

UNIVERZITET U BEOGRADU  
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Nikoleta M. Aleksić

**TERMIČKA ZRELOST ORGANSKE  
SUPSTANCE I NAFTNO-MATIČNI  
POTENCIJAL ISTOČNE HERCEGOVINE**

doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Nikoleta M. Aleksić

**THE THERMAL MATURITY OF ORGANIC  
MATTER AND PETROLEUM-SOURCE  
POTENTIAL OF EAST HERZEGOVINA**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2021

**Mentor:**

Dr Aleksandar Kostić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Rudrasko-geološki fakultet  
Uža naučna oblast: Ekonomska geologija

**Članovi komisije za odbranu doktorske disertacije:**

Dr Aleksandar Kostić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Rudrasko-geološki fakultet  
Uža naučna oblast: Ekonomska geologija

Dr Rade Jelenković, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Rudrasko-geološki fakultet  
Uža naučna oblast: Ekonomska geologija

Dr Ksenija Stojanović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet  
Uža naučna oblast: Primenjena hemija

**Datum odbrane:** \_\_\_\_\_

## **Zahvalnica**

*Tema doktorske disertacije izabrana je u saglasnosti sa mentorom Prof. dr Aleksandrom Kostićem, a prihvaćena je i odobrena u januaru 2020. godine.*

*Posebnu zahvalnost dugujem profesoru Aleksandru Kostiću za vođenje, sugestije kao i veliku pomoć tokom terenskih i laboratorijskih ispitivanja, za dragocene savete, za savremenu literaturu ali i veliku podršku i razumevanje tokom pisanja doktorske disertacije.*

*Prof. dr Kseniji Stojanović izražavam zahvalnost na velikoj pomoći u pogledu organsko-geohemijskih analiza i tumačenja biomarkera ali i savetima tokom izrade i pisanja doktorske teze, kao i Prof. dr Radetu Jelenkoviću na podršci i korisnim savetima.*

*Veliku zahvalnost izražavam profesoru Nenadu Banjcu za početno upoznavanje terena i geotektonskog koncepta područja istočne Hercegovine tokom zajedničkog učešća na Projektu Rudarsko-geološkog fakulteta za potrebe „Jadran-Naftagasa“.*

*Kolegi Milošu Radonjiću, asistentu Rudarsko-geološkog fakulteta, dugujem zahvalnost za veliku pomoć tokom terenskih ispitivanja i prikupljanja uzoraka na prostoru istočne Hercegovine 2019. godine, pri čemu mi je njegovo poznavanje geodinamičkih prilika istražnog područja bilo od velike koristi. Takođe, izražavam zahvalnost kolegi Ivanu Kojiću sa Hemijskog fakulteta na urađenim ekstrakcijama bitumena.*

*Iskrenu zahvalnost dugujem porodici, prijateljima i kolegama koji su mi pružili veliku podršku i razumevanje tokom izrade i pisanja doktorske disertacije.*

*Nikoleta M. Aleksić*

## TERMIČKA ZRELOST ORGANSKE SUPSTANCE I NAFTNO-MATIČNI POTENCIJAL ISTOČNE HERCEGOVINE

**Sažetak:** Cilj istraživanja, obrade i interpretacije rezultata prikazanih u disertaciji je utvrđivanje termičke zrelosti organske supstance i naftno-matičnog potencijala sedimentnih stena na području istočne Hercegovine, primenom metoda pirolize Rock-Eval, organo-petrografskog proučavanja organske supstance u normalnoj svetlosti i fluorescenciji, koja je pored kvalitativne analize uključila posebno i refleksiju vitrinita. Osim toga, na osnovu organsko-geohemijskih analiza sagledane su karakteristike i poreklo ekstrahovanog bitumena metodom gasne hromatografije - masene spektrometrije, pri čemu su izvršene analize biomarkera kao geohemijskih indikatora. Tokom rada na doktorskoj disertaciji, prikupljeno je ukupno oko 100 površinskih uzoraka mezozojskih i kenozojskih sedimenata na terenu istočne Hercegovine, na kojima je urađano preko 130 različitih laboratorijskih analiza. Osim navedenih terenskih i laboratorijskih proučavanja, izvršeno je i softversko modelovanje moguće konsedimentacione i geotermičke evolucije sedimenata na osnovu usaglašavanja rezultata merenja i matematičkih proračuna refleksije vitrinita (model EASY %Ro). U prvom delu disertacije dat je prikaz geološke građe, geotermičkih karakteristika i geotektonske evolucije šireg područja istočne Hercegovine, sa posebnim osvrtom na geološki razvoj spoljašnjih Dinarida (Karbonatne platforme), kao i na naftno-geološke karakteristike regiona. Rezultati svih proučavanja i izvršenih ispitivanja omogućili su definisanje nivoa maturacije, moguće termičke evolucije, vrste i porekla organske supstance u čitavoj sekvenci analiziranih sedimenata istočne Hercegovine - od trijasa do neogena, kao i identifikaciju i karakterizaciju matičnih stena, odnosno njihovog naftno-matičnog potencijala.

**Ključne reči:** organska supstanca, termička zrelost, matične stene, naftni potencijal, refleksija vitrinita, piroliza Rock-Eval, biomarkeri, Karbonatna platforma, istočna Hercegovina.

**Naučna oblast:** Geologija

**Uža naučna oblast:** Ekonomska geologija

**UDK broj:**

**55(497.6-11 Istočna Hercegovina)**

**551.761**

**552.54:552.58**

**553:553.981/.982/.983**

**(043.3)**

## THE THERMAL MATURITY OF ORGANIC MATTER AND PETROLEUM-SOURCE POTENTIAL OF EAST HERZEGOVINA

**Abstract:** The main goal of the research, data processing and interpretation in the doctoral dissertation is determination of thermal maturity and petroleum-source potential of sedimentary rocks in East Herzegovina, using Rock-Eval pyrolysis, organo-petrographic examinations of organic matter in normal and fluorescent light, which included qualitative petrographic analysis and vitrinite reflectance measurements. Besides, characteristics and origin of extracted bitumen was also studied using gas chromatography - mass spectrometry, whereby analysis of biomarkers was used as geochemical indicator. During the PhD work, some 100 surface samples of Mesozoic and Cenozoic sedimentary rocks were collected in the area of East Herzegovina and during the analytical work, more than 130 analyses were performed on them. Besides field work and laboratory analyses, the software modelling of burial and geothermal history of the sediments was also performed by fitting the results of vitrinite reflectance measurements and calculations (model EASY %Ro). In the first part of the dissertation, geological setting, geothermal characteristics and geotectonic evolution of the area is shown, with the special focus on the geological evolution of the external Dinarides (Carbonate platform) and the petroleum-geological characteristics in the region. The results of the research and all analyses have led to defining the level of maturity, thermal evolution, type and origin of organic matter in the entire sequence of the analyzed sediments of East Herzegovina - from Triassic to Neogene, as well as to the identification and characterization of source rocks and their petroleum potential.

**Key words:** organic matter, thermal maturity, source rocks, petroleum potential, vitrinite reflectance, Rock-Eval pyrolysis, biomarkers, Carbonate platform, East Herzegovina.

**Scientific field:** Geology

**Scientific subfield:** Economic Geology

**UDC number:**

**55(497.6-11 Istočna Hercegovina)**

**551.761**

**552.54:552.58**

**553:553.981/.982/.983**

**(043.3)**

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. REGIONALNI GEOLOŠKI I NAFTNO-GEOLOŠKI PRIKAZ</b> .....	3
2.1 Evolucija šireg područja.....	5
2.2 Tektonske jedinice Dinarida.....	15
2.3 Geotermičke karakteristike.....	16
2.4 Naftno-geološke karakteristike.....	17
<b>3. GEOLOŠKA GRAĐA ISTRAŽNOG PODRUČJA</b> .....	21
3.1 Strukturno-tektonski sklop.....	21
3.2 Stratigrafsko-litološki prikaz.....	21
<b>4. METODIKA ISPITIVANJA TERMIČKE ZRELOSTI I NAFTNO-MATIČNOG POTENCIJALA</b> .....	25
4.1 Piroliza Rock-Eval.....	25
4.2 Organo-petrografske metode.....	31
4.3 Refleksija bitumena.....	36
4.4 Organsko-geohemijske metode.....	36
4.5 Modelovanje maturacije.....	40
<b>5. PREGLED IZVRŠENIH ISTRAŽIVANJA</b> .....	43
5.1 Primenjeni kriterijumi uzorkovanja.....	43
5.2 Prikupljeni uzorci i njihove karakteristike.....	43
5.3 Primenje metode ispitivanja.....	56
<b>6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I INTERPRETACIJA</b> .....	58
6.1 Pirolize Rock-Eval.....	58
6.2 Organo-petrografska ispitivanja.....	72
6.3 Organsko-geohemijska ispitivanja.....	96
<b>7. TERMIČKA ZRELOST ORGANSKE SUPSTANCE</b> .....	111
<b>8. NAFTNO-MATIČNI POTENCIJAL</b> .....	116
<b>9. ZAKLJUČAK</b> .....	124
<b>10. LITERATURA</b> .....	127

## 1. UVOD

Istražno područje istočne Hercegovine nalazi se u domenu spoljašnjih Dinarida na prostoru Karbonatne platforme, dok u geografskom smislu pripada južnom delu Republike Srpske (Bosna i Hercegovina). Istraživanja ovog terena vršena su od Gatačkog basena na severu do Trebinja na jugu, a obuhvatila su sedimente trijaskе, jurske, kredne, paleogene i neogene starosti. Na teritoriji istočne Hercegovine do sada nije izbušena ni jedna bušotina. U okviru ranijih naftno-geoloških istraživanja ovog područja vršena su 2D reflektivna seizmička ispitivanja bez istražnog bušenja. Preliminarna naftno-geološka i geohemijska ispitivanja u istražnom prostoru je krajem prošlog veka vršila američka kompanija „Amoko“ (6 seizmičkih profila i geohemijska ispitivanja površinskih uzoraka manjeg obima) kao i kompanija „Jadran-Naftagas“ 2016. godine, pri čemu ti rezultati nisu publikovani.

Cilj doktorske disertacije može se sagledati kroz više aspekata. Prvi obuhvata definisanje geološke evolucije šireg područja koji se odnosi na razvoj i formiranje spoljašnjih Dinarida (Karbonatne platforme), a potom i sagledavanje naftno-matičnog potencijala Albanije, Hrvatske i Italije i izvođenje korelacije njihovog genetskog modela sa modelom istočne Hercegovine i njenim mogućim naftno-matičnim potencijalom. U postojećem kontekstu geotektonskog modela koji se odnosi na stvaranje šireg regionalnog prostora, može se zapaziti da se pojedina naftna i gasna ležišta Albanije, Italije i Hrvatske nalaze u strukturno-tektonskim zonama koje su slične ili ekvivalentne onim prisutnim na prostoru istočne Hercegovine.

Takođe, pored sličnosti geotektonskog stvaranja i razvoja šireg regiona, na osnovu publikovanih podataka o maturaciji, utvrđene matične stene za naftu i gas na relevantnom području Albanije, Italije i Hrvatske predstavljene su sedimentima mezozojske starosti (trijas, donja jura i srednja kreda), dok su na prostoru istočne Hercegovine otkriveni ekvivalentni sedimenti iste starosti (trijas, jura i kreda). Kao jedna od polaznih hipoteza za istraživanje prostora istočne Hercegovine, pored ekvivalentnosti sa strukturno-tektonskim zonama i starosti matičnih stena za naftu i gas na širem području (Albanija, Hrvatska i Italija), jeste pojava sipeži nafte na Mišljenu (u blizini Trebinja) koja je u prošlosti bila eksploatisana primitivnim metodama.

Drugi i najvažniji aspekt predstavlja utvrđivanje termičke zrelosti i maturacionih zona sedimenata mezozoika i kenozoika primenom pirolize Rock-Eval kao i metodom refleksije vitrinita. Važan segment u okviru cilja doktorske disertacije je procena naftno-matičnog potencijala na prostoru istočne Hercegovine utvrđivanjem tipa i količine kerogena na osnovu laboratorijskih ispitivanja uzorkovanih sedimenata pirolizom Rock-Eval i organo-petrografskim metodama koje su obuhvatile proučavanje disperzne organske supstance pod mikroskopom u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji. Poreklo bitumena izdvojenih ekstrakcijom određeno je na osnovu organsko-geohemijskih metoda, tačnije detaljnom analizom biomarkera kao geohemijskih indikatora.

Sumarni cilj istraživanja, obrade i intepretacije dobijenih rezultata je precizno definisanje termičke zrelosti organske supstance svih stratigrafskih jedinica (od trijasa do neogena), karkaterizacija mogućih matičnih stena, a potom i pouzdana procena naftno-matičnog potencijala na području istočne Hercegovine.

Teren istočne Hercegovine odlikuje se specifičnom građom pri čemu je pretežno ogoljen sa velikim brojem izdanaka. Istraživanje terena i uzorkovanje sedimenata na istražnom području obavljeno je tokom više od 30 dana 2019. godine. Za izradu doktorske disertacije prikupljeno je ukupno 96 površinskih uzoraka, uzetih sa 16 interesantnih lokaliteta istražnog područja: Klobuk, Župa, Sušica-Jazina, Avtovac, Bogdašići, Gornja Meka Gruda, Čepelica, Pridvorci, Todorčići, Simijova, Mišljen, Grab, Necvijeće, Bugovina, Kljen i Gacko. Uzorkovanje se odnosilo na moguće matične stene kao i na stene koje su pogodne za određivanje stepena zrelosti organske supstance i to pre svega na glinovite i laporovite sedimente, krečnjake tamnije boje, zaglinjene karbonate na kojima



se uočava organska materija u vidu tamnijih lamina. Prikupljeni uzorci odlikuju se pretežno tamno-sivim do smeđe sivim tankoslojevitim, pločastim do laminiranim krečnjacima sa jasno vidljivom organskom materijom, potom karbonatnim bituminoznim šejlovima, laporovitim sedimentima sa proslojcima uglja i ugljevitom glinom. Kod većine sedimenata posebno trijaskih i krednih prisutan je miris ugljovodonika na svežem prelomu. Krečnjak sa asfaltnom naftom uzorkovan je na području Mišljena, dok je sa površinskog kopa Gatačkog basena uzet uzorak uglja. Najveći broj sedimenata uzorkovan je u okviru kredne stratigrafske jedinice (turona) koja zauzima i najveće rasprostranjenje na istražnom području istočne Hercegovine.

Doktorska disertacija se sastoji od 10 poglavlja. Nakon uvoda, u drugom poglavlju dat je regionalno-geološki i naftno-geološki prikaz u okviru kojeg je opisana evolucija šireg područja, tektonske jedinice Dinarida kao i geotermičke i naftno-geološke karakteristike šireg područja. Treće poglavlje odnosi se na geološku građu istražnog područja gde je dat strukturno-tektonski sklop i stratigrafsko-litološki prikaz.

Četvrto poglavlje opisuje metodiku ispitivanja termičke zrelosti i naftno-matičnog potencijala gde su posebno opisane metode pirolize Rock-Eval, zatim organo-petrografske metode disperzne organske supstance koje uključuju i refleksiju vitrinita, metoda gasne hromatorgrafije sa masenom spektrometrijom, modelovanje maturacije kao i refleksija bitumena, dok je u petom poglavlju dat pregled izvršenih istraživanja koje uključuje primenjene kriterijume uzorkovanja, potom pregled prikupljenih uzoraka iz svih stratigrafskih jedinica na području istočne Hercegovine, kao i primenjene metoda ispitivanja.

Šesto poglavlje odnosi se na prikaz, obradu i interpretaciju rezultata dobijenih pirolizom Rock-Eval, zatim rezultata organo-petrografskih ispitivanja, organsko-geohemijskih analiza i modela maturacije (Easy %Ro). U sedmom poglavlju jasno je definisana termička zrelost organske supstance na osnovu prikazanih rezultata, dok se osmo poglavlje odnosi na sagledavanje naftno-matičnog potencijala sedimenata istočne Hercegovine. Deveto poglavlje se odnosi na konačni zaključak o termičkoj zrelosti i naftno-matičnom potencijalu na prostoru istočne Hercegovine, dok je u poslednjem, desetom poglavlju, dat spisak referenci korišćenih tokom izrade doktorske disertacije.

## 2. REGIONALNI GEOLOŠKI I NAFTNO-GEOLOŠKI PRIKAZ

Područje istočne Hercegovine pripada planinskom vencu Dinarida, tačnije spoljašnjih Dinarida, a obuhvata prostor Karbonatne platforme koja se pruža duž Jadranske obale (slika 1) i čiji delovi zalaze na teritoriju Italije, Slovenije, Hrvatske, Bosne i Hercegovine, Srbije, Crne Gore i Albanije (Vlahović *et al.*, 2005). Dinarski planinski venac pripada južnoj grani Alpida i sačinjen je od južne i jugozapadne naborno-navlačne structure (Marović, 2001). Pružanje Dinarida je takvo da su na zapadu i severozapadu u kontaktu sa Alpima, tačnije sa južnim Alpima izgrađenim od krečnjaka i zonom Karavanki, a potom na jugu prelaze u Helenide. Na istoku Dinaridi su jasno ograničeni dubokim rasedima prema Srpsko-makedonskoj masi, dok je na severu unutrašnja zona Dinarida uglavnom prekrivena mladim naslagama Panonskog basena (Marović, 2001). Teritoriji Srbije pripada istočni deo Dinarida, dok Republika Srpska, kao područje na kojem su vršena istraživanja prikazana u disertaciji pripada jugoistočnom delu Dinarida.

Dinaridi se pružaju na oko 650 km duž obale Jadranskog mora (slika 1) pravcem severozapad-jugoistok, od Julijskih Alpa na severozapadu, koji se prostiru na području Slovenije i Italije do masiva Šara-Korab u Makedoniji, gde imaju pravac sever-jug. Najviša planina Dinarida su Prokletije, koje se nalaze na granici istočne Crne Gore i severne Albanije, sa vrhom od 2694 m (Marović, 2001).

Dinaridi predstavljaju planinski sistem čije granice sa okolnim palninskim vencima nisu u potpunosti definisane, budući da su genetski povezane. U okviru klasičnog geosinklinalnog koncepta, Kober (1911) izdvaja dve "grane" na području Alpsko-Himalajskog pojasa pri čemu Dinaridi zajedno sa Apeninima, južnim Alpima i Helenidima pripadaju "južnoj grani", dok istočni Alpi i Karpati čine "severnu granu" pojasa.

Granica Dinarida prema Alpima nije u potpunosti jasna niti izdvojena. Jadransko-dinarska karbonatna platforma, paleogeografski pripada južnim Alpima, međutim, nasuprot tome pojedini geolozi (Carulli *et al.*, 1990; Placer, 1999) smatraju da se strukturna granica prostire duž istočne navlake kojoj pripadaju fragmenti Sava zone, sve do državne granice Slovenija-Italija. Izdvojena Sava zona (Haas *et al.*, 2000) nastala je kao rezultat postorogenog tektonizma u kenozoiku (Kazmer i Kovacs, 1985).

Jugozapadna granica između Dinarida i Jadranske ploče prekrivena je Jadranskim morem, pri čemu se između njih prostire Jadransko-jonska "foredeep" zona. Ova zona nije vidljiva na površini (duž obale Jadranskog mora), dok jugoistočno od skadarsko-pečkog raseda u Crnoj Gori, predstavlja najistaknutije područje Helenida (Hrvatović, 2005).

## Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine



**Slika 1.** Geografski prikaz pružanja planinskog venca Dinarida (Zafra, 2009).

Preuzeto sa: [https://sr.wikipedia.org/wiki//media/File:Dinaric\\_Alps\\_map\\_sr.svg](https://sr.wikipedia.org/wiki//media/File:Dinaric_Alps_map_sr.svg)

Hrvatović (2005) ističe da se najreprezentativniji izdanci paleozojskih i mezozojskih tektonostratigrafskih jedinica Dinarida nalaze na teritoriji Bosne i Hercegovine. Pored paleozojskih jedinica u strukturi Dinarida, dominantne su i alpske strukturno-stratigrafske jedinice, koje prema Suess (1893) takođe vode poreklo iz Tetisa.

S druge strane, planinski venac Dinarida nije u direktnom kontaktu sa Karpatima iako se nalaze u genetskoj vezi koja predstavlja rezultat delovanja istih procesa na tom području. Najseverniji delovi Dinarida su oko 400 do 500 km udaljeni od najjužnijih delova Karpatata, dok je između njih smešten Panonski basen (Hrvatović, 2005). Položaj Apenina, Alpa, Jadranskog basena kao i Karpatata u odnosu na Dinaride prikazan je na slici 2.



**Slika 2.** Današnji prostorni položaj Dinarida, Alpa, Karpata, Jadranskog basena i Dinarida. Preuzeto sa: <https://www.azu.hr/media/1101/1-min.png>

### 2.1. Evolucija šireg područja

Dinaridi predstavljaju krupnu geotektonsku jedinicu koja svojim najvećim delom leži diskordantno preko formacija nastalih usled formiranja superkontinenta Pangea. Planinski sistemi Alpa i Dinarida odlikuju se jedinstvenim tektonskim procesima i specifičnim razvojem facija. Slične karakteristike ta dva planinska venca predstavljaju rezultat duge geološke evolucije od perma do kvartara, koja je bila obeležena višestrukim fazama subdukcije, navlačenja i magmatizma (Čičić, 2002).

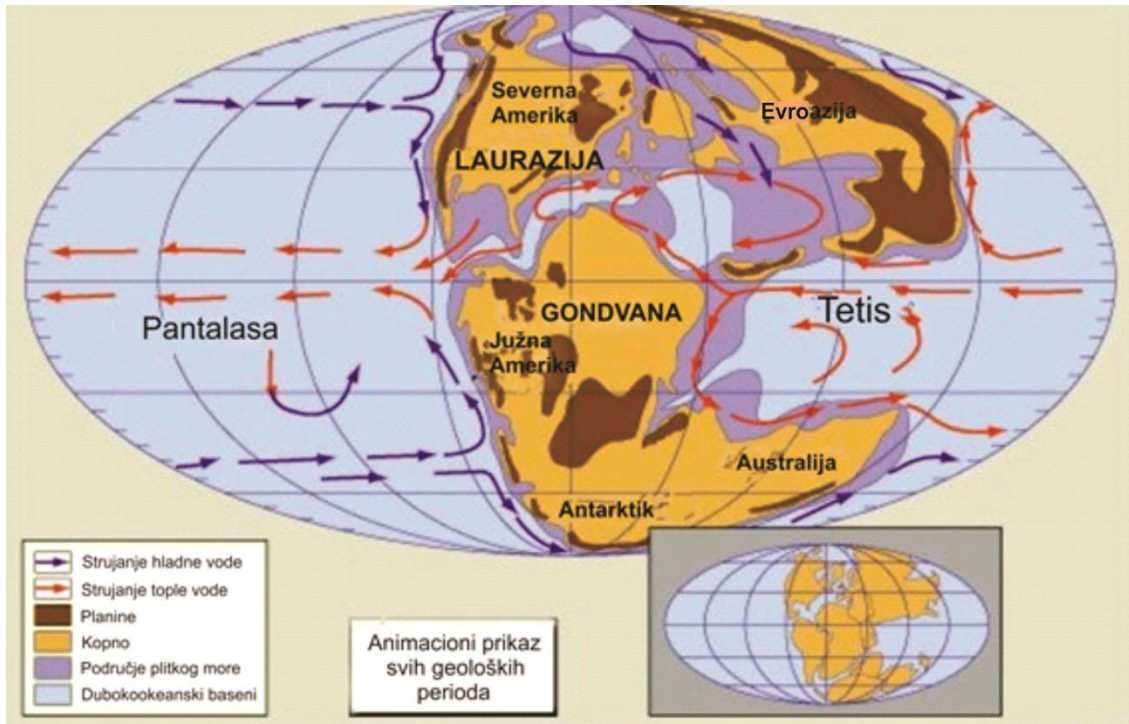
Pangea je u ranoj geološkoj prošlosti predstavljala superkontinent koji je obuhvatao gotovo sve kopnene mase na Zemlji. Bila je okružena globalnim okeanom zvanim Pantalasa (slika 3), a u potpunosti je oformljena tokom ranopermske epohe od pre 299 do pre 273 miliona godina (Encyclopedia Britannica). Superkontinet Pangea počeo je da se razdvaja pre oko 200 miliona godina tokom rane jure (od pre 201 do pre 174 miliona godina), na dva kontinenta: Lauraziju na severu i Gondvanu na jugu (slika 4), usled čega je došlo do stvaranja okeanskog prostora između njih, tzv. Paleotetisa odnosno Tetisa (Encyclopedia Britannica).



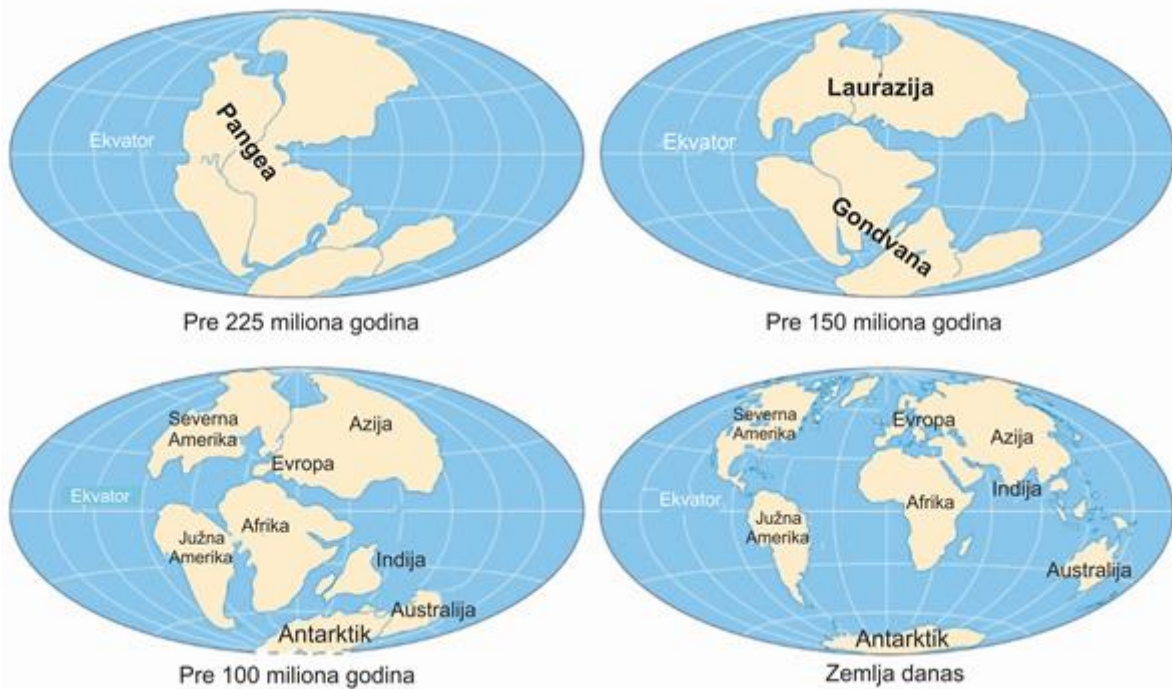
**Slika 3.** Izgled superkontinenta Gondvana tokom ranog trijasa (Scotese, 2001, modifikovano)

Preuzeto sa: <https://www.britannica.com/place/Pangea>

Tokom srednje jure usled tektonskih prilika koje su vladale na prostoru novonastalog superkontinenta Laurazije dolazi do njenog raspadanja i podele na dva dela: današnju Severnu Ameriku i Evroazijski kontinent (slika 4), koji je obuhvatao prostor Evrope i Azije, usled čega se istovremeno između ova dva dela formira tzv. centralni Atlanski okean (pre oko 180 miliona godina). Otvaranje Atlanskog okeana između Severne Amerike i Evroazijskog kontinenta rezultiralo je stvaranjem i Alpskog Tetisa, kao njegovog uskog ogranka, koji je imao kratku evoluciju tokom srednje i kasne jure i predstavljao je aktivnu zonu na obodu Evroazijskog kontinenta (Favre i Stampfli, 1992). Južni Atlanski okean otvorio se pre oko 140 miliona godina kada se Afrika odvojila od Južne Amerike (slika 5), dok u isto vreme dolazi do razdvajanja Indije od Antarktika i Australije i formiranja centralnog Indijskog okeana. Pre oko 80 miliona godina, Severna Amerika se odvojila od Evrope, Australija je počela da se odvaja od Antarktika, dok se Indija razdvojila od Madagaskara (slika 5). Nakon toga, (pre oko 50 miliona godina) dolazi do sudara Evroazije i Indije i formiranja Himalaja (Encyclopedia Britannica).

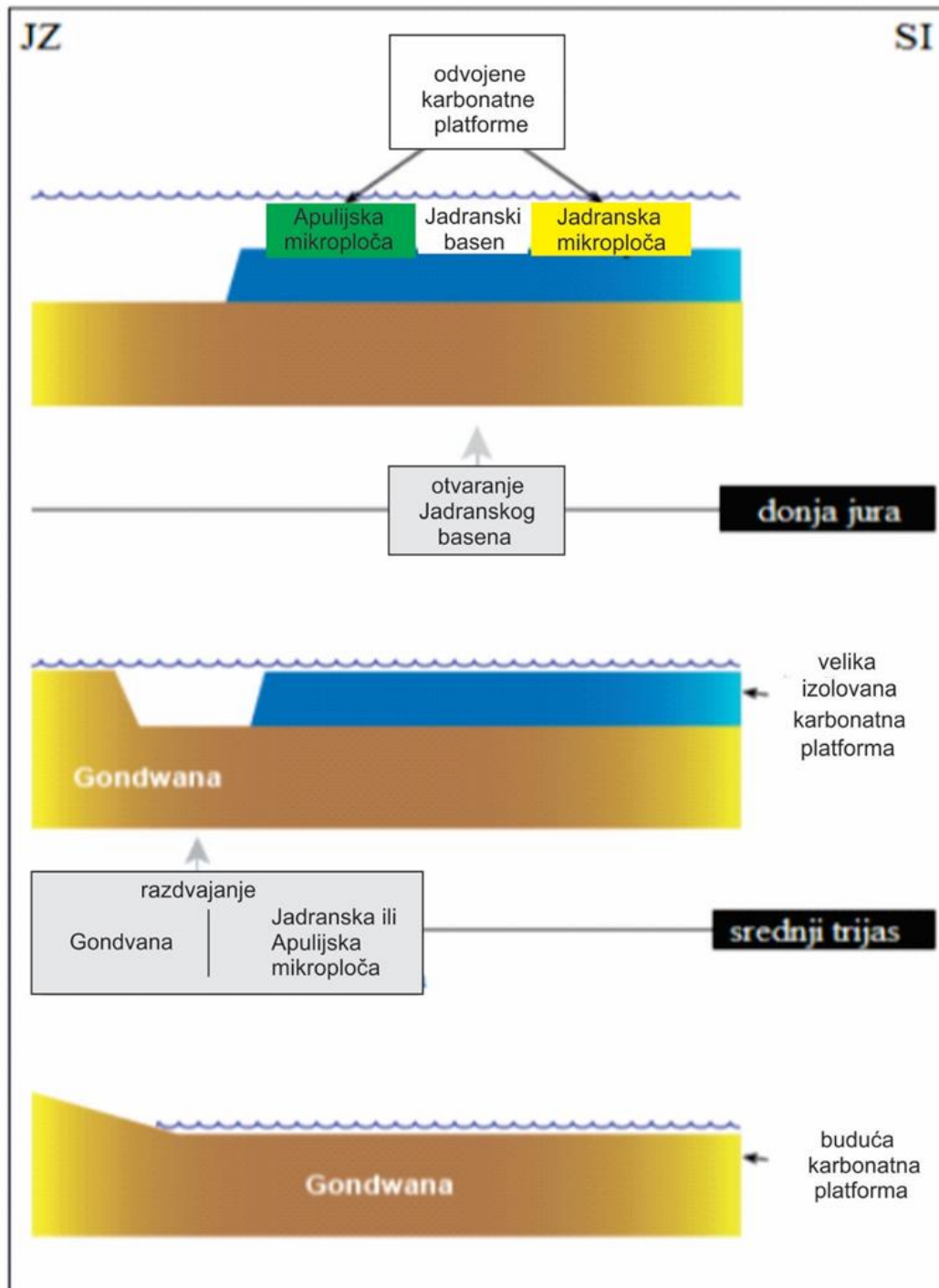


**Slika 4.** Izgled superkontinenta Pangea nakon razdvajanja na Lauraziju na severu i Gondvanu na jugu tokom kasne jure (Scotese, 2001, modifikovano). Preuzeto sa: <https://www.britannica.com/place/Pangea>

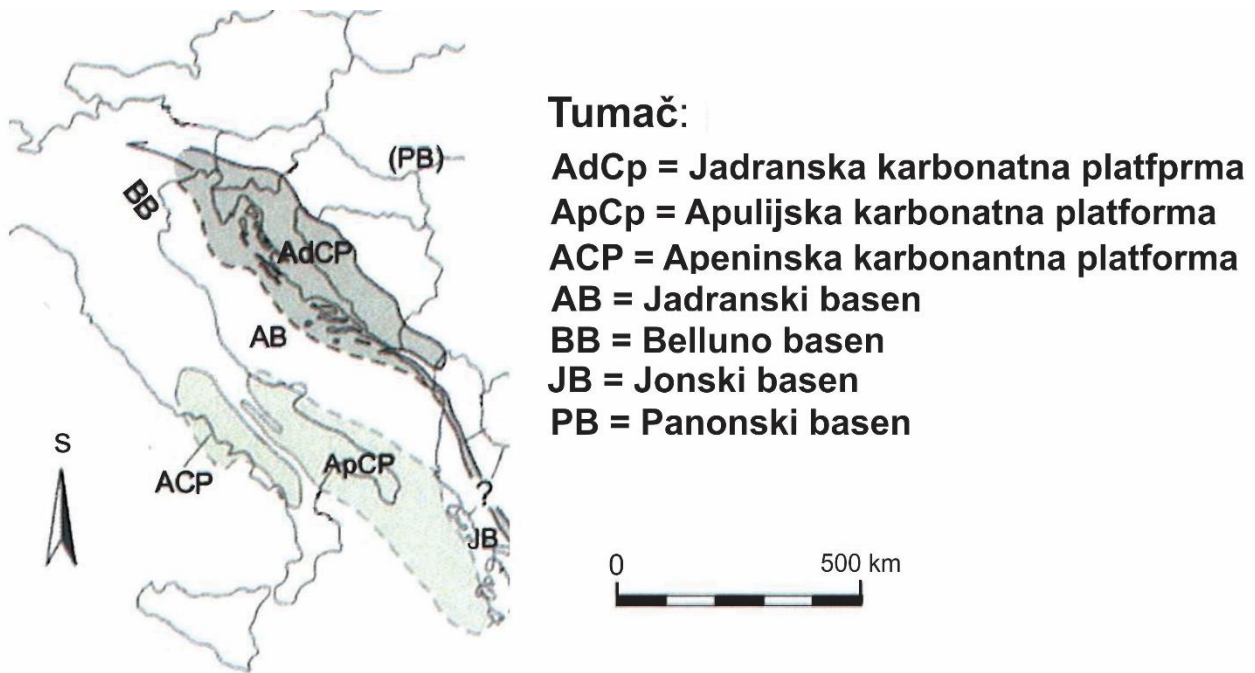


**Slika 5.** Izgled kontinentalnog razdvajanja Pangee od pre 225 miliona godina do danas. Preuzeto sa: <https://www.britannica.com/place/Pangea>, modifikovano.

Superkontinent Gondvana obuhvatao je Afrički kontinent, prostor današnje Južne Amerike, Antarktiku, Madagaskar, Australiju-Novu Gvineju i Novi Zeland na južnoj polulopti, Arabiju i Indiju. Početkom trijasa na prostoru Gondvane započeta je faza riftovanja, koja je praćena procesima regionalnog vulkanizma. Kao rezultat navedenih tektonskih aktivnosti na ovom prostoru, tokom srednjeg trijasa, došlo je do odvajanja severnog ruba Gondvane (severni rub Afričkog kontinenta), koji postaje veliko izolovano područje označeno kao Karbonatna platforma (slika 6).

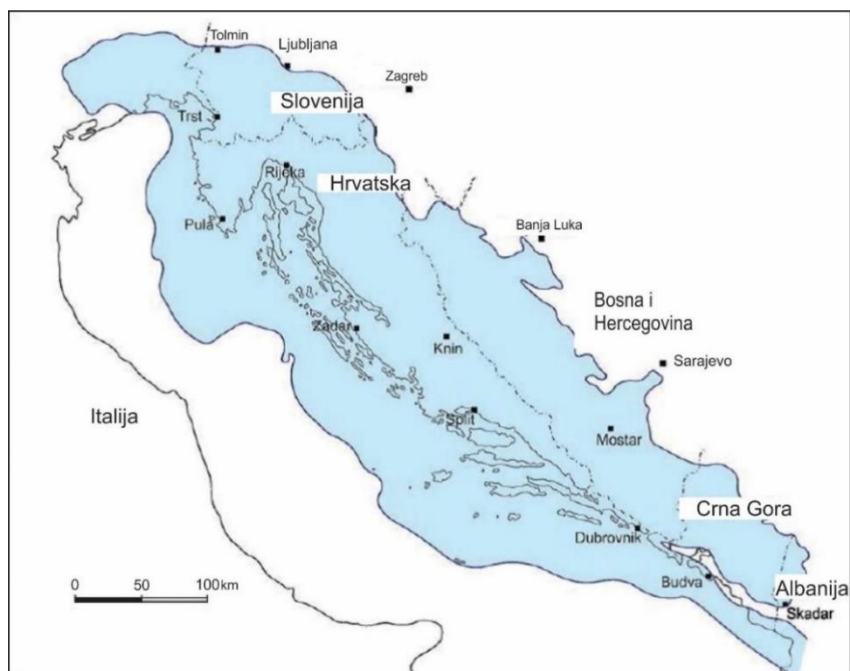


**Slika 6.** Shematski prikaz formiranja Jadranske i Apulijske karbonatne platforme nakon razdvajanja Gondvane (Vlahović et al., 2005, modifikovano).



**Slika 7.** Današnji položaj Jadranske, Apulijske i Apeninske karbonatne platforme sa izdvojenim dubokomorskim basenima (Vlahović *et al.*, 2005, modifikovano).

Najstarije stene na području Jadranske karbonatne platforme su karbonatni sedimenti gornjeg i srednjeg perma, preko kojih su se do srednjeg trijasa taložile silikatne i karbonatne naslage (Vlahović *et al.*, 2005). Tokom jure karbonatna platforma biva podeljena na tri mikroploče, odnosno na tri manje platforme: Jadransku, Apulijsku i Apeninsku (slika 7). Jadranska mikroploča, kao najveća od tri izdvojene jedinice, zauzimala je prostor od današnje severoistočne granice Italije do Turske. Shematski prikaz današnjeg položaja Jadranske karbonatne platforme dat je na slici 8.



**Slika 8.** Današnje površinsko rasprostranjenje Jadranske karbonatne platforme (Malvić *et al.*, 2015, modifikovano)



Od srednjeg trijasa na Jadranskoj platformi je vršena plitkovodna sedimentacija koja je praćena pojavom vulkanskih i vulkanoklastičnih stena čija starost datira iz ladinskog kata (Vlahović *et al.*, 2005). Taloženje plitkovodnih morskih sedimenata u domenu platforme, nastavljeno je i u juri i trajalo je sve do kraja krede. Tragovi snažnih procesa bioturbacije, koji svedoče o velikoj količini kiseonika na dnu, uočeni su u naslagama krečnjaka u severozapadnim delovima platforme, odnosno na prostoru današnje Hrvatske. Takođe, na tim delovima platforme utvrđena je pojava masivnih glinaca (Tišljar *et al.*, 2002). Gornja jura (oksford) karakteriše se kasnodijagenetskim dolomitima nastalim dolomitizacijom u već očvrslim krečnjacima uz prisustvo pomnih rastvora (Fuchtabauer, 1974). Početak krede na području Jadranske karbonatne platforme označen je ranodijagenetskim dolomitima koji su za razliku od kasnodijagenetskih, nastali dolomitizacijom još nevezanog sedimenta, odnosno istovremeno ili neposredno nakon njegovog taloženja (Illing *et al.*, 1965).

Schmid *et al.*, (2008) su u radu prikazali savremenu koncepciju strukturno-tektonskog razvoja Alpsko-Karpatsko-Dinarskog orogenog sistema koja je u ovoj disertaciji prihvaćena kao najverovatniji model. Prema tom modelu Dinaridi predstavljaju tektonsku jedinicu koja je nastala kao rezultat jakih deformacija na obodu Jadranske ploče. Kao što je već opisano, razdvajanjem Gondvane i Laurazije dolazi do stvaranja okeanskog prostora između njih koji je nazvan Paleotetis. Prema Schmid *et al.*, (2008), značajnu ulogu u stvaranju Alpsko-Karpatsko-Dinarskog orogenog sistema imaju okeani: Alpski Tetis i Neotetis. Neotetis predstavljen je kao okeanski prostor koji je razdvajao Gondvanu i Lauraziju (slika 9a), a nalazio se na području jugoistočno od Alpskog Tetisa, na mestu budućih Zapadnih Alpa. On je nastao je usled zatvaranja Paleotetisa od perma do trijasa, dok je Alpski Tetis, kao što je već opisano, nastao usled otvaranja Atlanskog okeana, razdvajanjem Severne Amerike od Evroazijskog kontinenta (Stampfli & Borel, 2004). Usled otvaranja Alpskog Tetisa dolazi do formiranja Piemont-Liguria okeana (slika 9b) koji je označen kao njegova istočna grana (Schmid *et al.*, 2008). Tokom santona (84 Ma), sa daljim intezivnim zatvaranjem Neotetisa (slika 9c), izdvaja se pored Piemont-Liguria okeana još jedna grana Alpskog Tetisa označena kao Valais. Te dve grane bivaju povezane tzv. Karpatskim „moreuzom“ sa mlađim krednim jedinicama Neotetisa, što kasnije ima značajnu ulogu u formiranju Sava zone (Schmid *et al.*, 2008).

### Trijas

Schmid *et al.*, (2008) ističe da evolucija orogenog područja Alpa, Karpata i Dinarida započinje, kao što je već navedeno, zatvaranjem Paleotetisa i istovremenim otvaranjem Neotetisa tokom trijasa (slika 9a), tačnije u karnu (220 Ma). Na području Neotetisa, označeno je još nekoliko tektonskih jedinica koje su imale značajnu ulogu u formiranju orogena, a to su: Meliata-Meliac okean (slika 9b) koji je otvoren tokom trijasa, na šta ukazuje ofiolitski melanž<sup>1</sup> nastao tokom srednje i kasne jure na području istočnih Alpa, zapadnih Karpata i planine Bik. Takođe, u okviru Neotetisa Schmid *et al.*, (2008) ističe ofiolitsku jedinicu Zapadnog Vardara, koja predstavlja formaciju ofiolitskog melanža i definiše se kao tektonska kontaktna zona Neotetisa i pasivne margine Jadranske mikroploče, kao i Istočnu Vardarsku zonu koja se protezala od južnih Apusena i Transilvanskog ofiolitskog pojasa u Dinaride (Schmid *et al.*, 2008).

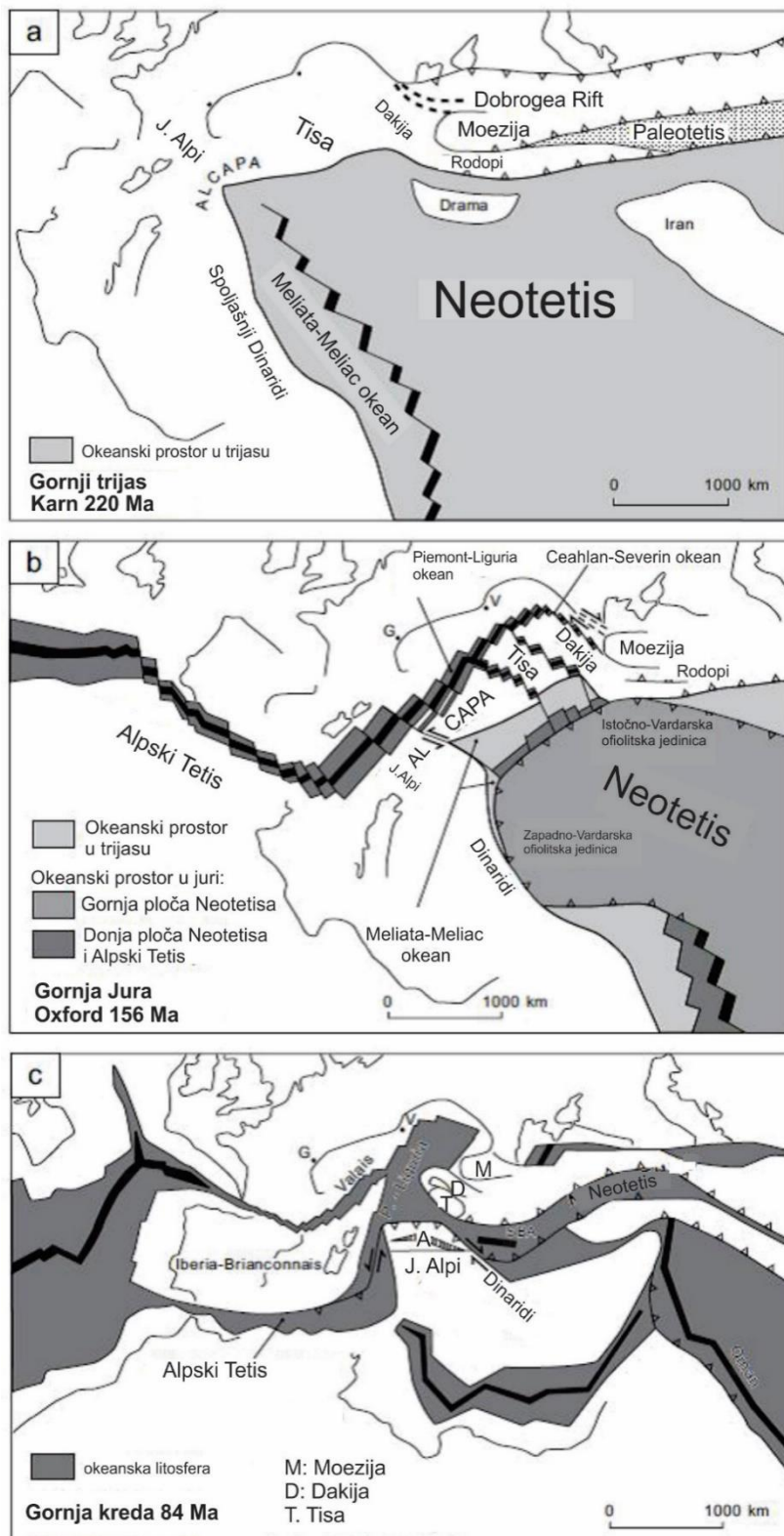
Za razliku od klasičnog geološkog modela koji je zastupao Karamata (2006), a odnosi se na postojanje dva okeanska basena (Dinarski-Mirdita-Pindos i Vardarski okean), pri čemu svaki ofiolitski pojas označava zaseban okean, Schmid *et al.*, (2008) ističe da ofioliti i sedimenti u Dinaridima predstavljaju jedinstveni okeanski prostor, označen kao ofiolitski pojas Zapadnog Vardara.

---

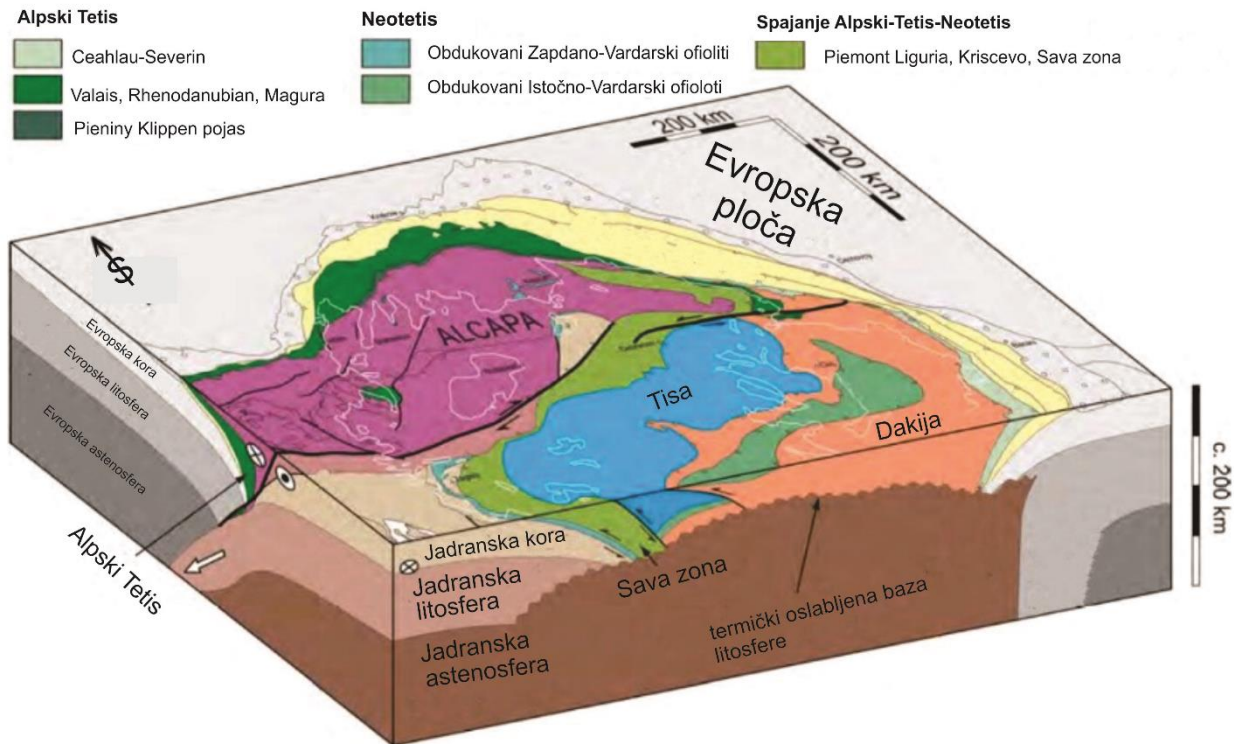
<sup>1</sup> Ofiolitski melanž – formira se na kontinentalnim marginama, a sastoji se od materijala okeanske kore i sedimentnih blokova kontinentalne padine.

Pored Jadranske i Evropske mikroplače, kao i prethodno navedenih geotektonskih jedinica i zona izdvajaju se i ALCAPA, Tisija i Dakija (Balla, 1984; Csontos *et al.*, 1992; Tari *et al.*, 1993;

Csontos & Nagymarosy, 1998) kao geotektonske jedinice koje su takođe imale značajnu ulogu u formiranju orogenog područja Alpa, Karpata i Dinarida (slika 9b i 10). ALCAPA podrazumeva geotektonsku mega-jedinicu (kompozitni teran) koja je obuhvatala istočne Alpe (AL), unutrašnje i centralne delove zapadnih Karpata (KA) kao i severozapadni deo premiocenske podloge Panonskog basena (PA) (Csontos *et al.*, 1992). Dakija je predstavljena kao geotektonska jedinica koja nosi karakteristike Evropskog kontinenta, dok se Tisija prema Schmid *et al.*, (2008) definiše kao jedinica sa afinitetima Evropske i Jadranske mikroplače. Takođe, neophodno je istaći i Sava zonu (slika 10) koja zapravo predstavlja prostor gde je došlo do sučeljavanja Afričke i Evroazijske ploče, pri čemu je ona danas obeležena zonom fliševa (Schmid *et al.*, 2008).



**Slika 9.** a) Otvaranje Neotetisa i Meliata-Meliac okeana tokom trijasa (220 Ma); b) strukturno-tektonski prikaz jedinica u kasnoj juri (156 Ma); c) strukturno-tektonski odnos jedinica tokom krede (84 Ma) (Schmid *et al.*, 2008, modifikovano).



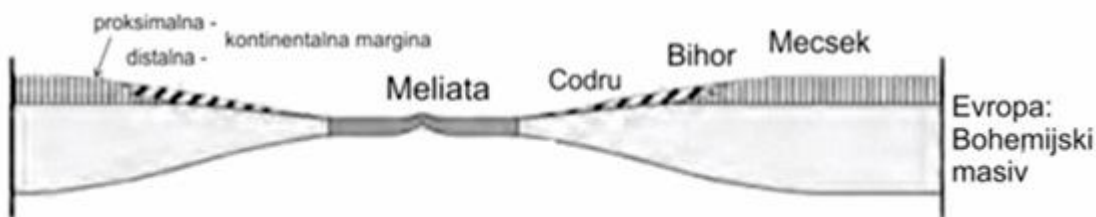
**Slika 10.** Blok dijagram krupnih tektonskih jedinaca koje su imale značajnu ulogu u formiranju Alpsko-Karpatско-Dinarskog orogenog sistema (Ustaszewski *et al.*, 2007, modifikovano).

### Jura

Usled zatvaranja Neotetisa u juri dolazi do intenzivnog približavanja Afričke i Evroazijske mikroploče, njihovog sučeljavanja i kolizije što je označeno kao početak formiranja orogena. Tokom srednje jure, usled jakih tektonskih procesa, trijaska Meliata-Meliac okeanska kora biva subdukovana pod jugoistočne delove jurske okeanske kore Neotetisa (slika 11 a-c). (Schmid *et al.*, 2008).

### Granica trijas-jura

a) SZ Dinaridi - Tisa - Bohemijski masiv



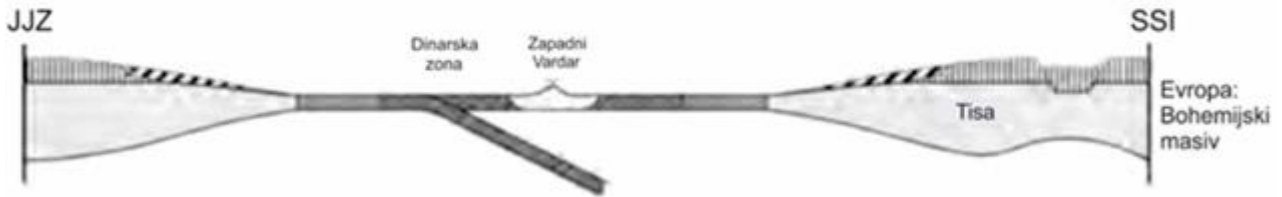
### Rana jura

b) SZ Dinaridi - Tisa - Bohemijski masiv (I)



## Početak srednje jure

### c) SZ Dinaridi - Tisa - Bohemijski masiv (I)



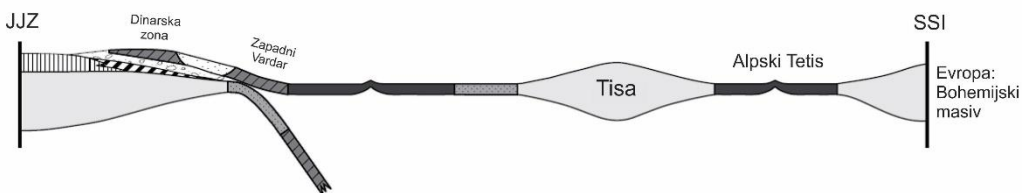
**Slika 11.** Prikaz tektonskih procesa tokom trijasa, rane i srednje jure na prostoru Alpsko-Karpatsko-Dinarskog orogenoog sistema (Schmid *et al.*, 2008, modifikovano).

Deformacije nastale u kasnoj juri (170-150 Ma) koje su povezane sa Vardarskom ofiolitskom zonom<sup>2</sup> snažno su uticale na formiranje tektonske građe budućih Dinarida, dok je njihov znatno manji uticaj bio izražen u delovima istočnih Alpa (Schmid *et al.*, 2008). Tokom kasne jure dolazi do obdukovanja<sup>3</sup> zapadne ofiolitske Vardarske zone na pasivnu marginu Jadranske mikroploče (slika 12 d-e).

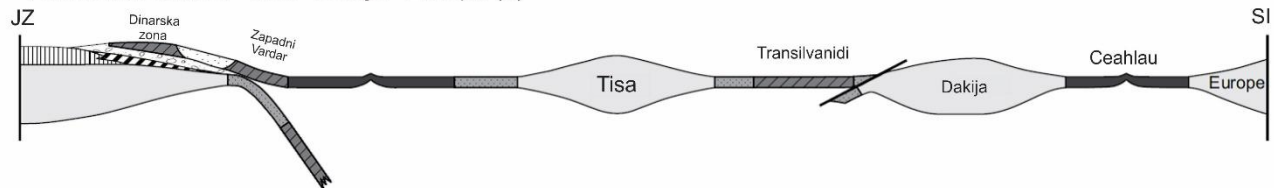
Pojava ofiolitskih melanža na području Meliata okeana, ukazuje da jurski Vardarski okean nije bio povezan samo sa južnom granicom Jadrana u okviru Meliata-Vardarskog Neotetisa na području Dinarida, već se manjim delom pružao i do granice zapadnih Karpata (Schmid *et al.*, 2008). Sa druge strane, tačna granica između zone Istočnog Vardara i transilvanijskih ofiolitskih kompleksa u okviru Dakijske tektonske jedinice po Schmid-u nije u potpunosti definisana.

## Gornja jura

### d) SZ Dinaridi - Tisa - Bohemijski masiv (I)



### e) centralni Dinaridi - Tisa - Dakija - Evropa (II)



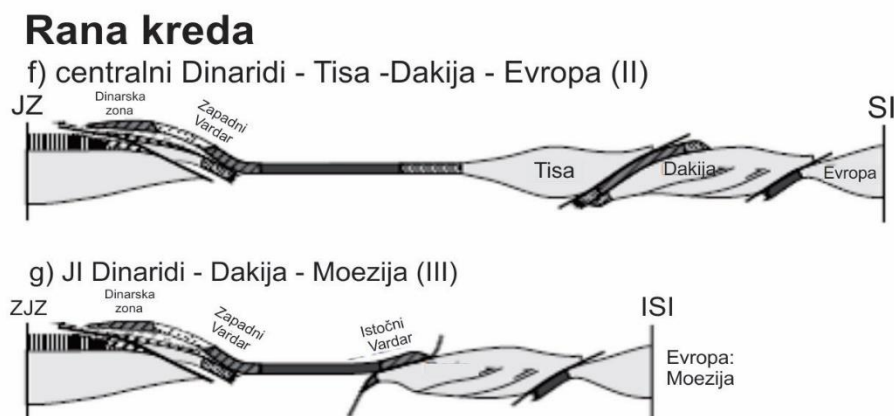
**Slika 12.** Prikaz tektonskih procesa tokom kasne jure na prostoru Alpsko-Karpatsko-Dinarskog orogenog sistema (Schmid *et al.*, 2008, modifikovano).

<sup>2</sup> Ofiolitska zona – zona koja se nalazi najčešće iznad nivoa mora, a može nastati obdukovanjem okeanske kore na kontinentalnu. Predstavljena je peridotitima, gabrovima, dijabazima i različitim vrstama bazalta.

<sup>3</sup> Obdukcija – resorbovanje ili delimično istiskivanje okeanske kore na kontinentalnu koru ili marginu.

## Kreda

Period rane krede, započeo je tokom barema (130 Ma), a obeležen je snažnim orogenim procesima koji su pre svega doveli do formiranja značajnih deformacija u istočnim Alpima kao i na delovima Dakije, pri čemu na području Tisije nisu imali uticaj. Istovremeno u domenu istočnih Alpa odigrao se snažan subdukциони proces zapadnih delova Meliata-Meliac okeana pod kontinentalnu koru, osim toga Istočna Vardarska ofiolitska jedinica biva navučena preko zapadne granice Dakijske geotektonske jedinice (Slika 13 f-g). Kasnije, tokom turona dolazi do formiranja deformacija i na području Tisijske tektonske jedinice koje su se po svojim strukturno-tektonskim karakteristikama razlikovale od onih stvorenih tokom rane krede, što bitno razlikuje starije jedinice donje krede od mlađih (Schmid *et al.*, 2008).



**Slika 13.** Tektonski procesi krajem donje krede na prostoru Alpa, Karpata i Dinarida (Schmid *et al.*, 2008, modifikovano).

Karakterističnu pojavu tokom krede na širem području Dinarida predstavljaju tektonske deformacije između bazalnih stratifikovanih slojeva turona i slojeva formiranih u periodu senona. Na osnovu podataka radiometrijskog datiranja stena kredne starosti na području Dinarida, potvrđen je nizak stepen metamorfizma. Prema Milovanović *et al.*, (1984, 1995), Belak *et al.*, (1995), Pamić *et al.*, (2004) i Ilić *et al.*, (2005) vremenski period od barema do cenomana (od 130 do 92 Ma) bio je praćen kontinuiranom orogenom aktivnošću, sa izraženim procesima navlačenja na ovom prostoru.

Snažni orogeni procesi i kompresije na širem području Dinarida nastavljeni su tokom gornje krede do kenozoika. U periodu od santona do mastrihta na prostoru istočnih i južnih Karpata, uključujući i Transilvanski basen, došlo je do kratkotrajnih orogenih pokreta. Usled takvih pojava izostao je uticaj krupnih deformacija u domenu ovih zona tokom paleogena, dok u pojedinim delovima južnih Karpata u to vreme dolazi do tektonskog širenja terena. Nasuprot ovome, ALCAPA i Dinaridi se odlikuju potpuno različitim, dosta izraženijim deformacijama izazvanim orogenim procesima tokom paleogena. Zapravo, orogeneza tog prostora tokom paleogena imala je najveću ulogu u formiranju i oblikovanju današnjih Alpa, zapadnih Karpata i Dinarida, zbog čega je taj period predstavljen kao period glavnih deformacija u okviru Alpsko-Karpatsko-Dinarskog orogenog sistema (Schmid *et al.*, 2008). Navedeni procesi tokom paleogena, koji su doveli do obrazovanja Alpa, Karpata i Dinarida, kao tri krupne geotektonske jedinice, predstavljaju rezultat nastavka snažnih konvergentnih kretanja (sever-jug) između Jadranske i Evropske ploče. Prema nekim procenama ta kretanja iznosila su i do 600 km, posebno na području Alpskog planinskog sistema (Schmid *et al.*, 2008).

## 2.2 Tektonske jedinice Dinarida

Na području Dinarida, kao prostoru sa izrazito složenom strukturno-tektonskom građom mnogi autori su izdvojili više tektonskih jedinica i različitih zona. K. Petković je u svom radu iz 1957. godine izvršio podelu šireg područja koji obuhvata Dinaride kao i Alpe, a koja je kasnije korišćena u izradi tektonske karte Evrope. U svom radu izdvaja sledeće tektonske jedinice:

- 1) autohton,
- 2) parahton,
- 3) Cukali-Budva navlaku,
- 4) navlaku Visokog Krša,
- 5) zonu mezozojskih krečnjaka i paleozojskih škriljaca,
- 6) centralnu ofiolitsku zonu,
- 7) unutrašnje paleozojsku zonu,
- 8) Pelagonide,
- 9) unutrašnji dinarski pojas i
- 10) Alpe.

Pored brojnih radova u kojima je istakao rezultate istraživanja prostora bivše Jugoslavije, Grubić (1980) takođe daje integralnu podelu na prostoru Dinarida na više tektonskih zona. Podela Dinarida u tektonskom smislu, koja je prihvaćena pri izradi ove doktorske disertacije, je ona koju je izvršio Dimitrijević (1995), a koja obuhvata sledeće tektonske jedinice:

- 1) Južnojadransku zonu,
- 2) Zonu Budve,
- 3) Dalmatinsko-hercegovačku zonu,
- 4) Sarajevska sigmoidu,
- 5) Istočnobosansko-hercegovački blok.

U tabeli 1 dat je uporedni prikaz pet tektonskih jedinica na području Dinarida, koje su izdvojili Dimitrijević (1995) i Schmid *et al.*, (2008). U pogledu granica tektonskih zona koje su opisane od strane ova dva autora nema većih razlika, osim u njihovim nazivima. Takođe, Dimitrijević i Schmid *et al.*, (2008) ističu podelu Dinarida na dva velika tektonska područja, spoljašnje i unutrašnje, u okviru kojih su određene manje tektonske jedinice prikazane u tabeli 1.

**Tabela 1.** Upporedni prikaz izdvojenih pet tektonskih jedinica u Dinaridima prema Dimitrijević (1995) i Schmid *et al.*, (2008).

Dimitrijević (1995)	Schmid <i>et al.</i> , (2008)
<b>1. Južnojadranska zona</b>	<b>1. Dalmatinska zona</b>
<b>2. Zona Budve</b>	<b>2. Budva Zona</b>
<b>3. Dalmatinsko-hercegovačka zona</b>	<b>3. Zona Visokog Krša</b>
<b>4. Sarajevska sigmoida</b>	<b>4. Zona Prekarsta</b>
<b>5. Istočnobosansko-hercegovački blok</b>	<b>5. Istočnobosansko-durmitorska zona</b>

### 2.3 Geotermičke karakteristike

Geotermalni gradijenti u sedimentnim basenima variraju pretežno u zavisnosti od bazalnog toplotnog toka i prosečne toplotne provodljivosti sedimentnog stuba, a najčešće se izražavaju u °C/100 m (Welte *et al.*, 1997). Uzima se da je prosečni toplotni tok 1,4 HFU (60 mW/m<sup>2</sup>), prosečna toplotna provodljivost u basenu 5 mcal/cm/s/°C (2,1 W/m/K) pa iz toga proističe da je prosečni geotermalni gradijent 2,8 °C/100 m (Welte *et al.*, 1997).

U karbonatnim sedimentnim basenima geotermalni gradijent pokazuje niže vrednosti od onih koji su prisutni u dominantno klastičnim basenima, s obzirom da toplota znatno brže odlazi na površinu, usled znatno veće toplotne provodljivosti. S tim u vezi organska materija u sedimentnim basenima karbonatnog razvića ima niži stepen transformacije pri istom toplotnom toku (Welte *et al.*, 1997).

Vrednosti geotermalnih gradijenata šireg područja koje pored Bosne i Hercegovine uključuje Albaniju, Hrvatsku i Italiju dobijene su na osnovu podataka iz bušotina. Na prostoru Hercegovine vrednosti geotermalnog gradijenta iznose od oko 25 do 28 °C/km dok toplotni tok varira od 60 do 88,7 mW/m<sup>2</sup> (Miošić *et al.*, 2010). Navedene vrednosti odnose se na prostor aktivne kontinentalne margine dok su nešto niže vrednosti zabeležene u domenu ofiolitske zone i pasivnog kontinentalnog oboda. Značajno niži geotermalni gradijent prisutan je na području Karbonatne platforme i kreće se u opsegu od 10 do 20 °C/km, sa vrednostima toplotnog toka od samo 20 do 50 mW/m<sup>2</sup>. Temperatura i geotermalni gradijent Karbonatne platforme sagledan je na osnovu jedne bušotine u Bosni i Hercegovini i deset izbušenih bušotina na prostoru Hrvatske i Crne Gore (Miošić *et al.*, 2010).

Seizmički podaci ukazuju da se pod Dinaridima javlja relativno uzak pojas Zemljine kore debljine preko 40 km koji prati glavnu osu Dinarida pri čemu ona postaje znatno tanja prema Panonskom basenu i Jadranskom moru (Stipčević, 2011).

Na osnovu rekonstruisanih maturacionih profila (Cota & Barić, 1998) utvrđeno je da se ulazak sedimenata u „naftni prozor“, na prostoru Hrvatske približava dubinama od 5000-6000 m kao posledica izuzetno niskog geotermalnog gradijenta. Konkretno, u centralnom delu mezozojske Karbonatne platforme geotermalni gradijenti variraju od 1 do 1,5 °C/100 m pri čemu na navedenim dubinama (5000 do 6000 m) temperature iznose od 60 do 100 °C. U domenu Jadrana vrednosti geotermalnog gradijenta se kreću u opsegu od 1 do 2,8 °C/100 m (Cota & Barić, 1998).

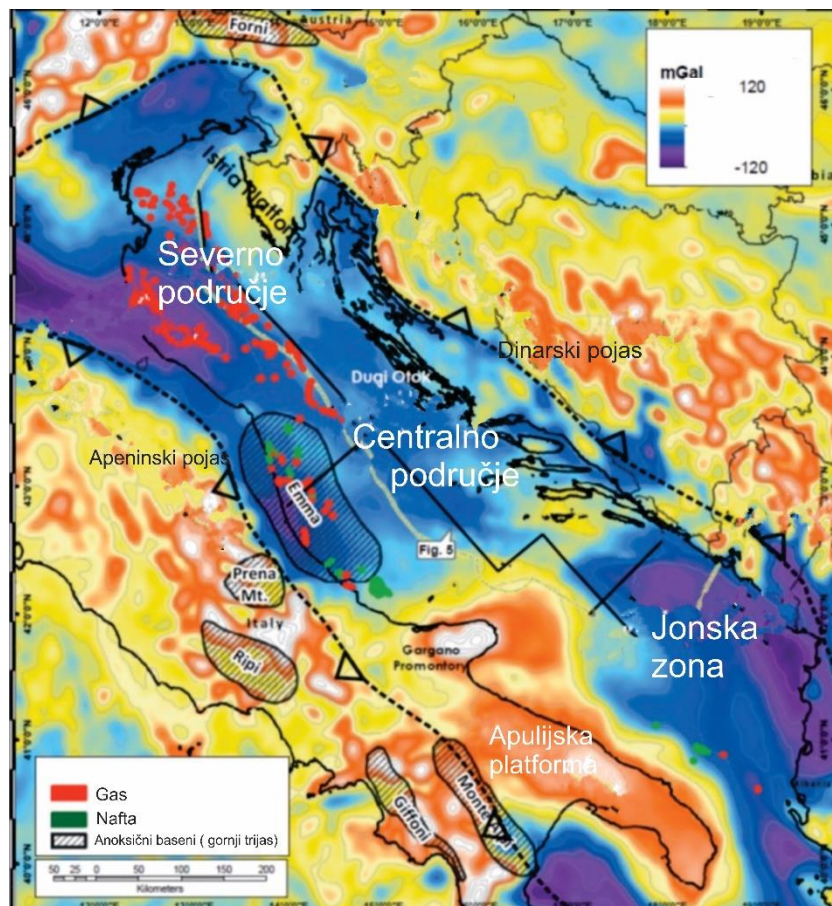
Na području Albanije u centralnom delu Peri-Jadranske depresije toplotni tok ima vrednosti od 42 mW/m<sup>2</sup>, dok u domenu ofiolitske zone dostiže vrednosti i do 60 mW/m<sup>2</sup>. Temperatura na dubini od 100 m ima vrednosti od 6,7 do 18,8 °C, u proseku oko 16,4 °C/100 m, dok se na dubini od 500 m kreće u opsegu od 21-27,7 °C. U centralnom delu Peri-Jadranske depresije postoji mnogo

dubokih naftnih bušotina u kojima je temperatura na 3000 m dostiže vrednost oko 68 °C, dok na dubini od 6000 m temperatura iznosi 105,8 °C (Frasheri *et al.*, 2009).

Geotermalni gradijent na području Italije varira u širokom opsegu od 5 do 20 °C/100 m. U pojedinim sedimentnim basenima izgrađenih od karbonata mezozojske starosti koji prekriveni kvartarnim i tercijarnim naslagama klastita, geotermalni gradijent ima vrednosti u opsegu od 2 do 3 °C/100m (Carella, 1999).

#### 2.4 Naftno-geološke karakteristike

Slične naftno-geološke karakteristike šireg područja mogu se dovesti u vezu sa intezivnim geotektonskim procesima koji su vladali na području Albanije, Hrvatske, Italije kao i istočne Hercegovine, a imali su značajan uticaj na formiranje Karbonatne platforme. Tokom kasnog trijasa i rane jure formirani su intraplatformni baseni u kojima su vladali anoksični uslovi što je pogodovalo stvaranju matičnih stena (slika 14), na šta posebno ukazuju ležišta u italijanskom delu Jadrana (Cazzini *et al.*, 2015). Krečnjaci bogati organskom materijom prisutni u intraplatformnim basenima predstavljaju značajne matične stene za naftu i gas (Novelli & Demaisano, 1988; Bosellini *et al.*, 2004; Masseti *et al.*, 2012). Na prostoru Hrvatske savremeni seizmički podaci ukazuju da su snažne ekstenzije, kompresije i sveukupne geodinamičke prilike u domenu priobalne zone omogućile spuštanje matičnih stena na relativno velike dubine, pri čemu je prema urađenim seizmičkim modelima utvrđeno da se matične stena za naftu i gas nalaze na dubinama od 5000-7000 m (Velaj, 2011; Wrigley *et al.*, 2015).



**Slika 14.** Prikaz intraplatformnih basena na području Jadranskog basena koji obuhvata Hrvatsku i Italiju i delom Albaniju (Wrigley *et al.*, 2015, modifikovano)



Matične stene za naftu i gas na prostoru Albanije, Italije i Hrvatske predstavljene su sedimentima trijase, jurske i kredne starosti koji se prema svojoj litologiji odlikuju pretežno krečnjacima i dolomitima sa visokim sadržajem organske supstance (Velaj, 2011; Prifti and Muska, 2013; Cazzini *et al.*, 2015).

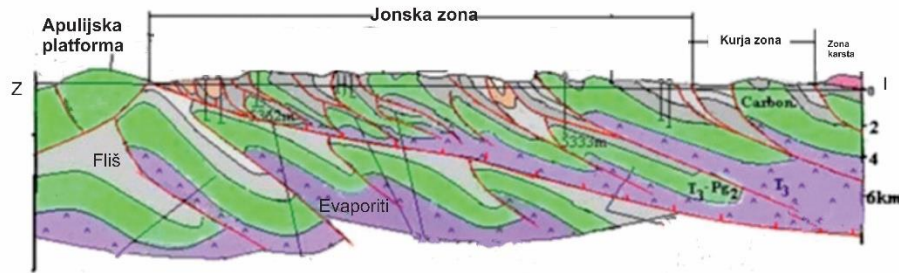
Matične stene trijasa i jure na području Albanije, u okviru Jonske zone (slika 15) pokazuju vrednost ukupnog organskog ugljenika (TOC) od 4,96 do 29,6 mas. %, HI od 617 do 778 mg HC/g TOC i prisustvo kerogena tipa I. Rezultati refleksije vitrinita imaju vrednosti u rasponu od 0,65 do 0,70 % Rr (Velaj, 2011). Matične stene na području Italije, stratigrafske pripadnosti gornjeg trijasa čine prvenstveno karbonati sa visokim sadržajem sumpora, laminirani dolomiti sa značajnim sadržajem organske materije i tankoslojeviti uljni šejlovi (Novelli & Demaison, 1998; Mattavelli & Novelli, 1990). Sadržaj TOC u pojedinim formacijama Italije („Filettina“ i „Monte Camicia-Monte Prena“), u okviru crnih laminiranih dolomita kreće se u rasponu od 1 do 6 mas. %. Dominantan je kerogen tipa II, dok se vrednosti vodoničnog indeksa (HI) kreću od 500 do 600 mg HC/g TOC (Cazzini *et al.*, 2015). Na prostoru Hrvatske matične stene za naftu i gas su takođe pretežno trijase starosti, predstavljene karbonatnim sedimentima, gotovo identičnim kao na prostoru Italije. Organska supstanca sedimenata sadrži kerogen tipa II, vrednosti refleksije vitrinita variraju od 0,6 do 2,0 % Rr, pri čemu početni HI iznosi oko 600 mg HC/g TOC (Wrigley *et al.*, 2015).

Matične stene donje jure, nabušene na 3800 m u okviru nalazišta „Calari Anossici“ (Italija) na području Jadranskog basena, predstavljene su laminiranim, dolomitičnim, tamno-sivim, mikritskim krečnjacima. Debljina matičnih stena iznosi oko 90 m. Termička zrelost je niska pri čemu je vrednost refleksije vitrinita oko 0,55 % Rr, dok je vrednost  $T_{max}$  iz pirolize Rock-Eval ispod 435 °C. Srednja vrednost ukupnog organskog ugljenika je 1,7 % TOC, dok opseg vodoničnog indeksa varira od 700 do 800 mg HC/g TOC (Cazzini *et al.*, 2015). Matične stene donje jure u okviru italijanskog nalazišta „Marne di Monte Serrone“ u domenu Jadranskog mora, nalaze se na nešto manjim dubinama od 3430 m, sa srednjim sadržajem TOC od 1 mas.% i vrednostima HI > 600 mg HC/g TOC (Cazzini *et al.*, 2015).

Konkretno, matične stene u Italiji starosti srednjeg trijasa vezuju se za zapadni deo basena Po, tačnije uz obalu, kao i za domen Južnih Apenina, dok su matične stene gornjeg trijasa i donje jure prisutne u centralnom i južnom delu Jadrana (Cazzini *et al.*, 2015).

U okviru antiklinalnog pojasa Berati formacije u Albaniji nalaze se matične stene kredne starosti veoma dobrog kvaliteta sa TOC od 0,34 do 26,1 mas. % i vrednostima HI od 272 do 666 mg HC/g TOC, pri čemu se organska supstanca odlikuje kerogenom tipa I/II. Refleksija vitrinita se kreće u opsegu od 0,42 do 0,53 % Rr (Prifti & Muska, 2010; Velaj, 2011).

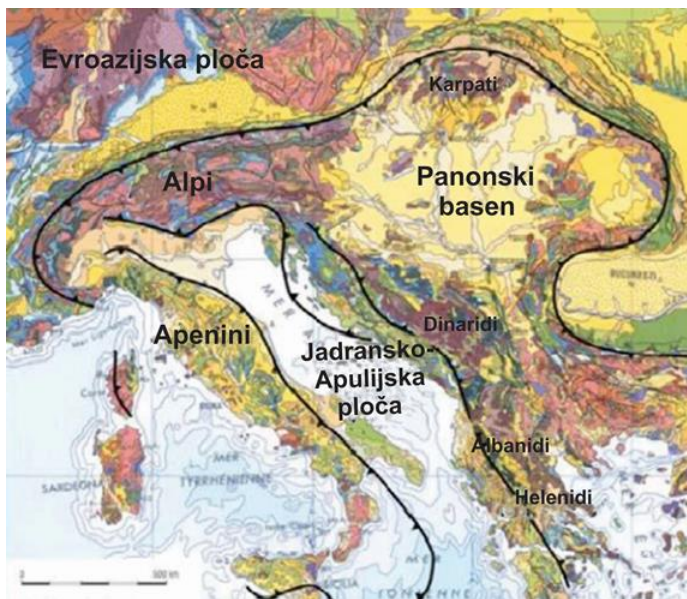
Značajna nalazišta nafte i gasa šireg područja vezana su kako za prostor Karbonatne platforme tako i za slične tektonske zone stvorene na prostoru Dinarida, Albanida, Apenina. Nalazišta u Albaniji najvećim delom nalaze se u domenu dve tektonske zone, Jonske i Kruja (slika 15), smeštenih iznad zapadanog albanskog autohtona (Apulijske platforme i sliva južnog Jadrana) kao i u okviru antiklinala Berati, Kurveleši i Cika. Kao najperspektivnije nalazište izdvaja se „Špirag“ u okviru Berati antiklinale koja pripada Jonskoj tektonskoj zoni (Velaj, 2011).



**Slika 15.** Geološki profil Apulijske platforme, Jonske i Kurja zone (Velaj, 2011, modifikovano).

Raspored naftnih i gasnih polja na području Italije i Hrvatske takođe ukazuje da su strukture takođe nastale u uslovima snažnih geotektonskih prilika koje se vezuju za procese jakih ekstenzija kao i kompresija na prostoru južnih Alpa, Dinarida i Apenina, od kasnog perma do rane krede (Bertotti *et al.*, 1993). Na području Italije gasna ležišta smeštena su u okviru formacije Po, kao i u domenu severnog i centralnog dela Jadranskog basena, dok su nalazišta nafte prisutna u zapadnom delu formacije Po, na području južnih Apenina i na Siciliji. Današnja struktura ove formacije, u okviru Jadranskog basena, kontrolisana je sa tri raseda vezana za Južne Alpe, Apenine kao i Dinaride sa Albanidima (Cazzini *et al.*, 2015).

Rezervoar stene za naftu i gas na području Albanije pretežno su odlikuju karbonatima kredne do eocenske starosti, koji su u pojedinim delovima izuzetno frakturisani, dok primarna poroznost iznosi < 10 % (Velaj, 2011). Rezervoar stene na prostoru Italije koja se odlikuje izrazito sličnim naftno-geološkim karakteristikama kao i prostor Hrvatske, odlikuju su pretežno trijaskom sukcesijom dolomita sa debljinama od 700 do 1000 m, poroznošću od 0,5 do 7 % i propusnošću od 0,01 do 250 mD, dok je kod jurskih rezervoar stena ona do 100 mD (Cazzini *et al.*, 2015). Kredne rezervoar stene dostižu debljinu oko 1300 m, a pretežno su predstavljene pelagijskijim krečnjacima, glinama i brečama. Prosečna poroznost krednih rezervoar stena kreće se od 2 do 23 % dok propusnost u pojedinim formacijama gde je dominantno prisustvo breča dostiže i do 1800 mD (Cazzini *et al.*, 2015).

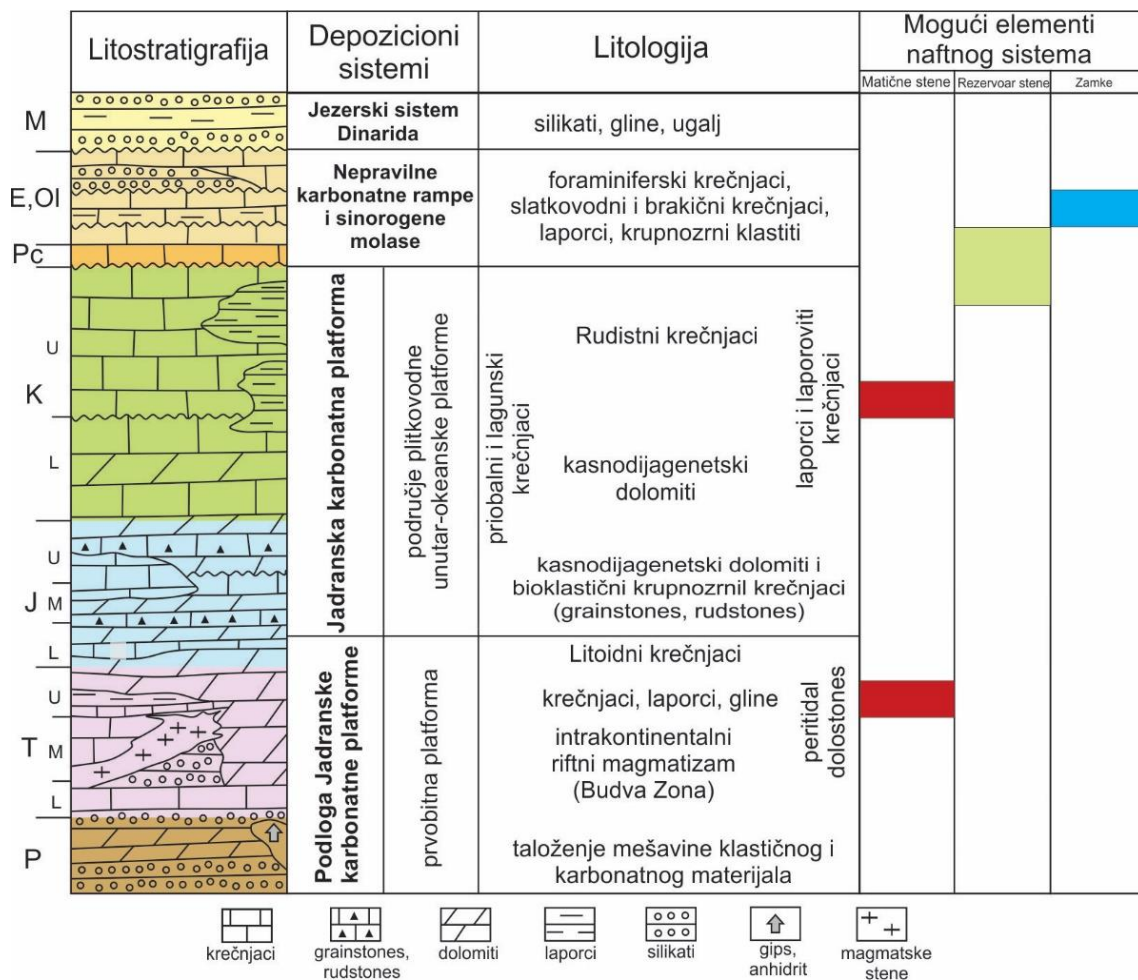


Zamke za naftu i gas nastale su usled snažnog navlačenja formacije oligocenskog fliša preko karbonata, a vezane su i za različite tektonske zone u okviru naftnih formacija (Velaj, 2011). Zamke za naftu i gas na području Italije vezane su za snažnu kompresiju Apenina u periodu od kasnog pliocena do ranog pleistocena, dok na prostoru Jadranskog basena kojem pripada i Hrvatska zamke predstavljaju rezultat snažnih turbiditnih tokova koji su doveli do stvaranja blagih antiklinala, a takođe su vezane i za pliocenske rasedne strukture.

**Slika 16.** Prikaz šireg područja sa sličnim tektonskim i naftno-geološkim karakteristikama koje obuhvata Dinaride, Albanide i Apenine (Kotenev, 2015, modifikovano).

Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine

Akumulacije nafte na području Albanije sačuvane su usled prisustva trijaskih evaporita (Kotenev, 2015), dok su na širem području još prisutni šejlovi i glinci (Cazzini *et al.*, 2015). U Italiji su zabeležene sipeži nafte u različitim stratigrafskim formacijama (Zuber, 1940). U centralnom delu Jadrana potiču iz matičnih stena gornjeg trijasa, a takođe su povezane i sa karbonatima mezozoika i terciarnim peščarima. Česta pojava jesu sipeži nafte na izvorima slatke vode (Cazzini *et al.*, 2015). Na prostoru istočne Hercegovine zapaža se pojava asfaltne nafte kod Mišljena u svetlo-sivim grudvastim krečnjacima koji prelaze u breče, gornjo-kredne starosti (kampan-mastriht).



**Slika 17.** Prikaz litostratigrafskih jedinica Jadranske karbonatne platforme na području istočne Hercegovine sa mogućim elementima naftnog sistema (Aleksić *et al.*, 2021, modifikovano)

### 3. GEOLOŠKA GRAĐA ISTRAŽNOG PODRUČJA

Teritorija istočne Hercegovine nalazi se na području Jadranske karbonatne platforme, u domenu spoljašnjih Dinarida pri čemu u strukturno-tektonskom smislu pripada Dalmatinsko-hercegovačkoj zoni (Dimitrijević, 1995) odnosno kako je Schmid *et al.*, (2008) definisao zoni Visokog Krša, a pretežno je predstavljena karbonatnim tvorevinama (Dimitrijević, 1995).

#### 3.1 Strukturno-tektonski sklop

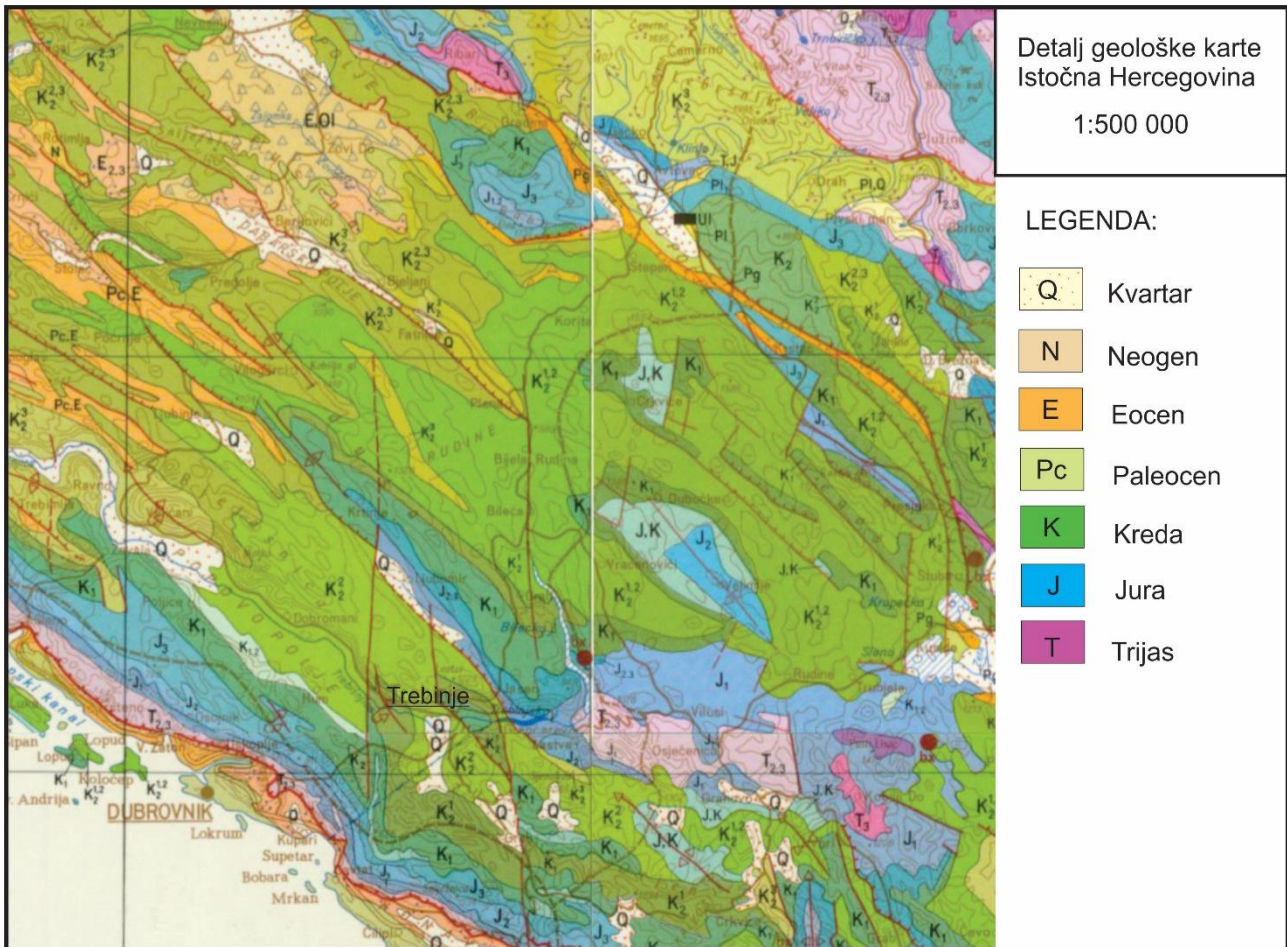
**Dalmatinsko-hercegovačka zona** ili **zona Visokog Krša** kojoj pripada istražno područje istočne Hercegovine predstavlja tipičnu dinaridsku zonu. Ona je smeštena između zone Budva i Sarajevske sigmoide (odnosno zone Prekarsta prema Schmidu). Dalmatinsko-hercegovačka zona predstavlja zonu koja je tokom anizijskog kata bila jako diferencirana. Najstarije stene, starosti trijasa prisutne na površini terena čine peščari u asocijaciji sa glicima i peskoviti laporci koji su razvijeni duž jugozapadnog odnosno frontalnog dela ove zone. Anizijski fliš prisutan je u središnjem delu, a specifičan je po tome što je njegov paleotransport upravan na tektonsko pružanje terena. Analiza te formacije i njenog paleotransporta (Dimitrijević, 1963; Dimitrijević i Dimitrijević, 1987) ukazuje da se sedimentacioni sistem anizijskog fliša sastoji od tri sistema lepeza, odnosno da je područje fliša bilo zahvaćeno jakim dejstvom turbiditskih tokova, koji su za rezultat imali formiranje širokih, podmorskih lepeza. Iznad fliša dešlo je do taloženja brečastih krečnjaka, dolomita i dolomitičnih krečnjaka. Usled procesa riftovanja na području Dalmatinsko-hercegovačke zone (zone Visokog Krša) prisutni su vulkaniti koji na pojedinim mestima probijaju tvorevine mezozojskih sedimenata (Dimitrijević, 1995).

Jura je u okviru ove zone predstavljena krečnjacima, laporcima i dolomitima. Plitkovodna sedimentacija nastavljena je i tokom krede, a označena je bankovitim, oolitskim, laporovitim kao i dolomitičnim krečnjacima. Tokom gornje krede (kampana), nakon stabilnog razvića platforme dolazi do njene diferencijacije i nestanka jednog njenog dela. U gornjem delu platforme zapaža se sukcesija očuvanih rudistnih sprudova i početak razvoja lagune. Preko navedenih tvorevina istaložena je tanka preflišna formacija izgrađena od laporaca i krečnjaka sa slabo izraženim turbiditima iz koje je kasnije razvijen fliš (Dimitrijević, 1995).

U tektonskom pogledu Dalmatinsko-hercegovačka zona je izuzetno složena pri čemu se njen tektonski sklop razmatra na širem prostoru koji obuhvata i područje Crne Gore (Dimitrijević, 1995).

#### 3.2 Stratigrafsko-litološki prikaz

Područje istočne Hercegovine izgrađeno je od sedimenata mezozojske i kenozojske starosti (slika 18). U pogledu litološkog sastava izdvajaju se pretežno krečnjaci i dolomiti, kao i laporci, peščari i konglomerati. U pojedinim delovima ispitivanog terena prisutni su slojevi uglja kao i pojave bitumija odnosno asfaltne nafte (Mišljen). Na istražnom području istočne Hercegovine otkrivene su sledeće stratigrafske jedinice: gornji trijas (karn), donja jura (lijas), gornja kreda (cenoman, turon, kampan-mastriht), paleogen (eocen) i neogen (miocen). Sedimenti gornjeg trijasa otkriveni su u predelu antiklinale Lastva (kod sela Lastva), dok juru čini uzak sedimentni pojas. Kreda zauzima veliko rasprostranjenje, pri čemu sedimenti gornje krede izgrađuju najveći deo kako spoljašnjih Dinarida tako i istražnog područja. Paleogen je pretežno sačinjen od laporaca, konglomerata i peščara, dok je neogen je predstavljen, glincima, laporcima, konglomeratima, peščarima kao i ugljem Gatačkog basena. Naslage kvartara odlikuju se proluvijalnim, aluvijalnim i deluvijalnim nanosima, a vezane su za dolinu reke Trebišnjice, kao i za Popovo polje, Mokro polje, Ljubomir i Ljubinsko polje (Anđelković, 1978).



**Slika 18.** Detalj Osnovne geološke karte istočne Hercegovine 1:500 000 (Dimitrijević, 1971, modifikovano).

### Trijas

Tvorevine trijasa na području spoljašnjih Dinarida, kao i u zoni Visokog Krša imaju značajno rasprostranjenje (Anđelković, 1978), dok su na istražnom prostoru istočne Hercegovine otkriveni samo sedimenti gornjeg trijasa (karna).

#### Gornji trijas ( $T_3$ )

Sedimenti gornjeg trijasa inače imaju najveće rasprostranjenje na području spoljašnjih Dinarida, u odnosu na prostiranje sedimenata donjeg i srednjeg trijasa (Anđelković, 1978). U domenu područja istraživanja sedimenti gornjeg trijasa izdvojeni su na prostoru u okolini Trebinja, tačnije sela Lastve kao i u okolini sela Avtovac (Natević, 1970).

#### *Karnijski kat*

Karnijski kat na području istočne Hercegovine otkriven je na području sela Lastva. Izgrađen je pretežno od pločastih krečnjaka i dolomita sa proslojcima laporaca tamno-sive do mrke boje kao i slojeva uglja (Anđelković, 1978). Na levoj obali potoka Jazina otkrivena je pojava uglja, ugljevite gline i laporaca koji predstavljaju član litološke serije koji je najmanje zastupljen u karnu (Natević, 1970). Krečnjaci se odlikuju velikim sadržajem  $CaCO_3$  koji se kreće i do 90%. Pojava bituminoznih krečnjaka na ovom prostoru ukazuje na redukcionu, mirnu sredinu u kojoj je vršena sedimentacija.

## Jura

Sedimenti jure na istražnom području taloženi su pretežno u plitkoj morskoj sredini tokom donjeg i srednjeg lijas, dok je tokom gornjeg lijas došlo do produbljanja morskog dna pri čemu su sedimenti taloženi na većim dubinama (Anđelković, 1978).

### Donja jura (J<sub>1</sub>)

Prema Anđelkoviću (1978) lijas je izgrađen od nekoliko facija koje se odlikuju različitim stratigrafskim i litološkim karakteristikama:

1. *Facija krečnjaka i dolomita sa litiotisima* - u litološkom pogledu predstavlja seriju krečnjaka sa *Lithios problematica* po čemu su i dobili ime. Izgrađeni su pretežno od belih do sivih slojevitih ili bankovitih dolomita ili dolomitičnih krečnjaka sa proslojcima laporaca koji predstavljaju moguće matične stene za naftu i gas, razvijenih tokom donjeg i srednjeg lijas, a potom prelaze u laporovite krečnjake (Anđelković, 1978). Ova facija ima najveće rasprostranjenje među sedimentima donje jure, dok je na prostoru istočne Hercegovine ona utvrđena u domenu Arslanagića mosta, kao i uz obod Ljubomir polja. Zajednička karakteristika ovih sedimenata je visok sadržaj CaCO<sub>3</sub> i do 98 % (Natević, 1970).

2. *Facija krečnjaka, laporaca i rožnaca sa krinoidima i brahiopodama* - taložena je tokom srednjeg i gornjeg lijas. Facija je sačinjena od svetlosivih slojevitih do bankovitih krečnjaka, koji se pojavljuju zajedno sa dolomitima i prelaze u dolomitične krečnjake (Anđelković, 1978). Na prostoru reke Trebišnjice ova facija leži preko dolomita trijasa u vidu uskog pojasa (Natević, 1970).

4. *Facija laporaca i laporovitih krečnjaka sa amonitima* – takođe je predstavljena sedimentnim kompleksom izgrađenim od svetlosivih dolomita koji prelaze u dolomitične krečnjake sa proslojcima rožnaca bogatom amonitskom faunom (Anđelković, 1978). Značajno rasprostranjenje imaju u okolini Gacka i Avtovca, dok je u dolini Zalomke lijas predstavljen laporovitim krečnjacima koji se takođe odlikuju bogatom amonitskom i cefalopodskom srednjelijaskom faunom (Natević, 1970).

## Kreda

Kreda se na prostoru istočne Hercegovine odlikuje pretežno krečnjacima i dolomitima gornje krede tačnije sedimentima koji potiču iz dva kata: karnijskog i cenomanskog.

### Gornja kreda (K<sub>2</sub>)

Gornja kreda istražnog prostora predstavljena je pločastim do tankoslojevitim krečnjacima i dolomitima koji najvećim delom izgrađuju ovu obalst. U okviru gornje krede na području istočne Hercegovine otkriveni su sedimenti cenomana i turona (Natević, 1970).

### *Cenoman (K<sup>1</sup><sub>2</sub>)*

Cenoman je u nižim delovima sedimentne serije predstavljen pretežno tankoslojevitim ili pločastim dolomitima sa proslojcima krečnjaka. Viši delovi ove serije izgrađeni su od uslojenih krečnjaka bez proslojaka dolomita. Karakteristika cenomanskih krečnjaka ogleda se u pojavi slojeva sa crnim pegama čije poreklo nije utvrđeno ali služe kao terenski podatak koji ukazuje na sedimente cenomana (Natević, 1970). Sedimenti cenomana na istražnom području uzorkovani su na području Graba.

### Turon ( $K^2_2$ )

Sedimenti turona zauzimaju najveće rasprostranjenje na području spoljašnjih Dinarida, tako i u domenu istražnog područja istočne Hercegovine. Uopšte, turon je predstavljen krečnjacima smeđe boje sa proslojcima dolomita. U čitavoj seriji prisutan je veliki broj slabo očuvanih odlomaka ljuštura rudista i puževa. Na području Popovog polja, utvrđeno je prisustvo tamno smeđih krečnjaka, pretežno bituminoznih, koji se protežu u uskom pojasu i ne sadrže tragove mikrofauna (Natević, 1970).

U u pojedinim delovima sedimentne jedinice turona takođe se izdvajaju pločasti i slojeviti dolomiti, sive do svetlo smeđe boje, sa proslojcima krečnjaka i debljinom slojeva od 1-50 cm. Proslojci krečnjaka odlikuju se kriptokristalastom do mikrogrudvastom strukturom (Natević, 1970).

### Paleogen

Paleogen na prostoru istočne Hercegovine sačinjen je od eocenske serije alveolinsko-numilitskih krečnjaka kao i fliša gornjeg eocena, koji se odlikuju malim debljinama (Natević, 1970).

Alveolitsko-numulitski krečnjaci prisutni su u domenu uskih pojasa ispod reversnih raseda, na obodu Ljubinskog polja. Tokom paleogena dolazi do znatnog tektonskog produbljivanja što je rezultiralo stvaranjem depresija i taloženjem različitog materijala u flišne basene koji se zapažaju na terenu. Krajem eocena vršena je molasna sedimentacija pretežno grubozrnog materijala. Krečnjaci su slojeviti do bankoviti, u kojima su prisutne organogeno-detritične forme kao i pojave rožnačkih mugli (Natević, 1970). Fliš gornjeg eocena sačinjen je od peščara, konglomerata, listastih tankoslojevitih laporaca i laporovitih krečnjaka, pri čemu je sadržaj  $CaCO_3$  u navedenim sedimentima izrazito visok pa tako u krečnjacima kriptokristalaste strukture, dostiže vrednost od 98,3 %, dok je u laporovitim krečnjacima njegov sadržaj nešto niži i iznosi od 60 do 77 % (Natević, 1970).

### Neogen

Sedimenti neogena najvećim delom pripadaju Gatačkom polju koje obuhvata prostor od oko 40 km<sup>2</sup>, odlikuje se tvorevinama jezerskog porekla koji leže preko sedimenata gornjeg trijasa, jure, krede i paleogenog fliša. Sačinjeno je pretežno od konglomerata, glinaca, peščara kao i ugljenih slojeva sa laporcima. Ugljonošna serija zajedno sa laporcima ima prosečnu debljinu od oko 45 m, dok se debljina čistog ugljenog sloja kreće u opsegu od 9-24 m (Mirković *et al.*, 1974).

### Kvartar

U pogledu kvartarnih tvorevina mogu se izdvojiti crvenica, proluvijalni, aluvijalni i deluvijalni nanosi koji su vezani za kraška polja, vrtače i rečne doline (Natević, 1970).

Na prostoru Ljubinskog i Ljubomir polja prisutni su proluvijalni nanosi, nastali kao rezultat nanošenja materijala malim bujičnim tokovima Brove i Bukovog potoka, pri čemu je on deponovan u zapadnim i istočnim delovima polja. Nanosni materijal izgrađen je pretežno od oštih komada krečnjaka i dolomita, dolomitičnog peska kao i crvenice (Natević, 1970).

Aluvijalni nanosi prisutni su na više mesta u okolini Trebinja, kako u dolinama reke Trebišnjice i Čepelice, tako i na prostoru Popovog i Mokrog polja. Područje Trbinjskog i Mokrog polja predstavljeno je krupnijim materijalom sačinjenim pretežno od šljunka, ređe peskovitog materijala u čiji sastav ulaze i proslojci peskovite gline (Natević, 1970). Aluvijum Popovog polja izgrađen je od krupnozrnog i sitnozrnog šljunka i peska, peskovite gline pri čemu je na obodima polja dominantna crvenica. Aluvijalne naslage prekrivene su humusom (Natević, 1970).

Deluvijum je predstavljen odlomcima krečnjaka i dolomita koji na širem području prekrivaju sedimente fliša. Deluvijalni nanosi osim u obalskom području spoljašnjih Dinarida izdvojeni su i na obodima Ljubomir polja (Natević, 1970).

#### **4. METODIKA ISPITIVANJA TERMIČKE ZRELOSTI I NAFTNO-MATIČNOG POTENCIJALA**

Za identifikaciju i karakterizaciju organske supstance u sedimentima koriste se rezultati dobijeni geohemijskim analizama. Step en zrelosti organske supstance moguće je odrediti na osnovu detaljnih laboratorijskih ispitivanja ili matematičkim proračunima, pri čemu je najpouzdanije primeniti više metoda, a potom izvršiti korelaciju dobijenih rezultata.

Najčešće korišćene analitičke laboratorijske metode za utvrđivanje termičke zrelosti organske supstance i naftno-matičnog potencijala su piroliza Rock-Eval kao i organo-petrografske metode koje obuhvataju kvalitativno ispitivanje disperzne organske supstance u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji uključujući i refleksiju vitrinita. Kada u analiziranim uzorcima nema prisutnih čestica vitrinita, već samo bitumena vrši se metoda refleksije bitumena. Za utvrđivanje porekla organske supstance odnosno bitumena nakon ekstrakcije značajna su organsko-geohemijske metode koje se odnose na analizu različitih biomarkera. Takođe, jedan od značajnih aspekata u pogledu definisanja stepena zrelosti je izrada i sagledavanje modela maturacije na osnovu usaglašavanja izmerene refleksije vitrinita i matematičkih proračuna (Easy %Ro).

##### 4.1 Piroliza Rock-Eval

Piroliza Rock-Eval ima široku upotrebu u naftnoj industriji kao standardni metod u geohemijskom ispitivanju sedimanata. Ova tehnika se zasniva na programiranom temperaturnom zagrevanju male količine uzorka stene (do 150 mg) u atmosferi inertnog gasa (azota), kako bi se utvrdila: količina organskog ugljenika (TOC), količina slobodnih ugljovodonika prisutnih u uzorku (pik S1), generativni potencijal (pik S2), kao i količina kiseonika (pik S3) koja se može stvoriti termičkim krekovanjem kerogena. Osim toga, registruju se i pikovi S4 i S5 koji omogućavaju interpretaciju mineralnog sastava uzoraka (Lafargue *et al.*, 1998).

Kod aparature Rock-Eval 6 piroliza se vrši na temperaturi od 300 do 650 °C, a ceo proces traje oko 30 minuta zajedno sa hlađenjem, odnosno vraćanjem na početnu temperaturu (300 °C). Nakon toga retortna čaura sa uzorkom se automatski premešta u oksidacionu peć gde takođe oko 30 minuta traje proces oksidacije do 850 °C. Posle završene oksidacije sledi hlađenje aparature, takođe u trajanju od 30 minuta. Ukupno vreme za analizu jednog uzorka iznosi dakle 90 minuta, ali je čitav proces automatizovan pa se on može kontinuirano nastaviti za svih 48 uzoraka (ukupno trajanje oko 72 h). Svaki pojedinačni proces pirolize i oksidacije započinje time što robotizovani hvatač uzima retortnu čauru (uzorak), postavlja je na odgovarajući klip koji je zatim automatski unosi u pirolitičku, a kasnije i u oksidacionu peć. Unutrašnjost aparature Rock-Eval 6 prikazan je na slici 19.

Celim procesom koji obavlja aparatura Rock-Eval 6 upravlja se preko računara putem softvera „Rocksix“ (STD), pri čemu se analize prate u realnom vremenu preko odgovarajućih krivih na dijagramima (pirolitičke krive, oksidacione krive, CO i CO<sub>2</sub> krive i dr.). Obrada i interpretacija rezultata ispitivanja vrši se u drugom softveru - "Rockint 6" (IFP).





**Slika 19.** Izgled unutrašnjosti aparature Rock-Eval 6.

- (1) Infracrveni detektor (IRD) za CO i CO<sub>2</sub>; (3) Kuglični merač protoka inertnog gasa – azota; (4) Trap za vlagu (drajerit, staklena i teflonska vuna); (5) Trap za sumpordioksid i vlagu (MnO<sub>2</sub> između staklene/teflonske vune i drajerita); (6) Trap za ugljendioksid (drajerit između staklene/teflonske vune + NaOH); (7) Automatizovani nosač retortnih čaura; (8) Plameno-jonizujućii detektor (FID); (9) Grejna glava FID-a; (10) Pirolitička peć (radi u atmosferi azota); (11) Oksidaciona peć (radi u atmosferi pročišćenog vazduha); (12) Klip koji uvodi uzorak u pirolitičku peć; (13) Klip koji uvodi uzorak u oksidacionu peć.

### Izlazni parametri i interpretacija

Jedan od značajnijih dostignuća aparature Rock-Eval 6 je znatano veći merni opseg – koji obuhvata stadijum veće zrelosti kerogena tipa III. Kod takvih uzoraka, obično se posmatraju pirolitičke krive koje se vraćaju na baznu liniju, pri korišćenju malih brzina zagrevanja. Ranije verzije aparature nisu bile pogodne za određivanje kinetičkih parametara kerogena tipa III (Lafargue *et al.*, 1998).

Kao što je već napomenuto, aparatura Rock-Eval 6 je opremljena plameno-jonizujućim detektorom (FID) za analizu ugljovodonika i infra-crvenim detektorom (IRD) za analizu CO i CO<sub>2</sub> iz organske i mineralne materije. Pri tome, aparatura daje srazmerno veliki broj izlaznih parametara od kojih su najznačajniji:

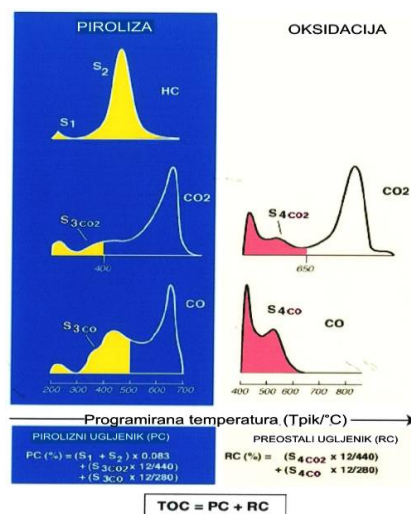
- Ukupni organski ugljenik (TOC; mas %)
- Ukupni mineralni (neorganski) ugljenik (MINC; mas %)
- Količina slobodnih ugljovodonika (S1; mg HC/g stene)
- Količina generisanih ugljovodonika (S2; mg HC/g stene)
- Temperatura maksimalnog generisanja ugljovodonika ( $T_{max}$ ; °C)
- Količina CO i CO<sub>2</sub> generisana iz organske i mineralne materije (S3; S4; mg CO/g TOC; mg CO<sub>2</sub>/g TOC).

Ukupni organski ugljenik (TOC; mas.%) je pokazatelj količine organske supstance u steni. Ispituje se zagrevanjem do 850 °C, čime je njegova analiza potpuna.

Softver za aparaturu Rock-Eval, "Rocksix" određuje količinu ukupnog organskog ugljenika sabiranjem sagorljivog (pirolizovanog) ugljenika (PC) i rezidualnog ugljenika (RC) pri čemu kontinuirano registrovanje CO i CO<sub>2</sub> poboljšava određivanje PC i RC (slika 20.). Sagorljivi ugljenik se izračunava preko: (1) oslobođenih ugljovodonika izraženih u pikovima S1 i S2 (uz konvenciju da oni sadrže oko 83% TOC), (2) oslobođenog CO tokom pirolize do 500°C (pik S3CO), (3) oslobođenog CO<sub>2</sub> tokom pirolize do 400°C (pik S3CO<sub>2</sub>) (Lafargue *et al.*, 1998).

Kako bi se izbegle smetnje od oslobođenog pirolitičkog CO<sub>2</sub> iz karbonatnih minerala kao što je siderit, u obzir se uzima samo prvi deo CO<sub>2</sub>- pirolitičke krive. Takođe, samo prvi deo CO<sub>2</sub>-pirolitičke krive se posmatra kako bi se izbegle moguće interferencije izazvane Boudouardovom reakcijom, kod koje CO<sub>2</sub> oslobođen početkom razgradnje karbonatnih minerala može da reaguje sa preostalim ugljenikom i da proizvede CO (CO<sub>2</sub> + C = 2CO). Usled toga, softver izračunava količinu CO izdvojenju do temperature od 500 °C. Količina rezidualnog ugljenika se dobija tokom faze oksidacije sabirajući organski ugljenik oksidisan u CO (pik S4CO) i CO<sub>2</sub> do 650 °C (pik S4CO<sub>2</sub>) (Lafargue *et al.*, 1998).

Tačnost količine organskog ugljenika izmerenog u kerogenu tipa III višeg ranga (refleksija vitritina % Rr >2%) je drastično poboljšana sa primenom viših temperatura (do 850 °C), budući da temperature oksidacije omogućavaju njegovo kompletno sagorevanje (slika 20) (Lafargue *et al.*, 1998).



**Slika 20.** Prikaz određivanja ukupnog organskog ugljenika (TOC;%) koristeći FID, IRD, pirolitičke i oksidacione krive za izračunavanje pirolitičkog (PC) i zaostalog ugljenika (RC) (Lafargue *et al.*, 1998, modifikovano).

Količina slobodnih ugljovodonika u steni - S1 predstavlja neistisnute ugljovodonike u matičnim stenama ili domigrirane ugljovodonike (mg HC/g stene). Registruje se na temperaturi od 300 °C, na kojoj piroliza standardno i počinje (Kostić, 2015).

Količina generisanih ugljovodonika - S2 (mgHC/g stene) predstavlja (preostali) generativni potencijal kerogena. Registruje se kao količina ugljovodonika koja nastaje kreovanjem kerogena pri porastu temperature sa 300 °C na 650 °C, a omogućava i posredno utvrđivanje vodoničnog indeksa. Kod matičnih stena sa kerogenom tipa III na visokom stadijumu maturacije moguće je odrediti preostali gasni potencijal kao što se može izvršiti i procena količine metana u slojevima uglja (Kostić, 2015).

Količina ugljovodonika dobijenih pirolizom nezrelih uzoraka matičnih stena, izražena u piku S2 (mgHC/g stene), je neposredni pokazatelj generativnog potencijala matične stene. Vrlo dobre matične stene odlikuje početni genetski potencijal od preko 10 mg HC/g stene; dobre 5 do 10, srednje od 2-5, a loše ispod 2 mg HC/g stene (Kostić, 2015).

Generativni potencijal matične stene je najveći dok je stena nezrela. Tako je u slučaju nezrele matične stene, nekontaminirane domigriranim ugljovodonicima, pik S1 = 0, a generativni potencijal (GP) = S2 (mg/g stene). Sa dostizanjem i rastom zrelosti matične stene, smanjuje se pik S2, a proporcionalno se povećava pik S1 sve do momenta početka istiskivanja nafte. Pritom se takodje povećava i T<sub>max</sub> koji je indikator zrelosti. Dostizanjem faze ekspulzije, i početkom primarne migracije nastavlja se tendencija smanjenja pika S2 i porasta pika S1, pri čemu njihov zbir počinje da opada u odnosu na prvobitni generativni potencijal (izražen pikom S2 nezrele matične stene). Dobijanjem ovakvih izlaznih parametara, omogućena je izrada kvantitativno-volumetrijskih modela za odredbu genetskog potencijala istraživanih basena i naftno-matičnih formacija.

Temperatura maksimalnog generisanja ugljovodonika -T<sub>max</sub> (°C) odgovara amplitudi pika S2 i pokazuje stepen zrelosti kerogena u analiziranom uzorku. S porastom stepena zrelosti, preostali generativni potencijal (izražen pikom S2) se smanjuje i pomera ka višim temperaturama (Dembicki, 2017)

Granične vrednosti parametra T<sub>max</sub> koje odgovaraju početku generisanja nafte i gasa određene se empirijski na osnovu standardne brzine zagrevanja tokom pirolize (Espitalié, 1987). Budući da je generisanje ugljovodonika (i T<sub>max</sub>) u velikoj meri zavisno od brzine zagrevanja, mora se strogo voditi računa o brzini porasta temperature tokom pirolize. Standardno programirana brzina porasta temperature od početnih 300 °C do konačnih 650 °C tokom pirolize iznosi 25 °C/min.

Prema Espitalié (1987) početak generisanja nafte po pravilu odgovara vrednostima T<sub>max</sub> od 430 °C do 435 °C u slučaju kerogena tipa II i III, odnosno 440 – 442 °C kod kerogena tipa I. Te visoke temperature odgovaraju laboratorijskim uslovima (brzom zagrevanju), dok su u prirodnim uslovima u basenu, pri dugom geološkom zagrevanju, one višestruko niže (100-120 °C). Kraj generisanja nafte kod kerogena tipa II odgovara opsegu od 450-455 °C, dok je za tip III to na 470 °C. Vrednosti parametra T<sub>max</sub> pri maturaciji kerogena tipa I su veoma ograničene, odnosno imaju uzak opseg. Iz tog razloga vrednosti koje se dobijaju iz kerogena tipa I i ne treba koristiti za interpretaciju zrelosti (Espitalié, 1987).

Peters *et al.*, (1992) navodi da početak generisanja nafte u slučaju kerogena tipa I odgovara vrednosti Tmax oko 445 °C, za kerogen tipa II oko 435 °C, a za kerogen tipa III 440 °C. Kraj generisanja nafte kod kerogena tipa I je u interval 447-450 °C, kerogena tipa II oko 455 °C i kod kerogena tipa III iznosi 470 °C.

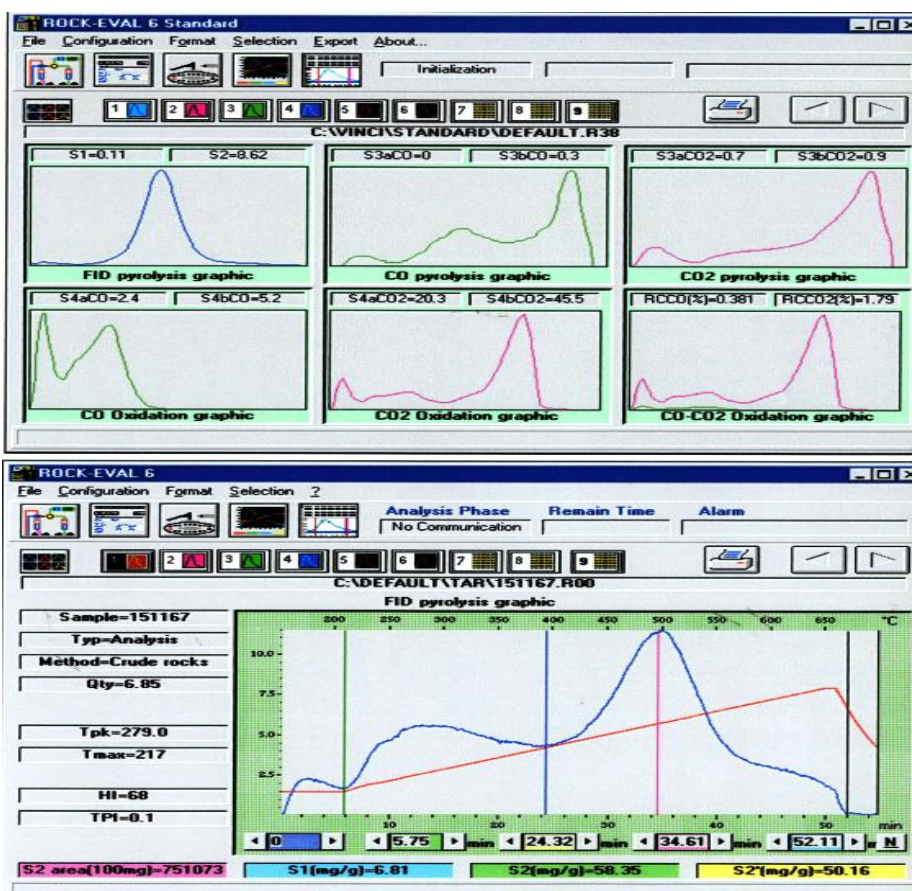
Kod aparature Rock-Eval 6, krajnja temperatura pirolize i oksidacije je 850 °C umesto ranijih 600 °C. Značaj više temperature pri pirolizi je u tome što mogu da se izmere i visoke vrednosti T<sub>max</sub> za uzorke sa kerogenom tipa III, koji su ekvivalentni refleksiji vitrinita od preko 2 % Rr. Takođe,

piroliza sa oksidacijom na visokim temperaturama neophodna je za potpunu termičku degradaciju terestične materije sa kerogenom tipa III, kao i za analizu karbonatne materije (Lafargue *et al.*, 1998).

Količina CO i CO<sub>2</sub> generisana iz organske materije - S3 (mg CO/g TOC; mg CO<sub>2</sub>/g TOC) je značajna za određivanje kiseonikovog indeksa (OI). Kod prethodnih verzija Rock-Eval aparature, CO<sub>2</sub> koji je bio oslobođen tokom pirolize je prihvatlan i određivan na drugačiji način. Iako pik S3 pokazuje ukupnu količinu CO<sub>2</sub>, ona u ovom slučaju, ne odražava temperaturnu zavisnost na kojoj dolazi do oslobađanja iz kerogena. Ovo je ograničavalo interpretaciju pika S3 u starim aparaturnama. Slično je bilo i sa oksidacijom oslobođenog i prihvatnog CO<sub>2</sub> na temperaturi od 600 °C, tako da CO<sub>2</sub> ranije nije bio detaljno analiziran tokom pirolize i oksidacije (Lafargue *et al.*, 1998).

Aparatura Roc-Eval 6 poseduje osetljivi infra-crveni detektor koji je u stanju da kontinuirano meri i prikazuje količinu oslobođenih CO i CO<sub>2</sub>, tokom pirolize i oksidacije uzorka u realnom vremenu. Shodno tome, kod Rock-Eval 6, se dobija ukupno pet karakterističnih krivih (slika 21), koje prikazuju: kriva 1 - količinu ugljovodonika preko FID-a (pik S1 i S2); krive 2 i 3 prikazuju CO i CO<sub>2</sub> generisan tokom pirolize (CO i CO<sub>2</sub> pirolitička kriva); krive 4 i 5 prikazuju CO i CO<sub>2</sub> generisan tokom oksidacije (CO i CO<sub>2</sub> oksidaciona kriva). Šesta kriva na slici 21 predstavlja superpoziciju CO i CO<sub>2</sub>, koja je veoma korisna za brzu vizualizaciju prisustva ili odsustva karbonata u uzorku (Lafargue *et al.*, 1998).

Ukupni mineralni (neorganski) ugljenik - MINC (mas. %) koji se dobija analizom omogućava određivanje učešća različitih karbonata u steni, a time i precizniju litološku odredbu uzoraka. Osim procentualne zastupljenosti, različiti oblici krive na dijagramu ukazuju na vrstu karbonatnog minerala (kalcit, dolomit, siderit), što se izražava pikovima S4 i S5 (Lafargue *et al.*, 1998).



**Slika 21.** Izgled krivih na monitoru za ugljovodonike, CO i CO<sub>2</sub> tokom pirolize i oksidacije (Lafargue *et al.*, 1998, modifikovano).

Ukupni mineralni (neorganski) ugljenik - MINC (mas. %) koji se dobija analizom omogućava određivanje učesća različitih karbonata u steni, a time i precizniju litološku odredbu uzoraka. Osim procentualne zastupljenosti, različiti oblici krive na dijagramu ukazuju na vrstu karbonatnog minerala (kalcit, dolomit, siderit), što se izražava pikovima S4 i S5 (Lafargue *et al.*, 1998).

Osim navedenih standardnih izlaznih parametara koji se dobijaju analizom Rock-Eval, posredno se izračunavaju i pojedini indeksi (odnosi) koji imaju veliki značaj za interpretaciju rezultata merenja. To su:

- Vodonični indeks (HI)
- Kiseonični indeks (OI)
- Produkcioni indeks (PI)
- Indeks primarne migracije (MI)

Vodonični indeks - HI predstavlja odnos S2/TOC pomnožen sa 100 i predstavlja količinu ugljovodonika koju može da generiše gram organskog ugljenika iz kerogena (mgHC/g TOC). Nezrele uzorke kerogena tipa I karakteriše HI od preko 700, tipa II 300-700, a tipa III manje od 300 mg HC / gTOC. Ukoliko je zrelost kerogena veća, vrednosti dobijene analizom se nanose na poseban dijagram i na taj način se procenjuje početni vodonikov indeks (Dembicki, 2015).

Kiseonični indeks – OI predstavlja količinu generisanog CO i CO<sub>2</sub> iz organske materije, a određuje se na osnovu parametra S3. To je odnos S3/TOC x 100, a izražava se u mg CO<sub>2</sub>/g TOC, odnosno mg CO/g TOC (Kostić, 2015).

Odnosi HI i OI ukazuju na dominantan tip kerogena. Odnos S2/S3 odražava sklonost kerogena ka generisanju nafte ili gasa, pa tako vrednosti iznad 5 karakterišu kerogen naftnog potencijala, a vrednosti manje od 3 kerogen gasnog potencijala.

Produkcioni indeks - PI predstavlja odnos S1/(S1+S2), a koristi se kao indikator efektivnih matičnih stena i zona istiskivanja ugljovodonika. S porastom maturacije, ovaj parametar u homogenim matičnim stenama ravnomerno raste, dok u zonama u kojima je došlo do istiskivanja dolazi do njegovog naglog pada. Matičnim stenama u naftnom prozoru po pravilu odgovaraju vrednosti PI od 0,08 do 0,4, a maksimumu generisanja odgovaraju vrednosti 0,30-0,40. Posle toga, vrednosti u basenu se obično ustaljuju dubinom ili se čak smanjuju zbog gubitka obrazovanog gasa. Povišene vrednosti su po pravilu posledica domigriranih ugljovodonika ili kontaminacija (Dembicki, 2107).

Indeks primarne migracije - MI je odnos S1/TOC koji se koristi kako bi se utvrdila dubina na kojoj matične stene mogu da istiskuju naftu. Na osnovu baze podataka "Shell Oil Co." utvrđeno je da vrednosti MI preko 0,1-0,2 označavaju da je iz matične stene moglo da otpočne istiskivanje nafte (Dembicki, 2017).

#### Problemi pri interpretaciji

Jedan od osnovnih problema pri intepretaciji rezultata može predstavljati nepouzdanost vrednosti parametra T<sub>max</sub>. Neophodno je istaći da se T<sub>max</sub> ne može uzeti kao pouzdan ako je po sredi uzorak sa kerogenom tipa I, zatim ukoliko je količina generisanih ugljovodonika izraženih kroz parametar S2 manja od 0,2 mg HC/g TOC, ako je sadržaj ukupnog organskog ugljenika ispod 0,30 mas. %, kao i u slučaju prisutnih akumuliranih ugljovodonika. Takođe vrednosti parametra T<sub>max</sub> se odbacuju ako ne prelaze 395 °C i ukoliko je vodonični indeks (HI) ispod 50 mg HC/g TOC (Espitalie *et al.*, 1986, Espitalie *et al.*, 1987).

#### 4.2 Organo-petrografske metode

Organo-petrografske metode obuhvataju kvalitativno proučavanje disperzne organske supstance u odbijenoj svetlosti (normalnoj i fluorescenciji) uključujući i refleksiju vitrinita. Ispitivanje uzoraka pod mikroskopom obuhvata određivanje tipa i količine kerogena u analiziranim sedimentima, na osnovu prisustva različitih macerala i merenje refleksije vitrinita/huminita. Osim macerala u uzorcima može biti prisutna i značajna količina čvrstog bitumena koja može ukazati na termičku evoluciju i stepen zrelosti organske supstance.

Geneza bitumena zbog svoje kompleksnosti do danas nije u potpunosti razjašnjena. Organska frakcija koja se dobija postupkom ekstrakcije iz stene, pomoću organskog rastvarača na temperaturama ispod 80 °C označen je kao bitumen (ekstrkat). U izdvojenom bitumenu dominiraju *n*-alkani sa dugim nizovima C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub>, kao i *n*-alkani sa kraćim nizovima koji ukazuju na nezrele sedimente i sirovu naftu. Bitumen takođe sadrži i jedinjenja sa azotom, sumporom i kiseonikom označena kao NSO-jedinjenja prisutna u različitim količinama. Pored navedenih jedinjenja u bitumenu se nalaze i različiti biomarkeri koji mogu ukazati na poreklo organske supstance kao što su *n*-alkani, izoprenoidi, terpani, naftenoaromati i porfirini (Ercegovac, 2002). Hemijski sastav i količina bitumena menjaju se sa porastom stepena zrelosti organske supstance, a zavise prvenstveno od njene prirode. Najveće količine ekstrahovanog bitumena poklapaju se sa glavnom fazom generisanja nafte odnosno sa „naftnim prozorom“. Prema analizama sadržaj alkana u izdvojenom ekstrkatu iznosi oko 30 %, zatim aromata oko 20 % i NSO-jedinjenja oko 50 % (Hollerbach, 1985).

Čvrsti bitumen predstavlja polučvrstu do čvrstu organsku masu stvorenu usled konsolidacije bitumena. Njegovo očvršćavanje može biti znatno veće pri temperaturnom padu usled izlaganja sedimenta površinskim uslovima. Čvrsti bitumen prvenstveno nastaje usled direktne fokolacije i taloženja ugljovodonika iz rastvora usled promene pritiska, zapremine i temperature, zatim prirodnim deasfaltiranjem sirove nafte, biodegradacijom i devolatizacijom (termičkim izmenama) bitumena i zaostalih ugljovodonika. Hackley *et al.*, (2018) su definisali granicu od 0,30 % Rr, u mehanički poliranim uzorcima kako bi razlikovali bituminit (< 0,30 % Rr) od čvrstog bitumena.

Bitumeni se u pojedinim slučajevima pod mikroskopom teško razlikuju od disperznih homogenih macerala vitrodetrinita i inertodetrinita. Prisutni su u gotovo svim propusnim stenama kao posledica sekundarnih migracija nafte, dok se u karbonatnim stenama javljaju često. Njihov oblik zavisice pre svega od veličine šupljina i pora u kojima se nalaze (Ercegovac, 2002).

Asfalt predstavlja polučvrstu do čvrstu, viskoznu supstancu često tamno-mrke boje koja je pretežno izgrađena od ugljovodonika. U prirodnim uslovima nastaje oksidacijom nafte koje su bogate naftenima u pretežno plitkim akumulacijama (Arabijski zaliv, Trinidad i dr.). Pod mikroskopom, asfalt se javlja u vidu homogenih telašaca relativno nepravilnog oblika, često prati pukotine i odlikuje se niskim stepenom refleksije (Ercegovac, 2002).

Tokom katagenetske faze deo kerogena koji generiše naftu prolazi kroz uzastopnu termičku transformaciju koja dovodi do stvaranja potpuno novih ugljovodonika, tačnije nafte, gasa, bitumena i čvrstog bitumena. Lewan (1983) je termičko sazrevanje nafte podelio u nekoliko faza: pre-naftno generisanje (nezreli stadijum < 0,5 % Rr), početak generisanja nafte sa refleksijama u opsegu od 0,5 do 0,7 % Rr, kao i fazu posle generisanja nafte sa vrednostima refleksija između 0,7 i 1,4 % Rr. Sanei (2020) u svom radu predlaže novu genetsku klasifikaciju čvrstog bitumena koja je usvojena za razlikovanje različitih tipova čvrstih bitumena prisutnih u analiziranim uzorcima istočne Hercegovine.

Dijagenetski čvrsti bitumen („*diagenetic solid bitumen*“) nastaje razgradnjom macerala bituminita/amorfinita pri nižim refleksijama ( $< 0,5 \% R_r$ ) i vezan je za stadijum dijageneze (slika 22). U mikroskopu se zapaža kao kondezovana, obimna, amorfn masa pri čemu se ne može u potpunosti razlikovati od drugih oblika katagenskih čvrstih bitumena, osim po stepenu termičke zrelosti (Sanei, 2020).

Početni čvrsti bitumen („*initial-oil solid bitumen*“) se stvara na početku katagenetske faze, pri refleksijama u opsegu od 0,5 do 0,7 %  $R_r$  (slika 22). Na početnom stadijumu, primarno krekovanje organske supstance iz koje dolazi do stvaranje nafte povezano je sa izdvajanjem teškog, viskoznog bitumena koji predstavlja prekursor sirove nafte. Ovakav bitumen ima ograničenu sposobnost migracije pri čemu migrira samo proksimalno kroz pore i šupljine. Organski petrolozi već duže ovaj tip bitumena definišu kao maceral eksudatinit koji je obično braonkast (u beloj odbijenoj svetlosti), dok često fluorescira u žutoj boji. Usled dalje konsolidacije ovog tipa bitumena dolazi do stvaranja čvrste materije, sive boje, koja ne fluorescira. Geneza početnog čvrstog bitumena može se povezati i sa početnim fazama generisanja nafte, odnosno za početak „naftnog prozora“ (Sanei, 2020).

Primarni čvrsti bitumen („*primary-oil solid bitumen*“) predstavlja bitumen čije se stvaranje vezuje za refleksije od 0,5 do 0,7 %  $R_r$  (slika 22). Nastavak termičke degradacije organske materije dovodi do taloženja teških asfaltnih jedinjenja. Sanei (2020) predlaže dva mehanizma stvaranja ovog tipa bitumena. U prvom procesu dolazi do formiranja široke mreže bitumena u matičnim stenama bogatim organskom materijom pri čemu njegov razvoj zapravo zavisi od količine i tipa organske materije prisutne u steni. Lewan (1987) ističe da razvijanje bitumenske mreže predstavlja preduslov za generisanje nafte.

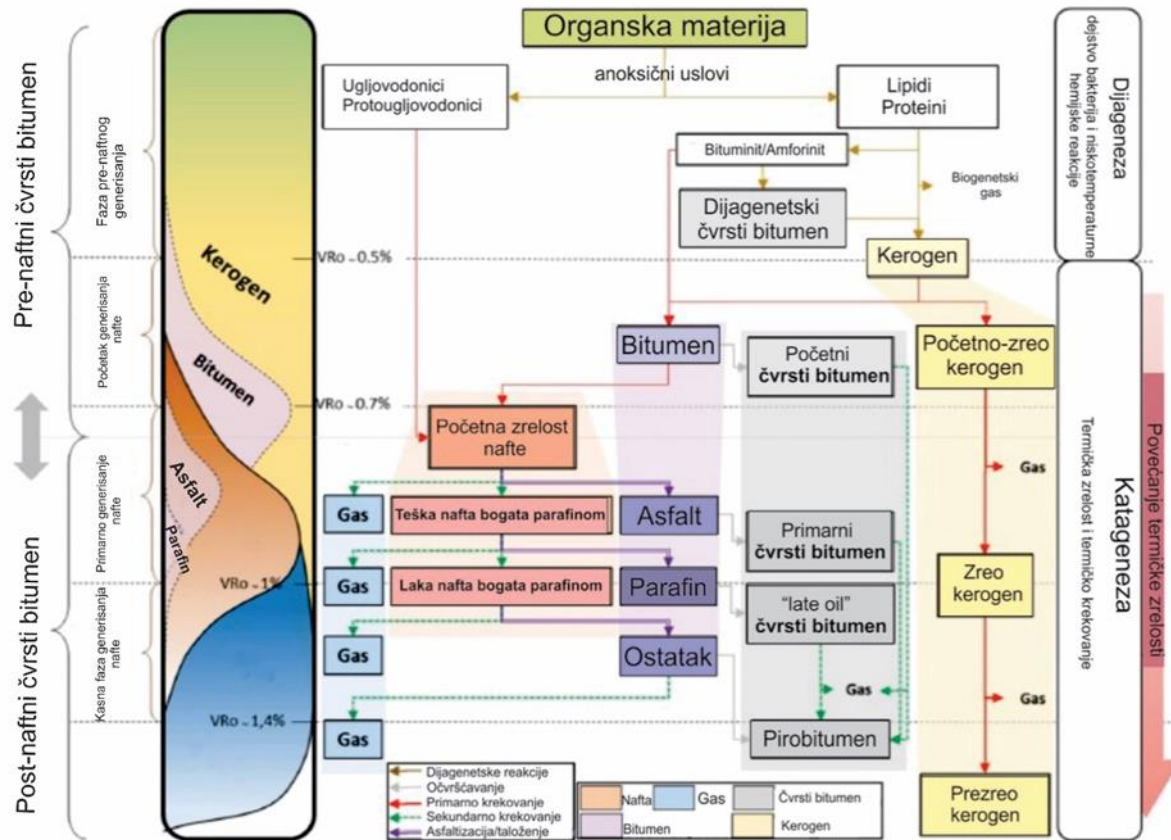
U drugom slučaju, primarni čvrsti bitumen može nastati kao rezultat migracije sirove nafte do rezervoar stena. Sirova nafta zapravo predstavlja smešu koja se lako može razdvojiti na različite frakcije (uključujući i asfalte) usled čega one mogu različito sazrevati sa povećanjem temperaturnih opsega. Izdvajanje i taloženje asfalta je uslovljeno prvenstveno promenom PVT uslova ili unosom prirodnog gasa obogaćenog lakim n-alkanima (prirodno deasfaltiranje) (Sanei, 2020).

Istaloženi asfalt može dodatno da očvrstne pri nižim temperaturama, odnosno usled izloženosti stene površinskim uslovima. Wood *et al.*, (2018) navode primer da je primarni, granulirani bitumen koji prati pukotine u steni, nastao taloženjem asfaltnih flokula iz nestabilnih faza bitumena, pri čemu kasnije sazrela konsolidovana asfaltna frakcija znaste tekture prelazi u čvrsti bitumen. Usled migracije ovaj tip bitumena dovodi do frakturisanja stena i ispunjava nastale pukotinske sisteme.

Fizička i hemijska svojstva nafte i bitumena kao prekursora definišu dužinu migracije, distribuciju i sva fizička svojstva budućeg čvrstog bitumena u matičnim i rezervoar stenama. Lewan (1987) ističe da količina organske materije iz koje se generiše nafta direktno kontroliše zapreminu, a time i migraciju generisanih bitumena. Veća količina organske materije u steni omogućava stvaranje obimnijih mreža bitumena, a time dovodi i do značajnije distribucije unutar samog pornog prostora.

Kasni čvrsti bitumen („*late-oil solid bitumen*“) nastaje kao rezultat povećanja termičke zrelosti (refleksije od 0,7 do 1,4 %  $R_r$ ), zatim fracionisanja sirove nafte i izdvajanja asfaltnih jedinjenja usled čega dolazi do stvaranja nafte nižeg viskoziteta što omogućava njeno kretanje kroz čvršće pore i formiranje mreža unutar matičnih kao i rezervoar stena (Sanei, 2020). Usled migracije nafte bogate parafinom na temperaturama oko 90 °C dolazi do izdvajanja i taloženja jedinjenja u vidu voska (parafin), njihove kristalizacije, pri čemu se dalje očvršćavanje nastavlja usled izloženosti površinskim uslovima. Dodatno očvršćavanje i konsolidacija izdvojenih jedinjenja mogu biti izazvani hemijskim i toplotnim reakcijama koje dovode do oksidacije, degradacije i dehidrogenizacije u matičnim ili rezervoar stenama. Bakterijska i termičko-hemijska redukcija sulfata takođe može značajno uticati na stvaranje ovog tipa čvrstog bitumena (Sanei, 2020).

Pirobitumen nastaje u gasnom prozoru pri izrazito visokim refleksijama i preko 1,4 % Rr (slika 22). Do stvaranja pirobitumena može doći usled sekundarnog termičkog krekovanja i termohemijske redukcije sulfata zaostalih ugljovodonika i čvrstih bitumena u matičnim i rezervoar stenama. Dalje termičko krekovanje čvrstog bitumena dovodi do stvaranja gasa sve dok se ne iscrpi sav gasni potencijal iz zaostalih ugljovodonika i evoluiruira u pirobitumen visoke refleksije (Sanei, 2020).



**Slika 22.** Prikaz sheme geneze bitumena i čvrstog bitumena kroz proces termičkog sazrevanja (Sanei, 2020, modifikovano).

### Hipergene promene nafte i biodegradacija

Proces razlaganja nafte u površinskim uslovima (sipeži, sedimenti na površini terena) odvija se znatno većom brzinom jer bakterije koriste i O<sub>2</sub> iz vazduha. Kao najčešći produkti degradacije nafte na površini su asfalt, ozokerit i drugi bitumeni u kojima dolazi do koncentracije većih molekula usled isparavanja lakih frakcija ugljovodonika (Ercegovac, 2002). Promene nafte na površini terena mogu biti različitog inteziteta jer se odvijaju pod različitim uslovima migracije. Kao rezultat ponovljenih procesa migracije i uslova u kojima se migracija odvija, u karbonatnim stenama zapažaju se fazne promene hemijskih kao i fizičkih osobina novonastalih polučvrstih i čvrstih bitumena. Ovakve pojave su u geološkoj literaturi označene kao hipergene promene nafte tokom sekundarne ili tercijarne migracije (Ercegovac, 2002).



Do promena nafte može doći i dejstvom meteorskih voda, posebno na površini terena i njihovim prodiranjem u dublje delove sedimentnih basena. Naime, usled veće površine kontakta nafta-voda i izraženijim uticajem kretanja vode dolazi do većih ispiranja lakih i aromatičnih ugljovodonika. Dejstvom voda, odnosno ispiranjem se smanjuje koncentracija benzinskih frakcija (C4-C7), a naročito sadržaj lakih aromata i naftena. Odsustvo benzena i toulena može biti jasan pokazatelj promena nastalih ispiranjem vodom. Usled ovog procesa dolazi do obogaćivanja nafte asfaltenima kao težim komponentama, dok je učešće lakših frakcija značajno smanjeno. Ispiranje vodom predstavlja proces koji se može odvijati i tokom migracije nafte pri čemu može biti povezano sa biodegradacijom usled prisustva aktivnih bakterija u svežim vodama. Degradovane nafte nastale na ovakav način mogu se naći na različitim dubinama (Ercegovac, 2002).

Biodegradacija nafte u rezervoar stenama odvija se pod uticajem različitih mikroorganizama prisutnih u samoj sedimentnoj steni, nafti ili slojnim vodama. Proces biodegradacije nafte može se odvijati u okviru ležišta, pri sekundarnoj ili tercijarnoj migraciji kao i na površini terena. Usled biodegradacije dolazi do obogaćenja nafte aromatičnim ugljovodonocima kao i do povećanja količine NSO-jedinjenja. Biodegradacija predstavlja proces koji se odvija pod uticajem aktivnosti aerobnih i anaerobnih bakterija. Za razliku u aerobne, mehanizam anaerobne razgradnje još nije u potpunosti razjašnjen. Aerobne bakterije dospevaju u ležište putem meteorskih voda koje su veoma bogate kiseonikom pri čemu se smatra da prvo deluju na normalne alkane, a potom i na druge komponente prisutne u nafti (Ercegovac, 2002). Znatno veći uticaj biodegradacije ogleda se kod plićih rezervoara, ispod 1500 m, koji su u većem kontaktu sa vodom. Ukoliko su u vodi prisutne veće koncentracije sulfatnih jedinjenja onda je takva sredina povoljnija za razgradnju nafte pod uticajem redukcionih bakterija sulfatnog tipa. Zapravo biodegradacija predstavlja „biološku oksidaciju“ usled koje se ugljovodonici oksiduju odnosno razlažu u ketone, alkohole kao i različite kiseline, nakon čega se dobijeni produkti obogaćuju asfaltenima. Do znatno bržeg razlaganja dolazi kod ugljovodonika sa malim molekulima, kod kojih je ugljenikov broj manji od 20, pri čemu se uspostavlja sledeći raspored razlaganja: n-alkani, izoalkani, nafteni i na kraju aromati. Najveću otpornost prema biodegradaciji pokazuju izoprenoidi, sterani i triteripani zbog čega su izuzetno povoljni kao biomarkeri za sagledavanje vremena nastanka nafte (Ercegovac, 2002).

Sa porastom stepena biodegradacije odnosi pristan/fitan ( $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{18}$ ) kao i sadržaj jedinjenja azota, sumpora i kiseonika značajno rastu dok se bitno smanjuje sadržaj n-alkana kao i koncentracija zasićenih ugljovodonika. Takođe kod jako biodegradovanih nafti zapža se visoko učešće asfaltena koji su izotopski lakši od asfaltena iz sirovih nafti i pojedinih matičnih stena. Usled porasta stepena biodegradacije raste i sadržaj sumpora koji se koncentriše pretežno u asfaltenima kao težim frakcijama nafte (Ercegovac, 2002).

#### *Refleksija vitrinita*

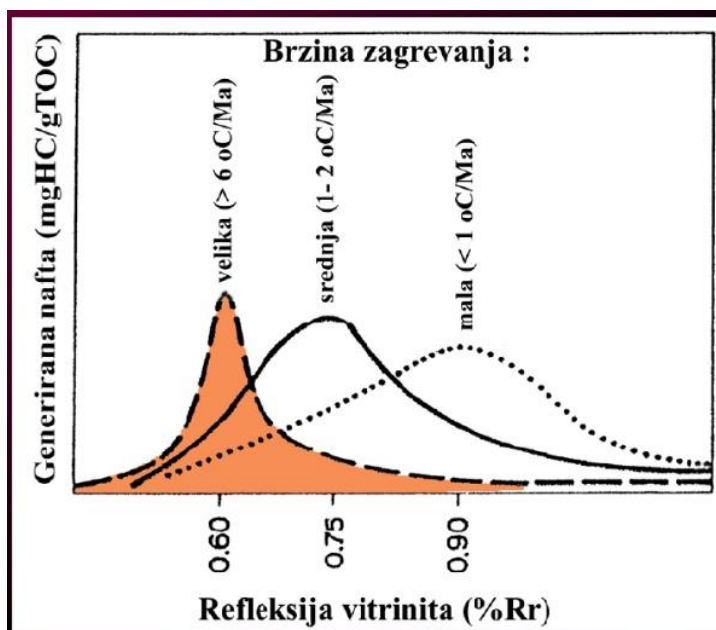
Vitrinit predstavlja glavni maceral ugljeva nastao pretežno od humusnih gelova koji vode poreklo od lignina i celuloze, kao i od drugih delova viših biljaka, usled procesa karbonifikacije (Teichmuller, 1982). Tokom dugotrajne izloženosti ovih biopolimera različitim fizičkim i hemijskim procesima, kao i povišenoj temperaturi i pritiscima dolazi do transformacije i obrazovanja huminita koji pripadaju rangu mrkih ugljeva, refleksije ispod 0,50 % Rr. Vitrinit predstavlja katagenetski ekvivalent huminita pri čemu odgovara rangu kamenih ugljeva, sa refleksijom preko 0,50 % Rr (Van Gijzel, 1981; Peters & Cassa, 1994; Peters *et al.*, 2005). Na porast refleksije vitrinita, pored temperature i vremena mogu uticati različiti faktori tokom geološke istorije kao što su geostatički pritisak, brzina geološkog zagrevanja kao i litološke i facijalne karakteristike sedimenata (Teichmuller, 1987; Oberlin *et al.*, 1980; Stach *et al.*, 1982; Mukhopadhyay, 1992; Mukhopadhyay & Hatcher, 1993; Kostić, 2000). Merenje refleksije vitrinita vrši se na maceralu kolotelinitu koji se kod ugljeva pojavljuje u vidu proslajaka dok je u disperznoj organskoj supstanci prisutan u vidu krupnijih ili sitnijih čestica (fitoklasta).

Metod refleksije vitrinita odnosi se na refleksionu fotometriju na osnovu koje se određuje stepen zrelosti organske supstance, dispergovane (rasuta) u sedimentima ili akumulirane u ugljevima. Refleksije vitrinita (% Rr) zasniva se na merenju odbijene normalne svetlosti reflektovane od uglačane površine čestica vitrinita (u dijagenezi – „huminita“). Refleksiona merenja vrše se u imerzionom ulju sa indeksom prelamanja od 1,518 pri talasnoj dužini od 546 nm (Taylor *et al.*, 1998). Optimalna temperatura pri merenju refleksije vitrinita trebalo bi da iznosi oko 24 °C, dok je za kalibraciju aparature neophodno koristiti poseban standard sa tačno utvrđenom vrednošću.

Metod refleksije vitrinita u naftno-geološkim istraživanjima ima za cilj određivanje zona zrelosti odnosno maturacije organske supstance ispitivanih sedimenata, a potom njihovu korelaciju sa generisanjem ugljovodonika. Granične vrednosti za generisanje nafte su empirijske pri čemu je zbog pouzdanosti dobijene rezultate neophodno uporediti sa drugim maturacionim pokazateljima (Kostić, 2015).

Srednja slučajna refleksija (% Rr) koja se danas najčešće koristi, a odgovara naftnom prozoru (% Rr) varira u zavisnosti od tipa organske materije, kao i brzine zagrevanja (Welte, 1989). Uobičajne vrednosti refleksije vitrinita vezane za generisanje nafte iz kerogena su oko 0,50 % Rr, dok je vrednost od 0,60 % Rr je široko usvojena kao nivo zrelosti neophodan za stvaranje i oslobađanje dovoljnih količina ugljovodonika za akumulaciju u komercijalna ležišta. Refleksija vitrinita od 0,60 % Rr se može koristiti za prva modelovanja basena kada nema pouzdanih podataka (Kostić, 2010).

Zavisnost generisanja nafte od refleksije vitrinita, u funkciji brzine geološkog zagrevanja, prikazao je Welte (1989) shematskom korelacijom navedenih parametara (slika 23). Usled sporog zagrevanja sedimenata u basenu (1-2 °C/Ma), naftni prozor odgovara vrednostima refleksije vitrinita koje se kreću u opsegu od 0,55-1,10 % Rr. Kao rezultat sporog zagrevanja, koje na platformama može iznositi i ispod 1 °C/Ma, refleksije vitrinita se pomeraju ka višim vrednostima i iznose od 0,60-1,20 % Rr. Temperature u čijem domenu se nalazi naftni prozor, u ovom slučaju imaju niže vrednosti koje se kreću od 80-150 °C, zbog većeg uticaja vremena, a sporijeg zagrevanja sedimenata. Međutim, pri brzom zagrevanju (preko 6 °C/Ma) naftnom prozoru odgovara uži opseg refleksija sa vrednostima od 0,50-0,80 % Rr. Usled toga, zaključuje se da se sa smanjenjem opsega refleksije, naftni prozor pomera ka većim temperaturama koje iznose 120-170 °C, što je posledica kraćeg uticaja vremena, odnosno veće brzine zagrevanja (Welte, 1989).



Slika 23. Uticaj brzine zagrevanja na vrednosti refleksije vitrinita (Welte, 1989, modifikovano).

Kako bi se dobile realne vrednosti refleksije vitrinita prilikom interpretacije neophodno je izvršiti pravi izbor autohtone populacije vitrinita, pri čemu se moraju otkloniti vrednosti koje potiču od bitumena, pretaložene čestice vitrinita i inertinite. Veoma je bitno merenja vršiti na najmanje izmenjenom (čistom) delu čestice vitrinita, pri čemu se mora izbegavati blizina uticaja pojedinih minerala jakih refleksija, najčešće pirita i sl. (Kostić, 2015). Kako bi se pri interpretaciji otklonio problem nastao usled merenja na vitrinitima snižene refleksije, neophodno je izvršiti korelaciju sa drugim indikatorima maturacije.

#### 4.3 Refleksija bitumena

Organska materija sedimenata kao i matičnih stena može biti jednim delom predstavljena i bitumenima. Usled nedostatka reprezentativnih čestica vitrinita u ispitivanim sedimentima, refleksija se vrši na bitumenu. Samim tim, maturacija organske materije u karbonatnim stenama može se odrediti na osnovu sadržaja čvrstih bitumena kojih ima znatno više u odnosu na čestice vitrinita (Ercegovac, 2002). Prema Jacob (1989) uspostavljena je linearna korelacija između refleksije vitrinita i refleksije bitumena, između vrednosti 0,1 do 3,0 %  $R_r$  refleksije bitumena. Korelacija je izražena formulom:

$$R_v = 0,618 \times R_B + 0,40$$

gde je:  $R_v$  – refleksija vitrinita

$R_B$  – refleksija migrabitumena (standardna devijacija za  $R_v$  iznosi 0,06 %)

Refleksija bitumena, posebno u zavisnosti od hemijskog sastava i učešća asfaltena uvek je niža u odnosu na refleksiju vitrinita u istom sedimentu. Najveći deo visokog sadržaja bitumena u sedimentima predstavlja rezultat migracije nafte za vreme glavne faze generisanja ili kasnije, zbog čega bitumeni pokazuju različite fizičke osobine kao i hemijski sastav. Bitumeni koji potiču iz kasnijih faza migracije nafte imaju nižu refleksiju (Ercegovac, 2002).

U uzorku jurske starosti 7-Necvijeće, usled nedostatka čestica reprezentativne populacije već samo prisustva bitumena, srednja vrednost refleksije je snižena i iznosi 0,40 %  $R_r$ . Shodno tome, kako bi se izvršila linearna korelacija između refleksije vitrinita i prisutnih bitumena u analiziranom uzorku, refleksija je proračunata na osnovu prethodno navedene formule koju je postavio Jacob (1989):

$$R_v = 0,618 \times 0,40 \% R_r + 0,40$$

Prema datoj formuli izračunata refleksija za uzorak 7-Necvijeće iznosi 0,65 %  $R_r$  pri čemu, kao i kod ostalih analiziranih uzoraka mezezojske starosti, ukazuje na stadijum katageneze.

#### 4.4 Organsko-geohemijske metode

##### *Gasnohromatografska-masenospektrometrijska (GC-MS) analiza organske supstance*

Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska (GC-MS) analiza u savremenim organsko-geohemijskim proučavanjima predstavlja metod za kvalitativnu i kvantitativnu odredbu pojedinačnih jedinjenja u nafti, gasu kao i bitumena. (Stojanović, 2017).

Hromatografija predstavlja skup analitičkih metoda kojim se individualna jedinjenja izdvajaju iz ispitivanih smeša, pri čemu pri analizi pokazuju različite afiniteta prema pokretnoj odnosno nepokretnoj (stacionarnoj) fazi. Pod pokretnom fazom u savremenoj gasnoj hromatografiji podrazumeva se isključivo tečna faza, dok su kao njeni nosioci označeni uglavnom gasovi i pare jedinjenja iz analizirane smeše. Gasnom hromatografijom se mogu analizirati sva jedinjenja koja ključaju na temperaturama nižim od 300 °C (na atmosferskom pritisku) i pri prevođenju u gasovito

odnosno parno stanje ne podležu daljoj degradaciji. Osnovni delovi koji čine gasni hromatograf su: isparivač, kolona, peć koja služi za zagrevanje kolone, detektor, a takođe je neophodan i noseći gas koji označava pokretnu fazu (Stojanović, 2017).

Jedan od najznačajnijih parametara u gasnoj hromatografiji predstavlja retenciono vreme nekog jedinjenja koje se definiše kao vreme koje protekne od unošenja smeše u aparaturu do prvog registrovanja i pojave njenih pikova. S druge strane, pri analiziranju kompleksnih smeša, kao što su nafta i bitumen, različita jedinjenja mogu imati isto retenciono vreme usled čega je analiza putem masenog spektrometra u ovakvim slučajevima znatno pouzdanija i preciznija (Stojanović, 2017).

GC-MS predstavlja kombinaciju gasnog hromatografa i masenog spektrometra koji služi kao detektor (slika 24 i 25). Osim masenog spektrometra, gasni hromatograf se može povezati i sa infracrvenim i nuklearno-magnetno-rezonantnim spektrometarom, koji takođe imaju ulogu detektora (Stojanović, 2017).



**Slika 24.** Gasni hromatograf sa masenim spektrometrom (Stojanović, 2017).



**Slika 25.** Unutrašnji izgled gasnog hromatografa i masenog spektrometra (Stojanović, 2017).

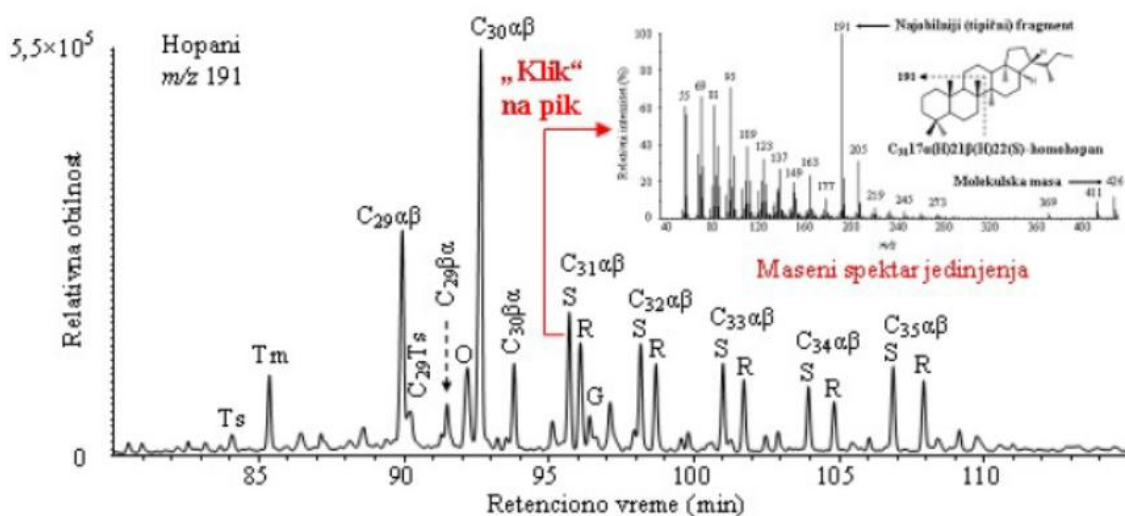
Kombinacije navedenih spektrometara sa gasnim hromatografom omogućavaju nastavak analiziranja komponenata koje pristižu sa kolone. Ukoliko se zajedno sa nekom od navedenih kombinacija koristi i FID, samo će mali deo jedinjenja otići na detekciju putem FID-a, dok se preostali, veći deo, odvodi na druge detektore. U organskoj geohemiji najčešće korišćen metod je gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom, GC-MS (Stojanović, 2017).

Gasna hromatografija (GC) omogućava razdvajanje jedinjenja prisutnih u uzorku, dok se ona putem masene spektrometrije (MS) identifikuju. Nakon procesa razdvajanja komponenata gasnim hromatografom, takva jedinjenja dospevaju na jonski izvor masenog spektrometra, koji predstavlja detektor. Usled jonizacije, tačnije uticaja elektrona koji se odlikuju visokim energijama (70 eV), dolazi do izbacivanja 1 elektrona iz neutralnih molekula usled čega se obrazuje molekulski jon iste molekulske mase kao i neutralni molekul, ali pozitivno naelektrisan ( $M^+$ ). Molekulski jon dalje nastavlja svoje razlaganje na manje naelektrisane jone određene molekulske mase ( $m$ ) i naelektrisanja ( $z$ ) koji se zajedno sa njim kreću brzinom koja je određena električnim naponom, usled čega preko ulaznog proreza, stižu do analizatorske cevi. Svako ogransko jedinjenje odlikuje se svojim jedinstvenim masenim spektrom (Stojanović, 2017).

Korišćenjem ove metode u geohemijskim ispitivanjima moguće je snimiti celokupni jonski tok („Total Ion Current“, TIC) koji odgovara klasičnom gasnom hromatografu. Masa jona koji se snimaju kreće se u opsegu vrednosti od 45-600, usled čega je vrednost manja od 45 nepovoljna zbog  $CO_2$  koji se odlikuje masom od 44, dok jedinjenja sa masom preko 600 nemaju dovoljno velika isparljiva svojstva kako bi se analizirala putem gasnog hromatografa (Stojanović, 2017).

Na osnovu jednog izabranog jona („Single Ion Monitoring“, SIM), može se analizirati samo određena klasa organskih jedinjenja koja karakterišu najobilnije  $m/z$  vrednosti dobijene u njihovom masenom spektru (Stojanović, 2017).

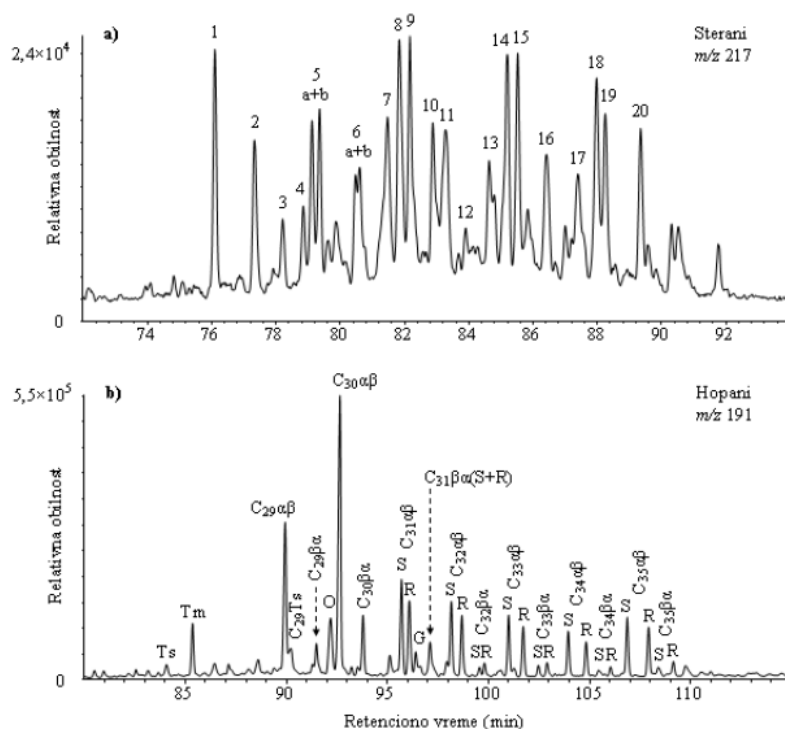
Osnovna prednost GC-MS analize u odnosu na GC ogleda se u tome što se selektovanjem na određeni pik dobija maseni spektar svakog jedinjenja ponaosob (slika 26). Ovakav metod ima za rezultat znatno tačniju, precizniju i pouzdaniju detekciju, pogotovo vrlo složenih smeša kao što su bitumen i nafta kod kojih se različita jedinjenja, kao što je već navedeno, mogu odlikovati identičnim retencionim vremenom. Kako bi se povećala efikasnost razdvajanja a, ujedno i identifikacija jedinjenja u savremenoj geohemiji koristi se i dodatna MS jedinica (GC-MS-MS) (Stojanović, 2017).



**Slika 26.** Tipičan fragmentogram  $m/z$  191 za hopane i maseni spektar jedinjenja dobijen selektovanjem mišem na određeni pik (Stojanović, 2017).

Takođe, putem analiza GC-MS metodom mogu se identifikovati jedinjenja koja su u uzorku prisutna u izuzetno niskim koncentracijama, a koja bi pri običnoj GC analizi bila potisnuta jedinjenjima iz smeše koja se karakterišu dosta većom obilnošću (Stojanović, 2017).

Količina uzorka neophodna za uspešnu GC-MS analizu pri geohemijskim ispitivanjima iznosi do 0,1 mg, dok je za GC-MS-MS analizu dovoljno i 0,01 mg. Dobijeni rezultati prikazuju se na fragmentogramu (slika 27). Za identifikaciju određene smeše neophodno je dobijene masene spektre uporediti sa već postojećim, ranije poznatim spektrima različitih jedinjenja iz biblioteke spektara i literature. Takođe, porede se i podaci dobijenih retencionih vremena sa već postojećim u literaturi (Stojanović, 2017).



**Slika 27.** (a) Tipični fragmentogrami, m/z 217 za sterane i (b) i m/z 91 za hopane koji se u TIC zbog male obilnosti uopšte ne vide (retenciono vreme od 75 do 110) (Stojanović, 2017).

### Biomarkeri

Biomarkeri odnosno biološki markeri predstavljaju jedinjenja koja su prisutna u bitumenima matičnih stena kao i u nafti, a po svojoj strukturi mogu biti izuzetno slična ili gotovo identična jedinjenjima prisutnim u biosferi. Biološki markeri se moraju odlikovati stabilnošću u geološkim uslovima tokom izrazito dugog vremenskog perioda, zatim specifičnom strukturom koja je definisana ugljeničnim skeletom, a koju je moguće odrediti u okviru poznatih biosintetičkih sekvenci, kao i da se u znatnim količinama ne sintetišu abiogenim putem (Stojanović, 2017).

U geohemijskim proučavanjima, biomarkeri imaju veliki značaj i primenu u proceni porekla organske supstance i stepena njene maturacije. Osnovna karakteristika biomarkera, kao izvornih parametara je ta što tokom dijagenetske i katagenetske faze ne menjaju svoj ugljovodonični skelet, on ostaje identičan skeletu koji su imali u biosferi. Takođe, sa porastom stepena zrelosti odnosno maturacije ova jedinjenja trpe određene promene koje dovode do stvaranja stabilnijih

termodinamičkih tzv. geo-izomera. Na osnovu toga proizilazi da je odnos tih nastalih, termodinamički stabilnijih izomera i prekursora koje ne odlikuje stabilnost na tom nivou, proporcionalan stepenu maturacije. Raspodela analiziranih bioloških markera biće značajno različita ukoliko se sastav bitumena matičnih stena kao i nafte izuzetno razlikuju od bitumena recentnih sedimenata (Stojanović, 2017).

Identifikacija bioloških markera moguća je u zasićenoj, aromatičnoj i NSO frakciji. Najzastupljeniji biološki markeri u zasićenoj frakciji bitumena matičnih stena i nafte su: *n*-alkani, izoprenoidni alifatični alkani, policiklični alkani (sterani i terpani). U aromatičnim frakcijama glavni biomarkeri jesu mono- i triaromatični sterani, kao i aromatični hopani tipa benzohopana. (Stojanović, 2017). Osnovni biološki markeri u NSO jedinjenjima predstavljani su porfirinima, masnim kiselinama i izoprenoidnim kiselinama. Porfirini, na osnovu kojih je dokazano organsko poreklo nafte, a koji samim tim predstavljaju i prve otkrivene biološke markere, nemaju značajnu primenu danas jer je količina informacija koja se dobija njihovom analizom izuzetno mala u odnosu na druge biomarkere, dok je analiza izuzetno zahtevna i vremenski duga. Biomarkeri imaju značajnu primenu u proceni porekla organske supstance, sredina taloženja, stratigrafske pripadnosti, litološkog sastava kao i stepena zrelosti organske supstance (Stojanović, 2017).

U organskoj geohemiji za analizu i identifikaciju pojedinačnih jedinjenja iz različitih frakcija neophodna je primena gasne hromatografije (GC), dok se za precizniju analizu i kvantifikaciju individualnih jedinjenja često koristi gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS), koja je korišćena i pri analizi uzoraka istočne Hercegovine. Zbog izuzetno složenog sastava smeša iz kojih se analiziraju pojedinačna jedinjenja, neophodno ih je prvobitno razdvojiti, kao što je već navedeno na tri frakcije: zasićenu, aromatičnu i NSO. Ukoliko se vrši izdvajanje jedinjenja koja su prisutna u tragovima ili pri identifikaciji novih biomarkera neophodno je prvobitno razdvajanje osnovnih supstrata na niz malih subfrakcija primenom visoko efikasnih hromatografskih metoda što (tačna hromatografija visokih performansi - HPLC). Pri analizi nafte i bitumena odnosno usled njihovog razdvajanja na manje frakcije i udaljavanja rastavrača, često se može desiti gubitak jedinjenja zbog čega se prema molekulskom nivou koriste jedinjenja sa više od 12 C-atoma, dok se prema pojedinim autorima mogu pozdano razmatrati i jedinjenja sa 15 C-atoma (Stojanović, 2017).

#### 4.5 Modelovanje maturacije organske supstance

Modelovanje konsedimentacione, geotermičke i maturacione evolucije sedimentnih basena kao i naftno-matičnih formacija u njima omogućilo je dobijanje podataka o vremenskom i prostornom rasporedu generisanja ugljovodonika, njihovoj migraciji u basenu, kao i o istoriji transformacije kerogena. Kinetičko modelovanje generisanja ugljovodonika koje je zasnovano na laboratorijskim analizama nezrelih ekvivalenata efektivnih matičnih stena omogućilo je kvalitativno i kvantitativno definisanje transformacije kerogena u naftu i gas tokom geotermičke kao i konsedimentacione evolucije (Kostić, 2010).

Pre izrade modela maturacije neophodno je izvršiti rekonstrukciju konsedimentacione i geotermičke istorije u basenu, pod kojom se podrazumeva evolucija debljine i dubine sedimenata pri čemu se u model uključuje postojanje eventualnih hijatusa i erozije. Rekonstrukcija se vrši od najstarijih ka mlađim sedimentima, a prikazuje se u formi dijagrama. Podaci neophodni za rekonstrukciju konsedimentacione istorije su današnja dubina, debljina kao i apsolutna starost litostratigrafskih jedinica (Kostić, 2010).

Danas je razvijeno više modela maturacije organske supstance koji se prema faktorima koje uzimaju u obzir mogu podeliti na temperaturne kod kojih maturacija zavisi isključivo od temperature (metod VRG), potom vremensko-temperaturne gde maturacija zavisi od vremena i temperature zagrevanja (Buntebartov model; LOM i model TTI) i kinetičke koji zavise od temperature, vremena/brzine zagrevanja i aktivacionih energija (modeli  $TTI_{AAR}$  i  $EASY \%Ro$ ). Razlika između

ovih modela ogleda se u tome što su temperaturni modeli čisto empirijski, dok se ostali zasnivaju na Arenijusovoj jednačini hemijske kinetike, koja se u potpunosti primenjuje samo kod kinetičkih modela (Kostić, 2010).

#### Model EASY %Ro

Na kinetičkom modelu refleksije vitrinita, nazvanom VITRIMAT koji su razradili Burnham & Sweeny (1990) izvršena je dalja optimizacija usled čega je izrađen dosta jednostavniji model poznat kao EASY %Ro (Sweeny & Burnham, 1990).

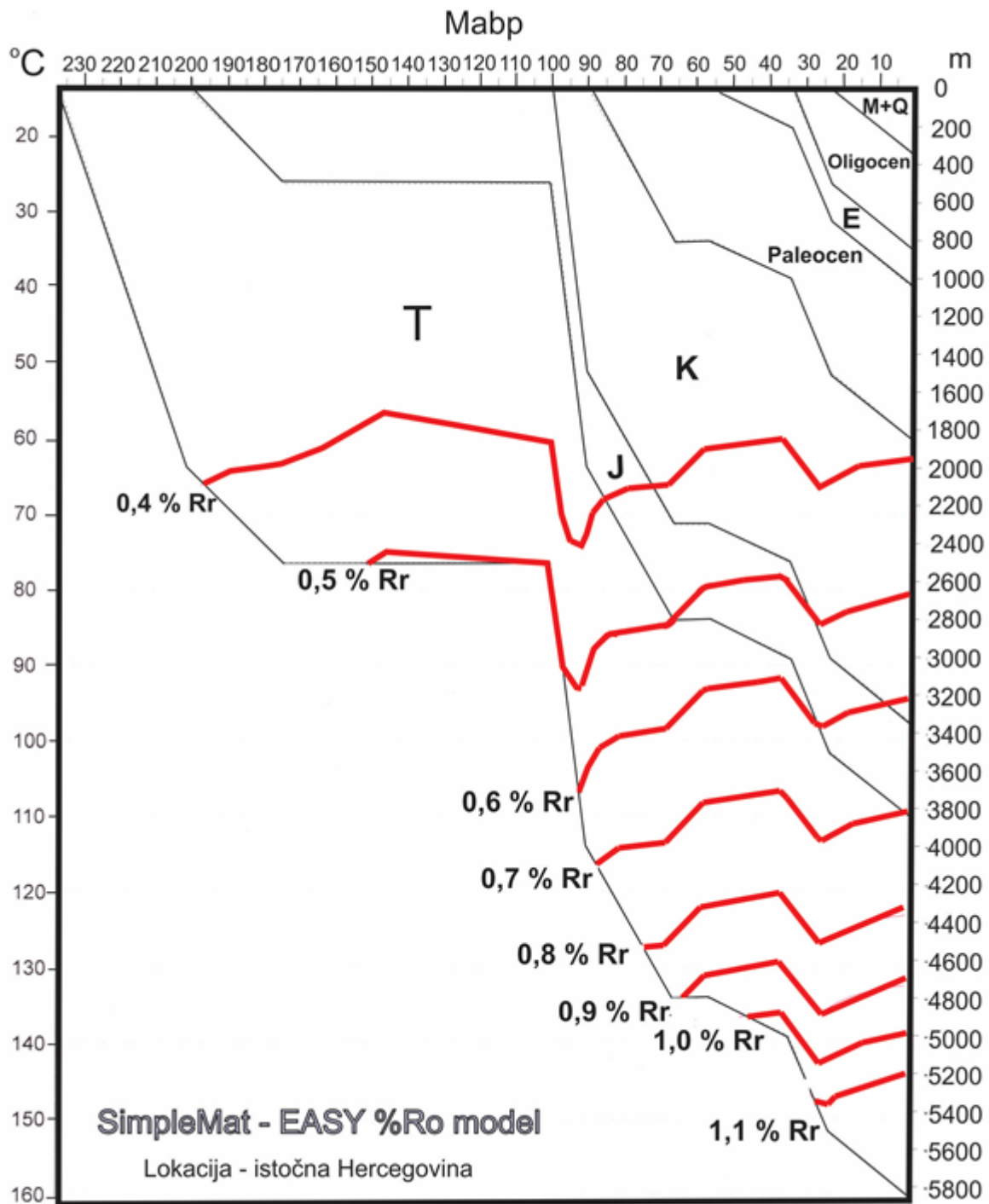
Model EASY %Ro odlikuje se aktivacionim energijama koje se kreću u opsegu od  $E = 34$  do  $72$  kcal/mol. Dok Arenijusov faktor frekvencije iznosi  $A = 1 \times 10^{13}$ /s. Karakteristika ovog modela ogleda se u izuzetnom velikom opsegu brzine zagrevanja u laboratorijskim uslovima od  $1$  °C/nedeljno i u realnim geološkim uslovima koje uključuju raspon od  $1$  °C/Ma do  $100$  °C/103 godina. Za model EASY %Ro od ulaznih podataka neophodno je precizno uneti vremenske intervale (u Ma) koje je data formacija provela u određenom temperaturnom intervalu (Sweeny & Burnham, 1990). Model EASY %Ro iako zavisi od tačnosti unetih podataka i priceznosti pri samom unošenju danas predstavlja jedan od najpouzdanijih načina za proračunavanje refleksije vitrinita. Takođe, ima široku primenu pri složenim rekonstrukcijama geotermičke istorije u postupku inverznog modelovanja, na osnovu izmerene refleksije vitrinita. Korelacijom dva najsavršenija modela EASY %Ro i  $TTI_{AAR}$  utvrđeno je da se oni najbolje korelišu pri nižim nivoim maturacije do oko  $0,60-0,70$  % Rr. Kod nas, model EASY %Ro se koristi u sklopu softvera „SimpleMat“ (Ercegovac *et al.*, 1998; Kostić i sarad., 1998; Kostić 2000b), a prvi put je primenjen na primeru Markovačke depresije (Kostić i Ercegovac, 1998).

Rekonstrukcija moguće konsedimentacione i geotermičke evolucije organske supstance (slika 28) sedimenata istočne Hercegovine izvršena je na osnovu usaglašavanja rezultata dobijenih merenjem refleksije vitrinita i matematičkih proračuna (EASY %Ro) u programu „SimpleMat“ (Ercegovac *et al.*, 1998; Kostić i sarad., 1998).

Kako bi se usaglasile refleksije, a budući da su na istražnom prostoru tokom oligocena odigrana snažna navlačenja i kraljuštanja koja su uticala na skidanje površinskih slojeva sedimenata i izdizanje dubljih uz erodovanje terena, u model maturacije uvedena je dodatna debljina paleogena od oko  $900$  m s pretpostavkom naknadne erozije. Pri modelovanju primenjen je geotermalni gradijent od  $25$  °C/100 m i srednja vrednost površinske temperature od  $14$  °C mada je izvesno da je u prošlosti temperatura bila i dvostruko veća (u kredi). Model pokazuje da sedimenti gornjeg trijasa dostižu stepen zrelosti od  $0,7$  do  $1,1$  % Rr, donje jure od  $0,62$  do  $0,7$  % Rr i gornje krede od  $0,40$  do  $0,60$  % Rr. Mezozojski sedimenti koji su danas na površini, nalazili su se stoga, verovatno na dubini od  $1900$  do  $5200$  m pri temperaturama od  $65$  do  $145$  °C pri čemu je položaj naftnog prozora prema modelu EASY %Ro na relativnoj dubini od preko  $2600$  do  $3200$  m (slika 28).

Generisanje nafte sedimenata najstarijeg trijasa započelo je pre oko  $100$  miliona godina na dubini od  $2500$  m i temperaturi od  $75$  °C, dok je kod viših delova trijasa generisanje nafte započeto pre oko  $65$  miliona godina na dubini od  $2800$  m i temperaturi od oko  $85$  °C. Za sedimente krede početak generisanja nafte vezuje se za period oligocena od pre oko  $30$  miliona godina pri dubini od približno  $2800$  m i temperaturi oko  $87$  °C (slika 28).





**Slika 28.** Model maturacije organske supstance sedimenata istočne Hercegovine (softver „SimpleMat“ Ercegovac et al., 1998).

## 5. PREGLED IZVRŠENIH ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju dat je prikaz primenjenih kriterijuma uzorkovanja sedimenata na terenu istočne Hercegovine, potom pregled prikupljenih uzoraka i njihovih karakteristika kao i primenjenih metoda ispitivanja termičke zrelosti i naftno-matičnog potencijala istražnog područja.

### 5.1 Primenjeni kriterijumi uzorkovanja

Istraživanja na prostoru istočne Hercegovine bila su usmerena na sagledavanje i uzorkovanje površinskih sedimenata svih stratigrafskih jedinica (od trijasa do neogen) namenjenih za laboratorijsku analizu pirolizom Rock-Eval kojom je analizirano svih 96 prikupljenih uzoraka, potom za organo-petrografske ispitivanje uzoraka kvalitativnom analizom disperzne organske supstance u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji uključujući i refleksiju vitrinita, kao i za organsko-geohemijska ispitivanja koja su se odnosila na analize uzoraka gasnohromatografskom-masenospektrometrijskom metodom (GC-MS). Za organo-petrografske analize, na osnovu rezultata dobijenih pirolizom Rock-Eval, izabrano je 23 uzorka sa dobrim matičnim potencijalom, kao i sa značajnim sadržajem ugljevitih supstance pri čemu su pokrivena sve stratigrafske jedinice istražnog područja. Za geohemijske analize, takođe prema rezultatima pirolize Rock-Eval odabrano je 13 najbogatijih uzoraka mezozojske starosti ne pokrivajući sve lokalitete.

Analizom opisa publikovanih u Tumačima i na listovima OGK SFRJ „Nevesinje“, Nikšić“, „Trebinje“ i „Gacko“, izdvojeni su lokaliteti za uzorkovanje sedimenata. S obzirom da je praktično čitav teren istočne Hercegovine ogoljen, bez vegetacije, uglavnom predstavljen karbonatnim sedimentima, osnovni kriterijum odnosio se na obuhvatanje svih stratigrafskih jedinica na terenu, a posebno onih koje bi mogle da imaju matični potencijal kao i onih koje su pogodne za određivanje stepena zrelosti organske supstance. Uzorkovanje je bilo usmereno na glinovite i laporovite sedimente, zaglinjene karbonate, tj. karbonate sa jasno vidljivim pojavama organske materije, najčešće u vidu tamnijih laminacija, kao i mirisom ugljovodonika. Uzorkovani su slojeviti krečnjaci, najčešće tankoslojeviti, pločasti ili listasti, kao i oni koji su se odlikovali tamnijom bojom (tamnosivom do mrkom). Birani su izdanci na usecima puteva jer kod njih sedimenti odnosno njihova organska supstanca nije previše izmenjena (Petsch *et al.*, 2000) ili je pod uticajem površinskog raspadanja izmenjena u znatno manjoj meri. Tokom terenskog istraživanja, koje je obavljeno 2019. godine, prikupljeno blizu 100 uzoraka, sa 16 interesantnih lokaliteta. Uzorkovani su sedimenti trijaski (karn), jurski (lijas), kredni (cenoman, turon i kampan-mastriht), paleogeni (eocen) i negeni (miocen) starosti. Svaki uzorak stavljen je u plastičnu kesicu sa prethodno označenim brojem uzorka i lokalitetom, a zatim je većina uzoraka fotografisana na samom izdanku posebnom aplikacijom koja automatski označava koordinate lokaliteta, njegovo ime, datum i vreme kao i satelitski snimak lokacije.

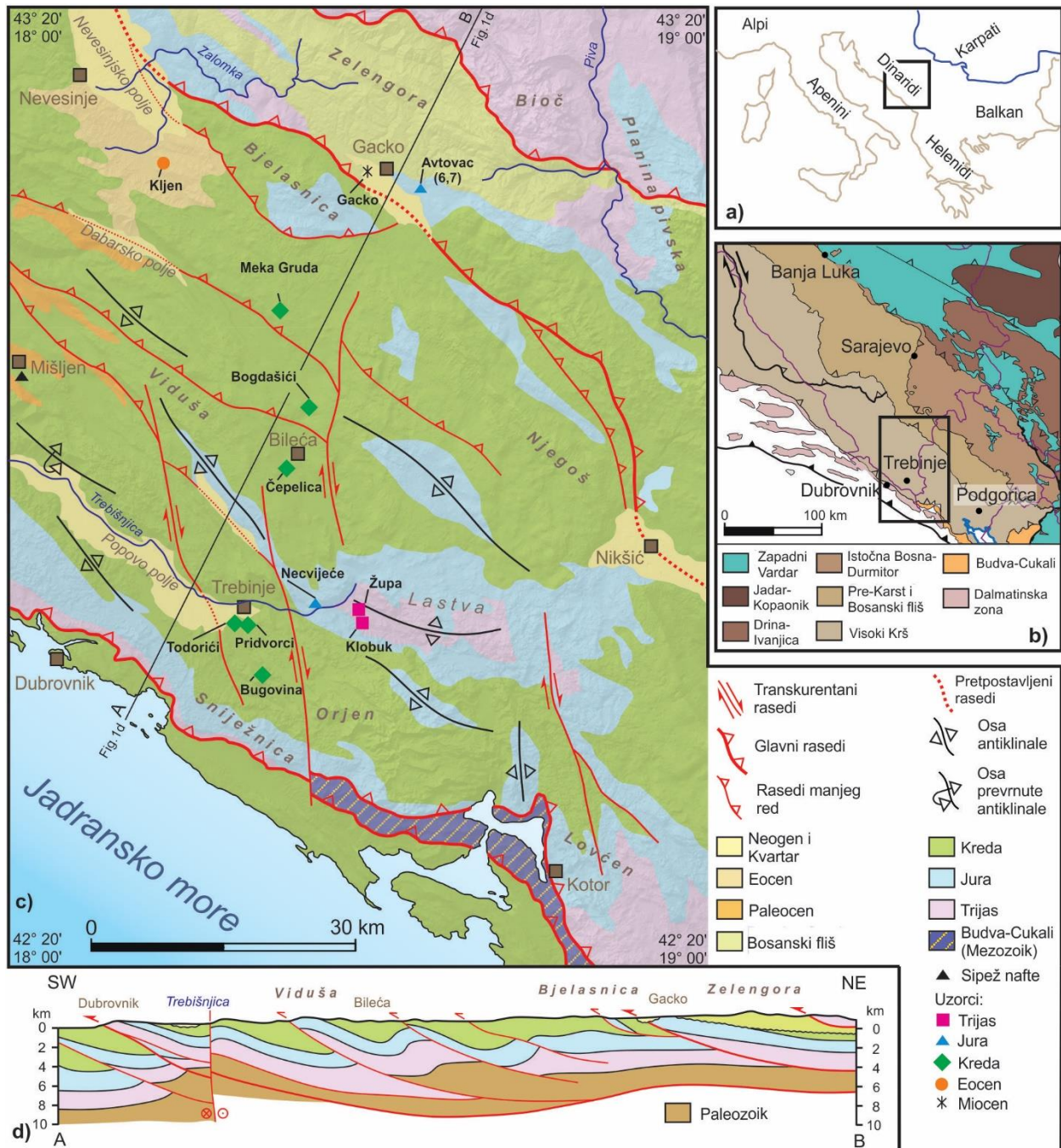
### 5.2 Prikupljeni uzorci i njihove karakteristike

Tokom terenskog istraživanja na području istočne Hercegovine, koje je obavljeno 2019. godine na 16 lokaliteta (Klobuk, Župa, Sušica-Jazina, Avtovac, Necvijeće, Čepelica, Bugovina, Todorici, Pridvorci, Grab, Gornja Meka Gruda, Bogdašići, Simijova, Gacko, Mišljen), uzorkovano je 96 površinskih uzoraka sa interesantnih izdanaka, pri čemu 22 uzoraka pripada trijasu, 17 juri, 48 kredi (5 uzoraka cenomana, 41 uzorka turona, 2 uzorka kampan-mastrihta), zatim 7 prikupljenih uzoraka pripada eocenu i 1 uzorak uglja, uzet na području Gatačkog basena, miocenu (slika 29).

Najstariji izdanci sedimenata predstavljeni su gornjim trijasom (karnom), a otkriveni su na lokalitetu Sušica-Jazina, tačnije u dolini potoka Jazina, kao i na lokalitetima Klobuk, Župa i Avtovac. Uzorci trijasa po svojoj litologiji odlikuju se pretežno smeđe-sivim laminiranim krečnjacima sa organskom materijom, potom bituminoznim krečnjacima, ugljevitim karbonatnim šejlovima kao i ugljevitom glinom. Sedimenti jure uzorkovani su na dva lokaliteta Necvijeće i Avtovac. U litološkom smislu uzorkovani uzorci jure (lijasa) karakterišu se glinovitim do tankoslojevitim bituminoznim

Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine

krečnjacima, potom laminiranim krečnjacima kao i laporcima sa organskom materijom. Sedimenti krede uzorkovani su na najviše lokaliteta pri čemu se se odlikuju pretežno tanko-pločastim do laminiranim krečnjacima sa jasno vidljivom organskom supstancom. Eocenski uzorci otkriveni su na lokalitetu Kljen pri čemu se karakterišu laporcima sa proslojcima ugljevitte komponente, dok je miocen predstavljen uzorkom uglja Gatačkog basena.



**Slika 29.** Geološki prikaz terena istočne Hercegovine (Aleksić et al., 2021, modifikovano). a) Položaj Dinarida na Balkanskom poluostrvu. b) Tektonski prikaz spoljašnjih Dinarida (Schmid et al., 2020, modifikovano). c) Geološka karta istočne Hercegovine (Dimitrijević i dr., 1971, modifikovano). Oznake različitih boja ukazuju na stratigrafsku pripadnost i lokalitet (ljubičasta-trijas; plava-jura; zelena-kreda; žuta-eocen; crna \*-miocen). d) Geološki profil istočne Hercegovine (Miljuš et al., 1971, modifikovano).

Gornji trijas – karn (T<sub>3</sub><sup>1</sup>)

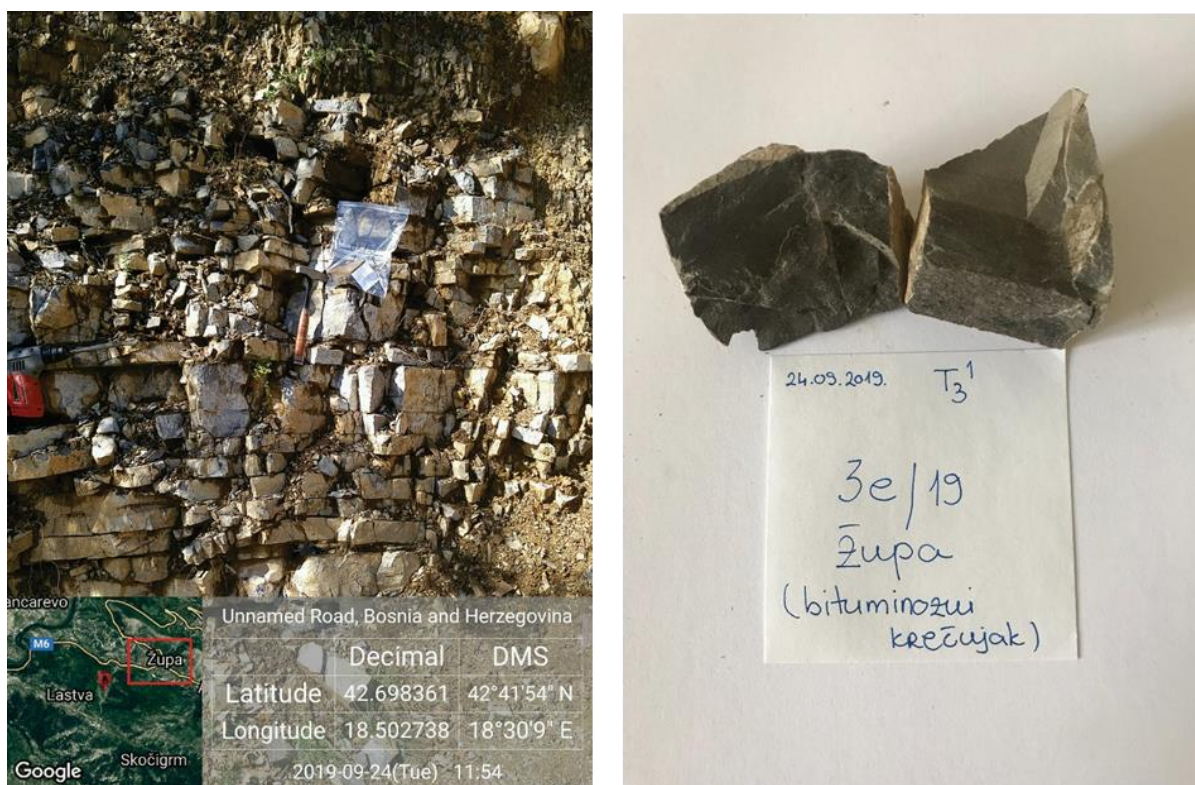
U sedimentima trijasa zapaženo je više lokaliteta sa izdancima bogatim organskom materijom. Trijaski sedimenti (tabela 2) uzorkovani na lokalitetima Sušica-Jazina (slika 32), Klobuk i Župa (antiklinala Lastve; slika 30 i 31), odlikuju se uslojenim krečnjacima (debljina slojeva od 5-30 cm), karbonatnim šejlovima tamno-sive do mrke boje, potom ugljevitim karbonatnim šejlovima kao i bituminoznim krečnjacima sa mirisom ugljovodonika na svežem prelomu. Specifičnost ovih sedimenata je pojava ugljevitih proslojaka, pri čemu je na lokalitetu označenom kao Sušica-Jazina uzorkovan i sloj ugljevite gline debljine oko 50 cm (slika 32). U blizini sela Avtovac uzorkovani su sedimenti gornjeg trijasa u domenu smene nešto debljih slojeva krečnjaka (20-40 cm) i tankoslojevitih krečnjaka u kojima su uočene tamnije laminacije organske materije.

**Tabela 2.** Prikaz uzoraka trijasa (karna) prikupljenih na istražnom prostoru.

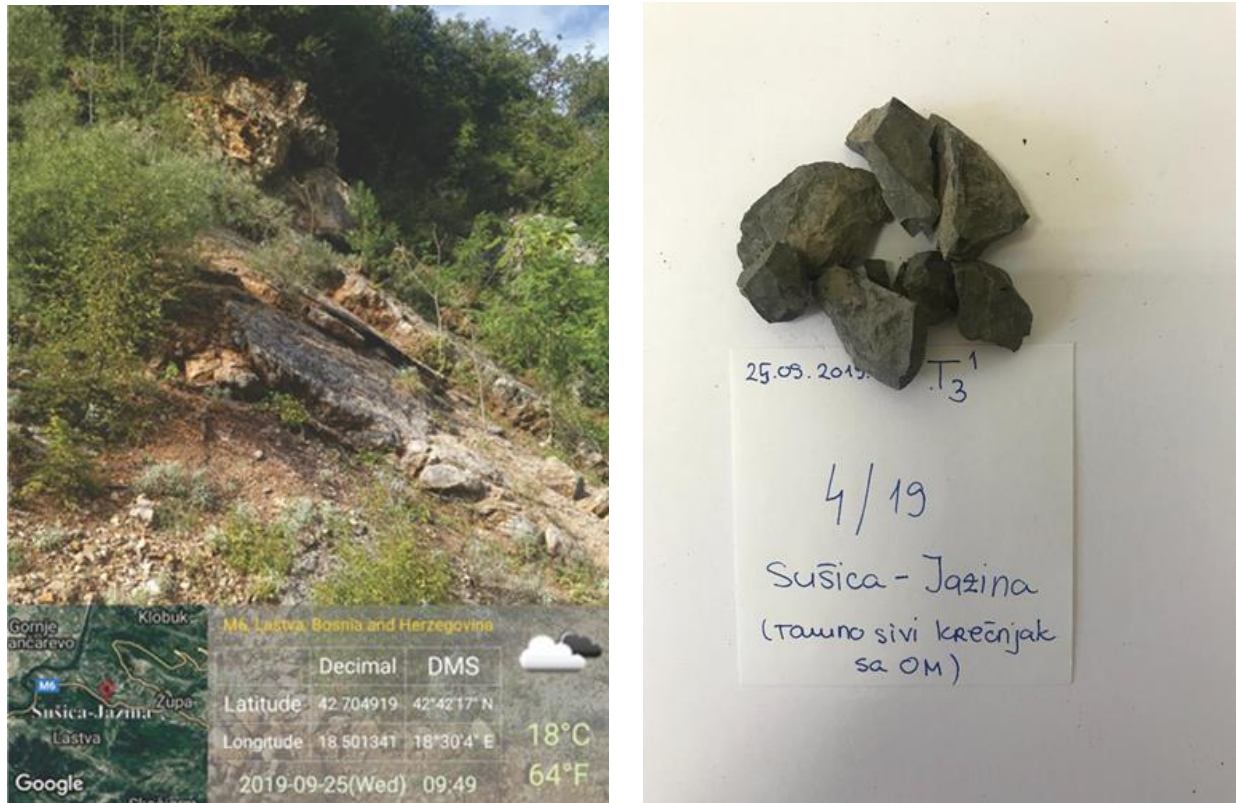
Oznaka uzorka	Starost	Litologija
1a-Klobuk	trijas-karn	karbonatni šejl (miris)
1b-Klobuk	trijas-karn	ugljeviti karbonatni šejl
1c-Klobuk	trijas-karn	ugljeviti karbonatni šejl
1d-Klobuk	trijas-karn	ugljeviti karbonatni šejl (miris)
1d-Klobuk-2	trijas-karn	ugljeviti karbonatni šejl (miris)
2-Klobuk	trijas-karn	karbonatni šejl (miris)
2a-Župa	trijas-karn	bituminozni krečnjak
3-Župa	trijas-karn	bituminozni krečnjak
3a-Župa	trijas-karn	bituminozni krečnjak
3b-Župa	trijas-karn	karbonatni uljni šejl (miris)
3c-Župa	trijas-karn	karbonatni uljni šejl (miris)
3c-Župa-2	trijas-karn	karbonatni uljni šejl (miris)
3d-Župa	trijas-karn	karbonatni uljni šejl (miris)
3e-Župa	trijas-karn	bituminozni krečnjak
3f-Župa	trijas-karn	karbonatni uljni šejl
3g-Župa	trijas-karn	bituminozni krečnjak
3i-Župa	trijas-karn	karbonatni šejl
4-Sušica-Jazina	trijas-karn	ugljevita glina
5-Sušica-Jazina	trijas-karn	ugljevita glina
6-Avtovac	trijas-karn	smeđe-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom
6a-Avtovac	trijas-karn	smeđe-sivi pločasti krečnjak sa org. materijom
6b-Avtovac	trijas-karn	smeđe-sivi pločasti. krečnjak sa org. materijom



**Slika 30.** Uzorkovani izdanak na lokalitetu Klobuk (levo) i uzorka ugljevitog karbonatnog šejla 1b-Klobuk (desno).



**Slika 31.** Uzorkovani izdanak na lokalitetu Župa (levo) i uzorka bituminoznog krečnjaka 3e-Župa (desno).



**Slika 32.** Uzorkovani izdanak na lokalitetu Sušica-Jazica (levo) i uzorka tamno-sivog krečnjaka sa organskom materijom 4-Sušica-Jazina (desno).

### Donja jura - lijas (J<sub>1</sub>)

Sedimentne tvorevine donje jure uzorkovane su na dva lokaliteta istražnog područja koja pripadaju različitim tektonskim blokovima i to u blizini sela Avtovac (zona Prekarsta) i na lokalitetu Necvijeće (zona Visokog Krša). Tvorevine donje jure, prikazane u tabeli 3, po svojoj litologiji veoma su slične sedimentima trijasa, na koje se nastavljaju bez jasne litološke granice, a predstavljene su pretežno bituminoznim, glinovitim kao i tamno-sivim laminiranim krečnjacima sa jasno vidljivom pojavom organske materije kao i laporcima sa organskom materijom. Jurski sedimenti otkriveni na području Avtovca neposredno prekrivaju sedimente gornjeg trijasa, a označeni su slojevitim bituminiznim krečnjacima sa mirisom ugljovodonika na svežem prelomu. Na području Necvijeća (slika 33) razvijena je serija svetlosivih do sivih slojevitih krečnjaka do laporovitih sedimenata u kojima je takođe uočena pojava organske supstance i bituminozne frakcije. Takođe, pojedini sedimenti uzorkovani na području Necvijeća odlikuju se mirisom ugljovodonika na svežem prelomu.

**Tabela 3.** Prikaz uzoraka donje jure prikupljenih na istražnom prostoru.

Oznaka uzorka	Starost	Litologija
7-Necvijeće	donja jura- lijas	laporac sa organskom materijom
7a-Necvijeće	donja jura- lijas	laporac sa organskom materijom
7b-Necvijeće	donja jura- lijas	laporac sa tragovima bitumija
7c-Necvijeće	donja jura- lijas	laporac sa organskom materijom
7d-Necvijeće	donja jura- lijas	laporac sa organskom materijom
7e-Necvijeće	donja jura- lijas	laporac sa ugljem
8-Necvijeće	donja jura- lijas	smeđi laminirani krečnjak (miris)
8a-Necvijeće	donja jura- lijas	glinoviti krečnjak sa organskom materijom
9d-Necvijeće	donja jura- lijas	uslojeni krečnjak sa organskom materijom
9g-Necvijeće	donja jura- lijas	laminirani krečnjak sa organskom materijom
10-Avtovac	donja jura- lijas	tamno-sivi pločasti krečnjak sa org. materijom
10a-Avtovac	donja jura- lijas	tamno-sivi pločasti bit. krečnjak (miris)
10b-Avtovac	donja jura- lijas	bituminozni krečnjak (miris)
10b-Avtovac-2	donja jura- lijas	bituminozni krečnjak (miris)
11-Avtovac	donja jura- lijas	tamno-sivi, tanko-slojeviti bituminozni krečnjak
11a-Avtovac	donja jura- lijas	tamno-sivi, pločasti bituminozni kreč. (miris)
11b-Avtovac	donja jura- lijas	tamno-sivi, pločasti bituminozni kreč. (miris)



**Slika 33.** Uzorkovani izdanak laporca sa organskom materijom i tragovima bitumija na lokalitetu Necvijeće (levo) i uzorak glinovitog krečnjaka sa organskom materijom 8a-Necvijeće (desno).

### Kreda

Kao što je već navedeno najveće rasprostranjenje na istražnom području istočne Hercegovine zauzimaju sedimenti krede predstavljeni cenomanom, donjim, srednjim i gornjim turonom, kao i kampan-mastrihtom. U sedimentima krede izdvojeno je 9 lokaliteta sa izdancima bogatim organskom supstancom: Simijova, Čepelica, Bogdašići, Pridvorci, Todorici, Gornja Meka Gruda, Bugovina, Grab i Mišljen (krečnjak sa asfaltnom naftom) pri čemu je prikupljeno 48 uzoraka (tabela 4).

**Tabela 4.** Prikaz prikupljenih uzoraka gornje krede na istražnom prostoru.

Oznaka uzorka	Starost	Litologija
Grab I	kreda-cenoman	svetlo-sivi krečnjak
Grab II	kreda-cenoman	tamno-sivi krečnjak
Grab III	kreda-cenoman	tamno-sivi krečnjak
Grab IV	kreda-cenoman	listasti tamno-sivi krečnjak
Grab V	kreda-cenoman	listasti tamno-sivi krečnjak
12-Simijova	kreda-donji turon	sivi krečnjak sa organskom materijom
12-Simijova-2	kreda-donji turon	sivi krečnjak sa organskom materijom
12a-Simijova	kreda-donji turon	tamno-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom
12b-Simijova	kreda-donji turon	tamno-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom
13-Čepelica	kreda-donji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
14-Čepelica	kreda-donji turon	sivi krečnjak sa organskom materijom
14-Čepelica-2	kreda-donji turon	sivi krečnjak sa organskom materijom
15a-Čepelica	kreda-donji turon	sivo-smeđi pločasti krečnjak sa org. materijom
15b-Čepelica	kreda-donji turon	smeđe-sivi pločasti krečnjak sa org. materijom
15c-Čepelica	kreda-donji turon	sivi do tamno-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom
15c-Čepelica-2	kreda-donji turon	sivi do tamno-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom
15d-Čepelica	kreda-donji turon	sivi do tamno-sivi lam. krečnjak sa org. materijom
16-Bogdašići	kreda-srednji turon	svetlo-sivi laminirani krečnjak
16a-Bogdašići	kreda-srednji turon	svetlo-sivi laminirani krečnjak (miris)
16b-Bogdašići	kreda-srednji turon	svetlo-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom (miris)
16b-Bogdašići-2	kreda-srednji turon	svetlo-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom (miris)
16c-Bogdašići	kreda-srednji turon	svetlo-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom (miris)
16c-Bogdašići	kreda-srednji turon	svetlo-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom (miris)
16d-Bogdašići	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa rganskom materijom
16g-Bogdašići	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
17-Pridvorci	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
17-Pridvorci-2	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
17a-Pridvorci	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
18a-Todorići	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
18b-Todorići	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
18b-Todorići-2	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
18b-1-Todorići	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa org. materijom (miris)
19-Todorići	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
19a-Todorići	kreda-srednji turon	laminirani krečnjak sa organskom materijom
20-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	smeđi mikrit sa organskom materijom
20a-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	smeđi mikrit sa laminama organskom materijom
20b-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	smeđi mikrit sa laminama organskom materijom
20c-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	tanko pločasti smeđe-sivi krečnjak sa org. materijom
20d-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	tanko pločasti smeđe-sivi krečnjak sa org. materijom
20e-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	tanko pločasti smeđe-sivi krečnjak sa org. materijom
20e-Gornja Meka Gruda-2	srednji-gornji turon	tanko pločasti smeđe-sivi krečnjak sa org. materijom
21-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	smeđe-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom
21a-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	smeđe-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom
21a-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	smeđe-sivi laminirani krečnjak sa org. materijom
22-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	smeđe-sivi pločasti krečnjak sa org. materijom
22a-Gornja Meka Gruda	srednji-gornji turon	tamno-sivi krečnjak sa organskom materijom
23-Bugovina	kreda-gornji turon	laminirani sivi krečnjak sa organskom materijom
26-Mišljen	kampan-mastriht	grudvasti krečnjak sa bitumijom (asfaltna nafta)
26-Mišljen-2	kampan-mastriht	grudvasti krečnjak sa bitumijom (asfaltna nafta)



### Gornja kreda - cenoman ( $K_2^1$ )

Sedimenti cenomana (tabela 4) uzorkovani su samo na području Graba, a odlikuju se pretežno sivim do tamno-sivim pločastim do listastim krečnjacima sa proslojcima sitnozrnog dolomita (slika 35).

### Gornja kreda – turon ( $K_2^2$ )

Kao što je već navedeno, u pogledu stratigrafske odredbe moguće je izdvojiti tri posebne jedinice u okviru turonskih sedimenata (donji, srednji i gornji turon).

Tvorevine donjeg turona (tabela 4) odlikuju se pretežno sivim do tamno-sivim pločastim do laminiranim krečnjacima sa značajnom količinom organske supstancije. Stene ove stratigrafske pripadnosti otkrivene su u blizini sela Simijova i na području Čepelice (slika 36 i 41).

Sedimenti srednjeg turona uzorkovani su na lokalitetima Pridvorci (slika 37), Todorici (slika 38) kao i u predelu mesta Bogdašići (slika 40), a čine ih laminirani, slojeviti do bankoviti krečnjaci smeđe, sive do tamno-sive boje, sa značajnim sadržajem očuvane organske materije (slično mikrobnim talozima) i mirisom ugljovodonika na svežem prelomu.

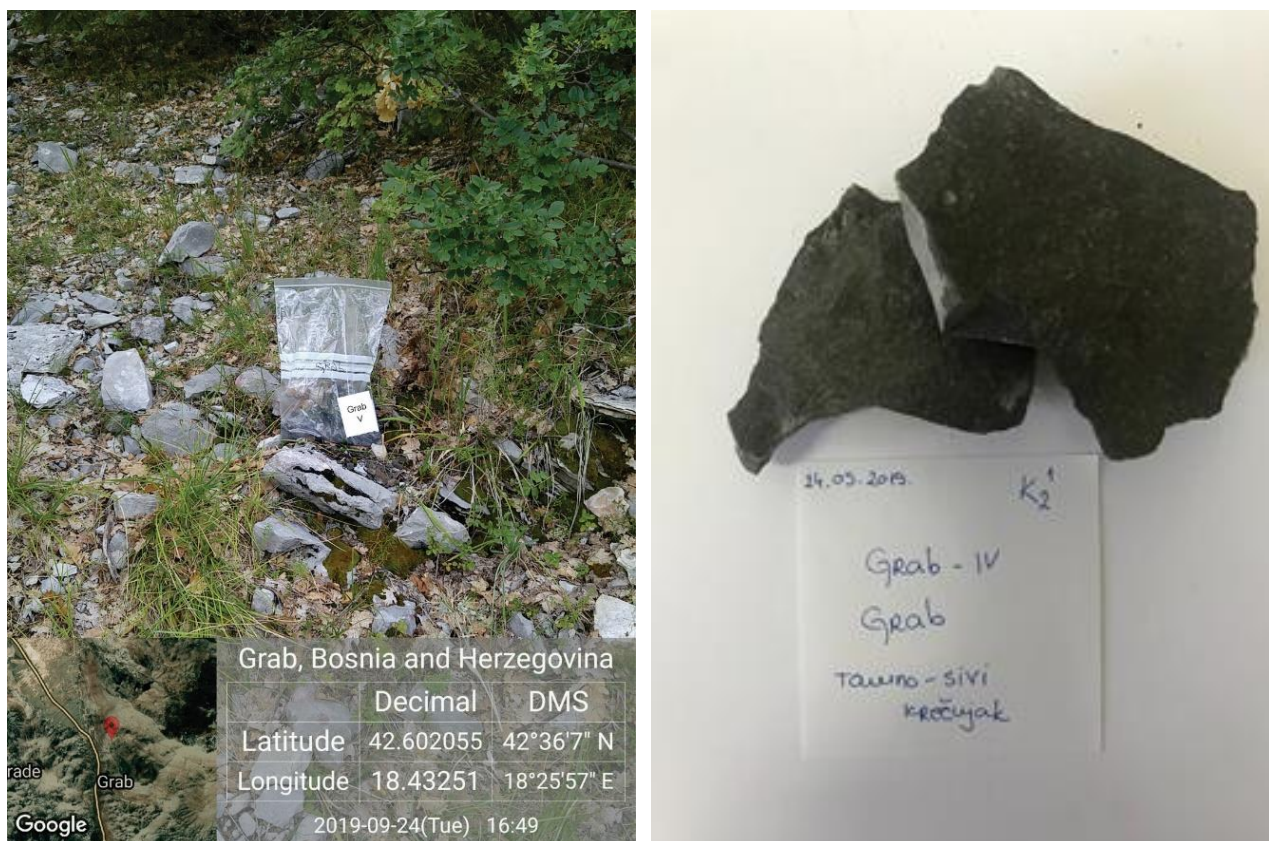
Stene stratigrafske jedinice gornjeg turona odlikuju se tanko-pločastim do slojevitim, laminiranim krečnjacima sa prisustvom organske materije. Izdanci sedimenata gornjeg turona otkriveni su u blizini Gornje Meke Grude i Bugovine (slika 39).

### Gornja kreda – kampan-mastriht ( $K_2^{3,6}$ )



Sedimenti iz najvišeg paketa gornje krede uzorkovani su na području Mišljena, a karakterišu se pretežno grudvastim krečnjacima svetlo-sive do sive boje sa pukotinama ispunjenim bitumijom, odnosno asfaltnom naftom (slika 34).

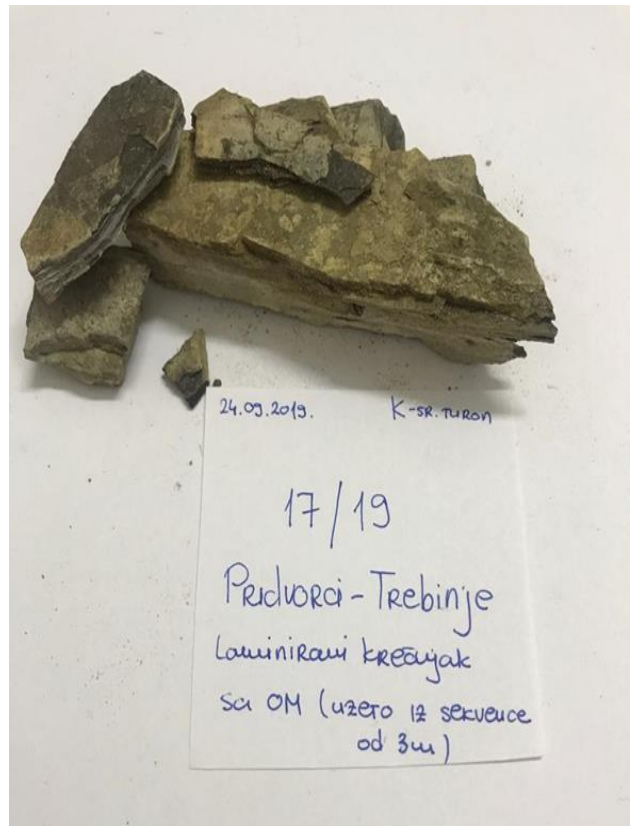
**Slika 34.** Uzorkovani izdanak svetlo-sivih grudvastih krečnjana sa asfaltnom naftom (bitumijom) na lokalitetu Mišljen.



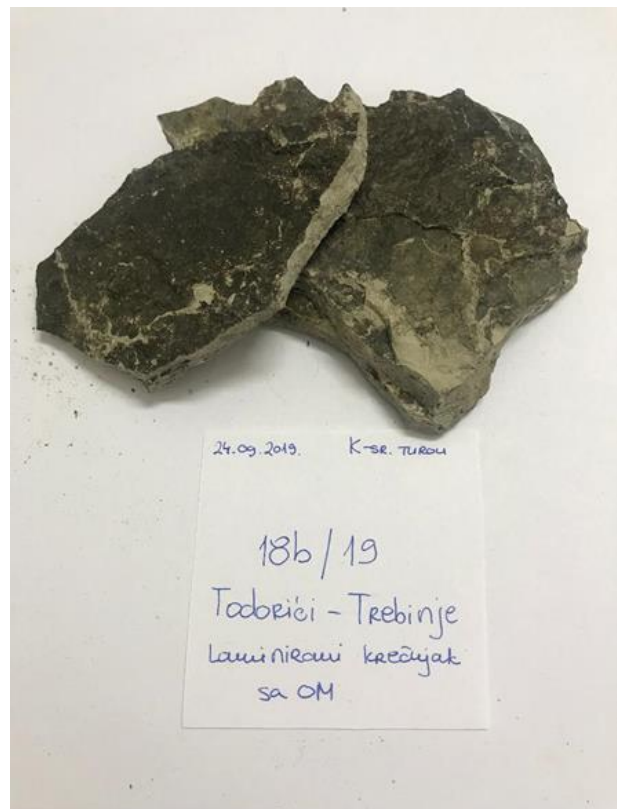
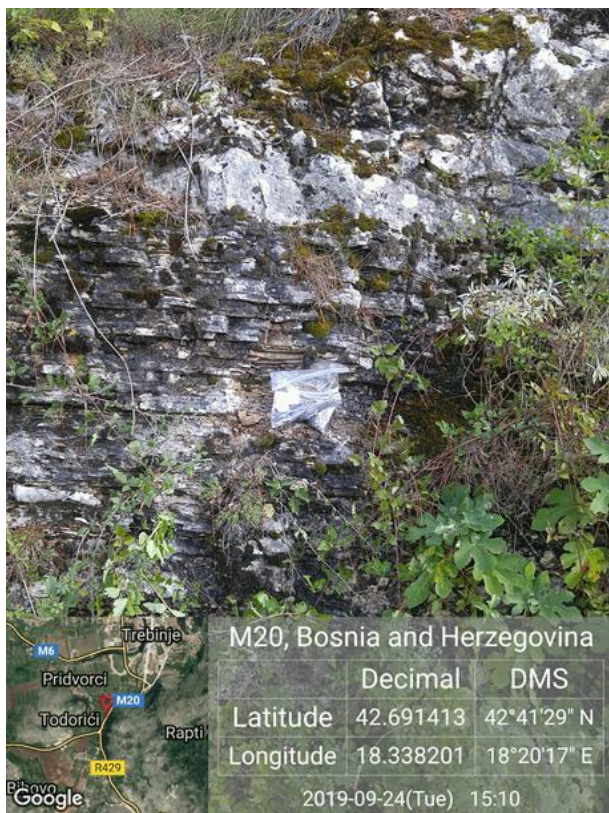
**Slika 35.** Uzorkovani izdanak na području Graba (levo) i uzorak tamno-sivog krečnjaka Grab IV (cenoman).



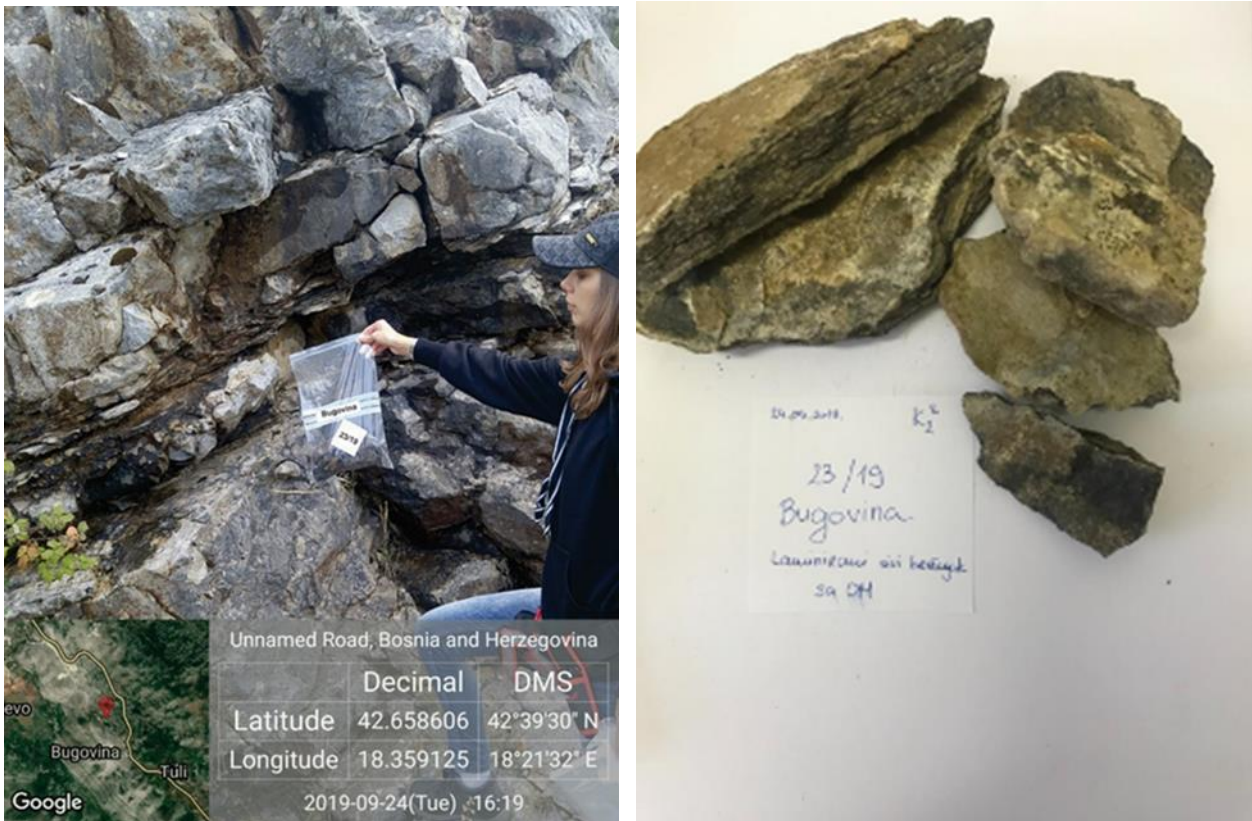
**Slika 36.** Uzorkovani zdanak lokalitetu Čepelica (levo) i uzorak tamno-sivog laminiranog krečnjaka sa organskom materijom 15c-Čepelica (desno).



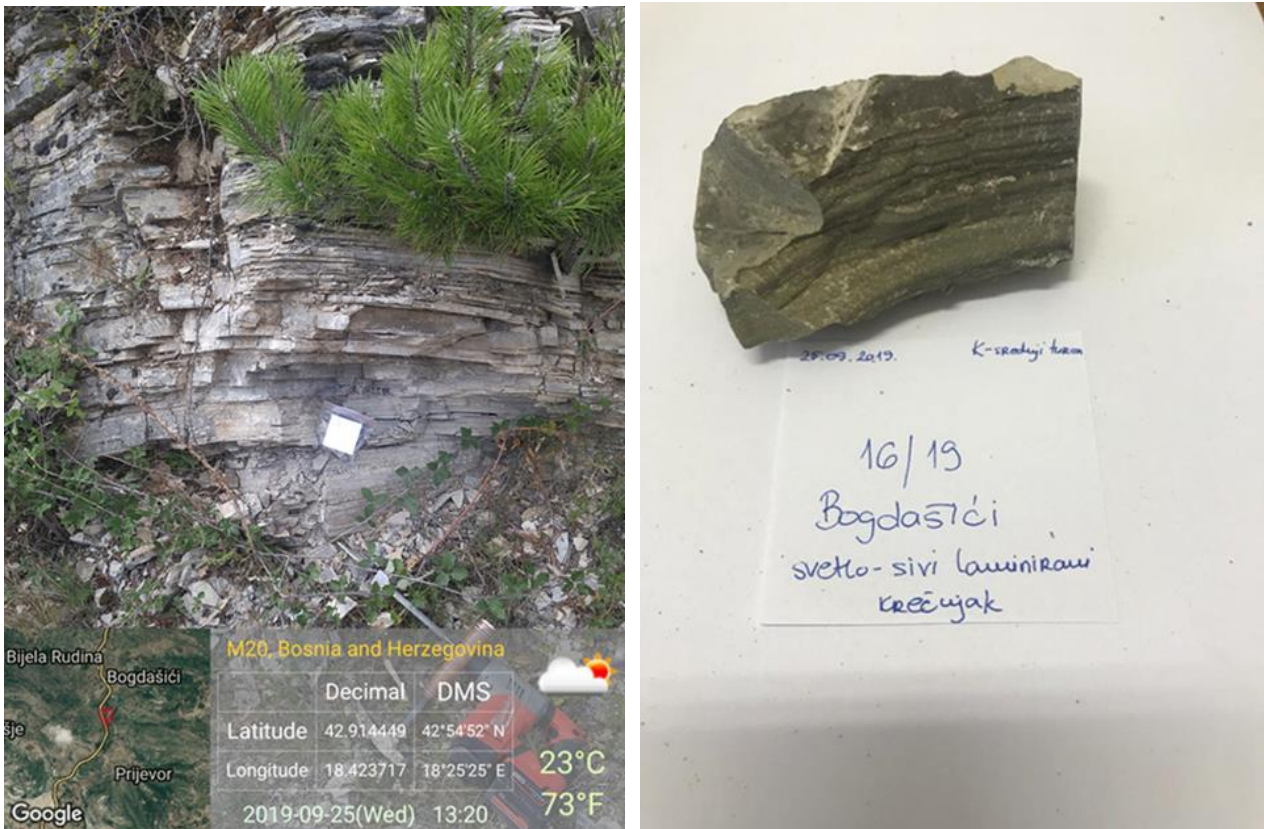
**Slika 37.** Uzorkovani izdanak na lokalitetu Pridvorci (levo) i uzorak laminiranog krečnjaka sa organskom materijom 17-Pridvorci (desno).



**Slika 38.** Uzorkovani izdanak na lokalitetu Todorići (levo) i uzorak laminiranog krečnjaka sa organskom materijom 18b-Todorići (desno).



**Slika 39.** Uzorkovani izdanak na loklitetu Bugovina (levo) i uzorak laminiranog krečnjaka sa organskom materijom 23-Bugovina (desno).

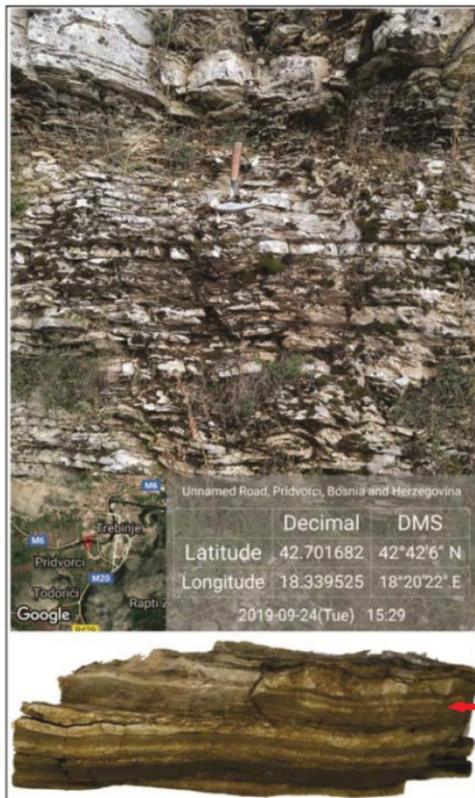


**Slika 40.** Uzorkovani izdanak na loklitetu Bogdašići (levo) i uzorak svetlo-sivog laminiranog krečnjaka sa organskom materijom 16-Bogdašići (desno).



**Slika 41.** Uzorkovani izdanak na loklitetu Simijova (levo) i uzorak tamno-sivog laminiranog krečnjaka sa organskom materijom 12a-Simijova (desno).

Kao što je već navedeno sedimenti srednjeg turona, posebno na lokalitetima Pridvorci i Todorići odlikuju se tankoslojevitim krečnjacima sa makroskopski vidljivom značajnom količinom organske supstance. Kao dobar primer jeste izdanak na lokalitetu Pridvorci (slika 42) pri čemu se na slici uzorka jasno uočavaju tanke laminacije bogate organskom supstancom, nalik mikrobnim talozima („microbial mats“). Debljina slojeva varira između 1-6 cm pri čemu je jasno uočljiva smena organske materije i tanko uslojenih krečnjaka svetlije boje. Lamine krečnjaka su izrazito krte, lako lomljive pri čemu se uočava smena rekristalisanog mikrosparitnog kalcita sa biomikritom (Aleksić *et al.*, 2021).

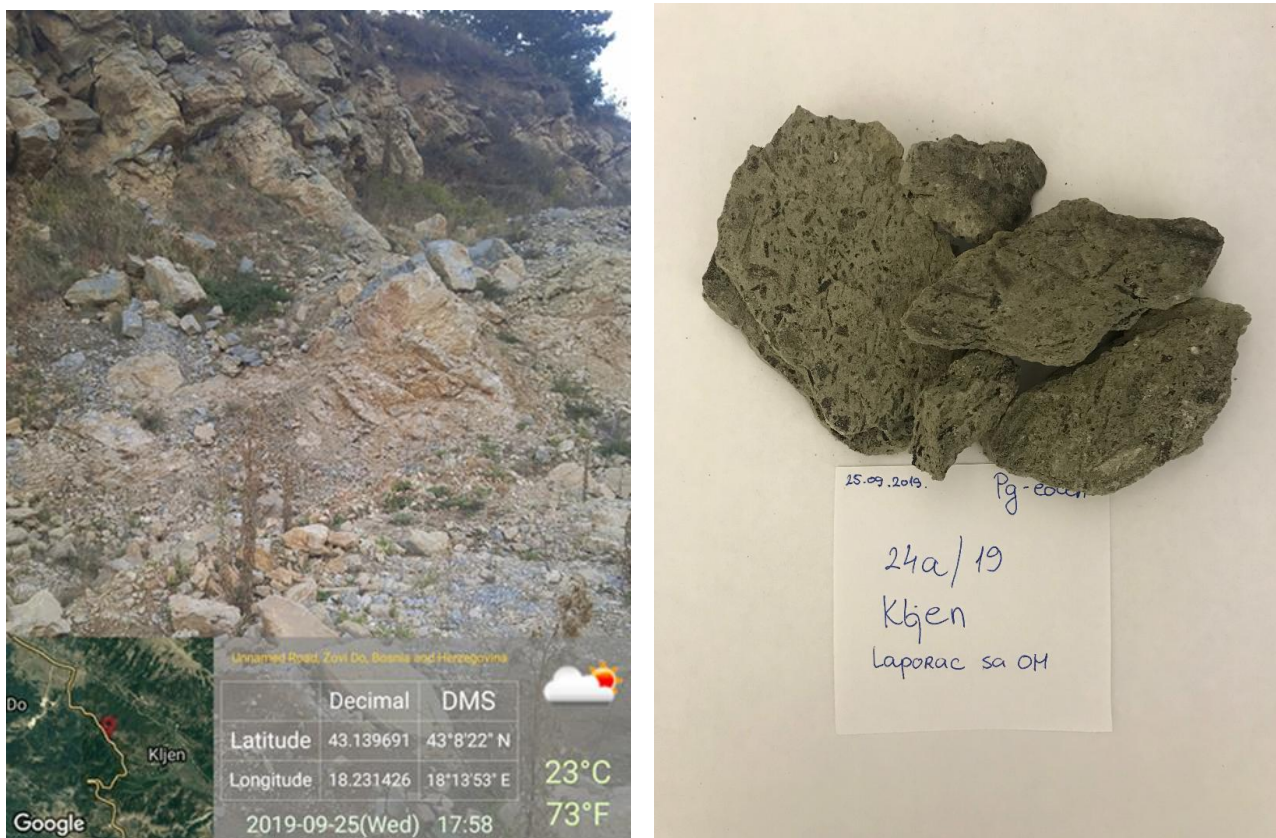


**Slika 42.** Izdanak na području lokaliteta Pridvorci i prikaz laminiranog uzorka krečnjaka u smeni sa organskom materijom (Aleksić *et al.*, 2021)

Paleogen (Pg)

Eocen (E)

Mali broj sedimentata paleogena uzorkovano je na području lokaliteta Kljen. Eocenske sedimente (tabela 5) čine slojeviti krečnjaci smeđe, sive do tamnosive boje, sa proslojcima laporovite komponente u kojima se uočava prisustvo uglja (slika 43).



**Slika 43.** Uzorkovani izdanak na lokalitetu Kljen (desno) i uzorak laporca sa organskom materijom 24a-Kljen (levo).

Neogen (Ng)

Miocen (M)

Sedimentne tvorevine neogene starosti otkrivene su na području Gatačkog basena, tačnije oko Gacka, a uzorak uglja uzet je sa površinskog kopa. Glavni ugljeni sloj leži preko laporaca svetlosive boje, a odlikuje se prosečnom debljinom od 9-24 m. Sloj je u celini izgrađen od čiste ugljene komponente. Ukupna debljina laporaca i glavnog ugljenog sloja iznosi oko 45 m (Mirković, *et al.*, 1974).

**Tabela 5.** Prikaz uzoraka paleogena i neogena prikupljenih na istražnom prostoru.

Oznaka uzorka	Starost	Litologija
24a-Kljen	paleogen-eocen	laporac sa organskom materijom
24b-Kljen	paleogen-eocen	laporac sa proslojcima uglja (ugljevito)
24c-Kljen	paleogen-eocen	ugljeviti laporac
24d-Kljen	paleogen-eocen	laporac sa proslojcima uglja
24e-Kljen	paleogen-eocen	laporac sa proslojcima uglja
24f-Kljen	paleogen-eocen	laporac sa proslojcima uglja
24g-Kljen	paleogen-eocen	laporac sa proslojcima uglja
25-Gacko	neogen-miocen	ugalj

### 5.3 Primenjene metode ispitivanja

Primenjene metode tokom ispitivanja organske suptsnace sedimenata istočne Hercegovine su piroliza Rock-Eval, potom organo-petrografske metode koje se odnose na kvalitativnu analizu disperzne organske supstance u odbijenoj svetlosti (normalnoj i fluorescenciji) uključujući i refleksiju vitrinita kao i organsko-geohemijske metode gde je na osnovu analize biomarkera potvrđeno poreklo organske supstance.

Analiza uzoraka istočne Hercegovine pirolizom Rock-Eval izvršena je na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, u Laboratoriji za istraživanje mineralnih sirovina na Departmanu za ekonomsku geologiju pri čemu je korišćena aparatura **Rock-Eval 6** (*Vinci Technologies*), sa *IFP standardom 160000* za njenu kalibraciju. Pirolizom Rock-Eval analizirano je svih 96 površinskih uzoraka, pri čemu je za 13 mezozojskih uzoraka odabranih za organsko-geohemijska ispitivanja izvršena i Rock-Eval piroliza posle ekstrakcije bitumena.

Priprema uzoraka stena za analizu obuhvatila je čišćenje i proveru da li postoji prisustvo određenih kontaminirajućih materija (blata, soli, biljnih ostataka), zatim eliminisanje viška vode eventualno prisutne u uzorku, sušenjem na sobnoj temperaturi (ne zagrevanjem, kako se uzorak ne bi termički izmenio), drobljenje i mlevenje uzoraka ("pulverizacija") i prosejavanje uzoraka pri čemu uzorci moraju imati granulaciju veću od 0,2 mm, poželjno da to bude od 0,2 do 0,4 mm;

Kako bi se precizno izmerila količina svakog uzorka korišćena je analitička vaga preciznosti 0,001 g, što je neophodno budući da se svi rezultati pirolize i oksidacije baziraju na masenim proračunima. Zbog sprečavanja prevelikog zasićenja detektora u aparaturi i dobijanja loših rezultata, količina uzorka se određuje na osnovu pretpostavke o količini ugljovodonika koja će se izdvojiti iz konkretnih uzoraka (pik S2). Proizvod količine ugljovodonika koju prikazuje parametar S2 i težine izražene u mg ne sme prelaziti 2000. Kod uzoraka siromašnih organskom materijom (peščari, metamorfne stene i dr.) može se staviti 100 – 150 mg uzorka, što je maksimalna količina. Za uzroke istočne Hercegovine uzimane su količine samlevenih uzoraka od 50-100 mg, dok je za uzorak uglja uzeta količina od oko 25 mg.

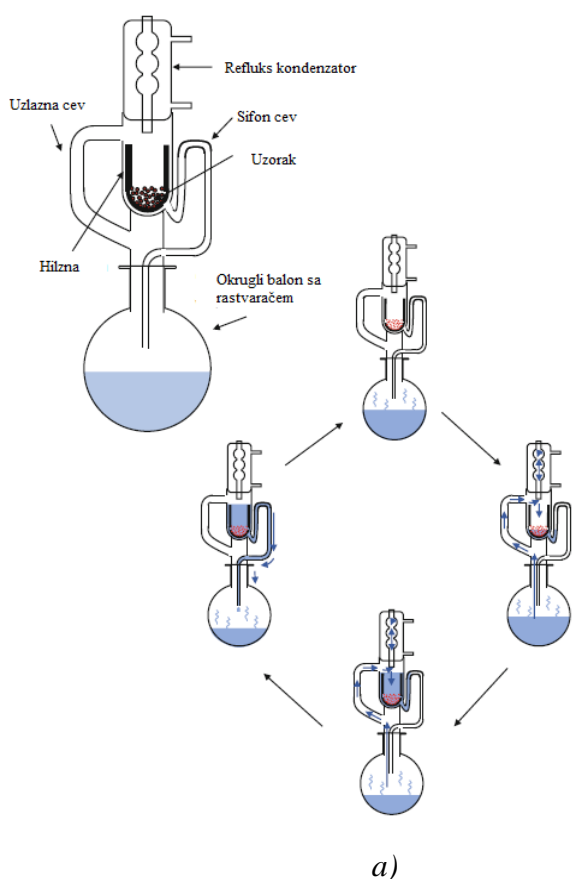
Organo-petrografska ispitivanja istočne Hercegovine koja se odnose na kvalitativnu analizu disperzne organske supstance pod mikroskopom u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji i na merenja refleksije vitrinita, izvršena su na Rudarsko-geološkom fakultetu u Laboratoriji za istraživanje mineralnih sirovina na Departmanu za ekonomsku geologiju. Korišćen je savremeni motorizovani mikroskop "**Zeiss**" *Axio Imager 2* sa digitanim kamerama za normalnu i UV svetlost, softverom za merenje refleksije "**FOSSIL**" (*Hilgers Technicue Biro*), uljno-imerzioni objektiv uvećanja 50x, pri monohromatskoj svetlosti talasne dužine 546 nm, pri čemu je merena slučajna refleksija (Rr) koja ne obuhvata traženje minimalne i maksimalne vrednosti. Za kalibrisanje aparature korišćena su dva standarda sa refleksijom 0,899 % Rr i 0,001 % Rr. Kako bi se pouzdano odredili količina i tipovi kerogena putem organo-petrografskih analiza, kao i stepen zrelosti organske supstance primenom refleksije vitrinita, izdvojeno je 23 uzorka istočne Hercegovine na osnovu parametara dobijenih pirolizom Rock-Eval.

Mikroskopski preparati koji su korišćeni za merenje refleksije vitrinita napravljeni su u vidu malih blokova od zrna izdrobljene stene, granulacije do 2 mm, izlivenih u epoksidnu smolu, pri čemu se nazivaju preparati „cele stene“ („whole rock“). Preparati se posle očvršćavanja plastične mase odnosno smole, šmirglaju i poliraju.

Za potrebe organsko-geohemijskih analiza (GC-MS) na osnovu rezultata iz pirolize Rock-Eval odabrano je 13 mezozojskih uzoraka istočne Hercegovine na kojima je izvršena ekstrakcija slobodnih ugljovodonika (bitumena) na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Priprema uzoraka za GC-MS analizu, posle pulverizacije do krupnoće od 63 mikrona („*Mortal grinding*“ pulverizacija) odnosila se na izolovanje bitumena koje je izvedeno metodom po Soxhlet-u (slika 44). Oko 25 grama

uzorka postavljano je u čiste celulozne čaure (hilzne), koje se potom zatvaraju vatom. U balon sa rastvaračem dodaju se pločice elementarnog bakra kako bi se odstranio sumpor iz ekstrahovanog bitiumena, koji bi smetao tokom njegove dalje analize. Kao ekstrakciono sredstvo koristi se azeotropna smeša dihlormetana i metanola (zapreminski odnos dihlormetana i metanola 88:12), dok je vreme ekstrakcije 32 sata. Nakon završetka ekstrakcije višak rastvarača iz ekstrakta uklanja se pomoću vakuum uparivača, a ekstrakt se potom pažljivo prenosi u vegglas poznate mase. Celulozne čaure sa ostatkom posle ekstrakcije se ostavljaju kako bi se osušile od rastvarača dok se ostatak čuva za dalju analizu (slika 44).

Za identifikaciju i kvantifikaciju pojedinačnih jedinjenja u zasićenoj aromatičnoj frakciji korišćen je gasni hromatograf **Agilent GC System 7890A** sa kapilarnom kolonom HP-5MS dimenzija 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ . Kao noseći gas korišćen je helijum, sa protokom od 1,5  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Gasni hromatograf je bio kuplovan sa kvadropolnim masenim spektroskopom **Agilent Inert MSD 5975C** (70 eV), koji ima ulogu detektora. Obrada rezultata izvedena je pomoću softvera „**GSMS Data Analysis**“. Analize su rađene na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.



b)

**Slika 44.** a) Šema Soxhlet ekstrakcije (Schwarzbauer i Jovančičević, 2020, modifikovano); b) ekstrakcija bitumena na uzorku istočne Hercegovine.



## 6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I INTERPRETACIJA

U ovom poglavlju dat je prikaz rezultata dobijenih pirolizom Rock-Eval, zatim organsko-petrografskim analizama disperzne organske supstance sedimenata istočne Hercegovine koje uključuju i merenje refleksije vitrinita, kao i organsko-geohemijskih analiza i njihova interpretacija.

### 6.1 Rezultati pirolize Rock-Eval

Pirolizom Rock-Eval analizirano je svih 96 prikupljenih površinskih uzoraka (tabela 6) sa 16 lokaliteta (Klobuk, Župa, Sušica-Jazina, Necvijeće, Avtovac, Todorići, Pridvorci, Bugovina, Čepelica, Simijova, Bogdašići, Gornja Meka Gruda, Grab, Kljen i Gacko) na području istočne Hercegovine, pri čemu 22 uzorka pripada trijasi (karnu), 17 pripada juri (lijasu), kredi kao stratigrafskoj jedinici sa najvećim rasprostranjenjem na istražnom području 48 uzoraka (5 uzoraka cenomana, 41 uzorak turona i 2 uzorka kampan-mastrihta sa asfaltnom naftom sa Mišljena), potom 7 uzoraka paleogene starosti (cenoman) i jedan uzorak uglja uzet na prostoru Gatačkog basena, neogene (miocenske) starosti.

Rezultati Rock-Eval analiza pokazuju da većina sedimenata uzorkovanih na prostoru istočne Hercegovine sadrži solidnu količinu organske materije sa TOC preko 0,30 mas.%. Budući da su uzorkovani sedimenti u velikoj meri bili izloženi površinskim uslovima došlo je do značajnog smanjenja vrednosti parametra S1, usled isparavanja ugljovodonika, a samim tim i do snižavanja vrednosti TOC kao i produkcionog (PI) i migracionog indeksa (MI).

Analizirani uzorci trijasa (karna) odlikuju se niskim vrednostima parametra S1 koji se kreće u opsegu od 0,05 do 0,11 mg HC/g stene, dok vrednosti generativnog potencijala izraženog u piku S2 iznose od 0,32 do 23,04 mg HC/g stene. Parametar  $T_{max}$  varira od 394 do 439 °C, pri čemu su vrednosti vodoničnog indeksa znatno različite i kreću se od 47 do 576 mg HC/g TOC. Ukupan organski ugljenik (TOC) takođe pokazuje širok raspon vrednosti koje variraju od 0,08 do 7,63 mas.%. Produkcionni indeks ispitivanih uzoraka trijasa kreće se od 0 do 0,12 koji se zbog sniženih vrednosti parametra S1 ne može uzeti kao pouzdan (tabela 6).

Ispitivani uzorci jurske starosti (lijas) takođe karakterišu niske vrednosti parametra S1 koje se kreću u domenu od 0,01 do 0,07 mg HC/g stene. Generativni potencijal stene varira od 0,10 do 1,92 mg HC/g stene, dok se parametar  $T_{max}$  odlikuje vrednostima od 414 do 460 °C. Takođe, zapaža se nizak sadržaj ukupnog organskog ugljenika od 0,12 do 2,07 mas. %, dok su vrednosti vodoničnog indeksa izrazito niske od 45 do 264 mg HC/g TOC. Produkcionni indeks ispitivanih uzoraka kreće se od 0,02 do 0,13 (tabela 6).

Uzorke krede cenomanske starosti, otkrivene na području Graba odlikuju vrednosti slobodnih ugljovodonika, izražene u piku S1 od 0,03 do 0,24 mg HC/g stene, dok je raspon generativnog potencijala od 0,73 do 6,80 mg HC/g stene. Parametar  $T_{max}$  pokazuje vrednosti od 415 do 431 °C, dok TOC varira u rasponu od 0,17 do 1,10 mas. %. Vrednosti vodoničnog indeksa kreću se od 429 do 735 mg HC/g TOC, a produkcionni indeks ne prelazi vrednost od 0,04 (tabela 6).

Analizirani uzorci turona odlikuju su vrednostima parametra S1 između 0,03 i 2,19 mg HC/g stene, dok generativni potencijal pokazuje vrednosti od 0,29 do 60,19 mg HC/g stene. Ukupni organski ugljenik uzoraka turona kreće se od 0,45 do 7,71 mas. %, dok je vodonični indeks kod većine uzoraka visok od 414 do 827 mg HC/g TOC. Prema dobijenim rezultatima za produkcionni indeks karakterišu ga vrednosti od 0,02 do 0,17 (tabela 6).

**Tabela 6.** Rezultati Rock-Eval analize svih uzoraka prikupljenih na području istočne Hercegovine (prema stratigrafskoj pripadnosti).

Red. br.	Uzorak	Stratigrafska pripadnost	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	T <sub>max</sub> (°C)	TOC(%)	HI (mgHC/gTOC)	OI (mgCO <sub>2</sub> /gTOC)	PI
1	1a-Klobuk	trijas-karn	0.06	2.64	1.09	428	1.66	159	66	0.02
2	1b-Klobuk	trijas-karn	0.15	16.05	8.53	432	7.63	210	112	0.01
3	1c-Klobuk	trijas-karn	0.11	4.00	1.09	420	1.80	222	61	0.03
4	1d-Klobuk	trijas-karn	0.05	9.35	3.17	439	2.81	333	113	0.01
5	1d-Klobuk-2	trijas-karn	0.06	14.00	2.34	437	3.74	374	63	0.00
6	2a-Župa	trijas-karn	0.08	3.52	1.63	425	1.96	180	83	0.02
7	2-Klobuk	trijas-karn	0.09	2.98	1.03	421	1.90	157	54	0.03
8	3a-Župa	trijas-karn	0.08	2.94	0.26	422	0.51	576	51	0.03
9	3b-Župa	trijas-karn	0.08	4.84	0.46	423	0.95	509	48	0.02
10	3c-Župa	trijas-karn	0.08	5.62	0.42	421	1.05	535	40	0.01
11	3c-Župa-2	trijas-karn	0.08	4.19	0.36	424	0.83	505	43	0.02
12	3d-Župa	trijas-karn	0.04	2.35	0.36	430	0.48	490	75	0.02
13	3e-Župa	trijas-karn	0.06	0.94	0.14	430	0.20	470	70	0.06
14	3f-Župa	trijas-karn	0.07	7.10	0.79	425	1.56	455	51	0.01
15	3g-Župa	trijas-karn	0.02	0.32	0.16	441	0.08	400	200	0.05
16	3i-Župa	trijas-karn	0.10	8.02	1.07	423	1.70	472	63	0.01
17	3-Župa	trijas-karn	0.26	3.70	0.35	423	0.70	529	50	0.07
18	4-Sušica-Jazina	trijas-karn	0.04	2.76	2.53	428	3.83	72	66	0.01
19	5-Sušica-Jazina	trijas-karn	0.05	4.76	1.49	421	1.22	390	122	0.01
20	6-Avtovac	trijas-karn	0.02	0.69	0.46	418	0.38	182	121	0.03
21	6a-Avtovac	trijas-karn	0.02	0.92	0.56	421	0.71	130	79	0.03
22	6b-Avtovac	trijas-karn	0.03	1.11	0.56	429	0.55	202	102	0.02
23	7-Necvijeće	donja jura- lijas	0.02	0.70	3	434	2.07	34	145	0.02
24	7a-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	1.27	0.85	431	0.57	223	149	0.02
25	7b-Necvijeće	donja jura- lijas	0.02	0.43	1.11	429	0.53	81	209	0.05
26	7c-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	0.40	1.05	414	0.51	78	206	0.06
27	7d-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	0.78	2.1	448	1.75	45	120	0.04
28	7e-Necvijeće	donja jura- lijas	0.02	0.26	0.59	414	0.22	118	268	0.09
29	8-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	0.37	0.62	434	0.14	264	443	0.07
30	8a-Necvijeće	donja jura- lijas	0.02	0.44	0.48	421	0.26	169	185	0.05
31	9g-Necvijeće	donja jura- lijas	0.01	0.10	0.32	421	0.12	83	267	0.13
32	9d-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	0.38	0.59	426	0.15	253	393	0.06
33	10-Avtovac	donja jura- lijas	0.02	0.47	0.53	426	0.34	138	156	0.05
34	10a-Avtovac	donja jura- lijas	0.06	1.30	0.77	420	0.69	188	112	0.05
35	10b-Avtovac	donja jura- lijas	0.03	1.80	0.8	424	1.11	162	72	0.02
36	10b-Avtovac-2	donja jura- lijas	0.07	1.92	0.68	424	1.23	156	55	0.03
37	11-Avtovac	donja jura- lijas	0.05	1.73	0.98	460	0.89	194	110	0.03
38	11a-Avtovac	donja jura- lijas	0.03	1.14	0.58	425	0.65	175	89	0.02
39	11b-Avtovac	donja jura- lijas	0.05	1.38	1	430	0.69	200	145	0.03
40	Grab-I	kreda-cenoman	0.03	0.73	0.3	431	0.17	429	176	0.03
41	Grab-II	kreda-cenoman	0.19	4.56	0.23	415	0.62	735	37	0.04
42	Grab-III	kreda-cenoman	0.15	5.55	0.41	424	0.79	703	52	0.03
43	Grab-V	kreda-cenoman	0.24	5.21	1.56	427	1.09	478	143	0.04
44	Grab-VI	kreda-cenoman	0.12	6.80	0.74	428	1.10	618	67	0.02
45	12a-Simijova	kreda-donji turon	0.33	21.33	1.37	422	3.02	706	45	0.02
46	12a-Simijova-2	kreda-donji turon	0.20	9.52	0.57	423	1.35	705	42	0.02
47	12b-Simijova	kreda-donji turon	0.98	18.27	1.12	421	2.61	700	43	0.05
48	12-Simijova	kreda-donji turon	0.18	7.35	0.6	427	1.04	707	58	0.02
49	13-Čepelica	kreda-donji turon	0.13	6.81	0.45	418	1.01	674	45	0.02
50	14-Čepelica	kreda-donji turon	0.18	7.47	0.51	419	1.23	607	41	0.02
51	14-Čepelica-2	kreda-donji turon	0.28	5.64	0.33	423	0.93	606	35	0.05
52	15a-Čepelica	kreda-donji turon	0.09	4.39	0.4	431	0.65	675	62	0.02
53	15b-Čepelica	kreda-donji turon	0.10	2.96	0.34	429	0.52	569	65	0.03
54	15c-Čepelica	kreda-donji turon	0.14	7.28	0.38	423	1.13	644	34	0.02
55	15c-Čepelica-2	kreda-donji turon	0.13	4.70	0.16	415	0.58	810	28	0.03
56	15d-Čepelica	kreda-donji turon	0.11	3.87	0.27	416	0.76	509	36	0.03
57	16a-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.11	2.91	0.25	424	0.45	647	56	0.04
58	16b-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.27	9.18	0.33	407	1.22	752	27	0.03
59	16b-Bogdašići-2	kreda-srednji turon	0.21	5.93	0.19	411	0.79	751	24	0.03
60	16-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.13	2.84	0.22	413	0.46	617	48	0.04
61	16c-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.27	8.97	0.51	414	1.36	660	38	0.03
62	16c-Bogdašići-2	kreda-srednji turon	0.31	5.89	0.42	420	0.94	627	45	0.05
63	16d-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.33	7.04	0.28	412	0.94	749	30	0.04
64	16g-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.30	7.05	0.56	421	1.00	705	56	0.04
65	17a-Pridvorci	kreda-srednji turon	1.72	33.30	1.4	386	4.19	795	33	0.05

Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine

66	17-Pridvorci	kreda-srednji turon	2.19	47.04	1.46	400	5.87	801	25	0.04
67	17-Pridvorci-2	kreda-srednji turon	1.70	35.76	0.96	394	4.47	800	21	0.05
68	18a-Todorići	kreda-srednji turon	0.84	17.65	0.81	390	2.23	791	36	0.05
69	18b-1-Todorići	kreda-srednji turon	0.57	15.57	0.57	399	1.96	794	29	0.04
70	18b-Todorići	kreda-srednji turon	0.87	25.46	0.9	397	3.08	827	29	0.03
71	18b-Todorići-2	kreda-srednji turon	0.21	6.95	0.33	406	0.85	818	39	0.03
72	19a-Todorići	kreda-srednji turon	1.60	40.90	1.61	406	5.14	796	31	0.04
73	19-Todorići	kreda-srednji turon	1.81	60.19	2.46	404	7.71	781	32	0.03
74	20a-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.07	1.09	0.22	428	0.22	495	100	0.06
75	20b-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.04	1.65	0.36	430	0.35	471	103	0.03
76	20c-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.06	2.19	0.35	428	0.38	576	92	0.03
77	20d-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.06	3.46	0.28	428	0.55	629	51	0.02
78	20e-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.18	6.34	0.6	427	1.05	604	57	0.03
79	20e-Gornja Meka Gruda-2	gornji-srednji turon	0.33	2.81	0.31	423	0.45	624	69	0.11
80	20-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.03	0.29	0.16	430	0.07	414	229	0.09
81	21a-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.32	11.44	0.98	425	1.62	706	60	0.03
82	21a-Gornja Meka Gruda-2	gkreda-gornji turon	0.17	6.58	0.4	424	0.90	731	44	0.03
83	21-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.11	4.96	0.5	427	0.75	661	67	0.02
84	22a-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.07	2.24	0.35	433	0.41	546	85	0.03
85	22-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.04	1.59	0.31	432	0.29	548	107	0.02
86	23-Bugovina	kreda- gornji turon	0.54	14.68	0.76	415	1.93	761	39	0.04
87	26-Mišljen	kampan-mastriht	8.06	31.34	0.28	428	4.39	714	6	0.20
88	26-Mišljen-2	kampan-mastriht	4.50	22.14	0.21	427	3.01	736	7	0.17
89	24a-Kljen	paleogen-eocen	0.02	0.55	1.61	438	1.03	53	156	0.04
90	24b-Kljen	paleogen-eocen	0.07	0.23	0.2	431	0.18	128	111	0.24
91	24c-Kljen	paleogen-eocen	0.02	1.26	3.44	433	3.37	37	102	0.02
92	24d-Kljen	paleogen-eocen	0.04	0.38	0.62	418	0.39	97	159	0.09
93	24e-Kljen	paleogen-eocen	0.03	0.89	1.62	428	1.06	84	153	0.03
94	24f-Kljen	paleogen-eocen	0.02	0.30	0.26	410	0.32	94	81	0.07
95	24g-Kljen	paleogen-eocen	0.02	0.15	0.28	402	0.18	83	156	0.11
96	25-Gacko	neogen-miocen	2.41	48.97	34	411	51.03	96	67	0.05

Prilikom interpretacije rezultata dobijenih pirolizom Rock-Eval važno je istaći da se vrednosti parametra  $T_{max}$  ne mogu uzeti kao pouzdane ukoliko je u uzorku dominantan kerogen tipa I, zatim ako je količina generisanih ugljovodonika izražena pikom S2 manja od 0,2 mg HC/g stene kao i ako su vrednosti  $PI > 0,5$  usled prisustva akumuliranih ugljovodonika. Takođe, sadržaj ukupnog organskog ugljenika ne bi trebao biti manji od 0,30 mas %, dok  $T_{max}$  parametar mora odlikovati vrednostima iznad 395 °C (Espitalie *et al.*, 1986; Espitalie *et al.*, 1987).

Na osnovu navedenih uslova, za dalju obradu i interpretaciju izdvojen je 81 uzorak koji se karakteriše vrednošću ukupnog organskog ugljenika od 0,30 mas. %, kao i vrednostima  $T_{max}$  preko 395 °C. U tabeli 7 dat je prikaz uzoraka na osnovu prethodno navedenih kriterijuma.

*Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine*

**Tabela 7.** Prikaz rezultata pirolize Rock-Eval prema parametru  $T_{max}$  preko 395 °C i vrednostima TOC preko 0,30 mas. %.

Red. br.	Uzorak	Stratigrafska pripadnost	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	$T_{max}$ (°C)	TOC(%)	HI (mgHC/gTOC)	OI (mgCO <sub>2</sub> /gTOC)	PI
1	1a-Klobuk	trijas-karn	0.06	2.64	1.09	428	1.66	159	66	0.02
2	1b-Klobuk	trijas-karn	0.15	16.05	8.53	432	7.63	210	112	0.01
3	1c-Klobuk	trijas-karn	0.11	4.00	1.09	420	1.80	222	61	0.03
4	1d-Klobuk	trijas-karn	0.05	9.35	3.17	439	2.81	333	113	0.01
5	1d-Klobuk-2	trijas-karn	0.06	14.00	2.34	437	3.74	374	63	0.00
6	2a-Župa	trijas-karn	0.08	3.52	1.63	425	1.96	180	83	0.02
7	2-Klobuk	trijas-karn	0.09	2.98	1.03	421	1.90	157	54	0.03
8	3a-Župa	trijas-karn	0.08	2.94	0.26	422	0.51	576	51	0.03
9	3b-Župa	trijas-karn	0.08	4.84	0.46	423	0.95	509	48	0.02
10	3c-Župa	trijas-karn	0.08	5.62	0.42	421	1.05	535	40	0.01
11	3c-Župa-2	trijas-karn	0.08	4.19	0.36	424	0.83	505	43	0.02
12	3d-Župa	trijas-karn	0.04	2.35	0.36	430	0.48	490	75	0.02
13	3f-Župa	trijas-karn	0.07	7.10	0.79	425	1.56	455	51	0.01
14	3i-Župa	trijas-karn	0.10	8.02	1.07	423	1.70	472	63	0.01
15	3-Župa	trijas-karn	0.26	3.70	0.35	423	0.70	529	50	0.07
16	4-Sušica-Jazina	trijas-karn	0.04	2.76	2.53	428	3.83	72	66	0.01
17	5-Sušica-Jazina	trijas-karn	0.05	4.76	1.49	421	1.22	390	122	0.01
18	6-Avtovac	trijas-karn	0.02	0.69	0.46	418	0.38	182	121	0.03
19	6a-Avtovac	trijas-karn	0.02	0.92	0.56	421	0.71	130	79	0.03
20	6b-Avtovac	trijas-karn	0.03	1.11	0.56	429	0.55	202	102	0.02
21	7-Necvijeće	donja jura- lijas	0.02	0.70	3.00	434	2.07	34	145	0.02
22	7a-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	1.27	0.85	431	0.57	223	149	0.02
23	7b-Necvijeće	donja jura- lijas	0.02	0.43	1.11	429	0.53	81	209	0.05
24	7c-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	0.40	1.05	414	0.51	78	206	0.06
25	7d-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	0.78	2.10	448	1.75	45	120	0.04
26	10-Avtovac	donja jura- lijas	0.02	0.47	0.53	426	0.34	138	156	0.05
27	10a-Avtovac	donja jura- lijas	0.06	1.30	0.77	420	0.69	188	112	0.05
28	10b-Avtovac	donja jura- lijas	0.03	1.80	0.80	424	1.11	162	72	0.02
29	10b-Avtovac-2	donja jura- lijas	0.07	1.92	0.68	424	1.23	156	55	0.03
30	11-Avtovac	donja jura- lijas	0.05	1.73	0.98	460	0.89	194	110	0.03
31	11a-Avtovac	donja jura- lijas	0.03	1.14	0.58	425	0.65	175	89	0.02
32	11b-Avtovac	donja jura- lijas	0.05	1.38	1.00	430	0.69	200	145	0.03
33	Grab-II	kreda-cenoman	0.19	4.56	0.23	415	0.62	735	37	0.04
34	Grab-III	kreda-cenoman	0.15	5.55	0.41	424	0.79	703	52	0.03
35	Grab-V	kreda-cenoman	0.24	5.21	1.56	427	1.09	478	143	0.04
36	Grab-VI	kreda-cenoman	0.12	6.80	0.74	428	1.10	618	67	0.02
37	12a-Simijova	kreda-donji turon	0.33	21.33	1.37	422	3.02	706	45	0.02
38	12a-Simijova-2	kreda-donji turon	0.20	9.52	0.57	423	1.35	705	42	0.02
39	12b-Simijova	kreda-donji turon	0.98	18.27	1.12	421	2.61	700	43	0.05
40	12-Simijova	kreda-donji turon	0.18	7.35	0.60	427	1.04	707	58	0.02
41	13-Čepelica	kreda-donji turon	0.13	6.81	0.45	418	1.01	674	45	0.02
42	14-Čepelica	kreda-donji turon	0.18	7.47	0.51	419	1.23	607	41	0.02
43	14-Čepelica-2	kreda-donji turon	0.28	5.64	0.33	423	0.93	606	35	0.05
44	15a-Čepelica	kreda-donji turon	0.09	4.39	0.40	431	0.65	675	62	0.02
45	15b-Čepelica	kreda-donji turon	0.10	2.96	0.34	429	0.52	569	65	0.03
46	15c-Čepelica	kreda-donji turon	0.14	7.28	0.38	423	1.13	644	34	0.02
47	15c-Čepelica-2	kreda-donji turon	0.13	4.70	0.16	415	0.58	810	28	0.03
48	15d-Čepelica	kreda-donji turon	0.11	3.87	0.27	416	0.76	509	36	0.03
49	16a-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.11	2.91	0.25	424	0.45	647	56	0.04
50	16b-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.27	9.18	0.33	407	1.22	752	27	0.03
51	16b-Bogdašići-2	kreda-srednji turon	0.21	5.93	0.19	411	0.79	751	24	0.03
52	16-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.13	2.84	0.22	413	0.46	617	48	0.04
53	16c-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.27	8.97	0.51	414	1.36	660	38	0.03
54	16c-Bogdašići-2	kreda-srednji turon	0.31	5.89	0.42	420	0.94	627	45	0.05
55	16d-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.33	7.04	0.28	412	0.94	749	30	0.04

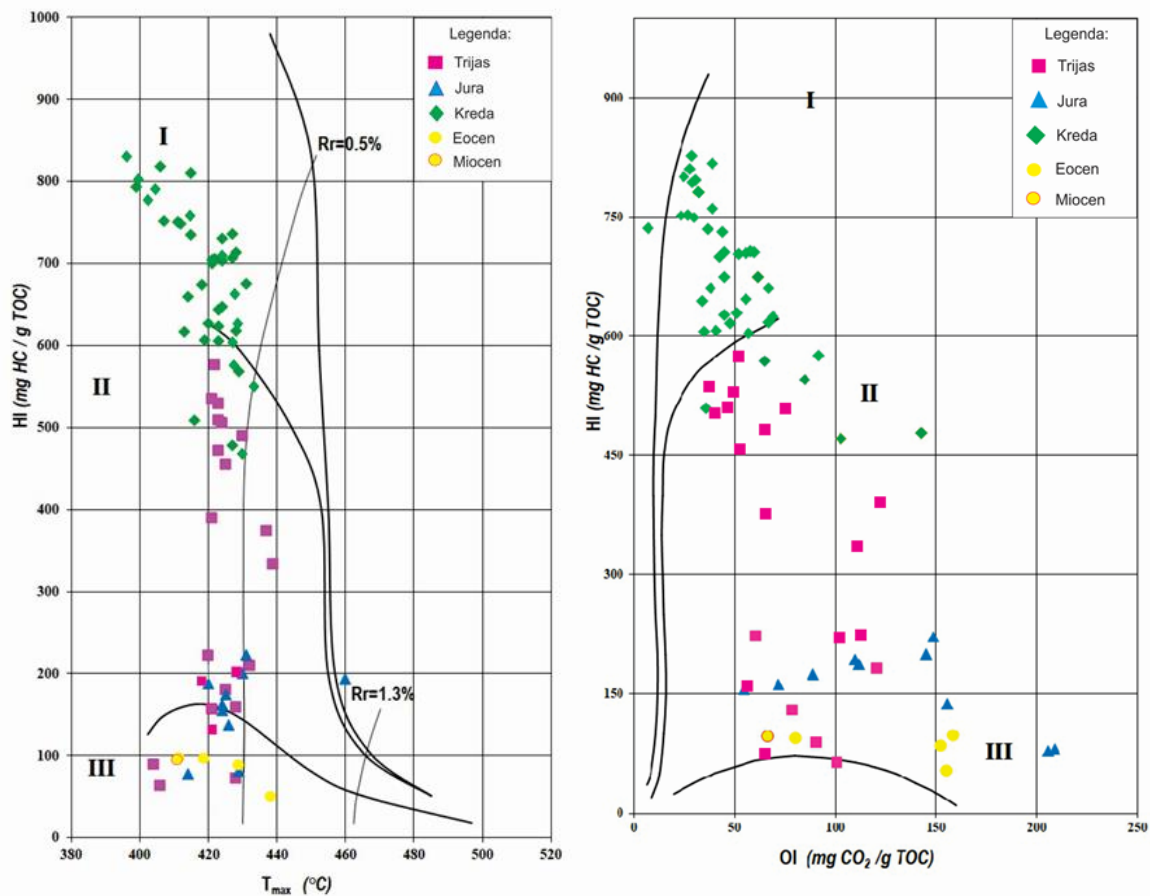
Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine

56	16g-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.30	7.05	0.56	421	1.00	705	56	0.04
57	17-Pridvorci	kreda-srednji turon	2.19	47.04	1.46	400	5.87	801	25	0.04
58	18b-1-Todorići	kreda-srednji turon	0.57	15.57	0.57	399	1.96	794	29	0.04
59	18b-Todorići	kreda-srednji turon	0.87	25.46	0.90	397	3.08	827	29	0.03
60	18b-Todorići-2	kreda-srednji turon	0.21	6.95	0.33	406	0.85	818	39	0.03
61	19a-Todorići	kreda-srednji turon	1.60	40.90	1.61	406	5.14	796	31	0.04
62	19-Todorići	kreda-srednji turon	1.81	60.19	2.46	404	7.71	781	32	0.03
63	20b-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.04	1.65	0.36	430	0.35	471	103	0.03
64	20c-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.06	2.19	0.35	428	0.38	576	92	0.03
65	20d-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.06	3.46	0.28	428	0.55	629	51	0.02
66	20e-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.18	6.34	0.60	427	1.05	604	57	0.03
67	20e-Gornja Meka Gruda-2	gornji-srednji turon	0.33	2.81	0.31	423	0.45	624	69	0.11
68	21a-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.32	11.44	0.98	425	1.62	706	60	0.03
69	21a-Gornja Meka Gruda-2	gkreda-gornji turon	0.17	6.58	0.40	424	0.90	731	44	0.03
70	21-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.11	4.96	0.50	427	0.75	661	67	0.02
71	22a-Gornja Meka Gruda	kreda- gornji turon	0.07	2.24	0.35	433	0.41	546	85	0.03
72	23-Bugovina	kreda- gornji turon	0.54	14.68	0.76	415	1.93	761	39	0.04
73	26-Mišljen	kampan-mastriht	8.06	31.34	0.28	428	4.39	714	6	0.20
74	26-Mišljen-2	kampan-mastriht	4.50	22.14	0.21	427	3.01	736	7	0.17
75	24a-Kljen	paleogen-eocen	0.02	0.55	1.61	438	1.03	53	156	0.04
76	24b-Kljen	paleogen-eocen	0.07	0.23	0.20	431	0.18	128	111	0.24
77	24c-Kljen	paleogen-eocen	0.02	1.26	3.44	433	3.37	37	102	0.02
78	24d-Kljen	paleogen-eocen	0.04	0.38	0.62	418	0.39	97	159	0.09
79	24e-Kljen	paleogen-eocen	0.03	0.89	1.62	428	1.06	84	153	0.03
80	24f-Kljen	paleogen-eocen	0.02	0.30	0.26	410	0.32	94	81	0.07
81	25-Gacko	neogen-miocen	2.41	48.97	34.00	411	51.03	96	67	0.05

Za osnovni prikaz i obradu dobijenih rezultata analiziranih uzoraka istočne Hercegovine korišćeni su dijagrami **HI-T<sub>max</sub>**, **HI-OI** i **HI-TOC** a, takođe je posebno razmatrani parametar **T<sub>max</sub>**. Budući da su vrednosti parametra S1 izrazito niske, samim tim, kao što je već navedeno produkcion i migracioni indeks se ne mogu uzeti u razmatranje pri interpretaciji rezultata pirolize Rock-Eval.

Prema dijagramima HI-T<sub>max</sub> i HI-OI (slika 45) organska materija sedimenata trijasa sadrži kerogen tipa II pri čemu je on kod manjeg broja uzoraka karna na prelazu ka kerogenu tipa I (visokovodonični tip II), a takođe delom i na prelazu ka kerogenu tipa III (niskovodonični tip II). Uzorci trijasa prema maturacionom nivou nalaze se na stadijumu dijageneze kao i na početnom stadijumu katageneze. Deo analiziranih sedimenata jure odlikuje se kerogenom tipa III, a drugi deo kerogenom tipa II/III. Prema nivou zrelosti ispitivani uzorci lijsa ukazuju kako na stadijum dijageneze tako i na stadijum katageneze. Sedimenti kredne starosti odlikuju se pretežno kerogenom tipa I, pri čemu manji broj uzoraka prelazi ka kerogenu tipa II, na stadijumu dijageneze i početnom stadijumu katageneze. Analizirane sedimente paleogena (eocena) karakteriše kerogen tipa III kao i mešoviti tip kerogena II/III, dok se prema nivou maturacije nalaze na krajnjem stadijumu dijageneze i početnom stadijumu katageneze. Organska supstanca ispitivanog uzorka uglja miocenske starosti odlikuje se kerogenom tipa III u dijagenetskom stadijumu.

Iz odnosa vodoničnog (HI) i kiseoničnog indeksa (OI) prikazanom na dijagramu sa slike 45, zapaža se da se uzorkovani sedimenti trijasa (karnijskog kata) na prostoru Župe, Klobuka, Sušice-Jazine (antiklinala Lastve) i Avtovca odlikuju mešovitom organskom materijom s obzirom da je na pojedinim lokalitetima u okviru istog izdanka prisutna vertikalna smena slojeva sa alagalnom i ugljevitom supstancom (Župa, Sušica-Jazina). Uzorci lijsa prema odnosu HI-OI sadrže pretežno kerogen tipa II/III, dok se analizirani sedimenti krede odlikuju kerogenom tipa I i manjim delom kerogenom tpa II. Organska supstanca uzorka eocena kao i uzorka uglja miocenske starosti predstavljena je kerogenom tipa III (slika 45).



**Slika 45.** Dijagram HI- $T_{max}$  svih ispitivanih uzoraka istočne Hercegovine sa sadržajem ukupnog organskog preko 0,30 mas. % i  $T_{max}$  preko 395 °C (levo). Dijagram HI-OI svih ispitivanih uzoraka istočne Hercegovine sa sadržajem ukupnog organskog preko 0,30 mas. % i  $T_{max}$  preko 395 °C (desno) (prema Espitalie et al., 1985).

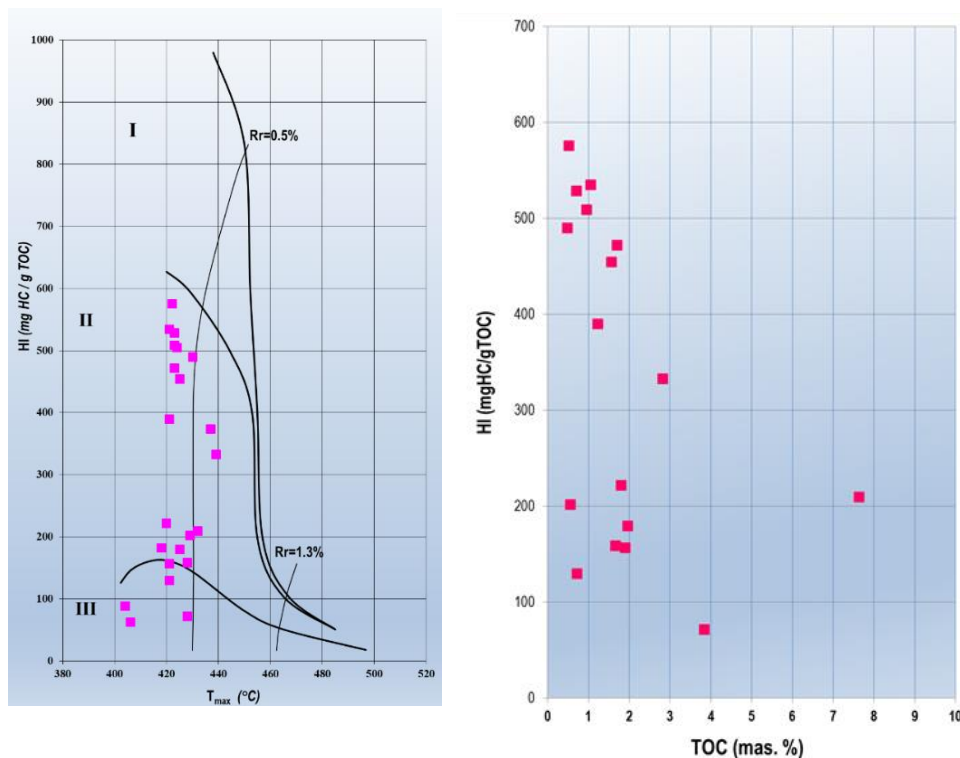
### Trijas

Tumačenjem parametra  $T_{max}$  kod analiziranih sedimenata trijasa zrelost preko 435 °C pokazuju samo dva uzorka (1d-Klobuk i 1d-Klobuk-2) sa vrednošću od 439 °C i 437 °C (stadijum katagenze), dok vrednost koja odgovara početnom nivou maturacije za kerogen tipa II (430-435 °C) imaju takođe dva uzorka 1b-Klobuk ( $T_{max}$  - 432 °C) i 3d-Župa ( $T_{max}$  - 430 °C). Sve ostale analizirane uzorke trijasa karakteriše vrednost parametra  $T_{max}$  ispod 430 °C što ukazuje na stadijum dijagenze. Vodonični indeks kreće se u opsegu 63 do 576 mg HC/g TOC. U tabeli 8 prikazani su rezultati Rock-Eval analiza ispitivanih uzoraka trijasa.

Na osnovu dijagrama HI- $T_{max}$  (slika 46) zapaža se, kao što je prethodno navedeno, da je u uzorcima trijasa dominantan kerogen tipa II, kao i manjim delom kerogen tipa III. U pojedinim uzorcima prisutna je mešavina kerogena II/III, dok se drugi deo analiziranih sedimenata nalazi blizu prelaza ka kerogenu tipa I (visokovodonični kerogen tipa II). Sadržaj ukupnog organskog ugljenika kod ispitivanih sedimenata kreće se uglavnom u rasponu od 1-3 mas. %, međutim kod pojedinih uzoraka TOC prelazi 3 i 7 mas. % (4-Sušica-Jazina; 1d- Klobuk-2 i 1b-Klobuk). Od 4 analizirana lokaliteta trijasa najbolji rezultati u pogledu zrelosti organske supstance zapažaju se na području Klobuka i Župe, u domenu antiklinale Lastva.

**Tabela 8.** Prikaz parametara iz pirolize Rock-Eval prema vrednostima ukupnog organskog ugljenika za uzorke trijasa sa preko 0,30 % TOC i  $T_{max}$  preko 395 °C.

Red. br.	Uzorak	Stratigrafska pripadnost	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	$T_{max}$ (°C)	TOC(%)	HI (mgHC/gTOC)	OI (mgCO <sub>2</sub> /gTOC)
1	6b-Avtovac	trijas-karn	0.03	1.11	0.56	429	0.55	202	102
2	6-Avtovac	trijas-karn	0.02	0.69	0.46	418	0.38	182	121
3	6a-Avtovac	trijas-karn	0.02	0.92	0.56	421	0.71	130	79
4	1d-Klobuk	trijas-karn	0.05	9.35	3.17	439	2.81	333	113
5	1d-Klobuk-2	trijas-karn	0.06	14.00	2.34	437	3.74	374	63
6	1c-Klobuk	trijas-karn	0.11	4.00	1.09	420	1.80	222	61
7	1b-Klobuk	trijas-karn	0.15	16.05	8.53	432	7.63	210	112
8	1a-Klobuk	trijas-karn	0.06	2.64	1.09	428	1.66	159	66
9	2-Klobuk	trijas-karn	0.09	2.98	1.03	421	1.90	157	54
10	4-Sušica-Jazina	trijas-karn	0.04	2.76	2.53	428	3.83	72	66
11	5-Sušica-Jazina	trijas-karn	0.05	4.76	1.49	421	1.22	390	122
12	2a-Župa	trijas-karn	0.08	3.52	1.63	425	1.96	180	83
13	3-Župa	trijas-karn	0.26	3.70	0.35	423	0.70	529	50
14	3a-Župa	trijas-karn	0.08	2.94	0.26	422	0.51	576	51
15	3b-Župa	trijas-karn	0.08	4.84	0.46	423	0.95	509	48
16	3c-Župa	trijas-karn	0.08	5.62	0.42	421	1.05	535	40
17	3c-Župa-2	trijas-karn	0.08	4.19	0.36	424	0.83	505	43
18	3d-Župa	trijas-karn	0.04	2.35	0.36	430	0.48	490	75
19	3f-Župa	trijas-karn	0.07	7.10	0.79	425	1.56	455	51
20	3i-Župa	trijas-karn	0.10	8.02	1.07	423	1.70	472	63



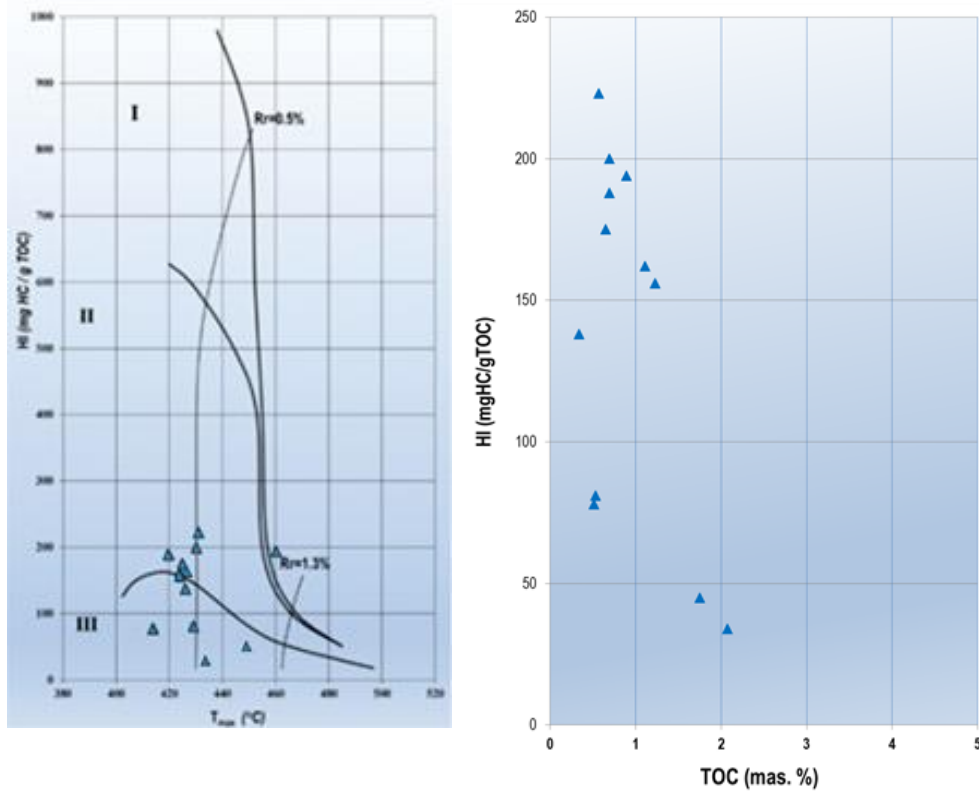
**Slika 46.** Količina, tip i zrelost kerogena na osnovu parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke trijasa. Dijagram HI- $T_{max}$  (levo) i HI-TOC (desno) (prema Espitalie et al., 1985).

Jura

Rezultati Rock-Eval analiza uzoraka donje jure pokazuju da vrednosti parametra  $T_{max}$  variraju u rasponu od 414 do 460 °C. Uzimajući u obzir da se analizirani sedimenti odlikuju pretežno kerogenom tipa III i delom kerogenom tipa II/III, zaključuje se da neophodan početni nivo zrelosti od 440°C pokazuje uzorak 11-Avtovac ( $T_{max}$  - 460 °C) kao i uzorak 7d-Necvijeće ( $T_{max}$  - 448 °C), što potvrđuje stadijum katageneze. Ostali ispitivani uzorci lijasa imaju raspon  $T_{max}$  od 414 do 434 °C usled čega se najvećim delom nalaze na stadijumu dijagenze i početnom stadijumu katageneze. Vodonični indeks kod analiziranih uzoraka jure kreće se od 45 do 223 mg HC/g TOC. Sadržaj ukupnog organskog ugljenika kreće se u granicama od 0,34 do 2,07 mas. % TOC (tabela 9).

**Tabela 9.** Prikaz parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke donje jure sa preko 0,30 mas. % TOC i  $T_{max}$  preko 395 °C.

Red. br.	Uzorak	Stratigrafska pripadnost	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	$T_{max}$ (°C)	TOC(%)	HI (mgHC/gTOC)	OI (mgCO <sub>2</sub> /gTOC)
1	10-Avtovac	donja jura- lijas	0.02	0.47	0.53	426	0.34	138	156
2	10a-Avtovac	donja jura- lijas	0.06	1.30	0.77	420	0.69	188	112
3	10b-Avtovac	donja jura- lijas	0.03	1.80	0.80	424	1.11	162	72
4	10b-Avtovac-2	donja jura- lijas	0.07	1.92	0.68	424	1.23	156	55
5	11-Avtovac	donja jura- lijas	0.05	1.73	0.98	460	0.89	194	110
6	11a-Avtovac	donja jura- lijas	0.03	1.14	0.58	425	0.65	175	89
7	11b-Avtovac	donja jura- lijas	0.05	1.38	1.00	430	0.69	200	145
8	7-Necvijeće	donja jura- lijas	0.02	0.70	3.00	434	2.07	34	145
9	7a-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	1.27	0.85	431	0.57	223	149
10	7b-Necvijeće	donja jura- lijas	0.02	0.43	1.11	429	0.53	81	209
11	7c-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	0.40	1.05	414	0.51	78	206
12	7d-Necvijeće	donja jura- lijas	0.03	0.78	2.10	448	1.75	45	120



**Slika 47.** Količina, tip i zrelost kerogena na osnovu parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke jure. Dijagram HI- $T_{max}$  (levo). Dijagram HI-TOC (desno) (prema Espitalie et al., 1985).



## Kreda

Ispitivani uzorci krednih sedimenata razdvojeni su na dve stratigrafske jedinice: cenomaske i turonske starosti. Kako sedimenti turona zauzimaju široko rasprostranjenje na području istočne Hercegovine, najveći broj prikupljenih uzoraka je ove stratigrafske pripadnosti, dok su cenomanski sedimenti uzorkovani samo na prostoru Graba.

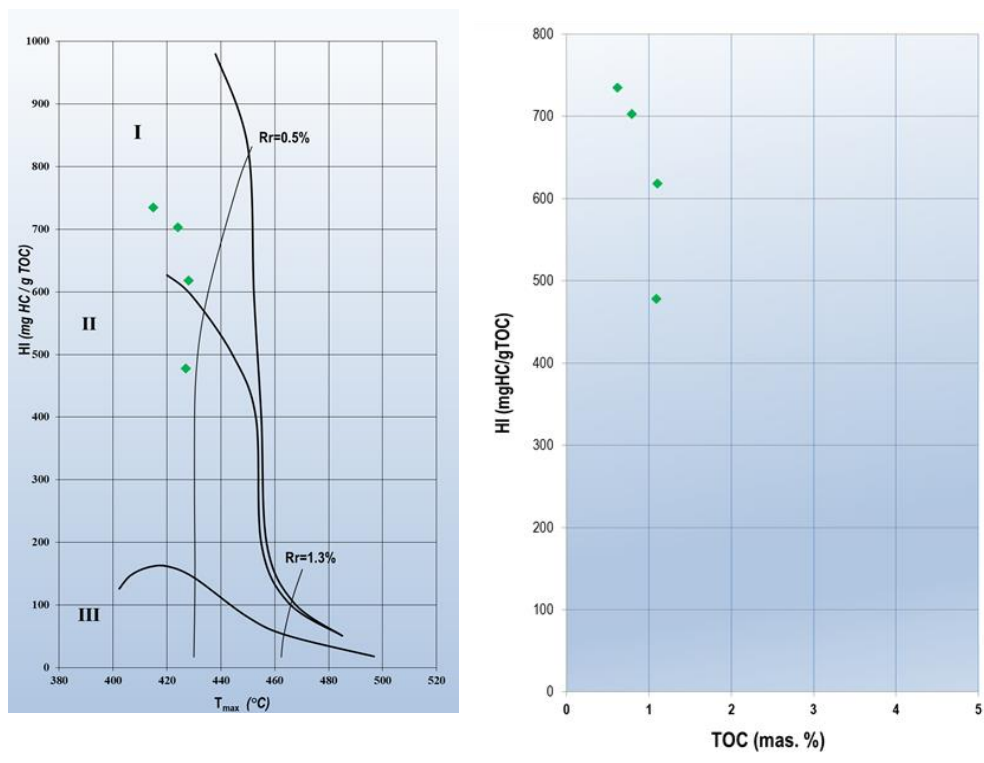
### Cenoman

U okviru stratigrafske jedinice cenomana analiziran je mali broj uzoraka, pri čemu svi uzorci potiču sa područja Graba. Prema parametru  $T_{max}$  koji se kreće u opsegu od 415 do 428 °C, zaključuje se da uzorke cenomana odlikuje stadijum dijageneze, dok ih karakterišu vrednosti vodoničnog indeksa u granicama od 478 pa čak i do 735 mg HC/g TOC (slika 84). Rezultati analiza Rock-Eval za uzorke cenomana prikazani su u tabeli 10.

Na osnovu dijagrama HI- $T_{max}$  (slika 48), zapaža se da je organska supstanca u uzorcima cenomana predstavljena kreogenom tipa I, dok se jedan uzorak odlikuje kerogenom tipa II. Sadržaj organskog ugljenika varira od 0,62 do 1,1 mas. % TOC što sedimente cenomaske starosti svrstava u kategoriju srednje dobrih matičnih stena.

**Tabela 10.** Prikaz parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke cenomana sa preko 0,30 mas. % TOC i  $T_{max}$  preko 395 °C.

Red. br.	Uzorak	Stratigrafska pripadnost	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	$T_{max}$ (°C)	TOC(%)	HI (mgHC/gTOC)	OI (mgCO <sub>2</sub> /gTOC)
1	Grab-II	kreda-cenoman	0.19	4.56	0.23	415	0.62	735	37
2	Grab-III	kreda-cenoman	0.15	5.55	0.41	424	0.79	703	52
3	Grab-V	kreda-cenoman	0.24	5.21	1.56	427	1.09	478	143
4	Grab-VI	kreda-cenoman	0.12	6.80	0.74	428	1.10	618	67



**Slika 48.** Količina, tip i zrelost kerogena na osnovu parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke cenomana. Dijagram HI-Tmax (levo). Dijagram HI-TOC (desno) (prema Espitalie et al., 1985).

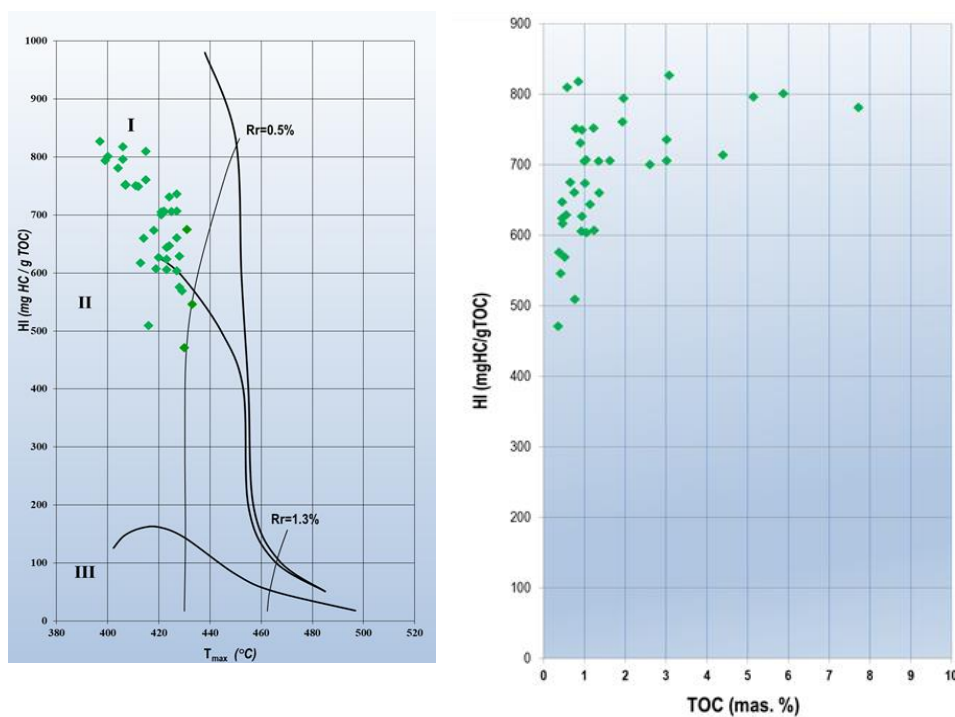
*Turon*

U tabeli 11 prikazani su rezultati pirolize Rock-Eval za uzorke donjeg, srednjeg i gornjeg turona kao i dva uzorka starosti kampan-mastrihta uzetih na području Mišljena. Zrelost ispitivanih krednih uzoraka prema parametru  $T_{max}$  čije se vrednosti kreću u opsegu od 397 do 433 °C je izuzetno niska, pri čemu se uzorci turona nalaze u domenu dijagenetskog stadijuma kao i na početnom stadijumu katageneze (slika 49). Vodonični indeks kod ispitivanih uzoraka turona je visok i odlikuje se rasponom vrednosti od 546 do 827 mg HC/g TOC.

Dijagram HI- $T_{max}$  (slika 49) pokazuje da je u sedimentima turona dominantna organska materija sa kerogenom tipa I, dok se mali broj uzoraka odlikuje kerogenom tipa II. Sadržaj organskog ugljenika kod većine sedimenata ima vrednosti do 3 mas. % međutim u pojedinim uzorcima on iznosi preko 5 mas. % pa i 7 mas. % (Todorići; Pridvorci).

**Tabela 11.** Prikaz parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke turona i kampan-mastrihta sa preko 0,30 mas. % TOC i  $T_{max}$  preko 395 °C.

Red. br.	Uzorak	Stratigrafska pripadnost	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	$T_{max}$ (°C)	TOC(%)	HI (mgHC/gTOC)	OI (mgCO <sub>2</sub> /gTOC)
1	16a-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.11	2.91	0.25	424	0.45	647	56
2	16b-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.27	9.18	0.33	407	1.22	752	27
3	16b-Bogdašići-2	kreda-srednji turon	0.21	5.93	0.19	411	0.79	751	24
4	16-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.13	2.84	0.22	413	0.46	617	48
5	16c-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.27	8.97	0.51	414	1.36	660	38
6	16c-Bogdašići-2	kreda-srednji turon	0.31	5.89	0.42	420	0.94	627	45
7	16d-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.33	7.04	0.28	412	0.94	749	30
8	16g-Bogdašići	kreda-srednji turon	0.30	7.05	0.56	421	1.00	705	56
9	23-Bugovina	kreda-gornji turon	0.54	14.68	0.76	415	1.93	761	39
10	20b-Gornja Meka Gruda	kreda-gornji turon	0.04	1.65	0.36	430	0.35	471	103
11	20c-Gornja Meka Gruda	kreda-gornji turon	0.06	2.19	0.35	428	0.38	576	92
12	20d-Gornja Meka Gruda	kreda-gornji turon	0.06	3.46	0.28	428	0.55	629	51
13	20e-Gornja Meka Gruda	kreda-gornji turon	0.18	6.34	0.60	427	1.05	604	57
14	20e-Gornja Meka Gruda-2	gornji-srednji turon	0.33	2.81	0.31	423	0.45	624	69
15	21a-Gornja Meka Gruda	kreda-gornji turon	0.32	11.44	0.98	425	1.62	706	60
16	21a-Gornja Meka Gruda-2	kreda-gornji turon	0.17	6.58	0.40	424	0.90	731	44
17	21-Gornja Meka Gruda	kreda-gornji turon	0.11	4.96	0.50	427	0.75	661	67
18	22a-Gornja Meka Gruda	kreda-gornji turon	0.07	2.24	0.35	433	0.41	546	85
19	26-Mišljen	kampan-mastriht	8.06	31.34	0.28	428	4.39	714	6
20	26-Mišljen-2	kampan-mastriht	4.50	22.14	0.21	427	3.01	736	7
21	17-Pridvorci	kreda-srednji turon	2.19	47.04	1.46	400	5.87	801	25
22	12-Simijova	kreda-donji turon	0.18	7.35	0.60	427	1.04	707	58
23	12a-Simijova	kreda-donji turon	0.33	21.33	1.37	422	3.02	706	45
24	12a-Simijova-2	kreda-donji turon	0,20	9,52	0,57	423	1.35	705	42
25	12b-Simijova	kreda-donji turon	0.98	18.27	1.12	421	2.61	700	43
26	18b-1-Todorići	kreda-srednji turon	0.57	15.57	0.57	399	1.96	794	29
27	18b-Todorići	kreda-srednji turon	0.87	25.46	0.90	397	3.08	827	29
28	18b-Todorići-2	kreda-srednji turon	0.21	6.95	0.33	406	0.85	818	39
29	19a-Todorići	kreda-srednji turon	1.60	40.90	1.61	406	5.14	796	31
30	19-Todorići	kreda-srednji turon	1.81	60.19	2.46	404	7.71	781	32
31	13-Čepelica	kreda-donji turon	0.13	6.81	0.45	418	1.01	674	45
32	14-Čepelica	kreda-donji turon	0.18	7.47	0.51	419	1.23	607	41
33	14-Čepelica-2	kreda-donji turon	0.28	5.64	0.33	423	0.93	606	35
34	15a-Čepelica	kreda-donji turon	0.09	4.39	0.40	431	0.65	675	62
35	15b-Čepelica	kreda-donji turon	0.10	2.96	0.34	429	0.52	569	65
36	15c-Čepelica	kreda-donji turon	0.14	7.28	0.38	423	1.13	644	34
37	15c-Čepelica-2	kreda-donji turon	0.13	4.70	0.16	415	0.58	810	28
38	15d-Čepelica	kreda-donji turon	0.11	3.87	0.27	416	0.76	509	36



**Slika 49.** Količina, tip i zrelost kerogena na osnovu parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke turona i kampan-mastrihta. Dijagram HI-Tmax (levo). Dijagram HI-TOC (desno) (prema Espitalie et al., 1985).

#### *Kampan-mastriht*

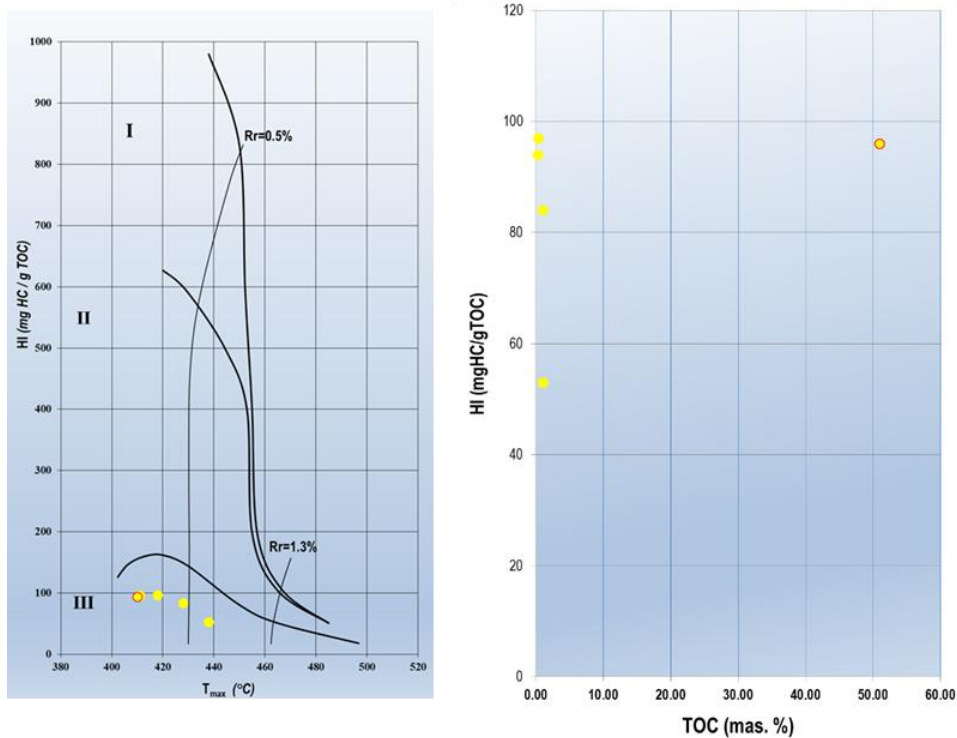
Uzorci najmlađe krede uzeti na području Mišljena (tabela 11), po svom litološkom sastavu krečnjaci sa asfaltnom naftom karakterišu se vrednošću  $T_{max}$  od 427 °C 428 °C što ukazuje na krajnji stadijum dijageneze i vodoničnim indeksom u opsegu od 714 do 736 mg HC/g TOC. Sadržaj ukupnog organskog ugljenika uzorka Mišljena iznosi od 3,01 do 4,39 mas. %.

#### Paleogen i neogen

U sedimentima paleogena zbog malog broja izdanaka uzorkovano je i izdvojeno za analizu svega četiri uzorka na području Kljena, koji po svojoj litologiji odgovaraju ugljevitim laporcima. Na osnovu vrednosti parametra  $T_{max}$  koji se za uzorke eocena kreće u opsegu od 410 do 438 °C, zaključuje se da se oni nalaze u fazi dijageneze, dok je uzorak 24a-Kljen na krajnjem stadijumu dijagenze. Uzorak uglja miocenske starosti odlikuje stadijum dijageneze sa vrednošću  $T_{max}$  od 411 °C, dok vodonični indeks iznosi 96 mg HC/g TOC. Na osnovu dijagrama HI- $T_{max}$  (slika 50) uočava se da je u uzorcima eocena dominantan kerogen tipa III. U tabeli 12 prikazani su rezultati Rock-Eval analiza za 4 uzorka eocenske starosti, uzetih na području Kljena, kao i uzorka uglja, miocenske starosti, sa područja Gacka.

**Tabela 12.** Prikaz parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke eocena i uzorak miocena sa preko 0,30 mas. % TOC i  $T_{max}$  preko 395 °C.

Red. br.	Uzorak	Stratigrafska pripadnost	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	$T_{max}$ (°C)	TOC(%)	HI (mgHC/gTOC)	OI (mgCO <sub>2</sub> /gTOC)
1	24a-Kljen	paleogen-eocen	0.02	0.55	1.61	438	1.03	53	156
2	24b-Kljen	paleogen-eocen	0.07	0.23	0.20	431	0.18	128	111
3	24c-Kljen	paleogen-eocen	0.02	1.26	3.44	433	3.37	37	102
4	24d-Kljen	paleogen-eocen	0.04	0.38	0.62	418	0.39	97	159
5	24e-Kljen	paleogen-eocen	0.03	0.89	1.62	428	1.06	84	153
6	24f-Kljen	paleogen-eocen	0.02	0.30	0.26	410	0.32	94	81
7	25-Gacko	neogen-miocen	2.41	48.97	34.00	411	51.03	96	67



**Slika 50.** Količina, tip i zrelost kerogena na osnovu parametara iz pirolize Rock-Eval za uzorke eocena i jedan uzorak micena. Dijagram HI-Tmax (levo). Dijagram HI-TOC (desno) (prema Espitalie et al., 1985).

Budući da je za ekstrakciju i analizu organsko-geohemijskim metodama odabrano 13 mezozojskih uzoraka istočne Hercegovine, oni su analizirani i pirolizom Rock-Eval kako bi se dobili rezultati koji pokazuju vrednosti pre i posle ekstrakcije slobodnih ugljovodonika (bitumena). U tabeli 13 date su vrednosti parametara iz pirolize Rock-Eval pre i posle ekstrakcije bitumena.

**Tabela 13.** Prikaz vrednosti parametara pirolize Rock-Eval pre i posle ekstrakcije bitumena.

Red. br.	Uzorak	TOC (%)		$\Delta$ TOC	S1 (mg HC/g stene)		$\Delta$ S1	S2 (mgHC/g stene)		$\Delta$ S2	HI (mg HC/g TOC)		$\Delta$ HI	$T_{max}$ (°C)		$\Delta$ Tmax
		pre	posle		pre	posle		pre	posle		pre	posle				
1	1d-Klobuk-2	3,74	3,63	0,11	0,06	0,05	0,01	14,0	13,55	0,45	374	373	1	437	437	0
2	3c-Župa-2	0,83	0,72	0,11	0,08	0,02	0,06	4,19	3,36	0,83	505	467	38	424	426	2
3	10b-Avtovac-2	1,23	1,20	0,03	0,07	0,02	0,05	1,92	1,62	0,30	156	114	42	424	426	2
4	16b-Bogdašići-2	0,79	0,65	0,14	0,21	0,03	0,18	5,93	4,63	1,30	751	712	39	411	414	3
5	16c-Bogdašići-2	0,94	0,80	0,14	0,31	0,05	0,26	5,89	4,69	1,20	627	586	41	420	421	1
6	17-Pridvorci-2	4,47	3,60	0,87	1,70	1,08	0,62	35,76	28,82	6,94	801	800	1	394	396	2
7	18b-Todorići-2	0,85	0,75	0,10	0,21	0,10	0,11	6,95	5,97	0,98	818	796	22	406	410	4
8	21a-Gornja meka Gruda-2	0,90	0,84	0,06	0,17	0,07	0,10	6,58	5,98	0,60	731	712	19	424	424	0
9	20e-Gornja Meka Gruda-2	0,45	0,24	0,21	0,28	0,07	0,21	2,81	1,35	1,46	624	562	62	423	429	6
10	14-Čepelica-2	0,93	0,86	0,07	0,28	0,07	0,21	5,64	4,94	0,7	606	574	32	423	423	0
11	15c-Čepelica-2	0,58	0,52	0,06	0,13	0,03	0,10	4,70	3,88	0,82	810	746	64	415	419	5
12	12a-Simijova-2	1,35	1,23	0,12	0,2	0,08	0,12	9,52	8,59	0,93	705	698	7	423	424	1
13	26-Mišljen-2	3,01	0,12	2,89	4,50	0,02	4,48	22,14	0,74	21,4	736	617	119	427	430	3

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 13 zapaža se da je kod većine uzoraka vrednost parametra  $T_{max}$  povećana nakon ekstrakcije slobodnih ugljovodonika (bitumena) ali ne više od 6 °C ( $\Delta T_{max}$ ), dok rezultati parametra S1 kod svih uzoraka ukazuju na nedovoljno smanjenje (68 %) nakon ekstrakcije (vrednost bi trebala biti jednaka nuli) pri čemu se  $\Delta S1$  kreće od 0,01 do 0,78 mg HC/g stene. Vrednosti preostalog generativnog potencijala izražene u piku S2 takođe su niže nakon izvršene ekstrakcije ugljovodonika do 25 %, na osnovu kojih  $\Delta S2$  ima opseg od 0,30 do 6,94 mg HC/g stene. Prikazani rezultati pokazuju da su i vrednosti vodoničnog indeksa (HI) kod većine uzoraka snižene za 5 % nakon ekstrahovanja slobodnih ugljovodonika odnosno bitumena ( $\Delta HI$  - 1 do 64 mg HC/g TOC), osim kod uzorka 17-Pridvorci gde je HI nakon ekstrakcije malo povišen (za 1 mg HC/g TOC, tabela 13). Vrednosti ukupnog organskog ugljenika (TOC) kod svih uzoraka su takođe smanjene nakon izvršene ekstrakcije, za 21 %, pri čemu  $\Delta TOC$  ima opseg od 0,03 do 0,87 mas. %.

U tabeli 14 dat je prikaz korigovanih vrednosti parametra S1, vrednosti refraktornog bitumena izraženog kroz  $\Delta S2$ , vrednosti parametara TOC posle ekstrakcije ugljovodonika kao i proračunate korigovane vrednosti produkcionog ( $PI_{kor.}$ ) i migracionog indeksa ( $MI_{kor.}$ ). Korekcija vrednosti parametra S1 izvršena je na osnovu zbira  $\Delta S2$  i vrednosti S1 nakon ekstrakcije ( $\Delta S2 + S1_{posle}$ ). Parametar  $S2_{rb.}$  predstavlja refraktorni bitumen dobijen kao razlika vrednosti S2 i  $S2_{posle}$ .  $PI_{kor.}$  izračunat je preko  $S1_{kor.}/(S1_{kor.} + S2_{posle})$ , dok je korigovana vrednost za parametar MI dobijena iz odnosa  $S1_{kor.}/TOC_{posle}$ .

**Tabela 14.** Prikaz korigovanih parametara iz pirolize Rock-Eval nakon ekstrakcije bitumena.

Red. br.	Uzorak	$S1_{kor.}$	$S2_{posle}$	$S2_{rb.}$	$TOC_{posle}$ (%)	$PI_{kor.}$	$MI_{kor.}$
1	1d-Klobuk-2	0,50	13,55	0,45	3,63	0,04	0,14
2	3c-Župa-2	0,85	3,36	0,83	0,72	0,20	1,18
3	10b-Avtovac-2	0,32	1,62	0,30	1,20	0,16	0,27
4	16b-Bogdašići-2	1,33	4,63	1,30	0,65	0,22	2,04
5	16c-Bogdašići-2	1,25	4,69	1,20	0,80	0,21	1,56
6	17-Pridvorci-2	8,02	28,82	6,94	3,60	0,22	2,22
7	18b-Todorčići-2	1,08	5,97	0,98	0,75	0,15	1,44
8	21a-Gornja meka Gruda-2	0,67	5,98	0,60	0,84	0,10	0,80
9	20e-Gornja Meka Gruda-2	1,53	1,35	1,46	0,24	0,53	6,38
10	14-Čepelica-2	0,77	4,94	0,70	0,86	0,13	0,90
11	15c-Čepelica-2	0,85	3,88	0,82	0,52	0,18	1,63
12	12a-Simijova-2	1,01	8,59	0,93	1,23	0,10	0,82
13	26-Mišljen-2	21,42	0,74	21,40	0,12	0,96	178,5

Rezultati produkcionog indeksa ( $PI_{kor.}$ ) kao indikatora efektivnih matičnih stena, odnosno pokazatelja da se matične stene nalaze u domenu „naftnog prozora“ ukoliko je njegova vrednost preko 0,1, pokazuju da ispitivane sedimente istočne Hercegovine, na osnovu korigovanih vrednosti, odlikuje PI preko 0,1 osim u slučaju uzorka 1d-Klobuk gde on iznosi 0,04. Kod uzorka 20e-Gornja Meka Gruda-2, kao i uzorka krečnjaka sa asfaltnom naftnom 26-Mišljen-2 zapaže se PI od 0,53 i 0,96 što ukazuje na prisustvo akumuliranog bitumena.

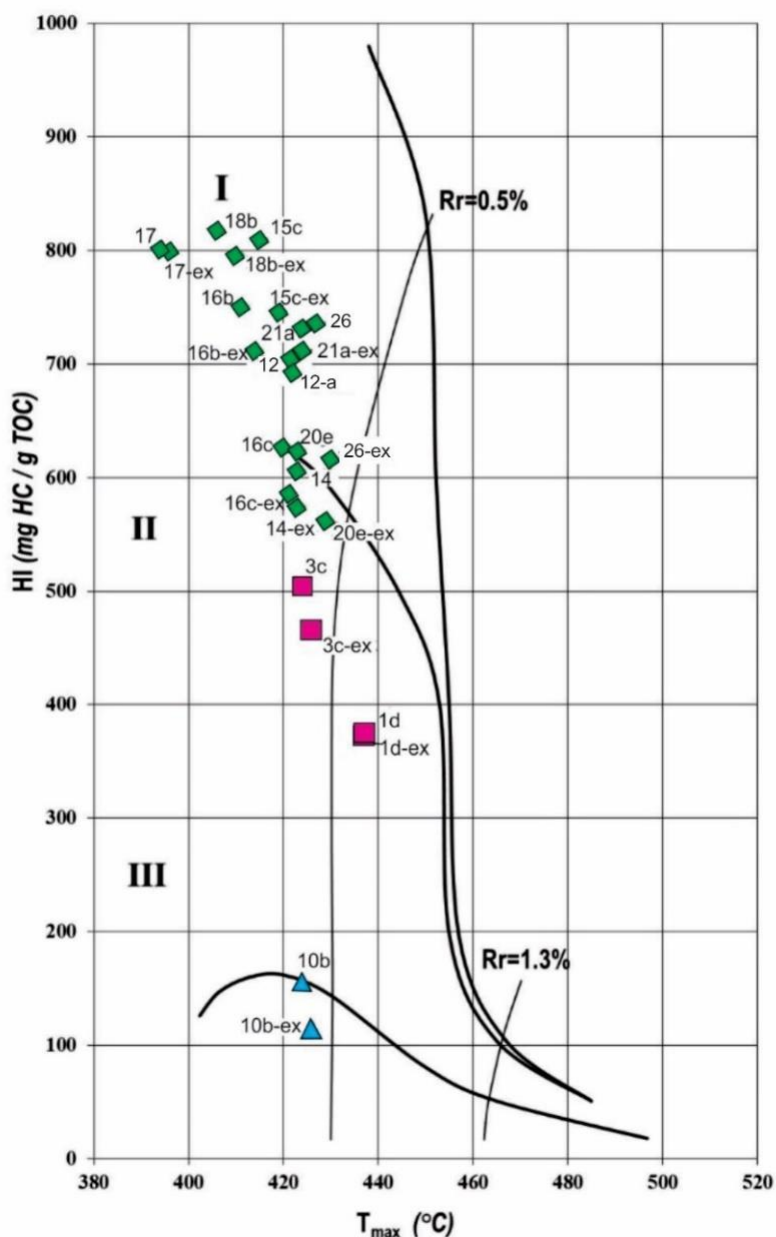
Na osnovu korigovanih vrednosti migracionog indeksa ( $MI_{kor.}$ ), zapaža se da pet ispitivanih uzoraka kredne starosti pokazuje vrednosti MI preko 1,5 čime je potvrđena alohtonost ugljovodonika odnosno prisustvo domigrirane tj. akumulirane nafte. Vrednosti  $MI_{kor.}$  za uzorke preko 1,5 kreću se u rasponu od 1,56 do 6,38, dok se uzorak 26-Mišljen-2 odlikuje vrednošću od 178,5.

Ekstrakcija uzorka sa lokaliteta Pridvorci (17c-Pridvorci, tabela 13) pokazuje da je zaostala značajna frakcija koja destiluje na 300 °C na šta ukazuje povećana vrednost parametra S1. Ovakva

pojava objašnjava se time da deo bitumena zapravo može biti ugrađen u mineralnu materiju (Yang & Horsfield, 2020).

Na osnovu dijagrama HI- $T_{max}$  za 13 uzoraka istočne Hercegovine analiziranih pre i posle ekstrakcije (slika 51) zapaža se da se organska materija kod uzoraka trijasa pre i posle ekstrakcije bitumena ostaje u okviru kerogena tipa II, dok se kod analiziranog jurskog uzorka 10b-Avtovac-2 nakon ekstrakcije zapaža pomeranje ka kerogenu tipa III u odnosu na prvobitan položaj kada je bio na granici između niskovodoničnog kerogena tipa II i kerogena tipa III.

Većina krednih uzoraka nakon ekstrahovanja slobodnih ugljovodonika ostaje u domenu kerogena tipa I, kao i pre ekstrakcije, u dijagenetskom stadijumu, dok se kod tri uzorka 16c-Bogdašići, 20e-Gornja Meka Gruda-2 i 26-Mišljen-2 zapaža pomeranje nakon ekstrakcije ka visokovodoničnom kerogenu tipa II, na krajnjem stadijumu dijageneze.



**Slika 51.** Dijagram HI- $T_{max}$  za 13 ispitivanih uzoraka istočne Hercegovine pre i posle ekstrakcije slobodnih ugljovodonika (bitumena) (prema Espitalie et al., 1985).

## 6.2 Rezultati organo-petrografskih ispitivanja

Organo-petrografska ispitivanja obuhvatila su kvalitativnu analizu disperzne organske supstance 23 uzorka istočne Hercegovine koja su ispitivana pod mikroskopom u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji kako bi se dobili podaci o tipovima i karakteristikama kerogena, a potom je na njima izvršeno merenje refleksije vitrinita kojim su definisane različite maturacione zone, pri čemu su pokrivenne sve stratigrafske jedinice (od trijasa do neogena).

Kvalitativna analiza disperzne organske supstance izvršena je na 5 uzoraka trijasa, 4 uzorka jure, 12 uzoraka krede, uzorku paleogena (eocen) i uzorku uglja neogene (miocenske) starosti. Organo-petrografskim proučavanjem utvrđeno je da se organska supstanca sedimenata trijasa, pored vitrinita odlikuje pretežno prisustvom liptinita pri čemu je marinski alginit zapažen u jednom uzorku (1d-Klobuk). U uzorcima jure osim čestica vitrinita nije zapaženo prisustvo drugih macerala već samo značajne količine bitumena. U analiziranim uzorcima krede organska supstanca se pretežno odlikuje sadržajem lamalginita i bituminita. U uzorku eocena osim huminita nije utvrđeno prisustvo drugih macerala, dok su kod uzorka uglja 25-Gacko pored huminita uočeni macerali liptinitske grupe. U tabeli 15 prikazani su rezultati kvalitativne analize disperzne organske supstance u uzorcima istočne Hercegovine.

Metodom refleksije vitrinita, kao i pod fluorescencijom analizirano je 23 uzorka i to 5 uzoraka trijasa, 4 uzorka jurske starosti, 12 uzoraka krede, uzorak paleogena (eocen) kao i uzorak uglja neogene (miocenske) starosti (tabela 16). Merenja refleksije vitrinita vršena su na uzorcima cele stene („*whole rock*“), kao slučajna refleksija (% Rr; random reflectance). Odabrani sedimenti odlikuju se povišenim sadržajem organske supstance, posebno ugljevite. Mikroskopskim pregledom uzoraka istočne Hercegovine, zaključeno je da sedimenti ovog istražnog područja sadrže različite populacije, usled čega se interpretacija srednjih vrednosti refleksija odnosila samo na reprezentativne čestice, odnosno na čestice huminita/vitrinita. Pretaloženi fitoklasti, inertiniti, bituminiti i bitumeni nisu uzeti u obzir tokom statističke obrade izmerenih vrednosti. U svim analiziranim uzorcima dominira karbonatna, znatno manje karbonatno-glinovita mineralna materija u kojoj je utvrđen visok sadržaj pirita, dok se u uzorcima jurske i kredne starosti zapaža česta pojava framboidalnog pirita. Takođe, u većini uzoraka zapaženo je prisustvo čvrstog, granuliranog bitumena koji ispunjava pukotine pretežno u karbonatnoj mineralnoj materiji. Kod uzorka 1b-Klobuk uočava se snižena refleksija (0,58 % Rr) u odnosu na ostale analizirane uzorke trijasa, dok je kod jurskog uzorka 7-Necvijeće izostalo prisustvo čestica vitrinita već su uočeni samo čvrsti bitumeni, što potvrđuje i refleksija od 0,40 % Rr. Kod ovog uzorka refleksija je proračunata na osnovu formule koju je postavio Jacob (1989) pri čemu je dobijena vrednost refleksije od 0,65 % Rr. Većina analiziranih uzoraka krede nije sadržala čestice vitrinita usled čega nije bilo moguće izvršiti interpretaciju. Tri uzorka turona u kojima je utvrđeno prisustvo reprezentativne populacije odlikuju se jako malim fitoklastima (23-Bugovina) kao i malim brojem čestica vitrinita (18a-Todorići i 18b-1-Todorići). Kod uzorka eocena usled nedostatka čestica vitrinita merenja su vršena na densinitu, dok je kod miocenskog lignita najveći broj merenja refleksije izvršen na atrinitu. Pored izmerene refleksije, za uglj Gacka urađena je i maceralna analiza. Rezultati merenja refleksije vitrinita za 23 uzorka istočne Hercegovine dati su u tabeli 16, dok su grafički prikazani na osnovu reflektograma ispitivanih uzoraka. Prvi reflektogram se odnosi na sva merenja, dok drugi pokazuje samo vrednosti merenja na reprezentativnoj populaciji. Reflektogrami su praćeni i karakterističnim fotomikrografijama uzoraka u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji.

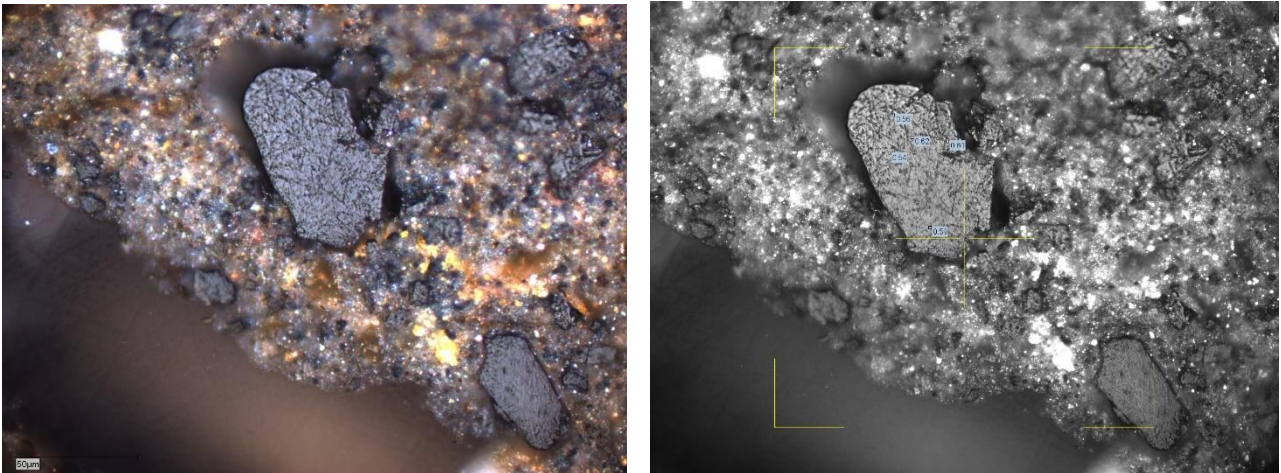
### Trijas

Mikroskopskom analizom 5 uzoraka trijasa koji prema litologiji predstavljaju karbonatne šejlove i ugljevite gline (4-Sušica-Jazina) utvrđeno je prisustvo pretežno karbonatne, manjim delom glinovite mineralne materije u kojoj je zastupljen visok sadržaj pirita. Pored toga, zapažaju se čvrsti bitumeni, koji su pretežno vezani i prate pukotine u karbonatnoj mineralnoj materiji, posebno u uzorku 1b-Klobuk. Organo-petrografskom analizom sedimenata trijasa u normalnoj svetlosti i

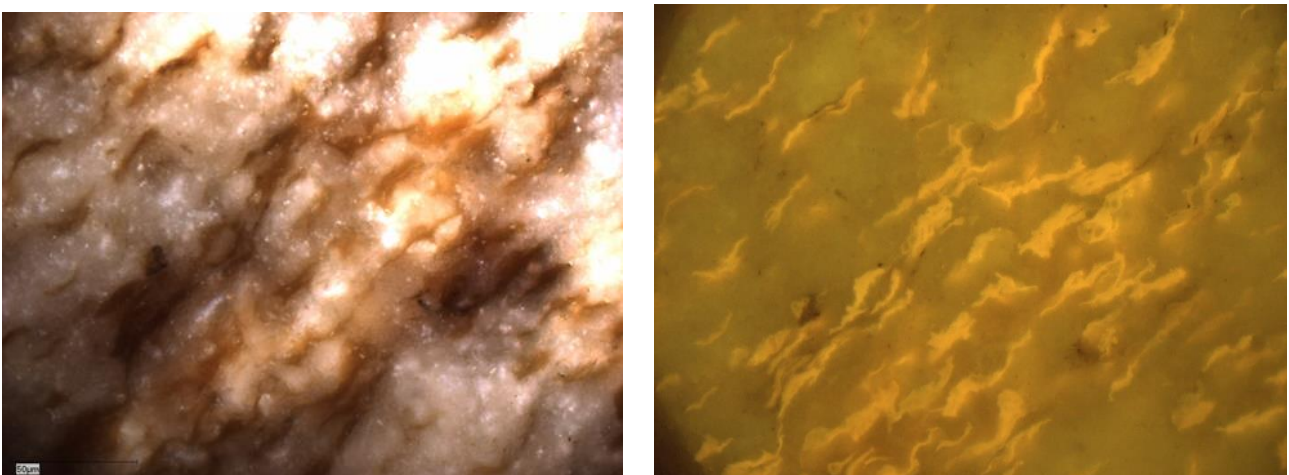
fluorescenciji utvrđeno je da su pored vitrinita zastupljeni macerali liptninitne grupe, dok je u uzorku 1d-Klobuk uočeno prisustvo morskog alginita. Vrednosti izmerene refleksije vitrinita kreću se u opsegu od 0,58 do 0,78 % Rr. Dobijene vrednosti refleksije pokazuju da se ispitivani uzorci karna prema nivou maturacije nalaze u početnoj fazi katageneze, blizu pika generisanja nafte, u domenu „naftnog prozora“.

#### *Uzorak 1b-Klobuk*

Mikroskopskim ispitivanjem uzorka trijasa 1b-Klobuk utvrđeno je da se odlikuje karbonatno-glinovitom mineralnom materijom, pri čemu dominira karbonatna mineralna materija u kojoj je zapažen visok sadržaj pirita (slika 52). Takođe, analizom uzorka zapaženo je značajno prisustvo izduženih, garnuliranih čvrstih bitumena, sive do tamno-sive boje, koji uglavnom ispunjavaju pukotine karbonatnog dela mineralne materije i pokazuju nižu refleksiju (oko 0,40 % Rr). Mikroskopskim proučavanjem uzorka 1b-Klobuk u normalnoj odbijenoj svetlosti i pod fluorescencijom, pored vitrinita utvrđeno je prisustvo liptinita, tačnije liptodetrinita. Prisustvo liptinita (slika 53) u uzorku 1b-Klobuk je znatno veće u odnosu na količinu uočenih čestica vitrinita na kojima je vršena refleksija, kao i inertinita. Uzorak karbonatnog šejla 1b-Klobuk odlikuje se nižom srednjom refleksijom vitrinita od 0,58 % Rr pri čemu dobijeni rezultat refleksije vitrinita prema nivou maturacije ukazuje na početni stadijum katageneze.



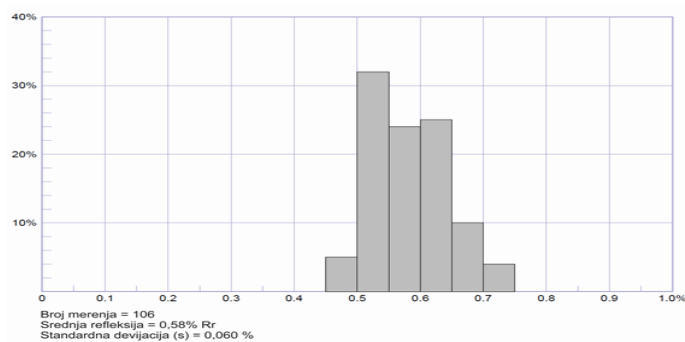
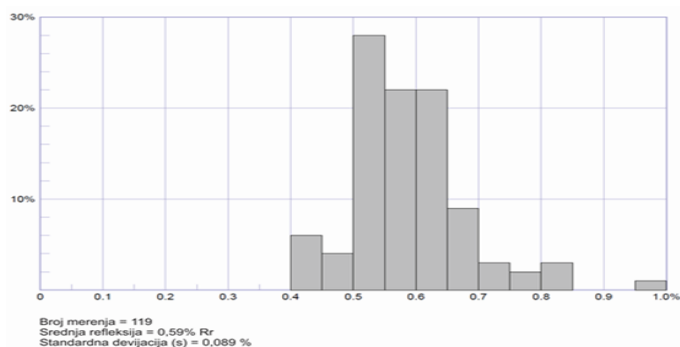
**Slika 52.** Fotomikrografije uzorka 1b-Klobuk u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje, 50x).



**Slika 53.** Fotomikrografije uzorka 1b-Klobuk u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u fluorescenciji-desno (liptinit; liptodetrinit; ulje, 50x).



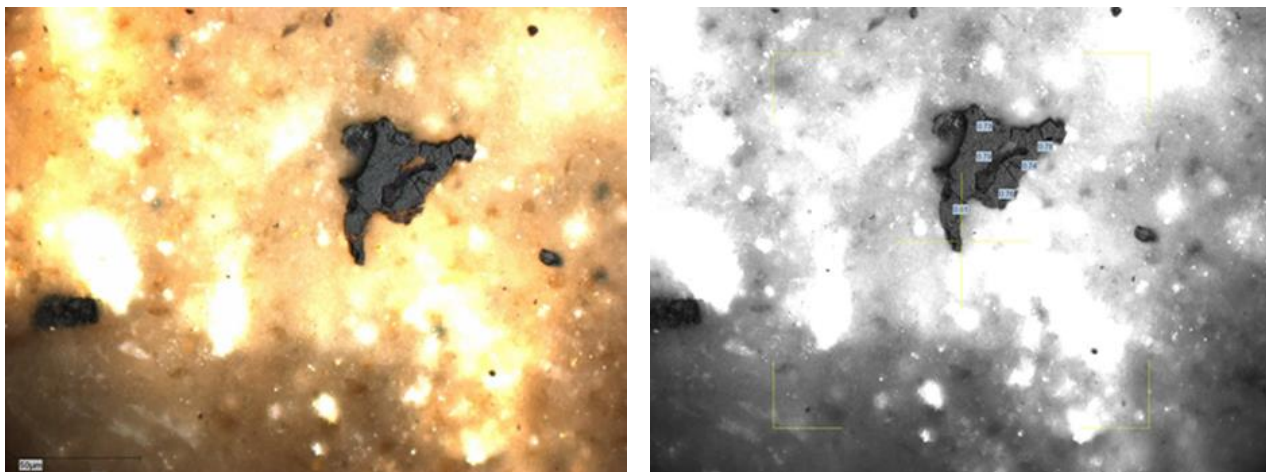
Sva merenja refleksije (116) u uzorku 1b-Klobuk obuhvataju raspon od 0,40 do 1,0 % Rr, koja pored vrednosti izmerenih na reprezentativnim fitoklastima, uključuju i merenja izvršena na čvrstim bitumenima do 0,44 % Rr, potom na pretaloženim česticama vitrinita i na inertinitu sa preko 0,80 % Rr, usled čega se na reflektogramu jasno uočava preklapanje svih populacija prisutnih u analiziranom uzorku. Sužavanjem vrednosti na opseg koji odgovara reprezentativnim česticama vitrinita od 0,45 do 0,75 % Rr, a izuzimajući vrednosti koje se odnose na bitumene, kao i prisutne pretaložene čestice vitrinita i inertineta, (slika 54) dobija se srednja refleksija od 0,58 % Rr sa standardnom devijacijom od 0,060 % i brojem merenja 106.



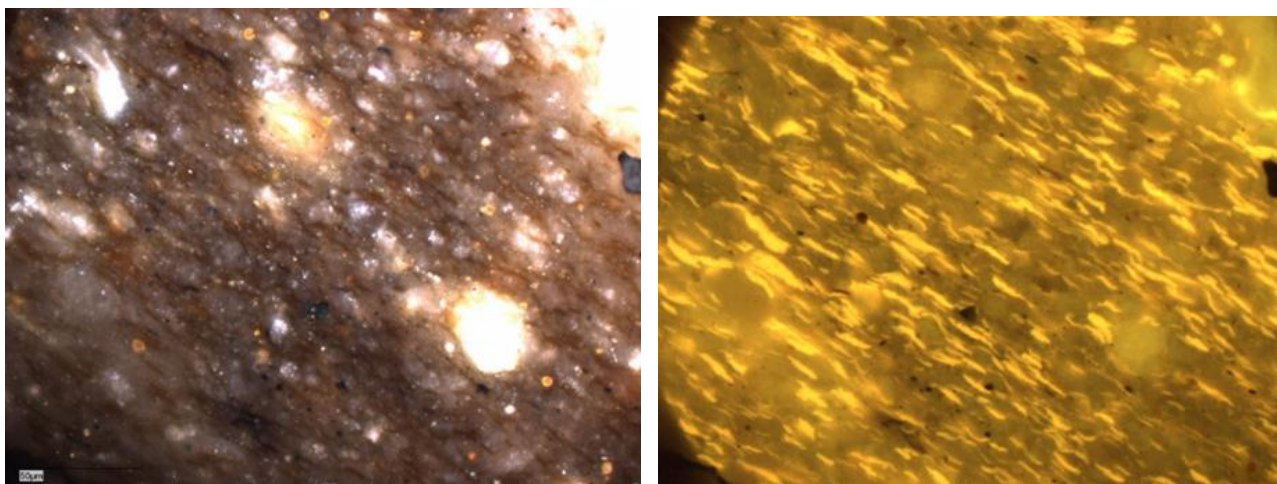
**Slika 54.** Reflektogrami svih merenja u uzorku 1b-Klobuk (gore) i reflektogram reprezentativne populacije (dole).

### Uzorak 1d-Klobuk

U uzorku 1d-Klobuk (slika 55) koji po svojoj litologiji takođe odgovara karbonatnom šejlu, mikroskopskim proučavanjem utvrđeno je prisustvo pretežno karbonatne mineralne matrije dok se u pojedinim delovima preparata uočava smena sa tamnijom, glinovitom komponentom. Pored čestica vitrinita, pukotine karbonatne mineralne materije ispunjene su čvrstim, izduženim, granuliranim bitumenima, tamno-sive boje koji daju niže vrednosti refleksije. Uz čvrste bitumene zapažaju se tragovi bitumija kao i povišen sadržaj pirita vezan za karbonatnu mineralnu materiju. Organopetrografskim proučavanjem koje obuhvata kvalitativnu analizu organske supstance kako u normalnoj odbijenoj svetlosti tako i u fluorescenciji uočeno je pored reprezentativne populacije čestica vitrinita i prisustvo cista algi dinoflagelata (*Dinoflagellate*), ostataka tasmanitskih algi (*Tasmanites*) i liptodetrinita što ukazuje na visoku bioproduktivnost (slika 56). Dinoflagelate imaju široko rasprostranjenje u morskim i paralskim sredinama, dok njihov oblik i veličina zavise od dubine i strujanja vode (Ercegovac, 2002). Rod algi *Tasmanites* s druge strane ukazuje na plitkovodnu brakičnu do morsku sredinu, tačnije na prostor od otvorenog mora do močvarnih sredina. Sadržaj liptinita u uzorku 1d-Klobuk je znatno viši u odnosu na količinu čestica vitrinita na kojima je izvršena refleksija, kao i pretaloženih čestica i inertinita. Srednja vrednost refleksije vitrinita iznosi 0,78 % Rr što ukazuje na stadijum katageneze.

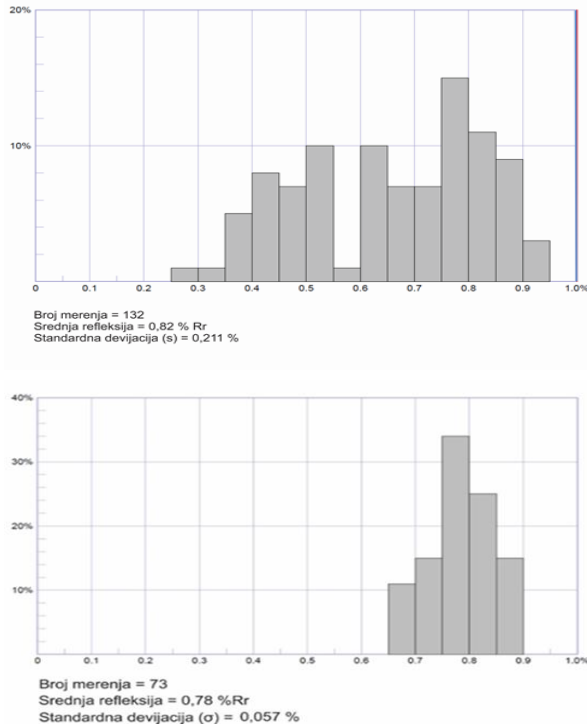


**Slika 55.** Fotomikrografije uzorka 1d-Klobuk u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje, 50x).



**Slika 56.** Fotomikrografije uzorka 1d-Klobuk (trijas) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u fluorescenciji-desno (marinski alginit, liptinit, ulje, 50x).

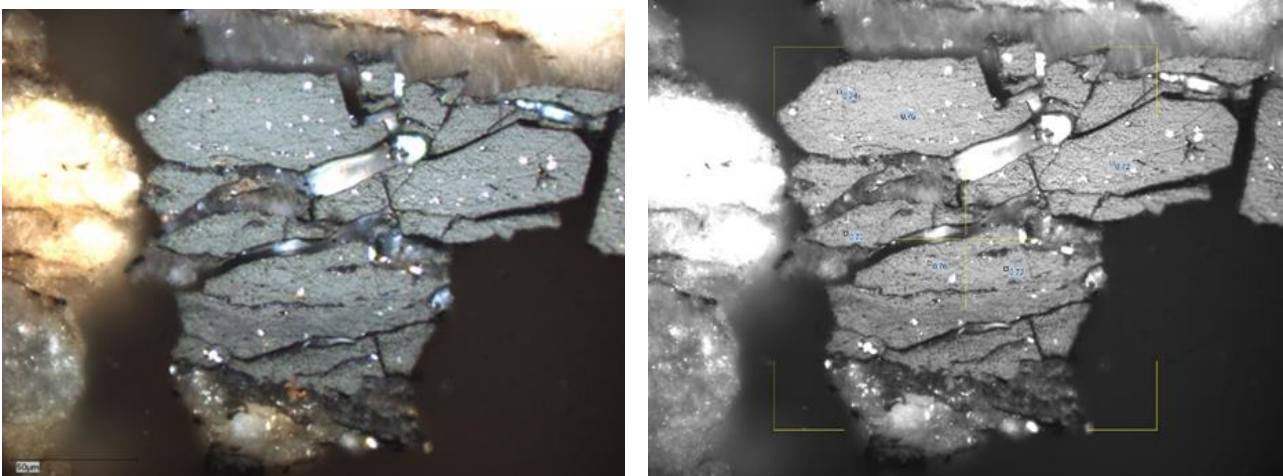
U uzorku 1d-Klobuk izvršeno je 164 (slika 57) merenja koja su pored vrednosti koje se odnose na čestice vitrinita obuhvatile i čvrste bitumene sa vrednošću do 0,55 % Rr, pretaložene vitrinite kao i inertinite preko 0,90 % Rr. Srednja refleksija reprezentativne populacije iznosi 0,78 % Rr, pri čemu je okvirno uzet opseg vrednosti od 0,66 do 0,88 %. Iz statističke obrade koja se odnosi na vrednosti reprezentativne populacije izuzete su vrednosti bitumena, pretaloženih čestica vitrinita kao i inertinita. Ukupan broj merenja izvršenih na vitrinitu iznosi 73, sa standardnom devijacijom od 0,057 %.



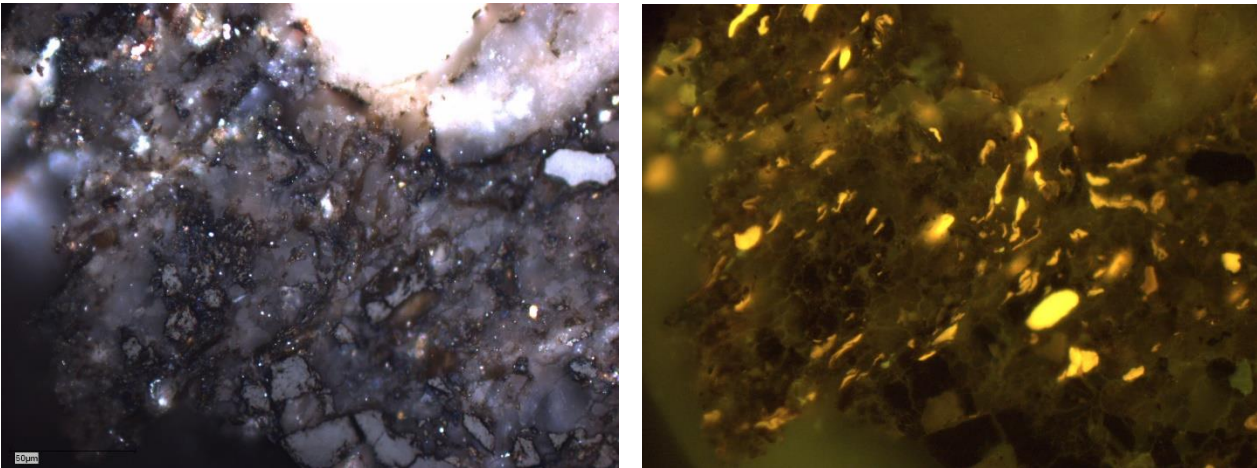
**Slika 57.** Reflektogrami uzorka 1d-Klobuk. Reflektogram svih merenja (gore). Rreflektogram reprezentativne populacije (dole).

#### Uzorak 4-Sušica-Jazina

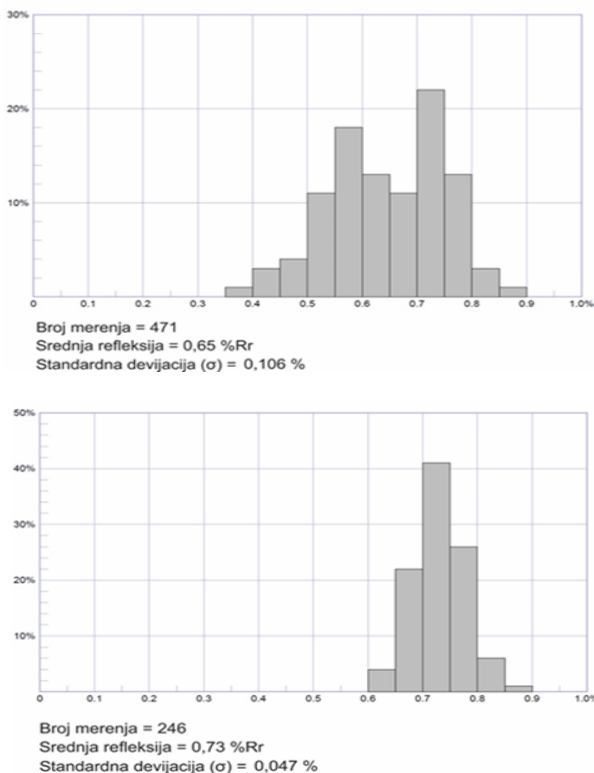
Ispitivani uzorak 4-Sušica-Jazina koji po svojoj litologiji odgovara ugljevitoj glini karakteriše pretežno glinovito-karbonatna mineralna materija sa izrazito krupnim fitoklastima reprezentativne populacije vitrinita (slika 58). Takođe, pored čestica vitrinita uočava visok sadržaj pirita, tragovi bitumija, kao i prisustvo čvrstog bitumena koji i u ovom uzorku trijasa prati i ispunjava pukotine u karbonatnoj mineralnoj materiji. Mikroskopskom analizom uzorka 4-Sušica-Jazina u fluorescenciji (slika 59) zapaženo je da se organska supstanca pored vitrinita odlikuje prisustvom liptinita. Analizirani uzorak trijasa karakteriše se znatno manjim sadržajem liptinita u odnosu na uzorke karna sa lokaliteta Klobuk. Izmerena srednja vrednost refleksije u uzorku ugljevitog gline 4-Sušica-Jazina iznosi 0,73 % Rr, što kao i kod prethodnih uzoraka trijasa potvrđuje katagenetski stadijum.



**Slika 58.** Fotomikrografije uzorka 4-Sušica-Jazina (trijasa) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje 50x).



**Slika 59.** Fotomikrografije uzorka 4-Sušica-Jazina (trijasa) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u fluorescenciji-desno (liptinit; ulje, 50x).

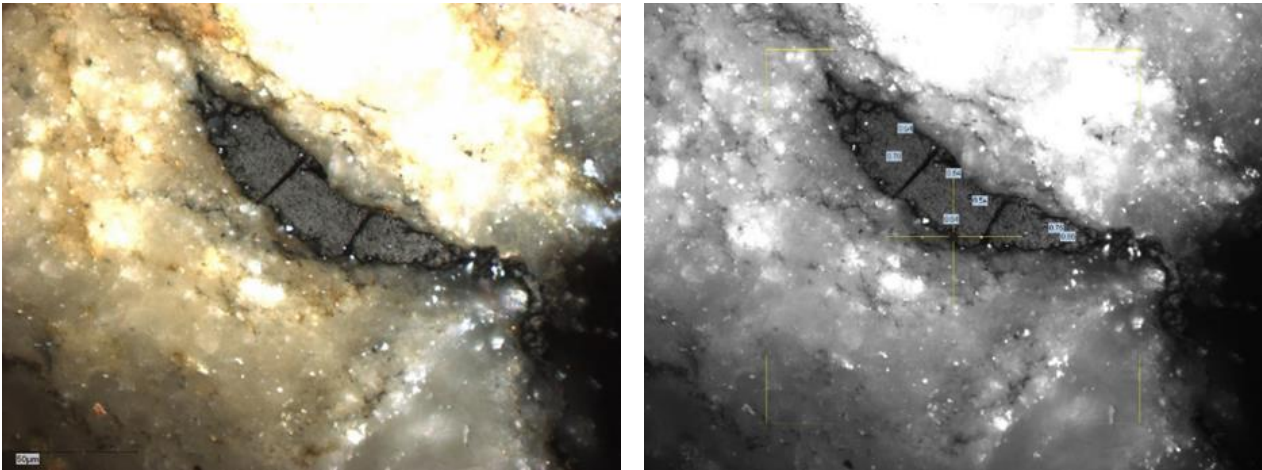


U uzorku 4-Sušica-Jazina izvršen je veliki broj merenja (471) koja pored vrednosti izmerenih na česticama vitrinita uključuju i merenja na čvrstim bitumenima do 0,55 % Rr, kao i merenja na inertinitu preko 0,90 % Rr, pri čemu se na zbirnom reflektogramu može uočiti preklapanje populacija prisutnih u analiziranom uzorku. Raspon vrednosti reprezentativne populacije kreće se od 0,64 % Rr do 0,87 % Rr pri čemu je srednja vrednost refleksije 0,73 % Rr (slika 60) sa pravilnom distribucijom vrednosti. Broj merenja na reprezentativnoj populaciji je 246 pri čemu standardna devijacija iznosi 0,047 %.

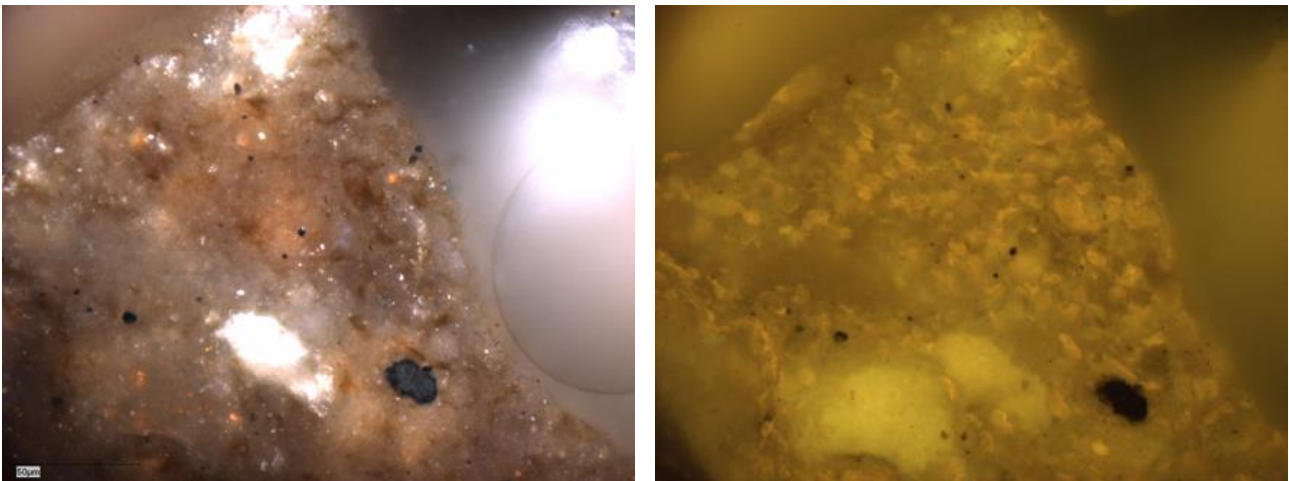
**Slika 60.** Reflektogrami uzorka 4-Sušica-Jazina. Reflektogram svih merenja (gore). Reflektogram reprezentativne populacije (dole).

### Uzorak 3c-Župa

Mikroskopskim ispitivanjem uzorka karna 3c-Župa utvrđeno je dominantno prisustvo karbonatne mineralne materije pri čemu se u pojedinim delovima uzorka uočava smena sa glinovitom mineralnom materijom i visok sadržaj pirita (slika 61). Pored čestica vitrinita zapaža se prisustvo bitumena sa vrednostima refleksija do 0,50 % Rr, dok vrednosti preko 0,80 % Rr ukazuju na pretaložene čestice kao i inertinite. Merenje refleksije vitrinita na uzorku 3c-Župa izvršeno je na malom broju, uglavnom sitnih reprezentativnih čestica pri čemu je dobijena srednja vrednost refleksije od 0,66 % Rr što potvrđuje stadijum katageneze. Analizom uzorka karbonatnog šejla 3c-Župa u fluorescenciji za razliku od prethodnih ispitivanih uzoraka trijasa sa lokaliteta Klobuk i Sušica-Jazina utvrđeno znatno manje prisustvo liptinita uz kog je zapažen i značajan sadržaj tragova bitumija, kao i malo bituminita (slika 62).

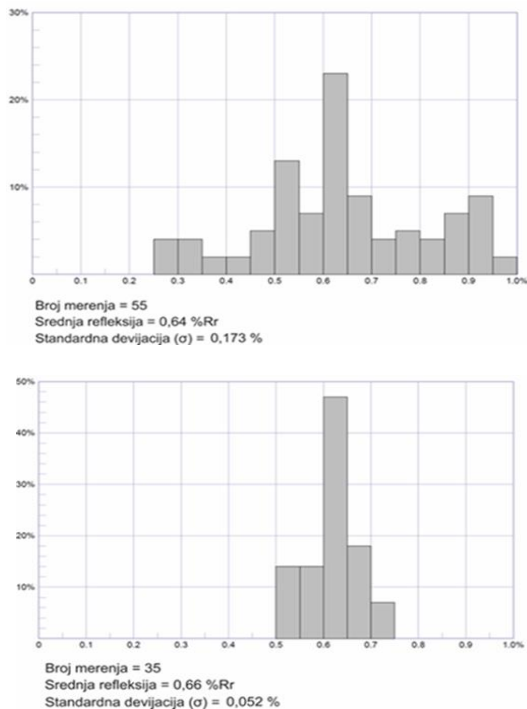


**Slika 61.** Fotomikrografije uzorka 3c-Župa (trijas) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje, 50x).



**Slika 62.** Fotomikrografije uzorka 3c-Župa (trijas) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u fluorescenciji-desno (liptinit; ulje 50x).

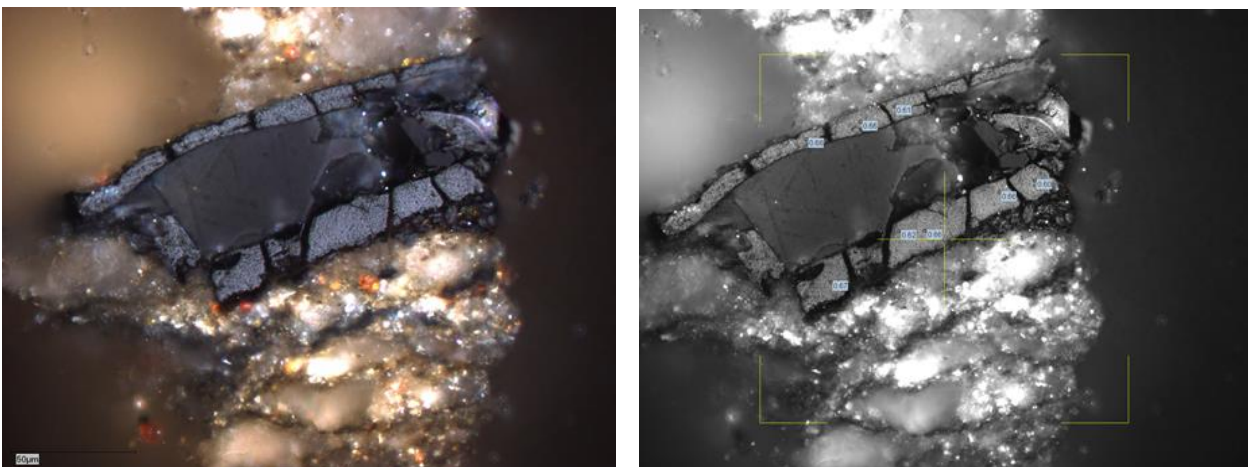
Na reprezentativnim fitkolastima u uzorku 3c-Župa izvršeno je svega 35 merenja koja su obuhvatila opseg vrednosti refleksija od 0,54 do 0,75 % R<sub>r</sub> (slika 63). Pored vrednosti dobijenih merenjem refleksije na česticama vitrinita vrednosti predstavljene na zbirnom reflektogramu uzorka 3c-Župa uključuju i one koje se odnose na bitumene do 0, 50 % R<sub>r</sub> kao i na čestice pretaloženih vitrinita i inertinita sa refleksijama preko 0,80 % R<sub>r</sub>, a koje su isključene pri statističkoj obradi podataka. Reflektogram svih merenja pokazuje preklapanje populacija utvrđenih u ispitivanom uzorku karna.



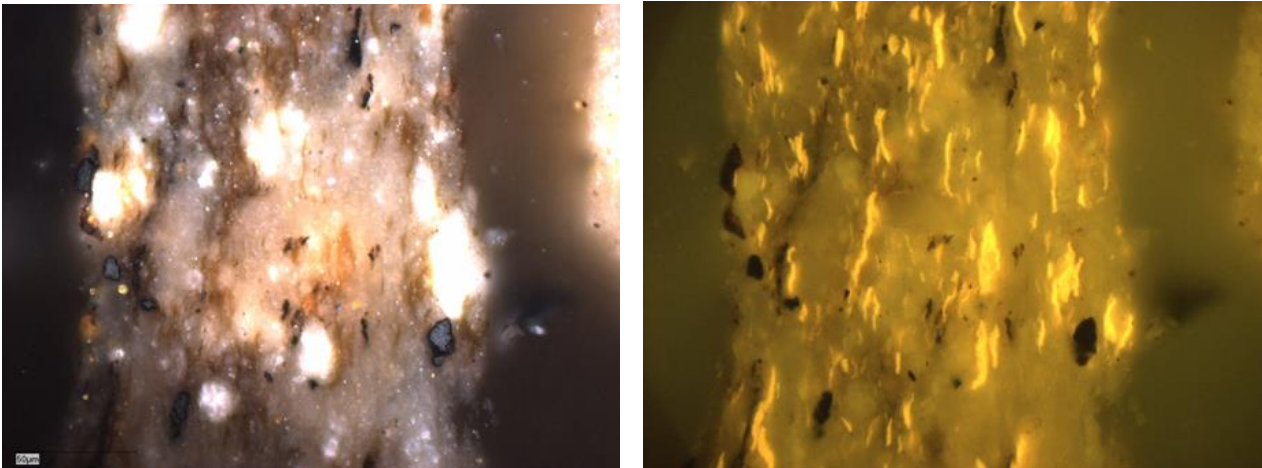
**Slika 63.** Reflektogrami uzorka 3c-Župa. Reflektogram svih merenja (gore). Reflektogram reprezentativne populacije (dole).

### Uzorak 3f-Župa

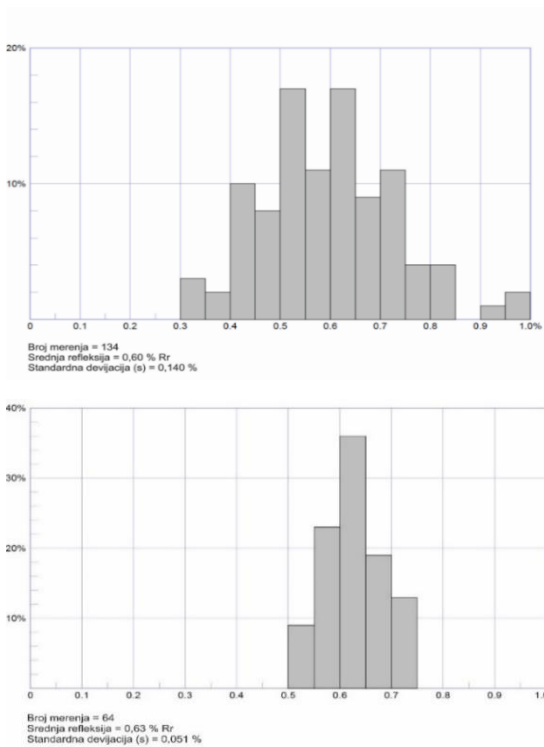
Uzorak karbonatnog šejla 3f-Župa odlikuje se pretežno karbonatnom do glinovitom mineralnom materijom. Pored reprezentativne populacije vitrinita (slika 64) u uzorku je zapaženo i prisustvo izduženih bitumena sa refleksijom do 0,48 % Rr koji prate pukotine u karbonatnoj mineralnoj materiji, potom pretaloženih čestica vitrinita, inertinita (preko 0,80 % Rr) kao i veliki sadržaj pirita i tragova bitumija vezanih za karbonatni deo mineralne materije. Pod mikroskopom u fluorescenciji u organskoj supstanci uzorka 3f-Župa zapaženo je prisustvo liptinita, zatim mali sadržaj bituminita (slika 65). Sadržaj liptinitske grupe macerala u organskoj supstanci uzorka 3f-Župa je niži u poređenju sa uzorcima 1b-Klobuk i 1d- Klobuk. Izmerena srednja refleksija vitrinita od 0,63 % Rr kao i kod prethodnih uzoraka trijasa ukazuje na stadijum katageneze.



**Slika 64.** Fotomikrografije uzorka 3f-Župa (trijasa) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje 50x).



**Slika 65.** Fotomikrografije uzorka 3f-Župa (trijas) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u fluorescenciji-desno (liptinit; ulje, 50x).



Sve vrednosti merenja refleksije u uzorku karna 3f-Župa, osim onih izvršenih na česticama vitrinita, obuhvatile su i vrednosti izmerene na čvrstim bitumenima, potom na pretaloženim česticama vitrinita i na inertinitu (slika 66). Zbirni reflektogram pokazuje da se populacije na kojima je vršeno merenje refleksije znatano preklapaju. Opseg vrednosti koji se odnosi na pravu populaciju kreće se od 0,54 do 0,72 % Rr, pri čemu je distribucija vrednosti pravilna, sa srednjom refleksijom od 0,63 % Rr.

**Slika 66.** Reflektogrami uzorka 3f Župa. Reflektogram svih merenja (gore). Reflektogram reprezentativne populacije (dole).

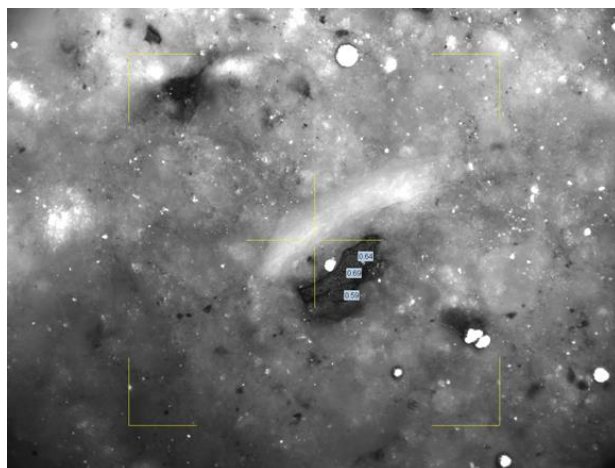
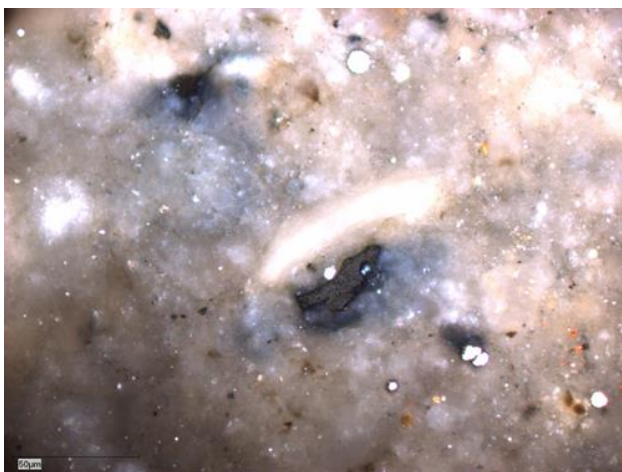
## Jura

Kod sedimenata jurske starosti merenja refleksije vitrinita izvršena su na 4 uzorka sa dva lokaliteta: Avtovac i Necvijeće. Područje Necvijeća pripada antiklinali Lastve u jugoistočnom delu istražnog područja, dok se Avtovac nalazi u severnom delu terena, u domenu druge tektonske jedinice (Prekarsta). Kako bi se izvršila linearna korelacija između izmerenih vrednosti bitumena i refleksije vitrinita prema formuli koju je postavio Jacob (1989), u uzorku 7-Necvijeće dobijena je srednja vrednost refleksije od 0,65 % Rr. Čvrsti bitumeni utvrđeni u svim uzorcima jure javljaju se gotovo uvek u asocijaciji sa sitnim česticama geloznog pirita, koji ukazuje na redukcionu sredinu kao i bakterijsku aktivnost, a vezani su za pukotinske forme unutar karbonatne mineralne materije. Pored reprezentativne populacije vitrinita i čvrstih bitumena u analiziranim uzorcima lijasa zapaženo je visoko prisustvo pirita, posebno framboidalnog, kao i tragova bitumija u pretežno karbonatnoj manje u glinovitoj mineralnoj materiji. Organo-petrografska analiza uzoraka jurske starosti pokazala je da ispitivani sedimenti osim vitrinita ne sadrže macerale već se odlikuju samo prisustvom čvrstog

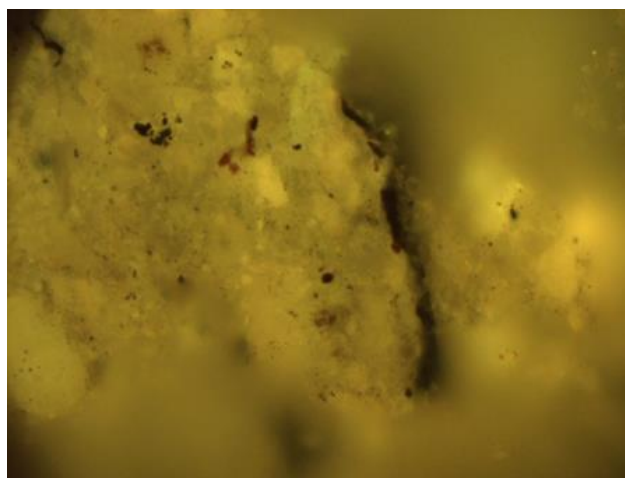
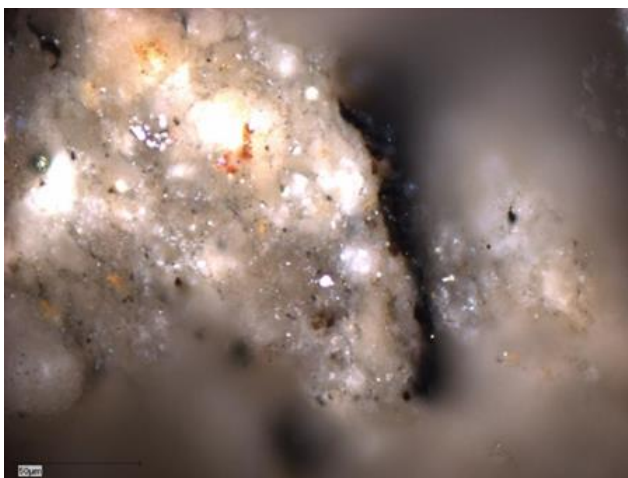
bitumena. Na osnovu dobijenih rezultata većina analiziranih uzoraka jure se prema stepenu maturacije nalazi na stadijumu katageneze (refleksije od 0,58 do 0,65 % Rr), osim uzorka 7-Necvijeće kod koga je izostalo prisustvo pravih čestica vitrinita već je samo uočen čvrsti bitumen pri čemu je srednja vrednost refleksije niska i iznosi 0,40 % Rr.

#### *Uzorak 10a-Avtovac*

Analizirani uzorak bituminoznog krečnjaka 10a-Avtovac (slika 67) odlikuje se pretežno karbonatnom mineralnom materijom koja se u pojedinim delovima uzorka smenjuje sa glinovitom komponentom. Reprezentativna populacija predstavljena je manjim brojem fitoklasta, dok se pored njih uočava značajno prisustvo čvrstih bitumena, tamno sive boje, koji ispunjavaju i prate pukotinski prostor u karbonatnoj mineralnoj materiji. Značajan sadržaj pirita, posebno framboidalnog takođe je pretežno vezan za karbonatni deo mineralne materije. U uzorku se zapaža i pojava tragova bitumija, pretaloženih čestica vitrinita kao i inertinita sa visokom refleksijom. Mikroskopskom analizom u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji pored čestica vitrinita nije uočeno prisustvo drugih macerala već samo bitumen i tragovi bitumija (slika 68). Izmerena srednja refleksija vitrinita od 0,65 % Rr pokazuje stadijum katageneze.

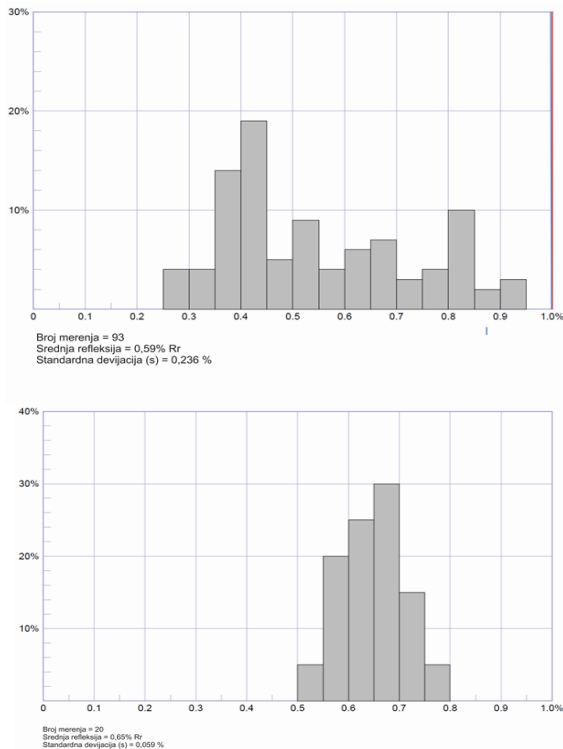


**Slika 67.** Fotomikrografije uzorka 10a-Avtovac (trijas) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje 50x).



**Slika 68.** Fotomikrografije uzorka 10a-Avtovac (trijas) u normalnoj odbijenoj svetlosti i u fluorescenciji (bitumen; ulje, 50x).



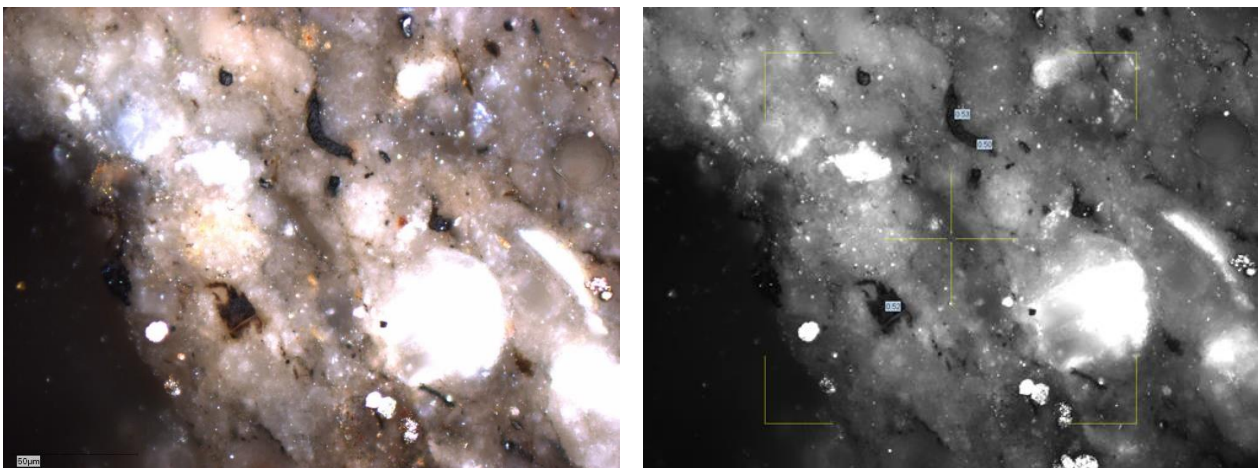


U uzorku 10a-Avtovac ukupno je izvršeno 93 merenja pri čemu se na zbirnom reflektogramu ogleda izrazito široka distribucija koja obuhvata opseg vrednosti od 0,25 do 0,95 % Rr, sa preklapanjem populacija prisutnih u uzorku. Kao što je već navedeno, analizirani uzorak karakteriše se značajnom količinom čvrstih bitumena sa srednjom vrednošću refleksije do 0,45 % Rr, dok se vrednosti preko 0,80 % Rr odnose na merenja vršena na pretaloženim česticama i na inertinitima. Opseg vrednosti reprezentativne populacije kreće se od 0,54 do 0,78 % pri čemu su merenja izvršena na relativnom malom broju čestica reprezentativne populacije (slika 69).

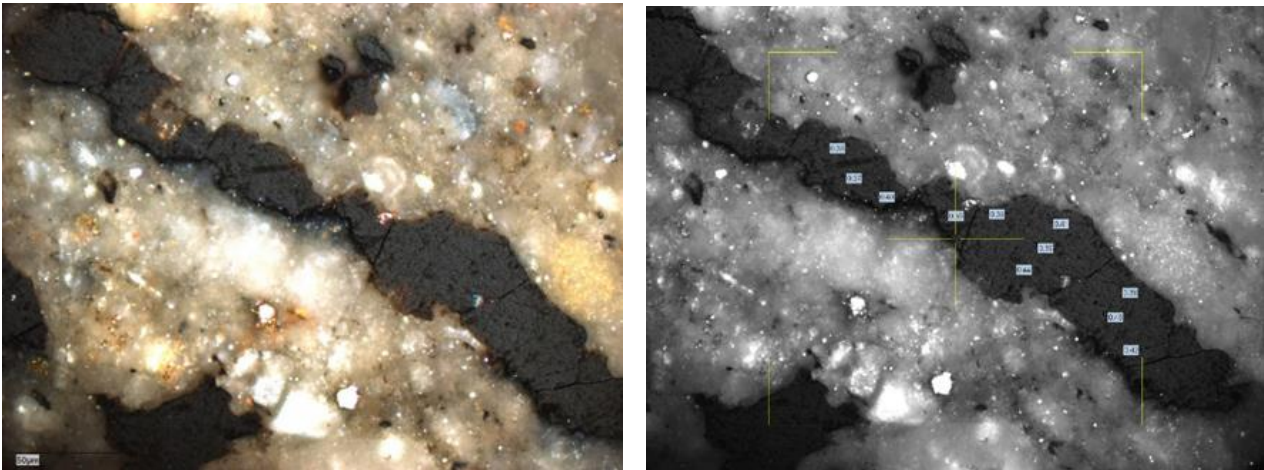
**Slika 69.** Reflektogrami uzorka 10a-Avtovac. Reflektogram svih merenja (gore). Reflektogram reprezentativne populacije (dole).

#### Uzorak 10b-Avtovac

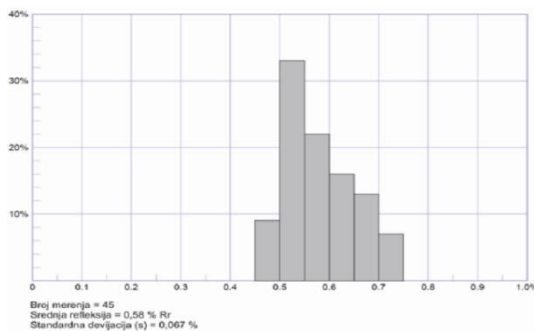
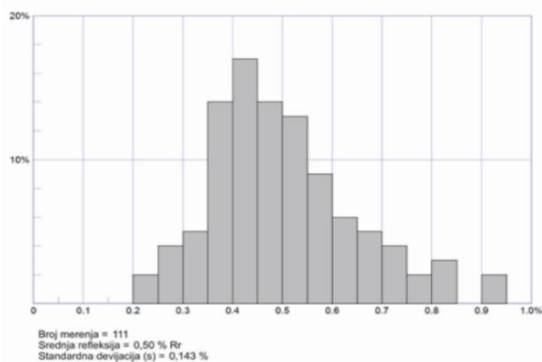
Uzorak bituminoznog krečnjaka 10b-Avtovac odlikuje se karbonatno-glinovitom mineralnom materijom (slika 70). Kao i kod prethodnog uzorka i u uzorku 10b-Avtovac uočen je visok sadržaj, granuliranog čvrstog bitumena (slika 71), tamno-sive boje vezanog za pukotine u karbonatnoj mineralnoj materiji, uz koji se uočava značajan sadržaj pirita. Pored čestica vitrinita i čvrstog bitumena zapaža se prisustvo pretaloženih čestica i inertinita sa refleksijama preko 0,80 % Rr. Pored vitrinita u analiziranom uzorku nisu zapaženi drugi macerali. Merenja refleksije vršena su na relativno sitnim fitoklastima sa srednjom vrednošću refleksije od 0,58 % Rr.



**Slika 70.** Fotomikrografije uzorka 10b-Avtovac (jura) u normalnoj odbijenoj svetlosti i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje. 50x).



**Slika 71.** Čvrsti bitumen prisutan u uzorku 10b-Avtovac (jura) u normalnoj odbijenoj svetlosti i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenom refleksijom (desno; ulje 50x).

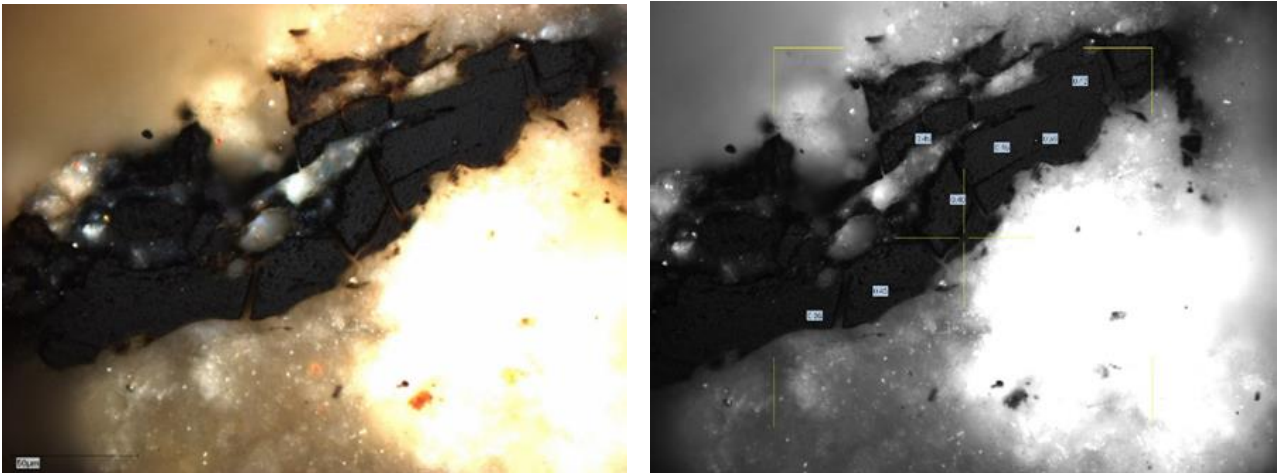


Uzorak 10b-Avtovac odlikuje se izrazito širokom i pravilnom distribucijom svih merenja koja pored onih izvršenih na česticama reprezentativne populacije obuhvataju i vrednosti bituminita do 0,30 % Rr, zatim bitumena sa vrednošću refleksije do 0,45 % Rr, kao i merenja izvršena na pretaloženim česticama i inertinitu, preko 0,80 % Rr. Sužavanjem srednje refleksije na vrednost prave populacije, od 0,48 do 0,73 % Rr, dobijena je vrednost od 0,58 % Rr (slika 72).

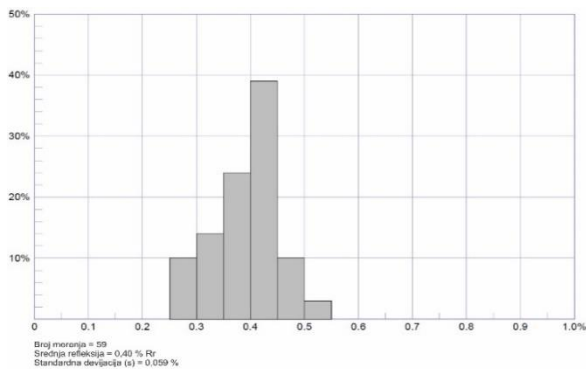
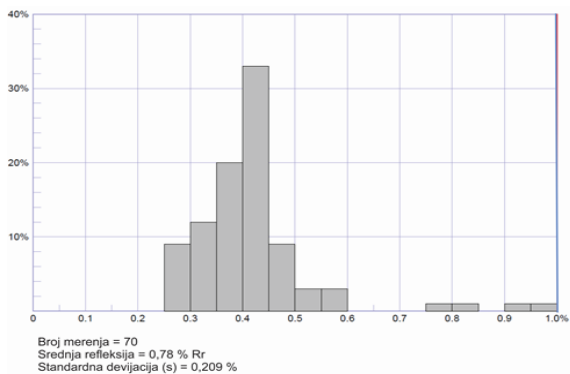
**Slika 72.** Reflektogrami uzorka 10b-Avtovac. Reflektogram svih merenja (gore. Reflektogram reprezentivne populacije (dole).

### Uzorak 7-Necvijeće

Uzorak jure 7-Necvijeće koji prema svojoj litologiji predstavlja laporac sa značajnom količinom organske supstance odlikuje se pretežno karbonatnom mineralnom materijom pri čemu se u pojedinim delovima uzorka zapaža prelaz ka glinovitoj komponenti. U uzorku 7-Necvijeće nema čestica vitrinita već se uočava dominantno prisustvo bitumena (slika 73) koji ispunjava pukotine u karbonatnom delu mineralne materije sa srednjom refleksijom od 0,40 % Rr (slika 74) i bituminita sa vrednošću refleksije ispod 0,30 % Rr. Takođe, utvrđen je visok sadržaj pirita, posebno framboidalnog koji je vezan za bitumene i delove karbonatne mineralne materije. Refleksija vitrinita dobijena je na osnovu formule koju je postavio Jacob (1989) pri čemu je dobijena srednja refleksija od 0,65 % Rr koja potvrđuje početni stadijum dijagenese kao i kod ostalih ispitivanih uzoraka jurske starosti.



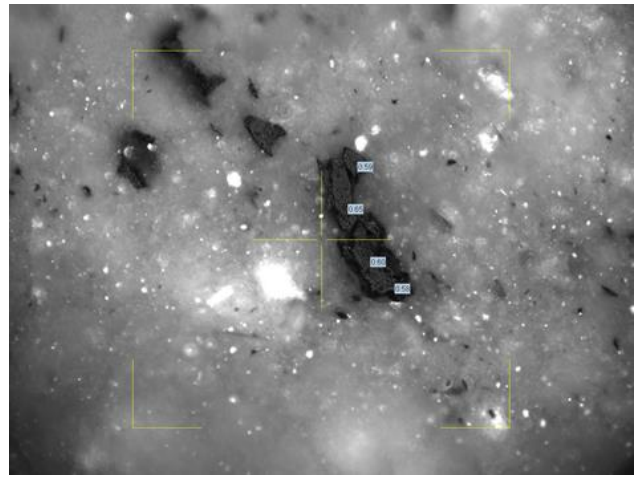
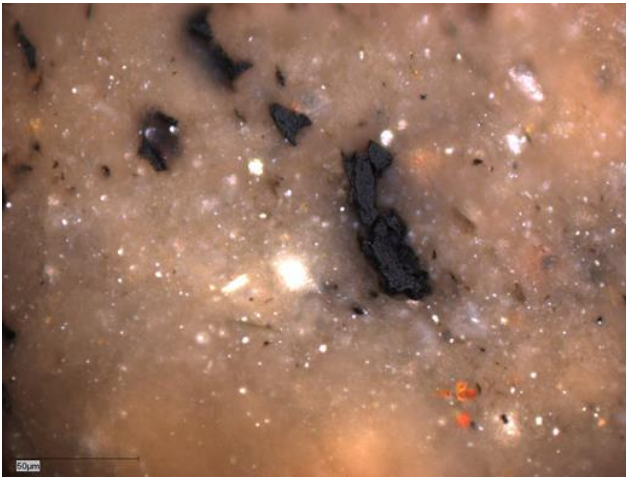
**Slika 73.** Čvrsti bitumen prisutan u uzorku 7-Necvijeće (jura) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenom refleksijom (desno; ulje, 50x).



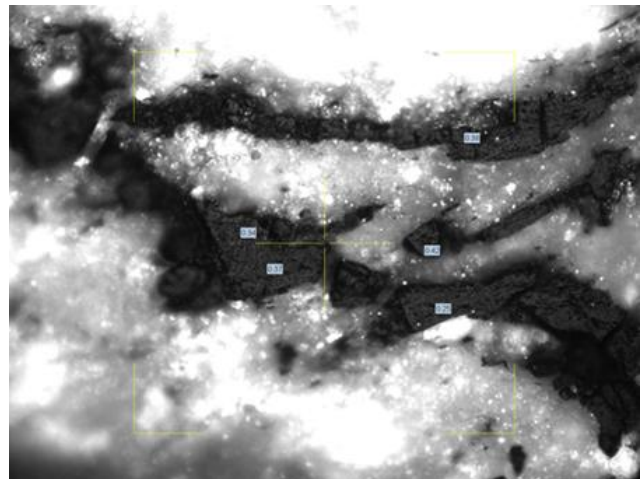
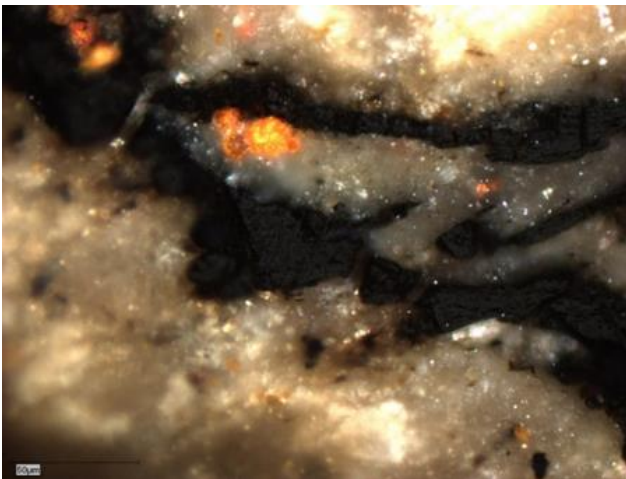
**Slika 74.** Reflektogrami uzorka 7-Necvijeće. Reflektogram svih merenja (gore). Reflektogram reprezentativne populacije (dole).

### Uzorak 7d-Necvijeće

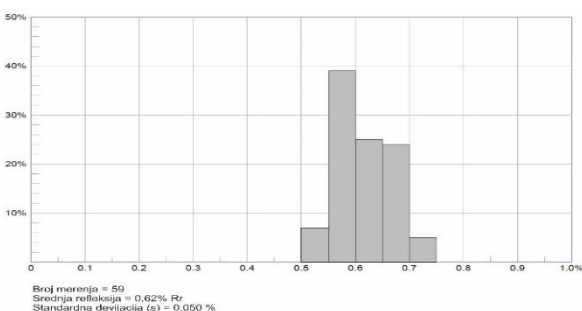
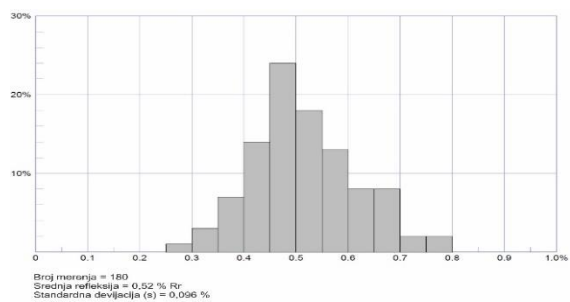
Uzorak 7d-Necvijeće po svojoj litologiji kao i uzorak 7-Necvijeće odgovara laporcu sa organskom supstancom i karakteriše se pretežno karbonatnom manje glinovitom mineralnom materijom (slika 75). U uzorku je utvrđen visok sadržaj čvrstog bitumena (slika 76), tamno-sive boje koji je vezan za pukotine karbonatnog dela mineralne materije uz koga se zapža framboidalni pirit. Mikroskopskom analizom uzorka u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji osim vitrinita nije zapaženo prisustvo drugih macerala. Srednja refleksija vitrinita uzorka 7d-Necvijeće iznosi 0,62 % Rr što pokazuje stadijum katageneze.



**Slika 75.** Fotomikrografije uzorka 7d-Necvijeće u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje 50x).



**Slika 76.** Fotomikrografija čvrstog bitumena u uzorku 7d-Necvijeće (jura) u normalnoj odbijenoj svetlosti i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje 50x).



U uzorku 7d-Necvijeće izvršeno je ukupno 180 merenja koja su obuhvatila bituminitet do 0,30 % Rr, potom već navedene bitumene sa refleksijama do 0,49 % Rr, fitoklaste prave populacija sa izmerenim refleksijama u opsegu od 0,54 do 0,75 % Rr, kao i čestice pretaloženih vitrinita i inertinita preko 0,80 % Rr. Reflektogram svih merenja pokazuje preklapanja populacija u analiziranom uzorku, dok se na reflektogramu koji se odnosi na reprezentativnu populaciju zapaža pretežno pravilna distribucija (slika 77).

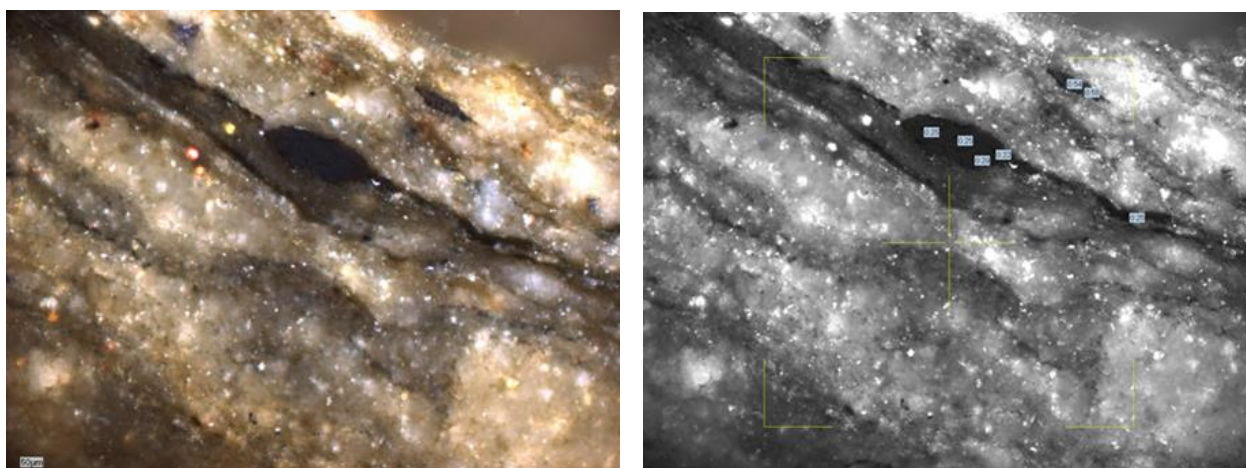
**Slika 77.** Reflektogrami uzorka 7d-Necvijeće. Reflektogram svih merenja (gore). Reflektogram reprezentativne populacije (dole).

## Kreda

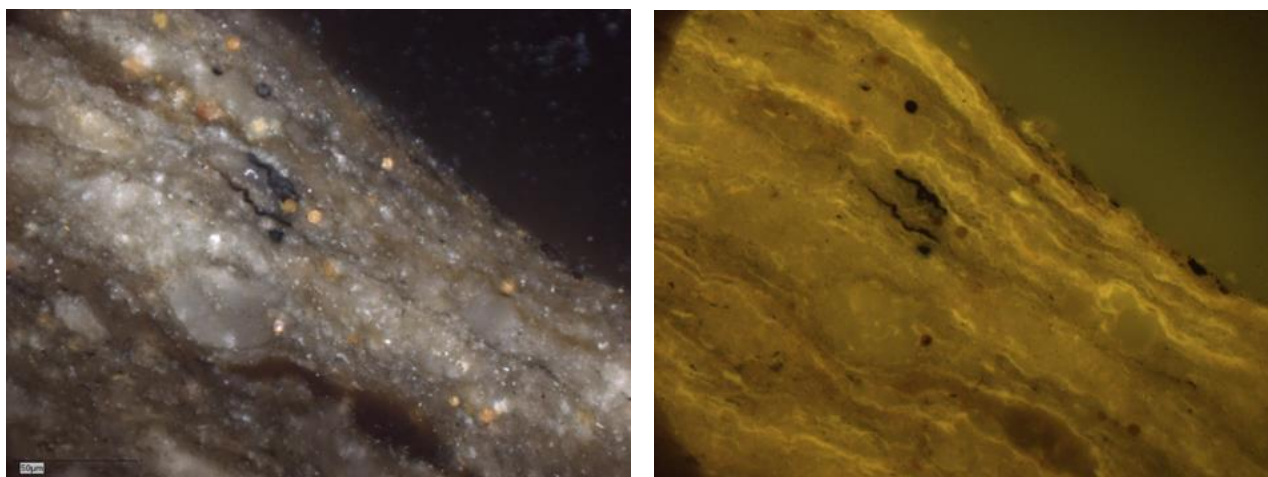
Za organo-petrogafska proučavanje i merenje refleksije vitrinita u kredi izdvojeno je 12 uzoraka, pri čemu je prisustvo čestica vitrinita uočeno samo na dva lokaliteta - Todorići i Bugovina, dok uzorci kredne starosti sa drugih lokaliteta nisu sadržali čestice reprezentativne populacije usled čega ni interpretacija nije bila moguća. Srednja refleksija od 0,54 % Rr za uzorak 18a-Todorići se ne može uzeti kao pouzdana jer je izvršeno samo dva merenja. Mikroskopskom analizom uzoraka krede u normalnoj odbijenoj svetlosti i fluorescenciji zapaža se prisustvo lamalginita i bituminita. Prisustvo lamalginita ukazuje na poreklo od mikroorganizama koje je verovatno povezano sa cijanobakterijama (Ercegovac & Kostić, 2006, Pickel *et al.*, 2017).

### *Uzorak 18b-1-Todorići*

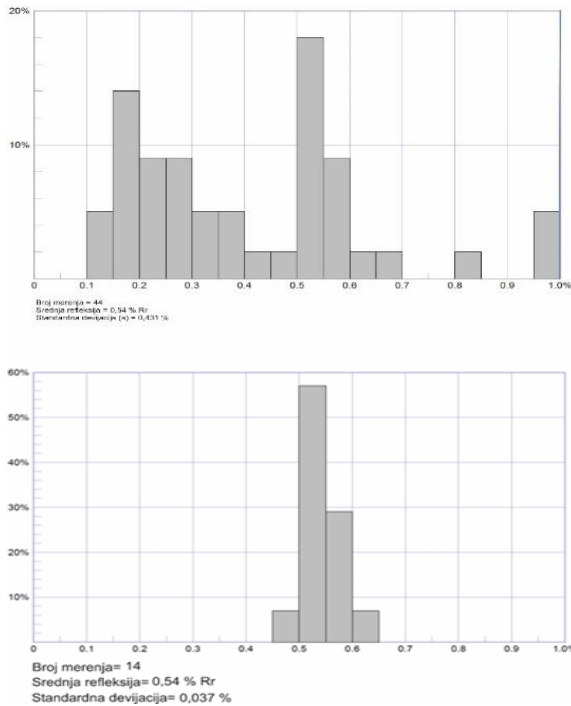
Uzorak 18b-1-Todorići (slika 78) odlikuje se pretežno glinovito-karbonatnom mineralnom materijom sa izraženom laminiranom mikroteksturom u kojoj se uočava smena karbonatne i glinovite mineralne materije. Pored vitrinita u uzorku se zapaža prisustvo pretaloženih čestica vitrinita i inertinita, bituminita, bitumena, tragova bitumija kao i značajan sadržaj pirita. Ispitivanjem organske supstance uzorka 18b-1-Todorići pod fluorescencijom utvrđen je veliki sadržaj lamalginita (slika 79) potom bituminita, kao i tragova bitumija, tipično za marinski tip uljnih šejlova (Hutton, 1987). Uzorak sadrži mali broj čestica vitrinita pri čemu je izvršeno svega 14 merenja, sa srednjom vrednošću refleksije od 0,54 % Rr koja pokazuje početni stadijum katageneze.



**Slika 78.** Fotomikrografija uzorka 18b-1-Todorići (kreda) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje 50x).



**Slika 79.** Fotomikrografije uzorka 18b-1-Todorići (kreda) u normalnoj odbijenoj svetlosti (levo) i u fluorescenciji-desno (lamalginit, bituminite, ulje, 50x).

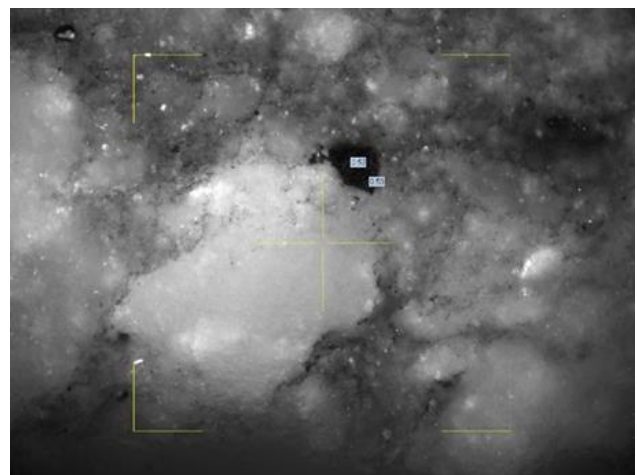
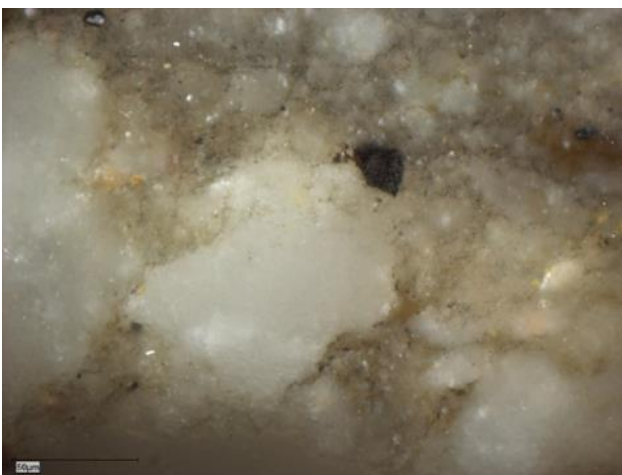


Uzorak turona 18b-1-Todorići pokazuje široku neujednačenu distribuciju izmerenih vrednosti, koja ukazuje na postojanje dve različite populacije u analiziranom uzorku. Sva merenja, pored reprezentativne populacije uključuju i vrednosti izmerene na bituminitu do 0,30 % Rr, potom na čvrstom bitumenu do 0,45 % Rr, kao i na pretaloženim česticama i inertinitu sa vrednostima od 0,70 do 2,0 % Rr. Opseg vrednosti refleksija izmerenih na malom broju čestica prave populacije kreće se u opsegu od 0,47 do 0,68 % Rr sa standardnom devijacijom od 0,037 (slika 80).

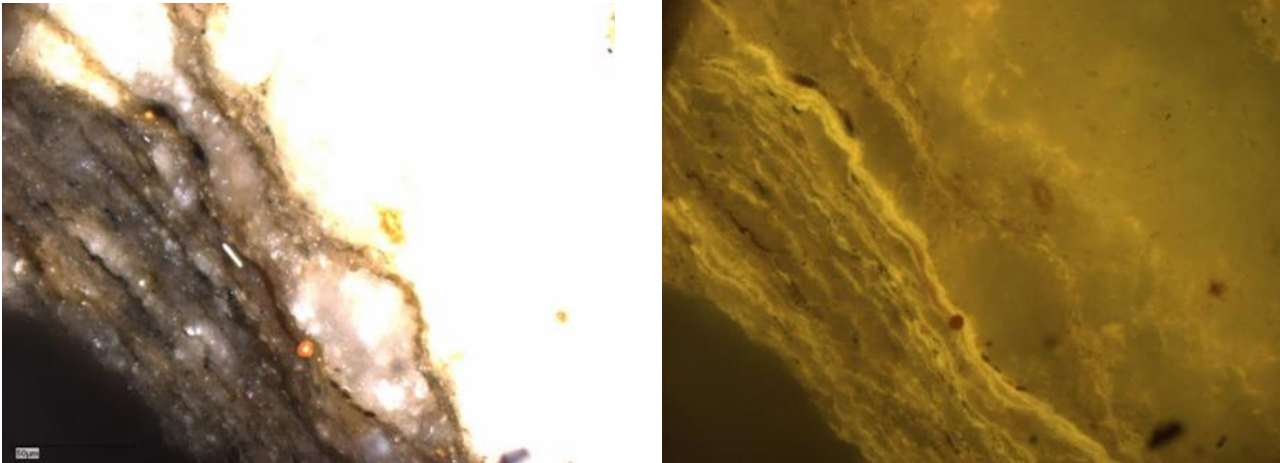
**Slika 80.** Reflektogrami uzorka 18b-1-Todorići, Reflektogram svih merenja (gore). Reflektogram reprezentativne populacije (dole).

#### Uzorak 23-Bugovina

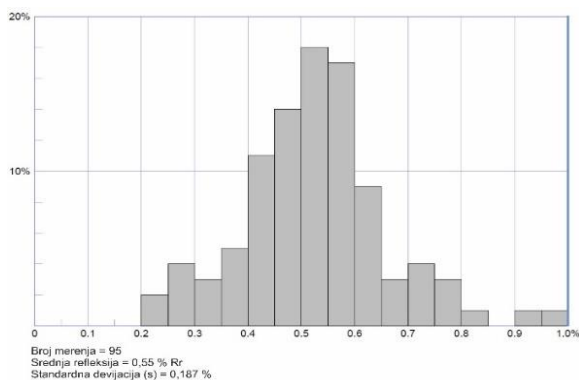
Uzorak turona 23-Bugovina (slika 81) odlikuje se pretežno karbonatno-glinovitom mineralnom materijom u kojoj su prisutne čestice vitrinita izuzetno malih dimenzija. Takođe, kao i u uzorku 18b-1-Todorići zapaža se laminirana mikrotekstura. Mikroskopskim pregledom normalnoj odbijenoj svetlosti i u fluorescenciji utvrđeno je da se organska supstanca uzorka 23-Bugovina odlikuje pretežno lamalginitom i bituminitom (slika 82), a takođe su vidljivi i tragovi bitumija. Pored fitoklasta reprezentativne populacije u uzorku je utvrđeno prisustvo sitnih pretaloženih čestica vitrinita i inertinita kao i tragovi bitumija. Srednja refleksija vitrinita u analiziranom uzorku iznosi 0,53 % Rr što potvrđuje početni katagentski stadijum.



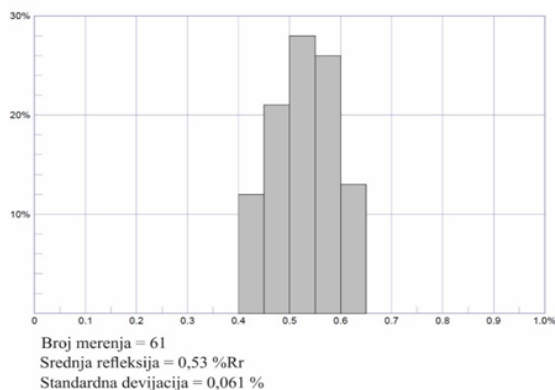
**Slika 81.** Fotomikrografija uzorka 23-Bugovina (kreda). Snimak u boji (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno, ulje, 50x).



**Slika 82.** Fotomikrografije uzorka 23-Bugovina (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (lamalginit, bituminit i tragovi bitumija, ulje 50x).

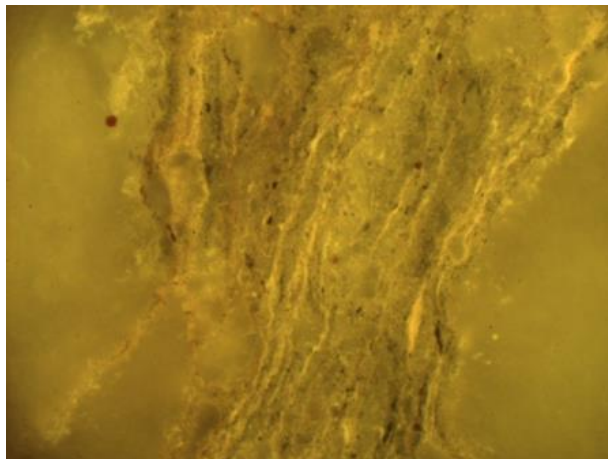
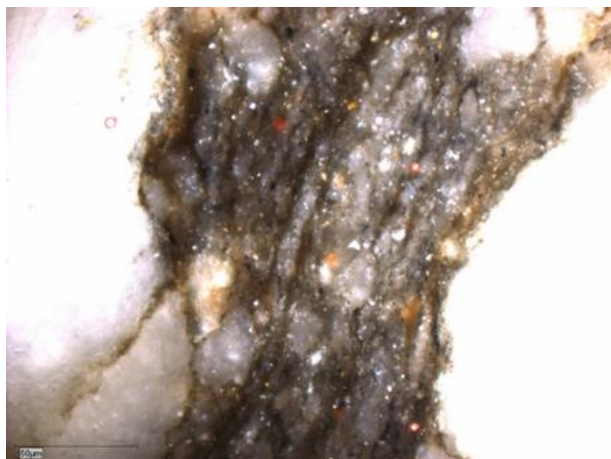


U uzorku 23-Bugovina zapaža se širok raspon izmerenih vrednosti koje pored vitrinita uključuju vrednosti izmerene na bituminitu do 0,30 % Rr kao i na inertinitu (preko 0,70 % Rr). Reprezentativna populacija ima opseg vrednosti od 0,41 do 0,65 % Rr pri čemu su merenja vršena na izrazito sitnim česticama vitrinita sa srednjom refleksijom od 0,53 % Rr (slika 83).

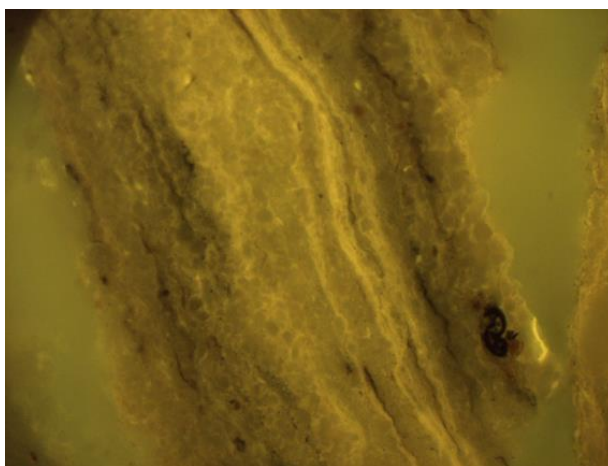
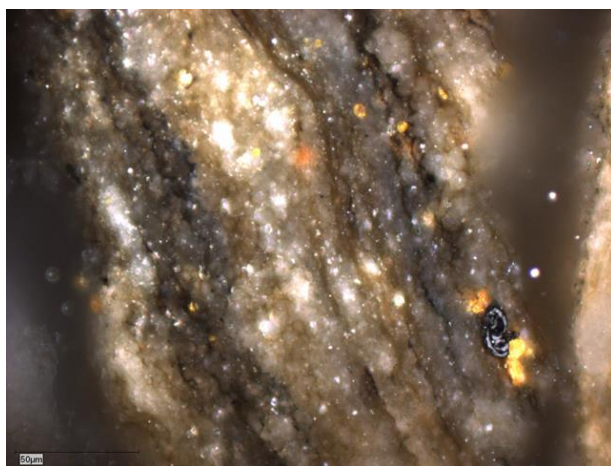


**Slika 83.** Reflektogrami uzorka 23-Bugovina. Reflektogram svih merenja (gore). Reflektogram reprezentativne populacije (dole).

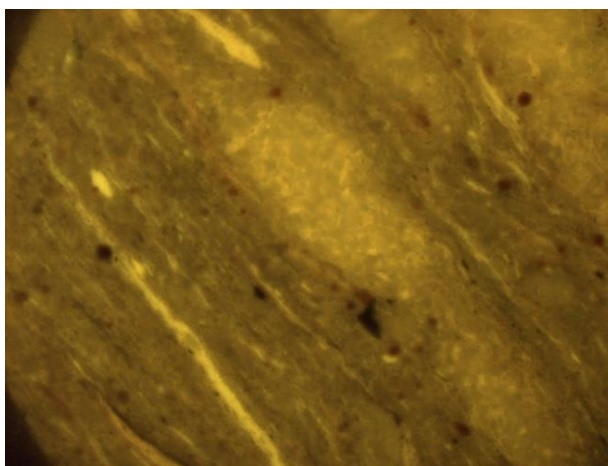
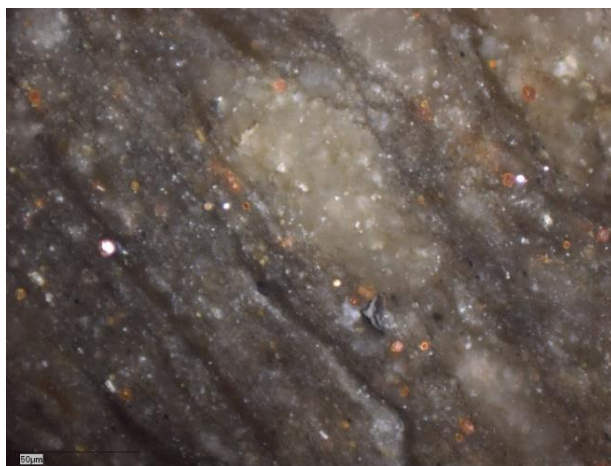
Mikroskopskom analizom organske supstance preostalih 10 uzoraka kredne starosti (turona) u kojima nije zapaženo prisustvo čestica vitrinita zaključeno je da se uzorci 18a-Todorići (slika 84), 18b-Todorići (slika 85) 17-Pridvorci (slika 86) odlikuju značajnim prisustvom lamalginita kao i bituminita, slično uzorku 18b-1-Todorići. U uzorcima 12a-Simijova (slika 87) i 21a-Gornja Meka Gruda prisutan je bituminit kao i bitumen, (slika 88), dok se uzorci 16b-Bogdašići (slika 89), 16c-Bogdašići (slika 90) i 14-Čepelica (slika 91) odlikuju pretežno bituminitom kao i tragovima bitumija. U uzorku turona 15c-Čepelica nije zapaženo prisustvo macerala.



**Slika 84.** Fotomikrografije uzorka 18a-Todorići (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (lamalginit; bituminit, ulje 50x).

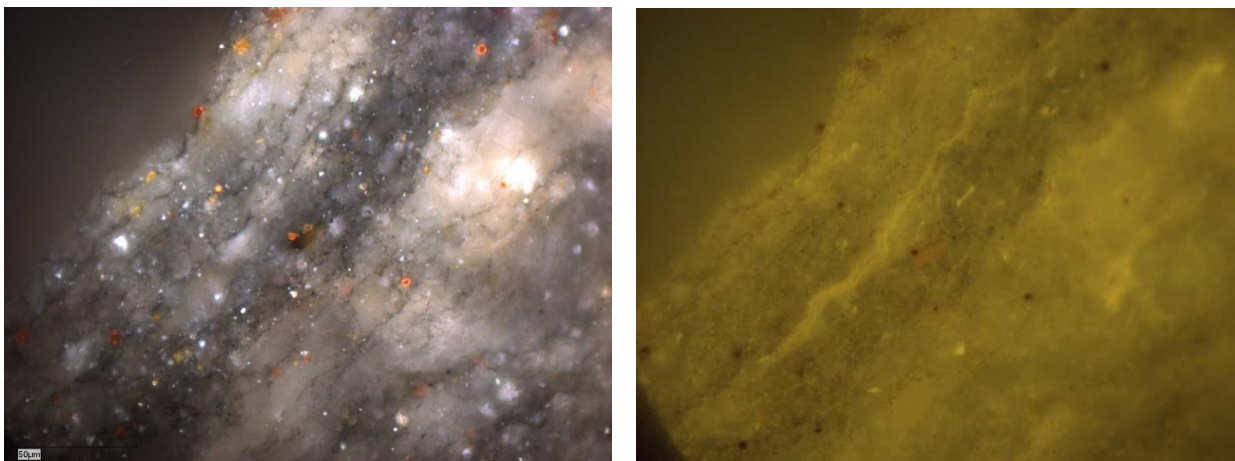


**Slika 85.** Fotomikrografije uzorka 18b-Todorići (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (lamalginit, bituminit, ulje 50x).

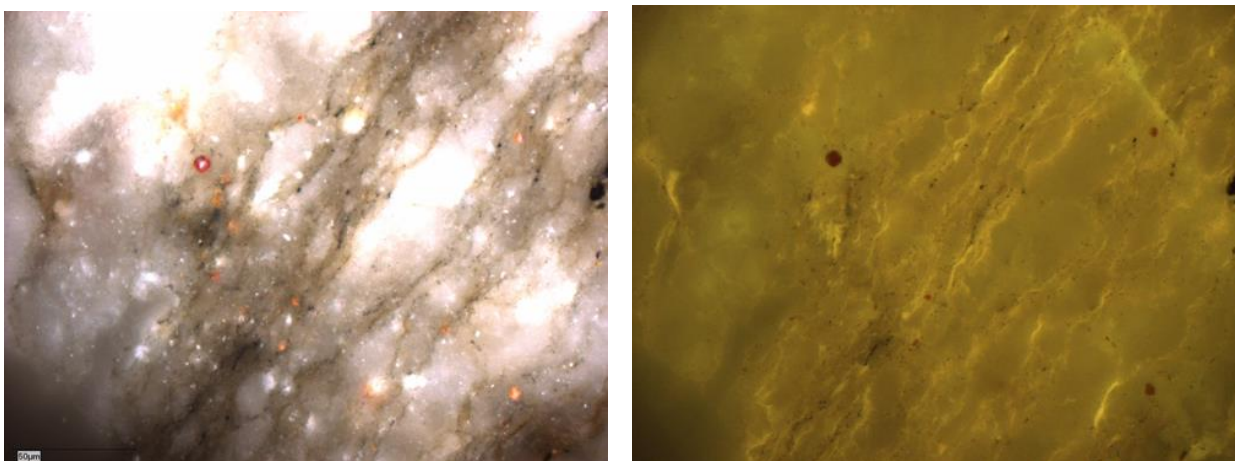


**Slika 86.** Fotomikrografije uzorka 17-Pridvorci (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (lamalginit; bituminit; ulje 50x).

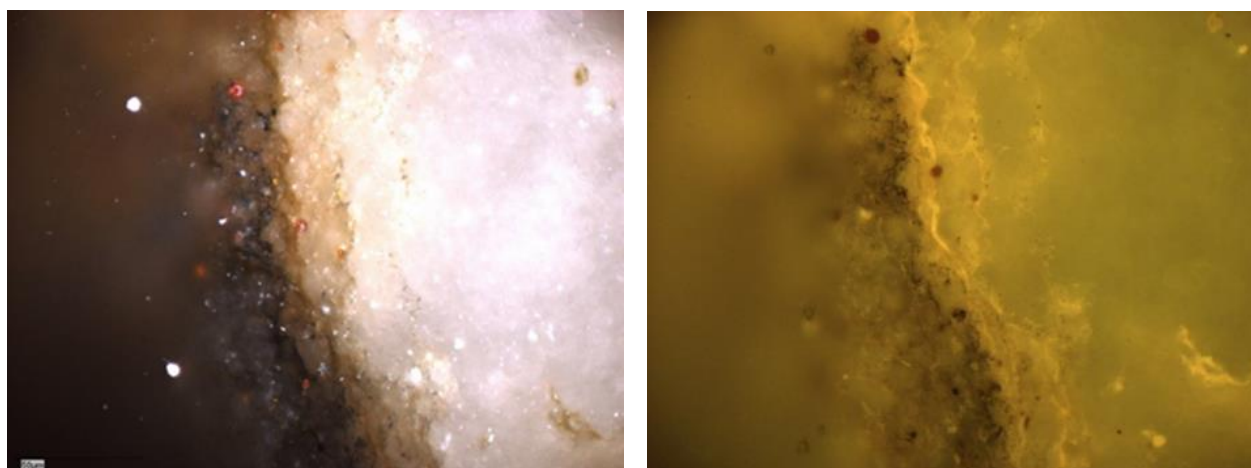




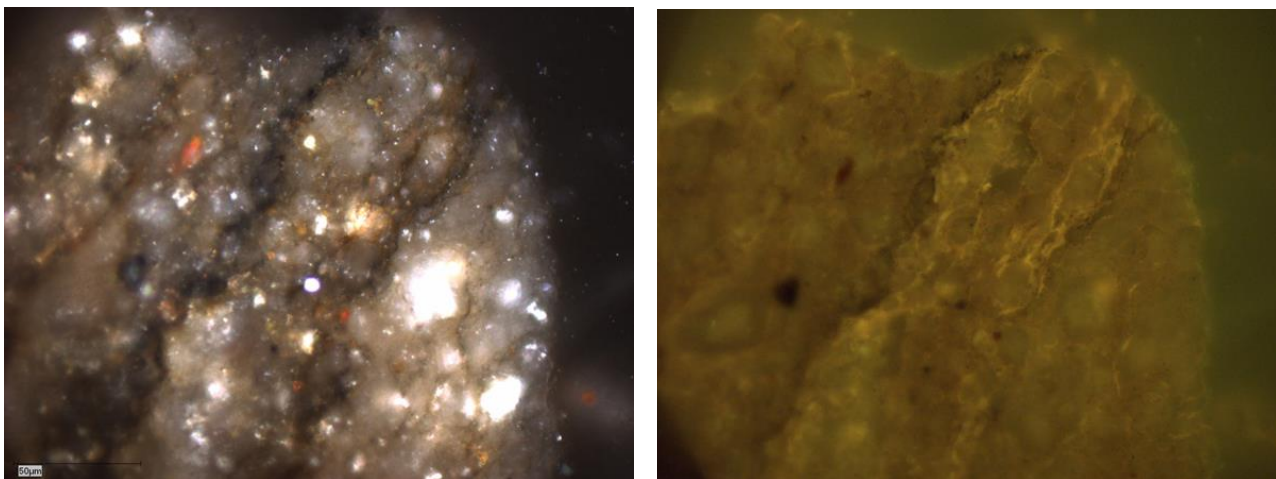
**Slika 87.** Fotomikrografije uzorka 12-Simijova (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (bitumen, ulje 50x).



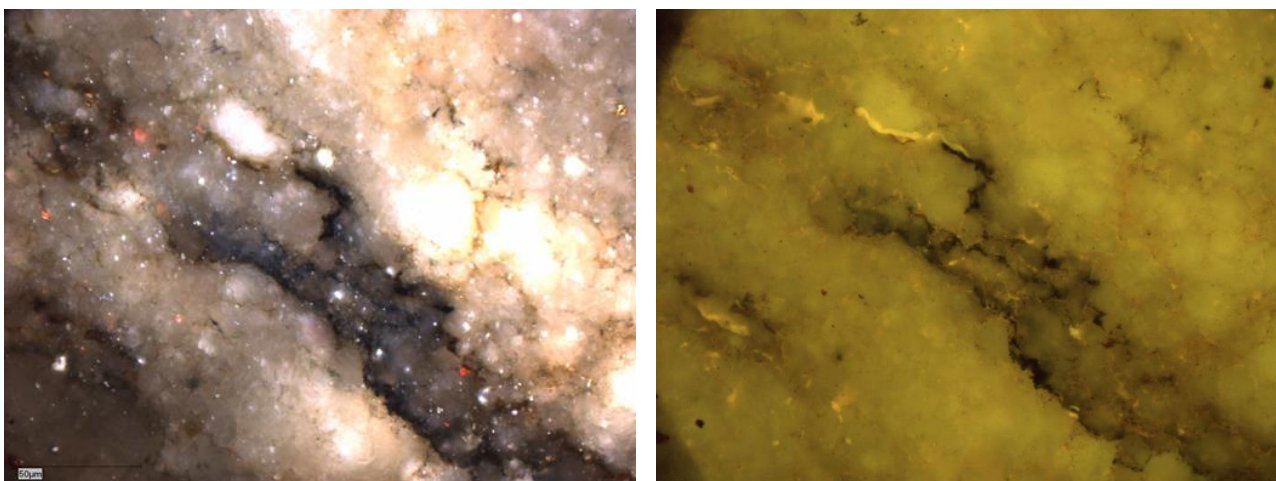
**Slika 88.** Fotomikrografije uzorka 21a-Gornja Meka Gruda (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (bitumen, bituminit; ulje 50x).



**Slika 89.** Fotomikrografije uzorka 16b-Bogdašići (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (bituminit, bitumen; ulje 50x).



**Slika 90.** Fotomikrografije uzorka 16c-Bogdašići (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (bituminit, bitumen; ulje, 50x).

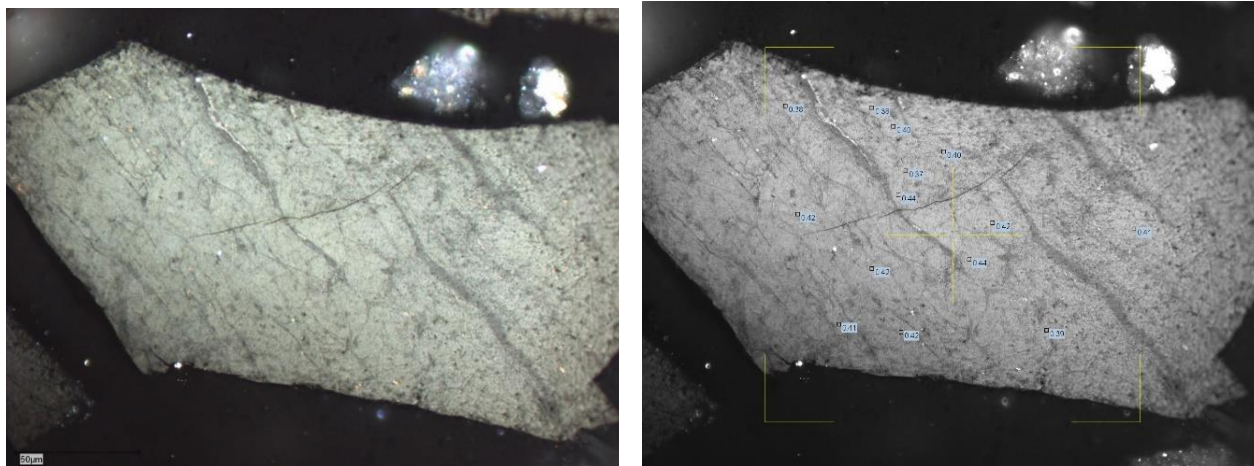


**Slika 91.** Fotomikrografije uzorka 14-Čepelica (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (bitumen, bituminit, ulje, 50x).

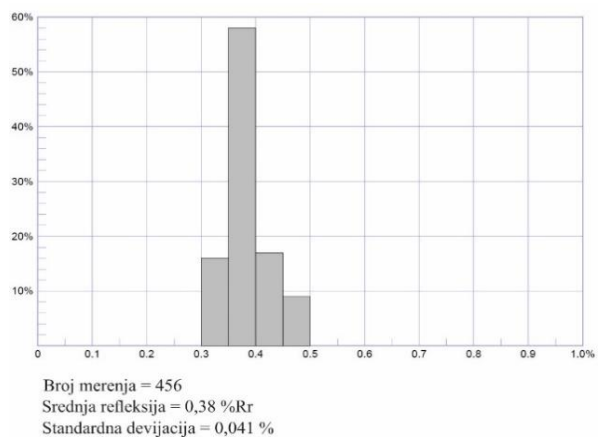
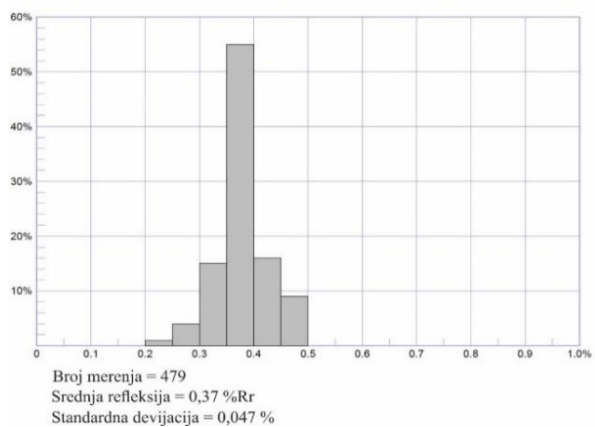
#### *Uzorak 24c-Kljen*

U uzoraku eocena koji po svom litološkom sastavu predstavlja ugljeviti laporac uzet na području Kljena (24c-Kljen) utvrđen je veliki sadržaj čestica huminita (456 merenja) usled čega su dobijeni pouzdani rezultati sa srednjom refleksijom od 0,38 % Rr, što odgovara nezrelom maturacionom stadijumu tj. dijagenezi (slika 92). Pored čestica densinita, u uzorku je zapažen manji sadržaj bituminita i pirita.

Reflektogram svih merenja (479) u uzorku 24c-Kljen pokazuje ravnomernu distribuciju, koja pored vrednosti reprezentativne populacije huminita obuhvata i one izmerene na bituminitu (ispod 0,30 % Rr) pri čemu je srednja refleksija 0,38 % Rr (slika 93). Reflektogram reprezentativne populacije odnosi se na vrednosti koje obuhvataju opseg od 0,30 do 0,50 % Rr, pri velikom broju merenja, dok je standardna devijacija 0,041 % (slika 93).



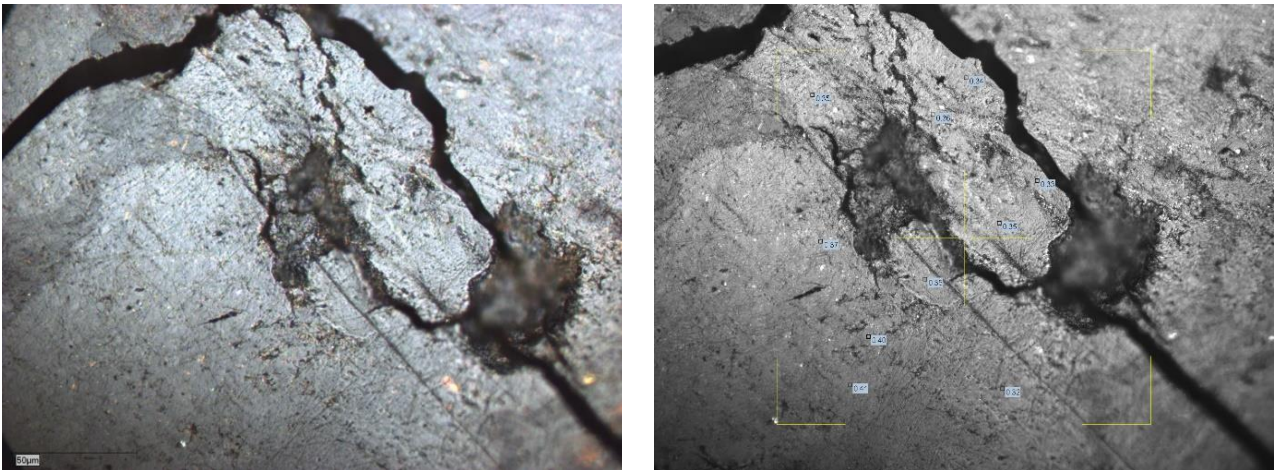
**Slika 92.** Fotomikrografija uzorka 24c-Kljen (eocen). Snimak u boji (gore) i u monohromatskoj svjetlosti sa izmerenim refleksijama (dole).



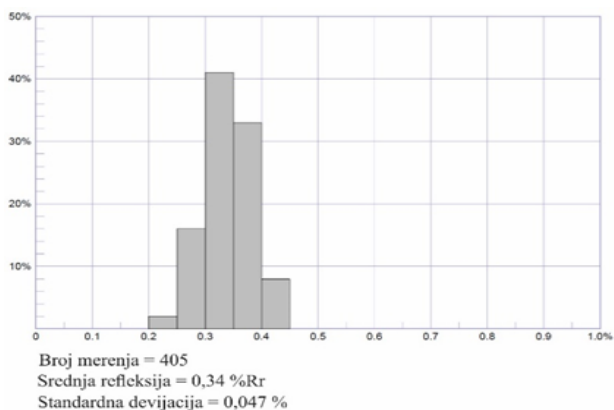
**Slika 93.** Reflektogrami uzorka 24c-Kljen (eocen). Reflektogram svih merenja (gore), reflektogram reprezentativne populacije (dole).

Uzorak 25-Gacko

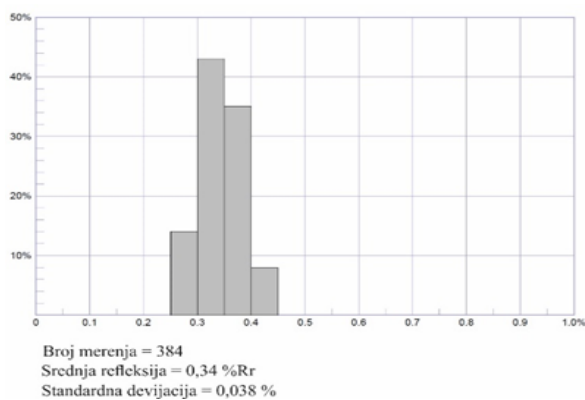
Analizirani uzorak uglja miocenske starosti 25-Gacko (slika 94) predstavljen huminitom kao glavnom maceralnom grupom, pružio je pouzdane podatke. Izvršeno je 384 merenja i dobijena srednja refleksija od 0,34 % Rr , što ukazuje na rang lignita. Za uzorak uglja izvršena je i maceralna analiza pri čemu se kao dominantan maceral ističe atrinit (51%), potom densinit (39 %), korpohuminit (5 %), potom fuzinit (2 %), semifuzinit (1%), tekstinit (1%), ulminit (1%).



**Slika 94.** Fotomikrografija uzorka 25-Gacko (miocen). Snimak u boji (levo) i u monohromatskoj svetlosti sa izmerenim refleksijama (desno; ulje 50x).

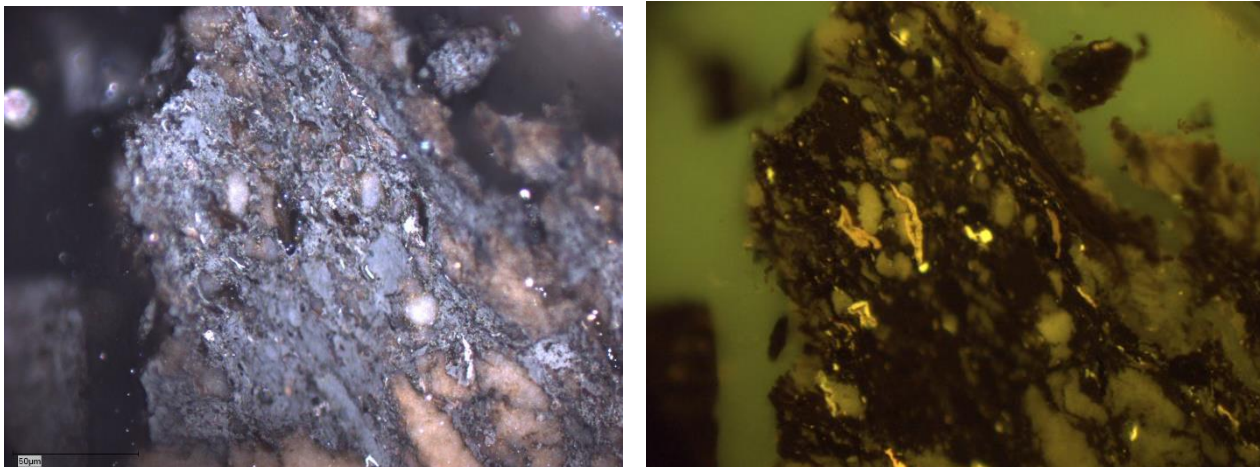


Reflektogram svih merenja u uzorku 25-Gacko ukazuje na pravilnu distribuciju, gde su pored vrednosti reprezentativne populacije prikazane i vrednosti merenja malog broja čestica bituminita prisutnog u analiziranom uzorku, pri čemu je srednja vrednost refleksije 0,34 % Rr. Reflektogram reprezentativne populacije obuhvata opseg vrednosti od 0,27 do 0,42 % Rr, sa nepromenjenom srednjom refleksijom od 0,34 % Rr (slika 95).

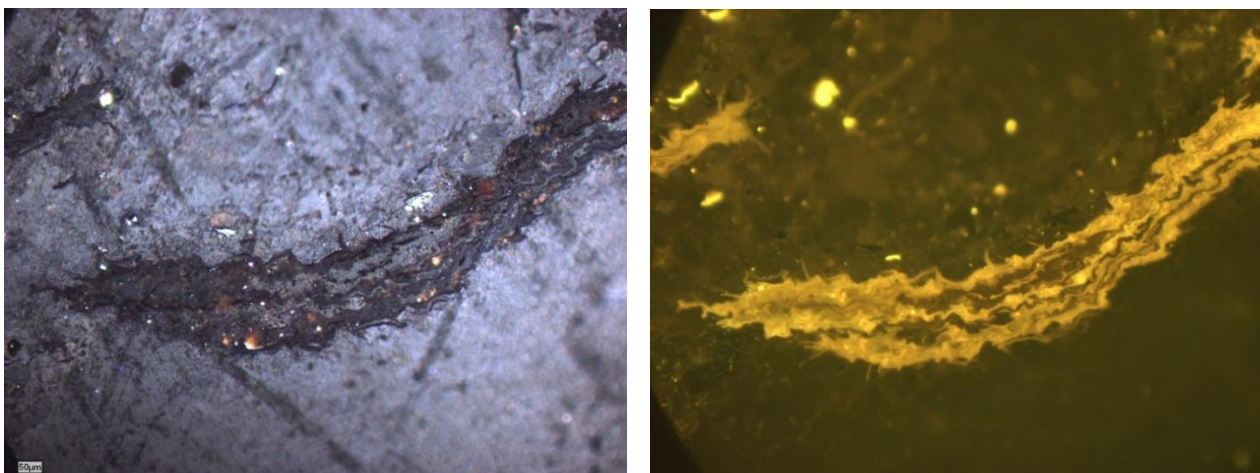


**Slika 95.** Reflektogrami uzorka 25-Gacko (miocen). Reflektogram svih merenja (gore),reflektogram reprezentativne populacije (dole).

Mikroskopskom analizom uzorka uglja, u fluorescenciji, zapaža se prisustvo macerala sporinita, alginita, kao i kutinita prikazanih na slikama (slika 96 i 97).



**Slika 96.** Fotomikrografije uzorka 25-Gacko (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (liptinit, ulje, 50x).



**Slika 97.** Fotomikrografije uzorka 25-Gacko (kreda). Snimak u boji (gore) i snimak u fluorescenciji (liptinit-kutinit, ulje 50x).

**Tabela 15.** Prikaz rezultata kvalitativne analize disperzne organske supstance za 23 uzorka istočne Hercegovine.

Red. br.	Oznaka uzorka	Stratigrafska pripadnost	Dominantan maceral
1	1b-Klobuk	Trijas-karn	Liptinit>Vitrinit>inertinit
2	1d-Klobuk	Trijas-karn	Liptinit>>Vitrinit>Inertinit
3	5d-Sušica-Jazina	Trijas-karn	Vitrinit >>Liptinit>Inertinit
4	3c-Župa	Trijas-karn	Vitrinit>Liptinit>Inertinit>Bit.
5	3f-Župa	Trijas-karn	Vitrinit>Liptinit>Inertinit
6	10a-Avtovac	Jura-lijas	-
7	10b-Avtovac	Jura-lijas	-
8	7-Necvijeće	Jura-lijas	-
9	7d-Necvijeće	Jura-lijas	-
10	12a-Simijova	Kreda-turon	Malo bituminita
11	14-Čepelica	Kreda-turon	Bituminit
12	15c-Čepelica	Kreda-turon	-
13	16b-Bogdašići	Kreda-turon	Bituminit + Lamalgininit
14	16c-Bogdašići	Kreda-turon	Bituminit
15	18a-Todorići	Kreda-turon	Lamalgininit + bituminit
16	18b-Todorići	Kreda-turon	Lamalgininit + Bituminit
17	18b-1-Todorići	Kreda-turon	Lamalgininit + Bituminit
18	17-Pridvorci	Kreda-turon	Lamalgininit+Bituminit
19	20a-Gornja Meka Gruda	Kreda-turon	Malo bituminita
20	21a-Gornja Meka Gruda	Kreda-turon	Malo bituminita
21	23-Bugovina	Kreda-turon	Lamalgininit + bituminit
22	24c-Kljen	Paleogen-eocen	-
23	25-Gacko	Neogen-miocen	Huminit>>Liptinit>Inertinit

**Tabela 16.** Prikaz rezultata refleksije vitrinita za 23 uzorka istočne Hercegovine.

Red. br.	Oznaka uzorka	Stratigrafska pripadnost	Sred. refleksija vitrinita (%Rr)	Br. Merenja (N)	Std. devijacija
1	1b-Klobuk	Trijas-karn	0,58	106	0,060
2	1d-Klobuk	Trijas-karn	0,78	73	0,057
3	5d-Sušica-Jazina	Trijas-karn	0,73	246	0,047
4	3c-Župa	Trijas-karn	0,66	35	0,052
5	3f-Župa	Trijas-karn	0,62	64	0,051
6	10a-Avtovac	Jura-lijas	0,65	20	0,034
7	10b-Avtovac	Jura-lijas	0,58	45	0,067
8	7-Necvijeće	Jura-lijas	0,65*	51	0,045
9	7d-Necvijeće	Jura-lijas	0,62	59	0,050
10	12a-Simijova	Kreda-turon	-	-	-
11	14-Čepelica	Kreda-turon	-	-	-
12	15c-Čepelica	Kreda-turon	-	-	-
13	16b-Bogdašići	Kreda-turon	-	-	-
14	16c-Bogdašići	Kreda-turon	-	-	-
15	18a-Todorići	Kreda-turon	0,54 ?	2	0,028
16	18b-Todorići	Kreda-turon	-	-	-
17	18b-1-Todorići	Kreda-turon	0,54	15	0,037
18	17-Pridvorci	Kreda-turon	-	-	-
19	20a-Gornja Meka Gruda	Kreda-turon	-	-	-
20	21a-Gornja Meka Gruda	Kreda-turon	-	-	-
21	23-Bugovina	Kreda-turon	0,53	61	0,061
22	24c-Kljen	Paleogen-eocen	0,38	456	0,041
23	25-Gacko	Neogen-miocen	0,34	384	0,038

\*vrednost refleksije preračunata preko refleksije bitumena od 0,40 % Rr

### 6.3 Rezultati organsko-geohemijskih metoda

#### Organsko-geohemijski parametri

Sadržaj bitumena (ekstrahovane, rastvorne organske supstance) varira u širokom opsegu od 13,77 do 714,91 mg/g TOC (tabela 1). Uzorci 26-Mišljen-2 i 20e-MekaGruda-2 imaju veoma visoke sadržaje bitumena nalik asfaltu (slika 98, levo), što je u slučaju Mišljena i bilo očekivano budući da je sipež nafte na toj lokaciji bila jasno vidljiva. Procenat bitumena u uzorcima koreliše dobro sa pikom S1 iz Rock-Eval pirolize, što je u saglasnosti. S druge, strane rezultati Rock-Eval analize pre i posle ekstrakcije bitumena pokazuju, prema parametru S1 da on nije u potpunosti ekstrahovan. Odsustvo značajnije korelacije procenta bitumena i pika S2 iz Rock-Eval pirolize ukazuje da sadržaj rastvornih (slobodnih) ugljovodonika nije indikator ugljovodoničnog potencijala uzorka već domigriranih ugljovodonika.

Grupni sastav bitumena, ukazuje na izrazitu dominaciju polarnih jedinjenja sa azotom, sumporom i kiseonikom (NSO-jedinjenja) i asfaltena u odnosu na ugljovodonike (tabela 17). Povećan sadržaj aromatičnih jedinjenja zapažen je u uzorcima 26-Mišljen-2 i 20e-Gornja Meka Gruda-2 zbog većeg prisustva asfaltena koji su se pri hromatogramskom razdvajanju eluirali u ovu frakciju. U GC-MS hromatogramima navedenih uzoraka nisu primećena drugačija individualna jedinjenja u poređenju sa ostalim uzorcima, što pokazuje da je reč o aromatima visoke molekulske mase koji pri injektiranju aromatične frakcije u hromatograf nisu isparavali na konvencionalnoj temperaturi injektora GC-MS sistema od 250 °C. Njihovo prisustvo uočava se i na osnovu roze prstena pri eluiranju aromatične frakcije (slika 98, desno).

**Tabela 17.** Vrednosti grupnih organsko-geohemijskih parametara.

Stratigrafska pripadnost	Uzorak	Bitumen (%)	Bitumen (mg/g TOC)	Alifatična frakcija (%)	Aromatična frakcija (%)	NSO-frakcija + Asfalteni (%)
<b>Trijas</b>	1d-Klobuk-2	0.05	13.77	6.11	2.29	91.6
	3c-Župa-2	0.17	205.07	4.13	7.57	88.3
<b>Jura</b>	10b-Avtovac-2	0.06	47.99	4.05	3.38	92.57
<b>Kreda</b>	17-Pridvorci-2	1.04	233.11	0.79	3.36	95.85
	18b-Todorići-2	0.16	192.26	2.42	7	90.58
	12a-Simijova-2	0.17	128.84	4.76	4.08	91.16
	21a-Gornja Meka Gruda-2	0.15	162.49	4.1	9.84	86.07
	16b-Bogdašići-2	0.21	259.83	3.99	6.84	89.16
	16c-Bogdašići	0.23	247.03	4.66	5.93	89.41
	14-Čepelica-2	0.16	175.06	10.49	3.9	85.61
	15c-Čepelica-2	0.15	262.74	3.85	7.44	88.72
	20e-Gornja Meka Gruda-2	0.32	714.61	6.64	21.01	72.35
26-Mišljen	0.49	571.71	5.75	20.33	73.92	



**Slika 98.** Ekstrakcija (levo, zbog velike količine bitumena balon je više puta menjan, a ekstrakti objedinjeni) i eluiranje aromatične frakcije (desno) uzorka 26-Mišljen-2.

### Molekulski sastav organske supstance

#### *Uzorak 1d-Klobuk-2 (trijas)*

Prema dominaciji nižih *n*-alkana nad višim (slika 100; parametar LHCPI > 1; tabela 18) i raspodeli regularnih C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> ααα (R)-sterana (slika 102; tabela 19), poreklo bitumena je mešovito morsko-kopneno sa nešto većim doprinosom morske prekursorske biomase. Navedeno zapažanje odgovara dominaciji kerogena tipa II i II/III dokumentovano pod mikroskopom i rezultatima pirolize Rock-Eval. Organska supstanca je taložena u marinskoj redukcionalnoj do prelaznoj sredini. U alifatičnoj frakciji dominiraju *n*-alkani (slika 105; Tabela 20), što ukazuje da uzorak nije bio izložen značajnijoj mikrobiološkoj razgradnji. Doprinos cijanobakterija ogleda se u prisustvu isključivo parnih *n*-alkena (C<sub>16</sub> do C<sub>24</sub>), kao relativno male količine metilalkana. Prokariote su dominirale u odnosu na algalni materijal, na šta ukazuje izrazito preovladavanje hopana u odnosu na sterane i visoka zastupljenost benzohopana u aromatičnoj frakciji. Prema vrednostima steranskih i hopanskih maturacionih parametara organska supstanca ovog uzorka potvrđuje najveću zrelost od svih ispitivanih uzoraka.

#### *Uzorak 3c-Župa-2 (trijas)*

Prema dominaciji nižih *n*-alkana nad višim (slika 100; parametar LHCPI > 1; Tabela 18) i raspodeli regularnih C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> ααα (R)-sterana (Slika 102; Tabela 19), poreklo organske supstance je mešovito morsko-kopneno sa većim doprinosom morske prekursorske biomase, koji je u ovom uzorku viši nego u uzorku 1d-Klobuk-2 (LHCPI 2,58 u odnosu na 1.55; ACL *n*-alkana 21,76 u odnosu na 23,19; (tabela 18) i odgovara domanaciji kerogena tipa II. Bitno je reći da je to u saglasnosti sa direktnim opažanjima pod mikroskopom (liptinit), kao i sa rezultatima pirolize Rock-Eval. U odnosu na uzorak 1d-Klobuk-2, uzorak 3c-Župa-2 ima veći udeo algalne biomase što se manifestuje kroz



više vrednosti odnosa sterana i hopana, ali i viši doprinos mikrobne biomase generalno, što se ogleda i kroz izrazitu dominaciju hopana u TIC alifatične frakcije (44,44 %; slika 105; Tabela 20) i benzohopana u TIC aromatične frakcije nad svim ostalim klasama jedinjenja. Organska supstanca je taložena u morskoj redukcionoj sredini. Prisustvo C<sub>28</sub> hopana, veća obilnost C<sub>35</sub> u odnosu na C<sub>34</sub> homohopane, značajna zastupljenost C<sub>22</sub> tricikličnog terpana, izrazita dominacija C<sub>29</sub> homologa u seriji 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -hopana (Tabela 21) jasni su indikatori su redukciono-marinske karbonatno-evaporitne sredine taloženja.

#### *10b-Avtovac-2 (jura)*

Prema dominaciji viših *n*-alkana nad nižim (slika 100; parametar LHCPI < 1; tabela 18) i raspodeli regularnih C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha\alpha$  (R)-sterana (slika 102; tabela 19), poreklo organske supstance je mešovito kopneno-morsko sa većim doprinosom biljne prekursorske biomase (LHCPI 0,52, ACL *n*-alkana 24,84; tabela 18) i odgovara domanaciji kerogena tipa III. Organska supstanca je taložena u redukcionoj do prelaznoj sredini (slika 104). Nešto veća zastupljenost C<sub>23</sub> i C<sub>25</sub> *n*-alkana u poređenju sa C<sub>27</sub> i C<sub>29</sub> homologima indikacija je većeg doprinosa vodenih biljaka (akvatičnih makrofita) u odnosu na drvenastu kopnenu vegetaciju. Povišen odnos sterana i hopana u ovom uzorku (tabela 20) nije posledica većeg udela algi, već eukariotske biljne biomase, na šta ukazuje i veća obilnost retena u aromatičnoj frakciji.

#### *17-Pridvorci-2 (kreda)*

Prema dominaciji nižih *n*-alkana nad višim (slika 100; parametar LHCPI > 1; Tabela 18) i raspodeli regularnih C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>  $\alpha\alpha\alpha$  (R)-sterana (slika 102; tabela 19), poreklo organske supstance je dominantno morsko sa malim udelom kopnene prekursorske biomase. Ovaj uzorak ima najviši doprinos algalne biomase (105; tabela 20) od svih 13 analiziranih uzoraka. Takođe, uzorak se karakteriše i najvišim procentom sumpora (on nije određivan elementarnom analizom), ali u prilog ovom zaključku ide visok sadržaj biomarkera sa sumporom predstavljenih prvenstveno serijama metilalkil-tiofena i hopana sa tiofenskim prstenom (tabela 20). To je dakle potvrda da povišen sadržaj sumpora u organskoj supstanci dodatno objašnjava vrlo nisku vrednost T<sub>max</sub> od 400 °C zbog znatno lakšeg raskidanja reaktivnijih C-S veza u poređenju sa C-C vezama (Peters *et al.*, 2005). To istovremeno doprinosi i povišenim vrednostima S2 koje rezultuju visokim vodoničnim indeksom (HI = 801). Organska supstanca je taložena u redukcionoj do prelaznoj morskoj sredini (slike 102 i 104). U TIC-u zasićene frakcije dominiraju hopani (slika 105; tabela 20), što je dokaz i značajnog doprinosa bakterijske biomase predstavljene pre svega sulfato-redukujućim bakterijama i cijanobakterijama, što potvrđuje terenska i mikroskopska opažanja.

#### *18b-Todorići-2 (kreda)*

Uzorak 18b-Todorići pokazuje skoro identična organsko-geohemijska svojstva kao i uzorak 17-Pridvorci-2 (Slike 100-105; Tabele 18-21). Izvesne razlike ogledaju se u većem sadržaju 17,21-hopana i metilalkana, što ukazuje na nešto veći doprinos cijanobakterija (slika 105; tabela 20).

#### *Uzorak 26-Mišljen-2 (kreda)*

Biomarkerske raspodele u ovom uzorku ukazuju na gotovo potpunu dominaciju vrlo specifične bakterijske biomase koja se manifestuje kroz činjenicu da 80 % alifatične frakcije čine hopani sa  $\alpha\beta$  i  $\beta\alpha$ -konfiguracijom uz izrazitu dominaciju  $\alpha\beta$  izomera (slika 105; tabela 20), dok se u aromatičnoj frakciji, čak i uz primenu tipičnih *m/z* fragmentograma jedino mogu detektovati benzohopani. Pored hopana ovaj uzorak takođe ima najviši sadržaj tri i tetracikličnih terpana takođe bakterijskog porekla. Dominacija nižih *n*-alkanskih homologa uz prisustvo alkanske serije samo do *n*-C<sub>25</sub> (sadržaj *n*-alkana

u alifatičnoj frakciji je niži od 2 %) te odsustvo sterana (prisutni su samo monoaromatični sterani i njihovi metilderivati) ukazuje na dominaciju bakterijske prekursorske biomase i izraženu degradaciju algalne biomase od strane bakterija (slika 105; tabela 20). Prisustvo C<sub>28</sub> hopana, uz skoro 10 puta veću obilnost C<sub>29</sub> αβ hopana u odnosu na C<sub>30</sub> homolog, te veća obilnost C<sub>22</sub> u odnosu na C<sub>21</sub> triciklični terpan (tabela 21) ukazuju na ekstremnu karbonatno-evaporitnu sredinu taloženja organske supstance u kojoj su samo određene specifične bakterijske vrste mogle da opstanu i bujaju na račun izumiranja ostalih organizama. Sumporna organska jedinjenja, sveprisutna u uzorcima 17-Pridvorci-2 i 18b-Todorići-2, ovde nisu detektovana, čak ni uz primenu specifičnih *m/z* fragmentograma jona (111 i 191). Enormno povišeni odnosi S i R epimera C<sub>31</sub> i C<sub>32</sub> homohopana (tabela 21), kao i u uzorku 3c-Župa-2 posledica su poznatih anomalija u raspodelama sterana i hopana tipičnim za izrazito karbonatno-evaporitne sredine (Peters *et al.*, 2005).

#### *Uzorak 21a-Gornja Meka-Gruda (kreda)*

Raspodele biomarkera koje se karakterišu dominacijom hopana i 17,21 hopena u alifatičnoj frakciji (slika 105; tabela 20) te benzohopana u aromatičnoj frakciji uz veoma mali udeo aromatizovanih jedinjenja sa arborenskim skeletom ukazuju na dominaciju mikrobnih taloga kao prekursora („microbial mats“ - fototrofni biofilmovi). Prisustvo C<sub>28</sub> hopana, uz skoro 5 puta veću obilnost C<sub>29</sub> αβ hopana u odnosu na C<sub>30</sub> homolog, te veća obilnost C<sub>22</sub> u odnosu na C<sub>21</sub> triciklični terpan (tabela 21) ukazuju na ekstremnu karbonatno-evaporitnu sredinu taloženja organske supstance u kojoj su samo određene specifične bakterijske vrste mogle da opstanu i bujaju na račun izumiranja ostalih organizama, ali ipak nešto manje ekstremnu u odnosu na uzorak uzorak 12a-Simijova-2. U ovakvim uslovima algalna biomasa je znatno razgrađena, što se manifestuje kroz smanjen udeo C<sub>27</sub> regularnih sterana (slika 102; tabela 19), ali je sredina ipak bila nešto slabije redukciona jer su hopeni ostali očuvani i nisu podlegli hidrogenizaciji pri vrlo sličnom stepenu zrelosti. Slabija reduktivnost sredine ogleđa se i u nižem sadržaju TOC u odnosu na uzorak 26-Mišljen-2. Enormno povišeni odnosi S i R epimera C<sub>31</sub> i C<sub>32</sub> homohopana, kao i u uzorku trijasa 3c-Župa-2 (trijas) i krede 26-Mišljen-2 (tabela 21) posledica su poznatih anomalija u raspodelama sterana i hopana tipičnim za izrazito karbonatno-evaporitne sredine.

#### *16b-Bogdašići-2 (kreda)*

Raspodela *n*-alkana, praćena znatnom dominacijom hopena i hopana u alifatičnoj frakciji (slike 100 i 105; tabela 20) takođe ukazuje na dominantno poreklo bitumena od mikrobnih taloga. Ovaj uzorak sadrži najviši procenat steroidnih biomarkera, predstavljenih steranima, monoaromatičnim steranima i njihovim metilderivatima u alifatičnoj frakciji (slika 105; tabela 20), što ukazuje na bolje očuvanje algalne organske supstance u poređenju sa drugim uzorcima kredne stratigrafske pripadnosti. U ovom uzorku, kao i u uzorcima 17-Pridvorci-2 i 18b-Todorići-2 identifikovane su serija alkilil-metil tofena i tiofenohopani (slika 105; tabela 20), što je indicacija većeg sadržaja sumpora i verovatno većeg učešća sulfato-redukujućih bakterija u prekursorskoj biomasi. Organska supstanca je taložena u redukcionoj do prelaznoj marinskoj sredini (slike 102, 104).

#### *16c-Bogdašići-2 (kreda)*

Ovaj uzorak pokazuje sličnosti sa prethodnim uzorkom (slike 100-104; tabele 18-21). Glavna razlika ogleđa se u nižem sadržaju sumpora (u TIC-u alifatične frakcije prisutni su tiofenohopani, ali ne i serija alkilil-metil tofena), nižem sadržaju steroidnih i hopanoidnih biomarkera, dok je zastupljenost alkana i metilalkana veća (slika 105; tabela 20). Izneta zapažanja ukazuju na veći doprinos cijanobakterija i manji udeo sulfato-redukujućih bakterija u prekursorskoj biomasi. Taloženje organske supstance odvijalo se u prelaznoj do oksidacionoj sredini. Oksičniji uslovi

omogućili su bržu produkciju organske supstance, ali i njenu bržu biodegradaciju, što se manifestuje kroz smanjenu obilnost steranskih biomarkera u poređenju sa uzorkom 16b-Bogdašići-2.

#### *14-Čepelica-2 (kreda)*

Ovaj uzorak pokazuje najveće razlike u odnosu na sve ostale uzorke kredne stratigrafske pripadnosti. Karakteriše se najvišim sadržajem *n*-alkana i metilalkana u alifatičnoj frakciji i najnižim procentom policikličnih steranskih i terpanskih biomarkera (slika 105; tabela 20). Izrazita dominacija nižih *n*-alkana u odnosu na više (slika 100; LHCPI =14,67;) uz najkraću srednju dužinu *n*-alkana opsega C<sub>16</sub> do C<sub>33</sub> od 18,16 (tabela 18), kao i raspodela regularnih sterana (slika 102; tabela 19) nedvosmisleno ukazuju na dominaciju akvatičnih organizama i taloženje organske supstance u morskoj sredini. Navedene razlike u biomarkerskim distribucijama posledica su razlike u redoks potencijalu sredine, jer je ovaj uzorak taložen u oksidacionoj sredini, što je omogućilo intenzivno bujanje aerobnih organizama (tabele 18 i 21). Brža produkcija organske supstance, ali i njena brža degradacija rezultovali su time da je sadržaj organskog ugljenika (TOC) sličan kao i u ostalim uzorcima krede.

#### *15c-Čepelica-2 (kreda)*

Raspodela biomarkera i u ovom uzorku, koja se karakteriše izrazitom dominacijom 17(21) hopena u alifatičnoj frakciji, znatnom dominacijom nižih u odnosu na više *n*-alkane te prisustvom metilalkana ukazuje na dominaciju mikrobnih taloga u prekursorskom materijalu (slike 100 i 105; tabele 18, 20). U poređenju sa prethodnim uzorkom sadržaj sumpora je nešto veći, što se manifestuje kroz nešto veći sadržaj hopana sa tiofenskim prstenom, ali je udeo sumpornih jedinjenja niži u poređenju sa uzorcima 17-Pridvorci-2, 18b-Todorići i 16b-Bogdašići (slika 105, tabela 20). Organska supstanca je taložena u morskoj blago oksidacionoj sredini.

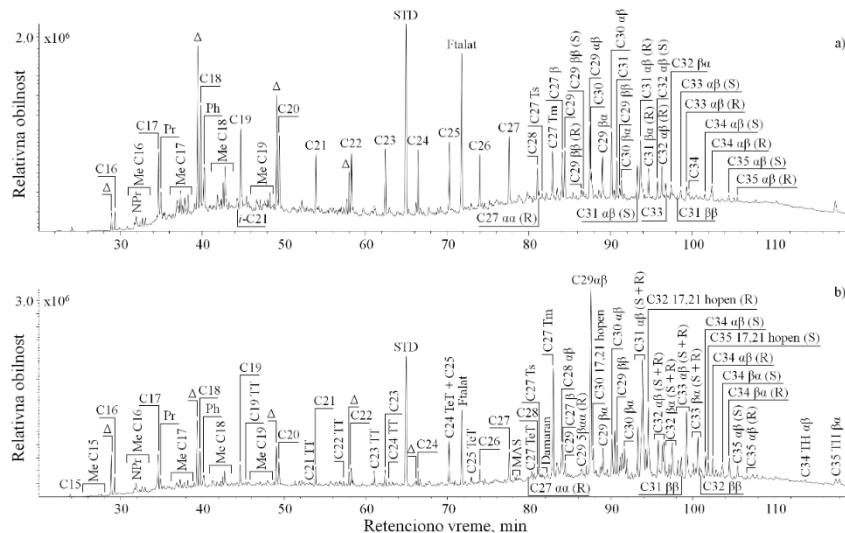
#### *Uzorak 20e-Gornja Meka Gruda (kreda)*

Biomarkerske raspodele u ovom uzorku - domigriranog bitumena, kao i u uzorku 26-Miljen-2, ukazuju na gotovo potpunu dominaciju vrlo specifične bakterijske biomase koja se manifestuje kroz činjenicu da 70 % alifatične frakcije čine hopani sa  $\alpha\beta$  i  $\beta\alpha$  konfiguracijom uz izrazitu dominaciju  $\alpha\beta$  izomera (slika 105, tabela 20), dok se u TIC-u aromatične frakciji, jedino mogu detektovati benzohopani. Primenom specifičnih fragmentograma jona jedino se mogu zapaziti još fenantren i metilfenantreni, ali u tragovima. Dominacija nižih *n*-alkanskih homologa (slika 100; tabela 18), te odsustvo sterana (prisutni su samo monoaromatični sterani i njihovi metilderivati) ukazuje na dominaciju bakterijske biomase i izraženu degradaciju algalne biomase od strane bakterija. Prisustvo C<sub>28</sub> hopana, uz 9 puta veću obilnost C<sub>29</sub>  $\alpha\beta$  hopana u odnosu na C<sub>30</sub> homolog, te veća obilnost C<sub>22</sub> u odnosu na C<sub>21</sub> triciklični terpan (tabela 21) ukazuju na ekstremnu karbonatno-evaporitnu sredinu taloženja organske supstance u kojoj su samo određene specifične bakterijske vrste mogle da opstanu i bujaju na račun izumiranja ostalih organizama. Sumporna organska jedinjenja ovde nisu detektovana, čak ni uz primenu specifičnih jonskih *m/z* fragmentograma. Enormno povišeni odnosi S i R epimera C<sub>31</sub> i C<sub>32</sub> homohopana (tabela 21), posledica su poznatih anomalija u raspodelama sterana i hopana tipičnim za izrazito karbonatno-evaporitne sredine.

#### *Uzorak 12a-Simijova-2*

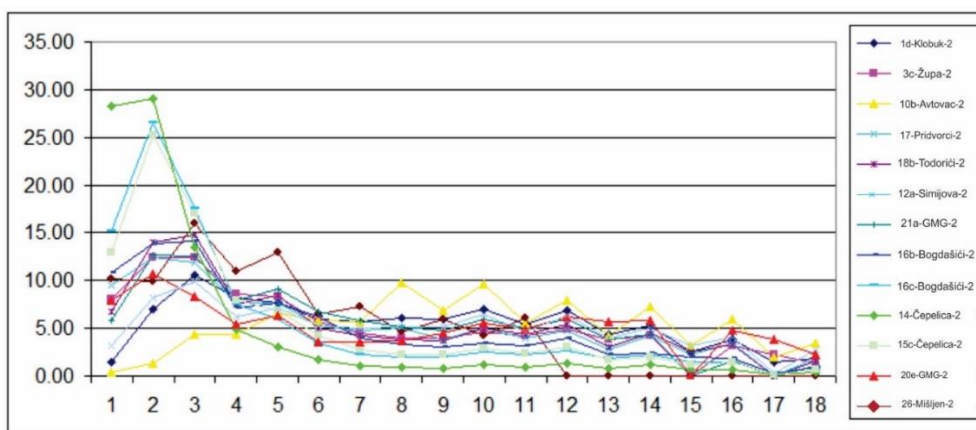
Prema kvantitativnoj zastupljenosti biomarkera u TIC-u alifatične frakcije ovaj uzorak je veoma sličan uzorku 15c-Čepelica (Slika 105; tabela 20). Tipična je pre svega dominacija 17(21)-hopena koja uz obilne hopane, dominaciju nižih *n*-alkana i prisustvo metilalkana ukazuje na mikrobne taloge kao osnovni prekursorski materijal. Ono što ovaj uzorak razlikuje od ostalih uzoraka kredne

starosti je veća obilnost viših *n*-alkana, koji se u fragmentogramu jona *m/z* 71 mogu jasno detektovati čak do C<sub>37</sub> homologa i izražena dominacija C<sub>31</sub> homologa u raspodeli C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> αβ-homohopana. Navedeni rezultati obično su indicija doprinosa suvozemne biljne biomase i manje reduktivnosti sredine, ali sagledavajući sve ostale biomarkerske karakteristike može se pretpostaviti da je suvozemna biljna biomasa i alohtonog porekla.

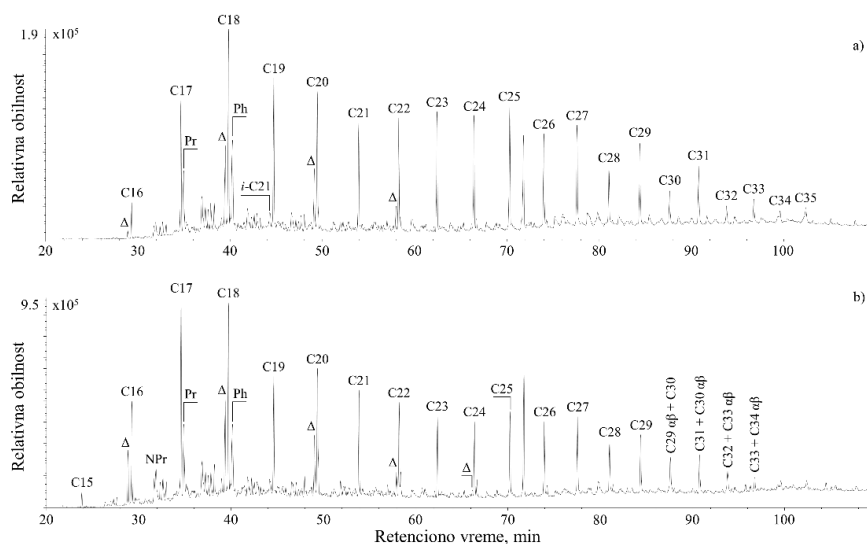


Slika 99. TIC frakcije alifatičnih ugljovodonika (eng., Total Ion Current, TIC, hromatogram ukupne jonske struje) uzoraka 1d- Klobuk (trijas) (a) i 21a - Gornja Meka Gruda (b).

**Legenda:** *n*-alkani i metilalkani su označeni prema ukupnom broju C-atoma u molekulu; Δ – terminalni *n*-alken sa istim brojem C-atoma kao susedni *n*-alkan; NPR – norpristan; Pr – pristan; Ph – fitan; *i* – regularni izoprenoid; TT – triciklični terpan; Me – metil; TeT – tetraciklični terpan; STD – standard (deuterisani *n*-tetrakozan); MAS – monoaromatični steran; Tm – C<sub>27</sub>17α(H) 22,29,30-trisnorhopan; Ts – C<sub>27</sub>18α(H) 22,29,30-trisnorneohopan; C<sub>29</sub>Ts – C<sub>27</sub>18α(H) 30-norneohopan; αα označava konfiguraciju vodikovih atoma na C-14 i C-17 u molekulu sterana; αβ, βα i ββ označavaju konfiguracije vodikovih atoma na C-17 i C-21 u molekulu hopana; R i S označavaju apsolutnu konfiguraciju na C-20 u molekulu sterana, i na C-22 u molekulu tricikličnih terpana i hopana; TH – tiofenohopan; brojevi ispred TT, TeT, sterana, hopana, hopena i tiofenohopana, odnosno posle „i“ označavaju ukupan broj C-atoma u molekulu.



Slika 100. Procenti *n*-alkana C<sub>16</sub>-C<sub>33</sub> u ispitivanim uzorcima (izračunato na osnovu tipičnog fragmentograma jona *m/z* 71 alifatične frakcije). Broj 1 na dijagramu odgovara homologu C<sub>16</sub>, a broj 18 homologu C<sub>33</sub>. Za uzorake od 1d-Klobuk-2 do 26-Mišljen-2 redom kao u tabelama. Alkani sa manje od 16-C atoma su isključeni zbog isparavanja, a sa više od C<sub>33</sub> zbog odsustva ili koeluiranja sa hopanima u pojedinim uzorcima.



**Slika 101.** Raspodele *n*-alkana u uzorcima 1d-Klobuk (a) i 21a- Gornja Meka Gruda (b) (hromatogrami jona *m/z* 71 alifatične frakcije).

*Legenda:* Oznake skraćenica su date u legendi slike 99. Neobeleženi pik između C<sub>25</sub> i C<sub>26</sub> *n*-alkana je ftalat (primesa iz plastične ambalaže), koji odgovara piku ftalata označenom u TIC (Slika 99).

**Tabela 18.** Vrednosti parametara izračunatih iz raspodele *n*-alkana i izoprenoida.

Stratigrafska pripadnost	Uzorak	<i>n</i> -Alkanski maksimum	LHCPI	CPI	ACL	Pr/Ph	Pr/Ph*	Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>
				(C <sub>16</sub> -C <sub>34</sub> )	(C <sub>16</sub> -C <sub>33</sub> )				
Trijas	1d-Klobuk-2	<i>n</i> -C <sub>18</sub>	1.55	1.16	23.19	0.56	0.56	0.87	0.83
	3c-Župa-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub> ; <i>n</i> -C <sub>18</sub>	2.58	1.12	21.76	0.69	0.69	0.76	0.85
Jura	10b-Avtovac-2	<i>n</i> -C <sub>23</sub> ; <i>n</i> -C <sub>25</sub>	0.52	1.41	24.84	0.31	0.31	0.57	0.47
Kreda	17-Pridvorci-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub> ; <i>n</i> -C <sub>18</sub>	2.72	1.19	21.71	0.76	0.76	0.74	0.84
	18b-Todorići-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub> ; <i>n</i> -C <sub>18</sub>	2.81	1.12	21.72	0.7	0.7	0.93	0.97
	12aSimijova-2	<i>n</i> -C <sub>18</sub>	1.6	1.19	23.11	0.79	0.34	0.95	0.72
	21a-Gornja Meka Gruda-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub> ; <i>n</i> -C <sub>18</sub>	2.33	1.16	21.65	0.68	0.68	0.51	0.82
	16b-Bogdašići-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub> ; <i>n</i> -C <sub>17</sub>	4.13	1.03	20.83	0.8	0.8	0.77	0.81
	16c-Bogdašići-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub>	7.67	1.23	19.6	1.48	1.48	0.83	0.63
	14-Čepelica-2	<i>n</i> -C <sub>16</sub> ; <i>n</i> -C <sub>17</sub>	14.67	1.41	18.16	2.23	2.23	0.71	0.52
	15c-Čepelica-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub>	7.43	1.23	19.77	1.16	1.16	0.69	0.7
	20e-Gornja Meka Gruda-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub> ; <i>n</i> -C <sub>18</sub>	1.38	1.16	23.02	1.02	0.35	0.6	0.74
	26-Mišljen-2	<i>n</i> -C <sub>17</sub> ; <i>n</i> -C <sub>18</sub>	N.O.	0.69	20.03	1.03	0.34	1.31	0.51

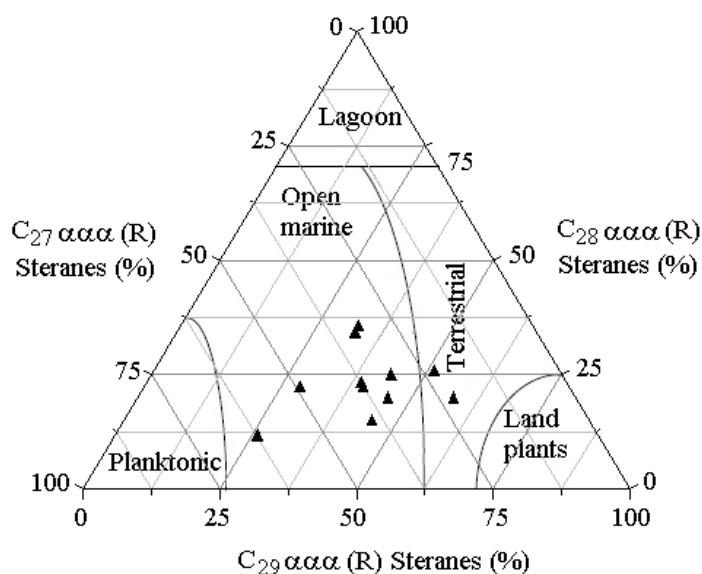
LHCPI – Low vs. High Carbon Preference Index,  $LHCPI = (n-C_{17} + n-C_{18} + n-C_{19}) / (n-C_{27} + n-C_{28} + n-C_{29})$ ;

CPI – Carbon Preference Index;

$CPI (C_{16}-C_{34}) = 1/2 \times [\sum_{\text{neparni}}(n-C_{17} - n-C_{33}) / \sum_{\text{parni}}(n-C_{16} - n-C_{32}) + \sum_{\text{neparni}}(n-C_{17} - n-C_{33}) / \sum_{\text{parni}}(n-C_{18} - n-C_{34})]$ ;

*n*-C<sub>x</sub> označava *n*-alkanski homolog, x označava broj C-atoma;

ACL – Average Chain Length; Pr – Pristan; Ph – Fitan. \* - uključujući i nezasićene pristene i fitene u uzorcima koji ih sadrže: 6.12A Simijova 12a Kreda, 12.20E Meka Gruda 20e Kreda i 13.M Mišljen Kreda. N.O. – Nije određeno zbog odsustva viših *n*-alkana.



**Slika 102.** Triangularni dijagram koji pokazuje raspodelu  $C_{27}$ - $C_{29}$  regularnih  $\alpha\alpha\alpha(R)$ -sterana (vrednosti parametara date su u tabeli 3, izračunato na osnovu tipičnog fragmentograma jona  $m/z$  217 alifatične frakcije).

$C_{27}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$  steran (%) =  $100 \times C_{27} 14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-steran} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29}) 14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-sterani}$ ;

$C_{28}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$  steran (%) =  $100 \times C_{28} 14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-steran} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29}) 14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-sterani}$ ;

$C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$  steran (%) =  $100 \times C_{29} 14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-steran} / \Sigma(C_{27}\text{-}C_{29}) 14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-sterani}$ ;

$\alpha\alpha\alpha$  označava konfiguraciju  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)$  na 5, 14 i 17 C-atomu, (R) označava konfiguraciju na 20 C-atomu u steranima.

**Tabela 19.** Vrednosti parametara izračunatih iz raspodele sterana.

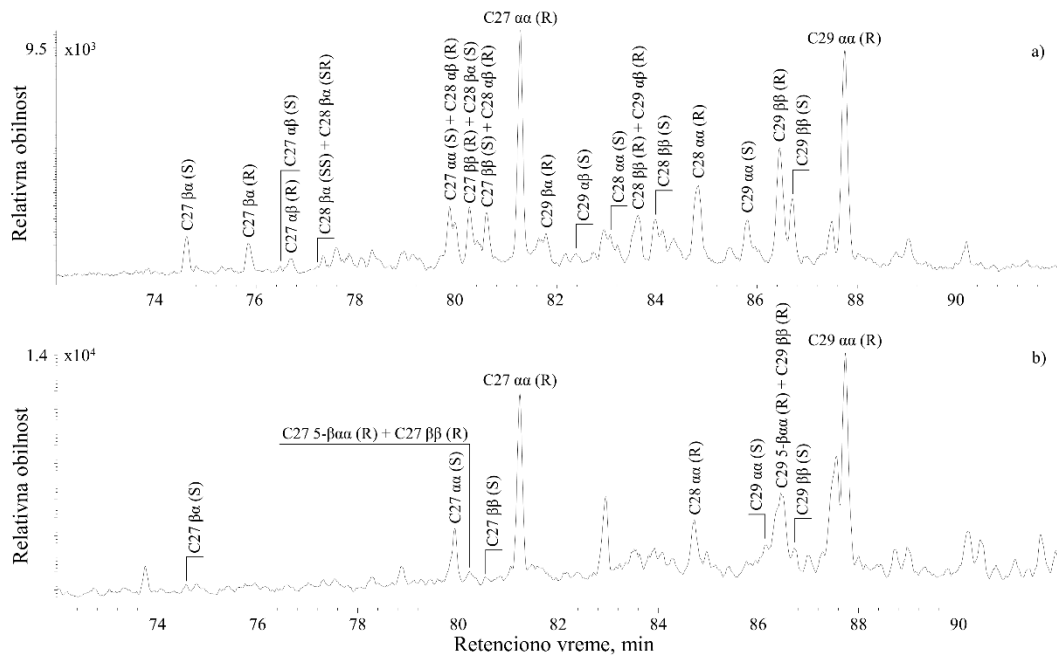
Stratigrafska pripadnost	Uzorak	$C_{27}$ $\alpha\alpha\alpha(R)$ steran (%)	$C_{28}$ $\alpha\alpha\alpha(R)$ steran (%)	$C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(R)$ steran (%)	$C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(S)/C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(S+R)$	$C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(S)/\alpha\alpha\alpha(R)$	$R_c$ ( $C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(S)/C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha(R)$ )	$C_{27}$ dia/( $C_{27}$ dia + $C_{27}$ steran)
Trijas	1d-Klobuk-2	37.74	22.05	40.21	0.21	0.26	0.46	0.13
	3c-Župa-2	31.3	24.71	43.99	0.3	0.43	0.54	0.04
Jura	10b-Avtovac-2	22.46	19.67	57.86	0.11	0.12	0.39	0.15
Kreda	17-Pridvorci-2	62.41	11.34	26.25	0.09	0.09	0.38	0
	18b-Todorići-2	49.33	22.05	28.62	0.11	0.12	0.39	0.05
	12a-Simijova-2	37.65	22.97	39.38	0.14	0.17	0.41	0
	21a-Gornja Meka Gruda-2	34.48	19.61	45.91	0.13	0.16	0.41	0.06
	16b-Bogdašići-2	33.29	34	32.71	0.1	0.11	0.39	0
	16c-Bogdašići-2	31.99	35.36	32.64	0.13	0.15	0.4	0.04
	14-Čepelica-2	39.86	14.67	45.48	0.14	0.16	0.41	0
	15c-Čepelica-2	23.13	25.52	51.35	0.11	0.13	0.39	0
	20e-Gornja Meka Gruda-2	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
26-Mišljen-2	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.	

$\alpha\alpha\alpha$  i  $\alpha\beta\beta$  označava konfiguraciju  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)$  i  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)$  na 5, 14 i 17 C-atomu, (S) i (R) označava konfiguraciju na 20 C-atomu u steranima;

$R_c$  ( $C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha(S)/C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$ ) – Izračunata refleksija vitrinita/huminita (calculated vitrinite/huminite reflectance) na osnovu steranskog odnosa  $C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha(S)/C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha(R)$ ,  $R_c = 0,49 \times C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha(S)/\alpha\alpha\alpha(R) + 0,33$ ;

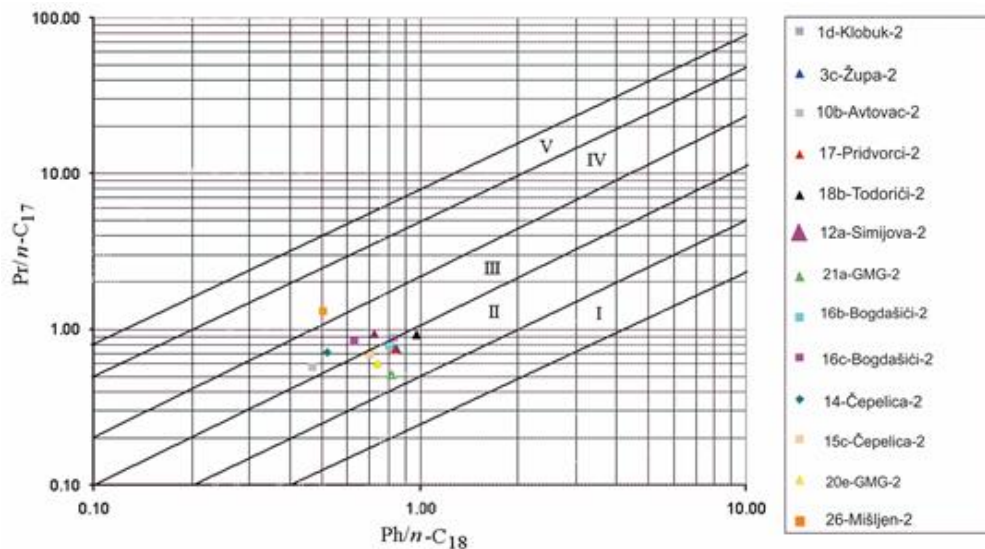
$C_{27}$  dia/( $C_{27}$  dia +  $C_{27}$  ster) =  $C_{27} 13\beta(H)17\alpha(H)20(S)\text{-diasteran} / (C_{27} 13\beta(H)17\alpha(H)20(S)\text{-diasteran} +$

$C_{27} 5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20(R)\text{-steran}$ ); N.O. – Nije određeno zbog odsustva sterana.



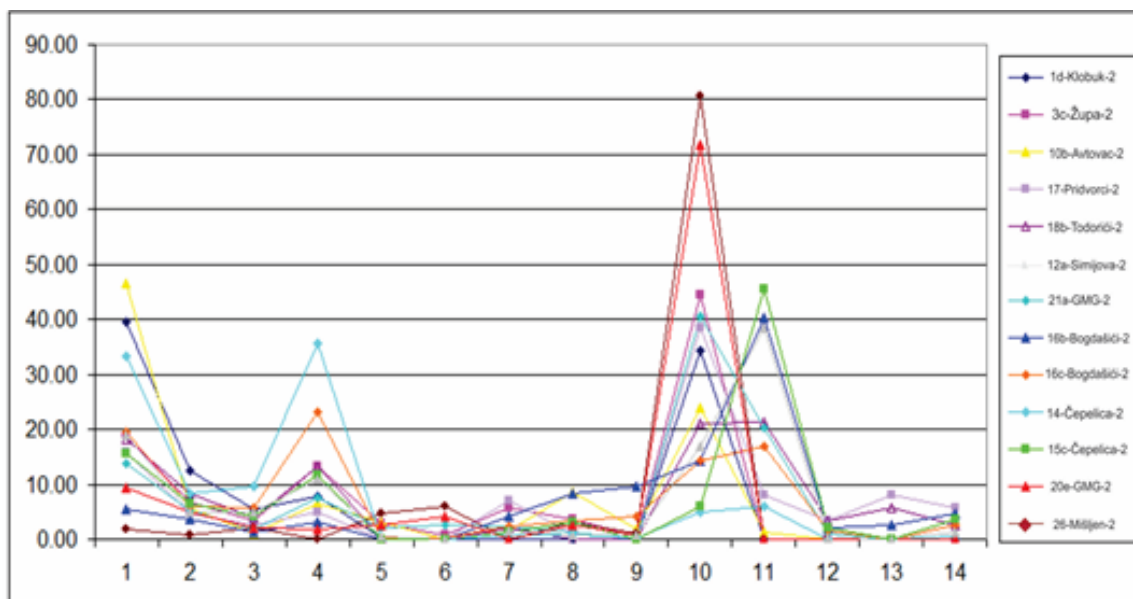
**Slika 103.** Raspodele sterana i diasterana u uzorcima 1d-Klobuk (a) i 21a-Gornja Meka Gruda (b) (hromatogrami jona  $m/z$  217 alifatične frakcije).

*Legenda:*  $\alpha\alpha$  i  $\beta\beta$  označavaju konfiguraciju vodonikovih atoma na C-14 i C-17 u molekulu sterana;  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$  označavaju konfiguraciju vodonikovih atoma na C-13 i C-17 u molekulu diasterana; R i S označavaju apsolutnu konfiguraciju na C-20 u molekulu sterana i diasterana; drugi, R i S koje se javljaju samo kod izomera  $C_{28}\beta\alpha$  diasterana označavaju apsolutnu konfiguraciju na C-24;  $5\beta$  označava konfiguraciju vodonikovog atoma na C-5 u molekulu sterana; u ostalim molekulima sterana, gde nema posebne oznake za C-5, konfiguracija vodonikovog atoma na C-5 je  $\alpha$ ; brojevi ispred sterana i diasterana označavaju ukupan broj C-atoma u molekulu.



**Slika 104.** Korelacioni dijagram odnosa izoprenoida pristana i fitana prema  $n$ -alkanima  $C_{17}$  i  $C_{18}$  ( $Pr/n-C_{17}$  i  $Ph/n-C_{18}$ ) koji ukazuje na poreklo i sredinu taloženja organske supstance (vrednosti parametara date su u tabeli 20, izračunato iz TIC-a alifatične frakcije).

I – organska supstanca akvatičnog porekla, redukciona sredina; II – organska supstanca mešovito akvatično-kopnenog porekla, redukciona i prelazna sredina; III – Tresetno ugljevit sredina; IV – organska supstanca suvozomnog porekla (više kopnene biljke), oksidaciona sredina.



**Slika 105.** Procentni sastav biomarkera u alifatičnoj frakciji (vrednosti su date u tabeli 20, izračunato iz TIC-a alifatične frakcije).

1 – n-alkani; 2 – n-alkeni; 3 – izoprenoidi; 4 – metilalkani; 5 – triciklični terpani; 6 – tetraciklični terpani; 7 – sterani; 8 – monoaromatični sterani; 9 – metilmonoaromatični sterani; 10 – hopani ( $\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\beta$ ); 11 – 17(21)-hopeni; 12 – damarani; 13 – alkilmethyltiofeni; 14 – hopani sa tiofenskim prstenom.

**Tabela 20.** Procentualna zastupljenost biomarkera u alifatičnoj frakciji.

Stratigrafska pripadnost	Uzorak	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Trijas	1d-Klobuk-2	39.42	12.37	5.49	7.92	0.36	0	0	0	0	34.44	0	0	0	0
	3c-Župa-2	18.66	6.64	3.34	13.37	2.98	0.77	5.82	3.52	0.45	44.44	0	0	0	0
Jura	10b-Avtovac-2	46.62	5.61	1.02	6.41	3.19	0	1.55	8.49	1.8	23.97	1.35	0	0	0
Kreda	17-Pridvorci-2	15.9	4.56	2.63	4.94	0	0	7.14	1.05	0	38.48	8.12	3.44	8.02	5.73
	18b-Todorići-2	18.1	8.29	3.82	13.36	0.25	0	2.05	0	0	20.97	21.36	3.48	5.73	2.6
	12a-Simijova-2	18.89	4.82	4.91	10.94	0.51	0	1.44	0.77	0.69	16.95	38.4	0.27	0	1.4
	21a-Gornja Meka Gruda-2	13.87	5.28	1.94	7.65	2.18	2.72	2.46	1.32	0	40.7	20.32	1.04	0	0.52
	16b-Bogdašići-2	5.53	3.57	1.34	3.25	0.06	0	4.19	8.29	9.5	14.41	40.41	2.21	2.67	4.58
	16c-Bogdašići-2	19.41	6.05	5.78	23.24	0.22	0.15	2.3	3.45	4.26	14.23	16.87	1.49	0	2.54
	14-Čepelica-2	33.29	8.28	9.72	35.64	0.06	0	0.82	0.79	0.14	4.83	5.88	0.09	0	0.45
	15c-Čepelica-2	15.67	6.55	4.22	11.68	0.12	0	1.36	3.09	0	5.96	45.57	2.02	0	3.76
	20e-Gornja Meka Gruda-2	9.29	4.86	1.96	1.78	2.72	4.14	0	2.55	0.81	71.91	0	0	0	0
	26-Mišljen-2	1.83	0.75	1.96	0	4.67	5.92	0	3.15	1.12	80.61	0	0	0	0

1 – n-alkani; 2 – n-alkeni; 3 – izoprenoidi; 4 – metilalkani; 5 – triciklični terpani; 6 – tetraciklični terpani; 7 – sterani; 8 – monoaromatični sterani;

9 – metilmonoaromatični sterani; 10 – hopani ( $\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\beta$ ); 11 – 17(21)-hopeni; 12 – damarani; 13 – alkilmethyltiofeni; 14 – hopani sa tiofenskim prstenom.



**Tabela 21.** Vrednosti parametara izračunatih iz raspodele tricikličnih terpana i hopana.

Stratigrafska pripadnost	Uzorak	C <sub>22</sub> TT / C <sub>21</sub> TT	C <sub>23</sub> TT / C <sub>24</sub> TT	C <sub>34</sub> αβ(S+R) / C <sub>35</sub> αβ(S+R)	C <sub>31</sub> αβ(S) / C <sub>31</sub> αβ(S+R)	C <sub>32</sub> αβ(S) / C <sub>32</sub> αβ(S+R)	C <sub>29</sub> αβ / C <sub>30</sub> αβ	C <sub>30</sub> βα / C <sub>30</sub> αβ
Trijas	1d-Klobuk-2	0	0.39	1.2	0.37	0.36	0.92	0.33
	3c-Župa-2	0.8	0.42	0.81	0.57	0.62	1.83	0.15
Jura	10b-Avtovac-2	0	0.52	1.07	0.18	0.21	0.62	0.46
Kreda	17-Pridvorci-2	0	N.O.	1.96	0.1	0.16	0.29	0.28
	18b-Todorići-2	0.65	0.4	1.42	0.21	0.26	0.75	0.27
	12a-Simijova-2	0.52	N.O.	1.19	0.14	0.23	0.77	0.42
	21a-Gornja Meka Gruda-2	1.02	0.32	0.96	0.57	0.55	4.74	0.47
	16b-Bogdašići-2	0	1.52	1.92	0.17	0.27	0.42	0.21
	16c-Bogdašići-2	0	1.66	3.04	0.21	0.28	0.49	0.23
	14-Čepelica-2	0	2.83	3.28	0.19	0.22	0.64	0.37
	15c-Čepelica-2	0	N.O.	1.42	0.27	0.17	0.84	0.36
	20e-Gornja Meka Gruda-2	1.03	0.29	0.94	0.52	0.67	9.14	0.54
26-Mišljen-2	1.03	0.29	0.94	0.52	0.68	9.74	0.55	

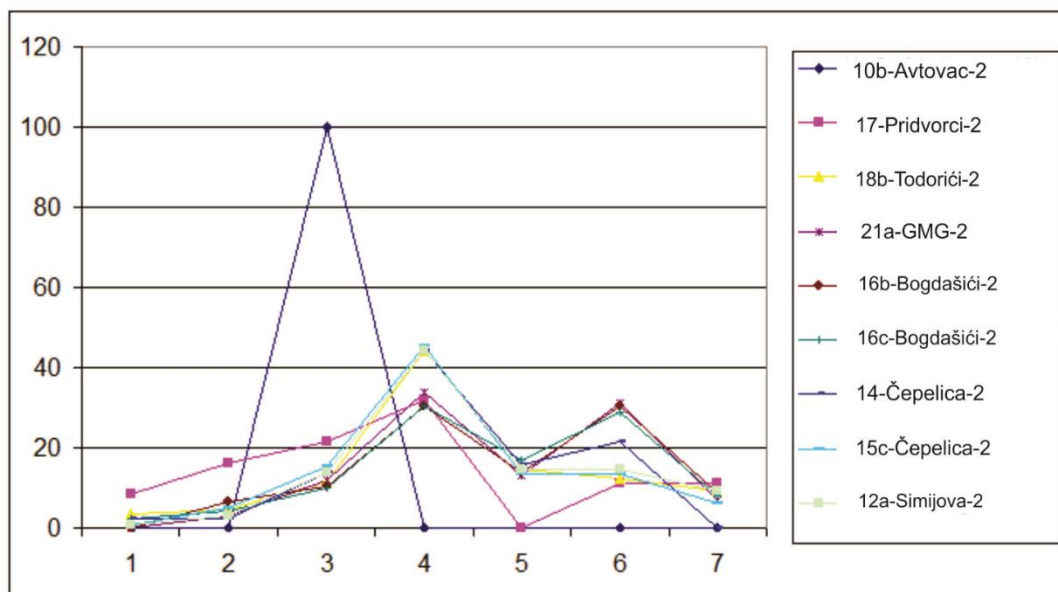
TT – triciklični terpan.

αβ i βα označava konfiguraciju 17α(H)21β(H) i 17β(H)21α(H) na 17 i 21 C-atomu u hopanima, (S) i (R) označava konfiguraciju na 22 C-atomu u hopanima;

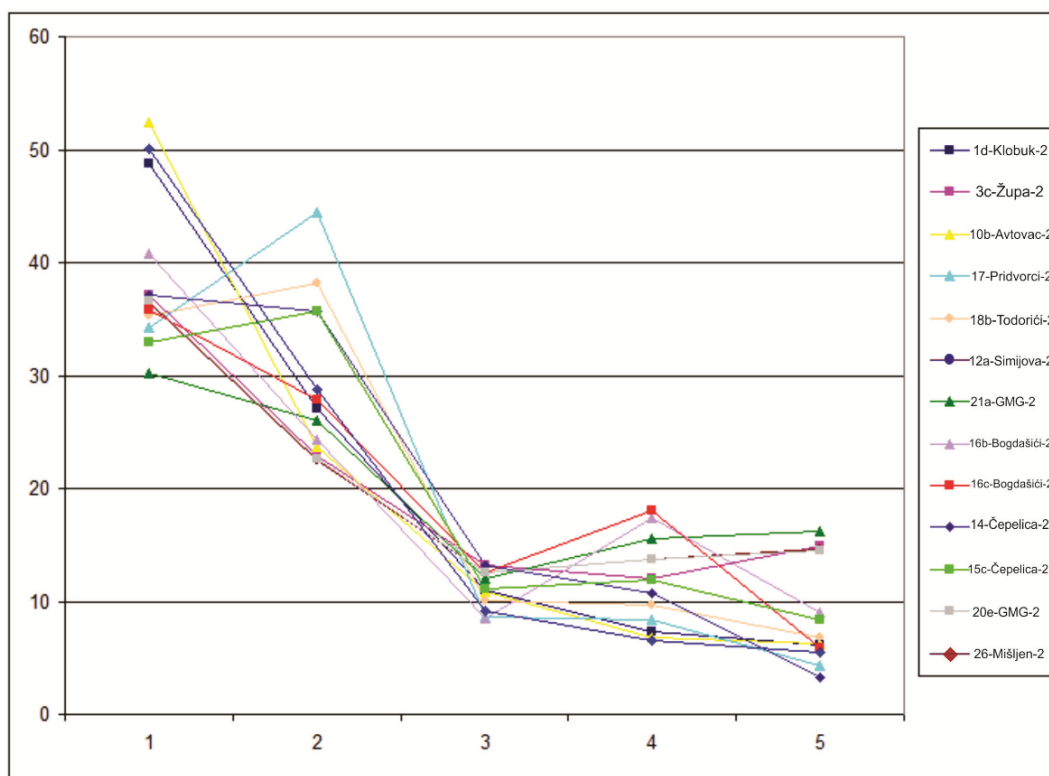
N.O. – Nije određeno zbog odsustva C23 i/ili C24 tricikličnog terpana.

Organsko-geohemijska ispitivanja bitumena 13 analiziranih uzoraka su potvrdila da je najzreliji uzorak 1d-Klobuk-2 (trijas), čija je ishodišna organska supstanca, prema geohemijskim parametrima, odgovara nivou rane katageneze.

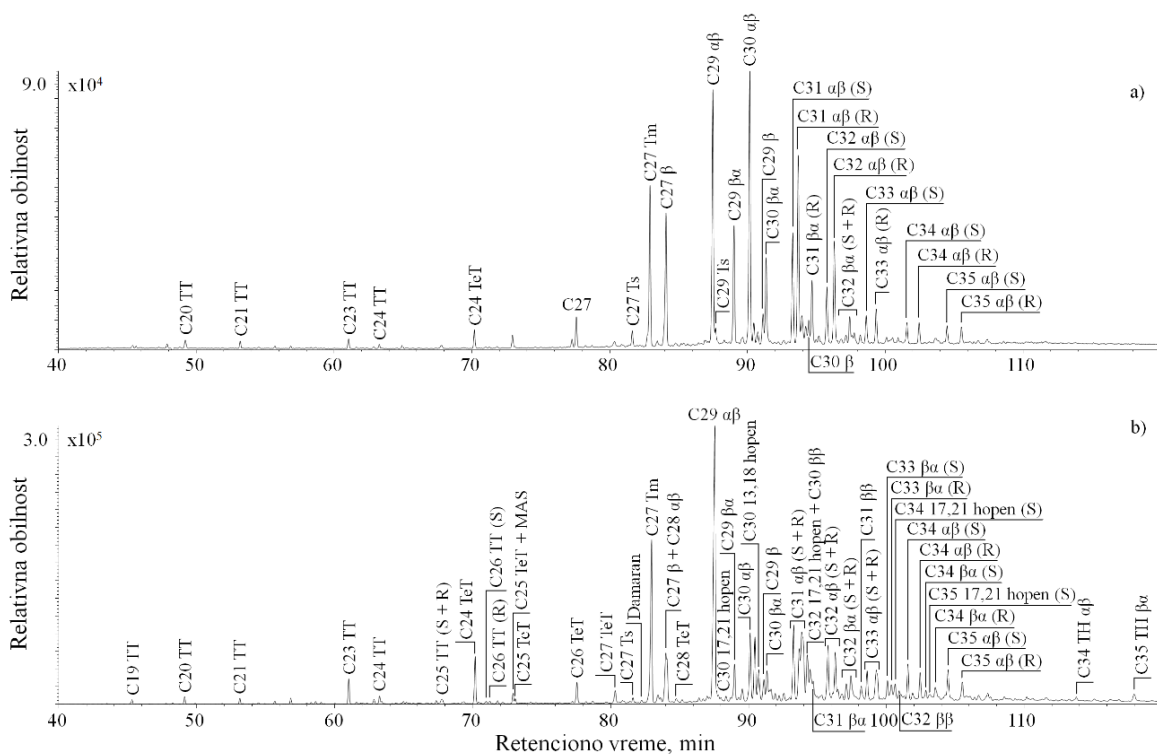
U TIC-u većine uzoraka zapažene su indikacije minimalnog stepena biodegradacije (1-2), budući da su *n*-alkani u TIC-u ipak prisutni. Niže obilnosti *n*-alkana TIC-ovima uzoraka 26-Mišljen-2, 16b-Bogdašići-2, 15c-Čepelica i 20e-Gornja Meka Gruda-2 mogu ukazati na **intenzivniju mikrobiološku razgradnju organske supstance** ili veće gubitke nižih homologa **usled evaporacije lakših ugljovodonika**.



**Slika 106.** Procenti 17(21)-hopena u ispitivanim uzorcima (izračunato iz TIC-a alifatične frakcije). Broj 1 na dijagramu odgovara homologu C<sub>27</sub>, broj 2 homologu C<sub>29</sub> i dalje do broja 7 redom do homologa C<sub>35</sub>.

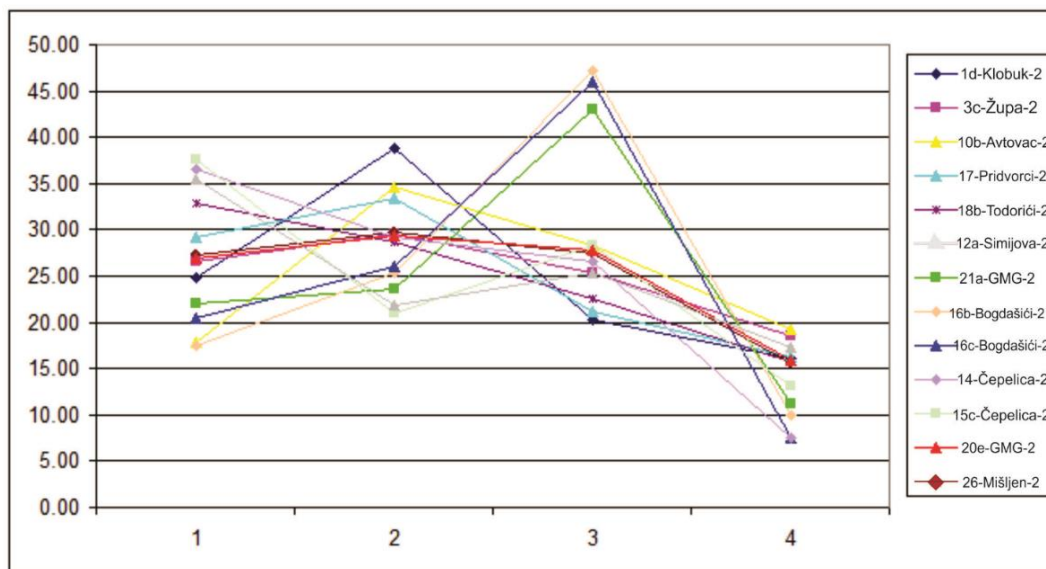


**Slika 107.** Procenti C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> αβ-homohopana (22R + 22S epimeri) u ispitivanim uzorcima (izračunato na osnovu tipičnog fragmentograma jona m/z 191 alifatične frakcije). Broj 1 na dijagramu odgovara homologu C<sub>31</sub>, a broj 5 homologu C<sub>35</sub>.

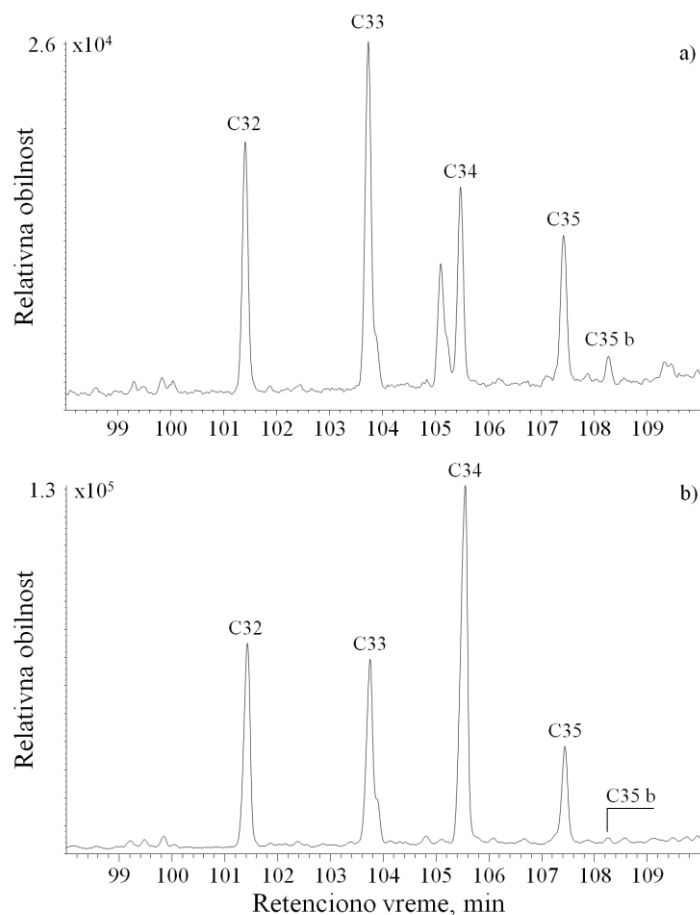


**Slika 108.** Raspodele hopanoida u uzorcima 1d-Klobuk (a) i 21a-Gornja Meka Gruda (b) (hromatogrami jona  $m/z$  191 alifatične frakcije).

**Legenda:** Oznake skraćenica su date u legendi slike 99.

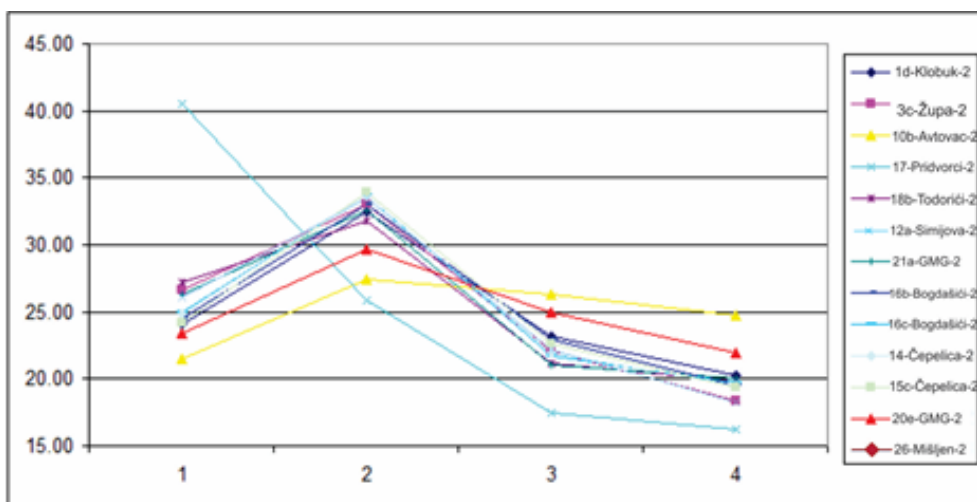


**Slika 109.** Procenti  $C_{32}$ - $C_{35}$  benzohopana u ispitivanim uzorcima (izračunato na osnovu tipičnog fragmentograma jona  $m/z$  191 aromatične frakcije). Broj 1 na dijagramu odgovara homologu  $C_{32}$ , a broj 4 homologu  $C_{35}$ .

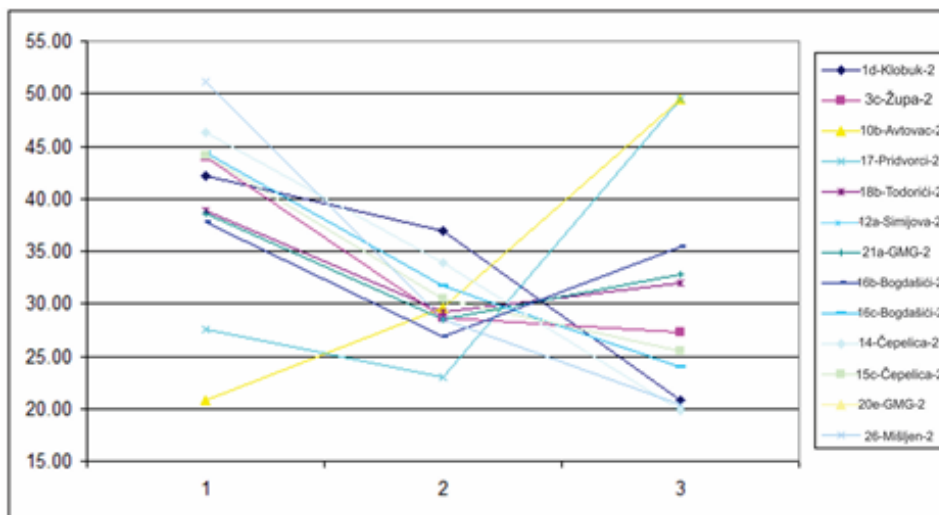


**Slika 110.** Raspodele regularnih benzohopana ciklizovanih na C-20 u uzorcima 1d-Klobuk (a) i 21a-Gornja Meka Gruda (b) (hromatogrami jona  $m/z$  191 aromatične frakcije).

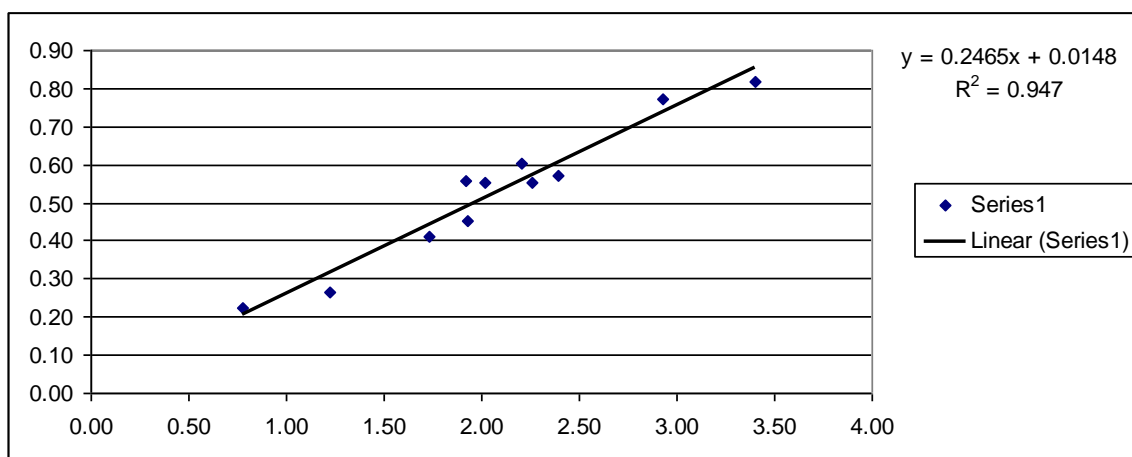
*Legenda:* Benzohopani su označeni prema ukupnom broju C-atoma u molekulu; C<sub>35b</sub> – C<sub>35</sub> 31-metilbenzohopan (Nytoft et al., 2016).



**Slika 111.** Procenti metilfenantrena (MP) u ispitivanim uzorcima (izračunato na osnovu tipičnog fragmentograma jona  $m/z$  192 aromatične frakcije). Broj 1 na dijagramu odgovara 3-MP, broj 2 – 2-MP, broj 3 – 9-MP, a broj 4 – 1-MP.



**Slika 112.** Procenti metildibenzotiofena (MDBT) u ispitivanim uzorcima (izračunato na osnovu tipičnog fragmentograma jona  $m/z$  198 aromatične frakcije). Broj 1 na dijagramu odgovara 4-MDBT, broj 2 – 2+3- MDBT, broj 3 –1- MDBT.



**Slika 113.** Dijagram zavisnosti odnosa fenantren/suma metilfenantrena i dibenzotiofen/suma metildibenzotiofena (izračunato na osnovu tipičnih fragmentograma jona  $m/z$  178, 192, 184 i 198 aromatične frakcije).

## 7. TERMIČKA ZRELOST ORGANSKE SUPSTANCE

Analiza termičke zrelosti organske supstance izvršena na osnovu rezultata dobijenih merenjem refleksije vitrinita, kao izuzetno pouzdanog pokazatelja stepena maturacije, pokazuje da se svi analizirani uzorci mezozojske starosti nalaze na početnom stadijumu katageneze, dok se sedimenti paleogena i neogena na osnovu nižih vrednosti refleksija huminita odlikuju dijagenetskim stadijumom.

Parametar  $T_{max}$  iz pirolize Rock-Eval ne predstavlja uvek pouzdan pokazatelj pri proceni termičke zrelosti. Kod razmatranja niskih vrednosti  $T_{max}$  kao bitna pojava uzima se oblik pirolitičke krive u domenu pika S2 (stvaranje dodatnih pikova ispred pika S2) koja može da ukáže na poremećaj izazvan preklapanjem krivih S1 i S2. Kao posledica ovakvog oblika krive smatra se prisustvo bitumena koji snižavaju realne vrednosti parametra  $T_{max}$ . Clementz (1979) je prvi zapazio da bitumen i teške frakcije nafte (asfalteni) destiluju tek na temperaturama od 350 do 450 °C što dovodi do širenja pika S2 i snižavanja vrednosti  $T_{max}$ . Kasnije su različiti eksperimenti (Tarrafa *et al.*, 1983) takođe ukazali na to da deo ugljovodonika ne mora biti oslobođen u potpunosti u piku S1 na temperaturi od 300 °C već u piku S2, što uvećava njegovu pravu vrednost, a samim tim utiče na snižavanje vrednosti parametra  $T_{max}$ . Tako se na primer ugljovodonici  $C_{24}H_{50}$  na atmosferskom pritisku odlikuju tačkom ključanja od 390 °C, pri čemu do njihovog oslobađanja ne dolazi na temperaturi od 300 °C, izraženom u piku S1 već prelaze u pik S2 (Ferris, 1955). To implicira da se slobodni ugljovodonici  $C_{24+}$  (bitumen, teške frakcije nafte, asfalteni) prisutni u steni, ne oslobađaju u potpunosti pri početnoj pirolizi (300°C) već ulaze u pik S2 pri čemu dolazi do povećanja vrednosti parametra HI, kao i do snižavanja vrednosti parametra  $T_{max}$  (Peters & Casa, 1994; Wilhelms *et al.*, 1991; Snowdan, 1995; Yang & Horsfield, 2020).

Pojedini autori (Di Primio *et al.*, 2000; Skeie *et al.*, 2004) smatraju da je osnova za procenu uticaja krekovanja bitumena na vrednost parametra  $T_{max}$  poznavanje kinetičkih karakteristika kerogena matične stene kao i samog bitumena, pri čemu su različita istraživanja pokazala da kinetička svojstva naftnih bitumena mogu biti izrazito slična onima koja odlikuju kerogen matične stene (Lehne & Dieckman, 2007b). Međutim, u slučaju kada se organska materija odlikuje kerogenom tipa IIS, bitumen prisutan u matičnoj steni je znatno labilniji što dovodi do pomeranja vrednosti parametra  $T_{max}$  ka izrazito niskim temperaturama (Lehne & Dieckman, 2007a).

Sagledavanjem stepena zrelosti organske supstance na osnovu izmerenih refleksija vitrinita zaključuje se da se ispitivani sedimenti trijasa, kao što je već navedeno, nalaze na stadijumu katageneze („naftni prozor“ > 0,50 % Rr) sa refleksijama vitrinita u rasponu od 0,58 do 0,78 % Rr. Srednja refleksija vitrinita svih 5 analiziranih uzoraka trijasa iznosi 0,67 % Rr. Vrednosti parametra  $T_{max}$  analiziranih trijaskih uzoraka kreću se u opsegu od 404 do 439 °C. U pogledu korelacije vrednosti izmerenih refleksija i vrednosti  $T_{max}$  zapaža se srazmernost ova dva parametra samo kod uzoraka 1d-Klobuk ( $T_{max}$  - 439 °C: 0,78 % Rr) i 1b-Klobuk ( $T_{max}$  - 432 °C; 0,58 % Rr). Preostala tri analizirana uzorka trijasa sa refleksijama od 0,73 % Rr (4-Sušica-Jazina), 0,66 % Rr (3c-Župa) i 0,62 % Rr (3f-Župa) karakterišu se niskim vrednostima  $T_{max}$  od 428 °C, 421 °C i 425 °C, koje ne odgovaraju vrednostima izmerenih refleksija.

Ispitivane uzorke jure odlikuju vrednosti izmerenih refleksija od 0,58 do 0,65 % Rr koje prema maturacionom nivou pokazuju rani stadijum katageneze. Srednja vrednost refleksije vitrinita svih analiziranih uzoraka jure iznosi 0,62 % Rr. Na osnovu vrednosti  $T_{max}$  većina jurskih sedimenata se nalazi u nezrelom stadijumu ( $T_{max}$  od 414 do 431 °C), dok se tri uzorka kod kojih se  $T_{max}$  kreće od 434 do 460 °C (7-Necvijeće; 7d-Necvijeće; 11-Avtovac) nalaze na početnom stadijumu zrelosti. Na osnovu korelacija vrednosti refleksije vitrinita i parametra  $T_{max}$  zapaža se nesrazmernost kod jurskih uzoraka sa područja Avtovca zbog izrazito niskih vrednosti  $T_{max}$  od 420 °C i 424 °C, dok dva uzorka sa lokaliteta Necvijeće karakterišu početna zrelost sa vrednošću  $T_{max}$  od 434 °C (7-Necvijeće) kao i  $T_{max}$  od 448 °C (7d-Necvijeće) - kojim je dodatno potvrđen stadijum katageneze.

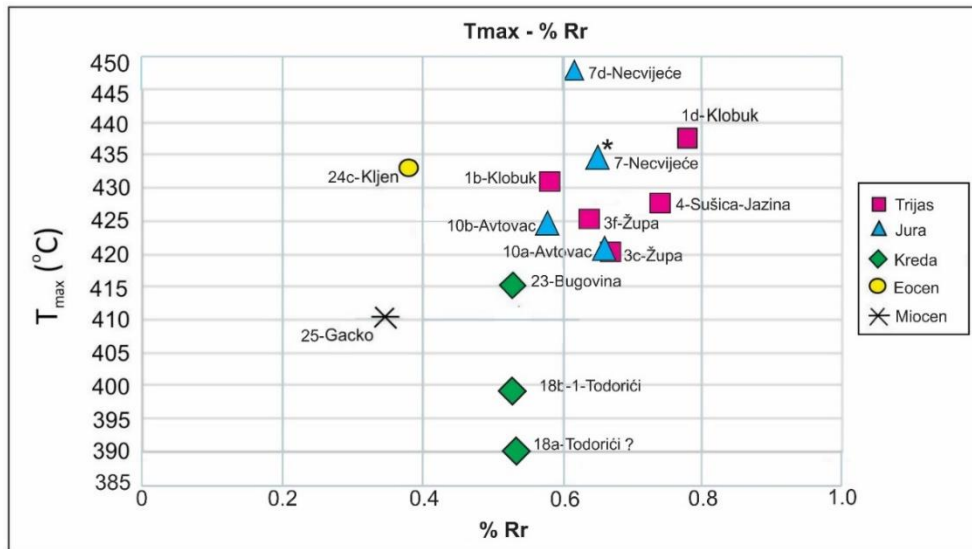
Analizirani kredni sedimenti prema izmerenim refleksijama nalaze se na početku stadijuma katageneze sa vrednošću od 0,53 do 0,54 % Rr pri čemu ih odlikuju izrazito niske vrednosti  $T_{max}$  od 399 do 415 °C što nije srazmerno izmerenim refleksijama. Srednja refleksija vitrinita ispitivanih uzoraka ove stratigrafske jedinice iznosi 0,54 % Rr.

Uzorci kenozojske starosti 24c-Kljen (eocen) i 25-Gacko (miocen) pokazuju dobru korelaciju između srednjih vrednosti refleksije huminita i parametra  $T_{max}$ . Nivo zrelosti kenozojskih uzoraka odgovara dijagenetskom stadijumu koji se karakteriše refleksijom od 0,38 % i vrednošću  $T_{max}$  od 433 °C za uzorak eocena i refleksijom od 0,34 % Rr i  $T_{max}$  od 411 °C za lignit Gacka.

Uporednom analizom rezultata refleksije vitrinita i parametra  $T_{max}$  (tabela 22) iz pirolize Rock-Eval zaključuje se da  $T_{max}$  kod većine analiziranih mezozojskih uzoraka pokazuje niže vrednosti koje nisu srazmerne izmerenim refleksijama, posebno kod ispitivanih sedimenta kredne starosti (do 415 °C). Na slici 114 dat je dijagram odnosa vrednosti parametra  $T_{max}$  kao i izmerenih refleksija vitrinita za 23 analizirana uzorka istočne Hercegovine.

**Tabela 22.** Uporedni prikaz vrednosti  $T_{max}$  i izmerenih refleksija vitrinita.

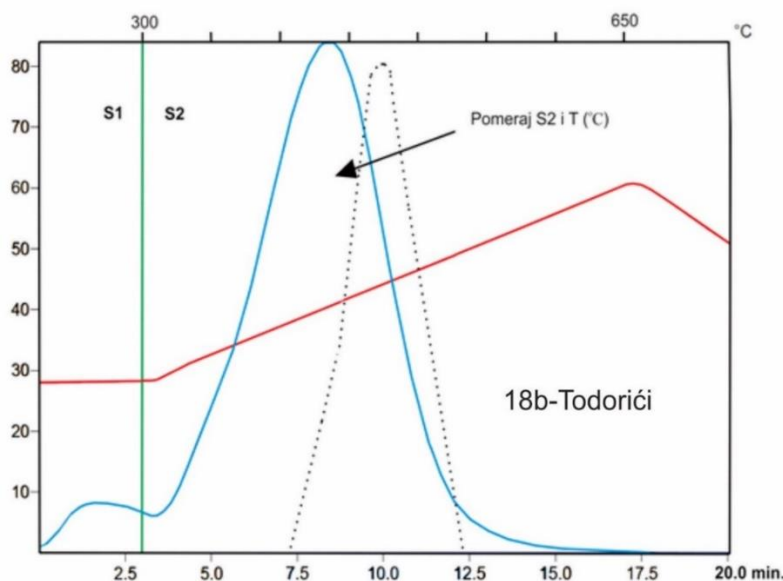
Red. br.	Oznaka uzorka	Stratigrafska pripadnost	$T_{max}$ (°C)	% Rr
1	1b-Klobuk	Trijas-karn	432	0,58
2	1d-Klobuk	Trijas-karn	439	0,78
3	5d-Sušica-Jazina	Trijas-karn	428	0,73
4	3c-Župa	Trijas-karn	421	0,66
5	3f-Župa	Trijas-karn	425	0,62
6	10a-Avtovac	Jura-lijas	420	0,65
7	10b-Avtovac	Jura-lijas	424	0,58
8	7-Necvijeće	Jura-lijas	434	0,65*
9	7d-Necvijeće	Jura-lijas	448	0,62
10	12a-Simijova	Kreda-turon	422	-
11	14-Čepelica	Kreda-turon	419	-
12	15c-Čepelica	Kreda-turon	423	-
13	16b-Bogdašići	Kreda-turon	413	-
14	16c-Bogdašići	Kreda-turon	414	-
15	18a-Todorići	Kreda-turon	390	0,54
16	18b-Todorići	Kreda-turon	397	-
17	18b-1-Todorići	Kreda-turon	399	0,54
18	17-Pridvorci	Kreda-turon	394	-
19	20a-Gornja Meka Gruda	Kreda-turon	428	-
20	21a-Gornja Meka Gruda	Kreda-turon	425	-
21	23-Bugovina	Kreda-turon	415	0,53
22	24c-Kljen	Paleogen-eocen	433	0,38
23	25-Gacko	Neogen-miocen	411	0,34



**Slika 114.** Dijagram odnosa vrednosti  $T_{max}$  i izmerenih refleksija vitrinita za uzorke istočne Hercegovine.

Kao što je već prikazano, uzorci trijasa, jure i krede na osnovu izmerenih refleksija ukazuju na početni stadijum katageneze sa opsegom vrednosti od 0,53 do 0,78 % Rr što je u skladu sa ranije dobijenim rezultatima naftne kompanije „Amoko“ koja je na području istočne Hercegovine vršila istraživanja 1989. godine i kompanije „Jadran-Nafagas“ koja je obavila istraživanja 2016. godine.

Analizom Rock-Eval pirolitičkih krivi (S1 i S2) mezozojskih uzoraka istočne Hercegovine i njihovog oblika (na 300 °C) utvrđeno je da većina ispitivanih uzoraka sadrži slobodne ugljovodonike (bitumen) koji je termički otporniji, tako da ne destiluje na 300 °C. Iz toga proizilazi da je refraktorni bitumen povećao i proširio vrh pika S2 u njegovom nižem temperaturnom opsegu od 300-400 °C (slika 115). Pretpostavlja se da su pri tom više temperature neophodne za razgradnju bitumena verovatno rezultirale delimičnim preklapanjem krivih S1 i S2, usled čega dolazi i do smanjenja vrednosti parametra  $T_{max}$  kod analiziranih uzoraka istočne Hercegovine, posebno kredne starosti. Dakle preostali generativni potencijal u većini ispitivanih uzoraka rezultat je ne samo razgradnje kerogena, već i krekovanja bitumena.



**Slika 115.** Pirolitička kriva za uzorak turona 18b-Todorići ( $T_{pik}$ -435 °C;  $T_{max}$ -397 °C). Primetan je širok pik vrha S2 i anomalno nizak  $T_{max}$ .



Opšti zaključak koji se može izvesti je da početna temperatura od 300 °C nije dovoljna za dobijanje tačnih vrednosti parametra S1, a samim tim i parametra S2 iz površinskih uzoraka istočne Hercegovine sa sadržajem refraktornog bitumena, kao termički otpornijeg. Dakle, izloženost površinskim uslovima uzoraka dovodi do smanjenja pravih vrednosti parametra S1 (samim tim i parametra PI, MI; u manjoj meri i TOC) kao i vrednosti parametra  $T_{max}$ , dok nasuprot tome dolazi do povećanja generativnog potencijala izraženog u piku S2 kao i vodoničnog indeksa (kod krednih uzoraka i do 827 mg HC/g TOC). Takođe, na osnovu urađene ekstrakcije utvrđeno je da veštačko povećanje parametra S2 usled krekovanja bitumena iznosi od 25-30 %, pa čak i više kod uzorka 20e-Gornja Meka Gruda-2 i uzorku 26-Mišljen-2 (uzorci sa akumuliranim bitumenom). Više temperature neophodne za krekovanje bitumena rezultiraju preklapanjem i delimičnim spajanjem krivih S1 i S2, pri čemu anomalne vrednosti parametra S2, kao što je već navedeno smanjuju vrednost  $T_{max}$ .

Visok sadržaj bitumena registrovan organsko-petrografskim proučavanjem disperzne organske supstance kao i organsko-geohemijskim analizama je posebno izražen u uzorcima jure i manjim delom trijasa, kao i krede. Za prisustvo bitumena u uzorcima jure pretpostavlja se da predstavlja rezultat njihove migracije iz trijaskih ili krednih sedimenata, dok je kod sedimenata trijasa i krede autohton.

Bitumen u sedimentima trijasa prema geohemijskim podacima kreće se u širokom rasponu od 13,77 do 205 mg/g TOC. Poreklo bitumena je mešovito, kopneno do morsko što je u skladu sa evidentnim prisustvom liptinita u analiziranim uzorcima posebno morskog alginita u uzorku 1d-Klobuk. Visok sadržaj asfaltena i NSO-jedinjenja od 88,3 do 91,6 % može predstavljati rezultat dugotrajne izloženosti bitumena površinskim uslovima (oksidacija, ispiranje vodom i dr.) usled čega je došlo do smanjenja koncentracije lakih i aromatičnih ugljovodonika i obogaćivanja NSO-jedinjenjima, kao i težim komponentama tipa asfaltena (Ercegovac, 2002). Uzorci trijasa odlikuju se refleksijom od 0,58 do 0,78 % Rr pri kojoj dolazi do stvaranja tzv. primaranog čvrstog bitumena („primary-oil solid bitumen“) (Sanei, 2020).

U analiziranim uzorcima jure organo-petrografskim proučavanjima pored čestica vitrinita nije zapaženo prisustvo drugih macerala već samo značajne količine čvrstog bitumena koji je verovatno domigrirao iz trijaskih ili krednih sedimenata. Prema geohemijskim analizama sadržaj NSO-frakcije kao i prisutnih asfaltena iznosi 92,57 %. Povišene koncentracije navedenih jedinjenja u uzorcima jure mogu takođe biti posledica značajnih hipergenih promena nastalih usled izloženosti sedimenata površinskim uslovima što je dovelo do značajnog obogaćivanja azotom, sumporom, kiseonikom i asfaltenima. Bitumen uzoraka jure, prema stepenu maturacije određene refleksijom vitrinita od 0,58 do 0,65 % Rr, na osnovu predložene genetske klasifikacije koju je postavio Sanei (2020) predstavlja primarni čvrsti bitumen („primary-oil solid bitumen“).

Analizom krednih uzoraka utvrđeno je značajno prisustvo bitumena morskog porekla sa dominacijom mikrobni taloga kod većine ispitivanih sedimenata, čije je prisustvo zapaženo već tokom prospekcije terena (Pridvorci, Todorici). Na osnovu organsko-petrografskih ispitivanja organske supstance utvrđeno je značajno prisustvo lamalginita što je u skladu sa poreklom bitumena. Kao i kod sedimenata trijasa i jure usled značajne izloženosti uticaju površinskih uslova takođe je došlo do značajnih hipergenih promena nafte koje se ogledaju u značajnom smanjenju lakih komponenti i obogaćivanju NSO-jedinjenjima, posebno sumporom na šta su ukazale i geohemijske analize krednih uzoraka. Naime, usled biološke oksidacije pod dejstvom voda bogatih sumporom dolazi do značajnog redukujućeg dejstva bakterija sulftanog tipa, nakon čega se dobijeni proizvodi značajno obogaćuju asfaltenima, dok se učešće lakših frakcija znatno smanjuje (Ercegovac, 2002). Analizirani uzorci krede odlikuju se refleksijama od 0,53 do 0,54 % Rr u čiji opseg spada i stvaranje primarnog čvrstog bitumena („primary-oil solid bitumen“) prema klasifikaciji koju je postavio Sanei (2020).

Organsko-geohemijska analiza uzoraka istočne Hercegovine potvrdila je, posebno u krednim sedimentima (17-Pridvorci-2, 18b-Todorići-2, 16b-Bogdašići-2), znatno veći sadržaj sumpora u organskoj supstanci, predstavljenog pre svega serijom metilalkiltiofena i hopana sa tiofenskim prstenom. Povišen sadržaj sumpora dodatno objašnjava obaranje vrednosti parametra  $T_{max}$  zbog znatnog lakšeg raskidanja C-S veza u odnosu na C-C veze (Peters, 1986; Tissot *et al.*, 1987; Orr & Sinninghe Damste, 1990). Naime, da bi došlo do krekovanja C-S veza neophodna je znatno manja aktivaciona energija u poređenju sa C-C vezama usled čega dolazi do snižavanja parametra  $T_{max}$ , a istovremenog povećanja vrednosti S2 kao i vrednosti vodoničnog indeksa (HI). Poznato je da u redukcionim, morskim sredinama dolazi do redukcije sulfata u  $H_2S$  ili sumpor, koji u zavisnosti od količine prisutnih gvožđe (II)-jona reaguju sa njim gradeći pirit (Sinninghe Damste *et al.*, 1989), dok se preostali deo vezuje za organsku materiju. Značajan sadržaj pirita zapažen je u svim uzorcima istočne Hercegovine, analiziranim pod mikroskopom čime je potvrđena njegoa povezanost organskom materijom. Uzrok smanjenih vrednosti parametra  $T_{max}$  posebno kod uzoraka krede (< 400 °C) i pojedinim uzorcima trijasa može se dodatno povezati i sa tipom kerogena (IS i IIS) odnosno kao što je već navedeno, sa većim prisustvom C-S veza u kerogenu koje imaju sposobnost lakšeg raskidanja.

Sherwood & Cook (1986) ističu da generisanje nafte iz bituminita započinje na znatno nižim nivoima maturacije nego iz telalginita. Zapravo, generisanje nafte iz bituminita može započeti pri refleksiji huminita od 0,40 % Rr, pri čemu dostiže svoj maksimum kada su vrednosti između 0,50 i 0,80 % Rr. Usled toga, takva organska materija može imati niži opseg  $T_{max}$  tokom pirolize (Cook, 1982; Pickel *et al.*, 2017). Takođe, bituminit je povezan i sa framboidalnim piritom čiji je sadržaj uočen i u analiziranim uzorcima istočne Hercegovine, posebno jurskim i krednim, a što može biti pokazatelj dejstva bakterija usled redukcije sulfata u organskoj materiji što je potvrđeno i analizom organsko-geohemijskih parametara (Gutjahr, 1983; Teichmuller & Ottenjann, 1977; Glikson & Taylor, 1986; McKirdy *et al.*, 1984; Sherwood & Cook, 1986; Loh *et al.*, 1986).

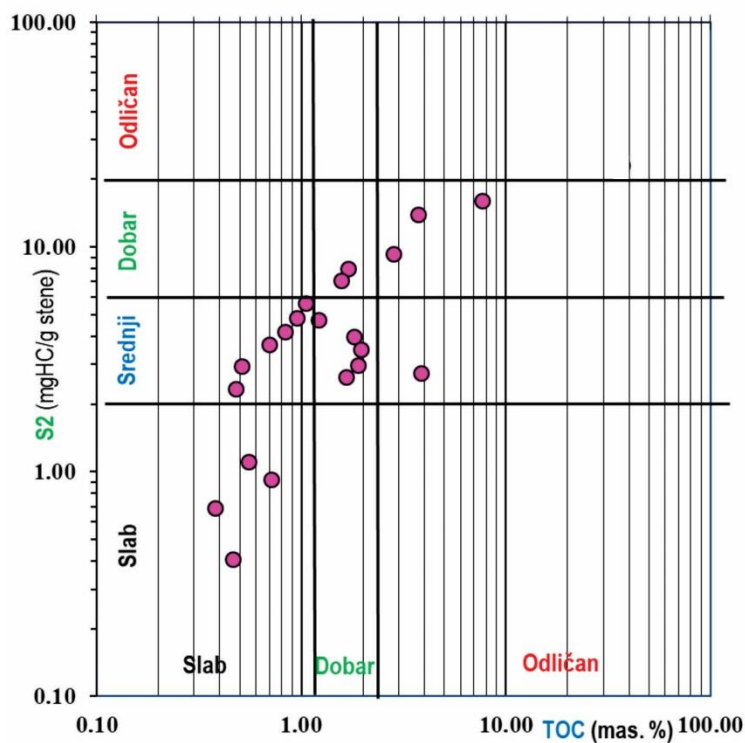
## 8. NAFTNO-MATIČNI POTENCIJAL

Na osnovu rezultata dobijenih pirolizom Rock-Eval kao i organo-petrografskim proučavanjem disperzne organske supstance uzoraka pod mikroskopom u normalnoj odbijenoj svetlosti i u fluorescenciji, sagledan je naftno-matični potencijal ispitivanih sedimenata istočne Hercegovine.

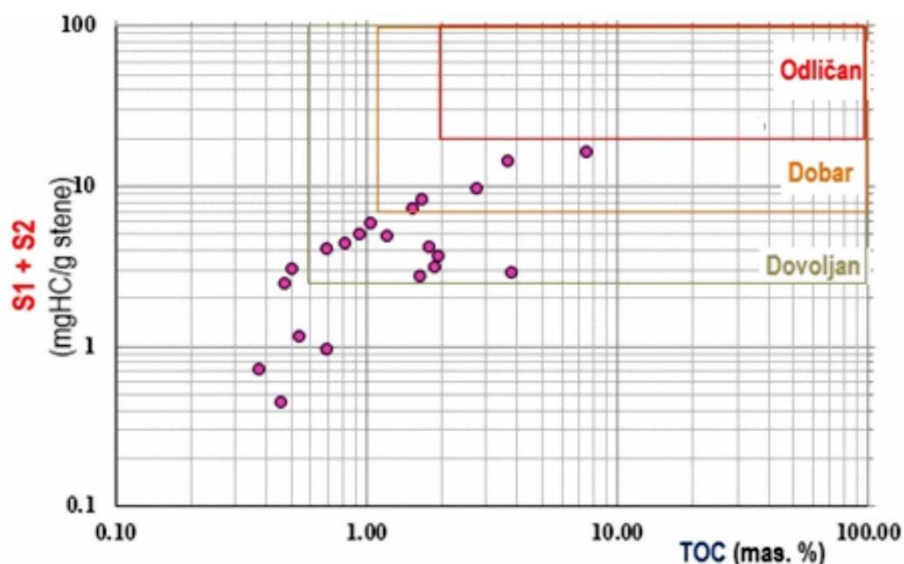
Uzorci trijasa (karna) koji potiču sa lokaliteta Sušica-Jazina, Klobuk, Župa i Avtovac odlikuju se slabijim naftno-matičnim potencijalom u odnosu na sedimente turonske starosti, sa srednjom vrednošću ukupnog organskog ugljenika od 0,46 do 7,63 mas. % i vodoničnog indeksa od 63 do 576 mg HC/g TOC, čija vrednost ukazuje na delom potrošen potencijal. Organska supstanca analiziranih sedimenata trijasa karakteriše se kerogenom tipa II. Prema naftno-gasnom indeksu iz odnosa S2/S3 zaključuje se da vrednosti preko 5 pokazuje više uzoraka sa područja Župe (3, 3a, 3b, 3d, 3c-2, 3f i 3i) i jedan uzorak Klobuka (1d-Klobuk-2) što upućuje na naftni potencijal. Dva uzorka sa lokaliteta Klobuk (1c i 1d) kao i uzorak 5-Sušica-Jazina ukazuju na naftno-gasni potencijala sa vrednostima između 2 i 5, dok se svi preostali uzorci trijasa odlikuju gasnim potencijalom (< 2).

U pogledu kvaliteta kerogena, dobijenog iz odnosa S2-TOC (slika 116) zapaža se da je organska supstanca kod većeg boja ispitivanih uzoraka trijasa u kategoriji srednjeg do dobrog kvaliteta, dok se mali broj uzoraka odlikuje slabim kvalitetom. Dijagram PY-TOC (slika 117) pokazuje da analizirani uzorci trijasa pripadaju različitim domenima naftno-gasnog potencijala, pri čemu veći broj sedimenata ove stratigrafske pripadnosti odlikuje dovoljan do dobar naftno-gasni potencijal.

Organsko-petrografska proučavanja uzoraka trijasa ukazuju na značajno prisustvo liptinita, posebno morskog alginita u uzorku 1d-Klobuk. Takođe su i organsko-geohemijske analize potvrdile da je bitumen trijaskih uzoraka mešovitog morskog do kopneno-biljnog porekla sa većim doprinosom morske prekursorske biomase i morskog prekursorskog materijala, što je u skladu sa mikroskopskom analizom.



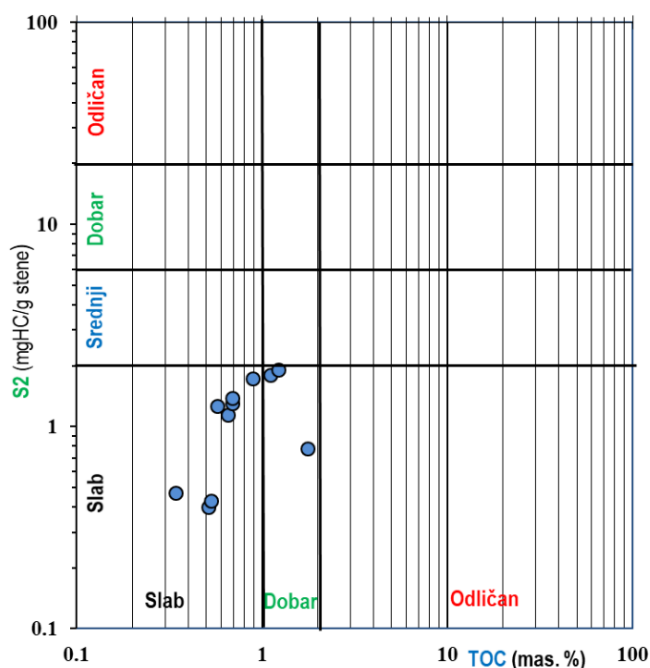
**Slika 116.** Kvalitet kerogena prema odnosu S2-TOC za uzorke trijasa.



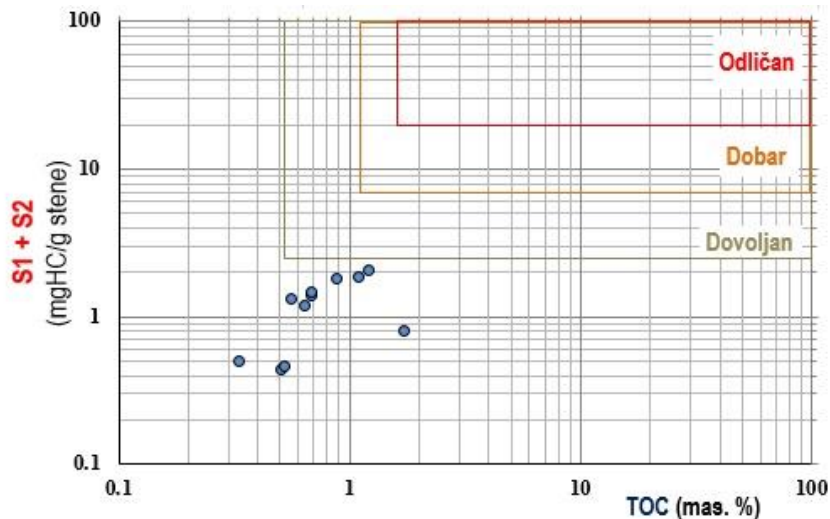
**Slika 117.** Dijagram ukupnog naftno-gasnog potencijala PY-TOC za uzorke trijasa.

Uzorci donje jure (lijasa) uzeti su sa dva lokaliteta istražnog prostora i to sa područja Necvijeća i Avtovca. Prema dobijenim parametrima iz pirolize Rock-Eval odlikuju se slabijim naftno-matičnim potencijalom. Sadržaj organskog ugljenika kreće se od 0,34 do 1,23 mas. % dok su vrednosti HI niske i imaju opseg od 78 do 223 mg HC/g TOC. Uzorci donje jure odlikuju se jednim delom kerogenom tipa II, a drugim delom kerogenom tipa II/III. Naftno-gasni indeks kod uzoraka upućuje na gasni potencijal sa vrednostima ispod 2 dok samo dva uzorka sa područja Avtovca (10b i 10b-2) upućuju na naftno-gasni potencijal. Na osnovu odnosa parametara S2-TOC i PY-TOC (slike 118 i 119) zapaža se da se ispitivani sedimenti lijasa odlikuju slabim kvalitetom kerogena i da takođe pripadaju kategoriji nedovoljnog naftno-gasnog potencijala.

Organo-petrografskom analizom sedimenata jure osim vitrinita nije utvrđen sadržaj drugih macerala. Prema organsko-geohemijskim analizama bitumen je takođe mešovitog porekla pri čemu se ogleda veći udeo prekusorske biljne mase sa blagom dominacijom vodenih biljaka nad drvenastim.



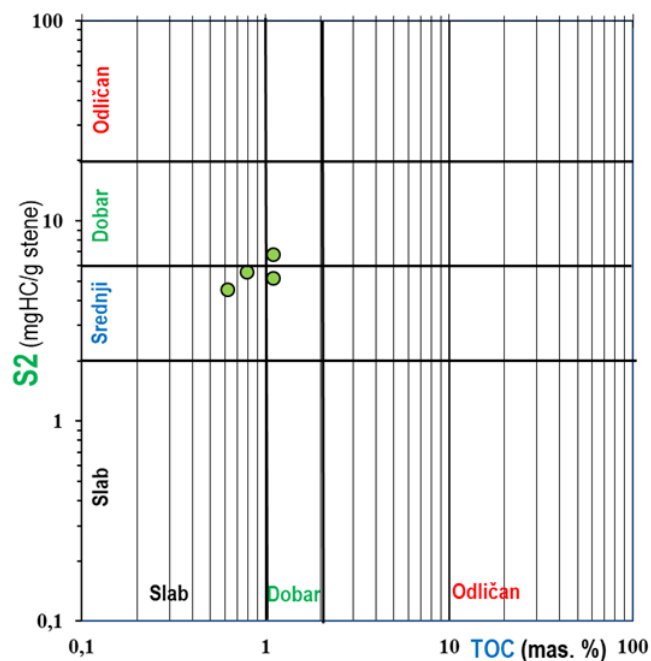
**Slika 118.** Kvalitet kerogena prema odnosu S2-TOC za uzorke donje jure.



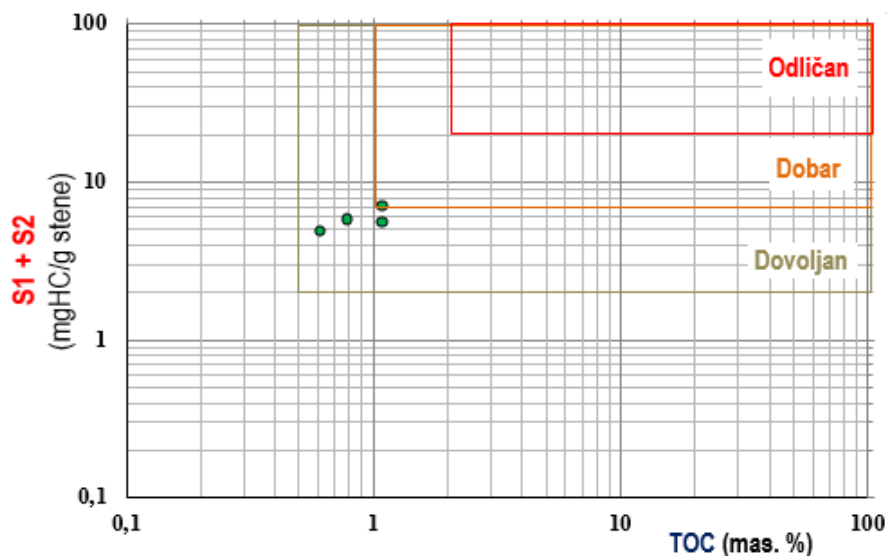
**Slika 119.** Dijagram ukupnog naftno-gasnog potencijala PY- $T_{max}$  za uzorke donje jure.

Uzorke cenomana karakteriše nešto niži sadržaj ukupnog organskog ugljenika u odnosu na sedimente turona i kreće se u opsegu od 0,62 do 1,1 mas. %, dok su vrednosti vodoničnog indeksa slične vrednostima turonskih sedimenata i imaju raspon od 478 do 735 mg HC/g TOC što pokazuje početni potencijal. Uzorci ove stratigrafske jedinice odlikuju se pretežno kerogenom tipa I. Analizirani uzorci cenomana prema vrednostima naftno-gasnog indeksa ukazuju na naftni potencijal, osim uzorka Grab V koji se prema odnosu S2/S3 odlikuje naftno-gasnim potencijalom.

U pogledu kvaliteta organske supstance, iz odnosa S2-TOC (slika 120), zapaža se da je u ispitivanim uzorcima prisutan kerogen slabog do dobrog kvaliteta. Prema odnosu PY-TOC (slika 121) uzorci cenomana odlikuju se dovoljnim ukupnim potencijalom dok se jedan uzorak nalazi na granici ka dobrom naftno-gasnom potencijalu.



**Slika 120.** Kvalitet kerogena prema odnosu S2-TOC za uzorke cenomana.

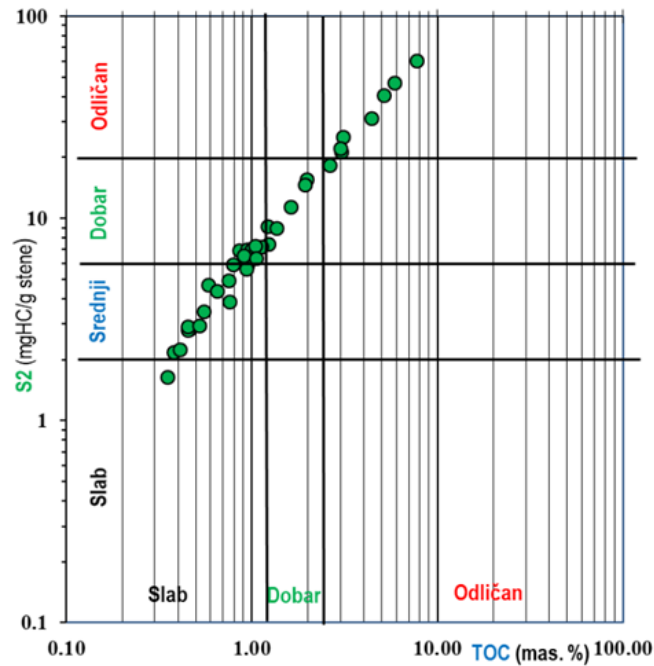


**Slika 121.** Dijagram ukupnog naftno-gasnog potencijala PY-Tmax za uzorke cenomana.

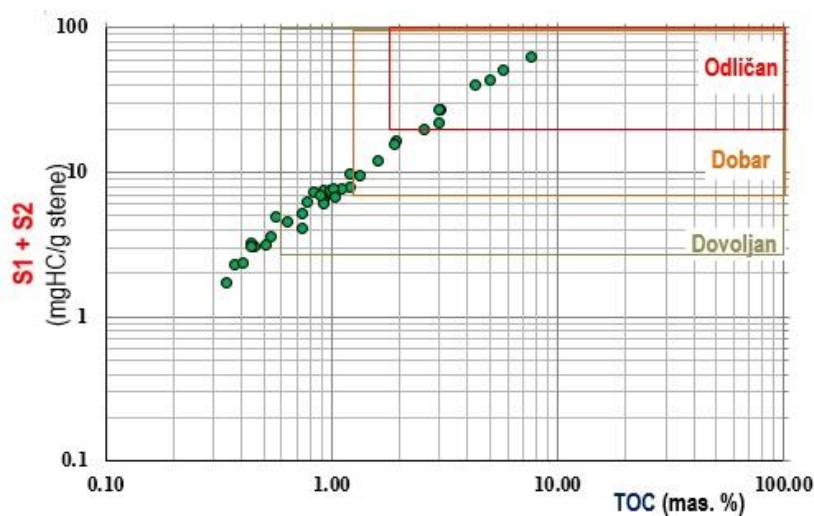
Na istražnom području istočne Hercegovine u pogledu naftno-matičnog potencijala iz sedimenata srednjeg turona uzeti su najbogatiji uzorci sa vrednostima TOC do 7,71 mas. % i vodoničnog indeksa koji se kreće i do 827 mg HC/g TOC (Todorići i Pridvorci) što pokazuje početni potencijal. Pored navedenih lokaliteta, značajne naftno-matične karakteristike, prema rezultatima pirolize Rock-Eval, pokazuju i uzorci donjeg turona uzeti na prostoru mesta Simijova (uzorci 12; 12a; 12a-2) sa vrednostima TOC od 1,04 do 3,02 mas.%, dok se vodonični indeks kreće u granicama od 706 do 736 mg HC/g TOC. Uzorak sa područja Bugovine sa TOC vrednošću od 1,93 mas. % i HI od 761 mg HC/g TOC takođe ukazuje na dobar naftno-matični potencijal. Preostali ispitivani uzorci uzeti u blizini mesta Bogdašići, Čepelica i Gornja Meka Gruda pokazuju dobre rezultate sa nešto nižim sadržajem ukupnog organskog ugljenika koji se kreće u opsegu od 0,35 do 1,62 mas.% i vodoničnim indeksom od 471-810 mg HC/g TOC. Organska supstnaca sedimenata krede odlikuje se kerogenom tipa I.

Uzorci turona sadrže kerogen slabog do odličnog kvaliteta koji je određne na osnovu odnosa parametra S2-TOC (slika 122). Sagledavanjem odnosa ukupnog pirolizata izraženog kroz zbir S1 +S2 i vrednosti TOC (slika 123), zapaža se da se sedimenti ove stratigrafske pripadnosti nalaze u različitim kategorijama ukupnog potencijala - od dovoljnog do odličnog, pri čemu većina uzoraka pripada domenu dobrog do odličnog naftno-gasnog potencijala, što sedimentima turona daje poseban značaj. Shodno ukupnom pirolizatu pet uzoraka srednjeg turona uzetih na području Todorića i Pridvoraca odlikuju se odličnim potencijalom sa vrednostima koje se kreću u opsegu od 26,33 - 62,00 mg HC/g stene. Vrlo dobrim potencijalom karakterišu se uzorci uzeti sa područja Bugovine, Todorića i lokaliteta Simijova sa vrednostima između 15,22 – 21,66 mg HC/g stene.

Organo-petrografskom analizom organske supstance utvrđeno je prisustvo lamalginita i bituminita u uzorcima sa najboljim naftno-matičnim potencijalom sa područja Pridvoraca, Todorića i Bugovine, dok se većina preostalih ispitivanih krednih sedimenata pretežno karakteriše prisustvom bituminita i bitumena. Organsko-geohemijskim ispitivanjem dobijeni su rezultati koji ukazuju da su uzorci krede morskog porekla sa dominacijom mikrobnih taloga čija se pojava mogla uočiti i na terenu (Pridvorci, Todorići).



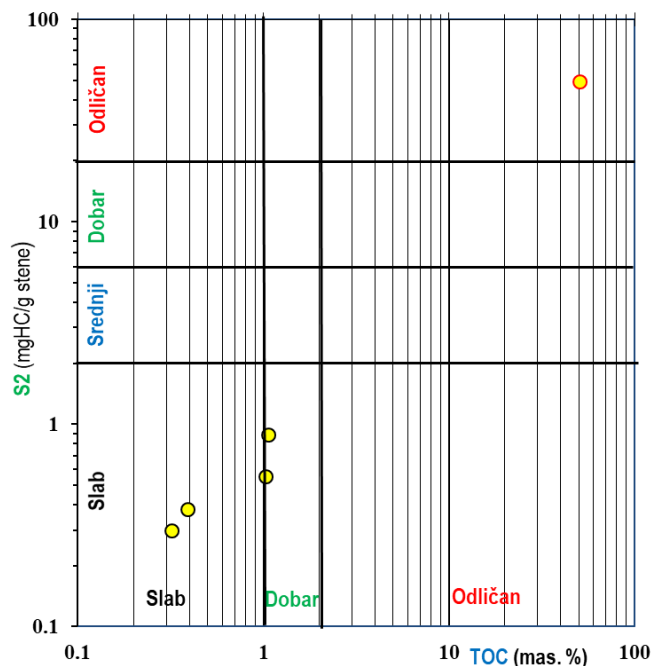
**Slika 122.** Kvalitet kerogena prema odnosu S2-TOC za uzorke turona i jedan uzorak kaman-mastrihta..



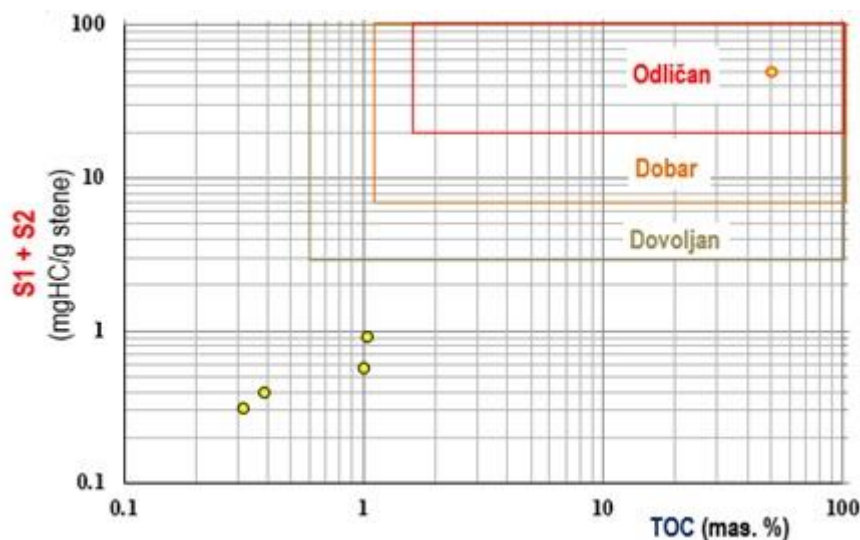
**Slika 123.** Dijagram ukupnog naftno-gasnog potencijala PY-Tmax za uzorke turona sa preko 0,5 % TOC.

Sadržaj organskog ugljenika kod eocenskih uzoraka Kljena kreće se u opsegu od 0,32 do 1,06 mas. %, dok su vrednosti vodoničnog indeksa veoma niske i kreću se od 53 do 97 mg HC/g TOC. Svi ispitivani uzorci odlikuju se niskim vrednostima naftno-gasnog indeksa ( $< 2$ ) pri čemu ukazuju na gasni potencijal.

Sedimenti eocenske starosti prema odnosu S2-TOC odlikuju se slabim do dobrim kvalitetom kerogena, dok dijagram PY (S1+S2) - TOC ukazuje na loš naftno-gasni potencijal (slika 124 i 125) osim uzorka uglja 25-Gacko koji se nalazi u domenu odličnog ukupnog potencijala.



**Slika 124.** Kvalitet kerogena prema odnosu S2-TOC za uzorke paleogena i neogena sa preko 0,5 % TOC.



**Slika 125.** Dijagram ukupnog naftno-gasnog potencijala PY-Tmax za uzorke paleogena i neogena.

Na osnovu tumačenja različitih parametara iz pirolize Rock-Eval i sagledavanjem naftno-gasne potencijalnosti sedimenata istočne Hercegovine, zaključuje se da analizirani uzorci krede (posebno srednjeg turona) i delom trijasa predstavljaju glavne nosioce naftno-matičnog potencijala na području istočne Hercegovine.

Prema Yang & Horsfield (2020) različite populacije macerala i njihova heterogenost u hemijskom sastavu mogu različito uticati na kinetiku generisanja ugljovodonika. Mikroskopske analize uzoraka istočne Hercegovine u fluorescenciji ukazuju na značajan sadržaj lamalginita posebno u uzorcima turona (Pridvorci, Todorici, Bugovina) koji predstavljaju i nosice naftno-matične potencijalnosti istražnog područja, dok su u uzorcima trijasa (Klobuk, Župa) zapažene pored vitrinita i značajne količine liptinita i morskog alginita u uzorku 1d-Klobuk. Pojedina istraživanja pokazala



su da organska materija u kojoj dominira lamalginit može generisati gotovo dvostruko više tečnih ugljovodonika od one u kojoj je dominantan maceral detrovitrinit (Xie *et al.*, 2020). Lamalginit pored toga što ima izuzetan potencijal za generisanje nafte, pokazuje visoku toplotnu stabilnost pri čemu je neophodna i znatno veća aktivaciona energija. Takođe, utvrđeno je da maksimalni prinosi generisanja ugljovodonika odgovaraju vrednostima parametra HI iz pirolize Rock-Eval. (Xie *et al.*, 2020).

Poređenjem macerlanog sastava sa vodoničnim indeksom (HI) iz pirolize Rock-Eval kod ispitivanih sedimenata istočne Hercegovine očigledno je da veća količina lamalginita, bituminita i liptinita u uzorcima rezultira i višim vrednostima vodoničnog indeksa, posebno kod sedimenata turona (do 827 mg HC/g TOC), dok se kod uzoraka trijasa koji se pored vitrinita odlikuju većom količinom liptinita vodonični indeks kreće u nešto nižem opsegu do 576 mg HC/g TOC. Uzorci jure, eocena i miocena odlikuju se niskim vrednosti vodoničnog indeksa do 156 mg HC/g TOC pri čemu su zapažene male količine liptinita ili njegovo potpuno odsustvo (24c-Kljen; 7 i 7d-Necvijeće).

Prisustvo lamalginita ukazuje na poreklo od mikroorganizama koje je verovatno povezano sa cijanobakterijama (Ercegovac & Kostić, 2006, Pickel *et al.*, 2017). Uz lamalginit zapaža se i značajan sadržaj bituminita, koji se na osnovu rezultata odlikuje niskim refleksijama oko 0,30 % Rr. McKirdy *et al.*, (1984) navodi da bituminit predstavlja algalnu i cijanobakterijsku materiju koju su anaerobne bakterije u velikoj meri razgradile i ponovo sintetizovale. Loh *et al.*, (1986) ističu da bituminit vodi poreklo od mikrobnih taloga pri čemu je nastao na površini sedimenata koji se nalaze na ili ispod redoks granice. Prema geohemijskih rezultatima, na osnovu rasodele biomarkera zapaža se izrazita dominacija hopena i hopana u alifatičnoj frakciji, prisustvo nižih n-alkana kao i metil alkana što ukazuje na dominantno poreklo organske materije od mikrobnih taloga, „microbial mats“ (fototrofnih biofilmova). Uz to neophodno je napomenuti da generisanje nafte iz bituminita započinje na znatno nižim nivoima nego iz telalginita (Sherwood & Cook, 1986) pri refleksiji bituminita već od 0,3 % Rr što odgovara refleksiji vitrinita od 0,5 % Rr (Aleprn, 1980).

Na osnovu organsko-geohemijskih analiza uzorci bitumena trijaskih sedimenata imaju mešovito poreklo: morsko i kopneno-biljno, sa nešto većim doprinosom morske prekursorske biomase u uzorku 1d-Klobuk-2, i znatno većim doprinosom morskog prekursorskog materijala u uzorku 3c-Župa-2. Kao što je dokumentovano organo-petrografskim proučavanjima, ta dva trijaska uzorka se razlikuju po prekursorskom materijalu i sredini taloženja. Uzorak 3c-Župa-2 ima znatno veći udeo morske organske supstance koja potiče prevashodno od mikrobnih taloga - taloženih u prilično ekstremnoj karbonatno-evaporitnoj sredini. Uzorak jurske starosti je takođe mešovitog porekla, ali sa znatno većim udelom prekursorske biljne biomase, pri čemu vodene biljke (akvatične makrofite) blago dominiraju u odnosu na drvenastu kopnenu vegetaciju. Organska supstanca je taložena u redukcionalnoj do prelaznoj sredini. U svim uzorcima kredne starosti znatno preovladava organska supstanca morskog porekla sa dominacijom mikrobnih taloga. Specifično poreklo i uslovi sredine taloženja omogućili su očuvanje serije 17(21)-hopena sa dominacijom C<sub>32</sub> homologa u svim uzorcima, praćenu i visokom zastupljenošću C<sub>34</sub> homologa u uzorcima 21a-Gornja Meka Gruda-2, 16b-Bogdašići-2 i 16c-Bogdašići-2. Detaljna analiza biomarkera (slike 95-104; Tabele 18-21) omogućila je zapažanje sličnosti ali i izvesnih razlika između uzoraka kredne starosti. U prvu grupu krednih uzoraka izdvajaju se uzorci 26-Mišljen-2, 20e-Gornja Meka Gruda-2 i 21a-Gornja Meka Gruda-2 koji se karakterišu ekstremnom karbonatno-evaporitnom sredinom taloženja organske supstance u kojoj su samo određene specifične bakterijske vrste mogle da opstanu i bujaju na račun izumiranja ostalih organizama. Kod uzorka 21a-Gornja Meka Gruda-2 takva ekstremnost sredine je manje izražena. Bitumen ovih uzoraka je nalik na asfalt. Drugu grupu krednih uzoraka čine uzorci 17-Pridvorci-2 i 18b-Todorići-2 koje karakteriše znatno veći sadržaj sumpora u organskoj supstanci predstavljenog pre svega serijom metilalkiltiofena i hopana sa tiofenskim prstenom. Dominacija mikrobnih taloga kao prekursora je i u ovim uzorcima nesporna, ali je i udeo sulfato-redukujućih bakterija bio veći. Njima je donekle po povećanom sadržaju sumpora sličan uzorak 16b-Bogdašići-2. Uzorci sa istih lokaliteta (Bogdašići i Čepelica) pokazuju izvesnu sličnost, ali i vidne razlike koje

su pre svega posledica promene redoks potencijala u sredini taloženja, koje su posledično uzrokovale i promene u prekursorskom materijalu i očuvanju biomase. Uzorak 16b-Bogdašići-2 je taložen u redukcionalnoj do prelaznoj morskoj sredini, dok se sedimentacija uzroka 16c-Bogdašići-2 sa istog lokaliteta odvijala u prelaznoj do oksidacionoj morskoj sredini. Uzorak Čepelica 14-Čepelica-2 je taložen u oksidacionoj marinskoj sredini, a uzorak 15c-Čepelica-2 sa istog lokaliteta u blago oksidacionoj marinskoj sredini. Uzorak 12a-Simijova-2 je veoma sličan uzorku 15c-Čepelica-2, ali se karakteriše najvećim doprinosom suvozemne biomase u poređenju sa svim ostalim krednim uzorcima, koja je moguće i alohtonog porekla.

Na osnovu prikazanih rezultata naftno-matičnog potencijala ispitivanih sedimenata istočne Hercegovine zapaža se da se da su nosioci naftno-matične potencijalnosti istražnog područja stene uzorkovane u domenu kredne stratigrafske jedinice posebno one sa lokaliteta Pridvorci, Todorići, Simijova i Bugovina koje se na osnovu parametara iz pirolize Rock-Eval odlikuju vrlo dobrim do odličnim potencijalom i delom sedimenti trijasa (karna). Takođe, značajne količine lamalginita utvrđene u uzorcima sa lokaliteta Pridvorci, Todorići i Bugovina ukazuju na značajan potencijal ka generisanju ugljovodonika.

U uzorcima 20e-Gornja Meka Gruda-2 i 26-Mišljen-2 zapaža se prisustvo akumuliranog bitumena na šta ukazuju i izuzetno visoke korigovane vrednosti migracionog i produkcionog indeksa kao i niske vrednosti parametra S1 zbog izloženosti uzoraka intezivnim površinskim uticajima.

Prema modelu maturacije (EASY %Ro) generisanje nafte sedimenata najstarijeg trijasa započelo je pre oko 100 miliona godina na dubini od 2500 m i temperaturi od 75 °C, dok je kod viših delova trijasa generisanje nafte započeto pre oko 65 miliona godina na dubini od 2800 m i temperaturi od oko 85 °C. Za sedimente krede početak generisanja nafte vezuje se za period oligocena od pre oko 30 miliona godina pri dubini od približno 2800 m i temperaturi oko 87 °C.

U pogledu perspektive budućih istraživanja naftno-matične potencijalnosti na prostoru istočne Hercegovine neopodno je izvršiti dodatnu naftno-geološku prospekciju na celom terenu sa ciljem otkrivanja zaštitnih stena, koje predstavljaju jedan od ključnih problema istražnog područja usled nedostatka formacija paleogena.

Takođe, u okolini Trebinja (na širem području oko Pridvoraca i Todorića) gde mogu biti prisutni ekvivalentni sedimenti onima iz srednjeg turona, koji prema rezultatima predstavljaju stene sa najboljim naftno-matičnim potencijalom, može se izvršiti dodatna naftno-geološka prospekcija.

Od velikog značaja bi bilo i uraditi elementarnu analizu sumpora i odrediti njegovu koncentraciju naročito u uzorcima kredne starosti gde je na osnovu geoheimijskih analiza zapaženo njegovo najveće prisustvo.

## 9. ZAKLJUČAK

Istražno područje istočne Hercegovine odlikuje se izuzetno složenom geološkom građom koja predstavlja rezultat formiranja i evolucije spoljašnjih Dinarida i Karbonatne platforme. U doktorskoj disertaciji kao najverovatniji model prihvaćena je i opisana strukturno-tektonska koncepcija razvoja Alpsko-Dinarsko-Karpatkog orogenog sistema koju su u svom radu postavili Schmid *et al.*, (2008), sa akcentom na formiranju spoljašnjih Dinarida, počevši od ranog trijasa.

Istočna Hercegovina prema svom strukturno-tektonskom sklopu pripada Dalmatinsko-hercegovačkoj zoni (prema Dimitrijević, 1995), odnosno kako su Schmid *et al.*, (2008) definisli zoni Visokog krša. U pogledu stratigrafskog prikaza istražno područje karakterišu stene mezozojske i kenozojske starosti, dok je u litološkom smislu izgrađeno pretežno od krečnjaka, dolomita, laporaca, peščara i konglomerata, pri čemu se u okviru Gatačkog basena izdvaja ugljevitna serija.

Naftno-geološke karakteristike šireg područja (Albanije, Hrvatske i Italije) koje se odnose na geotektonsku strukturu u kojoj su smeštna nalazišta nafte i gasa relevantnih prostora, kao i na stepen maturacije organske supstance u stenama trijasa, jure i krede ekvivalentne su onima u istočnoj Hercegovini.

Na području istočne Hercegovine uzorkovane su sve stratigrafske jedinice, a posebno one sa povišenim sadržajem organske supstance: gornji trijas (karn), donja jura (lijas), gornja krede (cenoman, turon, kampan-mastriht), paleogen (eocen) i neogen (miocen). Uzorkovani sedimenti u domenu navedenih stratigrafskih sekvenci odlikuju se pretežno krečnjačkom i laporovitom serijom sa značajnim sadržajem organske supstance, dok se na pojedinim lokalitetima u njima zapažaju proslojci uglja kao i prisustvo bitumija (asfaltne nafte; Mišljen). Na istražnom području izdvojeno je 16 lokaliteta na kojima je uzorkovano 96 površinskih uzoraka (Klobuk, Župa, Sušica-Jazina, Necvijeće, Avtovac, Čepelica, Bogdašići, Gornja Meka Gruda, Bugovina, Pridvorci, Todorići, Grab, Simijova, Mišljen, Kljen, Gacko).

Termička zrelost uzorkovanih sedimenata, kao i njihov naftno-matični potencijal utvrđeni su na osnovu rezultata dobijenih pirolizom Rocke-Eval kao i primenom organo-petrografskih metoda koje obuhvataju refleksiju vitrinita i mikroskopsko ispitivanje uzoraka u normalnoj odbijenoj svetlosti i pod fluorescencijom. Uzorci su takođe analizirani metodom gasne hromatografije sa masenom spektrometrijom, na osnovu koje su dobijeni organsko-geohemijski parametri (biomarkeri) koji su korišćeni za određivanje porekla organske supstance odnosno bitumena izdvojenih u procesu ekstrakcije.

Pirolizom Rock-Eval analizirano je svih 96 uzoraka prikupljenih na području istočne Hercegovine, pri čemu se obrada i intepretacija uzoraka odnosila na 81 uzorak koji se odlikuje vrednošću  $T_{max}$  preko 395 °C kao i vrednostima ukupnog organskog ugljenika od 0,30 mas. %.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da se sedimenti trijasa odlikuju pretežno kerogenom tipa II i II/III, sa vrednostima  $T_{max}$  od 404 do 435 °C i vodoničnim indeksom od 63 do 576 mg HC/g TOC. Prema maturacionm nivou uzorci trijasa nalaze se na stadijumu dijageneze, kao i na početnom stadijumu katageneze, sa vrednošću ukupnog organskog ugljenika od 0,08 do 7,63 mas. %.

Organska supstanca ispitivanih uzoraka donje jure predstavljena je kerogenom tipa II kao i kerogenom tipa II/III. Opseg vrednosti parametra  $T_{max}$  kreće se od 414 do 460 °C što ukazuje na stadijum dijageneze kao i na zrelu katagenetsku fazu. Uzorci jure odlikuju se izrazito niskim vrednostima parametra HI od 78 do 223 mg HC/g TOC, dok se ukupni organski ugljenik kreće od 0,12 do 2,07 mas. %.

Analizirani sedimenti krede (cenoman i turon) se prema svom maturacionom nivou nalaze na stadijumu dijageneze, kao i na početnom stadijumu katageneze sa niskim vrednostima  $T_{max}$  od 397 do 433 °C, dok su vrednosti vodoničnog indeksa povišene i variraju od 429 do 827 mg HC/g TOC.

Organska supstanca sedimenata turonske i cenomanske starosti odgovara kerogenu tipa I pri čemu mali broj uzoraka prelazi ka kerogenu tipa II.

Mikroskopska analiza disperzne organske supstance u normalnoj odbijenoj svetlosti i pod fluorescencijom izvršena je za odabranih 23 uzorka istočne Hercegovine na kojima je urađeno i merenje refleksije vitrinita. Prema analizama organske supstance zaključeno je da se uzorci trijasa uzeti sa lokaliteta Klobuk odlikuju sadržajem liptinita, koji dominiraju nad sadržajem prisutnih vitrinita, dok je u uzorku 1d-Klobuk zapaženo prisustvo morskog alginita. Uzorci trijasa sa prostora Župe sadrže takođe liptinit ali u nešto manjoj meri u odnosu na sedimente iste stratigrafske jedinice sa područja Klobuk. U većini sedimenata jurske starosti pored vitrinita nije zapaženo prisustvo drugih macerala, već samo značajne količine bitumena. Karakteristika uzoraka kredne starosti je da se kod pojedinih uzoraka zapaža jasna asocijacija lamalginita i bituminita (uzorci sa područja Pridvoraca, Todorici i Bugovine), dok se veći deo ispitivanih uzoraka kredne starosti uglavnom odlikuje sadržajem bituminita bez prisustva čestica vitrinita.

Prema rezultatima dobijenih metodom refleksije vitrinita za 23 analizirana uzorka istočne Hercegovine, zaključuje se da se sedimenti trijasa nalaze u fazi početne katageneze sa opsegom vrednosti srednjih refleksija od 0,58 do 0,78 % Rr. Kod sedimenata jure u analiziranim uzorcima uočen je visok sadržaj čvrstog bitumena, dok vrednosti izmerene na česticama vitrinita takođe pokazuju početak katageneze sa vrednošću refleksija od 0,58 do 0,65 % Rr. U jurskom uzorku 7-Necvijeće nije zapaženo prisustvo reprezentativnih fitoklasta već samo čvrstih, granuliranih bitumena, pri čemu je prema formuli koju je postavio Jacob (1989) proračunata moguća refleksija vitrinita od 0,65 % Rr. Merenje refleksije kod krednih sedimenata izvršeno je samo kod dva uzorka 18b-Todorici i 23-Bugovina dok preostalih 10 uzoraka nije sadržalo čestice vitrinita ili su prisutne u izuzetno malim količinama. Vrednosti izmerenih refleksija kreću se u opsegu od 0,53 do 0,54 % Rr što pokazuje da se analizirani uzorci turona nalaze na početnom stadijumu katageneze.

Na osnovu prikazanih rezultata termičke zrelosti zaključeno je da parametar  $T_{max}$  iz pirolize Rock-Eval pokazuje izuzetno niske vrednosti koje kod pojedinih krednih uzoraka idu i ispod 400 °C. Sagledavanjem oblika pirolitičkih krivi u okviru pika S2 kod velikog broja analiziranih uzoraka istočne Hercegovine zapaža se pojava preklapanja pikova S1 i S2 što ukazuje na prisustvo bitumena. Bitumen i teške frakcije nafte prisutne u uzorcima ne destiluju pri temperaturi pika S1 od 300 °C već se pomeraju ka višim temperaturama, prelaze u domen pika S2 i proširuju ga. Na taj način dolazi do povećanja generativnog potencijala i obaranja vrednosti  $T_{max}$ , a samim tim i povećanja vrednosti vodoničnog indeksa (HI). Analizom krivih kod uzoraka istočne Hercegovine utvrđeno je da je preklapanje pikova S1 i S2, usled prisustva bitumena rezultiralo velikim snižavanjem vrednosti parametra  $T_{max}$  kod gotovo svih analiziranih uzoraka, posebno kredne starosti.

Bitumen prisutan u analiziranim uzorcima trijasa prema geohemijskim analizama ukazuje na mešovitu kopneno-marinsku sredinu što je u korelaciji sa prisustvom liptinita i morskog alginita zapaženog na osnovu organo-petrografskih proučavanja organske supstance. Uzorci jurske starosti takođe se odlikuju mešovitom sredinom porekla bitumena, a usled izrazito niskih vrednosti vodoničnog indeksa smatra se da su velike količine bitumena zapažene u ispitivanim uzorcima domigrirale iz trijaskih sedimenata. Sadržaj bitumena u uzorcima krede odlikuje se pretežno morskim poreklom sa dominacijom cijanobakterija, što potvrđuje i značajna količina prisutnog lamalginita na osnovu mikroskopskih proučavanja.

Usled izloženosti uzoraka istočne Hercegovine površinskim uslovima (ispiranje meteorskim vodama, proces oksidacije i dr.) dolazi do značajnih hipergenih promena nafte usled smanjivanja lakših frakcija i obogaćivanja težim komponentama. U prilog tome, organsko-geohemijskim analizama mezozojskih uzoraka potvrđen je visok sadržaj asfaltne frakcije kao i NSO-jedinjenja što može biti rezultat smanjenja koncentracije lakih i aromatičnih komponenti usled površinskih uticaja i obogaćivanja azotom, sumporom i kiseonikom kao i težim frakcijama tipa asfaltena. Visok sadržaj

sumpora u pojedinim uzorcima krede takođe može biti rezultat površinskog delovanja usled dejstva voda bogatih sumporom pri čemu dolazi do pojačanog dejstva sulfato-redukujućih bakterija i dobijanja produkata obogaćenim teškim komponentama.

Dodatno objašnjenje za niske vrednosti parametra  $T_{max}$ , prema organsko-geohemijska analiza uzoraka istočne Hercegovine potvrđuje visok sadržaj sumpora u organskoj supstanci posebno u krednim sedimentima (17-Pridvorci-2, 18b-Todorići-2, 16b-Bogdašići-2), predstavljenog pre svega serijom metilalkiltiofena i hopana sa tiofenskim prstenom. Kao što je već navedeno, ovo se objašnjava lakšim raskidanjem C-S veza u odnosu na C-C veze što rezultira naglim obaranjem parametra  $T_{max}$ , a istovremenim povećanjem vrednosti pika S2 (Peters, 1986; Tissot *et al.*, 1987; Orr & Sinninghe Damste, 1990). Poznato je da u redukcionim morskim sredinama, kakve su pretežno na prostoru istočne Hercegovine; dolazi do redukcije sulfata u  $H_2S$  ili sumpor, koji u zavisnosti od količine prisutnih gvožđe (II)-jona reaguju sa njim gradeći pirit. U prilog ovome ide i značjan količina pirita zapaženo mikroskopskom analizom u svim uzorcima istočne Hercegovine.

Na osnovu pokazatelja termičke zrelosti sagledan je i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine. Istražno područje u pogledu naftno-matičnog potencijala odlikuje se dobrim do odličnim potencijalom turonskih sedimenata, pri čemu se posebno ističu sedimenti srednjeg turona na području lokaliteta Pridvorci i Todorići, dok se dobrim potencijalom karakterišu i trijaski sedimenti u domenu antiklinale Lastva. S tim u vezi, perspektiva budućih istraživanja područja istočne Hercegovine povezana je sa dodatnom naftno-geološkom prospekcijom u široj okolini Trebinja gde se mogu očekivati ekvivalentne matične stene kao na prostoru Pridvoraca i Todorića. Takođe, dodatnu naftno-geološku prospekcija neophodno je izvršiti na celom terenu istočne Hercegovine sa ciljem otkrivanja zaštitnih stena. Od laboratorijskih metoda u budućnosti bi značajno bilo odrediti koncentraciju sumopra, elementarnom analizom, posebno u uzorcima kredne starosti gde je na osnovu geohemijskih analiza zapaženo njegovo najveće prisustvo.

## LITERATURA

- Aleksić N., Kostić, A & Radonjić, M. (2021). Composition of organic matter and thermal maturity of Mesozoic and Cenozoic sedimentary rocks in East Herzegovina (External Dinarides, Bosnia and Herzegovina). doi: <https://doi.org/10.14241/asgp.2021.16>
- Anđelković, M. (1978). Stratigrafija Jugoslavije. Minerva, Beograd, str. 275-291.
- Balla, Z. (1984). Palealp geodynamics of the Carpathian-Panonian region. Hungarian Geophysical Inst., Budapest, Hungary.
- Belak, M., Pamić, J., Kolar-Jurkovšek, T., Pecskay, Y. & Karan D. (1995). Alpinski regionalno metamorni kompleks Medvednice (Sjeverozapadna Hrvatska). In: Vlahović, I. et al. (Eds): 1st Croatian Geological Congress Proceedings 1: 67–70.
- Bertottia, G., Picotti, V., Bernoulli, D. & Castellarin, A. (1993). From rifting to drifting: tectonic evolution of the South-Alpine upper crust from the Triassic to the Early Cretaceous. *Sedimentary Geology*, Vol. 86, 1–2: 53-76.
- Bosellini, A., Morsilli, M., and Neri, C., (1999). Long term-stratigraphy of the Apulian Platform margin (Upper Jurassic – to Eocene, Gargano, Southern Italy). *Journal of Sedimentary Research*, 69: 1241-1252.
- Carella, R. (1999). Italian geothermal district heating system. GCH Bulletin, Vol. 20, 4: 23-27.
- Cazzini, F., Dal Zotto, O., Fantoni, R., Ghielmi, M., Ronchi, P. & Scotti, P., (2015). Oil and gas in the Adriatic foreland, Italy. *Journal of Petroleum Geology*, 38: 255-279.
- Clementz, D. M., 1979. Effect of oil and bitumen saturation on source rock pyrolysis: Geologic notes. *AAPG Bulletin*, 63: 2227-2232.
- Cook, A.C., (1982). Organic facies in the Eromanga Basin. In: P.S. Moore, T.J. Mount (Eds.), *Eromanga Basin Symposium. Geological Society of Australia and Petroleum Exploration Society of Australia, Summary papers*, pp. 234-257
- Cota, L.& Barić, G., (1998). Petroleum potential of the Adriatic offshore, Croatia. *Organic Geochemistry*, 29: 559-570.
- Csontos, L. & Nagymarosy, A. (1998). The Mid-Hungarian line: a zone of repeated tectonic inversions. *Tectonophysics* 297, 51–71.
- Csontos, L., Nagymarosy, A., Horváth, F. & Kováč, M. (1992). Cenozoic evolution of the Intra-Carpathian area: a model. *Tectonophysics* 208: 221–241.
- Čičić, S. (2002). Geological composition and tectonic terrain of Bosnia and Herzegovina (in Bosnian), Sarajevo, pp. 311.
- Dembicki, H., 2017. *Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production*. Elsevier, 67-69 pp.
- Di Primio, R., Horsfield, B. & Guzman-Vega, M. (2000). Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. *Nature*, Vol. 406: 173–176.
- Dimitrijević, M.D. (1963). Sur l'âge du métamorphisme et des plissements dans la masse Serbo-macé - donienne. *Bulletin de l'Association Géologique Carpatho-Balkanique*, 21: 45–4.

- Dimitrijević, M., Karamata, S., Sikošek, B. & Veselinović, D. (eds.), (1971). *Geological Map of the Yugoslavia 1:500000*. Institute for geological and mining exploration and investigation of nuclear and other mineral raw materials, Belgrade.
- Dimitrijević, M.D. (1995). *Geologija Jugoslavije*, Geoinstitut, Beograd, str. 220-226.
- Dimitrijević, M.N. & Dimitrijević, M.D. (1987). The Titova Mitrovica Flysch. In: Dimitrijević, M.N. & Dimitrijević, M.D. (Eds.): *The turbiditic basins of Serbia*. Serbian Academy of Sciences and Arts Department of Natural & Mathematical Sciences 61, 25–64.
- Ercegovac, M. & Kostić, A. (2006). Organic facies and palynofacies: Nomenclature, classification and applicability from petroleum source rock evaluation. *Int. Journal Coal Geol.* Vol. 68, pp. 39-56.
- Ercegovac, M. (2002). *Geologija nafte*. Rudarsko-geološki fakultet, Univerziteta u Beogradu, udžbenik, str. 187-201; 276-278.
- Ercegovac, M., Kosti, A., Karg, H., Littke, R., Horsfield, B. & Welte, D. (1998). The temperature and burial history of the Pannonian basin – numerical simulation studies and kerogen maturity in the Drmno and markovac depression (Serbia). *Carpathian-Balkan Geological Assotiation, XVI Congress, Abstracts*, p. 157. Viena.
- Espitalie, J., (1987). Geochemical Logging – Rock-Eval pyrolysis and Optical methods. *L’Institut Francais du Petrole Energies nouvelles*, Ref. 35, 65, 45 pp.
- Espitalie, J., Deroo, G., Marquis, F., (1985). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième partie. *Oil & Gas Science and Technology. L’Institut Francais du Petrole Energies nouvelles*, 40: 755–784.
- Espitalie, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Poulet, J. & Boutefeu, A., (1977). Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potential petrolier et de leur degre d’evolution. *Revue de l’Institut Français du Pétrole*, 32: 23-42.
- Favre P. & Stampfli G.M. (1992): From rifting to passive margin: the examples of the Red Sea, Central Atlantic and Alpine Tethys. *Tectonophysics*, Volume 215, Issues 1–2, 10: 69-97.
- Ferris S.W. (1955). *Handbook of Hydrocarbons*. Academic Press, New York. In: *Advances in Organic Geochemistry* (1985), pp. 347-358.
- Fraseri, A., Cela, B., Kodhelaj, N. & Thodhorjani, S., (2009). Menagment og geothermal energy resources in Albania. *Geothermal energy in the spotlight, International forum*, Thessaloniki, Greece, pp. 2-3.
- Füchtbauer, H. (1974). *Sediments and sedimentary rocks*. Engelhardt, Füchtbauer, Müller (Eds.), *Sedimentary Petrology*, Schweizerbart, Stuttgart, pp. 464.
- Glikson, M. & Taylor, G.H., (1986). Cyanobacterial mats: major contributors to the organicmatter in Toolebuc Formation oil shales. In: Gravestock, D.I., Moore, P.S., Pitt, G.M.(Eds.), *Contributions to the Geology and Hydrocarbon Potential of the EromangaBasin. Geological Society of Australia, Special Publication 12*, 273–286.
- Grubić, A. (1980). An outline of the geology of Yugoslavia. *Livret Guide no 15, 20th International Geological Congress*, Paris, 49 pp.
- Gutjahr, C.C.M., (1983). Introduction to incident-light microscopy of oil and gas sourcerocks. In: van der Berg, M.W., Felix, R. (Eds.), *Special Issue in the Honour of J.D. Geologie en Mijnbouw*, pp. 417–425.

- Haas, J., Mioč, P.; J. Pamić, J., Tomljenović, B., Árkai, P., Bérczi-Makk, A., Koroknai, B., Kovács, B. & Rálich-Felgenhauer, E. (2000). Complex structural pattern of the Alpine–Dinaridic–Pannonian triple junction, *International Journal of Earth Sciences* Vol. 89, 377–389.
- Hackley, P., Valantine, B. & Hatcherian, J. (2018). On the petrographic distinction of bituminite from solid bitumen in immature to early mature source rocks. *Int. J. Coal Geol.* 196: 232–245.
- Hollerbach, A. (1985). Grundlagen der organischen Geochemie. Hochschultext, *Springer-Verlag, Heidelberg*, 190 p.
- Hrvatović, H., (2005). *Geological Guidebook trough Bosnia and Herzegovina*. Geological Survey of Federation Bosnia and Herzegovina, 172 pp.
- Hunt, J.M., (1996). *Petroleum geochemistry and geology*. W. H. Freeman and Company, New York, 743 pp.
- Hutton, A.C., (1987). Petrographic classification of oil shales. *International Journal of Coal Geology*, 8: 203-231.
- Illing, L.V., Wells, A.J. & Taylor, J.C.M. (1965): Penecontemporary dolomite in the Persian Gulg. In: Pray L.C. & Murray L. C. (eds) Dolomitization and limestone diagenesis. *SEPM special publication* 13: 89–111.
- Jacob, H. (1989). Clasification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen („migrabitumen“). *Int. J. Coal geology*, 11: 65-79.
- Kazmer, M. & Kovacs, S. (1985): Permian-Paleogene Paleogeography along the Eeastern part of the Insburic-Periadriatic Lineament system: Evidence for continental escape of the Bakony-Drauzug unit. *Acta Geologica Hungarica* 28 (1-2), pp. 71-84.
- Kostić, A. (2000). Generativni naftno-gasni potencijal tercijarnih sedimenata Banatske depresije, doktorska disertacija. Rudarsko-geološki fakultet, Univerziteta u Beogradu str. 51-71.
- Kostić, A. (2000b). Generativni naftno-gasni potencijal tercijarnih sedimenata Banatske depresije, doktorska disertacija. Rudarsko-geološki fakultet, 318 str.
- Kostić, A. (2010). Termička evolucija organske supstance i modelovanje geneze nafte i gasa u Panonskom basenu (Srbija), monografija. Rudarsko-geološki fakultet, Univerziteta u Beogradu, str. 29-31.
- Kostić, A., (2000). The Generative Petroleum Potential of the Tertiary Sediments in the Banat Depression (Pannonian Basin). *AAPG Bulletin*, 84: 1866.
- Kostić, A., (2012). Petroleum Generation in the Southeastern Part of the Pannonian Basin. *Technics, Special edition*, pp. 43-47.
- Kostić, A., (2015). Ležišta i istraživanje nafte i gasa. Rudarsko-geološki fakultet, udžbenik. Rudarsko-geološki fakultet, Univerziteta u Beogradu, str. 169-177.
- Kostić, A., Ercegovac, M. i Stojić, A. (1998). Geološko-geohemijski model maturacije kerogena u Markovačkoj depresiji (Srbija). *Geol. An. Bal. pol.*, 62, str. 439-454.
- Kotenev, M., (2015). The hydrocarbon potential of Albania. *AAPG European Regional Newsletter* (2014).
- Kovács, S., Szederkényi, T., Arkai, P., Buda, G.Y., Lelkes-Felvári, G. & Nagymarosy, A. (1997). Explanation of the terrane map of Hungary. *Annales Géologiques des Pays Helléniques* 37, 271–330.



- Lafargue, E., Marquis, F. & Pillot, D., (1998). Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. *Revue de l'Institut Français du Pétrole, EDP Sciences*, 53: 421-437.
- Lehne, E., Dieckmann, V., 2007a. Bulk kinetic parameters and structural moieties of asphaltenes and kerogens from a Sulphur-rich source rock sequence and related petroleum. *Org. Geochem.* 38: 1657–1679.
- Lehne, E., Dieckmann, V., 2007b. The significance of kinetic parameters and structural markers in source rock asphaltenes, reservoir asphaltenes and related source rock kerogens, the Duvernay Formation (WCSB). *Fuel* 86: 887–90.
- Lewan, M. D. (1983). Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford shale. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 1471–1479.
- Lewan, M. D. (1987). Petrographic study of primary petroleum migration in the Woodford Shale and related rock units. In *Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins* (ed. Doligez, B.) - Editions Technip, Paris, 1987, 1113-1130.
- Ilić, A., Neubauer, F. & Handler, R. (2005). Late Paleozoic-Mesozoic tectonics of the Dinarides revisited: Implications from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of detrital white micas. *Geology* 33, 233–236.
- Loh, H., Maul, B., Prauss, M. & Riegel, W. (1986). Primary production, maceral formation and carbonate species in the Posidonia Shale of NW Germany. *Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität 60. SCOPE/UNEP Sonderband*, pp. 397–421.
- Malvić, T. & Velić, J. (2015). Stochastically improved methodology for probability of success (POS) calculation in hydrocarbon systems. *RMZ-Materials and Geoenvironment* 62:149–155.
- Mandić, O., De Leeuw, A., Vuković, B. Krijgsman, W., Harzhauser, M. & Kuiper, K.F., 2011. Palaeoenvironmental evolution of Lake Gacko (Southern Bosnia and Herzegovina): Impact of the Middle Miocene Climatic Optimum on the Dinaride Lake System. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 299, 3-4. [475-492 pp.]
- Marović, M. (2001). *Geologija Jugoslavije, skripta*. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, 230 str.
- Masetti, D., Fantoni, R., Romano, R., Sartorio, D. And Trevisane, E., (2012). Tectonostratigraphic evolution of the Jurassic extensional basins of eastern Southern Alps and Adriatic foreland based on an integrated study of surpace and subsurface data. *AAPG Bulletin*, 96: 2065-2089.
- McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K. & Stankiewicz, A., (2011). Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. *Schlumberger, Oil field Review Summer* 2011: 32-43.
- McKirdy, D.M., Kantlser, A.J. & Aldridge, A.K. (1984). Hydrocarbons genesis and organic facies in Cambrian carbonates of the eastern Officer Basin, South Australia. In: Palacas, J.G. (Ed), *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks* 18. AAPG Studies in Geology.
- Milovanović, D. (1984). Petrology of low metamorphosed rocks of the central part of the Drina-Ivanjica Palaeozoic. *Bulletin du Musée de l'Histoire Naturelle Beograd* A39: 1–139.
- Milovanović, D., Marchig, V. & Karamata, S. (1995). Petrology of crossite schists from Fruška Gora Mts. (Yugoslavia): Relic of a subducted slab of the Tethyan oceanic crust. *Journal of Geodynamics* 20/3, 289–304.

- Miljuš, P., (1971). Geološko-tektonska građa i povjest razvoja vanjskih Dinarida i Jadrana. Unpubl. PhD Thesis, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, pp. 255. [In Croatian, with English abstract.]
- Miošić, N., Samardžić, N., Hrvatović, H., (2010). The current status of geothermal energy use and development in Bosnia and Herzegovina. *Proceedings World Geothermal Congress*, Bali, Indonesia, pp. 1.
- Mirković, M., Kalezić, M., Pajović, M., Rašković, S., Čepić, M. & Vujisić, P., (1974). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000. Tumač za list Gacko, K 34-26. - Institut za geološka istraživanja, Sarajevo, Savezni geološki zavod, Beograd, pp. 42.
- Mukhopadhyay, P. K., (1994). Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter- Petrographic and Molecular Characterization and its Application to Basin Modeling.- In: Mukhopadhyay, P.K. & Dow, W.G. (Eds.), 1994: Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter – *Applications and Limitations*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 1-24.
- Mukhopadhyay, P.K. & Hatcher (1993). Composition of coal. – In: Law, B.E. & Rice, D.D. (Eds.): *Hydrocarbons from Coal*. AAPG Studies in Geology Series, Vol. 38, Tulsa, Oklahoma, pp. 77-118.
- Mukhopadhyay, P.K. (1992). Maturation of organic matter as revealed by microscop methods: applications and limitations of vitrinite reflectance, and continuous spectral and pulsed laser fluorescence spectroscopy. – In: Wolf, K.H & Chilingarian, G.V. (Eds.): *Diagenesis III, Development in Sedimentology*. Elsevier Science Publisher, Amsterdam, Vol. 47, pp. 435-510.
- Natević, Lj. & Petrović, V., (1970). *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000. Tumač za list Trebinje K 34–37*. Institut za geološka istraživanja, Sarajevo, Savezni geološki zavod, Beograd, pp. 46.
- Novelli, L. & Demaison, G., (1988). Triassic oils and related hydrocarbons „kitchens“ in the Adriatic Basin (abs.). *AAPG Bulletin*, 72: 1016.
- Nytoft H.P., Vuković N.S., Kildahl-Andersen G., Rise F., Životić D.R., Stojanović K.A. (2016) Identification of a novel series of benzohopanes and its geochemical significance. *Energy & Fuels* 30, 5563-5575.
- Oberlin, A., Boulmier, J.L. & Villy, M., (1980). In: Durand, B. (Ed.): *Kerogen*. – Editions Technip, Paris, pp 191-242.
- Orr, W.L. & Sinninghe Damsté, J.S., (1990). Geochemistry of Sulfur in Petroleum Systems. *ACS Symp. Ser.* 429, 2-29.
- Pamić, J., Balogh, K., Hrvatović, H., Balen, D., Jurković I. & Palinkaš, L. (2004). K-Ar and Ar-Ar dating of the Paleozoic metamorphic complex from the Mid-Bosnian Schist Mts., Central Dinarides, Bosnia and Herzegovina. *Mineralogy and Petrology* 82, 65–79.
- Pamić, J., Glušić, I., & Jelaska, V., (1998). Geodynamic evolution of the Central Dinarides. *Tectonophysics*, 297: 251– 268.
- Peters K.E. & Cassa, M.R., (1994). Applied Source Rock Geochemistry. In: Magoon L.B. and Dow W.G. (eds): *The Petroleum System—From Source to Trap*. *AAPG Memoir*: 60: 93–120.
- Peters, K.E. & Nelson, D.A., (1992). REESA – An expert system for geochemical logging of wells. *Program abstract, Annual Convention of AAPG*, Calgary, pp. 103.

- Peters, K.E., Walters, C.C. & Moldowan, J.M. (2005). *The Biomarker Guide*.- 2nd Ed. Cambridge University Press, 1155 pp.
- Petković, K. (1957). *Istorijska geologija*. Veselin Masle – ša, Sarajevo, 314 pp.
- Petsch, S. T., Berner, R.A. & Eglinton, T.I. (2000). A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 31: 475–487.
- Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B. J., Misz-Kennan M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vido, M., Crosdale, P. & Wagner, N., (2017). Classification of liptinite – ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology*, 169: 40-61.
- Placer, L. (1999). Contribution to the macrotectonic subdivision of the border region between Southern Alps and External Dinarides. *Geologija Ljubljana* 41, 223-255.
- Prifti, I. & Muska, K., (2013). Hydrocarbon occurrences and petroleum geochemistry of Albanian oils. *Italian Journals of Geosciences*. 32, 2: 228-135.
- Schmid, S., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M. & Ustaszewski, K. (2008): The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences*, 101: 139–183.
- Schmid, S.M., Fügenschuh, B., Kounov, A., Maţenco, L., Nievergelt, P., Oberhänsli, R., Pleuger, J., Schefer, S., Schuster, R., Tomljenović, B., Ustaszewski, K. & Van Hinsbergen, D.J.J., (2020). Tectonic units of the Alpine collision zone between Eastern Alps and western Turkey. *Gondwana Research*, 78: 308-374.
- Schwarzbauer J. & Jovančićević, B., 2020. *Introduction to Analytical Methods in Organic Geochemistry*. Springer, Switzerland, 20 pp.
- Sherwood, N.R. & Cook, A.C. (1986). Organic Matter in the Toolebuc Formation. 12. Geological Society of Australia Special Publication, pp. 255–265.
- Sinninghe Damsté, J. W., Rijpstra I., De Leeuw D.J. & Schenck P.A. (1989). The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts: II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironments and possible application as source, palaeoenvironmental and maturity indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 53, 6: 1323-1341.
- Skeie, J.E., Di Primio, R., Karlsen, D.A. & Bjørlykke, K. (2004). An integrated basin modelling study applying asphaltene kinetics from reservoir petroleum in the Snorre Area, northern North Sea. *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 237: 133-155.
- Snowdon, L.R., (1995). Rock-Eval Tmax suppression: documentation and amelioration. *AAPG Bulletin*, 79: 1337-1348.
- Stach, E., Mackowsky, M. Th., Taylor, G.H., Chandara, D. & Teichmuller, R. (1982). *Stachz Textbook of Coal Petrology*, 2nd Ed. Grbrder Borntrager, Berlin.
- Stampfli, G.M. & Borel, G.D. (2004). The transmed transects in space and time; constraints on the paleotectonic evolution of the Mediterranean domain. In: Cavazza, W., Roure, F.M., Spakman, W., Stampfli, G.M., & Ziegler, P.A., (eds.) *The Transmed Atlas: The Mediterranean Region from Crust to Mantle*: Berlin, Springer-Verlag, p. 53–80.
- Stipčević, J., Tkalčić, H., Herak, M., Markušić, S. & Herak, D. (2011). Crustal and uppermost mantle structure beneath the External Dinarides, Croatia, determined from teleseismic receiver functions. *Geophysical Journal International*, Vol. 185, 3: 1103-1119.

- Stojanović, K. (2017). Geohemija nafte i gasa. Hemijski fakultet, Univerziteta u Beogradu, str. 71-83.
- Suess, E. (1893). Ueber neuere Ziele der Geologie. Vortrag, gehalten in der Naturforschenden Gesellschaft zu Görlitz: Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Görlitz, v. 20, 21 pp. 21.
- Sweeney, J.J. & Burnham, A.K. (1990). Evaluation of a Simple Model of Vitrinite Reflectance Based on Chemical Kinetics. *AAPG Bulletin*, 74: 1559-1570.
- Tarafa, M. E. & HuntInger J. E. (1983). Effect of hydrocarbon volatility and adsorption on source-rock pyrolysis. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 18, 1: 75-85.
- Tari, G., Baldi, T. & Baldi-Beke, M. (1993). Paleogene retroarc flexural basin beneath the Neogene Panonian Basin: A geodynamic mode. *Tectonophysics*, Vol. 226, 1-4: 233-455.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., & Robert, P., (1998). *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 704 pp .
- Tegelaar, E.W. & Noble, A.N., (1998). Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography. In: *Advances in Organic Geochemistry 1993, Organic Geochemistry*, 22: 543-574.
- Tegelaar, E.W., Horsefield, B. & De Leeuw, J.W. (1989). Insoluble, non hydrolysable highly aliphatic biopolymers from algal cell walls and vascular plant cuticles and barks assource of n-alkanes in crude oils. *AAPG Bull.* 73: 418.
- Teichmuller, M. & Ottenjann, K. (1977), Liptinite und lipoide Stoffe in einem Erdolmuttergestein. *Erdol Kohle*, Vol. 30, pp. 387-398.
- Teichmuller, M. (1982). Fluoreszenzmikroskopipische Anderungen von Liptiniten und Vitriniten mit zunehmendem Inkkohlungsgsgsgrad und ihre Beiziehungen zu Bitumenbildung und Verkokungsverhalten. *Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld*.
- Teichmüller, M., & Durand, B. (1983). Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *International Journal of Coal Geology*, 2: 197-230 pp
- Teichmüller, M., & Wolf, M., (1977). Application offluorescence microscopy in coal petrologyand oil exploration. *J. Microsc.* 109, 49-73.
- Teichnuller, M. (1987). In. Scott, A.C. (Ed.): *Coal and Coal Bearing Strata: Recent Advances.* – *Geological Society of London, Special Publication*, Vol. 32, London, pp. 127-169.
- Tissot, B., Pelet, R. & Ungerer, P., (1987). Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bulletin*, 71: 1445-1466.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H., (1978). *Petroleum formation and Occurence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*. Springer,Verlag, Berlin, 538 pp.
- Tišljar, I., Vlahović I., Sokač, B., (2002). Carbonate Platform Megafacies of the Jurassic and Cretaceous Deposits of the Karst Dinarides. *Geologia Croatica*, Vol. 55. No. 2.
- Ustaszewski, K., Krenn, E., Fügenschuh, B., Schmid, S.M., and Finger, F. (2007): Tracing the Alpine collision zone towards east: the Sava Zone – a Late Cretaceous to Palaeogene suture between Tisza and the Dinarides, EGU General Assembly 2007, Volume 9: Geophysical Research Abstracts: Vienna, p. 04357

- Van Gijssel, P., (1981). Characterization and identification of kerogen and bitumen and determination of thermal maturation by means of qualitative and quantitative microscopical techniques. In: How to Assess Maturation and Paleotemperature. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Short Note*, 7: 159-216.
- Velaj, T., (2011). Tectonic Style in Western Albania Thrustbelt and its implication on hydrocarbon exploration. *AAPG International Convention and Exhibition*, Milan, Italy.
- Velaj, T., (2015). The structural style and hydrocarbon exploration of the subthrust in the Berati Anticlinal Belt, Albania. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 5: 123-145.
- Vlahović, I., Tišljarić, J., Velić, I. & Matičec, D. (2005). Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleogeography, main events and depositional dynamics. *Paleogeography Palaeoclimatology Paleoecology*, 220, 3-4. 333-360 pp.
- Welte, D.H., (1989). The changing face of geology and future needs. *Geologische Rundschau*, 64: 916-927.
- Welte, D.H., Horsfield, B. & Baker, D.R. (Eds.) (1997). Petroleum and Basin evolution-Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 535 pp.
- Wilhelms, A., Larter, S.R. & Leythaeuser, D. (1991). Influence of bitumen - 2 on Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 17: 351-354 pp.
- Wirgley, R., Hodgson, N. & Esetime, P. (2015). Petroleum geology and hydrocarbon potential of the Adriatic basin, offshore Croatia. *Journal of Petroleum Geology*, 38: 4-5.
- Wood, J. M., Sanei, H., Haeri-Ardakani, O., Curtis, M. & Akai, T. (2018). Organic petrography and scanning electron microscopy imaging of a thermal maturity series from the montney tight-gas and hydrocarbon liquids fairway. *Bull. Can. Pet. Geol.* 66(2), 499–515.
- Xie, X., Li, M., Xu, J. Snowdon, L. & Volkman, J. (2020): Geochemical characterization and artificial thermal maturation of kerogen density fractions from the Eocene Huadian oil shale, NE China.
- Yang, S. & Horsfield, B. (2020). Critical review of the thermal uncertainty of Tmax in revealing the thermal maturity of organic matter in sedimentary rocks. *International Journal of Coal Geology*, 225: 103500.
- Zuber, S. (1940). Manifestazione e prospettive petrolifere dell' Italia luce degli accretamenti dell' ultimo trentennio. Agip, Italgraf, Roma.

*Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine*

Web sajтови:

AZU-Agencija za ugljikovodike (2018). Istraživanje i eksploatacija-geološki pregled mora. Preuzeto 1.08.2021. sa: <https://www.azu.hr/media/1101/1-min.png>

Encyclopedia Britannica Inc. (2007): The location of Earth's continents at various times between 225 million years ago and the present. Preuzeto 1.08.2021. sa: <https://www.britannica.com/place/Pangea>

Scotese C. R (2001), Encyclopedia Britannica - Paleogeography and paleoceanography of Early Triassic time. Preuzeto 1.08.2021. sa: <https://www.britannica.com/place/Pangea>

Scotese C. R (2001), Encyclopedia Britannica-Paleogeography and paleoceanography of Late Jurassic time. Preuzeto sa: <https://www.britannica.com/place/Pangea>.

Zafra, G (9 jul, 2009). General map of Dinaric Alps in French. Preuzeto 1.08.2021 sa: <https://sr.wikipedia.org/wiki//media/File:Dinaric Alps map sr.svg>

## **BIOGRAFIJA**

Nikoleta Aleksić je rođena 18.10.1989. godine u Vršcu gde je 2008. godine završila Gimnaziju prirodno-matematičkog smera. Od oktobra školske 2008/2009. godine započela je studije na Rudarsko-geološkom fakultetu Beogradskog Univerziteta, na studijskom programu Geologija. Osnovne akademske studije, prvog stepena, završila je 2011. godine sa prosečnom ocenom 9,11 pri čemu je stekla stručno zvanje *geolog*. Master akademske studije upisala je u oktobru školske 2011/2012. godine, na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu, na studijskom programu Geologija – Ekonomska geologija. Master akademske studije završila je 2015. godine, sa prosečnom ocenom 9,45. Master rad, iz oblasti geologije nafte, odbranila je sa ocenom 10, nakon čega je stekla zvanje *master geologa*. Doktorske akademske studije upisala je školske 2015/2016. godine, na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu, na studijskom programu Geologija, pri čemu je sve ispite položila sa prosečnom ocenom 10.

Od maja 2015. godine zaposlena je na Rudarsko-geološkom fakultetu kao *saradnik u nastavi* na Katedri za ekonomsku geologiju. Od 1. marta 2016. godine izabrana je u zvanje *asistenta* takođe na Katedri za ekonomsku geologiju. Predmeti za koje je zadužena za izvođenje vežbi su: Geologija fosilnih goriva, Ležišta i istraživanje nafte i gasa, Geologija nafte, Procena resursa nafte i gasa i Geologija uglja.

## IZJAVA O AUTORSTVU

Ime i prezime autora Nikoleta Aleksić

Broj indeksa G806/2015

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis autora**

U Beogradu, 30.08.2021.

---



# IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA

Ime i prezime autora: Nikoleta Aleksić

Broj indeksa: G806/15

Studijski program: Geologija

Naslov rada: Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine

Mentor: Dr Aleksandar Kostić, redovni profesor

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis autora**

U Beogradu, 30.08.2021.

---

## IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Termička zrelost organske supstance i naftno-matični potencijal istočne Hercegovine

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
- ③ **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada** (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

**Potpis autora**

U Beogradu, 30.08.2021.

---

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.