Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnog dijela Savske depresije

Kolenković Močilac, Iva

Doctoral thesis / Disertacija

2012

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:543191

Rights / Prava: Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Iva Kolenković

MOGUĆNOSTI ZA GEOLOŠKO SKLADIŠTENJE UGLJIČNOGA DIOKSIDA U GORNJOMIOCENSKIM PJEŠČENJACIMA ZAPADNOGA DIJELA SAVSKE DEPRESIJE

DOKTORSKI RAD

ZAGREB, 2012

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF MINING, GEOLOGY AND PETROLEUM ENGINEERING

Iva Kolenković

POTENTIAL FOR GEOLOGICAL STORAGE OF CARBON DIOXIDE IN UPPER MIOCENE SANDSTONES OF THE WESTERN PART OF SAVA DEPRESSION

PhD THESIS

ZAGREB, 2012

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Iva Kolenković

MOGUĆNOSTI ZA GEOLOŠKO SKLADIŠTENJE UGLJIČNOGA DIOKSIDA U GORNJOMIOCENSKIM PJEŠČENJACIMA ZAPADNOGA DIJELA SAVSKE DEPRESIJE

DOKTORSKI RAD

Mentor: Prof.dr.sc. Bruno Saftić

Izvanredni profesor Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

ZAGREB, 2012

Rad sadrži:

- 130 stranica teksta s 30 slika i 6 tablica
- popis literature s 258 navoda (227 objavljenih i 31 neobjavljeni)
- sažetak s ključnim riječima na hrvatskom jeziku
- prošireni sažetak s ključnim riječima na engleskom jeziku
- životopis s popisom objavljenih radova
- prilog od 11 karata i 4 profila

Zahvala

Prvenstveno želim zahvaliti profesoru Bruni Saftiću što me uključio u niz projekata s područja geološkog skladištenja ugljičnoga dioksida, sudjelovanje na kojima je odredilo smjer istraživanja i omogućilo komunikaciju sa stručnjacima iz cijele Europe. Zahvalna sam mu na svoj pomoći i smjernicama pri traganju za odgovorima na brojna pitanja koja su se javila tijekom istraživanja. Također, zahvaljujem docentu Domagoju Vulinu na približavanju pojmova iz domene naftnog rudarstva te na brojnim razgovorima koji su utjecali na oblikovanje ovog rada. Dr.sc. Sanja Živković s velikom je pažnjom pristupila recenziji rada, a njene korisne primjedbe i sugestije pridonijele su boljoj razumljivosti i kvaliteti teksta.

Na poticajnom stavu i savjetima u ranoj fazi istraživanja zahvaljujem profesorici Josipi Velić, docentici Vesnici Garašić i profesoru Georgiju Georgijevu.

Zbog omogućavanja pristupa podatcima korištenima u radu, a koji se nalaze u tvrtci INA-Industrija nafte d.d., zahvalnost dugujem docentu Tomislavu Malviću, mr.sc. Miri Đurekoviću i dipl.ing. Dragutinu Domitroviću. U prikupljanju podataka veliku pomoć mi je pružila uvijek ljubazna dr.sc. Kristina Novak-Zelenika, te djelatnici arhiva INA-Industrija nafte d.d.

Pri rješavanju problema procjene prosječne poroznosti dragocjena je bila pomoć dr.sc. Zorana Čogelje. Posebno sam zahvalna dipl.ing. Zvonku Jerasu, na vremenu, trudu i strpljenju uloženome u procjenu poroznosti kvantitativnom interpretacijom karotažnih mjerenja, kao i na ljubaznosti s kojom je odgovarao na brojna pitanja. Boljem razumijevanju kvantitativne interpretacije karotažnih mjerenja pomogli su i razgovori s dipl.ing. Draženom Parlovom.

Na kolegijalnoj pomoći zahvaljujem dipl.ing. Marku Cvetkoviću, a na pomoći i uvijek poticajnom ozračju docentici Jeleni Parlov i dr.sc. Alanu Vranjkoviću.

Kolegici Ani Maričić, kolegama Stanku Ružičiću, Bojanu Matošu, Duji Smirčiću, Zoranu Kovaču i Aleksandru Toševskom, te svim članovima Zavoda za geologiju i geološko inženjerstvo zahvaljujem na čestim izrazima podrške.

Također, zahvaljujem kolegama Dariju Perešinu, Petru Zvonaru, Alanu Bačiću te Matku Patekaru čiji su diplomski/završni radovi olakšali napredovanje pojedinih segmenata ovoga rada.

Neizmjernu zahvalnost dugujem roditeljima i bratu na bezuvjetnoj podršci, strpljenju i razumijevanju te motivaciji za završavanje rada.

SAŽETAK

Geološko uskladištenje ugljičnog dioksida duboko u podzemlju predstavlja jednu od mjera nužnih za sniženje emisija ovog stakleničkog plina u atmosferu. Koncept kaptiranja i geološkog skladištenja ugljika uključuje izdvajanje CO_2 iz dimnih plinova velikih stacionarnih izvora (npr. termoelektrana, cementara, rafinerija i dr.), siguran transport plina cjevovodima ili brodovima od izvora do mjesta uskladištenja, te njegovo utiskivanje u podzemlje.

Ugljični dioksid se u svrhu trajnog uskladištenja može utiskivati u iscrpljena naftna i plinska ležišta, u slojeve ugljena, te u duboke slane vodonosnike, - duboko smještene porozne i propusne stijene čije su pore ispunjene vodom povišene mineralizacije, za koje se procjenjuju najveći kapaciteti uskladištenja CO_2. Također, dio ugljičnog dioksida ostat će trajno uskladišten u podzemlju i pri utiskivanju u naftna ležišta s ciljem povećanja iscrpka.

Pouzdana procjena kapaciteta uskladištenja duboko u podzemlju predstavlja kritičan parametar za uspješno izvođenje operacija geološkog skladištenja ugljičnog dioksida. U tu svrhu razvijene su različite metode s obzirom na izvore podataka i veličinu područja istraživanja. Procjene na regionalnoj razini uglavnom se temelje na prosječnim vrijednostima svojstava, dok je za lokalne procjene potrebno detaljno poznavanje geološke građe, mineralnog sastava stijena, uvjeta tlaka i temperature, te kemijskog sastava slojne vode. Predlaže se nova metoda koja uzima u obzir prostorne varijacije debljine propusnih naslaga, njihove poroznosti i dubine zalijeganja, odnosno uvjeta tlaka i temperature o kojima ovisi vrijednost gustoće utisnutog ugljičnog dioksida. Postupak je testiran na primjeru gornjomiocenskih pješčenjaka u zapadnom dijelu Savske depresije. Predlaže se da se pojedini regionalni duboki slani vodonosnici stratigrafski definiraju prema litostratigrafskim jedinicama razine člana. Tako prvi duboki slani vodonosnik izdvojen u zapadnom dijelu Savske depresije odgovara donjopontskom članu - pješčenjacima Poljana formacije Kloštar Ivanić. Kao regionalni izolator odabran je kontinuirani slijed lapora u neposrednoj krovini pješčenjaka Poljana.

Prostorna distribucija parametara na kojima se temelji procjena specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida prikazana je kartama izolinija, a korišteni su podatci iz dubokih istraživačkih bušotina. Prema karti specifičnog kapaciteta uskladištenja CO_2, najveće su vrijednosti procijenjene u središnjem i jugoistočnom dijelu istraživanog područja, odnosno u dijelovima gdje duboki slani vodonosnik ima najveće debljine i najveće dubine zalijeganja. No, upravo su to područja gdje regionalni izolator ima najmanje debljine, pa se posebna pažnja treba posvetiti detaljnoj karakterizaciji pokrovnih stijena. Najvažniji parametar pri procjenama specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida za jedinice koje karakterizira značajna promjenjivost debljine, predstavlja efektivna debljina jedinice, dok promjenjivost poroznosti, koju je najteže prostorno definirati, ima manji utjecaj.

Predloženi postupak može naći primjenu u prvoj fazi istraživanja s ciljem definiranja dubokih slanih vodonosnika u stijenama s međuzrnskom poroznosti i njihovog potencijala za geološko skladištenje CO_2. Pri tome procjena specifičnog kapaciteta uskladištenja CO_2 omogućuje usmjeravanje istraživanja od regionalnih k lokalnima koja bi u kasnijoj fazi trebalo provesti u onim područjima vodonosnika u kojima je indiciran veći specifični kapacitet.

Ključne riječi: geološko skladištenje ugljičnog dioksida, duboki slani vodonosnici, gornjomiocenski pješčenjaci, Savska depresija, Hrvatska

SUMMARY

The reduction of carbon dioxide emissions is a prerequisite for stabilization of its concentration in the atmosphere. After PACALA & SOCOLOW (2004), it can be obtained only by implementation of various measures, including carbon capture and geological storage. Concept of carbon capture and storage includes the separation of CO_2 from flue gas and its capture at large stationary sources (thermal power plants, cement mills, refineries, natural gas processing plants), safe transport by pipelines or ships to the storage sites and its injection deep into underground.

Geological storage can be performed under different geological conditions in sedimentary basins: in depleted oil/gas reservoirs, in oil/gas reservoirs in production (Enhanced Oil/Gas Recovery), in unmineable coal seams and in deep saline aquifers (BACHU, 2000; 2003). Additionally, CO_2 can be injected in caverns in salt formations, in fissures (fractures) within basalts and in shales rich in organic matter.

The Republic of Croatia has signed the Kyoto protocol in 1999 and ratified it in 2007, thus taking obligation for reducing greenhouse gasses for 5% in the period from 2008 to 2012, with respect to the initial year 1990. Since almost 25% of CO_2 emissions in Croatia come from large stationary sources, CO_2 capture and storage technology offers a possibility for significant emission reduction.

Preliminary screening revealed that favourable natural conditions for CO_2 geological storage in the Republic of Croatia exist in oil and gas reservoirs as well as in deep saline aquifers (EU GEOCAPACITY, 2009). It is reasonable to assume that under the circumstances of constant increase in oil and gas prices and development of new methods for enhanced oil/gas recovery, partially depleted hydrocarbon reservoirs in Croatia will stay in production in the near future and will not be available for CO_2 storage. Hence, deep saline aquifers (porous and permeable layers situated at a depth greater than 800 m, saturated with highly mineralized water) remain the only possible storage objects.

Reliable capacity estimate represents the most important task in the first phase of assessing the certain area for CO_2 geological storage. This requires standardized methodology, similar to the methodology developed for estimation of mineral resources. The most frequently cited methodology for estimation of carbon storage capacity in deep saline aquifers is given in studies of Task Force for Review and Identification of Standards for CO_2 Storage

Capacity Estimation of Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) from 2005 and 2007. For theoretical storage capacity estimations on a regional scale the authors of CSLF studies suggest calculation of capacity by static trapping, representing the mass of CO_2 that can be stored within the pore space of each structural and/or stratigraphic trap present within the regional aquifer, assuming that geometries of all traps are known, which is often not the case.

Somewhat different approach has been proposed by National Energy Technology Laboratory of Fossil Energy Bureau of US Department of Energy (US DOE, 2007). It takes into account pore space of the entire aquifer and thus does not require data on number, nor size of the traps. Capacity is calculated as a product of deep saline aquifer surface, its average effective thickness, average porosity, average density of CO_2 under conditions of pressure and temperature anticipated for a regional aquifer and storage efficiency factor.

A new method for regional capacity estimate is proposed, taking into consideration spatial variations of thickness, porosity and depth of permeable layers. The proposed method is tested on the example of Upper Miocene sandstones corresponding to the Poljana Sandstones of the Kloštar Ivanić Formation in the western part of Sava depression. These sandstones were deposited in turbiditic and deltaic facies that caused the specific morphology of the sandstone bodies. Namely, they are characterised by considerable variations of thickness and porosity. On the other hand, the structure of sedimentation basin (Sava depression) causes pronounced depth variability. Spatial variations of parameters were investigated through the construction of maps based on the data obtained from exploration wells. These data primarily include spontaneous potential and specific resistivity log measurements which were used to define depth and thickness of sandstone layers and logs that were used to define porosity values – density, neutron and sonic logs. Apart from that, in order to determine CO_2 density in p, T conditions of a deep saline aquifer, values of pressure and temperature in the aquifer are required.

The boundaries of the regional aquifer in Poljana Sandstones are defined with respect to aquifer depth, with the southern boundary being set simply a boundary of estimation area, mostly due to data availability. Based on the interpretation of electric logs, marl directly overlying Poljana Sandstones was chosen as a regional isolator, since it can be identified on all the available electric logs and it is situated at suitable depth. Further investigation is needed to prove its ability to act as a barrier to CO_2 migration, including laboratory capillary pressure measurements as well as measurements of relative permeability for brine and CO_2.

On the basis of spatial variations of effective thickness, porosity and CO_2 density, the specific storage capacity is calculated andmapped. For that purpose, the area of deep saline aquifer was divided in 178 blocks – quadric prisms and the specific capacity calculated for each of the prisms using the values read from the centre of each block. The largest specific storage capacity was estimated in the central and south-eastern part of the investigated area, where the deep saline aquifer is of largest thickness and is situated at the greatest depth. However, the thickness of the regional isolator is reduced in this area, so the special attention should be dedicated to its detailed characterization. The most important parameter in estimates of specific storage capacity for units characterized by significant variability of thickness is the effective thickness that can be relatively reliably defined, while the spatial variability of porosity, which is far more difficult to define, has lesser impact on estimated values of specific storage capacity.

The proposed method can be used in the early phase of exploration with aim of defining deep saline aquifers in rocks with intergranular porosity and estimating their potential for CO_2 geological storage. Mapping of specific storage capacity should enable the authorities to determine the regions for which exploration allowances might be issued and the results of this second phase would eventually lead to planning and construction of the subsurface CO_2 storage facilities.

Keywords: CO_2 geological storage, deep saline aquifers, Upper Miocene sandstones, Sava depression, Croatia

SADRŽAJ

Sažetak I
Summary II
Popis oznaka i simbola VII
Popis slika u tekstu IX
Popis tablica u tekstu XI
Popis priloga XII

1. Uvod 1

1.1. Utjecaj ljudske djelatnosti na klimatske promjene 1
1.2. Kyoto protokol i sustav trgovanja emisijama 3
1.3. Skladištenje ugljičnog dioksida - mjera za smanjenje količina CO_2 ispuštenoga u atmosferu 4
1.4. Emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj 8

2. Geološko uskladištenje ugljičnog dioksida 13

2.1. Prirodna ležišta/akumulacije ugljičnog dioksida 16
2.2. Skladištenje CO_2 pri operacijama povećanja iscrpka nafte i plina 19
2.3. Skladištenje CO_2 u iscrpljenim naftnim ili plinskim ležištima 22
2.4. Skladištenje CO_2 u slojevima ugljena 24
2.5. Skladištenje CO_2 u kavernama u soli 27
2.6. Skladištenje CO_2 u dubokim slanim vodonosnicima 27
2.7. Rizici od ispuštanja CO_2 u pliće slojeve i atmosferu 30

3. Geološka građa zapadnog dijela Savske depresije 33

3.1. O rezultatima dosadašnjih geoloških istraživanja 33
3.2. Značajke geološke građe 40
3.2.1. Stratigrafski odnosi 41
3.2.1.1. Temeljno gorje 41
3.2.1.2. Stijene podloge tercijarnog sustava 41
3.2.1.3. Naslage tercijarnog sustava 42
3.2.2. Strukturni odnosi 51

4. Metodologija za regionalnu procjenu kapaciteta geološkog uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokim slanim vodonosnicima 58

4.1. Globalni problem i globalne procjene 59
4.1.1. Procjene kapaciteta uskladištenja u dubokim slanim vodonosnicima s obzirom na veličinu područja istraživanja (procjene na razini države, regije, sedimentnog bazena, lokalne procjene) 61
4.1.2. Tehno-ekonomska piramida kapaciteta – kategorije kapaciteta 63
4.1.3. Procjena kapaciteta skladištenja CO_2 s obzirom na mehanizme uzamčivanja 65
4.1.3.1. Kapacitet uskladištenja u strukturnim i stratigrafskim zamkama 67
4.1.3.2. Kapacitet rezidualnog uskladištenja 69
4.1.3.3. Kapacitet uskladištenja otapanjem 71
4.1.3.4. Kapacitet uskladištenja mineralnim uzamčivanjem 72
4.1.3.5. Kapacitet uskladištenja u hidrodinamičkim zamkama 73

4.1.3.6. Važnost mehanizama uzamčivanja s obzirom na građu vodonosnika i vrijeme djelovanja mehanizma ... 74
4.1.4. Metoda procjene kapaciteta uskladištenja CO_2 u regionalnim dubokim slanim vodonosnicima prema US Department of Energy (US DOE) ... 76
4.1.5. Metoda procjene kapaciteta uskladištenja CO_2 prema CO_2 Geological Storage Solutions ... 78
4.2. Prijedlog metode za procjenu specifičnog kapaciteta geološkog uskladištenja CO_2 u dubokim slanim vodonosnicima ... 81
4.2.1. Preliminarne procjene kapaciteta geološkog uskladištenja u Republici Hrvatskoj provedene u okviru FP6 projekta EU GeoCapacity ... 79
4.2.2. Utvrđivanje regionalnog izolatora za skladišne objekte u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnog dijela Savske depresije ... 84
4.2.3. Regionalni duboki slani vodonosnik u pješčenjacima Poljana ... 91
4.2.4. Procjena specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokom slanom vodonosniku Poljana ... 94
4.2.4.1. Određivanje efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika ... 96
4.2.4.2. Određivanje srednje dubine dubokog slanog vodonosnika ... 93
4.2.4.3. Određivanje tlaka i temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika te gustoće ugljičnog dioksida u danim p,T uvjetima ... 97
4.2.4.4. Procjena poroznosti dubokog slanog vodonosnika ... 103
4.2.4.5. Procjena specifičnog kapaciteta uskladištenja ... 109

5. Rezultati ... 111

5.1. Shematski korelacijski profili kroz regionalni duboki slani vodonosnik Poljana ... 112
5.2. Procjene debljine regionalnog izolatora ... 113
5.3. Karta relativne dubine krovine dubokog slanog vodonosnika Poljana ... 114
5.4. Karta efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika Poljana ... 115
5.5. Karta srednje dubine dubokog slanog vodonosnika Poljana ... 116
5.6. Karta tlaka na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana ... 116
5.7. Procjene temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana ... 117
5.7.1. Karta termičkog gradijenta u zapadnom dijelu Savske depresije ... 118
5.7.2. Karta temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana ... 118
5.8. Karta gustoće ugljičnog dioksida na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana ... 119
5.9. Karta prosječne poroznosti pješčenjaka dubokog slanog vodonosnika Poljana ... 120
5.10. Karta specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida za duboki slani vodonosnik Poljana ... 120

6. Diskusija ... 122

7. Zaključak ... 129

8. Literatura ... 131

8.1. Objavljeni radovi ... 131
8.2. Stručna dokumentacija ... 148
8.3. Web izvori ... 150

Životopis

Popis oznaka i simbola:

oznaka	značenje	mjerna jedinica
A	površina prostiranja (regionalnog) dubokog slanog vodonosnika	m^2
A_n	površina dijela istraživanog vodonosnika za koji se procjenjuje specifični kapacitet	km^2
A_{zamka}	prosječna površina zamke u horizontalnom presjeku	m^2
C	koeficijent koji uključuje sve čimbenike koji utječu na raspodjelu i otapanje CO_2 u vodonosniku	
C_c	koeficijent kapaciteta uskladištenja	
C_g	geometrijski koeficijent kapaciteta	
C_h	koeficijent kapaciteta uvjetovan heteregonošću vodonosnika	
C_i	intrinzični koeficijent kapaciteta	
C_{ig}	dio pornog prostora u kojem se nalazi plinoviti CO_2	
C_{il}	dio pornog prostora koji bi zauzimao CO_2 otopljen u tekućoj fazi kad bi prešao u plinovitu fazu	
d_{sred}	srednja dubina dubokog slanog vodonosnika	m
G_h	hidrostatski gradijent tlaka	bar/100 m
G_t	termički gradijent	°C/100 m
h	prosječna efektivna debljina dubokog slanog vodonosnika	m
h_{zamka}	prosječna visina zamke	m
k_{ri}	relativna propusnost stijene za istiskujući fluid	
k_{ro}	relativna propusnost stijene za fluid inicijalno prisutan u porama	
M	omjer pokretljivosti fluida	
M_{CO2}	kapacitet uskladištenja CO_2 - masa CO_2 koju je moguće uskladištiti u podzemnom skladištu	kg
M_{CO2e}	efektivni kapacitet uskladištenja CO_2	kg
$M_{CO_2\,spec}$	specifični kapacitet uskladištenja regionalnog vodonosnika	t/km^2
M_{CO2t}	teoretski kapacitet uskladištenja CO_2	kg
$max\,M_{CO_2}$	kapacitet uskladištenja CO_2 u uvjetima graničnog (maksimalnog) tlaka	kg
$min\,M_{CO_2}$	kapacitet uskladištenja CO_2 u uvjetima početnog (inicijalnog) tlaka	kg
p	tlak na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika	bar
P_c	kapilarni tlak	Pa
p_{CO2}	tlak superkritičnog CO_2	Pa
P_i	početni (inicijalni) tlak u dubokom slanom vodonosniku	Pa
P_{max}	granični (maksimalni) tlak utiskivanja CO_2 u duboki slani vodonosnik	Pa
r	najveći polumjer suženja pore	m
S_{CO_2}	rezidualno zasićenje CO_2	
S_{eff}	koeficijent učinkovitosti uskladištenja	
S_g	prosječno zasićenje plinom	
S_{wirr}	nesmanjivo (ireducibilno) zasićenje vodom	
t	vrijeme trajanja cirkulacije isplake	h
Δt	vrijeme proteklo od prestanka cirkulacije isplake	h

T	temperatura	K
T_{sred}	temperatura na srednjoj dubini slanog vodonosnika	°C
$T_{sred.god.}$	srednja godišnja temperatura	°C
V_{CO_2e}	efektivni obujam uskladištenja CO_2	m^3
V_{CO_2t}	teoretski obujam uskladištenja CO_2	m^3
V_{pora}	obujam pora	m^3
V_{zamka}	obujam zamke	m^3
ΔV	obujam stijene čije su pore prethodno ispunjene ugljičnim dioksidom, a kojeg je naknadno istisnula voda	m^3
X_l^g	prosječni maseni udio plina otopljenog u tekućoj fazi	
$X_0^{CO_2}$	inicijalni maseni udio CO_2 otopljenog u tekućoj fazi	
$X_S^{CO_2}$	maseni udio CO_2 otopljenog u tekućoj fazi pri maksimalnom zasićenju	
γ	površinska napetost između dva fluida u kontaktu	N/m
$\gamma_{CO2,\ porna\ voda}$	površinska napetost između CO_2 i porne vode	N/m
$\gamma_{CO2,\ voda\ povišena\ saliniteta}$	površinska napetost između CO_2 i vode povišena saliniteta	N/m
Θ	kut močivosti, kontaktni kut između dva fluida	°
λ_i	pokretljivost istiskujućeg fluida	mD/mPa·s
λ_o	pokretljivost fluida inicijalno prisutnog u porama stijene	mD/mPa·s
μ_i	viskoznost istiskujućeg fluida	mPa·s
μ_o	viskoznost fluida inicijalno prisutnog u pornom prostoru	mPa·s
ρ_b	očitanje mjerenja gustoće na krivulji gustoće	g/cm^3
ρ_{CO_2}	gustoća CO_2 u ležišnim uvjetima	kg/m^3
$\rho_{CO_2}(P_i, T)$	gustoća CO_2 pri početnom (inicijalnom) tlaku	kg/m^3
$\rho_{CO_2}(P_{max}, T)$	gustoća CO_2 pri graničnom (maksimalnom) tlaku	kg/m^3
ρ_f	gustoća fluida u porama	g/cm^3
ρ_g	gustoća plinske faze	kg/m^3
ρ_l	gustoća tekuće faze	kg/m^3
ρ_{ma}	gustoća matriksa, odnosno mineralnih zrna	g/cm^3
$\rho_{porna\ voda}$	gustoća porne vode	kg/m^3
ρ_S	gustoća slojne vode pri maksimalnom zasićenju ugljičnim dioksidom	kg/m^3
ρ_0	gustoća slojne vode pri početnom zasićenju ugljičnim dioksidom	kg/m^3
Φ	prosječna poroznost	
Φ_ρ	poroznost izračunata iz očitanja krivulje gustoće	

Druge oznake korištene u radu:

daf – dry ash free (stanje uzoraka ugljena; iz ukupne mase uzorka izdvojeni su sadržaj vlage i pepela)

ppm – parts per million (dio na milijun; jedinica kojom se količinski udio nekog elementa ili tvari u smjesi izražava u obliku broja milijuntih dijelova)

ppmv – parts per million volume (jedinica kojom se volumni udio nekog elementa ili tvari u smjesi izražava u obliku broja milijuntih dijelova)

Popis slika u tekstu

Slika 1.1 - Porast koncentracija CO_2 u atmosferi posljednjih desetljeća prema mjerenjima na Mauna Loi (NOAA) 2

Slika 1.2 - Globalne emisije stakleničkih plinova prema izvorima (IPCC, 2007)....3

Slika 1.3 - Prikaz tehnologija primjenom kojih je moguće ostvariti značajno sniženje emisija CO_2 (EIA, 2008) 7

Slika 1.4 - Veliki stacionarni izvori CO_2 u Hrvatskoj

(modificirano prema EU GEOCAPACITY, 2009)....10

Slika 1.5 - Projekcije porasta emisija stakleničkih plinova (prema EKONERG, 2007) 10

Slika 2.1 - Mogućnosti geološkog uskladištenja ugljika (modificirano prema BACHUU, 2003)....14

Slika 2.2 - Ovisnost gustoće CO_2 o tlaku i temperaturi (VULIN, 2010, prema SPAN & WAGNER, 1996)....15

Slika 2.3 - Lokacije prirodnih akumulacija ugljičnog dioksida u Europi istraživane u okviru projekta NASCENT (STEVENS et al., 2001) 18

Slika 2.4 - Shematski prikaz djelovanja ugljičnog dioksida na povećanje iscrpka nafte iz ležišta (modificirano prema http://www.kgs.ku.edu)....21

Slika 2.5 - Krivulje adsorpcije različitih plinova na površinu ugljena

(CHIKATAMARLA & BUSTIN, 2003) 25

Slika 2.6 - Potencijalni rizici za ispuštanje utisnutog CO_2 u pliće slojeve (IPCC, 2005)....31

Slika 3.1 - Karta debljine sedimenata neogena i kvartara u hrvatskom dijelu Panonskog bazena (SAFTIĆ et al., 2003) 43

Slika 3.2 - Geološki stup neogenskih naslaga u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena (prema SAFTIĆ, 1998)....44

Slika 3.3 - Seizmički profil kroz zapadni dio Savske depresije (profil A označen na karti na sl. 3.1, SAFTIĆ et al., 2003)....45

Slika 3.4 - Skica tektonske situacije tijekom panona i ponta (LUČIĆ et al., 2001) 55

Slika 3.5 - Recentni strukturni odnosi u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena (PRELOGOVIĆ et al., 1998) 56

Slika 3.6 - Transverzalni profil kroz Savsku depresiju (PRELOGOVIĆ et al., 1998)....57

Slika 4.1 - Pregled različitih procjena kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida na svjetskoj razini i na razini regija (BRADSHAW et al., 2007)....60

Slika 4.2 - Tehno-ekonomska piramida kapaciteta (CSLF, 2007) 63

Slika 4.3 - Djelovanje mehanizama uzamčivanja pri geološkom skladištenju CO_2 (IPCC, 2005)....65

Slika 4.4 - Procesi pri geološkom uskladištenju ugljika

a) utiskivanje ugljičnog dioksida u duboki slani vodonosnik i stvaranje umjetnog ležišta unutar strukturne zamke (statičko uzamčivanje)....66

b) otapanje ugljičnog dioksida u slojnoj vodi (uzamčivanje otapanjem) i zaostajanje izdvojenih mjehurića CO_2 u porama uslijed kapilarnog tlaka (uzamčivanje rezidualnim zasićenjem) *66*

c) potpuno otapanje ugljičnog dioksida u slojnoj vodi i reakcije s mineralima stijena vodonosnika (mineralno uzamčivanje) dugo vremena po prestanku utiskivanja *66*

Slika 4.5 - Prikaz djelovanja uzamčivanja rezidualnim zasićenjem CO_2 (JUANES et al., 2006) *70*

Slika 4.6 - Regionalna korelacija vrijednosti gustoće CO_2 s dubinom zalijeganja (SPENCER et al., 2011) *79*

Slika 4.7 - Dijagram ovisnosti vrijednosti poroznosti o dubini (SPENCER et al., 2011) *80*

Slika 4.8 - Regionalni duboki slani vodonosnici u hrvatskom dijelu Panonskog bazena (modificirano prema SAFTIĆ et al., 2008) *82*

Slika 4.9 - Shematski litostratigrafski stup neogenskih naslaga u Savskoj depresiji (ŠIMON, 1970) *86*

Slika 4.10 - Korekcija mjerenja temperature u bušotini Lomnica-1 (Lom-1) pomoću Hornerovog dijagrama *101*

Slika 4.11 - Dijagram gustoće ugljičnog dioksida u odnosu na tlak i temperaturu (VULIN, 2010 korištenjem SPAN & WAGNERove jednadžbe, 1996) *102*

Slika 4.12 - Grafički prikaz rezultata analize poroznosti za bušotinu Žu-249Du (analizu proveo Zvonko Jeras, dipl. ing. geol.) *107*

Slika 4.13 - Dijagram ovisnosti vrijednosti prosječne poroznosti i prosječne dubine zalijeganja pješčenjaka *108*

Popis tablica u tekstu

Tablica 1.1 - Veliki stacionarni izvori CO_2 u Hrvatskoj (HEP, 2008; INA,2008) 9

Tablica 2.1 - Glavni geološki pokazatelji prikladnosti skladišnog objekta (CHADWICK et al. (ur.), 2009) 29

Tablica 4.1 - Ulazni parametri i rezultati procjene kapaciteta uskladištenja za duboke slane vodonosnike u hrvatskom dijelu Panonskog bazena (EUGeocapacity, 2009) 84

Tablica 4.2 - Srednja godišnja temperatura prema mjerenjima na meteorološkoj stanici Maksimir, Zagreb, višegodišnji prosjek (http://klima.hr).....100

Tablica 4.3 - Popis bušotina i krivulja karotažnih mjerenja koje su analizirane u svrhu određivanja poroznosti 104

Tablica 4.4 – Usporedba vrijednosti poroznosti procijenjenih analizom karotaže gustoće (Φ_1) i vrijednosti poroznosti procijenjenih analizom karotažnih krivulja navedenih u tablici 4.2 korištenjem softvera uz odgovarajuće korekcije (Φ_2) 109

Popis priloga

Prilog 1	*Karta lokacija*
Prilog 2	*Shematski korelacijski profil A-B*
Prilog 3	*Shematski korelacijski profil C-D*
Prilog 4	*Shematski korelacijski profil E-F*
Prilog 5	*Shematski korelacijski profil G-H*
Prilog 6	*Karta debljine regionalnog izolatora*
Prilog 7	*Karta relativne dubine krovine dubokog slanog vodonosnika*
Prilog 8	*Karta efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika Poljana*
Prilog 9	*Karta srednje dubine dubokog slanog vodonosnika Poljana*
Prilog 10	*Karta tlakova na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana*
Prilog 11	*Karta temperaturnog gradijenta u zapadnom dijelu Savske depresije*
Prilog 12	*Karta temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana*
Prilog 13	*Karta gustoće ugljičnog dioksida na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana*
Prilog 14	*Karta prosječne poroznosti dubokog slanog vodonosnika Poljana*
Prilog 15	*Karta specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida za duboki slani vodonosnik Poljana*
Prilog 16	*Parametri za izračun specifičnog kapaciteta uskladištenja i vrijednosti specifičnih kapaciteta u pojedinim blokovima*

1. UVOD

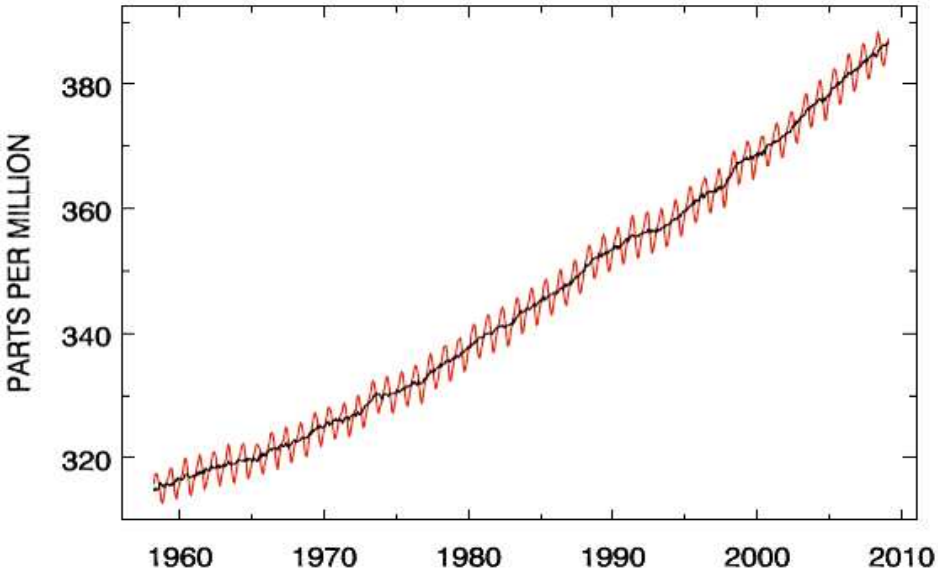
1.1. Utjecaj ljudske djelatnosti na klimatske promjene

Utjecaj ljudske aktivnosti na klimatske promjene uključuje povećanje količina stakleničkih plinova u atmosferi, povećanje količina aerosola (krute i tekuće mikroskopske čestice, promjera 10 do 1000 nm koje lebde u atmosferi), te stvaranje naoblake (IPCC, 2007). Najveći poznati antropogeni utjecaj proizlazi iz sagorijevanja fosilnih goriva, pri čemu se u atmosferu ispuštaju značajne količine ugljičnog dioksida, ali i aerosola. Staklenički plinovi sprječavaju reflektirane Sunčeve zrake da napuste atmosferu, uzrokujući njezino jače zagrijavanje. Djelovanje aerosola na klimu je daleko složenije, jer ovisi o njihovoj vrsti (SHEKAR et al., 2005), a osim direktnog djelovanja koje se očituje u reflektiranju ili apsorbiranju Sunčeva zračenja, utječu i na smanjenje i povećanje naoblake (RAMANATHAN et al. 2001; KAUFMAN & KOREN, 2006). No, poznato je da veći dio aerosola apsorbira Sunčevo zračenje, umanjujući zagrijavanje na površini planeta (IPCC, 2007), što je bilo osobito izraženo u periodu od 60-ih do 90-ih godina prošlog stoljeća kada je zabilježen pad vrijednosti Sunčevog zračenja diljem svijeta (WILD et al., 2007). Od 90-ih godina bilježi se porast insolacije za koji se vjeruje da je posljedica smanjenja razina aerosola uslijed povećanog korištenja filtara na dimnjacima termoelektrana, a koji značajno pridonosi zatopljenju (COAKLEY, 2005).

Značajan broj radova ističe važnost utjecaja procesa koji se odvijaju na Suncu na prosječnu globalnu temperaturu (MARSH & SVENSMARK, 2003; VEIZER, 2005). Stručnjaci okupljeni u NIPCC (*Nongovernmental International Panel on Climate Change*) u svom izvješću iz 2008. godine iznose stajalište prema kojem uzrok klimatskih promjena valja tražiti u prirodnim čimbenicima, prvenstveno u promjenama solarne aktivnosti, uključujući povećanja Sunčevog zračenja, ali i tzv. Sunčevih vjetrova, te povećanja ultraljubičastog zračenja, dok je, prema njima, antropogeni utjecaj gotovo zanemariv (SINGER, 2008). S druge strane, SOLANKI i KRIVOVA (2003), istražujući utjecaj solarnih procesa na klimatske promjene, zaključuju da oni ipak imaju manji značaj, odnosno da se manje od 30% ukupnog globalnog zatopljenja od 1970. godine može vezati uz djelovanje ovih procesa.

Prema Izvješćima IPCC-a (2001, 2007), ali i drugim autorima (CROWLEY, 2000; STOTT et al., 2003) najveći utjecaj na klimatske promjene ima povećanje koncentracije stakleničkih plinova uslijed ljudske djelatnosti. To se prvenstveno odnosi na povećanje koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi. Ona je značajno narasla od početka Industrijske

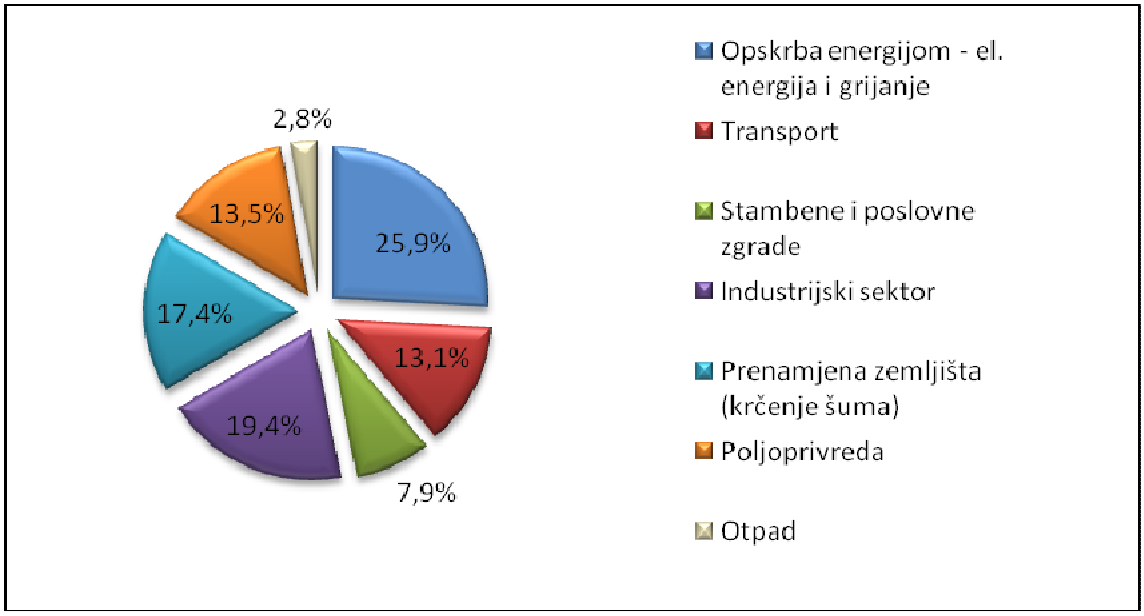
revolucije, kada je iznosila oko 280 ppm, dok danas iznosi oko 380 ppm, što je izravna posljedica sagorijevanja fosilnih goriva u svrhu generiranja električne energije, grijanja i transporta, te proizvodnje cementa (IPCC, 2007). Ovaj porast osobito je izražen u posljednjih 50-ak godina, tijekom kojih je koncentracija porasla za približno 60 ppm (slika 1.1).



Slika 1.1 - Porast koncentracija CO_2 u atmosferi posljednjih desetljeća prema mjerenjima na Mauna Loi (NOAA)

Prema Izvješćima IPCC-a (2001, 2007), da bi se umanjile klimatske promjene, nužno je smanjiti emisije stakleničkih plinova, u prvom redu ugljičnog dioksida. Rezultati simulacija na numeričkim modelima koje su proveli MATTHEWS i CALDEIRA (2008) sugeriraju da je za stabilizaciju klime nužno gotovo posve zaustaviti emisije CO_2 uzrokovane ljudskom djelatnosti. Prema modelima SOLOMONA et al. (2009), jednom nastale promjene temperature zraka, raspodjele padalina te razine mora ostale bi ireverzibilne i više od 1000 godina nakon potpunog prestanka emitiranja ugljičnog dioksida nastalog ljudskom djelatnošću.

Na slici 1.2 prikazana je raspodjela emisija stakleničkih plinova prema izvorima, na svjetskoj razini. U periodu od 1970. do 2004. do najvećeg porasta emisija stakleničkih plinova došlo je uslijed povećanja opskrbe energijom te rasta prometnog i industrijskog sektora, dok su emisije iz stambenih i poslovnih zgrada, emisije koje potječu od prenamjene zemljišta te emisije iz poljoprivrednog sektora zabilježile manji porast (IPCC, 2007).



Slika 1.2 - Globalne emisije stakleničkih plinova prema izvorima (IPCC, 2007)

Kako bi se postigla značajna smanjenja emisija CO_2, nužno je primijeniti cijeli niz različitih mjera, uključujući povećanje energetske učinkovitosti i općenito učinkovitijeg gospodarenja energijom, povećanje uporabe obnovljivih izvora energije, povećanje prirodnog uklanjanja CO_2 iz atmosfere (sprječavanjem sječe šuma i pošumljavanjem), zamjenom ugljena prirodnim plinom tamo gdje je to moguće, te kaptiranjem i geološkim skladištenjem CO_2 (PACALA & SOCOLOW, 2004).

1.2. Kyoto protokol i sustav trgovanja emisijama

Kyoto protokol predstavlja međunarodni sporazum vezan za Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime (*United Nations Framework Convention on Climate Change*) usvojen 11. prosinca 1997. godine u Kyotu, u Japanu. Sporazum je usmjeren na postavljanje obvezujućih ciljeva za smanjenje emisija stakleničkih plinova (CO_2, CH_4, N_2O, HFC, PFC i SF_6) unutar petogodišnjeg razdoblja od 2008. do 2012. godine, i to za prosječni iznos od 5 posto prema razinama emisija u baznoj, referentnoj godini. Sporazum je do sada potpisala 191 država (http://unfccc.int).

Smanjenja emisija predviđena Kyoto protokolom nastoje se ostvariti pomoću sustava koji se temelji na nacionalnim planovima raspodjele dopuštenih emisija (engl. *National Allocation Plans*). Planovi raspodjele izrađuju se prema procjeni emisija značajnih

stacionarnih izvora stakleničkih plinova industrijskog sektora (prvenstveno termoelektrane, rafinerije i cementare). Za određeno razdoblje propisuju se kvote, koje se ne smiju prekoračiti, a svako prekoračenje se penalizira na način da industrijski subjekt plaća naknadu za svaku prekomjerno ispuštenu tonu CO_2. U Europskoj uniji, kvote dozvoljenih emisija (engl. *EU Emission Allowances*) dodjeljuje Europska komisija. Kvote su prvi puta određene 2005. godine za period do 2008. godine, a svaka se tona premašenih emisija CO_2 plaćala 40€. U sljedećem razdoblju, od 2008. do 2012. godine, nacionalnim su planovima dopuštene manje emisije, a cijena emitiranja CO_2 iznad dopuštenih kvota iznosi 100€/t CO_2. Ukoliko država ne iskoristi dozvoljenu kvotu emisija, može prodati razliku između ispuštenih emisija i dozvoljenih emisija državi čije emisije prekoračuju dopuštene kvote. To je osnova trenutno najvećeg multinacionalnog sustava trgovanja emisijama (*European Union Emission Trading Scheme – EU ETS*), utemeljenog EU Direktivom 2003/87/EC. Ovaj sustav koncipiran je po uzoru na sustav vezan uz emisije sumpornog dioksida razvijen u SAD-u, a čija se primjena pokazala učinkovitom za smanjenje emisija tog štetnog plina. Najveći problem EU ETS danas predstavlja raspodjela kvota i određivanje cijena prekoračenja, o čemu odluku donosi Europska komisija. Važno je dodijeliti razumne kvote industrijskim subjektima koji imaju značajne emisije stakleničkih plinova, kako bi ih se, pod pritiskom penalizacije, navelo na smanjenje emisija, a istovremeno ne bi rezultiralo zaustavljanjem proizvodnje. Korištenje ovakvih fleksibilnih mehanizama temelji se na spoznaji da su klimatske promjene globalni problem te da nije važna lokacija smanjenja stakleničkih plinova.

1.3. Skladištenje ugljičnog dioksida - mjera za smanjenje količina CO_2 ispuštenoga u atmosferu

Ugljični dioksid je moguće trajno uskladištiti na više načina: u duboko smještenim poroznim i propusnim stijenama, stvaranjem karbonatnih minerala na površini, te otapanjem u oceanima. Oceansko uskladištenje uključivalo bi utiskivanje CO_2 u ocean, obično na dubine veće od 3500 m. Naime, otapanje CO_2 iz atmosfere u vodama oceana prirodan je proces, no odvija se vrlo sporo. Na dubinama većim od 3.500 m CO_2 je u tekućem stanju i ima veću gustoću od morske vode, pa tone na veće dubine gdje reagira s morskom vodom i skuplja se na morskom dnu, te se zatim postupno otapa i dalje dispergira (ADAMS & CALDEIRA, 2008). Ideja o ovakvom načinu skladištenja CO_2 naišla je na snažan otpor nevladinih udruga za zaštitu okoliša, a ni većina znanstvene javnosti nije sklona podržati planiranje takvog

sustava. Problem predstavlja nesigurnost ovakvog načina skladištenja koja proizlazi iz mogućnosti pojave velikih podmorskih klizišta ili strujanja u oceanima koja bi u najgorem slučaju mogla dovesti do naglog oslobađanja ogromnih količina ugljičnog dioksida u atmosferu, što bi imalo katastrofalne posljedice. Osim toga, oceani i sad predstavljaju najveći prirodni stabilizator razine ugljičnog dioksida u atmosferi. Naime, gotovo trećina antropogenog ugljičnog dioksida ukloni se iz atmosfere otapanjem u oceanima (SABINE & FEELY, 2007), a procjenjuje se da bi bez ovog učinka koncentracija CO_2 u atmosferi iznosila 450 ppmv (DONEY et al., 2009). Smatra se da bi dodatno otapanje ugljičnog dioksida u oceanima moglo negativno utjecati na prirodne procese i kemijsku ravnotežu s atmosferom, odnosno da bi moglo dovesti do dodatnog sniženja pH oceana s još puno više nepredvidljivih posljedica.

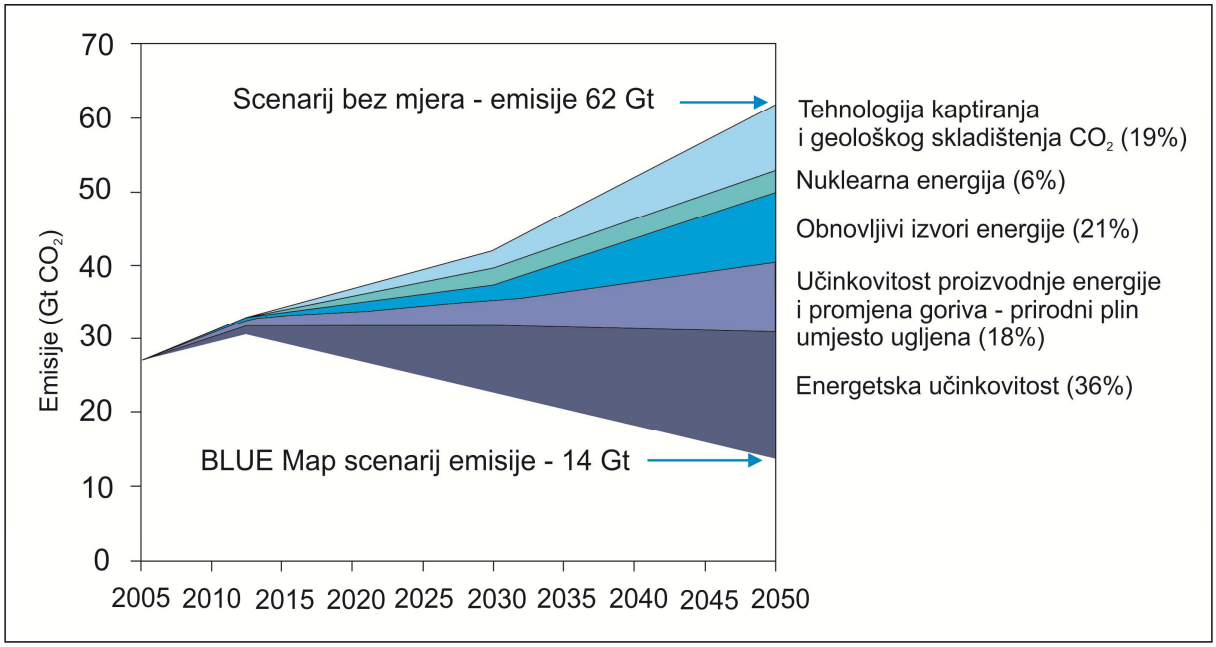
Uskladištenje vezanjem u karbonatne minerale (engl. *mineral carbonation*) uključuje reakciju CO_2 sa silikatnim mineralima koji sadrže magnezij i kalcij što rezultira stvaranjem stabilnih karbonatnih minerala - magnezita ili kalcita (HAYWOOD et al., 2001; OELKERS et al. 2008). Prednost ovakvog načina skladištenja proizlazi iz činjenice da su ovi minerali stabilni tijekom geološkog vremena, što značajno smanjuje rizik od kasnijeg oslobađanja CO_2 u atmosferu. Ova metoda oponaša prirodni egzogeni proces trošenja stijena. U okviru industrijskog procesa ona uključuje iskapanje i drobljenje stijena koje sadrže Mg- i Ca-silikatne minerale, te odlaganje velikih količina karbonatnih minerala koji nastaju kao krajnji produkt ovog postupka. Takav krajnji materijal može se koristiti kao građevni materijal, kao aditiv betonu ili papiru, ili pak dodatak tlu s ciljem poboljšanja njegove pH-vrijednosti i fertilnosti (OELKERS & COLE, 2008), čime bi se donekle ublažila financijska zahtjevnost projekata uskladištenja CO_2 vezanjem u karbonatne minerale. Ovaj način uskladištenja za sada se ne razmatra kao praktična mogućnost prvenstveno jer se radi o skupom i sporom procesu. Naime, prema izračunima GERDEMANNA et al. (2007), za ovakav postupak trebalo bi izdvojiti približno 54$ po toni uskladištenog CO_2. Valja imati u vidu da bi za zbrinjavanje količine CO_2 koje ispušta jedna elektrana na ugljen snage 1 GW godišnje trebalo iskopati, transportirati i usitniti 55.000 tona stijene bogate Mg- i Ca-silikatnim mineralima (GERDEMANN et al., 2007), a novonastali karbonatni materijal odgovarajuće odložiti ili iskoristiti. Osim toga, reakcije pretvaranja forsterita i anortita u interakciji sa CO_2 u magnezit, odnosno kalcit, su vrlo spore. Pri tome je reakcija otapanja silikata sporija nego reakcija taloženja karbonata. Stoga su provedena, i još se provode, brojna istraživanja koja imaju za cilj pronaći način da se ubrza otapanje silikata, pri čemu se čini da najviše rezultata daje povećanje temperature reakcije, drobljenje silikata te njihovo otapanje u kiselim otopinama

(HUIJGEN et al. 2006). Dodatni problem ovog načina skladištenja ugljičnog dioksida predstavlja potreba za značajnom količinom energije koju je potrebno uložiti u eksploataciju i transport stijena bogatih silikatnim mineralima, kao i u transport i odlaganje novonastalih karbonatnih stijena. Velika dodatna energija rezultira i velikim emisijama, odnosno smanjenjem učinka same metode na sniženje emisija.

Uskladištenje u jezerima ispod ledenih kapa prema BROECKERU (2008) je s geokemijskog aspekta izvedivo rješenje, no upitna je prihvatljivost u pogledu utjecaja na okoliš. U uvjetima tlaka i temperature koji prevladavaju ispod ledenih kapa, očekuje se da CO_2 zajedno s vodom formira klatrate koji će se skupljati na površini jezera. Klatrati predstavljaju spojeve u kojima razlikujemo dvije tvari: domaćina i gosta. Tvar domaćin (u ovom slučaju voda) tvori kavezastu strukturu u čije se šupljine ugrađuju molekule gosta (u ovom slučaju ugljičnog dioksida). Problem je što su promjene u polarnim područjima uslijed globalnih klimatskih promjena toliko brze da se na skladištenje ugljičnog dioksida u tim uvjetima ne može gledati kao na trajno rješenje.

Prema posebnom izvješću IPCC-a (2005), geološko uskladištenje ugljika duboko u podzemlju pruža trajno rješenje za sniženje količine ugljičnog dioksida koja se ispušta u atmosferu. Koncept kaptiranja i geološkog skladištenja ugljika uključuje izdvajanje CO_2 iz ispušnih plinova i njegovo kaptiranje na velikim stacionarnim izvorima (npr. termoelektranama, cementarama, rafinerijama, postrojenjima za pročišćavanje prirodnog plina), siguran transport plina cjevovodima ili brodovima od izvora do mjesta uskladištenja (pri čemu bi se djelomice mogla iskoristiti postojeća infrastruktura), te njegovo utiskivanje u duboko smještene porozne i propusne stijene.

Blue Map scenarij predstavljen u izdanju *Energy Technology Perspectives 2008* Međunarodne agencije za energiju (IEA, 2008) predviđa da će se gotovo petina ukupnog sniženja emisija CO_2 do 2050. godine postići primjenom tehnologije kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2 (sl. 1.3). Najveća sniženja se, prema ovom scenariju, mogu ostvariti povećanjem energetske učinkovitosti (čak 36%), a značajne redukcije očekuju se i uslijed povećane primjene obnovljivih izvora energije (21%) te uslijed povećanja učinkovitosti elektrana i zamjene goriva u elektranama; ugljena prirodnim plinom (18%). Manja smanjenja planiraju se postići i povećanjem postojećih kapaciteta nuklearnih elektrana (6%).



Sl. 1.3 - Prikaz tehnologija primjenom kojih je moguće ostvariti značajno sniženje emisija CO_2 (IEA, 2008)

U SAD-u, Australiji i Europi pokrenuti su veliki istraživački projekti s ciljem kvalitetnijih procjena kapaciteta geološkog uskladištenja, boljeg razumijevanja reakcija koje se odvijaju po utiskivanju CO_2 u podzemna skladišta, istraživanja potencijalnih rizika i mogućnosti nadzora podzemnih skladišta te razvoja aparature koja će omogućiti taj nadzor.

Da se kaptiranje i geološko skladištenje ugljičnog dioksida smatra izglednom mjerom za sniženje emisija stakleničkih plinova u atmosferu potvrđuje i Direktiva 2009/31/EC Europskog Parlamenta i Vijeća o geološkom skladištenju CO_2, objavljena u lipnju 2009. god. (http://eur-lex.europa.eu/), a koju bi članice uskoro trebale implementirati u svoje zakonske sustave. Osim same Direktive, objavljeni su i dokumenti u okviru „Klimatsko-energetskog paketa EU“ (http://ec.europa.eu/), kojima je geološko skladištenje CO_2 uključeno u sustav trgovanja emisijama stakleničkih plinova. Također, Europska Komisija ustanovila je Fond NER300 s 300 milijuna emisijskih dozvola (ranije spomenute *EU Emission Allowances*) iz Pričuve za nova postrojenja Sustava trgovanja emisijama EU (*New Entrants' Reserve – NER*) iz kojeg se planira financiranje osam velikih projekata s ciljem demonstriranja izvedivosti kaptiranja i geološkog skladištenja ugljika te manjih projekata usmjerenih na inovativne obnovljive izvore energije. Do 9. svibnja 2011. ukupno je prijavljeno 13 demonstracijskih projekata, po jedan iz Njemačke, Nizozemske, Francuske, Italije, Poljske i Rumunjske, te čak 7 iz Velike Britanije. Evaluacija pristiglih prijava završila je 8. veljače 2012., a 9. listopada objavljena je lista projekata za koje se očekuje da budu financirani iz fonda NER300, u

ukupnom iznosu od 808 milijuna eura. Na listi su se našla dva projekta iz Velike Britanije - Don Valley Power Project i The Teeside CCS Project, poljski Bełchatów CCS Project te nizozemski Green Hydrogen Project (http://www.ner300.com/).

Na 16. Konferenciji Okvirne konvencije o klimatskim promjenama Ujedinjenih naroda (UNFCC COP 16), održanoj krajem 2010. sudionici su se načelno složili da kaptiranje i geološko skladištenje CO_2 bude prihvaćeno u sustav Mehanizama čistog razvoja Kyoto protokola, a na 17. Konferenciji (UNFCC COP 17), održanoj krajem 2011. to je i potvrđeno. Očekuje se da će ova odluka značajno utjecati na razvoj projekata kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2 u zemljama u razvoju, jer će omogućiti financiranje takvih projekata od strane razvijenih zemalja u kojima se oni već izvode. Prvenstveno se to odnosi na zemlje Europske Unije, SAD i Australiju.

1.4. Emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj

Republika Hrvatska postala je članicom Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o promjeni klime (UNFCCC) 1996. godine, pristavši na zadržavanje emisija stakleničkih plinova na razini od 1990. Uslijedilo je potpisivanje, a zatim i ratificiranje Kyoto protokola, prema kojem se Republika Hrvatska obvezala na smanjenje stakleničkih plinova za 5% u periodu od 2008. do 2012. godine, u odnosu na početnu 1990. godinu, kada su emisije iznosile 31,7 Mt CO_2 eq.

Emisije stakleničkih plinova u Hrvatskoj su razmjerno niske, među najnižima u Europi. Najznačajniji antropogeni izvor stakleničkih plinova predstavlja energetski sektor, a značajne emisije potječu i od proizvodnje cementa i amonijaka te u manjoj mjeri od proizvodnje vapna (EKONERG, 2009; AZO, 2011). Najveći udio u emisijama stakleničkih plinova ima ugljični dioksid. Ukupne emisije CO_2 2007. godine iznosile su 23 803 kt, od čega je gotovo trećina, 7 662 kt potjecala iz proizvodnje energije, a značajan dio emisija, 6 570 kt, iz sektora transporta. Iste godine ukupne emisije stakleničkih plinova iznosile su čak 32 385 kt CO_2eq (EKONERG, 2009).

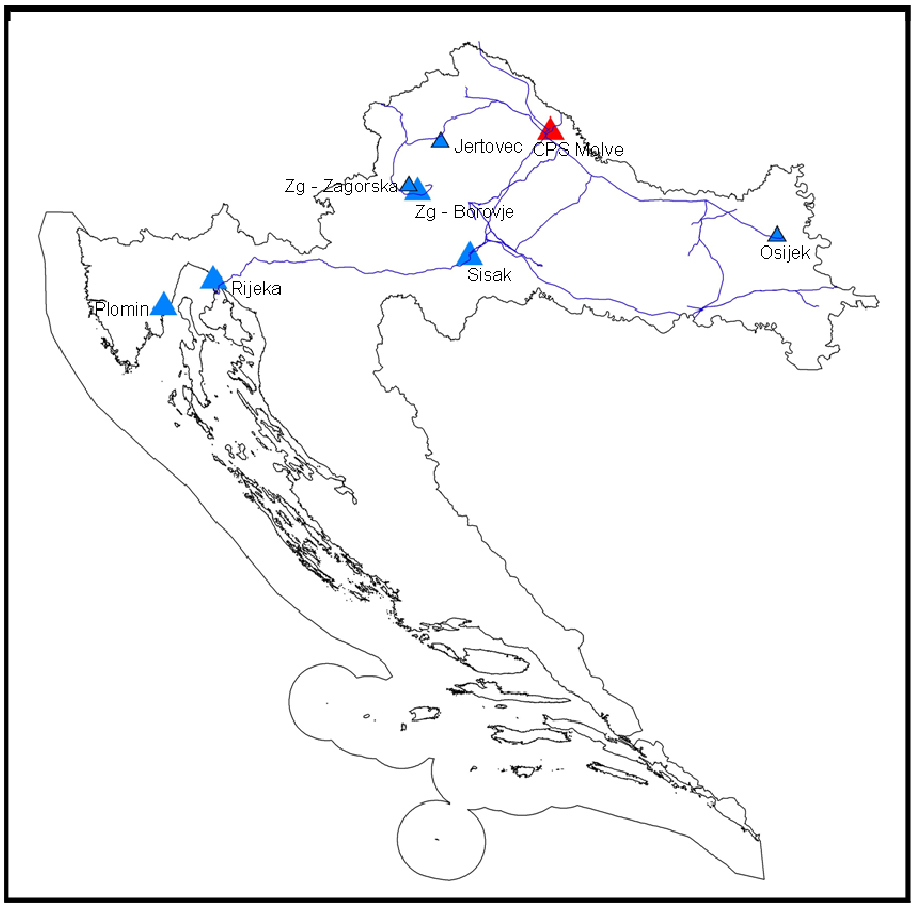
Prema podatcima HEP-a, emisije CO_2 iz elektrana 2006. godine iznosile su 4.454 kt (HEP, 2008), dok INA izvještava o 2.541 kt CO_2 koje uglavnom potječu od rafinerija u Rijeci i Sisku te od postrojenja za pročišćavanje prirodnog plina „Molve“ (INA, 2008). U tablici 1.1

dan je popis najvećih stacionarnih izvora s vrijednostima emisija CO_2, dok su njihove lokacije prikazane na slici 1.4.

Tablica 1.1 - Veliki stacionarni izvori CO_2 u Hrvatskoj (HEP, 2008; INA,2008)

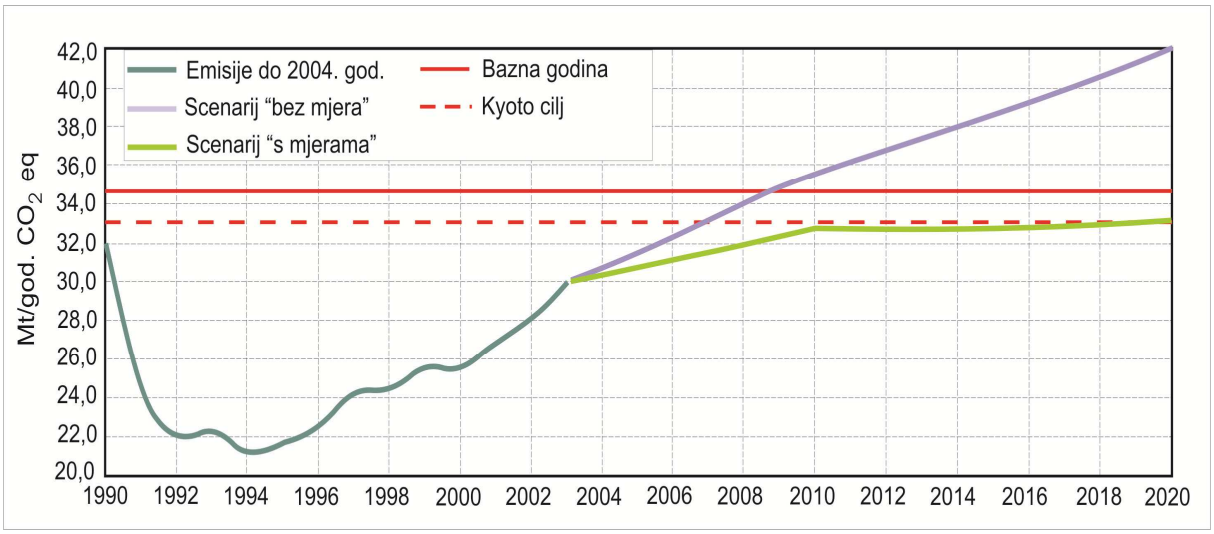
Sektor	**Naziv postrojenja**	**Vrsta goriva/ tehnologija**	**Emisije CO_2 u 2006. godini (kt/god)**
Elektrana	Plomin	ugljen	1912
Elektrana	Rijeka	nafta	616
Elektrana	Sisak	nafta	573
Elektrana	Zagreb (Borovje)	nafta	825
Elektrana	Zagreb (Zagorska)	nafta	355
Elektrana	Osijek	nafta/plin	160
Elektrana	Jertovec	plin	13
Rafinerija nafte	Rijeka - Urinj		801
Rafinerija nafte	Rijeka - Mlaka		101
Rafinerija nafte	Sisak		644
Postrojenje za pročišćavanje prirodnog plina	CPS Molve	amini	663
		UKUPNO:	**6663**

Kao što je već spomenuto, emisije ugljičnog dioksida u RH razmjerno su niske, no niske su i kvote propisane Kyoto protokolom. Studija EKONERGA (2007) predviđala je premašivanje kvota u periodu između 2008. i 2012. godine, za slučaj da se ne primijene mjere za sniženje emisija, što je prikazano na slici 1.5. Kvote u tom periodu nisu premašene, no emisije stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj danas nisu daleko od graničnih vrijednosti. Godine 2009. ukupne emisije stakleničkih plinova iznosile su 28.865 kt CO_2eq (AZO, 2011). Sniženje ukupnih emisija u odnosu na prethodne godine vjerojatno je posljedica opadanja gospodarskih aktivnosti u skladu s globalnom recesijom, s obzirom da najveća sniženja emisija bilježe industrija i građevinarstvo.



Slika 1.4 - Veliki stacionarni izvori CO_2 u Hrvatskoj

(modificirano prema EU GEOCAPACITY, 2009)



Slika 1.5 – Projekcije porasta emisija stakleničkih plinova

(prema EKONERG, 2007)

Potrebe za električnom energijom u RH u periodu od 2000. do 2006. godine rasle su s prosječnom stopom od 4,1% godišnje, a predviđa se daljnji porast, prvenstveno u podsektorima opće potrošnje (MINGORP & UNDP, 2008). Strategija energetskog razvoja RH (NN 130/2009) predviđa prosječni godišnji porast neposredne potrošnje električne energije u periodu od 2006. do 2020. godine od 3,7%, unatoč primjeni mjera energetske učinkovitosti i zamjeni električne energije korištene u toplinske svrhe drugim oblicima energije, prvenstveno prirodnim plinom i energijom iz obnovljivih izvora. Iako će do 2020. godine dio elektrana hrvatskog elektroenergetskog sustava koje su na kraju radnog vijeka prestati s radom, a neke će zbog prilagođavanja propisima Europske unije o emisijama biti potrebno staviti izvan pogona prije planiranog roka, zbog rastućih potreba za električnom energijom značajnije povećanje emisija može se očekivati već 2018., kada se planira stavljanje u pogon termoelektrane Plomin 3, odnosno zamjena stare TE Plomin 1 snage 120 MW s novom TE snage 500 MW. Za TE Plomin 3 predviđa se izgradnja po konceptu suvremenih termoelektrana čiste tehnologije na ugljen uz visok stupanj učinkovitosti od 45%, što je znatno više od prosjeka učinkovitosti starijih postrojenja u zemljama u razvoju koji iznosi 30%, ali i od prosjeka u zemljama članicama OECD-a koji se kreće oko 36% (VIŠKOVIĆ et al., 2011). Unatoč tome, daleko veća snaga bloka TE Plomin 3 u odnosu na TE Plomin 1, rezultirat će povećanjem emisija ugljičnog dioksida. Valja napomenuti da je na lokaciji TE Plomin za potrebe novoga bloka koji je nazvan „TEP C“ već rezerviran prostor za eventualnu izgradnju sustava za kaptiranje CO_2 u budućnosti (EKONERG, 2011).

Strategijom energetskog razvoja RH (NN 130/2009) koja je usvojena 2009. godine predviđa se izgradnja novih termoenergetskih kapaciteta i zbog toga je smanjenje emisija ugljičnog dioksida u tom sektoru možda najvažniji zadatak s područja zaštite okoliša koji u bliskoj budućnosti predstoji Republici Hrvatskoj. Jedan od načina da se to ostvari je kroz izgradnju postrojenja za kaptiranje CO_2 na velikim stacionarnim izvorima te njegovo geološko uskladištenje u podzemlju. Tome u prilog ide činjenica da veliki dio emisija, oko 25%, potječe iz stacionarnih izvora, a na razini države su izdvojena područja s povoljnim uvjetima za uskladištenje CO_2. U okviru FP6 projekata CASTOR (http://cordis.europa.eu/) i EU GeoCapacity (EU GEOCAPACITY, 2009) povoljni uvjeti za geološko uskladištenje ugljičnog dioksida procijenjeni su za područje Panonskog bazena i podmorja Jadrana, dok su uvjeti u Dinaridima ocijenjeni kao nepovoljni, prvenstveno iz razloga što duboko okršene karbonatne stijene sadrže značajne zalihe pitke vode, te stoga predstavljaju sustav koji treba posebno štititi. Osim toga, neotektonska aktivnost i seizmičnost intenzivnije su u području Dinarida, što povećava rizik za sigurnost površinskih instalacija, kao i podzemnih objekata

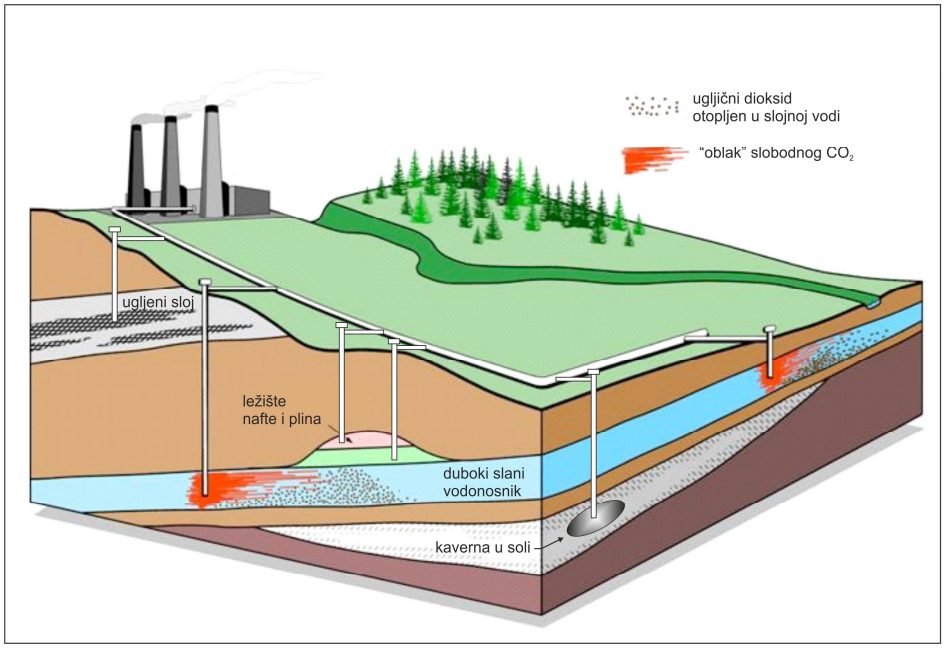
(SAFTIĆ et al., 2010).

Procjena kapaciteta uskladištenja predstavlja kritičan parametar o čijoj pravilnoj provedbi ovisi uspješna primjena sustava za kaptiranje i skladištenje CO_2. Od svih podzemnih objekata koji bi se mogli koristiti za skladištenje CO_2, najveći su kapaciteti na svjetskoj razini procijenjeni za duboke slane vodonosnike. No, u procjenama kapaciteta postoje velika razilaženja, te je važno standardizirati postupke procjene i ispitati različite metode s obzirom na izvore podataka i veličinu područja istraživanja. Ovaj rad predstavlja nastavak procjena kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokim slanim vodonosnicima u hrvatskom dijelu Panonskog bazena provedenih u sklopu projekata CASTOR i EU Geocapacity. Dan je prikaz metode za regionalnu procjenu u kojoj se uzimaju u obzir prostorne varijacije debljine propusnih naslaga, poroznosti i dubine slojeva. Predloženi postupak omogućuje izdvajanje područja koja imaju veći specifičnii kapacitet uskladištenja i na koja valja usmjeriti detaljna istraživanja. Predložena metodologija testirana je na primjeru dubokog slanog vodonosnika u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnog dijela Savske depresije - pješčenjacima Poljana. Na temelju bušotinskih podataka izrađena je karta specifičnog kapaciteta uskladištenja CO_2 s ciljem olakšavanja prijelaza od procjena kapaciteta na regionalnom prema procjenama na lokalnom mjerilu.

2. GEOLOŠKO SKLADIŠTENJE UGLJIČNOGA DIOKSIDA

Koncept geološkog skladištenja CO_2 temelji se na dvije činjenice. Ugljični se dioksid već nalazi u podzemlju na raznim mjestima u Zemljinoj kori, gdje se nalaze prirodna ležišta čistog CO_2 ili pomiješanog s ugljikovodicima i drugim plinovima. Ove akumulacije nastale su izdvajanjem plina uslijed djelovanja polaganih procesa u geološkoj prošlosti i postoje već milijunima godina. To znači da se ugljični dioksid zadržao u podzemlju tijekom geološkog vremena što ukazuje na mogućnost definiranja uvjeta u podzemlju u kojima će se moći prirodne procese vezanja CO_2 u podzemne zamke (tj. procese uzamčivanja) iskoristiti za trajno uskladištenje antropogenog CO_2. Druga važna činjenica je da se podzemlje već dugo istražuje i iskorištava, jer su u područjima slične geološke građe bila otkrivena prvo ležišta ugljena, zatim nafte i prirodnog plina, tako da već postoji metodologija i oprema za istraživanje geološke građe u dubini, a naravno i odgovarajuće znanje za tehničke operacije transporta i utiskivanja u podzemlje. Potrebno je samo usavršiti metodologiju za iskorištavanje „geoprostora“ u ovu svrhu i osigurati stabilne ekonomske uvjete za razvoj ove nove industrije.

Geološko uskladištenje ugljičnoga dioksida moguće je izvesti u različitim geološkim uvjetima unutar sedimentnih bazena: u iscrpljenim naftnim i plinskim ležištima, u slojevima ugljena (često povezano uz crpljenje metana, engl. *Enhanced Coal Bed Methane Recovery - ECBMR*), te u dubokim slanim vodonosnicima (BACHU, 2000; 2003). Također, operacije utiskivanja CO_2 u naftna ležišta u proizvodnji s ciljem povećanja iscrpka (engl. *Enhanced Oil Recovery*) često se nazivaju geološkim skladištenjem, iako u užem smislu to zapravo nisu, jer se veći dio utisnutog CO_2 proizvodi zajedno s naftom, no dio ostaje trajno zadržan u ležištu, a kod nekih projekata i parametri se optimiziraju na način da se ostvari maksimalno zadržavanje CO_2 u ležištu, pa ih se, uvjetno, može smatrati geološkim skladištenjem. Osim toga, ugljični dioksid moguće je skladištiti i u kaverne u soli, unutar bazalta s razvijenom pukotinskom poroznošću, te u šejlove bogate organskom tvari, no kapaciteti takvih podzemnih skladišta daleko su manji od onih u dubokim slanim vodonosnicima i iscrpljenim ležištima ugljikovodika, te su, u skladu s tim, daleko rjeđe predmetom istraživanja. Najznačajnije mogućnosti geološkog skladištenja ugljičnoga dioksida prikazane su na slici 2.1.



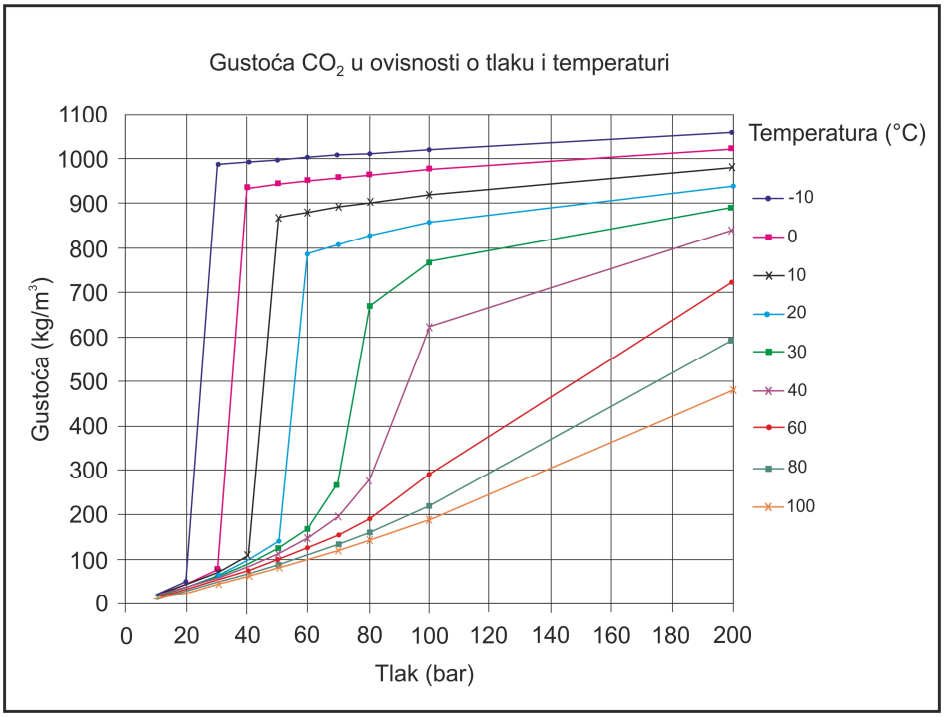
Slika 2.1 – Mogućnosti geološkog uskladištenja ugljika
(modificirano prema BACHUU, 2003)

Pri donošenju odluke o geološkom skladištenju ugljičnog dioksida i pri odabiru lokacije pogodne za izgradnju podzemnog skladišta ugljika valja razmotriti niz kriterija. Podzemna skladišta trebaju imati dovoljan kapacitet i injektivnost, biti prekrivena nepropusnim pokrovnim stijenama značajne debljine, te biti smještena u tektonski stabilnom području (IPCC, 2005). Prema BACHUU (2000) u prvoj fazi razmatranja, na razini bazena, treba uzeti u obzir geološke, hidrodinamičke i geotermalne kriterije, kao i naftonosni potencijal i stupanj istraženosti bazena, te ekonomske, društvene i političke kriterije.

Aktivna orogenetska područja nisu prikladna za skladištenje CO_2 jer su intenzivno borana i rasjedana. Područja štitova također su neprikladna, jer su izgrađena od kristalinskih stijena, odnosno, uz izuzetak već spomenutih bazaltnih stijena s razvijenom pukotinskom poroznosti, izostaju kolektorske stijene u koje bi se CO_2 mogao utiskivati (BACHU, 2000). Za skladištenje ugljičnog dioksida najpogodniji su sedimentni bazeni, jer sadrže porozne i propusne stijene, te ležišta ugljikovodika i ugljena.

Uz ležišta ugljikovodika i ugljena često je vezan i smještaj termoelektrana na fosilna goriva, odnosno smještaj velikih industrijskih pogona koji predstavljaju stacionarne izvore CO_2 (HITCHON et al., 1999). Iz ekonomskih i sigurnosnih razloga poželjno je da izvor i skladište budu smješteni na što manjoj udaljenosti, pa je u tom smislu povoljno konstruirati podzemna skladišta ugljika u blizini stacionarnih izvora.

Termički gradijent i gradijent tlaka izuzetno su važni parametri, jer o njima ovisi dubina slojeva ležišnih stijena koji će se razmatrati kao potencijalna podzemna skladišta. Zbog što boljeg iskorištavanja pornog prostora u tim stijenama, ali i iz sigurnosnih razloga, mnogi autori preporučuju utiskivanje CO_2 u podzemlje u nadkritičnim uvjetima (BACHU, 2000; BACHU & ADAMS, 2003; GUNTER et al., 2004; IPCC, 2005; US DOE, 2007; 2010), jer mu je tada značajno povišena gustoća, te se zbog manje razlike u gustoći ugljičnog dioksida i vode smanjuje i djelovanje sile uzgona. Kritični tlak iznosi 73,8 bara, a kritična temperatura 31,1°C (304,25K). Pretpostavi li se hidrostatski gradijent tlaka (aproksimirana vrijednost 10bar/100m), kritični tlak se dostiže na dubini većoj od 750 m, pa se ta dubina često uzima za gornju dubinsku granicu podzemnih skladišta ugljičnoga dioksida. Ukoliko se utiskivanje vrši u području s umjerenom klimom (srednja godišnja temperatura oko 10°C) i prosječnim termičkim gradijentom (2-3°C/100m), na dubini od 750 m bit će dostignuta i kritična temperatura. Pretpostavljajući jednak gradijent tlaka, utiskivanje je povoljnije vršiti u bazene s nižim termičkim gradijentom, jer porast temperature iznad kritične temperature, za isti tlak, rezultira nižom gustoćom CO_2, kako je prikazano na dijagramu ovisnosti gustoće ugljičnog dioksida o tlaku i temperaturi (slika 2.2). Dijagram je konstruiran prema vrijednostima izračunatima na temelju jednadžbe stanja plina, kako su je postavili SPAN i WAGNER (1996).



Slika 2.2 – Ovisnost gustoće CO_2 o tlaku i temperaturi

(VULIN, 2010, prema SPAN & WAGNER, 1996)

Bitan kriterij je tlak vode u porama stijene u koju se vrši utiskivanje. Naime, osim u dubokim slanim vodonosnicima, voda najčešće dolazi uz naftu i plin u naftnim i plinskim ležištima te ispunjava pore u ugljenim slojevima. U slučaju da je tlak blizak hidrostatskom, mjesto utiskivanja bilo bi idealno smjestiti u području gdje se vrši prihranjivanje podzemnom vodom, kako bi se produžio put kretanja i vrijeme zadržavanja ugljičnog dioksida unutar dubokog slanog vodonosnika (BACHU, 2000). Ovisno prvenstveno o građi sedimentnog bazena, u određenim uvjetima gradijent tlaka može biti približno jednak ili viši od hidrostatskog. Povoljnije je izvoditi utiskivanje u ležišta koja imaju niži tlak, jer je utiskivanje u takva ležišta jednostavnije i sigurnije zbog izostanka drastičnog povećanja tlaka u blizini utisnih bušotina. Posebice je povoljan slučaj kada stijena sadrži konatnu vodu, izoliranu od meteorske vode, koja teče iznimno malim brzinama (<1 cm/god.), što rezultira dugim vremenom zadržavanja ugljičnog dioksida hidrodinamičkim uzamčivanjem (BACHU, 2000).

Pri utiskivanju CO_2 treba naći ravnotežu između povećanja učinkovitosti i kapaciteta podzemnog skladišta i sniženja troškova bušenja, kompresije i utiskivanja CO_2. Učinkovitost uskladištenja CO_2 u podzemlju raste s porastom gustoće CO_2. Sigurnost skladištenja također raste s povećanjem gustoće, zbog sniženja sile uzgona. Utiskivanje u plitka ležišta neučinkovito je zbog male gustoće CO_2, dok utiskivanje u formacije smještene na velikim dubinama rezultira znatno većim operacijskim troškovima, što može biti praćeno nedovoljnim povećanjem kapaciteta (BACHU, 2003).

U sedimentnim bazenima u kojima nisu otkrivena ležišta nafte i plina, mogućnost uskladištenja ograničena je na ležišta ugljena i duboke slane vodonosnike. Za primjenu koncepta geološkog skladištenja CO_2 u neistraženim je bazenima osobito nepovoljan nedostatak informacija o geološkoj građi i hidrogeološkim uvjetima u dubini, a uvjetno nepovoljno je i nepostojanje infrastrukture (BACHU, 2000). Iz tih razloga, za uskladištenje CO_2 daleko su povoljniji dobro istraženi bazeni u kojima se ležišta ugljikovodika eksploatiraju tijekom dužeg vremena, odnosno oni za koje postoji razmjerno veliki broj podataka o građi podzemlja. Uz to, tu su i iscrpljena ležišta ugljikovodika koja bi se mogla opremiti kao prva podzemna skladišta ugljičnog dioksida.

2.1. Prirodna ležišta/akumulacije ugljičnog dioksida

Poznato je da se ugljični dioksid prirodno pojavljuje u podzemlju, gdje nastaje kao posljedica geoloških procesa, te se nakuplja, stvarajući akumulacije, slično akumulacijama

ugljikovodika. Upravo ta prirodna ležišta ugljičnog dioksida smatraju se dokazom da je ugljični dioksid moguće trajno uskladištiti u podzemlju (HOLLOWAY & SAVAGE, 1993). U nekim slučajevima ugljični se dioksid nalazi u sigurnim zamkama, a u drugima u nestabilnim uvjetima gdje migrira iz podzemlja prema površini.

Značajne količine CO_2 koje nastaju u geosferi posljedica su otplinjavanja magme do kojeg dolazi uslijed pada tlaka pri migraciji magme prema površini (HOLLOWAY et al., 2007). Većina tako nastalog CO_2 kreće se prema površini Zemlje i biva ispuštena u atmosferu kroz vulkane ili hidrotermalne izvore, no dio može duž rasjeda migrirati u sedimentne bazene (BAINES & WORDEN, 2004). Ugljični dioksid u podzemlju može nastati i kao rezultat metamorfoze karbonatnih stijena, najčešće uslijed kontakta s intruzijama magme ili u zonama subdukcije, ali i termalnom alteracijom ugljena i organske tvari, biodegradacijom nafte i prirodnog plina i otapanjem karbonatnih stijena (WYCHERLEY et al., 1999; HOLLOWAY et al., 2007).

Primjeri prirodnih akumulacija poznati su u Europi, SAD-u i Australiji. Možda najpoznatiji primjer je ležište McElmo Dome, smješteno u jugozapadnom Coloradu, iz kojeg se proizvodi najveća količina ugljičnog dioksida za potrebe primjene metoda povećanja iscrpka utiskivanjem CO_2 u naftna ležišta smještena u bazenu Permian. Ugljični dioksid se u ležištu nalazi u nadkritičnom stanju, unutar antiklinale u jedinici izgrađenoj od dolomita. Jedinica ima prosječnu debljinu 100 m, a nalazi se na dubini između 1800 i 2600 m (STEVENS et al., 2001). Procjenjuje se da je početna količina plina, sastavom gotovo čistog CO_2 (98-99 % CO_2 uz male količine dušika i metana) u ležištu iznosila 1600 Mt. Prema CAPPA i RICE (1995), plin je anorganskog podrijetla, nastao termalnom dekompozicijom vapnenca.

U Europi postoji niz prirodnih akumulacija CO_2, a u sklopu projekta NASCENT (*The Natural Analogues for the Storage of CO2 in the Geological Environment,* *http://www.bgs.ac.uk/nascent/home.html*) istraživane su na lokacijama u Francuskoj, Italiji, Njemačkoj, Grčkoj i Mađarskoj (slika 2.3).

Slika 2.3 – Lokacije prirodnih akumulacija ugljičnog dioksida u Europi istraživane u okviru projekta NASCENT (STEVENS et al., 2001)

Primjer prirodne akumulacije CO_2 u Panonskom bazenskom sustavu je polje Mihalyi smješteno u Kisalfold depresiji. Polje sadrži čak deset antiklinalnih ležišta u stijenama širokog raspona starosti. Tako je najdublje ležište smješteno u rano paleozojskim metamorfitima - filitima, škriljavcima i slejtovima. Dva ležišta u proizvodnji smještena su unutar sinriftnih srednjomiocenskih kalkarenitnih pješčenjaka, a ležišta s najpovoljnijim značajkama čine postriftni gornjomiocenski pješčenjaci čela delte i padine delte. Izolatorske stijene sačinjavaju lakustrinski glinoviti lapori i siltovite gline (STEVENS et al., 2001). Prema vrijednosti omjera stabilnih ugljikovih izotopa $\delta^{13}C$ od -5±2,5 ‰, CORNIDES (1993) pretpostavlja podrijetlo ugljika iz plašta. Kako nema razlike u sastavu plina u ležištima unutar metamorfne podloge bazena i u neogenskim klastitima, pretpostavlja se da je plin migrirao u plića ležišta duž pukotina (PEARCE et al., 2004).

U hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava, visoki sadržaj ugljičnog dioksida prisutan je i u plinskim ležištima na poljima u zapadnom dijelu Dravske depresije – Molve, Kalinovac, Gola Duboka i Stari Gradac. Iz ležišta na tim poljima do sada je ukupno iscrpljeno $6{,}426 \cdot 10^9$ m^3 CO_2. Ispitivanja izotopa ugljika u ugljičnom dioksidu iz ležišta polja Molve pokazala su da se vrijednost $\delta^{13}C$ kreće od -0,30 do -3,02 ‰, s izuzetkom plina proizvedenog na bušotini Molve-29, u kojemu je određena vrijednost $\delta^{13}C$ od -7,03 ‰ (BARIĆ et al.,

1995*). Na temelju takvih rezultata, BARIĆ et al. (1995*) zaključuju da je ugljični dioksid anorganskog podrijetla, odnosno da je nastao termičkom destrukcijom karbonatnih minerala. Ovi procesi odvijaju se na temperaturama višima od 150°C. U uvjetima povišene temperature karbonatni minerali postaju termodinamički nestabilni, a visoki tlak dodatno povećava otapanje karbonata. Prisutnost magnezija značajno ubrzava reakciju (BARKER & TAKACH, 1992). Visok udio ugljičnog dioksida registriran je i u ležištima polja Vučkovec, Vukanovec i Zebanec (iz ležišta polja Zebanec do 2005. godine proizvedeno je ukupno $46{,}7 \cdot 10^6$ m^3 CO_2; INA, 2005), a jedno ležište čistog CO_2 otkriveno je u gornjomiocenskim pješčenjacima polja Šandrovec u Bjelovarskoj uleknini. Ovo je za našu zemlju bitno jer posredno dokumentira da je i u južnom dijelu Panonskog bazena moguće trajno zadržavanje ugljičnog dioksida u podzemlju, a osim toga već je stečeno određeno iskustvo u radu s takvim ležištima, pa tako i u njegovom izdvajanju iz plinskih smjesa, te u transportu.

2.2. Skladištenje CO_2 pri operacijama povećanja iscrpka nafte i plina

Ugljični dioksid se kao istiskujući fluid pri operacijama povećanja iscrpka nafte i plina (engl. *Enhanced Oil Recovery* - *EOR* i *Enhanced Gas Recovery* - *EGR*) u SAD-u koristi već nekoliko desetljeća. Prve laboratorijske metode vezane za ispitivanja korištenja ugljičnog dioksida kako bi se povećao iscrpak nafte razvijane su tijekom 1950-ih godina (POETTMANN, 1951; BEESON & ORTLOFF, 1958; HOLM, 1959). No, pri ovim je operacijama utiskivanje vršeno na način koji je omogućavao maksimalno povećanje iscrpka, dok se danas razvijaju projekti kod kojih se sve više pažnje polaže na zadržavanje ugljičnog dioksida u ležištu (primjerice, u ležištima polja Weyburn u Kanadi; WILSON & MONEA, 2004).

Pozitivni učinci ugljičnog dioksida na povećanje iscrpka nafte uključuju sljedeće procese: smanjenje viskoznosti nafte, povećanje obujma nafte (bubrenje nafte), isparavanje nafte, povećanje propusnosti ležišne stijene, promjenu močivosti stijena i djelovanje režima otopljenog plina (SEČEN, 2006).

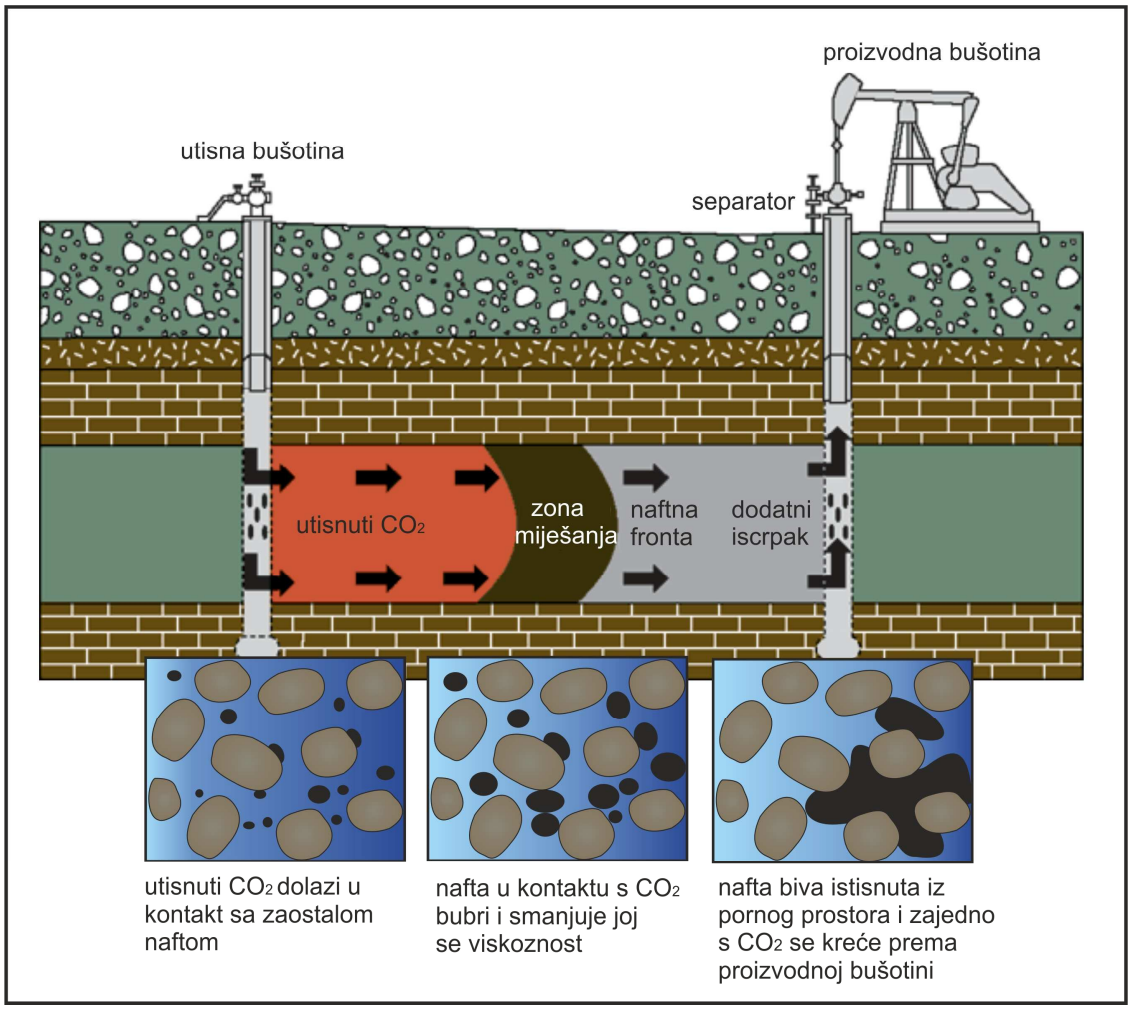
Ugljični dioksid koji se otapa u nafti značajno smanjuje njezinu viskoznost, čak do sto puta. Ovo vrijedi i za teške nafte, čak i ako nisu mješljive s CO_2 (zbog preniskog tlaka). Naime, utjecaj CO_2 na smanjenje viskoznosti veći je za viskoznije nafte. Osim što snižava viskoznost nafte, ugljični dioksid otapanjem u vodi povećava viskoznost vode, što ima

pozitivan utjecaj na koeficijent pokretljivosti i rezultira porastom koeficijenta obuhvata ležišta istiskujućim fluidima.

Otapanje CO_2 u nafti izaziva povećanje njezina volumena za 10 do 40%, ovisno o tlaku i temperaturi. Povećanje obujma nafte predstavlja značajan doprinos u povećanju njena konačnog iscrpka (SEČEN, 2006). Pri otapanju ugljičnog dioksida u slojnoj vodi dolazi do stvaranja ugljične kiseline. HOLM i JOSENDAL (1974) navode da nastala ugljična kiselina povećava propusnost otapanjem karbonata i stabilizirajućim djelovanjem na glinene čestice do kojeg dolazi uslijed promjene pH vrijednosti. Ipak, ostaje pitanje dinamike tih procesa. Naime, reakcije ugljičnog dioksida i slojne vode te minerala ležišnih stijena ovise o kemijskom sastavu slojne vode, o mineralnom sastavu stijena vodonosnika, te o temperaturi i tlaku. Prema XU et al. (2003), za geokemijske reakcije otapanja karbonata i precipitacije novih minerala iz otopine potrebne su tisuće godina.

U uvjetima dinamičke mješljivosti CO_2 pokazuje svojstva slična svojstvima ugljikovodika od C_2 do C_6. Njegovo djelovanje značajno smanjuje djelovanje kapilarnih sila. Ukoliko se CO_2 koristi kao mješljivi istiskivajući fluid, više od 95% nafte u kontaktu s CO_2 može biti istisnuto (HOLM & O'BRIEN, 1986). Tlak pri kojem ugljični dioksid istiskuje naftu u uvjetima miješanja naziva se minimalni tlak mješljivosti. Ovaj tlak je ovisan o ležišnoj temperaturi, te o sastavu nafte, odnosno o API-gustoći, molekularnoj težini, sadržaju ugljikovodičnih komponenata C_5 do C_{30}, ali i o značajkama teške frakcije (HOLM & JOSENDAL, 1982).

Mehanizam kojim CO_2 istiskuje naftu u uvjetima miješanja je ekstrakcija ugljikovodične frakcije iz ležišne nafte. To je frakcija $C_5 - C_{20}$ prema SEČENU (2006), a prema HOLMU i JOSENDALU (1974; 1982) to je frakcija $C_5 - C_{30}$. Pri tome plinska faza postaje sve gušća i po sastavu sličnija nafti, te se stvara zona miješanja ugljičnog dioksida i nafte. Smjesa u zoni miješanja ima takav sastav i gustoću da djeluje kao otapalo za naftu. Kretanjem zone miješanja kroz ležište, istiskivanje nafte prema proizvodnim bušotinama odvija se uslijed smanjenja međupovršinske napetosti. Shematski prikaz djelovanja ugljičnog dioksida kao istiskujućeg fluida pri operacijama povećanja iscrpka dan je slikom 2.4.



Slika 2.4 – Shematski prikaz djelovanja ugljičnog dioksida na povećanje iscrpka nafte iz ležišta (modificirano prema http://www.kgs.ku.edu/)

Jedan od glavnih problema pri istiskivanju nafte ugljičnim dioksidom je njegova velika pokretljivost. Razmjerno mala gustoća i viskoznost CO_2 u usporedbi s naftom u ležištu, odnosno značajna razlika u pokretljivosti između ugljičnog dioksida i nafte, uzrokuju prstolike prodore CO_2 prema proizvodnim bušotinama, pri čemu su preferirani putovi uvjetovani heterogenostima ležišta (STERN, 1991). U svrhu sprječavanja ovih negativnih učinaka, provode se mjere poboljšanja koeficijenta obuhvata ležišta istiskivanjem, koje obuhvaćaju: instalaciju bušotinskih pakera i tehnike perforiranja, privremena zatvaranja proizvodnih bušotina s ciljem reguliranja toka, naizmjenično utiskivanje ugljičnog dioksida i vode (engl. *Water-Alternating-Gas – WAG*), te utiskivanje pjene (otopine koje sadrže površinski aktivne tvari i koriste se za kontrolu mobilnosti utisnutog plina) zajedno s ugljičnim dioksidom (MATHIASSEN, 2003).

INA d.d. je u Savskoj depresiji provela pokusna utiskivanja ugljičnog dioksida na naftnom polju Ivanić, a postoje planovi da se započne s industrijskom primjenom na naftnim poljima Ivanić i Žutica. Rezultati pokusnog utiskivanja (DOMITROVIĆ et al., 2005) pokazali su da je utiskivanje tehnički izvedivo i da se može postići dodatni iscrpak uz trajno zadržavanje znatnog dijela CO_2 u ležištu. Pri ovim operacijama planira se koristiti ugljični dioksid iz postrojenja za pročišćavanje prirodnog plina CPS Molve u zapadnom dijelu Dravske depresije na kojem se godišnje u atmosferu ispušta oko 600 kt čistog CO_2 koji se crpi kao nusproizvod iz ležišta na tri plinsko-kondenzatna polja (Molve, Kalinovac i Stari Gradac). Naime, sadržaj CO_2 u plinu proizvedenom iz ležišta polja Molve se 1989. godine kretao od 19,5 do čak 23,4% (BARIĆ et al., 1995*).

Općenito, količina ugljičnog dioksida koja se može uskladištiti pri operacijama povećanja iscrpka razmjerno je mala, odnosno odgovara tek manjem dijelu emisija na globalnoj razini. Znatan dio utisnutog CO_2, prema BONDORU (1992) 50% do čak 67%, a prema GOZALPOUR et al. (2005) oko 40%, izlazi zajedno s naftom na proizvodnim bušotinama, dok se u ležištu zadržava tek dio CO_2 koji biva otopljen u zaostaloj nafti i slojnoj vodi. No, dodatna ekonomska dobit, kojom se mogu reducirati troškovi ulaganja u utiskivanje CO_2, čini ovakve projekte izuzetno zanimljivima naftnim kompanijama. Prednost primjene ovih operacija leži u mogućnosti bar djelomičnog korištenja postojeće infrastrukture i mogućnosti predviđanja migracije i vezanja ugljičnog dioksida u podzemlju, jer su objekti na kojima se planira primijeniti postupke povećanja iscrpka utiskivanjem CO_2 u pravilu već dobro istražena i dugo eksploatirana ležišta.

2.3. Skladištenje CO_2 u iscrpljenim naftnim ili plinskim ležištima

U slučaju da se utiskivanje CO_2 u podzemlje provodi samo radi uskladištenja u iscrpljenim naftnim ili plinskim ležištima, bez dodatnog iscrpka ugljikovodika, mogu se postići znatno veći kapaciteti. No, uslijed porasta cijena energenata na svjetskom tržištu, danas se primjenjuje sve više metoda za povećanje iscrpka, pa ležišta duže ostaju u proizvodnji, odnosno mali je broj onih ležišta za koje je izgledno da će u bliskoj budućnosti postati podzemna skladišta ugljika. To se prvenstveno odnosi na naftna ležišta, jer ona imaju manji iscrpak, pa se po završetku proizvodnje primarnim metodama ležišta zavodnjavaju, a često se na takvim ležištima razmatraju tercijarne metode povećanja iscrpka. Prednost iscrpljenih naftnih i plinskih ležišta kao skladišnih objekata leži u njihovoj detaljnoj

istraženosti, od poznavanja građe ležišta i sastava stijena do njihovih petrofizikalnih značajki. U tom smislu kao povoljnija ležišta mogu se izdvojiti ona dobro poznate građe te pouzdano utvrđene distribucije petrofizikalnih svojstava. Velik broj podataka omogućuje izradu vjerodostojnog modela ležišta i razmjerno pouzdane procjene kapaciteta uskladištenja CO_2. Značajna prednost je i u tome što u nekima od tih ležišta, tijekom crpljenja nafte i/ili prirodnog plina, dolazi do sniženja tlaka, što je vrlo važno s aspekta sigurnosti, ali i kapaciteta. Naime, utiskivanje CO_2 u stijene s kolektorskim svojstvima uzrokuje značajan porast tlaka u okolišu utisne bušotine, a polje tlaka se, ovisno o propusnosti kolektorskih stijena, širi u prostor. Kako je u ovim ležištima inicijalni tlak snižen uslijed proizvodnje, očekuje se da povećanje tlaka do početnog tlaka (tlak prije početka proizvodnje ugljikovodika iz ležišta) predstavlja sigurne uvjete, a svaki porast iznad tog tlaka donosi rizik, prvenstveno od dezintegracije pokrovnih stijena. No, tu valja imati na umu da se danas ležišta tijekom sekundarne faze proizvodnje najčešće zavodnjavaju, čime se smanjuje učinak sniženja tlaka kao osnovne dinamičke komponente ležišta. Osim toga, u ležištima s vodonapornim režimom, odnosno u ležištima ispod kojih se nalazi veliki vodonosnik, pad tlaka uslijed proizvodnje ugljikovodika umanjen je dotokom vode u ležište istovremeno s crpljenjem ugljikovodika.

Odabrana iscrpljena naftna i plinska ležišta desetljećima se koriste kao podzemna skladišta prirodnog plina, pa je razrađen način njihove karakterizacije, odnosno način procjene kapaciteta. Ipak, postoje bitne razlike u procjeni kapaciteta podzemnog skladišta prirodnog plina i podzemnog skladišta ugljičnog dioksida. Jedna od osnovnih razlika u metodi izračuna vezana je za promjene svojstava ležišnih fluida utiskivanjem CO_2 koji nije ugljikovodični spoj te mnoge korelacije korištene u naftnoj industriji nisu ispitane s fluidom koji ima veliki udio CO_2 (VULIN, 2010). Najpovoljnija ležišta za izgradnju podzemnih skladišta CO_2 su iscrpljena plinska polja u koje nije bilo značajnog dotoka slojne vode, pa je tlak značajno snižen u odnosu na inicijalni. No, ovi se objekti u pravilu već koriste i vjerojatno će se i u budućnosti koristiti prvenstveno kao podzemna skladišta prirodnog plina, jednostavno zato što se prioritet daje sigurnoj dobavi energenata.

Nepovoljna strana korištenja iscrpljenih ležišta očituje se u opasnosti od ispuštanja CO_2 iz podzemnog skladišta. Naime, veliki broj istraživačkih i proizvodnih bušotina, osobito na naftnim poljima, predstavlja potencijalne putove migracije ugljičnog dioksida iz ležišta prema plićim propusnim stijenama ili površini.

Kapacitet uskladištenja ugljičnog dioksida u iscrpljenim ležištima nafte i plina na svjetskoj razini procjenjuje se između 675 i 900 Gt (IPCC, 2005). Na razini Republike

Hrvatske, u okviru projekta EU GeoCapacity, izdvojena su ležišta na 17 polja (18 ako se posebno računa Žutica kao plinsko polje i kao naftno polje) koja imaju povoljne prirodne uvjete za podzemno skladištenje ugljičnog dioksida. Pri tom je u obzir bila uzeta dubina ležišta, pokrovne stijene, lokalna tektonika i potencijalni kapacitet podzemnog skladišta izračunat na temelju ukupno pridobivih rezervi ugljikovodika (do sada proizvedene količine zajedno s onima koje se sadašnjim načinom rada još mogu iscrpiti). Ukupni procijenjeni kapacitet u ležištima ovih polja iznosi 188,83 Mt (EU GEOCAPACITY, 2009), što ih definitivno čini zanimljivima za neka buduća razmatranja. Valja naglasiti da su sva ležišta još u proizvodnji, a procijenjeni kapacitet se odnosi na količinu ugljičnog dioksida koja bi se u tim ležištima teoretski mogla uskladištiti nakon što završi proizvodnja ugljikovodika. Kapacitet je procijenjen uz pretpostavku da će obujam utisnutog ugljičnog dioksida biti jednak obujmu proizvedenih ugljikovodika.

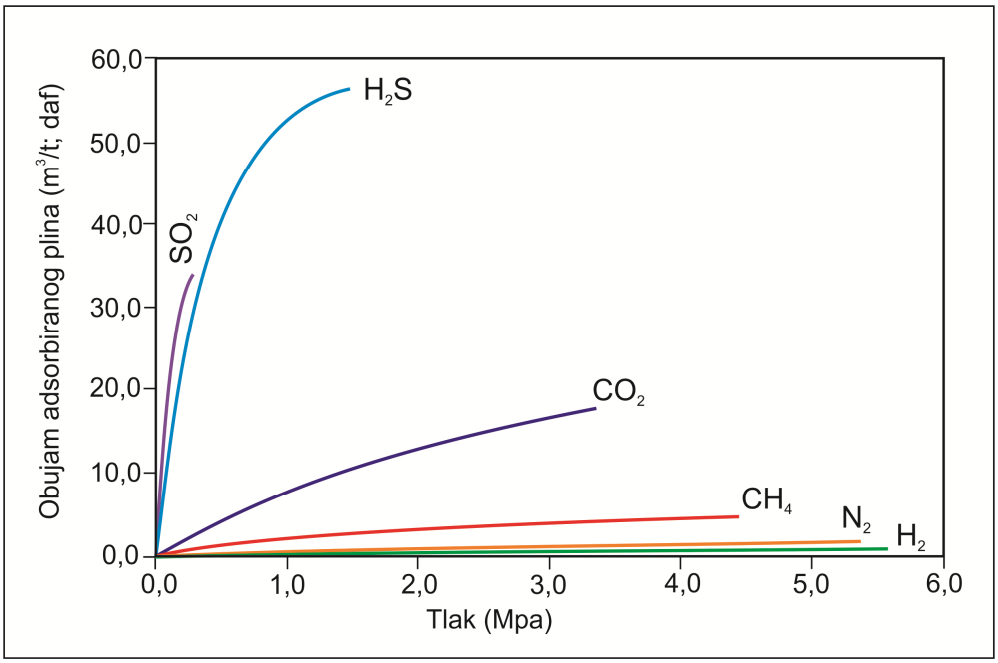
2.4. Skladištenje CO_2 u slojevima ugljena

Geološko skladištenje ugljičnog dioksida utiskivanjem u slojeve ugljena uglavnom je povezano s crpljenjem metana iz slojeva koji se ne mogu rudariti, najčešće zato što zaliježu na većim dubinama (engl. *Enhanced Coal Bed Methane Recovery – ECBMR*). Za razliku od konvencionalnih metoda crpljenja metana iz ugljena kojima se prvo crpi samo voda, uz smanjenje tlaka, pri čemu dolazi do oslobađanja metana iz ugljena, u ovim se postupcima ugljični dioksid utiskuje u slojeve ugljena kako bi se dodatno istisnuo metan iz pora i sitnih pukotina u ugljenu. Eksperimentalna ispitivanja započela su još početkom 80-ih godina prošlog stoljeća (FULTON et al., 1980; REZNIK et al., 1984), a istraživanja su intenzivirana u posljednja dva desetljeća. Mogući globalni kapacitet uskladištenja ugljičnog dioksida u ležištima ugljena u pravilu je za jedan red veličine manji od onoga koji se procjenjuje za iscrpljena ležišta nafte i plina.

Otkud prirodni plin u ugljenu? U sitnim porama u slojevima ugljena uz vodu se nalazi i smjesa plinova koji su nastali tijekom pougljenjivanja biljne tvari. Smjesa se sastoji od metana, ugljičnog dioksida i dušika, i te molekule se prvo adsorbiraju na površini ugljene tvari (THOMAS, 2002). Kapacitet adsorpcije ovisi o specifičnoj površini ugljena, čija veličina opet ovisi o sastavu ishodišne biljne tvari i stupnju njezine transformacije, te o veličini i povezanosti pora, pa varira ovisno o vrsti ugljena. Uglavnom je ta vrijednost manja

od 1 m^2/g ugljena, a najveću specifičnu površinu (5 do više od 10 m^2/g) imaju određene vrste kamenih ugljena i antracita. Kapacitet adsorpcije ovisi i o količini vlage u ugljenu, odnosno smanjuje se s porastom vlage (CLARKSON i BUSTIN, 2000). LEVY et al. (1997) navode da porast težinskog udjela vlage za 1% uzrokuje smanjenje kapaciteta adsorpcije za 4,2 m^3/t pod tlakom od 5 MPa za ugljene čiji se kapacitet adsorpcije kreće između 10 i 24 m^3/t pod tlakom od 5 MPa.

Kad se metan adsorbira na svu raspoloživu specifičnu površinu, u porama, kao i u sitnim pukotinama, odnosno prslinama u ugljenoj tvari nastaje slobodni metan. Kako ugljični dioksid u usporedbi s metanom ima veći afinitet za adsorpciju na organskoj površini ugljena (STEVENS et al., 1998; CHIKATAMARLA & BUSTIN, 2003), što je vidljivo iz dijagrama na slici 2.5, utiskivanje ugljičnog dioksida dovodi do istiskivanja metana iz prslina i pukotina u ugljenu. Pri tome je značajno da se na mjesto iscrpljenog metana može adsorbirati približno dvostruki do trostruki obujam ugljičnog dioksida (STEVENS et al., 1998).



Slika 2.5 – Krivulje adsorpcije različitih plinova na površinu ugljena (CHIKATAMARLA & BUSTIN, 2003)

Utiskivanje ugljičnog dioksida u slojeve ugljena, kako bi se pospješila proizvodnja metana, provodi se u SAD-u (San Juan Basin), Kanadi (Alberta) i u južnoj Poljskoj (FP6 projekt RECOPOL). Najstariji i najuspješniji projekt je onaj u bazenu San Juan, gdje se s utiskivanjem CO_2 započelo 1995. godine, nakon 6 godina konvencionalnog crpljenja metana, a tijekom 15 godina utiskivanja ugljičnog dioksida, utisnuto ga je 370.000 t, pri čemu je

iscrpak metana sa 77% povećan na čak 95% (REEVES, 2004). No, ovaj primjer je više iznimka nego pravilo. Osnovni problem pri operacijama povećanja iscrpka metana utiskivanjem ugljičnog dioksida predstavlja slaba propusnost ugljena, tako da je nužno postojanje velikog broja bušotina smještenih na malim udaljenostima. Osim toga, adsorpcija CO_2 na površinu ugljena uzrokuje njegovo bubrenje, što vodi daljnjem opadanju propusnosti (SHI & DURUCAN, 2005a).

Pri procjenama kapaciteta uskladištenja CO_2 unutar slojeva ugljena, treba prvo definirati koliki je izvorni sadržaj metana u slojevima koje bi se htjelo iskoristiti za uskladištenje. Pri tome je nepovoljno što europska ležišta ugljena uglavnom imaju niski sadržaj metana i što su ti ugljeni slabo propusni. Zbog toga su pokusna utiskivanja do sada bila neuspješna. Kada bi i bilo mogućnosti, trebalo bi utiskivati jako sporo, a to je svakako nepovoljno, jer se kaptiranje CO_2 planira na velikim stacionarnim izvorima koji imaju stalne i značajne emisije (iznad 100 kt CO_2/god.; EU GEOCAPACITY, 2009).

Slojevi ugljena u Hrvatskoj, iako postoje, ne mogu se smatrati perspektivnim za izgradnju podzemnih skladišta ugljika, jer uglavnom zaliježu na malim dubinama i niskog su stupnja karbonizacije (EU GEOCAPACITY, 2009). U kontinentalnoj Hrvatskoj postoje miocenski i pliocenski slojevi smeđeg ugljena i lignita, ali nisu istraženi na većim dubinama, gdje bi bili pogodni za utiskivanje CO_2. Ležišta smeđeg ugljena u Dinaridima malih su dimenzija i smještena su u tektonski aktivnoj zoni te se ne mogu smatrati perspektivnima. Jedini se potencijal može vidjeti u nerudarenim dijelovima paleogenskih ležišta kamenog ugljena u Istri. KLANFAR et al. (2011) proveli su preliminarne procjene mogućnosti za crpljenje metana uz utiskivanje CO_2 u slojeve ugljena Labinskog bazena koji sadrži ugljen najvišeg stupnja karbonizacije u odnosu na ostala ležišta u Republici Hrvatskoj. Na samo tri lokacije unutar bazena ugljeni slojevi zaliježu na dovoljno velikim dubinama, od 400 do 600 m. Zbog nedostatka eksperimentalnih mjerenja sorpcije za metan i ugljični dioksid na uzorcima, korištena je generalizirana sorpcijska krivulja, analizom koje je dobiven omjer sorpcije CO_2:CH_4 između 2,3 i 3,3. Odnosno, u slučaju utiskivanja CO_2 u slojeve ugljena, masa utisnutog CO_2 bila bi 2-3 puta veća od mase proizvedenog metana. Autori navode da su potrebna daljnja istraživanja s ciljem boljeg definiranja geološke građe, te laboratorijske analize sorpcije na uzorcima. U sklopu projekta slovenskog Ministarstva znanosti pod vodstvom dr. M. MARKIČA, planiraju se provesti analize sorpcije na uzorcima ugljena s više lokacija u Europi, između ostalog i na uzorcima iz Labinskog bazena (usmeno priopćenje, 2012), što će omogućiti daljnja zaključivanja.

2.5. Skladištenje CO_2 u kavernama u soli

Visoka cijena osnovna je prepreka za skladištenje CO_2 u kavernama u soli, pa su i projekti usmjereni na istraživanje mogućnosti za ovu vrstu skladištenja rijetki. Potrebno je najprije kontroliranim otapanjem stvoriti kaverne u podzemnim naslagama soli, zatim u njih utisnuti CO_2, te ih „zatvoriti“ na duži vremenski period, odnosno duže od 1000 godina (DUSSEAULT et al., 2004). Prednost ovog načina skladištenja leži u tome što su kaverne u soli korištene kao podzemna skladišta prirodnog plina, odnosno postoje iskustva u korištenju ovakvih skladišnih objekata. Najveći izazov predstavlja „zatvaranje“ kaverni, jer za razliku od podzemnih skladišta prirodnog plina, koja se periodički pune i prazne, podzemna skladišta ugljičnog dioksida moraju osigurati njegovo trajno zadržavanje. Pri tome se posebna pažnja treba posvetiti tlaku u kaverni po završetku utiskivanja. Naime, tlak u kaverni značajno manji od petrostatskog tlaka u okolnoj soli uzrokovat će napredovanje soli u kavernu, dok smanjenjem obujma kaverne ne dođe do izjednačavanja tlaka u kaverni s tlakom u okolnoj soli (DUSSEAULT et al., 2004). Takve deformacije puzanja karakteristične su za naslage soli koja ima viskoplastična svojstva, a opisane su i u sfernim kavernama u naslagama soli Tuzlanskog bazena (JEREMIC, 1994). Kako bi se izbjegle deformacije puzanja, tlak bi po završetku utiskivanja trebao biti sličan petrostatskom, što bi moglo izazvati stvaranje pukotina u stijenama u krovini (SHI & DURUCAN, 2005b).

2.6. Skladištenje CO_2 u dubokim slanim vodonosnicima

Duboki slani vodonosnici predstavljaju porozne i propusne stijene, smještene duboko u podzemlju u čijim se porama nalazi voda s visokim sadržajem otopljenih tvari. Skladištenje u dubokim slanim vodonosnicima razmatra se kao sve izglednija opcija za smanjenje emisija ugljičnog dioksida u atmosferu. Razlog su značajni skladišni kapaciteti na svjetskoj razini koji su procijenjeni na 1000 Gt (GUNTER et al., 1998; IPCC, 2005), te povoljni prostorni raspored ovakvih potencijalnih geoloških skladišta koja su prisutna u svim sedimentnim bazenima, bez obzira na to jesu li u njima nađena ležišta ugljena i/ili ugljikovodika. Duboki slani vodonosnici obično su vrlo velikog rasprostiranja, a često se nalaze u blizini velikih industrijskih izvora CO_2. Ipak, valja istaknuti da su procjene kapaciteta geološkog uskladištenja CO_2 u ovim slojevima opterećene velikim nesigurnostima, jer se radi o velikim stijenskim tijelima za čiju je detaljnu karakterizaciju potreban veliki broj podataka.

Prednost ovog načina skladištenja je u tome što pruža sigurno uskladištenje zbog različitih mehanizama uzamčivanja (vezanja CO_2 u podzemlju) čije je djelovanje aktivno kroz različite vremenske periode. Mehanizmi uzamčivanja detaljnije su opisani u poglavlju 4. Glavnu zapreku skladištenju u dubokim slanim vodonosnicima predstavlja nedostatak podataka, jer za razliku od naftnih i plinskih ležišta, pa i ležišta ugljena, koja su uglavnom vrlo dobro istražena bušotinama, duboki slani vodonosnici predstavljaju ekonomski nezanimljiva područja koja su detaljnije istraživana samo na lokacijama u blizini naftnih i plinskih ležišta. Drugi veliki problem vezan je za porast tlaka do kojeg dolazi pri utiskivanju ugljičnog dioksida u duboki slani vodonosnik. Dok su neki istraživači mišljenja da do značajnog porasta tlaka dolazi samo u zatvorenim vodonosnicima (engl. *confined aquifers)*, odnosno vodonosnicima koji predstavljaju propusne stijene koje su u podini, krovini te bočno okružene slabopropusnim stijenama, tako da je porni tlak u njima veći od hidrostatskog, drugi smatraju da do porasta tlaka nužno dolazi pri utiskivanju velikih količina ugljičnog dioksida u poroznu sredinu, bilo da se radi o otvorenim ili zatvorenim vodonosnicima (VAN DER MEER & VAN WEES, 2006). Problem razvoja polja tlaka uslijed utiskivanja ugljičnog dioksida u podzemlje dugo je vremena zaokupljao tek nekolicinu istraživača (VAN DER MEER, 1992; VAN DER MEER, 1993; VAN DER MEER i VAN WEES, 2006). U posljednjih nekoliko godina uočava se porast broja radova koji se bave ovom problematikom (BIRKHOLZER et al., 2009; ORUGANTI & BRYANT, 2009; MATHIAS et al., 2009). D. VULIN (2010) u sklopu disertacije primjenjuje pristup koji uzima u obzir promjene tlaka pri uskladištenju te procjenjuje kapacitet uskladištenja za regionalni duboki slani vodonosnik Sava-zapad, definiran projektom EU GeoCapacity (2009), uračunavanjem kompresibilnosti pora i slojne vode. Uz konzervativni pristup s obzirom na mogući kapacitet, aproksimacijom koeficijenta kompresibilnosti je za povećanje tlaka od jednog bara dobiven kapacitet uskladištenja od 570,2 Mt CO_2, dok za povećanje tlaka od pet bara kapacitet uskladištenja iznosi 2310,2 Mt CO_2. To zapravo znači da mehanička svojstva stijena presudno utječu na kapacitet uskladištenja.

Glavni geološki kriteriji odabira vodonosnika pogodnih za skladištenje CO_2 uključuju dubinu zalijeganja, efektivnu debljinu, poroznost, propusnost, kontinuiranost (cjelovitost) pokrovnih stijena te salinitet (tablica 2.1, prema CHADWICK et al. (ed.), 2009). Vodonosnici pogodni za skladištenje CO_2 imaju sljedeće značajke:

- pore su im zasićene slojnom vodom povišena saliniteta (salinitet > 100 g/l), odnosno vodom koja se zbog povišenog saliniteta ne može koristiti kao pitka voda, niti kao tehnička voda;

- imaju poroznost veću od 10%, a propusnost veću od 200 mD;
- zaliježu na relativnim dubinama od 800 ili više metara (na kojima su dostignuti nadkritični uvjeti tlaka i temperature u kojima CO_2 ima povećanu gustoću);
- imaju određenu debljinu (>50m) kako bi se ograničilo područje utjecaja utiskivanja, odnosno tzv. „površinski otisak“ (*areal footprint*);
- iznad vodonosnika postoje slabopropusne pokrovne stijene, no lateralne granice su propusne, što omogućuje migraciju slojne vode iz vodonosnika u susjedne propusne jedinice.

Tablica 2.1 - Glavni geološki pokazatelji prikladnosti skladišnog objekta (CHADWICK et al. (ur.), 2009)

	Pozitivni pokazatelji	**Pokazatelji koji iziskuju oprez**
UČINKOVITOST LEŽIŠTA		
Statički kapacitet uskladištenja	Procijenjeni efektivni kapacitet uskladištenja znatno veći od ukupne količine CO_2 koju se planira utisnuti	Procijenjeni efektivni kapacitet uskladištenja blizak ukupnoj količini CO_2 koju se planira utisnuti
Dinamički kapacitet uskladištenja	Predviđeni porast tlaka uslijed utiskivanja značajno ispod vrijednosti koja bi mogla uzrokovati geomehanička oštećenja ležišta ili pokrovnih (izolatorskih) stijena	Predviđeni porast tlaka uslijed utiskivanja približava se granicama geomehaničke nestabilnosti
Svojstva ležišta		
Dubina	1000 m do 2500 m	manje od 800 m, više od 2500 m
Efektivna debljina ležišta	>50 m	<20 m
Poroznost	>20%	<10%
Propusnost	>500 mD	<200 mD
Salinitet	>100 g/l	<30 g/l
Građa ležišta	homogena	složene lateralne varijacije kolektorskih svojstava stijena raznih facijesa
UČINKOVITOST POKROVNIH STIJENA		
Lateralna kontinuiranost	Stratigrafski uniformno, mali rasjedi ili bez rasjeda	Lateralne varijacije, srednji do veliki rasjedi
Debljina	>100 m	<20 m
Kapilarni ulazni tlak	Puno veći od maksimalnog predviđenog povećanja tlaka uslijed utiskivanja	Sličan (blizak) maksimalnom predviđenom povećanju tlaka uslijed utiskivanja

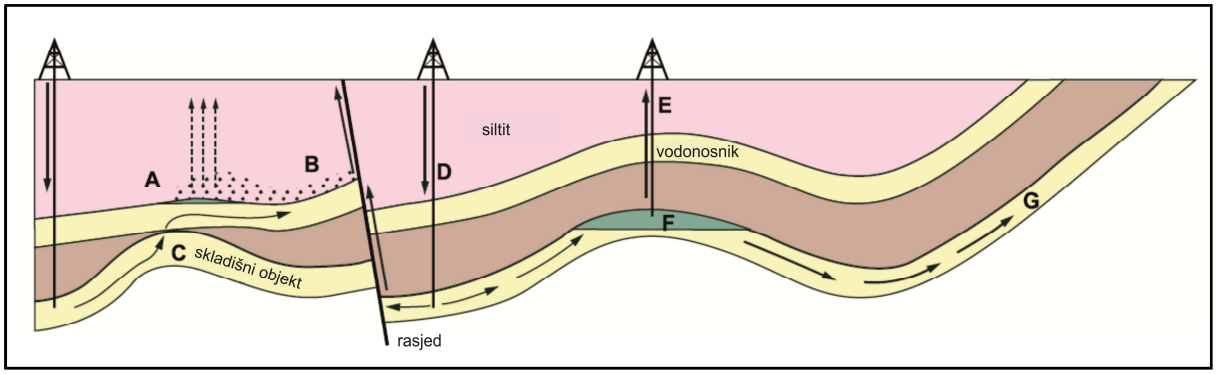
U prvo su vrijeme projekti vezani za ove skladišne objekte bili vezani za odlaganje H_2S i CO_2 iz ležišta prirodnog plina u Alberti, Kanada (GUNTER at al., 1993). Prvi projekt utiskivanja CO_2 u Europi započet je 1996. u norveškom dijelu Sjevernog mora, gdje se

ugljični dioksid izdvojen iz prirodnog plina ležišta polja Sleipner utiskuje u duboki slani vodonosnik, pješčenjak Utsira, čija krovina zaliježe na približno 800 m ispod morskog dna (IPCC; 2005). To je prvi demonstracijski projekt utiskivanja ugljičnog dioksida koji nije imao za cilj povećanje iscrpka ugljikovodika, već isključivo uskladištenje ugljičnog dioksida. Iako se često koristi kao primjer dobre prakse, valja naglasiti da se zapravo ne radi o reprezentativnom primjeru. Naime, skladišni objekt, pješčenjak Utsira miocensko-pliocenske starosti, doseže debljinu od približno 300 m i prostire se približno 400 km pravcem sjever-jug te 50-100 km pravcem istok-zapad. Dakle, radi se o stijenskom tijelu izuzetno velikih dimenzija. Osim toga, pješčenjak je vrlo slabo konsolidiran i odlikuje se izuzetno povoljnim petrofizikalnim svojstvima; poroznost se kreće od 35 do 40 %, a vrijednosti propusnosti iznose od 1 do 3 D (BAKLID et al., 1996, CHADWICK et al., 2004). Tako visoke vrijednosti poroznosti i propusnosti nisu karakteristične za pješčenjake smještene na većim dubinama. S druge strane, ukupno utisnuta masa od 1Mt CO_2 godišnje je za red veličine manja od one koju bi trebalo utiskivati u okviru komercijalnih projekata. Iz svega navedenoga, očito je da se ne radi o reprezentativnom primjeru i da su potrebni novi demonstracijski projekti koji bi dokazali izvedivost uskladištenja ugljičnog dioksida u podzemna skladišta srednje veličine i prosječnih vrijednosti petrofizikalnih svojstava. Upravo to se želi ostvariti demonstracijskim projektima koji se planiraju u okviru Fonda NER 300, kako je spomenuto u poglavlju 1.

2.7. Rizici od ispuštanja CO_2 u pliće slojeve i atmosferu

Pri razmatranju uvjeta potrebnih za uskladištenje ugljičnog dioksida u podzemlje izuzetno je važno utvrditi postojanje i lateralnu kontinuiranost nepropusne krovine, odnosno barijere koja bi onemogućila migraciju utisnutog ugljičnog dioksida u pliće propusne slojeve i dalje prema površini (BACHU, 2008). Ugljični dioksid se u duboke slane vodonosnike utiskuje pod povišenim tlakom, a pokrovne bi stijene trebale zadržati utisnuti CO_2 stotinama godina. Stoga je kod planiranja skladišnih objekata nužna detaljna karakterizacija pokrovnih stijena.

Na slici 2.6 (IPCC, 2005) prikazane su situacije u kojima postoji rizik od propuštanja CO_2 u pliće slojeve.



Slika 2.6 - Potencijalni rizici za ispuštanje utisnutog CO_2 u pliće slojeve (IPCC, 2005)

Postoji niz slučajeva u kojima može doći do ispuštanja CO_2 iz podzemnog skladišta:

A) Tlak utisnutog plina je veći od kapilarnog tlaka i prolazi kroz pore pokrovnih stijena (siltit);

B) Slobodni CO_2 prolazi prema površini duž rasjedne plohe;

C) CO_2 migrira kroz dio pokrovnih stijena kojemu je debljina smanjena uslijed diskordancije;

D) Utisnuti CO_2 pod djelovanjem uzgona migrira prema plićim dijelovima vodonosnika, lokalno povećava ležišni tlak i djeluje na aktiviranje rasjeda;

E) CO_2 migrira prema površini uz nepravilno likvidiranu napuštenu proizvodnu ili istraživačku bušotinu;

F) CO_2 se otapa u slojnoj vodi i biva u vidu otopine transportiran izvan predviđenih granica podzemnog skladišta, prema izdancima vodonosnika na površini;

G) Otopljeni CO_2 se uslijed sniženja tlaka izdvaja iz slojne vode i izlazi na površinu ili u more.

Prema IPCC (2005), mogu se izdvojiti dva tipa scenarija u kojima može doći do propuštanja CO_2. Prvi uključuje propuštanje kroz utisne bušotine, uslijed kvarova, ili kroz loše likvidirane stare istraživačke ili proizvodne bušotine. U tom slučaju ispuštanje je naglo i brzo, pa je vjerojatno i da se brzo otkrije i zaustavi koristeći dostupne tehnike za zadržavanje erupcije plina iz bušotine. Opasnost je kod ovakvog ispuštanja uglavnom ograničena na radnike u blizini bušotine. Treba imati na umu da je koncentracija CO_2 u zraku veća od 7-10% opasna po život. Zaustavljanje ispuštanja u ovakvom slučaju može potrajati satima ili čak danima, no vjerojatno je da bi ukupna količina ispuštenog CO_2 odgovarala tek manjem dijelu utisnute količine. U drugom slučaju do ispuštanja može doći kroz nedetektirane rasjede, pukotine ili kroz bušotine koje propuštaju (npr. zbog neadekvatne stare opreme ili slabe

cementne veze). Pri tome je ispuštanje postupnije i difuznije. Opasnost je u ovom slučaju primarno vezana za vodonosnike s pitkom vodom i ekosustave kada se CO_2 nakuplja u zoni između vodnog lica i površine terena (nesaturirana zona). Pitka podzemna voda može biti ugrožena i propuštanjem utisnutog CO_2 direktno u vodonosnik, ali i propuštanjem slane slojne vode koju istiskuje utisnuti CO_2. Nadalje, ukoliko dođe do ispuštanja u atmosferu u nizinskim područjima s malo vjetra ili u podrumima kuća smještenih iznad mjesta ispuštanja CO_2, ispuštanje bi, ukoliko se ne detektira na vrijeme, moglo biti opasno za ljude i životinje. Ljudi bi svakako bili manje ugroženi u slučaju ispuštanja CO_2 ispod mora, nego izravno u atmosferu, no marinski ekosustavi mogli bi pretrpjeti značajne štete.

Stoga je izuzetno bitno identificirati potencijalne putove kojima je moguća dismigracija CO_2 iz podzemnog skladišta, te izabrati odgovarajuće načine praćenja (monitoringa) podzemnog skladišta i odrediti mjere sanacije. Pažljiv izbor podzemnog skladišta zajedno s odgovarajućim praćenjem koje omogućuje rano detektiranje ispuštanja CO_2 (po mogućnosti puno prije no što CO_2 stigne do površine) predstavljaju učinkoviti način za smanjenje opasnosti od difuznog ispuštanja (IPCC, 2005). Iako se u posljednje vrijeme u razvoj metoda praćenja ulažu značajna sredstva, nužna su daljnja poboljšanja, prvenstveno u smjeru povećanja razlučivosti. Također, nužan je i daljnji razvoj mjera sanacije koje bi, osim standardnih popravaka kvarova na bušotinama i cementacija bušotina, trebale uključivati i crpljenje CO_2 iz podzemnog skladišta ili iz mjesta njegova nakupljanja u podzemlju i utiskivanje u drugo podzemno skladište.

3. GEOLOŠKA GRAĐA ZAPADNOG DIJELA SAVSKE DEPRESIJE

Rezultati geoloških istraživanja na širem području zapadnog dijela Savske depresije sadržani su u brojnim znanstvenim i stručnim radovima. Prva geološka istraživanja, usmjerena uglavnom na okolne gore i brda, započela su još sredinom 19. stoljeća kada su bila ograničena na površinsko geološko kartiranje. Tijekom i po završetku 2. Svjetskog rata na području Savske depresije provode se istraživanja na naftu i plin, koja su rezultirala otkrićem prvog većeg ležišta na polju Gojlo, nakon čega je uslijedilo otkrivanja drugih polja (Šumečani, Bunjani) na „strukturi Križ“ koja je ustanovljena gravimetrijskim premjerom. Najstarije polje u zapadnom dijelu depresije, koje je i danas aktivno, naftno polje Kloštar, privedeno je proizvodnji 1954. godine. Istraživanja na naftu i plin usmjerena su na stijene bazenske sedimentne ispune, kao i na starije stijene u njihovoj podini, pa se temelje na interpretaciji dubinskih podataka – iz bušotina i onih dobivenih geofizičkim mjerenjima.

3.1. O rezultatima dosadašnjih geoloških istraživanja

Kao što je spomenuto, prva istraživanja bila su usmjerena uglavnom na proučavanja geološke građe Medvednice (FOETERLE, 1861-1862; PILAR, 1881), Samoborskog gorja (STUR, 1861-1862; 1863) te Moslavačke gore (VUKOTINOVIĆ, 1852; KOCH, 1899). Krajem 19. i početkom 20. st. provode se mineraloško-petrografska istraživanja kristalinskih stijena Moslavačke gore (M. KIŠPATIĆ, 1887, 1889; TUĆAN, 1904) i Medvednice (M. KIŠPATIĆ, 1909, 1918) kojima je utvrđeno da su po sastavu eruptivne i metamorfne.

Najranija paleontološka istraživanja usmjerena su na slatkovodne neogenske sedimente s pojavama ugljena na Medvednici (PAUL, 1872, 1874) te na fosilnu floru sarmatskih naslaga po jugozapadnim obroncima Medvednice i kod Sv. Nedelje (PILAR, 1883). GORJANOVIĆ-KRAMBERGER objavljuje značajne radove (1890, 1894, 1897) ponajviše usmjerene na stratigrafiju tercijarnih naslaga Samoborskog gorja i Medvednice.

Prvi cjeloviti prikaz geološke građe zapadnoga dijela Savske depresije i okolnih gora dan je tumačima Geologijske prijegledne karte kraljevina Hrvatske i Slavonije – list Ivanić Kloštar – Moslavina (KOCH, 1906) i list Zagreb (GORJANOVIĆ-KRAMBERGER, 1908). ČUBRILOVIĆ (1933) istražuje razvoj neogena jugozapadnog dijela Medvednice te daje detaljniju raščlambu pliocena, a POLJAK (1937) piše o pojavama brakičnih

gornjooligocenskih naslaga i permskih pješčenjaka s gipsom na jugozapadnom dijelu Medvednice.

Od paleontoloških istraživanja važnih za biostratigrafske raščlambe miocenskih naslaga valja spomenuti radove V. KOCHANSKY (1944, 1956) koja detaljno analizira faunu donjo- i srednjomiocenskih sedimenata na južnim i jugozapadnim padinama Medvednice. L. ŠIKIĆ na temelju analiza foraminiferske faune (1967, 1968) provodi detaljniju raščlambu donjo- i srednjomiocenskih naslaga na Medvednici. Osim toga, radovi A. SOKAČ (1965, 1967, 1972, 1978) usmjereni na faunu ostrakoda od velikog su značaja za biostratigrafske odredbe te za paleoekološke interpretacije gornjomiocenskih i mlađih naslaga.

Godine 1963. objavljena je pregledna geološka karta Savske depresije u mjerilu 1:200.000 autora JURKOVIĆA i PLETIKAPIĆA, a detaljniji prikaz geološke građe zapadnog dijela Savske depresije temeljen na podatcima površinskih istraživanja dan je Osnovnom geološkom kartom SFRJ 1:100.000 – list Zagreb (ŠIKIĆ et al., 1978), tumačem za list Zagreb (ŠIKIĆ et al., 1979), te listom Ivanić-Grad (BASCH et al., 1981) i tumačem za list Ivanić-Grad (BASCH et al., 1983).

Iako su geološka istraživanja temeljena na podatcima iz dubine bazena započela još 1855. (u razdoblju od 1855. do 1940. izrađeno je oko 180 bušotina, pri čemu su neke bile dublje od 1000 m; VELIĆ, 1980), prvi značajni rad iz područja dubinske geologije predstavlja disertacija F. OŽEGOVIĆA (1944), usmjerena na istraživanje mlađega tercijara na temelju interpretacije podataka iz dubokih bušotina, pri čemu je stratigrafska pripadnost bila određena na osnovi litološkog sastava i odredbi makrofosila. Unutar slijeda naslaga, od starijih prema mlađim, autor izdvaja slatkovodne sedimente oligomiocena, tortonske marinske naslage taložene u uvjetima produbljivanja taložnog prostora, sarmatske bitumenske škriljavce za koje pretpostavlja da u dubljim dijelovima depresije imaju naftnomatični potencijal, panonske naslage koje su raščlanjene na Prevalencijenezijske slojeve u Savskoj depresiji razvijene u „facijesu bijelih lapora“, a u Dravskoj u „facijesu pješčanih lapora i pijesaka“, Abichi naslage taložene u kaspibrakičnim uvjetima i Rhomboidea naslage taložene u okolišima plićih jezera, te Paludinske slojeve. OŽEGOVIĆ (1944) definira i prve operativne jedinice u hrvatskom dijelu Panonskog bazena unutar donjopontskih naslaga u bušotinama polja Gojlo. Napominje da su ove jedinice, koje naziva zonama ili serijama, promjenjivih debljina, no da se „*iz profila, kao i iz Schlumbergeovih diagrama redovno mogla slijediti njihova genetska veza*“. Od krovine prema podini izdvaja gornju pješčanu zonu, srednju pješčanu zonu (nazvanu Ilova-serijom) i donju pješčanu zonu (nazvanu Gojlo-serijom).

Uslijedilo je uspostavljanje lokalnih operativnih jedinica, koje su u zapadnom dijelu Savske depresije definirane na poljima Kloštar, Dugo Selo, Lupoglav, Ivanić, Okoli, Žutica i Ježevo. Ove jedinice imaju lokalni karakter, odnosno obično su ograničene na ležišta samo jednog polja. Pokušaji korelacije tih jedinica u prostoru između polja, rezultirali su uspostavljanjem tzv. regionalnih operativnih jedinica. No, zbog otežane korelacije izvan i između polja, koja je bila posljedica oslanjanja isključivo na paleontološki kriterij, regionalne operativne jedinice ubrzo su zamijenjene litostratigrafskima. Ipak, lokalne operativne jedinice pokazale su se sasvim zadovoljavajućima za korelacije pri razradi naftnih i plinskih polja, pa se na nekim poljima koriste i danas.

Tijekom šezdesetih godina u raščlambu neogenskih naslaga uvode se litostratigrafske jedinice. Prvi rad je objavio ŠIMON (1963*), definirajući te jedinice na tipičnim profilima gornjomiocenskih sedimenata u bušotinama polja Ivanić. Nakon utvrđivanja jedinica na području polja, litostratigrafski odnosi istražuju se na širem području, unutar naftonosnih zona u Savskoj depresiji (PLETIKAPIĆ & ŠIMON, 1964*; ŠIMON & DOMBOVIĆ, 1965*, ŠIMON, 1964*).

Dubinskogeološka istraživanja Savske depresije nastavljaju se radom PLETIKAPIĆA (1969) koji je na temelju velikog broja bušotinskih podataka (iz čak 520 bušotina) i seizmičkih mjerenja utvrdio prostorni razmještaj pješčenjačkih tijela unutar formacije Ivanić Grad, grupiranih u dvije jedinice ranga člana nazvane Iva i Okoli, te interpretirao uvjete taloženja ležišnih stijena i lapora koji ih okružuju. Utvrđeno je da pješčenjaci Iva i Okoli predstavljaju kalkarenitne subgrauvake. Na temelju asocijacije teških metala u pješčenjacima koja upućuje na podrijetlo iz metamorfnih stijena alpskog tipa, autor zaključuje da je detritus donošen iz područja Dinarida i Južnih Alpa. Za istraživanja kapaciteta geološkog skladištenja CO_2 posebno je zanimljivo da, prema razlici saliniteta slojne vode u sjeverozapadnom i jugozapadnom dijelu depresije, utvrđuje dotok površinskih voda u pješčenjačke slojeve s jugozapadnih obronaka Medvednice.

Nekoliko godine kasnije ŠIMON objavljuje cjeloviti pregled korelacijskih odnosa litostratigrafskih jedinica u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena, temeljen na podatcima iz 1200 dubokih bušotina (ŠIMON, 1973). Prema zajedničkim obilježjima litološkog sastava, ŠIMON (1973) unutar „tercijarnog kompleksa“ izdvaja tri grupe naslaga. Pri tome najstarija obuhvaća raznovrsne klastične i karbonatne stijene, srednju označava vrlo debeli slijed pješčenjaka i lapora, dok su u najmlađoj najzastupljeniji pijesci, gline i šljunci. Na taj način su

u Savskoj depresiji izdvojene dvije litostratigrafske jedinice najvišeg ranga – grupe, nazvane Moslavačka gora i Sava, te formacija Lonja.

Složenost građe zapadnoga dijela Savske depresije paleostrukturno su analizirali KRANJEC et al. (1977*). Njihova se analiza temelji na strukturnim i paleostrukturnim kartama, kartama odnosa debljina i na paleotektonskim profilima, konstruiranima prema podatcima iz bušotina i sa seizmičkih profila. Strukture u dubini depresije podijelili su na nekoliko tektonskih jedinica – nizova horstova-antiklinala i graba-sinklinala razlomljenih s tri sustava rasjeda koje su prema pružanju nazvali medvedničko-kalničkim, meridionalnim i dinarskim.

VELIĆ (1980) u sklopu disertacije detaljno proučava strukturno-tektonski razvoj zapadnog dijela Savske depresije. Potvrđuje veliku složenost strukturno-tektonskoga sklopa predočenog strukturnim kartama po plohama EK-markera/repera i kartama skokova duž rasjeda na nivoima tih repera, te iznosi spoznaje o prostornom grupiranju nasljednih, obnovljenih i inverznih struktura (kako ih je definirao PRELOGOVIĆ, 1974). Na temelju strukturnih karata zapaža da su miocenske naslage pod utjecajem radijalne tektonike razbijene u blokove, dok su pliocenske i kvartarne manje poremećene. Prema pravcima pružanja, definira tri dominantna sustava rasjeda: uzdužni pružanja SZ-JI, poprečni pružanja SI-JZ te meridionalni pružanja S-J. Rasjedi se klasificiraju i prema važnosti djelovanja u strukturnom sklopu. VELIĆ zaključuje da je formiranje depresije tijekom badena, sarmata i starijeg panona posljedica jednakog utjecaja svih triju sustava rasjeda, uz naginjanje dna taložnog prostora prema zapadu, u vršnom odjeljku s tendencijom prema istoku. U mlađem panonu i starijem pontu dolazi do pomaka osi većih sedimentnih tijela prema zapadu, uz povećanu aktivnost rasjeda s pravcem pružanja SI-JZ. Pomaci osi taložnih tijela zabilježeni su i tijekom mlađeg ponta i dijelom srednjeg pliocena. U srednjem i mlađem pliocenu, te kvartaru izražena je aktivnost rasjeda pravca pružanja SI-JZ, a glavna depresijska zona pomiče se prema zapadu.

Disertacija ŠIMONA (1980) sadrži prikaz rezultata sveobuhvatne analize naslaga Sava-gupe u cijelom jugozapadnom dijelu Panonskog bazena. Veliki broj bušotinskih podataka (iz više od 2.250 bušotina) i gusta mreža seizmičkih profila bili su temelj za regionalnu dubinsku analizu koja je rezultirala definiranjem rasprostranjenosti i geometrije pješčenjaka Sava-grupe, te interpretacijom taložnog sustava. Na temelju integracije sedimentoloških i geofizičkih podataka, nakon ispitivanja prostorne rasprostranjenosti i građe odabrane jedinice, autor postavlja regionalne genetičke jedinice određene EK-markerima kao kronohorizontima. Pravilnost izmjene pješčenjačkih i laporovitih tijela u taložnom slijedu

Sava-grupe, te rasprostranjenost njenih genetičkih jedinica i regionalnih ležišta, vode autora zaključku da se radi o modelu s vanjskim izvorom materijala i naglašenom izmjenom ritmičkog taloženja transgresivno-regresivnih sljedova. Na temelju kartiranja vanjske geometrije i unutrašnje građe naslaga obuhvaćenih genetičkim jedinicama uspostavlja se model "istodobnog taloženja kanalskih sedimenata" i koncepcija "podmorske (podjezerske) lepeze" kao jednog od nastavaka pradelte.

Definirajući sedimentacijski okoliš naslaga litostratigrafske jedinice pješčenjaci Okoli u južnom dijelu naftno-plinskog polja Žutica, VRBANAC (1989, 1990) utvrđuje da se istraživano područje nalazilo na proksimalnom dijelu podvodne lepeze gdje je detritus bio nošen gravitacijskim tokovima koji su se mogli usporediti s mutnim strujama. Za masivna pješčenjačka tijela smatra da su nastala taloženjem iz gušćih struja ili iz laminarnih detritičnih tokova.

SAFTIĆ (1993) u magistarskom radu rekonstruira paleogeografske odnose na području polja Žutica i neposredne okolice, u vrijeme taloženja naslaga donjeg dijela formacije Kloštar Ivanić. Postavlja genetski slijed slojeva Poljana razdijeljen na manje jedinice – genetske intervale slojeva. Na temelju analize razmještaja debljina tih genetskih stratigrafskih jedinica, te debljine i građe u njima sadržanih pješčenjačkih tijela konstruira facijesni, odnosno taložni model u sklopu kojega opisuje dendritičnu mrežu transportnih kanala, gdje se glavni depresijski i glavni lokalni kanal pruža pravcem SZ-JI.

Značajan doprinos istraživanju tektonske evolucije južnoga dijela Panonskog bazena daju PRELOGOVIĆ et al. (1995) kroz prikaz temeljen na integraciji klasičnih dubinskogeoloških podataka s geofizičkim i geološkim kartama, te sa strukturno-geomorfološkim analizama i interpretacijom satelitskih snimaka. Strukture i rasjede prikazuju kartom na kojoj su izdvojeni glavni te nekoliko sporednih rasjednih sustava koji omeđuju regionalne strukturne zone i njihove strukturne jedinice. Osnovna značajka ovoga novog strukturnog modela je u tome da se izdvajaju neotektonski izdignute ili spuštene jedinice koje su važne za nakupljanje ugljikovodika, uz uvažavanje promjena orijentacije osi najvećeg horizontalnog naprezanja i posljedične rotacije struktura praćene izdizanjem u rubnim dijelovima depresija.

VRBANAC u disertaciji (1996) usmjerenoj na paleostrukturne i sedimentološke analize gornjopanonskih naslaga formacije Ivanić-Grad, iznosi stajalište da je Savska depresija funkcionirala kao protočni bazen. Stalne slabe struje su, mijenjajući smjer, tekle od sjeverozapada, sjevera i sjever-sjeveroistoka prema jugoistoku i istoku, taložeći sitni detritus, dok je detritus veličine pijeska unošen povremenim gravitacijskim mutnim strujama.

Materijal, podrijetlom iz Alpa, prvotno se nakupljao u području sjeverno od Moslavačko-medvedničkog praga. U periodima relativnog sniženja razine vode dolazilo je do opetovanog pokretanja materijala preko praga u dubinu depresije. Pri oblikovanju taložnog modela VRBANAC (1996) kao značajan element korelacije koristi ocrte krivulje specifičnog električnog otpora koji ukazuju na regionalno prepoznatljivu unutrašnju strukturu sastavljenu od karakterističnih "kondenziranih intervala", koji predstavljaju odraz cikličkih promjena razina vode na veličinu zrna i način slaganja čestica klastičnih sedimenata.

VRSALJKO (1997) u okviru magistarskog rada definira kronostratigrafske i biostratigrafske jedinice u gornjotercijarnim naslagama, uz osvrt na stratigrafske odnose u hrvatskom dijelu Panonskog bazena. Na temelju interpretacije sedimentoloških, petrografskih, paleontoloških i geokemijskih analiza, izdvaja šest litofacijesa, a analizom međusobnih odnosa izdvojenih facijesa rekonstruira taložne modele kojima opisuje razvoj prostora sedimentacije od sarmata do mlađeg panona. Zaključuje da su sarmatske naslage nastale u regresivnom ciklusu u dva različita paleogeografska okoliša – pješčenjaci u priobalnim plićim dijelovima, a glinovito-laporoviti laminiti u poluzatvorenim, razmjerno dubokim lagunama. Navodi da granica prema mlađim, panonskim naslagama može biti dvojaka, ili relativno kratkotrajna emerzija ili kontinuitet sedimentacije označen izrazitim biološkim diskontinuitetom kao posljedicom oslađivanja. U gornjopanonskim naslagama utvrđuje periodičnost utjecaja fluvijalnih procesa na temelju šljunkovito-pjeskovitih leća koje se pojavljuju na više razina unutar masivnih bazenskih lapora.

Značajan rad o tektonskoj aktivnosti u hrvatskom dijelu Panonskog bazena objavili su PRELOGOVIĆ et al. (1998). Rad donosi rekonstrukciju razvoja jugozapadnog dijela Panonskog bazena tijekom neogena. Nakon miocenske ekstenzije, tijekom koje su stvorene Savska i Dravska depresija, u pliocenu je uslijedila transpresija, uz promjenu karaktera pomaka rasjeda (stvaranje *wrench-rasjeda*). Za glavne rasjedne zone utvrđene su pozicije hipocentara potresa. Na temelju dubina smještaja hipocentara zaključeno da većina glavnih rasjeda u dubini doseže Mohorovičićev diskontinuitet koji se na području istraživanja nalazi na 25-30 km dubine.

SAFTIĆ (1998) unutar donjopontskih naslaga formacije Kloštar Ivanić i lapora Kloštar Ivanić u zapadnom dijelu Savske depresije izdvaja tri genetske stratigrafske sekvencije – GSS Poljana, GSS Graberje i GSS Bregi. Pri tome svaka od sekvencija obuhvaća interval između dviju graničnih površina najvećeg preplavljivanja, te tako predstavlja jedan taložni puls koji započinje progradacijskim dijelom, nastavlja se agradacijskim slijedom, te

završava retrogradacijom i ponovnim preplavljivanjem – granicom prema sljedećoj genetskoj sekvenciji. Tako definirane genetske stratigrafske sekvencije (GSS) sastoje se od genetskih intervala slojeva (GIS) koji su ekvivalenti parasekvencija i omeđeni su manjim površinama preplavljivanja. Prostorni raspored geometrijskih obilježja triju genetskih sekvencija opisan je na temelju ukupnih debljina i debljina u njima sadržanih pješčenjaka. GSS Poljana i Bregi karakteriziraju izdužena sedimentna tijela čiji je oblik uvjetovan paleomorfologijom dna taložnog bazena. To su podvodne taložne lepeze izdužene pravcem SZ-JI. GSS Graberje ima oblik radijalne lepeze s rasponom azimuta smjera transporta od S-J do I-Z. Na temelju pomaka pješčenjaka svake mlađe sekvencije malo prema jugoistoku, sukladno pretpostavljenom smjeru transporta, autor zaključuje da cjelokupni slijed Poljana – Graberje – Bregi ima progradacijska obilježja. Nadalje, prema cjelovitosti taložnih sustava u pojedinim genetskim sekvencijama zaključuje da su glavne prostorne reorganizacije Savske depresije kao taložnog bazena vezane upravo za vremena najvećeg preplavljivanja.

Valja spomenuti rad LUČIĆA et al. (2001) usmjeren na detaljnu biostratigrafsku raščlambu sedimentne ispune jugozapadnog dijela Panonskog bazena, uz opis taložnih uvjeta i prikaz tektonskih aktivnosti tijekom neogena. Za Savsku, Dravsku i Mursku depresiju, te Bjelovarsku ulekninu, kao i za male bazene Hrvatskog zagorja dani su shematski stratigrafski stupovi na kojima su, uz prevladavajući litološki sastav, označene jedinice ustanovljenih matičnih, ležišnih i izolatorskih stijena.

PAVELIĆ (2001) postavlja tektonostratigrafski model dijela Panonskog bazenskog sustava u sjevernoj Hrvatskoj i sjevernoj Bosni koji se počeo formirati kontinentalnim riftovanjem tijekom otnanga. Sinriftna faza trajala je do sredine badena i imala je za posljedicu stvaranje izduženih polu-graba u kojima su taloženi debeli sljedovi sedimenata. Krajem sinriftne faze dolazi do formiranja lijevih pružnih rasjeda pružanja SI-JZ, čija aktivnost dovodi do dezintegracije izduženih struktura, uz istovremenu izraženu vulkansku aktivnost. Taložni okoliši postupno se mijenjaju, od aluvijalnih i lakustrinskih u starijem miocenu do marinskih u srednjem. Postriftna faza traje od sredine badena do kraja ponta kada je tonjenje bazena uglavnom uvjetovano hlađenjem litosfere, te dolazi do smanjenja tektonske aktivnosti i vulkanizma. Veze s morem se postupno prekidaju, što dovodi do prijelaza iz marinskih u brakične, zatim kaspibrakične i, konačno fluvijalno-barske okoliše.

SAFTIĆ et al. (2003) objavljuju rad usmjeren na taložne uvjete i okoliše tijekom tercijara i njihovu povezanost s pojavama matičnih i ležišnih stijena u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena u Hrvatskoj i Mađarskoj. Detaljno opisuju tri taložna megaciklusa 2. reda,

međusobno odvojena velikim diskordancijama, koji su prethodno izdvojeni unutar slijeda neogenskih sedimenata (VELIĆ et al., 2002). Prvi megaciklus izgrađuju terestrički do marinski sinriftni i rano postriftni sedimenti ranog i srednjeg miocena, drugi sadrži kasnomiocenske sedimente taložene u Panonskom jezeru, a treći naslage taložene u ostatcima jezera i fluvijalnim okolišima. Većina matičnih i ležišnih stijena na istraživanom području je miocenske starosti, odnosno pripadaju prvom i drugom megaciklusu. Autori navode i da su povoljni uvjeti za taloženje i očuvanje velikih količina organske materije marinskog i terestričkog podrijetla postojali tijekom badena, sarmata i ranog panona u dubokovodnim sredinama stvorenima uslijed riftovanja. Termalna supsidencija koja je uslijedila uvjetovala je povišene geotermičke gradijente koji su pospješili generiranje ugljikovodika. Putovi migracije vezani su za već spomenute velike diskordancije, kao i za rasjede, osobito rubne rasjede oko izdignuća unutar bazena.

VRBANAC et al. (2010) unutar gornjopanonskih naslaga formacije Ivanić Grad u Savskoj depresiji izdvajaju 4 facijesa, od kojih je prvi facijes masivnih hemipelagičkih lapora, a ostala tri predstavljaju turbiditne facijese. Autori na temelju lateralne rasprostranjenosti i mogućnosti korelacije masivnih lapora zaključuju da se radi o hemipelagičkim laporima koji su u području Savske depresije i Bjelovarske subdepresije taloženi u jednakim uvjetima, u mirnoj taložnoj sredini, odnosno nisko-energetskom okolišu. Prema autorima, takav stabilan okoliš, koji nije pod utjecajem kolebanja razine mora uslijed tektonskih pokreta i cikličkih klimatskih promjena, morao se nalaziti na dubini većoj od 200 m. Ostatke palinomorfa karakterističnih za plitke okoliše taloženja objašnjavaju transportom iz rubnih područja (padina) u kojima je razina vode bila značajno niža nego u središnjim dijelovima depresija. Pojavu pješčenjaka povezuju s donosom krupnije zrnastog materijala povremenim turbiditnim strujama, a promjenjivost debljina pješčenjačkih tijela pripisuju nejednoličnoj brzini tonjenja dijelova depresije te progresivno-regresivnim ciklusima turbiditne lepeze.

3.2. Značajke geološke građe

Geološki odnosi u zapadnom dijelu Savske depresije opisani su na temelju spoznaja iznesenih u radovima J. VELIĆ (1980), ŠIKIĆ et al. (1979), BASCH et al. (1983), PRELOGOVIĆ et al. (1998), LUČIĆ et al. (2001), SAFTIĆ (1998) i SAFTIĆ et al. (2003).

3.2.1. Stratigrafski odnosi

U građi Savske depresije, kao i drugih depresija u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena, razlikuju se magmatsko-metamorfni i manjim dijelom sedimentni kompleks stijena paleozojske i mezozojske starosti (predtercijarna podloga) te sedimentni kompleks kojeg čine stijene tercijara i kvartara (VRBANAC, 1996; VELIĆ, 2007).

3.2.1.1. Temeljno gorje

Temeljno se gorje sastoji od paleozojskih i manjim dijelom trijaskih magmatita te od metamorfita nastalih metamorfozom magmatskih, ali i sedimentnih stijena. U središnjim se dijelovima Medvednice nalaze zeleni škriljavci, amfibolitski škriljavci, tinjčasti škriljavci, kvarcni škriljavci, slejtovi i filiti, te vrlo slabo metamorfozirani vapnenci i dolomiti (ŠIKIĆ, BASCH & ŠIMUNIĆ, 1978; VELIĆ, 1980). Prema nalazima ostataka fosila (prvenstveno konodonata, zatim krinoida, algi, mahovnjaka, te otisaka graptolita) starost većine naslaga iz kojih su nastali parametamorfiti procjenjuje se u rasponu od ranog silura do kasnog karbona, dok se za kristalinične vapnence pretpostavlja trijaska starost (ŠIKIĆ, BASCH & ŠIMUNIĆ, 1979). Prema novijim izotopnim odredbama, ove su stijene metamorfozirane u ranijoj kredi, u razdoblju valendis-otriv (ŠIKIĆ, 1995). Na dvije lokacije u sjevernom dijelu Medvednice otkrivene su magmatske stijene – kiseli do neutralni intruzivi (diorit, kvarcdiorit) i efuzivi (keratofiri i kvarckeratofiri) starosti od ranijeg perma do srednjeg trijasa (VELIĆ, 1980).

Jezgra Moslavačke gore izgrađena je od eruptiva – granita i granodiorita za koje TAJDER (1970) pretpostavlja da su dio veće mase, štoka ili dijela batolita. Oko eruptiva nalaze se parametamorfiti nastali preobrazbom silurskih, devonskih i donjokarbonskih stijena (BASCH et al., 1983). Sastav temeljnoga gorja u dubini Savske depresije istražen je dubokim bušotinama. Graniti i gnajsevi, utvrđeni u bušotinama na poljima Kloštar, Šumečani i Bunjani, kao i na lokalitetima Česma, Vidrenjak, Vrbovec i Lupoglav, izgrađuju temeljno gorje sjeveroistočnoga ruba depresije (VELIĆ, 1980). Zeleni škriljavci nađeni su u području od Cerja i Brezovice prema Dubrancu i dalje prema istočnom dijelu depresije.

3.2.1.2. Stijene podloge tercijarnog sustava

Podlogu tercijarnog sustava sačinjavaju mezozojske sedimentne stijene izdanci kojih su nađeni na Medvednici, a u bušotinama su ove stijene utvrđene na podučju Glavničice te u izoliranim dijelovima kod Lupoglava i Vezišća. Najrasprostranjenije su trijaske naslage, pri čemu donjotrijaske započinju izmjenom verfenskih pješčenjaka i lapora uz prisutnost

terigenog detritusa, a prekrivene su karbonatima, najčešće krinoidnim kalkarenitima. U srednjem trijasu prevladavaju dolomiti, uz vapnence, lapore, radiolarite i piroklastite (VELIĆ, 1980). Na srednjotrijaske naslage konkordantno naliježe gornjotrijaski "Hauptdolomit". Kontinuirano se talože jurske naslage počevši s donjolijaskim dolomitima, dolomitičnim vapnencima i vapnencima, a zatim i gornjolijaski, dogerski i malmski pelagički sedimenti (ŠIKIĆ et al., 1979).

Donjokredni vulkanogeno-sedimentni kompleks građen je uglavnom od pješčenjaka, lapora i radiolarijskih rožnjaka proslojenih tufovima. Na Medvednici se od eruptiva nalaze dijabazi i spiliti, a rjeđe peridotiti i gabri. Gornjokredne naslage su transgresivnog karaktera, sastoje se od baznih breča i konglomerata koje prekrivaju debeli flišoliki sedimenti – pješčenjaci, lapori i pločasti vapnenci (ŠIKIĆ et al., 1979; VELIĆ, 1980).

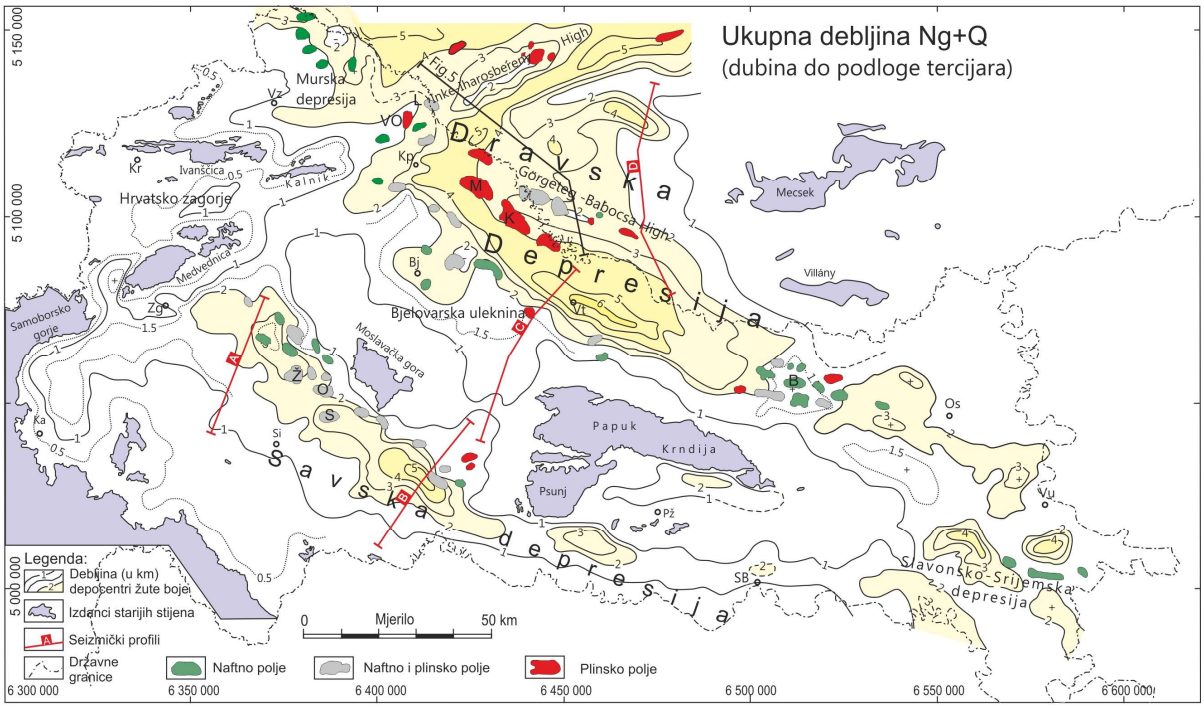
3.2.1.3. Naslage tercijarnog sustava

Naslage tercijarnog sustava uglavnom su prekrivene kvartarnim sedimentima, a njihovi se izdanci nalaze po obodima Medvednice i Moslavačke gore. Iako ovaj sustav obuhvaća sedimente raspona starosti od paleocena do kraja pliocena, paleocenski i eocenski sedimenti su u istraživanom području ograničene rasprostranjenosti i malih debljina, tako da najveći dio volumena sedimentne ispune Savske depresije čine neogenske naslage. Debljina neogenskih naslaga uz rub depresije iznosi oko 1000 m, dok u središnjem dijelu dosežu debljinu od 5500 m (SAFTIĆ et al., 2003). Do najvećeg slijeganja došlo je paralelno zamišljenoj osi orijentacije sjeverozapad-jugoistok, odnosno paralelno s pružanjem same depresije (VRBANAC, 1996).

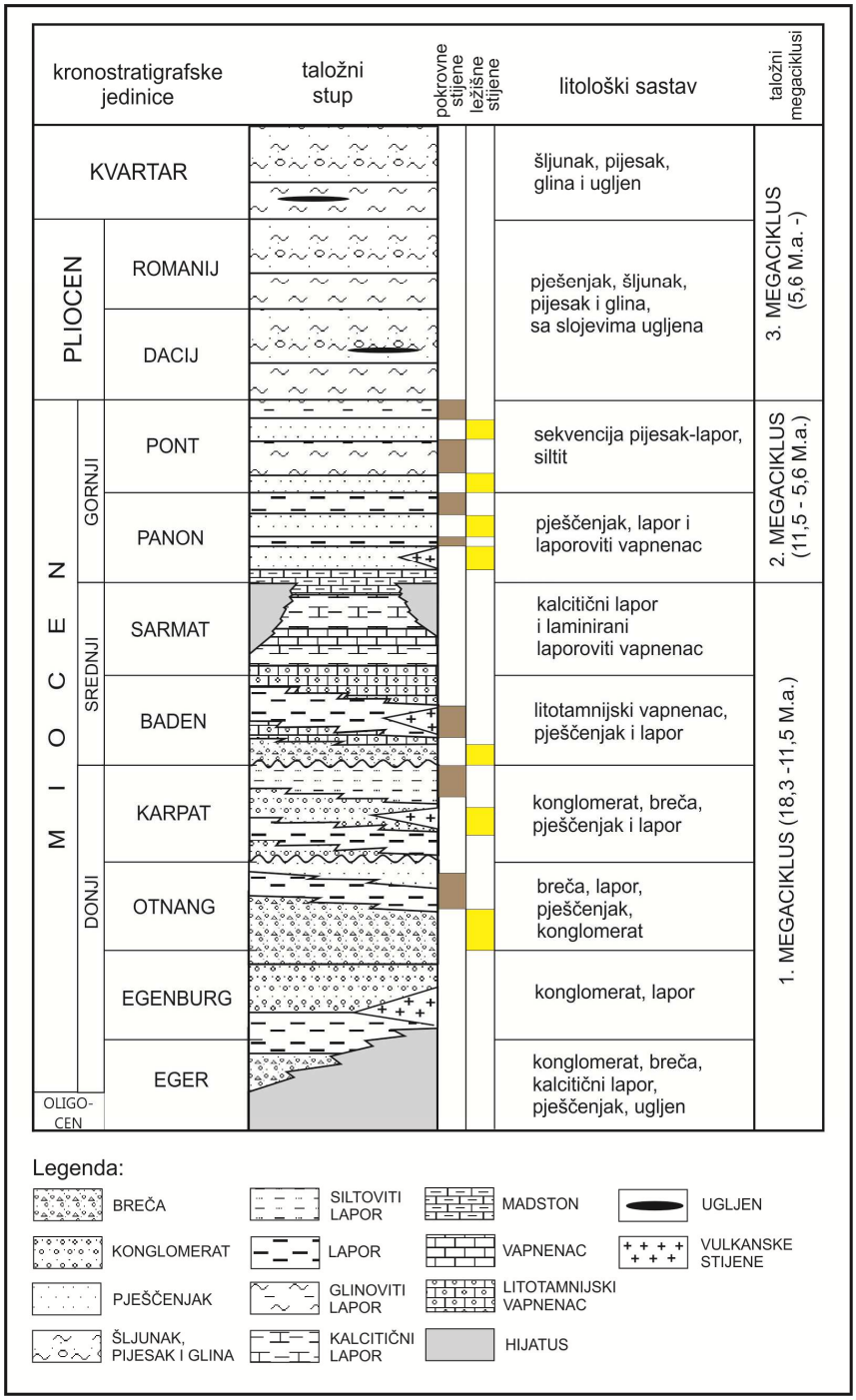
Paleocenske naslage leže transgresivno na gornjokrednim vulkanogenim i sedimentnim stijenama. Sastoje se od konglomerata i breča, sivih glinovitih lapora, pješčenjaka, te organogenih vapnenaca (GUŠIĆ & BABIĆ, 1973). Izdanci ovih naslaga otkriveni su na sjeverozapadnom obodu Medvednice, te na njezinom sjeveroistočnom dijelu (ŠIKIĆ, 1995), dok u dubini zapadnog dijela Savske depresije ove naslage nisu dokazane. Eocenske fliške naslage utvrđene su u bušotini Martinska Ves 1 (MV-1), a sastoje se od izmjene lapora, pješčenjaka, vapnenaca i konglomerata (VELIĆ, 1980). Pri litostratigrafskoj raščlambi Savske depresije, paleogenske naslage smatraju se najmlađim dijelom podloge taložnog bazena i svrstavaju se u "stijene podloge".

Neogenske naslage u području Savske depresije dosežu značajne debljine (slika 3.1, SAFTIĆ et al., 2003). Shematski geološki stup neogenskih naslaga u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena prikazan je na slici 3.2. Bitna značajka ovih naslaga je da odražavaju

cikličnost sedimentacije, o čemu su prvi pisali FILJAK et al. (1969). ŠIMON (1980) je prepoznao tri jedinice koje je nazvao makro-ritmovima sedimentacije, a VELIĆ et al. (2002) te jedinice definiraju kao sedimentacijske megacikluse, sastavljene od slijedova stratigrafskih jedinica ranga formacija. Prema SAFTIĆU et al. (2003), svaki megaciklus obuhvaća stijene istaložene tijekom jednog transgresivno-regresivnog ciklusa drugog reda uvjetovanog prvenstveno tektonskom aktivnošću, kako su to definirali VAIL et al. (1991).



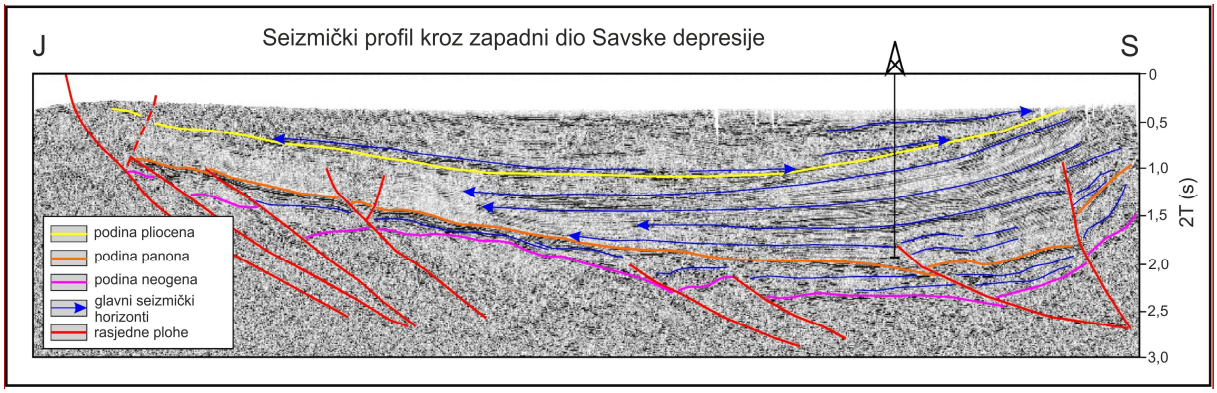
Slika 3.1 – Karta debljine sedimenata neogena i kvartara u hrvatskom dijelu Panonskog bazena (SAFTIĆ et al., 2003)



Slika 3.2 - Geološki stup neogenskih naslaga u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena (prema SAFTIĆ, 1998)

Megaciklusi su omeđeni s tri velike diskordancije, što je uočljivo na seizmičkom profilu kroz zapadni dio Savske depresije (slika 3.3). Najdublja je diskordancija u podlozi neogena, koja obično odjeljuje kompleks podloge tercijara od sedimenata donjeg, srednjeg ili gornjeg miocena (horizont PTc). Obično joj se pripisuje sinriftno podrijetlo (HORVÁTH & TARI, 1999), no naliježuće mlađe naslage često ukazuju da se možda radi o kompozitnoj

diskordanciji, odnosno o diskordanciji koja je posljedica više od jedne epizode izostanka taloženja i erozije (SAFTIĆ et al., 2003). Sljedeća velika diskordancija je ona u podlozi panona, a odjeljuje panonske naslage od stijena podloge tercijara ili od starijih miocenskih sedimenata (horizont Rs7). Ova diskordancija nastala je kao posljedica izdizanja i erozije uzrokovanih kompresijskim događajem (inverzijom) koji je dokazan interpretacijom seizmičkih podataka i strukturnih podataka na izdancima (HORVÁTH & TARI, 1999; CSONTOS et al., 2002). Najmlađa diskordancija je u podlozi pliocena (horizont α') i njen nastanak se dovodi u vezu s drugim kompresijskim događajem vezanim za tektonsku inverziju, koji je uzrokovao izdizanje u rubnim dijelovima već formirane strukturne depresije (LUČIĆ et al., 2001, SAFTIĆ et al., 2003).



Slika 3.3 - Seizmički profil kroz zapadni dio Savske depresije
(profil A označen na karti na sl. 3.1, SAFTIĆ et al., 2003)

Prvi, najstariji megaciklus je starijemiocenske i srednjomiocenske starosti (18,3-11,5 M.a.), a obuhvaća sin-riftne i rano post-riftne sedimente od diskordancije u podlozi neogena do erozijske krovine sarmata (SAFTIĆ et al., 2003). U Savskoj depresiji odgovara formaciji Prečec. Litološki sastav naslaga prvoga megaciklusa je raznolik. Obuhvaća krupne klastite (breče, konglomerate, pješčenjake), sitne klastite (gline, lapore, kalcitične lapore, pjeskovite i glinovite lapore s interkalacijama tufova, tankoslojevite kalcitične lapore i pješčenjake tzv. "tripoli naslaga") i karbonate (vapnence, biogene litotamnijske vapnence, kalkarenitne biogene pješčenjake) kao i njihove česte međusobne izmjene, uz mjestimične pojave ugljena (VELIĆ, 2007). Unutar sedimenata prisutni su tufovi i efuzivne stijene (andeziti, daciti, rioliti, bazalti) za koje se smatra da su nastale vulkanskom aktivnošću tijekom egera i egenburga (PAMIĆ, 1997).

Osim heterogenosti stijenskog sastava, ove naslage karakteriziraju i velike promjene debljina; u Savskoj depresiji na udaljenosti od 3 do 4 km debljina ove jedinice se mijenja od svega nekoliko metara do 2000 m (VELIĆ, 1980). Dok se uz rubove depresija nalaze naslage bogatije sadržajem krupnih klastita, u središnjim dijelovima nalaze se sitnozrnati klastiti, često i neklastiti. Stoga se zaključuje da ove naslage pripadaju taložnom modelu pretežno unutarnjeg izvora, tj. autocikličkim sekvencijama (VELIĆ, 2007).

Pretpostavlja se da taloženje ovoga megaciklusa na istraživanom području započinje u vrijeme otnanga, jer je tijekom egera i egenburga sedimentacija bila ograničena na područja Murske depresije, tzv. malih bazena Hrvatskog Zagorja te na najzapadnije dijelove Dravske depresije. U otnangu započinje sedimentacija u svim strukturnim depresijama jugozapadnog dijela Panonskog bazena. U starijem otnangu sedimentacija se odvijala u okolišima lepeza isprepletenih rijeka, a u mlađem dolazi do otvaranja slatkovodnog jezera (PAVELIĆ, 2002). U Savskoj depresiji talože se molasni sedimenti, karakteristični za početak otvaranja sedimentacijskog prostora (LUČIĆ et al., 2001). To su uglavnom krupnozrnati klastiti; polimiktni konglomerati i krupnozrnati pješčenjaci, a u gornjem dijelu naslaga i siltni i pjeskoviti lapori te laporovite gline, mjestimice s vapnencima. Prema fosilnim ostacima ostrakoda, kongerija, unionida, hara i višeg bilja, te vrlo rijetkim foraminiferama zaključuje se o mogućnosti postanka pretaloživanjem, ali i o povremenim prodorima mora u inače slatkovodnu sredinu (SAFTIĆ, 1998). Starost je određena superpozicijski, na temelju sedimenata utvrđeno karpatske starosti u neposrednoj krovini.

Karpatske naslage taložene su u uvjetima prijelaza lakustrinske u marinsku sedimentaciju (PAVELIĆ, 2002; SAFTIĆ et al., 2003). Sastoje se od lapora i slitita s interkalacijama tufova i tufitima kiselog sastava, koji se javljaju kao posljedica pojačane podmorske vulkanske aktivnosti. Slojevi pješčenjaka rijetko se nalaze. Određena je raznovrsna makrofosilna zajednica, a karpatska je starost dokazana prema sadržaju bentičkih foraminifera.

U starijem badenu sedimentacija se odvijala pod utjecajem tektonske aktivnosti (PAVELIĆ, 1998; 2001). Donjobadenske naslage uglavnom se sastoje od baznih konglomerata, krupnozrnatih pješčenjaka i litotamnijskih vapnenaca, dok se u gornjem dijelu nalaze vapnenci i kalcitni lapori s proslojcima pjeskovitih lapora i vapnenačkih pješčenjaka (ŠIKIĆ et al., 1979; BASCH et al., 1983). Mogu se javiti i poslojci tufita kao tragovi riolit-dacitnog vulkanizma (ŠIKIĆ et al., 1979). Od fosilnih ostataka posebno su značajne brojne vrste planktonskih foraminifera (ŠIKIĆ, 1967, 1968), obilje litotamnijskih algi (ŠIKIĆ et al., 1979; BASCH et al., 1983), a nađena je i bogata makrofosilna zajednica (HERAK, 1984).

Gornjobadenske su naslage taložene u uvjetima marinske transgresije. U rubnim dijelovima sedimentnog bazena, gdje gornjobadenski sedimenti naliježu izravno na predtercijarne stijene, taložene su breče i konglomerati, te litavci i biokalkareniti, dok su u područjima gdje podinu tvore starije klastične naslage uglavnom taloženi pješčenjaci s povećanim sadržajem terigenog detritusa (ŠIKIĆ et al., 1979). U dubljim dijelovima bazena taloženi su sivoplavkasti glinoviti i pjeskoviti lapori s povećanim sadržajem organske tvari. Naslage su izraženo fosiliferne. Biostratigrafska razdioba provedena je na temelju foraminiferskih zajednica (ŠIKIĆ, 1967), a nađeni su i brojni ostaci litotamnijskih algi, vapnenačkog nanoplanktona te ostrakodi i ljušture školjkaša (ŠIKIĆ et al., 1979; BASCH et al., 1983).

Sarmatske naslage leže konkordantno na badenskim, a taložene su u uvjetima općenite regresije započete još krajem badena (PAVELIĆ, 2001), te oslađivanja i jačanja terestričkog utjecaja koje je nastupilo nakon odvajanja Paratethysa od Tethysa. Litološki, ove su naslage vrlo heterogene i uglavnom se sastoje od tankoslojevitih laporovitih vapnenaca, pješčenjaka i listićavih dijatomejskih tripolita, a karakterizira ih mala debljina. Prema VELIĆ (1980), njihova debljina u dubini zapadnog dijela Savske depresije iznosi između 5 i 27,5 metara. Biostratigrafske odredbe načinjene su na temelju foraminifera iz rodova *Elphidium i Cibicides* (ŠIKIĆ, 1967, 1968). Osim nalaza foraminifera, u sarmatskim su naslagama nađeni i ostatci fosilnih riba i fosilne flore, te puževa i školjkaša, a bogate su i sadržajem silikoflagelata, dinoflagelata, radiolarija i ostrakoda. Posebno su značajni fosili insekata, te nalaz kita *Mesocetus agrami VAN BENEDEN* (ŠIKIĆ, 1995).

Drugi, srednji megaciklus koji je mlađe miocenske starosti (panon i pont) u Savskoj depresiji sačinjavaju mlađe naslage grupe Moslavačka gora (formacija Prkos) i naslage grupe Sava (formacije Ivanić-Grad, Kloštar Ivanić i Široko Polje). Njegovo taloženje trajalo je 5,9 M.a. (SAFTIĆ et al., 2003, geokronološki podaci prema RÖGL, 1996). U drugom megaciklusu prevladava jednoličan slijed pješčanih/pješčenjačkih (subgrauvake i kalkarenitne subgrauvake), siltnih i laporovitih tijela koja su međusobno vezana prijelaznim varijetetima – od siltnih pješčenjaka do siltnih lapora. Prema brojnim mineraloškim analizama pokazuju veliku sličnost i jednoličnost sastava. Pijesci/pješčenjaci su obično sive boje, izgrađeni od zrnaca kvarca kao dominantnog minerala, uz čestice stijena (obično vapnenaca), listićave minerale i feldspate. Prema uvjetima sedimentacije, starije (panonske) naslage nastale su u brakičnom, a mlađe (pontske) u lakustrinskome okolišu. Usporedba ovog srednjeg megaciklusa sa starijim ukazuje na bitne razlike u pogledu litološke građe i distribucije te

debljine krupnozrnatih klastita. Maksimalne debljine utvrđene su u profilima bušotina u središnjim područjima depresija za koja je vezana i najveća količina pješčenjaka koji postupno uklinjavaju prema rubovima i lateralno prelaze u lapore. Taložni model ukazuje da se radilo o dubljoj niskoenergetskoj sredini s izraženim podvodnim reljefom koji je oblikovan lokalnim tektonskim aktivnostima. Alpe su bile izvorišno područje detritičnog materijala, a najveći dio detritusa unošen je u pojedine depresije turbiditnim strujama. Pri tome je krupniji detritus odlagan u najdubljim dijelovima depresija, a sitniji detritus na reljefno istaknutijim dijelovima dna bazena, te na međudepresijskim pregibima (SAFTIĆ et al., 2003; VELIĆ, 2007). Dakle, prema građi pješčenjačkih članova, ujednačenosti petrografskog sastava i njihovim sedimentološkim značajkama, postavljen je model vanjskog izvora, tj. prevladavajuće alocikličke (para-) sekvencije (SAFTIĆ et al., 2003; VELIĆ, 2007). Praćenje i korelaciju pješčenjačkih članova unutar ovog megaciklusa u Savskoj depresiji omogućili su regionalno rasprostranjeni EK-markeri.

U panonu se nastavlja oslađivanje započeto u sarmatu te se talože pretežno brakične i slatkovodne naslage. Uslijed izraženog oslađivanja dolazi do izumiranja marinskih i razvoja slatkovodnih organizama. Od fosilnih ostataka značajni su ostrakodi i rijetka endemska slatkovodna makrofauna. Na temelju sadržaja endemskih mekušaca, gornjomiocenske i pliocenske naslage Paratethysa u Hrvatskoj raščlanjene su u pet akrozona (OŽEGOVIĆ, 1944; JENKO, 1944). Pri tome, donjem panonu odgovaraju Croatica naslage, tako nazvane prema brojnim nalazima puža *Radix croatica GORJANOVIĆ-KRAMBERGER*, a gornjem panonu Banatica naslage koje su naziv dobile po školjci *Congeria banatica R. HOERNES*. Izdanci panonskih naslaga prisutni su na Medvednici od Podsuseda do Zeline u zoni čija širina varira u ovisnosti o tektonskim odnosima, debljini i položaju slojeva (VELIĆ, 1980).

Donjopanonske naslage sastoje se od vapnenaca, laporovitih vapnenaca, vapnenačkih lapora i vapnenačkih pješčenjaka. Pri tome, idući od starijih prema mlađim naslagama, opada udio karbonatne, a raste udio glinovite komponente (VELIĆ, 1980). Ove naslage taložene su u plitkovodnoj i zaštićenoj sredini, s povremeno jače izraženim oslađivanjem (ŠIKIĆ et al. 1979). Uz nalaze *Radix croatica*, česti su i nalazi mekušaca rodova *Lymnea, Gyraulus, Limnocardium, Melanopsis*, te nalazi ostrakoda i dinoflagelata (ŠIKIĆ et al., 1979; VELIĆ, 1980; BASCH et al., 1983).

Gornjopanonske Banatica naslage koje transgresivno naliježu na donjopanonske, ali i na starije miocenske i predmiocenske stijene, predstavljene su sivkastim pjeskovitim i glinovitim laporima s proslojcima pješčenjaka i siltova. U paleogeografski dubljim i zaštićenijim područjima započinju uslojenim vapnenačkim laporima koji postupno prelaze u

neuslojene glinovite lapore s tim da su oba varijeteta u središnjim dijelovima depresije proslojena srednjozrnatim do sitnozrnatim pješčenjacima (ŠIKIĆ et al., 1979). U paleogeografski izraženijim dijelovima uz rubove jezera talože se krupnozrnati terigeni klastiti i lokalno bujične i potočne naplavine. Od makrofosila značajni su rodovi *Limnocardium, Monodacna, Paradacna, Gyraulus* itd., a starost je određena i po zajednici ostrakoda s rodovima *Hungarocypris, Cyprideis, Amplocypris, Candona* (ŠIKIĆ et al., 1979; BASCH et al., 1983), praćenih sadržajem testacea i dinoflagelata.

Naslagama donjeg panona približno odgovara formacija Prkos. Najveće debljine od 300 m nalaze se istočno od horsta Odra-Oborovo-Martinska Ves na kojemu nije bilo taloženja, a u pravilu je debljina oko 100 m. Ove su naslage, zajedno sa starijim neogenskim naslagama formacije Prečec, objedinjene u grupu Moslavačka Gora. Najveći dio gornjopanonskih naslaga svrstan je u formaciju Ivanić-Grad, čije se debljine kreću u rasponu od 700-800 m u području od Dugog Sela prema Ivanić-Gradu, pa do prevladavajućih 200-300 m, ili 100 m na području Vukomeričkih gorica (VELIĆ, 1980).

Donjopontske Abichi naslage, nazvane prema najčešćem makrofosilu, školjci *Paradacna abichi R. HOERNES*, karakterizirane izmjenom sivih sitnozrnatih pješčenjaka i glinovitih i siltnih lapora, nastale su taloženjem u kaspibrakičnim uvjetima stvorenim uslijed ponovnog otvaranja veze između Panonskog i Dacijskog bazena. U području između Brckovljana i Andrilovca, te kod Rugvice i jugozapadno od Žutice ove su naslage predstavljene debelim slojevima pješčenjaka proslojenima laporima s lateralnim prijelazom u lapore (ŠIMON, 1973). Ove naslage prekrivaju šire područje od starijih, pa mjestimice naliježu na predmiocenske stijene. Nalazi makrofosila nisu česti, a osim *Paradacna* nađeni su rodovi *Congeria, Limnocardium, Didacna, Valenciennius*. Od mikrofaune najčešći su ostrakodi, testacea i dinoflagelati (ŠIKIĆ et al., 1979; BASCH et al., 1983).

Približni ekvivalent donjopontskih naslaga predstavlja formacija Kloštar Ivanić koja najveće debljine doseže na mjestu bivšeg horsta Odra-Oborovo-Martinska Ves (VELIĆ, 1980).

Kroz mlađi pont nastavlja se sedimentacija u kaspibakičnoj sredini, pa su gornjopontske naslage taložene kontinuirano na donjopontskima. Prevladavaju pijesci i pješčenjaci te pjeskoviti i glinoviti lapori, a rjeđe se javljaju ulošci glina, uz sasvim rijetke pojave ugljena (ŠIKIĆ et al., 1979; BASCH et al., 1983), a prema školjci *Congeria rhomboidea M. HOERNES* nazvani su Rhomboidea naslagama. Ostali fosilni sadržaj uključuje makrofosile rodova *Zagrabica, Paradacna, Limnocardium, Dreissenomya* i *Helix*,

te ostrakode i dinoflagelate. U dubini Savske depresije sadrže više pješčenjaka od Abichi naslaga, ali s različitim prostornim rasporedom debljina (SAFTIĆ, 1998).

Vršni dio donjopontskih i gornjopontski sedimenti litostratigrafski odgovaraju formaciji Široko Polje. Debljina ove formacije uglavnom varira u rasponu od 500 do 700 m, a maksimalne debljine, od 1000 do 1300 m, određene su uz sjeveroistočni rub Savske depresije (VELIĆ, 1980).

Najmlađi, treći megaciklus je pliocensko-kvartarne starosti. Starost mu je procijenjena na 5,6 M.a. (geokronološki podaci prema RÖGL, 1996). Prema litostratigrafskoj raščlambi ovi sedimenti u Savskoj depresiji pripadaju formaciji Lonja. Ovaj završni megaciklus izrazito se razlikuje od prethodnih. Čini ga izmjena sivih, slabo vezanih pijesaka i sivozelenih ili plavičastih mekanih glina koje sadrže rijetke slojeve lignita. Završava šljuncima, praporima i rastresitim površinskim pokrivačem. Najveća ukupna debljina ove jedinice u Savskoj depresiji prelazi 1500 metara (ŠIMON, 1980).

Slatkovodni, fluvijalno-limnički i proluvijalni sedimenti srednjeg i mlađeg pliocena nazivaju se Paludinskim slojevima, prema bogatom sadržaju slatkovodnih puževa roda *Paludina* (rod je kasnije preimenovan u *Viviparus*), a sastoje se uglavnom od šljunaka, pijesaka te glina, uz proslojke ugljena (VELIĆ, 1980; SAFTIĆ, 1998). Izdanci ovih naslaga nalaze se u području Vukomeričkih gorica (KRANJEC, 1964-1965*), te na jugozapadnom rubu Moslavačke gore (VELIĆ, 1980). Paludinski slojevi se, prema razvojnom nizu puževa *Viviparus*, dijele na donje, srednje i gornje. Gornje obilježava sve veći broj pješčanih, u odnosu na glinovite slojeve (VELIĆ, 1980). Osim fosila puževa *Viviparus*, naslage sadrže i ostrakode iz familije *Candoninae* i ostatke hara. Prema ŠIKIĆ et al. (1979), na području koje pokriva list Zagreb ustanovljeni su bočni ekvivalenti gornjopaludinskih naslaga bez definirane gornje granice, pa postoji mogućnost kontinuiranog prijelaza u donji pleistocen.

Kvartarne naslage predstavljene su genetski različitim sedimentima, među kojima prevladavaju šljunci, pijesci i gline.

Pleistocenske naslage sastoje se od šljunaka, pijesaka, prapora, prahova i glina, a najvećim su dijelom taložene u močvarnim okolišima. Fosilna zajednica ostrakoda (A. SOKAČ, 1978), ukazuje na taloženje u plitkoj, slatkovodnoj, rjeđe oligohalinoj sredini. Zahlađenja klime tijekom pleistocena zabilježena su pojavama stenotermnih hladnih ostrakoda. Utvrđene vrste mekušaca, uglavnom puževa rodova *Lymnea*, *Planorbis*, *Pupilla*, *Vallonia* i *Vertiga* tvore barsko-prapornu zajednicu karakterističnu za podneblje bez oledbe, ali s klimom hladnijom od današnje (VELIĆ, 1980).

Holocenske naslage karakterizira promjenjivost debljine, a sastoje se uglavnom od šljunaka, pijesaka i glina fluvijalnog okoliša taloženih u uvjetima tople klime. Podinsku granicu ovih naslaga, "savskih šljunaka", označava izražen litološki diskontinuitet, makroskopski uočljiv kroz promjenu petrografskog sastava i veličine valutica (SAFTIĆ, 1998).

Prema litostratigrafskoj raščlambi, pliocenske i kvartarne naslage zajedno čine formaciju Lonja, koja u središnjem području zapadnog dijela Savske depresije dostiže debljinu veću od 1000 m (SAFTIĆ, 1998).

Zaključno, prvi megaciklus je sinriftni (sinekstenzijski) s glavninom riftnih procesa u razdoblju od otnanga do badena, drugi je pod utjecajem postupnog završavanja, tj. kraja ekstenzije, a treći je odraz kompresije u neotektonskoj fazi (VELIĆ, 2007). Sva tri megaciklusa 3. su reda. Tome u prilog govori dužina njihova nastajanja (prvi megaciklus-6,8 M.a., drugi megaciklus 5,9 M.a. i treći megaciklus 5,6 M.a.). Zahvaljujući značajnim debljinama (i do više stotina metara), mogu se pouzdano izdvojiti i pratiti na seizmičkim profilima.

3.2.2. Strukturni odnosi

Savska depresija smještena je u jugozapadnom dijelu Panonskog bazenskog sustava, a njezin je strukturni razvoj nemoguće razmatrati neovisno od strukturnih odnosa koji su formirali čitav bazenski sustav. Panonski bazen je u geološkom pogledu smješten u sjevernom dijelu središnjeg Mediterana. Taj ekstenzijski bazen, formiran tijekom neogena i kvartara okružen je orogenskim pojasevima koji su posljedica višestruke kompresije, od kasne jure do recentnog doba (BADA, 1999).

Mediteranska regija predstavlja široku zonu konvergencije između Euroazijske i Afričke ploče koja je od otvaranja Atlantskog oceana bila podvrgnuta višefaznim deformacijskim događajima. Jedna od uočljivih značajki ove kompresijske sredine je razmjerno često pojavljivanje ekstenzijskih bazena (HORVÁTH & BERCKHEMER, 1982; CLOETINGH et al., 1995). Iako različiti po starosti, prirodi i podrijetlu, postoje neke zajedničke značajke njihovog razvoja. Među ostalim, čini se značajnim da su svi locirani u zaleđu subdukcijske fronte (koja je bila nekoć aktivna ili je i dalje aktivna) što ukazuje na genetsku vezu (ROYDEN, 1993; GIUNCHI et al., 1996; MEIJER i WORTEL, 1997).

Uzimajući u obzir podatke geofizičkih mjerenja i značajke ekstenzijske tektonike, stvaranje Panonskog bazena objašnjava se ekstenzijom litosfere (SCLATER et al., 1980; ROYDEN et al. 1983; ROYDEN & HORVÁTH, 1988 (ur.)). ROYDEN et al. (1983) modeliraju spuštanje i toplinski tok neuniformnim modelom ekstenzije litosfere, a rezultati pokazuju da je u centralnom području bazena gotovo čitav litosferski plašt zamijenjen astenosferom. Modeliranja spuštanja rezultiraju zaključkom da je smanjenje debljine plašta bilo značajnije nego smanjenje debljine kore (ROYDEN & DÖVÉNYI, 1988; LANKREIJER et al., 1995; SACHSENHOFER et al., 1997).

Rezultati interpretacije geofizičkih podataka i jednostavne kvantitativne interpretacije današnjih debljina kore i litosfere potvrdili su zaključke prema kojima je Panonski bazen nastao ekstenzijom kore u razdoblju ranog-srednjeg miocena, što je popraćeno istanjivanjem plašta, vjerojatno uzrokovanim konvekcijom unutar gornjeg plašta koja se javila kao posljedica subdukcije (BADA, 1999).

Prva faza razvoja Panonskog bazena uključuje predriftno zadebljanje litosfere tijekom razdoblja kasnog oligocena i ranog miocena u uvjetima izražene kompresije pravcem S-J u području Istočnih Alpa i SZ-JI u Zapadnim Karpatima i Panonskom području (FODOR et al., 1999), uslijed kolizije Jadranske mikroploče s Europskom pločom. Predriftno kretanje litosfere prema istoku rezultira subdukcijom u istočnokarpatskom luku čime započinje prva faza ekstenzije (HUISMANS et al., 2002).

Riftovanje, prema radiometrijskim mjerenjima starosti široko rasprostranjenog horizonta riolitnih tufova, započinje prije približno 20 M.a. No, u glavnim depocentrima tufovi izostaju, a javljaju se bazni konglomerati, često značajnih debljina, kojima nije moguće točno utvrditi starost (HORVÁTH & TARI, 1999). Početak riftovanja obilježen je otvaranjem dubokih bazena – Dunavskog, Panonskog bazena u užem smislu i Transilvanijskog bazena, pri čemu dolazi do značajnog stanjivanja kore (HUISMANS et al., 2002). Kraj ove faze riftovanja prema HORVÁTHU (1995) je obilježen srednje-badenskom diskordancijom, uz nastavak litosfernog kretanja prema istoku i aktivnost *strike-slip* rasjeda u Istočnim Alpama i Zapadnim Karpatima (RATSCHBACHER et al., 1991; LENKREIJER et al., 1995). Tijekom karpata intenzivira se aktivnost pružnih rasjeda te se otvaraju desni i lijevi *pull-apart* bazeni, uglavnom u rubnim područjima (Štajerski bazen, Bečki bazen, Istočnoslovački bazen, Savska i Dravska depresija te depresije Bekes i Mako; HUISMANS et al., 2002). U badenu dolazi do ekstenzije generalno pravcem I-Z u čitavom području između Istočnih Alpa i Istočnih Karpata (PERESSON & DECKER, 1997; HUISMANS & BERTOTTI, 2002), iako su na lokalnoj razini bazeni pod utjecajem ekstenzije pravcem SI-JZ ili SZ-JI. Prema gornjem horizontu

riolitnih tufova kojemu je određena starost od približno 16 M.a. pretpostavlja se da glavna faza riftovanja završava krajem badena, (HORVÁTH & TARI, 1999). Krajem sarmata područje Panonskog bazena obilježeno je kompresijom, a izostanak sarmatskih naslaga u mnogim dijelovima bazena dovodi se u vezu s posljedičnim izdizanjem i erozijom (HORVÁTH & TARI, 1999; HUISMANS et al., 2002).

Početkom panona dolazi do druge faze riftovanja, na što ukazuju ekstenzijske strukture pružanja I-Z u središnjim i zapadnim dijelovima Panonskog bazena (FODOR et al., 1999) te intenzivna supsidencija i velika brzina sedimentacije u lokalnim bazenima (LANKREIJER et al., 1995). Valja naglasiti da je, za razliku od prve faze riftovanja, koja je zahvatila i središnji i rubne dijelove bazena i koju karakterizira istanjivanje kore i plašta u približno jednakom omjeru, druga faza vezana isključivo za središnji dio bazena, uz značajno veće istanjivanje plašta u odnosu na koru (HUISMANS et al., 2002). Istodobno, u području istočno i zapadno od Panonskog bazena dolazi do jake kompresije, koja je osobito izražena u Istočnim Karpatima, ali i u Transilvanijskom bazenu i Apusenima (HUISMANS & BERTOTTI, 2002), te u Istočnim Alpama i u Bečkom bazenu (PERESSON & DECKER, 1997; FODOR et al., 1999).

Krajem miocena započinje inverzija Panonskog bazena koja traje i danas, a karakterizirana je poljem tlačnog naprezanja promjenjive orijentacije (HORVÁTH & CLOETINGH, 1996). U planinskim područjima uz rubove Panonskog bazena os najveće kompresije generalno je okomita na pružanje orogena (HUISMANS et al., 2002). Inverzija bazena posebno je izražena uz južnu granicu Panonskog bazena s Dinaridima (HORVÁTH, 1995). S druge strane, u središnjim i zapadnim dijelovima bazena dolazi do transtenzije i ekstenzije obilježene pojavom bazalta starosti 2 M.a. (HUISMANS et al., 2002).

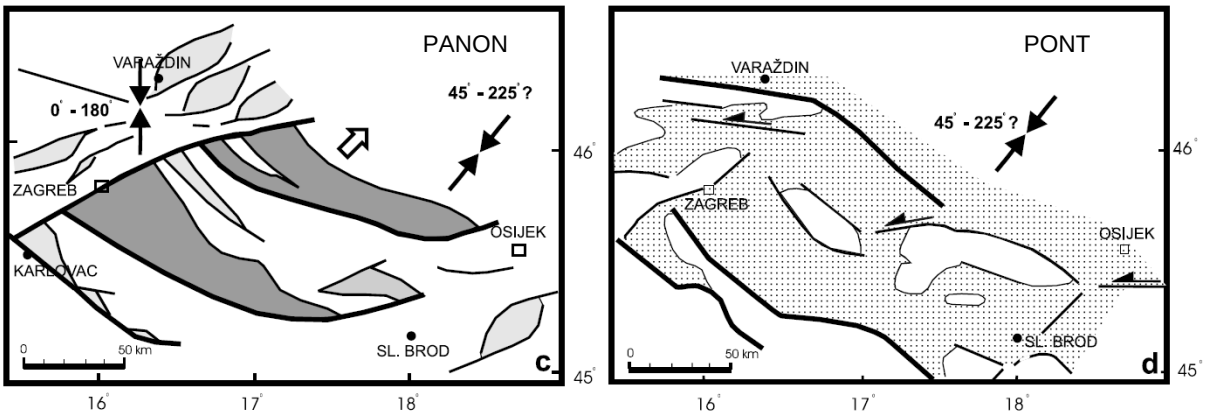
Jugozapadni dio Panonskog bazenskog sustava razvijen je tijekom kontinuirane konvergencije Jadranske ploče i Južnih Alpa, odnosno Dinarida pri čemu je subdukcija Jadranske ploče pod Dinaride i Alpe rezultirala stvaranjem reversnih rasjeda i navlaka u Južnim Alpama i Dinaridima, kao i stvaranjem transkurentnih desnih rasjeda (PRELOGOVIĆ et al., 1998).

Ekstenzijska tektonika u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena započela je krajem oligocena i početkom miocena. Početak ekstenzije obilježen je andezitnim vulkanizmom u području sjeverno od Zagreba (PAMIĆ, 1997; PAMIĆ et al., 1998). U uvjetima orijentacije stresa SSZ-JJI, dolazi do stvaranja taložnog prostora između područja današnjeg Zagreba, Varaždina i Ljubljane, što predstavlja početak razvoja Murske depresije. Prema SAFTIĆU

(1998), duž aktivnih velikih desnih transkurentnih rasjeda pružanja SZ-JI, dolazi do stvaranja nekoliko manjih *pull-apart* bazena, nastalih usjedanjem u transtenzijskim područjima rasjeda. Ekstenzijske pokrete prati brza sedimentacija, tako da su sve depresije i uleknine zapunjavane krupno- do srednjozrnatim klastitima uz izražene bočne promjene facijesa (SAFTIĆ, 1998).

Uslijedila je glavna ekstenzijska faza tijekom ranog i srednjeg miocena, u razdoblju između egenburga i badena. Dolazi do promjene orijentacije regionalnog stresa na SSI-JJZ, što uzrokuje pokretanje lijevih transkurentnih rasjeda (PRELOGOVIĆ et al., 1998; SAFTIĆ, 1998; LUČIĆ et al., 2001). Duž novonastalih lijevih transkurentnih rasjeda dolazi do pomicanja tektonskih blokova prema sjeveroistoku, te se između blokova počinju otvarati veće regionalne ekstenzijske zone – strukturne depresije – te manji, lokalni bazeni u kojima su taloženi neogenski sedimenti (PRELOGOVIĆ et al., 1998). Od regionalnih zona to su Savska depresija i zapadni dio Dravske depresije, a od lokalnih manji *pull-apart* bazeni. Tijekom otnanga i karpata taloženje se i dalje odvija usporedno s povećavanjem taložnog prostora, a formirane depresije i subdepresije u početku bivaju zapunjavane pretežito terigenim sedimentima (SAFTIĆ, 1998). Donos sedimenata značajnije zaostaje za povećavanjem akomodacijskog prostora u badenu, kada se stvaraju velika dubokomorska područja unutar kojih se talože lapori, dok u plitkovodnim taložnim sredinama postoje područja s biogenim vapnencima i pješčenjacima. U razdoblju između egenburga i sarmata javlja se bazaltni vulkanizam, kao i andezitni praćen piroklastitima u području Dravske i Murske depresije, te Slavonskog gorja (PAMIĆ, 1997; TARI & PAMIĆ, 1998).

Glavna ekstenzija u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena završava u razdoblju od sarmata do ponta, pa sve gornjomiocenske naslage pokazuju obilježja postriftne faze (SAFTIĆ, 1998; VELIĆ, 2007). Nakon niza transgresijsko-regresijskih ciklusa tijekom badena, u sarmatu dolazi do regresije (HAQ & EYSINGA, 1998; MALVIĆ & VELIĆ, 2011) tipične za središnji Paratethys (RÖGL & STEININGER, 1984; PAVELIĆ, 2001) i u tim uvjetima taložene su kondenzirane naslage. Na tektonskoj skici koja se odnosi na panon (slika 3.4 a, prema LUČIĆ et al., 2001) mogu se razlučiti najvažnije regionalne strukture – Savska i Dravska depresija, zona Medvedničkog rasjeda, zona Južnoga rubnog rasjeda Panonskog bazena i rasjedne zone po rubovima Slavonskoga gorja. Prema PERESSONU i DECKERU (1997), u panonu prestaje subdukcija u vanjskim Karpatima te započinje termalno spuštanje kore u Panonskom bazenu. U ranom panonu završava posljednja faza vulkanske aktivnosti u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena, obilježena alkali-bazaltima i bazaltima podrijetlom iz gornjeg plašta (PAMIĆ et al., 1995).



a) b)

Slika 3.4 – Skica tektonske situacije tijekom panona i ponta (LUČIĆ et al., 2001)

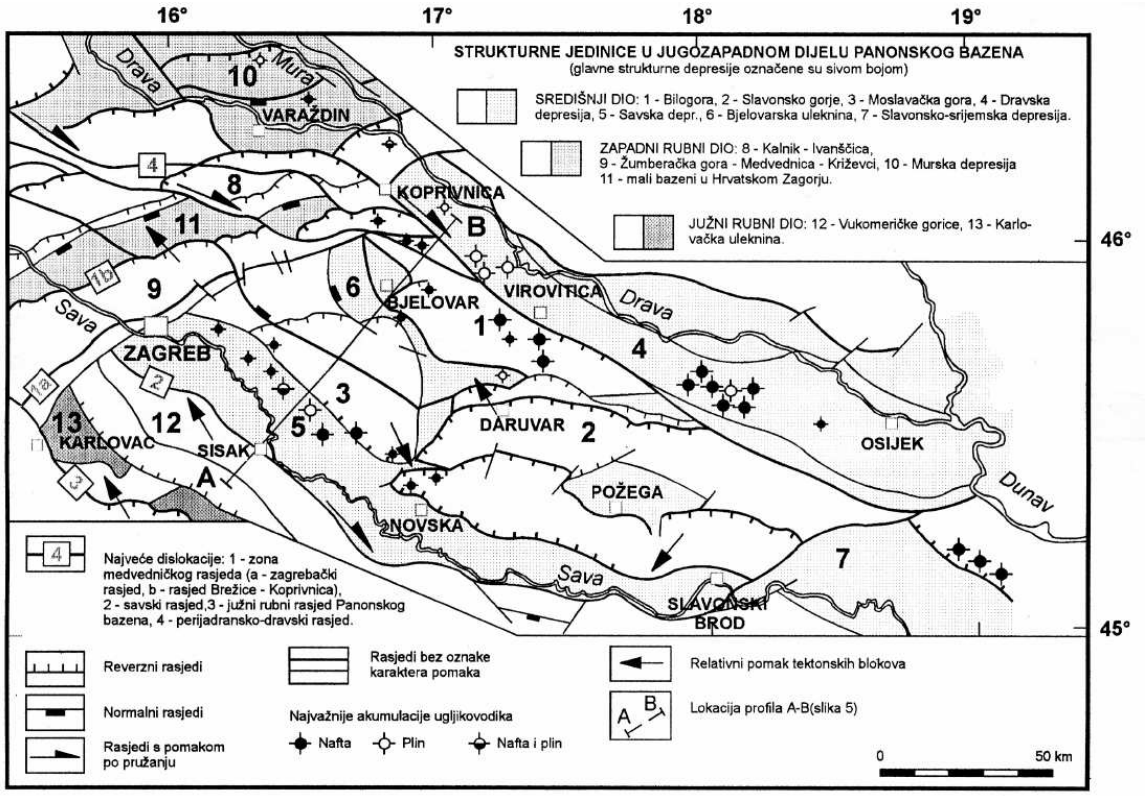
Tijekom panona i ponta, usjedanje dna bazena bilo je praćeno donosom sedimentnog materijala, te se uglavnom zbivalo obnavljanje jednakih taložnih uvjeta i stvoren je debeli slijed izmjene pješčenjačkih i lapornih slojeva. Povećanje taložnog prostora uslijed termalne supsidencije osobito je izraženo u pontu, što se vidi na slici 3.4 b (SAFTIĆ, 1998; LUČIĆ et al., 2001). Orijentacija regionalnog stresa krajem panona pravca je ISI-ZJZ, što je rezultiralo aktiviranjem rasjeda po sjevernom rubu Slavonskoga gorja (PRELOGOVIĆ et al., 1995), po južnom rubu Dravske depresije i u istočnoj Slavoniji, te rasjeda po južnom rubu Panonskog bazena (LUČIĆ et al., 2001). Krajem ponta došlo je do zapunjavanja taložnih bazena, te dolazi do taloženja terigenih sedimenata.

Neotektonska faza tijekom pliocena i kvartara karakterizirana je novim strukturnim odnosima (slika 3.5), uslijed pokreta koji su prvenstveno uvjetovani podvlačenjem Jadranske platforme pod Alpe i Dinaride. U novostvorenim uvjetima os orijentacije regionalnog stresa pravca je S-J, izraženi su desni transkurentni pomaci te kompresija (transpresija) područja između velikih rasjeda s horizontalnim pomakom (PRELOGOVIĆ et al. 1998). Talože se jezerske, močvarne, riječne i eolske naslage koje bivaju mjestimice borane i izdizane uslijed novostvorenih kompresijskih uvjeta. Orijentacija kompresivnog horizontalnog stresa pod velikim je kutom u odnosu na pružanje glavnih rasjeda. Uz desne pomake, to je uvjetovalo izraženu transpresiju jugozapadnog dijela Panonskog bazena. Brojne dionice rasjeda reaktivirane su s reversnim karakterom pomaka (SAFTIĆ, 1998; VELIĆ, 2007).

Najvažniji desni transkurentni rasjedi su Perijadranski lineament s produžetkom u Južni rubni rasjed Dravske depresije (zajedno nazvani Perijadransko-dravskim rasjedom) i Južni rubni rasjed Panonskog bazena (označeni brojevima 4 i 3 na sl. 3.5). Ti rasjedi omeđuju područje transpresije. Zapadni rubni dio Panonskog bazena obuhvaća područje označeno

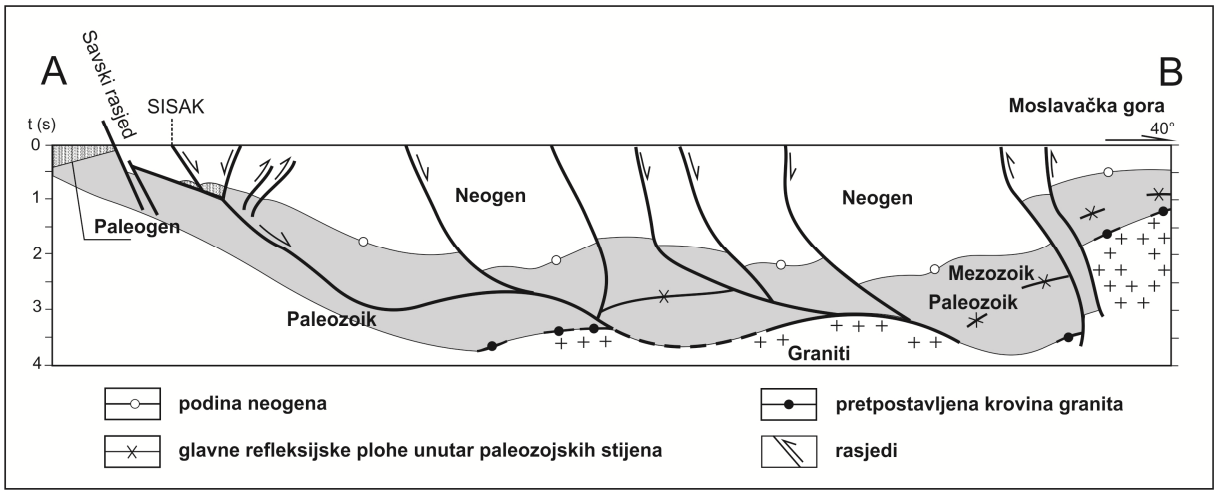
kompresijskim uvjetima između Dinarida i Istočnih Alpa, a posebno se ističe kompresija po rubovima strukturne jedinice Žumberačka gora – Medvednica (9 na sl. 3.5) te kompresija izdignutih jedinica Slavonsko gorje i Moslavačka gora. Rotacija ovih jedinica, uz izraženu aktivnost rubnih rasjeda, rezultira smanjenjem područja okolnih taložnih bazena (SAFTIĆ, 1998; PRELOGOVIĆ et al., 1998).

Posebno je značajan aktivni Perijadransko-dravski desni *wrench*-rasjed koji razdvaja glavne izdignute mase zapadnog i središnjeg hrvatskog dijela Panonskog bazena od spuštenih struktura (PRELOGOVIĆ et al., 1998; VELIĆ, 2007). Trasa ovog rasjeda je u području između Varaždina i Virovitice zakrivljena uslijed rotacije strukturnih jedinica Kalnik – Ivanščica (8) i Bilogora (1), te ovo povijanje ograničava područje izdizanja u kojem se reversni rasjedi javljaju uglavnom po sjeverozapadnim rubovima struktura (SAFTIĆ, 1998; VELIĆ, 2007). Na seizmičkim profilima okomitima na rubne dijelove strukturnih jedinica, zapaža se kako neki od pružnih rasjeda (*strike-slip*) postaju reversni već na manjim dubinama, a vertikalna komponenta pomaka izražena je stvaranjem tzv. *flower*-struktura (PRELOGOVIĆ et al., 1998).



Slika 3.5 - Recentni strukturni odnosi u jugozapadnom dijelu Panonskog bazena (PRELOGOVIĆ et al., 1998)

Recentni strukturni sklop prikazan je i transverzalnim profilom, konstruiranim dubinskom migracijom više seizmičkih profila (slika 3.6; PRELOGOVIĆ et al., 1998), a na kojemu se uočava asimetričnost Savske depresije nastale tijekom miocena. Nekoliko rasjeda unutar depresije kao i rubni rasjedi u jugozapadnom dijelu bili su reaktivirani kao reversni, što je posljedica lokalno izražene kompresije u pliocenu i kvartaru (SAFTIĆ, 1998; VELIĆ, 2007).



Slika 3.6 - Transverzalni profil kroz Savsku depresiju (PRELOGOVIĆ et al., 1998)

4. METODOLOGIJA ZA REGIONALNU PROCJENU KAPACITETA GEOLOŠKOG USKLADIŠTENJA UGLJIČNOG DIOKSIDA U DUBOKIM SLANIM VODONOSNICIMA

Proces identifikacije dijelova podzemlja prikladnih za izgradnju podzemnih skladišta ugljičnog dioksida uključuje sveobuhvatnu analizu značajki potencijalnog skladišta, kao i ekonomske, društvene i pravne aspekte. Ovaj proces može se usporediti s razradom ležišta u naftnoj industriji. Sustav klasifikacije podzemnih skladišta ugljika prati procese koje je razvila naftna industrija, a koji se temelje na analizama kojima je cilj smanjenje rizika razvoja projekta (GOODMAN et al, 2011). Općenito, mogu se izdvojiti tri faze evaluacije:

1. faza istraživanja,
2. faza karakterizacije potencijalnog podzemnog skladišta i
3. faza implementacije.

U fazi istraživanja procjenjuju se prognozni kapaciteti na razini potencijalnih regija, izabranih područja i lokacija. To uključuje evaluaciju šireg područja s ciljem izbora nekoliko potencijalnih lokacija, sam izbor lokacija i inicijalnu karakterizaciju. Pri tom se analiziraju tri komponente – regionalni geološki podatci, regionalni podatci o lokaciji i podatci o društvenim uvjetima kako bi se načinio popis potencijalnih lokacija u regiji i započelo s procesom odabira lokacija. Rezultat je identifikacija najperspektivnijih lokacija za geološko skladištenje ugljika i eliminacija onih područja koja ne ispunjavaju zadane kriterije (GOODMAN et al., 2011).

Odabir lokacija temelji se na detaljnijoj analizi najizglednijih područja čija provedba omogućava da u daljnji postupak prođu samo ona područja koja ispunjavaju bitne tehničke i ekonomske kriterije. Prema GOODMANU et al. (2011), analiza uključuje pet različitih komponenata: – geološke podatke,

– pravne uvjete,
– rezultate modeliranja,
– podatke o lokacijama i podatke o društvenim uvjetima.

Na kraju provedbe ove analize sastavlja se popis potencijalnih kvalificiranih lokacija za završnu razinu evaluacije, tj. onih na kojima će se napraviti karakterizacija.

Inicijalna karakterizacija uključuje analizu jedne ili više kvalificiranih lokacija. Ponovno se analizira više komponenata, uključujući osnovne podatke, pravne uvjete, rezultate modela, podatke o socijalnim uvjetima (prihvatljivost projekta uskladištenja od strane lokalne zajednice) i plan izgradnje transportnih i skladišnih postrojenja. Rezultati analize trebali bi osigurati dovoljno informacija da se pronađeni skladišni prostor kvalificira kao potencijalni skladišni resurs.

Istraživanja započinju procjenama kapaciteta geološkog uskladištenja CO_2 koje se temelje na analizi geoloških podataka, slijedi utvrđivanje postojanja i lateralne kontinuiranosti nepropusnih stijena koje imaju zadaću spriječiti migraciju slobodnog CO_2 prema plićim propusnim naslagama, a zatim se provode istraživanja u svrhu utvrđivanja injektivnosti, kako bi se odredili mogući obroci utiskivanja (BACHU, 2008). U prvoj fazi istraživanja najvažnije je pravilno procijeniti kapacitet, za što je potrebno imati standardiziranu metodologiju, slično kao za procjenu rezervi mineralnih sirovina.

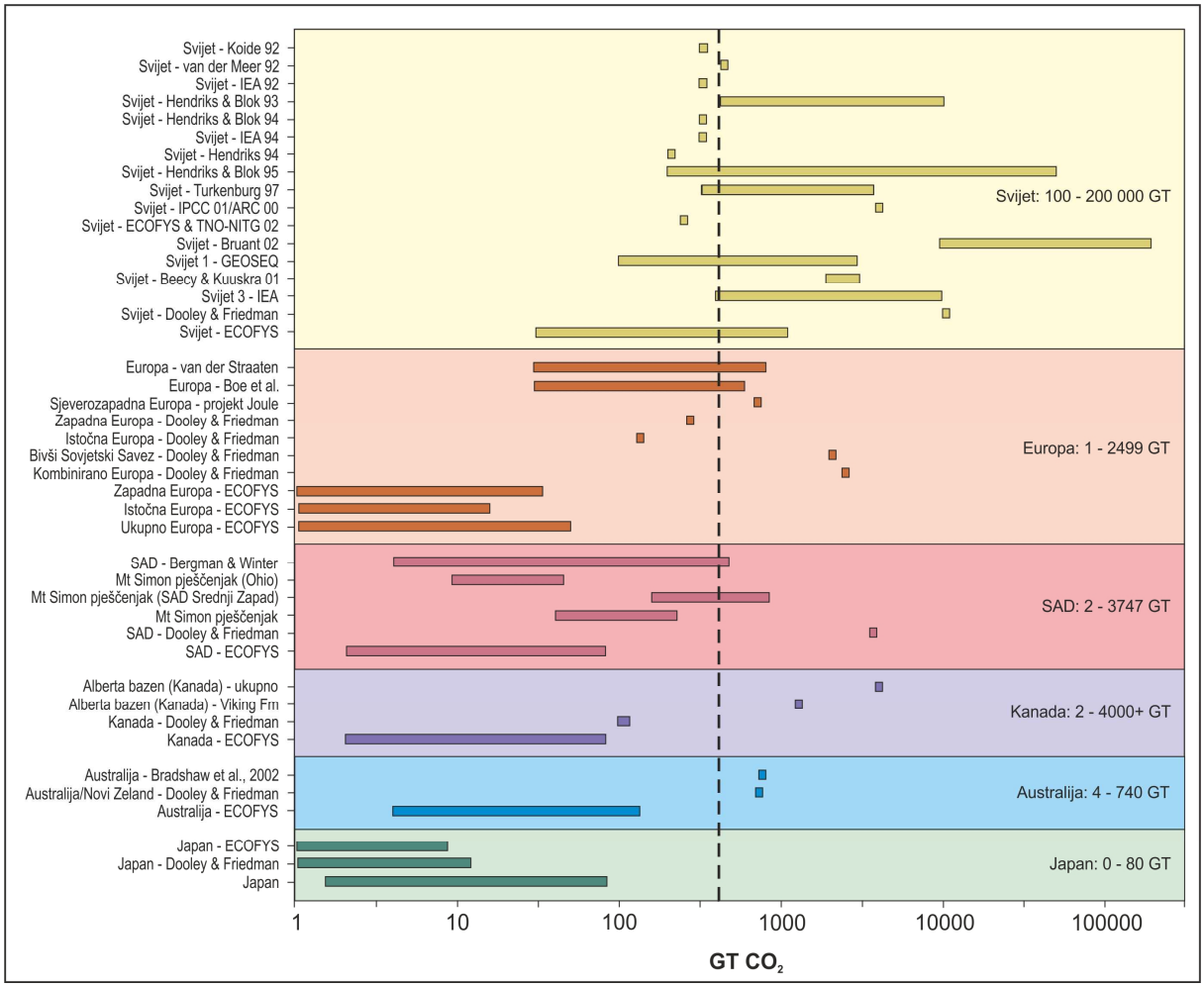
Pristup ovisi prvenstveno o stupnju detaljnosti, odnosno o razini procjene te o dostupnim podatcima. U nastavku će biti opisane najznačajnije metode koje se koriste za procjene kapaciteta uskladištenja na globalnoj i regionalnoj razini.

4.1. Globalni problem i globalne procjene

Procjena kapaciteta geološkog uskladištenja CO_2 vrlo je složen proces, bez obzira na to radi li se o procjenama na globalnoj, regionalnoj ili lokalnoj razini. O tome svjedoči i veliko razilaženje rezultata procjena na globalnoj i regionalnoj razini (slika 4.1). Primjerice, procjene kapaciteta uskladištenja na razini cijelog svijeta često se nazivaju „vrlo velikima“, a variraju u širokom rasponu između 100 i 200.000 Gt CO_2 (BRADSHAW et al., 2007). Zanimljivo je da su prema nekim procjenama kapaciteti u Europi, Australiji, Kanadi i SAD-u veći od nekih konzervativnijih procjena za cijeli svijet. Znači da su pokušaji globalnih procjena opterećeni velikim nesigurnostima, bilo zbog podataka o građi podzemlja, bilo zbog načina njihove interpretacije.

Procjene kapaciteta uskladištenja opterećene su mnogim nesigurnostima. Razumna procjena zahtijeva velik broj podataka prikupljenih raznorodnim istraživanjima. Osim toga, valja imati na umu i jasno ukazati na ograničenja korištenih pretpostavki te predložiti način koji bi omogućio pouzdanije procjene. Čak i primjenom iste metodologije, uslijed velikih

razlika u podatcima korištenima za procjene, može doći do velikih razlika u procijenjenim kapacitetima, te je nužno uvođenje jasnih definicija, kako bi se utvrdilo značenje određene procjene te omogućilo međusobnu usporedbu rezultata i usklađivanje različitih procjena.



Slika 4.1 – Pregled različitih procjena kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida na svjetskoj razini i na razini regija (BRADSHAW et al., 2007)

Najtočniji način procjene kapaciteta skladištenja na lokalnoj razini je kroz konstrukciju geološkog modela i korištenje podataka iz modela u simulacijama ležišta (BRADSHAW et al., 2007). Ipak, potreban je jednostavniji način odabira ležišta prije nego što se pristupi detaljnijem prikupljanju te analizi podataka, nužnima za numeričke simulacije. Detaljno će se isplatiti modelirati samo ona ležišta koja će se pokazati najperspektivnijim.

4.1.1. Procjene kapaciteta uskladištenja u dubokim slanim vodonosnicima s obzirom na veličinu područja istraživanja (procjene na razini države, regije, sedimentnog bazena, lokalne procjene)

Metodologija za procjenu kapaciteta skladištenja CO_2 razlikuje se ovisno o tome radi li se o globalnim, regionalnim ili lokalnim procjenama. Procjena na razini čitave države najčešće obuhvaća više sedimentnih bazena ili dijelova bazena. Takvom procjenom često se utvrđuje koji sedimentni bazeni imaju potencijal za skladištenje, kakvi su sve tipovi potencijalnih podzemnih skladišta prisutni u tim bazenima i koji su potencijalni rizici za skladištenje, pri čemu se skladišni potencijal ne mora kvantificirati (BACHU et al., 2007). Podatci potrebni za ovakvu procjenu vrlo su općeniti i u pravilu javno dostupni. Procjene na razini države zapravo daju grube smjernice za daljnja istraživanja.

Procjena na razini bazena uključuje grubu kvantitativnu procjenu potencijala za skladištenje CO_2, do koje se najčešće dolazi primjenom jednostavnog volumetrijskog pristupa na ograničenom broju podataka. Također, utvrđuju se najperspektivnija područja unutar bazena, pri čemu se može razmotriti i povezanost takvih perspektivnih područja s velikim stacionarnim izvorima CO_2 (BACHU et al., 2007).

Procjena na regionalnoj razini može predstavljati procjenu za dio jednog sedimentnog bazena, ukoliko se radi o velikom sedimentnom bazenu koji se prostire na teritoriju više država, ili može uključivati procjenu za više manjih sedimentnih bazena unutar veće regije (BACHU et al., 2007). Dakle, takva procjena može biti detaljnija ili manje detaljna od procjene na razini sedimentnog bazena. Za procjene na regionalnoj razini najčešće se koriste statički modeli, koji se temelje na volumetrijskom pristupu ili kompresibilnosti stijena i fluida. Volumetrijska metoda zahtijeva geometrijski opis ležišta, odnosno vodonosnika, uključujući njegovu površinu i efektivnu debljinu te poroznost i koeficijent kapaciteta uskladištenja (koeficijent koji određuje koliki je dio pornog volumena dostupan za skladištenje CO_2). Metoda kompresibilnosti uzima u obzir povezanost promjene pornog tlaka s promjenom volumena vode i pora stijene. Pri utiskivanju CO_2 porni tlak će porasti uzrokujući smanjenje volumena vode i povećanje volumena pora (FRAILEY, 2009).

Procjene na lokalnoj razini vrlo su detaljne. Takve procjene obično prethode izboru podzemnog skladišta, a provode se za jedno ili više potencijalnih podzemnih skladišta, pri čemu se utvrđuje kapacitet, injektivnost i postojanje zadovoljavajućih pokrovnih stijena (BACHU et al., 2007). U ovom stadiju istraživanja obično se koriste dinamičke metode, koje

osim poznavanja značajki stijena i fluida, zahtijevaju i informacije o utiskivanju, npr. obroci utiskivanja i tlak ležišta (FRAILEY, 2009). Dinamičke metode temelje se na analizama krivulja pada proizvodnje fluida, materijalnom uravnoteženju i simulacijama ležišta (KOPP et al., 2009a). Procjene najčešće uključuju numeričko modeliranje procesa skladištenja, odnosno modeliranje širenja „oblaka“ slobodnog CO_2 u podzemnom skladištu *(engl. CO_2 plume)* po utiskivanju te ekonomske analize (BACHU et al., 2007). Numeričko modeliranje, koje uključuje volumetrijske značajke i značajke toka, kao i značajke fluida, najpreciznija je metoda procjene kapaciteta uskladištenja (FRAILEY, 2009). Točnost rezultata nije toliko uvjetovana naprednošću korištene tehnologije, koliko dostupnošću kvalitetnih podataka. Naime, novorazvijeni sofisticirani softveri koji nude mogućnost procjene vrijednosti parametara u ćelijama modela značajno udaljenima od mjesta za koje postoji mjereni podatak (najčešće bušotina) često vode vrlo detaljnim modelima temeljenima na malom broju podataka i velikom broju pretpostavki.

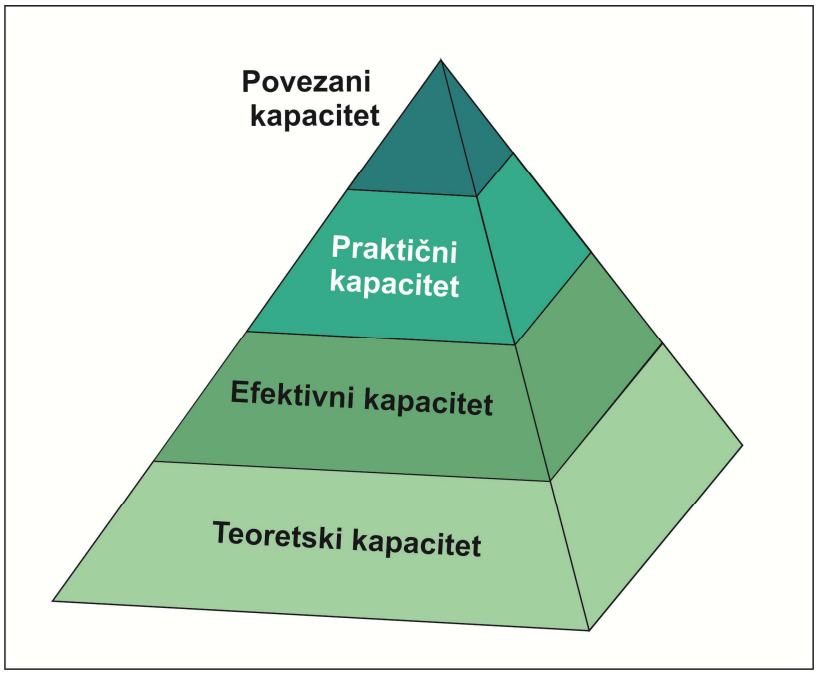
Simulacija toka uključuje primjenu jednadžbi materijalne ravnoteže, kompresibilnosti te volumetrijskih jednadžbi na svaku pojedinu ćeliju modela. Numeričko modeliranje predstavlja naprednu metodu jer omogućuje detaljniju i realističniju karakterizaciju geološkog sastava i građe, kao i bolje definiranje značajki fluida te optimizaciju rasporeda utisnih/proizvodnih bušotina. Također, moguće je simulirati različite scenarije opremanja podzemnog skladišta, primjerice vertikalne ili horizontalne bušotine, kao i različita mjesta perforacije bušotina (FRAILEY, 2009). Ipak, valja naglasiti da, ukoliko se koriste samo za predviđanja, numeričke simulacije uglavnom daju slične rezultate pri procjenama kapaciteta i povećanja tlaka kao i jednostavnije, tj. analitičke metode. No, u slučaju da su dobiveni podatci i iz samog projekta utiskivanja, moguće je usporediti rezultate numeričkih simulacija i mjerenih podataka (verifikacija modela mjerenim podatcima, engl. *history matching*) i tako dobiti bolje procjene kapaciteta skladištenja CO_2 (FRAILEY, 2009). Ovaj način verifikacije svakog projekta smatra se preduvjetom za praćenje funkcioniranja podzemnog skladišta već u fazi utiskivanja, a naravno i nakon završetka utiskivanja kad bude bilo potrebno dokazati da je postignuto trajno uskladištenje koje je sigurno i u određenom odnosu s inicijalno projektiranim parametrima.

Dakle, za procjenu skladišnog kapaciteta vodonosnika potrebno je raspolagati sa znatnim brojem podataka o ležištu, koji ne uključuju samo površinu prostiranja, debljinu i poroznost stijene. O mogućnostima propuštanja CO_2 iz zamki može se ponekad zaključivati na temelju poznavanja regionalne geološke građe, interpretacije seizmičkih mjerenja ili na

temelju geomehaničkog modeliranja (IEAGHG, 2008). Ukoliko postoje ulazni podatci, pomoću numeričkog ležišnog simulatora mogu se procijeniti zasićenje ugljičnim dioksidom, količina otopljenog CO_2 i količina CO_2 uzamčenog rezidualnim zasićenjem, jer te veličine, osim o svojstvima ležišta i svojstvima fluida, ovise i o strategiji utiskivanja.

4.1.2. Tehno-ekonomska piramida kapaciteta – kategorije kapaciteta

Istraživači Radne skupine za provjeru i identifikaciju standarda za procjenu kapaciteta skladištenja CO_2 (*Task Force for Review and Identification of Standards for CO_2 Storage Capacity Estimation*) Foruma za vođenje sekvestracije ugljika (*Carbon Sequestration Leadership Forum - CSLF*) na kapacitet uskladištenja CO_2 gledaju kao na rezerve čija se raspoloživost može izraziti slično kao za energetske ili mineralne sirovine pa su definirali tehno-ekonomsku piramidu pomoću koje su izdvojili više kategorija kapaciteta (slika 4.2). Koncept piramide prvi je postavio McCABE (1988) kao metodu opisivanja akumulacija ugljikovodika različitih kategorija u svijetu. Ova metoda predlaže se za sličan prikaz kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u geološkoj sredini.



Slika 4.2 - Tehno-ekonomska piramida kapaciteta (CSLF, 2007)

Teoretski kapacitet (CSLF, 2005, 2007) procjenjuje se uz pretpostavku da je čitav porni prostor ležišta dostupan da ga ispuni CO_2 u izdvojenoj fazi ili da je sva slojna voda dostupna za otapanje CO_2 uz maksimalno zasićenje (ako se utiskuje u duboki slani vodonosnik) ili da je čitava masa ugljena dostupna za adsorpciju i skladištenje CO_2 uz maksimalni kapacitet adsorpcije (ako se utiskuje u sloj ugljena). Ove procjene predstavljaju maksimalnu gornju granicu kapaciteta, odnosno radi se o nerealističnom broju jer će u stvarnosti uvijek postojati tehnička i ekonomska ograničenja koja će sprječavati potpuno iskorištavanje podzemnog skladišta (CSLF, 2005, 2007). Teoretski kapacitet predstavlja teoretsku granicu geološkog sustava i zauzima obujam cijele piramide.

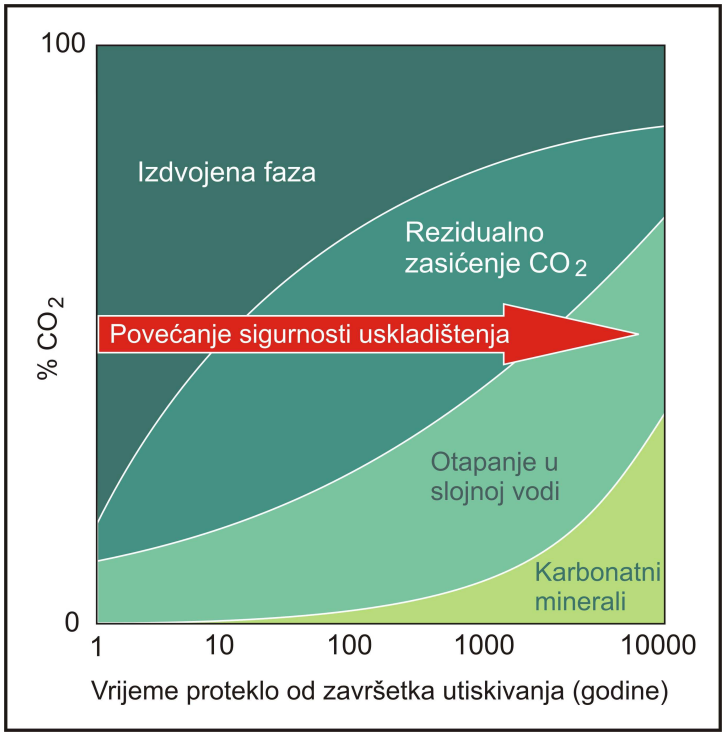
Efektivni kapacitet (CSLF, 2007; prema CSLF, 2005 - ***Realistični kapacitet***) procjenjuje se na način da se uzima u obzir niz tehničkih (geoloških i inženjerskih) ograničenja, kao što su propusnost i poroznost ležišnih i pokrovnih stijena, dubina zalijeganja, tlak, veličina pornog obujma ležišta i zamke, te ograničenja uslijed drugih mogućnosti korištenja (postojanje ležišta nafte, prirodnog plina, ugljena, vode, mineralnih sirovina ili postojanje zaštićenih područja, primjerice nacionalnog parka, na površini). To je puno pragmatičnija procjena koja daje važne indikacije o tehničkoj održivosti skladištenja.

Praktični kapacitet (CSLF, 2007; prema CSLF, 2005 - ***Stvarni kapacitet)*** dobiva se kad se uzmu u obzir ekonomske, pravne i regulatorne barijere za skladištenje CO_2. Kao takav, ovaj kapacitet je ovisan o promjenama u tehnologiji, zakonodavstvu i/ili ekonomskim prilikama.

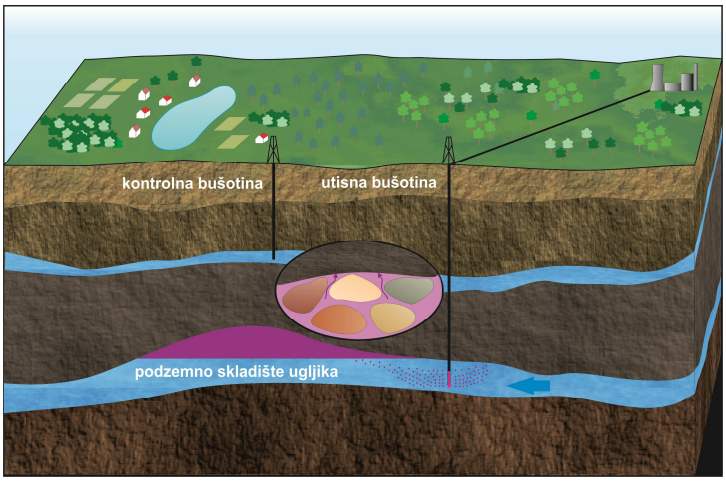
Povezani kapacitet (engl. *matched capacity*, CSLF, 2007) predstavlja kapacitet podzemnog skladišta nakon povezivanja izvora CO_2 i skladišnih objekata, tako da se za svaki izvor nađe najbolje odgovarajući skladišni objekt, uzimajući u obzir ne samo geološke i inženjerske aspekte, već i socijalne i okolišne. Ova razina procjenjivanja kapaciteta znači da se kapacitet na regionalnoj razini može izraziti kroz godišnje obroke utiskivanja, a ne samo kao neki ukupni obujam. Ovako procijenjeni kapacitet zauzima sam vrh piramide.

4.1.3. Procjena kapaciteta skladištenja CO_2 s obzirom na mehanizme uzamčivanja

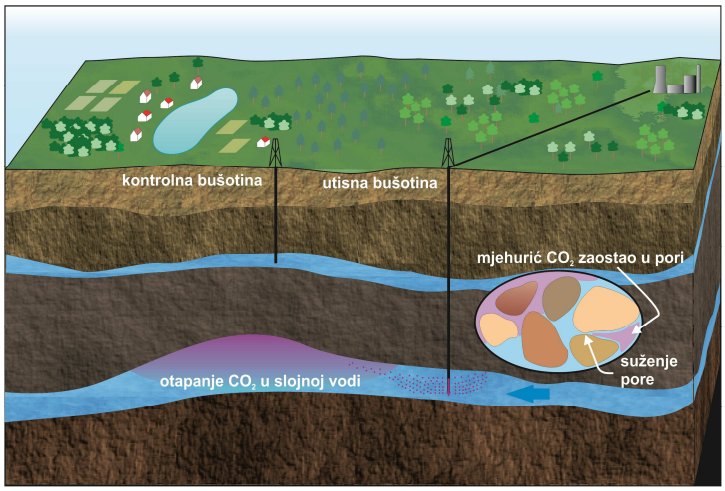
Uzamčivanje CO_2 u podzemlju odvija se kroz niz mehanizama čije je djelovanje prikazano na slikama 4.3 i 4.4. Pri procjenama kapaciteta treba uzeti u obzir sve mehanizme uzamčivanja koji su mogući u potencijalnom skladištu, geološka ograničenja za pojedine mehanizme te činjenicu da ti mehanizmi djeluju u različitim vremenskim rasponima, od trenutnog djelovanja do djelovanja za koje su potrebni desetci tisuća godina (CSLF, 2005; IPCC, 2005; JUANES et al., 2006; BRADSHAWA et al., 2007). Neki autori daju prednost mehanizmima čija je učinkovitost kritična u periodu samog utiskivanja ugljičnog dioksida u podzemno skladište, te neposredno po utiskivanju (BACHU et al., 2007) smatrajući ih jedinim praktičnim procesima trajnog vezanja CO_2 u podzemlju u periodu potrebnom za funkcioniranje sustava kaptiranja i skladištenja.



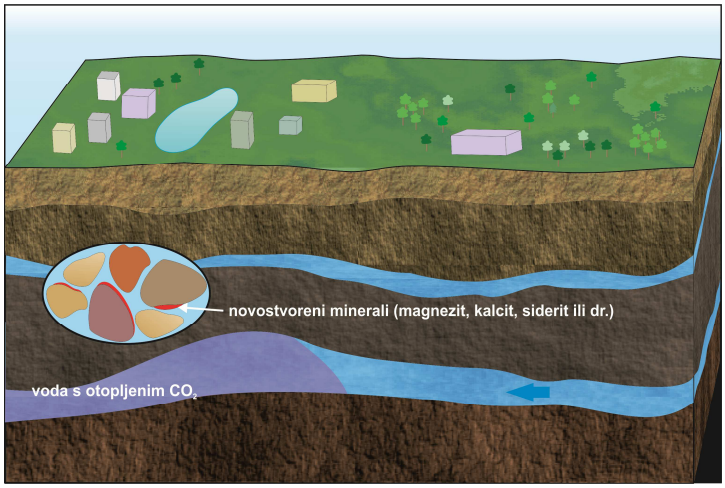
Slika 4.3 - Djelovanje mehanizama uzamčivanja pri geološkom skladištenju CO_2 (IPCC, 2005)



a) utiskivanje ugljičnog dioksida u duboki slani vodonosnik i stvaranje umjetnog ležišta unutar strukturne zamke (statičko uzamčivanje)



b) otapanje ugljičnog dioksida u slojnoj vodi (uzamčivanje otapanjem) i zaostajanje izdvojenih mjehurića CO_2 u porama uslijed kapilarnog tlaka (uzamčivanje rezidualnim zasićenjem)



c) potpuno otapanje ugljičnog dioksida u slojnoj vodi i reakcije s mineralima stijena vodonosnika (mineralno uzamčivanje) dugo vremena po prestanku utiskivanja

Slika 4.4 – Procesi pri geološkom uskladištenju ugljika

4.1.3.1. Kapacitet uskladištenja u strukturnim i stratigrafskim zamkama

Skladištenje CO_2 u strukturnim i stratigrafskim zamkama (statičko uzamčivanje prema BACHU et al., 2007) slično je skladištenju CO_2 u iscrpljenim naftnim i plinskim ležištima, s jedinom razlikom što je zamka inicijalno zasićena vodom, a ne sadrži ugljikovodike.

Prema radu BACHU et al. (2007), ukoliko je poznat volumen zamke do točke prelijevanja („*spill point*“), V_{zamka} [m^3], i poznate su vrijednosti poroznosti, Φ [-], i ireducibilnog zasićenja vodom, S_{wirr}, tada se teoretski volumen raspoloživ za skladištenje CO_2, V_{CO2t} [m^3] može izračunati pomoću izraza:

$$V_{CO_2 t} = V_{zamka}\, \Phi(1-S_{wirr}) \equiv A_{zamka}\, h_{zamka}\, \Phi(1-S_{wirr}) \qquad (4.1)$$

Ovaj obujam neovisan je o vremenu i ovisi samo o značajkama same zamke (BACHU et al., 2007). Izraz pretpostavlja prosječnu vrijednost poroznosti i ireducibilnog zasićenja vodom.

Ukoliko je poznata prostorna raspodjela vrijednosti poroznosti i ireducibilnog zasićenja vodom, može se koristiti sljedeći izraz (BACHU et al., 2007):

$$V_{CO_2 t} = \iiint \Phi\left(1-S_{wirr}\right) dxdydz \qquad (4.2)$$

No, i tako procijenjeni obujam predstavlja tek teoretsku vrijednost, a da bi se dobio efektivni obujam uskladištenja $V_{CO_2 e}$ [m^3], teoretski obujam, $V_{CO_2 t}$ [m^3], valja pomnožiti s koeficijentom kapaciteta uskladištenja (*storage capacity coefficient* - BACHU et al., 2007):

$$V_{CO_2 e} = C_c\, V_{CO_2 t} \qquad (4.3)$$

pri čemu koeficijent kapaciteta, C_c [-], uključuje učinak heterogenosti zamke, djelovanje uzgona i koeficijent djelotvornosti istiskivanja. Trenutno u literaturi nema navedenih vrijednosti koeficijenta kapaciteta, već se on za svaku zamku posebno određuje na temelju mjerenja svojstava i rezultata numeričkih simulacija.

Masa CO_2 koju je moguće uskladištiti u zamci pri unaprijed određenom graničnom tlaku je funkcija propusnosti ležišnih stijena, relativne propusnosti stijena za vodu i ugljični dioksid, te dimenzija zamke, i može varirati sa strategijom utiskivanja (BACHU et al., 2007).

Za određivanje mase CO_2, M_{CO2} [kg], BACHU et al. (2007) koriste dva granična tlaka kojima uvjetuju donju, $\rho_{CO_2}(P_i, T)$ [kg/m^3] i gornju, $\rho_{CO_2}(P_{max}, T)$ [kg/m^3] graničnu vrijednost gustoće CO_2. Tlak utiskivanja mora biti veći od inicijalnog tlaka, P_i, kako bi utiskivanje uopće bilo moguće, a najviši tlak, P_{max} mora biti niži od tlaka koji izaziva frakturiranje pokrovnih stijena:

$$min\, M_{CO_2} = \rho_{CO_2}(P_i, T) V_{pora} \leq M_{CO_2} \leq max\, M_{CO_2} = \rho_{CO_2}(P_{max}, T) V_{pora} \qquad (4.4)$$

Masa CO_2 koju je moguće uskladištiti u zamci može varirati u vremenu ukoliko varira tlak, jer se s tlakom mijenja i gustoća CO_2. BACHU et al. (2007) navode da u literaturi za sada nije navedena vrijednost koeficijenta kapaciteta, C_c, ni za jednu razmatranu zamku.

KOPP et al. (2009) razvijaju drugačiji pristup koeficijentu kapaciteta uskladištenja. Njihov pristup temelji se na radu DOUGHTYA et al. (2001), prema kojem koeficijent kapaciteta uskladištenja predstavlja umnožak četiriju čimbenika:

$$C_c = C_i\, C_g\, C_h\, \Phi\ , \quad C \in \{0, \Phi\} \qquad (4.5)$$

gdje je C_i [-] intrinzični koeficijent kapaciteta, C_g [-] geometrijski koeficijent kapaciteta, C_h [-] koeficijent kapaciteta uvjetovan heterogenošću vodonosnika, a Φ [-] prosječna poroznost stijena vodonosnika. Pri tome intrinzični koeficijent kapaciteta, C_i, proizlazi iz dijela pornog prostora u kojem se nalazi plinoviti CO_2 (C_{ig}) te dijela pornog prostora koji bi zauzimao CO_2 otopljen u slojnoj vodi kad bi se vratio u plinsku fazu (C_{il}).

DOUGHTY et al. (2001), koristeći Buckley-Leverettovu analizu, procjenjuju da se C_{ig} [-] može aproksimirati prosječnim zasićenjem plinom, $C_{ig} \cong S_g$. Za procjenu koeficijenta C_{il} [-] isti autori predlažu izraz:

$$C_{il} \cong S_l\, X_l^g\, \frac{\rho_l}{\rho_g} \qquad (4.6)$$

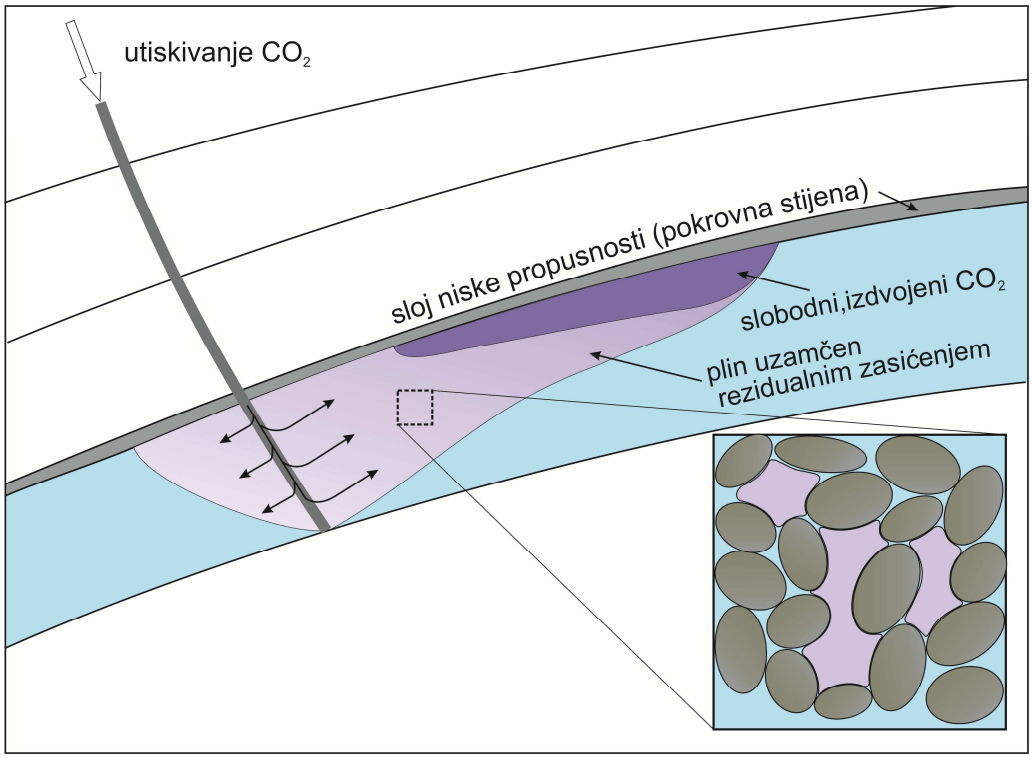
gdje je S_l [-] prosječno zasićenje pora tekućinom, X_l^g [-] je prosječni maseni udio plina otopljenog u tekućoj fazi, a ρ predstavlja gustoću plinske, ρ_g [kg/m^3], odnosno tekuće faze, ρ_l [kg/m^3]. C_{il} [-] predstavlja dio volumena koji bi ispunjavao CO_2 u tekućoj fazi kad bi prešao u plinovitu fazu.

DOUGHTY et al. (2001) uvode geometrijski koeficijent kapaciteta C_g kako bi opisali odstupanje od idealiziranog radijalnog toka, uzrokovano prvenstveno gravitacijskim odjeljivanjem, te nagibom vodonosnika. Za opis zaobilaznog toka koji se javlja kao posljedica heterogenosti vodonosnika uvode koeficijent kapaciteta uvjetovan heterogenošću vodonosnika, C_h [-], koji odgovara koeficijentu površinskoga obuhvata u naftnom rudarstvu (DOUGHTY et al., 2001).

Volumetrijski izrazi mogu se koristiti za procjene teoretskih i efektivnih kapaciteta na jednom području, na način da se zbroje kapaciteti procijenjeni za svaku pojedinu definiranu zamku. Za procjene na regionalnoj razini takav bi pristup iziskivao dugotrajna opsežna istraživanja nužna da bi se s određenom pouzdanosti odredila veličina svake pojedine zamke, ali i drugi parametri potrebni za procjenu kapaciteta.

4.1.3.2. Kapacitet rezidualnog uskladištenja

Do uzamčivanja rezidualnim zasićenjem najvećim dijelom dolazi tek po završetku utiskivanja. Tijekom utiskivanja, put kretanja CO_2 kroz vodonosnik u najvećoj je mjeri uvjetovan uzgonom koji uzrokuje kretanje vertikalno prema gore, a manje je izražena lateralna komponenta toka. Po prestanku utiskivanja, „oblak“ CO_2 nastavlja migrirati u smjeru uzgona istiskujući vodu iz pora. Kako fronta slobodnog CO_2 napreduje, na donjem kraju „oblaka“ voda se vraća u zonu zasićenu s CO_2. Pri većim zasićenjima, CO_2 je kontinuiran u porama. No, sa smanjenjem zasićenja CO_2, njegova kontinuiranost biva prekinuta u suženjima pora. Jednom kada dio nemočivog CO_2 bude odvojen od ostatka CO_2, dolazi do njegovog uzamčivanja uslijed kapilarnog tlaka. Mjehurić CO_2 zaostaje u velikoj pori jer ne može proći kroz suženje zbog međupovršinske napetosti (sl. 4.5, SUEKANE et al., 2008). Ovaj mehanizam se naziva kapilarnim uzamčivanjem ili uzamčivanjem rezidualnim zasićenjem.



Slika 4.5 – Prikaz djelovanja uzamčivanja rezidualnim zasićenjem CO_2 (JUANES et al., 2006)

Ukoliko ΔV predstavlja obujam stijene čije su pore prethodno ispunjene ugljičnim dioksidom, a kojeg je naknadno istisnula voda, a S_{CO_2} [-] je rezidualno zasićenje CO_2, obujam ugljičnog dioksida kojeg je teoretski moguće uskladištiti može se procijeniti iz izraza (BACHU et al., 2007):

$$V_{CO_2 t} = \Delta V \, \Phi \, S_{CO_2} \tag{4.7}$$

pri čemu zasićenje rezidualnim CO_2 ovisi o zasićenju pri istiskivanju vodom i o histeretskim svojstvima relativne propusnosti za CO_2 i slanu slojnu vodu. Volumen CO_2 koji se može uskladištiti na ovaj način ovisan je o vremenu, odnosno povećava se tijekom odvijanja procesa širenja „oblaka“ CO_2 kroz kolektorsku stijenu. U ovom smislu „oblak“ (engl. *plume*) se odnosi na dio stijene u kojem je u porama CO_2 i slojna voda.

Poroznost i karakteristike relativne propusnosti mogu se odrediti mjerenjima na uzorcima u laboratoriju, a rezidualno zasićenje CO_2 i obujam ΔV određuju se numeričkim simulacijama (JUANES et al., 2006). Stoga se kapacitet uskladištenja rezidualnim zasićenjem

CO_2 uobičajeno ne određuje na regionalnoj, već samo na lokalnoj razini, u detaljnijim procjenama kapaciteta za određeno potencijalno skladište ugljičnog dioksida.

4.1.3.3. Kapacitet uskladištenja otapanjem

Uskladištenje otapanjem je kontinuirani proces, ovisan o vremenu, za koji se procjenjuje da je najučinkovitiji tijekom dužeg vremenskog perioda (v.sl. 4.3). Ugljični dioksid može se miješati sa slojnom vodom i otapati u njoj kroz procese difuzije, disperzije i konvekcije (BACHU et al., 2007). U kolikoj mjeri će doći do uzamčivanja otapanjem prvenstveno ovisi o količini slobodnog CO_2 koji dolazi u kontakt s vodom nezasićenom tim plinom. Po utiskivanju ugljičnog dioksida u vodonosnik prvo dolazi do disperzije, a kada slojna voda u kontaktu s CO_2 postane zasićena s CO_2, dolazi do miješanja difuzijom. Proces miješanja može ubrzati postojanje toka slojne vode kroz vodonosnik ili djelovanje konvekcije (BACHU et al., 2007). Voda zasićena s CO_2 je za oko 1% gušća od slojne vode, pa u slučaju da stijene vodonosnika imaju dovoljno veliku propusnost i da je vodonosnik dovoljne debljine, postupno dolazi do konvekcijskog strujanja i kontinuirane zamjene sloja vode zasićene s CO_2 iz područja kontakta sa slobodnim CO_2 s vodom nezasićenom s CO_2 (ENNIS-KING & PATERSON, 2002). Ipak, ENNIS-KING & PATERSON (2005) navode kako je učinak konvekcije značajan samo ukoliko se radi o stijenama visoke vertikalne propusnosti.

Proces otapanja odvija se sporije i kapacitet uskladištenja ovim mehanizmom puno je manji kad CO_2 dospije u strukturnu ili stratigrafsku zamku, jer CO_2 u tom slučaju postaje nepokretan i smanjuje se površina kontakta slobodnog CO_2 i slojne vode. Dok CO_2 migrira kroz vodonosnik, dolazi u kontakt s većom količnom nezasićene slojne vode i mehanizam uzamčivanja otapanjem je brži i djelotvorniji. Ipak, uskladištenje CO_2 kroz uzamčivanje otapanjem je općenito razmjerno spor proces koji počinje značajnije djelovati tek po prestanku utiskivanja i može se zadovoljavajuće procijeniti samo numeričkim simulacijama.

Na razini bazena ili na regionalnoj razini, teoretski kapacitet skladištenja otapanjem može se procijeniti korištenjem sljedećeg izraza (BACHU & ADAMS, 2003):

$$M_{CO_2 t} = \iiint \Phi \left(\rho_S \, X_S^{CO_2} - \rho_0 \, X_0^{CO_2} \right) dxdydz \qquad (4.8)$$

gdje je Φ [-] poroznost, $X_0^{CO_2}$ [-] početni sadržaj ugljičnog dioksida (maseni udio), $X_S^{CO_2}$ [-] sadržaj CO_2 pri maksimalnom zasićenju, ρ_0 [kg/m^3] gustoća slojne vode pri početnom zasićenju ugljičnim dioksidom, a ρ_S [kg/m^3] gustoća slojne vode pri maksimalnom zasićenju ugljičnim dioksidom. Maseni udio ugljika funkcija je saliniteta slojne vode, temperature i tlaka. Za numeričku procjenu ukupnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u otopini potrebno je poznavati geometrijska obilježja vodonosnika, poroznost, tlak, temperaturu, gustoću vode i trenutno zasićenje CO_2 u svakoj točki vodonosnika (funkcije x, y i ponekad z, ukoliko je vodonosnik sloj značajne debljine) (BACHU & ADAMS, 2003).

Prema BACHU et al. (2007), za sedimentne bazene za koje geometrija vodonosnika i svojstva slojne vode nisu detaljno poznati, mogu se koristiti prosječne vrijednosti debljine vodonosnika, poroznosti i sadržaja CO_2 u slojnoj vodi, koje se uvrštavaju u sljedeći izraz:

$$M_{CO_2 t} = A h \Phi \left(\rho_S \, X_S^{CO_2} - \rho_0 \, X_0^{CO_2} \right) \tag{4.9}$$

gdje je A [m^2] površina, a h [m] efektivna debljina vodonosnika.

Teoretska procjena kapaciteta uskladištenja za čitav vodonosnik je nerealistična, jer pretpostavlja da će CO_2 dospjeti u čitav porni prostor. Stoga autori predlažu procjenu efektivnog kapaciteta uskladištenja, $M_{CO_2 e}$ [t] (BACHU et al., 2007):

$$M_{CO_2 e} = C \cdot M_{CO_2 t} \tag{4.10}$$

gdje je C [-] koeficijent koji uključuje sve čimbenike koji utječu na raspodjelu i otapanje CO_2 u vodonosniku. Kako otapanje uvelike ovisi o vremenu, i koeficijent C bi trebao biti ovisan o vremenu. Valja naglasiti da, kao niti koeficijent kapaciteta uzamčivanjem u strukturnim i stratigrafskim zamkama, ni ovaj koeficijent do sada nije određen za neko potencijalno podzemno skladište.

4.1.3.4. Kapacitet uskladištenja mineralnim uzamčivanjem

Mineralno uzamčivanje u velikoj mjeri ovisi o kemijskom sastavu slojne vode, o sastavu stijena vodonosnika, te o temperaturi i tlaku. Također, ovisi o kontaktnoj površini

između mineralnih zrna i slojne vode koja sadrži otopljeni ugljični dioksid, te o brzini toka fluida duž tog kontakta (GUNTER et al., 2004).

Veličina dodirne površine ovisi o veličini zrna i veličini pora, te o dodiru među zrnima. Brzina toka uvjetovana je propusnošću stijena, hidrauličkim gradijentom te viskoznošću vode, a viskoznost ovisi o salinitetu i temperaturi vode, manje o tlaku. Zbog složenosti kemijskih i fizikalnih procesa, te velikog broja potrebnih podataka, nemoguće je procijeniti kapacitet uskladištenja mineralnim uzamčivanjem na regionalnoj razini ili na razini sedimentnog bazena. Procjene na razini pojedinačnog podzemnog skladišta, uz laboratorijska mjerenja i terenske podatke, zahtijevaju primjenu numeričkih simulacija, kako bi se procijenila količina CO_2 koja se mineralnim uzamčivanjem može uskladištiti, te vrijeme koje je za to potrebno. Prema XU et al. (2003), kapacitet uskladištenja mineralnim uzamčivanjem može se po veličini usporediti s kapacitetom uskladištenja otapanjem, no za geokemijske reakcije potrebne su tisuće godina. Proučavajući geokemijske reakcije između plagioklasima bogatog arkoznog pješčenjaka, sintetičke slojne vode i superkritičnog CO_2, ROSENBAUER et al. (2005) navode da promjene u kemijskom sastavu sintetičke slojne vode ukazuju na fiksaciju CO_2 uslijed otapanja albita (anortita) i precipitacije kalcita, no naglašavaju da se radi o mjerljivim ali kinetički vrlo sporim reakcijama.

4.1.3.5. Kapacitet uskladištenja u hidrodinamičkim zamkama

Prema BACHUU i ADAMSU (2003) te IPCC (2005), hidrodinamičko uzamčivanje odnosi se na „oblak“ slobodnog CO_2 koji se giba kroz vodonosnik pokretan uzgonom i hidrodinamičkim uvjetima vodonosnika te ima jako dugo vrijeme zadržavanja i biva učinkovito uzamčen u sustavu ukoliko je tok slojne vode i gibanje CO_2 vrlo sporo, 10^{-3} do 10^{-2} m/god., što je slučaj u mnogim sedimentnim bazenima. No, BACHU et al. (2007) daju širu definiciju hidrodinamičkog uzamčivanja; navode da se hidrodinamičko uzamčivanje ne temelji na jednom specifičnom kemijskom ili fizikalnom mehanizmu, već predstavlja kombinaciju drugih mehanizama uzamčivanja koji djeluju istovremeno, ali u različitoj mjeri, tijekom širenja i migracije utisnutog CO_2. Procjena kapaciteta uskladištenja hidrodinamičkim uzamčivanjem je vrlo zahtjevna, jer treba uzeti u obzir kapacitete stvorene djelovanjem svih mehanizama uzamčivanja u određenom periodu nakon utiskivanja. Ova procjena može se

načiniti samo za svako potencijalno skladište CO_2 zasebno, ali nikako na regionalnoj razini ili razini bazena (BACHU et al., 2007).

Nesigurnost procjena kapaciteta uskladištenja posljedica je kompleksnosti mehanizama uzamčivanja. Nedovoljno poznavanje geoloških parametara opterećuje procjene kapaciteta dodatnom nesigurnošću. Stoga, ukoliko se pri izračunima koriste procijenjene vrijednosti, bitno je to naglasiti te opisati na koji način su procijenjene.

4.1.3.6. Važnost mehanizama uzamčivanja s obzirom na građu vodonosnika i vrijeme djelovanja mehanizma

Ugljični dioksid se u dubokim slanim vodonosnicima može skladištiti bez obzira na postojanje strukturnih i/ili stratigrafskih zamki. Podzemna skladišta u vodonosnicima sa strukturnim i stratigrafskim zamkama analogna su ležištima prirodnog plina ili podzemnim skladištima prirodnog plina. Ukoliko su prisutne strukturne zamke, bitno je procijeniti kapacitet zatvorenih struktura, jer se pretpostavlja da će velika količina CO_2 ostati unutar ograničenog područja u formi umjetnog ležišta slobodnog ugljičnog dioksida. Procjena kapaciteta za takve vodonosnike je jednostavnija, jer se može izračunati porni prostor u strukturnim zamkama te predvidjeti migracijski putovi utisnutog CO_2, pa se i ležišni modeli mogu konstruirati s većom razinom sigurnosti nego za velike približno horizontalne ili blago nagnute vodonosnike (BENTHAM & KIRBY, 2005).

Konzervativna procjena kapaciteta uskladištenja unutar određenog stijenskog tijela dobrih kolektorskih svojstava može se svesti na procjenu obujma postojećih ležišta ugljikovodika (ukoliko su prisutna). Približna odredba kapaciteta uskladištenja za naftna i plinska ležišta temelji se na načelu jednakih obujama, odnosno obujam pornog prostora u ležištu dostupan za uskladištenje CO_2 (volumetrijski kapacitet uskladištenja) izjednačuje se s obujmom proizvedenih ugljikovodika. Tako određen obujam pora smanjuje se faktorom redukcije, prvenstveno zbog utjecaja prodiranja slojne vode u ležište. BACHU & SHAW (2004) su modeliranjem kvantificirali utjecaj vodonosnika ispod ležišta ugljikovodika (tzv. „podinske vode“) na smanjenje pornog prostora dostupnog za skladištenje CO_2 u ležištima nafte i plina u Zapadnoj Kanadi. Za vodonosnike s jakim utjecajem, ukoliko je povećanje tlaka pri utiskivanju CO_2 bilo ograničeno na početni ležišni tlak, redukcija kapaciteta uskladištenja CO_2 za analizirana plinska ležišta iznosila je od 0% do 48% (prosječno 30%), a za naftna ležišta od 19% do čak 75% (prosječno 50%) (BACHU & SHAW, 2004). Daleko

manji faktor redukcije od približno 3% utvrđen je za vodonosnike sa slabim utjecajem, i to stoga što je voda močiva faza, pa ireducibilno zasićenje vode zaostaje u porama i nakon povlačenja slojne vode pred utisnutim CO_2 (BACHU & SHAW, 2004). Nakon što se izračuna obujam pora dostupan za skladištenje CO_2, računa se masa CO_2 koja bi ispunila te pore pri ležišnim uvjetima, na način da se odredi gustoća CO_2 koristeći jednadžbu stanja. Detaljniji izračuni se mogu provesti za svako ležište korištenjem modela ležišta i numeričkih ležišnih simulatora.

Za duboke slane vodonosnike koji ne sadrže iscrpljena naftna i/ili plinska ležišta, procjena kapaciteta uskladištenja je zahtjevnija, jer kapacitet ovisi o nizu slabo poznatih parametara. Naime, valja odrediti sljedeće: obujam pora u strukturnim i/ili stratigrafskim zamkama, provjeriti rizike za ispuštanje CO_2 iz neke od zamki, odrediti zasićenje CO_2 koje je moguće dostići u pojedinoj zamci, utvrditi približan broj malih zamki i koliki je porni prostor u njima moguće ispuniti s CO_2, uzimajući u obzir realističan broj utisnih bušotina, odrediti količinu CO_2 koja će se otopiti u slojnoj vodi, odrediti količinu CO_2 koja će biti uzamčena kapilarnim silama duž puta migracije, provesti modeliranje razvoja polja tlaka uslijed utiskivanja CO_2 te utvrditi gustoću CO_2 u ležišnim uvjetima (CHADWICK et al. (ed.), 2009).

No, CO_2 se može skladištiti i u približno horizontalnim ili blago nagnutim vodonosnicima, odnosno u velikim regionalnim vodonosnicima unutar kojih nisu utvrđene pojedinačne strukturne ili stratigrafske zamke u kojima bi se CO_2 nakupljao kao izdvojena faza. Pri utiskivanju, kretanje CO_2 uvjetovano je utisnom silom, pa se CO_2 isprva kreće lateralno. No, neposredno po ulasku u ležište, djelovanje uzgona postaje dominantno, uzrokujući gotovo vertikalno uzlazno kretanje utisnutog plina. Put kretanja pri tom je određen heterogenošću propusnosti stijena vodonosnika u zoni utiskivanja. Vertikalno kretanje CO_2 odvija se sve dok CO_2 ne naiđe na slabopropusne naslage u krovini vodonosnika, a zatim se, i dalje pod djelovanjem uzgona, nastavlja kretati uglavnom lateralno, prateći kontakt s pokrovnim stijenama prema višim dijelovima vodonosnika, pri čemu ispunjava manje izbočine u krovini vodonosnika. Kako je put koji „oblak“ slobodnog CO_2 prolazi prilično dug, a dodirna površina između „oblaka“ slobodnog CO_2 i okolne slojne vode velika, značajan je učinak uzamčivanja rezidualnim zasićenjem CO_2, te uzamčivanja otapanjem. Treba napomenuti da ovi procesi nisu još posve razjašnjeni, prvenstveno u odnosu na dinamiku odvijanja procesa i na količinu ugljičnog dioksida koja se ovim procesima može uskladištiti. Dok su neki autori više orijentirani na procjene kapaciteta uskladištenja uzamčivanjem u stratigrafskim i strukturnim zamkama, drugi naglašavaju važnost uzamčivanja rezidualnim

zasićenjem CO_2 (SPENCER et al., 2011). Prema rezultatima modeliranja koje su provodili VAN DER MEER i VAN WEES (2006), količina ugljičnog dioksida koji će se otopiti u slojnoj vodi tijekom razdoblja utiskivanja iznosi približno 20% od ukupne mase utisnutog CO_2. S druge strane, EHLIG-ECONOMIDES & ECONOMIDES (2010) upozoravaju da je otapanje ugljičnog dioksida u slojnoj vodi izuzetno spor proces, no ne iznose argumente kojima bi potkrijepili tu tvrdnju.

Za učinkovitost trajnog uskladištenja ugljičnog dioksida u određenom podzemnom skladištu bitni su svi mehanizmi uzamčivanja, jer njihovo djelovanje uvjetuje ne samo kapacitet određenog podzemnog skladišta, već i sigurnost uskladištenja. Ipak, s obzirom na građu vodonosnika, neki mehanizmi imaju veću učinkovitost od drugih. Također, učinkovitost pojedinog mehanizma ovisi o vremenu njegova djelovanja, pa neki autori daju prednost mehanizmima čija je učinkovitost kritična u periodu samog utiskivanja ugljičnog dioksida u podzemno skladište, te neposredno po utiskivanju (BACHU et al., 2007). U periodu utiskivanja najveću važnost ima uzamčivanje u strukturnim i stratigrafskim zamkama te uzamčivanje rezidualnim zasićenjem CO_2, dok uzamčivanje otapanjem i precipitacijom karbonatnih minerala predstavlja spore procese koji imaju značajan utjecaj na učinkovitost uskladištenja tek stotinama godina po završetku utiskivanja. Ipak, djelovanje ovih procesa smatra se presudnim za smanjivanje tlaka u podzemlju u periodu nakon prestanka utiskivanja, a time se postiže dodatna sigurnost.

4.1.4. Metoda procjene kapaciteta uskladištenja CO_2 u regionalnim dubokim slanim vodonosnicima prema US Department of Energy (US DOE)

U Atlasu podzemnih skladišta SAD-a i Kanade (USDOE, 2007, 2010) pod slanim vodonosnikom podrazumijeva se porozno i propusno stijensko tijelo koje sadrži vodu s više od 10000 mg/l (ppm) ukupno otopljenih krutih tvari. Za razliku od metodologije koju su razvili istraživači CSLF-a (CSLF, 2005, 2007; BACHU et al. 2007, 2010), istraživači Nacionalnog energetskog tehnološkog laboratorija Ureda za fosilnu energiju Odjela za energiju Sjedinjenih država (US Department of Energy- US DOE, 2007, 2010) razvili su pristup koji uzima u obzir porni prostor čitavog vodonosnika, tako da za procjenjivanje

kapaciteta na ovaj način nije potrebno raspolagati s podacima o broju i veličini strukturnih i/ili stratigrafskih zamki. Kapacitet se može izračunati na temelju izraza:

$$M_{CO_2} = A h \Phi \rho_{CO_2} S_{eff} \tag{4.11}$$

gdje je A [m^2] površina regionalnog dubokog slanog vodonosnika, h [m] je prosječna efektivna debljina regionalnog dubokog slanog vodonosnika, Φ [-] je prosječna poroznost, ρ_{CO2} [kg/m^3] gustoća CO_2 u ležišnim uvjetima i S_{eff} [-] koeficijent učinkovitosti uskladištenja koji odražava veličinu pornog obujma vodonosnika koji je moguće ispuniti s CO_2. Koeficijent učinkovitosti uskladištenja obuhvaća cijeli niz različitih parametara, od toga koliki dio vodonosnika ima povoljna petrofizikalna svojstva (poroznost i propusnost) za skladištenje, ali i za samo utiskivanje, do koeficijenata makroskopske i mikroskopske djelotvornosti utiskivanja, te efektivne poroznosti.

Prema rezultatima statističke obrade podataka (Monte Carlo simulacije) za sedimentne bazene na području SAD-a i Kanade vrijednosti koeficijenta učinkovitosti uskladištenja između 1 i 4% imaju pouzdanost u rasponu 15 do 85%, dok vrijednosti između 1,8 i 2,7% imaju pouzdanost P_{50} (US DOE, 2007, 2010). Vrijednosti s pouzdanosti P_{50} mogu se smatrati srednjom vrijednošću procjene, jer su u 50% slučajeva dobivene vrijednosti veće od navedenog, a u 50% slučajeva manje od navedenog.

Glavna prednost ove metodologije je njena jednostavnost, odnosno mogućnost primjene na ograničenom setu podataka, što je čest slučaj pri regionalnim procjenama. Valja naglasiti da rezultati ovakve procjene imaju uglavnom orijentacijski karakter, odnosno ne mogu biti temelj za odabir lokacija koje bi se detaljnije istražile kao potencijalni skladišni objekti. Problematična je i primjena koeficijenta učinkovitosti uskladištenja koji je, kao što je već spomenuto, razvijen za sedimentne bazene SAD-a i Kanade, a, u nedostatku boljeg rješenja, korišten je pri procjenama kapaciteta skladišnih objekata u Europi provedenih u okviru FP6 projekta EUGeoCapacity (2009). Isprva je uzet koeficijent učinkovitosti uskladištenja od 3%, no kasnije je ipak odlučeno da se koristi konzervativnija vrijednost od 2%, kako bi se izbjeglo preuveličavanje vrijednosti kapaciteta u područjima u kojima su procjene temeljene na manjem broju podataka. Neujednačenost kvalitete i kvantitete korištenih podataka onemogućuje usporedbu kapaciteta u različitim područjima, što

predstavlja glavni nedostatak baze podataka, odnosno atlasa stvorenog u okviru projekta EUGeoCapacity (2009).

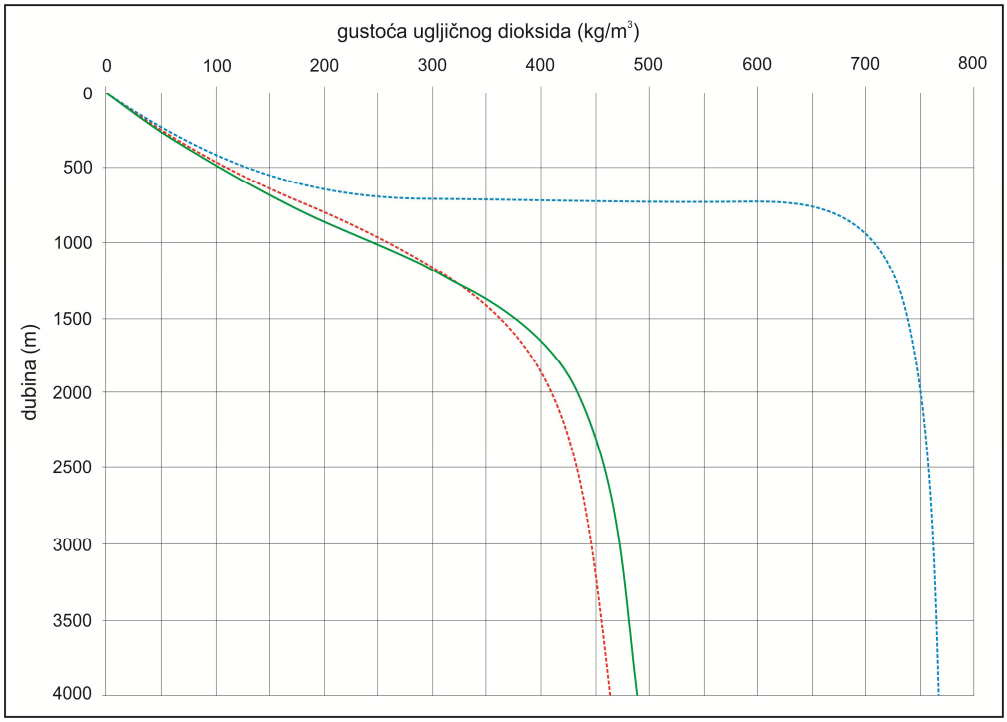
4.1.5. Metoda procjene kapaciteta uskladištenja prema CO_2 Geological Storage Solutions

Prilikom izrade Atlasa geološkog skladištenja CO_2 za Queensland (BRADSHAW et al., 2011), stručnjaci CGSS-a (*CO_2 Geological Storage Solutions*) razvili su novu metodu za procjenu kapaciteta uskladištenja u dubokim slanim vodonosnicima na regionalnoj razini. Prema SPENCER et al. (2011) glavna metoda uzamčivanja za utisnuti CO_2 na industrijskoj razini bit će „skladištenje pomognuto migracijom“ (*MAS – migration assisted storage*). No, sam proces nije jasno definiran. Naime, on uključuje više mehanizama uskladištenja koji djeluju istovremeno, pri čemu je glavni, primarni mehanizam diskontinuirano uzamčivanje rezidualnog plina na krajevima „oblaka“ migrirajućega CO_2 (engl. *CO_2 plume*). SPENCER et al. (2011) ne razmatraju koliko drugi mehanizmi uzamčivanja doprinose konačnom potencijalu uskladištenja CO_2, ali navode da uzamčivanje otapanjem može imati značajan doprinos ukupnom uskladištenju, pri čemu procijenjeni doprinos iznosi do 20%. Zanimljivo je da se ovako nejasno definiran proces „skladištenja pomognutim migracijom“ spominje u smjernicama za implementaciju Direktive 2009/31/EC o geološkom skladištenju CO_2 (European Communities, 2011).

Prvi korak u primjeni ove metode predstavlja procjena gustoće CO_2 pri tlaku i temperaturi na dubini zalijeganja. Pri tome su promjene tlaka i temperature na određenoj dubini aproksimirane pravcima kroz mjerene točke. No, dok gradijent tlaka manje-više dobro aproksimira mjerene podatke, isto ne vrijedi za porast temperature, jer termički gradijent na razmjerno malom području može varirati u značajnom rasponu, pa se tako za istu dubinu mjerenja temperature mogu razlikovati i za više od 10°C.

Na temelju procijenjenih temperatura i tlakova, određene su vrijednosti gustoće CO_2 s obzirom na dubinu zalijeganja (zelena linija na slici 4.6). Osim zelene linije koja predstavlja vrijednosti gustoće za p,T uvjete u dubokim slanim vodonosnicima u Hutton pješčenjacima Eromanga bazena u Queenslandu, prikazana je i crvena krivulja koja aproksimira vrijednosti gustoće za slučaj bazena s visokim termičkim gradijentom od 5°C/100 m i niskim salinitetom slojne vode, koji uvjetuje nešto nižu vrijednost tlaka, te plava linija koja predstavlja

aproksimaciju vrijednosti gustoće za slučaj bazena s niskim termičkim gradijentom od 2°C/100 m i povišenim salinitetom slojne vode, te shodno tome, nešto višim vrijednostima tlaka. Iako autori ne iznose kolika je razlika u pretpostavljenim salinitetima, odnosno tlakovima, može se pretpostaviti da ne utječe značajno na vrijednost gustoće, jer su obje vrijednosti tlakova izračunate korištenjem hidrostatskog gradijenta. Dakle, razlika između crvene i plave linije uglavnom je posljedica razlika u temperaturi. Za dubinu od 2000 m razlika u gustoći između vodonosnika u hladnim i toplim bazenima iznosi gotovo 350 kg/m^3.

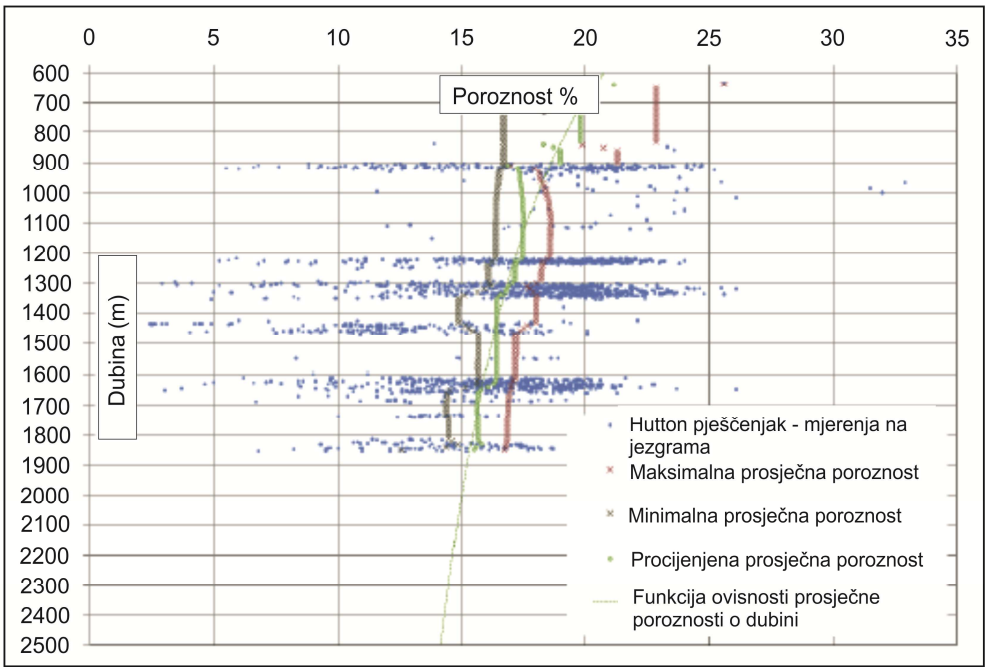


Slika 4.6 - Regionalna korelacija vrijednosti gustoće CO_2 s dubinom zalijeganja (SPENCER et al., 2011)

Sljedeći korak predstavlja procjena regionalnog pornog obujma s dubinom. Poroznost se procjenjuje kao funkcija dubine, iako je iz prikazanog grafa dubina-mjerena poroznost vidljivo da korelacija tih vrijednosti postoji, ali i da poroznost nikako ne ovisi samo o dubini zalijeganja i s njom povezanom kompakcijom sedimenata (slika 4.7), nego je često u većoj mjeri korelativna sa specifičnom građom stijena, odnosno s građom pješčenjaka (PETTIJOHN et al., 1987).

Autori uvode faktor učinkovitosti „skladištenja pomognutog migracijom“ koji uzima u obzir debljinu ležišta zahvaćenog „oblakom“ slobodnog CO_2 koja na temelju simulacija (ne

navode izvor), uz pretpostavku homogenog ležišta, ne prelazi 25 m (za duboke slane vodonosnike Queenslanda uzeta je vrijednost 15 m, bez objašnjenja takve pretpostavke), ireducibilno (nesmanjivo) zasićenje vodom, koje je procijenjeno na 35%, te prosječno rezidualno zasićenje CO_2, procijenjeno na 10%. Kako se autori kritički osvrću na široku primjenu „statističkog“ koeficijenta učinkovitosti uskladištenja (US DOE, 2007) za duboke slane vodonosnike izvan Sjeverne Amerike, za koje su ovi koeficijenti izvorno procijenjeni, prilično je zbunjujuće što kao alternativu predlažu nedovoljno jasno opisan „faktor učinkovitosti“. Kao prednost novo definiranog faktora učinkovitosti navode da su rezultati procjena kapaciteta uz njegovu primjenu za red veličine niži od procjena pri kojima je korišten koeficijent učinkovitosti uskladištenja od 4%, uz pretpostavljenu gustoću ugljičnog dioksida od 700 kg/m^3.



Slika 4.7 – Dijagram ovisnosti vrijednosti poroznosti o dubini (SPENCER et al., 2011)

Iako nudi stanovita poboljšanja u odnosu na metodologiju US DOE razvijenu za potrebe izrade Atlasa podzemnih skladišta SAD-a i Kanade (US DOE, 2007), jer uzima u obzir promjenjivost dubine zalijeganja, kao i efektivne debljine jedinice, predložena metodologija je još uvijek, s aspekta poroznosti, gruba aproksimacija te uvodi nejasno određen faktor učinkovitosti.

4.2. Prijedlog metode za procjenu specifičnog kapaciteta geološkog uskladištenja CO_2 u dubokim slanim vodonosnicima

Prema iskustvima drugih istraživača opisanima u prethodnom poglavlju, problem regionalne procjene kapaciteta geološkog uskladištenja previše je složen da bi se postupak moglo vezati samo na podatke o istraženim strukturama u tom području ili samo na neke od mehanizama trajnog vezanja CO_2 u podzemlju. Također se pokazuju i težnje da se za izračune koriste isključivo statističke ovisnosti važnih svojstava o vrijednostima odabranih parametara koji su u određenom području poznati, odnosno izmjereni. Procjene su nužno aproksimacije, ali za svaki bi se bazen trebale raditi na način da se metodologija regionalizacije varijabli prilagodi specifičnim uvjetima građe podzemlja i specifičnoj strukturi dostupnih izvora podataka.

4.2.1. Preliminarne procjene kapaciteta geološkog uskladištenja u Republici Hrvatskoj provedene u okviru FP6 projekta EU GeoCapacity

Glavni kriteriji za izbor potencijalnih podzemnih skladišta korišteni u projektu EUGeoCapacity su (VANGKILDE-PEDERSEN et al., 2009):

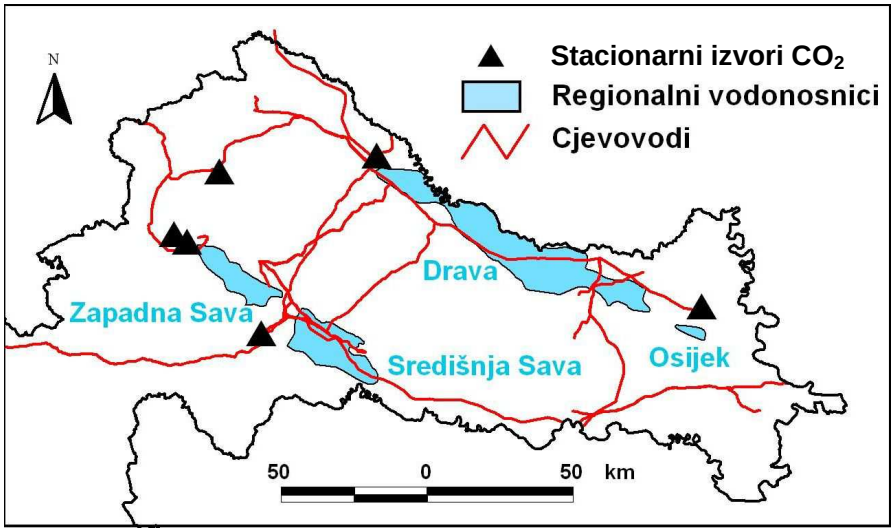
- zadovoljavajuća dubina ležišta kako bi se osiguralo da utisnuti CO_2 bude u nadkritičnoj fazi, pri čemu treba paziti da ležište ne zaliježe preduboko, jer s povećanjem dubine opadaju poroznost i propusnost;
- integritet pokrovnih stijena koje trebaju spriječiti migraciju CO_2 iz podzemnog skladišta;
- dovoljan kapacitet uskladištenja podzemnog skladišta, da može trajno uskladištiti potrebne količine CO_2 iz stacionarnog izvora na kojem se planira kaptiranje;
- povoljna petrofizikalna svojstva (poroznost i propusnost) koja trebaju osigurati da injektivnost CO_2 bude ekonomski održiva i da se značajna količina CO_2 zadrži u podzemnom skladištu.

Cilj FP6 projekta EU GeoCapacity (2006-2009) bio je usvajanje i utvrđivanje zajedničkih standarda kako bi se stvorila uniformna procjena kapaciteta geološkog uskladištenja ugljičnog dioksida u odabranim državama Europe. U okviru projekta u hrvatskom dijelu Panonskog bazena izdvojena su četiri regionalna vodonosnika: Zapadna Sava, Središnja Sava, Drava i Osijek. Pri tome je regionalni vodonosnik zamišljen kao slijed

pješčenjačkih slojeva unutar pješčenjačko-laporovitog intervala od podine panona do podine pliocena (formacije Ivanić Grad, Kloštar Ivanić i Široko Polje u Savskoj depresiji), jer ti slojevi imaju povoljna petrofizikalna svojstva, u središnjim dijelovima strukturnih depresija nalaze se u odgovarajućem dubinskom intervalu (750-2500 m) i mogu se pouzdano korelirati na temelju bušotinskih podataka (SAFTIĆ et al., 2008). Također, kao naslage s potencijalno povoljnim značajkama izdvojeni su donjo- i srednjomiocenski konglomerati, iako bi kod ovih stijena problem mogla predstavljati veća dubina zalijeganja i, shodno tome, više temperature i tlakovi, kao i razvijena pukotinska poroznost (SAFTIĆ et al., 2008).

Na temelju regionalne karte debljine pliocenskih i kvartarnih naslaga (SAFTIĆ et al, 2003) okonturena su područja unutar kojih je debljina Pl-Q veća od 750 m, a zatim su unutar tih područja izdvojeni regionalni vodonosnici u područjima gdje je ukupna debljina slojeva gornjomiocenskih pješčenjaka veća od 600 m (ŠIMON, 1980). Vrijednosti poroznosti su ekstrapolirane iz obližnjih ležišta ugljikovodika, a efektivna debljina procijenjena je na temelju regionalnih podataka (ŠIMON, 1980). Za izdvojene duboke slane vodonosnike načinjena je jednostavna procjena kapaciteta uskladištenja korištenjem volumetrijskog izraza (izraz 4.11, USDOE, 2007), uz koeficijente učinkovitosti uskladištenja od 3%, odnosno 2% za konzervativniju procjenu koja je napravljena u drugoj fazi.

Na slici 4.8 prikazani su duboki slani vodonosnici u Panonskom bazenu, a u tablici 4.1 dan je prikaz parametara korištenih pri procjeni, kao i rezultata procjene kapaciteta uskladištenja za izdvojene vodonosnike.



Slika 4.8 – Regionalni duboki slani vodonosnici u hrvatskom dijelu Panonskog bazena (modificirano prema SAFTIĆ et al., 2008)

Tablica 4.1 - Ulazni parametri i rezultati procjene kapaciteta uskladištenja za duboke slane vodonosnike u hrvatskom dijelu Panonskog bazena (EUGeoCapacity, 2009)

Duboki slani vodonosnik	Površina (m^2)	Srednja debljina (m)	Udio propusnih slojeva	Prosječna poroznost (%)	Prosječna gustoća CO_2 (t/m^3)	Koeficijent učinkovitosti uskladištenja (%)	Ukupno procijenjeni kapacitet (Mt)
Drava	1353234016	1000	0,60	25	0,373	3	2271,403
Osijek	41085959	2500	0,70	20	0,418	3	180,326
Središnja Sava	517134191	1700	0,32	18	0,450	3	683,610
Zapadna Sava	314735506	1500	0,33	17	0,401	3	318,614

Iz tablice 4.1 razvidno je kako su procijenjeni kapaciteti uskladištenja razmjerno veliki, no valja naglasiti da teoretski karakter na ovaj način napravljene procjene u stvari znači da se radi samo o orijentacijskim vrijednostima, jer je za sve slojeve gornjomiocenskih pješčenjaka definirana samo jedna, prosječna vrijednost efektivne debljine i odabrana jedna prosječna vrijednost poroznosti kao i prosječna dubina (na temelju koje su zatim procijenjene vrijednosti tlaka i temperature, odnosno gustoće CO_2).

Unutar tih regionalnih vodonosnika mogu se izdvojiti područja s povoljnijim uvjetima za uskladištenje ugljičnoga dioksida, odnosno područja koja bi trebalo detaljnije istražiti s ciljem identifikacije struktura koje bi omogućile uzamčivanje CO_2. U tu svrhu valja istražiti struturne odnose u podzemlju toga područja, kako bi se utvrdile pozicije strukturnih zamki – potencijalnih podzemnih skladišta, ali i kako bi se okarakterizirali postojeći rasjedi s obzirom na veličinu, karakter pomaka i recentnu aktivnost. Nadalje, trebalo bi detaljnije istražiti značajke kolektorskih i pokrovnih stijena (uključujući petrofizikalna svojstva i mineralni sastav). Osim toga, bitno je pouzdanije odrediti vrijednosti temperatura i tlakova, jer o tim parametrima ovisi injektibilnost, kao i gustoća koju će imati utisnuti CO_2. Također, trebalo bi ustanoviti kemijski sastav slojne vode o kojem ovise reakcije s utisnutim plinom. Na kraju bi valjalo procijeniti stanje postojeće infrastrukture te identificirati stare bušotine koje predstavljaju opasnost zbog mogućeg propuštanja fluida iz potencijalnog skladišta. Navedena istraživanja i mjerenja omogućila bi izradu detaljnog geološkog modela i primjenu numeričkog modeliranja, odnosno simulacije utiskivanja ugljičnog dioksida. Na taj bi se način došlo do realnije procjene efektivnog kapaciteta uskladištenja i moglo zaključivati o izvedivosti skladištenja i dugoročnoj sigurnosti izabranog podzemnog skladišta.

Opisana procedura iziskuje opširna istraživanja i iskustvo u interpretaciji dubinskogeoloških podataka. Dakle, potrebni su veliki napori i ulaganja kako bi se polučio konačni rezultat – sigurno podzemno skladište značajnog kapaciteta. Prvi korak u tom kompleksnom poduhvatu jest detaljnija procjena teoretskog kapaciteta uskladištenja

regionalnog dubokog vodonosnika. Cilj metode koja će biti predložena u ovom radu je olakšati prijelaz s regionalnog na lokalno mjerilo procjena, odnosno omogućiti izdvajanje područja s višim specifičnim kapacitetom prema kojima bi valjalo usmjeriti buduća istraživanja na lokalnoj razini.

4.2.2. Utvrđivanje regionalnog izolatora za skladišne objekte u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnog dijela Savske depresije

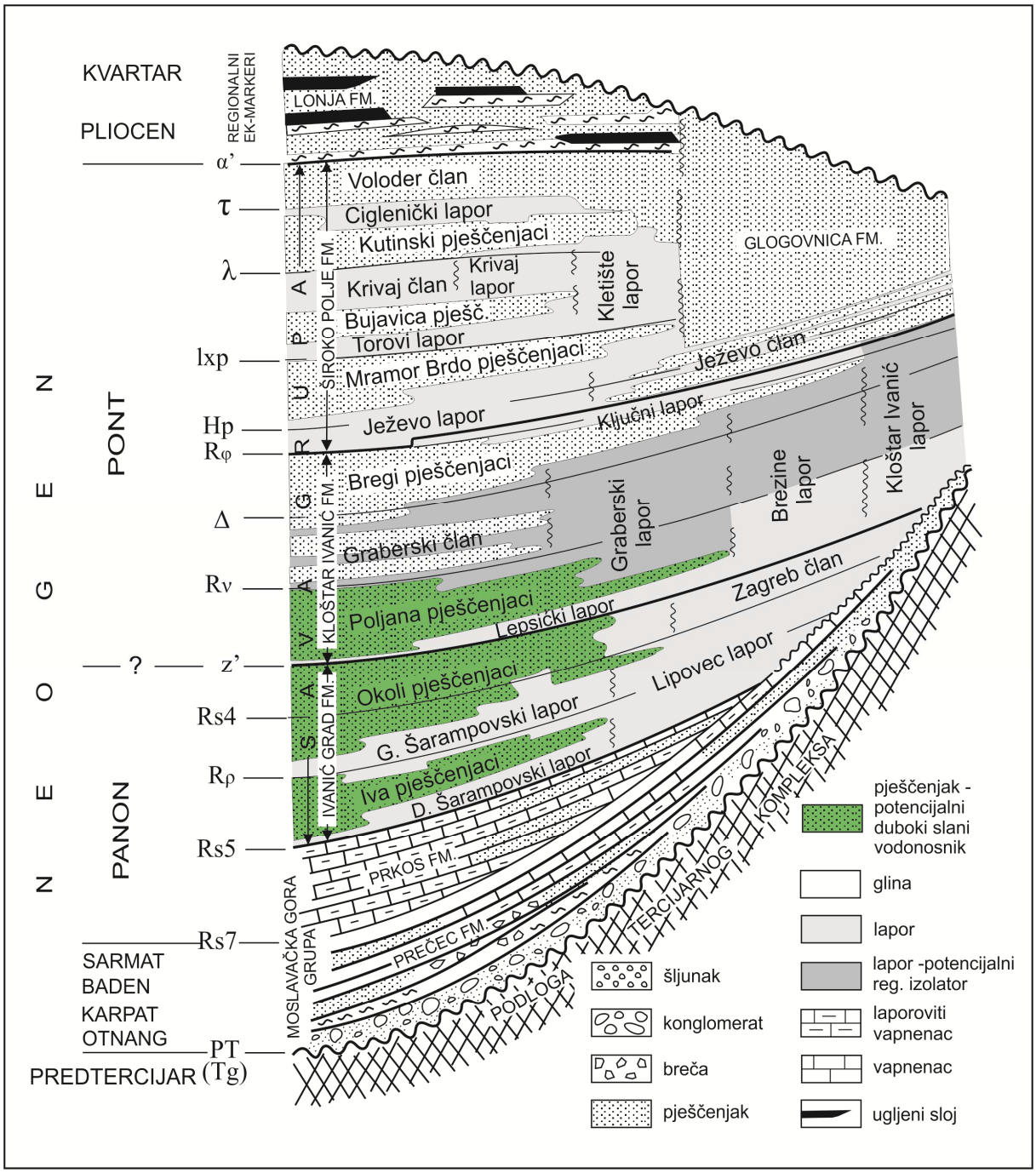
Prije no što se pristupi procjenama kapaciteta uskladištenja, valja identificirati potencijalne izolatorske stijene bez kojih nije moguće definirati niti potencijalne skladišne objekte. Jedinica koja bi mogla predstavljati regionalni izolator za potencijalna podzemna skladišta ugljika u gornjomiocenskim pješčenjacima utvrđena je interpretacijom i korelacijom EK-dijagrama iz 90 bušotina (arhiva poduzeća INA Industrija nafte d.d.). Pri tome se pratila prostorna kontinuiranost nepropusnih litostratigrafskih jedinica na istraživanom području, kao i debljina tih jedinica. U prvom koraku, kao potencijalni regionalni izolatori izdvojene su jedinice Torovi lapor (u krovini EK-markera *lxp*), lapor Ježevo (u krovini EK-markera $R\varphi$), lapor Graberje (najvećim dijelom na intervalu od EK-markera *Rv* do Δ, zapravo od najdubljeg sloja pješčenjaka Bregi do najplićeg sloja pješčenjaka Poljana u nekim bušotinama) i lapor Lepsić (u krovini EK-markera z'). Pregled litostratigrafskih jedinica prikazan je na shemi ŠIMONA iz 1970. godine (slika 4.9). Neke od ovih jedinica bilo je otežano pratiti na čitavom području istraživanja, primjerice lapor Ježevo koji lateralno prelazi u član Ježevo, te mu debljina značajno opada na svega par metara, što je dobro predočeno na slici 4.9. Korelacija plićih jedinica na EK-dijagramima bila je otežana uslijed manje razlike u salinitetu slojne vode i isplake, što je uzrokovalo različite ocrte na krivulji prividne električne otpornosti (Ra) a po toj su krivulji izvorno definirani EK-markeri. Osim toga, dubina zalijeganja jedinica Torovi lapor i lapor Ježevo u sjevernom je dijelu istraživanog područja (Dubrava, Štakorovec, Brckovljani i Dugo Selo, pa sve do Lupoglava) manja od 800 m, pa ove jedinice nisu dalje razmatrane kao potencijalni regionalni izolatori, zbog nedostatne dubine za uskladištenje ugljičnog dioksida u nadkritičnoj fazi.

Kao potencijalni regionalni izolator izabrana je nepropusna jedinica s najširim rasprostiranjem u depresiji, odnosno prema karotažnim dijagramima kontinuirani slijed lapora koji zaliježe na odgovarajućem dubinskom intervalu, a nalazi se u krovini propusnih slojeva pješčenjaka Poljana. Valja naglasiti da se ovako izdvojen regionalni izolator ne može

izjednačiti samo s jednom litostratigrafskom jedinicom, nego se sastoji od nepropusnih dijelova više članova formacije Kloštar Ivanić. Na slici 4.9 može se vidjeti da regionalni izolator predstavlja sloj lapora između krovine najplićeg sloja pješčenjaka Poljana i podine najdubljeg pješčenjaka unutar člana Graberje. U području gdje izostaju pješčenjaci člana Graberje, regionalni izolator obuhvaća lapor Graberje, tj. cijeli interval nepropusnih stijena od najplićeg sloja pješčenjaka Poljana do podinske granice najdubljeg sloja pješčenjaka Bregi. Tamo gdje izostaju pješčenjaci Poljana regionalni izolator čini interval nepropusnih stijena s podinskom granicom na EK-markeru *Rv*, a krovinskom na najdubljem sloju Bregi pješčenjaka. U području gdje nema niti Poljana, niti Bregi pješčenjaka regionalni izolator čini dio Kloštar Ivanić lapora i „Ključni lapor“, odnosno interval nepropusnih stijena između EK-markera *Rv* u podini i najdubljeg sloja pješčenjaka člana Ježevo formacije Široko Polje (slika 4.9).

U nastavku je dan kratak opis navedenih litostratigrafskih jedinica koje predstavljaju regionalni izolator.

Lapor Graberje je litostratigrafski definiran kao središnji dio formacije Kloštar Ivanić. Vrijeme taloženja ove formacije približno odgovara starijem pontu, a sedimenti ove formacije poznati su kao Abichi naslage. Formacija Kloštar Ivanić definirana je tipnim profilom na polju Ivanić-Grad (ŠIMON, 1963*). Litološki, formaciju označava izmjena sivih srednje vezanih pješčenjaka, koji su u gornjim dijelovima malo više laporoviti, sa slojevima sivih srednje tvrdih lapora. Gornja granica formacije, prema formaciji Široko polje, označena je razmjerno tankim slojem mekanog glinovitog lapora koji je nazvan “Ključni lapor” (ŠIMON, 1980). Donja granica formacije, prema formaciji Ivanić-Grad, predstavljena je EK-markerom *z'*. Slojevi pješčenjaka grupirani su u donjoj i gornjoj trećini formacije, a debljina im varira od 1,5 do 15,5 m, dok se u sredini nalazi debeo sloj lapora. Ukupna debljina formacije Kloštar Ivanić na tipnom profilu iznosi 276 m, no debljina raste prema središnjem dijelu depresije, te na potezu Odra – Oborovo – Martinska Ves iznosi više od 700 m (VELIĆ, 1980). Formacija je sastavljena od sljedećih članova: lapor Lepsić, pješčenjaci Poljana, član/lapor Graberje, pješčenjaci Bregi i „Ključni“ lapor (slika 4.9).



Slika 4.9 – Shematski litostratigrafski stup neogenskih naslaga u Savskoj depresiji (ŠIMON, 1970)

Lapor Graberje, nazvan po selu Graberje istočno od Ivanić-Grada, predstavlja središnji dio formacije Kloštar Ivanić (ŠIMON, 1963*). Radi se o debelim sivim laporima srednje tvrdoće koji dijele formaciju na dva dijela. I donja i gornja granica ovoga člana postavljene su prema promjeni litološkog sastava, tj. u podini je granica postavljena na kontaktu s najplićim slojem pješčenjaka Poljana, a u krovini na kontaktu s najdubljim slojem pješčenjaka Bregi.

U središnjem dijelu istraživanog područja na ovom se dubinskom intervalu nalazi i nekoliko slojeva pješčenjaka, tako da je definiran i član Graberje. On je prvi puta izdvojen tipnim profilom na polju Ježevo (KOŠČEC, 1969*). Granice člana Graberje postavljene su kao i granice lapora Graberje, a debljina mu je povećana u odnosu na debljinu lapora Graberje na tipnom profilu i iznosi 156 m. U donjem dijelu sastavljen je od izmjene tamnosivih tvrdih lapora i slabo vezanih sitnozrnastih pješčenjaka, a u gornjem dijelu pretežu srednje tvrdi sivi lapori i glinoviti lapori u izmjeni s proslojcima svijetlosivih pješčenjaka. Pješčenjaci člana Graberje uglavnom su razvijeni u zapadnom dijelu istraživanog područja.

„Ključni“ lapor, nazvan tako zbog očekivane važnosti u stratigrafskoj rekonstrukciji (ŠIMON, 1963*), predstavlja mekani glinoviti lapor male debljine, manje od 10 m. Izdvojen je na tipnom profilu polja Ivanić, gdje je razvijen u debljini od svega 4 m. Prema makroskopskim litološkim značajkama sličan je laporima koji se nalaze između pješčenjačkih slojeva unutar formacije Široko Polje (SAFTIĆ, 1998).

Lapor Kloštar Ivanić je litostratigrafska jedinica ranga formacije koja obuhvaća naslage koje se često nazivaju “bočnim ekvivalentom” formacije Kloštar Ivanić. Ova jedinica definirana je na polju Ivanić-Grad, tipnim profilom na temelju stupa bušotine Iva-7 (ŠIMON, 1963*). To su debeli sivi lapori srednje tvrdoće kojima podinsku granicu predstavlja EK-marker *z’*, a krovinsku granicu imaju na kontaktu s prvim pješčenjačkim slojem formacije Široko Polje. Lapor Kloštar Ivanić nalazi se tamo gdje unutar istoimene formacije nema niti jednog sloja pješčenjaka, što je slučaj u rubnim dijelovima depresije. Debljine lapora po sjeveroistočnom rubu Savske depresije od sjevera prema jugu opadaju od 160 do 130 m, a u krajnjem zapadnom dijelu istraživanog područja dosežu i preko 300 m.

Općenito, lapori Sava grupe (koju čine formacije Ivanić-Grad, Kloštar Ivanić i Široko Polje) su svijetlosive i sive boje te pelitomorfne strukture (ŠIMON, 1980). Srednji promjer čestica je ispod 0,004 mm. Veliki sadržaj tinjaca planarnog rasporeda uzrokuje kalavost duž ploha slojevitosti. Sitnoklastična komponenta sadrži minerale glina, kvarc i muskovit (ŠIMON, 1980).

Građa podzemlja zapadnoga dijela Savske depresije je složena, pa se lateralna kontinuiranost regionalnog izolatora ne može u cjelini utvrditi samo na temelju bušotinskih podataka. Unutar pješčenjaka Poljana postoje ležišta plina na polju Žutica, Ježevo i Okoli (INA, 2005), a pojave plina i nafte zabilježene su i u bušotinama Andrilovec-1 (NOVINC, 1971*), Odra-1 (NAUMOVSKI,1966*) i Rugvica-3 (MAROVIĆ, 1988*). U pješčenjacima iznad regionalnog izolatora plinska se ležišta nalaze samo na polju Žutica (proizvodni slojevi

„H“, „I“, „2“ i „3“; INA, 2005) i Dugo Selo (proizvodni slojevi „P_1“-„P_4“ i „I_2“; INA, 2005). Kako regionalni izolator na područjima ovih polja ima povećane debljine (na polju Žutica uglavnom veće od 100 m, a na polju Dugo Selo veće od 60 m; prilog 6), može se pretpostaviti da se migracija prirodnog plina u plića ležišta odvijala duž postojećih rasjeda, a ne kroz porni prostor pokrovnih stijena, ili da se radi o biogenom metanu. Na temelju činjenice da na drugim poljima u području istraživanja nema ležišta ugljikovodika iznad regionalnog izolatora, niti su u istraživačkim bušotinama registrirane pojave ugljikovodika, može se pretpostaviti da lapor u krovini pješčenjaka Poljana u najvećem dijelu regionalno definiranog dubokog slanog vodonosnika predstavlja izolator za migraciju ugljikovodika. Ipak, valja naglasiti da stijena koja predstavlja izolator za migraciju metana, ne mora biti izolator i za ugljični dioksid. Razlog tome leži u povećanom kapilarnom ulaznom tlaku CO_2 u odnosu na CH_4, što će biti objašnjeno u nastavku.

Do migracije CO_2 iz podzemnog skladišta u pokrovne stijene može doći uslijed djelovanja dvaju mehanizama koji su ustanovljeni istraživanjem ležišta prirodnog plina (KROOS et al., 1992). Prvi mehanizam je molekularna difuzija CO_2 kroz vodom saturirane pore pokrovne stijene, a drugi je spori tok slobodnog plina. Molekularna difuzija je termalno kretanje čestica tekućina i plinova na temperaturama iznad apsolutne nule. Brzina ovog kretanja ovisi o temperaturi, viskoznosti fluida i veličini, odnosno masi čestica. Difuzijom se objašnjava kretanje iona ili molekula iz područja veće koncentracije prema području manje koncentracije, no do difuzije dolazi i kada nema gradijenta koncentracije, uslijed razlike u potencijalnoj energiji dvaju fluida. Djelovanje difuzije ima za posljedicu miješanje fluida. Valja istaknuti da je molekularna difuzija CO_2 u pore pokrovne stijene izuzetno spor proces i ne smatra se da bitno utječe na izolatorsku učinkovitost pokrovnih stijena (LINDEBERG & BERGMO, 2003).

Drugi mehanizam, spori tok slobodnog plina, vezan je za djelovanje sile uzgona, koja se javlja kao posljedica razlike u gustoći ugljičnog dioksida i porne vode. Na kontaktu slobodnog CO_2 s pokrovnim sitnozrnastim stijenama, kapilarne sile sprječavaju prolazak CO_2 kroz pore i sitne pukotine pokrovne stijene. Tlak superkritičnog CO_2 funkcija je razlike u gustoći CO_2 i porne vode:

$$p_{CO_2} = (\rho_{porne\ vode} - \rho_{CO_2}) \cdot g \cdot h_{CO2} \qquad (4.12)$$

gdje je $\rho_{porna\ voda}$ [kg/m^3] gustoća porne vode, ρ_{CO2} [kg/m^3] gustoća CO_2, g [m/s^2] je akceleracija sile teže i h_{CO2} [m] je visina stupca, odnosno visina kape slobodnog CO_2.

Uslijed porasta tlaka superkritičnog CO_2, razlika između tlaka CO_2 u kolektorskim stijenama na kontaktu s pokrovnim stijenama i tlaka porne vode u porama pokrovnih stijena može premašiti kapilarni tlak. U takvim uvjetima, ravnoteža CO_2/porna voda na meniskusu unutar suženja pore biva narušena, nemočeći CO_2 ulazi u pore pokrovnih stijena stvarajući kontinuirani put toka, što ima za posljedicu uspostavljanje sporog toka CO_2 kroz pokrovne stijene (HILDENBRAND et al. 2002; LI et al. 2005).

Dakle, pri razmatranju mogućnosti za geološko skladištenje CO_2 bitno je utvrditi vrijednost kapilarnog tlaka, odnosno pokazati da je kapilarni tlak za pokrovne stijene veći od razlike tlaka slobodnog superkritičnog CO_2 i tlaka porne vode. Vrijednost kapilarnog tlaka, P_c [Pa], određuje se prema izrazu:

$$P_c = \frac{2\gamma cos\Theta}{r} \tag{4.13}$$

gdje je: γ [N/m] površinska napetost između dva fluida u kontaktu, Θ [°] kut močivosti, odnosno kontaktni kut između dva fluida, a r [m] najveći polumjer suženja pore. Iz izraza je vidljivo da je kapilarni tlak direktno proporcionalan površinskoj napetošću između dva fluida u kontaktu – što je veća površinska napetost, veća je učinkovitost izolatora. Sama površinska napetost ovisi o temperaturi, tlaku i salinitetu porne vode. Do sada je proveden niz istraživanja površinske napetosti između ugljičnog dioksida i vode. RAN et al. (2000), te YAN et al. (2001) izračunavali su $\gamma_{CO2,\ porna\ voda}$ uz pomoć simulacija molekularne dinamike, odnosno modela teorije linearnog gradijenta. Ovako dobiveni rezultati nisu pokazali osobito dobro podudaranje s izmjerenim vrijednostima. Mjerenja su u različitim uvjetima tlaka, temperature i saliniteta vode provodili BENNION i BACHU (2006). Uz temperature od 35 do 75°C, salinitet od 0 ppm do 248.000 ppm, te tlakove od 35 - 270 bara, dobiveni su rezultati $\gamma_{CO2,\ voda\ povišena\ saliniteta}$ varirali između 27mNm i 49 mNm. CHIQUET et al. (2006) također su vršili mjerenja u uvjetima ležišne temperature i tlaka, no s vrlo niskim vrijednostima saliniteta vode. Najobuhvatniji rezultati mjerenja za različite temperature, tlakove i salinitete dani su u radu CHALBAUDA et al. (2009). Mjerenja su vršena za dvofazni sustav CO_2-vodena otopina NaCl na temperaturama od 27, 71 i 100°C, uz salinitet vode od 5 g/l, 50 g/l, 100 g/l i 150 g/l NaCl. Za danu temperaturu i salinitet vode, tlakovi su varirani u rasponu od 45 - 255 bara.

Dobiveni su rezultati međupovršinske napetosti između CO_2 i vode povišena saliniteta između 24,78 i 46,77 mN/m. Očito je da postoji podudarnost rezultata ispitivanja BENNIONA i BACHUA (2006) te CHALBAUDA et al. (2009), pa se vrijednosti između 25 i 50 mN/m mogu uzeti kao općeniti raspon međupovršinske napetosti između CO_2 i porne vode u ležišnim uvjetima. Svim mjerenjima utvrđeno je da $\gamma_{CO2,\ voda\ povišena\ saliniteta}$ značajno opada s porastom tlaka u uvjetima konstantne temperature i saliniteta. Nadalje, utvrđeno je da međupovršinska napetost raste s porastom temperature, no učinak je puno slabiji nego onaj vezan za promjene tlaka. Također, uočeno je da $\gamma_{CO2,\ voda\ povišena\ saliniteta}$ raste s porastom saliniteta, no ovaj utjecaj je još slabiji od utjecaja promjena tlaka i temperature (BENNION i BACHU, 2006).

Iako je parcijalni tlak na kontaktu metana u ležištu i porne vode u pokrovnim stijenama veći u odnosu na parcijalni tlak na kontaktu slobodnog CO_2 u podzemnom skladištu i porne vode u pokrovnim stijenama, jer je gustoća metana u istim p, T uvjetima manja od gustoće superkritičnog CO_2, međupovršinska napetost između CO_2 i vode povišena saliniteta, ($\gamma_{CO2,\ voda\ povišena\ saliniteta}$) za iste je p, T uvjete (razlika u salinitetu se može zanemariti) približno dva puta manja nego međupovršinska napetost između metana i vode povišena saliniteta ($\gamma_{CH4,\ voda\ povišena\ saliniteta}$). Prema LI et al. (2005), vrijednost tlaka pri kojem dolazi do prodora plina u pokrovnu stijenu (engl. *breakthrough pressure*) za različite sustave plin/voda povišena saliniteta gotovo je proporcionalna međupovršinskoj napetosti. Iz tog razloga, pokrovne stijene koje su dokazano dobar izolator za ugljikovodike ne moraju biti i dobar izolator za CO_2.

No, iako su istraživanja međupovršinske napetosti dala jednoznačne rezultate, iz kojih se svakako mogu donositi zaključci o kapilarnim tlakovima na kontaktu ležišnih i pokrovnih stijena, moguće nije posvećeno dovoljno pozornosti istraživanju kretanja ugljičnog dioksida kroz pokrovnu stijenu. Naime, dinamika kretanja ugljičnog dioksida kroz pokrovnu stijenu, jednom kad je premašen kapilarni tlak, ostaje nepoznanica. U tu svrhu bitno je provesti mjerenja relativne propusnosti za CO_2 i pornu vodu na uzorcima (jezgrama) pokrovne stijene, kao i istražiti odnos pokretljivosti ugljičnog dioksida u odnosu na pornu vodu.

Omjer pokretljivosti fluida definira se kao:

$$M = \frac{\lambda_i}{\lambda_o} = \frac{\frac{k_{ri}}{\mu_i}}{\frac{k_{ro}}{\mu_o}} = \frac{k_{ri}}{k_{ro}} \cdot \frac{\mu_o}{\mu_i} \tag{4.14}$$

gdje je λ_i [mD/mPa·s] pokretljivost istiskujućeg fluida, a λ_o [mD/mPa·s] pokretljivost fluida prisutnog u porama stijene, k_{ri} je relativna propusnost stijene za istiskujući fluid, k_{ro} relativna propusnost stijene za fluid inicijalno prisutan u porama, μ_i [mPa·s] viskoznost istiskujućeg fluida, a μ_o [mPa·s] viskoznost fluida inicijalno prisutnog u pornom prostoru.

Za razliku od metoda ispitivanja svojstava kolektorskih stijena koje su dobro razvijene za potrebe naftne industrije, svojstva pokrovnih stijena, kao daleko manje značajna za modeliranje ležišta ugljikovodika, bila su i daleko manje istraživana. Odnosno, istraživanja su uglavnom vezana za potrebe projekata skladištenja prirodnog plina (SCHLÖMER & KROOS, 1997), i u manjoj mjeri odlaganje nuklearnog otpada (GALLÉ, 2000). No, navedena istraživanja bavila su se istraživanjima kapilarnih tlakova za metan i vodik, koji se po svojstvima značajno razlikuju od ugljičnog dioksida, pa su rezultati tih istraživanja neiskoristivi.

Iz svega navedenog proizlazi da je za potvrdu izolatorskih svojstava odabranog regionalnog izolatora potrebno provesti laboratorijska mjerenja relativne propusnosti za ugljični dioksid, kao i mjerenja kapilarnog tlaka na jezgrama. Valja napomenuti da se takva mjerenja ne provode kada se radi o procjenama na regionalnoj razini, jer bi trebalo obuhvatiti veliki broj uzoraka s različitih lokacija. No, ova ispitivanja nužan su preduvjet za procjene na lokalnoj razini, odnosno za definiranje ne teoretskog, nego efektivnog kapaciteta uskladištenja CO_2.

4.2.3. Regionalni duboki slani vodonosnik u pješčenjacima Poljana

Nakon odabira regionalnog izolatora, pristupilo se definiranju regionalnog dubokog slanog vodonosnika u zapadnom dijelu Savske depresije. Kao što je ranije spomenuto, u okviru projekta EU GeoCapacity u zapadnom dijelu Savske depresije izdvojen je duboki slani vodonosnik koji je obuhvaćao sve slojeve gornjomiocenskih pješčenjaka u području gdje je debljina slojeva gornjomiocenskih pješčenjaka veća od 600 m (ŠIMON, 1980), a debljina pliocensko-kvartarnih naslaga veća od 750 m. Ovakvo definiranje regionalnog vodonosnika prihvatljivo je kada se radi o procjenama na razini države ili prvim regionalnim procjenama, no detaljnije procjene zahtijevaju redefiniranje regionalnog vodonosnika. Naime, pri procjenama kapaciteta, vrijednosti nekih parametara mijenjaju se u ovisnosti o dubini. Prvenstveno se to odnosi na gustoću CO_2, koja ovisi o uvjetima tlaka i temperature unutar vodonosnika. Kako gornjomiocenski pješčenjaci u zapadnom dijelu Savske depresije mogu

dosegnuti značajne debljine, tako bi izračuni tlaka i temperature na srednjoj dubini predstavljali pregrubu procjenu. Nadalje, prema JELIĆU (1984), moguća je korelacija poroznosti gornjomiocenskih pješčenjaka s dubinom zalijeganja. Uzimanjem jedne vrijednosti dubine za čitav slijed pješčenjaka, zanemarila bi se promjenjivost ovog svojstva u prostoru.

Imajući to u vidu, regionalni duboki slani vodonosnik Zapadna Sava podijeljen je na 3 duboka slana vodonosnika, koja odgovaraju trima litostratigrafskim jedinicama ranga člana – najplići pješčenjacima Poljana (između EK-markera *Rv* i *z'*), dublji pješčenjacima Okoli (između EK-markera *z'* i Rs_4) i najdublji pješčenjacima Iva (između EK-markera Rs_4 i $R\rho$).

Metodologija za regionalnu procjenu kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida testirana je na najplićem izdvojenom vodonosniku koji obuhvaća slojeve pješčenjaka Poljana (slika 4.9).

Pješčenjaci Poljana definirani su kao izmjena dvije litološki različite komponente. Riječ je o sitnozrnastim, srednje vezanim, uglavnom dobro sortiranim, svijetlosivim do sivim, rjeđe tamnosivim pješčenjacima sa značajnim sadržajem tinjčastih minerala, proslojenim laporima uglavnom sive do tamnosive boje (STOJSAVLJEVIĆ, 1956*; NAUMOVSKI, 1966*; FERENČAK, 1967*; JOVANOVIĆ, 1968*; HORVAT, 1969*; BIJELIĆ, 1969*; NOVINC, 1971*; DRAGAŠ, 1972*; RAŠKOVIĆ, 1969*, 1972*; KRATKOVIĆ, 1974*; BARKOVIĆ, 1982*; ŽIGROVIĆ, 1985*; DEVIĆ, 1988*). Prema dostupnim rezultatima granulometrijskih analiza uzoraka pješčenjaka Poljana, za dva uzorka iz bušotine Brckovljani-2 (Bi-2) od kojih je jedan uzet s dubine od 1216,20 m, a drugi s dubine od 1217,20 m, određeni su srednji promjeri zrna u iznosu od 0,11 i 0,15 mm, koeficijenti sortiranosti od 1,54 i 1,51 te koeficijenti asimetričnosti od 0,86 i 0,92 (STOJSAVLJEVIĆ,1956*). Za uzorak pješčenjaka Poljana iz bušotine Odra-1 (Od-1), uzet s dubine od 2056,70 m određen je srednji promjer zrna od 0,13 mm, koeficijenti sortiranosti od 2,15 i koeficijent asimetričnosti od 0,77 (STOJSAVLJEVIĆ, 1970*).

Prema TADEJ et al. (1996), gornjomiocenski pješčenjaci zapadnog dijela Savske depresije uglavnom su sitno do srednjozrnasti (promjer zrna od 0,08 do 0,4 mm), dobro sortirani, razmjerno jednoličnog mineralnog sastava, a razlikuju se prema sadržaju karbonatnog cementa i minerala glina. Sastoje se najvećim dijelom od kvarca i fragmenata dolomitnih stijena, dok su u nešto manjoj mjeri prisutni tinjčasti minerali, alterirani feldspati, klorit, čert, kvarcit i fragmenti tinjčastih škriljavaca.

Prema rezultatima analiza mineralnog sastava, pješčenjaci ove jedinice pripadaju subgrauvakama i kalkarenitnim subgrauvakama, a sastoje se od kvarca, feldspata, fragmenata stijena i listićavih minerala. Među česticama stijena prevladavaju fragmenti vapnenca,

škriljavaca, kvarcita, pelita i čerta. Stupanj zaobljenosti zrna je nizak, a sferičnost je visoka. Pješčenjaci su srednje do dobro sortirani i slabo cementirani. Frakcija teških minerala sadrži: granate, epidot, coisit, staurolit, disten, turmalin, rutil, cirkon i kloritoid (ŠIMON, 1980; SAFTIĆ, 1998). Prema petrografskim analizama (MALJAK, 1963*) tinjčasti pješčenjaci formacije Kloštar Ivanić vezani su više karbonatnim cementom, a manje detritičnim matriksom.

Lapori su uglavnom srednje do velike čvrstoće. Slabo su uslojeni, mjestimice dosta pjeskoviti, a ponegdje sadrže i leće i tanke proslojke pješčenjaka (SRUK, 1962*; NAUMOVSKI, 1964*, 1966*; FERENČAK, 1967a*,b*; JOVANOVIĆ, 1968*; BIJELIĆ, 1969*; NOVINC, 1971*; RAŠKOVIĆ, 1972*, 1974*; KRATKOVIĆ, 1974*; BARKOVIĆ, 1982*; ŽIGROVIĆ, 1985*; DEVIĆ, 1988*). S HCl reagiraju dosta burno, po čemu se može zaključiti da je u njima u značajnoj količini zastupljena kalcitna komponenta (JOVANOVIĆ, 1968*). Mineralni sastav ovih lapora nije dovoljno istražen.

Debljina pješčenjaka Poljana varira u širokom rasponu, od svega 20-ak m u sjevernom dijelu istraživanog područja (D-1, Ce-2, Gl- 1, Sv- 2, Št-1JU, Št-2) do približno 180 m u središnjem dijelu depresije. Također, postoje značajne razlike u omjeru debljina pješčenjaka i lapora, pa tako odnos ss/sh u središnjim dijelovima prelazi 2 u bušotinama Gos-1, Obo-1, Obo-2, Prs-1 i ŽZ-1, u bušotini Gos-3 odnos je čak veći od 3, no prema rubovima depresije odnos opada, tako da npr. u bušotini Klo-60 iznosi manje od 0,1. Treba istaknuti i razmjerno niže vrijednosti ss/sh u području Oborova, u bušotinama Obe-1 (0,51) i Obe-2 (0,49) u središnjem dijelu depresije. Prema istoku i zapadu slojevi pješčenjaka ovoga člana isklinjavaju, a član lateralno prelazi u lapor Brezine, odnosno Kloštar-Ivanić (vidi sl. 4.9). Pješčenjaci uglavnom imaju povoljna kolektorska svojstva, no valja naglasiti da su izrazito heterogenog sastava, pa kolektorska svojstva ovise o stupnju zalaporenja i stupnju cementacije. Prema TADEJ et al. (1996), heterogenost poroznosti i propusnosti gornjomiocenskih pješčenjaka u zapadnom dijelu Savske depresije proizlazi iz uvjeta taloženja, te kompakcije, cementacije i naknadnog otapanja cementa. Zanimljivo je da su za uzorke s određenim većim sadržajem gline izmjerene veće vrijednosti poroznosti i propusnosti u odnosu na one s nižim sadržajem minerala glina, jer je izostanak minerala glina povezan s povećanom cementacijom (TADEJ et al., 1996). Slabo vezani pješčenjaci izmjenjuju se s nešto bolje cementiranim, mjestimice čak i zalaporenim pješčenjacima. Tako, primjerice, rezultati analiza poroznosti i propusnosti na uzorcima jezgre Poljana pješčenjaka iz bušotine Lupoglav-5 pokazuju izrazito visoke vrijednosti poroznosti iznad 30% za 7 od analiziranih 12 uzoraka, a horizontalne propusnosti čak iznad 1000 mD (na jednom uzorku

izmjerena je horizontalna propusnost od čak 2668 mD). Vrijednosti vertikalne propusnosti ipak su nešto niže i kreću se do 800 mD (DRAGAŠ, 1972*). No, ovako izvanredno povoljna kolektorska svojstva pješčenjaka susreću se samo rijetko. Na uzorcima jezgre pješčenjaka Poljana iz bušotine Prečec-2 izmjerene su vrijednosti poroznosti između 22,8 i 32,5%, dok izmjerene vrijednosti propusnosti iznose od 16,5 do 446,0 mD (FERENČAK, 1967*). Iz ovih podataka je vidljivo da propusnost pješčenjaka značajno varira. Može se pretpostaviti da je to posljedica bitnih razlika u sastavu veziva pješčenjaka, sortiranosti i obliku zrna, kao i zalaporenosti. Rezultati analiza na uzorcima jezgre Oborovo-2 pokazuju značajno niže vrijednosti. Poroznost se kreće oko 20%, dok propusnost varira između 0,03 i 112,0 mD (PAPAC, 1994*).

Salinitet slojne vode Poljana pješčenjaka slabo je istražen. Rezultati dviju analiza saliniteta koje su dale izuzetno niske vrijednosti od 4,41 g/l NaCl te 5,36 g/l NaCl (NAUMOVSKI, 1966*; DEVIĆ, 1988*) neupotrebljivi su zbog sumnje na kontaminiranost uzoraka isplakom, a samo jedna analiza provedena na uzorku iz bušotine Oborovo-1, prema kojoj je određen salinitet od 18,23 g/l NaCl, može se smatrati pouzdanom (RAŠKOVIĆ, 1969*). No, samo jedan podatak ne može se ekstrapolirati na čitavo istraživano područje. Prema interpretaciji elektrokarotažnih dijagrama, salinitet slojne vode Poljana pješčenjaka kreće se između 18 i čak 58 g/l NaCl (SREMČEVIĆ, 1963*; JOVANOVIĆ, 1968*; HORVAT, 1969*). Prema ovim podatcima može se zaključiti da se slojna voda iz Poljana pješčenjaka ne može koristiti za piće, niti kao tehnička voda.

4.2.4. Procjena specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokom slanom vodonosniku Poljana

Pri procjeni kapaciteta geološkog uskladištenja u regionalnom vodonosniku korištenjem volumetrijskog pristupa, potrebno je odrediti sljedeće parametre: površinu prostiranja vodonosnika, efektivnu debljinu i poroznost. Uzimajući ove ulazne parametre, može se izračunati ukupni udio pornog prostora unutar vodonosnika, odnosno obujam pora koji je teoretski raspoloživ za ispunjavanje ugljičnim dioksidom. No, usporedivo s rezervama mineralnih sirovina, kapacitet se izražava kao masa ugljičnog dioksida koju je moguće uskladištiti unutar tog teoretski raspoloživog obujma pora, pa valja procijeniti i gustoću ugljičnog dioksida u ležišnim uvjetima, odnosno u uvjetima tlaka i temperature u vodonosniku. Primjenom određenog faktora redukcije – koeficijenta učinkovitosti

uskladištenja (USDOE, 2007), faktora učinkovitosti „skladištenja pomognutog migracijom“ (SPENCER et al., 2011) ili faktora uskladištivosti (*engl. storability factor*, EHLIG-ECONOMIDES & ECONOMIDES, 2010), procjene bi trebale prijeći iz domene teoretskih u domenu efektivnih procjena, kako je to definirano tehno-ekonomskom piramidom (slika 4.2). To zapravo najčešće nije slučaj, jer bi navedeni faktori trebali obuhvatiti svu kompleksnost građe vodonosnika, makroskopski i mikroskopski koeficijent učinkovitosti (koji zajedno čine ono što se u naftnom rudarstvu naziva koeficijent obuhvata, *engl. sweep efficiency*), odnosno s tim povezan stupanj heterogenosti petrofizikalnih svojstava. To je teško izvedivo, s obzirom na činjenicu da pri procjenama na teoretskoj razini uobičajeno nije poznata prostorna raspodjela parametara, pa se teško mogu donositi zaključci o građi i značajkama kolektorskih stijena koje izgrađuju vodonosnik, a koji su potrebni za definiranje efektivnog kapaciteta uskladištenja vodonosnika. O problemu pravilnog definiranja faktora/koeficijenta učinkovitosti svjedoči i postojanje više međusobno različitih faktora, od kojih niti jedan nije sasvim jasno, niti jednoznačno definiran, odnosno svaki od njih tek fragmentarno zahvaća složenu problematiku učinkovitosti, koja djelomice proizlazi iz složenosti mehanizama uzamčivanja, odnosno složenih procesa migracije, otapanja i reakcija CO_2 sa slojnom vodom, ali i s mineralima stijena vodonosnika te iz same građe vodonosnika, odnosno heterogenosti svojstava vodonosnika. Iz tog razloga je teoretski kapacitet, iako reduciran nekim od spomenutih koeficijenata učinkovitosti, zapravo još uvijek teoretska vrijednost i eventualno se može shvatiti kao „maksimalni efektivni kapacitet“, dok je stvarni efektivni kapacitet vjerojatno znatno manji, a realnije se može procijeniti samo na lokalnoj razini, primjenom numeričkog modeliranja.

Osim ukupnog kapaciteta uskladištenja za određenu jedinicu, odnosno duboki slani vodonosnik, može se procjenjivati i specifični kapacitet uskladištenja definiran kao kapacitet uskladištenja dubokog regionalnog vodonosnika na određenom području:

$$M_{CO_2\,spec} = \frac{M_{CO_2}}{A} \tag{4.15}$$

gdje $M_{CO_2\,spec}$ [t/km^2] predstavlja specifični kapacitet uskladištenja regionalnog vodonosnika, M_{CO_2} [t] ukupni kapacitet uskladištenja regionalnog vodonosnika, a A [km^2] površinu dijela istraživanog vodonosnika za koji se procjenjuje specifični kapacitet.

S obzirom na prirodne uvjete, granice regionalnog dubokog slanog vodonosnika određene su graničnom dubinom uskladištenja CO_2 u nadkritičnom stanju (linija 800 m s karte relativne dubine EK-markera Rv) i linijom isklinjenja pješčenjaka Poljana. Osim tako određenih prirodno uvjetovanih granica, vodonosnik je na jugu, odnosno jugoistoku ograničen proizvoljnom granicom koja je postavljena kako bi se ograničilo područje procjene kapaciteta. Bitno je naglasiti da ova granica ne predstavlja prirodnu granicu vodonosnika, jer se pješčenjaci Poljana pružaju i dalje prema jugoistoku.

4.2.4.1. Određivanje efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika

Jedan od najvažnijih parametara regionalnog vodonosnika je njegova debljina koja se zapravo odnosi na efektivnu debljinu pješčenjaka Poljana. Ova jedinica može sadržavati od jednog do sedam slojeva pješčenjaka koji su izdvojeni na temelju elektrokarotažnih dijagrama 95 bušotina, a debljina regionalnog vodonosnika predstavlja njihovu zbirnu debljinu. Granice slojeva postavljene su prema krivulji spontanog potencijala, čiji otklon u lijevu stranu, odnosno prema negativnom potencijalu ukazuje na propusne naslage (slojna voda je većeg saliniteta od isplake). Granica među slojevima postavljena je u točki infleksije, odnosno točki na krivulji spontanog potencijala gdje krivulja mijenja karakter zakrivljenosti. Pri tome su iz pojedinih izdvojenih slojeva izuzeti oni dijelovi sloja gdje je došlo do značajnijeg pomaka krivulje spontanog potencijala u desnu stranu, odnosno prema pozitivnom potencijalu. Pretpostavlja se da ti dijelovi predstavljaju slabije propusne proslojke zalaporenog/siltovitog pješčenjaka.

Općenito, pješčenjaci dosežu najveće debljine u središnjim, najdubljim dijelovima depresije, dok se idući prema rubovima debljina smanjuje i pješčenjaci isklinjavaju u smjeru jugozapada i sjeveroistoka, a debljina im se značajno smanjuje i idući prema sjeveru.

4.2.4.2. Određivanje srednje dubine dubokog slanog vodonosnika

Dubina je jedan od kritičnih parametara, jer predstavlja ulazni parametar za određivanje vrijednosti tlaka i temperature, odnosno gustoće CO_2. Krovinska dubinska granica podzemnih skladišnih objekata postavljena je na 800 m, jer se na njoj uobičajeno dostižu nadkritični uvjeti tlaka i temperature. Osim toga, na toj dubini slojna voda ima povišen salinitet, te se ne može koristiti niti za piće, niti kao tehnička voda. S druge strane, skladišni objekt ne bi trebao biti smješten na dubini većoj od 2500 m, uglavnom zato što su s većom dubinom povezana veća ulaganja i tehnički problemi pri izvedbi (ugljični dioksid na površini potrebno je komprimirati pod visokim tlakom, zbog značajno većih ležišnih tlakova,

a povećani tlakovi utiskivanja mogu ugroziti gomehaničku stabilnost kolektorskih i pokrovnih stijena; CHADWICK et al. (ur.), 2009).

Dubina regionalnog vodonosnika aproksimirana je sa srednjom dubinom pješčenjačkih slojeva, odnosno vrijednost dubine predstavlja srednju vrijednost dubine do sredine dubinskog intervala omeđenog EK-markerima *Rv* i *z'*. EK-markeri utvrđeni su interpretacijom EK-dijagrama na krivulji specifičnog otpora. Oni ukazuju na stalne litološke i elektrofizikalne značajke i imaju široku lateralnu rasprostranjenost, te su stoga pouzdani korelacijski horizonti. Oblik krivulja na intervalu svakog elektrokarotažnog markera je karakterističan. EK-marker *Rv* se prepoznaje u konkavnom dijelu krivulje otpornosti nakon (ispod) dvaju motiva nalik slovu „M“, a EK-marker *z'* smješten je u vrhu četvrtog po redu i najvećeg od četiri „pika“ na dijelu krivulje s povećanjem specifične otpornosti. Dobivene vrijednosti uspoređene su s vrijednostima iz „Katastra istraživačkih bušotina u Savskoj depresiji“ (INA Industrija nafte d.d., 1992), te s vrijednostima iz disertacije SAFTIĆA (1998).

Vrijednosti dubine dubokog slanog vodonosnika u Poljana pješčenjacima variraju u širokom rasponu, te tako značajno utječu na veličinu procijenjenog kapaciteta. U području procjene kapaciteta prosječna srednja dubina regionalnog vodonosnika varira između 1000 m i 2100 m.

4.2.4.3. Određivanje tlaka i temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika te gustoće ugljičnog dioksida u danim p,T uvjetima

Uvjeti tlaka u dubokom slanom vodonosniku imaju veliku važnost za procjene mogućnosti uskladištenja u dubokim slanim vodonosnicima s aspekta kapaciteta uskladištenja, kao i s aspekta izvedivosti, odnosno sigurnosti. Kao što je već spomenuto u uvodu, gustoća ugljičnog dioksida ovisi o uvjetima tlaka i temperature. Ugljični dioksid se u podzemlje utiskuje u nadkritičnim uvjetima, što podrazumijeva tlak viši od 73,8 bara. Povećanjem tlaka, raste i gustoća ugljičnog dioksida, odnosno povećava se kapacitet podzemnog skladišta. S druge strane, gradijent tlaka viši od hidrostatskog nepovoljan je jer daljnji porasta tlaka uslijed utiskivanja ugljičnog dioksida može izazvati probleme vezane za stabilnost pokrovnih stijena, odnosno dovesti do frakturiranja vodonosnika koje se može prenijeti i na pokrovne stijene.

Za pješčenjake Poljana pretpostavljen je hidrostatski gradijent tlaka. Ova pretpostavka temelji se na podatcima iz geoloških izvještaja i izvještaja o interpretaciji TDC mjerenja (engl. *Total Drilling Control*) dubokih istražnih bušotina. U izvješću Interpretacija plinske karotaže i TDC loga za istražne bušotine Banje Selo-1 (BS-1) i Banje Selo-1Alfa (BS-1Alfa)

stoji da interpretirana krivulja ekvivalenta gradijenta slojnog tlaka zadržava vrijednost hidrostatskog tlaka do cca 2000 m, kada počinje porast tlaka – zona „nadpritiska“ (MAROVIĆ, 1989*). Kako se Poljana pješčenjaci u bušotini BS-1 nalaze na dubini od 962 m do 1128 m, može se pretpostaviti hidrostatski gradijent tlaka. Nadalje, prema rezultatima DST testiranja (engl. *Drill Stem Test*) izvršenog u bušotini Prečno-2 (Pč-2), u sloju Okoli pješčenjaka, neposredno ispod podine Poljana pješčenjaka, tlak je u granicama hidrostatskog tlaka (BARKOVIĆ, 1982*). Također, prema interpretaciji TDC loga za duboku istraživačku bušotinu Rugvica-3 (Ru-3), interpretirana krivulja pokazuje vrijednost hidrostatskog gradijenta tlaka sve do dubine od cca 2400 m do dna bušotine, uz maksimalni zabilježeni gradijent G_p=1,21 bar/10 m (MAROVIĆ, 1988*). Ipak, valja napomenuti da vrijednosti gradijenata nisu potvrđene testiranjem. Samo je jedna operacija DST dala podatak gradijenta. Na dubini 2181 m u sloju Okoli pješčenjaka (podina Poljana pješčenjaka, odnosno EK-marker *z'*, nalazi se na 2147 m) izmjeren je G_p=1,05 bar/10m, što odgovara hidrostatskom gradijentu. Ostale operacije izvođene su na slabo propusnim intervalima, tako da krivulje slojnog tlaka nisu bile dovoljno razvijene za ekstrapolaciju (MAROVIĆ, 1988*). Za ležišta A serije (proizvodna jedinica koja odgovara litostratigrafskoj jedinici pješčenjaci Poljana) na polju Žutica početni ležišni tlak na 1685 m iznosi P_i=182,3 bara, što bi odgovaralo G_p=1,08 bar/10m (INA, 1997*). Ovo je najviši gradijent tlaka za Poljana pješčenjake na koji se naišlo pregledom materijala iz Fonda stručne dokumentacije INA Industrija nafte d.d. Stoga je, u nedostatku drugih podataka o tlakovima, odlučeno pri izračunu tlakova na srednjoj dubini intervala Poljana pješčenjaka koristiti hidrostatski gradijent tlaka. Ovako izračunati tlakovi vjerojatno su nešto niži u odnosu na stvarne, no, s obzirom da se radi o regionalnom mjerilu, ovakva aproksimacija se može smatrati opravdanom.

Uz poznati gradijent tlaka, tlak na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika izračunava se prema izrazu:

$$p = G_h \, d_{sred} / 100 \qquad (4.16)$$

gdje je p tlak [bar] na srednjoj dubini d_{sred} [m], a G_h je hidrostatski gradijent tlaka [bar/100 m] koji iznosi približno 10 bar/100 m.

Valja napomenuti da su vrijednosti tlaka na srednjoj dubini intervala omeđenog EK-markerima *Rv* i *z'* procijenjene i u području u kojem nema propusnih slojeva, kako bi se izbjegle anomalije uslijed nedostatka podataka u rubnim područjima procjene, odnosno kako bi se izbjegla nesigurna ekstrapolacija.

Vrijednosti temperature izračunate su na temelju karte termičkog gradijenta koja je konstruirana na temelju podataka višestrukih mjerenja temperature iz 17 bušotina. Iako su bili dostupni podatci o temperaturama na dnu bušotine za čak 100 bušotina na istraživanom području, termički su gradijenti određeni samo za one bušotine za koje se mogla odrediti statička temperatura, pretpostavljajući linearan porast temperature s dubinom, odnosno nepromjenjivost gradijenta s dubinom. Naime, za temperaturu na dnu bušotine čija je vrijednost zabilježena u geološkim izvještajima bušotina i u zaglavljima karotažnih dijagrama najčešće se ne zna kada je izmjerena, odnosno koliko je vremena prošlo od prestanka cirkulacije isplake, te se ne može zaključiti odražava li ta vrijednost učinak hlađenja isplake. Kako bi se eliminirao učinak hlađenja isplake, određuje se tzv. statička temperatura na temelju nekoliko (najčešće dva ili tri) mjerenja temperature koja su izvršena u određenom vremenu od prestanka cirkulacije isplake. Ne postoji neka općeprihvaćena metoda korekcije vrijednosti temperature izmjerene na dnu bušotine, što rezultira velikim razilaženjem rezultata dobivenih korištenjem različitih metoda (RIDER, 1996). Najčešće se koristi tzv. Hornerov dijagram, prikazan na slici 4.10. Pri tom se na ordinatu u linearnom mjerilu unose izmjerene vrijednosti temperature (u ovom slučaju u °F), dok se na apscisu u logaritamskom mjerilu nanosi omjer $\Delta t/(t+\Delta t)$ za odgovarajuće mjerenje temperature, gdje je Δt vrijeme proteklo od prestanka cirkulacije isplake izraženo u satima, a t vrijeme trajanja cirkulacije isplake, također izraženo u satima. Na taj način dobije se niz točaka (najčešće 3) te se kroz dobivene točke postavlja pravac, a korigirana vrijednost temperature (°F) predstavlja odsječak pravca na osi y na mjestu gdje $\Delta t/(t+\Delta t)$ iznosi 1 (slika 4.10).

Najveći problem pri određivanju statičke temperature pješčenjaka Poljana predstavljao je manjak podataka. Naime, mjerenja temperature u točno određenom vremenu od prestanka cirkulacije isplake sustavno su bilježena u zapisnicima o provedenim elektrokarotažnim mjerenjima tek od 80-ih godina prošlog stoljeća, što je rezultiralo ograničenim setom ulaznih podataka. Osim toga, i tamo gdje su bili zabilježeni potpuni rezultati temperaturnih mjerenja, nedostajao je podatak o vremenu cirkulacije isplake. U nedostatku drugačijeg rješenja, za sva mjerenja uzeto je jednako vrijeme cirkulacije isplake od 3 sata[*]. Na temelju očitanih vrijednosti statičke temperature iz Hornerovog dijagrama (slika 4.10), izračunate su vrijednosti termičkih gradijenata za 17 bušotina te je konstruirana karta termičkih gradijenata.

[*] Prema kazivanju dipl. ing. Zvonka Jerasa iz Službe za geofiziku i procjenu formacije Sektora za geologiju i upravljanje ležištima INA d.d. koji je vršio nadzor nad izvedbom karotažnih mjerenja u mnogim bušotinama Savske depresije, po završetku bušenja isplaka nastavlja cirkulirati približno 2 do 3 sata prije no što se započne s izvedbom karotažnih mjerenja. Samo iznimno je to trajanje nešto dulje, najčešće ne dulje od 5 sati. Kako se rezultati dobiveni korištenjem vremena cirkulacije od 3 sata i od 5 sati razlikuju za svega 1°C, za izračun statičke temperature uzeta je vrijednost od 3 sata.

Iz te karte je za sve ostale istraživačke bušotine očitana vrijednost termičkog gradijenta te je za svaku bušotinu izračunata temperatura na srednjoj dubini slanog vodonosnika, T_{sred} [°C] prema izrazu:

$$T_{sred} = T_{sred.god.} + \frac{G_t \, d_{sred}}{100} \tag{4.17}$$

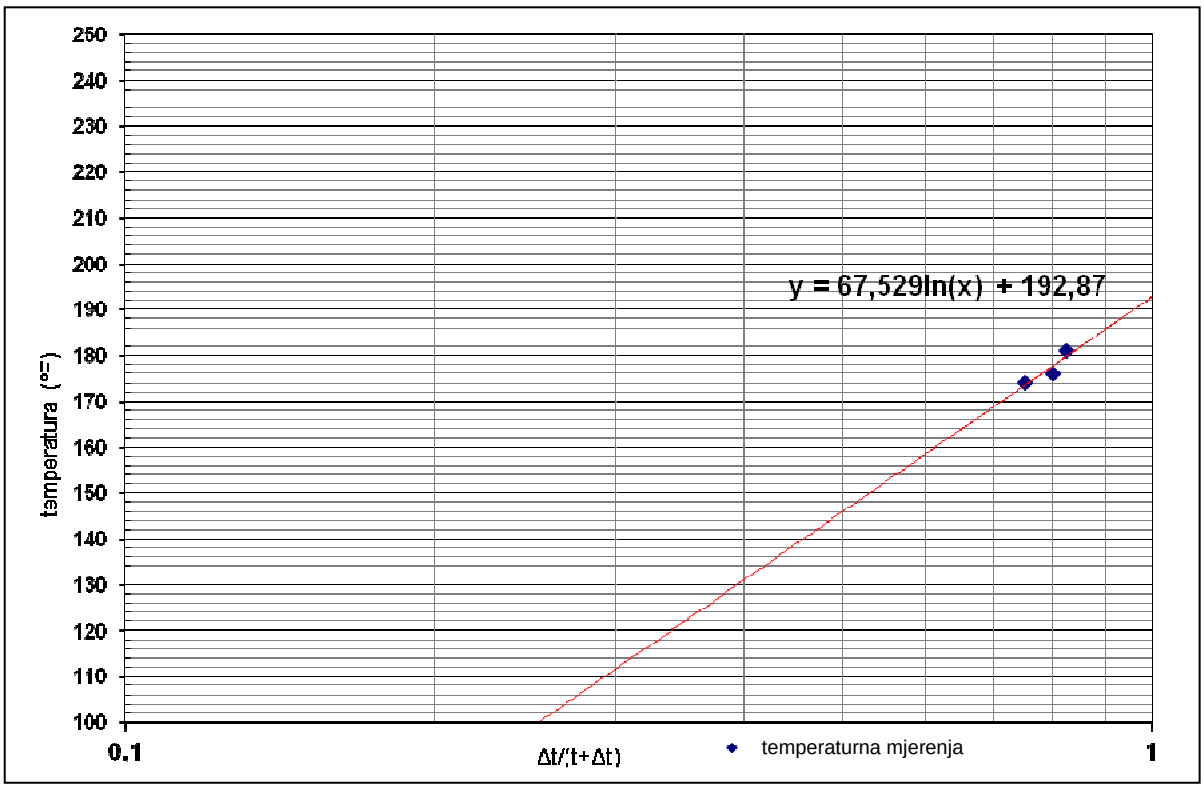
gdje je $T_{sred.god.}$ srednja godišnja temperatura [°C], G_t je termički gradijent [°C/100 m], a d_{sred} [m] je srednja dubina dubokog slanog vodonosnika.

Pri izračunu temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana, pretpostavljena je vrijednost srednje godišnje temperature od 10,7°C, koja je izračunata iz srednjih mjesečnih vrijednosti temperature izmjerenih na meteorološkoj stanici Maksimir (Zagreb) tijekom više godina (tablica 4.2).

Tablica 4.2 - Srednja godišnja temperatura prema mjerenjima na meteorološkoj stanici Maksimir, Zagreb, višegodišnji prosjek (http://klima.hr)

mjesec	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII**	**IX**	**X**	**XI**	**XII**	srednja temp.(ºC)
Maksimir (Zagreb)	-0,1	2,0	6,2	10,9	15,7	19,1	20,8	20,0	16,0	10,8	5,7	1,3	10,7

Iako su vrijednosti temperature određene na ovaj način zapravo posredno određene, a ne mjerene vrijednosti, može se pretpostaviti da su ipak bliskije stvarnim temperaturama od mjerenja maksimalne temperature na dnu bušotine zabilježenih u zaglavljima karotažnih dijagrama ili u geološkim izvještajima, jer se za te temperature ne zna vrijeme mjerenja, odnosno ne može se utvrditi utjecaj isplake. Usporedbom podataka statičke temperature s podatcima mjerenja maksimalne temperature na dnu bušotine, utvrđeno je da su statičke temperature više za 2 do čak 9°C u bušotini Ježevo-2 duboka (Je-2Du).). Razlika temperature od 9°C rezultira razlikom u gustoći CO_2 od približno 60 kg/m^3, što nije zanemarivo.



Slika 4.10 – Korekcija mjerenja temperature u bušotini Lomnica-1 (Lom-1) pomoću Hornerovog dijagrama

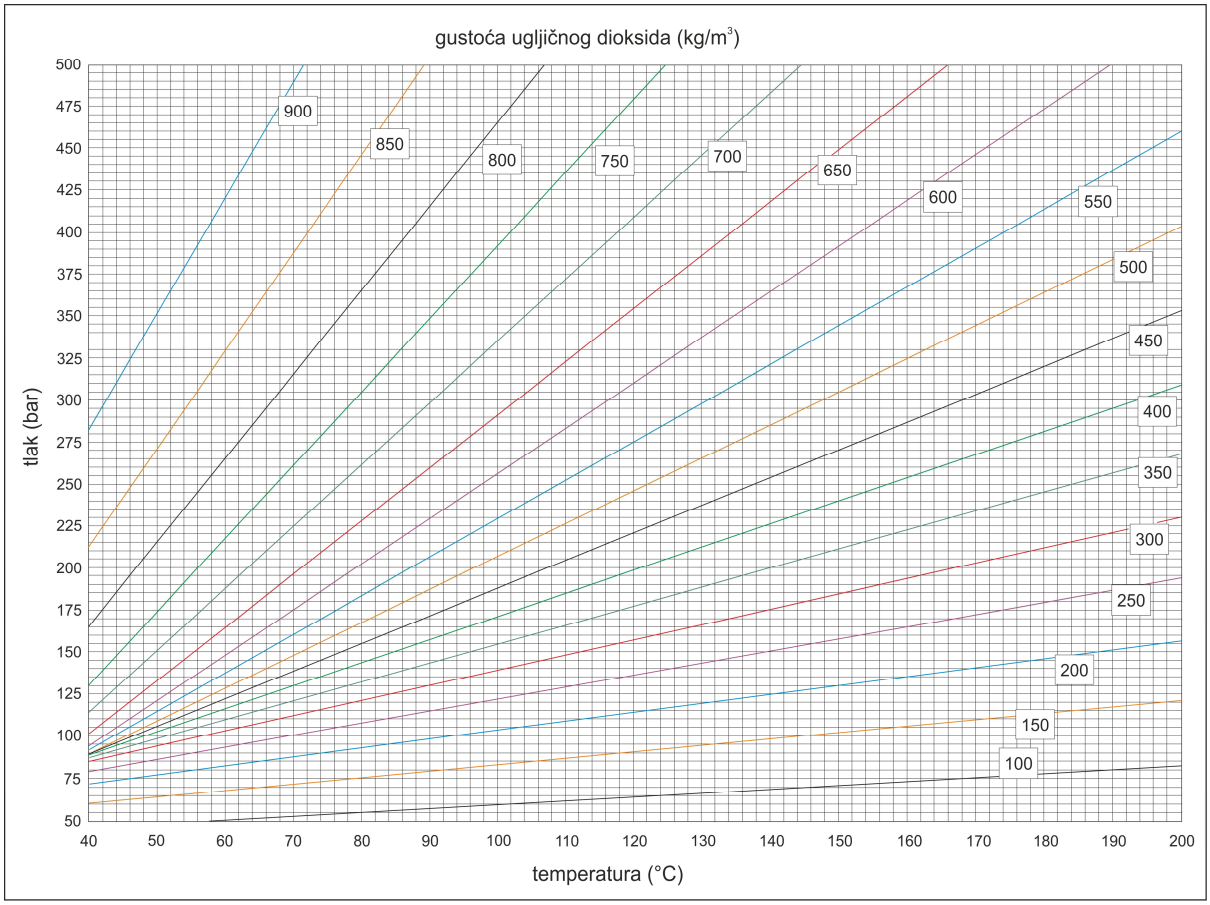
U slučaju da nisu dostupna mjerenja temperature iz kojih bi se odredila statička temperatura vodonosnika, mogu se upotrijebiti i maksimalne izmjerene temperature na dnu bušotine, ukoliko im je vrijednost značajno veća od 31°C (temperatura iznad koje je CO_2 u nadkritičnom stanju). Jasno, pri tom treba imati u vidu da je takvo mjerenje niže od stvarne temperature te će rezultirati višim procijenjenim kapacitetima.

Temperature na dnu bušotine (iz zaglavlja karotažnih dijagrama) ne mogu se upotrijebiti u područjima s niskim temperaturnim gradijentom, primjerice nižim od 2,5°C/100 m i s niskim prosječnim godišnjim temperaturama zraka, jer bi u tom slučaju razlike u izračunatoj i stvarnoj temperaturi od par °C vodile velikim pogreškama ne samo u procjenama kapaciteta, već i u odabiru područja kao pogodnog za uskladištenje. Naime, vodonosnik s krovinskom plohom na 800 m dubine u vršnom dijelu ne bi imao vrijednosti temperature dovoljno visoke da ugljični dioksid bude u nadkritičnom stanju.

Kako je u Panonskom bazenu temperaturni gradijent vrlo visok, praktički ne postoji mogućnost da na dubinama od 800 m temperatura bude niža od 31°C, te je upotreba temperatura na dnu bušotine za izračun prosječne temperature, u slučaju nedostatka više

mjerenja iz kojih bi se odredila statička temperatura, prihvatljivo rješenje. U tom slučaju treba uzeti u obzir da će korištenje ovih podataka imati za rezultat više procijenjene kapacitete.

Gustoća CO_2 ovisi o tlaku, temperaturi te prisutnim primjesama. Općenito, gustoća čistog CO_2 na dubinama većim od 800 m, odnosno u nadkritičnim uvjetima, iznosi od 300 do 800 kg/m^3. Na temelju procijenjenih vrijednosti tlaka i temperature na srednjoj dubini intervala pješčenjačkih slojeva, određene su vrijednosti gustoće ugljičnog dioksida u ležišnim uvjetima. To je učinjeno na način da su procijenjene vrijednosti tlaka i temperature unošene u dijagram gustoće CO_2 (slika 4.11; SPAN & WAGNER, 1996), te su za dane p, T uvjete očitavane vrijednosti gustoće.



Slika 4.11 - Dijagram gustoće ugljičnog dioksida u odnosu na tlak i temperaturu (VULIN, 2010 korištenjem SPAN & WAGNERove jednadžbe, 1996)

4.2.4.4. Procjena poroznosti dubokog slanog vodonosnika

Jedan o značajnih parametara regionalnog vodonosnika potreban za procjenu kapaciteta uskladištenja je poroznost. Gornjopontski pješčenjaci su, baš kao i ostali gornjomiocenski pješčenjaci u Savskoj depresiji, heterogeni i poroznost im se značajno mijenja unutar jednog ležišta, čak i unutar jednog sloja, te je s osobitom pažnjom pristupano problematici određivanja prostorne raspodjele ovog parametra. Za procjenjivanje kapaciteta uskladištenja svakako bi bilo bolje raspolagati s vrijednostima efektivne nego ukupne poroznosti, ali laboratorijska mjerenja na jezgrama provođena su za razmjerno mali broj uzoraka, na dubinski kratkim intervalima jezgara iz malog broja bušotina. Jedina kontinuirana procjena poroznosti može se ostvariti interpretacijom rezultata geofizičkih mjerenja u bušotinama koja su češće dostupna, no predstavljaju procjene ukupne poroznosti.

Kod određivanja poroznosti regionalnog vodonosnika, interpretirani su podatci dobiveni analizom rezultata geofizičkih mjerenja u bušotinama. Analizirane su krivulje akustične karotaže, karotaže gustoće i/ili neutronske karotaže za ukupno 20 bušotina. Analize je proveo dipl. ing. Zvonko Jeras iz Službe za geofiziku i procjenu formacije INA d.d., koristeći softver eXpress® proizvođača Baker Hughes. Popis bušotina i karotažnih krivulja na temelju kojih su izvršene analize za pojedinu bušotinu nalazi se u tablici 4.3. Rezultati analize poroznosti uključuju numeričke vrijednosti izražene s obzirom na dubinu, na intervalima od 10 cm te grafički prikaz vrijednosti s dubinom uz karotažne krivulje koje su korištene za analizu. Primjer grafičkog prikaza dan je slikom 4.12. Osim procjene poroznosti, standardna analiza uključuje procjenu zasićenja fluidima (slojnom vodom i ugljikovodicima) na temelju interpretacije krivulja spontanog potencijala i specifičnog otpora, kao i procjene litološkog sastava (udio pješčenjaka, odnosno lapora) koje su rezultat interpretacije krivulje spontanog potencijala. U okviru ovog rada korištene su samo procijenjene vrijednosti poroznosti. Dobivene kontinuirane procjene poroznosti s dubinom uspoređene su s rezultatima laboratorijskih analiza na uzorcima jezgre, koji predstavljaju vrijednosti efektivne poroznosti. Takva usporedba bila je moguća za samo 3 bušotine – Duga Greda-1 (DG-1), Prečec-2 (Pre-2) i Žutica-167 (Žu-167), zbog ograničene dostupnosti podataka. Zanimljivo je da su za sve tri bušotine vrijednosti poroznosti dobivene analizom krivulja geofizičkih mjerenja bile niže od onih dobivenih laboratorijskim mjerenjima na uzorcima jezgre. Uzrok tome možda valja tražiti u činjenici da su uzorci jezgre u laboratoriju ispitivani u uvjetima tlaka bitno nižima od onih u ležištu, a s obzirom da se uglavnom radi o slabo do srednje vezanim pješčenjacima, pri sniženju tlaka moguće je došlo do povećanja obujma uslijed relaksacije uzoraka i stvaranja mikropukotina koje su mogle utjecati na nešto veću poroznost. No, možda je vjerojatnije da

uzrok razilaženju proizlazi iz podešavanja parametara pri provođenju analiza karotažnih krivulja. Naime, parametri se podešavaju na način da maksimalne vrijednosti poroznosti ne premašuju vrijednosti dobivene laboratorijskim mjerenjima na uzorcima jezgre iz bušotine za koju se vrši analiza, ili, ukoliko za dotičnu bušotinu nisu izvršena mjerenja, vrijednosti dobivene mjerenjima na uzorcima jezgre iz susjednih bušotina. Dakle, poroznosti dobivene analizom karotažnih mjerenja, iako nisu precizne, nisu precijenjene i u tom smislu nema zapreke za njihovo korištenje pri procjenama kapaciteta geološkog uskladištenja ugljičnog dioksida.

Tablica 4.3 – Popis bušotina i krivulja karotažnih mjerenja koje su analizirane u svrhu određivanja poroznosti

	Zvučna karotaža	Karotaža gustoće	Neutronska karotaža
An-1	+	-	-
BS-1	+	+	+
D-2	+	-	-
Gos-3	+	+	+
Je-1DU	+	-	-
Lup-8	+	+	-
Obo-1	+	-	-
Od-1	+	-	-
Ok-1DU	+	+	-
PB-3alfa	+	-	-
Pč-2	+	-	-
Pre-2	+	-	-
Ru-3	+	-	-
Rv-1	+	-	-
Št-1JU	+	-	-
Vel-1	+	+	+
Vl-2	+	-	-
Žu-72	+	-	-
Žu-164	+	+	-
Žu-249DU	+	-	-

Iz vrijednosti dobivenih analizom karotažnih krivulja izračunate su vrijednosti prosječne poroznosti za svaku od 20 bušotina i na temelju tih vrijednosti konstruirana je karta prosječne poroznosti Poljana pješčenjaka. Pri tom je duž linije isklinjenja pretpostavljena vrijednost poroznosti od 0%, odnosno pretpostavljeno je da pješčenjak na tom mjestu prelazi u lapor s efektivnom poroznosti od 0%. Ovo je prilično gruba aproksimacija prirodnih uvjeta, no bilo je potrebno definirati vrijednost poroznosti i u rubnim područjima. Mogla se uzeti i

neka druga vrijednost, primjerice 5% ili 7%, no kako nisu bili dostupni podatci na kojima bi se temeljila takva odluka, uzeta je minimalna vrijednost od 0%, što znači da kapacitet nikako ne može biti precijenjen.

Vrijednosti poroznosti iz analiza za pojedinu bušotinu variraju u širokom rasponu, jer pješčenjaci postupno prelaze u lapore, pa su u središnjim dijelovima slojeva određene veće vrijednosti poroznosti, a prema podinskim i krovinskim granicama vrijednosti opadaju, tako da standardna devijacija za neke bušotine iznosi i više od 5. Ipak, ovakva odredba prosječne poroznosti posve je zadovoljavajuća za procjene na teoretskoj razini. Naime, ne treba smetnuti s uma da glavna svrha metodologije nije ostvarivanje što pouzdanijih i preciznijih procjena kapaciteta na pojedinim lokacijama (što se ostvaruje tek u fazi procjene efektivnih kapaciteta na lokalnoj razini), već utvrđivanje razlika u kapacitetu između pojedinih dijelova depresije. U tom smislu, važno je da su procjene poroznosti provedene na jednak način, odnosno da se ne koriste različiti izvori podataka.

Iako su u ovom radu korištene vrijednosti dobivene analizama ostvarenima korištenjem softvera koji provodi sve potrebne korekcije, zadovoljavajući rezultati mogu se ostvariti i jednostavnom interpretacijom dostupnih karotažnih mjerenja. Za 5 bušotina vrijednosti poroznosti, Φ_ρ, izračunate su iz očitanja krivulje gustoće na svakih 1 m dubine korištenjem izraza:

$$\Phi_\rho = \frac{\rho_{\mathrm{ma}} - \rho_b}{\rho_{ma} - \rho_f} \tag{4.18}$$

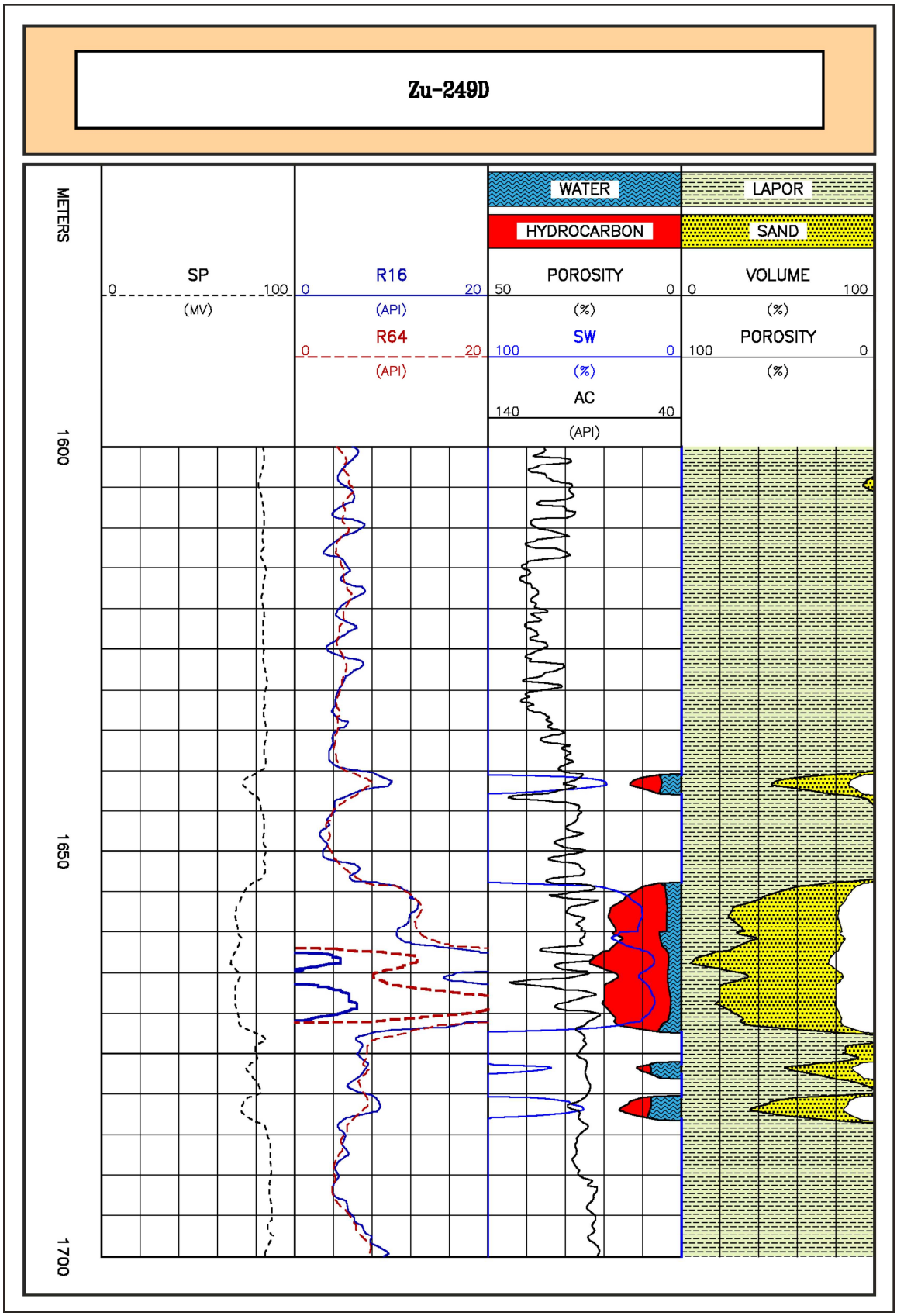
gdje je ρ_{ma} [g/cm^3] gustoća matriksa, odnosno mineralnih zrna, ρ_f [g/cm^3] gustoća fluida u porama, a ρ_b [g/cm^3] očitanje mjerenja (uključuje i gustoću mineralnih zrna i fluida u porama). Pri tom je za gustoću mineralnih zrna uzeta vrijednost gustoće kvarca – 2,65 g/cm^3. Gustoću nije bilo moguće bolje odrediti, jer, kao što je već spomenuto, Poljana pješčenjaci uz kvarc sadrže i feldspate, tinjce te fragmente stijena među kojima prevladavaju fragmenti vapnenca, niskometamorfnih škriljavaca, kvarcita, pelita i čerta (SAFTIĆ, 1998). Feldspati imaju gustoću između 2,52 i 2,63 g/cm^3, kalcit oko 2,71 g/cm^3, a tinjci između 2,65 i 3,1 g/cm^3 (RIDER, 1996), pa se može pretpostaviti da je gustoća mineralnih zrna nešto viša od 2,65 g/cm^3, no bilo bi potrebno raspolagati s točnim rezultatima analiza mineralnog sastava za uzorke pješčenjaka iz svih bušotina kako bi se ta razlika pouzdano kvantificirala i ρ_{ma} valjano korigirala. Drugi problem je vrijednost gustoće fluida. Naime, slojna voda povišenog saliniteta (200.000 ppm) ima gustoću od približno 1,15 g/cm^3 (RIDER, 1996). Sonda za

mjerenje gustoće ima vrlo mali dubinski zahvat od cca 10 cm (RIDER, 1996), što znači da se mjerenje provodi u ispranoj zoni, odnosno fluid u porama stijene u području mjerenja je isplaka, uz eventualno mali udio slojne vode. Gustoća isplake korištene u bušotinama Savske depresije iznosi uglavnom između 1,2 i 1,3 g/cm^3, pa je za gustoću fluida uzeta vrijednost od 1,2 g/cm^3. Usporedbom ovako izračunatih vrijednosti poroznosti s onima dobivenim analizom karotažnih mjerenja uz pomoć softvera, uočava se da, unatoč određenim odstupanjima, postoji razmjerno dobra podudarnost vrijednosti (tablica 4.4).

U slučaju da nisu dostupna mjerenja neutronske, zvučne karotaže i/ili karotaže gustoće, vrijednosti poroznosti mogu se procijeniti i kvantitativnom interpretacijom elektrokarotažnog dijagrama, odnosno interpretacijom krivulje specifične otpornosti. Vrijednosti poroznosti dobivene na taj način mogu značajno odstupati od stvarnih vrijednosti i često su niže od vrijednosti dobivenih interpretacijom drugih krivulja, no, u nedostatku boljeg rješenja, ova danas rijetko korištena metoda dat će rezultate na temelju kojih se može konstruirati karta poroznosti i omogućiti izdvajanje područja s nižim i onih s višim vrijednostima poroznosti.

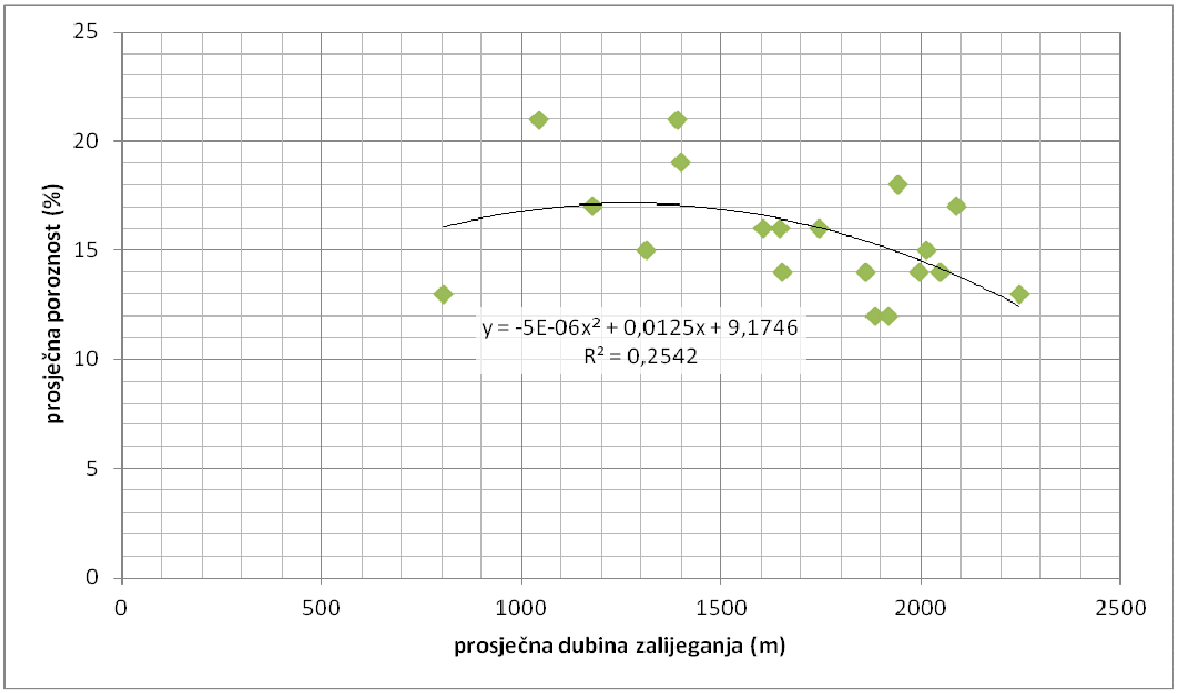
Tablica 4.4 – Usporedba vrijednosti poroznosti procijenjenih analizom karotaže gustoće (Φ_1) i vrijednosti poroznosti procijenjenih analizom karotažnih krivulja navedenih u tablici 4.2 korištenjem softvera uz odgovarajuće korekcije (Φ_2)

Bušotina	Gos-3	Lup-8	Ok-1DU	Vel-1	Žu-249DU
Φ_1	14	18	12	12	15
Φ_2	14	17	12	12	16



Slika 4.12 – Grafički prikaz rezultata analize poroznosti za bušotinu Žu-249DU (analizu proveo Zvonko Jeras, dipl. ing. geol.)

Prema JELIĆU (1984), postoji korelacija između dubine zalijeganja i poroznosti gornjomiocenskih pješčenjaka u Savskoj i Dravskoj depresiji, pri čemu je za pješčenjake formacije Kloštar Ivanić određen koeficijent korelacije R=0,67 (što odgovara koeficijentu determinacije R^2=0,45), no pokušaj korelacije vrijednosti prosječne poroznosti s dubinom za pješčenjake Poljana nije dao zadovoljavajuće rezultate. Na slici 4.13 prikazan je dijagram poroznost-dubina u kojem su točkama predočene prosječne poroznosti izračunate za 20 bušotina povezane sa srednjom dubinom zalijeganja pješčenjaka Poljana. Regresijskom analizom podataka u programu Microsoft Excel, određeni su koeficijenti polinomske funkcije 2. reda koja najbolje opisuje zadani set podataka. Iz vrijednosti koeficijenta determinacije, vidljivo je da postoji slab temelj za takvu korelaciju. Razlog treba tražiti u već navedenim čimbenicima koji utječu na vrijednost poroznosti. Naime, osim stupnja kompakcije koji izravno ovisi o dubini zalijeganja, na vrijednost poroznosti utječu i uvjeti taloženja, cementacija i naknadno otapanje cementa (TADEJ et al., 1996).



Slika 4.13 – Dijagram ovisnosti vrijednosti prosječne poroznosti i prosječne dubine zalijeganja pješčenjaka

Moguće razlike u vrijednostima ukupne i efektivne poroznosti samo se uvjetno mogu smatrati problemom. Pri procjenama kapaciteta valjalo bi raspolagati s vrijednostima efektivne poroznosti, jer se kvantificira količina koja se može uskladištiti u međusobno povezanim porama unutar određenog obujma stijene, slično kao što se pri procjenama rezervi kvantificira količina fluida koja se nalazi u međusobno povezanim porama, odnosno ona

količina koju je moguće pridobiti crpljenjem. No, iako se analizom krivulja karotažnih mjerenja određuje vrijednost ukupne poroznosti, prema rezultatima analiza poroznosti na uzorcima jezgre, koji predstavljaju vrijednosti efektivne poroznosti, može se procijeniti u kolikoj mjeri vrijednost procijenjene ukupne poroznosti odstupa od izmjerene efektivne poroznosti. Ukoliko odstupanja nisu velika (do 10% ili čak 20%), mogu se koristiti vrijednosti ukupne poroznosti dobivene analizom krivulja zvučne, neutronske karotaže, karotaže gustoće ili elektrokarotaže, osobito ako su vrijednosti niže od vrijednosti poroznosti dobivenih laboratorijskim odredbama na uzorcima jezgre. Naime, kako je već spomenuto, procjene kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokim slanim vodonosnicima na regionalnoj razini opterećene su brojnim nesigurnostima, jer određivanje svakog od parametara potrebnih za izračun uključuje određene aproksimacije, te se mogu tolerirati i aproksimacije pri određivanju vrijednosti poroznosti. U slučaju da se vrijednosti poroznosti dobivene iz analize karotaže i iz mjerenja na uzorcima jezgre značajnije razlikuju, potrebno je uvesti korektivni faktor. On se može izračunati usporedbom vrijednosti poroznosti dobivenih iz karotaže i iz mjerenja na uzorcima jezgre za bušotine za koje postoji mogućnost obje odredbe. Takav faktor se zatim primjenjuje na vrijednosti poroznosti dobivene iz analize karotažnih mjerenja na čitavom području ili se primjenjuje više faktora, svaki u okolini bušotine za koju je definiran. Određivanje korektivnog faktora može biti problematično, jer treba ujednačiti dubinu intervala određenu prema bušaćim šipkama s onom prema karotažnim mjerenjima, a na većim dubinama ta razlika može iznositi i više od 3 m. Osim toga, poroznosti iz karotaže su praktički kontinuirani set različitih vrijednosti po dubini, a mjerenja na jezgrama imaju točno određenu dubinsku poziciju i samo jednu vrijednost koju je teško ispravno (precizno) dubinski locirati za usporedbu s rezultatima interpretacije karotažnih krivulja.

Zanimljivo je da izraz za procjenu kapaciteta u regionalnim dubokim vodonosnicima USDOE (2007) (izraz 4.11) uzima u obzir vrijednost ukupne poroznosti, dok je faktor redukcije za efektivnu poroznost uključen u koeficijent učinkovitosti skladištenja.

4.2.4.5. Procjena specifičnog kapaciteta uskladištenja

Nakon što su na opisani način dobiveni svi potrebni parametri: površina prostiranja Poljana pješčenjaka, efektivna debljina pješčenjaka, poroznost, te gustoća CO_2 u danim ležišnim uvjetima, pristupilo se procjeni specifičnog kapaciteta uskladištenja prema izrazu 4.11. Površina prostiranja dubokog slanog vodonosnika Poljana prekrivena je mrežom kvadrata površine 4 km^2 čija se središta nalaze unutar granica regionalnog vodonosnika. Ovi kvadrati predstavljaju baze blokova, kvadratnih prizmi, čija visina odgovara debljini dubokog

slanog vodonosnika, odnosno efektivnoj debljini pješčenjaka Poljana. Na taj način je izvršena diskretizacija prostora regionalnog slanog vodonosnika, što je omogućilo da se za svaki blok izračuna specifični kapacitet po km^2. Zbroj vrijednosti kapaciteta svih prizama predstavlja ukupni teoretski kapacitet uskladištenja ugljičnog dioksida dubokog regionalnog vodonosnika.

Veličina površine baze bloka od 4 km^2 odabrana je jer omogućuje dostatnu razinu detaljnosti. To je osobito važno u graničnim područjima. Osim toga, specifični kapacitet izračunat je na način da su parametri potrebni za izračun očitavani u točkama u središtima blokova. Dakle, prosječne vrijednost debljine, poroznosti i gustoće očitavane su s odgovarajućih karata u središtima blokova. S većim blokovima, primjerice površine baze 16 km^2, kolika je uzeta u diplomskom radu D. PEREŠINA (2011) koji se bavio izračunima kapaciteta iste jedinice, nije moguće na odgovarajući način „pokriti“ površinu dubokog regionalnog vodonosnika, a i vrijednost očitane u središtu većeg bloka mogu značajnije odstupati od prosjeka bloka, nego u slučaju manjeg bloka.

Važno je napomenuti da su vrijednosti prikazane na ovoj karti opterećene brojnim nesigurnostima koje su posljedica ograničenosti broja podataka i njihovog neravnomjernog prostornog rasporeda, kao i načina određivanja prosječnih vrijednosti parametara za blokove očitavanjem vrijednosti s karata u središtima blokova. Pri tome se najveće nesigurnosti odnose na procjene poroznosti i temperature, jer se one temelje na razmjerno malom broju podataka, te na korištenje prosječne vrijednosti dubine cijele jedinice kao prosječne vrijednosti dubine pješčenjačkih slojeva. Poseban problem predstavlja koeficijent učinkovitosti uskladištenja, čija se vrijednost, preuzeta od US DOE (2007), temelji na statističkim analizama koeficijenata učinkovitosti uskladištenja za vodonosnike u SAD-u i Kanadi. Također, dio nesigurnosti procijenjenih specifičnih kapaciteta proizlazi iz same diskretizacije prostora regionalnog vodonosnika, odnosno odabrane veličine i prostornog rasporeda blokova za izračun kapaciteta.

5. REZULTATI

Regionalnu procjenu kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida unutar jedne velike jedinice promjenljivih svojstava čiji slojevi zaliježu na različitim dubinama potrebno je provesti uz prostornu diskretizaciju i analizu prostorne promjenljivosti vrijednosti parametara o kojima ovisi kapacitet uskladištenja. Zbog toga se procjeni pristupilo postupkom sličnom onome koji se koristi pri procjeni zaliha u ležištima ugljikovodika ili procjeni kapaciteta skladišta ugljikovodika u određenom području. Rezultati regionalne analize svojstava koja utječu na procjenu teoretskog kapaciteta uskladištenja unutar stratigrafski i fizički definirane regionalne jedinice prikazani su grafički, odgovarajućim kartama.

Prostorna distribucija parametara na kojima se temelji procjena specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida prikazana je kartama izolinija, pri čemu su pojedine karte poslužile kao izvor podataka za izradu ostalih karata. Izuzetak je karta specifičnog kapaciteta, na kojoj je područje dubokog slanog vodonosnika prikazano nizom blokova s različitim specifičnim kapacitetom uskladištenja ugljičnog dioksida, te shematski korelacijski profili nastali korelacijom elektrokarotažnih dijagrama. Karte su konstruirane jednostavnim interpolacijskim metodama korištenjem računalnog programa Petrel™ tvrtke Schlumberger, a naknadno su dorađene u programu CorelDraw™.

Pri izradi karata, kao osnovni izvor podataka korišteni su konvencionalni elektrokarotažni dijagrami (spontani potencijal, SP i prividna električna otpornost, Ra) istraživačkih bušotina u zapadnom dijelu Savske depresije, dopunjeni manjim brojem dijagrama proizvodnih bušotina. Pri sistematizaciji i pripremi, odnosno stvaranju baze podataka, korišten je računalni program Excel™.

Neravnomjeran raspored bušotina na istraživanom području, odnosno značajno veća gustoća bušotina u područjima naftnih i plinskih polja u odnosu na područja između polja (engl. *data clustering*) pokazao se otežavajućim čimbenikom pri analizi podataka. Kako bi se izbjegli nepoželjni učinci ovakve neujednačene gustoće ulaznih podataka, iz baze su uklonjene neke od bušotina s polja. Osim toga, izuzeti su i svi nepotpuni i nesigurni podatci, te je od prvotne baze podataka koja je sadržavala ukupno 142 bušotine taj broj reduciran na 106 bušotina na temelju kojih su konstruirane karte i shematski korelacijski profili. Pozicije bušotina, kao i trase shematskih korelacijskih profila prikazane su na karti lokacija (prilog 1).

Većina karata konstruirana je korištenjem algoritma *convergent interpolation*. Kod ove metode prema postojećim podatcima isprva se postavlja osnovna mreža (engl. *grid*) koja se zatim kroz niz iteracija postupno progušćuje razvojem u Taylorov red, uz dodatno

izglađivanje korištenjem Briggsove biharmonijske funkcije, odnosno funkcije minimalne zakrivljenosti (BRIGGS, 1974). Algoritam je odabran jer se dobro prilagođava podatcima, bez obzira na gustoću. Još jedna prednost je što karte u ekstrapoliranim područjima zadržavaju trend, odnosno ne pokazuju anomalije česte pri korištenju drugih interpolacijskih algoritama. Ovo je bilo osobito važno pri konstrukciji karata koje su temeljene na razmjerno malom broju ulaznih podataka.

5.1. Shematski korelacijski profili kroz regionalni duboki vodonosnik Poljana

Shematski korelacijski profili (prilozi 2-5) konstruirani su u svrhu zornijeg prikaza promjena debljine i građe pješčenjaka dubokog slanog vodonosnika, kao i zornijeg prikaza promjene debljine pokrovnih stijena. Trase profila prikazane su na karti lokacija (prilog 1).

Trasa shematskog korelacijskog profila A-B (prilog 2) postavljena je pravcem SZ-JI, odnosno paralelno s pravcem transporta taložnog materijala, kako bi zahvatila presjek pješčenjaka u središnjem dijelu depresije. Na profilu se uočava promjena debljine pješčenjačkih tijela koja predstavljaju duboki slani vodonosnik, pri čemu je najmanja debljina zabilježena u bušotini Gl-1 u SZ dijelu istraživanog područja, a najveća u bušotini Je-2 u njegovom središnjem dijelu. Najmanje debljine pokrovnih stijena zabilježene su u istim bušotinama. Za bušotinu Je-2, takva situacija je posve očekivana i objašnjiva taloženjem debelih pješčenjačkih tijela u podvodnim udubljenjima u središnjem dijelu depresije, uz smanjeni donos sitnozrnastog sedimenta. Reducirane debljine pješčenjaka, ali i pokrovnih stijena u bušotini Gl-1 vjerojatno su povezane sa značajno manjom dubinom ovog područja, kao i blizinom izvorišta taložnog materijala. Naime, prema SAFTIĆU (1998), taložni je materijal u Savsku depresiju transportiran s Medvedničko-moslavačkog praga. U takvim uvjetima logično je očekivati smanjene debljine sedimenata.

Trase poprečnih shematskih korelacijskih profila (prilozi 3, 4 i 5) postavljene su poprečno na pružanje jedinice, tako da prikazuju povećanu debljinu dubokog slanog vodonosnika u bušotinama smještenima približno duž središnje osi depresije, te smanjenje debljine idući prema rubovima, kao i pojavu lateralnih lapora. Najveća debljina pješčenjaka uočava se u bušotinama na profilu E-F (prilog 4) koji prolazi središnjim dijelom istraživanog područja, dok se na profilu G-H koji prolazi južnim dijelom istraživanog područja uočava sužavanje prostora taloženja pješčenjaka, pa se u krajnjim bušotinama MV-2 i Hra-2 pješčenjaci Poljana niti ne nalaze (prilog 5).

5.2. Procjena debljine regionalnog izolatora

Karta debljine regionalnog izolatora (prilog 6) prikazuje prostorni raspored debljina nepropusnih naslaga koje čine regionalni izolator. Prikazane izolinije su zapravo izohore, jer je karta konstruirana prema podatcima iz bušotina. Vrijednosti su dobivene interpretacijom rezultata geofizičkih mjerenja u bušotinama, odnosno utvrđivanjem pozicija krovinske i podinske plohe na temelju otklona krivulje spontanog potencijala.

Kao što je objašnjeno u poglavlju 4, izdvojeni regionalni izolator predstavlja sloj lapora između krovine najplićeg sloja pješčenjaka Poljana i podine najdubljeg sloja pješčenjaka unutar Graberskog člana, ili podinske granice najdubljeg sloja pješčenjaka Bregi. Tamo gdje izostaju i Poljana i Bregi pješčenjaci, regionalni izolator obuhvaća plići dio intervala lapora Kloštar-Ivanić te „Ključni lapor“, s podinskom granicom postavljenom na dubini EK-markera *Rv*, a krovinskom na kontaktu s podinskom plohom najdubljeg sloja pješčenjaka člana Ježevo formacije Široko Polje (slika 4.8).

Regionalni izolator, kao što je razvidno na karti (prilog 6), najveće debljine doseže u sjeverozapadnom i jugoistočnom dijelu istraživanog područja, odnosno na mjestima gdje pješčenjaci dubokog slanog vodonosnika istanjuju i isklinjavaju, što se može uočiti usporedbom s kartom efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika Poljana (prilog 8). Na sjeverozapadu se najveće debljine izolatora uočavaju na području Resnika (Re-1 – 294 m, Re-2 – 374 m), zatim na području Sesveta, gdje je debljina veća od 250 m (Sv-1 – 262 m, Sv-2 – 276 m), a nešto manje, ali još uvijek značajne debljine određene su na području Dubrave (D-1 – 174 m, D-2 – 209 m). U jugoistočnom dijelu, najveća debljina izolatora zabilježena je na području Vlahiničke (Vl-2), gdje iznosi 238 m, te na istočnim bušotinama polja Okoli, gdje doseže i preko 200 m (Ok-2DU – 205 m, Ok-3 – 200 m), te na području Vezišća, gdje je uglavnom veća od 150 m (Vz-1 – 205 m, Vz-2 – 176, Vz-3 – 181 m, Vz-4 – 151 m, Vz-6 – 148 m). Značajne debljine, veće od 150 m, određene su i u bušotinama na području Kloštra Ivanića (Klo-60 – 168 m, Klo-64 -171 m, Klo-75 – 199 m) i Ivanić Grada (Iva-1DU – 209 m, Iva-35 – 173 m, Iva-37 – 205 m).

Debljine izolatora značajno su reducirane u središnjem i sjeveroistočnom dijelu istraživanog područja. Najmanja debljina određena je u području Rugvice, gdje iznosi manje od 20 m (Ru-1 i Ru-2 – 18 m, Ru-3 – 20 m), na području Obedišća (Obe-1 – 22 m, Obe-2 – 20 m), Ježeva (Je-6 – 28 m), Duge Grede (DG-2 – 29 m), te na sjeveroistoku, na području Lupoglava (LD-1 – 29 m, Lup-4 – 25 m, Lup-6 – 24 m i Lup-8 – 20 m) i u bušotinama na

dijelu polja Kloštar Ivanić (Klo-1 – 24 m, Klo-3 – 26 m, Klo-25 – 21 m), te na jugu, uz lokalitet Gospođice (Gos-1 – 28 m, Gos-2 – 25 m i Gos-3 – 26 m).

5.3. Karta relativne dubine krovine dubokog slanog vodonosnika Poljana

Za potrebe izrade karte krovinska granica regionalnog dubokog slanog vodonosnika aproksimirana je s elektrokarotažnim markerom *Rv* koji se nalazi u krovini pješčenjaka Poljana formacije Kloštar Ivanić (slika 4.9), iako je za većinu bušotina moguće odrediti dubinsku poziciju krovinske plohe najplićeg sloja pješčenjaka Poljana. To je učinjeno prvenstveno zbog mogućnosti praćenja EK-markera *Rv* izvan područja prostiranja regionalnog dubokog slanog vodonosnika, čime je poboljšano utvrđivanje vrijednosti dubine u rubnim područjima. Dakle, karta dubine do krovine regionalnog dubokog vodonosnika (prilog 7) prikazuje linije jednakih, relativnih dubina do EK markera *Rv*, tj. dubinu mjerenu od ušća bušotine pa do EK markera *Rv*.

Dubine poprimaju najveće vrijednosti, približno 2000 m, u središnjem dijelu istraživanog područja, odnosno u najdubljim dijelovima depresije. To su područja uz bušotine Odra (Od-1 – 1973), Rugvica (Ru-1 – 1963 m, Ru-2 – 1977 m), Oborovo (Obo-1 – 1969 m, Obo-2 – 1958 m), Preseka (Prs-1 – 1976 m) i Prečno (Pč-1 – 1947 m, Pč-2 – 1943 m). Ova zona dubinskog maksimuma nastavlja se i u jugoistočnom dijelu istraživanog područja, pa su i kod lokaliteta Gospođice vrijednosti dubine veće od 1900 m (Gos-1 – 1968 m, Gos-2 – 1929 m, Gos-3 – 1902 m).

Izolinija dubine 800 m koja predstavlja graničnu dubinu za skladištenje nadkritičnog CO_2, odnosno dubinu na kojoj su postignuti uvjeti tlaka i temperature pogodni za skladištenje CO_2 u nadkritičnom stanju označena je plavom bojom. U zapadnom dijelu Savske depresije, duboki slani vodonosnik zaliježe preplitko samo u sjevernom dijelu, u području Štakorovca (Št-3). Također, granična izolinija od 800 m prolazi uz istočni rub polja Kloštar, gdje je u bušotini Klo-25 zabilježena je vrijednost dubine od 826 m.

5.4. Karta efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika Poljana

Efektivna debljina dubokog slanog vodonosnika Poljana određena je interpretacijom elektrokarotažnih dijagrama, kao ukupna debljina svih slojeva pješčenjaka Poljana između EK-markera *Rv* i *z'*, odnosno kao zbroj debljina svih propusnih slojeva između navedenih EK-markera.

Pri izradi karte efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika Poljana (prilog 8) korišten je algoritam *kriging interpolation*, s orijentacijom veće osi elipsoida pretraživanja pravcem 135°-315°, uz omjer veće i manje osi od 1,5. Ovi su parametri preuzeti iz disertacije SAFTIĆA (1998) u kojoj su ovi odnosi prostorne promjenljivosti istog parametra određeni na većem broju bušotina. Veća os elipsoida pretraživanja postavljena je pravcem SZ-JI s obzirom da se donos taložnog materijala generalno odvijao iz smjera sjeverozapada prema jugoistoku (ŠIMON, 1980; SAFTIĆ, 1998).

Najveće efektivne debljine uočavaju se približno duž središnje osi depresije, pri čemu su vrijednosti veće od 150 m određene u bušotinama na području Rugvice (Ru-1 – 174 m, Ru-2 – 198 m, Ru-3 – 158 m), Oborova (Obo-1 – 174 m i Obo-2 – 163 m), u bušotini Preseka-1 (Prs-1 – 182 m) i Gospođice-1 (Gos-1 – 180 m), te Ivanić-12 (Iva-12 – 163 m).

Pješčenjaci isklinjavaju prema rubovima depresije, pa se ne nalaze zapadno od linije Resnik-Lekenik-Martinska Ves. Linija isklinjenja je u zapadnom području korigirana prema regionalnoj litostratigrafskoj karti jedinice Poljana pješčenjaci (ČUVALO & ZAHARIEV, 1988*), zbog nedostatka istraživačkih bušotina, odnosno podataka koji bi omogućili sigurnije praćenje isklinjavanja pješčenjaka na tom prostoru. Linija isklinjenja proteže se i uz sjeveroistočni rub istraživanog područja, a pješčenjaci nisu nabušeni bušotinama na području Vrbovca, u južnom dijelu polja Kloštar, u dijelu polja Ivanić i Okoli, te u bušotinama uz lokalitete Johovec, Novoselec i Vidrenjak. Debljina pješčenjaka značajno je reducirana i u sjevernom dijelu istraživanog područja, gdje iznosi manje od 30 m, što je određeno u bušotinama Sesvete-2 (Sv-2 – 27 m), Dubrava-1 (D-1 – 8 m), Cerje-2 (Ce-2 – 10 m), Glavničica-1 (Gl-1 – 25 m), Štakorovec-1 Jug (Št-1JU – 26 m) i Štakorovec-2, (Št-2 – 24 m).

Ocrtane granice regionalnog dubokog slanog vodonosnika ne sastoje se samo od linije isklinjenja pješčenjaka Poljana (zelena linija) nego i od granične dubine za uskladištenje CO_2 u nadkritičnom stanju (linija 800 m s priloga 7 – karte relativne dubine krovine regionalnog vodonosnika Poljana, označena plavom bojom) te od granice istraživanog područja na jugu, odnosno jugoistoku koja ne predstavlja prirodnu granicu, već je odabrana kako bi se ograničilo područje procjene kapaciteta (označena crnom bojom).

Kako je ova karta jedan od izvora podataka za izračun kapaciteta uskladištenja CO_2, na njoj su ucrtani i numerirani blokovi u čijim su središtima očitane vrijednosti efektivne debljine za numeričku procjenu kapaciteta.

5.5. Karta srednje dubine dubokog slanog vodonosnika Poljana

Kao što je već spomenuto, pješčenjaci Poljana nalaze se unutar intervala omeđenog EK-markerima *Rv* i *z'* te srednja vrijednost dubine dubokog slanog vodonosnika zapravo predstavlja dubinu do sredine intervala između EK-markera *Rv* i *z'*. Tako definirana dubina mogla se odrediti i za bušotine koje se nalaze izvan područja prostiranja pješčenjaka, čime je proširen prostorni raspored ulaznih podataka, što je omogućilo procjenu dubine u rubnim dijelovima dubokog slanog vodonosnika (prilog 9).

Na karti se uočava da pješčenjaci Poljana najdublje zaliježu u središnjem i južnom dijelu istraživanog područja. Očekivano, karta je usporediva s kartom relativne dubine do EK-markera *Rv* (prilog 7). U središnjem dijelu, vrijednosti dubine veće su od 2000 m, a duboki slani vodonosnik najdublje zaliježe kod bušotina Rugvica (Ru-1 – 2111 m, Ru-2 – 2130 m, Ru-3 – 2013 m), Oborovo (Obo-1 – 2090 m, Obo-2 – 2071 m), Preseka (Prs-1 – 2099 m) i Prečno (Pč-1 – 2048 m, Pč-2 – 2046 m), te dalje prema jugoistoku, kod bušotine Gospođice-1 (Gos-1 – 2089 m) i na području polja Okoli (Ok-5 – 2000 m, Ok-2DU – 2118 m). Produbljivanje depresije nastavlja se dalje prema jugoistoku, na što ukazuje srednja dubina pješčenjaka Poljana od 2246 m zabilježena u bušotini Vlahinička-2 (Vl-2).

Zona minimuma dubine slanog vodonosnika proteže se sjevernim i istočnim dijelom istraživanog područja. Dubine manje od 1000 m zabilježene su u području Sesveta (Sv-2 – 983 m), Cerja (Ce-2 – 989 m), Dugog Sela (Gl-1 – 914 m, Gl-5 – 929 m, Gl-7 – 971 m) i Brckovljana (Bi- 1 – 981 m), te u bušotinama na polju Kloštar (Klo- 1 – 988 m, Klo- 25 – 915 m).

5.6. Karta tlaka na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana

Vrijednosti tlaka izračunate su s obzirom na srednju dubinu dubokog slanog vodonosnika Poljana, pretpostavljajući hidrostatski gradijent tlaka. Ta pretpostavka temelji se

na podatcima o tlakovima u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnog dijela Savske depresije sadržanim u geološkim izvještajima (v. pogl. 4).

Pretpostavljajući stalan gradijent, vrijednost ležišnog tlaka mijenja se ovisno o dubini zalijeganja pješčenjaka. Stoga su na karti tlakova (prilog 10) područja maksimuma tlakova vezana za središnji, najdublji dio depresije gdje iznose više od 210 bara. Vezane su uz lokalitete Rugvica (Ru-1 – 211 bar, Ru-2 – 213 bar) i Okoli (Ok-2DU – 212 bar). Vrijednosti tlakova više od 200 bara procijenjene su na području Oborova (Obo-1 – 209 bar, Obo-2 – 207 bar), te za bušotine Rugvica-3 (Ru-3 – 201 bar), Preseka-1 (Prs-1 – 210 bar) i Gospođice-1 (Gos-1 – 209 bar), kao i za neke od bušotina polja Okoli (Ok-2DU – 212 bar, Ok-5 – 200 bar). Na temelju vrijednosti od čak 224,6 bara procijenjenoj za bušotinu Vlahinička-2 (Vl-2), jugoistočno od granice procjene kapacitete uskladištenja, može se zaključiti da vrijednosti tlakova rastu dalje prema jugoistoku, prateći produbljavanje Savske depresije u njenom središnjem dijelu.

Najniže vrijednosti tlakova unutar granica dubokog slanog vodonosnika Poljana, niže od 100 bara, uočavaju se u sjevernom dijelu, u području Sesveta (Sv-2 – 98 bar), Cerja (Ce-2 – 99 bar), Dugog Sela (Gl-1 – 91 bar, Gl-5 – 93 bar, Gl-7 – 97 bar) i Brckovljana (Bi- 1 – 98 bar), te u istočnom dijelu dubokog slanog vodonosnika, u bušotinama na polju Kloštar (Klo- 1 – 99 bar, Klo-25 – 92 bar). Izobara s vrijednosti 80 bara poklapa se s izolinijom vrijednosti 800 m na karti srednje dubine dubokog slanog vodonosnika Poljana (prilog 9). Osim izobara, karta prikazuje i granicu dubokog slanog vodonosnika Poljana.

5.7. Procjene temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana

Kao i vrijednosti tlaka, i vrijednosti temperature imaju značajnu ulogu u procjenama kapaciteta, jer, osim o tlaku, gustoća ugljičnog dioksida u ležišnim uvjetima ovisi i o vrijednosti temperature. Uz povišene vrijednosti temperaturnog gradijenta u Panonskom bazenu, koji u Hrvatskom dijelu, prema JELIĆU et al. (1996), uglavnom iznosi više od 4°C/100 m, kritična vrijednost temperature od 31°C dostiže se na dubini od približno 500 m, pa u tom smislu temperatura nije ograničavajući parametar pri definiranju granične dubine dubokog slanog vodonosnika.

5.7.1. Karta termičkog gradijenta u zapadnom dijelu Savske depresije

Vrijednosti termičkih gradijenata izračunate su na temelju statičkih temperatura određenih iz podataka o maksimalnoj izmjerenoj temperaturi na dnu bušotine *(*engl. *BHT-bottom hole temperature)* za 17 bušotina, pretpostavljajući stalan gradijent, odnosno linearan porast temperature s dubinom (v. pogl. 4).

Vrijednosti termičkih gradijenata kreću se od 3,39 do 4,89°C/100m. Pri tome se najniže vrijednosti nalaze u sjeverozapadnom i jugoistočnom dijelu istraživanog područja, gdje je određena vrijednost niža od 4°C/100m (3,39°C/100m u bušotini D-2, 3,73 °C/100m u Ru-3, te 3,58°C/100m u bušotini Ok-2DU). Najviše vrijednosti, veće od 4,5°C/100m, nalaze se u sjevernom i istočnom dijelu istraživanog područja (4,56°C/100m u bušotini DS-1IS, 4,66°C/100m u Št-1JU i 4,89°C/100m u Klo-3).

Prostorna varijabilnost termičkog gradijenta prikazana kartom termičkog gradijenta u zapadnom dijelu Savske depresije (prilog 11), temelji se na malom broju ulaznih podataka, višestruko manjem od onoga koji je korišten za određivanje varijabilnosti većine drugih parametara, što rezultira smanjenom pouzdanošću ove karte. Za kvalitetniju odredbu prostorne varijabilnosti ovog parametra potreban je značajno veći broj podataka.

5.7.2. Karta temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana

Na karti temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana (prilog 12), uočava se da su najviše vrijednosti temperatura, više od 90°C, procijenjene u središnjim dijelovima istraživanog područja, uz lokalitete Oborovo (Obo-1 – 100°C, Obo-2 – 100°C), Duga Greda (DG-1 – 96°C), Prečno (Pč-1 – 93°C, Pč-2 – 93°C) i Gospođice (Gos-1 – 101°C, Gos-2 – 100°C, Gos-3 – 98°C), te u bušotinama Ravneš-1 (Rv-1 – 94°C) i Ivanić-12 (Iva-12– 91°C) te Žutica-72 (Žu-72 – 96°C).

Najniže vrijednosti temperature, niže od 50°C, procijenjene su u sjevernom i jugoistočnom području, izvan granica dubokog slanog vodonosnika. Za sam vodonosnik, najniže vrijednosti temperature uočavaju se u području gdje pješčenjaci zaliježu na najmanjim dubinama, a to je u sjevernom dijelu istraživanog područja, gdje su vrijednosti niže od 60°C procijenjene na području Sesveta (Sv-1 – 48°C, Sv-2 – 42°C), Dubrave (D-1 – 48°C, D-2 – 58°C), Cerja (Ce-1 – 53°C, Ce-2 – 49°C), Dugog Sela (Gl-5 – 50°C, Gl-7 – 51°C) i

Brckovljana (Bi-1 – 58°C). Uz izoterme je na karti označena i granica regionalnog dubokog slanog vodonosnika.

5.8. Karta gustoće ugljičnog dioksida na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana

Karta gustoće ugljičnog dioksida (prilog 13) prikazuje linije jednakih vrijednosti gustoća (izopikne) ugljičnog dioksida u uvjetima tlaka i temperature procijenjenima na prosječnoj dubini zalijeganja dubokog slanog vodonosnika Poljana. Kao i za karte tlaka i temperature, gustoća ugljičnog dioksida na srednjoj dubini intervala omeđenog EK-markerima *Rv* i *z'* procijenjena je i u području u kojem pješčenjaci nisu taloženi, kako bi se izbjegle anomalije uslijed nedostatka podataka u rubnim područjima procjene, odnosno kako bi se izbjegla nesigurna ekstrapolacija.

Izopikne najvećih vrijednosti općenito se nalaze u području gdje pješčenjaci Poljana zaliježu na najvećim dubinama, odnosno u područjima gdje su procijenjene najveće vrijednosti tlaka, no i tamo gdje je procijenjena niža vrijednost temperaturnog gradijenta. Vrijednost gustoće doseže maksimum od 655 kg/m^3 kod lokaliteta Vlahinička (Vl-2) na jugoistoku, izvan područja procjene kapaciteta. Maksimum unutar područja procjene kapaciteta zabilježen je u bušotini Sesvete-1 (Sv-1), gdje vrijednost gustoće iznosi 625 kg/m^3, što je posljedica razmjerno niže temperature, uslijed sniženog temperaturnog gradijenta u tom području. Visoke vrijednosti gustoće, veće od 550 kg/m^3, procijenjene su za bušotine Sesvete-2 (Sv-2 – 575 kg/m^3) i Dubrava-2 (D-2 – 570 kg/m^3), te za područje Rugvice (Ru-1 – 575 kg/m^3, Ru-2 – 600 kg/m^3, Ru-3 – 560 kg/m^3) i Odre (Od-1 – 570 kg/m^3). Najniže vrijednosti gustoća procijenjene su u sjevernom dijelu istraživanog područja, uz lokalitet Štakorovec, sjeverno od granice dubokog slanog vodonosnika, gdje je procijenjena gustoća ugljičnog dioksida manja od 150 kg/m^3 (Št-2 – 140 kg/m^3, Št-3 – 135 kg/m^3, Št-4 – 135 kg/m^3). Unutar samog dubokog slanog vodonosnika niske vrijednosti gustoće procijenjene su za bušotine Brckovljani-1 (Bi-1 – 280 kg/m^3) i Kloštar-1 (Klo-1 – 280 kg/m^3).

Kako je gustoća ugljičnog dioksida ulazni parametar za izračun specifičnog kapaciteta uskladištenja CO_2, na karti su ucrtani i blokovi za procjenu kapaciteta uskladištenja u čijim su središtima očitane vrijednosti za izračun.

5.9. Karta prosječne poroznosti pješčenjaka dubokog slanog vodonosnika Poljana

Karta poroznosti pješčenjaka dubokog slanog vodonosnika (prilog 14) konstruirana je na temelju prosječnih vrijednosti poroznosti izračunatih za 20 bušotina za koje su provedene analize, odnosno kvantitativne interpretacije krivulja karotažnih mjerenja (v. pog. 4).

Prema karti (prilog 14), vrijednost prosječne poroznosti pješčenjaka dubokog slanog vodonosnika značajno varira, od 0% uz liniju isklinjenja na zapadu i jugu, te na istoku, do maksimuma od 21%, koliko je procijenjeno u sjevernom dijelu.

Najveće vrijednosti poroznosti, veće od 15%, nalaze se u središnjem dijelu istraživanog područja, uz lokalitete Dubrava (D-2 – 21%), Banje Selo (BS-1 – 21%), Lupoglav (Lup-8 – 17%), Prečec (Pre-2 – 19%), Ježevo (Je-1DU – 16%), Oborovo (Obo-1 – 17%), Črnec (Čr-1 – 17%), Ravneš (Rv-1 – 18%) i Žutica (Žu-164 – 16%).

5.10. Karta specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida za duboki slani vodonosnik Poljana

Karta specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokom slanom vodonosniku Poljana (prilog 15) prikazuje prostorni raspored kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida na području zapadnog dijela Savske depresije. Konstruirana je na temelju izračuna specifičnog kapaciteta za 178 kvardatnih blokova. Pri tom su parametri potrebni za izračun (prosječne vrijednosti debljine, gustoće i poroznosti) očitavani s odgovarajućih karata (prilozi 8, 13 i 14) u točkama u središtima blokova. Vrijednosti parametara i izračunati specifični kapaciteti u pojedinim blokovima nalaze se u tablici u Dodatku.

Prostorna promjena vrijednosti specifičnog kapaciteta uskladištenja prikazana je različito obojanim blokovima, a boja bloka označava unutar kojeg raspona se kreće procijenjeni specifični kapacitet. Crvenom bojom označeni su blokovi sa specifičnim kapacitetom uskladištenja manjim od 50.000 t/km^2; narančasta boja blokova označava specifični kapacitet uskladištenja između 50.000 i 100.000 t/km^2; žuta boja vrijednost specifičnog kapaciteta između 100.000 i 150.000 t/km^2; svijetlozelena boja kapacitet uskladištenja između 150.000 i 200.000 t/km^2; plava boja označava vrijednost specifičnog kapaciteta između 200.000 i 250.000 t/km^2; tamnozelena boja kapacitet uskladištenja veći od 250.000 t/km^2.

Na karti se uočava tamnozelenom bojom označeno područje maksimuma uskladištenja u središnjem dijelu dubokog slanog vodonosnika, oko lokaliteta Rugvica (Ru-1, -2) i Preseka (Prs-1), gdje su vrijednosti čak više od 300.000 t/km^2, te u području između ovih lokaliteta. Značajni specifični kapaciteti uskladištenja, veći od 200.000 t/km², procijenjeni su u području istočno i jugoistočno od lokaliteta Oborovo (Obo-1, Obo-2), kao i za jedan blok uz lokalitet Gospođice (blok 165). Područje povećanog specifičnog kapaciteta (većeg od 150.000 t/km²) uočava se u području između Oborova i Gospođica, kao i u sjeveroistočnom dijelu, uz lokalitet Andrilovec (An-1). Kapaciteti manji od 100.000 t/km², kao i oni manji od 50.000 t/km² procijenjeni su uz granice regionalnog dubokog slanog vodonosnika.

Osim parametara za izračun specifičnog kapaciteta i specifičnih kapaciteta za svaki pojedini blok, u tablici u Dodatku dani su i teoretski kapaciteti za svaki blok. Ukupna vrijednost teoretskog kapaciteta dubokog slanog vodonosnika Poljana procijenjena je na približno 63,5 Mt, što predstavlja masu CO_2 koju je teoretski moguće uskladištiti unutar 2% pornog prostora prisutnoga u pješčenjacima Poljana.

6. DISKUSIJA

U sadašnjoj fazi istraživanja postoje još brojna općenita pitanja vezana za sam pristup procjeni kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokim slanim vodonosnicima, kao i specifična pitanja koja su se javila pri primjeni predložene metode na odabranom području istraživanja.

Statičke procjene kapaciteta opterećene su brojnim pogreškama koje su rezultat pokušaja opisivanja dinamičkih procesa pristupom koji pretpostavlja nepromjenjivost inicijalnih uvjeta. Naime, skladištenje ugljičnog dioksida ostvaruje se utiskivanjem plina u nadkritičnom stanju u podzemlje, što dovodi do neprestanih promjena uvjeta tlaka i temperature u ležištu u koje se vrši utiskivanje, te posljedično i do promjene gustoće utisnutog fluida, kao i zasićenja ležišta utisnutim plinom. Iako su promjene najdramatičnije u fazi utiskivanja, prestanak utiskivanja ne označava kraj promjena. Migracija plina kroz vodonosnik koja se odvija i po prestanku utiskivanja, kao i reakcije otapanja utisnutog plina u slojnoj vodi, uvjetuju promjene stanja tlaka koje su sporije u odnosu na prethodnu fazu, no nisu zanemarive.

Dakle, geološko skladištenje ugljičnog dioksida ostvaruje se paralelnim djelovanjem niza dinamičnih procesa koji se odvijaju različitim brzinama. Zašto se onda kapacitet procjenjuje statičkom volumetrijskom metodom? Taj je pristup očiti konceptualni nonsens. Ili ipak nije?

Osim volumetrijskom metodom, koja zanemaruje činjenicu da će utiskivanjem fluida u ležište, zbog stišljivosti pora i vode prisutne u njima, uslijed povećanja tlaka, doći do povećanja pornog prostora raspoloživog za utiskivanje plina, kapacitet uskladištenja ugljičnoga dioksida u dubokim slanim vodonosnicima na regionalnoj razini može se procjenjivati metodom koja uzima u obzir kompresibilnost pora i fluida prisutnog u porama, uz pretpostavku porasta tlaka do nekog graničnog tlaka koji bi još omogućavao učinkovitost pokrovnih stijena u sprječavanju migracije ugljičnog dioksida izvan podzemnog skladišta. Dok je ovakav pristup primjenjiv pri procjenama kapaciteta za geološko uskladištenje ugljičnog dioksida u iscrpljenim naftnim i plinskim ležištima, kada se granični tlak može izjednačiti s inicijalnim tlakom u ležištu, a često su poznate i vrijednosti kompresibilnosti ležišnih stijena i slojne vode, primjena ovog pristupa za procjene kapaciteta uskladištenja u regionalnim dubokim slanim vodonosnicima ima značajne nedostatke koji se prvenstveno odnose na određivanje maksimalno dopustivog porasta tlaka u vodonosniku. Naime, za

određivanje ovog tlaka potrebna su laboratorijska mjerenja na većem broju uzoraka, što često nije moguće provesti u ranoj fazi istraživanja potencijala za geološko skladištenje ugljičnog dioksida u određenom području. Osim toga, treba imati na umu da porast tlaka u vodonosniku velikih dimenzija uslijed utiskivanja fluida ne bi bio postupan i tlak se ne bi ravnomjerno prenosio u prostor oko utisnih bušotina, već bi značajno porastao u zoni utiskivanja, dok bi dijelovi vodonosnika udaljeniji od utisnih bušotina bili zahvaćeni tek odrazima povećanja tlaka. U sklopu projekta EU GeoCapacity (EU GEOCAPACITY, 2009), za izračun kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u regionalnim dubokim slanim vodonosnicima na temelju izraza koji uzima u obzir promjene tlaka i kompresibilnost stijena i fluida, uzeti su maksimalni porasti od 10% u odnosu na inicijalni tlak vodonosnika. Dakle, pretpostavka je da bi se, uslijed utiskivanja ugljičnoga dioksida, tlak unutar čitavog vodonosnika podigao za 10% u odnosu na početni tlak. Bilo bi potrebno izuzetno dugo vrijeme s malim obrocima utiskivanja na velikom broju utisnih bušotina kako bi se ostvario takav porast. Problem ovog pristupa je i čest nedostatak podataka o kompresibilnosti pora za pojedine stijene (vrijednosti mogu varirati više od reda veličine za stijene sličnog litološkog sastava, NEWMAN, 1973), kao i nedostatak podataka o kompresibilnosti fluida (iako se vrijednost kompresibilnosti slojne vode može procijeniti ukoliko su poznati uvjeti tlaka i temperature, te vrijednost saliniteta vode).

Dinamičke metode za procjenu kapaciteta uskladištenja najčešće uključuju numeričko modeliranje procesa skladištenja, odnosno modeliranje širenja „oblaka“ slobodnog CO_2 (engl. *CO_2 plume*) u podzemnom skladištu tijekom utiskivanja i po utiskivanju (BACHU et al., 2007) (v. pogl. 4). Numeričkim simulacijama trebali bi se predvidjeti lokalni ili regionalni porasti tlakova u ležištu, koji ovise o svojstvima ležišta, o diskontinuitetima unutar ležišta, te o granicama između promatranog ležišta i okolnih stijena.

Problem ovog pristupa je što je teško primjenjiv u ranoj fazi evaluacije potencijala nekog područja za geološko skladištenje ugljičnog dioksida, jer je za konstrukciju vjerodostojnog/reprezentativnog modela nužan velik broj podataka, koji često nedostaju, posebice ukoliko se radi o velikom području istraživanja. Zato se numeričko modeliranje uglavnom provodi u stadiju procjene prikladnosti neke zamke za geološko skladištenje ugljičnog dioksida, kada je moguća konstrukcija detaljnog geološkog modela, a poznate su i petrofizikalne značajke kolektorskih, ali i pokrovnih stijena (poroznost, vertikalna i horizontalna propusnost, relativna propusnost stijena za CO_2 i za slojnu vodu, kapilarni tlakovi).

Regionalne procjene su stoga zapravo usmjerene na procjene mogućnosti da se unutar nekog područja nalaze povoljne zamke koje bi eventualno mogle biti pretvorene u podzemna skladišta ugljičnog dioksida; pouzdanija kvantifikacija kapaciteta u ovom stadiju uglavnom nije moguća. Dakle, njima se procjenjuje potencijal, a vrijednosti procijenjenih kapaciteta uglavnom su posve teoretske prirode. Iznimku predstavlja pristup regionalnim procjenama kakav predlažu BACHU et al. (2007), a koji za statičko uzamčivanje u strukturnim i stratigrafskim zamkama pretpostavlja zbrajanje kapaciteta u pojedinim zamkama prisutnima unutar depresije, dijela bazena ili bazena. Odnosno, radi se o zbrajanju kapaciteta dobivenih lokalnim procjenama, što je još uvijek praktički nemoguće provesti za većinu sedimentnih bazena u svijetu.

Drugo pitanje koje se nameće jest: zašto su korišteni isključivo bušotinski podatci kada su dubinske karte konstruirane samo na temelju bušotina nužno preopćenite u odnosu na stvarnu građu podzemlja? Za to bi trebalo koristiti i refleksijsku seizmiku.

Interpretaciju velikog broja seizmičkih profila s ciljem boljeg definiranja građe pješčenjačkih slojeva i potvrđivanja kontinuiranosti regionalnog izolatora nije bilo moguće provesti u prvoj fazi, zbog veličine područja istraživanja, no sljedeća faza bi svakako trebala uključivati i interpretaciju podataka seizmičkih istraživanja.

Geološko uskladištenje ugljičnog dioksida moguće je izvesti, prema radu BENTHAM & KIRBY (2005) (v. pogl. 4), i u vodonosnicima bez prisutnih značajnih strukturnih i stratigrafskih zamki, jer će se CO_2 nakupljati kao izdvojena faza unutar blago izbočenih područja u krovini vodonosnika. Utsira pješčenjak – skladišni objekt prvog i najznačajnijeg projekta utiskivanja ugljičnog dioksida na polju Sleipner u Sjevernom moru upravo je takav primjer skladištenja. No, valja naglasiti da, unatoč pilot-projektu, skladištenje utiskivanjem u veliki vodonosnik bez prisutnih većih zamki praktički neće biti izvedivo. Naime, prema Direktivi 2009/31/EC Europskog parlamenta i Vijeća o geološkom skladištenju CO_2 (http://eur-lex.europa.eu), operator je dužan tijekom i nakon utiskivanja vršiti praćenje (engl. *monitoring*) cijelog skladišnog kompleksa (engl. *storage complex*), uključujući segment kolektorskih stijena unutar kojih se očekuje migracija ugljičnog dioksida, ali i stijene u krovini, sve do površine terena. *Monitoring* tako velikog obujma stijena izuzetno je zahtjevan zadatak, iziskuje stručnu radnu snagu i velike investicije, te je realno očekivati da će operatori izbjegavati započeti s projektima utiskivanja CO_2 tamo gdje bi se skladišni kompleks pružao na velikom području. Stoga bi sljedeći korak u istraživanju potencijala za geološko skladištenje CO_2 u području obuhvaćenom ovim radom trebao biti usmjeren na definiranje

strukturnih i stratigrafskih zamki, potencijalnih podzemnih skladišta, što uključuje interpretaciju seizmičkih profila, no ne na cijelom području površine cca 640 km^2, već samo na onom dijelu područja za koje je ustanovljen najveći potencijal.

Iz rezultata regionalne procjene kapaciteta prikazanih kartom specifičnog kapaciteta uskladištenja CO_2 (prilog 15), vidljivo je da područja maksimuma na karti specifičnog kapaciteta uskladištenja odgovaraju područjima maksimalnih efektivnih debljina pješčenjaka Poljana (prilog 8). Razlog tome je što debljina pješčenjaka predstavlja parametar koji varira u najvećem rasponu, od svega par metara, koliko je procijenjeno u rubnim područjima vodonosnika, do značajnih debljina, većih od 120 m koliko iznose u središnjim dijelovima depresije. Stoga efektivna debljina jedinice koja čini duboki slani vodonosnik predstavlja najvažniji parametar pri procjenama specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida za jedinice karakterizirane značajnom promjenjivošću debljine. Na procijenjeni specifični kapacitet značajno utječe i vrijednost gustoće ugljičnog dioksida u ležišnim uvjetima, koja ovisi o tlaku i temperaturi u podzemlju, a povezano s tim i o dubini zalijeganja razmatranog dubokog slanog vodonosnika. Vrijednost gustoće na istraživanom području varira u značajnom rasponu, od 175 do 625 kg/m^3 (prilog 13), no promjenjivost nije niti približno tako naglašena kao promjenjivost vrijednosti efektivne debljine. U središnjem dijelu dubina vodonosnika veća je od 2000 m, pa su, shodno tome, uslijed nepromjenjivog gradijenta tlaka, u ovim područjima i povišeni tlakovi, što rezultira povećanom gustoćom ugljičnog dioksida. Također, iako se može smatrati manje pouzdanom zbog činjenice da se temelji na malom broju podataka i da se radi o parametru kojeg karakterizira velika prostorna promjenjivost, prema karti prosječne poroznosti dubokog vodonosnika Poljana (prilog 14), središnji dio karakteriziraju i povišene vrijednosti poroznosti. Sve navedeno ukazuje na povećane vrijednosti specifičnog kapaciteta uskladištenja u središnjem dijelu istraživanog područja, uz smanjenje vrijednosti prema rubovima dubokog slanog vodonosnika.

Postavlja se pitanje zašto se za rubne blokove u kojima je vrijednost poroznosti bliska 0% uopće izračunavao specifični kapacitet uskladištenja ugljičnog dioksida, kada se ugljični dioksid ne može utiskivati u stijene s tako niskom poroznosti?

Ova, naizgled, nedosljednost rezultat je pokušaja predstavljanja složenih prirodnih uvjeta jednostavnim modelom. Duž linije isklinjenja propusnih slojeva pretpostavljena je vrijednost poroznosti 0%, jer pješčenjak na tom mjestu prelazi u lapor izolatorskih svojstava. Zapravo, ne očekuje se da se prema rubovima poroznost tako drastično smanjuje, no trebalo je na neki način definirati vrijednost i u rubnim područjima, što je bilo otežano uslijed nedostatka podataka. To pojednostavljenje rezultiralo je smanjenim vrijednostima poroznosti

u rubnim blokovima, što je utjecalo i na niže vrijednosti procijenjenog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u tim blokovima. No, s obzirom da rubna područja imaju smanjene vrijednosti kapaciteta uskladištenja uslijed značajno manje vrijednosti efektivne debljine, utjecaj reducirane poroznosti u konačnici nije tako značajan. Zbog nepouzdanosti karte prosječne poroznosti, nije mogla biti postavljena granična vrijednost poroznosti sa svrhom ograničavanja područja procjene. No, da je bio dostupan i veći broj podataka, to ne bi bilo učinjeno, jer nema pouzdanog kriterija na temelju kojega bi se odredila granična vrijednost (u literaturi se ne nalaze granične vrijednosti poroznosti kolektorskih stijena za operacije geološkog skladištenja ugljičnog dioksida).

Bitno je naglasiti da najveći utjecaj na specifični kapacitet ima parametar koji se može utvrditi s najvećom točnošću – efektivna debljina propusnih slojeva, dok promjenjivost poroznosti, koju je najteže prostorno definirati, ima nešto manji utjecaj na procijenjeni specifični kapacitet. Značajan utjecaj ima i procjena dubine, odnosno tlaka i temperature o kojima ovisi vrijednost gustoće CO_2.

Poseban problem pri procjenama kapaciteta uskladištenja ugljičnoga dioksida volumetrijskom metodom predstavlja određivanje koeficijenta učinkovitosti uskladištenja kojim se cjelokupni procijenjeni porni prostor dubokog slanog vodonosnika reducira na onaj dio za koji se pretpostavlja da bi po kraju utiskivanja mogao biti ispunjen utisnutim fluidom. Pri procjenama kapaciteta unutar strukturnih i stratigrafskih zamki volumetrijskom metodom (v. pogl. 4), koeficijent kapaciteta uskladištenja (BACHU et al., 2007) potrebno je definirati za svaku zamku posebno, jer ovisi o više čimbenika. Može se pretpostaviti da je određivanje koeficijenta učinkovitosti uskladištenja na regionalnoj razini još složeniji zadatak. U poglavlju 4 spomenuto je da, prema rezultatima statističke obrade podataka (Monte Carlo simulacije) za sedimentne bazene na području SAD-a i Kanade, vrijednosti koeficijenta učinkovitosti uskladištenja 1,8 do 2,7% imaju pouzdanost P_{50} (US DOE, 2007, 2010). Statističke obrade nisu provedene za sedimentne bazene Europe, kao niti ostatka svijeta. U posljednje vrijeme pojedini istraživači ukazuju na neprimjerenost uporabe statistički određenih koeficijenata učinkovitosti uskladištenja za duboke slane vodonosnike izvan Sjeverne Amerike, odnosno izražavaju mišljenje da su kapaciteti dobiveni korištenjem tih koeficijenata precijenjeni (SPENCER et al., 2011; THIBEAU & MUCHA, 2011). Iako je koeficijent učinkovitosti uskladištenja od 2%, korišten u ovom radu, možda precijenjen, valja imati na umu da se predložena metoda koristi za procjenu razlike u teoretskom kapacitetu uskladištenja ugljičnoga dioksida u pojedinim područjima unutar regionalnog dubokog slanog vodonosnika,

pa je u tom smislu i svejedno jer je za usporedbe važnija ispravno procijenjena razlika nego apsolutna vrijednost.

Ukupna vrijednost teoretskog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokom slanom vodonosniku Poljana procijenjena je na približno 63,5 Mt, što predstavlja jednu petinu kapaciteta procijenjenog za regionalni duboki vodonosnik Sava Zapad u okviru projekta GeoCapacity (v. tablicu 4.1). Ukoliko se umjesto koeficijenta učinkovitosti uskladištenja od 3% uzme 2%, vrijednost teoretskog kapaciteta uskladištenja CO_2 regionalnog vodonosnika Sava Zapad iznosi približno 212,4 Mt, što je još uvijek značajno više od kapaciteta procijenjenog za duboki slani vodonosnik Poljana. Velike razlike u procijenjenom kapacitetu rezultat su razlika u definiranju ova dva vodnosnika. Regionalni duboki slani vodonosnik Sava Zapad nije bio tako detaljno stratigrafski definiran i obuhvaća slojeve pješčenjaka Poljana, no i slojeve pješčenjaka starijih i mlađih jedinica u području u kojem oni zaliježu na dubinama većim od 750 m, a ukupna debljina im premašuje 600 m. Definiranjem regionalnog izolatora u krovini pješčenjaka Poljana, u zapadnom dijelu Savske depresije kao potencijalni skladišni objekti izdvojeni su samo slojevi gornjomiocenskih pješčenjaka između EK-markera *Rs5* i *Rv*. Dakle, osim dubokog slanog vodonosnika Poljana, koji odgovara litostratigrafskoj jedinici pješčenjaci Poljana, mogu se izdvojiti još dva duboka slana vodonosnika koja odgovaraju pješčenjacima Iva i Okoli, a koji se nalaze u podini pješčenjaka Poljana. Prema regionalnim kartama pješčanog izolita (ŠIMON, 1980), u zapadnom dijelu Savske depresije pješčenjački slojevi ovih članova dosežu značajne debljine, veće od 200 m. No, područje taloženja pješčenjaka ovih članova u zapadnom dijelu Savske depresije nešto je manje od područja na kojem su taloženi slojevi pješčenjaka Poljana (ŠIMON, 1980). Kako je objašnjeno u pogl. 4, poroznost pješčenjaka nije moguće korelirati s dubinom zalijeganja, jer je na promjene poroznosti, osim kompakcije, značajan utjecaj imala i cementacija, kao i naknadno otapanje cementa (TADEJ et al., 1996). U tom smislu, ne bi trebalo pretpostaviti da je poroznost pješčenjaka Iva i Okoli značajno manja od poroznosti pješčenjaka Poljana. Veće dubine zalijeganja ovih slojeva uvjetuju veće gustoće ugljičnog dioksida u ležišnim uvjetima, uslijed viših ležišnih tlakova, pri čemu je porast donekle smanjen povišenim vrijednostima temperature. Dakle, može se pretpostaviti da bi vrijednosti specifičnih kapaciteta, kao i ukupnih teoretskih kapaciteta dubokih slanih vodonosnika u pješčenjacima Iva i Okoli, mogle biti veličinom usporedive s vrijednostima procijenjenima za duboki slani vodonosnik Poljana. To bi značilo da prvotno procijenjena vrijednost za vodonosnik Zapadna Sava i nije bila jako precijenjena. Valja napomenuti da se za pješčenjake Okoli može pretpostaviti hidrostatski gradijent tlaka (BARKOVIĆ, 1982*, MAROVIĆ, 1988*), no nije sigurno može li se isti

gradijent pretpostaviti i za pješčenjake Iva, koji zaliježu na najvećoj dubini, a u kojima je prema interpretaciji TDC loga istraživačke bušotine Rugvica 3 (Ru-3) utvrđen gradijent tlaka veći od hidrostatskog. Prisutnost povišenog gradijenta tlaka u tim slojevima svakako bi imala utjecaja na daljnja razmatranja potencijala tog dubokog slanog vodonosnika za geološko skladištenje CO_2.

Regionalna procjena potencijala uskladištenja provedena u ovom radu može predstavljati početnu točku za procjenu potencijala na razini cijele Hrvatske. Opisani postupak važan je primjer određivanja potencijala za skladištenje CO_2 i iskoristiv je u prvoj fazi istraživanja s ciljem definiranja dubokih slanih vodonosnika i procjene njihova kapaciteta za geološko skladištenje ugljičnog dioksida unutar gornjomiocenskih pješčenjaka na području Panonskog bazena. Posebno pogodnim za primjenu čine ga velika promjenjivost debljine i dubine zalijeganja pješčenjačkih slojeva, kao i velik broj postojećih dubokih bušotina u ovom području.

7. ZAKLJUČAK

U Panonskom bazenu postoje povoljni prirodni uvjeti za geološko skladištenje CO_2, o čemu svjedoči i postojanje ležišta prirodnog plina unutar kojih je on prisutan sa značajnim udjelima (npr. u ležištima polja Molve, Vučkovec i Vukanovec). Također, treba naglasiti da postoji kadrovski i tehnički potencijal domaće naftne industrije koja već ima iskustva s utiskivanjem ugljičnog dioksida u naftna ležišta kroz metode povećanja iscrpka.

Na temelju analize geološke građe i sastava stijena u podzemlju zapadnoga dijela Savske depresije, kao potencijalni objekt za geološko skladištenje ugljičnog dioksida izdvojen je regionalni duboki slani vodonosnik u pješčenjacima Poljana formacije Kloštar Ivanić, zbog povoljne dubine zalijeganja (na većem dijelu istraživanog područja krovina regionalnog vodonosnika smještena je dublje od 800 m) i debljine, kao i razmjerno povoljnih petrofizikalnih svojstava. Kao regionalni izolator definiran je lapor u krovini pješčenjaka Poljana, koji je s različitim debljinama utvrđen na svim dostupnim EK-dijagramima bušotina na istraživanom području. Učinkovitost ovih lapora kao pokrovnih stijena za potencijalne skladišne objekte tek treba potvrditi laboratorijskim mjerenjima kapilarnih tlakova i relativne propusnosti za ugljični dioksid i slojnu vodu.

Prostorna distribucija parametara na kojima se temelji procjena specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida prikazana je konstruiranim kartama izolinija, pri čemu su slijedeće karte poslužile kao izvor podataka za određivanje parametara nužnih za procjenu kapaciteta:

- Karta efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika Poljana
- Karta srednje dubine dubokog slanog vodonosnika Poljana
- Karta tlaka na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana
- Karta temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana
- Karta gustoće CO_2 na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana
- Karta prosječne poroznosti pješčenjaka dubokog slanog vodonosnika Poljana

Na karti specifičnog kapaciteta uskladištenja CO_2 prikazano je da taj parametar u različitim područjima unutar dubokog slanog vodonosnika Poljana poprima različite vrijednosti (prilog 15). Vidljivo je da su najveće vrijednosti kapaciteta uskladištenja CO_2 u središnjem i jugoistočnom dijelu depresije, odnosno u dijelovima gdje regionalni vodonosnik ima najveće debljine i najveće dubine zalijeganja. No, upravo su to područja gdje regionalni

izolator ima najmanje debljine, pa se posebna pažnja treba posvetiti detaljnoj karakterizaciji pokrovnih stijena.

Efektivna debljina jedinice koja čini duboki slani vodonosnik predstavlja najvažniji parametar pri procjenama specifičnog kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida za jedinice koje karakterizira značajna promjenjivost debljine, kao što je to slučaj s pješčenjacima Poljana, dok promjenjivost poroznosti, koju je najteže prostorno definirati, ima nešto manji utjecaj na procijenjeni specifični kapacitet.

Važno je napomenuti da su vrijednosti prikazane na karti specifičnog kapaciteta uskladištenja predstavljaju teoretske vrijednosti kapaciteta jer su opterećene brojnim nesigurnostima uslijed nedostupnosti podataka, nepovoljnim prostornim rasporedom podataka koji su korišteni za izradu karata, ali i aproksimacijama pri definiranju ulaznih parametara. Prvenstveno se to odnosi na kartu termičkog gradijenta (prilog 11) i kartu prosječne poroznosti (prilog 14). Uz to, koeficijent učinkovitosti uskladištenja, čija je vrijednost preuzeta od US DOE (2007), temelji se na statističkim analizama koeficijenata učinkovitosti uskladištenja vodonosnika u SAD-u i Kanadi. Također, dio nesigurnosti procjena posljedica je načina diskretizacije prostora regionalnog vodonosnika, odnosno veličine i rasporeda blokova za izračun kapaciteta. Da bi se ostvarile pouzdanije procjene potrebno je provesti opsežna istraživanja radi definiranja svojstava ležišnih stijena, pokrovnih stijena, te oblika i veličine struktura, potencijalnih podzemnih skladišta. Takva istraživanja su po opsežnosti usporediva s istraživanjima na naftu i plin i treba ih planirati kao povećana ulaganja na odabranim najperspektivnijim lokacijama.

U tom smislu predloženi postupak može naći svoju primjenu u prostornom planiranju, a posebno u usmjeravanju istraživanja od regionalnih k lokalnim koja bi u kasnijoj fazi trebalo provesti u onim područjima unutar depresije u kojima je regionalnim procjenama indiciran veći specifični kapacitet uskladištenja CO_2. Ta su područja najperspektivnija za buduću izgradnju podzemnih skladišta kao jedne od mjera smanjivanja ispuštanja CO_2 u budućnosti. Tome u prilog ide činjenica da približno četvrtina ukupnih emisija ugljičnog dioksida u Republici Hrvatskoj potječe iz velikih stacionarnih izvora u blizini istraživanog područja na kojima bi se mogla izgraditi postrojenja za izdvajanje ugljičnog dioksida iz dimnih plinova, te tako ostvariti značajna smanjenja emisija ugljičnog dioksida.

U Zagrebu, 19. rujna 2012. Iva Kolenković, dipl. ing. geol.

8. LITERATURA

8.1. Objavljeni radovi

ADAMS, E.E. & CALDEIRA, K. (2008): Ocean Storage of CO_2. Elements, 5/4, 325-331.

ARCHIE, G.E. (1942): The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. Transactions of the AIME, 146/1, 54-62.

BACHU, S. (2000): Sequestration of CO_2 in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. Energy Conversion and Management, 41, 953–970.

BACHU, S. & ADAMS, J.J. (2003): Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. Energy Conversion and Management, 44, 3151-3175.

BACHU, S. & SHAW, J.C. (2004): CO_2 storage in oil and gas reservoirs in Western Canada: effect of aquifers, potential for CO_2-Flood enhanced oil recovery and practical capacity. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), September 5.–9., 2004, Vancouver, Canada, 1, 361-370.

BACHU, S., BONIJOLY, D., BRADSHAW, J., BURRUSS, R., HOLLOWAY, S., CHRISTENSEN, N.P. & MATHIASSEN, O.M. (2007): CO_2 storage capacity estimation: Methodology and gaps. International Journal of Greenhouse Gas Control, 430-443.

BACHU, S. (2008): CO_2 storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. Progress in Energy and Combustion Science, 34, 254–273.

BADA, G. (1999): Cenozoic stress field evolution in the Pannonian Basin and surrounding orogens: inferences from kinematic indicators and finite element modelling. Disertacija, Vrije Universiteit, 204 str., Amsterdam.

BAINES, S.J. & WORDEN, R.H. (2004): The long-term fate of CO_2 in the subsurface: natural analogues for CO_2 storage. U: Baines, S.J. & Worden, R.H. (ur.): Geological storage of carbon dioxide, 233. London, Special Publications: Geological Society, 59–85.

BAKLID, A., KORBØL, R. & OWREN G. (1996): Sleipner Vest CO_2 disposal, CO_2 injection into a shallow underground aquifer. SPE Annual technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, 9 p. SPE paper 36600.

BARKER, C. & TAKACH, N.E. (1992): Prediction of natural gas composition in ultradeep sandstone reservoirs: AAPG Bulletin, 76/12, 1859-1873.

BASCH, O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000 – list Ivanić-Grad, L 33-81. Geol. zavod Zagreb, Sav. geol. zavod, Beograd.

BASCH, O. (1983): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000 – tumač za list Ivanić-Grad, L 33-81. Geol. zavod Zagreb, Sav. geol. zavod, 66 str., Beograd.

BEESON, D. M. & ORTLOFF, G. (1958) Laboratory Investigation of The Water Driven Carbon Dioxide Process for Oil Recovery. SPE Annual Fall Meeting, Houston, Texas, Oct 5-8.

BENNION, D.B. & BACHU, S. (2006): Supercritical CO_2 and H_2S–brine drainage and imbibition relative permeability relationships for intergranular sandstone and carbonate formations. SPE Europec/EAGE Annual Conference and Exhibition, Vienna, Austria, (SPE 99326).

BENTHAM, M. & KIRBY, G. (2005): CO_2 Storage in Saline Aquifers. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60/3, 559-567.

BIRKHOLZER, J.T., ZHOU, Q. & TSANG, C.F. (2009): Large-scale impact of CO_2 storage in deep saline aquifers: a sensitivity study on the pressure response in stratified systems. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3/2, 181–194.

BONDOR, P.L. (1992): Applications of carbon dioxide in enhanced oil recovery. Energy Conversion and Management, 33/5, 579–586.

BRADSHAW, J., BACHU, S., BONIJOLY, D., BURRUSS, R., HOLLOWAY, S., CHRISTENSEN, N.P. & MATHIASSEN, O.M. (2007): CO_2 storage capacity estimation: Issues and development of standards. International Journal of Greenhouse Gas Control, I, 62-68.

BRADSHAW, B.E., SPENCER, L.K., LAHTINEN, A.C., KHIDER, K., RYAN, D.J., COLWELL, J.B., CHIRINOS, A. & BRADSHAW J. (2009): Queensland carbon dioxide geological storage atlas. Compiled by Greenhouse Gas Storage Solutions on behalf of Queensland Department of Employment, Economic Development and Innovation.

BRIGGS, I.C. (1974): Machine Contouring Using Minimum Curvature. Geophysics, 39/1, 39-48.

BROECKER, W.S. (2008): CO_2 capture and storage: Possibilities and perspectives. Elements, 4/5, 295-296.

CAPPA, J. & RICE, D. (1995): Carbon dioxide in Mississippian Rocks of the Paradox Basin and adjacent areas, Colorado, Utah, New Mexico, and Arizona. U.S. Geological Survey Bulletin, 2000-H, 21 str.

CAROTHERS, J.E. (1968): A statistical study of the formation factor relation to porosity. The Log Analyst, 9, 13-20.

CHADWICK, R.A., HOLLOWAY, S., BROOK, M.S. & KIBBY, G.A. (2004): The case for underground CO_2 sequestration in northern Europe. U: Baines, S.J. & Worden, R.H., (ur.): Geological storage of carbon dioxide, 233. London, Special Publications: Geological Society, 17-28.

CHADWICK, A., ARTS, R., BERNSTONE, C., MAY, F., THIBEAU, S., ZWEIGEL, P. (ur.) (2008): Best practice for the storage of CO_2 in saline aquifers – Observations and guidelines from the SACS and CO2STORE projects. European Commission & IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 267 str.

CHALBAUD C., ROBIN M., LOMBARD J.M., BERTIN H. & EGERMANN P. (2010): Brine/CO_2 interfacial properties and effects on CO_2 storage in deep saline aquifers, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 65/4, 541–555.

CHIQUET, P., DARIDON, J.L., BROSETA, D. & THIBEAU, S. (2007): CO_2/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO_2 geological storage. Energy Conversion and Management, 48/3, 736-744.

CHIKATAMARLA, L. & BUSTIN, M.R. (2003): Sequestration potential of acid gases in Western Canadian coals. Proceedings of the 2003 International Coalbed Symposium. The University of Alabama, Tuscaloosa, AL.

CLARKSON, C.R. & BUSTIN, R.M. (2000): Binary gas Adsorption/Desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon component Selectivity. International Journal of Coal Geology, 42, 241–272.

CLOETINGH, S., VAN WEES, J.-D., VAN DER BEEK, P. A. & SPADINI, G. (1995): Role of pre-rift rheology in kinematics of extensional basin formation: Constraints from thermomechanical models of Mediterranean intracratonic basins. Marine and Petroleum Geology, 12, 793–807.

COAKLEY, J. (2005): Atmospheric physics: Reflections on aerosol cooling. Nature, 438, 1091-1092.

CORNIDES, I. (1993): Magmatic carbon dioxide at the crust's surface in the Carpathian Basin. Geochemical Journal, 27, 241-249.

CROWLEY, T.J. (2000): Causes of Climate Change Over the Past 1000 Years. Science, 289/5477, 270-277.

Carbon Sequestration Leadership Forum (2005): Phase I Final Report from the Task Force for Review and Identification of Standards for CO2 Storage Capacity Measurement (http://www.cslforum.org/publications/documents/PhaseIReportStorageCapacityMeasurementTaskForce.pdf)

Carbon Sequestration Leadership Forum (2007): Phase II Final Report from the Task Force for Review and Identification of Standards for CO2 Storage Capacity Estimation (http://www.cslforum.org/publications/documents/PhaseIIReportStorageCapacityMeasurementTaskForce.pdf)

CSONTOS, L., BENKOVICS, L., BERGERAT, F., MANSY, J-L. & WÓRUM, G. (2002): Tertiary deformation history from seismic section study and fault analysis in a former European Tethyan margin (the Mecsek–Villány area, SW Hungary). Tectonophysics, 297, 51–71.

ČUBRILOVIĆ, V. (1933): Tercijar jugozapadnog dela Zagrebačke gore. Vesnik geološkog instituta kraljevine Jugoslavije, 2, 115-129, Beograd.

DOMITROVIĆ, D., ŠUNJERGA, S., GORIČNIK, B. & VULIN, D (2005): Simulation Study of CO_2 Retention During Tertiary EOR Flood in Ivanić Oilfield, EAGE 67th Conference & Exhibition — Madrid, Spain, 13 - 16 June 2005.

DONEY, S.C., FABRY, V.J., FEELY, R.A. & KLEYPAS, J.A. (2009): Ocean Acidification: The Other CO_2 Problem. Annual Review of Marine Science, 1, 169-192.

DOUGHTY, C., PRUESS, K., BENSON, S.M., HOVORKA, S.D., KNOX, P.R. & GREEN, C.T. (2001): Capacity Investigation of Brine-Bearing Sands of the Frio Formation for Geologic Sequestration of CO_2. Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory.

DUSSEAULT, M.B., BACHU, S. & ROTHENBURG, L. (2002): Sequestration of CO_2 in Salt Caverns. Journal of Canadian Petroleum Technology, 43/11, 49-55.

EHLIG-ECONOMIDES, C. A. & ECONOMIDES, M. J. (2010): Sequestering Carbon Dioxide in a Closed Underground Volume. Journal of Petroleum Science and Engineering, 70, 123-130.

EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša (2007): Prijedlog Nacionalne strategije za provedbu Okvirne konvencije Ujedinjenih Naroda o promjeni klime (UNFCCC) i Kyotskog protokola u Republici Hrvatskoj s planom djelovanja, 90 str., Zagreb.

EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša (2009): National inventory report 2009, Croatian greenhouse gas inventory for the period 1990-2007, 182 str., Zagreb

EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša (2011): Netehnički sažetak Studije o utjecaju na okoliš rekonstrukcije TE Plomin – zamjene postojeće TE Plomin 1 u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta, 49 str., Zagreb. (http://www.hep.hr/hep/grupa/razvoj/Sazetak_SUO.pdf)

ENNIS-KING, J. & PATERSON, L. (2002): Engineering Aspects of Geological Sequestration of Carbon Dioxide, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, 8-10 October 2002, Melbourne, Australia, 13 str.

ENNIS-KING, J. & PATERSON, L. (2005): Role of Convective Mixing in the Long-Term Storage of Carbon Dioxide in Deep Saline Formations. SPE Journal, 10/3, 349-356.

EU GEOCAPACITY, Assessing European Capacity for Geological Storage of Carbon Dioxide (2009) Technical reports, FP-518318.: EU GeoCapacity. Storage Capacities. WP2.3 D12.

FILJAK, R., PLETIKAPIĆ, Ž., NIKOLIĆ, D. & AKSIN, V. (1969): Geology of petroleum and natural gas from the Neogene complex and its basement in the southern part of Pannonian basin, Yugoslavia. U: Hepple, P. (ur.): Proceedings of a Joint Meeting between the Institute of Petroleum and the AAPG (in conjunction with the Petroleum Exploration Society of Great Britain), Brighton, England, 29. June-2. July 1969, 113-130.

FODOR, L., CSONTOS, L., BADA, G., GYÖRFI, I. & BENKOVICS, L. (1999) Tertiary tectonic evolution of the Pannonian basin system and neighbouring orogens: a new synthesis of paleostress data. U: Durand, B., Jolivet, L., Horváth, F. & Séranne, M. (ur.): The Mediterranean Basins: Tertiary extension within the Alpine Orogen, Geological Society of London, Special Publications, 156, 295-334.

FOETTERLE, F. (1861-1862): Geologische Karte von Kroatien. Jahrbuch der Kaiserlich Königlichen Geologischen Reichs-Anstalt, 12, Wien.

FRAILEY, S.M. (2009): Methods for estimating CO_2 Storage in Saline Reservoirs, Energy Procedia, 1, 2769-2776

FULTON, P.F., PARENTE, C.A., ROGERS, B.A., SHAH, N. & REZNIK, A.A. (1980): A laboratory investigation of enhanced recovery of methane from coal by carbon dioxide injection.- SPE Unconventional Gas Recovery Symposium, 18-21.5.1980, Pittsburgh, Pennsylvania, 65–72.

GALLÉ, C. (2000): Gas breakthrough pressure in compacted Fo–Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context. Applied Clay Science, 17, 85–97.

GERDEMANN, S.J., O'CONNOR, W.K., DAHLIN, D.C., PENNER, L.R. & RUSH, H. (2007): Ex situ aqueous mineral carbonation. Environmental Science & Technology, 41/7, 2587–2593.

GIUNCHI, C., SABADINI, R., BOSCHI, E. & GASPERINI, P. (1996): Dynamic models of subduction: geophysical and geological evidence in the Tyrrhenian Sea. Geophysical Journal International, 126/2, 555-578.

GÓMEZ-RIVERO, O. (1976): A Practical Method For Determining Cementation Exponents And Some Other Parameters As An Aid In Well Log Analysis. The Log Analyst, 17/5, 8-24.

GOODMAN, A., HAKALA, A., BROMHAL, G., DEEL, D., RODOSTA, T., FRAILEY, S., SMALL, M., ALLEN, D., ROMANOV, V., FAZIO, J., HUERTA, N., McINTYRE, D., KUTCHKO, B. & GUTHRIE, G. (2011): US DOE Methodology For the Development of Geologic Storage Potential For Carbon Dioxide at the National and Regional Scale. International Journal of Greenhouse Gas Control, 5/4, 952-965.

GORJANOVIĆ-KRAMBERGER, D. (1890): Die praepontischen Bildungen des Agramer Gebirges. Glasnik Hrvatskog naravoslovnog društva, 5, 151-164, Zagreb.

GORJANOVIĆ-KRAMBERGER, D. (1894): Geologija gore Samoborske i Žumberačke. Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, 120, Zagreb.

GORJANOVIĆ-KRAMBERGER, D. (1897): Die Gliederung der Pliozäns am südlichen Abhange des Agramer Gebirges. Verhandlungen der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt, 17/18, 339-341, Wien.

GORJANOVIĆ-KRAMBERGER, D. (1908): Geologijska prijegledna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb (zona 22, col. XIV). Naklada Kr. zemaljske vlade, Odjela za unutarnje poslove, II+75, Zagreb.

GOZALPOUR, F., REN, S. & TOHIDI, B. (2005): CO_2 EOR and Storage in Oil Reservoirs. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60, 537-546.

GUNTER, W.D., PERKINS, E.H. & McCANN, T.J. (1993): Aquifer disposal of CO_2-rich gases: reaction design for added capacity. Energy Conversion and Management, 34, 941-948.

GUNTER, W.D., WONG, S., CHEEL, D.B. & SJOSTROM, G. (1998): Large CO_2 sinks: Their role in the mitigation of greenhouse gases from an international, national (Canadian) and provincial (Alberta) perspective. Applied Energy, 61, 209–227.

GUNTER, W.D., BACHU, S. & BENSON, S.M., (2004): The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage for carbon dioxide. U: Baines, S.J., Worden, R.H. (ur.), Geological Storage of Carbon Dioxide. Geological Society Special Publication 233, London, UK, 129–145.

GUŠIĆ, I. & BABIĆ, Lj. (1973): Paleogenski vapnenci na Medvednici. Geološki vjesnik, 25, 287-292.

HAQ, B.U. & EYSINGA, F.W.B. (ur.) (1998): Geological time table (5th ed.), Elsevier, Amsterdam.

HAYWOOD, M.H., EYRE, J.M., SCHOLES, H. (2001): Carbon dioxide sequestration as stable carbonate minerals – environmental barriers. Environmental Geology, 41, 11-16.

HEP (2008): Hrvatska Elektroprivreda i okoliš 2005.-2006., Zagreb, 2008, 16 pp. (http://www.hep.hr/hep/publikacije/okolis/okolis2008.pdf)

HERAK, M. (1984): Geologija – Postanak, tektonika i dinamika Zemlje, Razvojni put Zemlje i života, geološka građa kontinenata i oceana. Školska knjiga, Zagreb, 389 pp.

HILDENBRAND, A., SCHLÖMER, S. & KROOSS, B. (2002): Gas breakthrough experiments on finegrained sedimentary rocks. Geofluids, 2/1, 3–23.

HITCHON, B., GUNTER, W. D., GENTZIS, T. & BAILEY, R. T. (1999): Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association, Energy Conversion and Management, 40/8, 825-843.

HOLLOWAY, S. & SAVAGE, D. (1993): The potential for aquifer disposal of carbon dioxide in the UK. Energy Conversion and Management, 34/9–11, 925–932.

HOLLOWAY, S., PEARCE, J.M., HARDS, V.L., OHSUMI, T. & GALE, J. (2007): Natural emissions of CO_2 from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. Energy, 32, 1194-1201.

HOLM, L.W. (1959): Carbon Dioxide Solvent Flooding for Increased Oil Recovery. Petroleum Transactions, AIME, 216, 225-231.

HOLM, L.W. & JOSENDAL, V.A. (1974): Mechanisms of Oil Displacement by Carbon Dioxide. Journal of Petroleum Technology, 26/12, 1427-1438.

HOLM, L.W. & JOSENDAL, V.A. (1982): Effect of Oil Composition on Miscible-Type Displacement by Carbon Dioxide. SPE Journal, 22/1, 87-98.

HOLM, L.W. & O'BRIEN, L.J. (1986): Factors to consider when designing a CO_2 Flood. International Meeting on Petroleum Engineering, 17-20 March 1986, Beijing, China, 10 pp.

HORVÁTH, F. & BERCKHEMER, H. (1982): Mediterranean backarc basins. U: Berckhemer, H. & Hsü, K.J. (ur.). Alpine Mediterranean Geodynamics, American Geophysical Union, Geodynamics Series, 7, 141-173.

HORVÁTH, F. (1995): Phases of compression during the evolution of the Pannonian Basin and its bearing on hydrocarbon exploration. Marine and Petrolum Geology, 12, 837-844.

HORVÁTH, F. & CLOETINGH, S.A.P.L. (1996): Stress-induced late-stage subsidence anomalies in the Pannonian basin. Tectonophysics, 266, 287–300.

HORVÁTH, F. & TARI, G. (1999): IBS Pannonian Basin Project: a review of the main results and their bearings on hydrocarbon exploration. U: Durand, B., Jolivet, L., Horváth, F. & Séranne, M. (ur.): The Mediterranean Basins: Tertiary extension within the Alpine Orogen. Geol. Soc. London, Spec. Publ., 156, 195–213.

HUIJGEN, W.J.J., WITKAMP, G.-J. & COMANS, R.N.J., (2006): Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO_2 sequestration process. Chemical Engineering Science, 61, 4242–4251.

HUISMANS, R.S. & BERTOTTI,G. (2002): The Transylvania Basin, transfer zone between coeval extending and contracting regions: Inferences on the relativeimportance of slab pull and rift push in arc-back-arc regions. Tectonics, 21, 2.1-2.19.

HUISMANS, R.S., PODLADCHIKOV, Y.Y. & CLOETINGH, S.A.P.L. (2002): The Pannonian basin: Dynamic modelling of the transition from passive to active rifting, EGU Stephan Mueller Special Publication Series, 3, 41-63.

HYNE, N.J. (2001): Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling, and Production, PennWell Books, 598 pp.

IDSO, C. & SINGER, S.F. (2009): Climate Change Reconsidered - 2009 Report of the Nongovernmental International Panel on Climate Change (NIPCC). The Heartland Institute, Chicago, 855 str.

IEA (2008): Energy Technology Perspectives 2008. OECD/IEA, Paris, France, 653 str.

IEA (2008): CO_2 Capture and Storage - A key carbon abatement option, OECD/IEA, Paris, France, 261 str.

INA – Industrija nafte d.d. (2008): Izvješće o održivom razvoju/Sustainability Report, Zagreb, 79 str. (http://www.ina.hr/UserDocsImages/g_izvjesca_pdf/izv_odr_raz_%202008.pdf)

IPCC (2001): Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J. & Xiaosu, D. (ur.). Cambridge University Press, Cambridge ,UK.

IPCC (2005): IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Metz, B., Davidson, O. de Coninck, H.C., Loos, M. & Meyer, L.A. (ur.). Cambridge University Press, Cambridge, UK.

IPCC (2007): Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Solomon, S., D., Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor & H.L. Miller (ur.). Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.

JELIĆ, K. (1984): Odnos gustoće i poroznosti s dubinom litostratigrafskih formacija Savske i Dravske potoline. Nafta, 35/12, 637-643.

JELIĆ, K., KVERIĆ, I. & KRASIĆ, O. (1995): Temperatura i toplinski tok u tlu Hrvatske. Zbornik radova 1. Hrvatskog geološkog kongresa, Opatija, 18.-21.10.1995., vol. 1, 245-249.

JENKO, K. (1944): Stratigrafski i tektonski snošaj pliocena južnog pobočja Požeške Gore i Kasonja brda. Vjestnik Hrvatskog državnog geološkog zavoda i Hrvatskog državnog geološkog muzeja, 2/3, 89-159, Zagreb.

JEREMIC, M.L. (1994): Rock Mechanics in Salt Mining. Taylor & Francis Group, 544 str., Rotterdam.

JUANES, R., SPITERI, E.J., ORR, F.M.Jr. & BLUNT, M.J. (2006): Impact of relative permeability hysteresis on geological CO2 storage. Water Resources Research, 42, 13pp.

JURKOVIĆ, M. & PLETIKAPIĆ, Ž. (1963): Pregledna geološka karta Savske potoline, 1:200 000. Izdanja Naftaplin, Zagreb.

KAUFMAN, Y. & KOREN, I. (2006): Smoke and pollution aerosol effect on cloud cover. Science, 313, 655-658.

KIŠPATIĆ, M. (1887): Olivinski gabro iz Moslavačke gore (hiperstenit). Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, 83, 162-178, Zagreb.

KIŠPATIĆ, M. (1889): Kristalinični stup Moslavačke gore. Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, 95, 24-51, Zagreb.

KIŠPATIĆ, M. (1909): Mlađe eruptivno kamenje u sjeverozapadnom dijelu Hrvatske. Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, 177, 97-154, Zagreb.

KIŠPATIĆ, M. (1918): Die Eruptivgesteine und kristallinischen Schiefer des Agramer Gebirges. Glasnik Hrvatskog prirodoslovnog društva, 30, 1-23, Zagreb.

KLANFAR, M., VULIN, D. & VEINOVIĆ, Ž. (2010): Procjena mogućnosti eksploatacije metana iz istarskih ugljena. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 22, 73-80.

KOCH, F. (1899): Prilog geološkom poznavanju Moslavačke gore. Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, 139, 1-28, Zagreb.

KOCH, F. (1906): Geologijska prijegledna karta kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijske karte Ivanić Kloštar - Moslavina (zone 23, col. XV). Naklada Kraljevske zemaljske vlade, Odjela za unutarnje poslove, 22+II, Zagreb.

KOCHANSKY, V. (1944): Fauna marinskog miocena južnog pobočja Medvednice (Zagrebačke gore). Vjestnik Hrvatskog državnog geoložkog zavoda i Hrvatskog državnog geoložkog muzeja, 2-3, 171-280, Zagreb.

KOCHANSKY, V. (1956): O fauni marinskog miocena i o tortonskom “šliru” Medvednice. Geološki vjesnik, 10, 39-50.

KOPP, A., CLASS, H. & HELMIG, R. (2009): Investigation on CO2 storage capacity in saline aquifers-Part2: Estimation of storage capacity coefficients. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3, 277-287.

KROOSS, B.M., LEYTHAEUSER, D. & SCHAEFER, R.G. (1992): The quantification of diffusive hydrocarbon losses through cap rocks of natural gas reservoirs - a reevaluation. AAPG Bulletin, 76/3, 403-406.

LANKREIJER, A., KOVÀČ, M., CLOETINGH, S. A. P. L., PITONAK, P., HLOSKA, M. & BIERMANN, C. (1995): Quantitative subsidence analysis and forward modelling of the Vienna and Danube basins; thinskinned versus thick-skinned extension. Tectonophysics, 252, 433-451.

LEVY, J.H., DAY, S.J., KILLINGLEY, J.S. (1997): Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties. Fuel, 76/9, 813-819.

LI, S., DONG, M., LI, Z., HUANG, S., QING, H. & NICKEL, E. (2005): Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks : implications for the security of long-term CO2 storage in the Weyburn field. Geofluids, 5, 326-334.

LINDEBERG, E. & BERGMO; P. (2003): The long-term Fate of CO_2 injected into an Aquifer. U: J. Gale, Y. Kaya (ur.): Proceeding of the 6th International Greenhouse Gas Control Technologies, Kyoto, vol. I, Elsevier Science Ltd. (2003), 489–494.

LUČIĆ D., KRIZMANIĆ K. & DALIĆ N. (1995). Lithofacies and Sequence Stratigraphy of Upper Miocene Siliciclastic Deposits in Okoli Region (Sava Depression, Croatia). Abstract book of the 1st Croatian Geological Congress, ISBN 953-96520-4-9, Opatija, October 1995.

LUČIĆ, D., SAFTIĆ, B., KRIZMANIĆ, K., PRELOGOVIĆ, E., BRITVIĆ, V., MESIĆ, I. & TADEJ, J. (2001): The Neogene Evolution and Hydrocarbon Potential of the Pannonian Basin in Croatia. Marine and Petroleum Geology, 18/1, 133-147.

MARSH, N. & SVENSMARK, H. (2003): Solar Influence on Earth's Climate. Space Science Reviews, 107, 317–325.

MATHIAS, S.A., HARDISTY, P.E., TRUDELL, M.R. & ZIMMERMAN, R.W. (2009): Approximate solutions for pressure buildup during CO_2 injection in brine aquifers, Transp. Porous Media, 79, 265–284.

MATHIASSEN, O.M. (2003): CO_2 as Injection Gas for Enhanced Oil Recovery and Estimation of the Potential on the Norwegian Continental Shelf, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim/Stavanger, 96 str.

MATTHEWS, H.D., CALDEIRA, K. (2008): Stabilizing climate requires near-zero emissions. Geophysical Research Letters, 35, L04705.

McCABE, P.J. (1988): Energy resources; cornucopia or empty barrel? AAPG Bulletin, 82, 2110–2134.

MEIJER, P.T. & WORTEL, M.J.R. (1997): Present-day dynamics of the Aegean region: a model analysis of the horizontal pattern of stress and deformation. Tectonics, 16, 879-895.

MINGORP & UNDP (2008): Prilagodba i nadogradnja strategije energetskog razvoja Republike Hrvatske, 117 str.

OELKERS, E.H. & COLE, D.R. (2008): Carbon dioxide sequestration. A solution to a global problem. Elements, 4, 305-310.

OELKERS, E.H., GISLASON, S.R. & MATTER, J. (2008): Mineral carbonation of CO_2. Elements, 4, 331-335.

ORUGANTI, Y. & BRYANT, S. (2009): Effect of Relative Permeability on Pressure-Induced Risk during CO2 Injection in Deep Saline Aquifers. 2009 SPE International Conference on CO_2 Capture, Storage, and Utilization, San Diego, California, USA, 2–4 November 2009 (SPE 126932-PP).

OŽEGOVIĆ, F. (1944): Prilog geologiji mlađeg tercijara na temelju podataka iz novijih dubokih bušotina u Hrvatskoj. Vjestnik Hrvatskog državnog geoložkog zavoda i Hrvatskog državnog geoložkog muzeja, 2-3, 391-472.

PACALA, S. & SOCOLOW, R. (2004): Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. Science, 305, 968-972.

PAMIĆ, J., MCKEE, H.E., BULLEN, D.T., & LANPHERE, A.M. (1995): Tertiary volcanic rocks from the southern Pannonian Basin, Croatia. International Geology Review, 37, 259–283.

PAMIĆ, J. (1997): Vulkanske stijene Savsko-dravskog međuriječja i Baranje (Hrvatska). Nafta, posebno izdanje, Zagreb.

PAUL, M. (1872): Die Kohlenablagerungen bei Agram und Brod. Verhandlungen der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt, 6, 119-121, Wien.

PAUL, M. (1874): Ältere Braunkohle im Agramer Gebirge. Jahrbuch der Kaiserlich Königlichen Geologischen Reichs-Anstalt, 24, 3, 287-325, Wien.

PAVELIĆ, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System. Basin Research, 12, 359-376.

PAVELIĆ, D. (2002): The South-Western Boundary of Central Paratethys. Geologia Croatica, 55/1, 83-92.

PAVELIĆ, D., MIKNIĆ, M. & SARKOTIĆ ŠLAT, M. (1998): Early to Middle Miocene facies succession in lacustrine and marine environments on the southwestern margin of the Pannonian basin system (Croatia). Geologia Carpathica, 49/6, 433–443.

PEARCE, J.M., CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I., LOMBARDI, S., BRUNE, S., NADOR, A., BAKER, J., PAUWELS, H., HATZIYANNIS, G., BEAUBIEN, S.E., & FABER, E. (2004): A review of natural CO_2 accumulations in Europe as analogues for geological sequestration. U: Baines, S.J. & Worden, R.H. (ur.): Geological storage of carbon dioxide, London, Geological Society Special Publications, 233, 29-42.

PERESSON, H. & DECKER, K. (1997): Far-field aspects of the Late Miocene subduction in the Eastern Carpathians: E-W compression and inversion of structures in the Alpine-Carpathian-Pannonian region. Tectonophysics, 16/1, 38-56.

PETTIJOHN, F.J., POTTER, P.E. & SIEVER, R. (1987): Sand and sandstone. Springer-Verlag, 2. ed., 553 str.

PEREŠIN, D. (2011): Regionalna procjena kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnog dijela Savske depresije. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 31 str.

PILAR, Gj. (1881): Grundzüge der Abyssodynamik. Deutsche Rundschau für Geographie und Statistik, 1-98, Wien.

PILAR, Gj. (1883): Flora fossilis Susedana. Descriptio plantarum fossilium quae in lapidicis ad Nedelja, Sused, Dolje etc. vicinitate civitatis Zagrabiensis husuquae repertae sunt. Djela Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, 4, VIII + 163.

PLETIKAPIĆ, Ž. (1969): Stratigrafija, paleogeografija i naftoplinonosnost Ivanić Grad formacije na obodu Moslavačkog masiva. Disertacija, Zagreb, 1965. Poseb. izd. Rud.-geol.- naft. fakult. Sveuč. u Zagrebu, 71 str.

POETTMANN, F.H. (1951): Vaporization Characteristics Of Carbon Dioxide In a Natural Gas-Crude Oil System. Petroleum Transactions, AIME, 192, 141-144.

POLJAK, J. (1937): Novi prilog poznavanju stratigrafije Medvednice. Vesnik Geološkog instituta Kraljevine Jugoslavije, 5, 20-26, Beograd.

PRELOGOVIĆ, E. (1974): Značenje klasifikacije neotektonskih struktura u paleotektonskoj rekonstrukciji. Nafta, 25/10, 518-526.

PRELOGOVIĆ, E., JAMIČIĆ, D., ALJINOVIĆ, B., VELIĆ, J., SAFTIĆ, B. & DRAGAŠ, M. (1995): Dinamika nastanka struktura južnog dijela Panonskog bazena. U: Zborniku radova 1. hrvatskog geološkog kongresa, Opatija, 18.-21. X. 1995. Zagreb: Institut za geološka istraživanja, 481-486.

PRELOGOVIĆ, E., SAFTIĆ, B., KUK, V., VELIĆ, J., DRAGAŠ, M. & LUČIĆ, D. (1998): Tectonic activity in the Croatian part of the Pannonian basin. Tectonophysics, 297, 283-293.

RAMANATHAN, V., CRUTZEN, P.J., KIEHL, J.T. & ROSENFELD, D. (2001): Aerosols, climate and the hydrological cycle. Science, 294, 2119-2124.

RATSCHBACHER, L., MERLE, O., DAVY, P. & COBBOLD, P. (1991): Lateral extrusion in the Eastern Alps; Part 1, Boundary conditions and experiments scaled for gravity, Tectonics, 10, 245–256.

REEVES, S.R. (2004): The Coal-Seq Project: Key Results From Field, Laboratory, and Modeling Studies (2000-2004). 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), Vancouver, Canada, September 5-9, 2004.

REZNIK, A.A., SINGH, P.K. & FOLEY, W.L. (1984): An Analysis of the Effect of CO_2 Injection on the Recovery of In-Situ Methane From Bituminous Coal: An Experimental Simulation. SPE Journal, 24/5, 521-528.

RIDER, M. (1996): The Geological Interpretation of Well Logs, Whittles Publishing Services, 288 pp.

ROSENBAUER, R.J., KOKSALAN, T. & PALANDRI, J.T. (2005): Experimental investigation of CO_2-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO_2 sequestration in deep saline aquifers. Fuel Processing Technology, 86, 1581-1597.

ROYDEN, L. H., HORVÁTH, F., NAGYMAROSY, A. & STEGENA, L. (1983): Evolution of the Pannonian Basin system, 2. Subsidence and thermal history. Tectonics, 2/1, 91-137.

ROYDEN, L.H. (1993): The tectonic expression slab pull at continental convergent boundaries. Tectonics, 12, 303-325.

ROYDEN, L.H. & DÖVÉNYI, P. (1988): Variations in Extensional Styles at Depth Across the Pannonian Basin System. U: Royden, L.H. & Horváth, F. (ur.): The Pannonian Basin, AAPG Memoir 45, Tulsa, 235-255.

ROYDEN, L. H. & HORVATH, F., ur. (1988): The Pannonian basin. A study in basin evolution. AAPG Memoir 45, 1-394.

RÖGL, F. & STEININGER, F.F. (1984): Neogene paratethys, Mediterranean and Indo-pacific Seaways. U: Brenchley, P.J. (ur.): Fossils and Climate, London,Wiley, .

SABINE, C.L. & FEELY, R. A. (2007): The oceanic sink for carbon dioxide. U: Reay, D., Hewitt, N., Grace, J. & Smith, K. (ur.): Greenhouse Gas Sinks. Oxfordshire: CABI Publishing, 31–49.

SACHSENHOFER, R. F., LANKREIJER, A., CLOETINGH, S.A. P. L. & EBNER, F. (1997): Subsidence analysis and quantitative basin modeling in the Styrian basin (Pannonnian Basin system, Austria), Tectonophysics, 272, 175–196.

SAFTIĆ, B. (1993): Taložni sustav pješčanih rezervoara genetske sekvencije slojeva pješčenjaka Poljana u neogenskim naslagama polja Žutica. Magistarski rad. Rud.-geol.-naftni i Prirodosl.-matem. fakultet Sveuč. u Zagrebu, Zagreb, 55 str.

SAFTIĆ, B. (1998): Genetska stratigrafska sekvencijska snaliza pontskih naslaga u zapadnom dijelu Savske depresije. Doktorska disertacija, Rud.-geol.-naftni i Prirodosl.-matem. fakultet Sveuč. u Zagrebu, Zagreb, 112 str.

SAFTIĆ, B., VELIĆ, J., SZTANÓ, O., JUHÁSZ, GY. & IVKOVIĆ, Ž. (2003): Tertiary subsurface facies, source rocks and hydrocarbon reservoirs in the SW part of the Pannonian Basin (northern Croatia and south-western Hungary). Geologia Croatica, 56/1, 102-122.

SAFTIĆ, B., KOLENKOVIĆ, I., VULIN, D. (2008): Putting carbon dioxide back in the subsurface - possibilities in Croatia.- U: Franković, B. (ur.): Energija i okoliš 2008/ Energy and Environment 2008., Hrvatski savez za sunčevu energiju, 79-88.

SAFTIĆ, B., VELIĆ, J., GARAŠIĆ, V., KOLENKOVIĆ, I., MALVIĆ, T. (2010): Mogućnost smanjenja emisije stakleničkih plinova u Hrvatskoj izgradnjom podzemnih skladišta ugljičnog dioksida.U: Horvat, M. (ur.): Knjiga sažetaka 4. Hrvatski geološki kongres, Šibenik 2010, Zagreb, 308-309.

SCHLÖMER, S. & KROOSS, B.M. (1997) Experimental characterization of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks. Marine and Petroleum Geology, 14, 5, 565–580.

SCLATER, J. G., ROYDEN, L., HORVATH, F., BURCHFIEL, B. C., SEMKIN, S. & STEGENA, L. (1980): Subsidence and thermal evolution of the intra-Carpathian basins. Earth and Planetary Science Letters, 51, 139-162.

SEČEN, J. (2006): Metode povećanja iscrpka nafte, udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, INA – Industrija nafte, 608 str., Zagreb.

SHEKAR, M., (2005): Aerosol optical depths and direct radiative perturbations by species and source type. Geophysical Research Letters, 32, L12803.

SHI, J.Q. & DURUCAN, S. (2005a): CO_2 Storage in Deep Unminable Coal Seams. - Rev. IFP Science and Technology, 60/3, 547-558.

SHI, J.Q. & DURUCAN, S. (2005b): CO_2 Storage in Caverns and Mines. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60/3, 569-571.

SINGER, S.F., ur. (2008): Nature, Not Human Activity, Rules the Climate: Summary for Policymakers of the Report of the Nongovernmental International Panel on Climate Change. The Heartland Institute, 50 str., Chicago.

SOKAČ, A. (1965): Die pannonische und pontische Ostracoden-fauna von Medvednica. Bulletin scientifique Conseil des Academies des Sciences et des Arts de la RSF de Yougoslavie, (A), 10/5, 147-148, Zagreb.

SOKAČ, A. (1967): Pontska fauna ostrakoda jugoistočnog pobočja Zagrebačke gore. Geološki vjesnik, 20, 63-86, Zagreb.

SOKAČ, A. (1972): Pannonian and Pontian ostracode fauna of Mt. Medvednica. Palaeont. Jugosl., 11, 1-140, Zagreb.

SOKAČ, A. (1978): Pleistocene ostracode fauna of the Pannonian basin in Croatia. Palaeont. Jugosl., 20, 1-51, Zagreb.

SOLANKI, S.K. & KRIVOVA, N.A. (2003): Can solar variability explain global warming since 1970?. Journal of geophysical research, 108/A5, 8 str.

SOLOMON, S., PLATTNER, G.K., KNUTTI, R. & FRIEDLINGSTEIN P. (2009): Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions, Proceedings of the National Academy of Sciences, 106/6, 1704-1709.

SPAN R., WAGNER W. (1996): A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100K at pressures up to 800MPa. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 25, 1509–1596.

SPENCER, L.K., BRADSHAW, J., BRADSHAW, B.E. & LAHTINEN, A.-L. (2011): Regional Storage Capacity Estimates: Prospectivity Not Statistics. Energy Procedia, 4, 4857-4864.

STANTON, R., FLORES, R., WARWICK, P.D., GLUSKOTER, H., STRICKER, G.D. (2001): Coal Bed Sequestration of Carbon Dioxide. DOE's First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC, 14.-17. May 2001, 12 str.

STERN, D. (1991): Mechanisms of Miscible Oil Recovery: Effects of Pore-Level Fluid Distribution, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 6-9 October 1991, Dallas, Texas, 16 str.

STEVENS, S.H., KUUSKRAA, V.A., SPECTOR, D. & RIEMER, P. (1998): CO_2 Sequestration in Deep Coal Seams: Pilot Results and Worldwide Potential. Paper presented at GHGT-4 in Interlaken, Switzerland, 30. Aug. – 2. Sep. 1998. (http://www.ieagreen.org.uk/pwrghgt4.htm)

STEVENS, S.H., PERCE, J.M. & RIGG, A.A.J. (2001): Natural Analogs for Geologic Storage of CO2: An Integrated Research Program. Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration, 12 str., Alexandria.

STOTT, P.A., JONES, G.S. & MITCHELL, J.F.B. (2003): Do Models Underestimate the Solar Contribution to Recent Climate Change?. Journal of Climate, 16, 4079-4093.

STUR, D. (1861-62): Aus Samobor. Jahrbuch der Kaiserlich Königlichen Geologischen Reichs-Anstalt, XII, Wien.

STUR, D. (1863): Bericht uber die geologische Uebersichts – Aufnahme im mittleren Theile Croatiens. Jahrbuch der Kaiserlich Königlichen Geologischen Reichs-Anstalt, XIII, 485-523, Wien.

SUEKANE, T., NOBUSO, T., HIRAI, S. & KIYOTA, M. (2008): Geological Storage of Carbon Dioxide by Residual Gas and Solubility Trapping. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2/1, 58-64.

ŠIKIĆ, K., BASCH, O. & ŠIMUNIĆ, A. (1978): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000 - list Zagreb, L 33-80. Inst. geol. istr. Zagreb, Sav. geol. zavod, Beograd.

ŠIKIĆ, K., BASCH, O. & ŠIMUNIĆ, A. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000 - tumač za list Zagreb, L 33-80. Inst. geol. istr. Zagreb, Sav. geol. zavod, 81 str., Beograd.

ŠIKIĆ, K. (1995): Prikaz geološke građe Medvednice. U: Šikić, K. (ur.): Geološki vodič Medvednice, Inst. za geol. istraživanja, Zagreb i INA-Industrija nafte d.d., Zagreb, 7-30.

ŠIKIĆ, L. (1967): Torton i sarmat jugozapadnog dijela Medvednice na osnovu faune foraminifera. Geološki vjesnik, 20, 127-135, Zagreb.

ŠIKIĆ, L. (1968): Stratigrafija miocena sjeveroistočnog dijela Medvednice na osnovu faune foraminifera. Geološki vjesnik, 21, 213-227, Zagreb.

ŠIMON, J. (1970): Prilog stratigrafskoj analizi tercijarnih sedimenata na sjeverozapadnom predjelu Savske potoline. VII kongr. geol. SFRJ, knjiga 1, 347-360, Zagreb.

ŠIMON, J. (1973): O nekim rezultatima regionalne korelacije litostratigrafskih jedinica u jugozapadnom području Panonskog bazena. Nafta, 24/12, 623-630.

ŠIMON, J. (1980): Prilog stratigrafiji u taložnom sustavu pješčanih rezervoara Sava-grupe naslaga mlađeg tercijara u Panonskom bazenu sjeverne Hrvatske. Disertacija, RGN fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 66 str., Zagreb.

TADEJ, J., MARIĆ-ĐUREKOVIĆ, Ž. & SLAVKOVIĆ, R. (1996): Porosity, Cementation, Diagenesis and Their Influence on the Productive Capability of Sandstone Reservoirs in the Sava Depression (Croatia). U: Velić, J., Hernitz, Z. & Saftić, B. (ur.): Proceedings of the 1st International Symposium of Petroleum Geology, Zagreb, April 18-19, 1996., Geologia Croatica, 49/2, 311-316.

TAJDER, M. (1970): Noviji pogledi sastava i geneze eruptiva i metamorfita Papučko-psunjskog gorja. U: Radauš, V. (ur.): Zbornik radova Prvog znanstvenog sabora Slavonije i Baranje, 17-19, Osijek.

THOMAS, L. (2002): Coal Geology. John Wiley and Sons, xi+384 str., Chichester.

TUĆAN, F. (1904): Pegmatit u kristalničkom kamenju Moslavačke gore. Rad Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti, 159, 166-208, Zagreb.

U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy (2007): Carbon Sequestration Atlas of United States and Canada, 86 str.

U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy (2010): Carbon Sequestration Atlas of United States and Canada, 3rd Edition, 160 str.

XU, T., APPS, J.A. & PRUESS, K. (2003): Reactive Geochemical Transport Simulation to Study Mineral Trapping for CO_2 Disposal in Deep Saline Arenaceous Aquifers. Journal of Geophysical Research, 108/B2, 2071-2084.

VAIL, P.R., AUDEMARD, F., BOWMAN, S.A., EISNER, P.N., & PEREZ-CRUZ, C. (1991): The stratigraphic signatures of tectonics, eustasy and sedimentology—An overview. U: Einsele, G., Ricken, W. & Seilacher, A. (ur.): Cycles and events in stratigraphy, Springer-Verlag, 617–659, Berlin.

VAN DER MEER, L.G.H. (1992): Investigations regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in the Netherlands. Energy Conversion and Management, 33/5–8, 611–618.

VAN DEER MEER, L.G.H. (1993) The conditions limiting CO_2 storage in aquifers. Energy Conversion and Management, 34/9-11, 959-966.

VAN DER MEER, L.G.H & VAN WEES, J.D. (2006): Limitations to storage pressure in finite saline aquifers, and the effect of CO_2 solubility on storage pressure. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 24.-27. September 2006, San Antonio, Texas, USA, 9 str.

VANGKILDE-PEDERSEN, T., ANTHONSEN, K.L., SMITH, N., KIRK, K., NEELE, F., VAN DER MEER, B., LE GALLO, Y., BOSSIE-CODREANU, D., WOJCICKI, A., LE NINDRE, Y.-M., HENDRIKS, C., DALHOFF, F. & CHRISTENSEN, N.P. (2009): Assessing European capacity for geological storage of carbon dioxide–the EU GeoCapacity project. Energy Procedia, 1, 2663–2670.

VEIZER, J. (2005): Celestial Climate Driver: A Perspective from Four Billion Years of the Carbon Cycle. Geoscience Canada, 32/1, 13-28.

VELIĆ, J. (1980): Geološka građa zapadnog dijela Savske depresije. Disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 139 str., Zagreb.

VELIĆ. J. (2007): Geologija ležišta nafte i plina, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 342 str., Zagreb.

VELIĆ, J., WEISSER, M., SAFTIĆ, B., VRBANAC, B. & IVKOVIĆ, Ž. (2002): Petroleum-geological characteristics and exploration level of the three Neogene depositional megacycles in the Croatian part of the Pannonian basin. Nafta, 53/6-7, 239-249.

VIŠKOVIĆ, A., SAFTIĆ, B. & ŽIVKOVIĆ, S.A. (2011): Ugljen: sigurna energija. Graphis, 177 str., Zagreb.

VRBANAC, B. (1989): Okoli pješčenjaci južnog dijela naftoplinonosne strukture Žutica. Magistarski rad. Prirodosl.-matem. i Rud.-geol.-naftni fakultet Sveuč. u Zagrebu, 105 str., Zagreb.

VRBANAC, B. (1990): Neki rezultati istraživanja naslaga litostratigrafske jedinice pješčenjaci Okoli naftoplinonosne strukture Žutica. Nafta, 41/11, 475-492.

VRBANAC, B. (1996): Paleostrukturne i sedimentološke analize gornjopanonskih naslaga formacije Ivanić Grad u Savskoj depresiji. Disertacija. Prirodosl.-matem. fakultet Sveuč. u Zagrebu, 121 str., Zagreb.

VRBANAC, B., J. VELIĆ & T. MALVIĆ (2010): Sedimentation of deep-water turbidites in main and marginal basins in the SW part of the Pannonian Basin. Geologica Carpathica, 61/1, 55-69.

VUKOTINOVIĆ, Lj. (1852): Das Moslaviner Gebirge in Croatien. Jahrbuch der Kaiserlich Königlichen Geologischen Reichs-Anstalt, 2, 92-95, Wien.

VULIN, D. (2010): Modeliranje termodinamičkih i petrofizičkih parametara za geološko skladištenje ugljičnog dioksida. Disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 120 str., Zagreb.

WHITE, C. M., SMITH, D.H., JONES, K.L., GOODMAN, A.L., JIKICH, S.A., LACOUNT, R.B., DUBOSE, S.B., OZDEMIR, E., MORSI, B.I. & SCHROEDER, K.T. (2005): Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery-A Review. Energy Fuels, 19/3, 659–724.

WILD, M., OHMURA, A. & MAKOWSKI, K. (2007): Impact of global dimming and brightening on global warming. Geophysical Research Letters, 34, L04702.

WILSON, M. & MONEA, M. (ur.) (2004): IEA GHG Weyburn CO_2 Monitoring & Storage project Summary Report 2000 – 2004. Petroleum Technology research Centre, , 273 str., Regina. (http://www.ptrc.ca/siteimages/Summary_Report_2000_2004.pdf)

WINSAUER, W.O., SHEARIN, H.M.J., MASSON, P.H., WILLIAMS, M. (1952): Resistivity of brine saturated sands in relation to pore geometry. Bulletin of the American association of petroleum geologists, 36/2, 213–238.

WYCHERLEY, H., FLEET, A., & SHAW, H. (1999): Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. Marine and Petroleum Geology, 16, 489–494.

8.2. stručna dokumentacija

BARIĆ, G., JUNGWIRTH, M. & CAZIN, V. (1995*): Porijeklo CO_2 u plinovima polja Molve, Služba laboratorijskih istraživanja. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

BARKOVIĆ, Z. (1982*): Rezultati geološkog praćenja duboke istražne bušotine Dugo Selo istok-1 (DSi-1). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

BEBEK, B. (1956*): Opis jezgre duboke istražne bušotine Bi-2. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

BIJELIĆ, M. (1969*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Rugvica-2 (Ru-2). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

ČUVALO, Lj. & ZAHARIEV, S. (1988*): Savska potolina – aktualizacija. Poljana pješčenjaci Kloštar Ivanić formacije. Karta debljina i izolita, M 1:100 000. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

DEVIĆ, V. (1988*): Rezultati geološkog praćenja istražne bušotine Rugvica-3 (Rug-3). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

DRAGAŠ, M. (1972*): Geološki izvještaj duboke istražne bušotine Lupoglav-5 (Lup-5). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

FERENČAK, R. 1(967*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Obedišće-1 (Obe-1). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

HORVAT, K. (1969*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Posavski Bregi-2 (PB-2). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

JOVANOVIĆ, Đ. (1968*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Rugvica-1 (Ru-1) i Rugvica-1a (Ru-1a). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

KOŠČEC, J. (1969*): Litostratigrafske jedinice polja Ježevo. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

MALJAK, Z. (1963*): Sedimentologija Vrbovečko-moslavačke zone na osnovu analize teških minerala. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

KRANJEC, V. (1964-1965*): Geološki i litološki sastav područja Marije Gorice, Samobora, Plešivice, Draganića i Vukomeričkih gorica. Fond struč. dokum. Inst. za šumarska istraž., Šumarski fakult. Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

KRANJEC, V., HERNITZ, Z., VELIĆ, J. PRELOGOVIĆ, E. & ALJINOVIĆ, B. (1977*): Paleostrukturna i paleotektonska rekonstrukcija u zapadnom dijelu Savske potoline. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

KRATKOVIĆ, I. (1974*): Geološki izvještaj duboke istražne bušotine Preseka-1 (Prs-1). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

MAROVIĆ, (1988*): Interpretacija plinske karotaže i TDC podataka za istražnu bušotinu Rugvica-3 (Rug-3). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

MAROVIĆ, M. (1989*): Interpretacija plinske karotaže i TDC loga za istražne bušotine Banje Selo-1 (BS-1) i Banje Selo-1Alfa (BS-1Alfa). Fond struč. dokum. INA– Industrija nafte d.d., Zagreb.

NAUMOVSKI, P. (1964*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Ježevo-2 (Je-2). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

NAUMOVSKI, P. (1966*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Odra-1 (Od-1). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

NOVINC, M. (1971*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Andrilovec-1 (An-1). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

PAPAC, N. (1994*): Rezultati petrofizikalnih ispitivanja uzoraka stijene iz bušotine Oborovo-2. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

PLETIKAPIĆ, Ž. & ŠIMON, J. (1964*): Litostratigrafske jedinice Ivanićke zone. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

RAŠKOVIĆ, M. (1969*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Oborovo-1 (Obo-1). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

RAŠKOVIĆ, M. (1972*): Geološki izvještaj duboke istražne bušotine Obedišće-2 (Obe-2). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

SREMČEVIĆ, M. (1963*): Geološki izvještaj za duboku istražnu bušotinu Prečec-1 (Pre-1). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

STOJSAVLJEVIĆ, L. (1956*): Izvještaj o granulometrijskoj analizi pješčane jezgre bušotine Brckovljani-2. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

STOJSAVLJEVIĆ, L. (1970*): Izvještaj o analizi granulometrije uzorka pješčenjačke jezgre bušotine Odra-1. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

ŠIMON, J. (1963*): Litostratigrafske jedinice polja Ivanić Grad. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

ŠIMON, J. (1964*): Litostratigrafske jedinice polja Kloštar Ivanić. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

ŠIMON, J. & DOMBOVIĆ, D. (1965*): Litostratigrafske jedinice Zagrebačke zone. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

ŽIGROVIĆ, V. (1985*): Geološki izvještaj duboke istražne bušotine Ježevo Duboka-2 (JeD-2). Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., Zagreb.

DIJAGRAMI KONVENCIONALNE ELEKTROKAROTAŽE BUŠOTINA U ZAPADNOM DIJELU SAVSKE DEPRESIJE (106 kom.)

8.3. Web izvori

http://unfccc.int/kyoto_protocol/status_of_ratification/items/2613.php, 2.2.2012.

http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0114:0135:EN:PDF, 4.4.2011.

http://ec.europa.eu/clima/policies/package/documentation_en.htm, 2.2.2012.

http://www.ner300.com/, 12.10.2012.

http://cordis.europa.eu/documents/documentlibrary/124772011EN6.pdf, 7.10.2011.

http://www.bgs.ac.uk/nascent/home.html, 27.02.2012.

http://www.kgs.ku.edu/Publications/PIC/pic27.html, 19.03.2012.

http://klima.hr/klima.php?id=mjes&param=12, 12.9.2011.

http://www.carboncapturejournal.com/displaynews.php?NewsID=676, 1.10.2012.

http://www.vattenfall.com/en/ccs/altmark.htm, 1.10.2012.

Životopis

Rođena je 28.11.1980. u Zagrebu. Godine 1999. završila je Opću žensku gimnaziju Družbe sestara milosrdnica s pravom javnosti u Zagrebu i iste godine upisala studij geologije na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu. Godine 2006. s odličnim uspjehom je obranila diplomski rad pod naslovom „Zone sanitarne zaštite za crpilište Bošnjaci“. Tijekom svibnja i lipnja iste godine sudjelovala je u istraživanjima u sklopu projekta sanacije i rekultivacije kopa Vihovići u Mostaru.

Od rujna 2006. zaposlena je kao asistentica na Zavodu za geologiju i geološko inženjerstvo Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, gdje upisuje poslijediplomski doktorski studij (smjer geologija). Izvodi vježbe iz kolegija Geologija fosilnih goriva i Opća geologija.

Od 2006. do 2009. sudjeluje na FP6 projektu EU Geocapacity, usmjerenom na kvantifikaciju potencijala za geološko skladištenje ugljičnog dioksida u Europi, te na FP6 projektu CO_2NetEast s ciljem umrežavanja i suradnje institucija koje se bave procjenama mogućnosti za primjenu tehnologije kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2 na području središnje i istočne Europe. Također, sudjeluje na FP7 projektu ECCO, usmjerenom na istraživanje kritičnih parametara za primjenu europskog sustava kaptiranja i geološkog skladištenja ugljičnog dioksida, a od 2010. godine na FP7 projektu CGS Europe - koordiniranoj akciji umrežavanja europskih instituta koji se bave istraživanjima usmjerenima na geološko skladištenje CO_2.

Sudjelovanja na radionicama, ljetnim školama i konferencijama:

9.-12.5.2011. 6th CO2GeoNet Open Forum & 1st CGS Europe Knowledge Sharing Workshop (Venecija, Italija)

22.-27.11.2009. European Science Foundation Research Conference on CO_2 Geological Storage (Obergurgl, Austrija)

19.-22.5.2008. SPE Applied Technology Workshop – Roadmap to successful storage of CO_2 (Dubrovnik, Hrvatska)

20.-24.8.2007. Međunarodna interdisciplinarna ljetna škola na temu kaptiranja i geološkog skladištenja ugljičnog dioksida u organizaciji IEA GHG (Kloster Seeon, Njemačka)

Popis radova iz područja teme disertacije:

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

VULIN, D., KUREVIJA, T. & KOLENKOVIĆ, I. (2012): The effect of mechanical rock properties on CO_2 storage capacity. *Energy*, 45/1, 512-518.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

SAFTIĆ, B., PUŠKARIĆ, D., KOLENKOVIĆ, I. & VIŠKOVIĆ, A. (2009): Potencijal geološkog uskladištenja CO_2 u Hrvatskoj i perspektiva izgradnje termoelektrana bez emisija. *Zbornik radova EIS 2009 18. međunarodni simpozij "Elektroinženjerski simpozij" Dani Josipa Lončara,* Srb, N. (ur.), Elektrotehničko društvo Zagreb, 71-75.

SAFTIĆ, B., KOLENKOVIĆ, I. & VULIN, D. (2008): Putting carbon dioxide back in the subsurface - possibilities in Croatia. *Energy and Environment 2008,* Franković, Bernard (ur.), Hrvatski savez za sunčevu energiju, Rijeka, 79-88.

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom:

MARTINEZ, R., SUAREZ, I., ZAPATERO, M., SAFTIĆ, B., KOLENKOVIĆ, I., CAR, M., PERSOGLIA, S. & DONDA, F. (2009): The EU Geocapacity Project - Saline aquifers storage capacity in Group South countries. *Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9),* 16–20 November 2008, Washington DC, USA. Energy Procedia, 1/1, 2733-2740.

SAFTIĆ, B. & KOLENKOVIĆ, I. (2008): Zaštita atmosfere geološkim skladištenjem ugljikovog dioksida. *Znanstveno-stručni skup "Tehnologije zaštite zraka", Zbornik radova*, Vasić-Rački, Đurđa (ur.), Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb, 103-107.

Sažeci u zbornicima skupova:

KOLENKOVIĆ, I., SAFTIĆ, B. & PEREŠIN, D. (2011): Regional Capacity Estimates for Geological Storage of CO_2 in Deep Saline Aquifers – Upper Miocene Sandstones in the SW Part of the Pannonian Basin. *6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems - Book of Abstracts*, Ban, M., Duić, N., Guzović, Z. (ur.), Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 399-399.

KOLENKOVIĆ, I. & SAFTIĆ, B. (2010): Geološki procesi i mehanizmi uskladištenja ugljičnog dioksida u dubokim slanim vodonosnicima. *Knjiga sažetaka 4. Hrvatski geološki kongres*, Šibenik 2010, Horvat, M. (ur.), Zagreb, 306-307.

SAFTIĆ, B., VELIĆ, J., GARAŠIĆ, V., KOLENKOVIĆ, I. & MALVIĆ, T. (2010): Mogućnost smanjenja emisije stakleničkih plinova u Hrvatskoj izgradnjom podzemnih skladišta ugljičnog dioksida. *Knjiga sažetaka 4. Hrvatski geološki kongres*, Šibenik 2010, Horvat, M. (ur.), Zagreb, 308-309.

SAFTIĆ, B., MARTINEZ, R., DONDA, F., CAR, M., ZAPATERO, M. A., SUAREZ, I., VELLICO, M., PERSOGLIA, S., KOLENKOVIĆ, I. & VULIN, D. (2008): Geological Storage Options in Peri-Mediterranean Countries - Plans for Case Studies. *First EAGE CO2 Geological Storage Workshop - Extended Abstracts*,Torp, Tore A. (ur.), European Association of Geoscientists and Engineers, Houten, 13-17.

Ostalo:

SAFTIĆ, B. & KOLENKOVIĆ, I. (2009): EU Geocapacity - Assessing European Capacity for Geological Storage of Carbon Dioxide, D11/D12 Geological information and storage capacity of deep saline aquifers, WP 2.3 South group, 4.1. Croatia (završni izvještaj projekta).

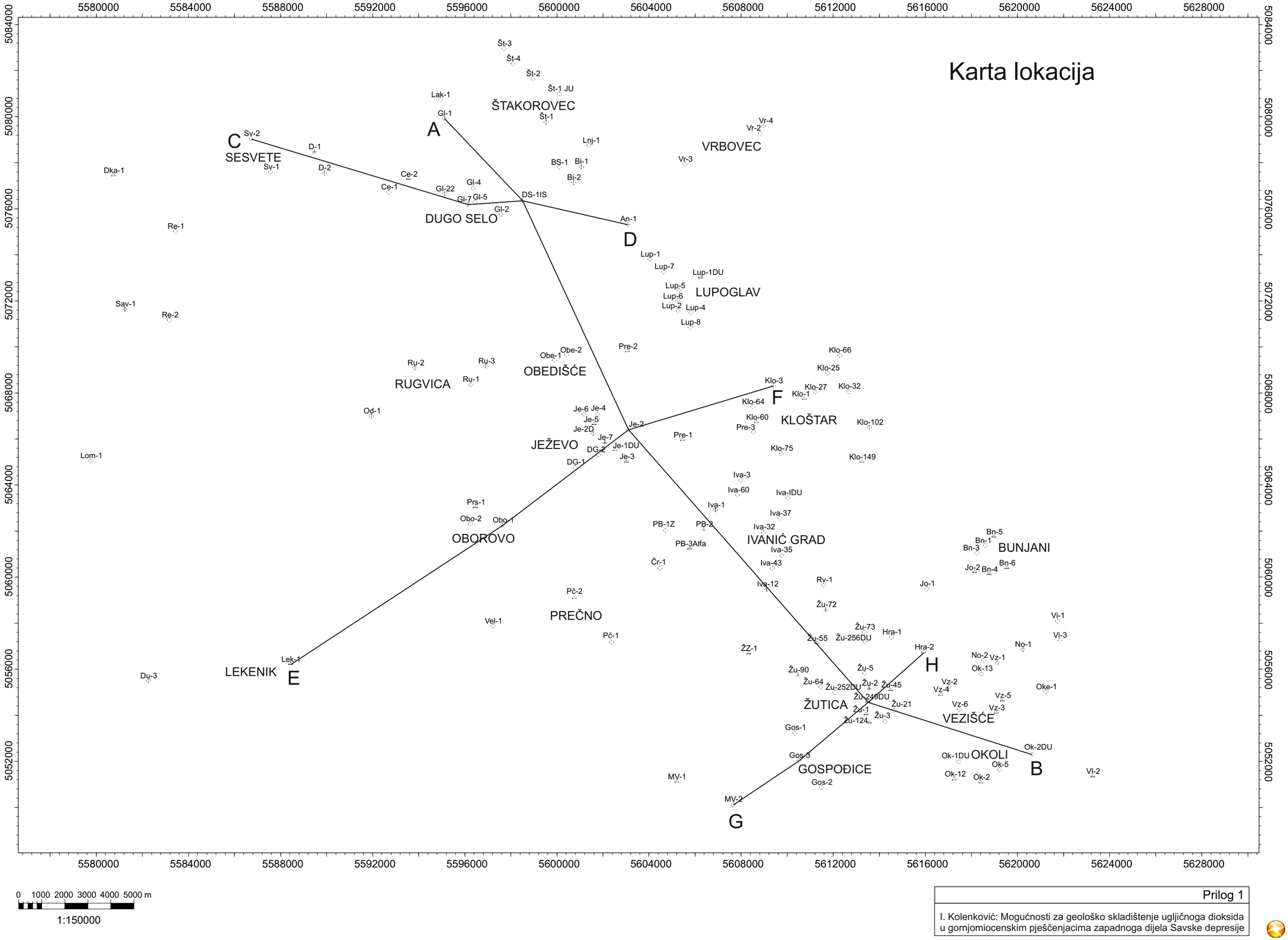
SAFTIĆ, B., VELIĆ, J., KRIŠTAFOR, Z., JUTTNER-PRERADOVIĆ, I., GARAŠIĆ, V., MALVIĆ, T., KOLENKOVIĆ, I. & VULIN, D. (2009): Mogućnost smanjenja emisije CO_2 u Hrvatskoj utiskivanjem u podzemne geološke naslage. Studija za Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 82 p.

KOLENKOVIĆ, I. & SAFTIĆ, B.: Estimating CO_2 storage capacity in regional deep saline aquifers in Croatian part of Pannonian basin (poster), European Science Foundation Research Conference on CO_2 Geological Storage, 22.-27.11.2009., Obergurgl.

KOLENKOVIĆ, I.: How is CO_2 trapped in deep saline aquifers (izlaganje), Tehnička radionica u sklopu 27. generalne skupštine EuroGeoSurveys, 15.10.2009. Zagreb.

SAFTIĆ, B., VULIN, D. & KOLENKOVIĆ, I.: Perspectives for Geological Storage of Carbon Dioxide in Croatia (poster), SPE Applied Technology Workshop – Roadmap to successful storage of CO_2, 19.-22.5.2008. Dubrovnik.

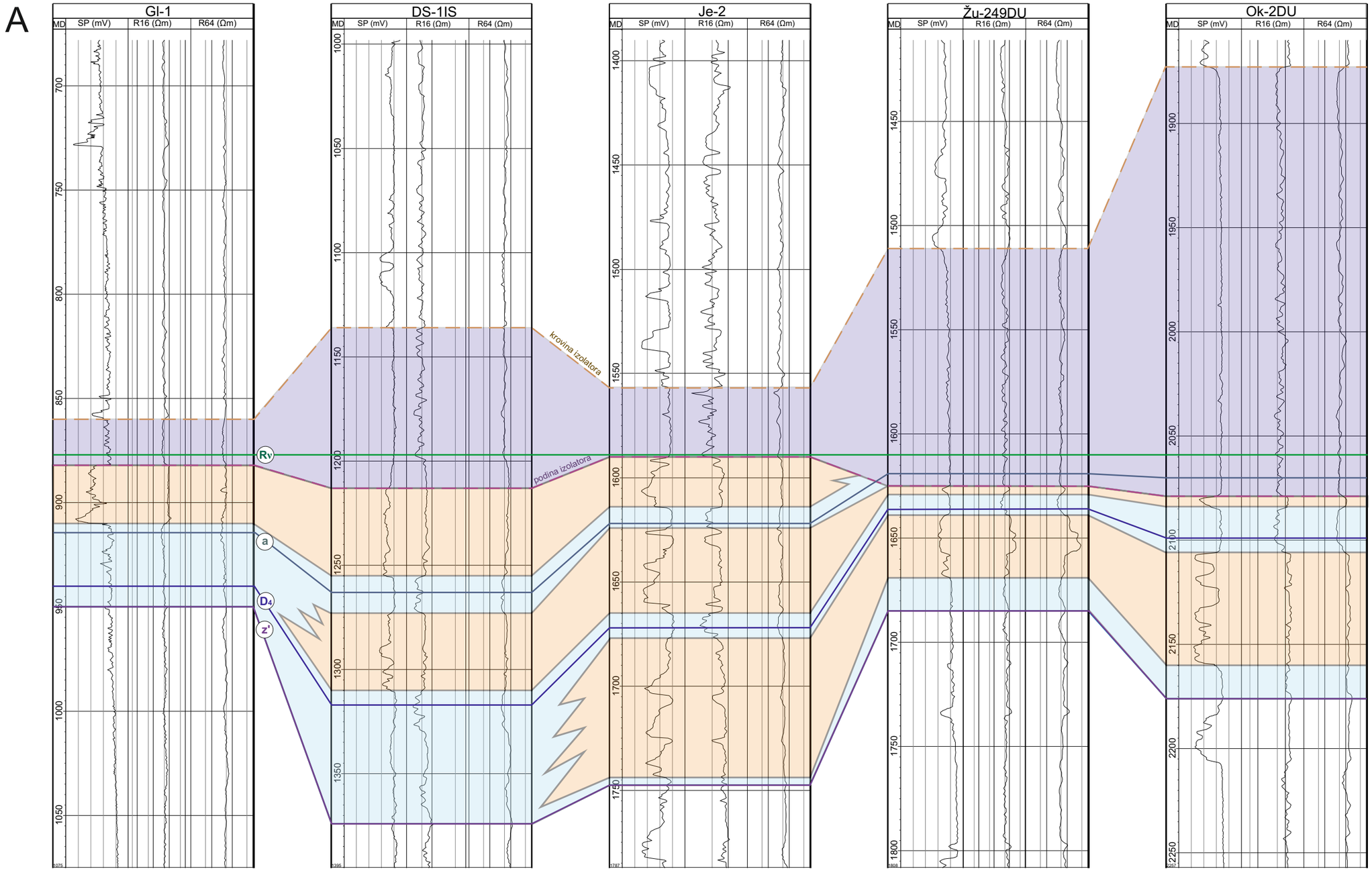
PRILOZI

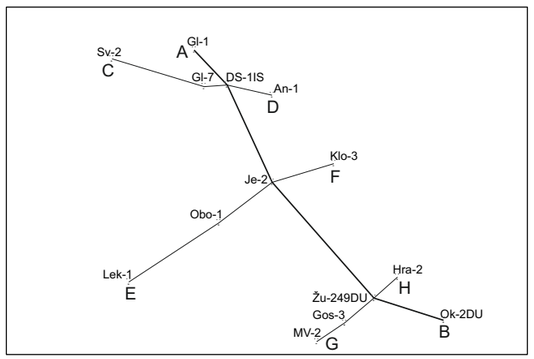


Prilog 1

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL





Legenda

- EK-marker Rni
- EK-marker a
- EK-marker D_4
- EK-marker z'
- krovina reg. izolatora
- podina reg. izolatora

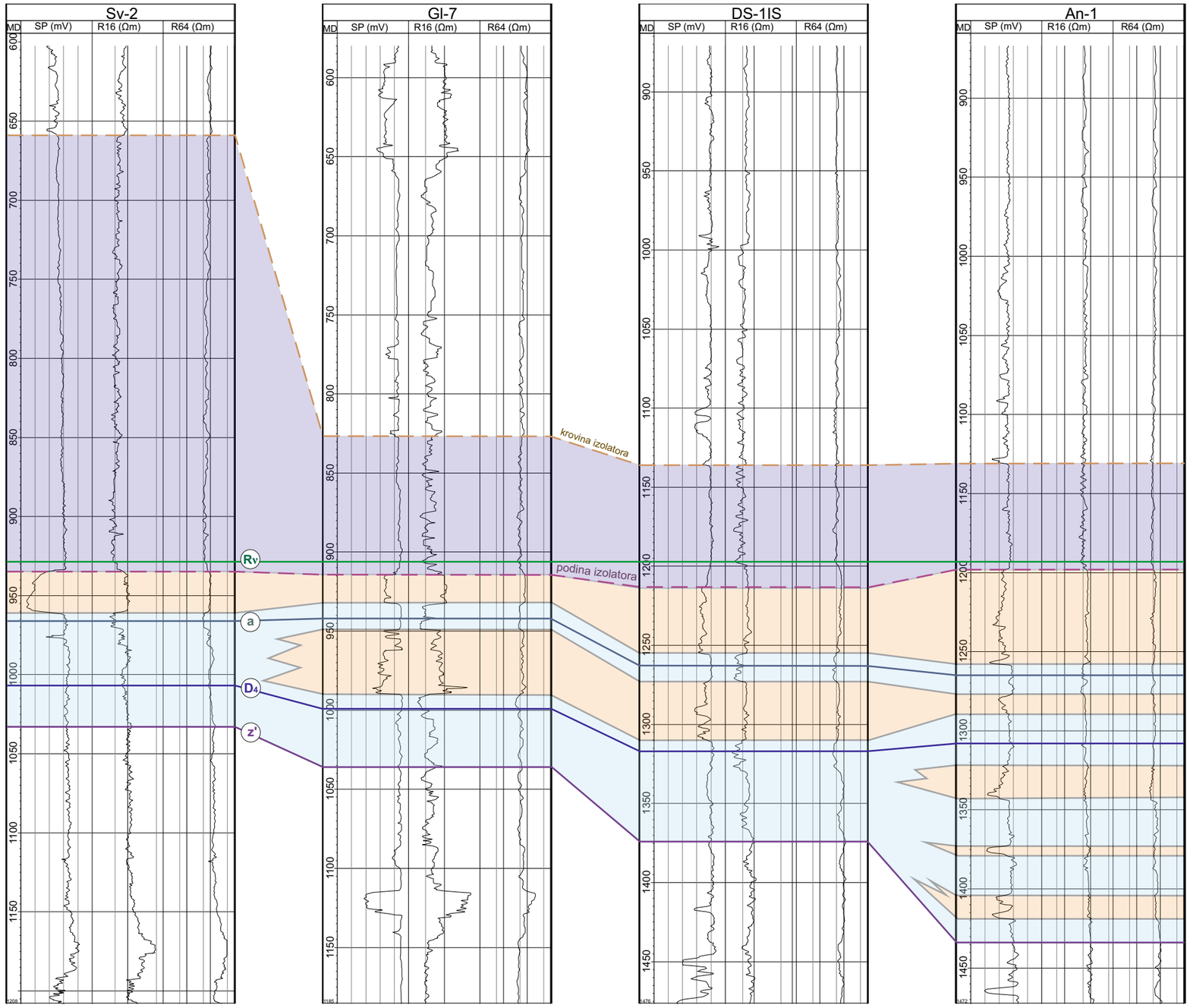
- lapor - regionalni izolator
- pješčenjački interval dubokog slanog vodonosnika Poljana
- laporoviti interval dubokog slanog vodonosnika Poljana

Shematski korelacijski profil A-B

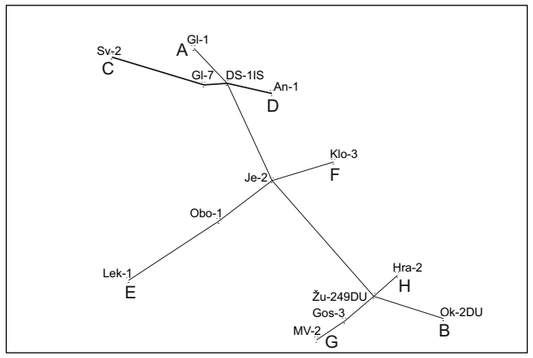
Prilog 2

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

C



D



Legenda

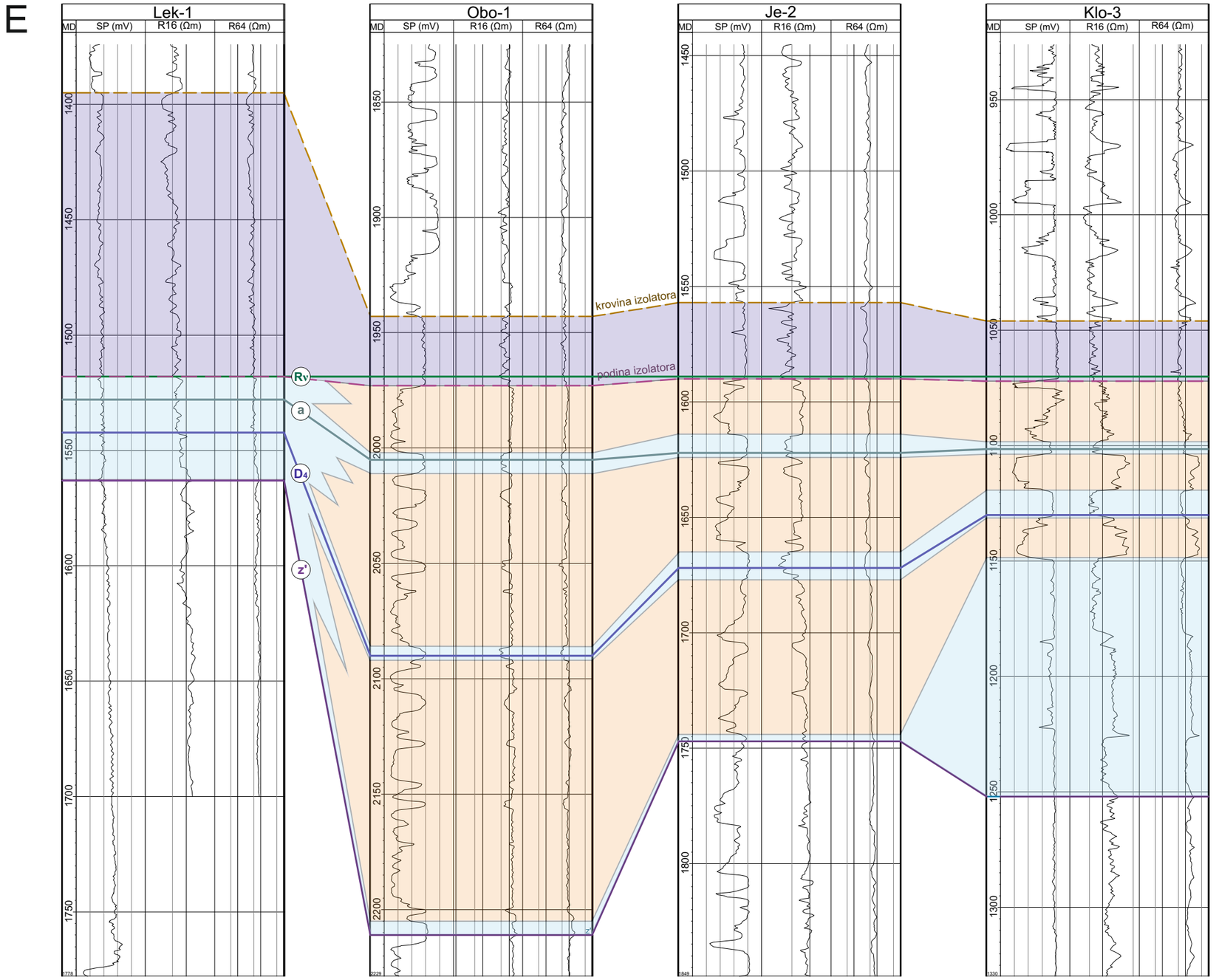
- EK-marker Rni
- EK-marker a
- EK-marker D_4
- EK-marker z'
- krovina reg. izolatora
- podina reg. izolatora

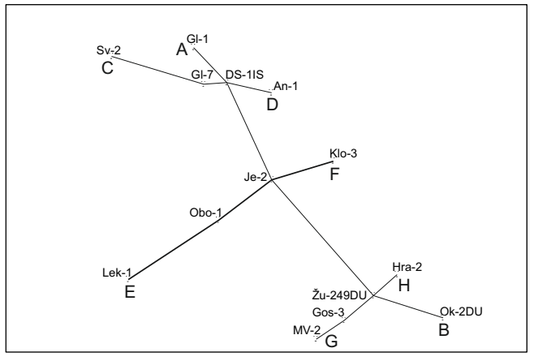
- lapor - regionalni izolator
- pješčenjački interval dubokog slanog vodonosnika Poljana
- laporoviti interval dubokog slanog vodonosnika Poljana

Shematski korelacijski profil C-D

Prilog 3

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije





Legenda

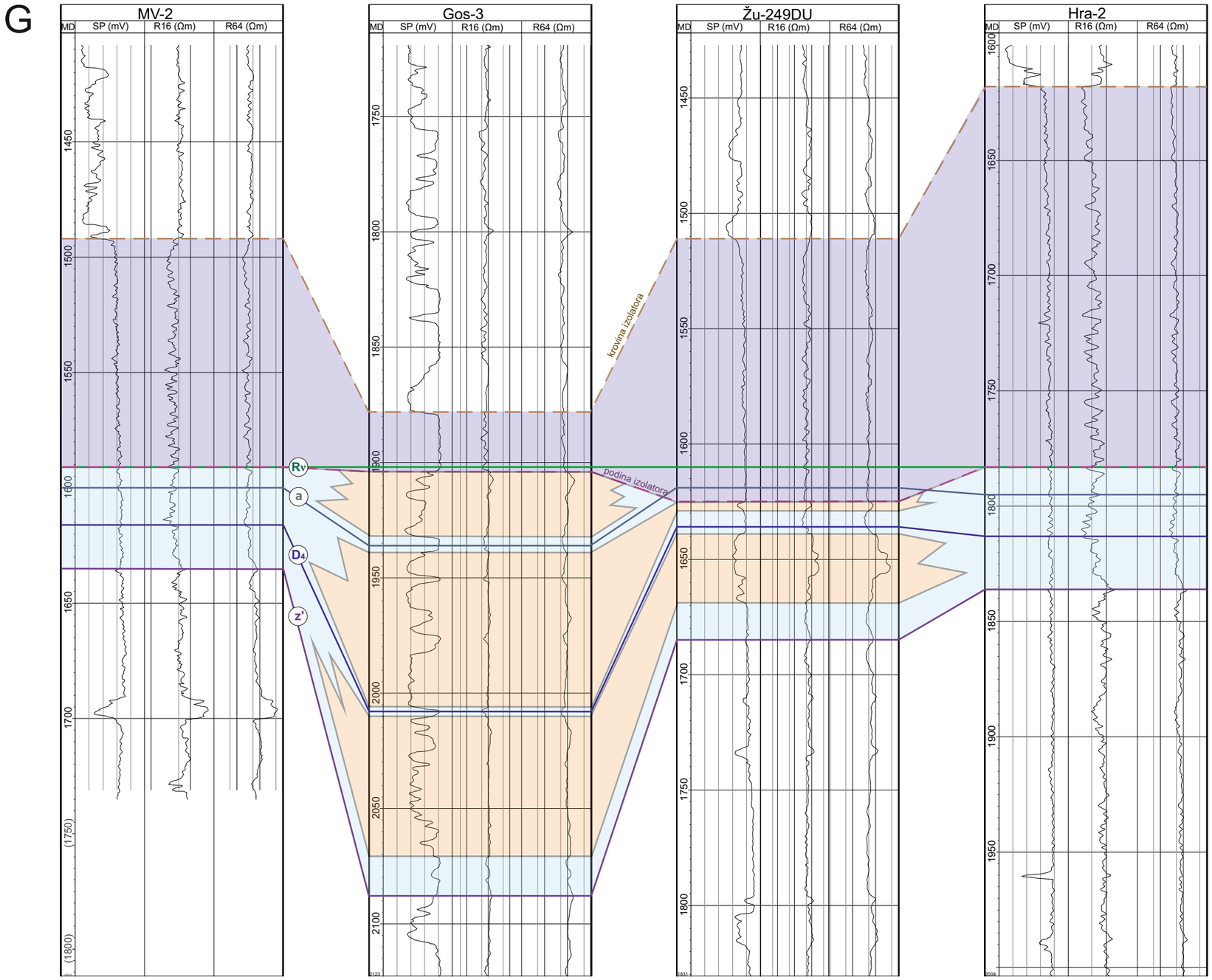
- EK-marker Rni
- EK-marker a
- EK-marker D_4
- EK-marker z'
- krovina reg. izolatora
- podina reg. izolatora

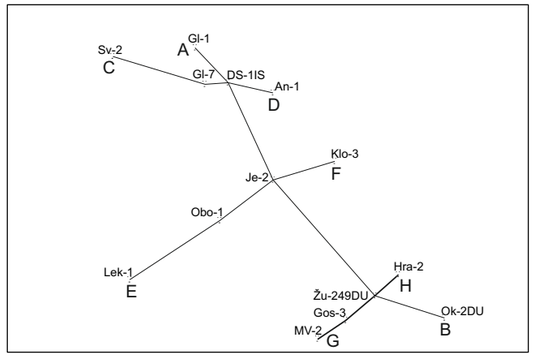
- lapor - regionalni izolator
- pješčenjački interval dubokog slanog vodonosnika Poljana
- laporoviti interval dubokog slanog vodonosnika Poljana

Shematski korelacijski profil E-F

Prilog 4

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije





Legenda

- EK-marker Rni
- EK-marker a
- EK-marker D_4
- EK-marker z'
- krovina reg. izolatora
- podina reg. izolatora

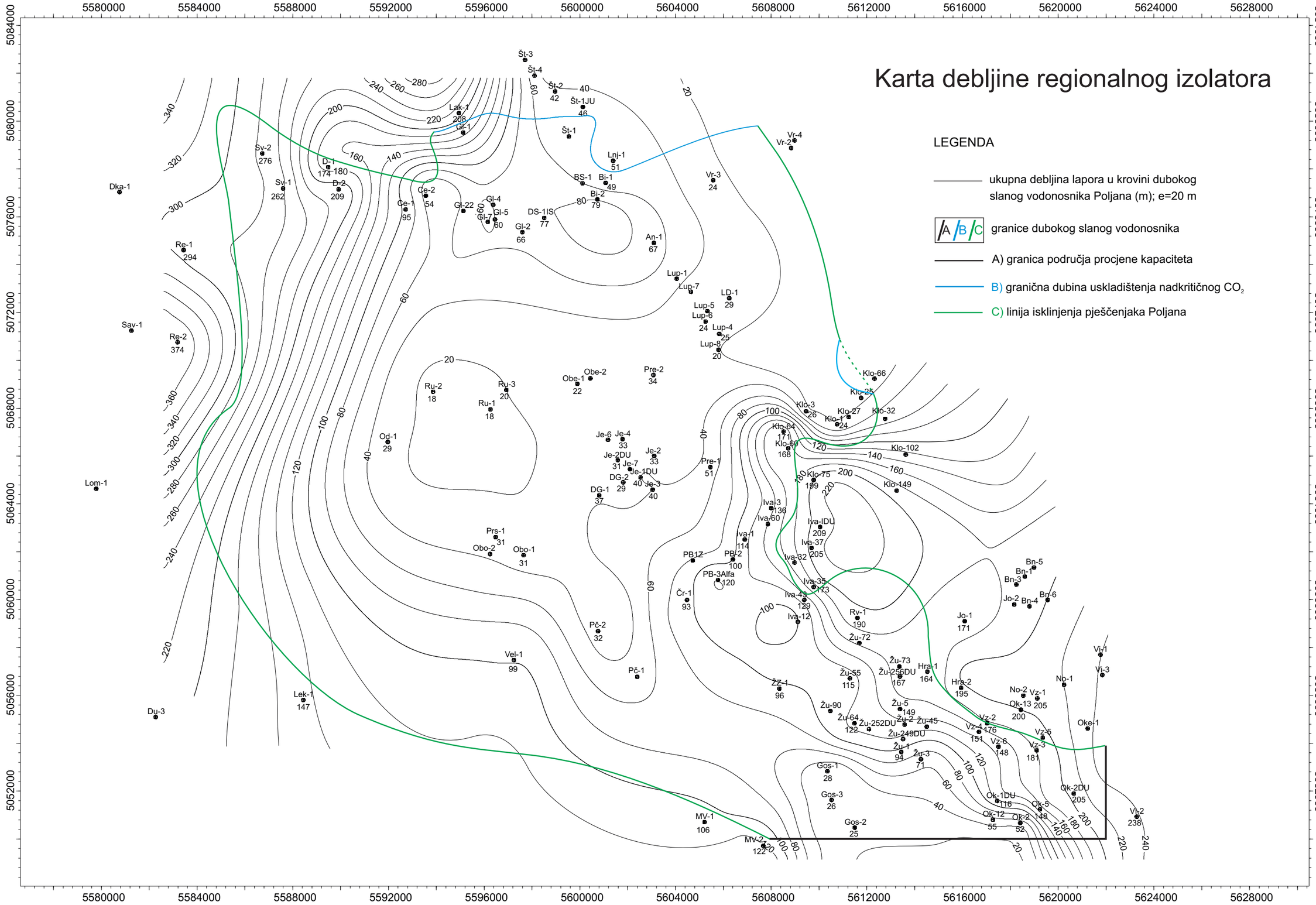
- lapor - regionalni izolator
- pješčenjački interval dubokog slanog vodonosnika Poljana
- laporoviti interval dubokog slanog vodonosnika i lateralni lapor

Shematski korelacijski profil G-H

Prilog 5

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

Karta debljine regionalnog izolatora



0 1000 2000 3000 4000 5000m

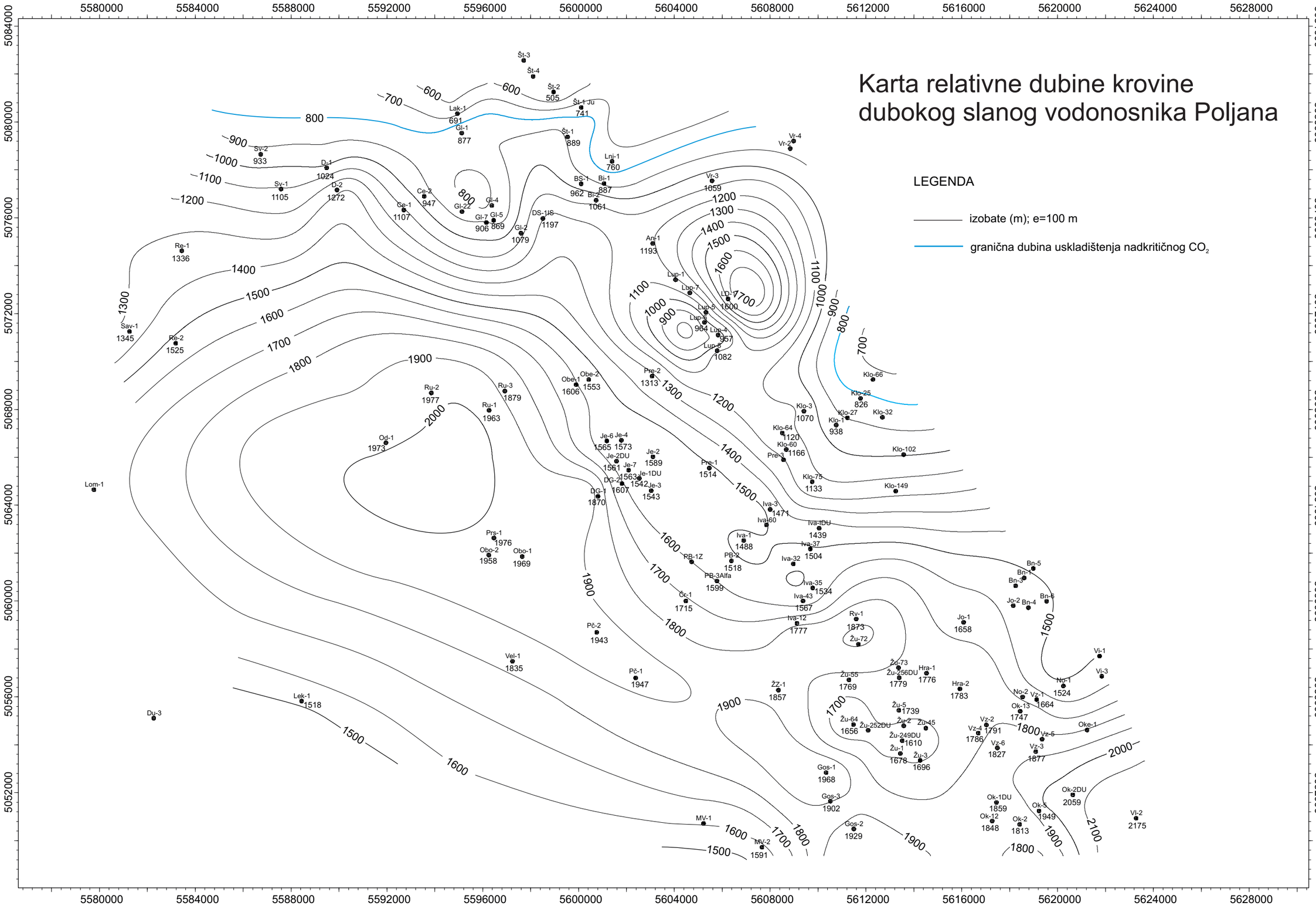
1:150000

Prilog 6

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL

Karta relativne dubine krovine dubokog slanog vodonosnika Poljana



0 1000 2000 3000 4000 5000 m

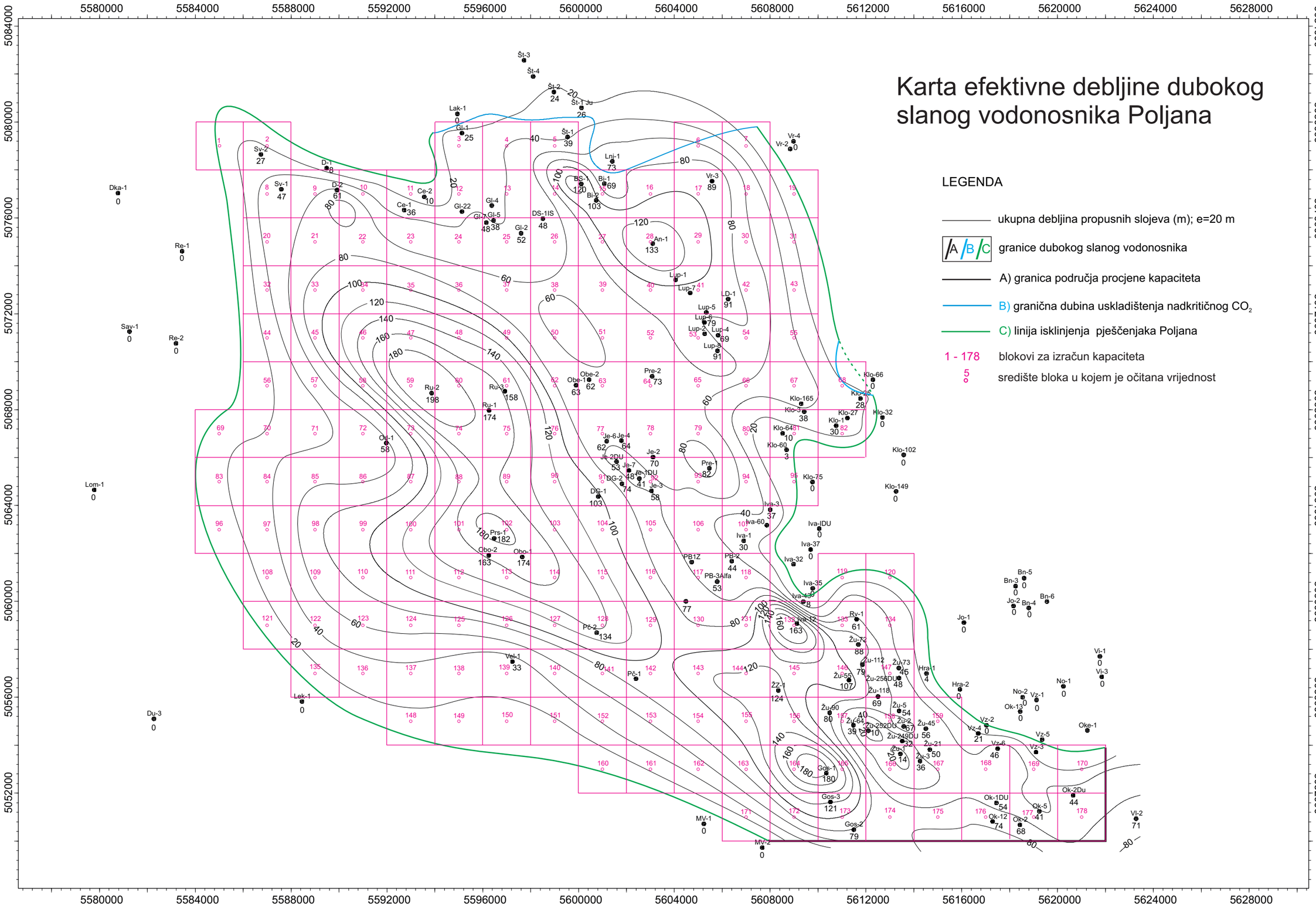
1:150000

Prilog 7

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL

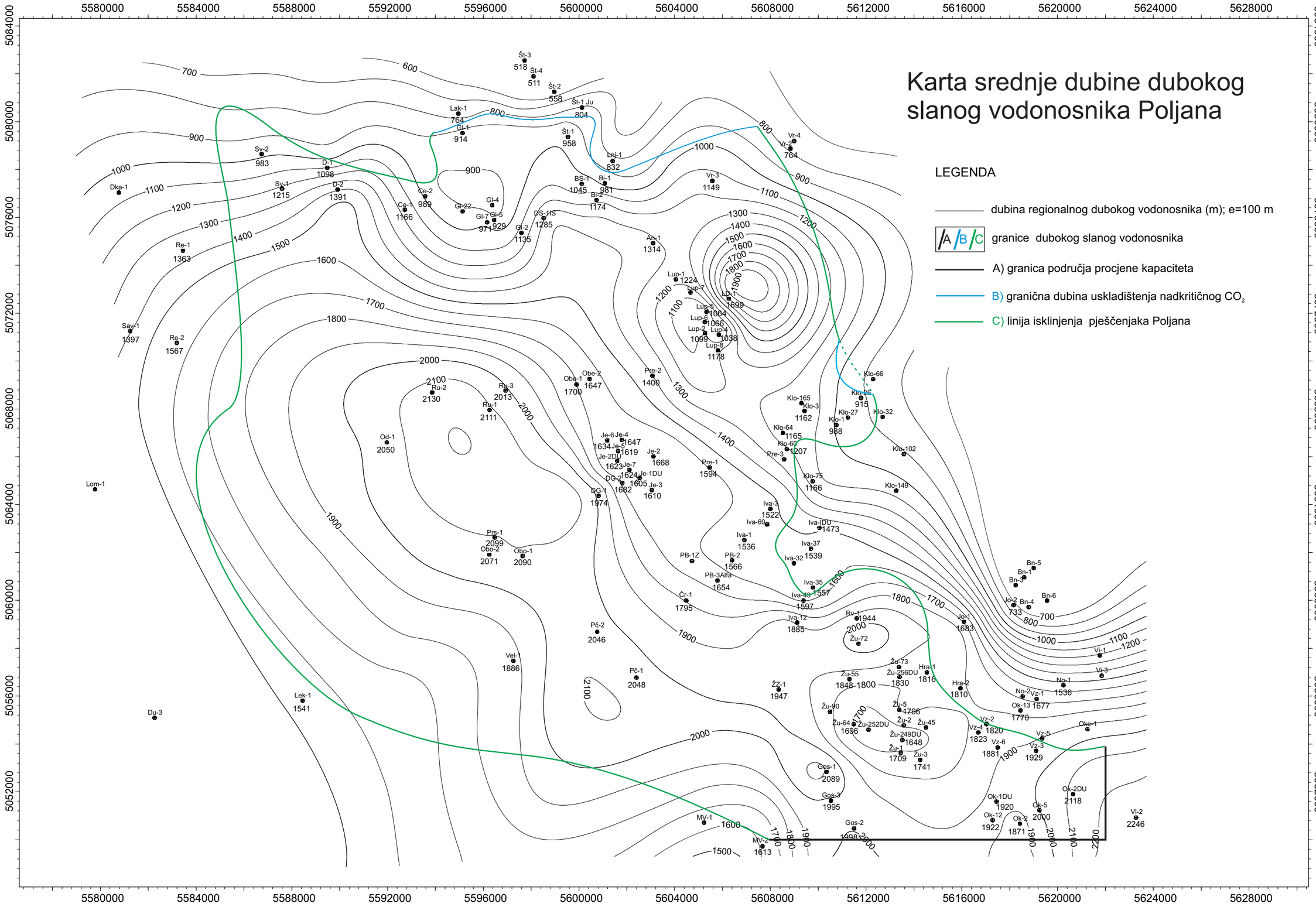
Karta efektivne debljine dubokog slanog vodonosnika Poljana



Prilog 8

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL



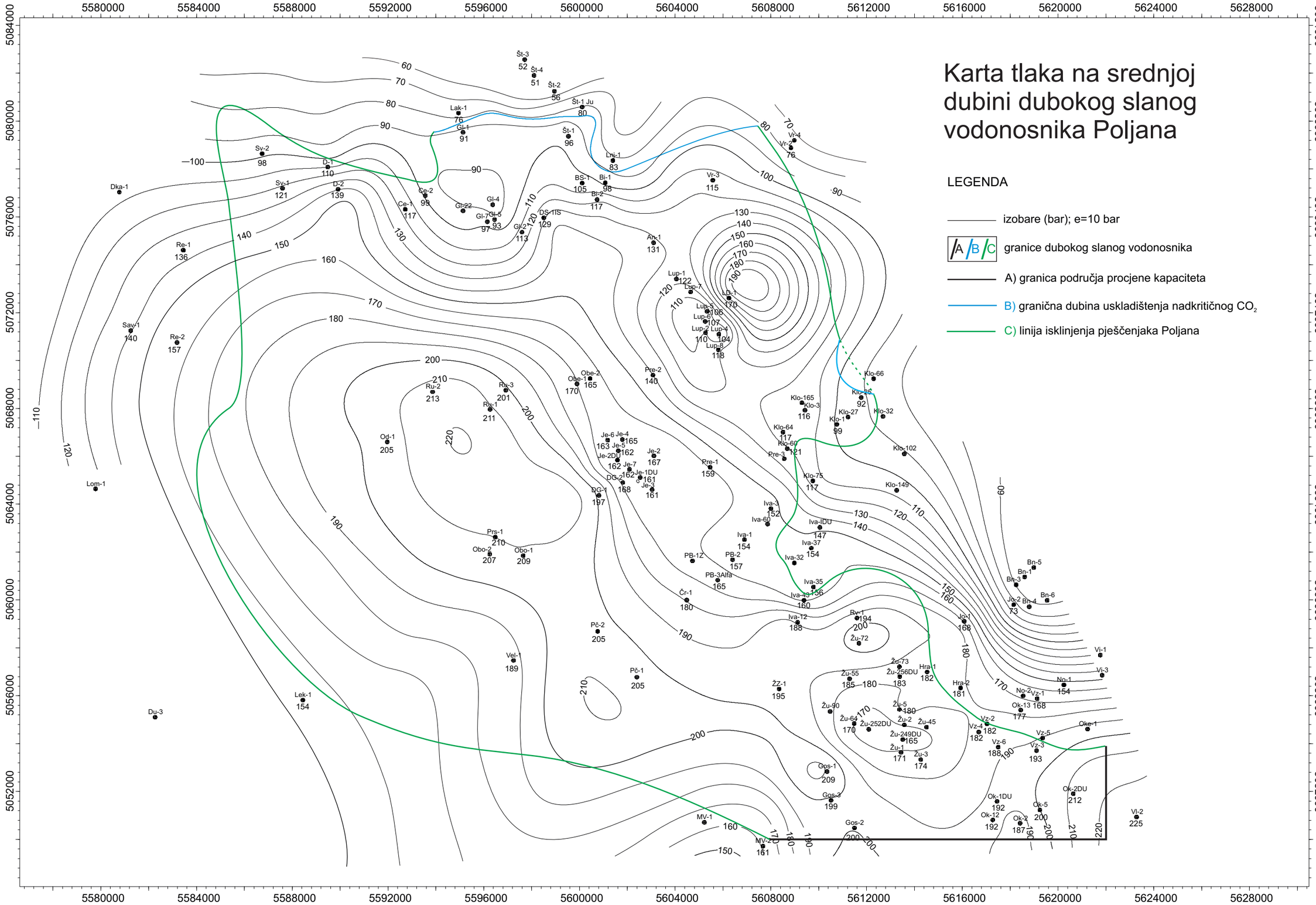
0 1000 2000 3000 4000 5000m

1:150000

Prilog 9

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL



0 1000 2000 3000 4000 5000m

1:150000

Prilog 10

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL

Karta termičkog gradijenta u zapadnom dijelu Savske depresije

LEGENDA

- termički gradijent (°C/100 m); e=0,1°C/100 m
- A/B/C granice dubokog slanog vodonosnika
- A) granica područja procjene kapaciteta
- B) granična dubina uskladištenja nadkritičnog CO_2
- C) linija isklinjenja pješčenjaka Poljana
- Ru-3 3,73 bušotina za koju je izračunat termički gradijent

0 1000 2000 3000 4000 5000 m

1:150000

Prilog 11

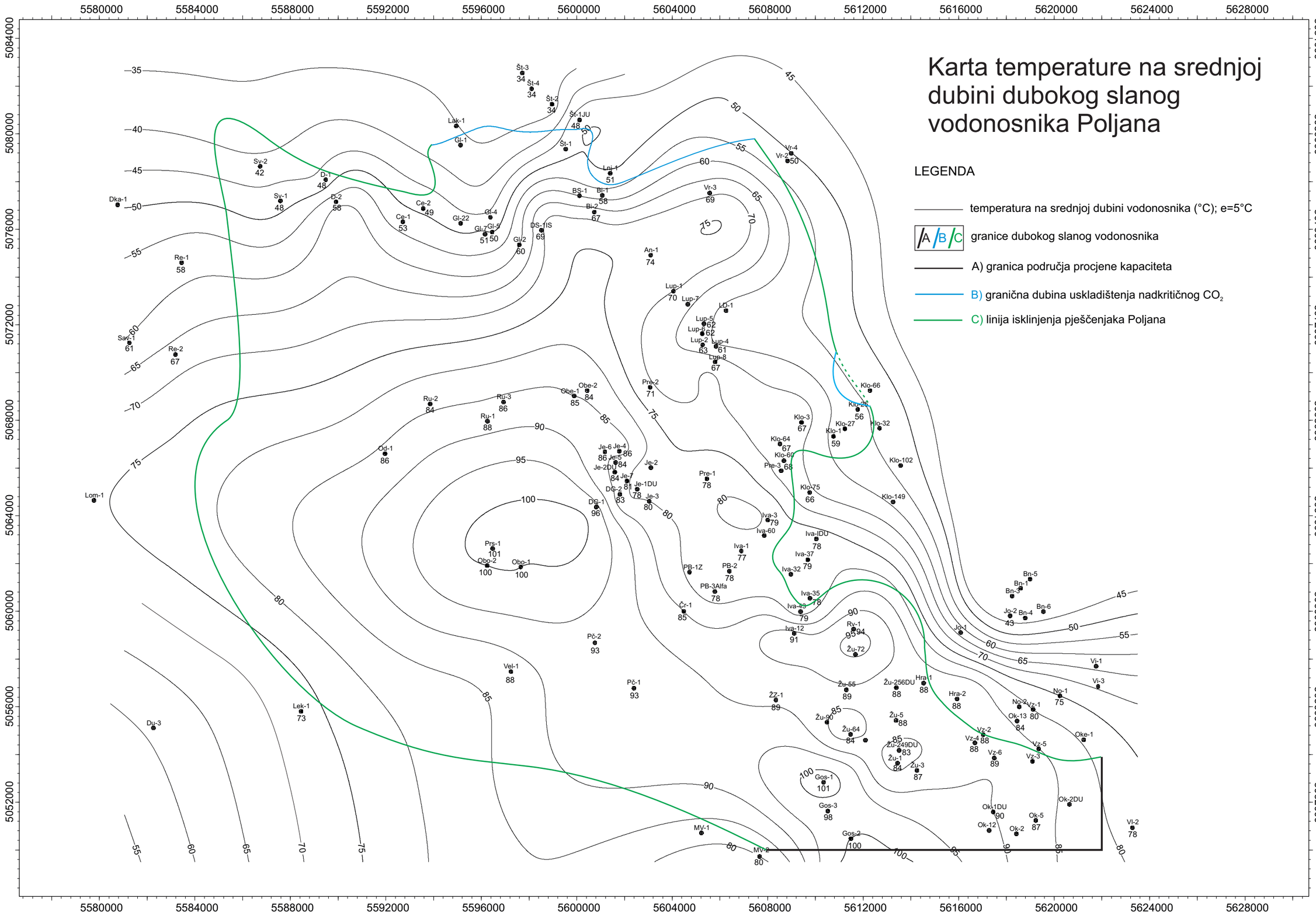
I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL

Karta temperature na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana

LEGENDA

- temperatura na srednjoj dubini vodonosnika (°C); e=5°C
- A/B/C granice dubokog slanog vodonosnika
- A) granica područja procjene kapaciteta
- B) granična dubina uskladištenja nadkritičnog CO_2
- C) linija isklinjenja pješčenjaka Poljana



0 1000 2000 3000 4000 5000m

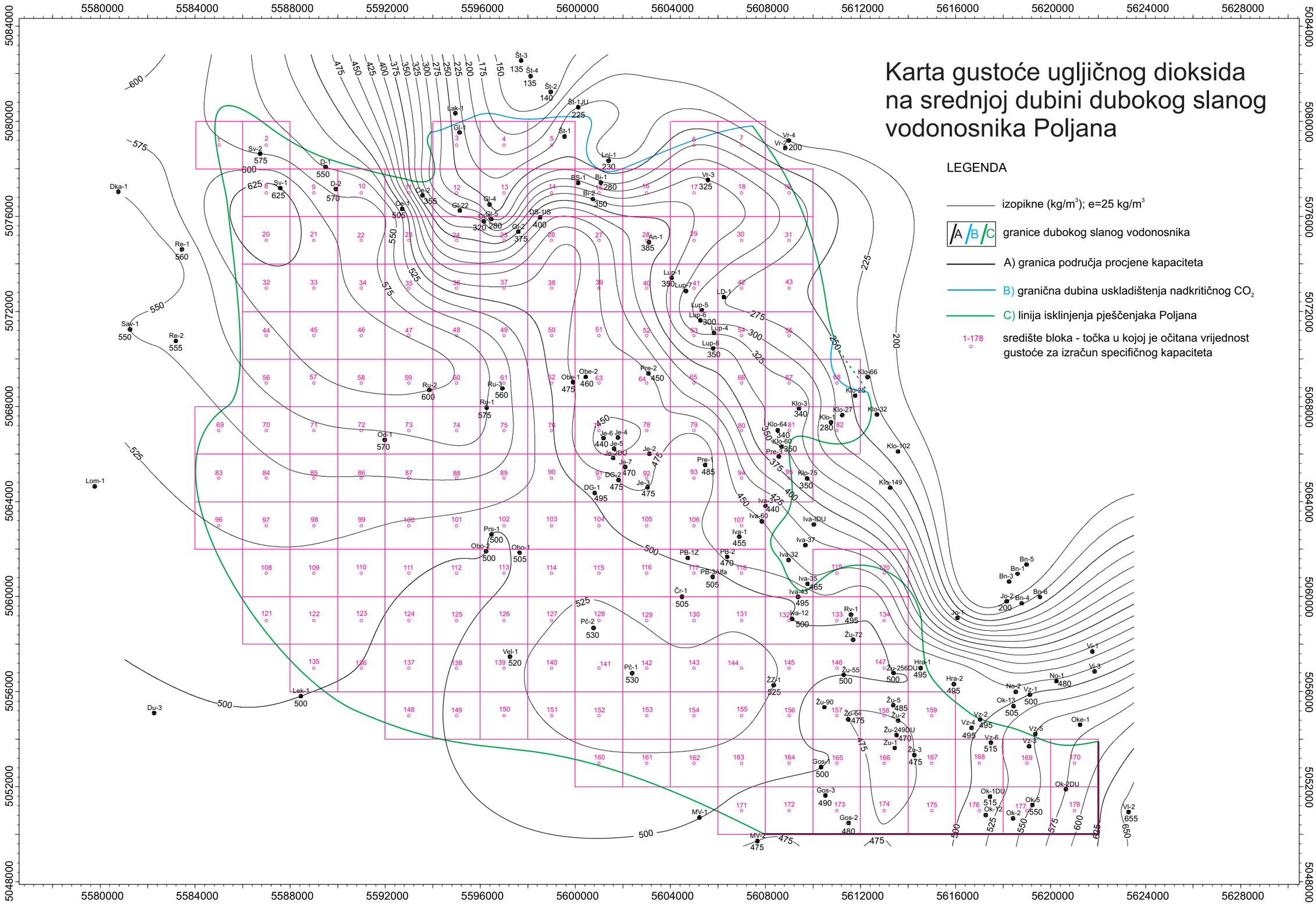
1:150000

Prilog 12

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL

Karta gustoće ugljičnog dioksida na srednjoj dubini dubokog slanog vodonosnika Poljana



0 1000 2000 3000 4000 5000m

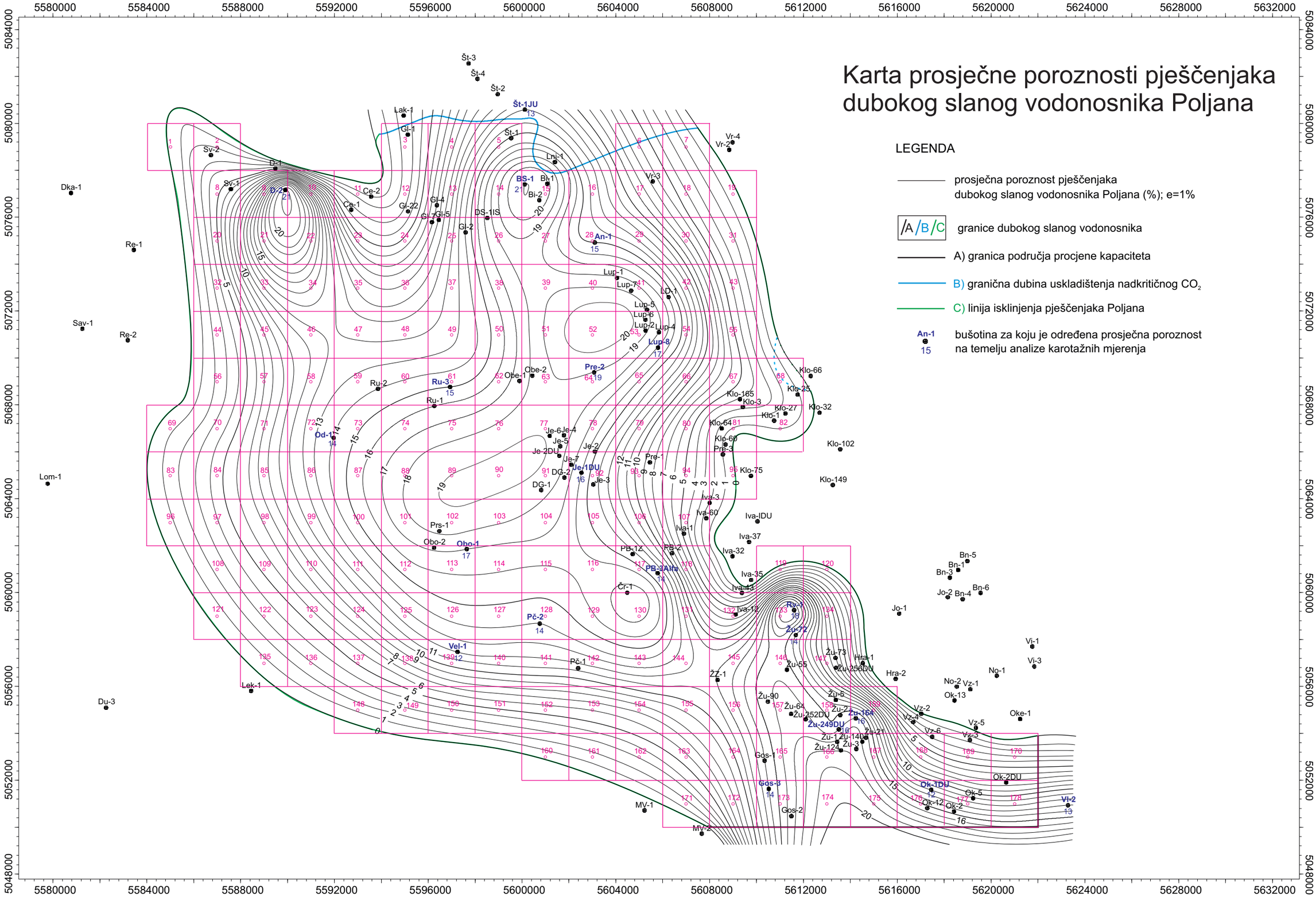
1:150000

Prilog 13

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL

Karta prosječne poroznosti pješčenjaka dubokog slanog vodonosnika Poljana



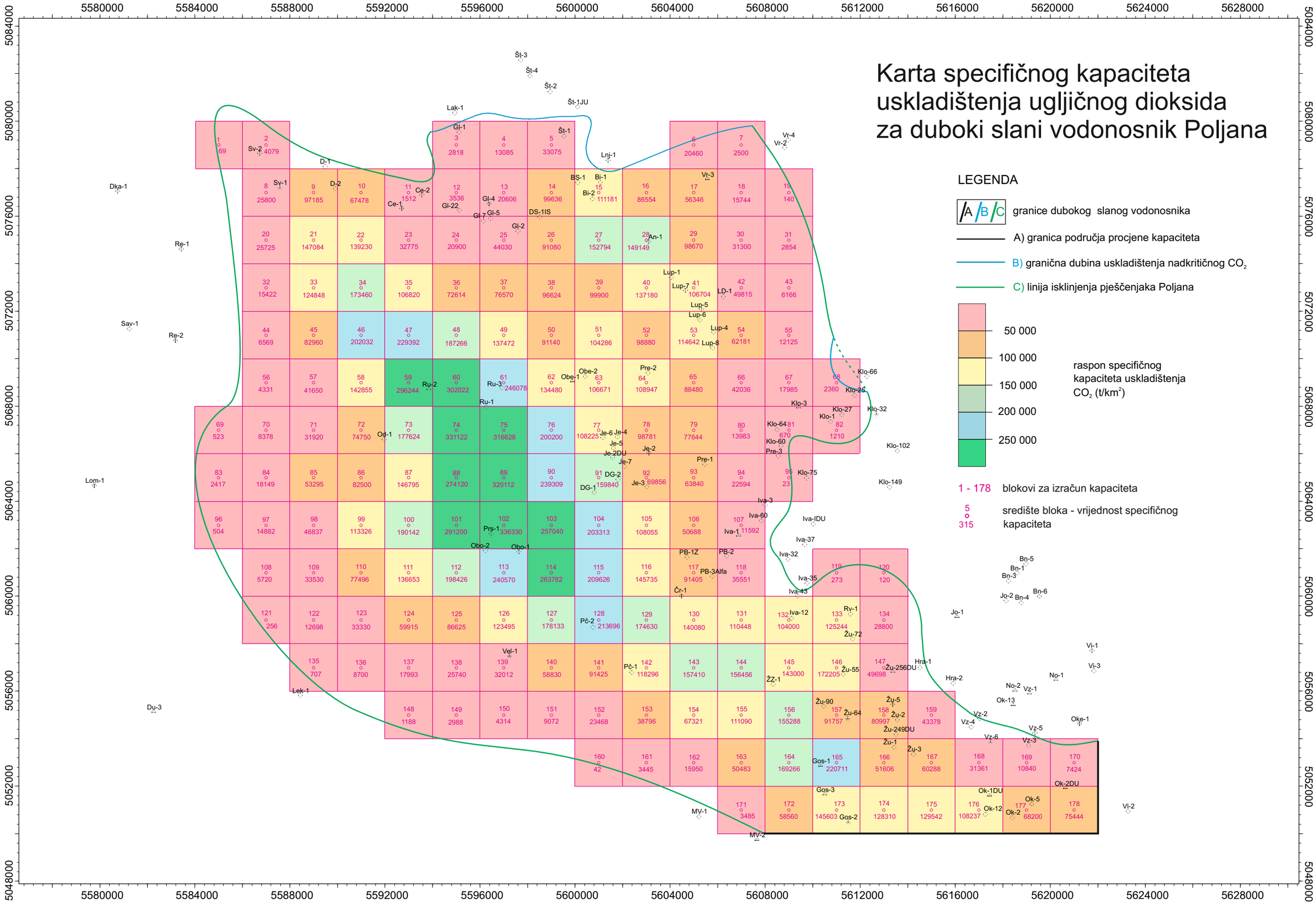
LEGENDA

- prosječna poroznost pješčenjaka dubokog slanog vodonosnika Poljana (%); e=1%
- /A/B/C granice dubokog slanog vodonosnika
- A) granica područja procjene kapaciteta
- B) granična dubina uskladištenja nadkritičnog CO_2
- C) linija isklinjenja pješčenjaka Poljana
- An-1 / 15 bušotina za koju je određena prosječna poroznost na temelju analize karotažnih mjerenja

Prilog 14

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

PETREL



Prilog 15

I. Kolenković: Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije

DODATAK

Parametri za izračun specifičnog kapaciteta uskladištenja i vrijednosti specifičnih kapaciteta u pojedinim blokovima (v. kartu prilog 15)

blok	površina bloka (km^2)	efektivna debljina (m)	prosječna poroznost (%)	gustoća CO_2 (kg/m^3)	koeficijent učinkovitosti S_{eff}	teoretski kapacitet uskladištenja CO_2 (t)	specifični kapacitet uskladištenja CO_2 (t/km^2)
1	4	2	0,3	575	0,02	276	69
2	4	19	1,9	565	0,02	16.317	4.079
3	4	25	2,3	245	0,02	11.270	2.818
4	4	40	8,7	188	0,02	52.339	13.085
5	4	50	14,7	225	0,02	132.300	33.075
6	4	62	6,0	275	0,02	81.840	20.460
7	4	25	2,0	250	0,02	10.000	2.500
8	4	43	4,8	625	0,02	103.200	25.800
9	4	58	14,2	590	0,02	388.739	97.185
10	4	45	13,2	568	0,02	269.914	67.478
11	4	12	1,5	420	0,02	6.048	1.512
12	4	25	2,6	272	0,02	14.144	3.536
13	4	40	10,6	243	0,02	82.426	20.606
14	4	76	19,0	345	0,02	398.544	99.636
15	4	86	20,2	320	0,02	444.723	111.181
16	4	98	13,8	320	0,02	346.214	86.554
17	4	95	8,8	337	0,02	225.386	56.346
18	4	60	4,1	320	0,02	62.976	15.744
19	4	5	0,5	280	0,02	560	140
20	4	42	4,9	625	0,02	102.900	25.725
21	4	70	17,0	618	0,02	588.336	147.084
22	4	70	17,0	585	0,02	556.920	139.230
23	4	55	5,9	505	0,02	131.098	32.775
24	4	50	5,5	380	0,02	83.600	20.900
25	4	50	11,9	370	0,02	176.120	44.030
26	4	55	18,0	460	0,02	364.320	91.080
27	4	97	17,9	440	0,02	611.178	152.794
28	4	130	14,9	385	0,02	596.596	149.149
29	4	110	13,0	345	0,02	394.680	98.670
30	4	66	7,6	312	0,02	125.199	31.300
31	4	22	2,3	282	0,02	11.415	2.854
32	4	36	3,5	612	0,02	61.690	15.422
33	4	85	12,0	612	0,02	499.392	124.848
34	4	105	14,0	590	0,02	693.840	173.460
35	4	100	9,8	545	0,02	427.280	106.820
36	4	80	9,3	488	0,02	290.458	72.614
37	4	65	12,4	475	0,02	306.280	76.570
38	4	60	16,5	488	0,02	386.496	96.624
39	4	60	18,5	450	0,02	399.600	99.900
40	4	95	19,0	380	0,02	548.720	137.180
41	4	95	18,0	312	0,02	426.816	106.704
42	4	75	12,3	270	0,02	199.260	49.815
43	4	31	3,9	255	0,02	24.664	6.166
44	4	23	2,4	595	0,02	26.275	6.569
45	4	85	8,0	610	0,02	331.840	82.960
46	4	144	11,5	610	0,02	808.128	202.032
47	4	162	11,8	600	0,02	917.568	229.392
48	4	138	11,8	575	0,02	749.064	187.266
49	4	100	12,8	537	0,02	549.888	137.472
50	4	60	15,5	490	0,02	364.560	91.140

blok	površina bloka (km^2)	efektivna debljina (m)	prosječna poroznost (%)	gustoća CO_2 (kg/m^3)	koeficijent učinkovitosti S_{eff}	teoretski kapacitet uskladištenja CO_2 (t)	specifični kapacitet uskladištenja CO_2 (t/km^2)
51	4	60	19,1	455	0,02	417.144	104.286
52	4	60	20,0	412	0,02	395.520	98.880
53	4	90	19,3	330	0,02	458.568	114.642
54	4	70	14,1	315	0,02	248.724	62.181
55	4	41	5,3	279	0,02	48.501	12.125
56	4	17	2,2	579	0,02	17.324	4.331
57	4	50	7,0	595	0,02	166.600	41.650
58	4	105	11,3	602	0,02	571.418	142.855
59	4	185	13,3	602	0,02	1.184.977	296.244
60	4	180	14,1	595	0,02	1.208.088	302.022
61	4	150	14,7	558	0,02	984.312	246.078
62	4	82	16,4	500	0,02	537.920	134.480
63	4	62	18,5	465	0,02	426.684	106.671
64	4	65	18,5	453	0,02	435.786	108.947
65	4	70	15,8	400	0,02	353.920	88.480
66	4	57	10,3	358	0,02	168.145	42.036
67	4	50	5,5	327	0,02	71.940	17.985
68	4	23	1,9	270	0,02	9.439	2.360
69	4	6	0,8	545	0,02	2.093	523
70	4	22	3,4	560	0,02	33.510	8.378
71	4	35	8,0	570	0,02	127.680	31.920
72	4	52	12,5	575	0,02	299.000	74.750
73	4	104	14,8	577	0,02	710.495	177.624
74	4	173	16,5	580	0,02	1.324.488	331.122
75	4	163	17,5	555	0,02	1.266.510	316.628
76	4	110	18,2	500	0,02	800.800	200.200
77	4	65	18,5	450	0,02	432.900	108.225
78	4	65	16,7	455	0,02	395.122	98.781
79	4	70	11,8	470	0,02	310.576	77.644
80	4	30	5,9	395	0,02	55.932	13.983
81	4	10	1,0	335	0,02	2.680	670
82	4	22	1,0	275	0,02	4.840	1.210
83	4	15	1,5	537	0,02	9.666	2.417
84	4	37	4,5	545	0,02	72.594	18.149
85	4	57	8,5	550	0,02	213.180	53.295
86	4	60	12,5	550	0,02	330.000	82.500
87	4	85	15,7	550	0,02	587.180	146.795
88	4	140	17,8	550	0,02	1.096.480	274.120
89	4	156	19,0	540	0,02	1.280.448	320.112
90	4	123	19,0	512	0,02	957.235	239.309
91	4	90	18,5	480	0,02	639.360	159.840
92	4	50	14,8	472	0,02	279.424	69.856
93	4	70	9,5	480	0,02	255.360	63.840
94	4	53	4,9	435	0,02	90.376	22.594
95	4	1	0,3	375	0,02	90	23
96	4	6	0,8	525	0,02	2.016	504
97	4	36	3,9	530	0,02	59.530	14.882
98	4	62	7,1	532	0,02	187.349	46.837
99	4	96	11,2	527	0,02	453.304	113.326
100	4	122	14,9	523	0,02	760.568	190.142
101	4	160	17,5	520	0,02	1.164.800	291.200
102	4	180	18,5	505	0,02	1.345.320	336.330
103	4	140	18,0	510	0,02	1.028.160	257.040
104	4	110	18,3	505	0,02	813.252	203.313
105	4	74	14,9	490	0,02	432.219	108.055
106	4	48	11,0	480	0,02	202.752	50.688

blok	površina bloka (km^2)	efektivna debljina (m)	prosječna poroznost (%)	gustoća CO_2 (kg/m^3)	koeficijent učinkovitosti S_{eff}	teoretski kapacitet uskladištenja CO_2 (t)	specifični kapacitet uskladištenja CO_2 (t/km^2)
107	4	30	4,2	460	0,02	46.368	11.592
108	4	25	2,2	520	0,02	22.880	5.720
109	4	62	5,2	520	0,02	134.118	33.530
110	4	88	8,6	512	0,02	309.985	77.496
111	4	110	12,3	505	0,02	546.612	136.653
112	4	131	15,3	495	0,02	793.703	198.426
113	4	150	16,2	495	0,02	962.280	240.570
114	4	160	16,1	512	0,02	1.055.130	263.782
115	4	128	15,9	515	0,02	838.502	209.626
116	4	88	16,3	508	0,02	582.940	145.735
117	4	59	15,4	503	0,02	365.621	91.405
118	4	50	7,3	487	0,02	142.204	35.551
119	4	3	1,0	455	0,02	1.092	273
120	4	2	0,7	430	0,02	482	120
121	4	5	0,5	512	0,02	1.024	256
122	4	40	3,1	512	0,02	50.790	12.698
123	4	60	5,5	505	0,02	133.320	33.330
124	4	68	8,9	495	0,02	239.659	59.915
125	4	70	12,5	495	0,02	346.500	86.625
126	4	85	14,3	508	0,02	493.979	123.495
127	4	117	14,5	525	0,02	712.530	178.133
128	4	140	14,4	530	0,02	854.784	213.696
129	4	105	15,9	523	0,02	698.519	174.630
130	4	80	17,0	515	0,02	560.320	140.080
131	4	90	11,8	520	0,02	441.792	110.448
132	4	160	6,5	500	0,02	416.000	104.000
133	4	70	18,0	497	0,02	500.976	125.244
134	4	40	7,5	480	0,02	115.200	28.800
135	4	10	0,7	505	0,02	2.828	707
136	4	30	2,9	500	0,02	34.800	8.700
137	4	36	5,1	490	0,02	71.971	17.993
138	4	33	7,8	500	0,02	102.960	25.740
139	4	30	10,3	518	0,02	128.050	32.012
140	4	50	11,1	530	0,02	235.320	58.830
141	4	75	11,5	530	0,02	365.700	91.425
142	4	90	12,4	530	0,02	473.184	118.296
143	4	110	13,5	530	0,02	629.640	157.410
144	4	120	12,3	530	0,02	625.824	156.456
145	4	110	12,5	520	0,02	572.000	143.000
146	4	110	15,5	505	0,02	688.820	172.205
147	4	55	9,0	502	0,02	198.792	49.698
148	4	10	1,2	495	0,02	4.752	1.188
149	4	11	2,7	503	0,02	11.951	2.988
150	4	11	3,8	516	0,02	17.255	4.314
151	4	18	4,8	525	0,02	36.288	9.072
152	4	41	5,4	530	0,02	93.874	23.468
153	4	61	6,0	530	0,02	155.184	38.796
154	4	87	7,3	530	0,02	269.282	67.321
155	4	115	9,2	525	0,02	444.360	111.090
156	4	125	12,3	505	0,02	621.150	155.288
157	4	59	16,2	480	0,02	367.027	91.757
158	4	58	14,7	475	0,02	323.988	80.997
159	4	43	10,4	485	0,02	173.514	43.378
160	4	2	0,2	522	0,02	167	42
161	4	22	1,5	522	0,02	13.781	3.445
162	4	49	3,1	525	0,02	63.798	15.950

blok	površina bloka (km^2)	efektivna debljina (m)	prosječna poroznost (%)	gustoća CO_2 (kg/m^3)	koeficijent učinkovitosti S_{eff}	teoretski kapacitet uskladištenja CO_2 (t)	specifični kapacitet uskladištenja CO_2 (t/km^2)
163	4	85	5,8	512	0,02	201.933	50.483
164	4	170	9,8	508	0,02	677.062	169.266
165	4	142	15,7	495	0,02	882.842	220.711
166	4	30	18,3	470	0,02	206.424	51.606
167	4	40	15,7	480	0,02	241.152	60.288
168	4	45	6,9	505	0,02	125.442	31.361
169	4	25	4,0	542	0,02	43.360	10.840
170	4	20	3,2	580	0,02	29.696	7.424
171	4	22	1,5	495	0,02	13.068	3.485
172	4	80	7,5	488	0,02	234.240	58.560
173	4	99	15,1	487	0,02	582.413	145.603
174	4	70	19,5	470	0,02	513.240	128.310
175	4	70	19,0	487	0,02	518.168	129.542
176	4	70	15,1	512	0,02	432.947	108.237
177	4	50	12,4	550	0,02	272.800	68.200
178	4	54	11,8	592	0,02	301.778	75.444
					Σ	63.503.832	