

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij Geologije mineralnih sirovina i geofizičkih istraživanja

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

Diplomski rad

Monika Marić

G 431

Zagreb, 2022.



KLASA: 602-01/22-01/208  
URBROJ: 251-70-15-22-2  
U Zagrebu, 1. 12. 2022.

**Monika Marić, studentica**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/208, URBROJ: 251-70-15-22-1 od 10. 11. 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)

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

**MONIKA MARIĆ**

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

**Sažetak**

Osnova ovog rada je prikazati sadržaj organskog ugljika u srednjomiocenskim laporima istočnoga dijela Dravske depresije, uzorkovanim na lokalitetu Voćin. Koristeći se uređajem Multi EA 4000 CS, izmjerene su vrijednosti TC-a i TIC-a za svaki uzorak. Razlikom navedenih vrijednosti dobivene su TOC vrijednosti. TOC vrijednosti prikazane su na grafu te interpretirane zajedno sa sedimentološkim stupom. Određeni uzorci pokazuju moguće malu, skromnu do izvrsnu matičnu moć. Tamno sivi slojevi lapora srednjomiocenske starosti pokazuju potencijal za daljnja istraživanja.

Ključne riječi: lapor, ugljik, Voćin, matične stijene, ugljik organskog podrijetla, laboratorijska analiza, srednji miocen, Dravska depresija

Diplomski rad sadrži: 21 stranica, 10 slika, 2 tablice i 15 referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

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

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

Dr. sc. Iva Kolenković Močilac, docentica RGNF

Dr. sc. Duje Smirčić, docent RGNF

Datum obrane: 16. prosinca 2022.

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

Monika Marić

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

The basis of this work is to present the content of organic carbon in the Middle Miocene marls of the Eastern part of Drava Depression, sampled at the Voćin municipality. Using the device Multi EA 4000 CS, TC and TIC values were measured for each sample. TOC values were obtained by the difference of the stated values. TOC values are shown on the graph and interpreted together with the sedimentological column. Certain specimens show from low to modest and excellent organic carbon content regarding source rock properties power. Dark gray marl layers of Middle Miocene age show potential for further research.

Keywords: total organic carbon, marl, carbon, Voćin, source rocks, laboratory analysis, Middle Miocene, Drava depression

Thesis contains: 21 pages, 2 tables, 10 figures and 15 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

Assistant Professor Duje Smirčić, PhD

Defence date: Decembar 16, 2022

## ZAHVALA

*Posebno zahvaljujem svojem mentoru izv. prof. dr. sc. Marku Cvetkoviću na trudu, strpljenju i savjetima koje mi je davao tijekom izrade ovoga rada.*

*Zahvaljujem asistentici Mariji Pejić na pomoći za vrijeme laboratorijskog rada, na strpljenju i savjetima.*

*Zahvaljujem se svojoj obitelji, bližnjima i svim svojim prijateljima kao najvećoj podršci tijekom izrade ovog rada i tijekom cijelog fakultetskog obrazovanja.*

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

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. GEOGRAFSKE ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA</b> .....	2
<b>3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA</b> .....	3
3.1. Matične stijene u hrvatskom dijelu Panonskog bazena .....	5
<b>4. METODOLOGIJA</b> .....	7
4.1. TC MODUL .....	9
4.2. TIC MODUL .....	11
4.3. TOC analiza.....	12
<b>5. REZULTATI</b> .....	13
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	19
<b>7. LITERATURA</b> .....	20

## POPIS SLIKA

Slika 2.1. Geografski položaj istraživanog područja (URL 2) .....	2
Slika 3.1. Sjeverno-hrvatski bazen (Pavelić i Kovačić,2018.) .....	3
Slika 4.1. Uređaj Multi EA 4000 CS .....	7
Slika 4.2. Uprašivanje uzorka u ahatnom tarioniku. ....	8
Slika 4.3. Uzorci prije mjerenja TC parametara.....	10
Slika 4.4. Uzorci nakon mjerenja TC parametara .....	10
Slika 4.5. Uređaj za mjerenje TIC modula .....	11
Slika 5.1. Prikaz sedimentološkog stupa VOC-E s pridruženim TOC vrijednostima i legendom (litološki stup izradio D. Smirčić za potrebe izvještavanja na projektu GEODEP).....	17
Slika 5.2. Prikaz sedimentološkog stupa VOC-E s pridruženim TOC vrijednostima i legendom (litološki stup izradio D. Smirčić za potrebe izvještavanja na projektu GEODEP).....	18

## **POPIS TABLICA**

Tablica 1.1. Naznake matične moći stijene (Waples,1985.) .....	1
Tablica 5.1. Prikaz rezultata mjerenja za uzorke sa sedimentološkog stupa VOC-E.....	17



## 1. UVOD

Matične stijene su sitnozrnate stijene bogate organskom tvari koje su taložene u okolišu siromašnom kisikom (Velić, 2007). Pri određenoj razini termalne zrelosti imaju moć generiranja i ekspulzije ugljikovodika koji mogu ispunjavati pore u stijenama, stvarajući na taj način komercijalne akumulacije ugljikovodika. Ugljikovodici nastaju termičkom izmjenom djelomice biokemijski izmijenjene organske tvari. Već tijekom transporta i taloženja, organska tvar se postupno mijenja. Taj proces naziva se dijageneza. Dijageneza se odvija na niskim temperaturama i pri malim dubinama. Tijekom dijageneze formira se kerogen koji predstavlja smjesu velikih i kompleksnih organskim molekula i ishodišnu tvar za nastanak nafte i plina. Porastom dubine zalijeganja, rastu i tlak temperatura te nastupa faza katageneze. Katageneza je glavna faza nastanka nafte (Barić, 2006). Na početku ove faze kerogen se raspada na manje organske molekule topive u organskim otapalima koje se naziva bitumen i izravno prethodi nafti. Naftni prozor je interval u kojem matična stijena generira najviše tekućih ugljikovodika. Ulaskom u posljednju fazu metageneze, stijena gubi svoj naftno generativni potencijal i postaje prezrela.

Jedna od metoda za procjenu matične moći stijene je količina organske tvari u taložinama koja se mjeri kao sadržaj ukupnog ugljika (TOC – eng. *total organic carbon*). Tablicom 1.1. dan je prikaz matičnosti stijene prema težinskom udjelu TOC vrijednosti u rasponu od 0,5% do 2% TOC (Waples, 1985).

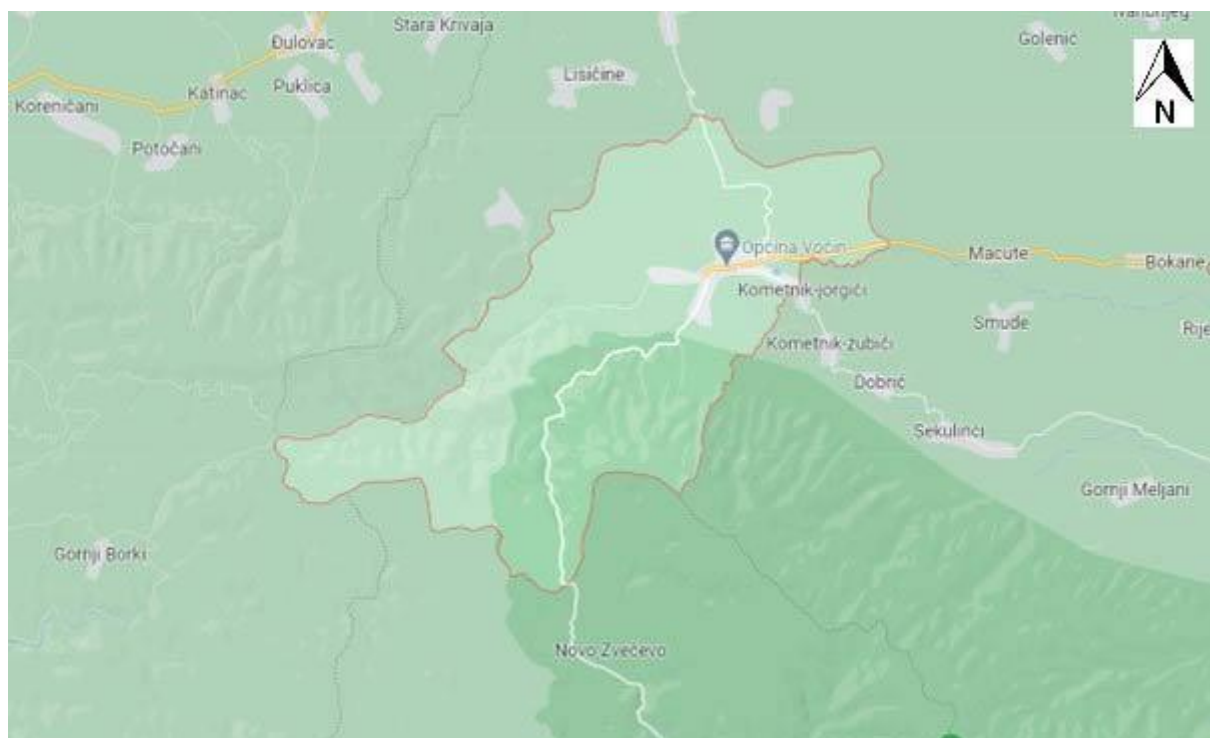
Tablica 2.1. Naznake matične moći stijene (Waples, 1985.)

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

Cilj ovog rada je načiniti laboratorijske analize srednjomiocenskih lapora istraživanih na području Voćina u svrhu određivanja sadržaja ukupnog organskog ugljika. Uzorci su usitnjeni i mjeren je TC (total carbon) i TIC (total inorganic carbon).

## 2. GEOGRAFSKE ZNAČAJKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Naselje i istoimena općina Voćin nalaze se u Virovitičko-podravskoj županiji. Općina obuhvaća naselje Voćin i još 20 naselja. Voćin se smjestio u podnožju Papuka 23 km jugozapadno od Slatine, na 215 m nadmorske visine na obali Voćinske rijeke u Slavoniji. Prema popisu stanovništva, Voćin broji 2 382 stanovnika. Voćin sa svoje sjeverne strane graniči s gradom Slatina i općinom Suhopolje, s istočne strane graniči s općinom Čačinci i općinom Mikleuš, sa zapadne strane s Bjelovarsko-bilogorskom županijom, a s južne strane s Požeško-slavonskom županijom. Predstavlja jednu od većih općina u Virovitičko-podravskoj županiji s površinom od 295,80 km<sup>2</sup> što predstavlja 14,63% površine županije. U Virovitičko-podravskoj županiji općina Voćin ima važno značenje svojim reljefom, prirodnim vrijednostima, vegetacijskim pokrovom, klimatskim i hidrološkim karakteristikama, geološkim sastavom tla i faunom. Površina je prekrivena je šumama, oranicama i vodnim tijelima. Područje Parka prirode Papuk je razvedeno poprečnim udolinama duž vodotoka i predstavlja geološki najraznolikije područje na ovom dijelu Hrvatske (URL 1).



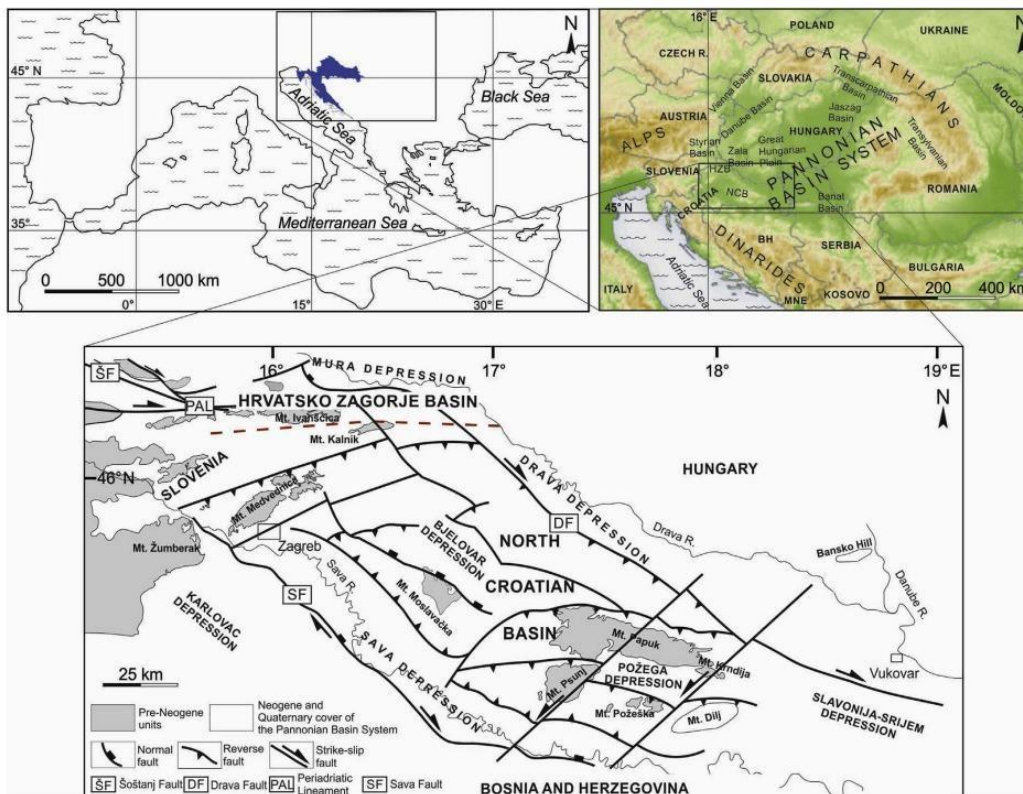
*Slika 2.1. Geografski položaj istraživanog područja (URL 2)*

### 3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Istraživano područje pripada Sjeverno-hrvatskom bazenu (SHB) koji je dio Panonskog bazenskog sustava. Formiranje Panonskog bazena započelo je u ranom miocenu uslijed kontinentalne kolizije i subdukcije Europske ploče pod Afričku ploču. Panonski bazen okružen je planinskim masivima Alpa, Karpata i Dinarida. Miocenska ekstenzija je zahvatila cjelokupni profil litosfere koja je izrazito stanjena u središnjem dijelu PBS-a gdje joj je debljina oko 60 km (Kovačić i Pavelić, 2018.). U mlađem eocenu većina Hrvatske je okopnula nakon destrukcije Zapadnog Tethysa na Paratethys i Sredozemno more, tako da Panonski bazen paleogeografski pripada Središnjem Paratethysu (Kovačić i Pavelić, 2018.). Tijekom miocena uspostavljena je morska veza između Sredozemnog mora i Središnjeg Paratethysa te zatim zatvorena.

Formiranje SHB karakterizirano je s dvije faze:

- sinriftna faza- otnang- srednji baden – tektonsko uvjetovano produbljavanje taložnog prostora i ekstenzija
- postriftna faza- gornji baden – kvartar, termalno tonjenje (hlađenje litosfere) prekidano dvjema kompresijskim fazama.



Slika 3.1. Sjeverno-hrvatski bazen (Pavelić i Kovačić, 2018.)

Sjeverno-hrvatski bazen karakteriziran je kompliciranim nastankom koji je bio kontroliran tektonikom, vulkanizmom, klimatskim promjenama i eustatskim kolebanjima mora. Materijal je akumuliran u marinskim, brakičnim i slatkovodnim okolišima. Osim Sjeverno-hrvatskog bazena, na području Panonskog prostora nastao je i bazen Hrvatskog zagorja (BHZ). To su dva bazena s različitom sedimentacijom. Sedimenti BHZ su taloženi u bočatom do marinskom okolišu za vrijeme egera, egenburga i kroz cijeli miocen, izuzevši kasni otnang, karpata i donji baden. Nakon dugotrajne emerzije, taloženje je u SHB započelo u otnangu.

Najstarije naslage SHB su aluvijalne i ukazuju na početak ekstenzijskih procesa u najranijoj sin-riftnoj fazi evolucije bazena. Datiranje fosila je bilo spekulativno i određeno na temelju principa superpozicije. Općenito se smatra da je taloženje trajalo od početka otnanga do kraja donjeg badena. Postupna promjena od jezerskih do potpuno morskih naslaga uočava se na stijenama Papuka i Medvednice (Ćorić et al, 2009), što upućuje na postojanje jednog velikog jezera koje je prekrivalo cijeli SHB u starijem badenu. Složeni geološki procesi pred kraj srednjeg badena doveli su do regresije. Zbog eustatskog pada razine mora, došlo je do regionalnog oplićavanja. Oplićavanje je moglo biti uzrokovano jakim rotacijskim podizanjem rasjednih blokova. Naslage taložene za vrijeme mlađeg badena pokazuju značajke transgresivno-regresivnog ciklusa (Kovačić i Pavelić, 2018.).

Tijekom sarmata, središnji Paratethys je bio povezan s istočnim Paratethysom koji je imao usku morsku vezu sa Sredozemnim morem. Mala debljina sarmatskih naslaga i dobro očuvana laminacija ukazuju na slab donos materijala te na privremeno hipoksične i anoksične bazene. Kratkotrajna kompresija nastala naprezanjem unutar ploče uzrokovala je pad razine mora što je dovelo do regresije (Kovačić i Pavelić, 2018.).

Stratigrafski odnosi Sjeverno-hrvatskog bazena snažno ovise o formiranju i evoluciji različitih okoliša taloženja tijekom neogena, kao i u ostalom području Panonskog bazena. Faze su korelirane s regionalnom geološkom vremenskom skalom Centralnog Paratethysa i većinom su dobro definirane. Panonski bazen je karakteriziran morskim taloženjem u ranom badenu, dok je SHB karakteriziran slatkovodnim jezerskim taloženjem.

### 3.1. Matične stijene u hrvatskom dijelu Panonskog bazena

Visoki toplinski tok, velika brzina sedimentacije i zalijeganja, te niska termička vodljivost različitih litoloških jedinica rezultat su visokog geotermalnog gradijenta. Promatrano područje karakterizirano je geotermalnim gradijentima između 3 i 6°C/100 m. Centralni dio Dravske depresije karakteriziran je izrazito visokim geotermalnim gradijentom zbog regionalnog tonjenja i utjecaja kontinentalne kore. Ubrzano sazrijevanje matičnih stijena, generiranje i ekspulzija ugljikovodika rezultat su visokotemperaturnog režima na tom području (Barić, 2006).

U nekoliko bušotina Murske depresije utvrđene su matične stijene. Probušene naslaga pokazuju povećanu količinu organske tvari koju sadrže gusti, kompaktni malo pjeskoviti lapori i karbonatne pelitne stijene starije miocenske starosti (egenburg). Sedimente karakterizira neujednačena debljina i neujednačeno regionalno raspodijeljenje, što je rezultat izostajanja na izdignutim strukturama, a zaliježu na dubini većoj od 3000 m. Tip organskog facijesa određen je pirolitičkim i optičkim ispitivanjem. Pokazatelji termički izmjenjenog terestričnog kerogena (tip III), tipičnog izvora plinovitih ugljikovodika, su relativno niski vodikovi indeksi i dominacija vitrinita u maceralnom sastavu kerogena. Mjerenjem vitrinitne refleksije ( $R_0 > 1,4\%$ ) i maksimalne temperature pirolize ( $T_{max} > 460^\circ\text{C}$ ) određen je značajan stupanj termalne izmijenjenosti matične stijene. Parametri ukazuju na početak generiranja vlažnih plinova i kondenzata, tj. na kasniji stadij katageneze. Zrelost matičnih stijena s povećanjem dubine raste, ali se generiraju manje količine suhih plinova (Barić, 2006).

U sjeverozapadnom i jugoistočnom dijelu Dravske depresije utvrđene su matične stijene. Pelitne sekvencije kasnooligocenske-ranomiocenske starosti determinirane u bušotinama imaju posebno značenje u sjeverozapadnom dijelu depresije. Sedimenti debljine od 120-450 m naliježu na dubinama od 3000 i 4500 m i sadrže povećanu količinu organske tvari. Prosječna vrijednost organskog ugljika je 1,5%. Optičkim ispitivanjem utvrđena je dominacija vitrinitnog macerala. U tim sedimentima organski facijes je terestričan, tip kerogena III i izvor je plinovitih ugljikovodika. Na dubinama između 3200 i 4500 m, vrijednosti vitrinitne refleksije se mijenjaju, pokazuju termičku izmijenjenost i mogućnost generiranja vlažnog plina i kondenzata. Visokotermički izmjenjene donjomiocenske matične stijene na dubini od 3600 i 4500 m su natpitisnute i imaju posebno značenje. Prepostavljena vertikalna migracija je prema dolje, dok je lateralno u propusne stijene temeljnog gorja. Na temelju anizotropnih ležišnih stijena određen je smjer sekundarne migracije sjeverozapad-jugoistok (Barić et al, 1998).

U istočnom uzdignutom dijelu Dravske depresije, nalaze se vapnenački lapori i laporoviti vapnenci badenske do ranopanonske starosti na dubinama od 2000 do 2700 m koje imaju karakteristike matičnih stijena. Količina organske tvari je promjenjiva i varira od 0,6 do 6%. Rezultat povoljnog organskog facijesa je visoka generativna sposobnost pojedinih sekvencija u kojem prevladavaju vodikom bogate lipidne komponente morskog porijekla. Terestrična organska tvar se pojavljuje sporadično. Specifični organski facijes matičnih stijena, obogaćen sumporom, omogućuje generiranje nafte na relativno niskom stupnju zrelosti. Značajni porast geotermalnog gradijenta lokalno je utvrđen na većim dubinama ( $5,5^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ ) (Hernitz et al, 1995).

Prema Barić et al. (1992) južni dio Dravske depresije se razlikuje od sjeverozapadnog dijela depresije. Tijekom geološke prološlosti naslage donjeg badena, sarmata i donjeg panona zalijegale su na velikim dubinama. Matične stijene koje su dovele do generiranja ugljikovodika koji se nalaze u ležištima unutar polja se najvjerojatnije nalaze u samoj Bjelovarskoj subdepresiji. Matični facijesi utvrđeni su na nekoliko lokaliteta. Muljnjaci, glineni šejlovi i gusti siltiti nalaze se na dubinama od 1100 do 3450 m. Zbog izmjene amorfnog i terestrične tvari, lokalno transformirane temperaturnim djelovanjem, determinacija organskog facijesa pirolitičkim i optičkim metodama je bila otežana. Utvrđeni su nezreli, zreli, ali i prezreli facijesi.

U sjeverozapadnom dijelu Savske depresije kao matične stijene determinirani su laporoviti vapnenci, vapnoviti i glinoviti lapori badensko-panonske starosti na dubini između 1600 i 3000 m. Sedimenti pokazuju povećani udio organskog ugljika. Pokazatelji naftno-matičnih stijena su visoki vodikovi indeksi te veliki udio amorfnog kerogena. Različito migracijskih putova i akumulacija ugljikovodika rezultat su različite debljine i dubine zalijeganja matičnih stijena, kao i fragmentacija prostora uvjetovana tektonikom (Barić et al, 2000).

#### 4. METODOLOGIJA

U sklopu istraživanja, za mjerenja je korišten uređaj Multi EA 4000. Multi EA 4000 karakteriziran je brзом analizom makro-elemenata. Omogućuje određivanje parametara TS (*eng. total sulfur*), TC (*eng. total carbon*) i TIC (*eng. total inorganic carbon*) u anorganskim i organskim krutinama. Mjerenjem parametara TC i TIC, možemo dobiti i TOC (*eng. total organic carbon*) parametar (Analytik Jena, 2021). U naftnoj geologiji TOC se koristi za procjenu matične moći stijene.



*Slika 4.1. Uređaj Multi EA 4000 CS.*

Uzorci su usitnjeni i ostavljeni na sušenje te na samom kraju uprašeni radi što točnije preciznosti mjerenja uzoraka. Uzorci su usitnjeni čekićem, a uprašeni u ahatnom tarioniku (slika 4.2.).



*Slika 4.2. Uprašivanje uzorka u ahatnom tarioniku.*



#### 4.1. TC MODUL

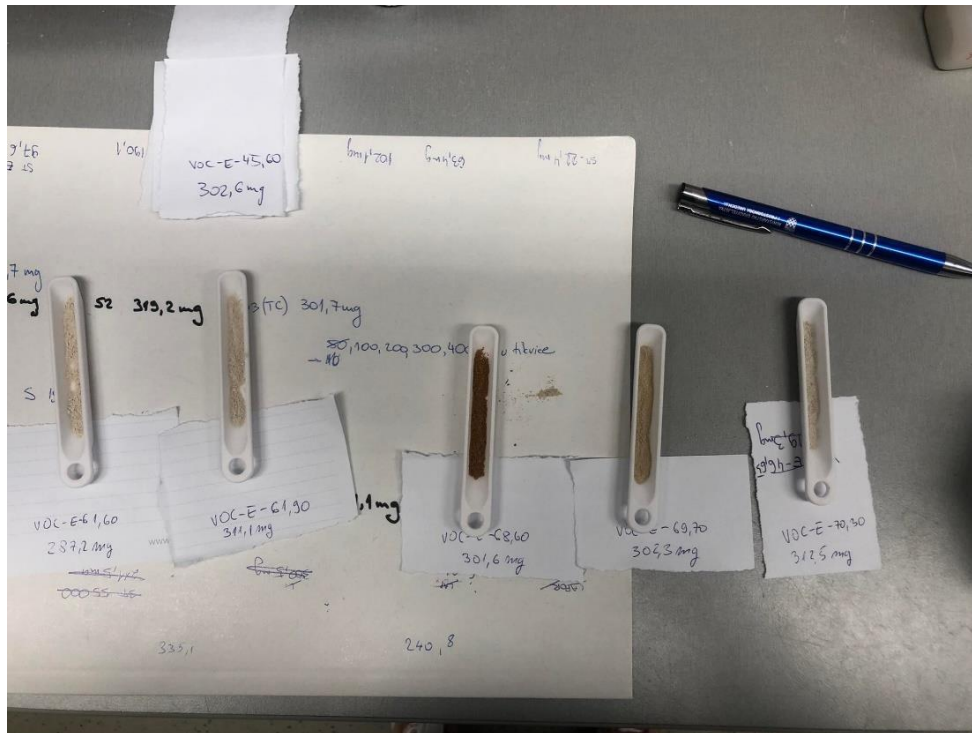
Multi EA 4000 s C/S modulom poseban je sustav za istovremeno ili pojedinačno određivanje ukupnog ugljika i ukupnog sumpora u krutinama i pastastim uzorcima korištenjem visokotemperaturne oksidacije s protokom kisika (Analytik Jena, 2021). Važe se oko 300 mg uzorka te se stavlja u keramičku lađicu. Uzorak u keramičkoj lađici se stavlja u TC modul gdje se žari i oksidira na oko 1200°C. U to vrijeme odvija se i reakcija:



R- uzorak

A- zaostali pepeo

Mjereni plin prolazi kroz desikant, a sadržani halidi se uklanjaju. Sadržaj CO<sub>2</sub> u plinu analizira se NDIR detektorima koji su selektivni za CO<sub>2</sub> (Analytik Jena, 2021).



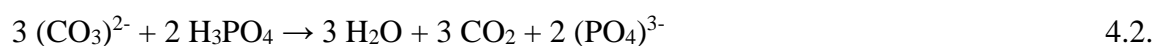
Slika 4.3. Uzorci prije mjerenja TC parametara.



Slika 4.4. Uzorci nakon mjerenja TC parametara.

## 4.2. TIC MODUL

Tijekom TIC analize detektira se ukupni anorganski ugljik iz karbonata i hidrogen karbonata u uzorcima u krutom stanju (Analytik Jena, 2021). Oko 300 mg uprašenog uzorka stavlja se u Erlenmayerovu tikvicu na čijem dnu se nalazi magnet. Za analizu anorganskog ugljika, uz pomoć dozatora u tikvicu se pušta 35%-tna fosforna kiselina. Prilikom svakog potiska kiseline po 2 ml (4 potiska kiseline) postupno se povećava brzina kretanja magneteta. Na taj način dolazi do razgradnje karbonata i hidrogen karbonata koji su prisutni u uzorku. Mjereni CO<sub>2</sub> se pročišćuje i detektira (Analytik Jena, 2021.). Reakcija koja se odvija je:



Slika 4.5. Uređaj za mjerenje TIC modula.

Prije početka mjerenja uzorka, prvo se provodi mjerenje standarda koji sadrži 12% ugljika zbog određivanja DF (*eng. daily factor*). Preko ovog faktora moguće je ispraviti i kalibrirati rezultate sa standardom. Svi mjereni rezultati množe se ovim faktorom. Ne moraju svi parametri nužno biti kalibrirani (Analytik Jena, 2021).

### 4.3.TOC analiza

Tijekom TOC analize detektira se ukupni sadržaj organskog ugljika. U Multi EA 4000 uređaju sadržaj TOC-a može se odrediti na dva načina: diferencijalnom i izravnom metodom. Diferencijalnu metodu najbolje bi bilo koristiti kada je u uzorku prisutna organska tvar koja se lako čisti poput benzena, cikloheksana, kloroforma itd. Diferencijalnu metodu ne bi trebalo koristiti kada je vrijednost TIC-a veća od vrijednosti TC-a (Analytik Jena, 2021):

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC} \qquad 4.3.$$

TOC – količina ukupnog ugljika iz organskih spojeva

TC – ukupni ugljik

TIC – količina ukupnog ugljika iz anorganskih spojeva

## 5. REZULTATI

Uzorci su uzimani u istočnom dijelu Dravske depresije na lokalitetu Voćin. U sklopu istraživanja, uzorkovan je 51 uzorak koji su stavljeni u plastične vrećice te označeni terenskim brojem. Uzorci su prikupljeni u rujnu 2021.god. te im je determinirana starost srednjeg miocena (baden-sarmat). Za izradu ovog diplomskog rada laboratorijska mjerenja izvršena su na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu. Laboratorijskim mjerenjima dobiveni su TC i TIC vrijednosti, dok je TOC dobiven razlikom TC i TIC vrijednosti.

Na slici 5.1. i 5.2 prikazani su sedimentološki stupovi VOC-E zajedno s grafom TOC vrijednosti i pripadajućom legendom. U tablici 5.1. prikazani su svi uzorci s pripadajućim litološkim sastavom i TOC vrijednostima, dok su na stupovima prikazani samo uzorci od VOC-E-75,40 do VOC-E-90,20 zbog prisutnosti organske tvari.

Uzorak VOC-E-75,40 determiniran je kao svijetlo sivi laminirani lapor, iznad kojeg naliježe tanki sloj kalkarenita i sloj siltoznog lapora. Od 76,70 m pa sve do 78,7 m vidljiv je svijetlo sivi laminirani lapor nakon kojeg se pojavljuje sloj debljine 30 cm bogat organskom tvari. Uzorci VOC-E-79,60 i VOC-E-80,00 uzeti su iz horizontalno uslojenih lapora, na koje opet naliježe tanki sloj kalkarenita iz kojeg je uzet uzorak VOC-E-80,10. Iznad 80 m pojavljuje se sloj biokalkrudita nakon kojeg slijedi izmjena lapora i vapnenaca iz kojih su uzeta dva uzorka. Uzorak VOC-E-81,40 uzet je iz lapora bogatog organskom tvari, dok je uzorak VOC-E-82 uzet iz vapnenca. Iznad vapnenca nalazi se sloj biokalkrudita koji predstavlja tendenciju pokrupnjavanja naviše. Na 82,5 m nalazi se sloj lapora bogat organskom tvari.

Na slici 5.2. vidimo izmjene svijetlo i tamno sivih lapora od 83 m. Na tom dijelu stupa uzeto je više uzoraka od koji dva uzorka pokazuju izrazito dobar TOC. U tablici 5.1. također je vidljivo da uzorci VOC-E-83,45 i VOC-E- 83,70 imaju TOC oko 3%. Uzorci su tamno sivi lapori koji imaju moguće dobru do izvrsnu matičnu moć (Tablica 1.1). Na 84 m nalazi se sloj svijetlosivog lapora koji pokazuje moguću malu matičnu moć oko 1% TOC. Na 84,5 m nalazi se horizontalni sloj svjetlo smeđeg lapora s lećama ugljena i ostacima kopnenih biljki. Dva sloja tamno sivih lapora s mogućom malom matičnom moći nalaze se na 84,7 m i 84,95 m. Na 85,5 m nalazi se sloj tamno sivih lapora s mogućom skromnom matičnom moći od 1,5%. Iznad njega nalazi se tanki sloj kalkarenita. Od 85,90 m do 87,80 m vidljiva je izmjena svjetlo do tamno sivih lapora sa svjetlo smeđim laporima. Uzorci uzeti iz ovog intervala pokazuju moguću malu matičnu moć, dok uzorak VOC-E- 87,10 pokazuje moguću skromnu matičnu moć s 1,18% TOC. Uzorak na 86,4 m je svjetlo smeđi lapor s proslojcima ugljena i ostacima kopnenih biljaka. Od 87,80

nalazi se 60 cm debeli sloj tamno sivih lapora. Iz ovog intervala uzeta su tri uzorka. Uzorci VOC-E-87,85 i VOC-E-88,00 pokazuju moguću malu matičnu moć manju od 1% TOC. Uzorak VOC-E-88,35 s 4,4% TOC pokazuje izvrsnu matičnu moć stijene. Ovo je ujedno i uzorak s najvećim postotkom organskog ugljika na cijelom sedimentološkom stupu VOC-E. Na 88,5 m nalazi se sloj narančasto-smeđeg lapora. Iznad njega se nalazi sloj smeđeg lapora prekriven tankim slojem kalkarenita. U zadnjem intervalu stupa vidljiva je izmjena svijetlo i tamno smeđih lapora s jednim tankim slojem tamno sivog lapora. Tri uzorka pokazuju moguće malu matičnu moć. Zadnji uzorak uzet na 90,2 m pokazuje neznatnu matičnu moć, a interpretiran je kao vapnenac.

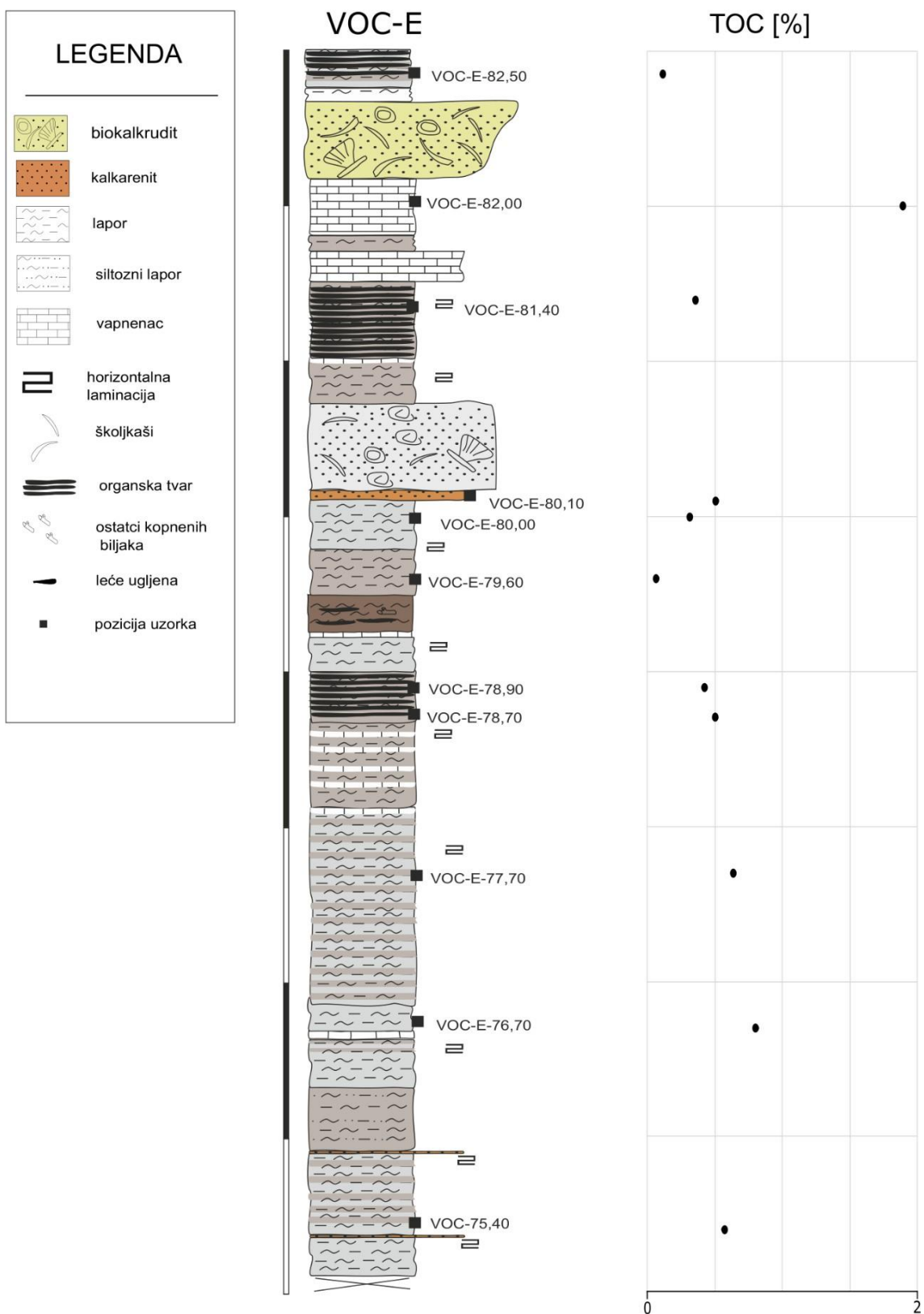
Uspoređujući tablicu 5.1. i sedimentološki stup na slici 5.2. vidimo da na intervalu od 83,3 m do 89,8 m imamo najviše uzoraka s mogućom malom i skromnom matičnom moći, pa do moguće izvrsne matične moći. Na ovom intervalu debljine 6,5 m dva uzorka pokazuju neznatnu matičnu moć.

UZORAK	LITOLOŠKI SASTAV	POLOŽAJ NA STUPU(m)	TC%	TIC%	TOC%
VOC-E-1,20	tamno sivi lapor	1,2	7,00	6,78	0,22
VOC-E-3,10	Vapnenac	3,1	10,39	9,96	0,43
VOC-E-4,00	svijetlo sivi lapor	4	10,36	10,33	0,04
VOC-E-15,50	svijetlo sivi lapor	15,5	8,56	8,38	0,18
VOC-E-23,00	svijetlo sivi lapor	23	10,61	10,39	0,22
VOC-E-24,60	svijetlo sivi lapor	24,6	9,39	9,38	0,01
VOC-E-29,20	siltozni lapor	29,2	7,96	7,82	0,14
VOC-E-29,80	siltozni lapor	29,8	0,70	0,08	0,62
VOC-E-30,40	svijetlo sivi lapor	30,4	8,93	8,67	0,25
VOC-E-31,20	Kalkarenit	31,2	7,20	7,07	0,13
VOC-E-32,80	svijetlo sivi lapor	32,8	10,65	10,65	0,00
VOC-E-36,90	svijetlo sivi lapor	36,9	8,53	8,41	0,12
VOC-E-40,80	svijetlo sivi lapor	40,8	7,79	7,72	0,07
VOC-E-45,60	Lapor	45,6	9,72	9,14	0,58
VOC-E-69,70	laminirani svijetlo sivi lapor	69,7	7,64	7,43	0,21
VOC-E-73,90	siltozni lapor	73,9	8,32	7,98	0,34
VOC-E-75,40	laminirani svijetlo sivi lapor	75,4	1,18	0,60	0,57
VOC-E-76,70	svijetlo sivi lapor	76,7	8,88	8,08	0,81
VOC-E-77,70	laminirani svijetlo sivi lapor	77,7	5,15	4,52	0,63
VOC-E-78,70	lapor s proslojcima organske tvari	78,7	6,48	5,98	0,50
VOC-E-78,90	lapor s proslojcima organske tvari	78,9	5,31	4,89	0,42
VOC-E-79,60	svijetlo smeđi lapor	79,6	3,85	3,78	0,07
VOC-E-80,00	svijetlo sivi lapor	80	8,31	8,00	0,31
VOC-E-80,10	Kalkarenit	80,1	10,79	10,28	0,51
VOC-E-81,40	lapor s proslojcima organske tvari	81,4	8,10	7,75	0,36

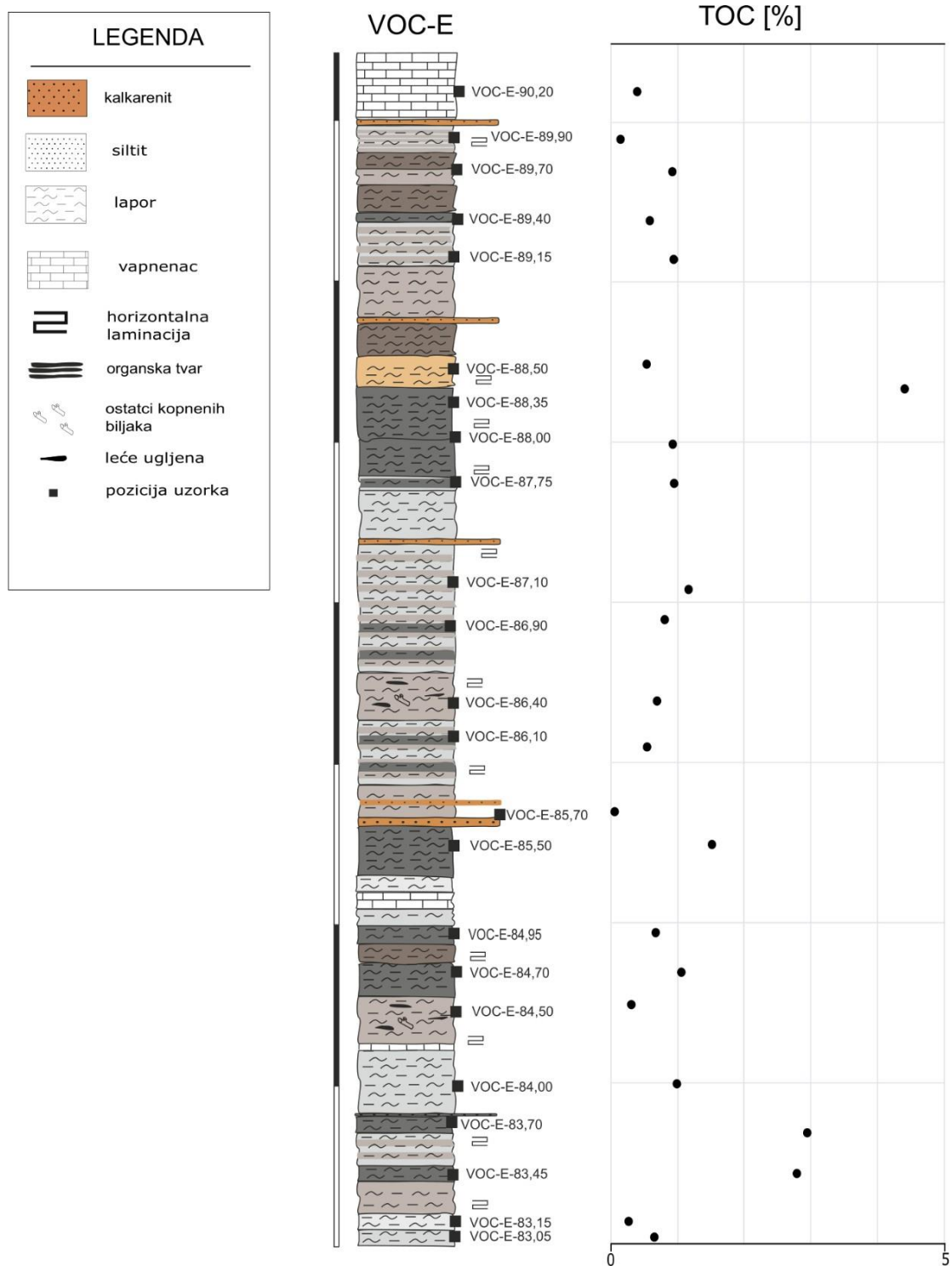
UZORAK	LITOLOŠKI SASTAV	POLOŽAJ NA STUPU (m)	TC%	TIC%	TOC%
VOC-E-82,00	vapnenac	82	13,33	11,44	1,89
VOC-E-82,50	lapor s proslojcima organske tvari	82,5	4,50	4,38	0,11
VOC-E-83,05	svijetlo sivi lapor	83,05	3,49	2,83	0,66
VOC-E-83,15	svijetlo sivi lapor	83,15	8,66	8,39	0,27
VOC-E-83,45	tamno sivi lapor	83,45	2,99	0,19	2,79
VOC-E-83,70	tamno sivi lapor	83,7	6,41	3,45	2,96
VOC-E-84,00	svijetlo sivi lapor	84	9,62	8,62	1,01
VOC-E-84,50	lapor s proslojcima organske tvari i ostatcima kopnenih biljki	84,5	10,07	9,76	0,31
VOC-E-84,70	tamno sivi lapor	84,7	8,95	7,88	1,07
VOC-E-84,95	tamno sivi lapor	84,95	3,79	3,11	0,69
VOC-E-85,50	tamno sivi lapor	85,5	5,36	3,84	1,52
VOC-E-85,70	kalkarenit	85,7	8,65	8,60	0,05
VOC-E-86,10	svijetlo do tamno sivi laminirani lapor	86,1	9,45	8,91	0,54
VOC-E-86,40	svjetlo smeđi lapor s proslojcima ugljena	86,4	6,50	5,80	0,70
VOC-E-86,90	tamno sivi laminirani lapor	86,9	4,88	4,06	0,82
VOC-E-87,10	svijetlo sivi laminirani lapor	87,1	9,47	8,29	1,18
VOC-E-87,75	tamno sivi lapor	87,75	9,25	8,28	0,96
VOC-E-88,00	tamno sivi lapor	88	6,25	5,31	0,93
VOC-E-88,35	tamno sivi lapor	88,35	7,76	3,35	4,41
VOC-E-88,50	narančasto-smeđi lapor	88,5	10,65	10,11	0,55
VOC-E-89,15	svijetlo sivi laminirani lapor	89,15	7,43	6,47	0,97
VOC-E-89,40	tamno sivi lapor	89,4	3,70	3,10	0,60
VOC-E-89,70	svijetlo do tamno sivi lapor	89,7	7,40	6,48	0,92
VOC-E-89,90	svijetlo sivi laminirani lapor	89,9	11,52	11,37	0,15
VOC-E-90,20	vapnenac	90,2	11,01	10,62	0,39

Tablica 5.1. Prikaz rezultata mjerenja za uzorke sa sedimentološkog stupa VOC-E





Slika 5.1. Prikaz sedimentološkog stupa VOC-E s pridruženim TOC vrijednostima i legendom (litološki stup izradio D. Smirčić za potrebe izvještavanja na projektu GEODEP).



Slika 5.2. Prikaz sedimentološkog stupa VOC-E s pridruženim TOC vrijednostima i legendom (litološki stup izradio D. Smirčić za potrebe izvještavanja na projektu GEODEP).

## 6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je odrediti TOC vrijednosti na uzorcima srednjomiocenskih lapora koji su uzeti s istočnog dijela Dravske depresije na lokalitetu Voćin. Uzorci su najprije usitnjeni, ostavljeni da se suše i uprašeni. Koristeći se uređajem MULTI EA 4000 CS, izmjereni su TC i TIC. Razlikom TC-a i TIC-a dobiven je TOC za svaki uzorak.

Na slikama 5.1. i 5.2. nalaze se sedimentološki stup VOC-E koji nam prikazuju litologiju istraživanog područja. Pored sedimentološkog stupa je pripadajući graf s TOC vrijednostima. Vrijednosti su u rasponu od 0,01% do 4,41%. Na intervalu od 83,3 m do 89,8 m nalazi se najviše uzoraka s TOC vrijednostima većim od 0,5%. Uzorak VOC-E-88,35 sadrži 4,41% TOC i predstavlja uzorak s najvećom TOC vrijednošću.

Ovaj interval od 6,5 m debljine sadrži stijene koje imaju moguće malo do izvrsnu matičnu moć predstavljaju interval u kojem se organska tvar nalazila u reduktivnim uvjetima. U reduktivnim okolišima organska tvar je bolje sačuvana i bolje je kakvoće. Sve svjetske nafte nastale su iz matičnih stijena koje su taložene u suboksičnim do anoksičnim uvjetima. Stijene ovog intervala svakako predstavljaju slojeve vrijedne praćenja i daljnjeg istraživanja.

## 7. LITERATURA

ANALYTIK JENA 2021. *Operating Manual*. Njemačka: (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., MESIC, I., JUNGWIRTH., M.1998. Zagreb: *Petroleum Geochemistry of the Deep Part of the Drava Depression / Organic geochemistry*, 29, str. 571-582.

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

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

ĆORIĆ, S., PAVELIĆ, D., ROGL, F., MANDIĆ, O., VRABAC, S., AVANIĆ, R., JERKOVIĆ, L. i VRANJKOVIĆ, A. 2009. Zagreb: *Revised Middle Miocene datum for initial marine flooding of North Croatian Basins (Pannonian Basin System, Central Paratethys)*The Pannonian Basin System (PBS) originated during the Early Miocene as a result of extensional processes between the Alpine-Carp. Geologia Croatica, 62/1, str. 31-43.

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., SAFTIĆ, B. 2008. *Dubinsko kartiranje*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu.

PAVELIĆ, D., KOVAČIĆ, M. 2018. *Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rifttype 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.

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/> (19.08.2022.)

Karta lokacije. URL2:

<https://www.google.com/maps/place/Vo%C4%87in/@45.6029599,17.5065106,12z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0x47678f5482f1e11b:0x9baca7317705e838!8m2!3d45.619798!4d17.5446123?hl=hr> (19.08.2022.)