

Sadržaj ugljika organskog podrijetla u srednjomiocenskim laporima na području Voćina

Rak, Niko

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:983758>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-21**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geologije


**SADRŽAJ UGLJIKA ORGANSKOG PODRIJETLA U SREDNJOMIOCENSKIM
LAPORIMA NA PODRUČJU VOĆINA**

Diplomski rad

Niko Rak

G2042

Zagreb, 2022.

 <p>Sveučilište u Zagrebu RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET 100 000 Zagreb, Prilježnik 6, a.p. 202</p>	OBRAZAC SUSTAVA UPRAVLJANJA KVALITETOM
---	---

KLASA: 602-01/22-01/44
URBROJ: 251-70-15-22-2
U Zagrebu, 9.9.2022.

Niko Rak, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/44, URBROJ: 251-70-15-22-1 od 04.04.2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

SADRŽAJ UGLJIKA ORGANSKOG PODRIJETLA U SREDNJOMIOCENSKIM LAPORIMA NA PODRUČJU VOĆINA

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada izv.prof.dr.sc. Marko Cvetković nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:

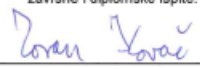


(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Marko Cvetković

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:



(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

Veliko hvala mentoru doc. dr. sc. Marku Cvetkoviću na konstruktivnim kritikama i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Također, htio bih se zahvaliti asistentici Mariji Pejić na velikoj dozi strpljenja i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Ovaj rad sufinancirala je Hrvatska zaklada za znanost projektom GEOloška karakterizacija istočnog dijela Dravske DEPresije (GEODEP, UIP-2019-04-3846).

SADRŽAJ UGLJIKA ORGANSKOG PODRIJETLA U SREDNJOMIOCENSKIM LAPORIMA NA
PODRUČJU VOĆINA

Niko Rak

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

U ovom radu načinjene su analize uzoraka srednjomiocenskih lapora s područja Voćina koji se nalazi na jugozapadnom rubu istočnog dijela Dravske depresije. Koristeći uređaj Multi EA 4000 CS izmjerene su vrijednosti ukupne količine ugljika i vrijednosti sadržaja ukupnog ugljika iz anorganskih spojeva. Uvrštavajući te vrijednosti u odgovarajuću jednadžbu, izračunate su vrijednosti sadržaja ukupnog ugljika organskog podrijetla za svaki uzorak. Dobivene vrijednosti su pridružene sedimentološkom stupu na grafičkom prikazu, kako bi što lakše procijenili postoje li intervali s povećanim sadržajem ugljika organskoga podrijetla i samim time, intervali koji su vrijedni daljnjeg istraživanja.

Ključne riječi: lapor, Voćin, Dravska depresija, ugljik, matični potencijal

Završni rad sadrži: 24 stranice, 2 tablice, 8 slika i 18 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentori: Dr. sc. Marko Cvetković, izvanredni profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Marko Cvetković, izvanredni profesor RGNF
Dr. sc. Iva Kolenković Močilac, docentica RGNF
Dr. sc. Bruno Saftić, izvanredni profesor RGNF

Datum obrane: 16. rujna, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

CONTENT OF TOTAL ORGANIC CARBON IN MIDDLE-MIOCENE MARLS IN THE VOĆIN AREA

Niko Rak

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Geology and Geological engineering
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

In this work, analysis was performed on samples of Middle Miocene marls from the area of Voćin, which is located on the Southwestern edge of the Eastern part of the Drava depression. Using the device Multi EA 4000 CS, the values of the total amount of carbon and the values of the amount of total carbon from inorganic compounds were measured. By including these values in the corresponding equation, the contents of total organic carbon were obtained for each sample. The obtained values were presented along with the sedimentary column on the graphic display, in order to easily assess whether there are intervals with increased total organic carbon values and, therefore, intervals with possibly good to excellent source rock potential.

Keywords: marl, Voćin, Drava depression, carbon, source rock

Thesis contains: 24 pages, 2 tables, 8 figures and 18 references.

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisors: Associate Professor Marko Cvetković, PhD

Reviewers: Associate Professor Marko Cvetković, PhD
Assistant Professor Iva Kolenković Močilac, PhD
Associate Professor Bruno Saftić, PhD

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. GEOLOŠKE I GEOGRAFSKE ZNAČAJKE	3
2.1. Geografske značajke područja istraživanja	3
2.2. Geološke značajke područja istraživanja	5
2.3. Matične stijene u hrvatskom dijelu Panonskog bazena	8
3. METODOLOGIJA	11
4. REZULTATI	17
5. ZAKLJUČAK	22
6. LITERATURA	23

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Karta lokacije (URL2)	3
Slika 2.2. Prikaz podloge neogena, rasjeda, neogenske ispune i depresija na području Sjevernohrvatskog bazena (preuzeto iz Pavelić i Kovačić, 2018).....	6
Slika 3.1. Multi EA 4000	11
Slika 3.2. Uprašivanje uzoraka u tarioniku	13
Slika 3.3. TC modul.....	14
Slika 3.4. Uzorci nakon spaljivanja u komori	15
Slika 3.5. TIC modul.....	16
Slika 4.1. Prikaz sedimentološkog stupa VOC-A s pridruženim TOC vrijednostima (izvor za stup: GEODEP, 2022).....	21

POPIS TABLICA

Tablica 3-1. Naznake matične moći prema toč vrijednostima (Waples, 1985; preuzeto iz Velić, 2007)	12
Tablica 4-1. Prikaz rezultata mjerenja za uzorke sa sedimentološkog stupa VOC-A	18

1. UVOD

Matične stijene su sitnozrnate stijene bogate organskom tvari koje su istaložene u okolišu koji je bio siromašan kisikom. Kada se dosegne određena razina termalne zrelosti, imaju moć generiranja i ekspulzije ugljikovodika. Migracija ugljikovodika označava njihovo kretanje kroz stijene u podzemlju. Prvu fazu migracije nazivamo primarnom fazom, a uključuje odvajanje ugljikovodika od kerogena unutar matičnih stijena te kretanje kroz njih sve do granice s kolektorskim stijenama koje u pravilu imaju puno veću propusnost. Sekundarna migracija označava kretanje ugljikovodika unutar kolektorskih stijena. Ugljikovodici se akumuliraju u zamkama iz kojih je daljnja migracija nemoguća ili jako usporena, pa nastaju ležišta (**Velić, 2007**).

Bitna svojstva koja obilježavaju kolektorske stijene su poroznost i propusnost. Zahvaljujući njima moguće je nakupljanje ugljikovodika te njihovo crpljenje iz njih. Njihov odnos je zamršen, jer se stijena s velikom poroznosti može odlikovati izoliranim šupljinama, što smanjuje propusnost. Povezanost pora čini efektivnu poroznost i što je ona veća, to je veća i propusnost. Propusnost je presudna za migraciju ugljikovodika. Dobre kolektorske stijene mogu biti pijesci, pješčenjaci, konglomerati i određene vrste karbonatnih stijena, a ponegdje i trošne magmatske ili metamorfne stijene.

Matični kapacitet neke stijene označava količinu ugljikovodika koju bi ona mogla proizvesti. Postoje izravne i neizravne metode kojima se utvrđuje preostali matični potencijal. Najčešće korištena izravna metoda za određivanje ovog svojstva je piroliza pomoću instrumenta „Rock – Eval“. Od neizravnih metoda postoje elementarna analiza i analiza količine ukupnog ugljika iz organskih spojeva (**Velić, 2007**).

Sadržaj ukupnog ugljika organskog podrijetla je jedan od najvažnijih parametara pri određivanju preostale matične moći stijene te pomoću njega procjenjujemo kvalitetu matičnih stijena, odnosno treba li odustati ili nastaviti s istraživanjem (**Hemmati-Sarapardeh i dr., 2020**). Iako je sadržaj ugljika organskog podrijetla neophodan za istraživanje, nije jedini faktor koji se uzima u obzir. On nam daje podatke o količini organske tvari, ali ne i o njenoj kvaliteti. Ako stijena prikazuje visok sadržaj ugljika organskog podrijetla, vrijedno je napraviti dodatne testove kako bi se utvrdila kvaliteta i zrelost organske tvari (**McCarthy i dr., 2011**).

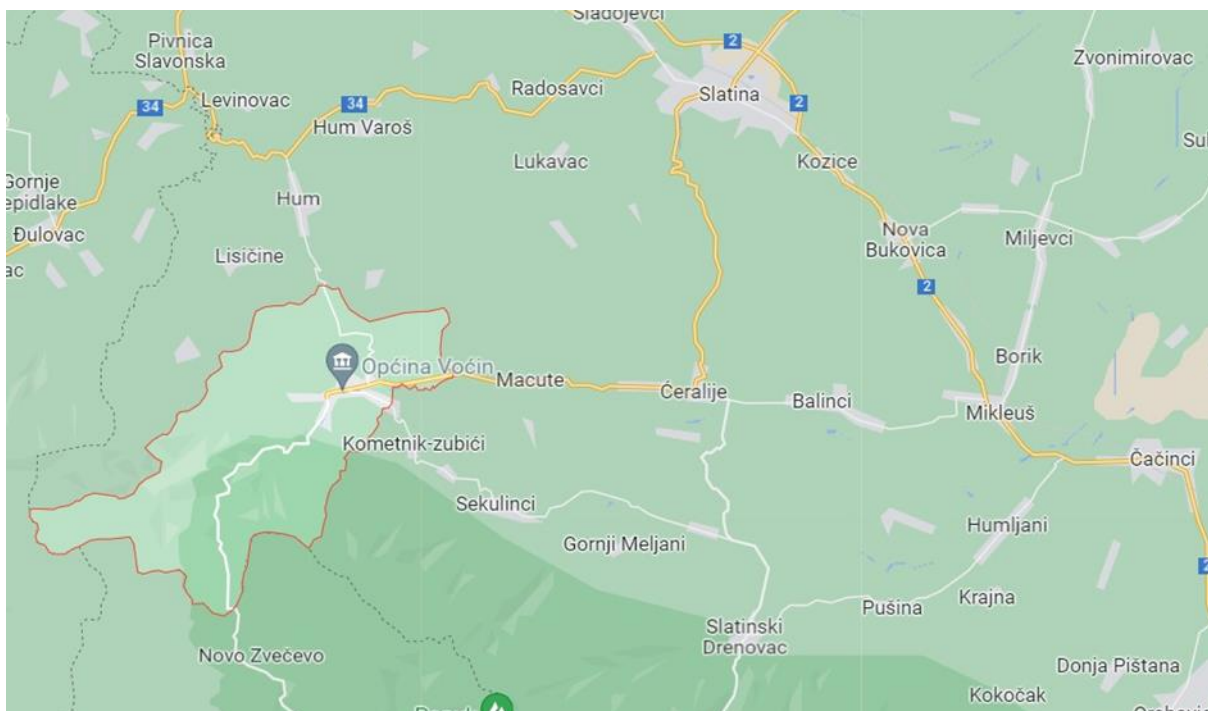
Uzeti su uzorci s područja Voćina, na istočnome rubu Dravske depresije, koji pripadaju sedimentološkom stupu VOC – A. Uzorci su usitnjeni, osušeni te uprašeni u ahatnom tarioniku prije nego je izvršena laboratorijska analiza kako bi došli do podataka o sadržaju ukupnog ugljika organskog podrijetla. Pri analizi je korišten uređaj Multi EA 4000 CS, koji nema mogućnost izravnog mjerenja sadržaja ugljika organskog podrijetla, te su vrijednosti ukupne količine ugljika te vrijednosti sadržaja ugljika anorganskog podrijetla dobivene analizom uvrštene u odgovarajuću jednadžbu kako bi se dobile tražene vrijednosti.

Nakon laboratorijske analize, sedimentološkom stupu VOC – A su pridružene dobivene vrijednosti ukupnog ugljika organskog podrijetla. Cilj ovog rada je da se kroz analizu ukupnog i anorganskog ugljika srednjomiocenskih lapora s područja Voćina odredi koji uzorci pokazuju povećane vrijednosti ukupnog ugljika organskog podrijetla, te da se na temelju tih vrijednosti izdvoje pojedini intervali koji moguće imaju dobru matičnu moć i vrijedni su daljnjeg istraživanja na tom području.

2. GEOLOŠKE I GEOGRAFSKE ZNAČAJKE

2.1. Geografske značajke područja istraživanja

Naselje Voćin nalazi se u južnom dijelu Virovitičko-podravske županije, u podnožju Papuka i 23 km jugozapadno od Slatine (**Slika 2.1**). To je područje pretežito okruženo nezagađenom prirodom i šumama, a prosječna nadmorska visina iznosi 215 m. Sa sjeverne strane graniči s gradom Slatinom i općinom Suhopolje, s istočne strane graniči s općinom Čačinci i općinom Mikleuš, sa zapadne strane s Bjelovarsko-bilogorskom županijom, a s južne strane sa Požeško-slavonskom županijom. Svojim smještajem Voćin predstavlja poveznicu između virovitičkog, daruvarskog, požeškog, orahovačkog i slatinskog kraja. Zauzima površinu od 295,80 km², a broji 2 147 stanovnika (**URL1**).



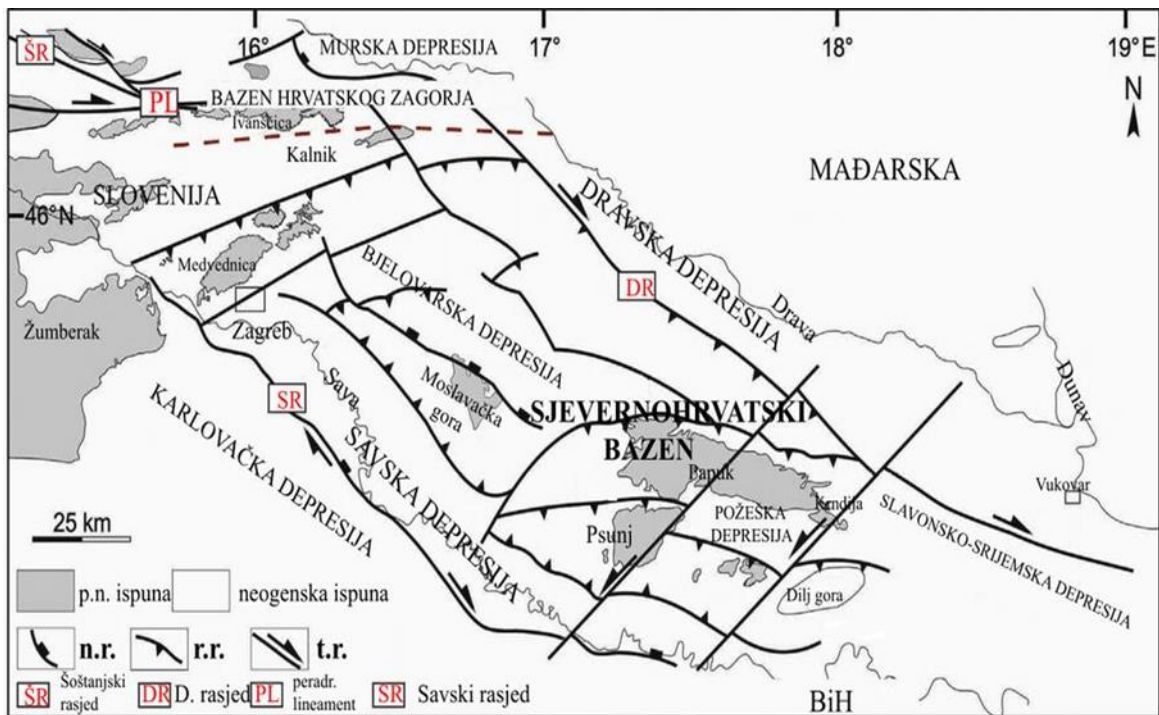
Slika 2.1. Karta lokacije (**URL2**)

Općina Voćin nalazi se na sjeverozapadnom području Parka prirode Papuk, prvog i jedinog geoparka u Hrvatskoj, a naselje je razvijeno u dolini lokalne Voćinske rijeke. U blizini samog naselja nalazi se nekoliko zanimljivih lokaliteta: geomorfološki lokalitet Rupnica koji se nalazi uz cestu između Voćina i Novog Zvečeva i spomenik prirode Stari Hrastovi

(Strilić, 2018). Osim naselja Voćin, općina obuhvaća još 20 naselja: Bokane, Čeralije, Dobrić, Donje Kusunje, Đuričić, Gornje Kusunje, Gornji Meljani, Hum, Hum Varoš, Kometnik-Jorgići, Kometnik-Zubići, Kuzma, Lisičine, Macute, Mačkovac, Novo Kusunje, Popovac, Rijenci, Sekulinci, Smude.

2.2. Geološke značajke područja istraživanja

Područje istraživanja nalazi se u Sjevernohrvatskom bazenu, koji predstavlja jugozapadni dio Panonskog bazenskog sustava. Formiranje Panonskog bazena započelo je u ranom miocenu, uslijed sudara i subdukcije Euroazijske ploče pod panonski segment kore. Panonski bazenski sustav okružen je planinskim lancima Karpata, Alpa i Dinarida, a paleogeografski obuhvaća većinu Centralnog Parathethysa čija je jugozapadna granica u sjevernoj Bosni i sjeverozapadnoj Hrvatskoj. Uzdizanje astenosfere tijekom eocena-oligocena uzrokovalo je ekstenziju Panonskog bazenskog sustava u zapadnoj Hrvatskoj, a Afrička ploča je gurala Jadransku mikroploču iz smjera juga, što je dovelo do podvlačenja Jadranske mikroploče pod panonski segment Euroazijske ploče **(Pavelić i Kovačić, 2018)**. Sedimentacija u Sjevernohrvatskom bazenu je započela u otnangu, a obilježena je formacijom kontinentalnih okoliša nakon dugotrajne, neprekinute emerzije. Radi se o izduženom bazenu riftnog tipa koji je nastao pasivnim kontinentalnim riftanjem u ranom miocenu. Kao posljedica ekstenzijske tektonike formirane su četiri polugrabe izduženog oblika koje predstavljaju glavne depocentre. To su: Dravska depresija, u sklopu koje se nalazi i Bjelovarska subdepresija, Savska depresija, kojoj pripada Požeška i Karlovačka subdepresija **(Pavelić, 2001) (Slika 2.2)**.



Slika 2.2. Prikaz podloge neogena, rasjeda, neogenske ispune i depresija na području Sjevernohrvatskog bazena (**preuzeto iz Pavelić i Kovačić, 2018**)

Izdvajaju se dvije faze u bazenskoj evoluciji koje su formirale veliki transgresivno-regresivni ciklus: sinriftna i postriftna faza. Tijekom sinriftne faze, koja je trajala od otnanga do srednjeg badena, došlo je do prijelaza iz kontinentalnih taložnih okoliša u marinske. Prostorna raspodjela taložnih okoliša je bila snažno kontrolirana rotacijom krovinskih krila blokova, transgresijom i regresijom, pojačanom vulkanskom aktivnošću, promjenom klime iz aridne u vlažnu i normalnim rasjedanjem. Postriftna faza je trajala od kasnog badena do kvartara, a obilježena je prijelazom iz marinskih u kontinentalne taložne okoliše, dvjema kompresijskim fazama koje su dovele do uzdizanja strukturnih blokova i inverzije bazena i završetkom vulkanske aktivnosti koja je bila aktivna za vrijeme badena (**Malvić, 2012**).

U bazi gornjobadenskih sedimenata lako je uočljiva granica između naslaga dviju faza, sinriftne i postriftne. Dobro je definirana intenzivnom erozijom sinriftnih sedimenata, rotacijskim uzdizanjem rasjednutih blokova i ponovnom pojavom predneogenske podine na površini, što je uzrokovalo potpuno drugačiju paleogeografsku situaciju za vrijeme badena. Erozijska površina koja je nastala ovim događajima odgovara erozijskoj diskordanciji na sinriftno/postriftnoj granici koja je kasnije poplavljena regionalnom marinskom transgresijom u srednjem badenu (**Pavelić, 2001**).

Posljedica specifične evolucije Sjevernohrvatskog bazena je nastanak strukture karakterizirane izduženim i tektonski formiranim depresijama s kompleksnom paleozojsko-mezozojsko-paleogenskom podinom na maksimalnim dubinama od 7000 m (Dravska depresija), 5500 m (Murska depresija), 2700 m (Požeška subdepresija), 3000 m (Bjelovarska subdepresija), 5000 m (Savska depresija) i 3000 m (Karlovačka subdepresija) (**Saftić i dr., 2003**). Na temelju toga se zaključuje da je formiranje Dravske depresije započelo prije formiranja ostalih depresija u Sjevernohrvatskom bazenu i da je to jedina depresija karakterizirana vulkanskim stijenama (badenski bazalt-andeziti i piroklastiti) čija debljina mjestimično doseže i nekoliko stotina metara (**Pavelić, 2001**). To ukazuje da je Dravska depresija bila početno područje procesa kontinentalnog riftanja u Sjevernohrvatskom bazenu. Najstariji sedimenti u Sjevernohrvatskom bazenu su aluvijalni i upućuju na početak ekstenzijskih procesa u najranijim sinriftnim fazama evolucije bazena. Zbog manjka fosila njihovo datiranje je nesigurno i općenito se temelji na principu superpozicije. Stratigrafski razvoj Sjevernohrvatskog bazena uvelike ovisi o formiranju i evoluciji različitih taložnih okoliša tijekom neogena, kao i u ostatku jugozapadnog dijela Panonskog bazena. Faze su većinom dobro definirane i korelirane s regionalnom geološkom vremenskom skalom Centralnog Parathethysa (**Pavelić i Kovačić, 2018**).

2.3. Matične stijene u hrvatskom dijelu Panonskog bazena

Hrvatski dio Panonskog bazenskog sustava je sa zapadne i sjeverozapadne strane omeđen Alpama, a s južne strane Dinaridima. Područje je podijeljeno u 3 riftne faze. Pred-riftna faza je obilježena stijenama paleozojske i mezozojske starosti, a sin-riftna faza sedimentima donjeg i srednjeg miocena. Post-riftna faza je karakterizirana gornjomiocenskim, pliocenskim i kvartarnim naslagama. Veliko značenje pri nastajanju matičnih stijena, migriranju i akumuliranju ugljikovodika na tom području imala je sedimentacija u neogenu koja se odvila kroz slijed geoloških događaja uslijed restrukturiranja taložnih bazena i transformacije taložnih sustava u njima. Do prve sedimentacije i punjenja bazena dolazi tijekom starijeg i srednjeg miocena (**Royden i Horvath, 1988**).

Završna faza tektonskog razvoja tog područja je započela tijekom pliocena. Tada rubni rasjedi bazena, uslijed kompresijsko-transpresijskog režima, poprimaju reverzna obilježja s odgovarajućim strukturama i pridruženim antiklinalama. Ti tektonski događaji se podudaraju s glavnom fazom generiranja ugljikovodika i pretpostavlja se da su se procesi akumulacije i stvaranja zamki odvijali istovremeno (**Barić, 2006**).

Spomenuto područje je karakterizirano povišenim geotermalnim gradijentom, između 3,5 i 6 °C/100 m (**Cvetković i dr., 2019**). Povišeni geotermalni gradijent rezultat je stanjenja kore i termalne supsidencije, visokog toplinskog toka i niske termičke vodljivosti različitih litoloških jedinica. Uslijed regionalnog tonjenja i utjecaja stanjenja kontinentalne kore, izrazito visok geotermalni gradijent je zabilježen u središnjem dijelu Dravske depresije. To je izravno utjecalo na uspostavljanje specifičnih termodinamičkih uvjeta u ležištima (**Cvetković i dr., 2019**).

Na području Murske depresije utvrđene su matične naslage u nekoliko bušotina. Radi se o gustim, kompaktnim, malo pjeskovitim laporima i karbonatnim pelitnim stijenama starijemiocenske starosti (egenburg), a sedimenti zaliježu na dubini koja premašuje 3000 m. Karakterizirani su neujednačenom debljinom i neujednačenim regionalnim prostiranjem, zbog čega izostaju na izdignutim dijelovima struktura. Dominacija vitrinita u maceralnom sastavu kerogena i relativno niski vodikovi indeksi su pokazatelji termički izmijenjenog terestričnog kerogena koji je tipični izvor plinovitih ugljikovodika. Stupanj termičke izmijenjenosti matičnih stijena je određen mjerenjem maksimalne temperature pirolize

($T_{MAX} > 460^{\circ}\text{C}$) i refleksije vitrinita ($R_0 > 1,4\%$). S povećanjem dubine, zrelost matičnih naslaga raste, ali generiraju se samo manje količine suhih plinova (**Barić, 2006**).

Matične naslage u Dravskog depresiji identificirane su u sjeverozapadnom i jugoistočnom dijelu depresije. U sjeverozapadnom dijelu nalaze se pelitne sekvencije kasnooligocenske-starijemiocenske starosti debljine od 120 do 450 m, a zaliježu na dubini između 3000 i 4500 m. Prosječna vrijednost ugljika organskog podrijetla je 1,5%, a prisutna je dominacija vitrinitinog macerala s minimalnim udjelom inertinita. U dubinskom intervalu između 3200 i 4500 m vitrinitna refleksija pokazuje termičku izmijenjenost i mogućnost generiranja vlažnog plina i kondenzata (**Barić, 2006**).

Posebno značenje nose visokotermički izmijenjene donjomiocenske matične naslage na dubini između 3600 i 4500 m koje su natpritisnute te je pretpostavljena vertikalna migracija ugljikovodika prema dolje, a zatim lateralno u propusne stijene podloge. Na određenim lokalitetima postoje i starije mezozojske, kao i mlađe badensko-panonske matične stijene čiji je generirajući kapacitet osjetno manji. U istočnom dijelu Dravske depresije matične stijene čine vapnenački lapori i laporoviti vapnenci badenske do donjopanonske starosti koji zaliježu na dubini od 2000 do 2700 m. Količina organske tvari je promjenjiva, a visoka generativna sposobnost u određenim sekvencijama rezultat je povoljnog organskog facijesa u kojem prevladavaju lipidne komponente marinskog porijekla bogate vodikom. Organski facijes matičnih stijena bogat sumporom omogućuje generiranje nafte na relativno niskom stupnju zrelosti (**Hernitz i dr., 1995**).

Taložni sustav južnog dijela Dravske depresije je različit od sjeverozapadnog dijela. **Barić i dr. (1992)** u svom radu tvrde da se matične stijene na tom području vjerojatno nalaze u Bjelovarskoj subdepresiji i imaju neujednačena litološka obilježja (glineni šejlovi, gusti siliti, madstoni). Nalaze se na dubini između 1100 i 3450 m, a zrelost matičnih stijena varira u jako velikom rasponu, od nezrelih do prezrelih facijesa. Različita zrelost matičnih stijena i različiti tipovi uzrokuju kompleksnost na tom području.

Na području Savske depresije matične stijene identificirane su u sjeverozapadnom dijelu depresije i na području Gojla. U slučaju zapadnoga depresije radi se o vapnovitim i glinovitim laporima i vapnencima badensko-panonske starosti koji zaliježu na dubini između 1600 i 3000 m. Velik udio amornog kerogena i visoki vodikovi indeksi ukazuju na naftno-matične stijene. Na području lokaliteta Gojlo nalaze se matične stijene s povećanom količinom rezinitnih i sporinitnih macerala i terestričkih lipida, a taj tip facijesa je izvor nafte veće parafiničnosti. Na prijelazu iz miocena u pliocen dolazi do ulaska u ranu fazu

generiranja na dubini između 2100 i 2200 m, a različite dubine zalijeganja i fragmentacija prostora uzrokovana tektonikom su utjecali na različitost puteva migracije i akumuliranje ugljikovodika (**Barić i dr., 2000**).

3. METODOLOGIJA

Za potrebe mjerenja korišten je uređaj Multi EA 4000 CS (**Slika 3.1**). Radi se o svestranom uređaju koji mjeri ukupnu količinu ugljika (TC, engl. *Total Carbon*) i sumpora u uzorku, kao i sadržaj ukupnog ugljika iz anorganskih spojeva tj. TIC (engl. *Total Inorganic Carbon*, hrv.) Diferencijalnom metodom se iz podataka o TC i TIC može izračunati sadržaj ukupnog ugljika iz organskih spojeva, odnosno TOC (engl. *Total Organic Carbon*).



Slika 3.1. Multi EA CS 4000

TOC je jedan od najvažnijih parametara u istraživanju matičnih stijena, a koristi se pri odluci treba li odustati od daljnjeg istraživanja ($TOC < 0,5\%$), zavrjeđuje li stijena određenu pozornost ($0,5\% < TOC < 1\%$) ili indicira dobru do izvrsnu matičnu moć ($TOC > 2\%$) (Velić, 2007). Masa od 200 mg uzorka je dovoljno za analizu, ali ako je uzorak bogat organskim tvarima moguće ju je izvršiti i s manjom količinom. On je neophodan faktor u istraživanju, ali nije sam po sebi dovoljan, pa moramo i druge faktore uzeti u obzir. Matična moć kod stijena/uzoraka s visokim TOC-om uvelike ovisi o podrijetlu kerogena. Iako je tip kerogena sačuvan u stijenama bogatim organskim tvarima obično jako produktivan te sadrži veliki udio lipidnih tvari, matična moć stijene s visokim udjelom TOC-a će biti mala ako je kerogen jako oksidiran ili podrijetlom iz drvovine (kerogen tipa III). Ugljeni obično prikazuju visoke TOC vrijednosti, ali mogu imati niski proizvodni indeks (Velić, 2007).

Tablica 3-1. Naznake matične moći prema TOC vrijednostima (Waples, 1985; preuzeto iz Velić, 2007)

TOC vrijednosti (težinski %)	Značaj uzorka kao matične stijene
manje od 0,5%	neznatna matična moć
0,5 do 1,0%	moguća mala matična moć
1,0 do 2,0%	moguća skromna matična moć
više od 2%	moguća dobra do izvrsna matična moć

Posebni NDIR (engl. *Non-Dispersive Infra-Red*) detektori širokog raspona omogućuju jednostavnu analizu ugljikovog dioksida nastalog raspadom ugljika u dinamičnom rasponu mjerenja od ppm do postotka. Granica detekcije uređaja je 3 ppm na 3 g uzorka ili 10 µg čistog/elementarnog ugljika. Preciznost je <2% RSD (relativna standardna devijacija) za 12% ugljika. Težina uzorka može biti do 3000 mg što ovisi o koncentraciji ugljika u uzorku. TC analiza traje 2-3 minute, a temperatura u komori iznosi 1200 °C. Plin (kisik stupnja čistoće: $\geq 99,5\%$) se nalazi pod tlakom od 4 do 6 bara, s protokom od otprilike 2,5 l/min (Analytik Jena, 2021).

Na stupu VOC-A uzeto je 35 uzoraka koji su osušeni, usitnjeni i uprašeni u ahatnom tarioniku (**Slika 3.2**) do dimenzija koje omogućuju što precizniju provedbu analize u uređaju.



Slika 3.2. Uprašivanje uzoraka u tarioniku

Multi EA 4000CS je poseban sustav za istovremeno ili pojedinačno određivanje ukupnog ugljika u čvrstim uzorcima korištenjem visokotemperaturne oksidacije u protoku kisika. Pri TC analizi, oko 300 mg uzorka se izdvaja u keramičku lađicu te ih se ubacuje direktno u peć (**Slika 3.3**). Tamo se uzorak oksidira u protoku kisika pri temperaturi od 1200°C (**Slika 3.4**).

Reakcija (3-1) koja se tada odvija:



R– uzorak

A – pepeo zaostao od negorivih tvari

Dobiveni izmjereni plin prolazi kroz desikant, a halidi koje sadrži se uklanjaju, kako ne bi oštetili senzor. Sadržaj CO₂ u plinu nosiocu analizira se NDIR detektorima koji su selektivni za CO₂ (Analytik Jena, 2021).

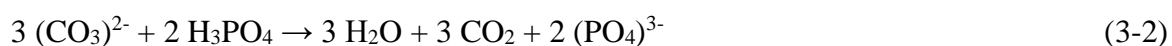


Slika 3.3. TC modul

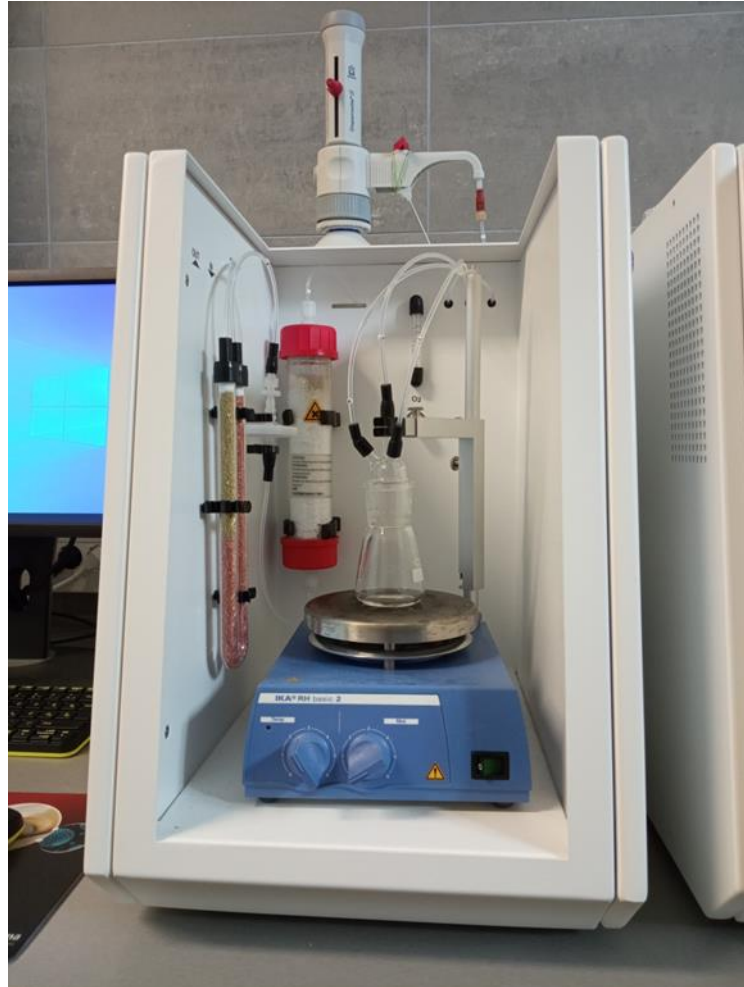


Slika 3.4. Uzorci nakon spaljivanja u komori

Tijekom TIC analize, detektira se ukupni ugljik anorganskog podrijetla iz karbonata i hidrogen karbonata u čvrstim uzorcima. Uzorak (oko 300 mg) se ubacuje u Erlenmeyerovu tikvicu te se postavlja na postolje TIC modula (**Slika 3.5**). Za određivanje anorganskog ugljika (TIC), dozatorom se u uzorak dodaje 35%-tna fosforna kiselina (H_3PO_4). To dovodi do razgradnje karbonata/hidrogenkarbonata sadržanih u njima. CO_2 se pročišćava i detektira, a ne dolazi do termalne oksidacije. Reakcija (3-2) koja se odvija pri analizi:



Mjerni plin je detektiran u TC modulu. Prije nego se započelo s analizom uzoraka, kod obje metode se prvo provodi mjerenje standarda koji sadrži 12% ugljika, u svrhu određivanja DF (engl. *Daily Factor*). Pomoću njega je moguće provjeriti i modificirati kalibraciju danim standardom. Svi naknadni rezultati mjerenja množe se s ovim faktorom (**Analytik Jena, 2021**).



Slika 3.5. TIC modul

Za određivanje TOC-a korištena je diferencijalna metoda. To je metoda čije se korištenje preporuča kada uzorci sadrže lake organske komponente, benzene, cikloheksane ili kloroform. TOC se računa uvrštavanjem već poznatih vrijednosti u jednostavnu formulu (3-3):

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC} \quad (3-3)$$

TOC – količina ukupnog ugljika iz organskih spojeva

TC – ukupni ugljik

TIC – količina ukupnog ugljika iz anorganskih spojeva

4. REZULTATI

Uzorci iz sedimentološkog stupa VOC – A su uzeti sa lokaliteta Voćin u istočnom dijelu Dravske depresije (Sjevernohrvatski bazen) početkom rujna 2021. godine. Stratigrafski interval promatranih uzoraka je srednji miocen, odnosno baden – sarmat. Laboratorijska mjerenja su izvršena na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u svibnju 2022. godine. Rezultati mjerenja su prikazani u **Tablici 4-1**. Iz izmjerenih vrijednosti TC i TIC izračunat je TOC za svaki od 35 uzoraka.

Na **Slici 4.1** može se vidjeti prikaz sedimentološkog stupa VOC – A s pridruženim TOC vrijednostima. Iako stratigrafska pripadnost još nije definitivno određena, pretpostavljeno se radi o intervalu baden-sarmat. Na stupu možemo generalno primijetiti razvoj od kalkrudita do laminiranih lapora. Samo je manji dio bogat organskom tvari. U prvih 10 m dominantna je izmjena lapora s ulošcima biokalkrudita i par proslojaka kalkarenita. Na 6,5 m pojavljuju se klasti lapora u sklopu kalkarenita. Na 16,5 m bilježi se pojava crvenkastih slojeva pjeskovitog i siltoznog lapora, te sloj smečkaste gline na 17,5 m. Biokalkruditi do 22 m prikazuju trend positnjavanja naviše, kada se to mijenja, te od 22 m do 26 m imaju trend pokrupnjavanja naviše. Na 21 m pojavljuje se vrlo mali proslojak siltita. Par proslojaka lapora crvenkaste boje pojavljuje se od 23 do 25 m, a na njih se nastavljaju biokalkruditi s klastima lapora koji prikazuju trend pokrupnjaivanja naviše. Od 25 m do 30 m prisutna je izmjena sivih i bijelih lapora, biokalkrudita, biokalkrudita s klastima lapora, uz nekoliko proslojaka kalkarenita. Od 26 m biokalkruditi imaju trend positnjavanja naviše. Od 30 m nadalje se nastavlja izmjena sivih i bijelih lapora, kalkrudita s klastima lapora i kalkarenita. Od 35 m do 40 m bilježi se izmjena tamnosivih i sivih lapora, crvenkastih siltita, glina, kalkarenita i biokalkrudita.

Iznad 40 m nastavljaju se izmjene tamnosivih lapora, biokalkrudita s klastima lapora koji imaju trend positnjavanja naviše, uz pojavu crvenkastih proslojaka gline i vapnenca.

Između 35,5 m i 37 m, kao i između 39 m i 41 m, primjećuje se veće bogatstvo organskom tvari, što se može očitati i na grafu na Slici 4.1. Uzorci uzeti sa tih dubina prikazuju izrazito velike TOC vrijednosti, veće od 2% i označavaju intervale koji moguće imaju dobru do izvrsnu matičnu moć.

Tablica 4-1. Prikaz rezultata mjerenja za uzorke sa sedimentološkog stupa VOC-A

Uzorak	Litologija	Položaj na stupu (m)	TC (%)	TIC (%)	TOC (%)
VOC-A-130	lapor	1,3	9,19	9,12	0,07
VOC-A-210	lapor homogeni	2,1	7,24	7,17	0,08
VOC-A-330	kontakt lapora s proslojkom pješčenjaka	3,3	9,23	9,05	0,18
VOC-A-410	lapor	4,1	8,25	7,63	0,63
VOC-A-530	lapor	5,3	6,5	6,34	0,16
VOC-A-890	lapor	8,9	8,07	7,1	0,97
VOC-A-930	lapor siltozni	9,3	8,57	6,71	1,86
VOC-A-1330	lapor u izmjeni s prahom/pijeskom	13,3	6,29	6,24	0,05
VOC-A-1390	lapor	13,9	6,79	6,72	0,07
VOC-A-1650	homogeni lapor	16,5	8,1	7,59	0,51
VOC-A-1730	homogeni lapor	17,3	6,8	6,55	0,25
VOC-A-1820	laminirani kalkarenit	18,2	8,52	8,4	0,12
VOC-A-1960	vapnenački lapor	19,6	10,39	9,95	0,44
VOC-A-2060	laporoviti pješčenjak	20,6	8,68	8,64	0,04
VOC-A-2160	pjeskoviti lapor	21,6	5,21	4,09	1,12
VOC-A-2360	lapor	23,6	5,76	5,27	0,49
VOC-A-2740	lapor	27,4	9,98	9,34	0,64
VOC-A-3000	lapor	30	8,49	7,47	1,03
VOC-A-3500	kontakt lapor kalkarenit (5cm)	35	6,61	5,95	0,66
VOC-A-3540	lapor laminirani matični	35,4	4,84	3,87	0,97
VOC-A-3560	lapor prahoviti	35,6	7,53	6,22	1,31
VOC-A-3580	svijetliji lapor s pješčenjakom	35,8	8,47	7,25	1,22
VOC-A-3620	tamnije sivi lapor	36,2	8,28	5,73	2,55
VOC-A-3640	sivi lapor pjeskoviti	36,4	9,11	7,21	1,9
VOC-A-3660	sivo-smeđi lapor	36,6	8,87	6,97	1,9

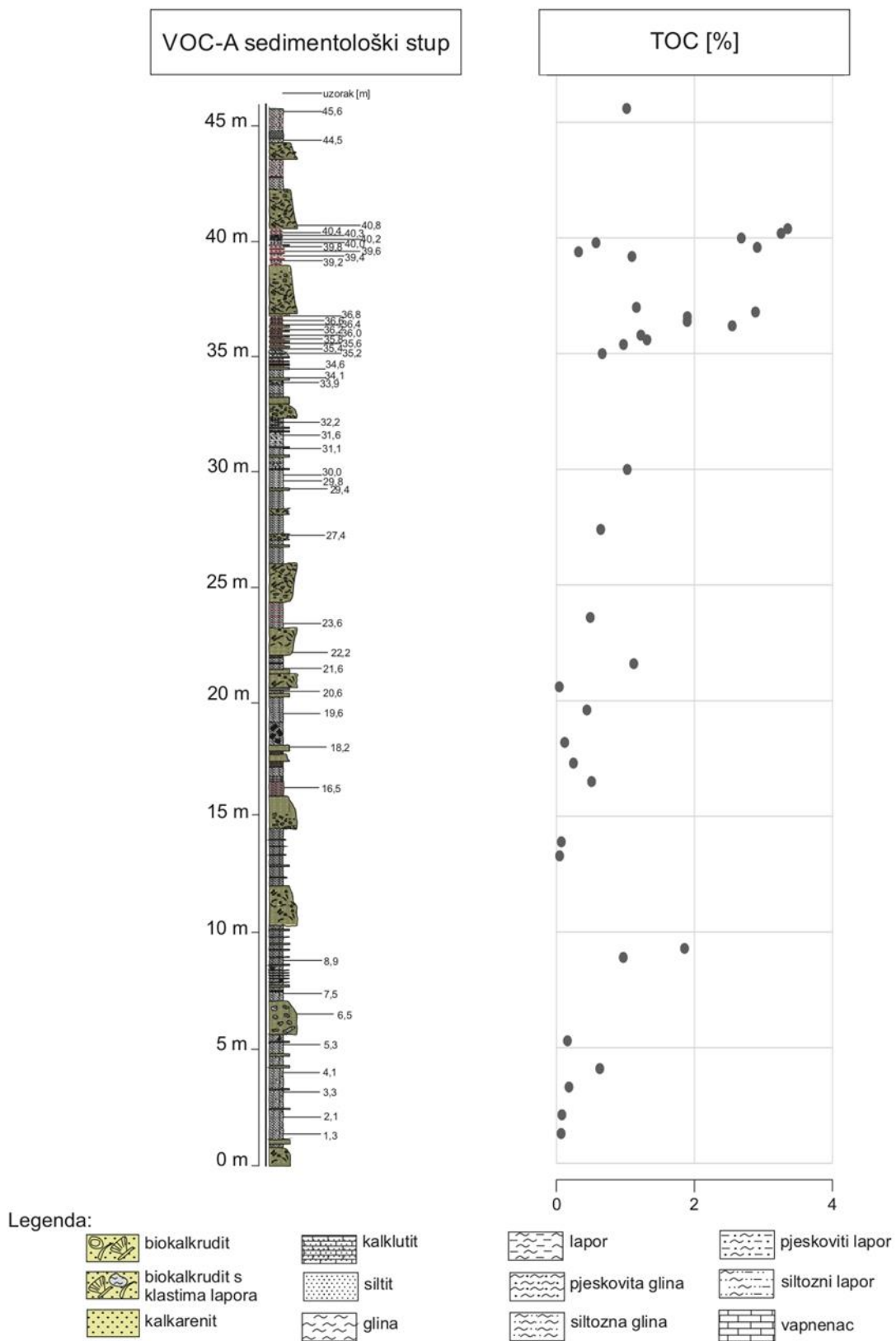
VOC-A-3680	tamnosivi lapor	36,8	9,13	6,25	2,88
VOC-A-3700	pjeskoviti lapor smeđi	37	8,08	6,92	1,16
VOC-A-3920	smeđi lapor	39,2	7,88	6,79	1,09
VOC-A-3940	sivo-smeđi lapor	39,4	6,94	6,63	0,32
VOC-A-3960	sivo-smeđi lapor	39,6	9,27	6,36	2,91
VOC-A-3980	tamnosivi lapor	39,8	6,95	6,37	0,58
VOC-A-4000	tamnosivi finolaminirani lapor	40	8,45	5,78	2,68
VOC-A-4020	tamnosivi lapor	40,2	9,54	6,29	3,26
VOC-A-4040	sivi lapor	40,4	9,07	5,72	3,35
VOC-A-4560	lapor sivi do oker	45,6	8,61	7,59	1,02

Promatrajući rezultate prikazane na **Slici 4.1**, može se primijetiti da se TOC vrijednosti generalno povećavaju idući prema mlađim naslagama sedimentološkog stupa VOC-A. Većina uzoraka sadrži male TOC vrijednosti te moguće sadrže oksidiranu organsku tvar, ali može se izdvojiti šest uzoraka sa značajnijim TOC vrijednostima: VOC-A-3620, VOC-A-3680, VOC-A-3960, VOC-A-4000, VOC-A-4020 i VOC-A-4040.

Radi se o tamnosivim, sivim i sivo-smeđim laporima koji prikazuju TOC vrijednosti više od 2,5%, što prema **Waples (1985)** znači da moguće sadrže dobru do izvrsnu matičnu moć. Anoksični sedimenti u pravilu pokazuju povećani TOC, veći od 2%, te su u pravilu vrlo tamni, sive ili crne boje. Boja nije uvijek pouzdani znak anoksičnih uvjeta, jer tamnija boja može biti i posljedica vrlo sitno raspršenog pirita ili sitnih čestica rožnjaka. Boja se uglavnom uzima kao negativni indikator, ako je stijena bijele ili svijetlo sive boje, TOC vrijednosti će u pravilu biti niske. Ali, ako boja prelazi u tamnije sivu varijanti, to je već indikator viših TOC vrijednosti u tom intervalu (**Velić, 2007**).

Anoksični sedimenti sadrže očuvane lamine, kako milimetarskih, tako i većih dimenzija, a fina laminacija prisutna je kod uzorka VOC-A-4000 koji pokazuje visoku TOC vrijednost od 2,68%. Očuvane lamine dokaz su nedostatka faune koja ruje i kopa po taložinama, a to znači da je količina otopljenog kisika u vodi bila vrlo niska.

Na nekoliko mjesta je prisutna velika razlika u TOC vrijednostima između stijena istog litološkog sastava koje se minimalno razlikuju u boji uzorka, što nam potvrđuje tezu da i mala razlika u boji uzorka može prikazivati veliku razliku u TOC vrijednostima.



Slika 4.1. Prikaz sedimentološkog stupa VOC-A s pridruženim TOC vrijednostima (izvor za stup: Cvetković, 2022)

5. ZAKLJUČAK

Sadržaj ugljika iz organskih spojeva (TOC) je najvažniji faktor u određivanju preostale matične moći stijena, te stijene koje, prema **Tablici 3-1**, pokazuju visok sadržaj TOC-a moguće imaju dobru do izvrsnu matičnu moć. Iako je TOC neophodan parametar u odluci o nastavku istraživanja i procjeni kvalitete matičnih stijena, to nije jedini faktor koji se uzima u obzir. Stijene s visokim TOC vrijednostima mogu imati malu matičnu moć, ako je kerogen jako oksidiran ili vuče podrijetlo iz drvovine.

Uz pomoć uređaja Multi EA 4000 CS izračunate su TC i TIC vrijednosti 35 uzoraka sedimentološkog stupa VOC-A koji pripada rubnom području istočne Dravske depresije. Iz njihove razlike izračunate su TOC vrijednosti analiziranih srednjomiocenskih lapora. Dobivene TOC vrijednosti variraju od vrlo niskih (0,04%) do visokih (3,35%) u određenom dijelu sedimentološkog stupa.

Kod uzoraka s vrlo niskim TOC vrijednostima organska tvar se vjerojatno nije uopće sačuvala ili je vrlo oksidirana. Šest uzoraka sadrži vrlo visoke TOC vrijednosti (>2,5%) i radi se uglavnom o tamnijim, laminiranim laporima bogatim organskom tvari koji su istaloženi u suboksičnim ili anoksičnim uvjetima. Velika koncentracija organske tvari objašnjava reduktivne uvjete manjka kisika. Tih 6 uzoraka s izrazito visokim TOC vrijednostima ukazuju na naslage debljine 4 m koje moguće imaju dobru do izvrsnu matičnu moć, te su vrijedne daljnjeg istraživanja.

6. LITERATURA

ANALYTIK JENA 2021. *Operating Manual*. Njemačka: A(01/2021).

BARIĆ, G., MESIC, I., JUNGWIRTH, M. 1992. *Sedimentary and geochemical characteristics of rocks and fluids of the western part of the Drava Depression*. Nafta, 43, str. 225-238.

BARIĆ, G. 2006. *Naftna geokemija*. Zagreb: INA INDUSTRIJA NAFTE, d.d.

BARIĆ, G., IVKOVIĆ, Z., PERICA, R. 2000. *The Miocene petroleum system of the Sava Depression, Croatia*. Petroleum Geoscience, 6(2), str. 165-173.

CVETKOVIĆ, M. 2022. *Geološka karakterizacija podzemlja istočnog dijela Dravske depresije s ciljem procjene Energetskog Potencijala*, GEODEP UIP 2019-04-3846. Projekt. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

CVETKOVIĆ, M., MATOŠ, B., RUKAVINA, D., KOLENKOVIĆ MOČILAC, I., SAFTIĆ, B., BAKETARIĆ, T., BAKETARIĆ, M., VUIĆ, I., STOPAR, A., JARIĆ, A., PAŠKOV, T. 2019. *Geoenergy potential of the Croatian part of Pannonian Basin: insights from the reconstruction of the pre-Neogene basement unconformity*. Journal of Maps, 15 (2), str. 651-661.

HEMMATI-SARAPARDEH, A., LARESTANI, A., NAIT AMAR, M., HAJIREZAIE, S. 2020. *Applications of Artificial Intelligence Techniques in the Petroleum Industry*, str. 279–294.

HERNITZ, Z., VELIC, V., BARIC, G. 1995. *Origin of hydrocarbons in the eastern part of the Drava Depression (Eastern Croatia)*. Geologica Croatica, 48(1), str. 87-95.

MALVIĆ, T. 2012. *Review of Miocene shallow marine and lacustrine depositional environments in Northern Croatia*. Geological Quarterly, 56, str. 493–504.

MCCARTHY, K., ROJAS, K., NIEMANN, M., PALMOWSKI, D., PETERS, K., STANKIEWICZ, A. 2011. *Basic petroleum geochemistry for source rock evaluation*. Oilfield Review, 23(2), str. 32-43.

PAVELIĆ, D. 2001. *Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System*. Basin Research, 13(3), str. 359–376.

PAVELIĆ, D., KOVAČIĆ, M. 2018. *Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rift-type North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia): A review*. Marine and Petroleum Geology, 91, str. 455-469.

ROYDEN, L. H., HORVATH, F. 1988. *The Pannonian Basin: A case study in Basin Evolution*. AAPG Memoir, 45, 394.

SAFTIĆ, B., VELIĆ, J., SZTANÓ, O., JUHÁSZ, GY, IVKOVIĆ, Ž. 2003. *Tertiary subsurface facies, source rocks and hydrocarbon reservoirs in the SW part of the Pannonian Basin (northern Croatia and south-western Hungary)*. Geologia Croatica, 56, str. 101–122.

STRILIĆ, J. 2018. *Geografska obilježja parka prirode Papuk*. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Hrvatski studiji.

VELIĆ, J. 2007. *Geologija ležišta nafte i plina*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

WAPLES, D.W. 1985. *Geochemistry in Petroleum Exploration*. Boston: D. Reidel Publishing Company.

WEB IZVORI

O općini. URL1: <https://www.vocin.hr/o-opcini/> (20.06. 2022.)

Karta lokacije. URL2: <https://maps.google.com> (21.06.2022.)