

Organska geokemija, značenje u procesu istraživanja ugljikovodika i demonstracija primjene na uzorcima iz bušotine Žutica – 1 zapad

R. Vasiljević

STRUČNI ČLANAK

Organska geokemija je znanstvena disciplina koja se koristi u procesu istraživanja i proizvodnji ugljikovodika. Geokemijski rezultati omogućuju determinaciju matičnih stijena, procjenu njihovih generirajućih sposobnosti, efikasnost ekspulzije, kao i migracijske fenomene. Istovremeno ova ispitivanjima omogućuju i genetsku karakterizaciju ugljikovodika u ležištima, njihovu usporedbu kao i detekciju njihove izmijenjenosti. Primjena naftne geokemije proširena je danas i na razradni i proizvodni inženjering, a rezultati geokemijskih ispitivanja uobičajeno nadopunjuju geološka i geofizička istraživanja. Geokemijske metode istraživanja su u ovom radu demonstrirane na primjeru ispitivanja matičnih stijena u bušotini Žutica-1 zapad. Kroz taj primjer, u radu je objašnjeno što je organska geokemija, koje metode koristi i kako se one uklapaju u procesu istraživanja ugljikovodika. Nakon ispitivanja matičnih stijena, provedena je usporedba bitumena izdvojenih iz mehaničkih jezgara s uzorkom nafte Žutica. U zaključnom dijelu je dano objašnjenje razlika u molekularnom sastavu bitumena i nafte kao i smjernice za geološke i geofizičke istražne radove u koje bi se uklopili rezultati ovih ispitivanja.

Ključne riječi: organska geokemija, matična stijena, ležište, bitumen, nafta, naftno polje Žutica

1. Uvod

Geokemija ugljikovodika osniva se na primjeni kemijskih principa pri proučavanju postanka, migraciji, nakupljanju i izmjeni ugljikovodika i upotrebi tih znanja u procesima istraživanja i proizvodnje. Organska geokemija proučava nastajanje i sastav ugljikovodika, njihovo kretanje pod površinom, kao i njihovu izmjenu djelovanjem temperature i pritiska. Ova ispitivanja uključuju se u ostale geološke i geofizičke metode, kako bi se s većom vjerojatnošću i manjim rizikom otkrila komercijalna ležišta ugljikovodika. Već je skoro 150 godina poznato da je izvor ugljikovodika organska materija taložena u sedimentacijskim bazenima. Glavni opskrbljivač organske tvari u sedimentima su fitoplanktoni, zooplanktoni, bakterije i više kopneno bilje.^{10,7} Svi organizmi u osnovi se sastoje iz istih kemijskih sastojaka, a to su proteini, ugljikohidrati, lipidi i lignin. Proteini i ugljikohidrati su nestabilni i razgrađuju se mikrobiološkim procesima. Međutim posebno značenje imaju masne, vodikom bogate, lipidne komponente, koje se smatraju glavnim prekursorom nafte. Ligninske komponente koje su konstituenti viših kopnenih biljaka pretežno su izvori plinovitih ugljikovodika.

Organska tvar taloži se u vodenim sredinama usporedno s mineralnim česticama. Ovisno o količini kisika u vodenom stupcu, tj. taložnom okolišu, organska tvar se u potpunosti razgrađuje ili je moguće njeno očuvanje. Zatim nastupaju procesi pretvorbe očuvane organske tvari, koji se odvijaju u stadijima dijageneze, katageneze i metageneze. Stadij dijageneze je početna

faza u kojoj se biološkim i kemijskim procesima formira kerogen. Zatim slijede termičke faze - katageneza i metageneza u kojima pod djelovanjem visoke temperature dolazi do krekiranja, pucanja veza unutar kerogenske strukture i nastajanja ugljikovodika.³ Svi navedeni procesi izmjene organske tvari odvijaju se u sitnozrnatim sedimentima koje nazivamo matičnim stijenama. U radu su prikazani rezultati ispitivanja geokemijskih svojstava matičnih stijena u bušotini Žutica -1 zapad, a rezultati su uspoređivani postojećim podacima o determiniranim matičnim stijenama u Savskoj depresiji.

Opće karakteristike matičnih i ležišnih stijena kao i ugljikovodika u Savskoj depresiji prikazani su u radovima Barić i dr.^{3,4,5,6} Matične stijene u Savskoj depresiji determinirane su u sjeverozapadnom i centralnom dijelu prostora Gojla. U sjeverozapadnom dijelu depresije matične stijene su laporoviti vapnenici, vapnoviti i glinoviti lapori badensko-panonske starosti koji zaliježu na dubini između 1 600 i 3 000 m. Ove stijene sadrže povećane koncentracije organske tvari (prosječan C_{org} iznosi 1,4%). Visoki vodikovi indeksi (300 do 600 mgHC/g C_{org}), kao i povećan udio amorfnog kerogena pokazatelji su naftno matičnih stijena. Matične stijene na lokalitetu Gojlo sadrže povećanu količinu rezinitnih i sporinitnih macerala, terestričnih lipida, što su potvrdile i visoke negativne vrijednosti izotopnog ugljika u kerogenu ($\delta^{13}C$ -28,1‰). Ovaj tip facijesa izvor je nafte povećane parafiničnosti. Zrelost matičnih stijena varira između 0,6 i 0,8% R_o , a procijenjena je i rana faza naftnog generiranja koja započinje na prijelazu miocena

u pliocen na dubini između 2 100 – 2 200 m. Različite debljine i dubine zalijeganja matičnih stijena, kao i fragmentacija prostora izazvana tektonikom, utjecale su na različite putove migracije i akumuliranja ugljikovodika.⁵ Matične stijene karakterizira manja litološka, stratigrafska i organsko facijalna raznolikost, što je uzrok manjih različitosti ugljikovodika u akumulacijama.

Ležišne stijene u Savskoj depresiji odlikuju se također litološkom i stratigrafskom raznolikošću. Proizvodni intervali na dubinama između 370 i 2 300 m su paleozojske magmatske i metamorfne stijene, zatim donjomiocenski krupnozrnati klastiti i pješčenjaci panonske i ponske starosti. API-gustoća nafti i kondenzata pokazuje velike razlike (16,9 do 60,6 °API), a sadržaj sumpora varira između 0,0 i 1,0%. Sadržaj smola i asfaltena u pojedinim naftama je visok i dostiže 18,0%. Ugljikov izotopni sastav u granicama između $\delta^{13}\text{C}$ - 22,8 i -26,0 ‰ indikator je određenih različitosti ishodišne organske tvari, uvjeta u sedimentacijskom okolišu, ali i postakumulacijske izmijenjenosti pojedinih nafti (Barić 2006).

Najveći broj nafti u Savskoj depresiji karakterizira pravilna molekularna distribucija. Nafta Jamarica i Lipovljani u centralnom dijelu depresije odlikuju se dugolančanom molekularnom strukturom (do C_{40}), što se odražava visokom koncentracijom krutih parafina koji u nafti Jamarica dostižu 16%. Ove visoko parafinske, voskaste nafta potječu iz matičnih stijena s povećanim udjelom terestričnih lipidnih komponenata, koje su identificirane na području Gojla. Manji broj nafti u Savskoj depresiji je izmijenjen, a posljedica je niza postgenerativnih procesa: biodegradacije, ispiranja vodom i evaporitske frakcionacije. Mikrobiološka degradiranost nafti posebno je izražena u plitkim ležištima paleozojske starosti s povećanim ulazom površinske vode koja sadrži bakterije. Biodegradacijska aktivnost izazvala je djelomičnu izmjenu nafti u polju Bunjani i Kozarice, a kompletna izmjena sastava pokazuje nafta Križ. Prvobitan parafinsko-aromatski sastav nafta Križ izmijenjen je u naftensko-aromatski, što je uzrokovalo izmjenu osnovnih i specifičnih parametara. U sjeverozapadnom dijelu Savske depresije posebno je značajno polje Okoli. Pliće ležišne stijene zasićene su laganim kondenzatom 736 kg/m^3 (60,6 °API), a u dubljem ležištu nalaze se djelomično izmijenjene nafta 871 kg/m^3 (30,8 °API). Utvrđene razlike u tipovima ugljikovodika ne mogu se pripisati različitom nivou termičke zrelosti matičnih stijena, već je kondenzat nastao odvajanjem procesom evaporitske frakcionacije laganih ugljikovodika iz dubljeg ležišta. Izdvojeni ugljikovodici migrirali su u plitke sedimente i zaustavili se na nepropusnim barijerama, te retrogradno kondenzirali u novim zamkama.⁵

2. Geološka građa

Naftno polje Žutica smješteno je u sjeverozapadnom dijelu Savske depresije, oko 30 km jugoistočno od Zagreba (Slika 1), gdje se nalazi veći broj naftnih i naftno-plinskih akumulacija (polja Ivanić, Žutica, Okoli, Stružec i dr.).¹

Praktični dio ovog rada obuhvaća geokemijska ispitivanja uzoraka sedimenata iz bušotine Žutica –1 zapad. Istražna bušotina Žutica – 1 zapad locirana je u rubnom sjeverozapadnom dijelu strukture Žutica. Bušotina je dostigla dubinu od 2 906,5 m. Probušene su kvartarne i neogenske naslage Lonja formacije do vršnog dijela Prečec formacije. Lonja formacija je determinirana do dubine 914,0 m, a ograničena je reperom α' i površinom terena. Stratigrafska pripadnost ovih naslaga odgovara kvartaru i levantijskom i dacijskom katu (pliocen). U ovom intervalu pojavljuju se pijesci, šljunci, gline, šljunkovito-pjeskovite i pjeskovite gline s proslojcima ugljena. Široko polje formacija je određena u intervalu od 917,0 do 1 557,0 m. Formacija je ograničena reperima α' i $R\phi$, a naslage odgovaraju gornjem pontu i vršnom dijelu donjeg ponta. U gornjem dijelu formacije pojavljuju se pjeskovito šljunkovite i pjeskovite gline s proslojcima ugljena. Ove naslage s povećanjem dubine prelaze u laporovite gline i glinoviti lapor, a pri dnu u slabo vezane tinjčaste pješčenjake. U intervalu 1 557,0 do 2 037,0 m probušena je Kloštar Ivanić formacija, donjoponske starosti. Formacija je ograničena reperima $R\phi$ i Z' , a pojavljuju se pješčenjaci u izmjeni s laporovitim pješčenjacima i laporima. Ivanić Grad formacija u intervalu od 2 037,0 do 2 524,0 m, nalazi se između repera Z' i $Rs5$, a odgovara gornjem panonu. Probušeni sedimenti su lapori u izmjeni s pješčenjacima. Prkos formacija nalazi se na dubini od 2 524,0 do 2 670,0 m, između $Rs5$ i $Rs7$ repera, donjopanonske je starosti. Ove naslage su lapori obogaćeni organskim tvarima. Na dubini većoj od 2 670,0 m nabušena je Prečec formacija ograničena reperima $Rs7$ i Tg , međutim nije probušena do kraja. Ovaj sedimentni interval je badenske starosti, a predstavljen je laporima koji na dubini od 2 820,7 m postepeno prelaze u pjeskovite lapore.

3. Prikaz geokemijskih metoda ispitivanja sedimenata i ugljikovodika iz bušotine Žutica -1 zapad i nafta polja Žutica

Za geokemijska ispitivanja proveden je odabir uzoraka iz pet jezgrovanih intervala. Svi uzorci jezgara pripadaju Prkos i Prečec formacijama, a nalaze se u intervalu od 2 542 do 2 906 m. Ovaj sedimentni kompleks predstavljen je tamnim, kompaktnim laporima, koji u najdubljim dijelovima postepeno prelaze u pjeskovite lapore. S geokemijskog stanovišta interesantni su ovi pelitni sedimenti, međutim svi sedimenti nisu ispitivani, budući da nisu sačuvani uzorci krhotina iz isplake. Osim sedimenata ispitivani su i ugljikovodici, bitumeni, a provedena je i usporedba s reprezentativnim uzorkom nafta iz polja Žutica.

U radu su primijenjena slijedeća ispitivanja i analize:

- makroskopski opis uzoraka i kvalitativni testovi ugljikovodika u fluorescentnom svijetlu
- određivanje sadržaja ukupne organske tvari
- određivanje matičnih svojstava stijena Rock Eval pirolizom
- optička ispitivanja organske tvari

- matematičko modeliranje
- određivanje topive organske tvari bitumena
- određivanje glavnih grupa spojeva u bitumenu i nafti
- plinsko-kromatografske analize bitumena i nafte.

3.1 Makroskopski opis uzoraka, kvalitativni testovi ugljikovodika u fluorescentnom svijetlu i priprema odabranih uzoraka

Makroskopskim pregledom uzoraka, utvrđeno je da se radi o tamnosivim do crnim kompaktnim laporima koji su nakon tretiranja kloroformom, pod UV svijetlom pokazivali slabu do intenzivnu fluorescenciju blijedožute do zlatnožute boje. Uzorci odabrani za daljnja ispitivanja oprani su vodom, u cilju uklanjanja isplačnog omotača. Uzorci su sušeni na zraku, a zatim usitnjavani i prosijavani na veličinu zrna od 0,5 mm. Ovako pripremljeni uzorci korišteni su za daljnje analize.

3.2 Određivanje sadržaja ukupne organske tvari

Količina organske tvari u stijeni izražava se postocima ukupnog organskog ugljika (C_{org}). Ova jednostavna i brza analiza predstavlja početni parametar u procjeni mogućih matičnih stijena. Ispitivanja sadržaja organskog ugljika na velikom broju uzoraka stijena, različite starosti pokazala su da uzorci u naftnim područjima sadrže i do tri puta veću količinu organske tvari od uzoraka u nenaftnim regijama.⁹ Za analizu sadržaja organskog ugljika potrebno je oko jedan gram stijene, ali ukoliko stijena obiluje organskom materijom mogu se analizirati i manje količine. U početnoj fazi provodi se uklanjanje anorganskih komponenata koje sadrže ugljik, a količina organske tvari određuje se spaljivanjem uzorka u struji kisika pri temperaturi od 1 200 °C. Organska tvar u uzorku se oksidira u CO i CO₂, a količina nastalog ugljičnog dioksida proporcionalna je sadržaju organske tvari u stijeni. Rezultati ispitivanja su pokazali da svi uzorci sadrže povećanu količinu organske tvari, što upućuje na moguće matične stijene.

Jedanaest uzoraka sedimenata iz pet jezgrovanih intervala pripremljeno je prema prethodnom postupku.

Tablica 1. Sadržaj organske tvari (C_{org}) u mehaničkim jezgrama, bušotine Žutica -1 zapad, (mjerjenje Leco deteminatorom)		
JEZGROVANI INTERVAL (m)		C_{org} (%)
2 542,0 – 2 545,5	I	0,51
	II	1,69
2 577,2 - 2 579,4	I	1,63
	II	0,94
2 731,0 - 2 734,0	I	2,35
	II	2,96
	III	1,56
2 820,7 - 2 823,6	I	1,06
	II	1,14
2 904,5 - 2 906,5	I	0,67
	II	0,57

Mjerenje vrijednosti C_{org} provedeno je u determinatoru ugljika marke Leco. Vrijednosti C_{org} u uzorcima varirale su u rasponu od 0,51 do 2,96%, a prosječan C_{org} iznosio je 1,37% (Tablica 1). Posebno visoku koncentraciju organske tvari (1,56 do 2,96%) sadržavali su uzorci jezgara u intervalu 2 731,0 - 2 734,0 m. Iz rezultata je vidljivo da svi uzorci sadrže povećanu količinu organske tvari, što je indikator mogućih matičnih stijena.

Stijene obogaćene organskom tvari identificirane su na nizu lokaliteta u sjeverozapadnom dijelu depresije. Laporoviti vapnenci, kalcitni i pjeskoviti lapori Prkos i Prečec formacija, donjopanonske - badenske starosti, na dubinama od 1 600 do 3 000 m sadrže povećanu količinu organske tvari. Prosječan sadržaj organske tvari iznosi 1,4%, što je u sukladnosti s ispitivanjem sedimenata u bušotini Žutica-1 zapad.

3.3 Određivanje matičnih svojstava stijena Rock Eval pirolizom

Za određivanje matičnih stijena tj. procjenu ugljikovodičnog potencijala koristi se instrument Rock - Eval pirolizator. Budući da je generiranje ugljikovodika uvjetovano temperaturom i geološkim vremenom, proces pirolize provodi se na znatno višoj temperaturi u odnosu na temperaturu u podzemlju, čime se kompenzira puno kraći vremenski period. Usitnjeni uzorak stijene postepeno se zagrijava u inertnoj atmosferi do temperature od 550 °C. Tijekom zagrijavanja pri temperaturi od cca 250 °C iz stijene se oslobađaju prisutni ugljikovodici, koji se detektiraju, kao vrijednost S_1 . Daljnjim zagrijavanjem, u temperaturnom području između 420 i 460 °C nastupa kreiranje, tj. pucanje veza u kerogenskoj molekuli i oslobađanje novoformiranih ugljikovodika (vrijednost S_2). Vrijednost S_2 je najvažniji pokazatelj sposobnosti stijene za generiranje ugljikovodika. Na kraju se oslobađa ugljični dioksid (vrijednost S_3). Vrijednosti S_1 , S_2 i S_3 izražavaju se u mg ugljikovodika po gramu stijene (mgHC/g stijene).

Rock - Eval analizi podvrgnuti su svi uzorci sedimenata, obzirom na vrijednosti C_{org} veće od 0,5%. Iz rezultata (Tablica 2, Slika 2) je vidljivo da uzorci imaju povišene vrijednosti rezidualnih potencijala (S_2). Posebno visoki potencijali karakteristika su uzoraka jezgara iz intervala 2 542,0 - 2 545,5 m, 2 577,2 - 2 579,4 m i 2 731,0 - 2 734,0 m, koji pripadaju laporima Prkos i vršnog dijela Prečec formacije. Rezidualni potencijal u pojedinim uzorcima dostiže vrijednost od 14,93 mgHC/g stijene. Prema postojećim klasifikacijama ovi sedimenti predstavljaju dobre do vrlo dobre matične stijene. Jezgre na većim dubinama su pjeskoviti lapori Prečec formacije, a manji sadržaj organske tvari, odrazio se i nižim generirajućim potencijalom. Dobar generirajući potencijal sedimenata Prkos formacije je rezultat visokog sadržaja organske tvari, kao i povoljnog, vodikom bogatog lipidnog kerogena. Iz vrijednosti vodikovih i kisikovih indeksa (Tablica 2) u modificiranom Van Krevelenovom dijagramu (Slika 3) procijenjen je tip kerogena II, a mješoviti tip kerogena II i III prisutan je u uzorcima iz dubljih naslaga. Determinirani tipovi organskog facijesa smatraju se dobrim izvorom naftnih ugljikovodika.

Vrijednosti T_{max} ispitivanih sedimenata pokazuju rast zrelosti s dubinom (436 do 443 °C) (Slika 4). Iz profila zrelosti procijenjena zrelost matičnih stijena odgovara naftnom prozoru i sposobnosti generiranja ugljikovodika vidljiva je iz povećanih vrijednosti S_1 , tj. količine slobodnih, termovaporiziranih ugljikovodika. Ispitivanjima su bile podvrgnute samo mehaničke jezgre, međutim ujednačenost litostratigrafskih karakteristika naslaga u intervalu od 2 542 do 2 906 m omogućuju pretpostavku da ovaj sedimentni kompleks predstavlja zrele matične stijene, a generirani ugljikovodici zasićuju ležišne stijene u polju Žutica.

Ispitivanja matičnih svojstava stijena u Savskoj depresiji pokazali su sličnost rezultata. Vodikovi indeksi između 250 i 600 mgHC/gC_{org} upućuju na vodikom bogati kerogen tipa II, koji je izvor naftnih ugljikovodika u ovom području. Ugljikovodični potencijal matičnih stijena nije ujednačen i varira u širokim granicama. Glavni uzrok je izmjena uvjeta tijekom taloženja (anoksično-oksično) što je utjecalo na količinu i kvalitetu deponirane organske tvari. Mjerene, kao i izračunate vrijednosti zrelosti matičnih stijena, pokazale su pravilan porast zrelosti s dubinom. Iz zrelosnih profila procijenjen ulaz matičnih stijena u naftni prozor u Savskoj depresiji nastupa na dubini od cca 2 200 m, što je u suglasnosti s geotermičkim gradijentima (4-5 °C/100 m) ovog područja. Ispitivanja su pokazala se identificirane matične stijene u Savskoj depresiji nalaze u zreloj, katagenetskoj fazi pretvorbe, tj. stadiju generiranja naftnih ugljikovodika.

3.4 Optička ispitivanja organske tvari

Metode optičke mikroskopije korištene su također za determinaciju tipa i zrelosti organske tvari. Rezultati ovih ispitivanja nadopunjuju rezultate prethodnih kemijsko-fizičkih određivanja. Optička istraživanja

maceralnog sastava kerogena omogućili su detaljniju odredbu.

Uzorci izdvojenih kerogena ispitivani su u prolaznoj svjetlosti mikroskopa i utvrđen je prevladavajući udio amorfnog kerogena (90 - 100%) (Tablica 3). Udio lptinitnih macerala je nizak, a postojanje terestričnog vitrinita nije utvrđeno niti u jednom uzorku. Amorfni kerogen vidljiv na mikroskopskim fotografijama (Slika 6, 7 i 8) ukazuje na vodikom bogati kerogen, čije porijeklo su marinske alge, lipidne ćelije bakterija, kao i biljni voskovi i smole. Na fotografijama osim amorfne organske tvari vidljive su također okruglaste, crne nakupine, koje predstavljaju framboidni pirit. Prisutnost piritu uobičajena je karakteristika anoksičnosti taložnog okoliša, što je osiguralo dobru očuvanost prekursora. Ovaj tip kerogena smatra se dobrim izvorom naftnih ugljikovodika.

Zrelost organske tvari procijenjena je iz boje palinomorfa u prolaznoj i fluorescentnoj svjetlosti mikroskopa. Boja u prolaznoj svjetlosti izražena je numeričkim vrijednostima kao termički alteracijski indeks (TAI). Korištena je Staplinova (1969) skala s vrijednostima u rasponu od 1 do 4, a boja fluorescencije prikazana je opisno.

Vrijednosti TAI ispitivanih kerogena u granicama od 2⁺ do 3 mijenjaju se s dubinom (Tablica 3). Boja fluorescencije također se mijenjala od žuto-narančaste, žuto-smeđe i smeđe, da bi na dubini od 2 906 m došlo do potpunog gašenja fluorescencije, što je rezultat relativno visokog stupnja termičke izmijenjenosti.

Izrada profila zrelosti organske tvari u ispitivanim sedimentima provedena je konverzijom vrijednosti TAI u vitritnu refleksiju (R_v , %) (Tablica 3). Profil zrelosti (Slika 9) pokazuje pravilan rast zrelosti s dubinom, koji korespondira s profilom zrelosti pirolitičkog maturaacijskog parametra T_{max} . Moguće je zaključiti da su

Tablica 2. Rezultati Rock Eval pirolize uzoraka mehaničkih jezgara, Žutica -1 zapad

Jezgrovani interval (m)	C _{org} (%)	S ₁ mg HC g st	S ₂ mg HC g st	S ₃ mg CO ₂ g st	T _{max} (°C)	PI	S ₂ S ₃	HI mg HCg C _{org}	OI mg CO ₂ g C _{org}	Ekst. (ppm)
2 542,0 - 2 545,5 I	0,31	0,20	1,48	0,26	439	0,12	5,69	477	84	766
II	1,51	0,73	8,62	0,42	436	0,08	20,52	571	28	
2 577,2 - 2 579,4 I	1,42	0,56	7,04	0,35	437	0,07	20,11	496	25	
II	0,72	0,36	3,44	0,29	438	0,09	11,86	478	40	
2 731,0 - 2 34,0 I	2,46	3,35	9,87	0,45	434	0,25	21,93	401	18	7 980
I (E)	1,83	0,18	6,47	0,47	437	0,03	13,77	354	26	
II	3,17	3,26	14,93	0,41	434	0,18	36,41	471	13	
II (E)	2,38	0,20	10,27	0,44	438	0,02	23,34	432	18	9 560
III	1,61	1,20	6,18	0,39	437	0,16	15,85	384	24	
III (E)	1,34	0,15	4,73	0,38	438	0,03	12,45	353	28	
2 820,7 - 2 823,6 I	0,99	0,70	2,67	0,41	442	0,21	6,51	270	41	
II	0,98	0,76	2,80	0,48	441	0,21	5,83	286	49	2 120
2 904,5 - 2 906,5 I	0,55	0,54	1,23	0,35	443	0,31	3,51	224	64	
II	0,43	0,41	0,96	0,24	442	0,30	4,00	223	56	

(E) - ekstrahirani uzorak

Tablica 3. Maceralni sastav i stupanj zrelosti

INTERVAL (m)	MACERALNI SASTAV (vol. %)				STUPANJ ZRELOSTI		
	Amorfno	liptiniti	vitritini	inertiniti	%Ro*	TAI	FC
2 542 - 2 545 IIm	100	Tr Ld,Di	-	-	0,62	2+	Y(L) YO(A)
2 577 - 2 579 Im	90	10 Ld,Di	-	-	0,64	2+	Y(L) YO(A)
2 731 - 2 734 IIm	100	Tr Ld,Di	-	-	0,73	2+-3-	Y(L) Y-B(A)
2 820 - 2 823 Im	100	Tr	-	-	0,83	3-	O(L) B(A)
2 904 - 2 906 Im	100	-	-	-	1,10	3	NF(A)

* konverzija TAI u R_o

KRATICE:

Tr tragovi

Di dinoflagelata

Ld liptodetrinit

L liptinit

A amorfno

Y žuto

YO žutonarančasto

O narančasto

OB narančastosmeđe

B smeđe

NF ne fluorescira

KONVERZIJA:

TAI - %Ro

2- 0,35 - 0,45

2 0,45 - 0,55

2+ 0,55 - 0,70

3- 0,70 - 0,95

3 0,95 - 1,25

naslage u intervalu od 2 542 do 2 904 m nalaze u zreлом stadiju termičke izmjene tj. u naftnom prozoru. Procijenjena dubina ulaza sedimenta bušotine Žutica -1 zapad u naftni prozor, a koristeći refleksiiju vitritina od 0,6% R_o je na dubini od 2 250 m kada započinje generiranje ugljikovodika, a u suglasnosti je sa zrelosti matičnih stijena ovog dijela Savske depresije.

3.5 Matematičko modeliranje

Novi trendovi u istraživanju ugljikovodika usmjereni su na kvantitativno modeliranje bazena, tj. procjenu količine ugljikovodika u novim, neotkrivenim područjima, iako su primjenjivi i na starije lokalitete s većim brojem mjerenih podataka. Modeliranje predstavlja nastavak postojećih istraživačkih koncepata i daje odgovor na pitanje gdje, zašto, kada i koliko se ugljikovodika generiralo i akumuliralo na određenom prostoru. Prvi matematički model u istraživanju ugljikovodika potječe iz ranih 70-tih godina. Lopatin⁸ je uveo model predviđanja zrelosti organske tvari kao funkciju vremena i temperature, tzv. vremensko - temperaturni indeks (TTI). U razradi modela korištena je Arrheniusova kemijsko-kinetička teorija koja pokazuje eksponencijalnu ovisnost brzine kemijske reakcije i temperature:

$$k = A \exp^{-Ea/RT}$$

K konstanta brzine kemijske reakcije (1/ milijun godina)

A frekvencijski faktor (1/ milijun godina)

Ea energija aktivacije

R konstanta za idealne plinove

T temperatura (K)

tj. porast temperature za svakih 10 °C udvostručuje brzinu kemijske reakcije. Lopatinova metoda kao i noviji modeli baziraju se na rekonstrukciji depozicijskih i tektonskih odnosa određene geološke formacije. Koristenjem dubine zalijeganja, geološke starosti i geotermičkog gradijenta dobiju se međusobni odnosi važni za ocjenu termodinamičkih karakteristika sedimentnih naslaga.

Služba istraživanja INA-Naftaplina posjeduje računalni program BasinMod®, koji se sastoji od modela zrelosti i geološkog modela. U geološkom modelu posebno značenje imaju vremensko-stratigrafski podaci, koji omogućuju dobivanje modela povijesti zalijeganja (burial history curves). Pri izradi modela unose se podaci o stratigrafiji, litologiji, debljini pojedinih naslaga, kao i vremenu njihovog taloženja. Istovremeno program nudi niz opcija o litološkim, fizičkim i termičkim karakteristikama stijena. Nakon izrade ovog modela pristupa se izradi modela zrelosti, i oni se međusobno pridružuju. Vrlo bitan parametar je geotermički gradijent, budući da omogućuje izradu izotermi, koje s krivuljama zalijeganja definiraju vrijeme i temperaturne intervale unutar sedimenta.

Zrelosni profil dobiven na temelju numeričkih i mjerenih vrijednosti, a koristeći geotermički gradijent od 4,2 °C/100 m pokazuje pravilan rast zrelosti s dubinom (Slika 9). Sedimenti u bušotini Žutica -1 zapad dostižu početnu ranu zrelost (0,5% R_o), tj. ulaz u naftni prozor na dubini od 1 888,9 m, a srednju zrelost (0,7% R_o) na 2 510,5 m. Iz krivulja tonjenja (Slika 10) bilo je moguće procijeniti da su matične stijene Prečac formacije, badenske starosti dostigle rano generiranje ugljikovodika tijekom kasnog miocena, u periodu između 5,71 i 5,30 milijuna godina. Matične stijene Prkos, formacije, donjopanonske starosti dostigle su ranu zrelost na prijelazu iz gornjeg miocena u pliocen (prije 5,30 - 4,54 milijuna godina).

3.6 Određivanje topive organske tvari bitumena

Kvantitativno određivanje topive organske tvari, bitumena u uzorcima stijena provedeno je ekstrakcijom pomoću organskih otapala. Usitnjeni uzorak stijene, cca 50 g podvrgnut je djelovanju kloroforma u aparaturi po Soxhletu u vremenu od 8 do 24 sata. Nakon ekstrakcije izdvojeno je otapalo vakuumskom destilacijom, a količina bitumena preračunata je na količinu stijene

Tablica 4. Rezultati određivanja grupnog sastava bitumena Žutica-1 zapad i nafte Žutica

Interval (m)	Ekstrakt (ppm)	alkani (%)	aromati (%)	smole (%)	asfalteni (%)
2 542 - 2 545	722	45,8	18,2	27,8	8,2
2 731 - 2 734	7 980	45,3	18,0	26,5	10,2
nafta Žutica	-	60,5	25,7	12,2	1,6

podvrgnute ekstrakciji. Sadržaj ugljikovodika ispitivanih uzoraka varirao je između 766 i 9 560 ppm (Tablica 2.), a najveću koncentraciju bitumena sadržavali su uzorci iz jezgre, interval 2 731 - 2 734 m. Visoke koncentracije ugljikovodika u ovom intervalu su rezultat vrlo dobrog generirajućeg potencijala i zrelosti matičnih stijena koje se nalaze u stadiju generiranja ugljikovodika.

3.7 Određivanje glavnih grupa spojeva u bitumenu i nafti

Glavne grupe spojeva u bitumenu i naftama su zasićeni i aromatski ugljikovodici, te smole (NSO-komponente) i asfalteni. Njihovi međusobni odnosi važni su parametri u ocjeni porijekla i zrelosti ugljikovodika, omogućuju procjenu duljine migracijskih tokova, a koriste se i pri utvrđivanju izmijenjenosti, degradaciji ugljikovodika u akumulacijama.

Odvajanje grupe komponenata provodi se metodom kromatografije na stupcu, koja se temelji na principu različite sposobnosti apsorpcije glavnih grupa spojeva i njihovom izdvajanju pomoću raznih organskih otapala. U prvoj fazi odvajaju se asfalteni, a zasićeni i aromatski ugljikovodici i smole kvantitativno se prenose na kolonu s adsorbentima. Obzirom na polarost, srodni kemijski konstituenti se zatim eluiraju (ispiru) organskim otapalima i to n-heksanom, benzenom i smjesom benzena i metanola. Iz odvojenih skupina spojeva uklanja se organsko otapalo i kvantitativno određuje udio svake skupine spojeva.

Rezultati određivanja skupnog sastava bitumena pokazuju međusobnu sličnost. (Tablica 4). Koncentracije ugljikovodika dostižu cca 64%, međutim udio neugljikovodičnih komponenti, smola i asfaltena je visok. Dobiveni odnos komponenata uobičajeno je svojstvo bitumena izdvojenih iz matičnih stijena u kojima nije započeo proces migracije. Za usporedbu prikazan je i grupni sastav uzorka nafte Žutica (Barić i dr., 1998.), u kojem je udio smola i asfaltena znatno manji u odnosu na bitumene. Poznata je međutim činjenica da se migracijom povećavaju koncentracije zasićenih i aromatskih ugljikovodika, a visokomolekularne komponente obzirom na ograničenu pokretljivost i apsorpciju uz mineralni matriks zaostaju u matičnim stijenama (Tissot & Welte).¹⁰

3.8 Plinsko-kromatografska ispitivanja bitumena i nafte

Za određivanje molekularnih karakteristika bitumena i nafte korištena je tehnika plinske kromatografije. Ovom tehnikom identificirane su pojedinačne molekule u frakciji zasićenih ugljikovodika. Analize su se provodile

Tablica 5. Rezultati plinsko-kromatografskih analiza bitumena, Žutica - 1 zapad i nafte Žutica

	Jezgrovani interval (m)			Žutica
	2 542 - 2 545	2 731 - 2 734	2 820 - 2 823	
bitumen i nafta				
n-alkani (%)	80,43	77,14	74,79	60,29
izo - alkani (%)	19,58	22,85	25,21	39,71
Pr/C ₁₇	0,64	0,54	1,35	0,82
Ph/C ₁₈	0,92	0,94	1,06	0,86
Ph/Pr	0,89	0,61	1,54	1,07
Raspon HC	C ₁₄ -C ₃₂	C ₁₃ -C ₃₃	C ₁₄ -C ₃₃	C ₆ -C ₃₃

na plinskom kromatografu firme Perkin Elmer s kapilarnom kolonom.

Plinsko - kromatografskoj analizi podvrgnuti su bitumenu i nafta Žutica. Rezultati analiza bitumena pokazali su manje razlike u duljini ugljikovodičnog lanca, udjelima n- i izoalkana, te molekularnim odnosima Pr/C₁₇, Ph/C₁₈ i Pr/Ph. Ove razlike vidljive su i iz plinskih kromatograma (Slika 11). Određena neujednačenost molekularnih razdioba bitumena je rezultat manjih razlika njihovih prekursora. Molekularna razdioba bitumena iz intervala 2 820 - 2 823 m s povećanim udjelom izoprenoida pokazatelj je povećanog udjela lipidnih terigenih komponenata.² Ugljikovodična razdioba u suglasnosti je s determiniranim tipom organskog facijesa. Plinsko-kromatografski profili bitumena uspoređeni s profilom nafte Žutica ne pokazuju identičnost ugljikovodične raspodjele. Najveću sličnost s naftom Žutica pokazuje bitumen izdvojen iz intervala 2 731 - 2 734 m. Rezultati upućuju na pretpostavku da nafta u ležišnim stijenama polja Žutica predstavlja mješavinu ugljikovodika generiranih u obližnjim matičnim stijenama, koje pokazuju manje razlike u tipovima i zrelosti prekursora. Tijekom migracijskih procesa dolazi međutim do izmjene kemijskih sastava ugljikovodika, a dodatne promjene odvijaju se miješanjem ugljikovodika u ležišnim stijenama.

4. Zaključak

Sedimenti Prkos i Prečec formacije, donjopanonske i badenske starosti iz intervala 2 522,4 - 2 906,5 m bušotine Žutica -1 zapad podvrgnuti su geokemijskom ispitivanjima. Mehaničke jezgre iz intervala 2 542,0 - 2545,5 m i 2 577,0 - 2 579,4 m su kompaktni tamnosivi do crni lapori povećane karbonatnosti. Na većim dubinama u laporima se povećava udio pjeskovitih

komponentata, što se odrazilo smanjenom količinom organske tvari, manjom izmjenom organskog facijesa i nižim generirajućim potencijalom.

Ispitivani sedimenti pokazali su povećane količine organske tvari, a maksimalna vrijednost C_{org} od 3,17% izmjerena je u jezgri 2 731,0 - 2 734,0 m. Rock Eval piroлиза utvrdila je postojanje matičnih stijena, međutim promjenljivog generirajućeg potencijala koji varira u granicama od 1,37 do 14,93 mgHC/g stijene. Neujednačena generirajuća sposobnost sedimenata je rezultat promjenama uvjeta tijekom sedimentacije. Organski facijes matičnih stijena određen iz pirolitičkih parametara, vodikova i kisikova indeksa i optičkih analiza pokazao je predominaciju vodikom bogatog lipidnog kerogena tipa II. U sedimentima na dubinama većim od 2 820,7 m dolazi do manje izmjene tipa kerogena, budući da se povećava udio terigenih komponenata i kerogen je mješavina tipa II i III, niže generirajuće sposobnosti. Ispitivani sedimenti su dobre matične stijene, a vodikom bogati kerogen, izvor je naftnih ugljikovodika.

Zrelost organske tvari određen je iz pirolitičkih (Tmax) i optičkih (TAI) maturacijskih parametara. Profili zrelosti pokazuju pravilan rast zrelosti s dubinom i determinirane naslage matičnih stijena dostigle su naftni prozor, katagenetski stupnj termičke pretvorbe. Procijenjen ulaz sedimenata bušotine Žutica -1 zapad u naftni prozor odvijao se na dubini od 2 250 m. Povoljan tip i zrelost organske tvari odrazio se povećanom količinom ugljikovodika, bitumena. Izdvojeni bitumeni uspoređeni s naftom polja Žutica pokazali su povećani udio visokomolekularnih smola i asfaltena, a smanjenu koncentraciju alkanskih i aromatskih komponenata u odnosu na ispitivanu naftu. Postojeće razlike su rezultat povećane apsorpcije smolastih i asfaltenskih komponenti uz matične stijene, kao i smanjene migracijske sposobnosti.

Molekularne karakteristike bitumena također su neujednačene, a rezultat su manjih razlika tipova i zrelosti prekursora. Korelacija osnovnih i molekularnih parametara bitumena i nafte Žutica pokazala je također različitost, što je moguće tumačiti kemijskim izmjenama sastava ugljikovodika tijekom migracijskih procesa iz obližnjih prekursora, koji su različitih tipova i zrelosti organskog facijesa, kao i procesima miješanja ugljikovodika u samom ležištu.

Ovim radom utvrđen je kompleks sedimenata u stadiju generiranja ugljikovodika. Geološkim i geofizičkim metodama moguće je utvrditi regionalnu rasprostranjenost ovih matičnih stijena, koji osiguravaju određivanje volumnih karakteristika sedimenata, kao i procjenu njihovih stvarnih generirajućih sposobnosti.

Zahvala

Zahvaljujem dr. sc. Gertrud Barić iz INA Industrija nafte, d.d. na konstruktivnoj kritici i pomoći da napišem ovaj članak, također zahvaljujem i kolegama Goranu Mikšiću iz INA naftaplina na poticaju za pisanje članaka, te firmi ECOINA d.o.o.



Autor:

Ratko Vasiljević, grad. eng., ECOINA ltd, rvcro@yahoo.co.uk

UDK : 550.8 : 553.98 : 550.4 : 665.637.8

550.8	geološka istraživanja
553.98	ležišta nafte i plina
550.4	geokemija
665.637.8	bitumen