

BRANIMIR S. JOVANČIĆEVIĆ^{1,2}
ALEKSANDRA M. ŠAINOVIĆ¹
OLGA G. CVETKOVIĆ²
IVAN T. FILIPOVIĆ³
PETAR M. AŠANIN⁴
DRAGOMIR K. VITOROVIĆ^{1,2}

¹Hemijski fakultet, Univerzitet u
Beogradu, Beograd
²Centar za hemiju, IHTM,
Beograd
³Geozavod "Gemini", Beograd
⁴NIS "Jugopetrol-nafta", Beograd

NAUČNI RAD

553.08+550.8.05:547+550.4 (497.11)

ISPITIVANJE PRETERCIJARNIH I TERCIJARNIH POVRŠINSKIH SEDIMENATA SRBIJE – ORGANSKO–GEOHEMIJSKA INTERPRETACIJA

U ovom radu ispitivani su uzorci površinskih sedimenata sa različitih lokaliteta Srbije i sadržajem od preko 0,5% organske supstance, koji su se prema starosti mogli svrstati u dve grupe: sedimentne stene pretercijarne i sedimentne stene tercijarne starosti. U njihovim metilen–hlorid – metanolskim ekstraktima određeni su grupni i specifični organsko–geohemijski maturacioni parametri da bi se proučilo da li postoji veza između starosti sedimenata i maturanosti njihove organske supstance. U tom smislu, utvrđeno je da postoji opšta direktna proporcionalnost. Međutim, nađeno je da grupni maturacioni parametri pokazuju bolju linearnu zavisnost kod mlađih, tercijarnih sedimenata. Naime, kod uzoraka pretercijarne starosti maturanost organske supstance u većoj meri se približavala određenoj graničnoj vrednosti što je doprinosilo smanjenju očekivane linearne zavisnosti njihovih grupnih maturacionih parametara. Ipak, ta zavisnost je sačuvana kod specifičnih maturacionih parametara (na primer: GPI; Fit/n–C18) koji se izrazitiše menjaju na višim stepenima maturanosti.

U traganju za komercijalnim ležištima nafte i gasa pronalaženje izvornih stena za naftu predstavlja jednu od najvažnijih karika. Doduše, u praksi se događa da se otkriju rezervoarske stene za naftu pre pronalaženja i definisanja izvornih stena. Međutim, ni u takvim slučajevima interes za otkrivanjem izvornih stena se ne smanjuje, jer bez toga je teško definisati naftni basen u celini.

Može se reći da je jedan od najvažnijih praktičnih zadataka organsko–geohemijskih ispitivanja, u suštini hemijskog proučavanja organske supstance sedimentnih stena, pronalaženje i definisanje izvornih stena za naftu. Da bi neka sedimentna stena bila i izvorna stena za naftu ona mora da zadovolji tri osnovna kriterijuma. Prvo, treba da sadrži određenu, minimalnu količinu organske supstance (u praksi se obično smatra da je to: Corg > 0,5%). Drugo, ta organska supstanca treba da bude na dovoljnom stepenu termičke maturanosti. Najzad, organska supstanca pored znatno manje količine bitumena najbolje je da se sastoji od kerogena tipa I i/ili II. Kerogen tipa III ima znatno manji, ili nema, potencijal za stvaranje ugljovodonika, a kerogen tipa IV nema ga uopšte. Ukoliko neka sedimentna stena sadrži organsku supstancu u količini koja je iznad minimalne i sastoji se pretežno od kerogena tipa I ili II, ali nije na zadovoljavajućem nivou maturanosti, ona se može okarakterisati samo kao "potencijalna izvorna stena za naftu". Praktični interes za pronalaženje ovakvog tipa izvornih stena znatno je manji [1–3].

Na maturanost organske supstance sedimentnih stena utiče više činilaca od kojih su najznačajniji: geološko vreme (odnosno starost sedimentnih stena), toplota, pritisak i mineralni katalizatori. Logično bi bilo da maturanost organske supstance bude proporcionalna starosti stena. Međutim, imajući u vidu činjenicu da na nju

utiče više činilaca, mogu se naći i starije sedimentne stene sa nezrelom organskom supstancom.

U ovom radu ispitivani su uzorci površinskih sedimenata Srbije sa preko 0,5% organske supstance koji su se prema starosti mogli svrstati u dve grupe: sedimentne stene pretercijarne starosti (21 uzorak), i sedimentne stene tercijarne starosti (11 uzoraka). Uzorci pretercijarne starosti bili su poreklom iz oblasti koje se mogu svrstati u tri geotektonske celine: Vardarska zona–složeni teran; Jadarski blok i Drinsko–ivanjički teran. Uzorci tercijarne starosti poticali su iz sledećih basena: Tamnavskog, Gornjomilanovačkog, Pranjanskog, Čačansko–kraljevačkog, Kruševačkog i Jarandolskog [4,5]. U svim uzorcima su određeni grupni i specifični organsko–geohemijski maturacioni parametri sa ciljem da se bliže prouči kakva je veza između starosti sedimenata i stepena maturanosti njihove organske supstance.

UZORCI I EKSPERIMENTALNI DEO

Spisak ispitivanih uzoraka površinskih sedimenata (sa dubine do 10 m) sa osnovnim geološkim podacima dat je u tabeli 1.

Sušenjem na 105°C u uzorcima je određena higroskopska vlaga. Pošto su iz uzoraka pomoću hlorovodonične kiseline (1:4) uklonjeni karbonatni minerali, mikrometodom po "Coleman"–u, određen je sadržaj organskog ugljenika.

Slobodni bitumen je izolovan ekstrakcijom po Soxhlet–u, azeotropnom smešom metilen–hlorida i metanola (tačke ključanja 37,5°C). Grupni sastav bitumena određen je hromatografijom na stubu. Frakcije su eluirane rastvaračima različite polarnosti i to zasićeni ugljovodonici petrol–etrom, a aromatični benzolom. Sadržaj frakcije NSO–jedinjenja određen je iz razlike između ukupnog bitumena i zbira masa dve eluirane frakcije.

Frakcija zasićenih ugljovodonika analizirana je pomoću gasnog hromatografa (GC analiza) Varian 3300 sa plameno–jonizujućim detektorom (FID) i kapilarnom kolonom (25,0 m x 0,33 mm), napunjenom nepolarnom fa-

Adresa autora: B. Jovančićević, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Akademski trg 12–16, p.pr. 158, 11001 Beograd
E–mail: bjovanci@chem.bg.ac.yu
Rad primljen: Oktobar 17, 2001
Rad prihvaćen: Decembar 20, 2001

Tabela 1. Spisak ispitivanih uzoraka sa osnovnim geološkim podacima

Table 1. List of the investigated samples with relevant geological data

Starost	Oznaka uzorka	Litološka pripadnost	Geotektonska celina/basen
P r e t e r c i j a r	1	Bituminozni krečnjak	Jadarski teran
	2	Crni metaglinac	Jadarski teran
	3	Alevrolit	Severni obod vardarske zone
	4	Peščar	Severni obod vardarske zone
	5	Glinac	Severni obod vardarske zone
	6	Peščar	Severni obod vardarske zone
	7	Glinac	Severni obod vardarske zone
	8	Peščar	Severni obod vardarske zone
	9	Peščar	Severni obod vardarske zone
	10	Alevrolit	Zapadni deo vardarske zone
	11	Alevrolit	Zapadni deo vardarske zone
	12	Laporoviti mikrit	Zapadni deo vardarske zone
	13	Kalkarenit	Zapadni deo vardarske zone
	14	Peskoviti krečnjak	Zapadni deo vardarske zone
	15	Alevrolit	Zapadni deo vardarske zone
	16	Glinac	Istočni deo vardarske zone
	17	Srednjezrni peščar	Istočni deo vardarske zone
	18	Glinac	Istočni deo vardarske zone
	19	Biomikrit	Južni deo vardarske zone
	20	Organogeni glinac	Južni deo vardarske zone
	21	Hlorit-sericitski škrljnjak	Drinsko-ivanjički teran
T e r c i j a r	22	Bituminozni glinac	Tamnavski neogen
	23	Laporoviti glinac	Tamnavski neogen
	24	Bituminozni glinac	Gornjomilanovački neogen
	25	Laporoviti glinac	Pranjanski basen
	26	Alevrolit	Čačansko-kraljevački neogen
	27	Alevrolit	Čačansko-kraljevački neogen
	28	Alevrolit	Čačansko-kraljevački neogen
	29	Glinac	Čačansko-kraljevački neogen
	30	Laminirani alevrolit	Kruševački neogen
	31	Sitnozrni peščar	Jarandolski neogen
	32	Krečnjak	Jarandolski neogen

zom BP-1. Kao noseći gas upotrebljen je vodonik. Homologi niz *n*-alkana, kao i izoprenoidni alifatični alkani C₁₉-pristan (Pr) i C₂₀-fitan (Fit), identifikovani su poređenjem retencionih vremena dobivenih pikova sa pikovima iz hromatograma standardne smeše *n*-alkana analizirane pod istim uslovima. Iz dobivenih hromatograma izračunati su Carbon Preference Index-*i* (CPI) i odnos Fit/*n*-C₁₈.

PRIKAZ REZULTATA I DISKUSIJA

Sadržaj organskog ugljenika i grupni organsko-geohemijski parametri koji se primenjuju pri procenjivanju maturanosti organske supstance sedimentata za sve uzorke ispitivane u ovom radu dati su u tabeli 2. Specifični parametri određeni na osnovu GC analize frakcija zasićenih ugljovodonika dati su u tabeli 3.

Za pojedine parametre iz tabela 2 i 3 poznate su uobičajene vrednosti, odnosno opsezi vrednosti koji su karakteristični za izvorne stene za naftu (parametri 2-4 iz table 2 i parametar 2 iz table 3) [1-3]. Ako se vrednosti dobivene za uzorke ispitivane u ovom radu uporede sa literaturnim podacima, može se zaključiti da iz grupe od dvadeset jednog uzorka sedimentnih stena pretercijarne starosti čak četrnaest ima karakteristike izvornih stena za naftu (uzorci 1, 3-9, 11, 12, 14, 16, 18 i 21). Iz grupe od jedanaest sedimentata tercijarne starosti samo četiri uzorka imaju sva četiri parametra u opsezima karakterističnim za izvorne stene (uzorci 26-29). Posebno bi trebalo istaći da skoro svi ispitivani uzorci iz grupe pretercijarnih sedimentata (izuzetak su uzorci sa oznakama 7 i 8, Tabela 3) imaju vrednost CPI-a u opsegu 0,80-1,20 koji se smatra "dovoljnim" za maturanost izvornih stena. S druge strane, čak 5 od 11 uzoraka tercijarne starosti ima vrednost ovog parametra van navedenog opsega (parametar 2 iz table 3). Takođe, uočljivo je da veći broj uzoraka pretercijarne starosti ima *n*-alkanski maksimum pomeren ka nižim članovima, C₁₈-C₂₂ (karakteristika maturanosti organske supstance), dok je kod uzoraka tercijarne starosti u raspodeli *n*-alkanskih homologa maksimum uglavnom na višim članovima, C₂₃-C₂₉.

Na osnovu vrednosti grupnih maturacionih parametara (parametri 2-4, Tabela 2), kao i na osnovu specifičnih maturacionih parametara (parametri 1 i 2, Tabela 3) može se izneti opšti sud da stariji, pretercijarni sedimenti sadrže organsku supstancu koja je na višem stepenu maturanosti od organske supstance koja se nalazi u mlađim, tercijarnim sedimentima.

Na slici 1 prikazani su korelacioni dijagrami izrađeni na osnovu grupnih parametara čije su vrednosti direktno proporcionalne stepenu maturanosti organske supstance sedimentata (sadržaj alkana, aromata, ukupni sadržaj ugljovodonika, sadržaj bitumena), i na osnovu vrednosti sadržaja organskog ugljenika, Corg.

Kod uzoraka tercijarne starosti, u svim slučajevima (ukupno šest korelacija), dobija se vrlo dobra, pozitivna

Tabela 2. Organsko-geochemijski grupni parametri
Table 2. Organic geochemical group parameters

Starost	Oznaka uzorka	Corg (%)	Bitumen (ppm)	CH (ppm)	CH (%)	Alkani (%)	Aromati (%)	NSO (%)
P r e t e r c i j a r	1	1,33	420,6	292,6	69,57	62,61	6,96	30,43
	2	1,03	193,2	103,6	53,62	45,65	7,97	46,38
	3	9,30	3360,9	1130,9	33,65	17,79	15,86	66,35
	4	2,00	648,0	178,1	27,48	11,54	15,94	72,52
	5	3,76	697,0	203,2	29,15	14,17	14,98	70,85
	6	5,87	2871,0	912,1	31,77	11,93	19,84	68,23
	7	1,92	693,0	239,4	34,54	14,54	20,00	65,46
	8	1,67	527,0	140,9	26,73	8,59	18,14	73,27
	9	0,55	464,3	186,8	40,23	18,07	22,16	59,77
	10	0,56	174,9	79,2	45,29	18,80	26,49	54,71
	11	0,64	635,7	582,7	91,66	40,83	50,83	8,34
	12	0,46	306,5	123,6	40,34	19,88	20,46	59,66
	13	0,68	185,1	79,3	42,85	23,81	19,04	57,15
	14	0,79	870,0	735,6	84,56	37,11	47,45	15,44
	15	1,11	149,8	117,7	78,57	75,00	3,57	21,43
	16	0,94	314,6	275,5	87,58	31,37	56,21	12,42
	17	0,57	207,4	116,1	55,96	30,59	25,37	44,04
	18	0,87	1585,9	243,6	15,36	9,89	5,47	84,64
	19	0,57	285,0	76,1	26,69	22,81	3,88	73,31
	20	1,68	178,0	94,9	53,34	44,17	9,17	46,66
	21	2,76	766,0	210,4	27,47	12,52	14,95	72,53
T e r c i j a r	22	4,78	304,6	72,5	23,81	9,52	14,29	76,19
	23	1,36	1018,7	595,9	58,50	43,20	15,30	14,50
	24	4,97	1929,6	719,7	37,30	24,60	12,70	62,70
	25	2,82	2397,0	278,1	11,60	7,25	4,35	88,40
	26	1,04	357,3	117,4	32,87	20,28	12,59	67,13
	27	0,69	839,9	265,4	31,60	21,77	9,83	68,40
	28	0,61	915,7	192,3	21,00	14,49	6,51	79,00
	29	1,51	1889,6	1770,6	93,70	64,70	29,00	6,30
	30	0,76	527,4	160,9	30,50	15,67	14,83	69,50
	31	1,30	2183,6	1562,2	71,54	38,70	32,84	28,46
	32	1,35	2005,3	1579,0	78,74	32,41	46,33	21,26
Uobičajene granice za izvorne stene		> 0,5	300–3000	> 100–260	20–60	/	/	/
Parametar:		1	2	3	4	5	6	7

Napomena: sadržaj organskog ugljenika (Corg), sadržaj bitumena i sadržaj ugljovodonika CH (ppm) dati su u odnosu na suv sediment, dok je sadržaj CH (%), sadržaj alkana, aromata i NSO-jedinjenja izražen u odnosu na organsku supstancu.

proporcionalnost. Kod uzoraka pretercijarne starosti između navedenih maturacionih parametara ne postoji značajnija linearna zavisnost. U korelacione dijagrame nisu uključene vrednosti za uzorke glinovitog tipa pošto se pretpostavlja da kod njih minerali svojim adsorpcijskim osobinama mogu značajnije da utiču na grupni sastav ekstrahovane organske supstance.

Samo na prvi pogled izgleda nelogično da uzorci na nižem stepenu maturanosti pokazuju ovakav trend. Međutim, ako se ima u vidu da je kod sedimenta koji sadrže organsku supstancu nižeg stepena maturanosti

ti, tj. kod sedimenta tercijarne starosti, proces zrenja u toku, onda i njihovi parametri zavisni od maturanosti u korelacione dijagramu pokazuju manju ili veću linearnu zavisnost. S druge strane, kod maturanijih uzoraka kod kojih se maturanost mnogo više približila nekom konačnom nivou, vrednosti maturacionih parametara značajno odstupaju od uređene linearne zavisnosti.

Kada su u pitanju specifični maturacioni parametri organske supstance pretercijarnih sedimenta nivo uređenosti je znatno viši. Na primer, ukoliko se međusobno korelišu odnosi CPI i $Fit/n-C18$ (parametri 2 i 3 iz tabele 3;

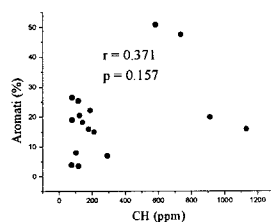
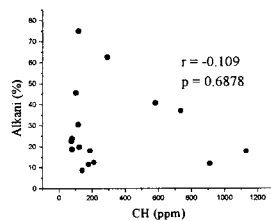
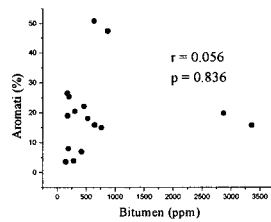
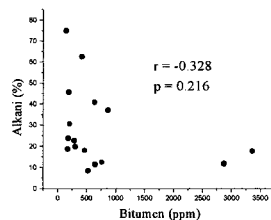
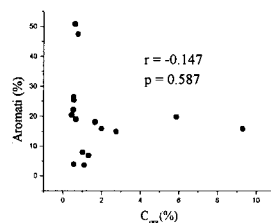
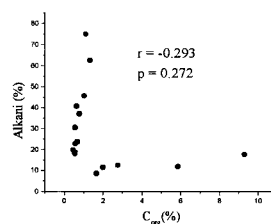
Tabela 3. Rezultati organsko-geohemijskih ispitivanja sedi-
menata – specifični parametri
Table 3. Results of sediment organic geochemical investiga-
tions – specific parameters

Starost	Oznaka uzorka	Najobilniji n-alkan	CPI	Fit/n-C ₁₈
Pretercijar	1	C ₂₀	0,96	NO
	2	C ₂₀	1,03	NO
	3	C ₂₅	1,04	0,83
	4	C ₂₇	0,83	0,22
	5	C ₂₀	0,82	0,15
	6	C ₂₄	0,81	0,35
	7	C ₂₀	0,70	0,26
	8	C ₂₀	0,69	0,22
	9	C ₂₁	1,16	NO
	10	C ₁₈	0,95	0,58
	11	C ₂₆	0,97	0,55
	12	C ₂₀	0,95	0,46
	13	C ₂₂	0,97	0,32
	14	C ₁₉	0,98	0,75
	15	C ₂₆	0,96	1,56
	16	C ₂₃	1,01	0,77
	17	C ₂₁	1,01	1,83
	18	C ₂₉	1,04	1,33
	19	C ₂₁ ; C ₂₂	1,16	1,45
	20	C ₂₂	1,01	1,68
	21	C ₁₉	0,99	0,82
Tercijar	22	C ₂₉	2,93	2,22
	23	C ₂₅	1,28	NO
	24	C ₂₇	1,50	0,94
	25	C ₂₀	0,63	2,00
	26	C ₂₀	0,93	0,82
	27	C ₂₂	1,13	1,92
	28	C ₂₉	1,13	0,64
	29	C ₂₇	1,04	0,45
	30	C ₂₅	1,07	0,44
	31	C ₂₃	1,25	→ beskonačno
	32	C ₂₉	1,12	→ beskonačno
Uobičajene granice za izvorne stene		/	0,80–1,20	/
Parametar:		1	2	3

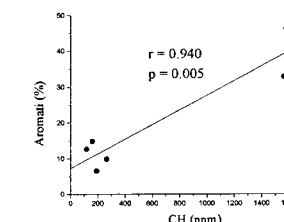
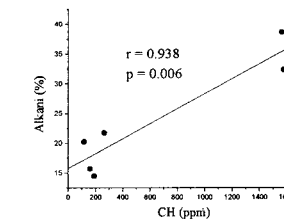
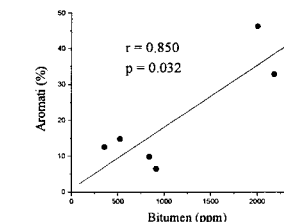
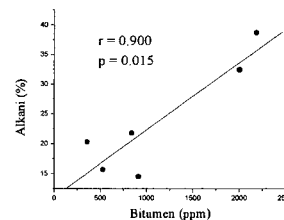
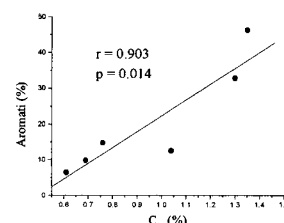
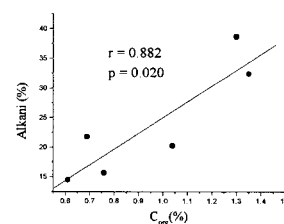
Napomena: NO – označava da parametar nije određen pošto jedinjenje čija je relativna koncentracija uključena u obrazac nije identifikovano.

Slika 2) dobija se vrlo dobra pozitivna korelacija ($r \approx 0,7$). Naime, vrednosti specifičnih maturacionih parametara se sporije menjaju. Drugim rečima, njihove vrednosti se menjaju u kasnijim stadijumima maturisanosti organske supstance, i pošto se one još nisu približile nekoj konačnoj vrednosti, odgovarajuće tačke u korelacionom dijagramu za veći broj uzoraka pokazuju viši stepen urednosti, odnosno viši stepen linearne zavisnosti.

Pretercijarni sedimenti



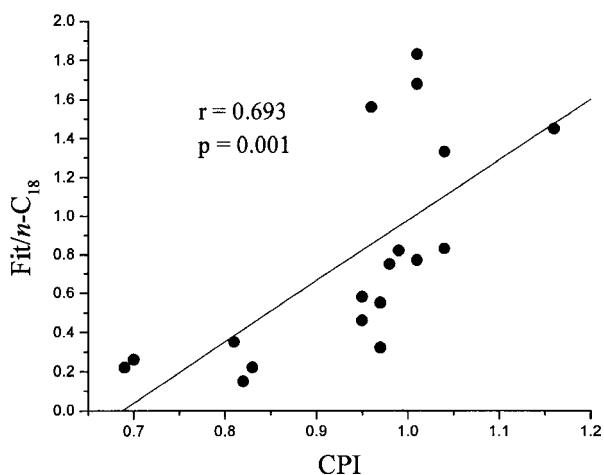
Tercijarni sedimenti



Slika 1. Međusobne korelacije grupnih maturacionih parametara.
Figure 1. Correlations of bulk maturation parameters.

ZAKLJUČCI

Na primeru površinskih sedimenata sa različitih lokaliteta Srbije pretercijarnih i tercijarnih formacija (21, odnosno 11 uzoraka) potvrđena je direktna proporcionalnost između starosti i stepena termičke maturisa-



Slika 2. Korelacija CPI – Fit/n-C₁₈ za uzorke sedimentnih stena pretercijarne starosti.

Figure 2. CPI-Fit/n-C₁₈ correlation for samples of pretertiary sediments.

nosti organske supstance. Grupni parametri koji su korišćeni za procenu maturanosti organske supstance pokazuju veću linearnu zavisnost kod mlađih sedimenata (Tercijar). Kod uzoraka pretercijarne starosti vrednosti

grupnih maturacionih parametara u većoj meri približile su se određenoj graničnoj vrednosti što je doprinelo gubljenju očekivane linearne zavisnosti. Ona je zadržana kod specifičnih maturacionih parametara (na primer: CPI; Fit/n-C₁₈) koji se intenzivnije menjaju na višim stepenima maturanosti organske supstance.

Iz ispitivanja opisanih u ovom radu proizilazi opšti zaključak da pri određivanju maturanosti organske supstance sedimentnih stena veću pažnju treba posvećivati specifičnim nego grupnim parametrima.

LITERATURA

- [1] B.P. Tissot and D.H. Welte, Petroleum Formation and Occurrence, 2nd Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 1984, 429-470
- [2] M.H. Engel and S.A. Macko, Organic Geochemistry: Principles and Applications, Plenum Press, New York, 1993, 397-415
- [3] M.L. Bordenave, Applied Petroleum Geochemistry, Editions Technip, Paris, 1993, 101-123
- [4] P. Ašanin, I. Filipović, D. Jovanović, B. Jovančićević i D. Vitorović, Vesnik (geologija) **48** (1998) 277
- [5] P. Ašanin, I. Filipović, D. Jovanović, B. Jovančićević i D. Vitorović, Energija, ekonomija, ekologija **4** (1999) 99

SUMMARY

INVESTIGATION OF PRETERTIARY AND TERTIARY SURFACE SEDIMENTS FROM SERBIA – ORGANIC GEOCHEMICAL INTERPRETATION

(Scientific paper)

Branimir Jovančićević^{1,2}, Aleksandra Šainović¹, Olga Cvetković², Ivan Filipović³, Petar Ašanin⁴, Dragomir Vitorović^{1,2}

¹Department of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade; ²Center of Chemistry, IChTM, Belgrade; ³Geozavod "Gemini", Belgrade; ⁴NIS "Jugopetrol-nafta", Belgrade

Samples of surface sediments originating from different localities in Serbia which contained more than 0.5 % organic matter were investigated in this paper. According to age, these samples were classified into two groups: sediments of pretertiary age and sediments of tertiary age. Bulk and specific organic geochemical parameters were determined for their methylene chloride-methanol extracts, aimed at controlling the relationship between the age of the sediment and the maturity of its organic substance. In this sense a general direct proportionality was observed. However, a better linear dependence of the bulk parameters was observed in the case of younger, tertiary sediments. That is to say, with samples of pretertiary age the organic matter maturity was approaching a definite limiting value, contributing to an inferior linear dependence of their bulk maturation parameters. Nevertheless, the dependence was found to be preserved with specific maturation parameters (e.g., CPI; Fit/n-C₁₈), the changes of which are generally more intensive at higher maturity degrees.

Key words: Sediments • Organic matter • Maturity • Pretertiary • Tertiary •

Ključne reči: Sedimenti • Pretercijarni • Tercijarni • Organske materije • Maturacija •