

# Analiza ukupnog organskog ugljika i volumena gline u *in situ* sistemima Panonskog bazena i Jadrana primjenom suvremenih petrofizikalno-karotažnih programa

Estimation of the TOC and Clay Volume content of the *IN SITU* systems of the Pannonian basin and Adriatic areas using Petrophysical well log analysis software

dr. sc. Ivica Vulama  
INA-Industrija nafte, d.d.  
[ivica.vulama@ina.hr](mailto:ivica.vulama@ina.hr)



**Ključne riječi:** *in situ*, matične stijene, ukupni organski ugljik (TOC), volumen gline (VCL), petrofizikalno-karotažna interpretacija (EK), Panonski bazen, Jadran, Hrvatska

**Key Words:** *in situ*, source rocks, Total Organic Carbon (TOC), Clay Volume (VCL), petrophysical-well log interpretation (CPI), Pannonian Basin, Adriatic, Croatia

## Sažetak

Izračunavanje ukupnog organskog ugljika (TOC, Total Organic Carbon ( $C_{org}$ )) primjenom petrofizikalne DeltaLogR metode (kalibrirane s geokemijskim analizama) te interpretacija korigiranog volumena gline (VCL; clay-a) za prisutnu organsku tvar u stijeni predstavljaju početne, ali i jedne od najvažnijih petrofizikalnih interpretacija u procjeni petrofizikalnih (kartažnih, EK) osobina stijena. Specifičnost svih primjera (hrvatski

dio Panonski bazen-PB); neogenski sedimentacijski megaciklusi i podmorje Jadrana) je da su to sve *in situ* naftni sistemi (matične stijene). Autor je brojnim dugogodišnjim istraživanjima primjenom ove metode utvrdio da su u Hrvatskom istražnom prostoru (PB i Jadran) to vjerojatno jedini (dokazani) sustavi koji postoje u neogenu. Oni uključuju i relativno kratke vertikalne (gravitacijske) migracije uvjetovane geološko-tektonskom građom područja (rasjedi) dok duge vertikalne, a pogotovo lateralne migracije nisu dokazane u neogenu PB-a (ali i podmorja Jadrana) u Hrvatskoj. U ranijim radovima autora je utvrđeno da čak i najplići (najmlađi, plio-kvartarni, biogeni naftni sistemi) sedimenti u svojim glinovitim (a dublji laporovito-„šejlovitim“) slojevima sadrže organsku tvar. Pliće su nezrele matične stijene koje procesom biogene metanogeneze proizvode plin metan te također predstavljaju sisteme *in situ*. Zrele matične stijene su uglavnom starije od ranog pontona, prosječno dublje od 1900-2000 m. Za većinu tih ugljikovodika (CH) je prema geokemijskim korelacijama

utvrđena veza matična stijena/nafta, odnosno da su neke mješovitog tipa (podrijetla, više izvora-matičnih stijena, starosti od ranog miocena do ranog ponta). Za neke matične stijene se zbog nedovoljno podataka nije moglo sa sigurnošću utvrditi podrijetlo-korelacija.

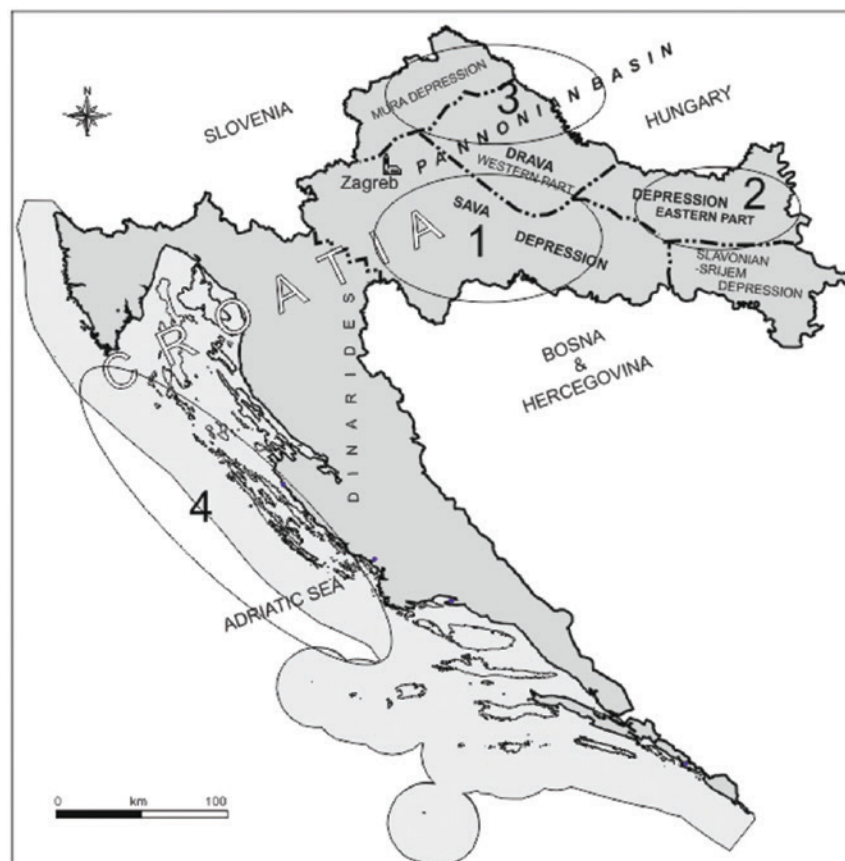
## Abstract

Petrophysical Interpretation (CPI) of Total Organic Carbon (TOC,  $C_{org}$ ) applying CPI (Computer Petrophysical Interpretation) DeltaLogR method (calibrated with geochemical analyses) and interpretation of the corrected clay volume (VCL) for the present organic carbon in the rocks represents one of the primary and most important CPI interpretations in Petrophysical evaluation of the formation. Specific for all of these authors examples (Pannonian Basin-PB, and Adriatic; Croatian part) is that they all represents *in situ* petroleum systems (source rocks). By the long term and the numerous exploration examples it is established that in Croatian exploration area these *in situ* systems were most probably the only (proved) one existing in Neogene of PB and Adriatic. They include relatively short vertical (gravitational) migrations related to geological-tectonic

assemble of the areas (faults) or *in situ* biogenic petroleum systems. From the other hand, long distance, especially lateral migrations, were not proved in the Neogene of the PB and sub Adriatic areas in the Croatia. In these papers it is established that even shallower (youngest, Pliocene-Quaternary) clayey-(and deeper Marley- Shaley) sediments contains organic matter. Shallowest were immature source rocks, but they produce gas methane by the bio-processes of methanogenesis and they represent systems *in situ* too. Source rocks were mostly mature when older than early Pontian, approximately deeper than 1900-2000 m. Geochemical correlation of the source rocks/oil for the majority of the samples shows correlation source rock/oil, and some of them were of mixed origin (from early Miocene to early Pontian). For some of the examples due to absence of data it was not possible to establish and prove the origin-correlation.

## 1. Uvod

Prvi puta u Hrvatskoj *in situ* matične stijene (sistemi) opisane su u Ininoj dokumentaciji (FOND stručne dokumentacije INA; Vulama, 1987, 1989, 1990) te javno predstavljene 1991. Također, objavljene su i u



Slika 1. Područje istraživanja *in situ* matičnih sistema (stijena).

brojnim kasnijim radovima, (primjerice Vulama 1993, 1994, 1997, 2000, 2007, 2011, 2015, 2017; Vulama i Špiljak Vulama 2003, 2005, 2007, 2009, 2010, 2011, 2012). U ovome radu prikazani su primjeri četiri područja PB-a (Savska depresija, istočni dio Dravske depresije, zapadni dio Dravske depresije i Murske depresije te Jadranskog podmorja. (slika 1.)

Primjeri *in situ* matičnih stijena (sistema) pripadaju širokom stratigrafskom rasponu od ranog miocena do plio-kvartarnih matičnih stijena te obuhvaćaju sva tri Mega-sedimentacijska ciklusa. (slika 2. i 3.).

Kada se govori o *in situ* sistemima tada to znači postojanje kompleksnog samo-produktivnog („*self-sourcing*“) sistema koji ujedinjuje četiri ključne komponente i dva procesa na istome mjestu (Vulama, 1991, 1994, 1997, 2007, 2009, 2011, 2015, 2017...):

- a) postojanje matične stijene,
- b) postojanje rezervoara u neposrednoj blizini ili na kraćoj udaljenosti, (može biti i sama matična stijena ako je sekundarno raspucana),
- c) zamka,
- d) pokrov te o dva procesa: generiranje i migracija. (slika 2. i 3.).

Ova sinergija je ključna za postojanje, a time i otkrivanje novih ležišta ugljikovodika, osobito u slabije istraženim sedimentima neogena PB-a. Ona se osobito ističe u slučajevima kada su te matične stijene proslojene relativno tankim (od nekoliko centimetara-desetaka centimetara te rjeđe debljim više metarskim) sedimentnim stijenama sitnije do srednje zrnatosti i uglavnom slabije propusnosti (slika 1., 2., 17., 19., 22., 23. i 24.). Tijekom testiranja u otvorenom kanalu bušotine (DST) neke bušotine su iz tih sedimenata (neki su i dodatno sekundarno raspucani) proizvodile znatne količine ugljikovodika, dakle bez stimulacije. Slabija propusnost i relativno brzi pad tlaka takve primarne rezervoare „gura“ u zonu nekonvencionalnih objekata (UNC-a) i potrebi za stimulacijom (frakturiranjem). Oni su testirani (frakturirani) te privedeni proizvodnji (Vulama, 1995) kao prvi pravi i uspješan UNC Inin projekt. Pojedine bušotine i danas proizvode naftu s plinom, dakle ukupno 23 godine.

Uvažavajući geološku složenost i široki stratigrafski raspon interpretiranih stijena i njihovu dvojaku petrofizikalnu primjenu, jednu u svrhu izračuna rezervi (PHIE, SW, VCL...), a drugu u svrhu geološke implementacije specijalističkih petrofizikalnih analiza TOC-a i VCL-a kao bitnih čimbenika u statističkim procjenama koriste se statistički parametri ograničenja (*CutOff*; standardni PHI-poroznost, SW-zasićenje vodom i VCL- volumen gline te specifični TOC,

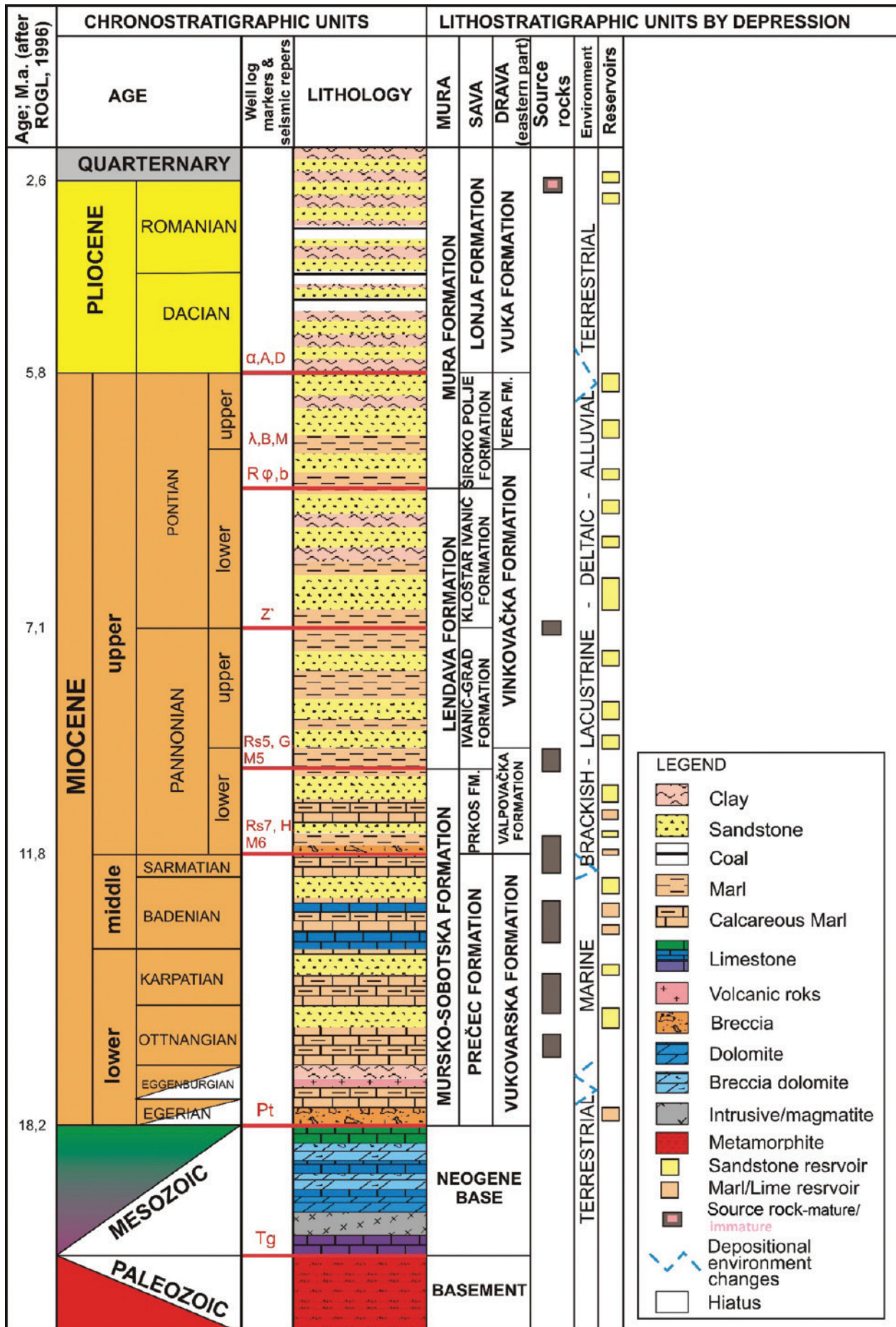
GR\_TOCCorr. itd). Statističke *CutOff* analize (*Gross Net, N/G,-Net to Gross ratio*) koriste se za izračun efektivne debljine zrele matične stijene (i nezrele, koje bakterijskom metanogenezom proizvode plin metan) i njihovih volumetrijskih karakteristika.

Razlog tomu je što se jedino petrofizikalnim analizama može dobiti kontinuirani prikaz i izračun TOC-a i prema njemu korigiranog VCL-a (volumen gline-šejla, koji je jedan od ključnih parametara za procjenu naftnog sistema/rezervi nekog područja, uz standardne izračune parametara kao što su PHIE i SW, koji su posljedično direktno pod utjecajem interpretirane krivulje VCL-a). Zato je analiza ovog parametara posebno istaknuta kako bi se ukazalo na specifičan izračun volumena gline-šejla (VCL-VSH) u matičnim stijenama, s ciljem da se ne događaju pogreške u interpretaciji, a time i određivanje efektivnih debljina lapora-šejla (nosioca organske tvari-matičnih stijena) i pješčenjačka-ležišta te poroziteta i zasićenja vodom (Vulama, 1991).

S obzirom da količina organskog materijala u sedimentnim stijenama znatno varira ovisno o geološkoj pripadnosti (okolišu sedimentacije), analize su u tom smislu korelirane i kalibrirane s geokemijskim *RockEval* analizama kako bi se dobili što pouzdaniji podatci i što manje statističke pogreške u izračunu TOC-a, VCL-a i N/G (*Net to Gross*), odnosa matičnih stijena (Vulama, 1991).

Današnji moderni petrofizikalni (karotažni; EK) kompjuterski programi (CPI) omogućavaju više-značajnu petrofizikalnu interpretaciju stijena u bušotinama bogatim organskom tvari i njihovu znatno širu geološku primjenu od standardnih određivanja rezervoarskih svojstava kao zasićenje vodom, poroznosti i propusnost stijena koji su najznačajniji parametri za procjenu ekonomičnosti konvencionalnih rezervoara (izračun rezervi). To su najčešće pješčenjački i karbonatni sedimenti (primarni) te njihovi varijeteti i/ili sekundarno raspucane stijene. Visoka istraženost nekog područja te traganje i za najmanjim (ekonomičnim) preostalim rezervama ugljikovodika (CH) nametnula je potrebu za razvijanjem CPI programa (TOC, *DeltaLogR* metoda) kojima bi se što preciznije mogao utvrditi ukupni, a time i preostali CH potencijal takvih visoko istraženih područja, kao što je hrvatski dio Panonskog bazena.

Za procjenu preostalih ugljikovodika u visoko istraženim područjima nužno je napraviti geološki model i poznavati naftni sistem pojedinog područja. Za određivanje naftnog sistema je potrebno znati, uz već navedene standardne parametre, i prosječnu vrijednost



Slika 2. Shematski lito-stratigrafski stup PB-a s položajem proučavanja in situ matičnih stijena - sistema (modificirano prema Vulama 2000, 2009).



propusnost, i dr.) odavno nije zadovoljavalo iskorištavanje mogućnosti koje geofizička mjerenja u bušotinama omogućavaju. Dobivanje geološkog modela i određivanje naftnih sistema (Vulama, 2009, 2011, 2015) kao krajnjeg cilja jedne multidisciplinarnе sinergije naftno-geološkog istraživanja, predstavlja njegov završni stadij koji pridonosi boljem razumijevanju proučavanog područja i primjenjiv je u daljnjem istraživanju istih ili sličnih geoloških sustava.

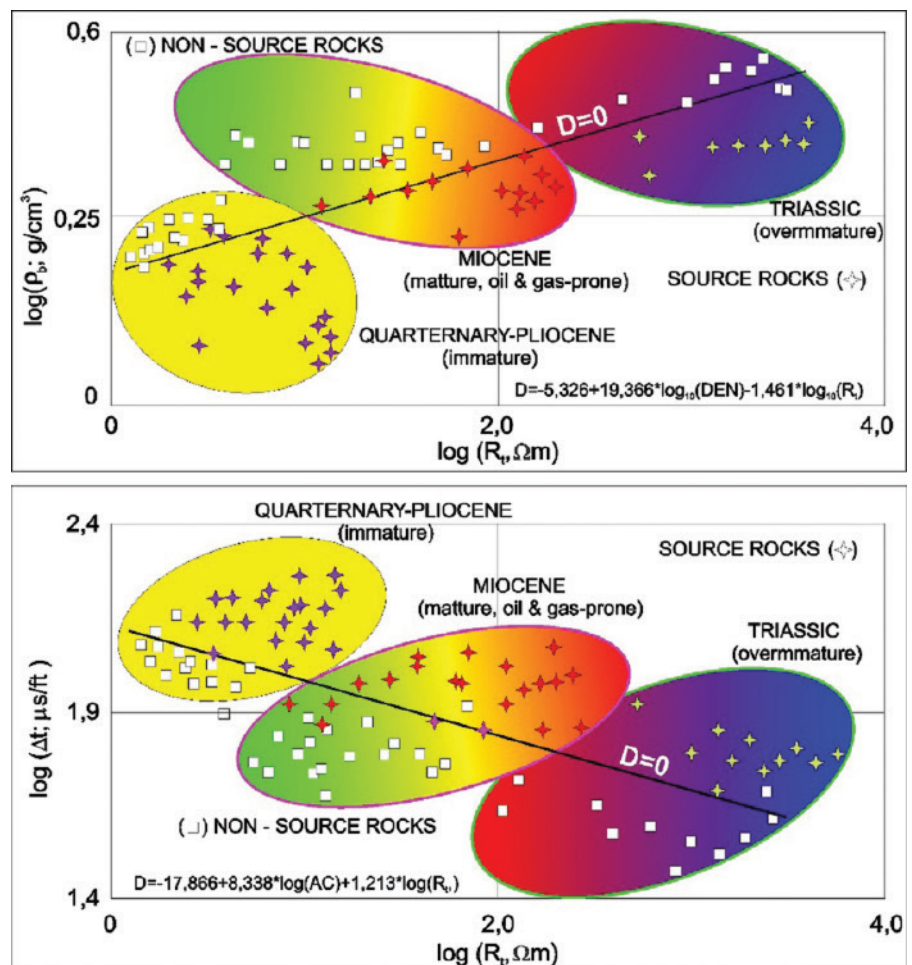
Proučavanje matičnih stijena i određivanje njihovih značajki putem korelacije karotažnih, geokemijskih i seizmičkih mjerenja predstavlja dio mozaika u namjeri određivanja njihovih geoloških značajki (tektonski odnosi, rasprostranjenost, ukupna i efektivna debljina i zrelost matičnih stijena, mogućnost generiranja i određivanje količine generiranih ugljikovodika, i dr.).

S obzirom na važnost matičnih stijena u stvaranju ugljikovodika, one predstavljaju jedan od glavnih objekata geokemijskog ispitivanja uzoraka stijena i jezgara iz bušotina. Mogućnost i metode utvrđivanja matičnih stijena i njihovih značajki putem geofizičkih mjerenja u bušotinama na Ininom istražnom području u Hrvatskoj i u Siriji detaljno su prikazani u radovima

Vulama (1991, 1994, 1997,... 2009, 2011, 2015). U tim je radovima pokazano da je tu metodu moguće primijeniti u širokim geološko-petrofizikalnim uvjetima. U nekim slučajevima može dati vrijedne geokemijske podatke (TOC, zrelost...), pa ih čak i zamijeniti u korelativnim područjima bez ili s nedovoljnim geokemijskim analizama. Geološka interpretacija geofizičkih značajki matičnih stijena je prikazana u korelaciji s geokemijskim analizama bušotinskih uzoraka. Cilj takve interpretacije je usmjereno rješavanje geoloških uvjeta u okruženju matičnih stijena vezanih za njihovu zrelost, generiranje, migraciju i akumulaciju ugljikovodika. Nadalje, obavlja se kontrola ispravnosti interpretacije, isticanje njezine prednosti, ali i nedostataka te mogućih pogrešaka pri tumačenju.

U provjeri ispravnosti interpretacije godinama se koriste statističke metode primjenjive u geologiji. Statističkom analizom dobiven je diskriminantni pravac  $D=0$ ; sl. 4, (Vulama, 1991, 1994..., 2009, 2011), koji razdvaja matične od nematičnih stijena. Pravac je određen nakon dugogodišnjeg rada na brojnim bušotinama (do danas više od 550) pri rješavanju i usavršavanju ove metode. Prikazana je njegova univerzalna

Slika 4. Statistička analiza ( $D=0$ ) korištena u interpretaciji matičnih/nematičnih intervala primjenom Delta LogR metode koja je kalibrirana s geokemijskim mjerenjima i brojnim zadanim diskriminantnim petrofizikalnim uvjetima (Vulama 1991–2009).



primjena u determinaciji matičnih stijena, a svi rezultati su statistički kalibrirani s geokemijskim mjerenjima (TOC-a, HI, Tmax, S1, S2...- slika 7.).

Probušeni (nabušeni) sedimenti neogena PB-a imaju jako šaroliki sastav mineralnih zrna. Ležišne stijene predstavljaju klastični sedimenti, sedimenti mezozoika i trošno i/ili raspucano Temeljno Gorje (TG). (slika 1., 2. i 6.).

Primjerice, najveća ležišta Savske depersije pripadaju sedimentima Ivanić Grad formacije (g. panonski potkat, osobito Iva pješčenjaci) (slika 2.). Laboratorijske analize odlomaka stijena i jezgara Iva pješčenjaka pokazale su sastav: karbonati (kristalinični dolomiti i vapnenci); granitoidi i škriljevci; karbonatno-glinoviti peliti. Glavna mineralna zrna su: kvarc; dolomit, kalcit, ankerit, tinjci – uglavnom listići muskovita, manje biotita i klorita; kiseli plagioklasi (Na), i manje zastupljeni neutralni plagioklasi (Na-Ca) i alkalijski feldspati.

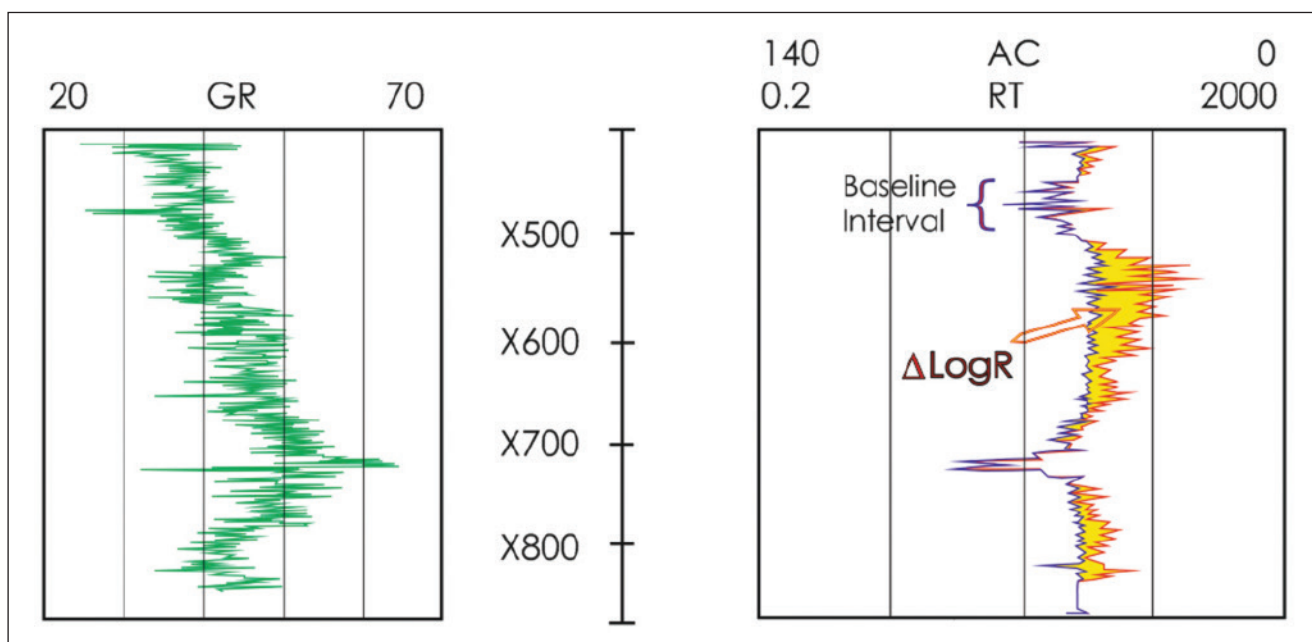
Slabije propusna i slabije porozna, ali konvencionalna ležišta Prečec formacije (područja 1, 2 i 3 na slici 1.), zastupljena su sitnije zrnatim pješčenjacima (ponegdje gusti pješčenjaci; *tight sandstones*) u izmjeni sa sitnijim (rjeđe krupnijim) brečama koji u kombinaciji s naftno-generativnim laporima-vap. laporima, šejlovima (*oil shale*) u okruženju predstavlja još uvijek nedovoljno istražen potencijal hrvatskog dijela PB-a. Ova činjenica se osobito odnosi na područja s najdebljim dijelovima Prečec formacije koja imaju dokazane *in situ* naftne sisteme (slika 1. i 2.). U analizama su

korišteni rezultati *RockEval* analiza ( $C_{org}$ -TOC,  $T_{max}$ , S1 i S2 - slika 7.) koji su kalibrirani s petrofizikalnim TOC analizama, a također su sastavni dio statističkih analiza gdje su zadani kao uvjet (slika 4.). Korišteni su i terenski geološki podatci (opisi) analiza uzorka stijena, jezgara, analize plinova i dr.

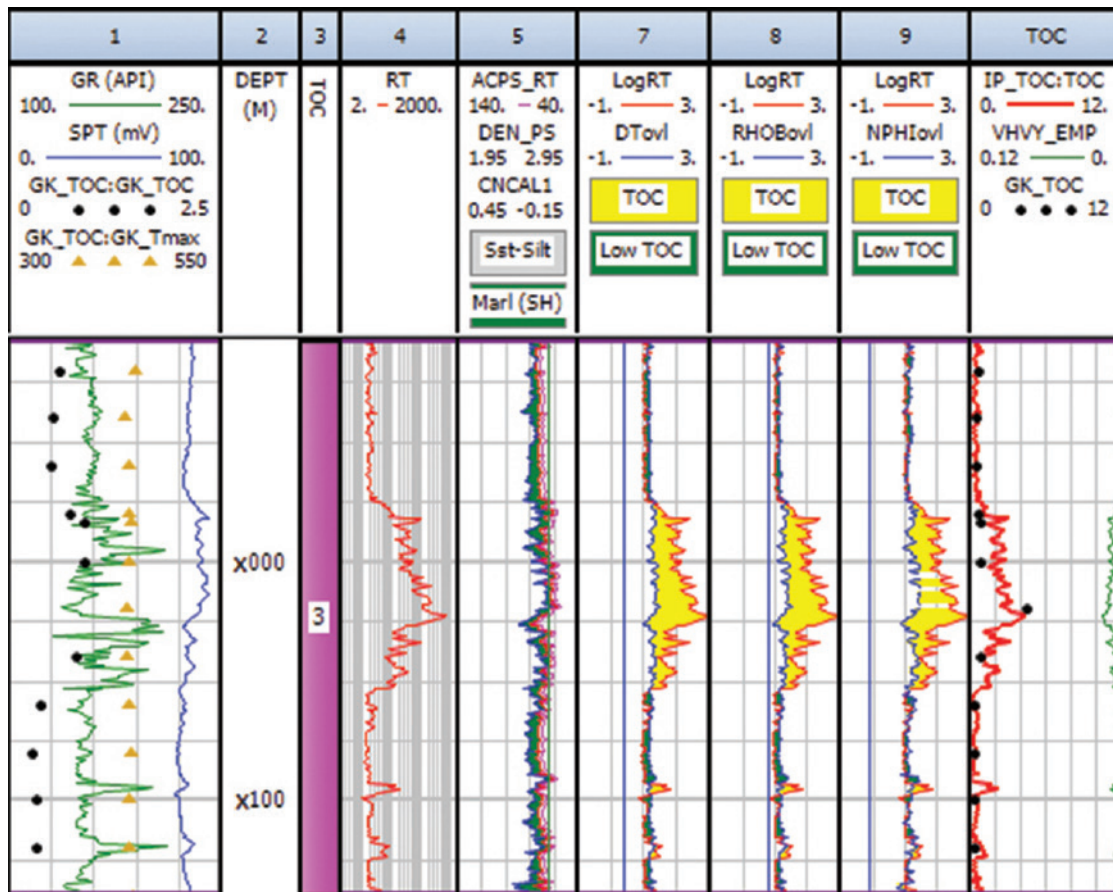
## 2. Metode geofizičkih (karotažnih) mjerenja i programi primijenjeni u interpretaciji

Osnove *DeltaLogR* metode u Ini prvi puta opisuje Vulama, 1988, 1989, 1991, 1994, 1997, itd. u interpretaciji TOC-a i njegove primjene neizostavno je vezana za poznavanje osnovnih principa i značenja mjerenja (slika 5. i 6.).

U *DeltaLogR* metodi se koristi kao osnovna krivulja RT (el. otpornost) u odnosu na DT (AC, *Acoustic*, prolazno vrijeme zvučnog vala), DEN (*Density*; gustoća formacije), NPHI (CN, *Compesated Neutron*; prividna (kompenzirana) neutronska poroznost). Za korelaciju se koristi GR (Gamma Ray; prirodna radioaktivnost, SPT (*Spontaneous Potential*; normalizirana krivulja spontanog potencijal, GK\_TOC (geokemijski-laboratorijski) izmjerena vrijednost TOC-a (*Total Organic Carbon*; ukupni organski ugljik, -  $C_{org}$ ) i Tmax (*Estimate of Organic Matter Thermal Maturity*; maksimalna temperatura,- procjena termalne zrelost organske tvari) (slika 7.).



Slika 5. Jedna od prvih kompjuterskih interpretacija korištenjem *DeltaLogR* metode (određivanjem intervala osnovne linije preklapanja; *Baseline interval*, kada nisu postojali konkretni alati, programi –software) za direktnu interpretaciju kao danas, primjenom mjerenja RT/AC, sl. 6 (RT el. otpornost stijene/AC, –acoustic, prolazni vrijeme zvučnog vala). Metoda se odavno se primjenjuje u INA-i. (dorađeno prema Vulama, 1991, 1994).



Slika 6. Primjer kalibracije (s geokemijskim analizama GK\_TOC) interpretacije karotažnog TOC-a primjenom zadnje generacije (IP) TOC pod-programa.

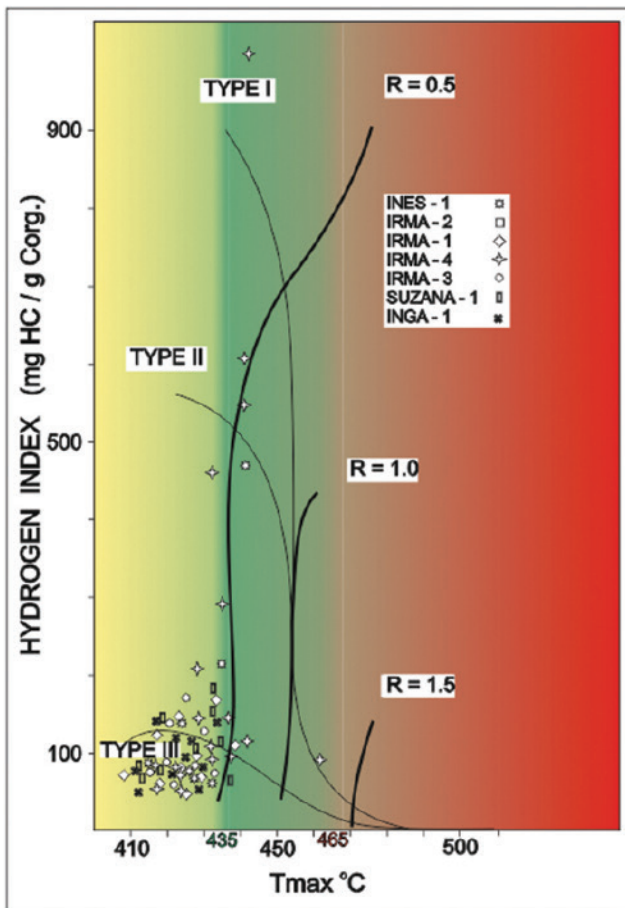
Osnovni tijek rada u EK (CPI) analizi petrofizikalnih odlika stijena, standardni niz interpretacije je sljedeći: Izračun TOC-a (uz kalibraciju s geokemijskim- laboratorijskim TOC-om), VCL (korigiran za organski ugljik (*organic shale/clay correction*) izračunat TOC-om te GR korigirana za prisutnost urana,  $^{238}\text{U}$ ,- KTH, SGR, GRcorr ukoliko spektralno mjerenje postoji). Slijedi PhiSw analiza poroznosti i zasićenja (deterministička), statistička analiza (*CutOff*), te daljnje korištenje za korelacije/korekcije PHI-Sw-a s nuklearnim magnetskim mjerenjem (NMR) a u fazama razrade ležišta mjerenje pulsne neutrona- SIGMA (uglavnom u zacijevljenom kanalu bušotine PNN (Pulsed Neutron-Neutron) za slojeve niskog saliniteta slojne vode ili C/O (Carbon/Oxygen, za visoki salinitet). Također su moguće i detaljnije analize (probabilističke) za složenu mineralošku (*Mineral Solver*) interpretaciju, izrada sintetičkih seizmograma itd. Primjeri svih ovih interpretacija su prikazani u ovom članku.

U istraživanju nafte i plina promatrano s petrofizikalne strane osnovno je utvrditi postojanje kolektora, vrste fluida, odnosno zasićenja u sloju, utvrđivanje vrijednosti primarne i/ili sekundarne

poroznosti, zasićenja vodom. Detaljnijim analizama se utvrđuje propusnosti, pokretljivosti ugljikovodika, zatim korelacija probušenih slojeva u odnosu na okolna područja, utvrđivanje elemenata nagiba slojeva itd. Visoko istraženi bazeni, kao PB, zahtijevaju i daljnje metode kao što su TOC (kako bi se procijenio preostali potencijal) stoga je su u ovom poglavlju objašnjeni osnovni principi i značenje mjerenja (Vulama, 1991).

Da bi se to postiglo, potrebno je rekonstruirati-interpretirati vertikalni litološki profil, odnosno mineralni sastav probušenih stijena u kanalu bušotine. Nadalje, ta interpretacija predstavlja osnovu za raspoznavanje rezervoarskih, pokrovnih i podinskih stijena, i rekonstrukciju geološkog sastava nekog područja. Naravno da geofizička mjerenja u bušotinama predstavljaju samo jednu od karika u ovom interpretativnom procesu kojemu je kruna geološki model i određivanje naftnog sistema područja. Za pravilan pristup, razumijevanje i interpretaciju karotažnih podataka potrebno je uključiti podatke i interpretacije iz drugih područja geoznanosti, počevši od podataka geološkog praćenja bušotine, kemijskih i geokemijskih analiza uzoraka stijena i fluida iz bušotina,





Slika 7. Određivanje tipa kerogena (Vulama 1997), križni dijagram vodikovog indeksa (HI) i Tmax područja 4, sl. 1. (modificirano prema Van Krevelen, 1950).

paleontoloških, stratigrafskih, strukturno-tektonskih te konačno, interpretaciju seizmičkih profila (FOND stručne dokumentacije bušotina INA-e).

Ono što karotažna mjerenja ističe u ovom procesu je njihov kontinuitet u prikazu izmjerenih podataka (visoka rezolucija mjernih uređaja), koja se danas mjeri u centimetrima. Za utvrđivanje postojanja i kvalitete matičnih stijena i sadržaja TOC-a primijenjena su brojna karotažna mjerenja, a to su: mjerenje prirodne radioaktivnosti, mjerenje prolaznog vremena zvučnog vala, mjerenje ukupne (obujamske, volumne) gustoće stijena (DEN, RHOB; g/cm<sup>3</sup>), mjerenje neutronske poroznosti (CN, NPFI; %, dec-v/v), mjerenje električne otpornosti stijene (R; ohmm), mjerenje spektra prirodne radioaktivnosti SL, K/Th/U (kalij-% torij-ppm i uran-ppm) i njihove kombinacije u izradi križnih i zvjezdastih dijagrama za identifikaciju matičnih stijena, te statistička analiza i konačno kalibracija sa seizmičkim podacima (Vulama, 1987, 1991).

Kalibrirani geofizički parametri s geokemijskim podacima (slika 4., 5., 6., 7. itd., pružaju mogućnost

utvrđivanja efektivne debljine zrelih matičnih stijena. O geokemijskim karakteristikama PB-a postoje brojni radovi, npr. Barić i dr., 1989, Alajbeg, i dr., 1996). U sljedećem koraku, kada se tako interpretirani parametri usporede s 3D seizmičkim podacima, kao krajnji cilj i mogućnost ovakvog sintetiziranog istraživanja, moguće je izračunati volumen matičnih stijena i volumen generiranih ugljikovodika (u sintezi s 3D seizmičkim mjerenjima, ali i ostalih geoloških podataka) te u konačnici utvrđivanje naftnog sistema istraživanog područja (Vulama, 1994, 1997, 2007, 2011, 2015).

Povišena **prirodna radioaktivnost** (GR, slika 8.) u slijedu klastičnih i karbonatnih sedimenata prvi je pokazatelj moguće prisutnosti matične stijene (a interpretacija TOC-a, prosječnog sadržaja organskog ugljika u stijenama je uz pravilnu interpretaciju VCL-a ključni čimbenik), ukoliko je ona morskog podrijetla. Slatkovodne matične stijene nemaju povišenu prirodnu radioaktivnost, jer slatkovodni sedimenti ne sadrže uranske soli.

## 2.1. Spektralno mjerenje prirodne radioaktivnosti (SL)

Mjerenje **spektra prirodne radioaktivnosti** (SL, *Spectra Log, Gamma Ray Spectroscopy*) predstavlja mjerenje prirodne radioaktivnosti razlučene na spektar zračenja (slika 8. i 9.) koji najčešće potječe od kalija (<sup>40</sup>K, %) torija (<sup>232</sup>Th, ppm) i urana (<sup>238</sup>U, ppm). Pokazalo se da je to najkvalitetnija metoda u utvrđivanju prisutnosti organske tvari u stijeni. Brojni istraživači (Serra, 1979; Schmocker, 1981; Meyer & Nederlof 1984, i dr.) utvrdili su da je povišena radioaktivnost u zoni matične stijene posljedica sadržaja urana u sedimentima. Pretpostavlja se da plankton i razni organizmi apsorbiraju uranske soli (ione) koji su prisutni u morskoj vodi zajedno s ostalim rijetkim elementima, te se na taj način uran koncentrira u matičnim stijenama (ali manjim dijelom i u rezervoarskim, op. a.-vidi npr. sliku 13., 22. i 24.).

Također je potrebno skrenuti pozornost na prisutnost veće koncentracije teških minerala, naročito pirit čiji je postanak vezan za reduktivne uvjete (kao i organske tvari). Često se uz pirit vežu teški minerali kao što je radioaktivni torij <sup>232</sup>Th (slika 8. i 9.). Utvrđivanje visoke uranske radioaktivnosti u morskim sedimentnim stijenama gotovo je siguran pokazatelj matičnosti takvih stijena, ali je potreban oprez kod karotažne interpretacije količine organske tvari u stijeni (slika 22. i 23.). Takvi pokazatelji

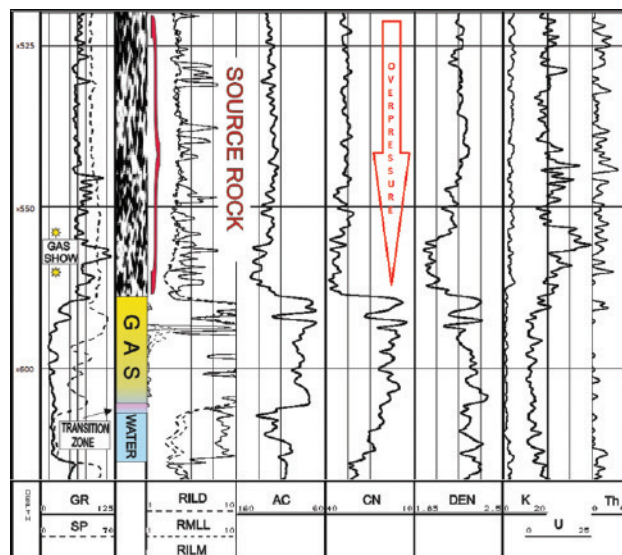
dobiveni su na području hrvatskog istražnog prostora (kopnenog i morskog), što je utvrđeno brojnim dosadašnjim istraživanjima. (Vulama, 1991; 1994; 1997; 2000; 2007; Vulama i Špiljak, 2005, 2007, 2009, 2010, 2011). Međutim, metoda je najkompleksnije i prošireno (sinteza petrofizike, geologije, geokemije i 3D-a) primijenjena u Ininom istraživanju u Siriji, Hayan Blok (Vulama 2011, 2015).

U praksi su poznati slučajevi koncentriranja urana u pukotinskim sistemima putem vodenih protoka (uran se ne transportira naftnim migracijskim procesima jer ostaje vezan za najteže ugljikovodike u organskoj tvari, stoga je i to potrebno uzeti u obzir). Također je potrebno dobro poznavati geologiju područja jer mnogi minerali (stijene) sadrže visoku uransku radioaktivnost kao posljedicu re-sedimentacije (slika 22. i 23.) trošne podloge (temelnog gorja, TG), (slika. 2. i 3.).

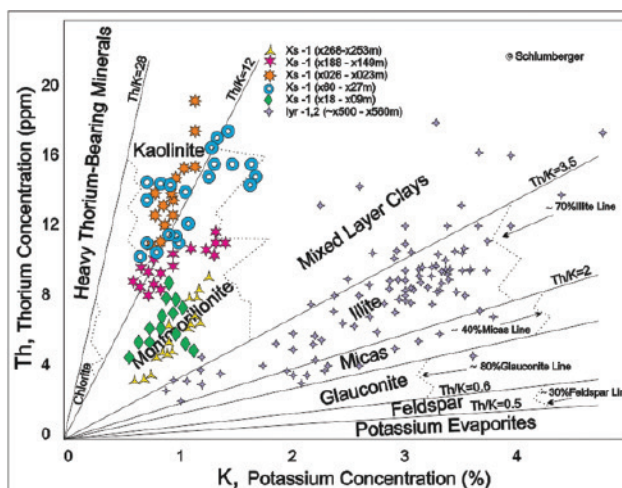
**TORIJ** - Postoji samo jedan izotop torija koji ima dugo vrijeme poluraspada, a to je  $^{232}\text{Th}$ . Ostali izotopi ( $^{233}\text{Th}$  i  $^{234}\text{Th}$ ) se u prirodi pojavljuju kao produkti raspada  $^{238}\text{U}$ , ali su relativno kratkog vijeka i zbog toga su rijetki. Prosječna koncentracija Th u zemljinoj kori je oko 12 ppm. Izvorne stijene su silikatni eruptivi gdje se pojavljuje u mnogim mineralima. Koncentracija mu je 3,5 do 4 puta veća od koncentracije urana i konstantna je. Torij postoji samo kao  $4^+$  valentan, i ima jako stabilan stupanj oksidacije. Svi njegovi spojevi su netopivi. Tijekom izmjene ili trošenja torij se lako hidrolizira i zbog toga ima ograničenu mobilnost i tendenciju koncentracije u rezidualnim mineralima kao što su boksit i minerali glina. Posljedično tome nalazi ga se vezanoga za karbonate i matične stijene. Značajne koncentracije su nađene i u teškim mineralima monacitu i piritu (pirit je često u asocijaciji s organskom tvari s obzirom na reduktivne uvjete postanka).  $\text{Th}^{4+}$  zbog velikog ionskog radijusa lako apsorbiraju minerali glina (između kristalnih ploha), a količina vjerojatno ovisi o pH i količini drugih prisutnih kationa.

Torij sadrži većina glina, međutim neki montmoriloniti imaju vrlo malu količinu torija. Količina torija vezanog za minerale glina ostaje konstantna usprkos termalnoj dijagenezi. U laporima je u rasponu od 8 do 20 ppm-a, ovisno o sadržaju gline (slika 8. i 9.). Zbog svoje netopivosti torij se u potpunosti transportira u suspenziji zbog čega se koncentrira u siltnom materijalu kao torijevi minerali ili u akcesornim mineralima, nosiocima torija. Postoji tijesna veza između  $\text{ThTi}$  i  $\text{ThAl}$  elemenata, koeficijent korelacije  $\text{ThTi} = 0,93$  i  $\text{ThAl} = 0,91$ .

**URAN** - Postoje tri izotopa urana i svi su radioaktivni:  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  s međusobnom proporcijom



Slika 8. Karakteristični odziv geofizičkih (petrofizičkih, karotažnih, EK) mjerenja u matičnoj stijeni. Područje br. 4, Jadran, je zanimljivo po postojanju nezrelih pliocensko-kvartarnih matičnih stijena koje biogeno proizvode plin metan. Migracijom „prema dolje“ zbog nad pritiska, metan se nakupio u starijem miocenskom rezervoaru, Vulama, 1991, 1997. Metanogeneza iz nezrelih matičnih stijena također se detaljno opisuje u radovima Vulama i Špiljak Vulama 2003, 2010, 2011.



Slika 9. Kalij/torij križni dijagram područja 4 i određeni tipovi minerala glina iz spektralnog mjerenja GR-a (SL). Glavne geokemijske značajke triju (torij, uran i kalij) najučestalijih radioaktivnih elemenata su opisane u nastavku (npr. Interni Inin priručnik (manual) kompanije DRESSER ATLAS, 1974; 1979, te iz Internog priručnika za naprednu EK analizu Vulama 1989-1991)

$^{234}\text{U}$ :  $^{235}\text{U}$ :  $^{238}\text{U}$  ; 0,0057 : 0,72 : 99,27 %. Relativna koncentracija urana u morskoj vodi je viša zbog toga što se ioni  $^{238}\text{U}$  lako vežu s  $\text{CaCO}_3$ . Prosječna koncentracija urana u zemljinoj kori iznosi 3 ppm-a. Izvori urana su eruptivi s visokim sadržajem silicija (Si) u kojima uran egzistira u akcesornim mineralima. Glavna geokemijska karakteristika urana je da jako lako oksidira u uranski ion  $\text{UO}_2$  bakterijskim djelovanjem. Taj ion je vrlo topiv i zbog toga je i jako pokretljiv. S obzirom na valenciju u prirodi se pojavljuje  $\text{U}^{4+}$  i  $\text{U}^{6+}$  ion.  $\text{U}^{4+}$  je općenito netopiv i pojavljuje se samo u sumpornim hidrotermalnim sredinama ( $E_h > 0$ ,  $\text{pH} > 4$ ). Ako je  $E_h > 0$ ,  $\text{pH} > 4$   $\text{U}^{4+}$  daje disocijacijom uranov oksid uraninit  $\text{UO}_2$ . Oksidacijom, međutim,  $\text{U}^{4+}$  lagano prelazi u  $\text{U}^{6+}$  i pojavljuje se kao  $\text{UO}_4^{2-}$  ili  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ .  $\text{U}^{6+}$  ne postoji u otopinama jer trenutno daje uranil ion  $\text{UO}_2^{2+}$  koji je relativno stabilan kod niskih vrijednosti pH ( $E_h < 0$ ,  $\text{pH} > 2$ ) i jako je topiv. Kod niskih pH ( $< 2,5$ ) i viška sulfata daje sulfatni kompleks  $(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3)^{4-}$ . Porast pH može uzrokovati hidrolizu uranil iona u stijeni  $\text{U}_2\text{O}_5$ . Za  $2 < \text{pH} < 5$  prelazi u  $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$  i kompleksniji oblik  $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{UO}_3$ . Kod neutralnih uvjeta uranil ion stvara s karbonatima različite ionske komplekse  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  ili  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{4+}$  koji su stabilni za  $7,5 < \text{pH} < 8,5$ . Kod redukcijskih uvjeta ( $E_h < 0$ ) ion  $\text{UO}_2^{2+}$  stvara brojne kompleksne organske spojeve s huminskim i fulvinskim kiselinama što olakšava njegovo spajanje s organskom i neorganskom tvari. U stijenama bogatim organskom tvari lako se otkrivaju takve asocijacije urana (slika 8. i 9.).

Uran se transportira većinom u otopini ovisno od topivosti uranil iona  $\text{UO}_2^{2+}$  dobivenog oksidacijom  $\text{U}^{4+}$  i  $\text{U}^{6+}$  iona. Nešto urana se transportira također u suspenziji kao teški uranonosni minerali ili kao fosfati, ili kao schopeit ili uraninit, ovisno o  $E_h$  i pH uvjetima. Uran se također transportira i apsorpcijom vezan uz gline ili uz organsku tvar u stabilnim spojevima.

Uran također može biti apsorbiran od amorfnog  $\text{SiO}_2$ , aluminijska, alumosilikata, ugljena i lignita. Uran se u osnovi izolira u reduktivnim sredinama i općenito je u asocijaciji s organskim tvarima. Zbog toga pokazuje visoku korelaciju s organskim ugljikom (koeficijent korelacije je 0,86).

Transport urana nakon taloženja često ovisi o fizikalno-kemijskim i biokemijskim procesima. Migracija se odvija izlučivanjem i otapanjem karbonata. Kad se stvara sparit, uran ne može ući u kalcitne kristale i izlučuje se. Može se koncentrirati u stilolitima. Termalna dijageneza tijekom koje se stvaraju ugljikovodici ne

utječe na koncentraciju urana. Važno je istaknuti da se zaostali uran veže uz organsku tvar i ne slijedi ugljikovodike nastale termalnim krekiranjem kerogena.

**KALIJ** - se u prirodi pojavljuje u tri izotopa:  $^{39}\text{K}$  (93,10%),  $^{40}\text{K}$  (0,0199 %) i  $^{41}\text{K}$  (6,88 %). Jedini radioaktivni je  $^{40}\text{K}$  i njegov odnos prema  $^{39}\text{K}$  i  $^{41}\text{K}$  u prirodi je stabilan i konstantan, pa se na temelju količine  $^{40}\text{K}$  može odrediti ukupna količina kalija u stijeni. (slika 8.i 9.). Koncentracija kalija u zemljinoj kori (16 km prosječne debljine) je 2,59 %, a izvor su mu uglavnom silikatni eruptivi (graniti, granodioriti, sieniti i rioliti) gdje se pojavljuje kao kalijski feldspati (ortoklas i mikroklin), tinjci (muskovit i biotit) i niz drugih minerala. Prosječna koncentracija  $\text{K}_2\text{O}$  u eruptivima je 3,13 % a u sedimentima 2,87 %. Izmjenom i razaranjem oni daju minerale glina: ilit, montmorilonit, klorit i kaolinit. Mali dio kalija ostaje u stijeni u tim mineralima, a veći dio se otapa u vodi. U aridnim područjima veliki dio kalija ostaje s produktima raspadanja stijena, dok se u vlažnim područjima transportira rijekama u more. Porastom dubine tonjenja sedimenata rastu temperatura, pritisak i koncentracija iona u otopini. Montmorilonit nastaje kloritizacijom i ilitizacijom, a kaolinit se razara. Tijekom tih transformacija količina kalija u glini raste.

## 2.2. Mjerenje električne otpornosti ( $R_t$ )

Mjerenje (DLL-RD, DIFL-RILD...) **električne otpornosti ( $R_t$ )** matičnih stijena pokazalo se, tijekom dugogodišnjeg istraživanja INA bušotina ( $> 550$ ), kao najvažniji geofizički podatak koji višeznačno određuje njihov karakter. Naravno, ne toliko samo mjerenje za sebe, koliko očitavanje njezine vrijednosti u zoni matične stijene nakon kalibracije s geokemijskim mjerenjima i kasnije kalibracije sa seizmičkim podacima. Mogućnost određivanja granične vrijednosti zrelosti matičnih stijena i utvrđivanja njihove produktivne efektivne debljine, te konačno volumena matičnih stijena i proizvedenih ugljikovodika izdvaja ovo mjerenje od ostalih. Ono predstavlja osnovu po kojoj je izračunat univerzalno primjenjiv  $D=0$  diskriminantni pravac (križni dijagrami  $R_t/\rho_b$  i  $R_t/\Delta t$ , sl. 4, Vulama 1991, 1997, 2011...) koji odvaja matične od nematičnih stijena. U svim istraživanim područjima je nakon kalibracije s geokemijskim podacima dobivena granična vrijednost otpornosti koja razdvaja zrele od nezrelih matičnih stijena.

Od svih geofizičkih podataka koji se danas mjere u bušotinama, mjerenje električne otpornosti se

pokazalo posebno važno. To mjerenje ima dubinu dosega u stijenu više od pola metra (do 75-80 cm). Mjerenje električne otpornosti je bitno za procjenu zasićenja, poglavito u netaknutoj zoni ( $R_t$ ), kao i invadiranoj (ispranoj) ( $R_{x0}$ ) zoni, gdje je originalni fluid zamijenjen filtratom isplake. Postoje i mjerenja "mikrootpornosti" kojima se mjeri svojstva površine stijene vrlo tankog pribušotinskog pojasa (zona isplačnog kolača i *invadirana* - isprana zona) u svrhu utvrđivanja propusnih slojeva i njihovih granica i itd.

Svako mjerenje električne otpornosti može se upotrijebiti za utvrđivanje matičnih stijena. U nepropusnim stijenama plitki i duboki doseg mjerenja trebali bi pokazivati jednake ili slične vrijednosti električne vodljivosti (odnosno otpornosti stijene). Matične stijene su često tanko laminirane, stoga su električki anizotropne. Ova anizotropija uzrokuje da se nekim mjerenjima dobije povećana električna otpornost proslojaka koji sadrže organsku tvar, a ona je naročito izražena kada je matična stijena zrela. Kod zrele matične stijene otpornost se povećava za faktor 10 ili više u odnosu na okolnu nematičnu stijenu. Ponekad ta povećana otpornost može biti i indikatorom zrelosti matične stijene.

Ova anizotropija (tanki proslojci, lamine) vidljiva je na slici 8. Nepravilni promjer bušotine može negativno utjecati na mjerenje električnog otpora koje je više izraženo kod mjerenja plitkog dosega ("sonde mikrootpornosti" MLL), nego kod mjerenja dubljeg dosega električne struje u stijenu. Zatim, nepravilnosti mogu biti posljedica anizotropije stijene (različite vertikalne i horizontalne otpornosti), temperature i karakteristike sonde (dubina dosega, vertikalna rezolucija i geometrijski faktor; Vulama, 1991; 1994). Samo su slojne (konatne, formacijske) vode električki vodljive. Električna vodljivost stijene trebala bi biti vezana za fluid koji sadrži (iznimka su gline koje sadrže vodu zarobljenu u kristalnoj rešetci, sl. 13. Međutim same stijene po sebi ne igraju aktivnu ulogu, ali je važan pasivni utjecaj stjenke teksture na vodljivost, odnosno geometrija prisutnih pora te njihova povezanost. Ovaj pasivni utjecaj se zove faktor otpornosti formacije (F) ili skraćeno faktor formacije ( $F = R_0 / R_w$ ;  $R_0$  je otpornost nezaglinjenog sloja 100 % zasićenog vodom otpornosti  $R_w$ ).

Kada se govori o električnoj otpornosti glina, lapora ili šejlova može se reći, da je ona često manja od ostalih stijena. Glineni sediment se ponaša kao čista stijena iste poroznosti (šupljikavosti), zavojitosti pornih kanala (tortuoziteta) i zasićenja fluidom, osim što voda pokazuje veću vodljivost (provodljivost) nego

što bi se očekivalo iz njezinog ukupnog saliniteta. Razlog tomu je što minerali glina imaju specifična obilježja. Električna vodljivost gline je ustvari derivat (odraz, rezultat) vodljivosti vode u kristalnoj rešetci i smatra se da je neovisna o vrsti minerala glina, prema teoriji mineralogije glina (SERRA, 1979 i dr.). Voda kristalne rešetke je nepokretna u normalnim okolnostima, pa se prema tome volumen koji ona zauzima ne može zamijeniti (slika. 13.).

Glina se može analizirati kao skup dviju komponenti: vode zarobljene u kristalnoj rešetci i samog minerala glina. Minerali glina su električki inertni, kao što je rečeno, električna vodljivost gline proizlazi iz vodljivosti vode u kristalnoj rešetci i pretpostavlja se da je neovisna o tipu minerala gline. Ono što utječe na njezinu vodljivost je količina vode u rešetci koja varira ovisno o tipu gline. Najviše vode ima u sitnozrnastim mineralima glina kao što je montmorilonit, a manje u krupnozrnastim kao što su kaolinit i klorit. Razlog tomu je listićavi oblik minerala glina montmorilonita koji im time daje veliku prostornu površinu u odnosu na volumen. Kao sitnozrnastiji i listićavi, minerali montmorilonita imaju 10-100 puta veću površinu i 10-20 puta veći kapacitet izmjene kationa (CEC) nego krupniji minerali glina, te time sadrže znatno veće količine zarobljene vode u rešetci. Posljedično tome, gline-šejlovi bogati montmorilonitom imaju manju električnu otpornost od kaolinita i klorita (slika 13. i 23.). U slučajevima povećane količine zarobljene vode u rešetci kao i povećanog sadržaja atoma vodika iz povećanog sadržaja organske tvari-uglikovodika i očitavanje prividne neutronske poroznosti (CN) može biti znatno veće od okolnih stijena, što također proizlazi iz teorije mjerenja neutronske poroznosti. (Vidi pod poglavlje 2.5).

Također treba uzeti u obzir i brojne druge čimbenike koji utječu na veličinu električne otpornosti stijene. Važan utjecaj ima i otpornost formacije (faktor formacije) koja je manja na područjima gdje uz ostale elemente nalazimo i povećanu količinu organske tvari. Time se smanjuje ukupna volumna gustoća stijene i dobiva slika prividno veće neutronske poroznosti (H atomi) - formacija je *mekša*, što posljedično također vodi smanjenoj električnoj otpornosti za razliku od čvršćih kompaktnijih dijelova s manjom koncentracijom organske tvari (pa je faktor formacije više posljedica sastava matriksa nego prisutnosti organske tvari). Iz ovog tumačenja treba izbaciti sekundarni utjecaj kao što je raspučenost stijena koja dodatno komplicira interpretaciju, i može sliku potpuno (obratno) promijeniti.

### 2.3. Mjerenje prolaznog vremena zvučnog vala ( $\Delta t$ )

Mjerenjem (AC, BHC, DT) **prolaznog vremena zvučnog vala** ( $\Delta t$ ), kao i mjerenjem ukupne gustoće stijene ( $\rho_b$ ), uočava se razlika u kompaktaciji između organskom tvari siromašnih sedimenata i matičnih stijena. Prolazno vrijeme zvučnog vala može se upotrijebiti za kvalitativnu odredbu matičnih stijena - relativno povećanje prolaznog vremena zvučnog vala ukazuje na organskom tvari bogati sloj u slijedu nepropusnih sedimenata (slika 8.).

Primjena zvučne karotaže je prihvatljivija od mjerenja gustoće stijene u slučajevima kada je kanal bušotine hrapav (eng. *rugosity*) ili su prisutni teški minerali (pirit). S obzirom da prolazno vrijeme zvučnog vala ovisi o poroznosti, dijagenezi, odnosu voda - organska tvar, mineralnom sastavu, sadržaju karbonata i glina te pritiska među zrnima, uvijek je korisno upotrijebiti kombinacije različitih vrsta mjerenja. Naročito se dobrim pokazala kombinacija zvučne karotaže i električne otpornosti stijene, te izradba križnih (usporednih) dijagrama. Najčešće su to križni dijagrami raznih kombinacija: zvučna karotaža, električna otpornost stijene, gustoća stijene, prirodna radioaktivnost, neutronska poroznost ili korelacije (kalibracije) s jezgrama. Zvučna karotaža se također može primijeniti i za izračunavanje ukupnog prolaznog vremena zvuka i intervalnih brzina te sintetskih seizmograma u kombinaciji s mjerenjem gustoće stijene. (slika 8. i 21.)

### 2.4. Mjerenje gustoće stijene ( $\rho_b$ )

Mjerenjem (DEN, RHOB)) **gustoće stijena** ( $\rho_b$ ) mjeri se njezina volumna (ukupna, obujamska) gustoća. Ta gustoća se sastoji od kombinacije gustoće matriksa ( $\rho_{ma}$ ) i gustoće fluida ( $\rho_f$ ). Što je veći sadržaj fluida u formaciji veća je poroznost stijene i manja je gustoće stijene. Odnosi se vide u jednadžbi za izračunavanje poroznosti stijene ( $\phi$ ):

$$\phi = (\rho_{ma} - \rho_b) / (\rho_{ma} - \rho_f)$$

Lapori (šejlovi) s podjednakim stupnjem kompaktacije (nepropusni bez sekundarne poroznosti) imaju približno jednake fizikalne parametre, a također trebalo bi im biti jednako i zasićenje vodom ( $S_w$ ). Ukoliko je gustoća matične stijene ( $\rho_{sr}$ ) manja od prosječne gustoće lapora ( $\rho_{sh}$ ) na nekom području, može se zaključiti da je to posljedica prisutne organske

tvari ( $\rho_{om}$ ), a podrazumijeva se da su lapori (šejlovi) kako je navedeno, nepropusni i da smanjenje gustoće stijene nije posljedica prisutnosti ugljikovodika (fluida, sekundarne poroznosti) u stijeni (sl. 8).

S gore navedenim pretpostavkama i zaključcima moguće je izračunati volumni postotak organske tvari -  $V_{ot}(\%)$  u dotičnoj stijeni:

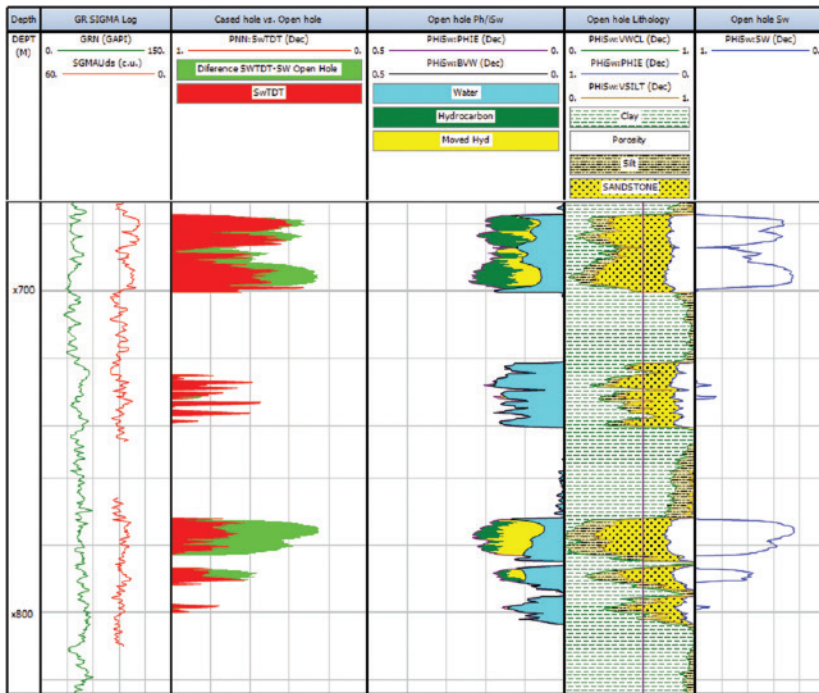
$$V_{ot}(\%) = (\rho_{sh} - \rho_{sr}) / (\rho_{sh} - \rho_{om})$$

Gustoća organske tvari ( $\rho_{om}$ ) je približno jednaka gustoći vode ( $\rho_w$ ) i iznosi 1 - 1.1 g/cm<sup>3</sup>. Kod utvrđivanja matičnih stijena putem mjerenja gustoće potrebno je obratiti pažnju na prisutnost veće koncentracije teških minerala, naročito pirita. Također treba skrenuti pažnju i na »nazubljenost« (hrapavost) kanala bušotine radi prisutnog fluida (isplake-klasične/naftne ili vode) u povećanom promjeru. U tom slučaju imamo sličnu situaciju kao kod stijene koja sadrži fluid u pornom ili pukotinskom prostoru (dolazi do jačeg *comptonovog* raspršenja).

### 2.5. Mjerenje neutronske poroznosti ( $\phi_N$ )

Mjerenje (CNL) **neutronske poroznosti** ( $\phi_N$ ) prvenstveno se upotrebljava za utvrđivanje veličine poroznosti i litološku odredbu stijena te vrstu fluida u stijenama. Mjerenje je primarno odziv količine vodikovih atoma prisutnih u stijeni izloženih neutronskom zračenju (oni su uglavnom vezani za fluide ili organsku tvar - ugljikovodike). Kada je koncentracija vodikovih atoma velika visokoenergetski neutroni koje emitira izotopni izvor (najčešće americij-berilij) se usporavaju i hvataju u jezgre atoma već na maloj udaljenosti od sonde. Tom prilikom dolazi do izbijanja gama zraka iz jezgre atoma koje su u najranijem verzijama sonde detektori (bliži i dalji) mjerili i time posredno pokazivali prisutnost vodika (ali i klorida) u stijeni što se preračunava u poroznost (prividnu) stijene. Obzirom da je sonda u mjernom položaju centralizirana (ne dotiče kanal bušotine), koji je često veći od nominalnog i nazubljen, takvo mjerenje se uglavnom primarno mjeri s uračunatom korekcijom na promjer bušotine.

Prema tome, svaka povećana koncentracija vodikovih atoma uzrokovat će prividno povećanje neutronske poroznosti, odnosno brojanje sonde, a ono može biti uzrokovano prisutnošću fluida, i/ili slobodnih ugljikovodika i/ili organske tvari u pornom prostoru kao primjerice na slici 6.

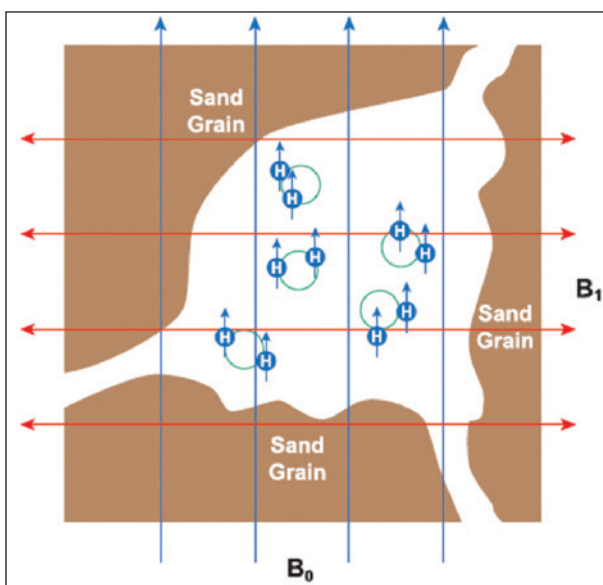


Slika 10. Interpretacija mjerenja PNN-a (SIGMA-e) iz bušotine u PB-u. Na slici se vide razlike u odnosu na primarno zasićenje rezervoar (Sw, zeleno osjenjeno) i Sw izračunat iz SIGMA-e nakon određenog intervala crpljenja bušotine (crveno). Za pravilan izračun primarnog Sw-a je potrebno primijeniti tijekom rada (workflow) s izračunom TOC-a i korigiranog VCL-a.

## 2.6. Mjerenje SIGMA-e (c.u.)

Kvalitetni alat (sonda) za određivanje tipa fluida (vode, CH), stijenskog matriksa, lapora (*shale*) i poroznosti u stijenama je neutronska mjerenje SIGMA (Thermal Capture Cross section, SIGMA). SIGMA izraz se koristi za definiciju *poprečnog presjeka prihvata*, sposobnosti apsorpcije minerala kojom prihvaćaju termalne neutrone. Postoji više vrsta ovisno o salinitetu slojne-formacijske vode. Nekada se mjerio tzv. DDN „Dual Detector Neutron“ korištenjem klasične

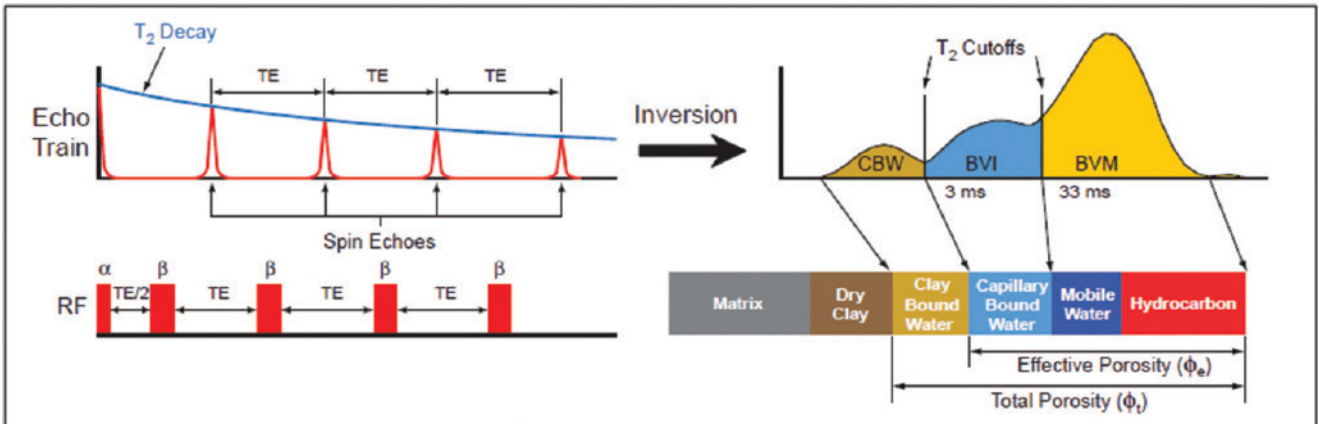
neutronske sonde. Danas se koriste napredna mjerenje pulsog neutron-neutronska (PNN za formacijske vode niskog saliniteta, sl. 10) i/ili C/O - Carbon Oxygen koje se uobičajeno upotrebljava za mjerenje rezervoara s visokim salinitetom vode. Osnova C/O mjerenja je velika razlika u SIGMA-i pri apsorpciji termalnih neutrona između slanijih formacijskih voda i nafte te osobito plina. Primjena metode mjerenja i interpretacija SIGMA-e je detaljno opisana u članku Čogelja i dr., 2018. Mjeri se u otvorenom ali osobito u zacijevljenom kanalu bušotine, kada se procjenjuje preostalo zasićenje ugljikovodicima. Mjerenja DDN-a su prisutna u Ini još od kasnih 1980.-90. SIGMA može predstavljati dio ukupnog tijeka rada (*Workflow-a*), ukoliko postoji jer se mjerenjem uspoređuje nekadašnje i sadašnje zasićenje CH nakon/u tijeku crpljenja rezervoara a osnova mu je klasična EK analiza s izračunom VCL-a korigiranog za prisutnost organske tvari – TOC-a.



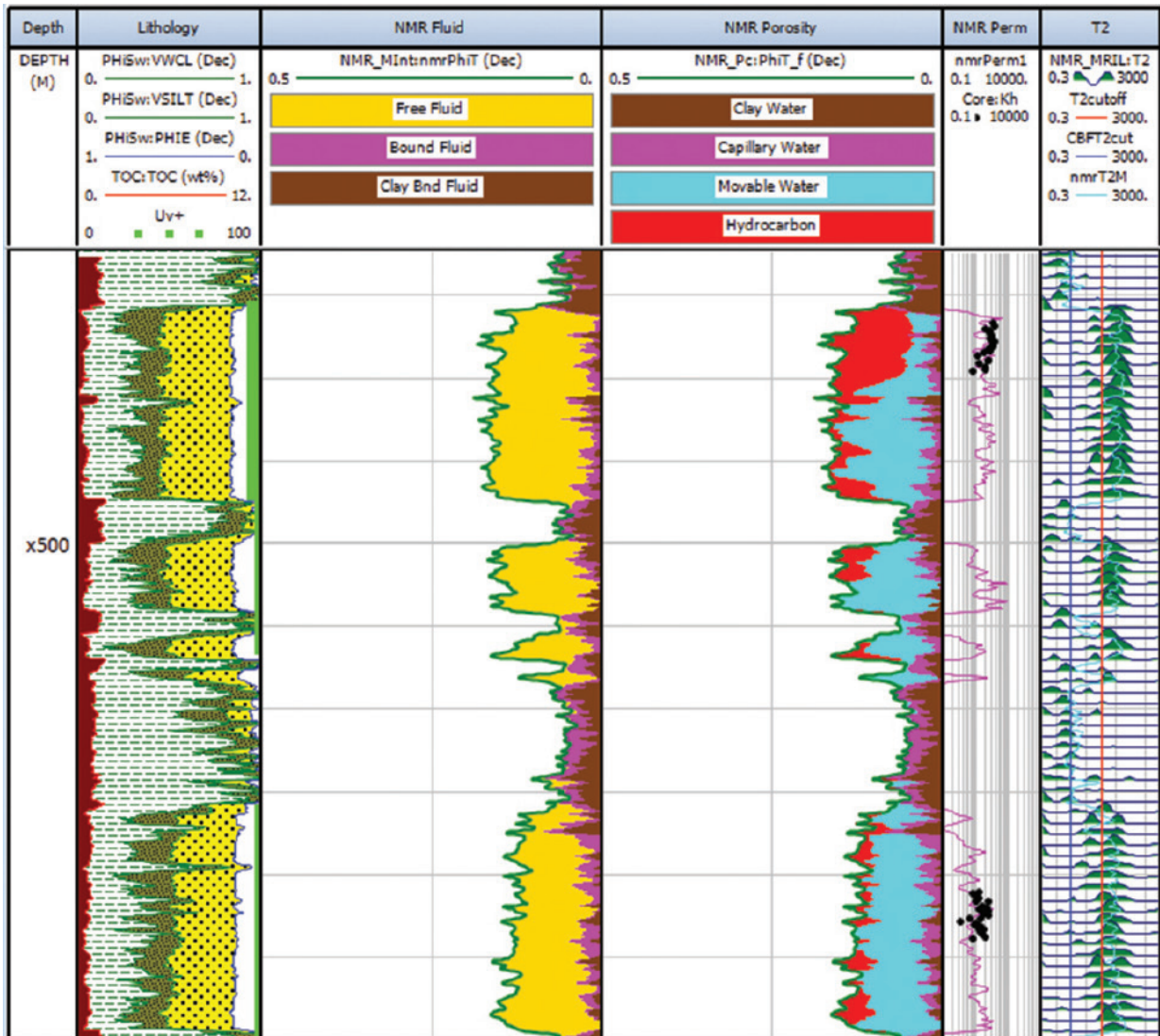
Slika 11. Polarizacija atoma vodika pod utjecajem magnetskog polja (Baker Atlas NMR basic principles MREX , How NMR works flyer).

## 2.7. Nuklearno magnetsko mjerenje (NMR)

Mjerenje NMR-a (kao i Neutronska SIGMA mjerenja) predstavlja jako kvalitetno mjerenje koje je također vezano za atom vodika (H), međutim radi na drugom principu. Nuklearna magnetska rezonanca je pojam koji se odnosi na odziv jezgre atoma pod utjecajem jakog magnetskog polja kada dolazi do polarizacije atoma u pnom prostoru. S obzirom da je mjerenje složeno i zahtjevno te se rjeđe koristi pa je



Slika 12. Mjerenjem NMR-a sekundarni Echo signali se kontinuirano stvaraju i mjere u istim vremenskim razmacima (Echo-Train) koji inverzno (Inversion) primjenom T2 CutOffs-a pokazuju vrstu i količinu fluida u stijeni (Baker Atlas NMR basic principles-MREX , How NMR works flyer). Zanimljivo je usporediti ovu sliku 12 sa slikom 14 i interpretacijom NMR-a sl. 13 (vezani fluid, slobodni fluid, permeabilitet; T2 distribucija je u krajnjoj desnoj koloni, sl. 13), Matrix-matriks, Dry Clay-suha glina, CBW (Clay Bound Water)-voda vezana za mineral gline, BVI (Capillary Bound Water)-voda sadržana u kapilarama (irreducible), BVM (Mobile Water + Hydrocarbon)-mobilna voda + ugljikovodici.  $CBW+BVI+BVM= \text{Total Porosity (totalni porozitet, } \phi_t)$ ,  $BVI+ BVM= \text{Effective Porosity (efektivni porozitet, } \phi_e)$ .



Slika 13. NMR analiza u kojoj se za usporedbu koriste i Phi-Sw vrijednosti dobivene standardnom Multimineral analizom (determinističkom, prva lijeva kolona.). Izračunata propusnost interpretacijom NMR-a, nmrPerm1) je korelirana s propusnošću jezgre iz laboratorijskog mjerenja, Core: Kh.

time i manje poznato, (u posljednje vrijeme u Ini se uspješno koristi) u nastavku će biti objašnjeni njegovi osnovni principi mjerenja.

Kod NMR mjerenja protoni vodika se prvi polariziraju statičkim magnetskim poljem ( $B_0$ ) koje se zatim podvrgne oscilirajućem magnetskom polju ( $B_1$ ) koje je okomito na  $B_0$ . (slika 11.) Time se stvara (u mjerenju prema dolje, -u bušotinu) „eho-rotirajuća“ magnetska rezonanca (*downhole spin-echo magnetic resonance*). Kako se magnetskim polje utječe na protone koji se rotiraju sekundarni *Echo* signali se kontinuirano stvaraju i mjere u istim vremenskim razmacima (*Echo-Train*) (slika 11.). Amplituda svakog eha i njenog vremena, kada je eho generiran, mjeri se i snima. Inicijalna Amplituda niza eha (*train of echo*) je povezana s volumenom fluida u formaciji i koristi se za utvrđivanje poroznosti formacije (stijene, rezervoara), (slika 12.). S obzirom da se matična stijena bogata organskom tvari, organski šejl, lapor... smatra rezervoarskom stijenom, a ne (samo) izolatorom ovo mjerenje može biti jako korisno i u procjeni takvih matičnih stijena (primarna poroznost, a dodatno mogu biti tektonski raspucane, -sekundarna poroznost. Primjer interpretacije NMR-a je prikazan na slici 13.

U NMR analizi bušotine (slika 13.) primarno je napravljena standardna deterministička analiza (PhiSw) u kojoj je izračun TOC-a početna vrijednost za VCL a ne VSH, jer kao što je ranije napomenuto silt je dio stijene šejla, te on u ukupnoj mineralnoj sumaciji predstavlja smanjenje rezervoarskih svojstava, ovisno o veličini zrna, stijena može biti nepropusna ili slabije propusna kod veće zrnatosti silta. Da je korišten parametar VSH (volumen šejla kao stijene), tada bi i onaj dio koji otpada na silt bio jednako karakteriziran kao rezervoar pješčenjak i time neopravdano povećao izračun rezervi (N/G rezervoara). NMR analizom se još kvalitetnije određuje poroznost i pokazuju odnosi slobodnih, vezanih i fluida vezanih za minerale glina

(vode u kristalnoj rešetci; vidi teoriju K/Th/U i RT mjerenja) (slika 9.) i fluide (tip zasićenja u rezervoaru). Rezultati su kalibrirani s vrijednostima poroznosti i propusnosti jezgara.

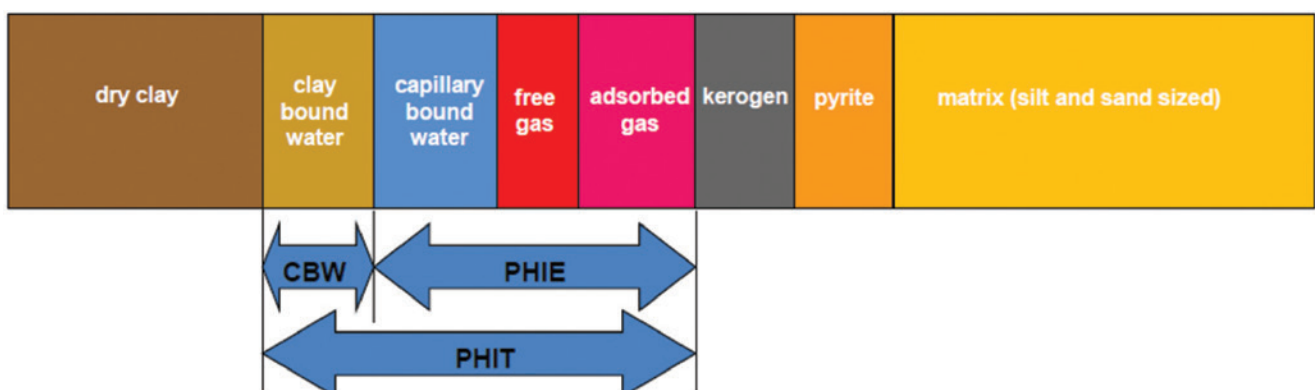
### 3. Metodologija TOC, VCL i Phie-sw interpretacije

INA raspolaže s dva pod-programa paketa za izračunavanje TOC-a: *Interactive Petrophysics* (IP) LR Senergy i Techlog, *Schlumberger*-a. Pristup i postupci interpretacije su isti a odabir ovisi o praktičnosti, brzini i detaljima koji se mogu dobiti iz pojedinog karotažnog (EK) programa (CPI). Ovdje će biti prikazani rezultati primjene oba CPI programa s naglaskom na IP koji se najčešće koristi. Primarni početak rada (*Workflow*) predstavlja interpretacija TOC-a (kerogena) i korekcije krivulje GR-a i izračunavanje VCL-a (volumena gline) korigirane za prisutni organski ugljik. VCL je ključni parametar za izračun poroziteta a time i zasićenja. Također se korigiraju i krivulje RHOB\_TOCCorr (DEN, gustoća stijene) i NPHI\_TOC\_corr (CN, neutronska poroznost) za količinu prisutnog teškog(ih) minerala u stijeni, najčešće Torij (*VHVV\_EMP*).

Za interpretaciju stijena nosioca organskog ugljika (najčešće šejla eng. *Shale* tj. lapora, (eng. *Marl*) kao dijela volumetrijske analize i njihovih varijacija potrebno je znati (izračunati) nekoliko ključnih parametara (eng. *Organic Shale Workflow*):

**Deterministički pristup:** IP LR Senergy (slika 14.) (TOC/VCL/PhiSw), ali isti (pristup) je i u Techlog-u Q/QE (*Quanti, Quanti Elan*):

Izračunavanje volumena TOC-a (kerogena) kao, Volumen gline (VCL) i/ili zalaporenja (šejla; VSH\*), volumena teških minerala (*Heavy Minerals- VHvy*, primarno pirit), poroziteta (*PhiE/PhiT*, efektivnog/ ukupnog) i zasićenja vodom Sw-a. Ukupno se mogu



Slika 14. Shematski raspored fluida i odnosa poroznosti u stijeni (SPOONER, 2014; IP LR Senergy)



izračunati 4 minerala i 5-ti VCL) ako se računa VCL-glina, tj. VSH, šejl).

**Probabilistički:** *Mineral Solver* program (*module*) se koristi za interpretaciju više od 4 vrste minerala (Slika 20. i 21. ) koja je moguća Determinističkom metodom. Međutim neki programi starih generacija omogućavaju interpretaciju većeg broja minerala i VSH u Determinističkom pristupu) i to po zonama što ih u tom pogledu ističe od današnjih.

U IP-u (kao i u Techlog-u) su moguće i kombinacije Deterministički/Probabilistički te Statistički/Regresivni alati.

Na slici 15. točka *Wet Clay*-a (WCP) će se pomicati po liniji *Dry Clay*-a porastom *PhiT Clay*-a (manja kompakcija, mlađe stijene, SPOONER, 2014. Ishodišna točka je 100% (1,00)  $\Phi T = \text{voda}$ , odnosno prema dolje porastom kompakcije (smanjenje  $\Phi T$ ).

Pravilno određivanje VCL-a je vitalni parametar za određivanje poroznosti stijene a s druge strane time i određivanje „ne-poroznog“ dijela stijene koji je nosilac organske tvari u sedimentnim stijenama a tada je izračunavanje TOC-a ključni korak prema određivanju količine matična stijene na nekom području (prosječne količine TOC-a).

Nedoumicu, u kojoj je ključni parametar krivulja za izračune „zalaporenja“, kod petrofizikalne (EK) interpretacije  $\Phi Sw$  stvara činjenica (da li koristiti VCL ili VSH interpretiranu krivulju) te koju krivulju i kada upotrebljavati kao i koje su razlike objasnio je SPOONER, 2014, slika 16.

Šejl (VSH), je sitnozrnata stijena (spada u PELIT-e, < 0.02 mm (0,04\*) u koje spadaju siltit, glina, šejl (glineni škrljavac); Sremac, J.,: (<http://geol.pmf.hr/~jsremac/predavanja/geomorfologija%20s%20osnovama%20geologije/3.stijene.pdf>).

Dakle, kao stijena (metamorfzirana, a ne mineral) šejl je tvrda fino laminirana sedimentna stijena koja se primarno sastoji od gline (Clay), mulja (Mud) i silta (Silt), slika 16.) a time joj se opisuje samo veličina zrna ali ne i mineralogija. U ovoj odredbi glina (Clay) se odnosi na veličinu zrna gline (slika 22.).

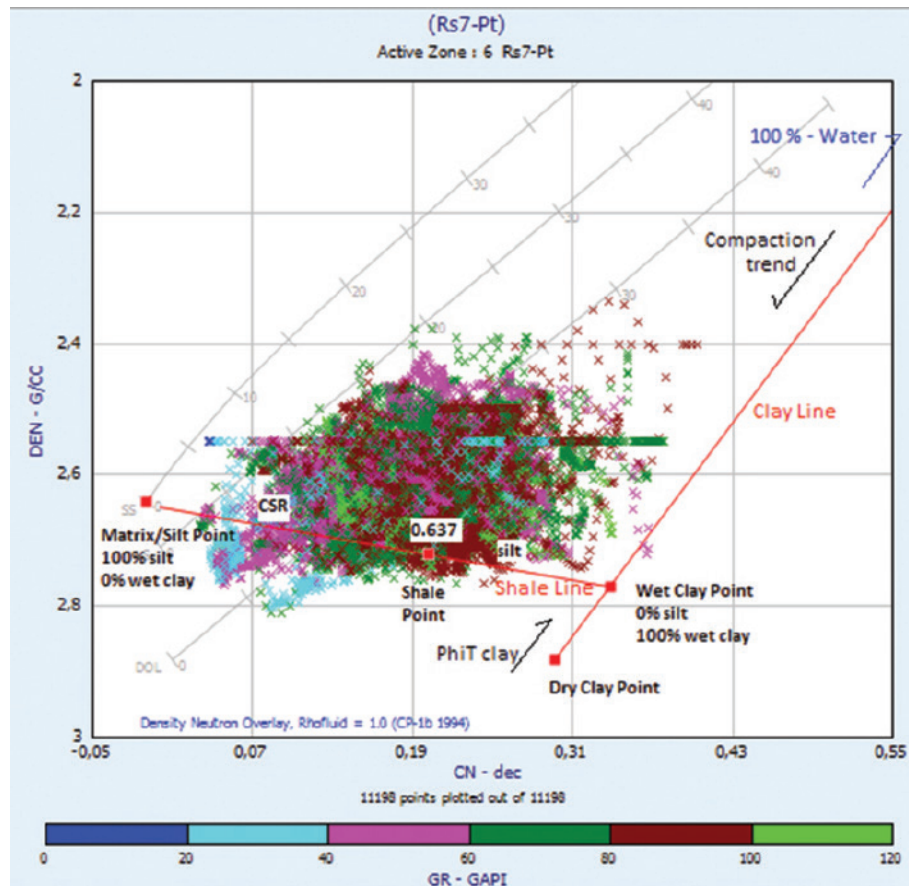
Zabunu stvara naziv kojim se glina određuje po veličini zrna ali također ime glina se odnosi i na mineral (Clay). Minerali glina su grupa hidroksidnih aluminij-skih silikata koji imaju oblik listića (filosilikati; grupa glina: kaolinit, montmorilonit (smektiti), ilit) koji apsorbiraju vodu na svojoj površini. Minerali glina se mogu odrediti i iz mjerenja Spektra prirodne radioaktivnosti (slika 9.) te je njihova interpretacija može imati i geološku primjenu- interpretaciju nekog područja (Vulama, 1991, 1994, 1997, 2009, 2010, 2012, 2013).

## 4. Primjena i primjeri interpretacije TOC-a i VCL-a

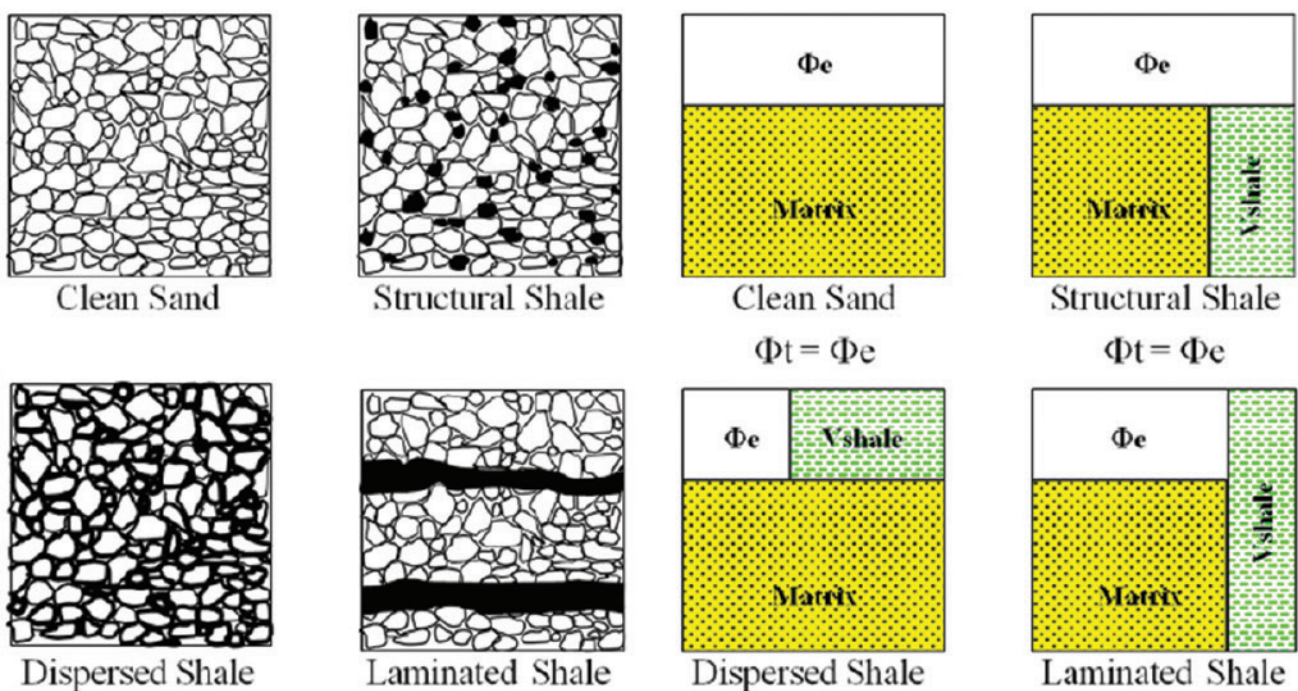
Interpretacijom TOC-a se postiže korekcija krivulje GR-a za količinu prisutne organske tvari u stijeni kako bi se time dobila korektna krivulja VCL-a (VCL\_TOC, sl. 17). Ona je u konačnici ključna za izračun efektivne debljine matičnih stijena.

Primjenom ograničenja (TOC\_CutOff, slika 17., 18., 25., 26., 27. i 28.) u statističkoj analizi NET (efektivna debljina) vrijednosti prosječne organske tvari (TOC) u zonama gustih pješčenjaka-rezervoara se ne računaju. Krivulja TOC-a u srednje dvije kolone (slika 17.) rezultat je interpretacije „posrednih“ mjerenja GR, RT, AC, DEN i CN (kalibriranih s geokemijskim mjerenjima; GK\_TOC) u kojoj je otpornost stijene glavni faktor pa se metoda i zove *DeltaLogR* ( $R = \text{Resistivity}$ , el. otpor). U ovom slučaju je i pod utjecajem plinskog zasićenja u gustim pješčenjacima (*tight sandstone*). S obzirom da je i faktor formacije u obje stijene (koje se nalaze na velikoj dubini) sličan u gustim pješčenjacima i siltoznim laporima bogatim organskom tvari (matična stijena) varijacije izmjerenih krivulja su male, a također su uvjetovane i njihovom rezolucijom. (Vulama, 1991). Kod ovakvih primjera varijacije su nedovoljne da se u potpunosti samim mjerenjima el. otpora razdvoji stijena i obližnji rezervoar. Izuzeci detaljnije analize su mogući primjenom mikrootpornih mjerenja u relativno plitkim, slabije kompaktnim sedimentima koji uglavnom sadrže nezrelu organsku tvar (Vulama, 1991, 1997, slika. 8). Stoga se u konačnici statističkim metodama dobivaju prosječne vrijednosti TOC-a (koji je kalibriran s geokemijskim mjerenjima, GK\_TOC) organske tvari u stijeni i njihov N/G odnos. Ovo je još jedan primjer *in situ* sistema. Matična stijena su lapori, siltozni lapori s organskom tvari (oko 1%) koja proizvodi plin termalnom degradacijom, a plin se nakuplja u najbližim rezervoarima, tvrdim pješčenjacima kojima su lapori prosoljeni. Znatna nadpritisnutost ovih stijena olakšava cjelokupni proces nakupljanja u pješčenjacima ili se plin zadržava u samima laporima, osobito u pukotinama i mikro pukotinama (*in situ*). Porast tlaka u matičnoj stijeni nastao generiranjem CH od oko 14-15 mPa/m je prema nekim istraživanjima dovoljan da se plin (nafta) „oslobodi“ i kratko migrira u najbliže rezervoare, u svim smjerovima, ovisno o postojanju normalnog hidrostatskog tlaka ili podtlaka te nadtlaka. Migracija je uvijek u smjeru manjeg „otpora“, u zonu manjeg tlaka (Vulama, 1991, 1997, i citati u radovima, (slika 8.).

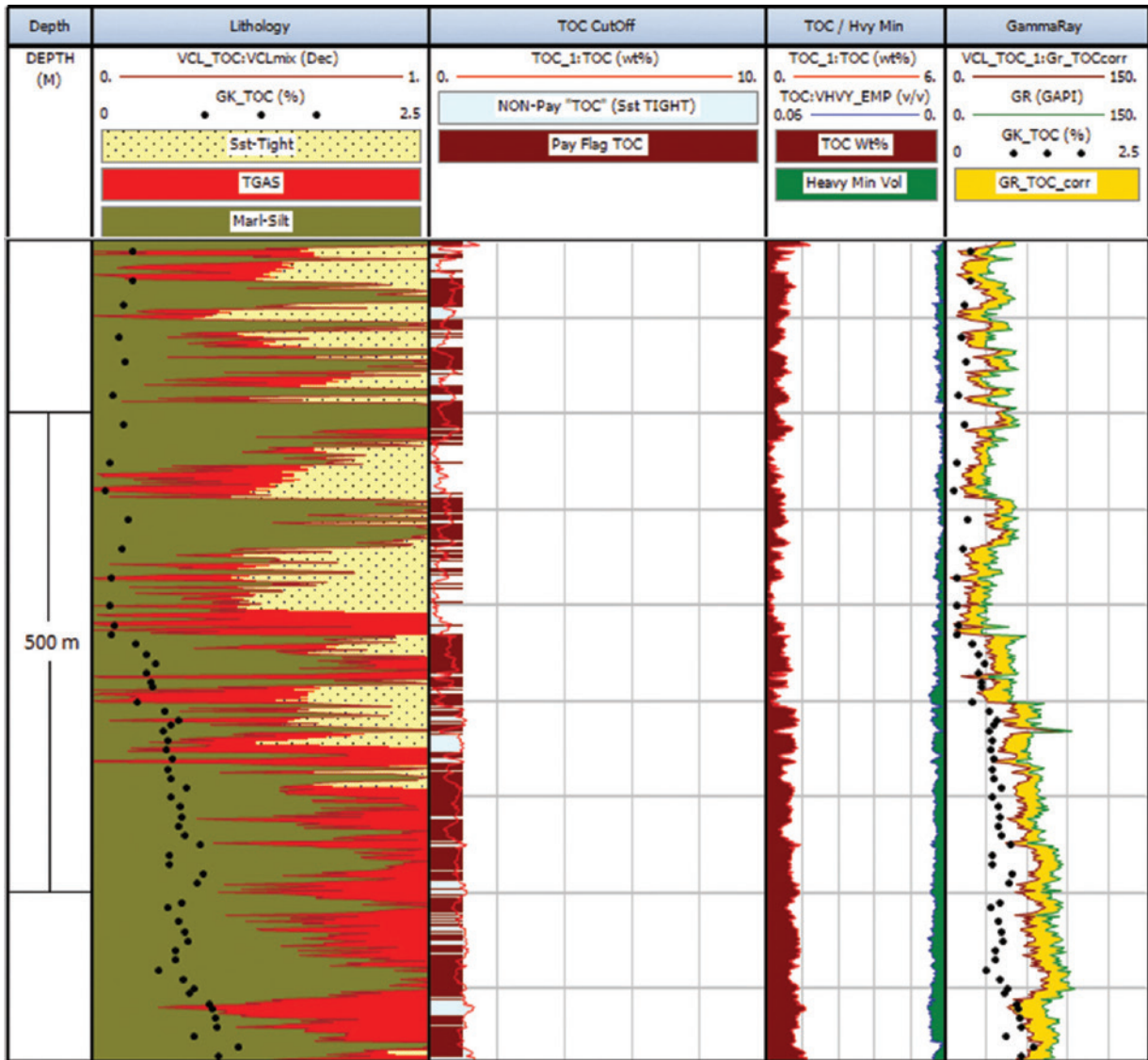
Dio ukupnog tijeka interpretacije mogu biti i analize facijesa, slika 19. , *Mineral Solver* (više od 4



Slika 15. Primjer bušotine iz područja 4, – križni dijagram CN/DEN/GR (Rs7–Pt, rani Miocen). CSR za ovaj stratigrafski član je izračunat u vrijednosti 0,637 (ishodište Dry/Wet Clay linije je 1 (100%). Točka „suhog“ (Dry Clay point; DC) šejla je kontrolirana mineralogijom gline (Clay). Točka „mokrog“ šejla (Wet Clay point; WCP) je kontrolirana veličinom poroznosti koju glina ima (PhiT clay). Ova točka se može interpretirati (kontrolirati) gustoćom Dry Clay–a i gustoćom Wet Clay–a.



Slika 16. Modeli distribucije šejla (Spooner, 2014 , vidi interpretaciju na slici 22.).



Slika 17. Primjena CutOff-a (statističkih ograničenja, Pay Flag TOC) u zonama rezervoar stijene (u ovom slučaju gustog pješčenjaka, - tight sandstone).

Petrophysical Zone Averages Report						
Well : Ywell						
UWI :						
Date : 12/10/2018 14:01:53						
Reservoir Summary						
Zn #	Zone Name	Gross	Net	N/G	Av Vcl Ari	Av TOC% Ari
1	Čentiba FM	227.00	138.50	0.610	0.282	0.944
	All Zones	227.00	138.50	0.610	0.282	0.944

Slika 18. Dio izdvojenog intervala statističke TOC\_CutOff analize (bušotine na sl. 17) Čentiba formacije. Izračunata prosječna vrijednost TOC-a iznosi 0,944 % a VCL-a 0,282 %. (Gross; ukupna debljina analiziranog-izdvojenog intervala u kojoj su primijenjeni CutOff parametri, Net; efektivna debljina izdvojenog intervala s organskom tvar- matičnom stijenom- lapori, N/G; Net to Gross %-tni odnos, Av Vcl;- srednja vrijednost volumena gline, Av TOC %; srednja vrijednost ukupnog organskog ugljika.

minerala, slika 20. i 21.), NMR, PNN-C/O (SIGMA; Slika 10. i 13.) u kojima je VCL korigiran za TOC vrijednost jer je to polazni parametar za Phi/Sw analizu, samostalnu ili kao dio procesa u kojoj se izravno koristi za usporedbu primjerice dvaju poroziteta dobivenih primjenom različitih metoda interpretacije (slika 10., 13., 19., 20. i 21.).

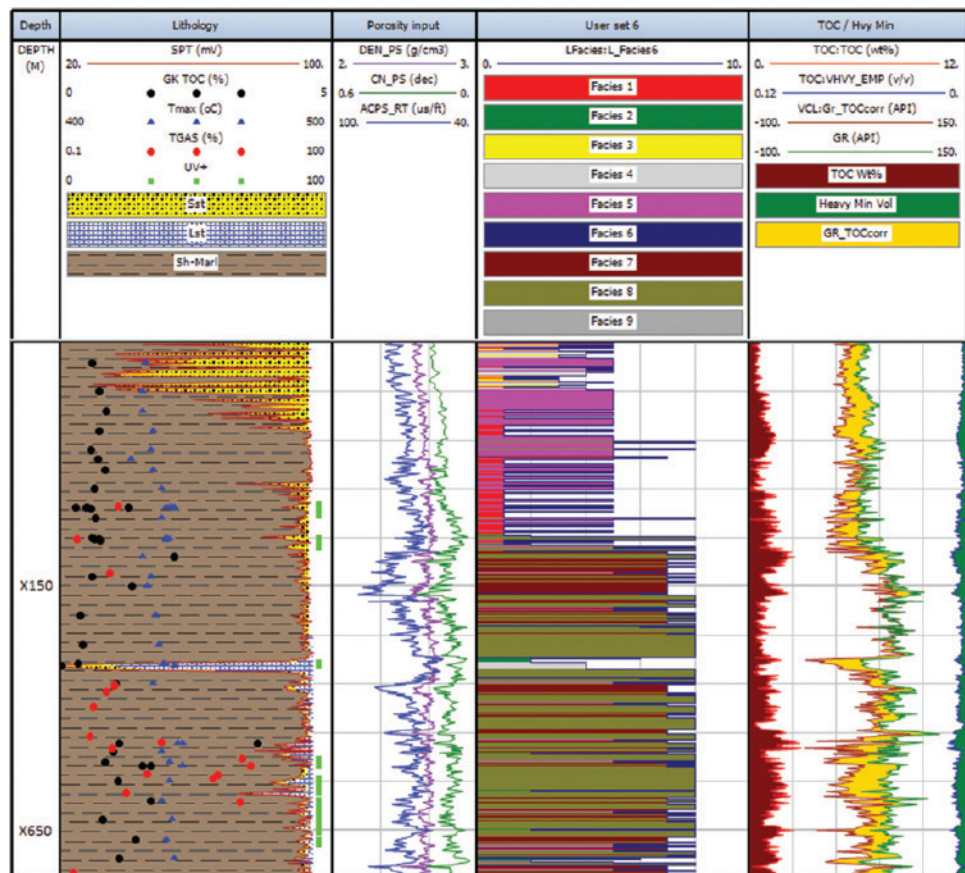
Interpretacijom bušotine (slika 22.) vidi se pet litoloških cjelina-faciesa i tipovi šejlova. Na slici je prikazana i granica CSR (Clay/Shale ratio dobivena iz križnog dijagrama, slično kao i na slici 15., (vidi i sliku 16. i 23)). Posebno je zanimljiva povišena uranska radioaktivnost u zoni br. 5. Za očekivati je da ova formacija ima najveću koncentraciju organske tvari jer znatan dio povišene prirodne radioaktivnosti (GR), pokazuje veliku korekcija za uransku komponentu u stijeni (KTH(1)). Međutim kada se ista krivulja GR-a korigira za TOC vrijednost vidi se da je udjel TOC-a puno manji od očekivanog (slika 23.).

Na ovom primjeru (slika 22., 23.) se vidi da je potrebna oprez u interpretaciji jer ovisno o području i formaciji (FM) koje se interpretira moguće su (velike) pogreške. Na slici 22. prikazana je usporedba interpretacije bušotine s VCL-om određenim iz korigirane GR

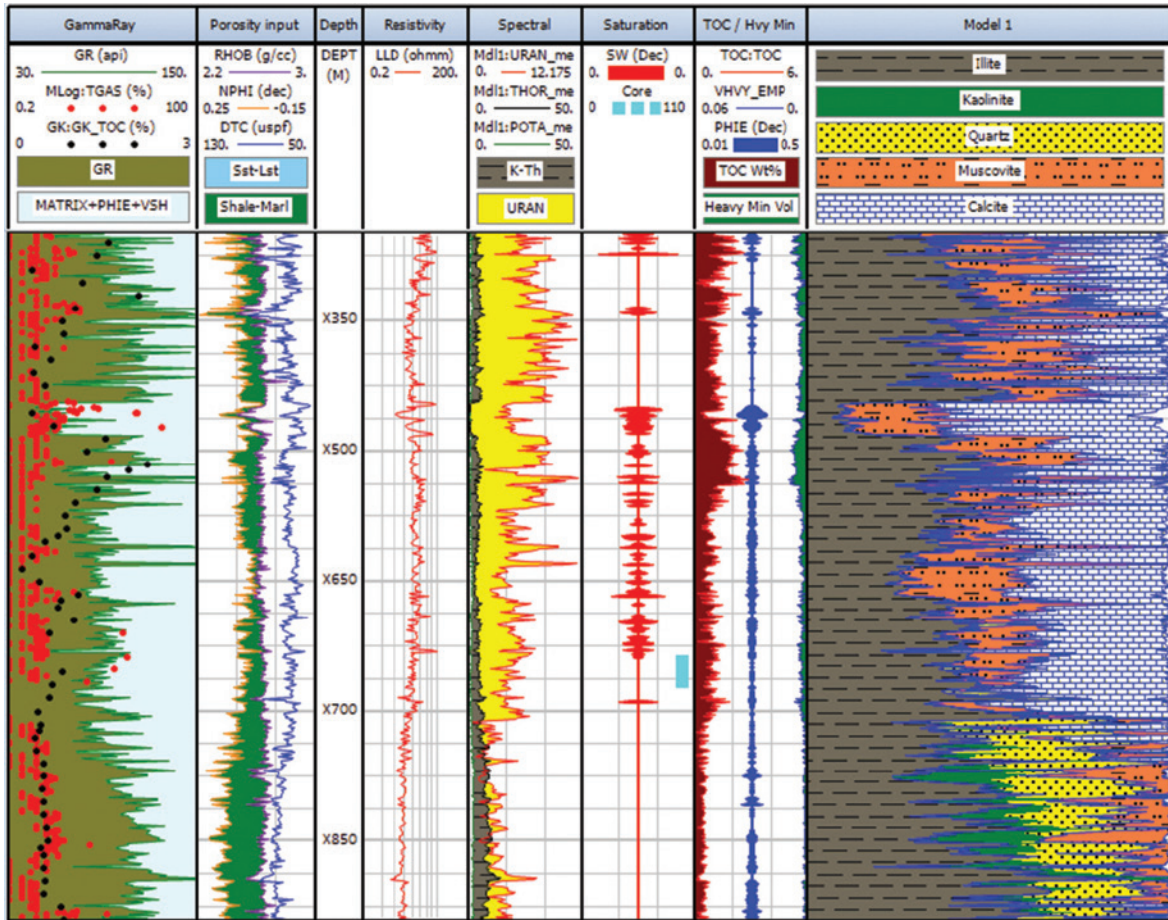
za vrijednost TOC-a i krivulje KTH (žuto osjenjeno; spektralno mjerenje umanjeno za vrijednost uranske komponente). Vidljivo je da je udio organske tvari (TOC, GK\_TOC, GR\_TOC\_CORR) manji od očekivanog prema udjelu urana u FM 5. U ovakvim situacijama potrebno je poznavati geologiju te osobito dobro sedimentacijske procese područja. Ovdje je prikazan primjer FM 5 koja je nastala (pre)taloženjem sedimentata u kojima je prisutna mješavina stijena nastalih trošenjem podloge neogena (razne magmatske i metamorfne stijene) čiji mineralni sastav ima visoku uransku radioaktivnost.

## 5. Statističke analize Monte Carlo i histogrami

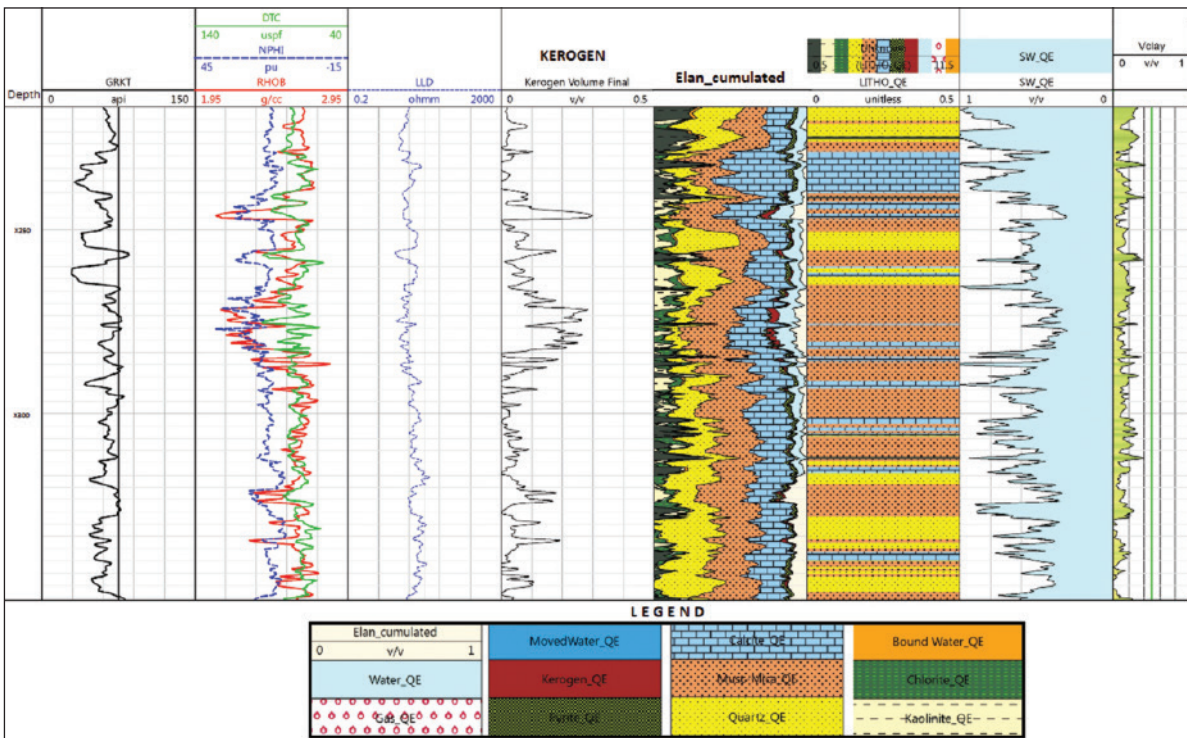
Kao krajnji cilj svake interpretacije je statistička analiza kojom se pod različitim uvjetima (razgraničavajućim parametrima, *CutOff*) dobije raspon parametara unutar (i izvan) tih zadanih uvjeta. Moguće su jednostavne (slika 18. ili detaljne analize *Monte Carlo*, slika. 25., 26. i 27.). *Monte Carlo* (MC) statističkom analizom (deterministička simulacija) dobivene su



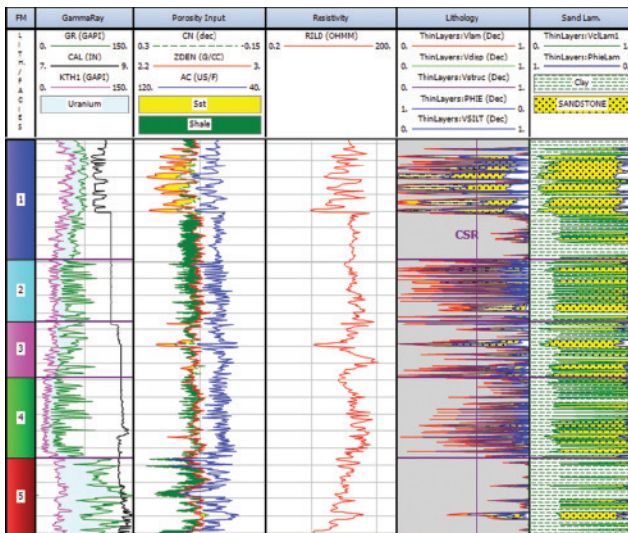
Slika 19. TOC i facijesna analiza. Ukupno je u dvije formacije u intervalu > 1000m dobiveno 9 različitih faciesa, u osnovi analize je VCL iz TOC korigirane GR.



Slika 20. Mineral Solver i TOC analiza bušotine primjenom EK programa IP. Vidljiva je visoka korelacija povišene organske tvari u stijeni (TOC-a) i povišenog urana (žuto osjenjeno).



Slika 21. Mineral Solver analiza s izračunatim TOC (Kerogen, v/v) primjenom Schlumberger-ovog Techlog, programa, (QE).



Slika 22. VCL i Multimineral interpretacija modulom (pod-programom) (Thin Layers) „tanki slojevi“ u kojima je u osnovni VCL (vidi npr. konkretnu vrijednost CSR-a iz križnog dijagrama sl. 15.) korigirani za udio TOC-a. Vlam (volumen laminiranog „šejla“), Vdisp (volumen dispergirano „šejla“), Vstruc (volumen strukturnog „šejla“); „šejl“=lapor. (Vertikalni raspon bušotine je oko 800 m, vidi detalj na slici 23.)

dodatne varijacije ulaznih parametara te njihove izlazne statističke vrijednosti s procjenama: (*Mean*, P10, P50 i P90). *Tornado Chart* (-evi), slika 27., pokazuju o kojim ulaznim parametrima „pogreške“ u analizi najviše ovise (tj. koji najviše utječu na kvalitetu analize). Na spomenutoj slici vidljivo je da na ovu vrstu analiza najviše utječe volumen gline (VCL), iz razloga što u ovom slučaju (matične stijene) značajan ukupni volumen stijene zauzima organska tvar:

$$V_{\text{stijene}} = (*V_{\text{šejla}} / *V_{\text{gline}}) + V_{\text{Corg}} + V_{\text{matriks}} + V_{\text{PhiE(fluidi)}}$$

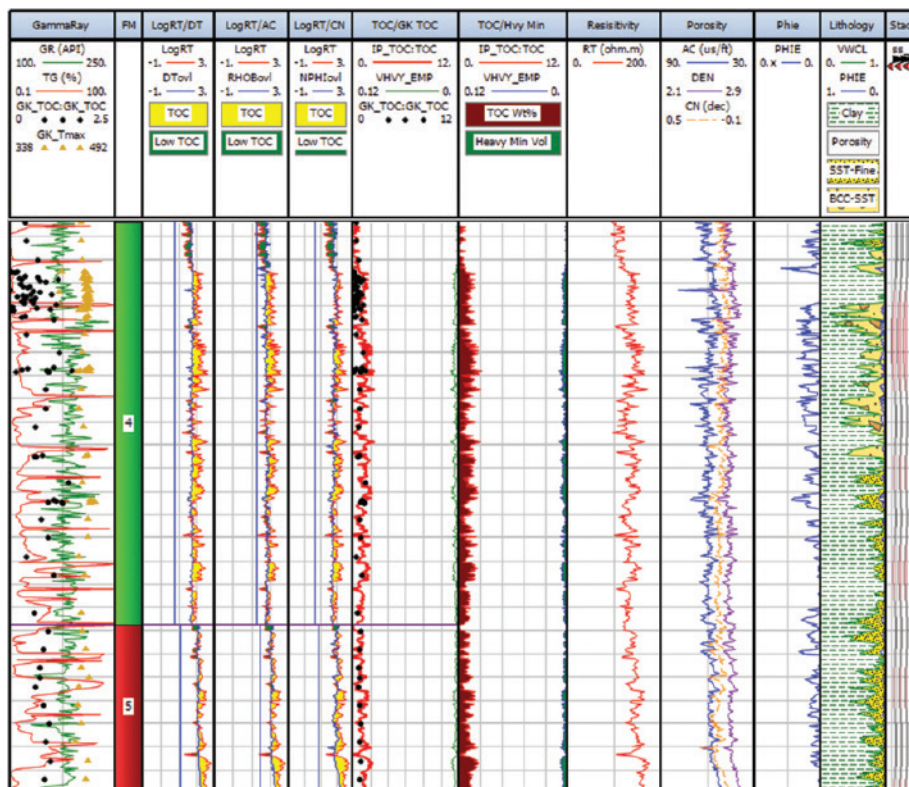
$(*V_{\text{šejla}} / *V_{\text{gline}}) = \text{CSR}$ ; *Clay/Shale ratio*; količina gline u šejlu.

U ovom slučaju određen CSR je 0,637, što znači da se šejl sastoji od 63,7 % gline i 36,3 silta, (slika 15.). Kod prisutnosti TOC ( $C_{\text{org}}$ ) u stijeni se kod kompleksne rezervoar analize u slučaju korištenja GR-a kao indikatora zalaporenja koristi korigirana GR krivulja (npr. naziva KTh ili GRC, SGR, vidi teoriju radioaktivnih elemenata) za vrijednost uranske komponente (U, ppm, ukoliko mjerenje postoji). Uranske soli se u marinskim sredinama vežu za organsku tvar pa su posredno indikator njezine prisutnosti u sedimentnim



Slika 23. Detalj slike 22. Uran (plavo osjenjeno) jedan od jako važnih pokazatelja količine prisutne organske tvari u stijeni (koeficijent korelacije je 0,86), ali nije bezuvjetno jednoznačan, te može dovesti do pogrešnih zaključaka (žuto osjenjeno). Bušotina je iznimni primjer in situ sistema kod kojega se proizvedeni CH akumuliraju u obližnjim rezervoarima, sitno do srednje zrnatim pješčenjacima (FM 2, 3, 4 i 5) dok je glavna akumulacije CH u FM 1, čiji među lapori su također matična stijena. Vertikalni raspon bušotine je oko 800 m.

stijenama te se ona ne smatra čimbenikom zalaporenja. U slučaju procjene Net Pay, N/G (bilo kojeg) VCL je prvi najvažniji parametar (slika 25. i 26.). Drugi važan parametar o kojemu značajno ovisi analiza je mjerenje neutronske poroznosti (CN, slika 27., vidi teoriju neutronske mjerenja). Razlog tomu je što na to mjerenje, koje prikazuje (prividnu) neutronska poroznost, najviše utječe količina prisutnih atoma vodika (H, prema teoriji mjerenja CN-a) u stijeni, na način da što je veća količina H u stijeni, to je i veća njena prividna poroznost. S obzirom da se radi o matičnoj stijeni – ugljikovodiku-kerogenu (CH), količina vodika u zoni stijene s povišenom koncentracijom organskog ugljika ( $C_{\text{org}}$ , TOC) je znatno povećana što rezultira mjerenjem CN-a koje pokazuje povećanu prividnu neutronska poroznost (također vidi i teoriju mjerenja gustoće stijene i zvučnog vala). Ovu činjenicu ne treba miješati s efektivnom (primarnom ili sec. pukotinskom) poroznošću stijene, gdje također povećana količina H atoma rezultira povećanom neutronsom, ali efektivnom poroznošću stijene (H u ovom slučaju potiče od fluida u stijeni (vode ili nafte-plina), ali i drugih minerala u stijeni). Međutim, ukoliko se radi o matičnoj stijeni, a osobito ako se nalazi u generativnoj fazi, tada se zone matične stijene s povišenom



Slika 24. Kompleksna petrofizikalna evaluacija bušotine s interpretacijom TOC-a bušotine (prikazane su samo dvije litološke cjeline-formacije, 4 i 5 kalibrirane s geokemijskim podacima). Uz TOC analizu primjenom IP TOC DeltaLogR) CPI pod-programa, interpretirani su i standardni deterministički parametri korištenjem IP PhiSw pod-programa za izračunavanje poroziteta i zasićenja vodom. Također je napravljen i sintetski seizmogram (Synthetic Seismogram, krajnja desna kolona-Stack). Bušotina je izniman primjer in situ sistema kod kojega se proizvedeni CH akumuliraju u obližnjim rezervoarima kojima su matične stijene proslojene (sitno do srednje zrnati pješčenjacima i sitnije zrnati brečasti pješčenjaci). Dio prikazanog vertikalnog raspona bušotine je oko 700 m.

koncentracijom TOC-a smatraju i „primarnim“ rezervoarima te se takav sistem karakterizira sistemom *in situ*, odnosno migracije CH praktično nema ili je ograničena na male udaljenosti - pukotine ili obližnje klasične primarne rezervoare putem rasjeda, ovisno o količini proizvedenih CH.

Na slici 27. je vidljivo da je *Net Pay* vrijednost najviše utjecajna VCL parametrom (crveno osjenjeno na vrhu slike). Početna (inicijalna srednja vrijednost koja se varira) je CSR (0,637) dobivena je iz samog početka analize (vidi sliku 15.), dok je ovaj *Tornado Chart* sami kraj kompleksne petrofizikalne analize. Na slici je vidljivo da je najveći utjecaj na točnost interpretacija VCL parametar koji je ključno odrediti u samom početku analize. Sljedeći je CN (prividna neutronska poroznost zbog H atoma, jer ga ima i u matičnoj stijeni-CH, rezervoaru (voda/CH) i matrixu stijene- mineralni sastav, zatim GR (jer je to ukupna a ne korigirana GR (GRKTh, korekcija za uran) itd. Također je vidljivo da korigirana GR TOCcorr (za udio TOC-a) naravno, nema statističke pogreške itd.

Statistička analiza *Multi Well (Curve) Histogram* (slika 28.) pokazuje odnose organskog ugljika izračunatog iz EK analize (TOC:TOC) prema geokemijskim *RockEval* analizama (GK\_TOC). Zbog malog broja geokemijskih mjernih točaka u intervalu od 350 m vidljivo je odstupanje u statističkim vrijednostima TOC-a od oko 20 % (Mean) do preko 30 % (P50, P90),

što je značajno u procjeni preostalog potencijala nekog područja. Ovo je još jedan primjer gdje se također vidi koliko se u ovom procesu određivanja matičnih stijena ističu karotažna mjerenja radi njihovog kontinuiteta, preciznosti i rezolucije u prikazu izmjerenih podataka koji se koriste kao direktna ulazna vrijednost u izračunu volumena (u ovom slučaju matičnih stijena).

## 6. Diskusija

Povišena prirodna radioaktivnost (GR, i/ili spektralno mjerenje SL, NGS) u slijedu klastičnih i karbonatnih sedimenata prvi je pokazatelj moguće prisutnosti organske tvari-matične stijene, ukoliko je ona morskog podrijetla. Slatkovodne matične stijene nemaju povišenu prirodnu radioaktivnost (osobito uransku), jer slatkovodni sedimenti ne sadrže uranske soli. Ostala mjerenja korištena u analizi (RT/AC/CN/DEN; *DeltaLogR* metoda) također značajno pridonose utvrđivanju matičnih stijena i njihovih karakteristika iz karotažnih mjerenja, osobito mjerenja el. otpornosti, RT.

Ono što karotažna mjerenja ističe u ovom procesu određivanja matičnih stijena je njihov kontinuitet u prikazu (izračunu) izmjerenih podataka (visoka rezolucija mjernih uređaja), koja se danas mjeri u centimetrima ili desetcima centimetara. Za utvrđivanje postojanja i kvalitete matičnih stijena prikazani su

primjeri primijene brojnih karotažnih mjerenja, a to su: mjerenje prirodne radioaktivnosti i njenog spektra, mjerenje prolaznog vremena zvučnog vala, mjerenje ukupne (obujamske, volumne) gustoće stijena, mjerenje neutronske poroznosti, mjerenje električne otpornosti stijene, PNN (pulsni neutron-neutron) i NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*).

Statistički gledano, vrijednosti RT-a i AC/DEN/CN-a kao osnovnih, polaznih parametara, u *DeltaLogR* metodi na temelju kojih se može u korelaciji sa geokemijskim analizama utvrditi i zrelost matičnih stijena je pokazana na brojnim primjerima PB-a i Jadrana a u konačnici je provjerena MC (*MonteCarlo*) statističkim varijacijama koji ukazuju na najkritičnije činitelje i njihov utjecaj na N/G vrijednosti (u ovom slučaju TOC-a i VCL-a kao najvažnijeg i ključnog parametra u bilo kojoj daljnjoj analizi).

## 7. Zaključak

Dugogodišnjim i brojnim EK analizama (>550 INA bušotina) u PB-u i podmorju Jadrana dokazani su mnogi *in situ* sistemi (bez ili s relativno kratkom vertikalnom migracijom) ugljikovodika u Neogenskom sedimentacijskom megaciklusu PB-a pa se time može reći da na ovom istražnom prostoru ne postoje duge (vertikalne) te osobito lateralne migracije, odnosno nisu dokazane u brojnim studijama i izrađenim Ininim bušotina (oko 4000). Izuzeci su obratne migracije CH prema dolje (u dublje slojeve

**MONTE CARLO SUMMARY RESULTS**

Well : XL  
Date : 12/08/2014 11:47:44  
Number of Simulation : 500

**Pay SUMMARY**

Zn #	Zone Name	Gross	Net	N/G	Av Vcl Ari
1	Centiba (Rs7-Pt)	1560.00	462.00	0.296	0.413
	Mean		538.25	0.345	0.241
	10		199.60	0.128	0.512
	50		610.10	0.391	0.279
	90		744.00	0.477	0.021
	All Zones	1560.00	462.00	0.296	0.413
	Mean		538.25	0.345	0.241
	10		199.60	0.128	0.512
	50		610.10	0.391	0.279
	90		744.00	0.477	0.021

**BASE CUTOFFS USED**

Zn #	Zone Name	Min. Height	Vcl VCLmix	TOC GR
1	Centiba (Rs7-Pt)	0	<= 0.637	>= 72.4

Slika 25. Skraćeni prikaz Monte Carlo statističke analize vezan samo za ključni VCL parametar. Vidi se da je osnovni (Base) CutOff parametar uzet CSR od 0,637 (sl. 15.) i vrijednost GR TOC korigirane >= 72,4 API (dakle sve vrijednosti >= 72,4 API GR-a ulaze u Net Pay matične stijene kao i CSR <=0,637 (vidi i sliku 20.).

uslijed nadpritisaka. To su također sistemi *in situ*, gdje je migracija jako kratka ili je nema. Prikazan je jedan od primjera nadpritisnutog, područje Jadranskog plinskog polja, gdje je migracija biogenog plina metana „prema dolje“ u zonu manjeg „otpora“ tlaka. Primjeri gustih pješčenjaka u izmjeni s laporima iz SZ Hrvatske, su također nadpritisnuti.

Ključnu i pravilnu petrofizikalnu interpretaciju predstavlja njezin sam početak tijeka rada (*Workflow*), a to je interpretacija TOC-a, korekcije iz karotažnih

Monte Carlo Input Parameters

Well : XL(W, Drava)  
Date : 12/08/2014 11:47:44  
Number of Simulation : 500

Calculation Model used

Module Name	Module Set Name
Clay volume	Clayvol
Cutoff	Cutoff

Clay volume Parameters

Parameter Name	Shift Type	Distribution	Initial values	- Shift	+ Shift	Mean	Std Dev	Min Shift	Max Shift
Gr Clean	Linear	Gaussian	0 - 46	10.000	10.000	-0.020	4.816	-12.130	12.367
Gr Clay	Linear	Gaussian	89 - 300	10.000	10.000	-0.287	4.743	-11.851	12.321
SP Clean	Linear	Gaussian	62 - 78	10.000	10.000	-0.617	4.805	-11.998	12.381
SP Clay	Linear	Gaussian	93	10.000	10.000	0.085	4.878	-11.744	11.726
ND Neu Clay	Linear	Gaussian	0.262 - 0.6	0.050	0.050	0.000	0.024	-0.058	0.062
ND Den Clay	Linear	Gaussian	2.67 - 3	0.050	0.050	-0.001	0.024	-0.061	0.060
ND Den Clean1	Linear	Gaussian	2.65 - 2.73	0.030	0.030	0.001	0.015	-0.035	0.036
ND Den Clean2	Linear	Gaussian	1.00676 - 2.05	0.030	0.030	0.001	0.015	-0.036	0.036
ND Neu Clean1	Linear	Gaussian	-0.04 - -0.004	0.020	0.020	0.000	0.009	-0.023	0.024
ND Neu Clean2	Linear	Gaussian	0.3 - 0.99724	0.020	0.020	0.000	0.010	-0.023	0.025

Cutoff Parameters

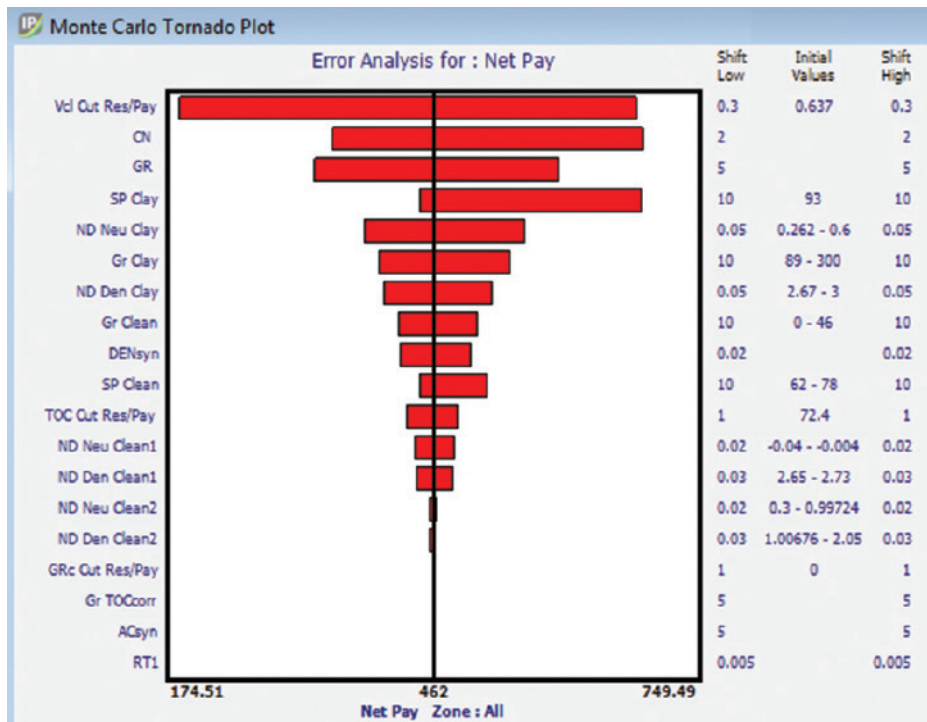
Parameter Name	Shift Type	Distribution	Initial values	- Shift	+ Shift	Mean	Std Dev	Min Shift	Max Shift
Vcl Cut Res/Pay	Linear	Gaussian	0.637	0.300	0.300	0.008	0.143	-0.349	0.362
TOC Cut Res/Pay	Linear	Gaussian	72.4	1.000	1.000	-0.076	0.497	-1.197	1.188
GRC Cut Res/Pay	Linear	Gaussian	0	1.000	1.000	-0.013	0.497	-1.245	1.186

Input Curves

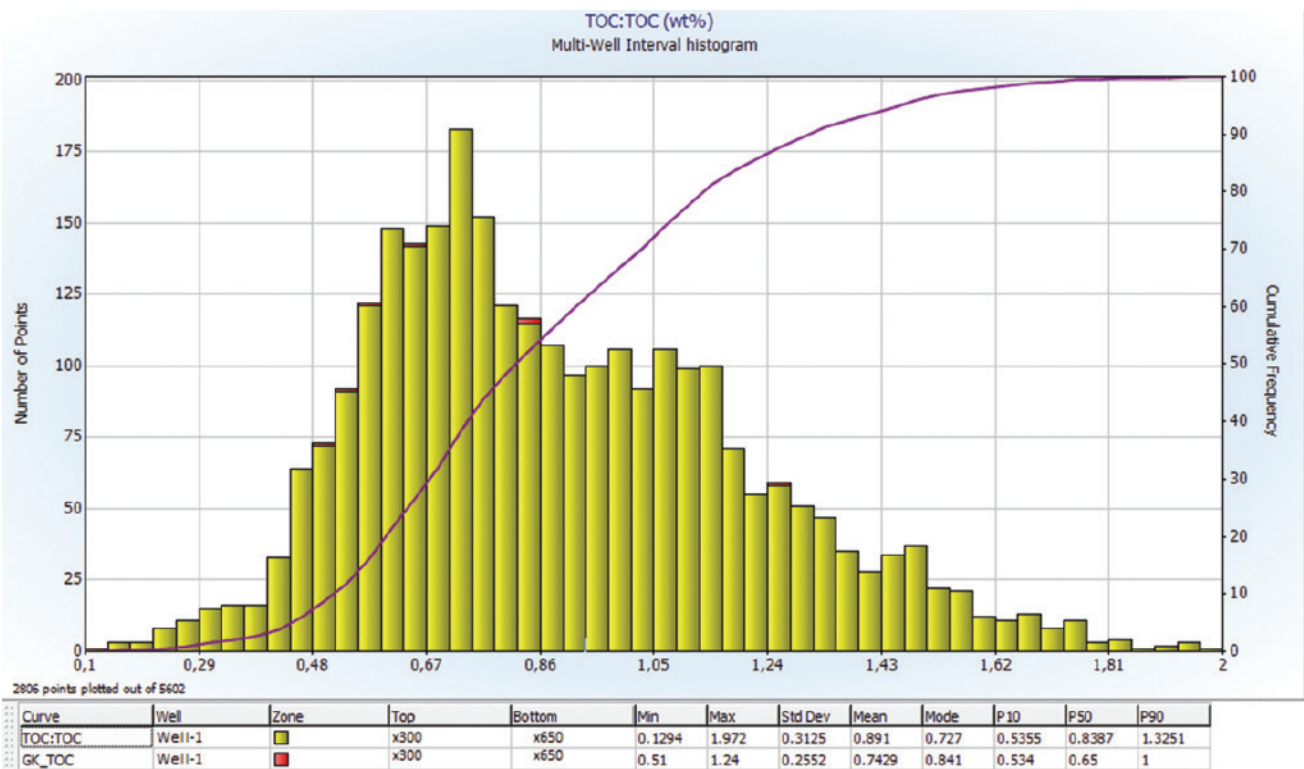
Curve Name	Shift Type	Distribution	Initial values	- Shift	+ Shift	Mean	Std Dev	Min Shift	Max Shift
DENSyn	Linear	Gaussian	0.020	0.020	0.000	0.000	0.010	-0.024	0.024
CN1	Linear	Gaussian	2.000	2.000	0.023	0.948	0.948	-2.390	2.320
ACSyn	Linear	Gaussian	5.000	5.000	0.197	2.334	2.334	-5.915	6.120
RT1	Linear	Gaussian	0.005	0.005	0.000	0.002	0.002	-0.006	0.006
GR12	Linear	Gaussian	5.000	5.000	-0.181	2.429	2.429	-6.133	6.244
Gr_TOCCorr	Linear	Gaussian	5.000	5.000	-0.107	2.447	2.447	-5.774	6.095

Slika 26. Ulazni parametri Monte Carlo statističke analize (ovdje za analizu volumena gline, – Clay volume).





Slika 27. Statistička analiza Monte Carlo, utjecaj na efektivnu debljinu (Tornado Chart, Net Pay).



Slika 28. Statistička analiza Multi-Curve (Well) Histogram prikazuje odnose organskog ugljika izmjereno geokemijskim RockEval analizama (GK\_TOC, crveno) i izračunatog iz EK TOC analize (TOC:TOC, žuto), kalibriranog s geokemijskim RockEval vrijednostima (crvena područja su slabije vidljiva obzirom na skalu prikaza- prekrivaju ih žute. Međutim statističke varijacije u tabeli ispod slike pokazuju razlike.

mjerenja u kalibraciji s geokemijskim mjerenjima (ako postoje) te VCL-a. Jedino je tako moguće pravilno interpretirati VCL-a te iz njega i ostalih parametara u konačnici dobiti N/G vrijednosti, u ovom slučaju matičnih stijena, i time na kraju postignuti uvid u odnose (izračunati volumen) proizvedenog i preostalog CH potencijala nekog područja. Prikazana metoda daje najmanju statističku pogrešku (u svjetskim razmjerima) i autor ju je primjenjivao dugo te u konačnici i u nekoliko najnovijih INA geokemijskih Studija PB-a.

Procedura interpretacije je davno javno obznajena, Vulama, 1991. Time je metoda(e) postala standardni radni proces (*Workflow*), ali se prerijetko primjenjivala u geokemijskim studijama. Ipak, u više novijih Ininih naftno-geoloških (geokemijskih) studija u PB-u posljednjih nekoliko godina je korištena ova *DeltaLogR* metoda (>120 ključnih bušotina, u kojima je autor sudjelovao kao član timova). Rezultati su pridonijeli novim zaključcima i mišljenjima o preostalom CH potencijalu PB-a. Primjenom ove metode,

kao jedan od primjera, privedeni su proizvodnji nekonvencionalni-raspucani naftni šejlovi u PB-u, a određeni broj bušotina je još uvijek u proizvodnji (23 godine). To je prvi pravi, po definiciji i uspješan nekonvencionalni Inin projekt koji je dao konkretne rezultate (Vulama, 1995). S obzirom da takvi potencijalni objekti postoje, kako u Hrvatskom dijelu PB-a, tako i izvan granica RH, u ovom članku mnogi podaci su samo informativni, a pozicije i okvirne dubine bušotina ne moraju, i nisu nužno točne, ili nisu iznijete radi zaštite Ininih poslovnih podataka. Ovo je samo prikaz mogućnosti *DeltaLogR* metode i širokog spektra ostalih vezanih petrofizikalnih analiza kojima je ona temelj, a koje se uspješno koriste u Ini. Metoda se odavno primjenjuje kao standard u mnogim naftnim kompanijama (to je i razlog zašto su razvijeni sofisticirani računalni programi, a u Ini su „na papiru“ rađeni još krajem 80-ih godina. Svi prikazani primjeri, osim teorijskih, su rezultat interpretacije autora ovog članka.

## Literatura

1. ALAJBEG, A., MOLDOVAN, J. M., DEMAISON, G. J., JELASKA, V., BRODIĆ- JAKUPAK, Ž., SVILKOVIĆ, D. & HUIZINGA, B. J. (1996): Geochemical Study of Oils and Oil Source Rock from the Eastern Drava and Slavonija-Srijem Depressions, Pannonian Basin, Croatia.– *Geol. Croatica*, 49/2, 135-156.
2. BARIĆ, G., MARIČIĆ, M. & RADIĆ, J. (1989): Geochemical correlation of source rocks and oils in southern margins of Pannonian Basin.– 14<sup>th</sup> International meeting on organic geochemistry, Abstract No. 218, Paris.
3. ČOGELJA, Z., MARIĆ-ĐUREKOVIĆ, Ž., PAVIČIĆ, H., & KOSOVEC, Z. (2018): Primjena SIGMA metode u procjeni i karakterizaciji pješčane serije A na polju Žutica, *Nafta i Plin*, 155/38, 39-53.
4. MEYER, B.L. & NEDERLOF, M.H. (1984): Identification of Source Rocks on Wireline Logs by Density/ Resistivity and Sonic Transit Time / Resistivity Crossplots.– *AAPG Bulletin*, 68, 121-129.
5. SCHMOKER, J.W. (1981): Determination of organic matter content of Appalachian Devonian shales from gamma-ray logs.– *AAPG Bulletin* 65, 1285-1298.
6. SERRA, O. (1979): *Diagraphies diffères-bases de l'interprétation. Tome 1: Acquisition des données Diagraphiques.* – Bull. Centre Rech. Expl.-Prod. Elf Aquitaine, Mem. 1 Technip, 328, Paris.
7. SPOONER, P. (2014): Lifting the fog of confusion surrounding clay and shale in petrophysics, SPWLA 55th Annual Logging Symposium, May 18-22, 2014, paper VV.
8. VAN KREVELEN, D.H. (1950): Graphical-statistical method for the study of structure and reaction process of Coal.– *Fuel*, 29, 269-284.
9. VULAMA, I. (1987): Nove spoznaje o dubokim naslagama Dravske potoline na temelju karotažnih mjerenja.– Seminarski rad u sklopu postdiplomskog studija ZSG (RGNF/PMF) Sveučilišta u Zagrebu, 28 str. [*New concepts of the deep Drava depression deposits on the basis of the well logs*, 28,- *Pre-Master Thesis paper, RGNF/PMF, Zagreb University*], Zagreb.
10. VULAMA, I. (1988): Identifikacija stijena podloge Tercijara (tzv. Temelnog gorja) na temelju karotažnih mjerenja.– *Fond stručne dokumentacije INA-Naftaplina*, 11, Zagreb.
11. VULAMA, I. (1989): Izvješće o izvršenim mjerenjima i interpretaciji karotažnih dijagrama bušotine Ksenija-1 (Kse-1).– *Fond stručne dokumentacije INA-Naftaplina*, 3, Zagreb.
12. VULAMA, I. (1990): Izvješće o interpretaciji karotažnih dijagrama bušotina Irma -1 do 5.– *Fond stručne dokumentacije INA-Naftaplina*, 5, Zagreb.
13. VULAMA, I. (1991): Utvrđivanje matičnih stijena na temelju geofizičkih mjerenja u bušotinama.– Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, 133. [*Source rock definition on the basis of well logs*. Unpublished M.Sc. Thesis, RGN, Zagreb University, 133 pp].
14. VULAMA, I. (1993): Procjena matičnih stijena na temelju karotažnih mjerenja u bušotinama.– *Naftaplin* 1/1 19-39, Zagreb. [*Source rock evaluation on the basis of well logging*.- *Naftaplin* 1/1 19-39, Zagreb].
15. VULAMA, I. (1994): Source Rock Potential of the Eastern Drava Depression and Some Other Source Rock Localities in Croatia as Evaluated From Well Log Data.– *Geol. Croatica* 47/2, 205-214, Zagreb. doi: 10.4154/GC.1994.18
16. VULAMA, I. (1997): Pliocene Source Rocks, Miocene Reservoir Rocks and Origin of the Gas Accumulation of the Irma Field (Northern Adriatic, Croatia) Based on Wireline Logging.- *Geol. Croatica* 50/1, 2, 89-103, Zagreb. doi: 10.4154/GC.1997.09

17. VULAMA, I. (2000): Some Source Rock Localities in Croatia Exploration Area Evaluated on the Basis of the Geochemical and Geophysical Correlation.– Drugi Hrvatski geološki kongres, Cavtat. *Proceedings*, 483-488, Zagreb.
18. VULAMA, I. (2007): Source Rock Potential of the Čentiba Member (Mura Depression) Based on Correlation of Wireline-Logging and Geochemical Analyses.– 3 rd *International oil and gas conference, Zadar, Naftaplin, Proceedings*, 24/07, 7-21, Zagreb.
19. VULAMA, I. & ŠPILJAK, V. (2005): Production potential of the “E” Reservoir of the Števkovica Oil Field Source Rocks.– 2<sup>nd</sup> *International oil and gas conference, Zadar, Naftaplin, Proceedings* 21/06, 84, Zagreb.
20. VULAMA, I. & ŠPILJAK VULAMA, V. (2003): Middle Sava Depression Source Rocks Based on Correlation of Wireline-Logging and Geochemical Analyses. - 22<sup>nd</sup> *IAS Meeting of Sedimentology Opatija - September 17-19, 2003, Abstract Book*, 61, Zagreb.
21. VULAMA, I. & ŠPILJAK VULAMA, V. (2005): Source Rock Potential of the Čentiba Member (Mura Depression).– 2<sup>nd</sup>*International oil and gas conference, Abstract & Postersection*, 54, Zadar
22. VULAMA, I. & ŠPILJAK VULAMA, V. (2007): Source Rock Potential and Maturity Characteristics of Kurrachine Dolomite Formation of Central Palmyrides in Syria Evaluated From Correlation and Calibration of Well Logs and Geochemical Analyses.– 4<sup>th</sup> *International oil and gas conference, Zadar, Naftaplin, Postersection & Proceedings*, 127, Zagreb.
23. VULAMA, I. & ŠPILJAK VULAMA, V. (2009): Souce Rocks Generative Potential and Volume of Source Rocks and Hydrocarbons Generated from Kurrachine Dolomite and Amanus Shale Formations of the Hayan Block of central Syrian Palmyrides.- 5<sup>th</sup> *International oil and gas conference, Šibenik, Naftaplin; Abstract book & Postersection*, Zagreb.
24. VULAMA, I. & ŠPILJAK VULAMA, V. (2010): “Unconventional” hydrocarbon Source Rocks of Croatia.– Četvrti Hrvatski geološki kongres s međunarodnim sudjelovanjem –*Fourth Croatian Geological Congress with international participation*, Šibenik. Oral presentation & Abstract book, 302-303, Zagreb.
25. VULAMA, I. & ŠPILJAK VULAMA, V. (2011): Kvartarne i pliocenske matične stijene - *in situ* izvori i nosioci biogenog plina, primjeri iz nekih istražnih bušotina u Hrvatskoj [*Quaternary and Pliocene source rocks- in situ source and reservoirs of biogenic gas, some examples from exploration wells in Croatia*], – 2<sup>nd</sup> *scientific meeting (Quaternary geology in Croatia) with international participation*. Oral presentation & Abstract book, 13-14, Zagreb.
26. VULAMA, I. (2011): Source Rock generative potential and volumetric characteristics of Kurrachine Dolomite Formation, Hayan Block, central Syrian Palmyrides.– *Geol. Croatica* 64/3, 259-272, Zagreb; doi 104154/gc.2011.22
27. VULAMA, I. & ŠPILJAK VULAMA, V. (2012): Shallow Biogenic Gas Potential of Croatia, examples from Adriatic off-shore and on-shore Sava depression localities. 27th International Gas Professionals Meeting, 9-11 May, Opatija. Extended abstract (20 pp.) & Oral presentation.
28. VULAMA, I., 2015: Source Rock Potential and Petroleum Systems of the Triassic and Paleozoic Successions of the Hayan Block, Central Syrian Palmyrides. *International Journal of Geophysics and Geochemistry* Vol.2 , No. 3, Page: 80-91.
29. VULAMA, I. (2017): Unconventional resources in Croatia on the basis of the well log analyses, geochemical and 3D seismic correlations. 9<sup>th</sup> *International oil and gas conference, Šibenik (3.-4 October 2017.)*, *Nafta i plin; Abstract book & Postersection*, Zagreb.
30. FOND stručne dokumentacije INA

## Internet stranice

- <http://www.geologia-croatia.hr/ojs/index.php/GC/article/view/GC.1994.18> (15.)
- <http://www.geologia-croatia.hr/ojs/index.php/GC/article/view/GC.1997.09> (16.)
- <http://www.geologia-croatia.hr/ojs/index.php/GC/article/view/GC.2011.22/pdf> (26.)
- <http://www.aascit.org/journal/archive2?journalId=899&paperId=2072> (28.)

## Legenda oznaka:

R16 (ohm.m, normala plitkog zahvata); R64 (ohm.m, normala dubokog zahvata); SP(T) (mV, spontani potencijal/normalizirani), CAL (*inch, caliper*; promjer); CNL/CN/NPHI (% , dec, v/v; *compensated neutron log, /CDL/RHOB/ZDEN*)... razne kombinacije naziva, *compensated densilog*); AC (us/ft, *acoustic*), GR (API, *gamma ray*), RD, RILD, (RT), (ohm.m, duboki zahvat mjerenja el. otpora); RS (ohm.m plitki- *short*, RILM (ohm.m srednji, *medium*) zahvat mjerenja el. otpora); RFOC (ohm.m, fokusirani (plitki, zahvat mjerenja el. otpora - DIFL mjerenje); CNL (% , *compensated neutron log*), DEN (g/cm<sup>3</sup>, *densi log*), K (% , kalij iz SL-a), U, (ppm, uran iz SL-a) TH (ppm, torij iz SL-a).

PHIE (efektivni porzitet); SW (zasićenje vodom); BVW/BVWSXO (volumni udio vode/pokretni ugljikovodici); VWCL, VCL, Vlam (volumen gline); TOC (ukupni C organski (C<sub>org</sub>), izračunat i geokemijski- GK\_TOC), VHVV\_EMP (volumen teških minerala); TG (plin iz bušotine); T<sub>max</sub> (RocEval- GK maksimalna temp.); AV Core POR\_POR-OB (% srednji porozitet jezgre i *overburden* korigirani); Core Kh (mD permeabilitet iz jezgre; PERMPHI (mD, izračunati permeabilitet).