

*Оценки степени созревания
органического вещества осадков
(« Моделирование Бассейнов »)*

Измерение отражательной способности витринита, R_o , в породах современного разреза служит одним из основных факторов контроля численной модели бассейна (наряду с измерениями глубинных температур (теплового потока) и анализом вариаций тектонического погружения фундамента).

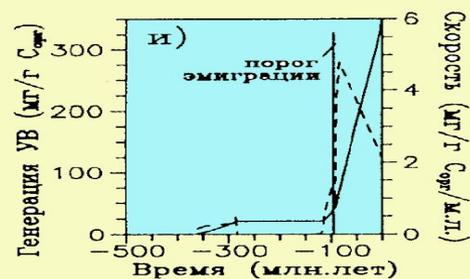
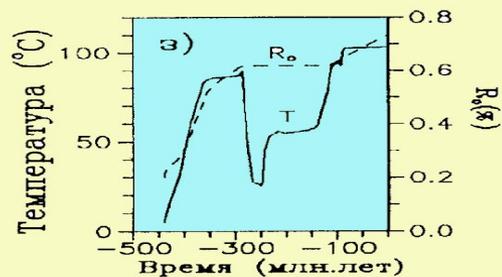
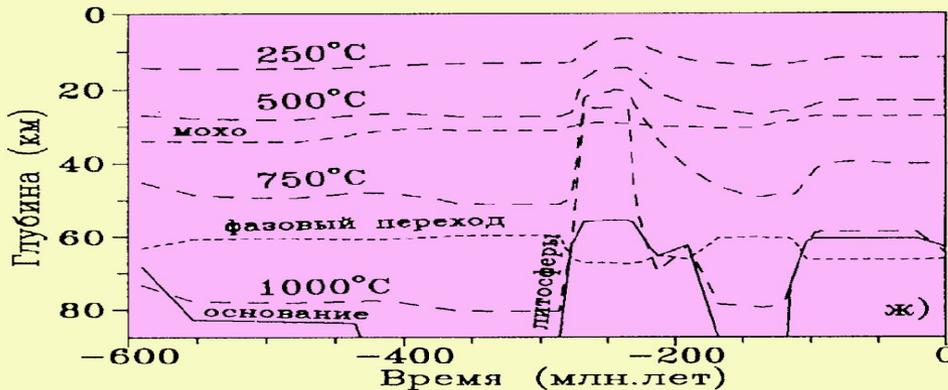
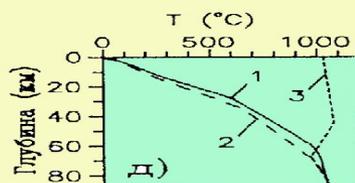
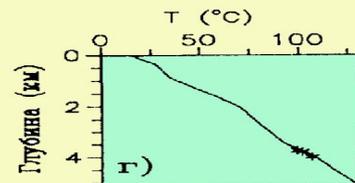
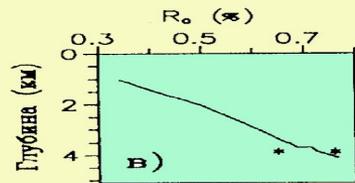
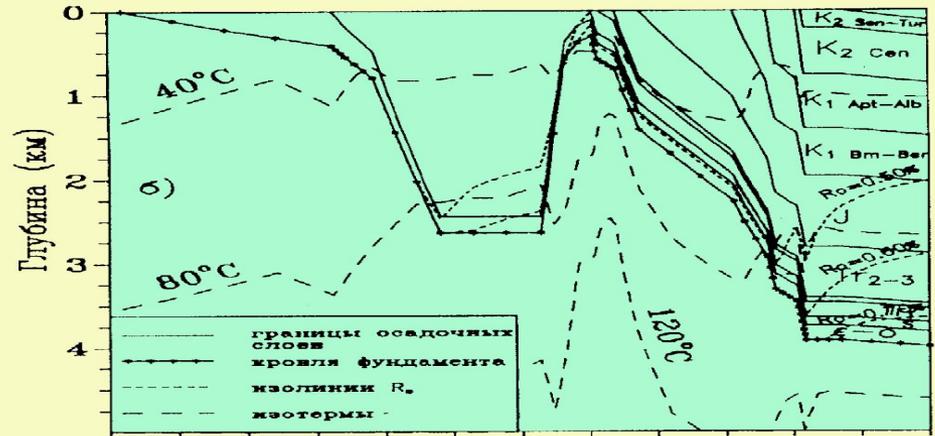
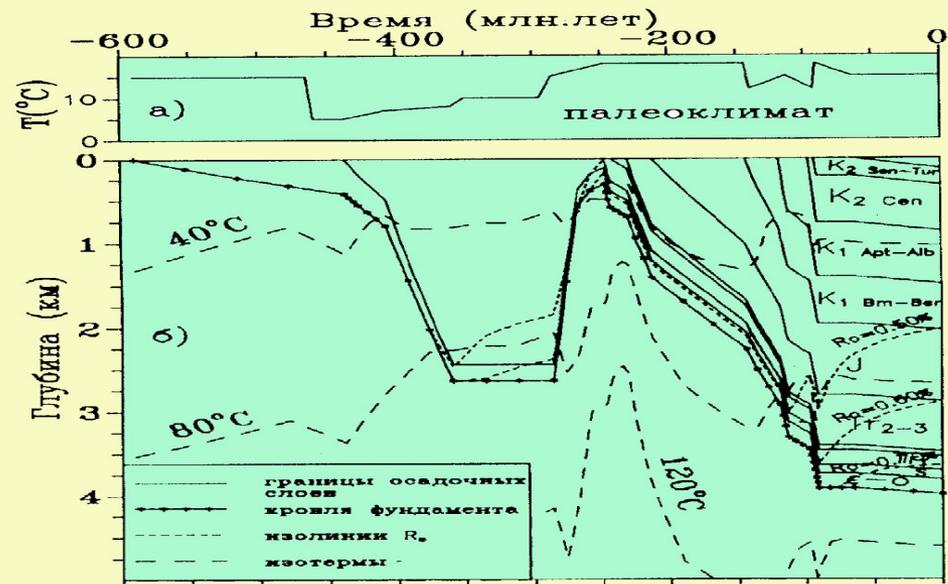
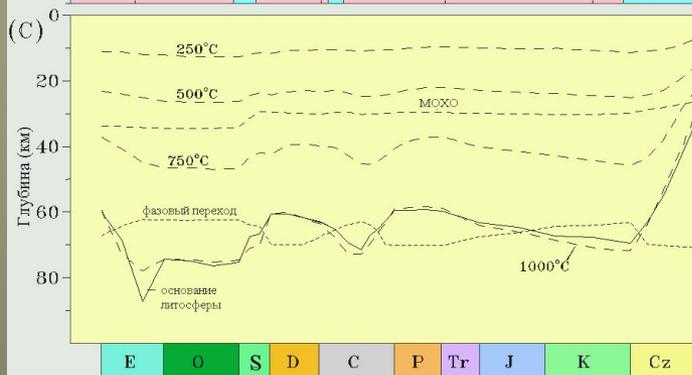
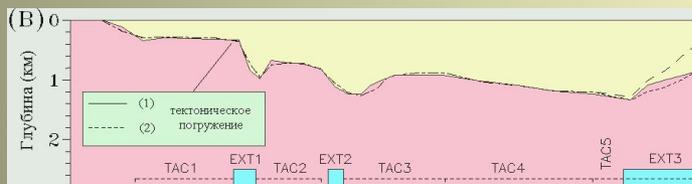
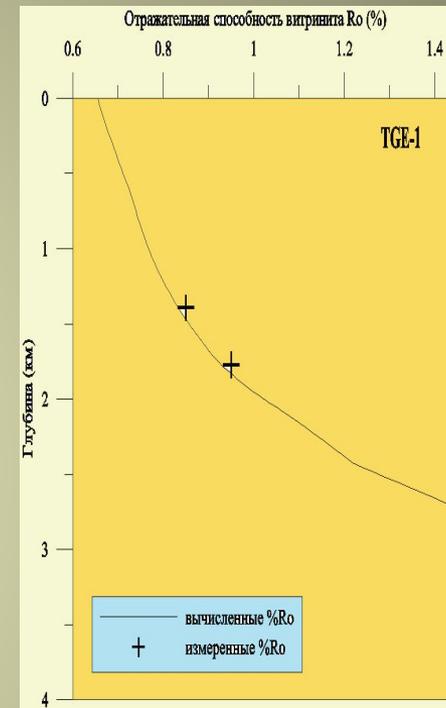
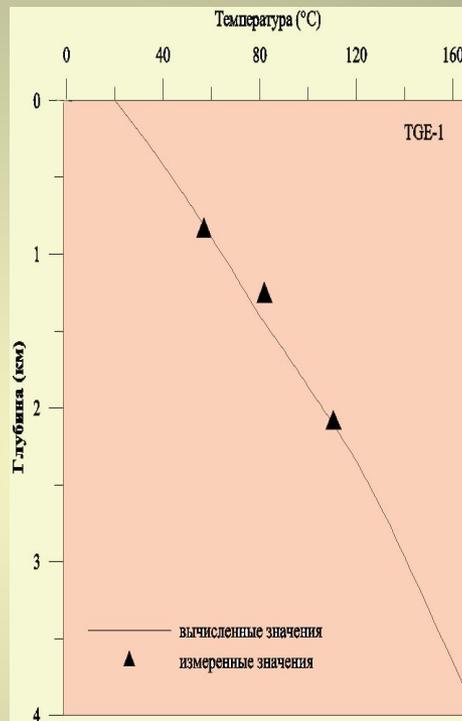
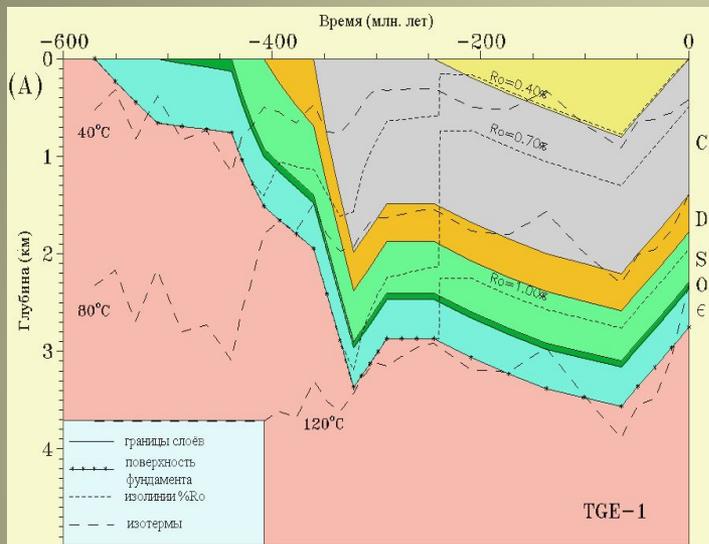


Рис. 2 Реконструкция температурно-временной истории бассейна Уэд эль Миа площади Такхухт (см. текст)

История погружения и термического режима осадочной толщи и литосферы бассейна Иллизи, скв. TGE-1, Восточный Алжир



Пример иллюстрирует одновременное действие тепловой активизации и растяжения в кайнозое. Тепл. актив. предполагает высокие $T \approx 110^\circ\text{C}$ при $z=2$ км. Без растяжения тект. кривая (дл. пунктир) пойдёт выше сплошной (см. рис.). См. также слайд 4.

Созревание органического вещества

Процессы изменения ОВ по мере погружения осадочной породы и увеличения её температуры и давления известны как **диагенез и углефикация.**

Угли, жидкие и газовые углеводороды образуются из растительных остатков в условиях недостатка кислорода (недостаточное окисление). Обширные болота с тропическим климатом наиболее предпочтительны для формирования угольных пластов.

Морские и богатые кальцием болота, озёра, лагуны дают угли, жидкие и газовые УВ с большим содержанием зол, серы и азота.

Стадии формирования угля

Торф – первая стадия диагенеза ($20 < T < 50^{\circ}\text{C}$).

Превращение торфа в бурый уголь с выделением небольшого количества метана ($T \geq 50^{\circ}\text{C}$; $Z=200-400$ м).

Формирование угля с высвобождением CO_2 ($T \approx 70-100^{\circ}\text{C}$).

Преобразование угля в полуантрацит с выделением большого количества метана ($T \approx 160-200^{\circ}\text{C}$).

Время влияет на созревание **ОВ** наряду с температурой.

Измерение отражательной способности витринита $R_0\%$ относится к наиболее распространённому методу оценки степени созревания $ОВ$ в осадках.

Согласно физическим законам отражения и преломления света, доля интенсивности, R , луча монохроматического света, который нормально отражается от плоской поверхности куска витринита с показателем преломления, n , погружённого в масло с показателем преломления, n_o , равна:

$$R = \frac{(n - n_o)^2}{(n + n_o)^2}$$

Показатели преломления n и n_o , определяются интегральной историей образца витринита, т.е. функцией $T(t)$.

Витринит – минеральная группа, типичная для **витрена** и содержащая гумусовый материал **торфяного** происхождения.

Витрен - это литотип угля, характеризующийся алмазным или стекляннным блеском, чёрным цветом, кубической отдельностью и раковистым надломом. **Витринит** – наиболее общий продукт **углефикации**. Он образуется в погружающихся осадках **в кислых условиях**. В условиях от нейтральных до слабощелочных активность бактерий будет велика и образуются **битуминоиды со слабоотражающими витринитами**.

Отражательная способность витринита $\%R_o$ или $\%R_a$
– отношение интенсивностей отражённого и падающего пучков света.

При углефикации значения $\%R_o$ меняются от $R_o = 0.25\%$ на стадии торфа до $R_o = 4.0\%$ на стадии антрацита.

Огромный фактический материал, накопленный к настоящему времени, дает возможность идентифицировать стадии созревания ОВ по измеренным значениям $R_o\%$.

Возможны вариации в $R_o\%$ для ОВ разного типа и разного содержания примесей в ОВ.

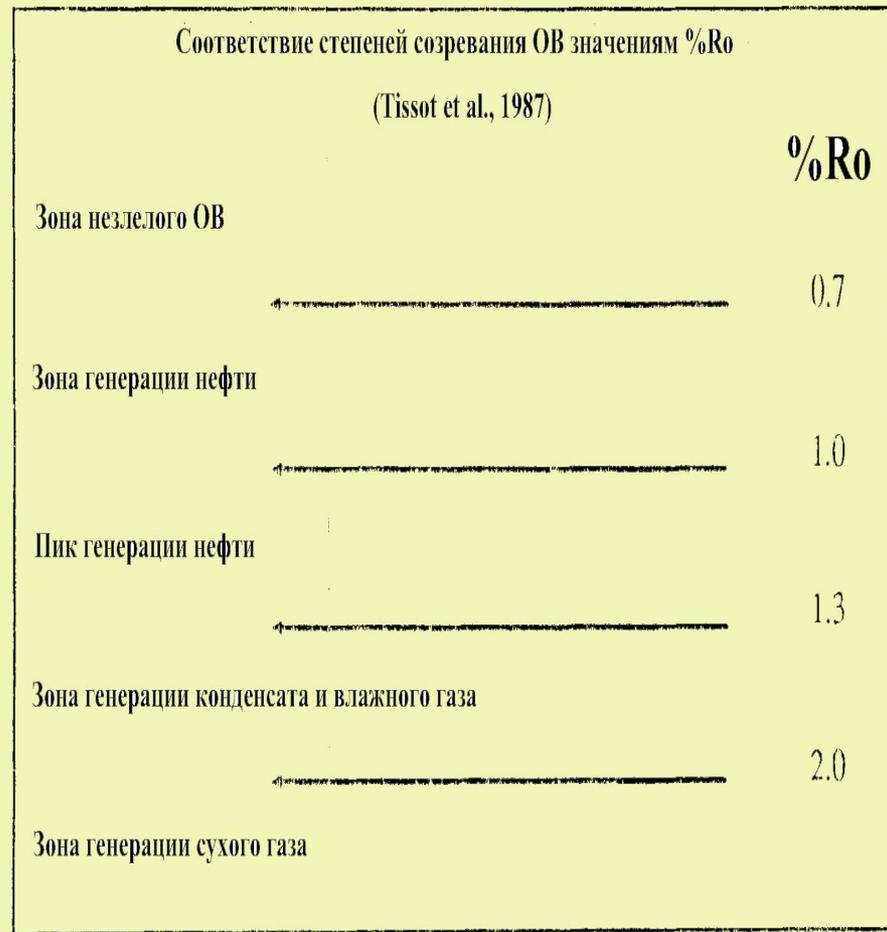
Начало главной стадии образования нефти:

$R_o = 0.50\%$ - для высокосернистых керогенов,

$R_o = 0.55 - 0.60\%$ - для керогенов типа I и II,

$R_o = 0.65 - 0.70\%$ - для керогенов типа III

(Gibbons et al., 1983; Waples 1985).



Стадии Катагенеза	Начало генерации жидких УВ	50% созревания керогена	Пик генерации жидких УВ	Конец генерации жидких УВ	Конденсат	Начало генерации сухого газа
$R_o\%$	0.50-0.65	0.80	0.90-1.00	1.30	1.75	2.00-2.30
ТВИ	3-15	35	50-75	160	500	900-1600

Проблемы, связанные с измерением значений %Ro в образцах пород

- 1) При захоронении в песчаных породах доступ кислорода облегчается и ОВ окисляется. Поэтому ОВ, годное для интерпретации в палеогеотермических исследованиях, обычно сохраняется в глинах, алевролитах и известняках, а в песчаниках основная часть ОВ может быть переработана и изменена.
- 2) Надёжность измерений Ro для значений меньших 0.3 - 0.4% крайне низка.
- 3) Существенная зависимость %Ro от исходного химического состава витринита вызывает большой разброс в измеренных значениях Ro% даже в пределах одного бассейна.
- 4) Необходимо учитывать, что для $Ro > 2\%$ отражательная способность будет зависеть ещё и от давления.
- 5) Морские и озёрные серии пород в большинстве случаев являются битуминоидами от планктона и по термофизическим свойствам отличаются от витринита.
- 6) Континентальные породы кембрий-ордовика и более древние не могут содержать витринита, так как высших растений тогда не существовало.
- 7) Во всех красноцветных формациях ОВ окислено.
- 8) В известняках витриниты сохраняются реже, а их отражательная способность может отличаться от значений для нормального витринита той же степени углефикации

Методы оценки максимальных температур пород в истории погружения бассейна

- 1) По уровню зрелости ОВ (по значениям %Ro)
- 2) По температуре гомогенизации жидкостных включений
- 3) По изменениям при диагенезе глинистых минералов
- 4) По температуре равновесия устойчивых изотопов
- 5) По температуре равновесия SiO_2 -Na-K-Ca системы
- 6) Из анализа распределения длин микротрещин от деления радиоактивных элементов в апатите (fussion track analysis)
- 7) На основе комбинации определений возраста радиометрических систем (K-Ar, Rb-Sr и U), которые замыкаются при различных температурах

Широкое развитие этих методов в 70 - 80-ые годы связано с тем, что многие исследователи тогда рассматривали температуру как основной и часто единственный фактор эволюции зрелости ОВ осадков.

Определение палеотемператур по значениям %Ro

$$10 \cdot R^a (\%) = 67.2 \cdot [1. + 0.066 \cdot (T_{\max} / 100.)^2] \quad (1)$$

для образцов из углистых прослоек,

$$10 \cdot R^a (\%) = 67.2 \cdot [1. + 0.082 \cdot (T_{\max} / 100.)^2] \quad (2)$$

для песчаников и алевролитов и

$$10 \cdot R^a (\%) = 67.2 \cdot [1. + 0.107 \cdot (T_{\max} / 100.)^2] \quad (3)$$

для глин и аргиллитов (3), где T_{\max} выражена в °C (Аммосов и др. (1980) и Курчиков (1992)..

$$T_{\max} (^\circ\text{C}) = 302.97 \cdot \log_{10} Ro(\%) + 187.33 \quad (4)$$

(Price, 1983).

$$\ln Ro(\%) = 0.0078 \cdot T_{\max} (^\circ\text{C}) - 1.2 \quad (5)$$

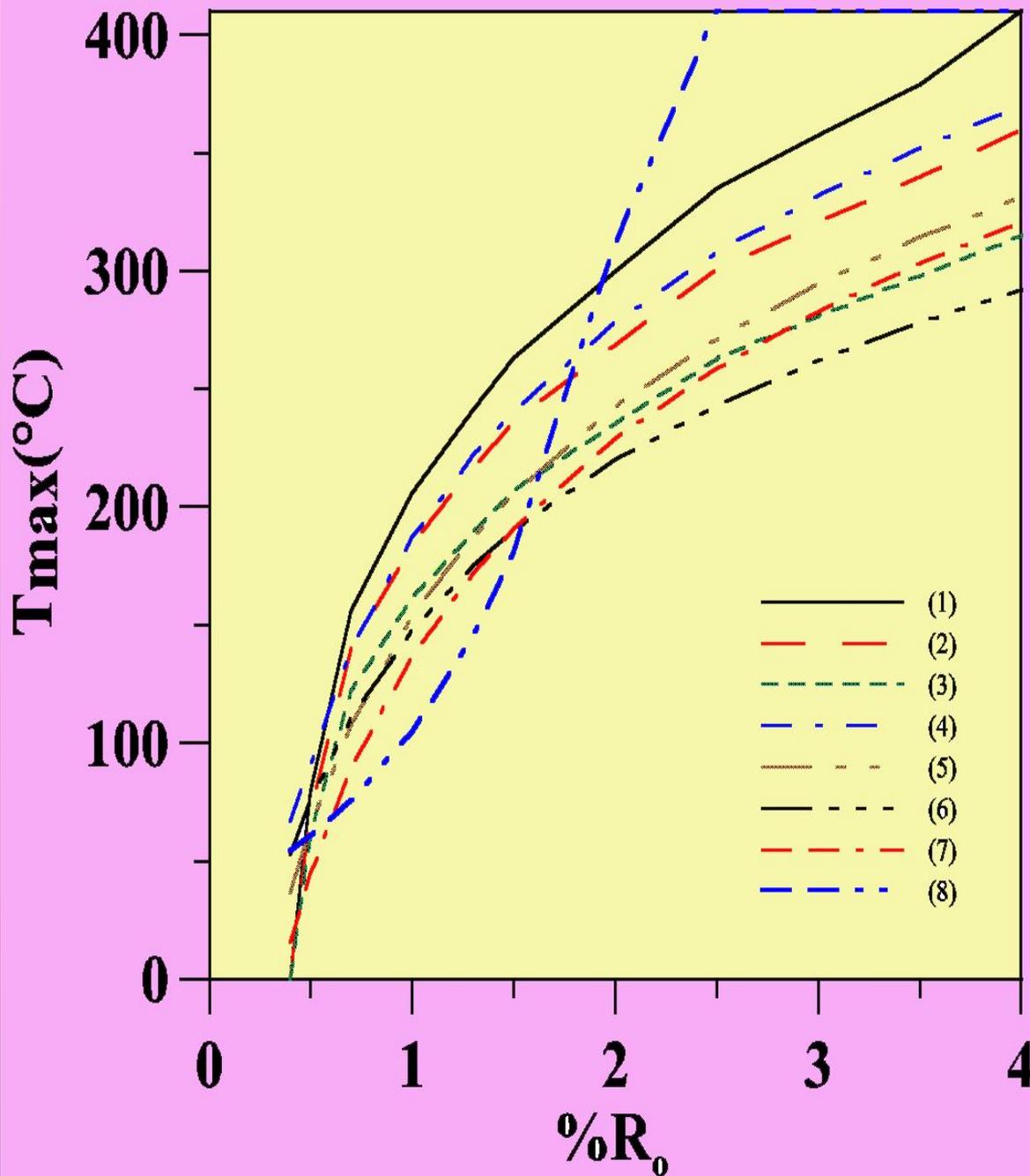
($25 \leq T_{\max} \leq 325^\circ\text{C}$ и $0.2\% \leq Ro \leq 4.0\%$; Barker and Pawlevicz, 1986).

$$T_{\max} (^\circ\text{C}) = 104 \cdot \ln Ro(\%) + 148. \quad (6)$$

для постоянных скоростей нагревания пород $V = 0.1 - 1$ °C/млн. лет при погружении (Johnsson et al., 1993).

$$T_{\max} (^\circ\text{C}) = [\ln(Ro(\%) / 0.356)] / 0.00753 \quad (7)$$

- для всех постоянных скоростей нагревания пород при погружении (Barker, 1993).



Определение палеотемператур по значениям %Ro

Кривые 1-7 (T_{max} (%Ro)) на рисунке построены по соотношениям (1) – (7) на слайде 10 (Аммосов и др. 1980; Курчиков, 1992; Barker and Pawlevicz, 1986; Barker, 1988, 1993; Johnson et al., 1993).

Для $R_o \geq 0.7\%$ разброс $\Delta T_{max} = 60-100^\circ\text{C}$.

Основная причина – зависимость %Ro не только от температуры T , но и от геологического времени t .

Оценки T_{max} по температуре T_h гомогенизации жидкостных включений

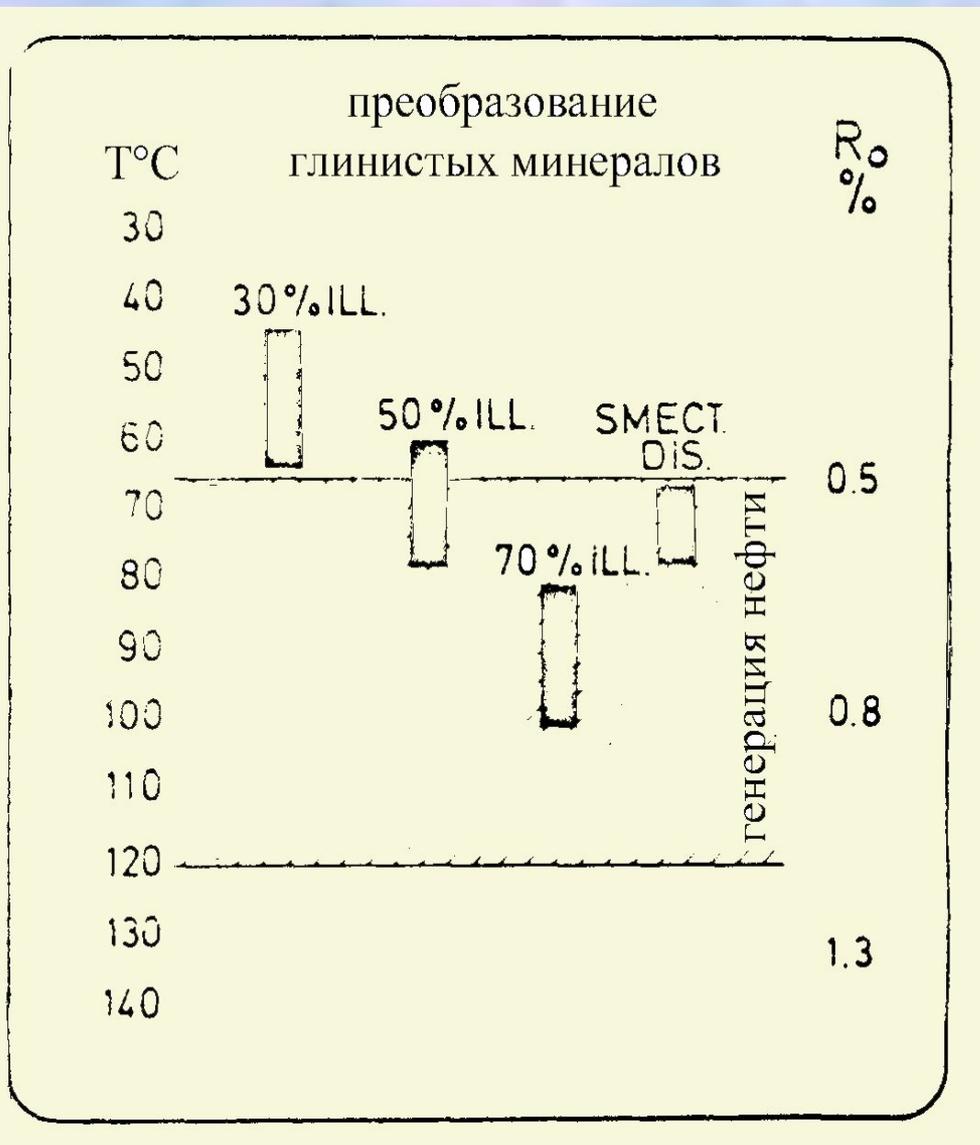
Используются предположения: 1) включение является однофазной жидкостью, 2) объём жидкости после её захвата матрицей породы не меняется, 3) химический состав жидкости также не меняется со временем, 4) влияние давления на состав жидкости заранее известно, 5) известны также время и механизм улавливания (Tobin and Claxton, 2000). Остаётся вопрос о величине и типе давления в период вмещения жидкости (литостатическое или гидростатическое). Если все указанные проблемы решены, температура породы на момент захвата жидкости определяется по соответствующей P-T диаграмме равновесия жидкой и твёрдой фаз исследуемого вещества. Тобин и Кластон (Tobin and Claxton, 2000) предложили корреляционное соотношение:

$$R_o\% = 1.9532 \times \log T_h - 2.9428 \quad (8)$$

где T_h - температура включения жидкости, захваченного матрицей пород (температура гомогенизации).

Из рисунка слайда 11 ясно, что (8) занижает T_{max} для $R_o < 1.5\%$ и сильно завышает его при $R_o > 2\%$ ($T_h = 540, 930$ и 1600°C для $R_o=2.5, 3.0$ и 3.5%).

Методы оценки палеотемператур по изменениям глинистых минералов



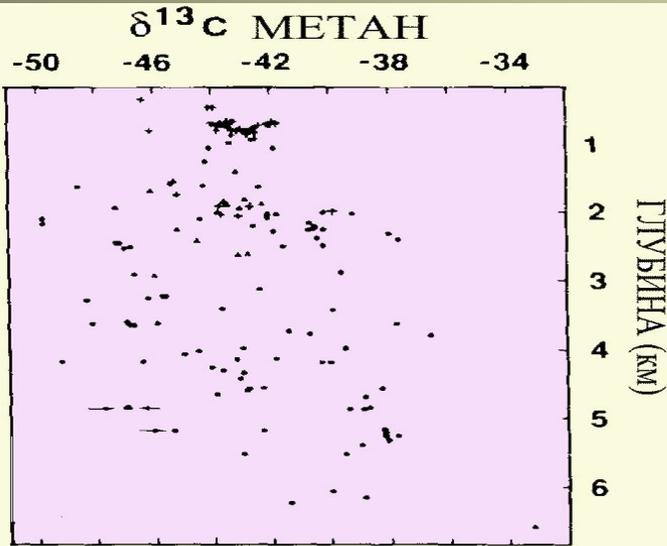
Процесс преобразования смектита в иллит

также используется для оценки значений T_{max} в бассейнах.

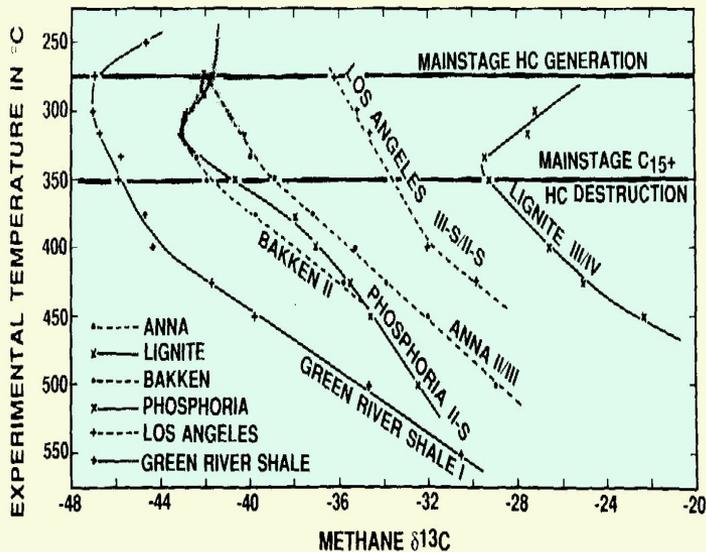
Точность метода невелика по причине:

- 1) Распределения процесса по широкому интервалу температур.
- 2) Аппроксимации температурной истории образца породы линейным распределением: $T = T_{max} \times (t / \Delta t)$.

Методы оценки палеотемператур по изотопным отношениям $\delta^{13}\text{C}$



Изотопный состав газов заметно меняется с температурой генерации газов. Это подтверждают и результаты гидроидного пиролиза образцов материнских пород бассейнов Делавар и Вал-Верде в западном Техасе с керогеном типа II (нижний рис.; Price, 1995), показывающие изменение изотопного отношения $\delta^{13}\text{C}$ для метана, генерированного при различных температурах (рис. 7-8-5в). Однако, видна и высокая чувствительность изменений $\delta^{13}\text{C}$ к вариациям в составе и типе ОВ. Этим обусловлен широкий разброс в значениях $\delta^{13}\text{C}$ с глубиной, типичный для осадочных разрезов бассейнов (верхний рис. - газовое м-ние, б. Анадарко, США; Price, 1995). Такой разброс в значениях $\delta^{13}\text{C}$ сильно ограничивает применение метода в реальных разрезах осадочных бассейнов.



Численные методы расчёта %Ro

Роль температуры и времени в созревании ОВ

ТВИ-метод оценки %Ro

Немецкие геохимики (Jungten, 1964; Hanbaba et al., 1968; Van Heek et al., 1971 и др.) в экспериментах по пиролизу образцов рейнских углей установили, что процесс углефикации может быть количественно описан реакциями Аррениуса:

$$K_i(t) = A_i \exp(-E_i / R T(t)); \quad dX_i(t)/dt = -K_i(t) \cdot X_i(t);$$
$$Y_i(t) = X_{i0} \times \left\{ 1 - \exp\left[-\int_{t_0}^t K_i(t') \cdot dt'\right] \right\}$$

$K_i(t)$ – скорость реакции, $Y_i(t)$ – количество ОВ, преобразованного ко времени t . A_i , E_i и X_{i0} – определяются из эксперимента.

Они показали, что **степень созревания ОВ определяется не только температурой, но и временем погружения свиты.**

Использование Ro% в качестве контролирующего фактора в моделировании требует с одной стороны знания температуры пород в процессе их погружения, а с другой - качественных физических моделей, описывающих процесс созревания витринита с температурой и временем.

ТВИ-метод оценки %Ro

Николай Викторович Лопатин (1971) первым применил химико-кинетический подход к анализу процессов генерации нефти. Он предложил приближённое описание процессов созревания ОВ или углефикации одной эффективной реакцией, скорость которой удваивается всякий раз при возрастании температуры на 10°C. Его метод основан на вычислении температурно-временного индекса породы (ТВИ) по известной температурной истории погружения образца материнской породы::

$$\text{ТВИ} = \int_{t_0}^{t_1} 2^{F(T)} \cdot dt \quad F(T) = n - 10 \quad \text{для } 10 \cdot n \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 10 \cdot (n+1)$$

$$\text{ТВИ} = \frac{1}{2^{10}} \cdot \int_0^t 2^{[T(t)/10]} \cdot dt$$

[T(t) / 10] - целая часть выражения.

Чтобы метод работал, необходима корреляция значений ТВИ с измеренными параметрами зрелости. Метод получил широкое распространение в мире после того как Дуглас Вэплс (Waples, 1980) существенно уточнил корреляционное соотношение «ТВИ-зрелость» Лопатина (Лопатин 1971). Он использовал измерения $R_o\%$ в образцах кернов более чем трёхсот скважин из тридцати известных н-г бассейнов мира и получил зависимость ТВИ - $R_o\%$. Индекс ТВИ вычислялся им исходя из реальной истории погружения материнских пород, но в предположении постоянного геотермического градиента, равного современному. Считалось, что возможные ошибки нивелируются при осреднении по большому числу разрезов.

Стадии Катагенеза	Начало генерации жидких УВ	50% созревания керогена	Пик генерации жидких УВ	Конец генерации жидких УВ	Конденсат	Начало генерации сухого газа
$R_o\%$	0.50-0.70	0.80	0.95-1.05	1.30	1.68	2.00-2.20
ТВИ	3-15	30	50-75	160	500	1000-1600

$$\text{Lg}_{10}(R_o\%) = - 0.4769 + 0.2801 \cdot \text{Lg}_{10}(\text{ТВИ}) - 0.007472 \cdot [\text{Lg}_{10}(\text{ТВИ})]^2$$

Относительная роль температуры и времени в эволюции катагенеза ОВ (1)

Изменение зрелости ОВ при постоянной температуре
 $T(\text{породы}) = \text{const}$ в течение времени Δt

$$\Delta \text{ТВИ} = 2^{(n - 10)} \cdot \Delta t ,$$

где $n = \{T/10\}$, T - в $^{\circ}\text{C}$ и Δt - в млн.лет.

Это соотношение удобно для анализа относительной роли температуры и времени в созревании ОВ пород

Пусть температура породы $T \leq 50^{\circ}\text{C}$ в течении времени Δt .

Тогда: $\text{ТВИ} = \Delta t$ (млн.лет) / 64.

Тогда степень созревания $R_o > 0.50\%$ ($\text{ТВИ} > 7$) будет достигнута лишь через интервал времени $\Delta t \geq 0.5$ млрд. лет

Но если $T = 140^{\circ}\text{C}$ в течении времени Δt ,

то: $\text{ТВИ} = 16 \times \Delta t$ (млн.лет)

и степень созревания $R_o > 0.50\%$ ($\text{ТВИ} > 7$) достигается уже через интервал времени $\Delta t = 0.4$ млн. лет, т.е. В 1000 раз быстрее.

Относительная роль температуры и времени в эволюции катагенеза ОВ (2)

Изменение зрелости ОВ за время от t_0 до t при постоянном градиенте температуры: $dT / dz = \gamma$

(следовательно, $T(t) = T_0 + \gamma \cdot z(t) = T_0 + \gamma \cdot V \cdot (t - t_0)$)

$$\Delta T_{ВИ} = \frac{10 \cdot 2^{\frac{T_0}{10}}}{2^{10} \cdot \ln 2 \cdot a} \cdot [2^{\frac{a}{10} \cdot (t - t_0)} - 1]$$

V – скорость погружения породы (глубина $z = V \cdot (t - t_0)$),

$a = V \cdot \gamma$, γ ($^{\circ}\text{C}/\text{км}$) = dT/dz , t в млн.лет

Пример

Краевое плато Гуаямос (Калифорнийский залив; DSDP 279, Lonsdail 1985): градиент температуры $\gamma = 96^{\circ}\text{C}/\text{км}$, скорость осадконакопления $V = 0.8$ км/млн. лет. В таких условиях стадия зрелости начала ГЗН ($T_{ВИ} = 7-13$, $R_0 = 0.50\%$), достигается через 1.9 млн.лет. В южном тропе Калифорнийского залива, где в окрестности интрузивных тел есть гидротермальный поток тепла и температуры в нижних горизонтах осадочного чехла могут достигать $200 - 300^{\circ}\text{C}$, стадия созревания начала ГЗН достигается за нескольких тысяч лет.

Роль времени в эволюции катагенеза ОВ (3)

Обе формулы (для $T = \text{const}$ и для $\beta = dT/dz$ и $V = dz/dt = \text{const}$) можно объединить одной формулой для линейного изменения температуры со временем для интервала $t_1 \leq t \leq t_2$:

$$T(t) = T_1 + [(T_2 - T_1) / (t_2 - t_1)] * (t - t_1)$$

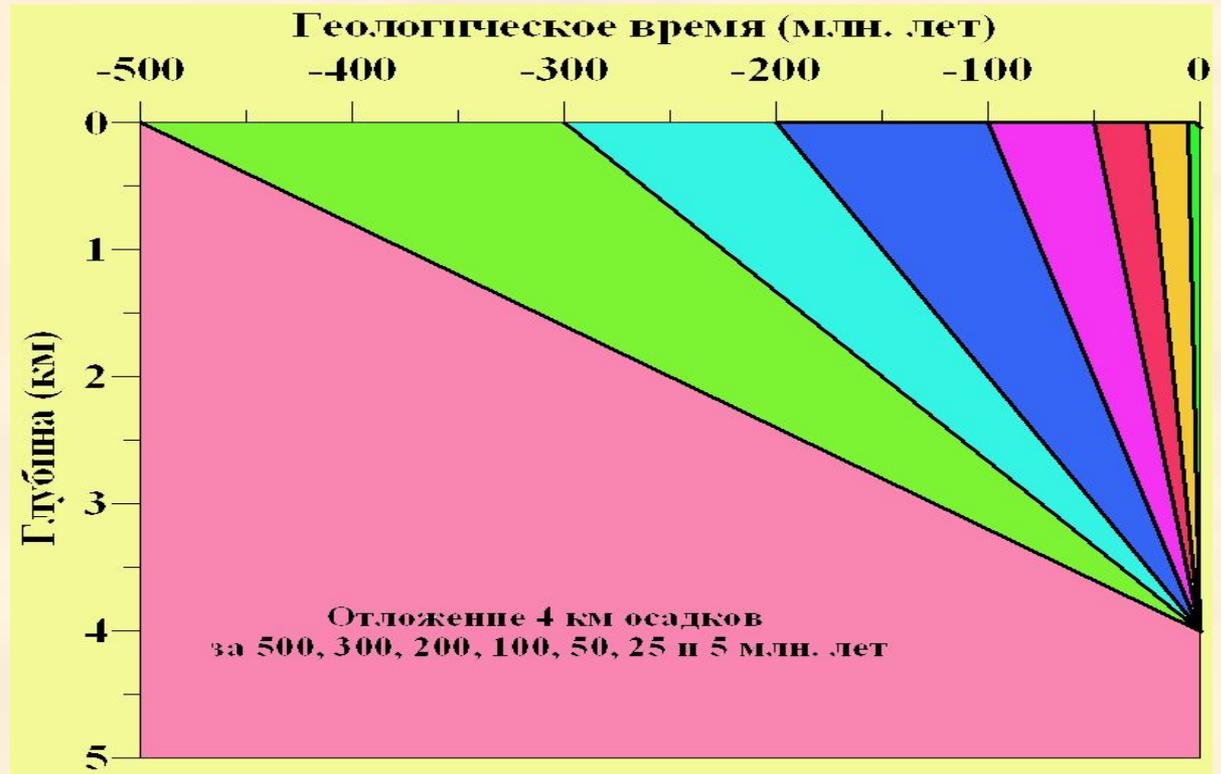
Подстановка $T(t)$ в формулу для ТВИ даёт:

$$\Delta TВИ = TВИ(t_2) - TВИ(t_1) = \frac{10 \cdot 2^{\frac{T_1}{10}} \cdot (t_2 - t_1)}{2^{10} \cdot \text{Ln}2 \cdot (T_2 - T_1)} \cdot [2^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}} - 1]$$

Легко видеть, что при $T_2 \rightarrow T_1$ эта формула переходит в (а), а при $(T_2 - T_1) = \beta * V * (t_2 - t_1) = a * (t_2 - t_1)$ – в формулу (б).

Роль времени в эволюции катагенеза ОВ (2)

Во всех 7-ми вариантах глубина погружения в современном разрезе составляла 4 км, а градиент температуры был равен 30°C/км в течении всей истории погружения



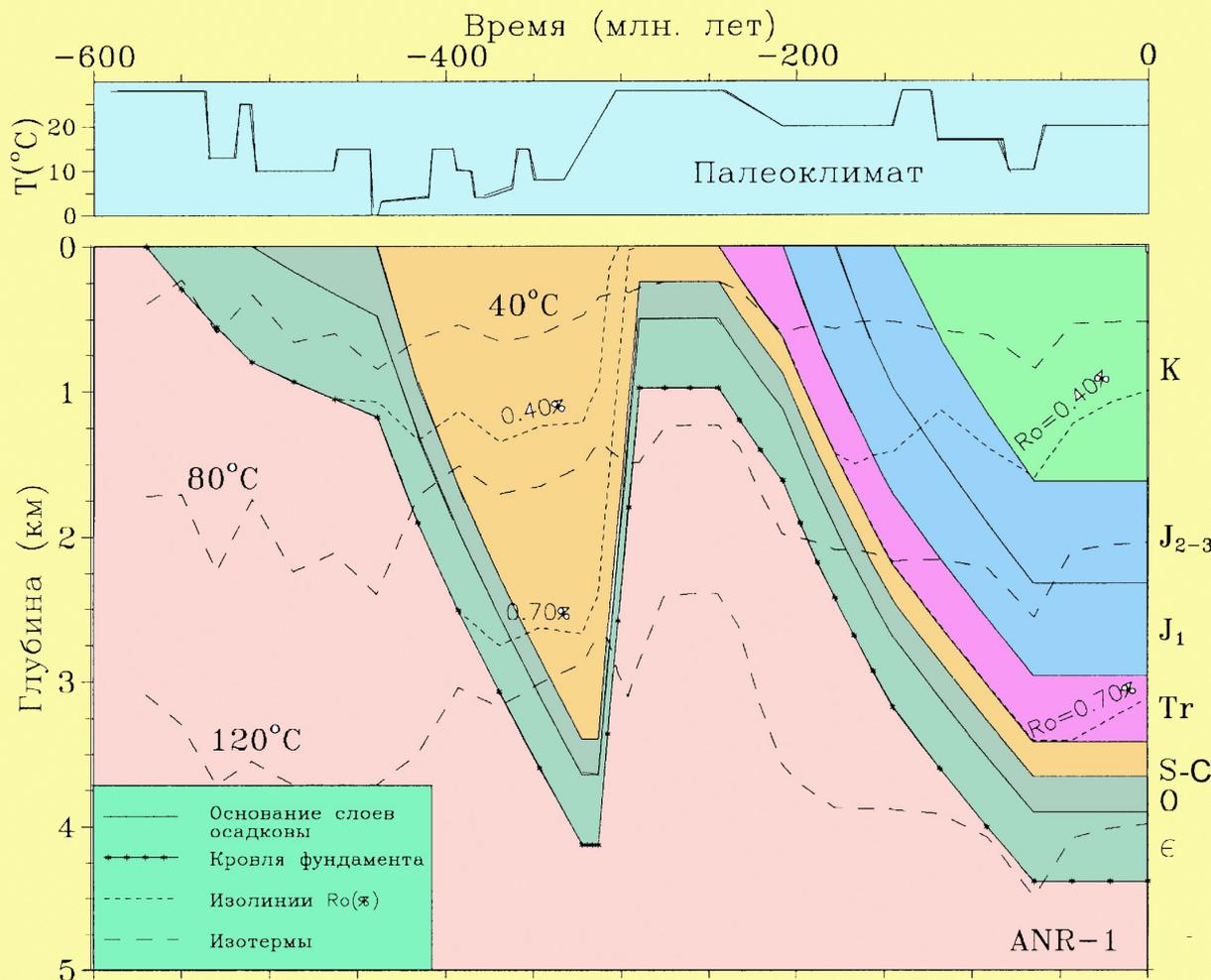
Время (млн.лет)	500	300	200	100	50	25	5
ТВИ	240.5	144.3	96.2	48.1	24.05	12.02	2.40
Ro(%)	1.405	1.239	1.120	0.940	0.786	0.656	0.425

Аддитивность по времени – основное преимущество ТВИ-метода оценки степени созревания ОВ осадочных пород

Это позволяет оценивать изменение ТВИ в истории бассейна как сумму изменений Δ_i ТВИ на разных этапах развития бассейна.

$$\Delta TVИ = \frac{1}{2^{10}} \cdot \int_{t_0}^t 2^{[T(t)/10]} \cdot dt =$$
$$\frac{1}{2^{10}} \cdot \sum_{i=1}^N \int_{t_{i-1}}^{t_i} 2^{[T(t)/10]} \cdot dt = \sum_{i=1}^N \Delta TVИ_i$$

Реконструкция скв. ANR (бассейн Дахар, восточный Алжир)



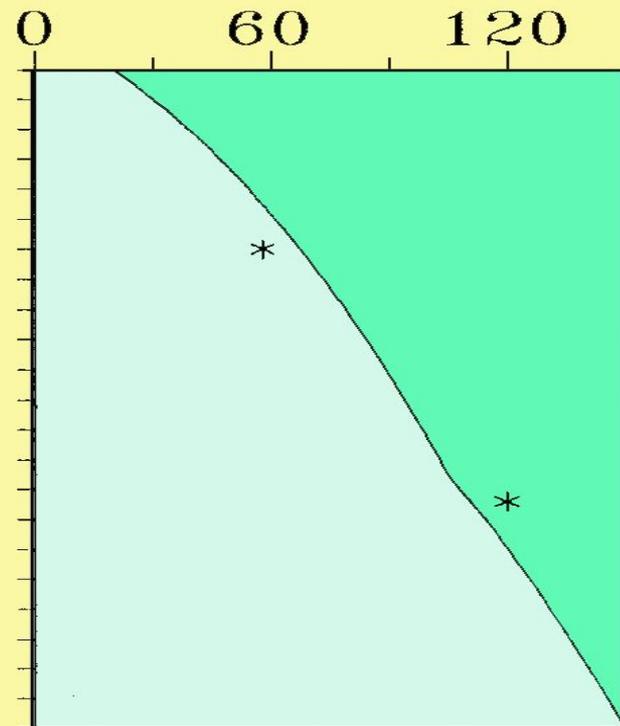
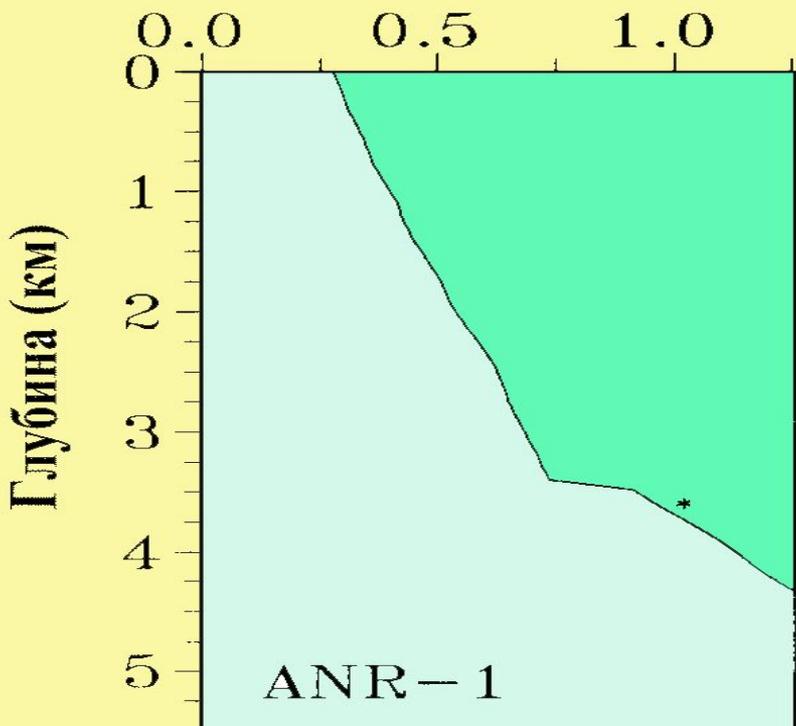
**История
бассейна
включает
мощную
герцинскую
эрозию
амплитудой
3200 м**

В современном разрезе герцинская эрозия амплитудой 3200 м выражена лишь небольшим ступенеобразным увеличением зрелости OV с $\Delta Ro \approx 0.20\%$

Отражательная способность

витринита ($\%Ro$)

Температура ($^{\circ}C$)



ТВИ-метод оценки зрелости даёт возможность понять причину низких скачков зрелости на примере скв. ANR

Герцинская эрозия: в предэрозионный период: $\Delta z=3,2$ км $T_0=10^\circ$ С и $\gamma=40^\circ\text{C}/\text{км}$ в течении $\Delta t=103$ млн. лет. ($T_1=10$, $T_2=138\text{C}$)
 $\Delta\text{TВИerosion} \approx 162$, $\text{Ro (eros)} \approx 1.27\%$.

осадконакопление в триасе и юре

$\Delta z = 3.4$ км в течение времени $\Delta t = 183$ млн. лет
 $T_0 = 10^\circ\text{C}$, $\gamma = 32^\circ\text{C}/\text{км}$. ($T_1 = 10^\circ\text{C}$, $T_2 = 118.8^\circ\text{C}$)
 $\Delta\text{TВИsedim} \approx 89$. ; $\text{Ro (sed)} \approx 1.1\%$. $\text{TВИ} \approx 162+89 = 251$ или
 $\text{Ro} \approx 1.42\%$.

$\Delta\text{Ro} = 0.32\%$ в конце мела.

Перерыв в отложении осадков в кайнозое

$T_{av} \approx 105^\circ\text{C}$ за период 65 млн. лет. . ($T_1 = 105^\circ\text{C}$, $T_2 = 105^\circ\text{C}$)
 $\Delta\text{TВИ interrur} \approx 92$.

Над несогласием в настоящее время $\text{TВИ} = 89+92 = 181$ или $\text{Ro} \approx 1.31\%$,

под поверхностью герцинского несогласия имеют $\text{TВИ} \approx 251+92=343$ или $\text{Ro} \approx 1.53\%$.

Изменение зрелости для разной амплитуды постэрозионного прогибания:

Герцинская эрозия: в предэрозионный период: $\Delta z=3,2$ км $T_0=10^\circ$ С и $\gamma=40^\circ\text{C}/\text{км}$ в течении $\Delta t=103$ млн. лет.

$\Delta T_{ВИerosion} \approx 162$, R_0 (eros) $\approx 1.27\%$.

осадконакопление в триасе и юре (2 км)

$\Delta z = 2.0$ км в течение времени $\Delta t = 183$ млн. лет

$T_0 = 10^\circ\text{C}$, $\gamma = 32^\circ\text{C}/\text{км}$.

$\Delta T_{ВИsedim} \approx 6.8$. ; R_0 (sed) $\approx 0.563\%$. $T_{ВИ} \approx 162+6.8 = 168.8$ или $R_0 \approx 1.288\%$.

$\Delta R_0 = 0.725\%$ в конце мела.

Перерыв в отложении осадков в кайнозое

$T_{\Delta\gamma} \approx 64^\circ\text{C}$ за период 65 млн. лет.

$\Delta T_{ВИ interrupt} \approx 5.36$

Над несогласием в настоящее время $T_{ВИ} = 6.8+5.36 = 12.16$ или $R_0 \approx 0.657\%$,

под поверхностью герцинского несогласия имеют $T_{ВИ} \approx 168.8+5.36=174$ или $R_0 \approx 1.297\%$ $\Delta R_0=0.64\%$.

Кинетические модели созревания витринита (1)

Лабораторные методы изучения (пиролиз) образцов материнских пород с различным типом ОВ в ходе открытого или замкнутого пиролиза привели к созданию кинетических моделей, описывающие процесс термического созревания витринита.

Эксперименты по замкнутому пиролизу образцов витринита позволили создать модель, описывающую изменения отражательной способности витринита Ro 35-ю (VITRIMAT) или 20-тью (EASY%Ro) параллельными реакциями первого порядка Аррениуса, отвечающими за процессы выделения воды, двуокиси углерода CO_2 , метана и более тяжёлых УВ (Sweeney and Burnham 1990). Скорости реакций:

$$K_i(t) = A_i \exp(-E_i / R T(t)); \quad dX_i(t)/dt = -K_i(t) \cdot X_i(t);$$
$$Y_i(t) = X_{i0} \times \left\{ 1 - \exp\left[-\int_{t_0}^t K_i(t') \cdot dt'\right] \right\}$$

$K_i(t)$ – скорость реакции, $Y_i(t)$ – количество ОВ, преобразованного ко времени t . A_i , E_i и X_{i0} – определяются из эксперимента.

Кинетическая модель VITRIMAT с 35-тью реакциями, описывающими генерацию H_2O , CO_2 , CH_n и CH_4 (Burnham and Sweeney, 1989)

E Ккал/моль	Относительный вклад реакции в (%)			
	H_2O	CO_2	CH_n	CH_4
38	5			
40	10			
42	15	5		
44	20	15		
46	20	25	5	
48	15	25	10	
50	10	15	20	7
52	5	10	30	12
54		5	20	14
56			10	13
58			5	12
60				11
62				9
64				7
66				5
68				4
70				3
72				2
74				1

4 типа реакций при созревании витринита:

Генерация H_2O

$Вит \rightarrow ост\ вит + H_2O$

$A = 1 \times 10^{13}$ (1/сек)

Генерация CO_2

$Вит \rightarrow ост\ вит + CO_2$

$A = 1 \times 10^{13}$ (1/сек)

Генерация CH_n

$Вит \rightarrow ост\ вит + CH_n$

$A = 2 \times 10^{13}$ (1/сек)

Генерация CH_4

$Вит \rightarrow ост\ вит + CH_4$

$A = 1 \times 10^{13}$ (1/сек)

*Кинетические модель **EARSY-Ro** с 20-тью реакциями (Sweeney and Burnham, 1990) и модель **KEROGENE IV** (Tissot et al., 1989)*

Модель EARSY-Ro		Модель KEROGENE IV	
$\Lambda=1 \cdot 10^{13}$ 1/сек		$\Lambda=5.964 \cdot 10^{14}$ 1/сек	
E_i	X_{i0}	E_i	X_{i0}
34	3	46	2.1
36	3	48	2.8
38	4	50	3.5
40	4	52	4.8
42	5	54	9.3
44	5	56	27.5
46	6	58	19.2
48	4	60	12.4
50	4	62	8.3
52	7	64	6.3
54	6	66	4.9
56	6	68	3.8
58	6	70	3.0
60	5	72	2.7
62	5	74	2.4
64	4		
66	3		

Кинетические модели созревания витринита (2)

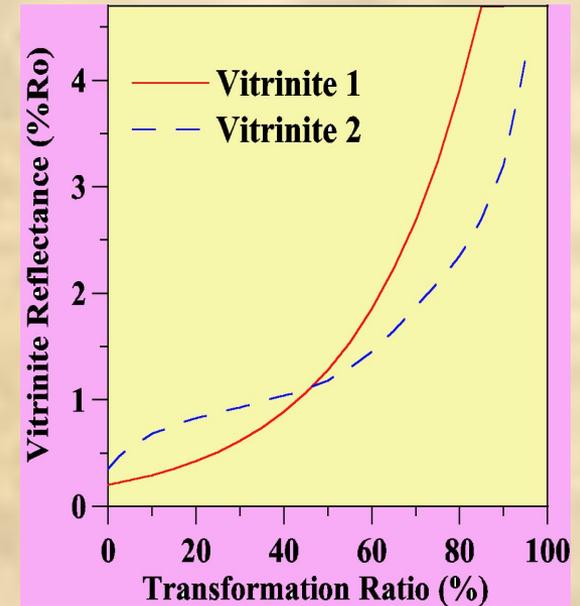
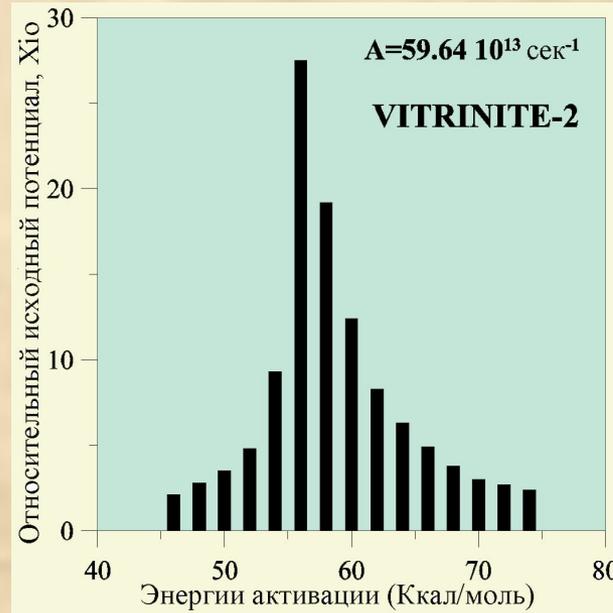
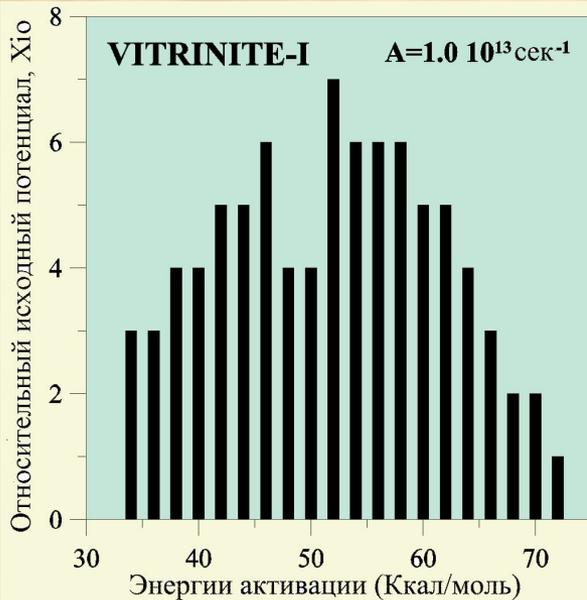
Знание скоростей реакций даёт возможность вычислять степень преобразованности витринита $Tr_1(t)$ по спектру 1 и $Tr_2(t)$ по спектру 2:

$$Tr_1(t) = \sum_1^n \{ 1. - EXP [- \int_{t_0}^t K_i (t') \cdot dt')] \}$$

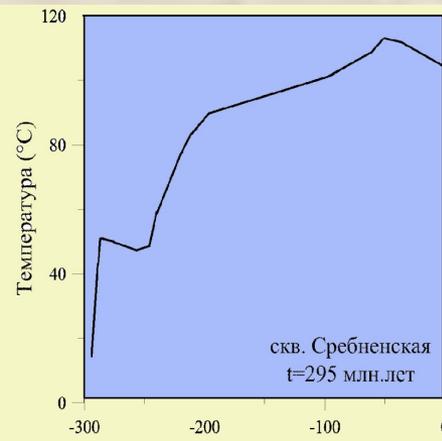
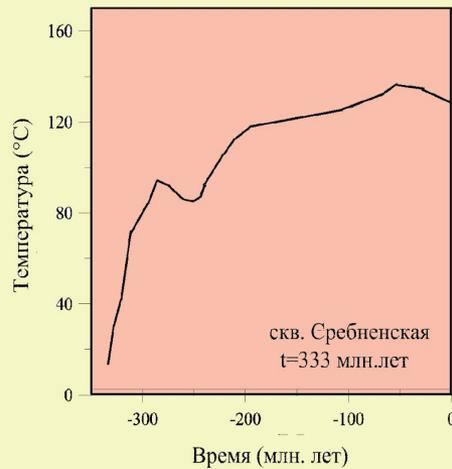
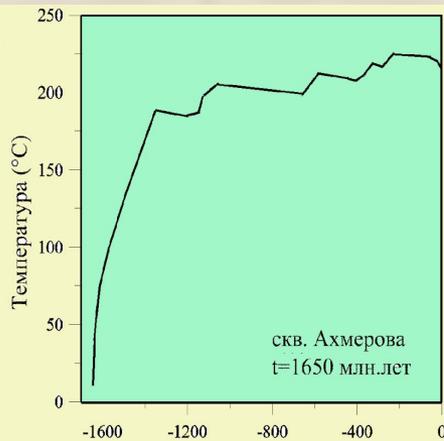
$$Tr_2(t) = Tr_1(t) / \sum_1^n X_{i0} = Tr_1(t) / 113$$

СВЯЗЬ %Ro и $Tr_1(t)$ (Sweeney, Burnham 1990):

$$Ro\% = EXP [-1.6 + 3.7 Tr_1(t)]$$



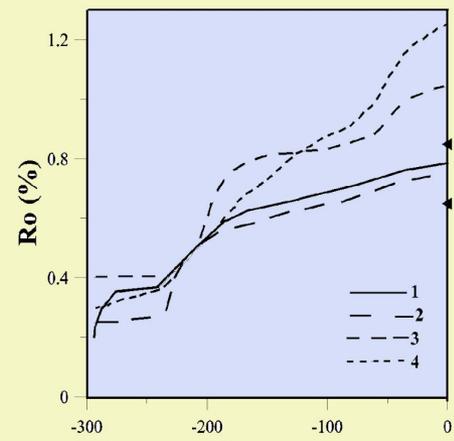
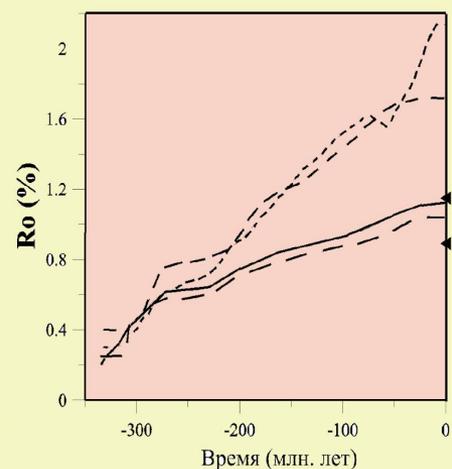
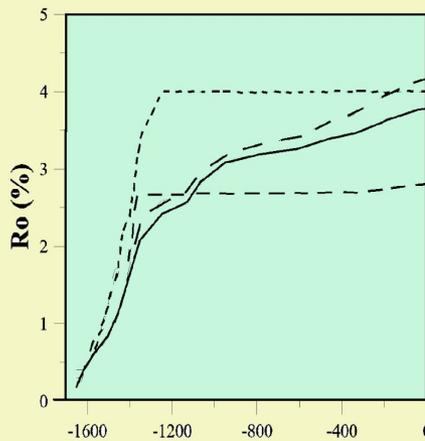
Сравнение разных моделей вычисления отражательной способности витринита %Ro (1)



Слева направо:
Скв. Ахмерова
(нижний рифей);
Скв. Сребненская
(нижние карбон и пермь).

Модели витринита:

- 1 – спектр 1;
- 2 – спектр 2;
- 3 – спектр керо-гена
типа III
- 4 – из корреляции
ТВИ и %Ro



Сравнение разных методов вычисления %Ro (2)

Площадь	Глубина (км)	Возраст	%Ro ***			
			Ro (1)	Ro (2)	Ro (3)	Ro (4)
Арланская*	4,000-5,120	Нижний Рифей	0.660-0.756	0.620-0.714	0.826-0.933	0.995-1.558
Кипчакская*	3,740-4,040	Средн. рифей	0.676-0.702	0.632-0.657	0.831-0.842	1.031-1.132
Аслыкульская**	4.940	Нижний рифей	0.73	0.69	1.00	1.25

Рифейские породы Башкортостана

*Нефтяные проявления

**Грубые оценки степени зрелости ОВ по изменениям в составе стеранов предполагающие нахождение ОВ в зоне МК1 ($Ro \approx 0.55-0.70\%$)

*** Вычисленные %Ro: Ro(1) – со спектром 1; Ro(2) – со спектром 2; Ro(3) – со спектром керогена III Ro(4) – из ТВИ - %Ro

Дополнительные методы оценки зрелости органического вещества в бассейнах

Измерения и расчеты отражательной способности витринита не является единственным методом оценки степени созревания ОВ осадочных пород. Для керогенов существуют и другие методы оценки степени их созревания. (Напомним, что кероген составная часть ОВ, которое на 90% состоит из керогена и на 10% из битумов. Первые растворимы в органических растворителях, вторые – нет). Эти методы включают определение индекса преобразования керогена (КАІ) и индекса термического изменения (ТАІ), пиролиз, элементный анализ (С, Н, О), определение атомного отношения Н/С (Buntebarth and Stegena, 1986).

Соответствие шкалы %R_o и катагенеза

Диагенез : ДГ3, ДГ2 и ДГ1 ----- R_o < 0.25%

Протокатагенез : ПК1 (0.25 ≤ R_o ≤ 0.30%)

ПК2 ((0.30 ≤ R_o ≤ 0.42%)

ПК2 ((0.42 ≤ R_o ≤ 0.53%)

Мезокатагенез : МК1 (0.53 ≤ R_o ≤ 0.65%)

МК2 ((0.65 ≤ R_o ≤ 0.85%)

МК3 ((0.85 ≤ R_o ≤ 1.30%)

МК4 ((1.30 ≤ R_o ≤ 1.55%)

МК5 ((1.55 ≤ R_o ≤ 2.05%)

Апокатагенез : АК1 (2.05 ≤ R_o ≤ 2.50%)

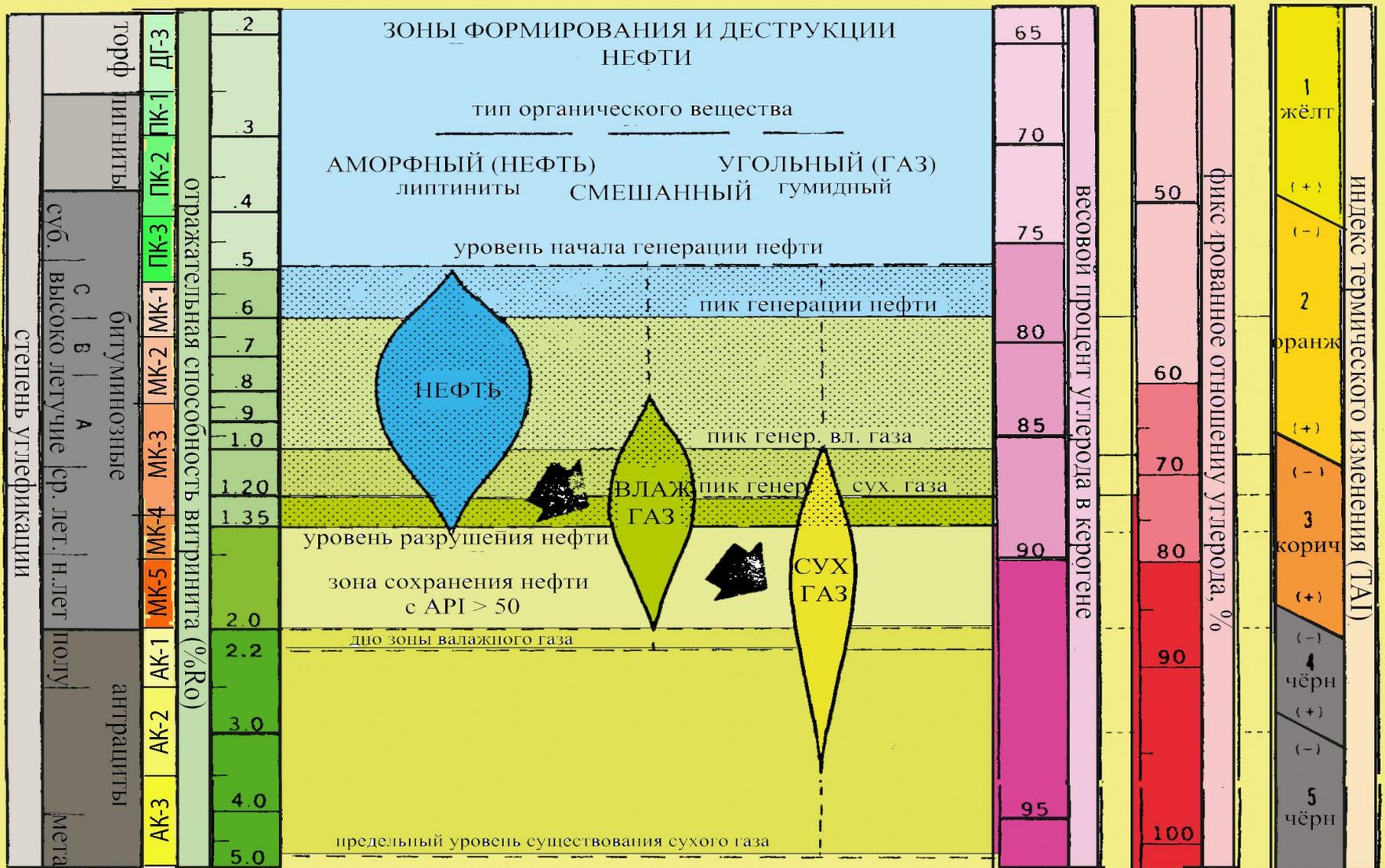
АК2 ((2.50 ≤ R_o ≤ 3.50%)

АК3 ((3.50 ≤ R_o ≤ 5.00%)

АК4 ((R_o > 5.00%)

Методы оценки зрелости ОБ (1)

(Stegena et al., 1986)



Методы оценки зрелости ОБ

(Hallet, 2004)

STAGE OF MATURITY	PRODUCT	VITRINITE REFLECTANCE	SPORE COLOUR AND SCI	Tmax °C			THERMAL ALTERATION INDEX	TIME-TEMP. INDEX	LEVEL OF OIL MATURITY
				I	II	III			
IMMATURE	BIOGENIC GAS	0.15	1					0	0
		0.2	2	LIGHT YELLOW			420	1	1
		0.3	3		400		425	UNALTERED	4.5
		0.35	3.5			430	430		
EARLY (MARGINALLY) MATURE	WET GAS	0.4	4	YELLOW			1+	3	
		0.45	4.5		410		435	2-	
		0.5	5	ONSET			440	2	
MID MATURE	OIL WINDOW	0.6	6	HEAVY OILS			440	75	
		0.7	6	PEAK	430		440	2	
		0.7	6	MEDIUM OILS			440	2+	
		0.8	7	LIGHT OILS	440		450	160	
LATE MATURE	CONDENSATE	0.8	7	BASE			440	11.6	
		1.0	8	BROWN	450		450	3-	
		1.2	8				460	3	
POST MATURE	WET GAS	1.4	8.5		470		3	13.5	
		1.45	8.5				480	3+	
		1.6	8.5				480	4	
	DRY GAS	2.0	10	BLACK			500	4	
		3-4	10	BLACK			500	5	META-MORPHOSED

KEROGEN	
Type I	Amorphous, algal sapropel (alginite) HI 950 - 600 OI <50, Convertibility 80%
Type II	Waxy, herbaceous sapropel (exinite) HI 600 - 400 OI <50, Convertibility 60%
Type III	Woody humic (vitrinite) HI <150 OI >50, Convertibility 40%
Type IV	Inert fusinite (inertinite) HI <50 OI >50, No hydrocarbon potential

TOTAL ORGANIC CARBON (TOC)	
<u>% Organic carbon</u>	
<0.5	Very poor
0.5 - 1.0	Poor
1.0 - 2.0	Fair
2.0 - 4.0	Good
>4	Very good

PYROLYSIS	
S1	Free hydrocarbons volatilised at 250°C
S2	Hydrocarbons cracked from kerogen at 430-460°C
S3	CO ₂ produced at 550°C
Tmax	Temperature of optimum generation of S2 peak
Potential Yield (S1+S2)ppm	Production Index $\frac{S1}{S1+S2}$
0-200	Poor
2,000-6,000	Fair
6,000-20,000	Good
>20,000	Very Good
Hydrocarbon Index $\frac{S2}{TOC}$ mg/g	
Oxygen Index $\frac{S3}{TOC}$ mg/g	

Source: standard texts, various sources

Методы оценки зрелости ОВ (2)

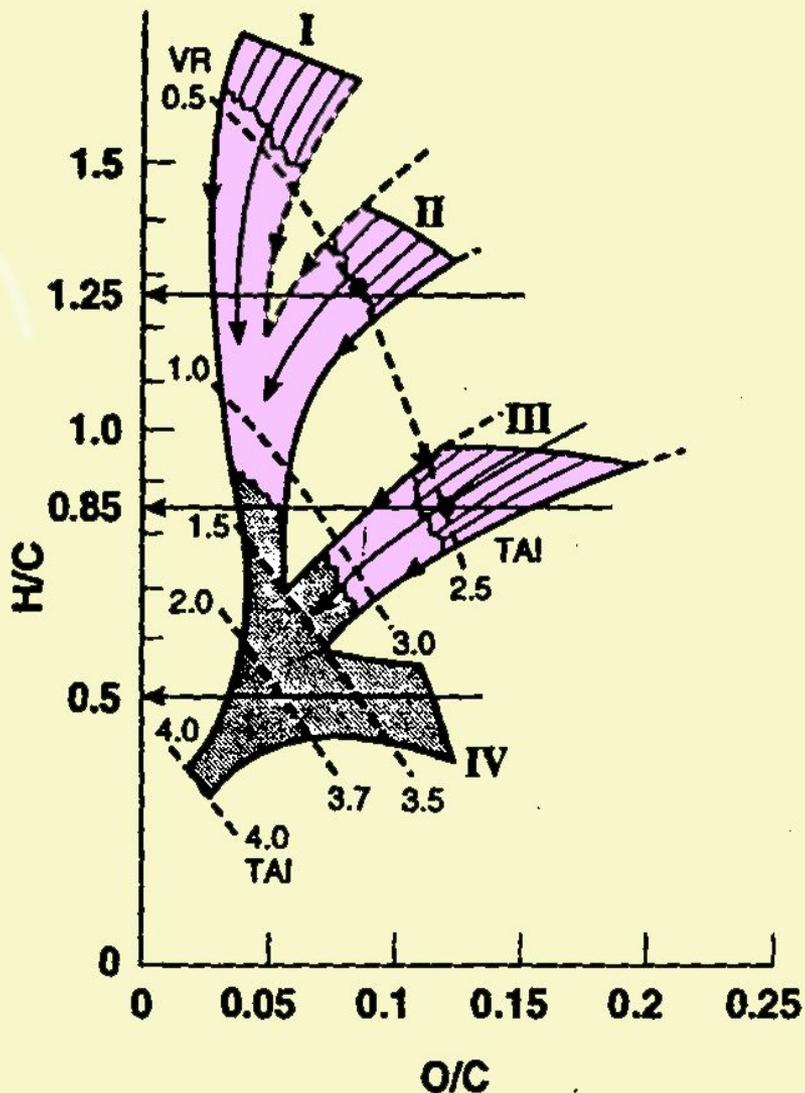


Диаграмма Ван-Кревелена

Наблюдается хорошая корреляция отношения H/C и $Ro\%$ или TAI (Baskin, 1997).

Для ОВ типа III (Burnham, Sweeney, 1989) :

$$\%Ro = 15.64 \cdot \exp [-3.6 \cdot (H/C)]$$

$$\%Ro = 12 \cdot \exp [-3.3 \cdot (H/C)] - (O/C)$$

уточнённый вариант (Berner et al., 1995):

$$\%Ro = -3.72 \cdot \ln (H/C) - 0.02$$

Нетрадиционные оценки зрелости ОВ (протерозойского) по:

- линейному росту индекса продуктивности $PI = S_1 / (S_1 + S_2)$ и
- T_{max} со зрелостью и линейному убыванию водородного индекса $HI = mg S_2 / g TOC$.

Определение зрелости ОВ по соотношениям в ряду биомаркеров

- 1) в ряду стереоизомеров стерана $E=91$ кдж/моль (21.7 ккал/моль), $A=0.006$ (1/сек).
- 2) в ряду стереоизомеров гопана с $E = 91$ кдж/моль и $A = 0.016$ (1/сек)
- 3) в ряду моноароматических стеранов, $E = 200$ кдж/моль (47.8), $A = 1.8 \cdot 10^{14}$ (1/сек)

Проблемы

Значения $E=91$ кдж/моль= 21.7 ккал/моль в модели изомеризации (Mac Kenzie, McKenzie 1983) неоправданно низки и требуются энергии порядка 170 кдж/моль (40.6 ккал/моль), чтобы связать экспериментальный и геологический масштабы времени (Rudke et al., 1997).

Основные трудности метода касаются теоретических методов расчёта соотношений в ряду биомаркеров. В практическом плане метод оказывается полезным в отсутствии альтернативных методов оценки зрелости.

Методы оценки зрелости ОВ (3)

По распределению возраста и длины следов от распада ядер урана в образцах апатита

(Hutsberger, Lerche 1987, Lutz, Omar 1991, Duddy et al., 1994; Growhurst et al, 2002 и др.).

Метод позволяет по измеренному возрасту и распределению длин следов распада восстанавливать термическую историю образца (Lutz, Omar 1991).

Проблемы: Вследствие аналитической неопределённости однозначного решения задачи не существует и результатом решения является целый спектр возможных термических историй образца породы. При этом данные по нескольким образцам будут также увеличивать разброс в вариантах термических историй. К сожалению, применение одного этого метода не даёт решающего критерия для выбора варианта термической истории образца. Наиболее достоверно - для режима перманентного охлаждения (например, режим непрерывной эрозии).

Методы оценки зрелости ОВ (4)

По изменению изотопного состава углерода в ходе катагенеза ОВ

В обычном δ -представлении рассматривают параметр $\delta^{13}\text{C}$, характеризующий изменение отношения концентраций двух изотопов углерода – тяжёлого (^{13}C) и лёгкого (^{12}C):

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \left[\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{порода}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{стандарт}} \right] / \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{стандарт}} \right\} \times 1000. \text{ (‰)}$$

В незрелых осадках ($R_o < 0.5\%$) метановый газ обычно бактериального происхождения и $\delta^{13}\text{C} < -60\text{‰}$. Для метана, генерируемого на глубинах «нефтяного окна» ($0.5\% < R_o < 1.3\%$), из осадочных пород морского типа $\delta^{13}\text{C} \approx -45\text{‰}$. И для метана, генерируемого перезрелым сапропелевым ОВ ($R_o > 1.3\%$), $\delta^{13}\text{C} \approx -30\text{‰}$.

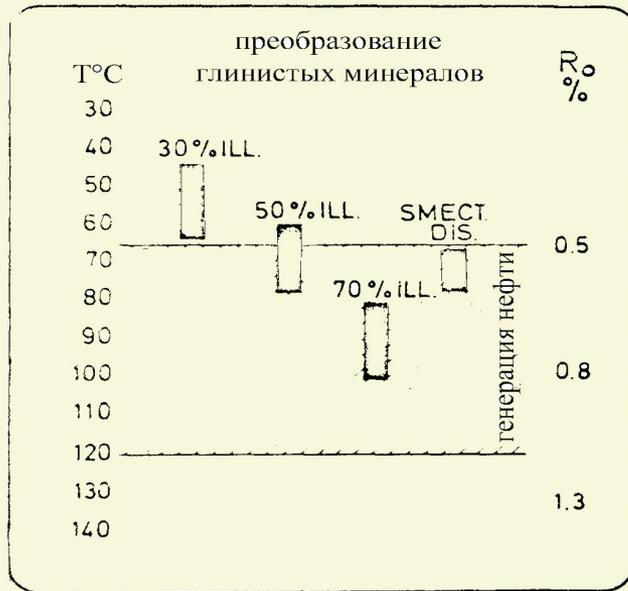
$$\delta^{13}\text{C} = 14.8 \cdot \log R_o - 41\text{‰} \text{ для морской н-м породы типа I (Stahl et al., 1977)}$$

$$\delta^{13}\text{C} = 8.6 \cdot \log R_o - 28\text{‰} \text{ для угольных газов типа III (Stahl et al., 1977)}$$

$$\delta^{13}\text{C} = 8.64 \cdot \log R_o - 32\text{‰} \text{ для керогена типа II (Shen Ping et al., 1988)}$$

Основная проблема: крайне высокая чувствительность изменений $\delta^{13}\text{C}$ к вариациям в составе и типе ОВ. Оценки возможны только после тщательного анализа возможных вариаций в составе породы.

Методы оценки зрелости ОВ (4) (преобразование смектита в и.)



Общая тенденция увеличения содержания иллита с ростом зрелости пород используется для грубой оценки зрелости ОВ.

Лабораторные исследования предполагают, что этот процесс управляется кинетической реакцией 6-ого порядка (Pytte and Reynolds, 1989):

$$(dS/dt) / S^5 = 74.2 \cdot \text{EXP}(-2490/T(t)) \cdot A \cdot \text{EXP}(-E/R \cdot T(t))$$

S молярная доля смектита в смеси смектит/иллит, E = 33.2 ккал/моль, A = 5.6 · 10⁷ 1/сек, T(t) – температурная история образца породы.

Для T=const в течении времени t получаем для S:

$$S^4 = S_0^4 / [1. + 296.8 \cdot t \cdot S_0^4 \cdot A \cdot \text{EXP}(-2490/T - U/R \cdot T)]$$

Здесь U = 33 Ккал/моль, R – газовая постоянная, S₀ – молярная доля смектита в начале процесса (например, S₀ = 1. при t=0.), t – время в секундах.

Проблемы: 1) неучёт различного состава смектитов; 2) Минеральные реакции слишком медленны, чтобы записать эффект экстремально быстрого нагревания, а реакции созревания ОВ отражают этот процесс хорошо (Uysal et al., 2000).

Методы оценки палеотемператур по распределениям длин следов распада в апатите - fission track analysis

**FTA-метод широко используется в последние 10-15 лет для
оценки амплитуд эрозии и охлаждения коры, а также
продолжительности процесса охлаждения:**

Carter et al.,2001 – зап. окраина Ю-Китайского моря (Вьетнам)

Osadetz et al.,2002 – Williston бассейн,Канада

Jacobs, Breitkreuz, 2003 – Северо-Германский бассейн

Gunnell et al.,2003 – западная пассивная окраина Индии

Spiegel et al.,2004 – складчатый пояс Донбасса

Spikings, Growthurst, 2004 – Восточные Кордильерыб Эквадор

Platt et al.,2005 – Betic Cordillere, южная Испания

Senglaub et al.,2005 – ю-з Нижне-Саксонского бассейна

Karg et al., 2005 – юг Рурского бассейна, Рейнский массив

Ghebreab et al.,2007 – зап. окраина Красного моря (Эритрея)

Метод АFTA не применялся столь широко до тех пор пока в работе (Fisher et al.,1964) не был установлен факт, что следы распада U^{238} можно сделать оптически видимыми, если подвергнуть поверхность образца травлению.

В идеале, качественный FT анализ должен бы привлекать 15-20 определений возрастов на разных кристаллах при измерении более 50 – 100 длин треков на каждом кристалле, на основе горизонтально ограниченных треков.

Анализ следов распада (Fission track analysis) основан на изучении следов, образованных при расколе ядер урана. В геологических условиях фактически все следы распада ядер урана в цирконии и апатите формируются за счёт естественного распада изотопа U^{238} .

В рассматриваемом методе речь идёт о линейных следах, составленных дефектами в кристаллах, которые образовались при прохождении через кристалл осколков спонтанного деления U^{238} на изотопы криптона, ксенона, Sr^{90} , Rb^{87} , I^{129} , Tc^{99} и др. (Титаева, 2000).

Следами, образованными при аналогичных распадах U^{235} и Th^{232} , обычно пренебрегают, так как их полупериод спонтанного деления значительно больше (8.7×10^{17} лет для U^{238} , 1.8×10^{18} лет для U^{235} и $\geq 10^{22}$ лет для Th^{232} ; Шуколюков, 1970), а концентрации U^{235} заметно меньше (в современных породах около 99% U^{238} и лишь 0.2% U^{235}).

Скорость α -распада для U^{238} на 6 порядков выше, чем скорость спонтанного деления этого изотопа ($\tau_{1/2} = 4.47 \times 10^9$ для α -распада и 8.7×10^{17} лет для спонтанного деления), однако из-за малой массы α -частицы не оставляют таких следов в кристаллах, как тяжёлые продукты спонтанного деления.

Массы осколков должны составлять минимум 30 атомных единиц, чтобы оставлять линейные следы в веществе. Кинетическая энергия таких осколков составляет от 30 до 105 МэВ. Она вполне достаточна для образования линейных следов (треков) в структурах минералов (Титаева, 2000).

Эти треки малы ($(1.0-1.5) \times 10^{-5}$ м) и наблюдаются под сильным увеличением в электронном микроскопе. Чтобы их можно было наблюдать в оптический микроскоп, отшлифованную поверхность образца подвергают травлению

Треки спонтанного деления хорошо отличаются от других дефектов кристалла неядерного происхождения. Они прямолинейны, ограничены по длине, беспорядочно ориентированы и подвержены отжигу.

АFTA-анализ требует достаточной концентрации урана и немалой продолжительности процесса, чтобы получить число треков, необходимое для анализа. Но слишком высокая концентрация U^{238} обуславливает высокую плотность треков, что также затрудняет анализ. Оптимальная концентрация U^{238} равна 1 – 1000 ppm ($1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-6} \text{ г / г}$) а продолжительность процесса 1 – 300 -500 млн. лет.

**Треки спонтанного распада урана не устойчивы :
они будут становиться короче и даже совсем
исчезать при воздействии на минерал достаточно
высокой температуры ($T > T_c$). Если это воздействие
будет достаточно долгим, то все существующие
следы распада будут залечены и исчезнут.**

**Так, достаточно выдержать кристаллы апатита при
температуре выше T_c в течение 1 млн.лет, чтобы
существующие следы распада исчезли.**

**Тогда отсчёт времени остывания, определяемого по
следам распада, начинается снова.**

Таким образом возраст, определяемый по распределению следов распада, отражает время, в течении которого образец породы остывал от температуры залечивания дефектов кристалла (T_c) до современной температуры породы T .

Для хронологии используются кристаллы апатита со значением $T_c = 100-110^\circ\text{C}$ и циркония с $T_c = 250 \pm 25^\circ\text{C}$ при временных масштабах процесса от 10^6 до 3×10^8 лет..

Оценки времени остывания (возраста)-1

Для оценки возраста в лаборатории подсчитывают плотность (ρ_s) следов от естественного (спонтанного) распада U^{238} в геологической истории образца.

Затем производят отжиг образца при $400 < T < 900^\circ\text{C}$ и облучают его тепловыми нейтронами. Эти нейтроны взаимодействуют исключительно с ядрами U^{235} , вызывая их деление. Затем подсчитывают плотность (ρ_i - на 1 см^2) следов индуцированного распада U^{235} . Через эту плотность рассчитывают число атомов U^{235} в породе в настоящее время

Оценки времени остывания (возраста)-2

Зная число атомов U^{235} в породе в настоящее время, можно определить и число атомов U^{238} , так как отношение изотопов U^{238} / U^{235} почти постоянно. В самом деле:

период полураспада $U^{238} \rightarrow Pb^{206} + 8He^4$ равен 4.47×10^9 лет

период полураспада $U^{235} \rightarrow Pb^{207} + 7He^4$ равен 7.04×10^8 лет

Для времени $t < 200 - 300$ млн. лет доля U^{235} почти постоянна и менялась в пределах от 0.72 до 0.94%. Но в ранние этапы развития Земли концентрация U^{235} была много выше (Табл.)

Табл. Изменение доли изотопа U^{235} в смеси изотопов урана (Шукалюков, 1982).

t, млрд. лет назад	0.	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	4.6
U^{238} / U^{235}	137.7	91.6	60.8	26.85	11.85	5.20	3.23
Доля U^{235} , %	0.72	1.08	1.62	3.59	7.8	16.1	23.6

Оценки времени остывания (возраста)-3

Зная число атомов U^{238} в начале остывания породы и в настоящее время, можно определить время остывания (AFTA возраст породы) через плотности следов распада (ρ_s, ρ_i, ρ_d) по формуле (Gallagher, 1995):

$$t_{AFTA} = \frac{1}{\lambda_D} \cdot \ln \left[1 + \lambda_D \cdot \xi \cdot \frac{\rho_s}{\rho_i} \cdot \rho_d \right]$$

Здесь λ_D – константа распада U^{238} на тяжёлые оскол-ки ($\lambda_D = 6.85 \times 10^{-17}$ лет⁻¹), ξ - калибровочный множитель ($\xi = 162 \pm 5$ для циркона и $\xi = 361 \pm 11$ для апатита, Hurford, Green, 1983; Jacobs, Breitskreuz, 2003; 339 ± 5 для апатита; Karg et al., 2005), ρ_d – число следов распада на 1 см² (плотность), измеренное на поверхности стандартного образца стекла с известной концентрацией урана (дозиметр).

Оценки времени остывания (возраста)-4

Относительную ошибку в определении этого возраста (δt_{AFTA}) можно определить по формуле (Gallagher, 1995):

$$\delta t_{AFTA} = \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} + \frac{1}{N_3} + \left(\frac{\delta \xi}{\xi}\right)^2}$$

где N_1, N_2, N_3 – число треков, подсчитанных при определении ρ_s, ρ_i, ρ_d и $\delta \xi$ – стандартная ошибка в определении множителя ξ .

Оценки времени остывания (возраста)-5

Подчеркнём, что t_{AFTA} оценивает последний возраст нагревания породы до температур $T > T_c$.

Следы спонтанного распада U^{238} подсчитываются на всех кристаллах близкого возраста.

Часто имеется некоторый разброс в значениях t_{AFTA} и тогда принимается среднее из этих значений.

Если плотность следов спонтанного и индуцированного распада дают возможность оценить по приведённой формуле время, прошедшее после периода залечивания (т.е. продолжительность остывания породы от температуры залечивания следов T_c),

то распределение длин следов распада даёт информацию о температурной истории образца.

Тепловые движения ионов и электронов решётки приводят к постепенному залечиванию следов распада. Каждый след распада укорачивается в результате залечивания дефектов решётки, начиная с краёв следа к его центру. Чем выше температура, тем меньше времени требуется в данном минерале для полного залечивания (исчезновения) следов. Эксперименты показали, что это время уменьшается с ростом температуры по закону Больцмана:

$$t = A \cdot e^{E / kT}$$

Здесь t – время залечивания трека, A – постоянная, E – энергия активации, k – константа Больцмана, T в °К.

Для получения распределения длин следов в минерале необходимо проделать более 1000 измерений длин следов.

Для теоретического расчёта этого распределения используются эмпирические соотношения, полученные в ходе лабораторных экспериментов по отжигу апатита и связывающие длину следа распада, l , сокращённую в результате термического воздействия (отжига), с длиной l_0 до начала отжига (нагревания) и со временем нагревания (отжига) t .

Так, для постоянной температуры отжига отношение $r = l / l_0$ для апатита, обогащённого Cl (Durango-апатит с 0.43% Cl) можно найти из соотношения (Laslett et al., 1987; Gallagher, 1995):

$$\frac{\left[\frac{1 - r^{2.7}}{2.7} \right]^{0.35} - 1}{0.35} = -4.87 + 0.000168 \cdot T(^{\circ}K) \cdot [\ln(t) + 28.12]$$

Здесь t – время в сек, T -температура в $^{\circ}K$.

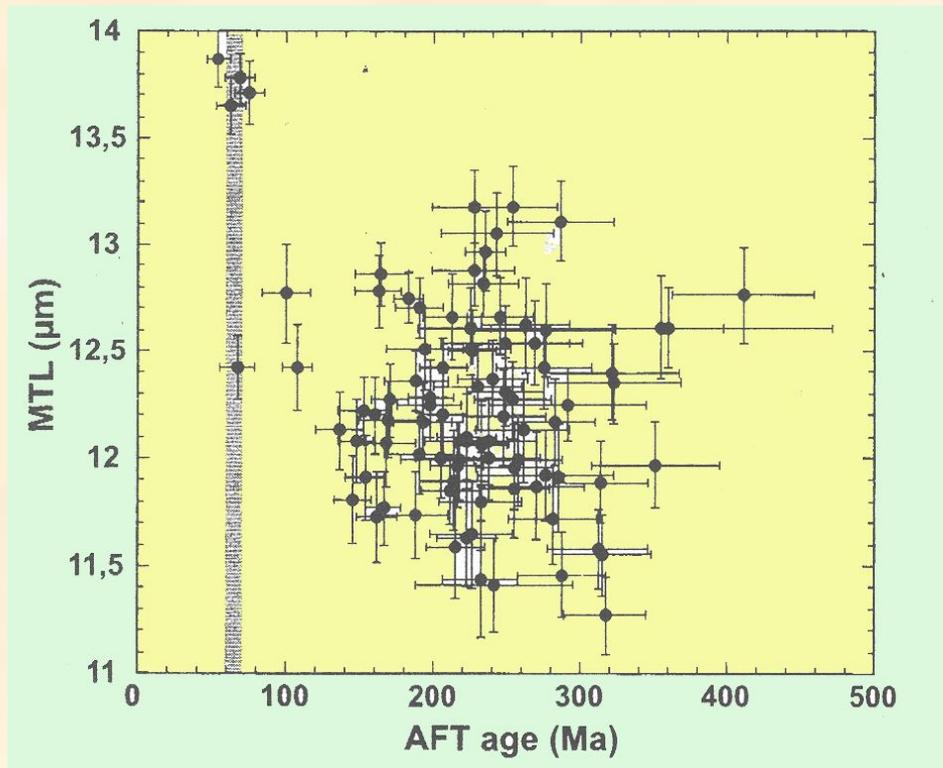
Здесь l_0 (исходная (условная) средняя длина трека) принимается равной средней длине трека индуцированного излучения при комнатной температуре.

Она равна: $l_0=16.3$ $\mu\text{м}$, (Laslett et al.,1987).

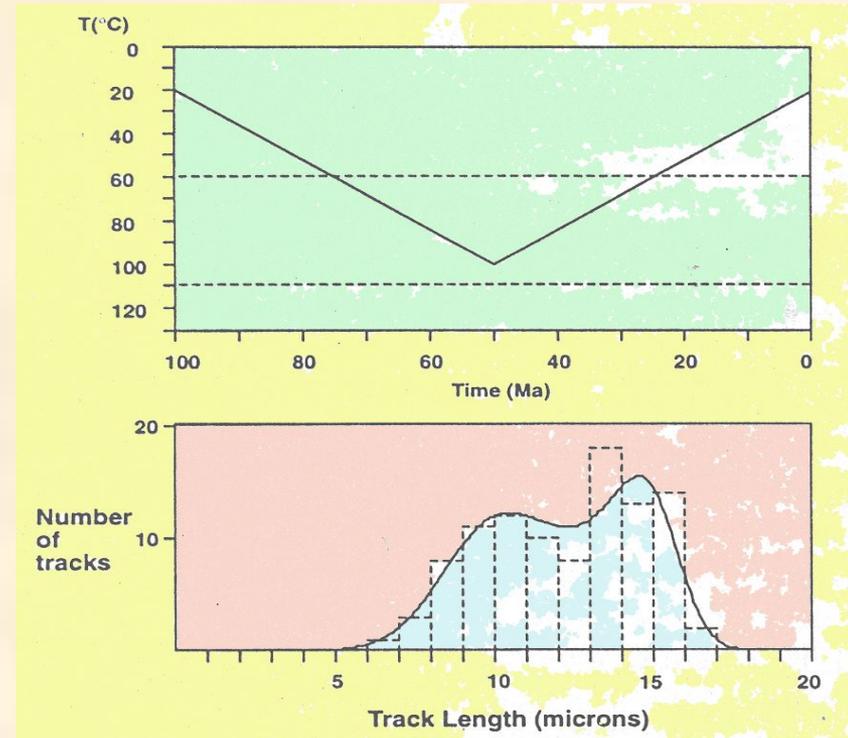
Именно это значение использовалось для оценки температуры T по приведённой формуле во всех работах до 2003 г.

О поправках к значениям l_0 смотри ниже в разделе «Ограничения»

(FTA-18)



Связь между АФТ возрастом и средней длиной трека (MTL). Рассеянные и умеренно короткие длины треков для большинства измерений говорят о сложной истории охлаждения пород (Gunnell et al., 2003)



Бимодальное распределение следов говорит о двух этапах изменения температуры (Gallacher, 1995)

То же соотношение для апатита, обогащённого фтором (F-apatита), имеет вид (Crowley et al., 1991):

$$\frac{\left[\frac{1-r^{4.3}}{4.3}\right]^{0.76} - 1}{0.76} = -1.508 + \left[\frac{2.076 \cdot 10^{-5} \cdot \ln(t) + 2.143 \cdot 10^{-4}}{(1/T) - 9.967 \cdot 10^{-4}}\right] \quad (FTA-19)$$

Согласно приведённым отношениям для $r = I / I_0$ - обогащённые хлором апатиты (Cl-apatиты) имеют более высокую сопротивляемость процессу отжига, чем обогащённые фтором (F-apatиты) (Gallaher, 1995; Growhurst et al, 2002) и полный отжиг для первых может оказаться при более высоких температурах.

Но последнее соотношение (для F-apatита) оказалось менее корректным в применении к геологическим масштабам времени (Gallaher, 1995) и для оценок используется первое соотношение (для Cl-apatита)

Альтернативная параметризация отношения $r=l/l_0$, основанная на условном соотношении Аррениуса, предложена в работе (Carlson, 1990) :

$$r = \frac{l}{l_0} = 1 - \frac{A}{l_0} \cdot \left(\frac{k}{h}\right)^n \cdot \left[\int_0^t T(t') \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T(t')}\right) \cdot dt' \right]^n$$

Здесь A – константа, k – константа Больцмана, h – постоянная Планка, R – газовая постоянная, E – эффективная энергия активации. Параметры n , E , A определяются из эксперимента.

Однако эта параметризация не получила подтверждения ни в данных наблюдений, ни в теоретическом обосновании метода (Crowley, 1993)

Вообще говоря, процесс стирания трещин (отжига) описывается не одной, а целым спектром реакций, но для простоты часто используется уравнение с одной энергией.

Приведённое выражение используется для расчёта распределения длин следов распада с искомым распределением температур $T(t)$, которое предполагается линейно убывающим от некоторой начальной температуры T_0 до более низкого современного значения T_1 . При этом время достижения температуры T_0 определяется из уравнения для t_{AFTA} , а величина T_0 подбирается из условия максимального совпадения рассчитанного и наблюдаемого распределений длин следов распада изотопа U_{238} .

Тем самым, оценка T_{max} из анализа распределения длин следов радиоактивного распада урана и тория в апатите основана на знании кинетики процесса и калибровке параметров как для геологических, так и для лабораторных условий. Процесс обоснован данными лабораторного изучения монокомпозиционного апатита. Значения T_{max} и время его достижения Δt подбираются из условия наилучшего совпадения вычисленных и наблюдаемых распределений длин следов распада U и Th в апатите (АFTA-метод). В расчётах используется линейная зависимость $T(t)=T_{max} \times (t / \Delta t)$.

ОГРАНИЧЕНИЯ

- 1) Состав апатита (содержание в нём Cl и F) заметно влияет на кинетику отжига следов радиоактивного распада. Установлено, что обогащённые Cl-апатиты имеют более высокую сопротивляемость процессу отжига, чем F-апатит (Gallaher,1995; Growhurst et al, 2002) и полный отжиг для них может оказаться при более высоких температурах. Потому применение метода требует тщательного контроля состава породы.

Основное соотношение из работы (Laslett et al.,1987), связывающее $r = I / I_0$ с температурой отжига T получено для Durango Cl-апатита с содержанием хлора 0.43%. Поэтому в применениях метода используют специальный контроль состава апатита, чтобы содержание в нём хлора не превышало 0.5% (Spiegel et al., 2004).

ОГРАНИЧЕНИЯ

(FTA-24)

2) Залечивание дефектов по длине трека идёт не случайно, а начинается с концов трека, вызывая сокращение его длины. Хотя температура полного залечивания треков в апатите составляет около 110°C , частичный отжиг с укорочением треков будет иметь место и при $T=60^{\circ}\text{C}$, при достаточной длительности отжига. Это укорочение треков при низких температурах может влиять на определение возраста $t_{\text{АFTA}}$, так как вероятность длинного трека пересечь поверхность больше, чем короткого. Поэтому при укорочении меньшее число треков будет пересекать поверхность травления, кажущаяся плотность треков уменьшается, что ведёт к заниженной оценке возраста.

ОГРАНИЧЕНИЯ

3) В работе (Laslett et al.,1987) значение l_0 (исходной (условной) средней длины трека) принимается равной средней длине трека индуцированного излучения при комнатной температуре, которая равна: $l_0=16.3$ μm ,. Это значение использовалось для оценки температуры T по формуле $r = l / l_0 = f(T)$ во всех работах до 2003 г.

Однако, в работе (Gunnell et al.,2003), посвящённой геологическому развитию западной континентальной окраины Индии, показано, что геологическим данным лучше отвечает значение $l_0 =14.5$ μm вместо традицион-ного $l_0=16.3$ μm ,. Последнее приводит к ошибкам в определении возраста тепловой активизации фундамента (в том числе траппового магматизма плато Декан) в 20-40 млн. лет, а также к завышению в несколько раз оценок амплитуды эрозии.

ОГРАНИЧЕНИЯ

Новое значение I_0 применяется и в работе (Spiegel et al., 2004), посвящённой истории Донецкого бассейна.

И здесь его применение привело к неплохому согласию оцененных и наблюдаемых данных и к более умеренным оценкам амплитуд эрозии и тепловых потоков.

В целом считается, что уменьшение исходной средней длины трека от 16.3 до 14.5 μm частично компенсирует нечувствительность АFTA-метода к процессу отжига при низких температурах ($T < 60^\circ\text{C}$).

4) Метод основан на предположении определяющего влияния температуры на скорость процесса отжига следов распада. Однако, недавние эксперименты (Wendt et al., 2002) убедительно продемонстрировали, что процесс залечивания следов распада в кристаллах экстремально зависит от давления и разности напряжений. Ошибки в определении возраста начала формирования следов распада, возникающие от пренебрежения этим влиянием, в некоторых случаях могли превосходить 100%. Это показало, что следует соблюдать особую осторожность в применении метода к анализу тектонических обстановок в складчатых областях, покровах, шарьяжах и других надвиговых структурах (как, например, в работе (Karg et. al, 2005), где применение метода привело к нереально высоким оценкам амплитуды эрозии – до 7 км). Высокие давления и разности напряжений, которые имеют место в истории развития таких структур, могут заметно исказить распределение длин следов распада в минералах (Wendt et al.,2002).

5) Измеряется также и угол трека к С-оси кристалла.

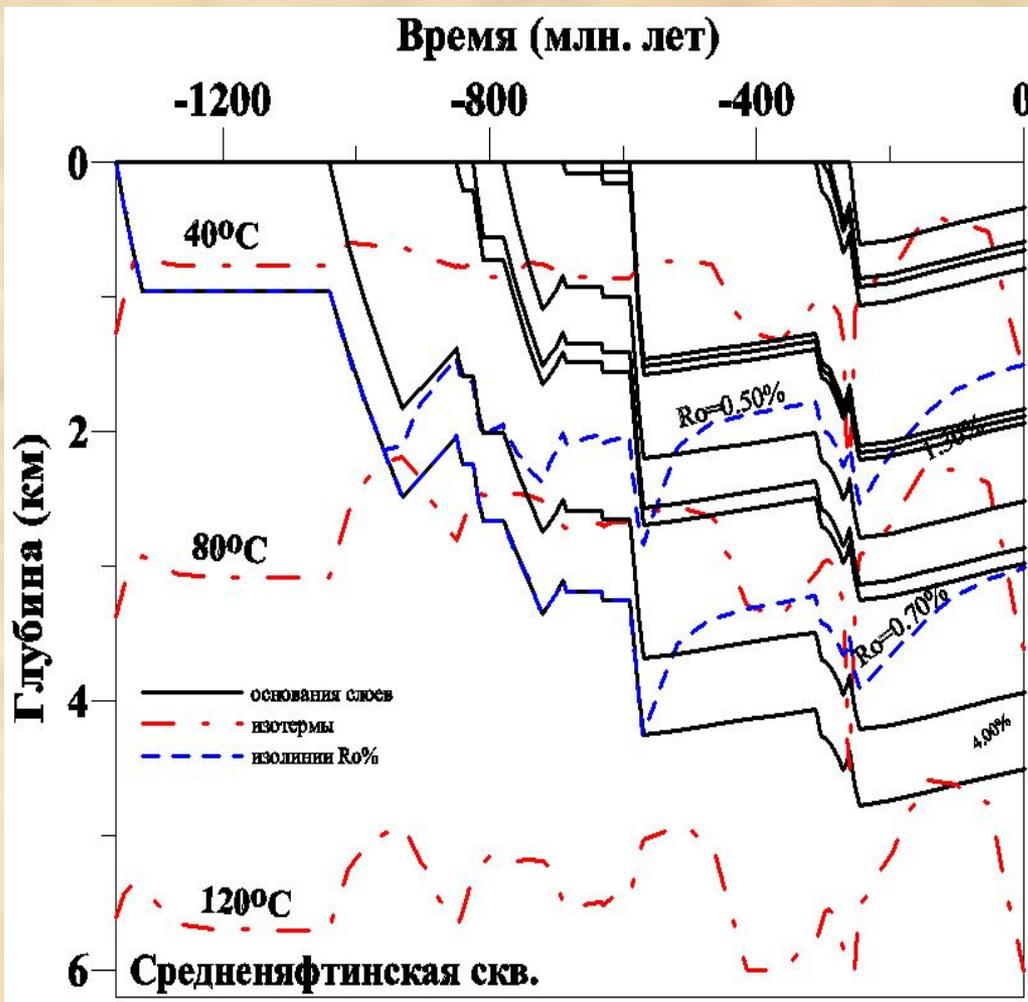
Треки, параллельные оси С в апатите подвержены влиянию отжига меньше, чем треки любых других направлений. Поэтому, если при подсчёте числа треков берутся и треки с направлением не параллельным оси С, в оценке возраста будет ошибка.

Необходимо понимать, что АFTA-метод не может дать однозначный вариант термической истории, так как ошибки в определении данных и более слабая чувствительность метода к низким температурам препятствуют этому.

Он определяет лишь один из вероятных вариантов, удовлетворяющих исходным данным.

Оценка палеотемператур по следам распада в апатите (пример)

(FTA-29)



Оценка T_{max} по АФТА методу была проведена для пород Мезенской синеклизы в Австралии по заказу компании ЛУКОЙЛ:

Согласно оценкам T_{max} меняется почти линейно от 116°C при $z=1908$ м (породы венда) до 220°C при $z=3755$ м (средний рифей).

Полученные оценки температур резко противоречат результатам численного моделирования бассейна, согласно которым температура пород рифея и венда не должна была превосходить 80 – 120°C.

История погружения бассейна Мезенской синеклизы на Среднеяфтинской площади.

Оценка палеотемператур по следам распада в апатите (пример-продолжение)

(FTA-30)

Оценки по АFTA-методу противоречат и данным по степени созревания ОВ в среднерифейских и вендских породах современного разреза Мезенской синеклизы.

Согласно оценкам по АFTA-методу, температуры $T=155-170^{\circ}\text{C}$ должны были наблюдаться уже в пределах верхнерифейских пород. Но пребывание породы при $T = 170^{\circ}\text{C}$ около 1 млн. лет увеличивает уровень зрелости её ОВ до $R_o=1.2-1.3\%$. Но, согласно нашим оценкам (слайд 16), породы верхнего рифея и моложе обладают зрелостью в пределах верхней половины окна генерации нефти ($R_o < 0.70 - 0.80\%$), что согласуется и с геохимическими методами оценки степени созревания ОВ рифейских пород Сафоновского рифта Мезенской синеклизы.

Оценка палеотемператур по следам распада в апатите (пример-продолжение) (FTA-31)

Одна из причин расхождений - в чрезмерном упрощении температурной истории образца при его погружении бассейне: $T(t) = T_0 + T_{\max} \times (t / \Delta t)$. Значения T_{\max} и Δt подбираются из условий совпадения вычисленных и наблюдаемых распределений. Однако, отклонения $T(t)$ от линейной функции значительны (рис.) и замена реальной $T(t)$ на линейную функцию будет заметно завышать T_{\max} и занижать Δt .

