Total-om kako bi započeo istraživanje šireg razvojnog područja Šarare. Prvo naftno polje otkriveno je u Koncesiji NC-115, 1984. godine, a još šest naftnih polja (označenih od A do H) otkriveno je u blizini tokom 1980-ih i 1990-ih. Sva ova naftna polja grupisana su u istoj istraživačkoj oblasti i nose isto ime - Šarara. Proizvodnja nafte počela je 1996. godine, a područjem trenutno upravlja Libijska nacionalna naftna korporacija, a zajednički su uložili sredstva i Ekuinor, OMV, Total i Repsol. Područje razvoja polja Šarara obuhvata dvanaest naftnih polja u okviru Koncesije NC-115 i sedam naftnih polja u Koncesiji NC-186, koja proizvode više od 300.000 b/d nafte.

Organsko geohemijska istraživanja su sprovedena na sirovoj nafti i izvornim stenama u Koncesiji NC-115 tokom protekle decenije. Uzorci jezgra "hot shale" formacije Tanezzuft sa polja Šarara-A, -B i -H istraženi su geohemijskim i geofizičkim metodama, kao i palinološkim analizama. Podzemna geologija Koncesije NC-115 tipična je za ceo basen Murzuk, sa formacijom Mamunijata iz gornjeg Ordovicijuma koja služi kao glavna jedinica rezervoara, a formacija Havaz iz donjeg Ordovicijuma formira sekundarni rezervoar. Kvalitet akumulacije je najviši u centralnim i južnim delovima Koncesije, sa poroznošću od 9-16 % i propusnošću između 115 i 1850 mD. Kapu u ovom delu basena Murzuk obezbeđuju "hot shale" škriljci formacije Tanezzuft, koji takođe služe kao glavna izvorna stena. Izvorne stene još nisu dostigle period stvaranja gasa, a modelovanje sugeriše da su postale dovoljno zrele za proizvodnju nafte u periodu između Karbona i srednje Krede. Škriljci sadrže kerogen tipa II/III, a sastavi palinofacija ukazuju na promenljive uslove taloženja. Nekoliko studija je ispitalo svojstva biomarkera i sadržaja stabilnog izotopa ugljenika sirove nafte dobijene iz polja Šarara-A, -B i -H (Hodairi i Philp, 2012.; El Diasty *i dr.*, 2017.; Aboglila *i dr.*, 2019.; Aboglila *i dr.*, 2020.). Rezultati pokazuju na to da ove nafte potiču iz siliciklastične morske izvorne stene koja je sadržala mešavinu akvatičnog i terigenog prekursorskog materijala deponovanog u uslovima od slabo redukcionih do suboksičkih. Veće razvojno područje Šarare sastoji se od najmanje dve porodice sirove nafte i dve podporodice sa različitim opsezima zrelosti, što ukazuje na velike razlike u putevima migracije i/ili izvornim stenama i termalnim istorijama (Hodairi i Philp, 2012.; El Diasty *i dr.*, 2017.).

Važno je napomenuti da iako su određene oblasti Koncesije NC-115 opširno proučavane, ovo područje nije u potpunosti istraženo. Dok je organsko-geohemijski sastav sirove nafte sa A-, B- i H-naftnih polja detaljno okarakterisan u prethodnim studijama (Hodairi i Philp, 2012; El Diasty *i dr.*, 2017.; Aboglila *i dr.*, 2019.; Aboglila *i dr.*, 2020.), ograničeni organsko geohemijski podaci su dostupni za druga polja u ovoj koncesiji. Sadašnje istraživanje ima za cilj da proširi prethodna istraživanja ispitivanjem organsko-geohemijskih karakteristika sirove nafte sa polja Šarara-C, koje još nije detaljno proučavano.

3.2. Uzorci i metode

U ovoj studiji analizirana su tri uzorka sirove nafte, koja potiču iz tri proizvodne bušotine (C 03, C 43 i C 65) koje se nalaze u okviru polja Šarara-C koje se nalazi u Koncesiji NC-115 u basenu Murzuk. Ove uzorke obezbedili su Nacionalna naftna korporacija Libije (National Oil Corporation of Libya) i Libijski institut za naftu (Libyan Petroleum Institute). Osnovna svojstva uzoraka nafte, uključujući dubinu i temperaturu rezervoara, prikazana su u Tabeli 6.

Zasićeni ugljovodonici u uzorcima analizirani su u Institutu za geološka ispitivanja Danske i Grenlanda u Kopenhagenu, Danska (Geological Survey of Denmark and Greenland - GEUS, Copenhagen, Denmark). Analiza ovih jedinjenja zahtevala je njihovo prethodno odvajanje od ostalih komponenti nafte. U tom cilju asfalteni su staloženi iz sirovih nafte dodatkom 40-tostrukog viška *n*-pentana, nakon čega su resuspendovani u *n*-pentanu i odvojeni centrifugiranjem. Ovaj postupak je ponovljen 3-4 puta. Zasićeni ugljovodonici su konačno izolovani korišćenjem tečne hromatografije srednjeg pritiska po metodi koju su opisali Radke *i dr.* (1980), koristeći predkolonu (dimenzije kolone: 80 x 10 mm; tip kolone: LiChroprep Si 60; granulacija stacionarne faze: 40-63 µm) i glavnu kolonu (proizvođač kolone: Merck Lobar Größe A; dimenzije kolone: 250 x 10 mm; tip kolone: LiChroprep Si 60; granulacija stacionarne faze: 40-63 µm). *n*-Heksan je korišćen kao mobilna faza, a njegova brzina protoka je u ovom slučaju bila 5 ml/min.

Tabela 6. Osnovni podaci o uzorcima nafte koje su analizirane u ovoj studiji
(Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukivano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

GEUS Lab. br.	UBHF Lab. br.	Oznaka uzorka	Dubina rezervoarske stene (ft)	Pritisak u rezervoarskoj steni (bar)	Temperatura u rezervoarskoj steni (°C)
2019006-30045	640-22658	Sharara C 03	14337	170	142,0
2019006-30047	640-22659	Sharara C 43	11955	138	80,5
2019006-30050	640-22664	Sharara C 65	12376	142	130,0

Izolovani zasićeni ugljovodonici su zatim podvrgnuti gasno hromatografsko - maseno spektrometrijskim (GC-MS and GC-MS-MS) analizama koristeći instrument Agilent 6890N gasni hromatograf koji je bio povezan sa Waters (Micromass) Quattro Micro GC tandem kvadrupol masenim spectrometrom. Korišćena je kolona A Phenomenex ZB-5 (dužina: 30 m; unutrašnji prečnik: 0,25 mm; debljina filma: 0,10 µm) i uzorci su analizirani u splitless režimu ubrizgavanja pri temperature injektovanja od 70 °C. Temperaturni program je podarzumevao brzinu zagrevanja od 30 °C/min u intervalu od 70 do 100 °C, a zatim je brzina zagrevanja smanjena na 4 °C/min u intervalu od 100 do 308 °C, i konačno je kolona zadržana 8 min na 308 °C. Pre analize, aromatični ugljovodonici su izolovani iz uzoraka sirove nafte hromatografijom na koloni sa silika-gelom (SiO₂) i aluminijum-oksidiom (Al₂O₃), kao adsorbensima.

Aromatična frakcija je eluirana smešom heksan/dihlorometan (1/1:v/v). Za GC-MS analizu izolovanih aromatičnih ugljovodonika korišćen je Agilent 7890N gasni hromatograf sa HP5-MS kapilarnom kolonom (dužina: 30 m; unutrašnji prečnik: 0,25 mm; debljina filma: 0,25 µm film). Helijum je korišćen kao noseći gas, a njegova brzina protoka je bila 1,5 cm³/min.

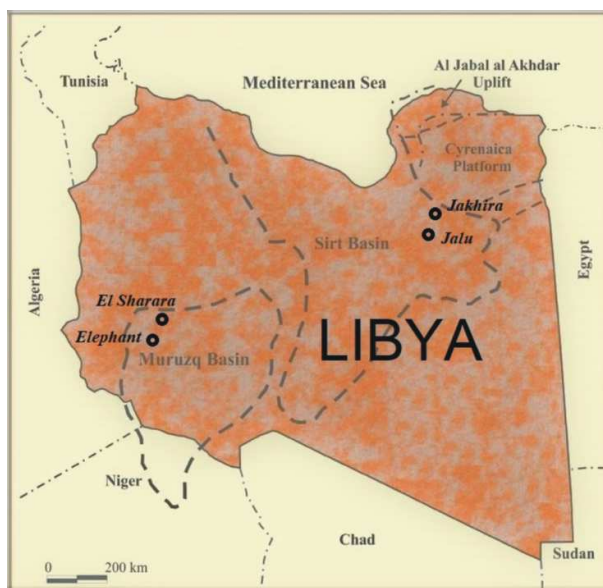
Korišćen je sledeći temperaturni program: početak na 80 °C, bez izotermalnog perioda, zatim zagrevanje brzinom od 2 °C/min do temperature od 300 °C, sa zadržavanjem od 20 min na konačnoj temperaturi. Za masenu spektrometriju korišćen je Hewlett-Packard 5972 MSD, u electron impact režimu rada (sa energijom elektrona od 70 eV) Izolovani aromatični ugljovodonici su analizirani na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Uzorci su analizirani u splitless režimu ubrizgavanja. Preliminarne analize aromatičnih ugljovodonika rađene su u režimu potpunog skeniranja (full-scan), dok su naknadne analize rađene u režimu praćenja jednog jona (single-ion monitoring, SIM), koristeći sledeće specifične jone: $m/z = 178$ za fenantren, $m/z = 192$ za metil-fenantrene, $m/z = 184$ za dibenzotiofen, $m/z = 198$ za metil-dibenzotiofene, and $m/z = 170$ za trimetil-naftalene. Pojedina jedinjenja su identifikovana poređenjem sa literaturnim podacima (Radke, 1987; George *i dr.*, 1998; Faraj *i dr.*, 2016) i poređenjem sa spektralnom bibliotekom (NIST11). Karakteristični parametri su izračunati korišćenjem površine pikova u GC-MS hromatogramima. Maseni hromatogrami na Slikama 10-14 prikazuju raspodelu jedinjenja koja su značajna za ovo istraživanje, a na osnovu rezultata GC-MS i GC-MS-MS analiza. Identifikacije pikova su prikazane u Tabelama 8, 10, 12, 14, i 16. U Tabelama 9, 11, 13, i 15 navedene su vrednosti parametara koji su izračunati na osnovu GC-MS i GC-MS-MS analiza.

U drugom delu ovog istraživanja, uzorci sirovih nafti iz basena Murzuk su korelisani sa tri uzorka sirovih nafti iz dva naftna polja basena Sirte. Dva uzorka pripadaju naftnom polju Jakhira (Jak-1 i Jak-2), a jedan uzorak naftnom polju Jalu (Gialo) (Jal-1). Ranije su izvedena detaljna organsko-geohemijska proučavanja ovih nafti (Faraj *i dr.*, 2016; 2017). Pored tri uzorka sirovih nafti poreklom iz tri proizvodne bušotine (C 03, C 43 i C 65) koje pripadaju polju Šarara-C koje se nalazi u basenu Murzuk, korišćen je i jedan uzorak iz polja Elephant (uzorak Eleph-1). Ova korelacija je rađena sa ciljem da se utvrdi nivo homogenosti nafti iz najvažnijih naftnih polja Libije. Spisak svih sedam ispitivanih uzoraka sa njihovim geološkim podacima dati su u tabeli 7. Lokacije naftnih polja sa kojih su uzeti ispitivani uzorci prikazani su na slici 8.

Tabela 7. Spisak ispitivanih uzoraka iz basena Murzuk i basena Sirte sa najvažnijim geološkim podacima (Napomena: Reprodukivano uz dozvolu časopisa Journal of the Serbian Chemical Society, iz: Saheed *i dr.*, 2020)

N ^o	Basen	Naftno polje	Uzorak	Dubina rezervoarske stene (m)	Temperatura u rezervoarskoj steni (°C)	Pritisak u rezervoarskoj steni (bar)
1		Jakhira	Jak-1	3743	132	297
2	SIRTE	Jakhira	Jak-2	3795	135	298
3		Jalu (Gialo)	Jal-1	3003	75	28-1000
4		El Sharara	C 03	4369	142	170
5	MURZUK	El Sharara	C 43	3664	81	138
6		El Sharara	C 65	3772	130	142
7		Elephant	Eleph-1	4261	137	169



Slika 8. Lokacije ispitivanih naftnih polja (modifikovano iz: Hassan i Kendall, 2014).

Da bi se odredila API-gustina korišćena je sledeća jednačina:

$$API = \frac{141.5}{d} - 131.5$$

Specifična gustina sirovih nafti (d) određena je metodom pomoću piknometra zapremine, 50 cm³. Da bi se izolovali asfalteni iz originalnih sirovih nafti, dodat je 40-struki višak n -pentana, nakon čega je usledila resuspenzija u n -pentanu i centrifugiranje (ponovljeno 3-4 puta).

Za odvajanje zasićenih ugljovodonika, aromatičnih ugljovodonika i polarnih jedinjenja iz deasfaltirane frakcije sirove nafte korišćena je tečna hromatografija srednjeg pritiska. Glavna korišćena hromatografska kolona je Merck Lobar Grobe A, 250 k 10 mm, LiChroprep Si 60 (40-63 μm), u kombinaciji sa odgovarajućom predkolonom: 80k10 mm, LiChroprep Si 60 (40-63 μm). Zasićeni ugljovodonici, koji su bili u fokusu ovog istraživanja, izolovani su korišćenjem n -heksana kao mobilne faze pri brzini protoka od 5 cm³/min.

Analitička postavka se sastojala od pumpe Knauer Azura P4 i detektora Shimadzu RID-10A povezanog na Waters Millipore 730 Data Module.

Izolovane frakcije zasićenih ugljovodonika analizirane su korišćenjem gasnog hromatografa Agilent 7890A. Korišćena je HP5-MS kapilarna kolona (30 m, 0,25 mm, 0,25 μm debljina film) sa podešavanjem temperature počevši od 80 °C, a zatim sa povećanjem brzinom od 2 °C u minuti do dostizanja 300 °C, i izotermalnim režimom na ovoj temperaturi u trajanju od 20 minuta. Kao gas nosač je korišćen helijum, sa protokom od 1,5 cm³/minuti. Gasni hromatograf je bio povezan sa Agilent 5975C detektorom mase, koji radio na 70 eV i skenirao mase u opsegu od 45-550. Identifikacija n -alkana, izoprenoidnih alifatičnih alkana, pristana i fitana, kao dominantnih pojedinačnih pikova u hromatogramima ukupne jonske struje (TIC), zasnovana je na njihovom redosledu eluiranja i potvrđena korišćenjem biblioteke masenih spektara (NIST11).

Sve analize su urađene dva puta kako bi se osigurala pouzdanost rezultata.

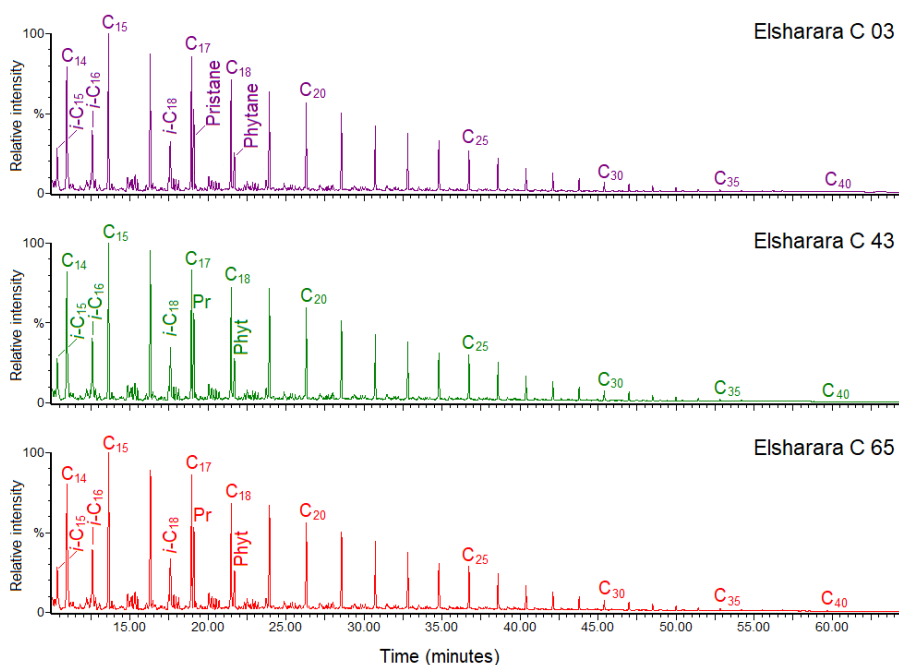
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Basen Murzuk

4.1.1. Rezultati

4.1.1.1. *n*-Alkani i aciklični izoprenoidi

Slika 9 prikazuje masene hromatograme ($m/z = 71$) frakcije zasićenih ugljovodonika u analiziranim uzorcima. U Tabeli 8 je data identifikacija pikova sa Slike 9. Tabela 9 sadrži parametre izračunate na osnovu površina pikova *n*-alkana i izoprenoida sa Slike 9. Uzorci nafti koji su analizirani u ovoj studiji imaju unimodalnu raspodelu normalnih alkana u opsegu C₁₄-C₄₀, sa visokim relativnim koncentracijama C₁₄-C₁₇ homologa. C₁₅ je najobilnije jedinjenje u ovom opsegu (Slika 9; Tabela 9). Vrednost parametra CPI (*eng*: Carbon Preference Index; Bray i Evans, 1961) za ispitivane Šarara nafte iznosi približno 1 (Tabela 9). Maseni hromatogrami takođe pokazuju istaknute pikove koji potiču od C₁₅-C₂₀ acikličnih izoprenoida, uključujući farnezan (izoprenoid C₁₅), trimetiltridekan (izoprenoid C₁₆), norpristan (izoprenoid C₁₈), pristan (izoprenoid C₁₉), i fitan (izoprenoid C₂₀) (Wang *i dr.*, 2016) (Slika 9). Primetno je da maseni hromatogrami ne sadrže nerazloženu kompleksnu smešu (*eng*: unresolved complex mixture, UCM) uzdignuće bazne linije koje se još naziva "hump", što se često uočava u biodegradovanim sirovim naftama (Gough i Rowland, 1990).



Slika 9. Maseni hromatogrami ($m/z = 71$) koji pokazuju raspodele *n*-alkana i izoprenoida u uzorcima nafti Šarara-C 03, 43 i 65. Identifikacija pikova je data u Tabeli 8. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukivano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

Odnosi pristan/*n*-C₁₇ i fitan/*n*-C₁₈ u Šarara-C naftama su u uskom opsegu, sa vrednostima 0,72-0,78 i 0,42-0,44 (Tabela 9). Odnosi pristana i fitana su u opsegu od 2,06 do 2,17 (Tabela 8).

Tabela 8. Identifikacija pikova sa Slike 9. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

Oznaka	Jedinjenje
<i>i</i> -C ₁₅	2,6,10-trimetildodekan (farnezan)
C ₁₄	<i>n</i> -tetradekan
<i>i</i> -C ₁₆	2,6,10-trimetiltridekan
<i>i</i> -C ₁₈	2,6,10-trimetilpentadekan (norpristan)
C ₁₇	<i>n</i> -heptadekan
Pristane, <i>i</i> -C ₁₉	2,6,10,14-tetrametilpentadekan (pristan)
C ₁₈	<i>n</i> -oktadekan
Phytane, <i>i</i> -C ₂₀	2,6,10,14-tetrametilheksadekan (fitan)
C ₂₀	<i>n</i> -ikoazan
C ₂₅	<i>n</i> -pentakozan
C ₃₀	<i>n</i> -triakontan
C ₃₅	<i>n</i> -pentatriakontan
C ₄₀	<i>n</i> -tetrakontan

Tabela 9. Odnosi izračunati na osnovu raspodele i obilnosti *n*-alkana and izoprenoida u analiziranim naftama Šarara-C 03, 43 i 65 (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

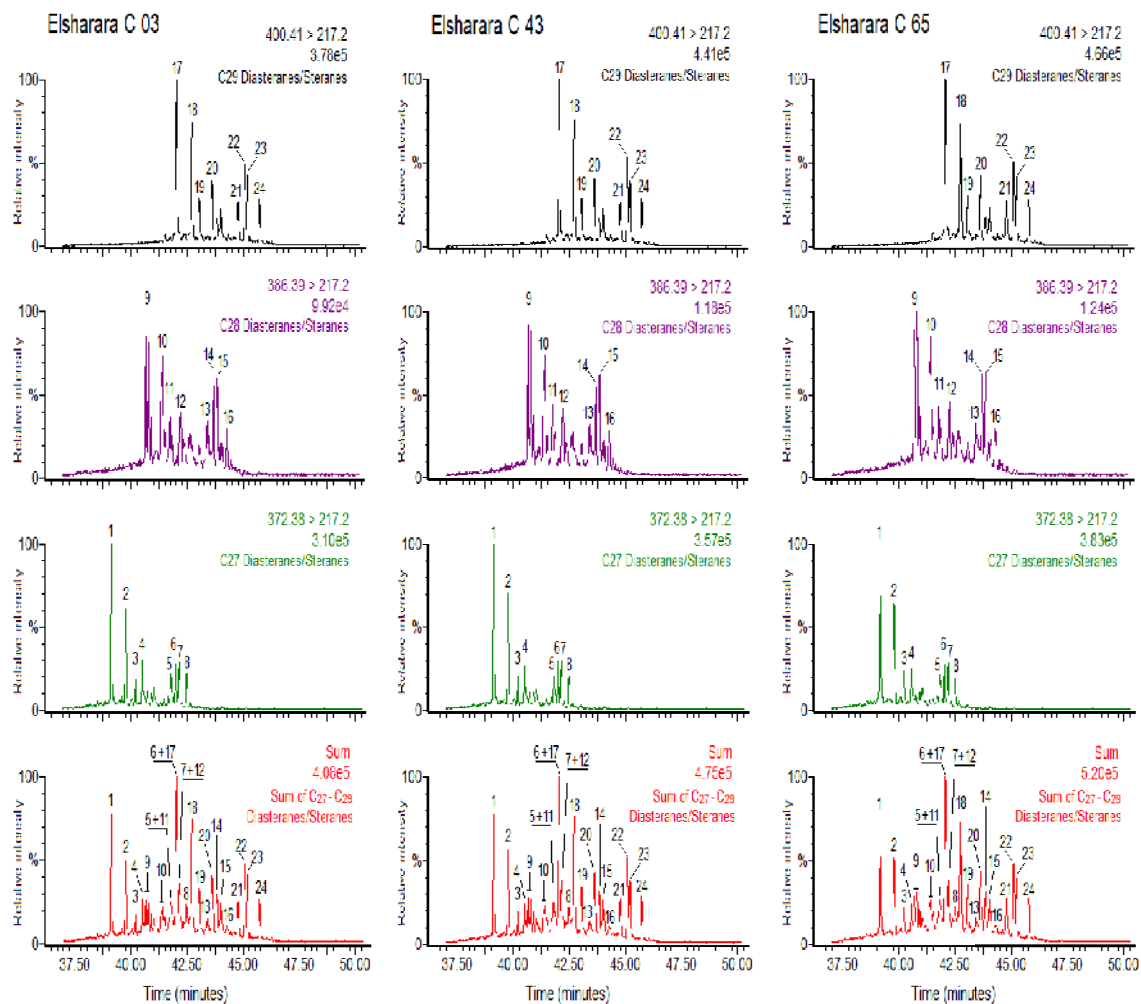
Oznaka uzorka	Opseg <i>n</i> -alkana	<i>n</i> -Alkanski maksimum	Pr/C ₁₇	Phyt/C ₁₈	Pr/Phyt	CPI
Sharara C 03	C ₁₄ - C ₄₀	C ₁₅	0,77	0,43	2,17	1,02
Sharara C 43	C ₁₄ - C ₄₀	C ₁₅	0,78	0,44	2,06	1,01
Sharara C 65	C ₁₄ - C ₄₀	C ₁₅	0,72	0,42	2,09	1,03

Parametri Pr/*n*-C₁₇, Phyt/*n*-C₁₈, Pr/Phyt i CPI su izračunati na osnovu integracije površina pikova iz hromatograma prikazanih na Slici 4. CPI: Carbon Preference Index, izračunat prema sledećoj formuli:

$$CPI = 1/2 [(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})].$$

4.1.1.2. Diasterani i sterani

Maseni hromatogrami C₂₇₋₂₉ sterana i diasterana u naftama Šarara-C analiziranim korišćenjem GC-MS-MS su pokazani na Slici 10, sa identifikacijom jedinjenja u Tabeli 10. Tabele 11 i 13 sadrže odnose dobijene iz površina pikova C₂₇₋₂₉ sterana i diasterana na Slici 10. Najzastupljeniji sterani u ovim uzorcima su C₂₉ sterani (Tabela 11), i oni čine 52,33-52,62 % od ukupnih C₂₇₋₂₉ regularnih sterana. Relativna zastupljenost C₂₇ sterana u uzorcima je u opsegu 27,12-27,73 %, dok je za C₂₈ sterane u opsegu 19,64-20,55 %. C₃₀ sterani nisu detektovani u analiziranim Šarara-C naftama korišćenjem *m/z* 414 → 217 prelaza u GC-MS-MS hromatogramima. Analizirane Šarara-C nafte imaju C₂₉ 20S/(20S+20R) odnose od 0,52-0,54 i C₂₉ ββ/(ββ+αα) odnose od 0,59-0,60 (Tabela 11). Odnos ΣC₂₇diasterani/ΣC₂₇sterani za ove uzorke je u opsegu od 1,92 do 1,98 (Tabela 12).



Slika 10. Maseni hromatogrami koji pokazuju raspodele C_{27-29} sterana i diasterana u Šarara-C 03, 43 i 65 uzorcima nafti (GC-MS-MS analiza). Identifikacija pikova je data u Tabeli 10. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukivano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

Tabela 10. Identifikacija pikova sa slike 10.

(Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukivano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

Oznaka	Jedinjenje
1	C ₂₇ 13β(H)17α(H)20(S)-diasteran
2	C ₂₇ 13β(H)17α(H)20(R)-diasteran
3	C ₂₇ 13α(H)17β(H)20(S)-diasteran
4	C ₂₇ 13α(H)17β(H)20(R)-diasteran
5	C ₂₇ 14α(H)17α(H)20(S)-steran
6	C ₂₇ 14β(H)17β(H)20(R)-steran
7	C ₂₇ 14β(H)17β(H)20(S)-steran
8	C ₂₇ 14α(H)17α(H)20(R)-steran
9	C ₂₈ 13β(H)17α(H)20(S)-diasteran
10	C ₂₈ 13β(H)17α(H)20(R)-diasteran
11	C ₂₈ 13α(H)17β(H)20(S)-diasteran
12	C ₂₈ 13α(H)17β(H)20(R)-diasteran
13	C ₂₈ 14α(H)17α(H)20(S)-steran
14	C ₂₈ 14β(H)17β(H)20(R)-steran
15	C ₂₈ 14β(H)17β(H)20(S)-steran
16	C ₂₈ 14α(H)17α(H)20(R)-steran
17	C ₂₉ 13β(H)17α(H)20(S)-diasteran
18	C ₂₉ 13β(H)17α(H)20(R)-diasteran
19	C ₂₉ 13α(H)17β(H)20(S)-diasteran
20	C ₂₉ 13α(H)17β(H)20(R)-diasteran
21	C ₂₉ 14α(H)17α(H)20(S)-steran
22	C ₂₉ 14β(H)17β(H)20(R)-sterane
23	C ₂₉ 14β(H)17β(H)20(S)-steran
24	C ₂₉ 14α(H)17α(H)20(R)-steran

Tabela 11. Odnosi izračunati iz raspodele i obilnosti C₂₇-C₂₉ regularnih sterana, 17 α (H)-hopana i nordiaholestana u analiziranim naftama. Svi parametri su izračunati integracijom pikova sa Slika 10, 11 i 12. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukivano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

Oznaka uzorka	C ₂₇ %	C ₂₈ %	C ₂₉ %	Ster/Terp	NDR
Sharara C 03	27,73	19,64	52,62	2,45	0,11
Sharara C 43	27,47	19,98	52,55	3,85	0,11
Sharara C 65	27,12	20,55	52,33	4,73	0,13

Legenda skraćenica:

C₂₇ % = 100 × C₂₇14α(H)17α(H)20(R)-steran / Σ(C₂₇-C₂₉)14α(H)17α(H)20(R)-sterani;

C₂₈ % = 100 × C₂₈14α(H)17α(H)20(R)-sterane / Σ(C₂₇-C₂₉)14α(H)17α(H)20(R)-sterani;

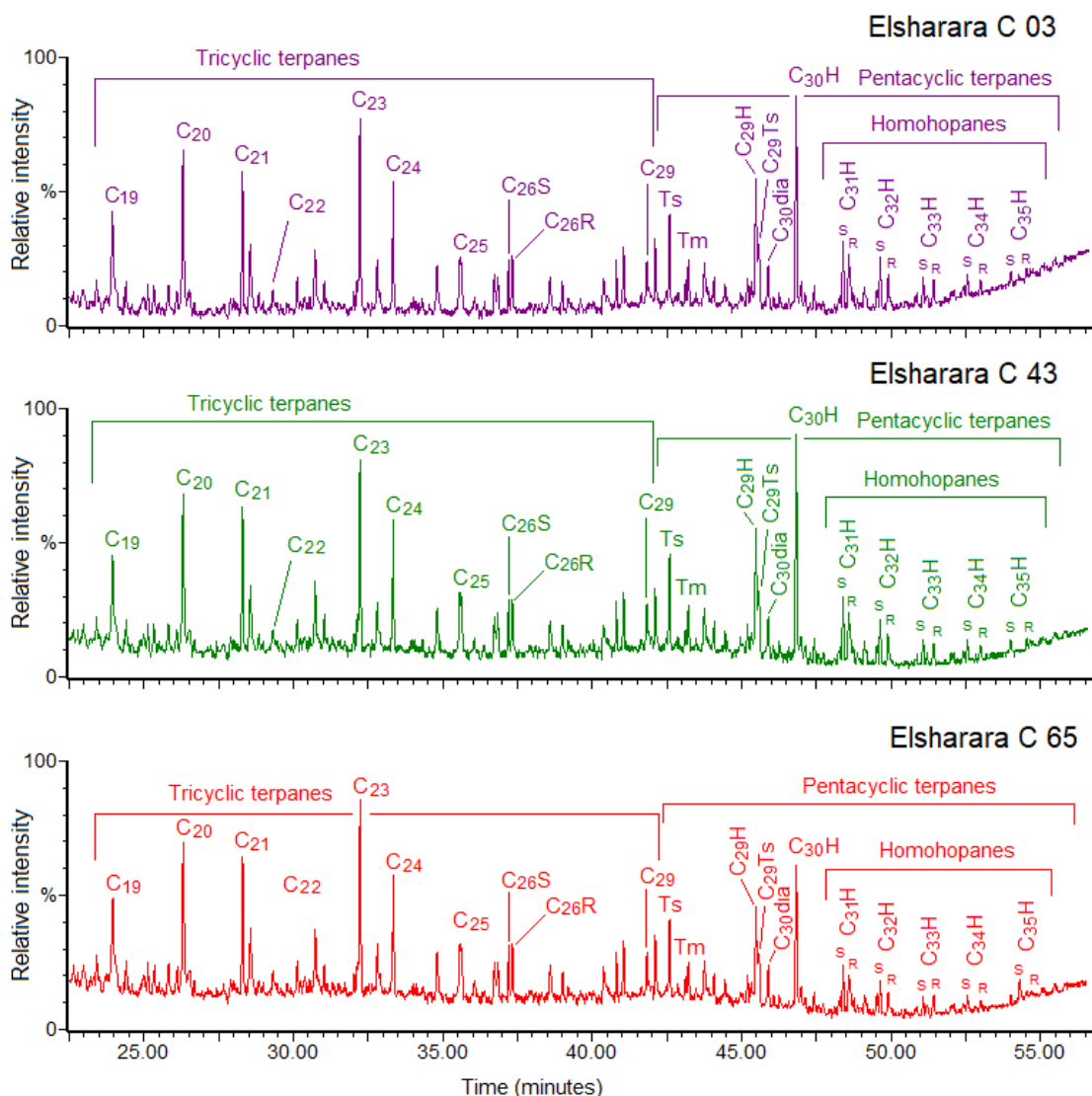
C₂₉ % = 100 × C₂₉14α(H)17 α (H)20(R)-sterane / Σ(C₂₇-C₂₉)14α(H)-17α(H)20(R)-sterani;

Ster/Terp = Σ sterana [C₂₇, C₂₈, C₂₉αα(20S + 20R) i ββ(20S + 20R)] / Σ 17α(H)-hopana [C₂₉ do C₃₃ pseudo-homolozi (uključujući 22S i 22R epimere)];

NDR = 24-Nordiaholestanski odnos = $13\beta(H)17\alpha(H)20(S+R)$ -24-nordiaholestani / ($13\beta(H)17\alpha(H)20(S+R)$ -24-nordiaholestani + $13\beta(H)17\alpha(H)20(S+R)$ -27-nordiaholestani) (Holba *et al.*, 1998a,b).

GC-MS-MS analiza je takođe korišćena i za određivanje raspodele C_{26} sterana (C_{26} 24-nordiaholestana i C_{26} 27-nordiaholestana) u analiziranim uzorcima, kao što je prikazano na Slici 12a. Analizirane Šarara-C nafte imaju nordiaholestanske odnose (*eng*: nordiaholestane ratios, NDR, odnos zastupljenosti C_{26} 24-nordiaholestana i C_{26} 27-nordiaholestana; Holba *et al.*, 1998a,b) i opsegu 0,11-0,13 (Tabela 11).

4.1.1.3. Terpani



Slika 11. Maseni hromatogrami ($m/z = 191$) koji pokazuju raspodele tri- i pentacikličnih terpana u Šarara-C 03, 43 i 65 uzorcima nafte. Identifikacija pikova je data u Tabeli 12. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukivano uz dozvolu iz: Saheed *et al.*, 2023).

Slika 11 ilustruje raspodele tri- i pentacikličnih terpana u analiziranim uzorcima Šarara-C nafti koja je dobivena GC-MS $m/z = 191$ analizom. Identifikacija pikova je data u Tabeli 12. Hromatogrami pokazuju prisustvo tri- i pentacikličnih C_{19} - C_{35} terpana sa tipičnim naftnim raspodelama. Primetna osobina ovih hromatograma je visok sadržaj tricikličnih terpana u poređenju sa drugim terpanima. Međutim, C_{31} - C_{35} homohopani su prisutni u niskim količinama u svim ispitivanim naftama. Biomarkeri tipični za angiosperme kao što su tri- i tetraciklični terpani, bikadinani i oleanani, taraksastan i preuređeni oleanani nisu identifikovani u uzorcima nafti Šarara-C. GC-MS-MS hromatogrami ($412 \rightarrow 191$ prelaz) dodatno su potvrdili odsustvo oleanana. Indeksi hopana za proučavane uzorke pokazuju prilično uske opsege: C_{30} diahopan/ C_{30} hopan odnos se kreće od 0,21 do 0,32; C_{29} Ts/(C_{29} Ts + C_{29} H) odnos je od 0,34 do 0,39; Ts/(Ts+Tm) odnos je 0,69 do 0,74; a C_{29} H/ C_{30} H je u opsegu od 0,55 do 0,57 (Tabela 13). Zastupljenost sterana u odnosu na terpane (merena kao odnos regularnih sterana u odnosu na 17α (H)-hopane) za analizirane uzorke je u širokom opsegu od 2,45 do 4,73 (Tabela 11).

Tabela 12. Identifikacija pikova na Slici 11. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

Oznaka	Jedinjenje
C_{19}	C_{19} triciklični terpan
C_{20}	C_{20} triciklični terpan
C_{21}	C_{21} triciklični terpan
C_{22}	C_{22} triciklični terpan
C_{23}	C_{23} triciklični terpan
C_{24}	C_{24} triciklični terpan
C_{25}	C_{25} triciklični terpan
$C_{26}S$	C_{26} triciklični terpan (22 <i>S</i>)
$C_{26}R$	C_{26} triciklični terpan (22 <i>R</i>)
C_{29}	C_{29} triciklični terpan (22 <i>S</i>) + C_{29} triciklični terpan (22 <i>R</i>)
Ts	$C_{27}18\alpha$ (H)-22, 29,30-trisnorneohopan
Tm	$C_{27}17\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopan
$C_{29}H$	$C_{29}17\alpha$ (H)21 β (H)-30-norhopan
$C_{29}Ts$	$C_{29}18\alpha$ (H)-30-norneohopan
$C_{30}dia$	$C_{30}17\alpha$ (H)21 β (H)-diahopan
$C_{30}H$	$C_{30}17\alpha$ (H)21 β (H)-hopan
$C_{31}H S$	$C_{31}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>S</i>)-hopan
$C_{31}H R$	$C_{31}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>R</i>)-hopan
$C_{32}H S$	$C_{32}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>S</i>)-hopan
$C_{32}H R$	$C_{32}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>R</i>)-hopan
$C_{33}H S$	$C_{33}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>S</i>)-hopan
$C_{33}H R$	$C_{33}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>R</i>)-hopan
$C_{34}H S$	$C_{34}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>S</i>)-hopan
$C_{34}H R$	$C_{34}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>R</i>)-hopan
$C_{35}H S$	$C_{35}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>S</i>)-hopan
$C_{35}H R$	$C_{35}17\alpha$ (H)21 β (H)22(<i>R</i>)-hopan

Tabela 13. Pokazatelji sredine taloženja i litologije za uzorke Šarara-C 03, 43 i 65. Svi parametri su izračunati integracijom pikova sa Slika 10, 11 i 12. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukivano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

Oznaka uzorka	$\frac{C_{27} \Sigma dia}{C_{27} \Sigma ster}$	$\frac{C_{29H}}{C_{29Ts} + C_{29H}}$	$\frac{Ts}{Ts + Tm}$	$\frac{C_{29H}}{C_{30H}}$	$\frac{C_{30dia}}{C_{30H}}$	$\frac{DBT}{P}$
Sharara C 03	1,97	0,39	0,70	0,55	0,21	0,11
Sharara C 43	1,98	0,38	0,69	0,57	0,24	0,12
Sharara C 65	1,92	0,34	0,74	0,56	0,32	0,10

Legenda skraćenica:

$$C_{27}Sdia/C_{27}Sster = (C_{27}13\beta(H)17\alpha(H)20(S+R) + C_{27}13\alpha(H)17\beta(H)20(S+R)\text{-diasterani}) / (C_{27}14\alpha(H)\text{-}17\alpha(H)20(S+R) + C_{27}14\beta(H)17\beta(H)20(S+R)\text{-sterani});$$

$$C_{29}H/(C_{29}Ts + C_{29}H) = 17\alpha(H)21\beta(H)\text{-30-norhopan} / (18\alpha(H)\text{-30-norneohopan} + 17\alpha(H)21\beta(H)\text{-30-norhopan});$$

$$Ts/(Ts + Tm) = 18\alpha(H)\text{-22,29,30-trisnorneohopan} / (18\alpha(H)\text{-22,29,30-trisnorneohopan} + 17\alpha(H)\text{-22,29,30-trisnorhopan});$$

$$C_{29}H/C_{30}H = C_{29}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-hopan} / C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-hopan};$$

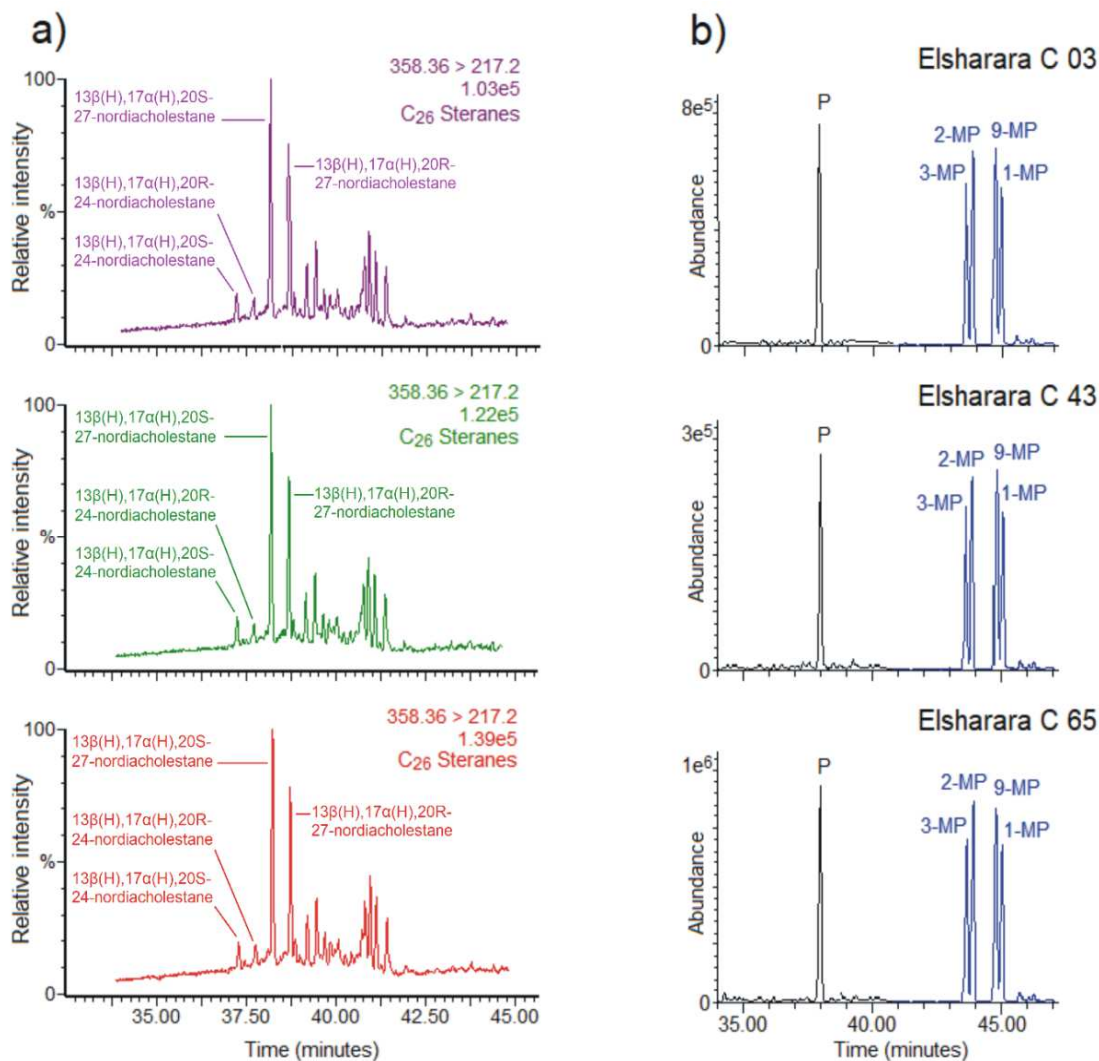
$$C_{30}dia/C_{30}H = C_{30}17\alpha(H)\text{-diahopan} / C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)\text{-hopan};$$

$$DBT/P = \text{dibenzotiofen} / \text{fenantren}.$$

4.1.1.4. Aromatični ugljovodonici

Raspodele fenantrena i metilfenantrena u analiziranim uzorcima iz GC-MS $m/z = 178 + 192$ analize su prikazane na Slici 12b, a identifikacija pikova je u Tabeli 14. Ekvivalenti refleksije vitrinita, RcMPI-1, RcF1, i RcF2, izračunati za ove uzorke imaju uske opsege: RcMPI-1 se kreće od 0,94 do 0,96, RcF1 se kreće od 0,93 do 0,94, i RcF2 se kreće od 0,86 do 0,88 (Tabela 15). Slika 13a prikazuje raspodele metildibenzotiofena u analiziranim uzorcima iz GC-MS $m/z = 198$ analize, a identifikacija pikova je u Tabeli 16. Izračunati ekvivalent refleksije vitrinita RcMDR za ove uzorke odstupa od ostalih ekvivalenata refleksije vitrinita izračunatih u ovoj studiji, i nalazi se u rasponu od 1,17 do 1,34 (Tabela 15).

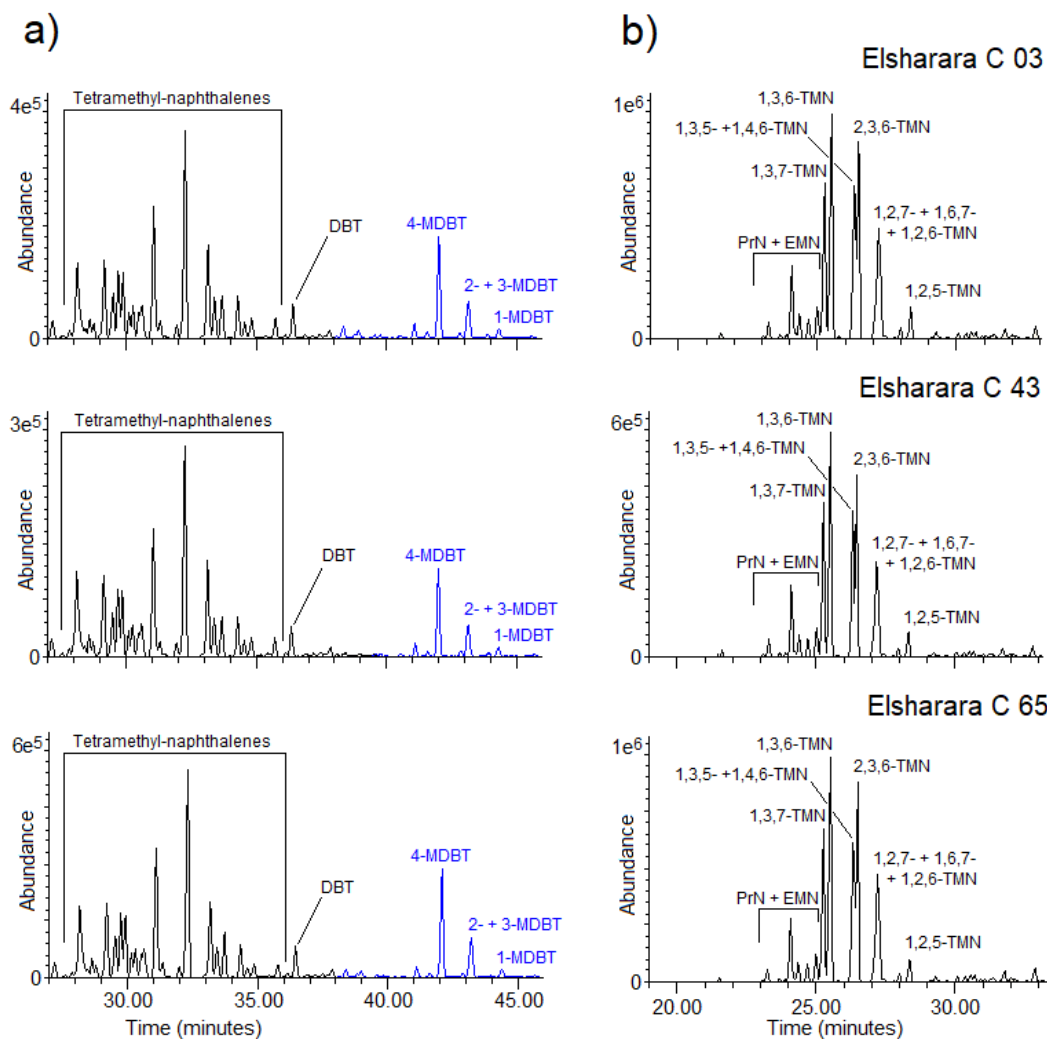
Slika 13b prikazuje distribucije trimetilnaftalena, propilnaftalena i etilmetilnaftalena u uzorcima dobijenim GC-MS analizom, $m/z = 170$. Izračunati ekvivalent refleksije vitrinita RcTNR2 za analizirane nafte je 0,89-0,90, sa uskim opsegom varijacije (Tabela 15). Odnosi dibenzotiofena i fenantrena (DBT/P; Tabela 13) za analizirane Šarara-C nafte su između 0,10 i 0,12.



Slika 12. (a) Maseni hromatogrami koji pokazuju distribuciju C₂₆ sterana u Šarara-C 03, 43 i 65 uzorcima nafti (GC-MS-MS analiza; (b) Maseni hromatogrami ($m/z = 178 + 192$) pokazuju distribuciju fenantrena (P) i metilfenantrena (MP) u Šarara-C 03, 43 i 65 uzorcima nafti. Identifikacija pikova je data u Tabeli 14. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukivano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

Tabela 14. Identifikacija pikova sa Slike 12. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

Oznaka	Jedinjenje
P	fenantren
3-MP	3-metilfenantren
2-MP	2-metilfenantren
9-MP	9-metilfenantren
1-MP	1-metilfenantren



Slika 13. (a) Maseni hromatogrami ($m/z = 184 + 198$) koji pokazuju raspodele dibenzotiofena (DBT) i metildibenzotiofena (MDBT) u Šarara-C 03, 43 i 65 uzorcima nafti. (b) Maseni hromatogrami ($m/z = 170$) koji pokazuju raspodelu trimetilnaftalena (TMN), propilnaftalena (PrN) i etilmetilnaftalena (EMN) u Šarara-C 03, 43 i 65 uzorcima nafti. Identifikacija pikova je data u Tabeli 16. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

Tabela 15. Maturacioni parametri analiziranih Šarara-C 03, 43 i 65 nafti. Svi parametri su izračunati na osnovu integrisanih površina pikova sa slika 10, 12 i 13. (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovo uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

Oznaka uzorka	$\frac{20S}{20S + 20R}$	$\frac{\beta\beta}{\beta\beta + \alpha\alpha}$	R _{C_{MPI-1}}	R _{C_{MDR}}	R _{C_{F1}}	R _{C_{F2}}	R _{C_{TNR2}}
Sharara C 03	0,52	0,59	0,94	1,17	0,93	0,86	0,90
Sharara C 43	0,52	0,60	0,94	1,23	0,94	0,86	0,89
Sharara C 65	0,54	0,60	0,96	1,34	0,94	0,88	0,89

Legenda skraćena:

$$20S/(20S + 20R) = C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(S)\text{-steran}/C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(S + R)\text{-sterani};$$

$$\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha) = C_{29}14\beta(H)17\beta(H)20(R)\text{-steran}/(C_{29}14\beta(H)17\beta(H)20(R) + C_{29}14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-sterani});$$

$$R_{CMPI-1} = 0,40 + 0,60 \times MPI-1 \text{ (Radke i Welte, 1983);}$$

$$MPI-1 = 1,5 \times (2-MP+3-MP)/(P+1-MP+9-MP) \text{ (Radke i Welte, 1983);}$$

$$R_{CMDR} = 0,073 \times MDR + 0,51 \text{ (Radke, 1988); } MDR = 4-MDBT/1-MDBT \text{ (Radke, 1988);}$$

$$R_{CF1} = 2,242 \times ((2-MP + 3-MP)/\Sigma MPs) - 0,166 \text{ (Kvalheim i dr., 1987);}$$

$$R_{CF2} = 3,739 \times (2-MP / \Sigma MPs) - 0,112 \text{ (Kvalheim i dr., 1987); } R_{CTNR2} = 0,4+0,6 \times TNR2 \text{ (Radke i dr., 1986);}$$

$$TNR2 = (1,3,7-TMN + 2,3,6-TMN)/(1,3,5-TMN + 1,4,6-TMN + 1,3,6-TMN) \text{ (Radke i dr., 1986).}$$

Tabela 16. Identifikacija pikova sa Slike 13.
(Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc.
Reprodukovo uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023)

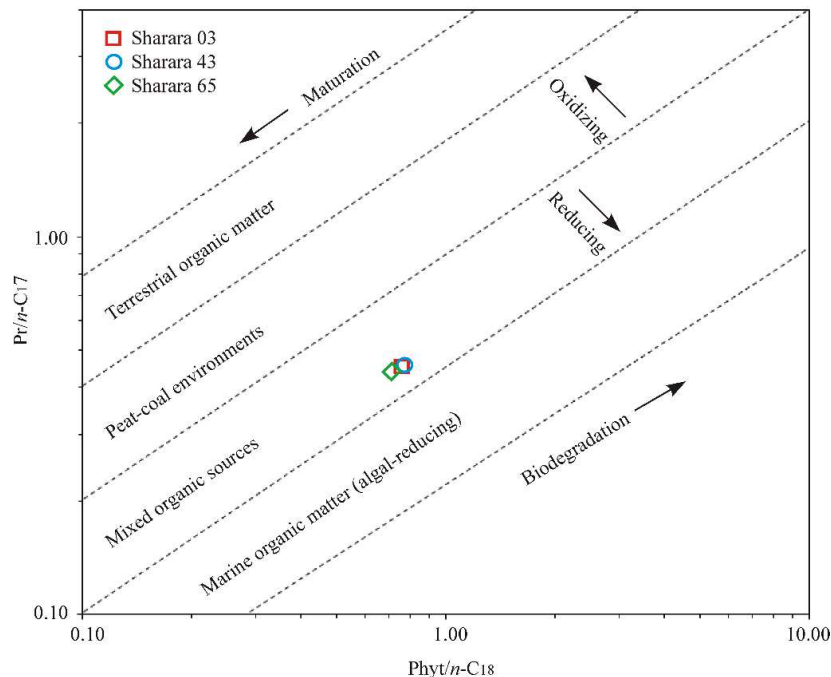
Oznaka	Jedinjenje
DBT	dibenzotiofen
4-MDBT	4-metildibenzotiofen
2- + 3-MDBT	2-metildibenzotiofen + 3-metildibenzotiofen
1-MDBT	1- metildibenzotiofen
PrN	propilnaftaleni
EMN	etilmetilnaftaleni
1,3,7-TMN	1,3,7-trimetilnaftalen
1,3,6-TMN	1,3,6-trimetilnaftalen
1,3,5- + 1,4,6-TMN	1,3,5- trimetilnaftalen + 1,4,6- trimetilnaftalen
2,3,6-TMN	2,3,6-trimetilnaftalen
1,2,7- + 1,6,7- + 1,2,6-TMN	1,2,7- trimetilnaftalen + 1,6,7- trimetilnaftalen + 1,2,6- trimetilnaftalen
1,2,5-TMN	1,2,5-trimetilnaftalen

4.1.2. Diskusija

4.1.2.1. *n*-Alkani i aciklični izoprenoidi

Prethodna studija (Saheed *i dr.*, 2020) je ispitala nafte Šarara u basenima Murzuk i Sirte korišćenjem GC-MS analize da bi se procenila njihova homogenost. Rezultati su pokazali da su najzastupljeniji alkani u uzorcima C 03 i C 43 bili u opsegu *n*-C₁₃ do *n*-C₁₅, dok su u uzorku C 65 dominirali *n*-C₁₅ - *n*-C₁₇ alkani. Dodatno, uzorak C 03 je imao bimodalnu raspodelu *n*-alkana, dok su uzorci C 43 i C 65 imali unimodalne raspodele. Ove razlike u sastavu sugerišu varijacije u poreklu nafte. Međutim, pri GC-MS analizi dolazi do koluaranja stearana i diasterana, posebno kod maturisanih uzoraka. Stoga je u ovoj studiji korišćena GC-MS-MS analiza za analizu biomarkera da bi se obezbedila pouzdanija karakterizacija nafte.

Slika 9 prikazuje raspodele *n*-alkana i izoprenoida, a rezultati iz Tabele 9 pokazuju veoma uske opsege odnosa pristan/*n*-C₁₇ i fitan/*n*-C₁₈, što ukazuje na geohemijsku sličnost ispitivanih uzoraka nafte. Odsustvo nerazdvojenih kompleksnih smeša (UCM) u *m/z* = 71 masenim hromatogramima i visoke relativne koncentracije *n*-alkana i izoprenoida sa malim brojem ugljenikovih atoma ukazuju na to da nafte Šarara-C nisu bile podvrgnute biodegradaciji. Dijagram odnosa fitan/*n*-C₁₈ i pristan/*n*-C₁₇ (Slika 14) sugeriše da nafte Šarara-C potiču iz izvorne stene koja sadrži mešoviti morski/terigeni organski materijal.



Slika 14. Dijagram odnosa pristan/*n*-C₁₇ i fitan/*n*-C₁₈ za Šarara-C 03, 43 i 65 nafte, koji pokazuje varijacije u tipu organske supstance, zrelosti i redoks uslovima taloženja njihovih izvornih stena (modifikovano prema: Shanmugam, 1985) (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

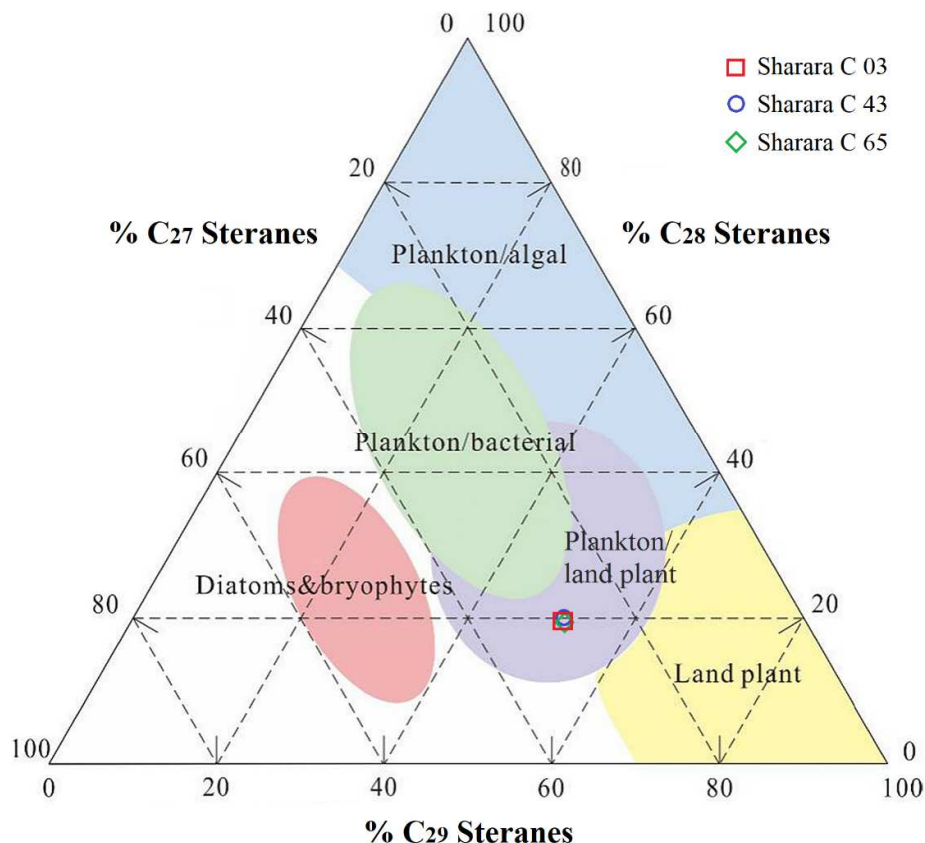
Nafta Šarara-C koje su analizirane u ovoj studiji imaju visok nivo termičke zrelosti i/ili značajan doprinos ishodišnog algalnog materijala, na šta ukazuju vrednosti indeksa CPI (Bray i Evans, 1961) (Tabela 9). Odnosi pristan i fitana takođe sugerišu da je izvorna stena taložena u suboksičkim uslovima. Zanimljivo je da su odnosi pristan/fitan nafti Šarara-C analiziranih u ovoj studiji u skladu sa prethodnim studijama o naftama sa drugih polja Šarara u Koncesiji NC-115, što sugeriše zajednički izvor za sve nafte. (Hodairi i Philp, 2012; El Diasty *i dr.*, 2017; Abogbila *i dr.*, 2020). Međutim, ovi rezultati nisu u saglasnosti sa objavljenim podacima za "hot shale" iz Tanezzuft formacije, za koji se veruje da je taložen u anoksičnim uslovima (Hallett i Clark-Lowes, 2016 i navedene reference).

Prethodne studije su indikovale da nafte u koncesiji NC-115 imaju visok nivo termičke zrelosti i/ili moguće prisustvo različitih prekursora za pristan i fitan, što bi moglo da objasni nedoslednost sa objavljenim podacima za "hot shale" iz Tanezzuft formacije. Međutim, nedavna studija Tanezzuft "hot shale"-a iz Koncesije NC-115 pokazala je da su uzorci sadržavali kerogen koji je veoma sklon stvaranju nafte i za koji se tumači da je deponovan u suboksično-anoksičnom okruženju. Uprkos tome, $m/z = 71$ GC-MS analize *n*-alkana i izoprenoida u analiziranim Šarara-C sirovim naftama, zajedno sa izračunatim parametrima, sugerišu da postoji bliska kompoziciona sličnost između uzoraka, što ukazuje na blisku genetsku vezu između nafte.

4.1.2.2. Tip prekursorske organske supstance

Upotreba biomarkera sterana i terpana u određivanju izvorne organske supstance sirove nafte zasniva se na njihovoj povezanosti sa njihovim genetski povezanim prekursorima u živim organizmima. Sterani u sedimentnoj organskoj supstanci potiču od sterola koji su sveprisutni u živim organizmima (Peters, 2017). U sirovim naftama, preovlađivanje C_{27} sterana među regularnim steranima generalno ukazuje na doprinos morskog fitoplanktona organskoj supstanci izvorne stene, dok preovlađivanje sterana C_{28} ukazuje na doprinos algi, planktona i gljiva (Volkman, 2003). Preovlađivanje sterana C_{29} ukazuje na vaskularne biljke (Volkman, 1986) i smeđe i zelene alge (Volkman, 2003), dok C_{30} sterani ukazuju na morske izvore (Moldovan, 1984). Triangularni dijagram istraživanih nafte Šarara-C (Slika 10) pokazuje mešovito morsko/terigeno poreklo nafte, kao što je takođe sugerisano na osnovu dijagrama odnosa pristan/ C_{17} i fitan/ C_{18} (Slika 14). Distribucija C_{27-29} sterana u ovoj studiji je u skladu sa rezultatima Hodairija i Philpa (2012) za polje Šarara-A, ali pokazuje blago odstupanje od rezultata koje su objavili El Diasty *i dr.* (2017) za polja Šarara-A, -B, i -H.

Odsustvo C_{30} sterana u uzorcima sirove nafte Šarara, kao što je primećeno u ovoj studiji, takođe su objavili Hodairi i Philp (2012) u naftama iz morskih izvora sa polja Šarara-A u Koncesiji NC-115. Razlog za to ostaje nejasan. Triciklični terpani, s druge strane, su dijagenetski proizvodi lipida u ćelijskom zidu bakterija i algi u sedimentnoj organskoj supstanci, a njihova pojava u sirovim naftama je tipično povezana sa morskim doprinosom kerogenu izvornih stena. Štaviše, njihova relativna zastupljenost raste sa termičkom zrelošću zbog njihove veće termičke stabilnosti u poređenju sa drugim terpanima (Peters i Moldovan, 1993; Farrimond *i dr.*, 1999). Grafik odnosa pristan/*n*- C_{17} prema odnosu fitan/*n*- C_{18} za nafte Šarara-C 03, 43 i 65 (Slika 14) pokazuje varijacije u tipu organske supstance, zrelosti i redoks uslovima taloženja njihovih izvornih stena (Shanmugam, 1985). Na osnovu ovog grafika može se doći do zaključaka o mešovitim organskim izvorima, uslovi sazrevanja, i o redoks uslovima u sredini taloženja izvornih stena.



Slika 15. Triangularni dijagram koji pokazuje raspodelu C_{27-29} regularnih sterana u Šarara-C 03, 43 i 65 naftama (modifikovano prema: Moldowan *i dr.*, 1985; Zhao *i dr.*, 2017).
(Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc.
Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

Relativno velika zastupljenost tricikličnih terpana u sirovoj nafti Šarara-C (kao što je prikazano na slici 12) verovatno je posledica kombinacije morskog porekla i visokog stepena maturisanosti. Odnos sterani/hopani u sirovim naftama koristi se za razlikovanje doprinosa iz eukariota (alge i više kopnene biljke) i prokariota (prvenstveno bakterija) u organskoj supstanci izvornih stena, pri čemu više vrednosti odnosa (> 1) ukazuju na pretežno morski izvor, dok niži odnosi (< 1) indikuju terigeno poreklo ili organski materijal izmenjen dejstvom mikroorganizama (Čahmakčev *i dr.*, 1996).

Analiza sirovih nafti Šarara-C pokazala je značajnu obilnost tricikličnih terpana u poređenju sa drugim terpanima, što ukazuje na marinski uticaj i na visoku zrelost. Odnosi steran/terpan su korišćeni za razlikovanje doprinosa eukariotskih i prokariotskih organizama kerogenu izvorne stene, a vrednosti više od 1, ukazuju na marinsko poreklo. Iako su postojale značajne razlike u odnosima Ster/Terp između analiziranih uzoraka, drugi izvorni parametri su varirali u uskim rasponima, što sugerise konzistentan sastav izvornog materijala za Šarara-C nafte koje su istraživane u ovoj studiji. Ovi rezultati su u skladu sa ranije publikovanim vrednostima za nafte Šarara-A, -B i -H iz Koncesije NC-115. Stoga se može zaključiti da izvorna stena za nafte Šarara-C analizirane u ovoj studiji ima mešovito poreklo, sa doprinosima iz morskih i terigenih izvora, i dominacijom prvog.

4.1.2.3. Litologija i depoziciona sredina izvornih stena

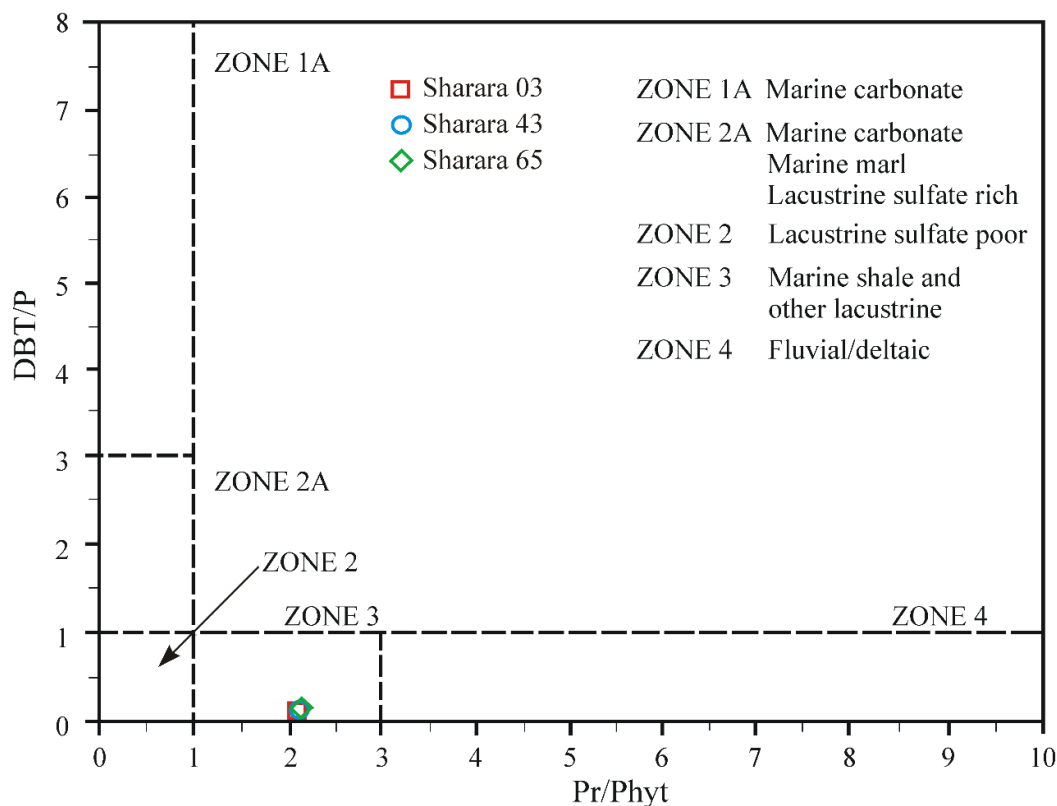
Diasteranski, neohopanski i diahopanski parametri, navedeni u Tabeli 13 su korišćeni za procenu sredine taloženja i litologije izvornih stena nafti Šarara-C. Ovi parametri se oslanjaju na reakcije dijagenetskog preuređivanja unutar molekula sterana i hopana katalizovanih mineralima gline, što ih čini pouzdanim indikatorom prisustva minerala gline u izvornim stenama. Međutim, ovi odnosi takođe zavise od izvora i termičke zrelosti zbog strukturnih preuređivanja koja rezultiraju povećanjem količine termodinamički stabilnijih izomera (Brocks i Summons, 2004; Moldovan *i dr.*, 1985). U Tabeli 13 date su vrednosti parametara ΣC_{27} diasterani/ ΣC_{27} sterani, C_{30} diahopan/ C_{30} hopan, $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+C_{29}H)$, i $Ts/(Ts+Tm)$ za analizirane uzorke Šarara-C, potvrđujući visoku maturisanost i povećan sadržaj gline u odgovarajućim izvornim stenama. Štaviše, parametar $C_{29}H/C_{30}H < 1$ sugeriše klastičnu prirodu izvornih stena (Moldovan *i dr.*, 1985.)

Odnos DBT/P je koristan indikator za određivanje litologije izvornih stena. Ako je ovaj odnos veći od 1, to je indikativno za karbonate, dok su vrednosti manje od 1 tipične za škriljce (Hughes *i dr.*, 1995). Analiza Šarara-C nafti u ovoj studiji (Slika 16) otkrila je da njihove izvorne stene odgovaraju marinskim škriljcima, o čemu svedoči dijagram odnosa DBT/P (Tabela 13) prema odnosu pristan/fitan (Tabela 9). Ovi zaključci su u skladu sa prethodnim istraživanjima o naftama iz istog regiona Murzuk basena (Hodairi i Philp, 2012; El Diasti *i dr.*, 2017; Aboglila *i dr.*, 2020) i sa literaturnim podacima koji opisuju "hot shale" Tanezzuft formacije kao marinski škriljac bogat glinom, koji je primarna izvorna stena za nafte pronađene u ovoj oblasti (Hallett i Clark-Loves, 2016).

Analiza sterana, terpana i aromatičnih biomarkera potvrđuje da nafte Šarara-C koje su ispitivane u ovoj studiji potiču iz izvornih stena sa kerogenom pretežno marinskog porekla i sa visokim sadržajem gline, verovatno sastavljenih od marinskih škriljaca.

4.1.2.4. Geološka starost izvornih stena

Da bi se procenila starost matične stene u vreme istiskivanja nafte, za dijagnostiku geološke starosti koriste se jedinjenja biomarkera koja ukazuju na određene taksonomske grupe. Prisustvo ovih jedinjenja u analiziranoj nafti može indikovati geološku starost izvorne stene (Peters *i dr.*, 2017). Na primer, triterpenoid oleanan, koji potiče od angiospermi, ukazuje na veći doprinos kopnenih biljaka sedimentnoj organskoj supstanci, a njegova koncentracija u nafti može se koristiti za procenu geološke starosti izvorne stene. Oleanan je ograničen na stene iz kasne Krede ili na mlađe izvorne stene, što odgovara pojavljivanju angiospermi (skrivenosemenica) u geološkoj istoriji (Moldovan *i dr.*, 1994). Drugi biomarkeri angiospermi, kao što su tri- i tetraciklični terpani, bikadinani i preuređeni oleanani, obično se tumače kao potvrda postjurskog doba (Samuel *i dr.*, 2010; van Aarssen *i dr.*, 1992; Murrai *i dr.*, 1994; Nitoft *i dr.*, 2010, 2016). Međutim, analiza GC-MS-MS hromatograma nafti Šarara-C jasno je ukazala na odsustvo oleanana i drugih tipičnih biomarkera koji potiču od angiospermi, što ukazuje da geološka starost ovih nafti ne može odgovarati kasnoj Kredi ili mlađem geološkom dobu.



Slika 16. Dijagram odnosa pristan/fitan i DBT/P za nafte Šarara-C 03, 43 i 65 (modifikovano prema: Hughes *i dr.*, 1995). (Napomena: Copyright © 1999-2023, John Wiley and Sons, Inc. Reprodukovano uz dozvolu iz: Saheed *i dr.*, 2023).

Odnos nordiaholestana (NDR), koji poredi obilnost C_{26} 24-nor-diaholestana sa C_{26} 27-nor-diaholestanima, zasnovan je na činjenici da C_{26} 24-nor-diaholestani potiču od dijatomeja i dinoflagelata (Rampen *i dr.*, 2007). Kao rezultat, ovaj parametar je koristan u razlikovanju izvornih stena iz Oligocena, Krede, Jure ili kasnijih perioda (Holba *i dr.*, 1998a,b). Analiza NDR odnosa za Šarara-C nafte (Tabela 11; Slika 12a) ukazuje da ove nafte verovatno potiču iz jurskih ili starijih izvornih stena, ili iz Krede ili mlađih izvornih stena čija prekursoraska organska supstanca nije sadržala dijatomeje. Pošto je ranije potvrđeno da su ove nafte nastale iz morskog izvora, malo je verovatno da su analizirane Šarara nafte nastale iz izvornih stena čiji ishodišni organski materijal nije sadržao dijatomejske alge. Stoga se može zaključiti da izvorne stene ovih nafte ne mogu biti starosti Krede ili mlađe.

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da na osnovu analize biomarkera koji se koriste za dijagnostikovanje geološke starosti, proučavane nafte Šarara-C potiču iz jurskih ili starijih izvornih stena. Ovaj zaključak je u saglasnosti sa literaturnim podacima o "hot shale" iz Tanezzuft formacije iz bazaltno-silurijske ere, za koji se veruje da je izvor nafte u basenu Murzuk i koji je ušao u naftni prozor tokom perioda kasne Jure do kasne Krede (Hallett i Clark-Loves, 2016; Hassan i Kendall, 2014).

4.1.2.5. Procena termičke zrelosti izvornih stena

U procenama zrelosti sirove nafte obično se koriste dva odnosa koji se zasnivaju na steranima C_{29} : $20S/(20S+20R)$ i $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (Peters *i dr.*, 2005 i navedene reference). Ovi odnosi se oslanjaju na povećanje koncentracije stabilnijih izomera kao rezultat izomerizacije vodonika na asimetričnim atomima ugljenika u molekulu sterana C_{29} kako zrelost raste (Seifert i Moldovan, 1978). Izračunati odnosi za Šarara-C nafte (Tabela 15) upoređeni su sa ravnotežnom vrednošću za odnos $20S/(20S+20R)$ od 0,52-0,55 (Peters *i dr.*, 2005) i ravnotežnom vrednošću za C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (~0,70; Mackenzie *i dr.*, 1980). Rezultati sugerišu da su Šarara nafte dobijena iz zrele izvorne stene koja je bila blizu pika glavne zone generisanja nafte („naftnog prozora“).

Refleksija vitrinita (R_o) je primarni parametar koji se koristi za određivanje zrelosti sedimentnog organskog materijala. Međutim, kada izvorna stena nije dostupna za direktno merenje, R_o je moguće izračunati (takozvani ekvivalent refleksije vitrinita, R_c) korišćenjem molekulskih odnosa karakterističnih jedinjenja u naftama. U ovoj studiji, R_c za nafte Šarara-C određen je korišćenjem vrednosti nekoliko aromatičnih molekulskih odnosa. Vrednosti izračunatih ekvivalenta refleksije vitrinita $R_{C_{MPI-1}}$, $R_{C_{F1}}$, $R_{C_{F2}}$, i $R_{C_{TNR2}}$ potvrdile su da su ove nafte formirane unutar glavne faze naftnog prozora. Jedino neslaganje pokazala je vrednost $R_{C_{MDR}}$, izračunata iz obilnosti izomera metildibenzotiofena (Tabela 7), što sugeriše da je ovaj odnos možda dodatno kontrolisan i drugim faktorima osim termičke zrelosti.

Sve u svemu, rezultati ove studije u vezi sa zrelošću organske supstance izvornih stena nafte Šarara-C dobro se slažu sa procenama zrelosti za izvorne stene nafte sa drugih polja Šarara (Hodairi i Philp, 2012; El Diasty *i dr.*, 2017; Aboglila *i dr.*, 2020). Međutim, uočene su i neke razlike kada se uporede rezultati za pojedinačne parametre zrelosti nafte Šarara-C sa onima iz polja Šarara-A, -B i -H (Hodairi i Philp, 2012; El Diasty *i dr.*, 2017). Najveće odstupanje uočeno je u vrednostima parametara C_{29} $20S/(20S+20R)$, C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ i MPI-1. Ove razlike potvrđuju prethodne studije koje su ukazivale na prisustvo nekoliko različitih porodica i podfamilija nafte u naftnim poljima Šarara, koje su genetski povezane, ali imaju različite zrelosti.

Svojstva uzorka sirovih nafte sa naftnog polja Šarara-C u basenu Murzuk u južnoj Libiji procenjena su korišćenjem parametara izvedenih iz odnosa zasićenih i aromatičnih biomarkera. Rezultati su pokazali da nafte nisu bile podvrgnuta procesima biodegradacije, generisane su iz mešovite terigeno/marinske prekursorske organske supstance (sa dominacijom druge), deponovane u srednjoj suboksičkoj sredini. Visok sadržaj tricikličnih terpana i odnos steran/hopan >1 potvrdili su da je kerogen izvorna stena formiran pretežno iz morskog izvora. Odsustvo oleanana i drugih biomarkera koji potiču od angiospermi sugerisalo je Juru ili veću starost za izvorne stene. Utvrđeno je da su nafte Šarara-C genetski slične naftama sa polja Šarara-A, -B i -H, sa manjim varijacijama u nekim geohemijskim parametrima koje se mogu pripisati razlikama u organskom materijalu prekursora. Nafte su generisane u glavnoj fazi naftnog prozora, sa nekim naznakama da su na termičku zrelost mogli da utiču drugi procesi osim termičkog sazrevanja.

4.2. Basen Murzuk i basen Sirte – homogenost najvažnijih polja Libije

U ovom delu teze ispitivana su četiri uzorka iz basena Murzuk zajedno sa tri uzorka iz basena Sirte - sedam sirovih nafte sa četiri naftna polja u Libiji.

Prethodna geološka istraživanja naftnih polja u Libiji otkrila su značajnu raznolikost sirovih nafte, koja se pripisuje varijacijama u njihovoj geološkoj istoriji. Ove razlike se manifestuju u njihovim fizičkim, fizičko-hemijskim i hemijskim karakteristikama. Većina ovih nafte nastala je tokom perioda mezozoika i kenozoika. Međutim, odsustvo paleozojskih naftnih polja u regionu može se pripisati hercinskoj orogenezi, koja se dogodila tokom kasnog karbona i zahvatila je čitavu teritoriju današnje Libije (Don Hallett, 2002).

Kroz organsko-geohemijska istraživanja, u Libiji je identifikovano šest značajnih izvornih stena. Ove formacije uključuju kampanske, turonske i nubijske sedimente u basenu Sirte, praćene silurskim i srednjedevonskim sedimentima u basenima Murzuk i Gadamis, i ranim eocenskim sedimentima u basenu Sabaratah. Međutim, geološku istoriju područja koje obuhvata današnju Libiju karakterišu brojni tektonski pokreti, što je rezultiralo složenim migracijama ugljovodonika.

Tokom ovog procesa, samo mali deo proizvedene nafte uspeo je da dostigne efektivne rezervoarske stene. Neki ugljovodonici su ostali zarobljeni u izvornim stenama, dok su drugi izgubljeni tokom migracije, a u nekim slučajevima čak i migrirali na površinu. Kao rezultat toga, preko 90% sirove nafte otkrivene na libijskoj teritoriji može se pratiti do izvornih stena iz škriljaca Sirte iz Kampanije i silurskog škriljca Tanzuft u basenu Murzuk (Don Hallett, 2002).

Neke prethodne studije sirovih nafte iz Libije su predstavljale korelacione analize pri kojima su upotrebljavani i biološki markeri. Ove studije su koristile širok spektar specifičnih biomarkerskih parametara koji se koriste za karakterizaciju nafte, a odnosile su se na nafte poreklom iz istočnog basena Sirte (Aboglila *i dr.*, 2010) i basena Murzuk (Aboglila *i dr.*, 2018). U prethodnim korelacionim studijama fokus je bio na naftama iz basena Sirte. Pružen je uvid u njihovo poreklo i geološku istoriju. Ovo istraživanje je uključivalo određivanje brojnih biomarkerskih parametara dobijenih iz zasićenih ugljovodoničnih frakcija, kao i maturacionih parametara dobijenih analizom naftalena, fenantrena i dibenzotiofena u aromatičnim frakcijama (Faraj *i dr.*, 2016; 2017).

Ova ispitivanja imaju za cilj da se proceni prekursorska biomasa, sredina taloženja, stepen maturanosti, kao i stepen promena u rezervoarskim stenama za sirove nafte iz basena Murzuk i Sirte u Libiji. Da bi se ovo postiglo, korišćeni su parametri dobijeni iz raspodela i obilnosti *n*-alkana, izoprenoidnih alifatičnih alkana, pristana i fitana. Ovi parametri su široko priznati i često korišćeni biomarkeri u organskim geohemijskim studijama.

Važno je napomenuti da se preko 89% do sada otkrivenih rezervi ugljovodonika u Libiji nalazi u basenu Sirte. Ovaj basen karakteriše mezozojsko-kenozojsko doba i poseduje bogate i produktivne izvorne stene. Nafte pronađene u ovom basenu pokazuju relativno visok nivo zrelosti. Više od 80% nafte otkrivenih u basenu Sirte nalaze se u rezervoarskim stenama, pri čemu se približno 50% nalazi na dubinama u rasponu od 2400 m do 3200 m i temperaturama u rasponu od 66°C do 93°C. Rezervoarske stene nalaze se i u klastičnim i u karbonatnim stenama. Naftna polja Jakhira i Jalu nalaze se u severoistočnom regionu Libije, kao što je prikazano na slici 3.

Basen Murzuk obuhvata četiri uzorka. Među njima, tri uzorka, C 03, C 43 i C 65, potiču iz naftnog polja El Šarara, dok je jedan uzorak, Eleph-1, poreklom iz naftnog polja Elephant.

Basen Murzuk, koji se nalazi u jugozapadnom regionu Libije, je intrakratonski basen koji se formirao tokom paleozoika kao rezultat tektonskih kretanja u devonskom periodu. Prostire se na površini od približno 320.000 km², obuhvatajući pustinju Niger. Sedimentna ispuna basena, sa maksimalnom današnjom debljinom od 4.000 m, sastoji se od paleozojskih i mezozojskih sedimenata.

Naftno polje Elephant nalazi se u jugozapadnom delu libijske pustinje, otprilike 800 km južno od Tripolija. Slično tome, naftno polje El Šarara nalazi se u pustinji Murzuk. Ova dva naftna polja dala su značajne količine sirove nafte, doprinoseći ukupnim rezervama ugljovodonika u regionu (Don Hallet, 2002).

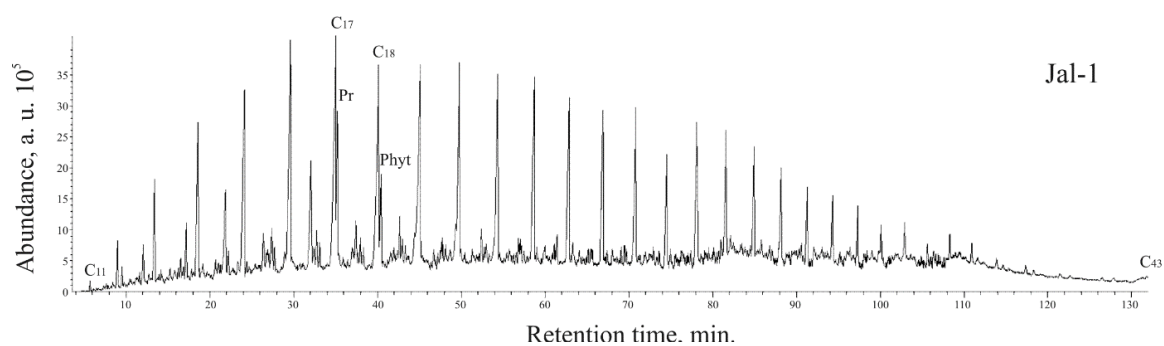
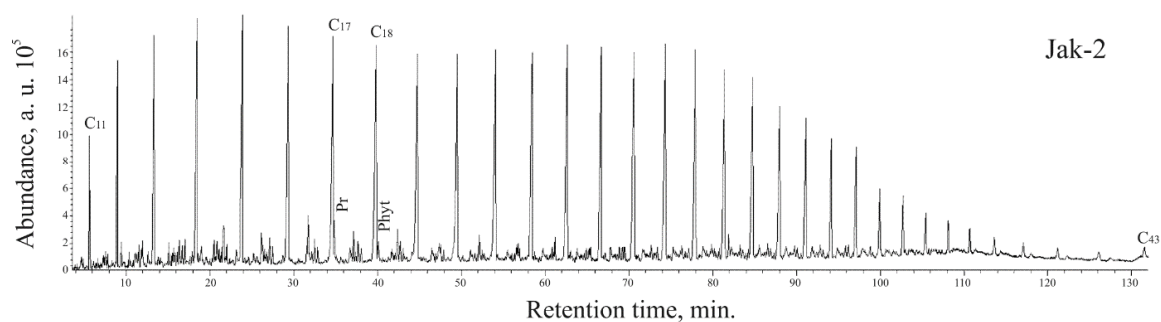
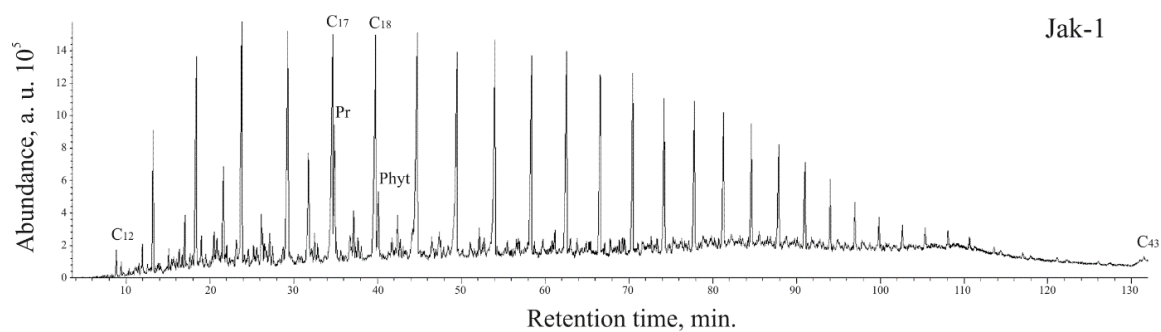
4.2.1. Rezultati

Slika 17 prikazuje hromatograme ukupne jonske struje (TIC, GC-MS analiza) zasićenih frakcija izolovanih iz nafte Jakhira i Jalu, poreklom iz basena Sirta. Slika 18 prikazuje TIC hromatograme zasićenih frakcija izolovanih iz nafte El Šarara i Elephant, poreklom iz basena Murzuk. API-gustine, sadržaj asfaltena i grupni sastav ispitivanih nafte dati su u tabeli 17. Tabela 18 prikazuje izračunate parametre izvedene iz raspodela *n*-alkana, izoprenoidnih alifatičnih alkana, pristana i fitana.

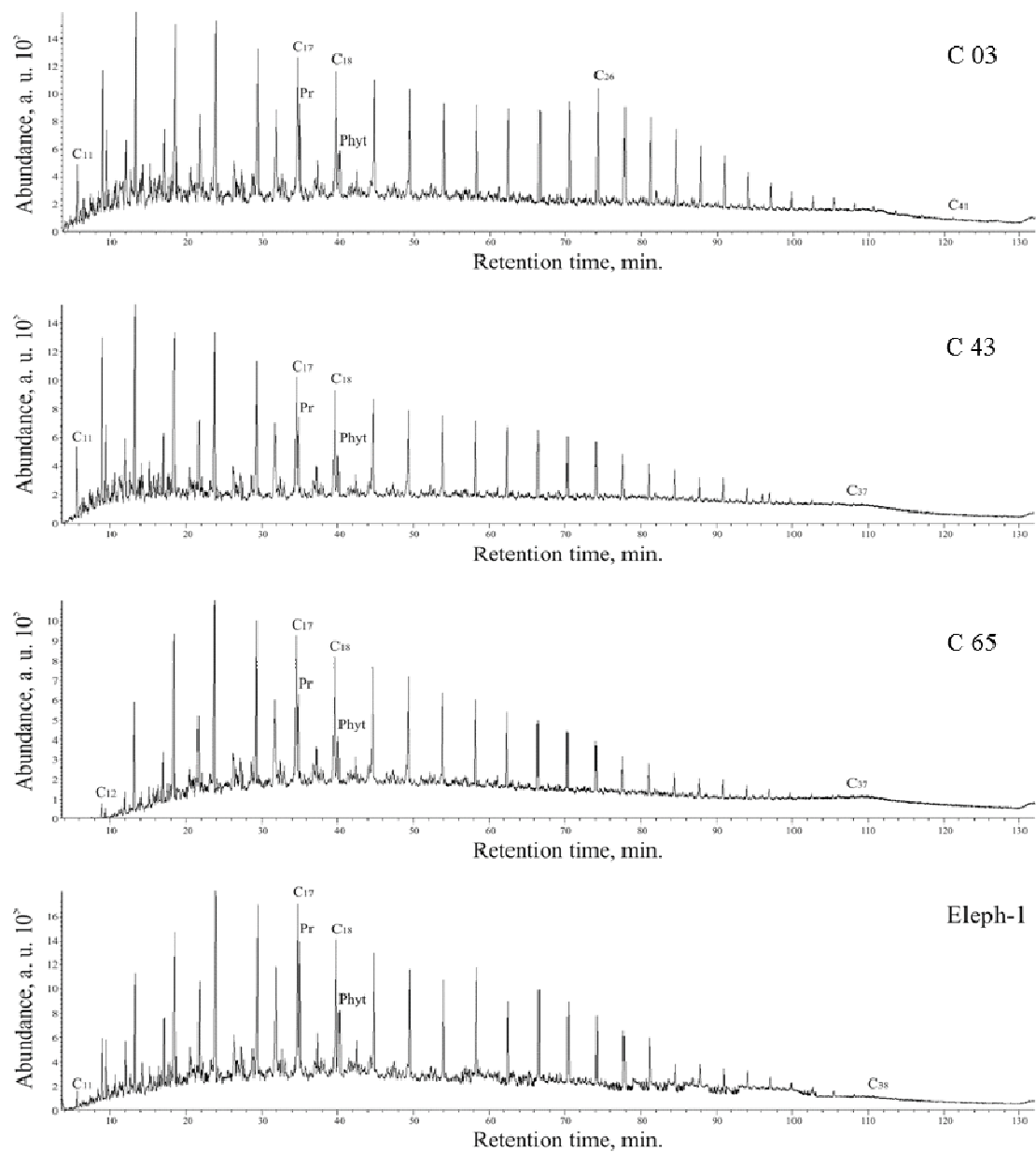
4.2.1.1. Basen Sirte

U basenu Sirte, ispitivane sirove nafte (Jak-1, Jak-2 i Jal-1) imaju malo asfaltena (ili ih čak i ne sadrže), kao i visok udeo zasićenih ugljovodonika u poređenju sa aromatičnim ugljovodonicima i NSO jedinjenjima (Tabela 17). Ove nafte imaju značajnu koncentraciju C₁₁-C₁₆ *n*-alkana (Slika 17), što ih svrstava u grupu lakih nafte. Shodno tome su njihove visoke vrednosti za API (37-45°, Tabela 17). Lokacija basena Sirta prikazana je na slici 8.

Značajna obilnost *n*-alkana u ispitivanim uzorcima, posebno kod nafte Jakhira, može se pripisati relativno visokim temperaturama prisutnim u ležišnim stenama (132°C i 135°C, Tabela 7). Uzorak Jal-1 ima nižu temperaturu rezervoara (75°C) i na manjoj je dubini (3003 m) u poređenju sa rezervoarom Jakhira (Tabela 17). Medjutim, čak i ova niža temperatura prelazi graničnu temperaturu od 66 °C, koja je granična za delovanje mikroorganizama. Shodno tome, može se zaključiti da sirove nafte Jakhira i Jalu u njihovim odgovarajućim rezervoarima nisu bila podvrgnute mikrobnjoj degradaciji. Kao rezultat toga, uzorci iz basena Sirte pokazuju primetnu prevagu *n*-alkana nad izoprenoidima kao što su pristan i fitan (Pr/*n*-C₁₇ i Phit/*n*-C₁₈ << 1, Tabela 18). Suprotno tome, visoke temperature formiranja su olakšale intenzivan process krakovanja viših *n*-alkana, što je dovelo do formiranja nižih homologa.



Slika 17. Hromatogrami ukupne jonske struje (TIC) alkanskih frakcija sirovih nafti naftnih polja Jakhira i Jalu (basen Sirte). (Napomena: Reprodukivano uz dozvolu časopisa Journal of the Serbian Chemical Society, iz: Saheed *i dr.*, 2020).



Slika 18. Hromatogrami ukupne jonske struje (TIC) alkanskih frakcija izolovanih iz sirovih nafte sa naftnih polja El Šarara i Elephant (basen Murzuk).
 (Napomena: Reprodukivano uz dozvolu časopisa Journal of the Serbian Chemical Society, iz: Saheed *i dr.*, 2020).

Sva tri uzorka imaju CPI vrednosti veće od 1 (u rasponu od 1,02 do 1,60; Tabela 17). Među njima, uzorak Jal-1 pokazuje najmanju zastupljenost viših homologa *n*-alkana u opsegu C₁₉-C₃₆ (Slika 17). Štaviše, sva tri uzorka pokazuju bimodalnu distribuciju *n*-alkana. Ovaj trend je najmanje izražen u uzorku Jal-1.

Uprkos tome što se sirova nafta pretežno dobija iz morske organske materije u sedimentnim formacijama, vrednosti CPI jasno ukazuju na doprinos biomase kopnenog porekla u formiranju nafte iz basena Sirte (Tabela 18). Manja zastupljenost viših homologa *n*-alkana u nafti Jal-1, zajedno sa nižim vrednostima CPI (Slika 17, Tabela 18), sugeriše viši nivo maturanosti nafte. Niža temperatura rezervoara Jal-1 (Tabela 17) može ukazivati na to da su se procesi sazrevanja odvijali pre akumulacije u rezervoarskim stenama. Ovi procesi su se mogli odvijati ili u matičnim stenama ili tokom migracije nafte do rezervoara. Značajno je da postoji razlika u dubini od 700 metara između rezervoara Jakhira i Jalu. Ako ove nafte potiču iz istih izvornih stena, moguće je da su nafte Jalu imale duži put migracije. Shodno tome, intenzivniji procesi maturacije mogli su se odigrati tokom migracije.

Sva tri uzorka iz basena Sirte pokazuju odnos pristana i fitana veći od 1 (Tabela 18). Veća količina pristana u poređenju sa fitanom snažno upućuje na oksidacione uslove pri taloženju, što dodatno podržava ideju o doprinosu kopnene prekursorske biomase u formiranju ovih nafte (Tissot, Welte, 1984; Peters *i dr.*, 2004; Waples, 1985; Schwarzbauer i Jovančičević, 2015).

Tabela 17. API, sadržaj asfaltena i grupni sastav ispitivanih nafte
(Napomena: Reprodukovano uz dozvolu časopisa Journal of the Serbian Chemical Society, iz: Saheed *i dr.*, 2020)

Broj	Oznaka uzorka	API gustina (°)	Sadržaj asfaltena (%)	Grupni sastav		
				Zasićeni ugljovodonici (%)	Aromatični ugljovodonici (%)	NSO jedinjenja (%)
1	Jak-1	38	0,60	74,10	15,70	10,20
2	Jak-2	45	0,00	88,70	7,80	3,50
3	Jal-1	37	2,20	63,60	19,10	17,20
4	C 03	44	0,40	63,90	23,10	13,00
5	C 43	44	0,40	62,80	25,20	12,00
6	C 65	43	0,20	67,10	22,30	10,60
7	Eleph-1	38	0,80	55,50	25,40	19,10

Tabella 18. Parametri izračunati iz raspodela *n*-alkana i izoprenoidnih alifatičnih alkana, pristana i fitana. (Napomena: Reprodukivano uz dozvolu časopisa Journal of the Serbian Chemical Society, iz: Saheed *i dr.*, 2020)

No	Uzorak	CPI	Pr/Fit	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Fit/ <i>n</i> -C ₁₈
1	Jak-1	1,06	2,60	0,60	0,23
2	Jak-2	1,03	2,20	0,16	0,08
3	Jal-1	1,02	1,67	0,63	0,42
4	C 03	0,99	2,06	0,62	0,33
5	C 43	1,05	1,78	0,58	0,37
6	C 65	1,02	2,14	0,56	0,31
7	Eleph-1	1,04	1,95	0,75	0,49

Pr – Pristan; Fit – Fitana

4.2.1.2. Basen Murzuk

Četiri uzorka iz basena Murzuk analizirana u ovoj studiji (Slika 8) takođe imaju mali sadržaj asfaltena i veći sadržaj zasićenih ugljovodonika u odnosu na aromatične ugljovodonike i NSO jedinjenja (Tabela 17). Slično uzorcima nafti iz basena Sirte, uzorci C 03, C 43, C 65 i Eleph-1 mogu se okarakterisati kao lake nafte, o čemu svedoče njihove visoke vrednosti za API gustine (38-44°, Tabela 17). Ovi uzorci takođe pokazuju značajnu obilnost nižih homologa *n*-alkana u opsegu C₁₁-C₁₆ (Slika 18).

Visoka koncentracija nižih homologa *n*-alkana može se pripisati intenzivnim procesima maturacije koji se dešavaju u dubokim rezervoarskim stenama, na povišenim temperaturama. Nafta iz rezervoar stene na dubini od 3664 m je na temperaturi od 81°C, dok je nafta iz najdublje rezervoar stene (4369 m) na temperaturu od 142°C (Tabela 6).

Visoke temperature u rezervoarima u basenu Murzuk sprečile su mikrobnu degradaciju ispitivanih nafti, što je dovelo do dominacije *n*-alkana nad izoprenoidima pristanom i fitanom (Pr/*n*-C₁₇ i Fit/*n*-C₁₈ << 1, Tabela 18).

Među ovim uzorcima, C 03, poreklom iz najdublje stene rezervoara (4369 m, Tabela 6), izdvaja se sa nešto nižom vrednošću za CPI (0,99, Tabela 18). Ostali uzorci pokazuju vrednosti CPI nešto veće od jedan (Tabela 18). Ove vrednosti CPI jasno ukazuju na doprinos kopnene prekursorske biomase pri formiranju nafti (Tissot, Welte, 1984; Peters *i dr.*, 2004; Waples, 1985; Schvarzbauer i Jovančičević, 2015). Međutim, uzorak C 03 pokazuje jasnu bimodalnu distribuciju *n*-alkana, sa većom zastupljenošću viših homologa sa maksimumom na *n*-C₂₆. Na osnovu ovog zapažanja može se reći da su terstrijalna prekursorska biomasa i intenzivni maturacioni procesi na visokim temperaturama karakterisali formiranje ove nafte.

Odnos Pr/Fit veći od 1 (Tabela 18) jasno ukazuje da je prekursorska organska materija u basenu Murzuk taložena u oksidacionim uslovima. Štaviše, ove Pr/Fit vrednosti dodatno podržavaju tvrdnju da je u formiranju ovih nafti učestvovala i kopnena biomasa. Međutim, treba imati u vidu da je visoka maturisanost takođe mogla imati uticaja na porast ovog parametra.

4.2.1.3. Geohemijska homogenost

Analiza *n*-alkanskih i izoprenoidnih biomarkera pruža čvrst uvid u poreklo i geološku istoriju nafte iz basena Sirte i Murzuk. Uprkos prostornoj odvojenosti ovih basena, analizirane nafte pokazuju slično marinsko poreklo koje karakteriše i učešće terestrijalne prekursorske biomase. Prekursorska organska supstanca ovih nafti staložena je u suboksičnoj do oksičnoj sredini. Zbog visokih temperatura u njihovim rezervoarskim stenama, nafte su pretrpele intenzivne procese maturacije krakovanja viših homologa *n*-alkana, što je rezultovalo formiranjem nižih homologa u opsegu C₁₁-C₁₆. U slučaju samo jednog uzorka (Jal-1), do maksimalnog zrenja došlo je prvenstveno u matičnoj steni ili tokom migracije.

I pored uočenih razlika između analiziranih nafti, određeni organsko-geohemijski korelacioni parametri ukazuju na njihovu visoku geohemijsku homogenost. Ovo sugeriše mogućnost zajedničke izvorne stene (ili sličnog tipa izvorne stene) za svih sedam uzoraka. To implicira da bi putevi migracije ovih nafti mogli imati vrlo širok raspon.

5. ZAKLJUČCI

Karakteristike sirovih nafti naftnog polja Šarara-C basena Murzuk u jugozapadnoj Libiji procenjene su korišćenjem grupnih korelacionih poarametara, kao i parametara izvedenih iz raspodela i obilnosti alkanskih biomarkera i aromatičnih ugljovodonika.

Rezultati su pokazali da nafte nisu bile izložene procesima biodegradacije, generisane su iz mešovite terestrijalne/marinske prekursorske biomase i staložene su u suboksičkoj sredini. Visok sadržaj tricikličnih terpana i odnos steran/hopan >1 potvrdili su taloženje prekursorske biomase u marinskoj sredini. Odsustvo oleanana i drugih biomarkera koji potiču od angiospermi ukazuje na jurske ili starije izvorne stene. Utvrđeno je da su nafte Šarara-C genetski slične naftama polja Šarara-A, -B i -H, sa manjim varijacijama u nekim geohemijskim parametrima koji se mogu pripisati mikrorazlikama u prekursorском organskom materijalu i zrelosti. Nafte su generisane u glavnoj fazi „naftnog prozora“, sa nekim naznakama da su na termičku zrelost mogli da utiču drugi procesi osim termičkog sazrevanja.

U svim analiziranim uzorcima nafte (Murzuk i Sirte basen), hromatogrami ukupne jonske struje (TIC) frakcija alkana pokazuju dominantno prisustvo pikova koji odgovaraju homologom nizu *n*-alkana i izoprenoida pristana i fitana. Ovo zapažanje jasno ukazuje da nafte nisu bile izložene procesima biodegradacije.

Visoke koncentracije *n*-alkana u opsegu C₁₁-C₁₆ ukazuju da su u izvornim/rezervoarskim stenama sve ispitivane nafte pretrpele procese krakovanja, što je dovelo do formiranja nižih homologa. Među uzorcima, samo se za Jal-1 iz basena Murzuk može pretpostaviti da je pretrpeo intenzivne maturacione promene u izvornoj steni ili tokom migracije. Ovaj zaključak je zasnovan na činjenici da nafta Jal-1 potiče iz najbliže rezervoarske stene sa najnižom temperaturom, što ukazuje na njen duži migracioni put.

Sa izuzetkom uzorka C 03 iz basena Murzuk, vrednosti CPI preostalih uzoraka ukazuju na slično marinsko poreklo sa izvesnim doprinosom kopnene prekursorske organske supstance. Ovaj zaključak je dodatno podržan vrednostima odnosa Pr/Fit. Ovaj odnos takođe ukazuje na visoku zrelost i da je prekursorski materijal ovih nafti staložen u suboksičnim uslovima.

Prisustvo bimodalne raspodele *n*-alkana u uzorku C 03, sa značajnom koncentracijom viših homologa sa maksimumom na *n*-C₂₆, pružilo je dodatni dokaz da je kopnena prekursorska biomasa učestvovala u formiranju ove nafte.

Analizom organsko-geohemijskih korelacionih parametara izvedenih iz raspodele i obilnosti *n*-alkana i izoprenoidnih alifatičnih alkana, pristana i fitana, konstatovana je visoka geohemijska homogenost među sirovim naftama iz geografski udaljenih basena Sirte i Murzuk. Ovo je dovelo do pretpostavke da sedam uzoraka verovatno potiče ili iz iste izvorne stene ili istog tipa izvorne stene.

Mogućnost porekla iz iste izvorne stene za nafte iz udaljenih basena sugerise da su ispitivane nafte verovatno imale različite puteve migracije, odnosno migracione puteve različitih dužina.

6. LITERATURA

Aboghlila S., Grice K., Trinajstic K., Dawson D., Williford K.H. (2010) Use of biomarker distributions and compound specific isotopes of carbon and hydrogen to delineate hydrocarbon characteristics in the East Sirte Basin (Libya). *Organic Geochemistry* **41**, 1249-1258. (<https://dx.doi.org/10.9734/AIR/2018/42144>)

Aboghlila s., Elaalem M., Ezlit Z., Farifr E. (2018) *Advances in Research* 42144

Aboghlila, S., Abdulgader, A., Albaghdady, A., Hlal, O. Farifr, E. (2019) Biomarker Ratios and Stable carbon Isotopes to describe crude oils characteristics in the Murzuq Basin (Libya). *Advances in Research*, **18**, 1-12. <https://doi.org/10.9734/air/2019/v18i330094>

Aboghlila, S., Ramadan, M., Alburki, A., Albaghdady, A. (2020) Biogeochemical Analyses of Four Crude Oil Samples to Confirm the Presence of Terrestrial Organic Matter, Collected from the Murzuq Basin- Libya. *Advances in Research*, **21**, 43-50. <https://doi.org/10.9734/air/2020/v21i330193>

Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P.A. (1983) Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: Bjorøy, M.C., Albrecht, P., Cornford, C., De Groot, K., Eglinton, G., Galimov, E., Leythaeuser, D., Pelet, R., Rullkötter, J. and Speer, G. (Eds.), *Advances in organic geochemistry 1981*. Wiley, New York, pp. 659-676.

Aziz, A. (2000) Stratigraphy and hydrocarbon potential of the Lower Palaeozoic succession of License NC-115, Murzuq Basin, SW Libya. In: Sola, M.A., and Worsley, D. (Eds.), *Geological Exploration in Murzuq Basin*. Elsevier Science B.V., pp. 349-368. <https://doi.org/10.1016/B978-044450611-5/50018-0>

Belaid, A., Krooss, B.M., Littke, R. (2010) Thermal History and Source Rock Characterization of a Paleozoic Section in the Awbari Trough, Murzuq Basin, SW Libya. *Marine and Petroleum Geology*, **27**, 612-632. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.06.006>

Boote, D.R.D., Clark-, D.D., Traut, M.W. (1998) Palaeozoic petroleum systems of North Africa. In: Macgregor, D.S., Moody, R.T.J. and Clark-Lowes, D.D. (Eds.), *Petroleum Geology of North Africa*. Geological Society London, Special Publication 132, 7-68. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.132.01.02> .

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. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)

Brocks, J.J., Summons, R.E. (2004) Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In: Schlesinger, W.H. (Ed.), *Treatise on Geochemistry, Biogeochemistry*, vol. 8. Schlesinger Elsevier, Pergamon, Oxford, pp. 63-115. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/08127-5>

Chakhmakchev, A., Suzuki, N., Suzuki, M., Takayama, K. (1996) Biomarker distributions in oils from the Akita and Niigata Basins, Japan. *Chemical Geology*, **133**, 1-14. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00061-7)

Clark-Lowes, D.D. (2008) New Geological Concepts in the Evaluation of the Southern Basins of Libya, with Particular Reference to the Al Sharārah Trend of the Murzuq Basin. In: Geology of Southern Libya, Proceedings of Earth Science Society of Libya Conference held in Tripoli (November 2008), Vol. 2, pp. 13-20. <http://nubianconsulting.co.uk/media/New%20geological%20concepts%20.....pdf>

Don Hallett (2002) Petroleum Geology of Libya, Elsevier B.V., Amsterdam, Netherlands. (<https://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-50525-5.X5000-8>)

Davidson, L., Beswetherick, S., Craig, J., Eales, M., Fisher, A., Himmali, A., Jho, J., Mejrab, B., Smart, J. (2000) The structure, stratigraphy and petroleum geology of the Murzuq Basin, southwest Libya. In: Sola, M.A., Worsley, D. (Eds.), Geological Exploration in Murzuq Basin. Elsevier, Amsterdam, pp. 295-320. <https://doi.org/10.1016/B978-044450611-5/50016-7>

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. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90112-O](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90112-O)

Echickh, K., Sola, M.A. (2000) Geology and hydrocarbon occurrences in the Murzuq Basin, SW Libya. In: Sola, M.A. and Worsley, D. (Eds.), Geological exploration in Murzuq Basin. Elsevier, Amsterdam, pp. 175-222. <https://doi.org/10.1016/B978-044450611-5/50011-8>

El Diasty, W.S., El Beialy, S.Y., Anwari, T.A., Peters, K.E., Batten, D.J. (2017) Organic geochemistry of the Silurian Tanezzuft Formation and crude oils, NC115 Concession, Murzuq Basin, southwest Libya. *Marine and Petroleum Geology*, **86**, 367-385. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.002>

El Diasty, W.S., El Beialy, S.Y., Anwari, T.A., Batten, D.J. (2019) Palynofacies and geochemical analyses of the Silurian Tanezzuft Formation, NC115 concession, Murzuq Basin, southwest Libya: Implications for source rock potential and palaeoenvironment. *Journal of African Earth Sciences*, **151**, 324-336. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.12.010>

Faraj, M.A.A., Šolević Knudsen, T., Nytoft, H.P., Jovančičević, B. (2016) Organic geochemistry of crude oils from the Intisar oil field (East Sirte Basin, Libya). *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **147**, 605-616. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.030>

Faraj, M.A.M., Šolević Knudsen, T., Stojanović, K., Ivković Pavlović, S., Nytoft, H.P., Jovančičević, B. (2017) GC-MS vs. GC-MS-MS analysis of pentacyclic terpanes in crude oils from Libya and Serbia – A comparison of two methods. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **82**, 1315-1331. <https://doi.org/10.2298/JSC170419075A>

Farrimond, P., Bevan, J.C., Bishop, A.N. (1999) Tricyclic Terpene Maturity Parameters: Response to Heating by an Igneous Intrusion. *Organic Geochemistry*, **30**, 1011-1019. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00091-1)

Fryzinger, G.S., Richard B. Gaines, R.B., Xu, L., Reddy, C.M. (2003) Resolving the Unresolved Complex Mixture in Petroleum-Contaminated Sediments. *Environmental Science and Technology*, **37**, 1653–1662. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es020742n>

- George, S.C., Lisk, M., Summons, R.E., Quezada, A.R., 1998. Constraining the oil charge history of South Pepper oil field from the analysis of oil bearing fluid inclusions. *Organic Geochemistry*, **29**, 631-648. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00085-0)
- Gil-Ortiz, M., Mcdougall, N.D., Cabello, P., Marzo, M., Ramos, E. (2019) Sedimentology of a “nonactualistic” middle ordovician tidal-influenced reservoir in the Murzuq Basin (Libya). *AAPG Bulletin*, **103**, 2219–2246. <https://doi.org/10.1306/02151918138>
- Gil-Ortiz, M., Mcdougall, N.D., Cabello, P., Marzo, M., Ramos, E. (2022) Sedimentary architecture of a Middle Ordovician embayment in the Murzuq Basin (Libya). *Marine and Petroleum Geology*, **135**, 105339 <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105339>
- Golovko A.K., Gorbunova L.V., Jovančićević B., Kamyranov V.F., Stojanović K. (2005) Composition and structural characteristics of Cenozoic crude oils from Pannonian basin (Yugoslavia). *Petroleum Chemistry (Neftehimiya)* **45**, 156-167.
- Gong, J. (2004) Framework for the Exploration of Libya: An Illustrated Summary. Search and Discovery Article #10061. <https://www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2004/libya/images/gong.pdf.html>
- Gough, M.A., Rowland, S.J. (1990) Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, **344**, 648–650. <https://www.nature.com/articles/344648a0>
- Hallett, D. (2002) Petroleum Geology of Libya. ©2002 Elsevier B.V, Amsterdam, The Netherlands.
- Hallett, D., Clark-Lowes, D. (2016) Petroleum Geology of Libya, 2nd Edition. ©2016 Elsevier B.V, Amsterdam, The Netherlands.
- Hassan, H.S., Kendall, C.C.G. (2014) Hydrocarbon provinces of Libya: A petroleum system study, In: Marlow, L., Kendall, C. and Yose, L., (Eds.), Petroleum systems of the Tethyan region: *AAPG Memoir*, **106**, pp. 101-141. <https://doi.org/10.1306/13431855M1063608>
- Hodairi, T., Philp, P. (2011) Geochemical investigation of Tanezzuft Formation, Murzuq Basin, Libya,” AAPG Search and Discovery Article #10344 https://www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2011/10344hodairi/ndx_hodairi.pdf.html
- Hodairi, T.A., Philp, R.P. (2012) Biomarker characteristics of crude oils from the Murzuq Basin, SW Libya. *Journal of Petroleum Geology*, **35**, 255-272. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2012.00529.x>
- Holba, A.G., Tegelaar, E.W., Huizinga, B.J., Moldowan, J.M., Singletary, M.S., Mccaffrey, M.A., Dzou, L.I.P. (1998a) 24-Norcholestanes as age-sensitive molecular fossils. *Geology*, **26**, 783-786. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026%3C0783:NAASMF%3E2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026%3C0783:NAASMF%3E2.3.CO;2)
- Holba, A.G., Dzou, L.I.P., Masterson, W.D., Hughes, W.B., Huizinga, B.J., Singletary, M.S., Moldowan, J.M., Mello, M.R., Tegelaar, E. (1998b) Application of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum. *Organic Geochemistry*, **29**, 1269-1283. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00184-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00184-3)
- Hughes, W., Holba, A.G., Dzou, L. (1995) The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum

source rock. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3581-3598. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00225-O](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00225-O)

Huizinga B.J., Tannenbaum E., Kaplan I.R. (1987) The role of minerals in the thermal alteration of organic matter-IV. Generation of n-alkanes, acyclic isoprenoids, and alkenes in laboratory experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1083-1097. [0016.7037/87](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90179-7)

Hunt, J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*; Vol. 2, WH Freeman, New York.

Jovančičević B., Šaban M., Glumičić T., Faber E., Vitorović D. (1992) Correlation of some southeast Pannonian Basin oils based on carbon isotopes, compositions and hydrocarbon biomarkers. *J. Serb. Chem. Soc.* **57**, 391-405. [665.6:541.18.02](https://doi.org/10.2298/JSCS57391405J)

Jovančičević B., Polić P., Šaban M., Vitorović D. (1994) A contribution to the elucidation of an apparent controversy on the pristane/phytane ratio as a crude oil maturation parameter. *J. Serb. Chem. Soc.* **59**, 983-992. [665.51:547.21](https://doi.org/10.2298/JSCS59983992J)

Jovančičević B., Polić P., Vitorović D. (1998) Organic geochemical investigation of crude oils. The southeastern part of the Pannonian Basin in Yugoslavia. *J. Serb. Chem. Soc.* **63**, 397-418. [622.24/497.1/:665.51](https://doi.org/10.2298/JSCS63397418J)

Kvalheim, O.M., Christy, A.A., Telnaes, N., Bjørseth, A. (1987) Maturity determination of organic matter in coals using methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1883-1888. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90179-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90179-7)

Lučić, D., Bosworth, W. (2019) Regional Geology and Petroleum Systems of the Main Reservoirs and Source Rocks of North Africa and the Middle East. In: Bendaoud, A., Hamimi, Z., Hamoudi, M., Djemai, S. and Zoheir, B., (Eds.), *The Geology of the Arab World-An Overview*. Springer Nature Switzerland, pp. 197-289. https://doi.org/10.1007/978-3-319-96794-3_6

Lüning, S., Adamson, K., Craig, J. (2003) Frasnian organic-rich shales in North Africa: regional distribution and depositional model. In: Arthur, T.J., Macgregor, D.S. and Cameron, N. (Eds), *Petroleum Geology of Africa: New Themes and Developing Technologies*. Geological Society, London, Special Publications, 207, pp. 165-184. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.207.9>

Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, B. (1980) Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France, I: Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 1709-1721. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90222-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90222-7)

MapsWorld: Libya Location Map in Africa. Retrieved from: <https://emapsworld.com/libya-location-map-in-africa.html>

Meister, E.M., Ortiz, E.F., Pierobon, E.S.T., Arruda, A.A., Oliveira, M.A.M. (1991) The origin and migration fairways of petroleum in the Murzuq Basin, Libya: An alternative exploration model. In: Salem, M.J., Busrewil, M.T., Ben Ashour, A.M. (Eds.), *The Geology of Libya: Third Symposium on the Geology of Libya, held at Tripoli, September 27–30, 1987*: Elsevier, Amsterdam, pp. 2725-2742.

Mohamed, A.K. (2016) Reservoir quality of Hawaz Formation, J oil field, Concession NC186, NW Murzuq basin, SW Libya. *Arabian Journal of Geosciences*, **9**, 110-127. <https://doi.org/10.1007/s12517-015-2037-7>

Mohamed, A.K., Selim, E.I., Kashlaf, A. (2016) Integration of seismic interpretation and petrophysical studies on Hawaz Formation in J-field NC-186 concession, Northwest Murzuq basin, Libya. *NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics*, **5**, 334-350. <https://doi.org/10.1016/j.nrjag.2016.06.002>

Moldowan, J.M. (1984) C₃₀-steranes, novel markers for marine petroleum and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2767-2768. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90321-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90321-1)

Moldowan, J.M., Dahl, J., Huizinga, B.J., Fago, F.J., Hickey, L.J., Peakman, T.M., Taylor, D.W. (1994) The Molecular Fossil Record of Oleanane and Its Relation to Angiosperms. *Science*, **265**, 768-771. <https://doi.org/10.1126/science.265.5173.768>

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. <https://doi.org/10.1306/AD462BC8-16F7-11D7-8645000102C1865D>

Mukhopadhyay, P.K. (1994) Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter. Petrographic and Molecular Characterization and its Applications to Basin Modeling. In: Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G. (Eds.), Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter, Applications and Limitations. American Chemical Society Symposium Series 570; American Chemical Society: Washington, DC. pp.1-24. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1994-0570.ch001>

Murray, A.P., Boreham, C.J. (1992) Organic geochemistry in petroleum exploration. Australian Geological Survey Organization, Canberra.

NS Energy: <https://www.nsenergybusiness.com/projects/el-sharara-oil-field/>

Murray, A.P., Summons, R., Boreham, C.J., Dowling, L.M. (1994) Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting. *Organic Geochemistry*, **22**, 521-542. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90124-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90124-4)

Nytoft, H.P., Kildahl-Andersen, G., Rise, F. (2016) Unusual hexacyclic oleananes in Late Cretaceous/Tertiary terrigenous oils: NMR characterisation of the major hexacyclic oleanane in Niger Delta oil. *Organic Geochemistry*, **101**, 196-206. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.08.016>

Nytoft, H.P., Kildahl-Andersen, G., Samuel, O. J. (2010) Rearranged oleananes: Structural identification and distribution in a worldwide set of Late Cretaceous/Tertiary oils. *Organic Geochemistry*, **41**, 1104-1118. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.06.008>

Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1993) The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. (2005) The Biomarker Guide. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. (2017) Biomarkers: Assessment of Petroleum Source-Rock Age and Depositional Environment. In: SORKHABI, R. (Ed.) Encyclopedia of

Petroleum Geoscience. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02330-4_9-1

Radke, M. (1987) Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: Radke, M. (Ed.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, pp. 141-205.

Radke, M. (1988) Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, **5**, 224–236. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(88\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0264-8172(88)90003-7)

Radke, M., Welte, D.H. (1983) The methyl phenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjorøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley and Sons, Chichester, pp. 504-512.

Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H. (1986) Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. In: Leythaeuser, H.D. and Rullkotter, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 10*. Pergamon Press, Oxford, pp. 51.

Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H. (1980) Preparative hydrocarbon group determination by automated Medium Pressure Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, **52**, 406-411. <https://doi.org/10.1021/ac50053a009>

Rampen, S.W., Schouten, S., Abbas, B., Panoto, F.E., Muyzer, G., Campbell, C.N., Fehling, J., Sinninghe Damsté, J.S. (2007) On the origin of 24-norcholestanes and their use as age-diagnostic biomarkers. *Geology*, **35**, 419–422. <https://doi.org/10.1130/G23358A.1>

Repsol Oil Operation (2004) NC-115 & NC-186 DEVELOPMENT & PRODUCTION Available online: https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/847838/000110465904037855/a04-14107_16k.htm#Presentation4

Ron Martín, M., Buitrago, J., Erquiaga, M., Sarkawi, I., Gonzalez Munoz, J.M. (2016) Mature exploration challenges in Murzuq Basin (Libya) – chasing stratigraphic traps (abs. In: 78th EAGE Conference & Exhibition, Vienna, Austria, 30 May – 2 June, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201600933>

Rusk, D.C. (2001) Libya: Petroleum potential of the underexplored basin centers – A twenty-first-century challenge. In: Downey, M.W., Threet, J.C., Morgan, W.A. (Eds.), *Petroleum provinces of the twenty-first century: AAPG Memoir*, **74**, 429-452. <https://www.searchanddiscovery.com/documents/rusk/>

Saheed, R.M.M., Šolević Knudsen, T., Faraj, M.A.M., Nikolovski, Z., Nytoft, H.P., Jovančićević, B. (2020) Saturated biomarkers in the estimation of organic geochemical homogeneity of crude oils from four oil fields in Libya. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **85**, 1489-1499. <https://doi.org/10.2298/JSC200501055S>

Saheed, R.M.M., Šolević Knudsen, T., Faraj, M.A.M., Nytoft, H.P., Jovančićević, B. (2023) Geochemical characteristics of crude oils from the Sharara-C oil field, Murzuq Basin, Southwestern Libya. *Journal of Petroleum Geology*, **46**, 103-123. <https://doi.org/10.1111/jpg.12832>

Samuel, O.J., Kildahl-Andersen, G., Nytoft, H.P., Johansen, J.E., Jones, M. (2010) Novel tricyclic and tetracyclic terpanes in Tertiary deltaic oils: Structural identification, origin and

application to petroleum correlation. *Organic Geochemistry*, **41**, 1326-1337. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.10.002>

Schwarzbauer, J., Jovančičević, B. (2015) Fundamentals in Organic Geochemistry - Fossil Matter in the Geosphere, Springer, Heidelberg, Germany. <https://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-11938-0>

Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1978) Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **42**, 77-95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3)

Selley, R.C. (1997) The sedimentary basins of northwest Africa: stratigraphy and sedimentation. In: Selley, R.C. (Ed.), African Basins. In: Hsu, K.J. (Ed.), Sedimentary Basins of the World Volume 3, Elsevier, Amsterdam, Pages 17-26. [https://doi.org/10.1016/S1874-5997\(97\)80005-6](https://doi.org/10.1016/S1874-5997(97)80005-6)

Shalbak, F. (2015) Paleozoic Petroleum Systems of the Murzuq Basin. Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, p. 203. Libya, Ph.D. thesis.

Stojanović K., Jovančičević B., Pevneva G.S., Golovko J.A., Golovko A.K., Pfendt P. (2001) Maturity assessment of oils from the Sakhalin oil fields in Russia: phenanthrene content as a tool. *Org. Geochem.* **32**, 721-731. P11: [S0146-6380\(01\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00004-3)

Stojanović K., Jovančičević B., Vitorović D., Pevneva G., Golovko J., Golovko A. (2007) Hierarchy of maturation parameters in oil-source rock correlations. Case study: Drmno depression, Southeastern Pannonian Basin, Serbia and Montenegro. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **55**, 237-251. DOI: [10.1016/j.petrol.2006.07.009](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.07.009)

Stojanović K., Jovančičević B., Vitorović D., Pevneva G., Golovko J., Golovko A. (2007a) New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia). *Geochemistry International* **45**, 781-797.

Stojanović K., Jovančičević B., Vitorović D., Golovko Y., Pevneva G., Golovko A. (2007b) Evaluation of saturated and aromatic hydrocarbons oil-oil maturity correlation parameters (SE Pannonian Basin, Serbia). *J. Serb. Chem. Soc.* **72**, 1237-1254. Doi: [10.2298/JSC0712237S](https://doi.org/10.2298/JSC0712237S)

Stojanović K., Kostić A., Šajnović A., Pevneva G.S., Golovko A.K., Jovančičević B. (2011) Validation of data on polycyclic biomarkers, naphthalenes, phenanthrenes and alkyldibenzothiophenes obtained by gas chromatographic-mass spectrometric analysis of hydrocarbon concentrates. *Petroleum Chemistry* **51**, 243-251. Doi: [10.1134/S0965544111040098](https://doi.org/10.1134/S0965544111040098)

Šaban M., Jovančičević S.B., Saračević S., Hollerbach A., Vitorović D. (1988) Correlative geochemical study of crude oils from southeastern parts of the Pannonian Basin. *Org. Geochem.* **13**, 325-333. [0146-6380/88](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90004-3)

Waples, D. (1985) *Geochemistry in Petroleum Exploration*, International Human Resources Development Corporation, Boston, USA. <https://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-5436-6>

WoodMackenzie (2021) Report summary, Asset Report NC115 El Sharara <https://www.woodmac.com/reports/upstream-oil-and-gas-nc115-el-sharara-554161>

Zhao, Z., Pang, X., Li, Q., Hu, T., Wang, K., Li, W., Guo, K., Li, J., Shao, X. (2017) Depositional environment and geochemical characteristics of the Lower Carboniferous source rocks in the Marsel area, Chu-Sarysu Basin, Southern Kazakhstan. *Marine and Petroleum Geology*, **81**, 134-148. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.12.021>

Kratka biografija

Ramadan Musbah M. Saheed, student doktorskih studija na Univerzitetu u Beogradu, Hemijskom fakultetu, je libijske nacionalnosti. Rođen je u Libiji u mestu Msallatah, 1. januara 1964. godine. Osnovnu i srednju školu je završio u Tripoliju, Libija. U istom gradu je 1990. godine završio osnovne studije na University of Tripoli, Faculty of Agriculture. Magistarske studije je završio na Univerzitetu u Beogradu, Hemijskom fakultetu. Magistarsku tezu pod naslovom „Transformation of a petroleum pollutant during ex situ bioremediation of soil („Transformacije naftnih zagađujućih supstanci u toku ex-situ bioremedijacije zemljišta) odbranio je 2008. godine. Oženjen je i ima petoro dece. Živi u Beogradu.

Objavljeni radovi koji čine deo disertacije:

- 1) Ramadan Musbah M. Saheed, Šolević Knudsen T., Musbah Abduljalil M. Faraj, Peter Nytoft H., Jovančićević B. (2022) Geochemical characteristics of crude oils from the Sharara-C oil field, Murzuq basin, southeastern Libya. *Journal of the Petroleum Geology* 46, 101-122. <https://doi.org/10.1111/jpg.12832> (IF = 2.325)
- 2) Saheed R.M.S., Šolević-Knudsen T., Faraj M.A.M., Nikolovski Z., Nytoft H.P. Jovančićević B. (2020) Saturated biomarkers in the estimation of organic geochemical homogeneity of crude oils from four oil fields in Libya. *Journal of the Serbian Chemical Society* 85, 1489-1499. <https://doi.org/10.2298/JSC200501,055S> (IF = 0,913)

Short biography

Ramadan Musbah M. Saheed, a PhD student at the University of Belgrade, Faculty of Chemistry, is of Libyan nationality. He was born in Libya in Msalatah, on January 1, 1964. He completed primary and secondary school in Tripoli, Libya. In 1990, he completed his basic studies at the Faculty of Agriculture of the University of Tripoli in the same year. He finished his master's studies at the University of Belgrade, Faculty of Chemistry. In 2008, he defended his master's thesis entitled "Transformation of a petroleum pollutant during ex-situ bioremediation of soil". He is married and has five children. He lives in Belgrade.

Published papers that are part of the dissertation:

- 1) Ramadan Musbah M. Saheed, Šolević Knudsen T., Musbah Abduljalil M. Faraj, Peter Nytoft H., Jovančičević B. (2022) Geochemical characteristics of crude oils from the Sharara-C oil field, Murzuq basin, southeastern Libya. *Journal of the Petroleum Geology* 46, 101-122. <https://doi.org/10.1111/jpg.12832> (IF = 2.325)
- 2) Saheed R.M.S., Šolević-Knudsen T., Faraj M.A.M., Nikolovski Z., Nytoft H.P. Jovančičević B. (2020) Saturated biomarkers in the estimation of organic geochemical homogeneity of crude oils from four oil fields in Libya. *Journal of the Serbian Chemical Society* 85, 1489-1499. <https://doi.org/10.2298/JSC200501,055S> (IF = 0,913)

Izjava o autorstvu

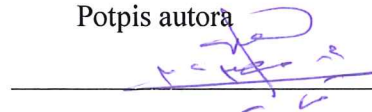
Ime i prezime autora: Ramadan Musbah M. Saheed,

Broj indeksa: DH 21/2016

Izjavljujem da je doktorska disertacija pod naslovom: „Geohemijska karakterizacija sirovih nafti iz naftnog polja Šarara-C, basen Murzuk, jugozapadna Libija“

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora



U Beogradu, 6.9.2023.

Statement of authorship

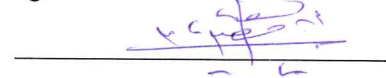
Name and surname of the author: Ramadan Musbah M. Saheed,

Index number: DH 21/2016

I declare that the doctoral dissertation entitled: " Geochemical characterization of crude oils from the Sharara-C oil field, Murzuk Basin, southwestern Libya "

- is the result of my own research work;
- that the dissertation, in whole or in parts, was not proposed for the acquisition of a second degree according to the study programs of other higher education institutions;
- that the results are listed correctly and
- that I have not violated copyrights and used the intellectual property of other persons.

Signature of the author



In Belgrade, 6. 09. 2023.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Ramadan Musbah M. Saheed,

Broj indeksa: DH 21/2016

Studijski program: Doktor hemijskih nauka

Naslov rada: „Geoheмијska karakterizacija sirovih nafte iz naftnog polja Šarara-C, basen Murzuk, jugozapadna Libija“

Mentori: prof. dr Branimir Jovančićević; Dr Tatjana Šolević Knudsen, naučni savenik

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjenja u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu. Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva 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 autora



U Beogradu, 6.09.2023.

Declaration of identity of printed and electronic versions of the doctoral thesis

Name and surname of the author: Ramadan Musbah M. Saheed,

Index number: DH 21/2016

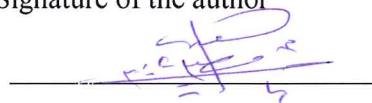
Study program: Doctor of Chemical Sciences

Title of the paper: "Geochemical characterization of crude oils from the Sharara-C oil field, Murzuk Basin, southwestern Libya"

Mentors: Prof. Dr. Branimir Jovančićević; Dr. Tatjana Šolević Knudsen, scientific adviser

I declare that the printed version of my doctoral thesis is identical to the electronic version that I submitted for storage in the Digital Repository of the University of Belgrade. I allow the publication of my personal data related to obtaining the academic title of Doctor of Science, such as name and surname, year and place of birth and date of thesis defense. These personal data can be published on the web pages of the digital library, in the electronic catalog and in the publications of the University of Belgrade.

Signature of the author



In Belgrade, 6.9.2023.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: „Geohemijska karakterizacija sirovih nafte iz naftnog polja Šarara-C, basen Murzuk, jugozapadna Libija“ koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

Potpis autora

U Beogradu, 6.9.2023.

Statement of Use

I authorize the "Svetozar Marković" University Library to enter into the Digital Repository of the University of Belgrade my doctoral dissertation under the title: "Geochemical characterization of crude oils from the Sharara-C oil field, Murzuk Basin, southwestern Libya", which is my author's work.

I submitted the dissertation with all attachments in an electronic format suitable for permanent archiving.

My doctoral dissertation stored in the Digital Repository of the University of Belgrade and available in open access can be used by anyone who respects the provisions contained in the selected type of Creative Commons license that I chose.

1. Authorship (CC BY)
2. Authorship - Non-Commercial (CC BY-NC)
3. Authorship - non-commercial - no adaptation (CC BY-NC-ND)
4. Copyright - non-commercial - share under the same conditions (CC BY-NCSA)
5. Authorship - no modification (CC BY-ND)
6. Authorship - share under the same conditions (CC BY-SA)

Signature of the author



In Belgrade, 6.09.2023.