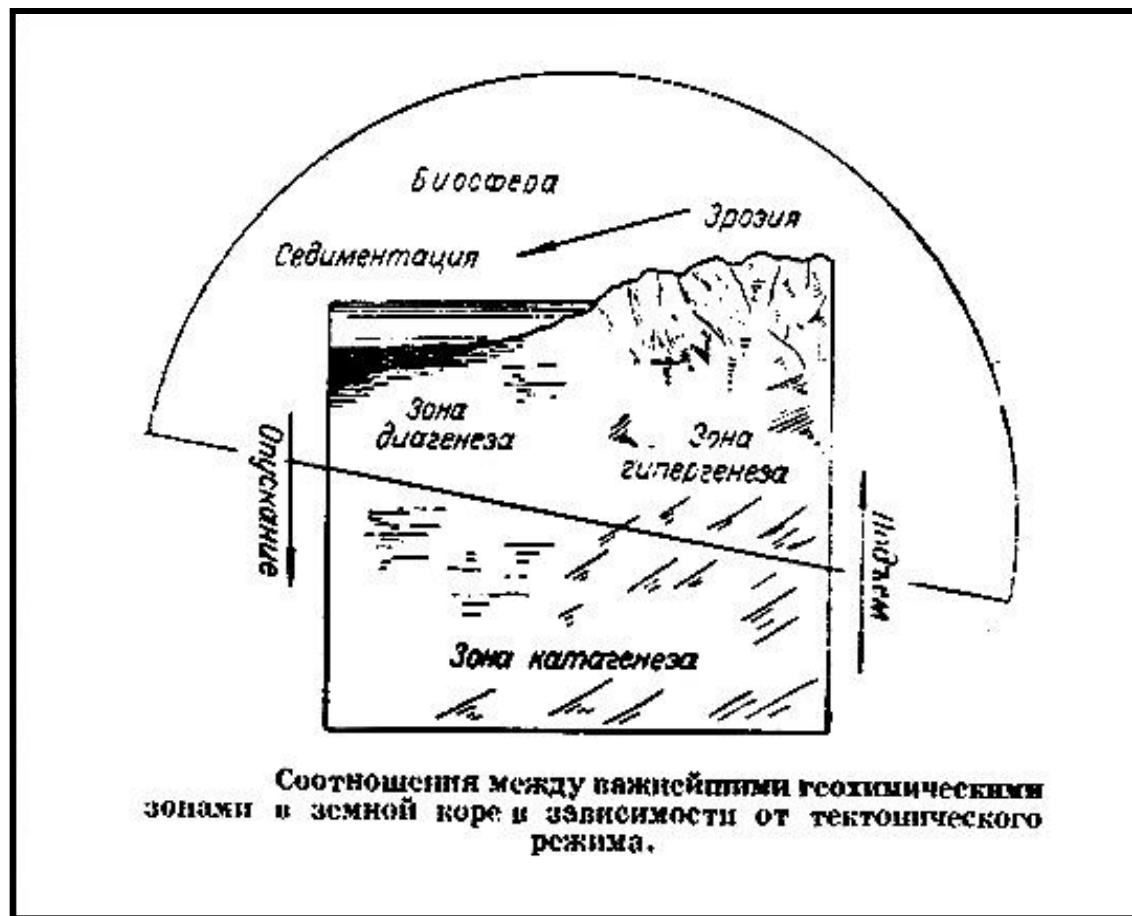


КАТАГЕНЕЗ



Термин **«катагенез»** обозначает «процессы, протекающие сверху вниз». Впервые предложен А.Е.Ферсманом в 1922 г., широкое применение в нашей литературе приобрел с 50-х годов 20 века, позднее его стали использовать и зарубежные исследователи (ранее ими использовался термин «эпигенез»)

КАТАГЕНЕЗ

Катагенез — следующая за диагенезом длительная (сотни миллионов лет (Успенский, 1970) стадия вторичных изменений осадочных пород и заключенного в них органического вещества, основным фактором которого является **температура**.

*Все преобразования минеральной и органической составляющей пород протекают под воздействием **температуры**, что доказано на природных объектах и экспериментально.*

Давление, катализ, состав поровых флюидов, геологическое время пребывания пород в определенных термобарических условиях — по сути являются условиями геологической среды, в которой протекают катагенетические процессы, в той или иной степени ускоряющие эти процессы.

Пространство, в котором протекают эти процессы, называется зоной катагенеза.

Область катагенеза в стратисфере:

Диапазон изменения температур: от 20-25 до 300-350°C

геостатического давления: до 250-300 мПа

глубин зон катагенеза: от 0,3-1 км до 15-20 км

Для геологов-нефтяников эта стадия представляет наибольший интерес, т.к. именно на этой стадии происходит генерация и эмиграция углеводородов и формирование месторождений.

Температурный режим осадочных бассейнов

□ Внешняя энергия – Солнечная радиация - выше, чем внутренняя энергия, но почти половина ее отражается от Земли

Температура земной коры в слое пород, непосредственно прилегающем к поверхности Земли, зависит от времени суток и года. Глубина, до которой прослеживается влияние атмосферных колебаний температуры, достигает не более 20 м (чаще всего эта глубина составляет 6-7 м). Ниже этой глубины температура пород повышается. Таким образом, существует слой породы, в котором температура остается постоянной в любое время года. Этот слой называется **нейтральным**. Глубина залегания нейтрального слоя H_0 (м) не одинакова для различных районов Земли, но постоянна для данного района.

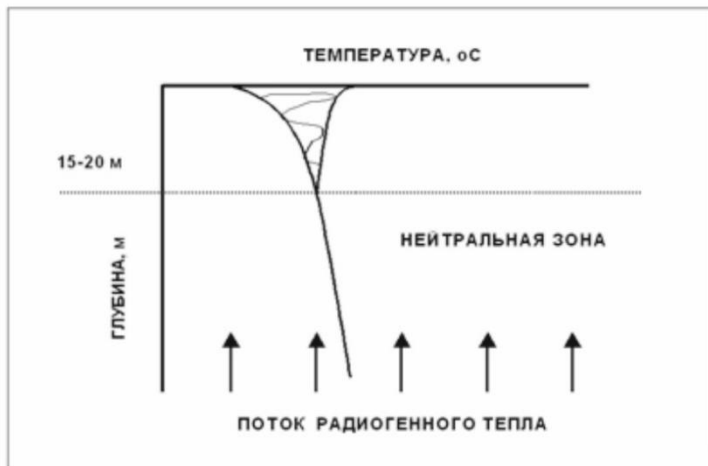
Зона постоянной температуры (нейтральный слой).

Эта тонкая зона располагается ниже слоя проникновения годовых колебаний температуры, где обнаруживается постоянство температуры в течение всего года.

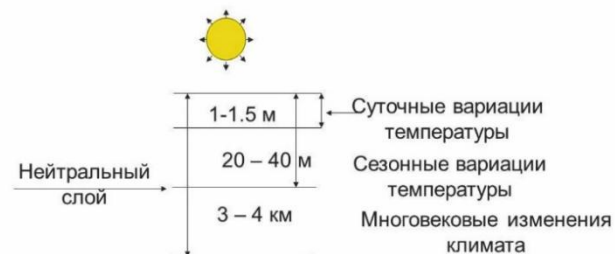
Пояс постоянной температуры, соответствующей средней годовой температуре воздуха на земной поверхности в данном районе.

Так, в Москве зона с постоянной температурой $4,2^{\circ}\text{C}$ наблюдается на глубине 20 м, в Париже ($11,8^{\circ}\text{C}$) она залегает глубже (28м), в Якутске постоянная температура (-2°C) отмечается на глубине около 10 м.

При отрицательных среднегодовых температурах воздуха в горизонте постоянной температуры образуется вечная (многолетняя) мерзлота.



5.5 Температурное поле в приповерхностных условиях



Температурный режим осадочных бассейнов

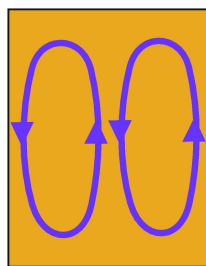
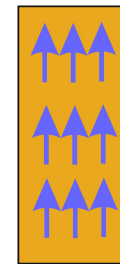
Источники тепла

- ***Внутренняя теплота Земли***, обусловленная разогревом в результате аккреции космических частиц и образованием ядра – максимальная энергия за геологический период развития Земли. Влияние глубинного тепла Земли начинает проявляться ниже нейтрального слоя, т.е. ниже 20 м, когда влияние солнечной энергии отсутствует.
- ***Радиоактивный распад элементов***. Доля радиогенного тепла выше в областях с континентальной земной корой и уменьшается в областях с океанической земной корой. (У.И. Моисеенко, А.А.Смыслов, 1986).
- ***Плотностная дифференциация вещества Земли***
- ***Изменение кинетической энергии вращения Земли*** – приводит к переходу механической энергии в тепловую
- ***Кристаллизационные и полиморфные превращения, фазовые переходы, различные химические реакции (экзо- и эндотермические)***. Окислительные процессы, восстановление сульфатов, уплотнение глин, растворение веществ – экзотермические реакции

Условия теплопереноса

передача тепла осуществляется **кондуктивным (через породы) и конвективным (флюидами) потоками**, они определяют региональное тепловое поле осадочного разреза и формируют катагенетическую зональность в осадочном бассейне

Кондуктивный тепловой поток обеспечивает постепенное нарастание температур с глубиной, имеющее *региональный характер*, и как следствие. постепенное увеличение степени преобразования ОВ в том же направлении. Тепло передается через породы – за счет колебания атомов в кристаллических решетках (**решеточная или фононная теплопроводность**)



Конвективный тепловой поток связан с магматической и/или гидротермальной деятельностью. На преобразование ОВ он влияет нередко больше, чем кондуктивный поток, однако, это влияние имеет *узко зональный характер* и приурочено к контактам магматических тел, магматическим очагам и крупным разрывным нарушениям. Такой «конвективный катагенез» не имеет вертикальной зональности, часто нарушает таковую регионального катагенеза ОВ, обусловленного кондуктивным потоком.

Существует также **металлическая проводимость** (электропроводность), осуществляемая в ядре Земли; **радиационная** – лучистая теплопроводность, обеспечиваемая электромагнитными колебаниями

Чаще всего различные виды переноса тепловой энергии происходит совместно

Тепловой поток – количество тепла, проходящего через определенную площадь.

Плотность теплового потока q численно равна количеству теплоты, проходящей через единицу площади изотермической поверхности в единицу времени и вычисляется по уравнению Фурье:

$$q = \lambda \cdot \Gamma, \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \text{ или } \text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К} \text{ (в ед. СИ), где}$$

λ – теплопроводность вещества, **кал/(см · сек · °С) или в Вт/(м · К)**

Γ – геотермический градиент, **°С/100 м или °С/км**

$$1 \text{ кал}/\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{°С} = 4,1868 \cdot 10^2 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$$

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

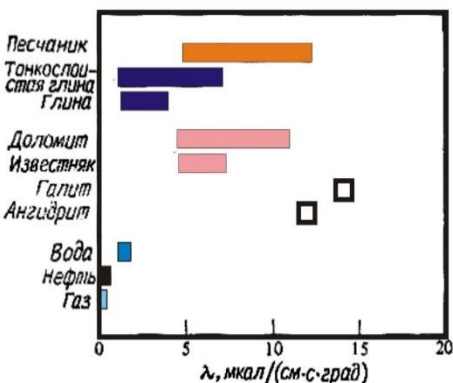
Теплопроводность определяется разными факторами:

- Плотность пород, минеральный состав, степень уплотнения компонентов
- Вторичное минералообразование и полиформные преобразования
- Гранулометрический состав и отсортированность материала
- Флюидонасыщение (сухие или флюидонасыщенные породы): в сухих -ниже, чем во влагонасыщенных
- Ориентировка по отношению к потоку: теплопроводность выше в 1,1-1,3 раза при параллельной слоистости, чем в перпендикулярном направлении
- Степенью кристалличности – в кристаллических породах теплопроводность выше, чем в аморфных
- Давление: теплопроводность увеличивается с повышением давления

Теплопроводность пород убывает в ряду пород и флюидов (Вт/м*К):

(Дж.Хант,1982)

(Е.Е.Карнишина, 1996)



породы:		флюиды:	
2,4	↓	4,72-3,64	↓
метаморфические		ангидриты, соли	0,613
2,37	↓	1,32	↓
интрузивные		аргиллиты	0,031
2,06	↓	0,45	↓
эффузивные		угли	0,014
1,78	↓	осадочные	↓
			вода
			метан
			нефть

1 кал/с · см · °С = 4,1868 · 10² Вт/м · К

ГЕОТЕРМИЧЕСКИЙ ГРАДИЕНТ

Различия в **теплопроводности** пород разного литологического типа и наличие флюидов (вода, нефть, газ) вызывают резкие изменения геотермического градиента в одном и том же месте.

Глинистые породы - теплоизолирующие, они накапливают тепло и, следовательно, имеют более высокий геотермический градиент ($\text{ГГ}=2-13^{\circ}\text{C}/100\text{м}$).

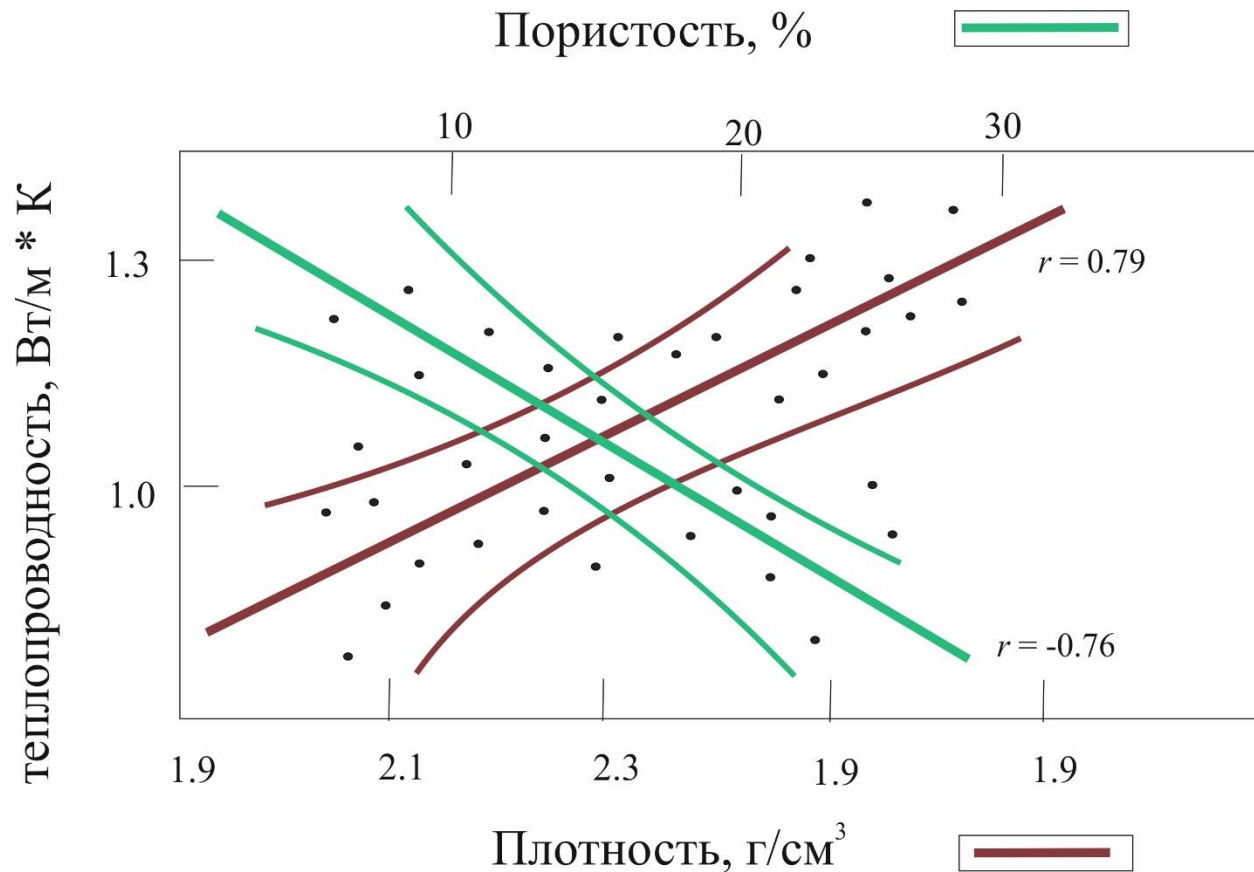
Песчаники, карбонаты, соли – теплопроводящие с более низким геотермическим градиентом ($\text{ГГ}=0,2-1^{\circ}\text{C}/100 \text{ м}$). Поэтому, над соляными куполами часто возникают геотермические максимумы, особенно, если они перекрыты глинами, в то время как под куполами, температуры заметно ниже и, следовательно, меньше катагенетическая преобразованность.

Средний современный геотермический градиент для Земли составляет $25-30^{\circ}\text{C}/\text{км}$.

Мин ГГ – $5^{\circ}\text{C}/\text{км}$ – (о-в Андрос, Багамские о-ва, глубина 4445 м),

Мах ГГ – $76,9^{\circ}\text{C}/\text{км}$ (Верхнерейнский грабен)– $90^{\circ}\text{C}/\text{км}$ (нефтяное м-ие Валио, бассейн Салавати, Индонезия)

Теплопроводность - пористость и плотность

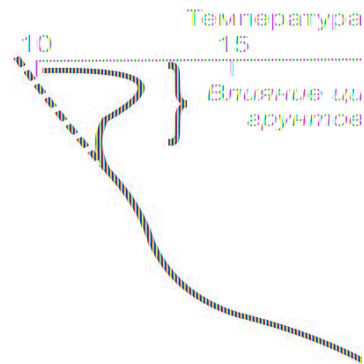


(Моисеенко, Смыслов, 1986)

Статистически установлена **положительная связь** между объемной плотностью и теплопроводностью и **отрицательная** - с общей пористостью. В основе связей лежит увеличение числа контактов зерен и, следовательно, повышенная передача тепла.

Вывод – теплопроводность увеличивается с катагенезом

Теплопроводность зависит от насыщения пор флюидом – водой, нефтью, газом



Циркуляция воды может увеличить геотермический градиент

Температурные аномалии в ГЗН и над скоплениями УВ вызваны свойством флюидов сохранять тепло.

Например, для баженовской и тюменской свит Западной Сибири, находящихся в ГЗН, превышение максимальных температур, замеренных в скважинах, содержащих флюид над фоновыми, замеренными в пустых скважинах, составляет 30-40 °С (Неручев и др., 1986)

Некоторые **реакции преобразование** ОВ в катагенезе являются экзотермическими и идут с выделением тепла от 1,1 до 68 ккал/моль, что может создавать дополнительные тепловые аномалии:

□ Гидрирование жирных кислот с образованием УВ газов и CO₂;

□ Гидрирование алкановых УВ;

□ Конденсация ароматических УВ

В зависимости от распределения плотности теплового потока, связанного с теплопроводностью толщ и геотермическим градиентом, в земной коре выделяются геодинамические блоки с различным геотермическим режимом

Типы геотермического режима земной коры

Геотермический режим		q, мВт/м ²	ГТГ, °С/км	λ Вт/(м·К)
Тип	Область проявления			
Стационарный	<i>Кристаллические породы фундамента платформ</i>	20-45	10-20	2,0-3,0
	<i>Осадочный чехол древних платформ</i>	36-55	15-30	2,0-2,5
Нестационарный:				
регионального разогрева:				
эволюционного	<i>Осадочный чехол молодых плит</i>	32-50	35-50	1,0-1,5
глубинного (с конвекцией)	<i>Современные подвижные пояса и рифты</i>	50-100 и выше	30-60 и выше	0,9-3,0
регионального охлаждения:				
с кондуктивным выносом тепла	<i>Верхнепалеозойские и мезозойские складчатые области</i>	38-55	20-85	1,5-3,0
приповерхностного охлаждения	<i>Зоны многолетней мерзлоты</i>	44-63	1,2-5	1,0-4,2

Характерны близкие температуры на одной глубине

Большая разница температур на одной глубине

Стабилизированное низкотемпературное тепловое поле стационарного режима присуще древним платформам, палеозойским и докембрийским складчатым областям, в которых не проявилась поздняя тектоническая и магматическая деятельность. Для него характерны: **низкие геотермические градиенты, высокая теплопроводность и низкая плотность теплового потока.** Оно проявляется в близких температурах на одной глубине. Русская платформа : 1 км -**10-30°C**, 5 км -**100-120°C**, 10 км -**150-200°C**.

Нестационарный режим - присущ молодым плитам, мезокайнозойским краевым прогибам и межгорным впадинам, областям кайнозойской складчатости и современным подвижным поясам и рифтам, осевым зонам океанических хребтов. **Высокий тепловой поток** характерен для начала раздвигания плит (дивергенция). Такой режим обуславливает большую разницу в температурах на одних и тех же глубинах (на порядок).

Причины разогрева - накопление тепла под чехлом теплоизолирующих толщ, что связано с **высокой скоростью их накопления и растянутой по вертикали литификацией + генерация УВ (создаются теплоэкраны)** - разогрев происходит сверху вниз;

-конвективный подток тепла в теплоизолирующие толщи - разогрев происходит на всю мощность земной коры.

-Низкий температурный режим характерен для зон приповерхностного климатического охлаждения и для **конвергентных (сближение) океанических и континентальных блоков** Низкий тепловой поток, особенно, в желобах.

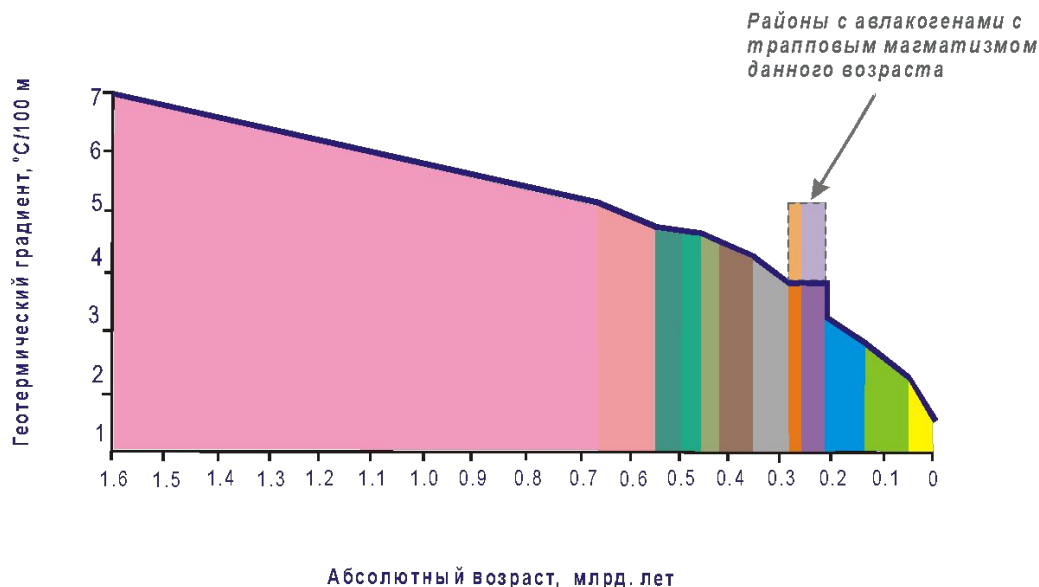
РИФТОВАЯ СТАДИЯ –высокий тепловой поток обусловлен совместным действием кондуктивного и конвективного потоков (гидротермальная активность вод в осадочном чехле и верхах основания)

ПОСТРИФТОВАЯ СТАДИЯ – медленное осадконакопление –умеренный катагенез, интенсивное погружение- сильный катагенез в нижних слоях

Выход УВ на определенный объем осадочных пород больше в бассейнах с высоким ТЕРМОВЫМ ПОТОКОМ

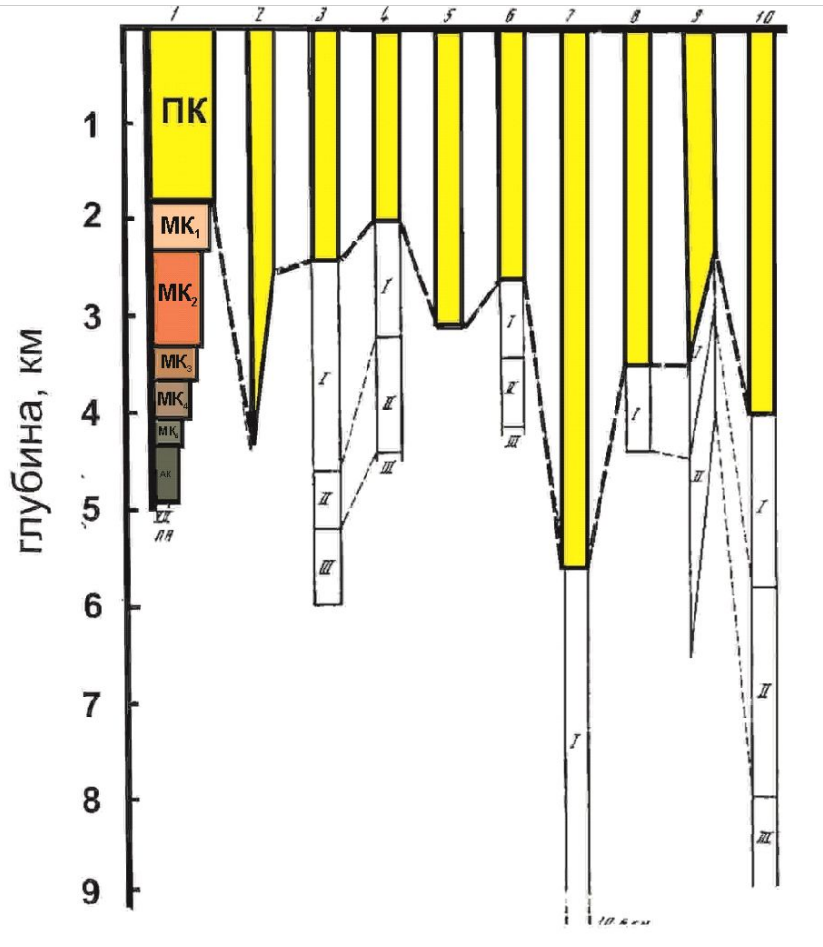
Анализ изменения теплового потока Земли (Теркотт,1980) показал, что тепловой поток во времени неуклонно убывает: средняя температура земной коры за 3 млрд. лет понизилась на 150°C. Восстановление палеотемператур рифейского этапа продолжительностью в 1 млрд. лет с учетом скорости охлаждения Земли, по данным Дж.Джакобса и Д.Аллана равной 0,06°C/млн.лет, показывает, что только температура нейтрального слоя с начала среднего рифея до начала венда изменилась от 90 до 48°C, но процесс охлаждения Земли не протекал равномерно.

**ЭВОЛЮЦИЯ ГЕОТЕРМИЧЕСКОГО РЕЖИМА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ
(ТУНГУССКИЙ НГБ)**



На основе установленной скорости остывания Земли было рассчитано снижение геотермического градиента с начала рифея до наших дней для Лено-Тунгусского НГБ. В соответствии с этими расчетами в разные периоды геологической истории значения геотермического градиента имеют следующие значения: начало рифея –7°C/100м, начало –венда–5°C/100м, средний кембрий –4,8°C/100м, силур–4,7°C/100м, девон –4,5°C/100м, карбон–4,2°C/100м, пермь –3,8°C/100м, триас –3,8°C/100м, юра –3,2°C/100м, мел –2,9°C/100м, кайнозой –2,2°C/100м, современные геотермические градиенты в междуречье нижней и Подкаменной Тунгуски –1,5°C/100м.

**Карбон,
Донецкий бассейн,
М.Л.Левенштейн**



Глубины перехода градации ПК в МК₁ изменяются от 1,8 км до 5,6 км.

Глубина погружения осадочных пород, необходимая для перехода ОВ в ту или иную градацию катагенеза – величина непостоянная и в зависимости от палеогеотермического градиента и теплопроводности пород изменяется в широких пределах.

Глубины:

Минимальные

- ❖ для древних платформ (повышенный ГГ) – **сокращенная катагенетическая зональность («субдонецкая»)**

Максимальные:

- ❖ для областей с высокой скоростью осадконакопления, вызывающие недоуплотнение (Индоло-Кубанский прогиб),
- ❖ с низкими тепловыми потоками (турбидиты верхнего мезозоя вблизи глубоководных океанических желобов бассейна Великой Долины Калифорния, кайнозой Восточной Камчатки),
- ❖ высокой теплопроводностью пород (соли Припятского прогиба, Прикаспийской впадины) **растянутая катагенетическая зональность**

Температура (Т) определяет скорость (К) и последовательность химических реакций

Химические реакции можно моделировать с помощью кинетики: Скорость превращения реагента в продукт контролируется: концентрациями реагентов (и катализаторов), температурой, давлением

Связь между Т и К описывается уравнением Аррениуса,

$$K = A e^{-(E_a/RT)}, \text{ где}$$

- **K** – константа скорости реакции, связанная с изменением концентрации исходного вещества во времени
- **A** – частотный фактор или фактор времени (константа, характеризующая частоту соударения молекул, когда возможна реакция)
- **E** – энергия активации (количество энергии, которое должна получить молекула для разрыва связей)
- **R** – универсальная газовая постоянная
- **T** – температура в градусах Кельвина ($273^{\circ} + C^{\circ}$).

По этому уравнению скорость реакции удваивается при повышении температуры на каждые $10^{\circ}C$:

Если на поверхности T^o составляет около $20^{\circ}C$, то на глубине, где $T=120^{\circ}C$, скорость реакции возрастет в 1000 раз.

Энергия активации – количество энергии, которое должна получить молекула для разрыва связей

В формулу Аррениуса входит энергия активации – E_a - ее значения используются при математическом моделировании расчета количества генерированных УВ в результате разрыва различных связей в керогене в процессе катагенеза

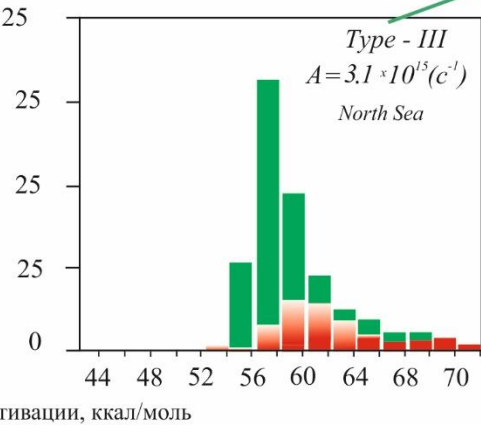
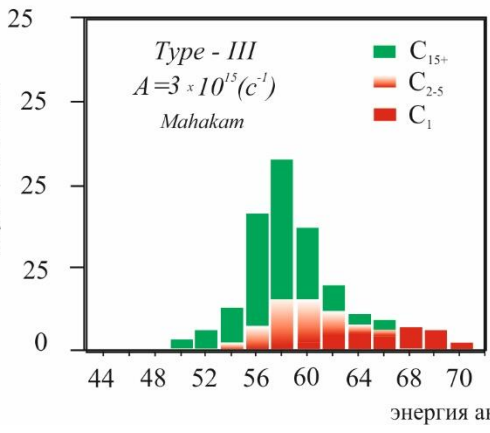
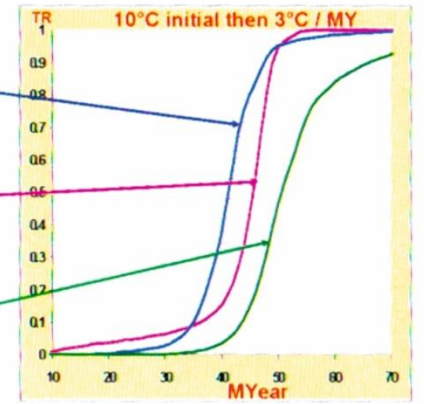
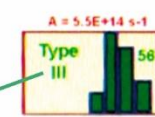
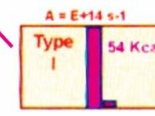
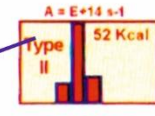
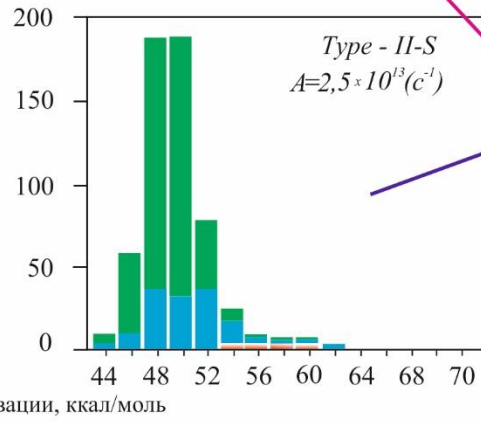
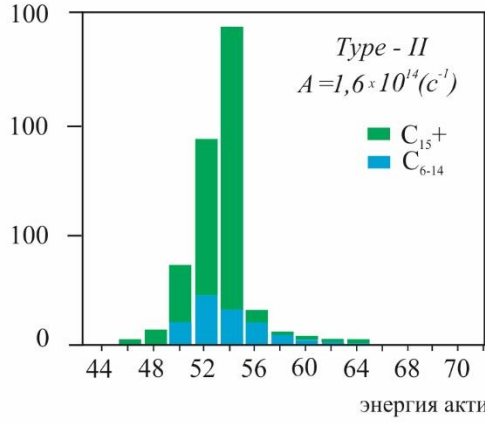
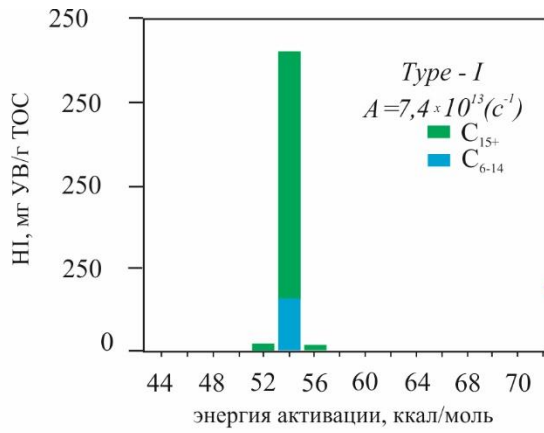
Энергия активации обычно устанавливается для определенной единичной реакции, в то время как «генерация нафтидов» осуществляется путем многочисленных и/или последовательных реакций, поэтому эти энергии называются *«псевдоэнергиями активации»*.

Принцип заключается в получении интегрального значения E_a , которое включает в себя все энергии активации в диапазоне 0-80 ккал/моль, необходимых для разрыва связи, начиная от самых слабых (физическая и химическая адсорбция) и кончая сильными, отвечающие разрыву С-С связей.

Первоначально в керогене имеются связи многих типов с разными энергиями разрыва: адсорбции, карбоксильные, эфирные, серные, углерод-углеродные связи; кроме того влияют соседние функциональные группы, длина цепи и т.д., по мере катагенеза происходит разрыв разных связей в порядке увеличения E_a .

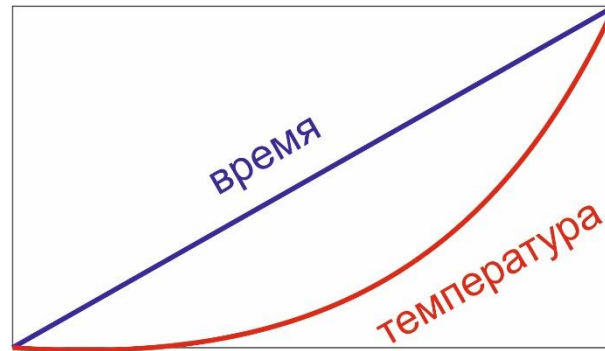
В среднем Ea составляет для керогенов:

- типа I – 55 ккал/моль
- типа II – 50 ккал/моль
- типа III – 60 ккал/моль



ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ВРЕМЯ

Начало ГФН зависит от геологического времени - одни и те же изменения в составе ОВ могут проявиться при длительном времени и невысоких температурах и кратковременном, но высокотемпературном воздействии. Т.е. недостаток геологического времени может компенсироваться большими значениями температур. Согласно кинетическим уравнениям, T оказывает большее воздействие, чем время – влияние времени выражается линейной зависимостью, а T – экспоненциальной.



Сторонники ведущей роли геологического времени (Вассоевич, Лопатин, Конторович, Карвайль, Тайхмюллер и др) считают, что время необходимо учитывать, но только при достижении породами температуры 50-100°C.

Пример: Оклахома -антрациты образовались при T-100°C в течении 270 млн.лет и при T-175°C в течении 165 млн.лет.

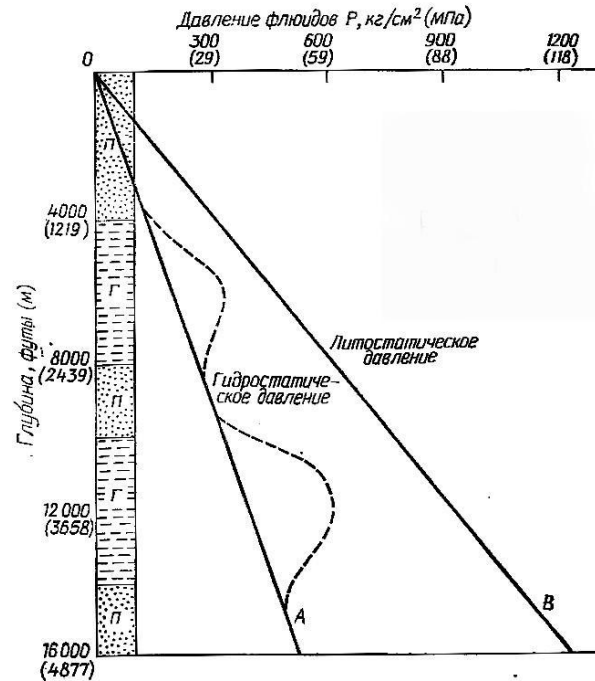
Если породы не достигли этой T, то никакое геологическое время не может компенсировать недостаток тепла.

Пример: Подмосковные бурые угли карбона, время 200-300 млн.лет, T=20-40°C.

Противники ведущей роли геологического времени (Неручев, Парпарова) считают, что межстадиальные скачки углефикации (переход одной марки угля в другую) происходят в масштабах геологического времени очень быстро (несколько млн.лет –до 30 млн.лет). Г

ДАВЛЕНИЕ

- Давление создает градиент, благодаря которому осуществляется миграция флюидов.
- Давление в стратиффере обусловлено различными причинами и в зависимости от них подразделяется на горное (геостатическое, литостатическое), пластовое и тангенциальное



Геостатическое (горное) давление - обусловлено весом перекрывающих пород и включенных в них жидкостей. Влияет на отжатие флюидов и уплотнения пород.

Особенно сильно уплотняются глины. Геостатическое давление в глинах, передаваясь на заключенные в них воды (флюиды) создает поровые напряжения, намного превышающие гидростатическое давление в коллекторах. Это обстоятельство определяет движение вод в коллекторы (т.е. первичную миграцию).

Давление без изменения объема (т.е. в закрытой системе) затрудняет катагенез, одностороннее давление способствует преобразованию ОВ и минеральной части

Пластовое давление, т.е. давление флюида, насыщающего горные породы

В условиях свободного водообмена с земной поверхностью, оно равно гидростатическому $P_{пл}=P_{гд}$. В этих условиях градиент нормального пластового давления равен **1МПа/км**. Характер нарастания $P_{пл}$ зависит от темпа погружения осадочных толщ и регулируется скоростью осадконакопления.

Отношение $P_{пл}/P_{гд}$ называется *коэффициентом аномальности (кан)* и он изменяется от **0,85 до 1,3** для нормального пластового давления (т.е. $P_{пл}=P_{гд}$).

При погружении пласта, в замкнутых системах, когда нет оттока флюидов, образующихся вследствие генерации УВ и минеральных преобразований $P_{пл}>P_{гд}$ $кан>1.3$ и возникает **АВПД – сверхгидростатическое пластовое давление**. Верхний его предел – величина равная **$P_{горному}$** . Оно оказывает замедляющее действие на течение катагенетических реакций. Если давление флюидов в пласте становится значительно выше гидростатического, то происходит флюидоразрыв пласта. Он резко повышает проницаемость пласта и релаксацию давления. Причины возникновения АВПД (повышения давления флюидов) разные – быстрое увеличение нагрузки перекрывающих отложений, тепловое расширение флюидов, сжатие под действием тектонических сил, образованием нефти и газа из ОВ, в результате дегидратации глинистых минералов и выделения воды (пресной).

В замкнутых пластах возможны ситуации, когда пластовое давление ниже гидростатического, $Кан< 0.90-0.85$, проявляется **АНПД –аномально низкое пластовое давление**. Оно характеризует разуплотнение пород, вызванное, например, растворением и метасоматическим замещением минералов (выщелачивание карбонатов, замещение кальцита доломитом), что приводит к увеличению порового пространства.

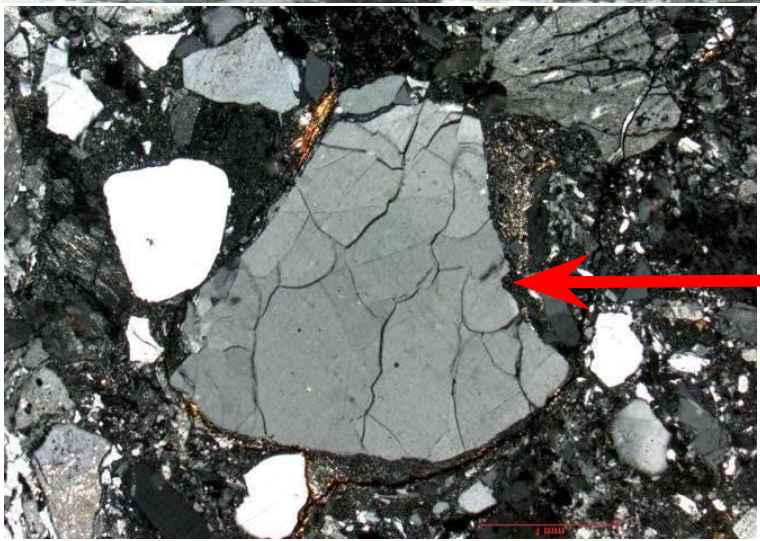
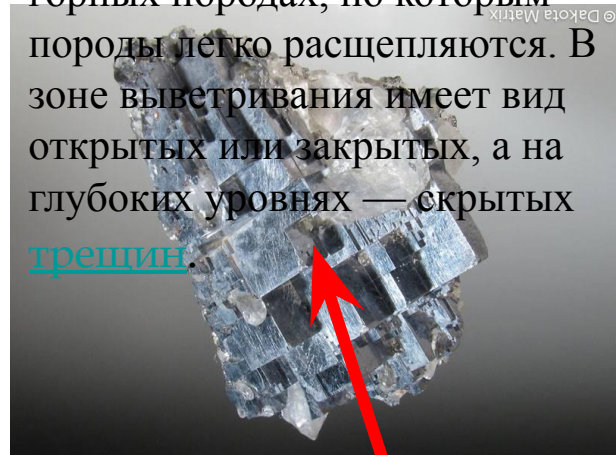
Тангенциальное давление (давление стресса)

Это *боковое давление*, возникает во время складчатости и формирования солянокупольных структур. Давление стресса создаёт специфические структуры и текстуры в породах. Эти структуры накладываются на структуры и текстуры, вызванные геостатическим давлением, и усложняют их.

При тангенциальном сжатии в породах возникает кливаж разрыва (расланцовывание) — скол и скольжение, перемещение одних частей породы по другим. Обычно поверхности кливажа обтекают зёрна минералов, имеющих высокую прочность (кварц, гранаты и др.). Однако иногда эти поверхности секут зёрна кварца (т.е. кварц дробится). Зная прочность кварца (временное сопротивление сжатию и сопротивление сдвигу), можно оценить давление стресса, которому он подвергался. Это примерно 1200–1300 Мпа. Таким образом тангенциальное давление может быть значительно больше геостатического.



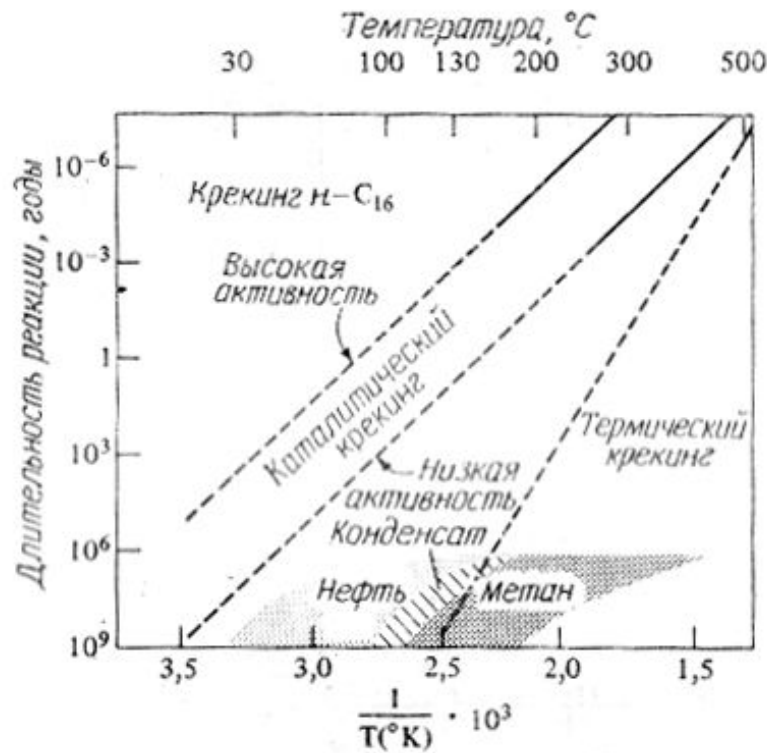
КЛИВАЖ система частых параллельных поверхностей скольжения в горных породах КЛИВАЖ система частых параллельных поверхностей скольжения в горных породах, по которым породы легко расщепляются. В зоне выветривания КЛИВАЖ система частых параллельных поверхностей скольжения в горных породах, по которым породы легко расщепляются. В зоне выветривания имеет вид открытых или закрытых, а на глубоких уровнях — скрытых трещин.



О величине тангенциального давления можно судить по косвенным данным (кливаж разрыва в зернах высокопрочных минералов) – в результате его воздействия происходит направленная коррозия – растворение со стороны ее перпендикулярной.

КАТАЛИЗ

Катализаторы – вещества, ускоряющие химические реакции, и при этом не расходующиеся.



Зависимость длительности реакции от температуры при термическом и каталитическом (в присутствии кислоты) крекинге n-гексадекана (по Голдстейну).

Заштрихованные области показывают возраст пород и температуры, при которых происходит образование нефти и газа.

Экспериментально установлено, что при $T=100^{\circ}\text{C}$ крекинг n-гексадекана в присутствии высокоактивных катализаторов может протекать в течении нескольких месяцев, низкоактивных - около 1000 лет, в отсутствии катализатора – больше возраста Земли

КАТАЛИЗ

Большой каталитической активностью обладают *глины*, что обусловлено присутствием в них катионов Al^{3+} , Na^{+} , а в их ряду она возрастает от *каолинитов* к *монтмориллонитам*, т.к. каталитическая активность иона алюминия в 3 раза выше, чем у натрия. Монтмориллонит ускоряет декарбоксилирование жирных кислот, он способен на обменные реакции с ОВ (отдает катионы), особенно активно поглощает ароматические кольца (Вейс показал, что при слабом нагреве без доступа кислорода смеси ОВ-монтмориллонит, происходит образование амидов, нефтяных и ароматических УВ, близких по составу к нефти).

Чистые карбонаты ($CaCO_3$) не обладают каталитической активностью, поэтому нефти, образующиеся в них тяжелые с малым количеством легких фракций.

Присутствие воды замедляет реакции образования УВ, но не прекращает их.

В природе каталитическая активность ниже, чем в эксперименте, т.к. реальные реакции образования УВ могут протекать при более низких **энергиях активаций**.

$E_a \sim 12$ ккал/моль - образование низкотемпературных УВ-ных газов
 $E_a \sim 35$ ккал/моль (25-209 кДж/моль), - каталитический крекинг - образование жидких УВ, изомеризация
 $E_a \sim 24-84/65$ ккал/моль (251-334 кДж/моль) - термический крекинг

КАТАЛИЗ

При низких температурах (до 125°C) главным процессом нефтеобразования является **каталитический крекинг**, при котором разрыв *углерод-углеродных (С-С)* связей протекает в присутствии катализатора и приводит к перестройке УВ-ного скелета. Образуются **УВ с разветвленной цепью (изомеризация УВ)**. Скорость каталитического крекинга зависит от температуры, концентрации реагирующих веществ и активности катализатора.

При более высоких температурах разрыв С-С связей осуществляется благодаря **термическому крекингу**. Он протекает без перестройки углеродного скелета и приводит к образованию более простых **УВ с неразветвленной цепью**. Скорость реакции возрастает с повышением температуры.

ВОДА

- Передает тепло
- Агент эмиграции УВ
- Снижает критические параметры перехода нефти в газ
- Позитивно влияет на растворимость всех компонентов нефти в CH_4 на больших глубинах

В нормальном гидрогеологическом разрезе артезианского бассейна

Зона интенсивного водообмена с атмосферой и гидросферой - воды инфильтрационные (тип сульфатно-гидрокарбонатно-натриевый, мало минерализованы, пресные с высокой растворяющей способностью) – глубина до 300-600 м

Зона затрудненного и весьма затрудненного водообмена – воды седиментогенные, возрожденные, конденсатогенные, из ОВ (тип вод хлор-кальциевый, минерализованные вплоть до рассолов -300 г/л) – глубина несколько км

Форма нахождения воды:

свободная (гравитационная) находится в капиллярах и при уплотнении отжимается),

связанная:

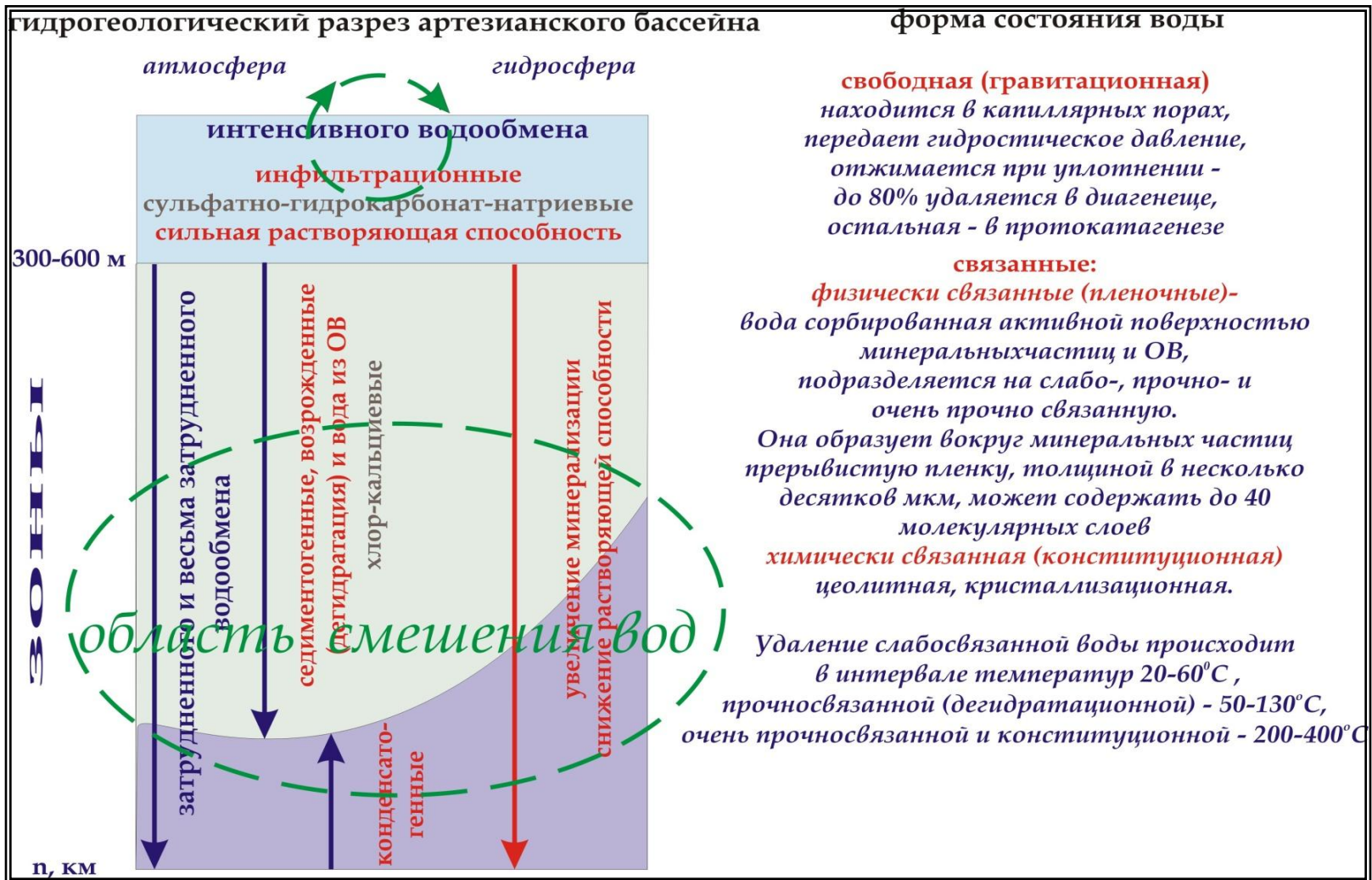
физически (рыхлосвязанные и адсорбированные)

химически (цеолитная, кристаллизационная, конституционная)

Эмиграция УВ в водном растворе.

Эмиграция УВ в воде может протекать в виде истинного раствора, мицеллярного и эмульсионного. Она зависит от растворимости УВ в воде

Сущность механизма – генерируемые УВ растворяются в седиментационных водах материнской толщи и при дальнейшем уплотнении выжимаются в пласт-коллектор



Определение степени катагенеза

- **Изменение минерального состава, физических и свойств пород, химического состава ОВ и его физико-петрографических свойств служат мерой катагенетического преобразования**
- **Природный объект, выступающий в качестве меры катагенеза должен обладать рядом свойств:**
 - *быть однородным, т.е. с близкими энергиями активации*
 - *изменяться в широком диапазоне значений*
 - *необратимо изменяться под воздействием факторов катагенеза*
 - *сопоставимостью значений*
 - *распространенностью*

Этим условиям в первую очередь отвечают физические свойства глин и витринит, т.к. после воздействия максимальной температуры они необратимо изменяются

Физические свойства пород

Глины являются хорошим индикатором давления, т.к. после потери свободной воды, они необратимо уплотняются, поэтому физические свойства глин могут указывать на определенную стадию литогенеза

Изменение физических свойств глин в литогенезе
(Вассоевич, 1983)

стадии литогенеза	общая пористость, %	объемный вес (плотность), г/см ³	Угли
седименто-, диагенез	40-90	1-1,5	торф
протокатагенез	20*	2-2,1	буроугольные
мезокатагенез	3-5	2,6-2,65	Длиннопламенные е-отощенно- спекающиеся
апокатагенез	1 и менее	об. вес=удельный вес	антрациты

**) на конец
стадии*

Минеральные преобразования

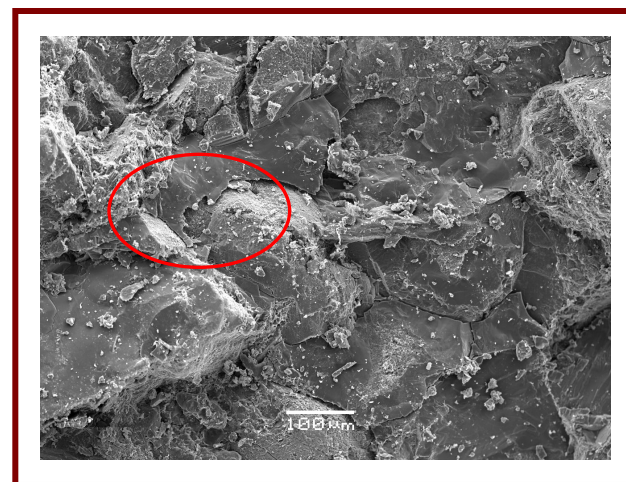
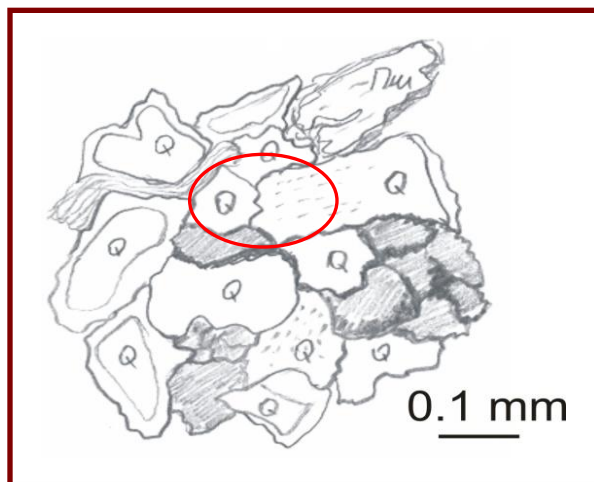
Состав пород, унаследованных от диагенеза предопределяет характер минеральных преобразований, что фиксируется стадийным анализом. Он основан на фазовых переходах вещественного состава пород, протекающих при повышении температуры и давления в водных растворах, насыщающих породы, что приводит к появлению новых минералов. Изменяются также и физические свойства пород.

Для начального катагенеза – температура до 100°C, давление – до 100 МПа (градации катагенеза ПК, ПК-МК1) – характерно гравитационное уплотнение обломочных пород без нарушения их структуры, слабое изменение глинистого цемента, растворение неустойчивых минералов, особенно первичных карбонатных, присутствие аморфного кремнезема в кремнистых породах. В целом породы рыхлые, слабосцементированные. На стадиях **позднего катагенеза** – происходит интенсивное уплотнение пород, в глинах появляются ориентированные структуры, переход монтмориллонитовых глин в гидрослюдистые (и внедрение иона K^+), массовое растворение и регенерация обломочных зерен кварца, полевых шпатов, образование вторичных карбонатов, аморфный кремнезем трансформируется в кристаллический кварц. Превращения минеральной части пород протекает в широком диапазоне глубин и температур.

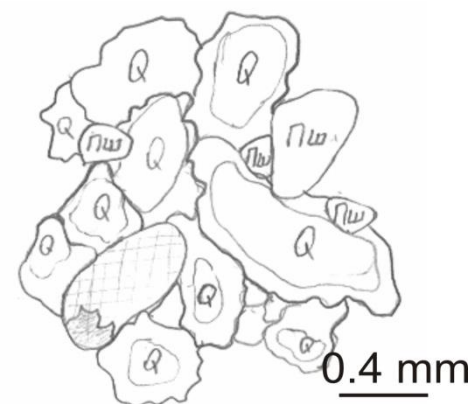
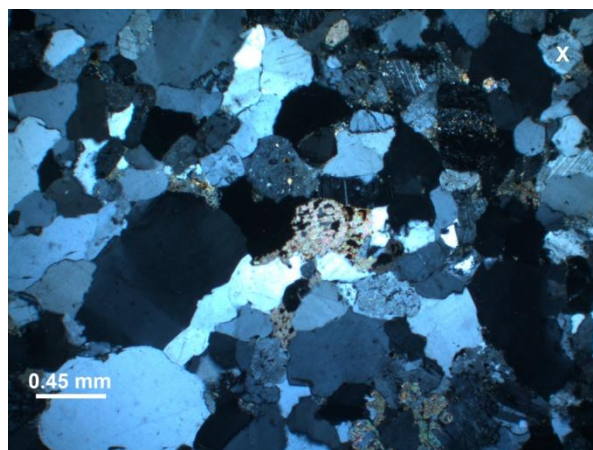
В качестве относительной меры катагенетического изменения пород могут служить

- в терригенных породах изменения глинистого цемента,*
- коррозия и регенерация зерен кварца, различные коэффициенты, отражающие количество контактов, их длину,*
- соотношение закрытых и открытых пор,*
- фазовые превращения аморфной кремнекислоты (опала-неупорядоченный α -кристоболлит и α -тридимит-зона вторичного кварца) ,*
- изменения коллекторских свойств и др.*

Оценка степени зрелости стрельногорской свиты среднего рифея говорит о высоком катагенезе и полной выработанности ОВ.



коррозия и регенерация зерен кварца



Катагенетические преобразования песчаников стрельногорской свиты Туруханского блока
(Е.А.Бакай, 2010)

Шкала катагенеза осадочных образований

(по Н.Б.Вассоевичу, А.Э.Конторовичу, Н.В.Лопатину и др., 1975, с добавлениями)

Мин Глубина, км Мак	Стадии литогенеза	Перелом в ходе литогенеза	C, %	V ^Г , %	R _о , %	ЛОМ-уровень катагенеза ОВ по А.Худу и др., 1975	Соотношение градаций катагенеза с наиболее распространенными шкалами углефикации			Основные характеристики рассеянного органического вещества пород						Палеотемпературы (по И.И.Амосову), °С				
							на витринит			Существенно сапропелевое ОВ			существенно гумусовое ОВ							
							СССР (Донбасс)	ФРГ	Англия (по Сейлеру)	C, % на НОВ	β ^{ХБ} , %	β ^{ЛУВ} , %	β ^{УВГ} , %	C, % на НОВ	β ^{ХБ} , %		β ^{УВГ} , %			
1 - 3	Диагенез - ДГ Прокатагенез	Начало гелификации Образование витринита Исчезновение гуминовых кислот в углях <u>I перелом</u>	60	63	0,25	0	Торф	Torf												
			67	56	0,3		Мягкий	Weich-	0,23											
			71	50	0,4	- 3,5	Матовый	Matt-	0,3											< 70
			75	44	0,5	- 5,2	Блестящий	Glanz-												95
			76					Бурый угли	Braunkohle											
2 - 6	Мезокатагенез	Исчезновение флуоресценции споринита <u>II главный перелом</u>	77	40	0,65	7	Длиннопламенный	Flamm-	0,53	42									100-130	
			81	37	0,85	9	Газовый	Gaz-flamm	0,65										135-165	
			86	31	1,15	12	Жирный	Gaz	0,92	38									170-205	
			88					Steinkohle												
3 - 9	Градации катагенеза Мезокатагенез	Совпадение R витринита и R экинита <u>III перелом</u>	89	21	1,55	13,7	Коксовый	Fett-	1,17	32									210-230	
			90	14	2	15,2	Отощенно-спекающийся	Ess-	1,63	28										
			91	8	2,5	16,5	Тощий	Mager-	1,95	18										230-250
			93,5	4	3,5		Полуантрацит	Anthrazit-	2,32	9										
4 - 12	Апокатагенез	Ярко выраженная анизотропия витринита <u>IV перелом</u>																		
			96,5	1,5		20	Антрацит													
5 - 15																			300	

β^{ХБ} - содержание битумоида в расчете на C_{орг} (битумоидный коэффициент)

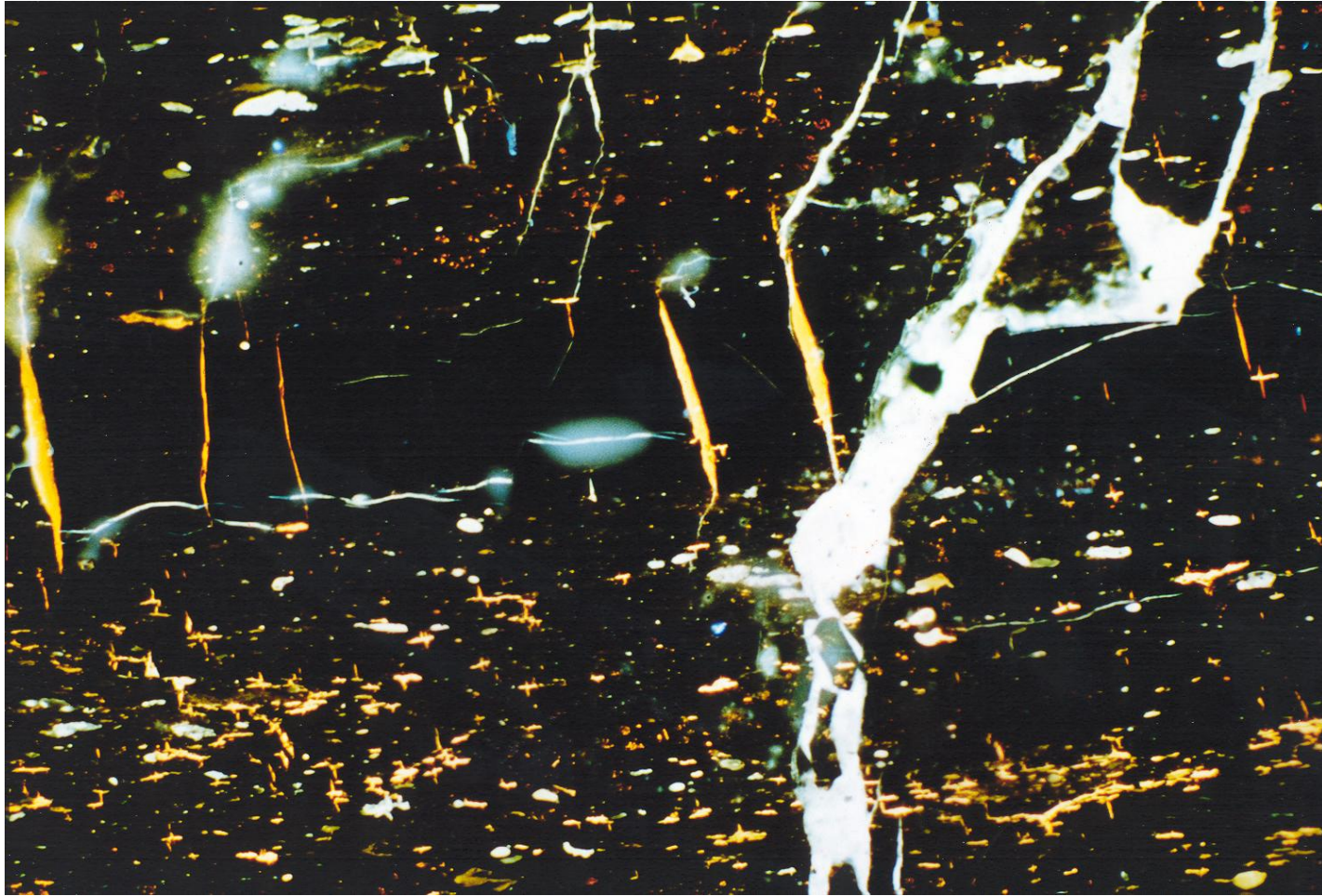
β^{ЛУВ} - содержание легких углеводородов в расчете на C_{орг}

β^Г - содержание газовых углеводородов в расчете на C_{орг}

**Приближенное соотношение минимальных палеотемператур
и отражательной способности витринита (R_{vt}°) [Аммосов и др., 1971]**

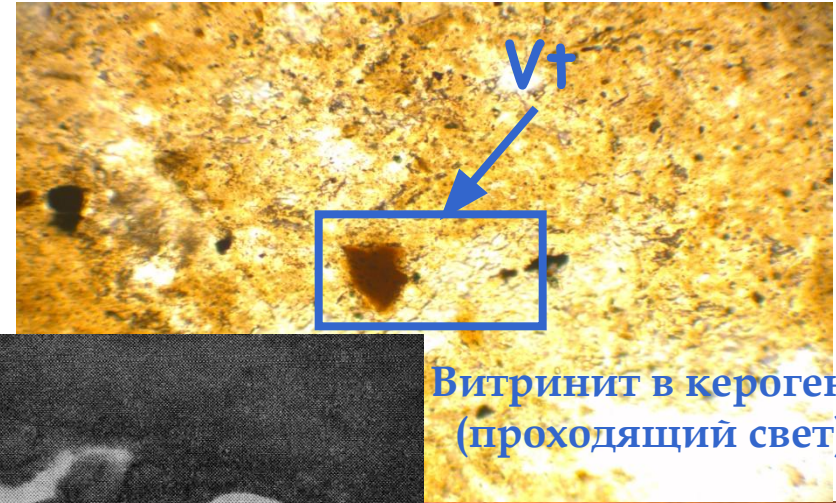
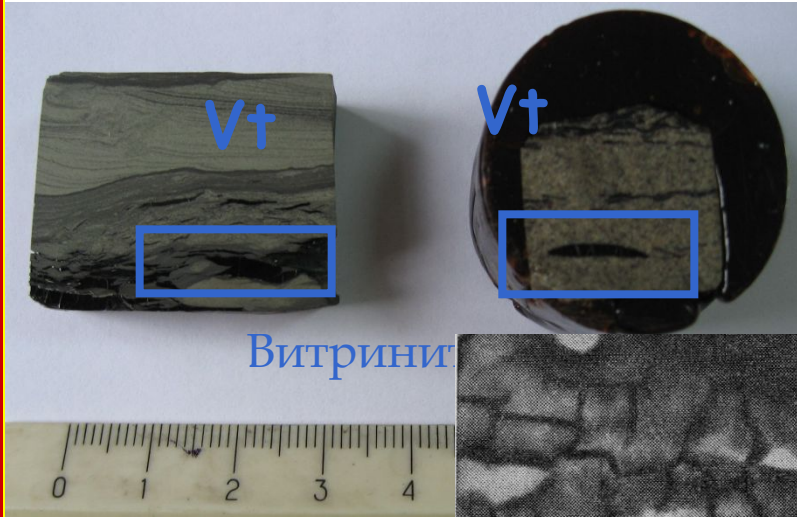
Градации катагенеза	R_{vt}° , %	Палеотемпература, °С	Градации катагенеза	R_{vt}° , %	Палеотемпература, °С
МК ₁	0.52	95	МК ₄	1.17	190
	0.55	100		1.22	195
	0.57	110		1.27	200
	0.59	115		1.32	200
	0.62	120		1.37	205
	0.64	125		1.42	210
МК ₂	0.67	130		1.47	210
	0.70	135		1.51	215
	0.73	140	МК ₅	1.56	215
	0.76	145		1.61	220
	0.80	150		1.66	220
	0.83	155		1.71	225
		1.76		225	
		1.81		230	
МК ₃	0.87	160		1.86	230
	0.90	165		1.92	230
	0.94	170		1.98	230
	0.97	175	АК	2.04	235
	1.01	180		2.10	235
	1.05	180		2.15	235
	1.09	185			
1.12	190				

Exsudatinite

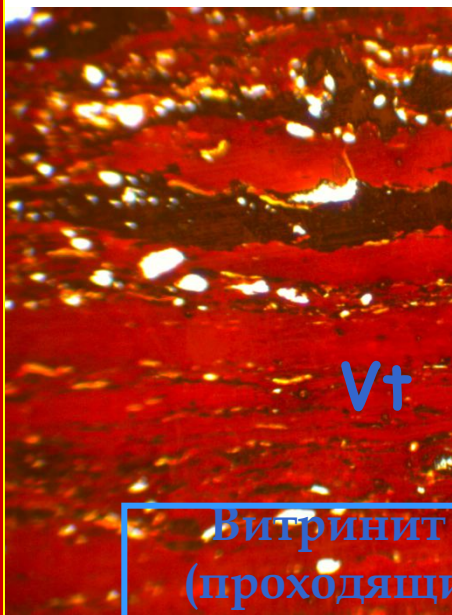


Витринит

Показатель отражения витринита (ПОВ)– оптическая константа, представляющая отношение интенсивностей света отраженного от полированной поверхности витринита и вертикально падающего на его поверхность



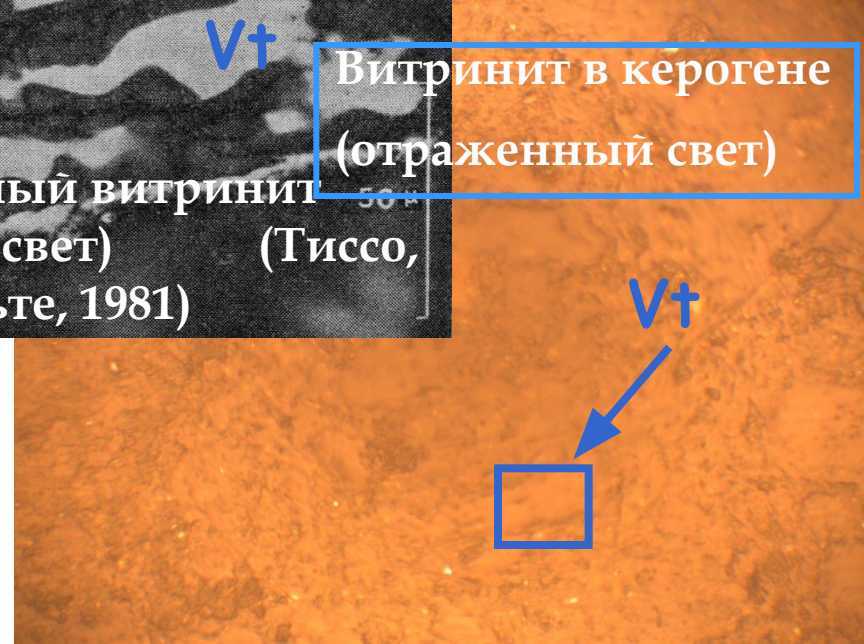
Витринит в керогене
(проходящий свет)



Витринит в угле
(проходящий свет)



Витринит в керогене
(отраженный свет)



Показатель отражения витринита

Гистограмма распределения отражательной способности частиц витринита в одном образце породы (Хант,1982)

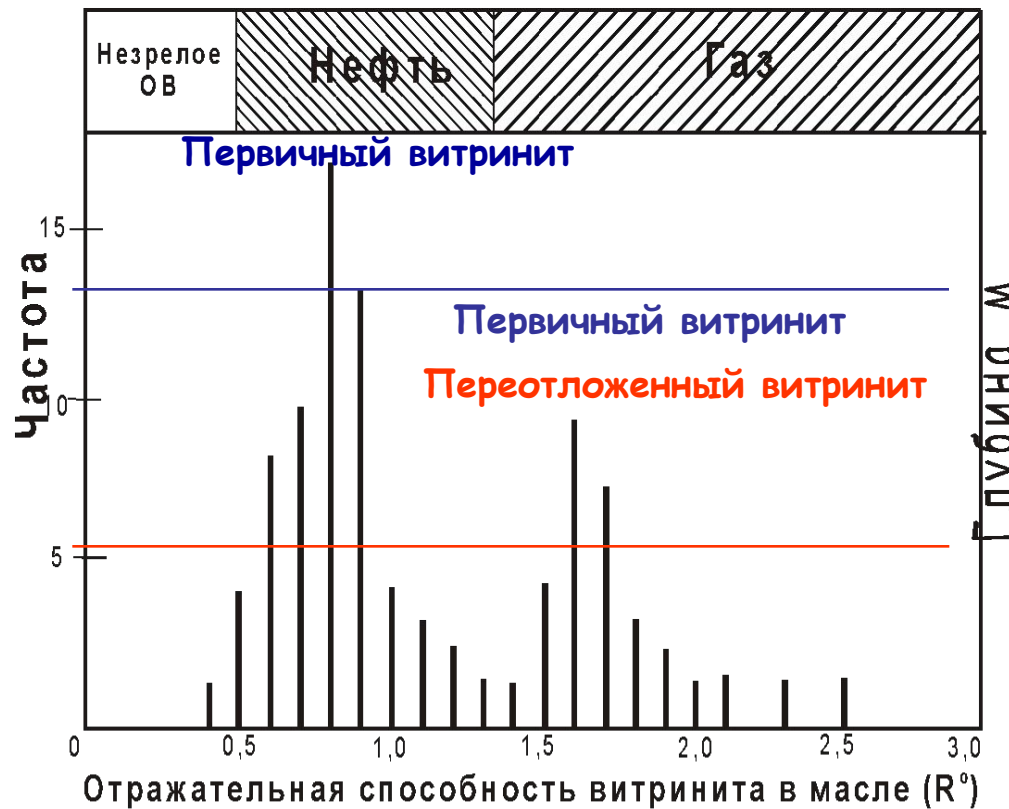
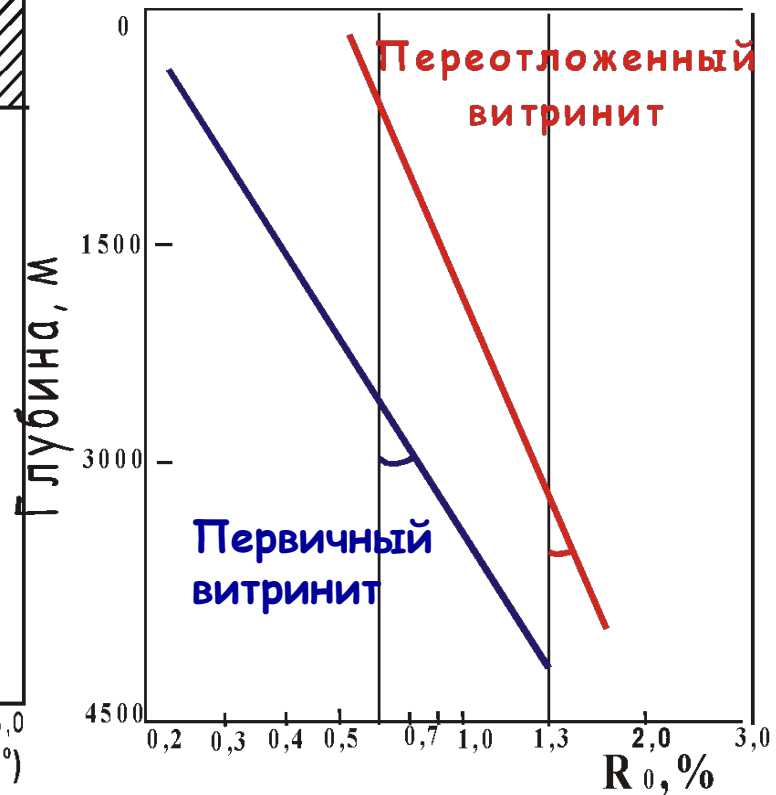


График изменения отражательной способности витринита с глубиной погружения (Хант,1982)



Палеогеотермические (катагенетические) несогласия

- при залегании молодых отложений на размытой поверхности древних толщ, ранее испытавших действие более горячих тепловых полей. Ранее литифицированный участок земной коры был выведен из зоны высоких температур в зону с меньшими температурами, вплоть до выхода на земную поверхность. При последующем погружении породы, если они не оказались в более жестких термобарических условиях, чем те, в которых ранее были подстилающие отложения, то на границе этих пород возникает геотермическое несогласие

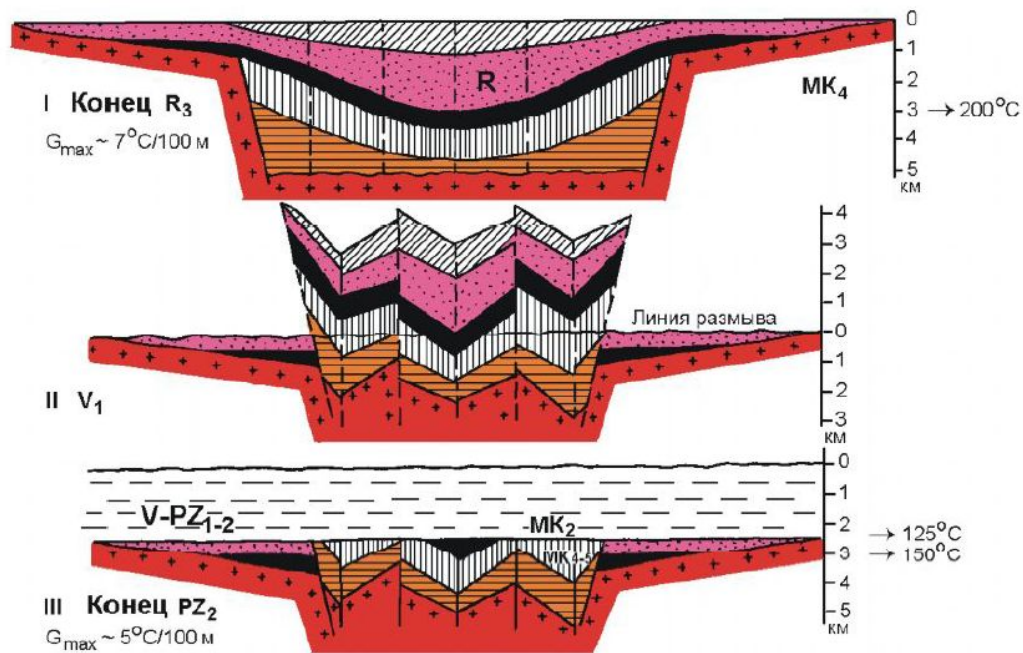
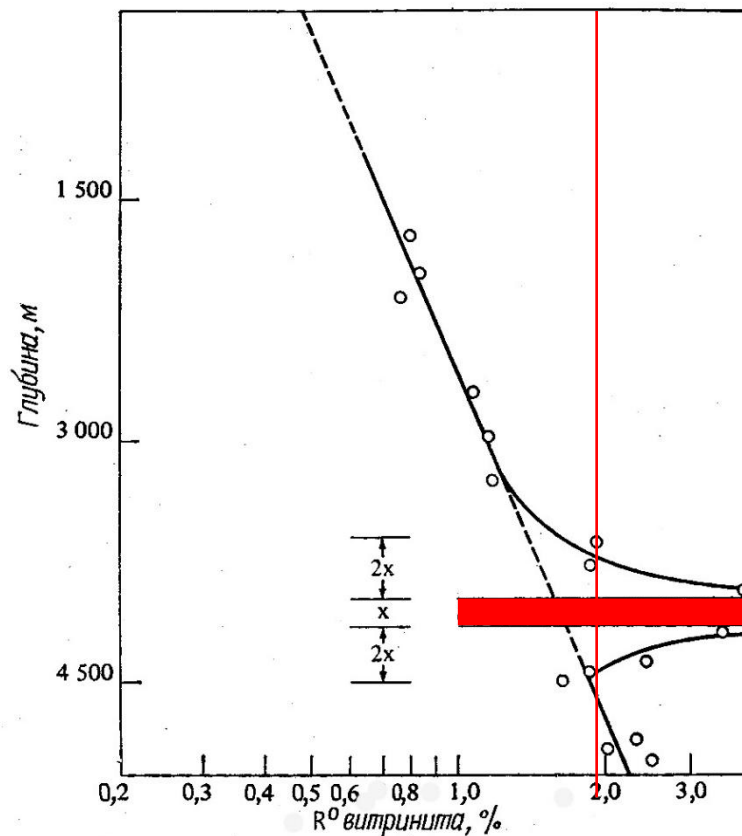


Рис. 1. Принципиальная схема возникновения катагенетического несогласия

Палеогеотермические (катагенетические) несогласия

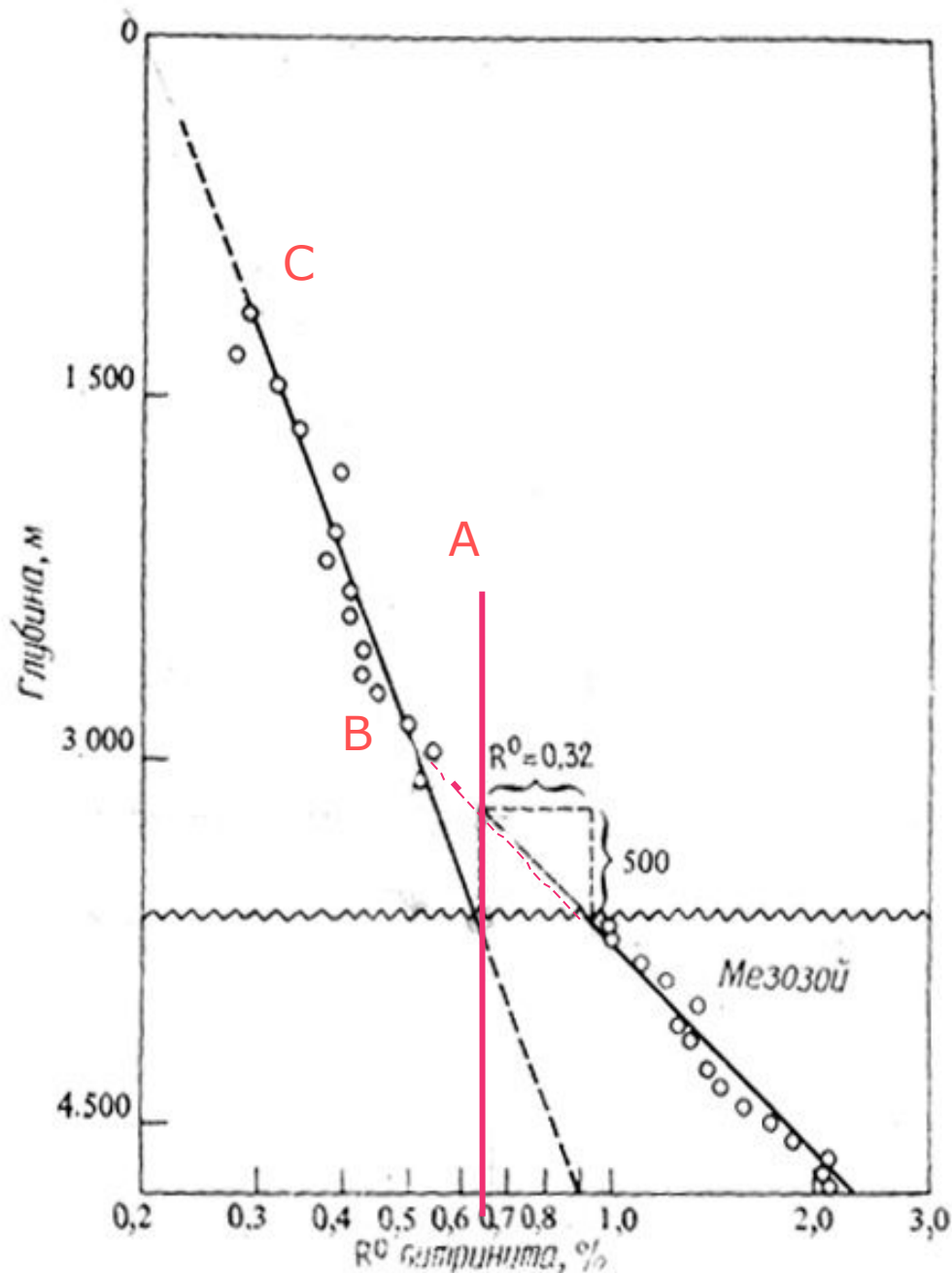
- В результате действия тепловых потоков интрузий, остывших ранее последующего седиментогенеза. Ширина тепловых полей, идущих от интрузии, изменяется в зависимости от мощности интрузии и теплопроводности вмещающих пород. Темп падения палеотемпературы при удалении от интрузии быстро уменьшается. Контактный метаморфизм изменяет вмещающие породы в виде узких полей (единицы-десятки метров). Влияние силла на ОВ и породы сильнее.



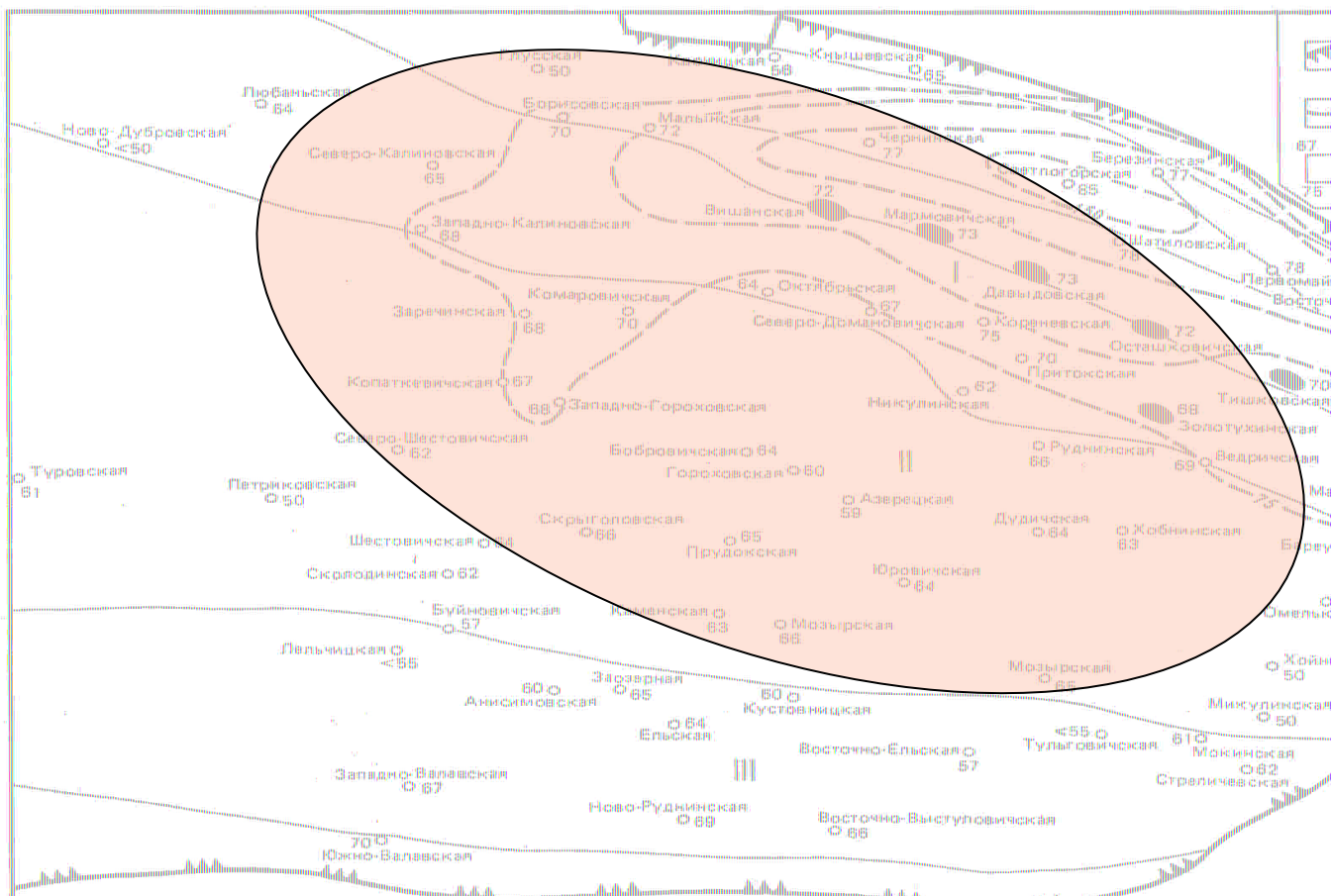
Влияние тепла вниз от силла распространяется на расстояние около $3x$, где x — мощность интрузии (в м), а в трещинных породах — на $5x$. Вверх от силла породы прогреваются больше, чем вниз

Рис. 7-45. График изменения отражательной способности витринита с глубиной по скважине бассейна Делавэр, Техас (по Доу [165]).

Показано влияние магматической интрузии на характер изменения R^0 . Кероген на контакте с интрузией превращен в графит.



Изменение отражательной способности витринита в зоне стратиграфического несогласия на примере скважины в Индонезии (Хант, 1982, с.398). Экстраполяция линии В до пересечения с вертикальной линией А, проходящей через точку пересечения линии С с поверхностью несогласия, позволяет установить, что около 500 м разреза на границе мезозойских и кайнозойских отложений было размыто. Степень зрелости витринита на поверхности мезозойских отложения в начале кайнозойской седиментации соответствовала $R_0=0,32\%$ (0,94-0,62%). Различные углы наклона линий отражательной способности указывают либо на разные темпы седиментации, либо на разную тепловую историю (разные геотермические градиенты) в мезозое и кайнозое.



Замкнутые контуры палеоизотерм (овальные, овально-лнзовидные) и повышенные геотермические градиенты указывают на прогрев тепловым потоком от слепого плутона (интрузив не выявленный бурением) . Например, на севере Припятского прогиба по кровле межсолевого комплекса девона (задонско-елецкие слои D₃ fm) оконтуривается область, в которой расположены все имеющиеся нефтяные месторождения, в то время как, в центральной и южной областях в одновозрастных отложениях, достигших таких же глубин – залежи нефти отсутствуют (катагенез отложений не выше ПК)

Градации катагенеза

Вассоевич и др.1975

Конторович, 1976

Б	ПК	ПК
Д	МК ₁	МК ₁ ¹
Г	МК ₂	МК ₁ ²
Ж	МК ₃	МК ₁ ³
К	МК ₄	МК ₂ ¹
ОС	МК ₅	МК ₃ ²
Т	АК ₁	АК ₁
ПА	АК ₂	АК ₂
А	АК ₃₋₄	АК ₃₋₄

Показатель отражения витринита

Сводная шкала катагенеза по отражательной способности витринита

Стадии катагенеза	Марки углей	R°, %			R ^a , %
		ВСЕГЕИ	Аммосов И.И.	Вассоевич Н.Б. и др. (1975) <i>(на конец)</i>	Парпарова, Аммосов и др. (1990)
ТК	Б	0.42	0.45	0.50	6-7.1
МК ₁	Д	0.80	0.60	0.65	7.1-7.6
МК ₂	Г	0.90	0.76	0.85	7.6-8.4
МК ₃	Ж	1.22	1.05	1.15	8.4-9.0
МК ₄	К	1.45	1.32	1.55	9.0-10.0
МК ₅	ОС	1.80	1.70	2.00	10.0-10.9
АК ₁	Т	2.5	2.5	2.5	10.9 - 12
АК ₂	А				До 13

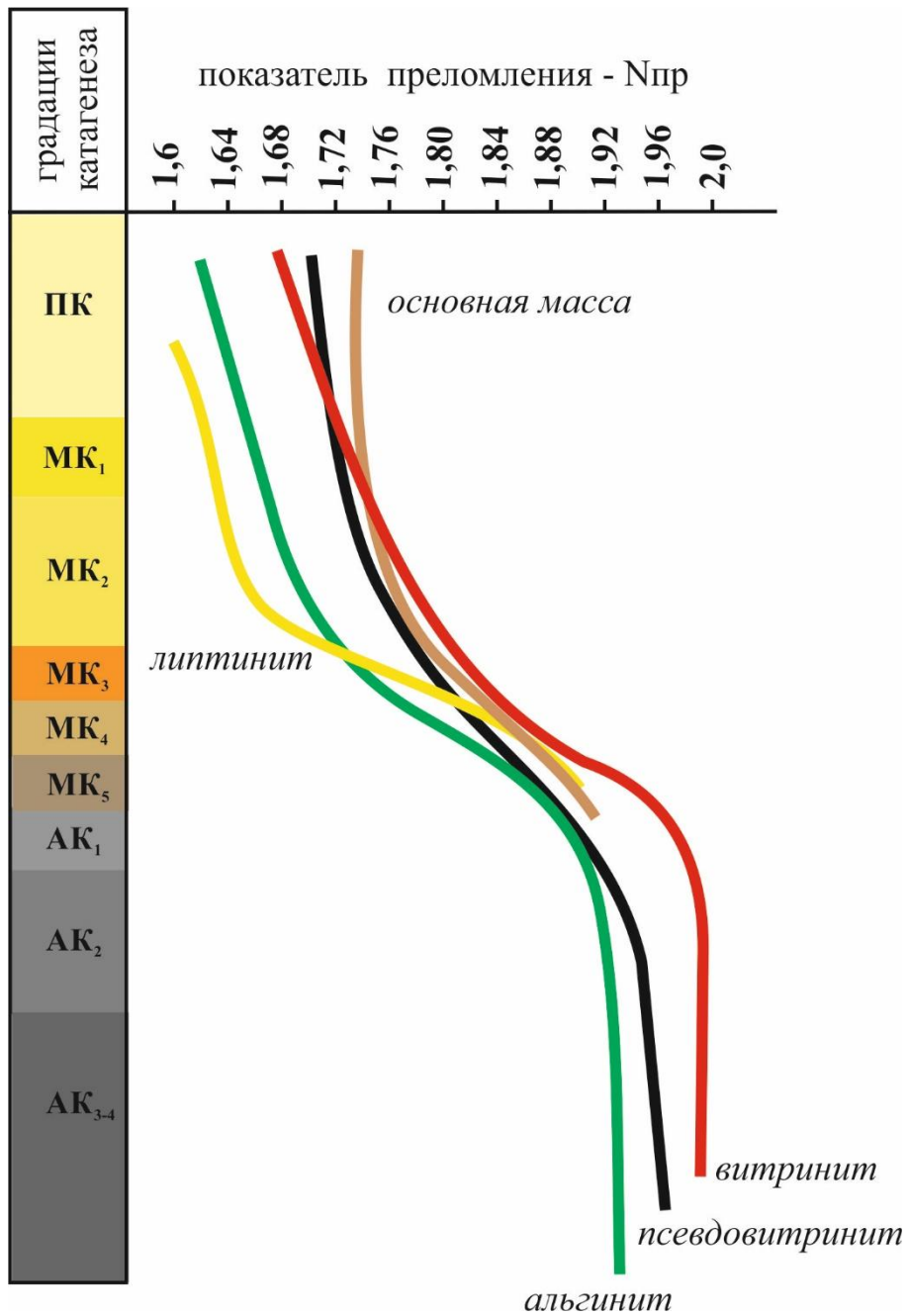
R^a	R^o	R^a	R^o	R^a	R^o	R^a	R^o	R^a	R^o	R^a	R^o
5	0,12	7	0,5	9	1,12	11	2,15	13	3,47	15	5,2
5,1	0,13	7,1	0,52	9,1	1,17	11,1	2,21	13,1	3,54	15,1	5,3
5,2	0,15	7,2	0,55	9,2	1,22	11,2	2,27	13,2	3,62	15,2	5,4
5,3	0,17	7,3	0,57	9,3	1,27	11,3	2,33	13,3	3,7	15,3	5,5
5,4	0,19	7,4	0,59	9,4	1,32	11,4	2,39	13,4	3,78	15,4	5,6
5,5	0,2	7,5	0,62	9,5	1,37	11,5	2,45	13,5	3,85	15,5	5,7
5,6	0,22	7,6	0,64	9,6	1,42	11,6	2,51	13,6	3,93	15,6	5,8
5,7	0,24	7,7	0,67	9,7	1,47	11,7	2,57	13,7	4,01	15,7	5,9
5,8	0,26	7,8	0,7	9,8	1,51	11,8	2,64	13,8	4,09	15,8	6,01
5,8	0,28	7,9	0,73	9,9	1,56	11,9	2,7	13,9	4,18	15,9	6,11
6	0,29	8	0,76	10	1,61	12	2,76	14	4,26	16	6,21
6,1	0,31	8,1	0,8	10,1	1,66	12,1	2,83	14,1	4,34	16,1	6,33
6,2	0,33	8,2	0,83	10,2	1,71	12,2	2,9	14,2	4,43	16,2	6,45
6,3	0,35	8,3	0,87	10,3	1,76	12,3	2,97	14,3	4,52	16,3	6,57
6,4	0,37	8,4	0,9	10,4	1,81	12,4	3,04	14,4	4,61	16,4	6,69

Шкала катагенеза, основанная на замерах ОС витринита в воздухе и в иммерсии (на конец градации)

Градация	ТК ₁ -ТК ₃	МК ₁	МК ₂	МК ₃	МК ₄₋₅	АК ₁₋₄
10R ^a , %	58-70	76	84	91	100-107	116-221 и >
R ^o , %	0,3-0,5	0,65	0,85	1,15	1,55-2	2,5-11

Шкала катагенеза и температуры углефикации

Зона	Подзона	Градация	ПОВ на верхней границе градации		Марка угля	Температура углефикации, °С
			R _a , %	R _o , %		
Катагенеза	Прото-катагенеза	ПК ₁	5,7	0,24	Б ₁	От Б ₁ до Б ₃ >35 до 90-100 Б ₃ →Д от 100 до 125
		ПК ₂	6,0	0,30	Б ₂	
		ПК ₃	6,6	0,40	Б ₃	
	Мезо-катагенеза	МК ₁	7,0	0,50	Д	Д→Г от 125 до 140 Г→Ж от 140 до 170 Ж→К от 170 до 195 К→ОС от 195 до 225 ОС→Т от 225 до 245
		МК ₂	7,5	0,62	Г	
		МК ₃	8,5	0,94	Ж	
		МК ₄	9,1	1,17	К	
		МК ₅	10,0	1,60	ОС	
	Апокатагенеза	АК ₁	10,8	2,00	Т	Т→А ₁ от 245 до 265 А ₁ →А ₂ от 265 до 285
		АК ₂	11,6	2,50	А ₁	
Метагенеза		АК _{3,4}	>13,0	>3,40	А ₂ -А _{3,4}	А ₂ →А _{3,4} 285 до 300-350



**Приближенное соотношение показателя отражения (R_0), преломления (N_{vt}) витринита
и показателя преломления коллогальгинита (N_{KA})
(Парпарова, Жукова, 1990)**

Шкала катагенеза ОВ	Показатель катагенеза ОВ по витриниту		Показатель катагенеза по коллоальгиниту
	$R^0 Vt, \%$	$N Vt$	$N KA$
ПК (Б)	0.2-0.45	1.65-1.720	1.620-1.665
МК₁ (Д)	0.45-0.60	1.720-1.760	1.665-1.695
МК₂ (Г)	0.60-0.85	1.760-1.810	1.695-1.755
МК₃ (Ж)	0.85-1.15	1.810-1.850	1.755-1.830
МК₄ (К)	1.15-1.55	1.850-1.900	1.830-1.890
МК₅ (ОС)	1.55-2.0	1.900-1.950	
АК₁ (Т)	2.0-2.5	1.950-1.980	1.890-1.940
АК₂ (ПА)	2.5-3.5	1.980-1.995	1.940-2.00
АК₃₋₄ (А)	3.5-7	1.995-2.05	
МА-графит	7-14	>2.05	

Примерные соотношения между баллами ТАИ и показателем отражения витринита (Степлин, 1969)

Т°С	R ^o , %	ТАИ	Цвет керогена	Уровень зрелости керогена	Перспективы нефтегазоносности
30	0.25	1 неизменный	Светло-желтый	Незрелый	Сухой газ
50	0.26	1+ малоизмененный	Желтый		Сухой газ, тяжелая нефть
100	0.3	2 умеренно измененный	Оранжевый	Зрелый	Нефть, жирный газ
150	1.0	3 сильно измененный	Коричневый		Конденсат, жирный газ
175	4.0	4 очень сильно измененный	Темно-коричневый		Сухой газ
>200	11.0	5 метаморфизованный	Черный	Метаморфизованный	Сухой газ, нет УВ

Изменение цвета спор в катагенезе современная спора *Lycoperodium clavatum*



Исходная стадия (непреобразованное)



Зона незрелого ОВ - начала генерации
УВ, градации катагенеза ПК-МК₁,
угли стадии Б-Д, R_o= 0,5-0,6%



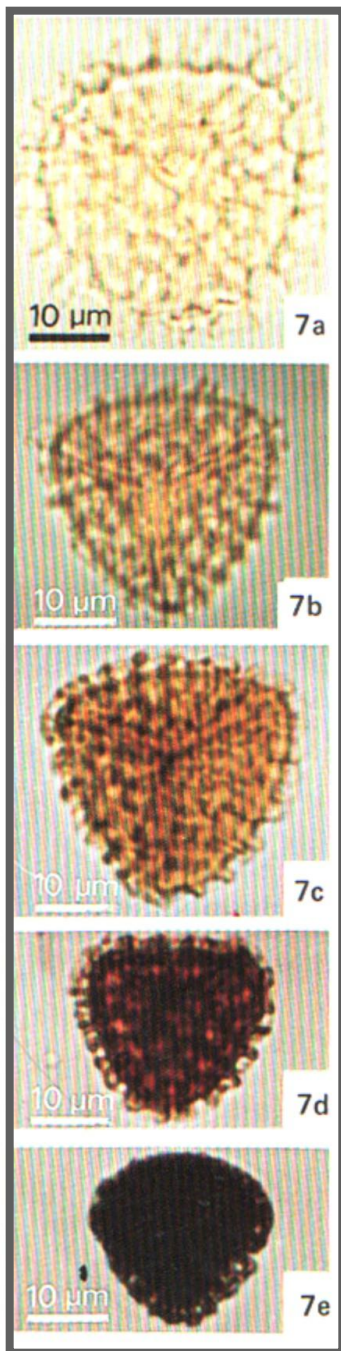
Максимум нефтеобразования - градации
катагенеза МК₂, угли стадии Г,
R_o= 0,7-0,9%

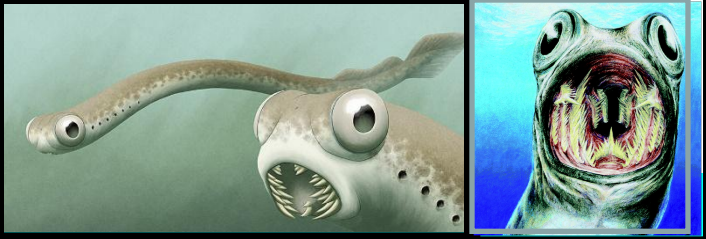


Зона образования жирных газов -
градации катагенеза МК₃₋₄, угли стадии Ж-К,
R_o= 1-1,3%



Зона образования сухих газов - градации
катагенеза МК₅-АК, угли стадии ОС-А,
R_o > 1,3%





Индекс окраски конодонт (ИОК)

Конодонты - это мельчайшие скелетные фрагменты неизвестного происхождения. Большинство исследователей относят их к элементам древнейшей группы рыбообразных хордовых животных. Размеры конодонтов от 4 мм и 40 см, широко распространены в морских отложениях от кембрия до триаса (весь палеозой). Конодонты надежно обеспечивают оценку зрелости ОВ ордовикских, силурийских, девонских и каменноугольных отложений и в меньшей мере – кембрийских, где конодонты редки (Петросьянц, Овнатанова, 1982).

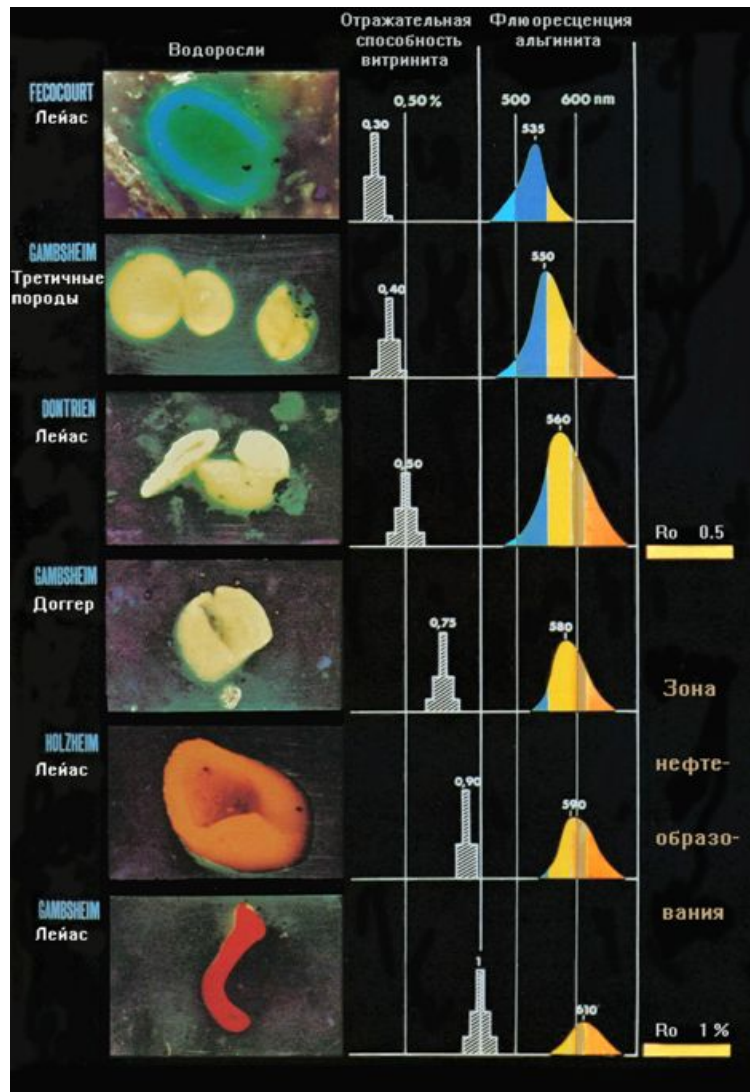
Изменение окраски конодонтов (ИОК) начинается с поздней стадии диагенеза и соответствует значению **ИОК=1** (бледно-желтый), **ИОК=1,5-2** отвечает мезокатагенезу ($R_o=0,5-1,55\%$), **ИОК=3** ($R_o=1,55-2\%$, конденсат), **ИОК=4-5** ($R_o>2\%$, сухой газ), **ИОК>5**-молочно-белые в связи с уходом кристаллизационной воды.

Этот метод позволяет определить степень катагенетической преобразованности ОВ от бурогоугольной стадии до графитовой, где породы подвергаются температуре выше $300-500^{\circ}\text{C}$. Конодонты, в отличие от растительных микрофоссилий, дают возможность определить уровень метаморфизма ОВ преимущественно в карбонатных породах

Визуальное определение цвета палиноморф и конодонтов самые экспрессные и недорогие методы выявления катагенеза ОВ, они могут быть применены при поисках нефти и газа в терригенных и карбонатных осадочных породах от кембрия до плейсцена

	COLOR ALTERATION INDEX		TEMPERATURE RANGE, °C		MUNSELL SOIL COLORS
	EXPERIMENTALLY PRODUCED COLOR ALTERATION	COLOR ALTERATION IN FIELD COLLECTIONS		FIXED CARBON RANGE	
1			less than 50° to 80°	less than 60%	2.5Y7/4 to 8/4 and 10YR7/3 to 8/4
1 1/2			50° to 90°	55% to 70%	
2			60° to 140°		7.5YR4/2 to 3/2
3			110° to 200°	70% to 80%	10YR4/2 to 5YR2.5/2 to 10YR2.5/1
4			190° to 300°	80% to 95%	5YR2.5/1 to 10YR2.5/1
5			over 300°	over 95%	7.5YR2.5/0 to 2.5YR2.5/0

Люминесцентные исследования



Используется свойство микрокомпонентов группы экзинитов и альгинитов люминесцировать. Исследования проводятся на микроскопе с люминесцентной приставкой в диапазоне длин волн **400-700 нм**.

Суть изменения спектральных характеристик – с усилением катагенеза цвет флюоресценции меняется от **голубовато-зеленого до оранжево-красного**, т.е. длина волны смещается из **длинноволновой (зеленой) к коротковолновой (красной)** части спектра и происходит снижение интенсивности. На высоких грациях катагенеза (свыше МК₃) люминесценция исчезает.

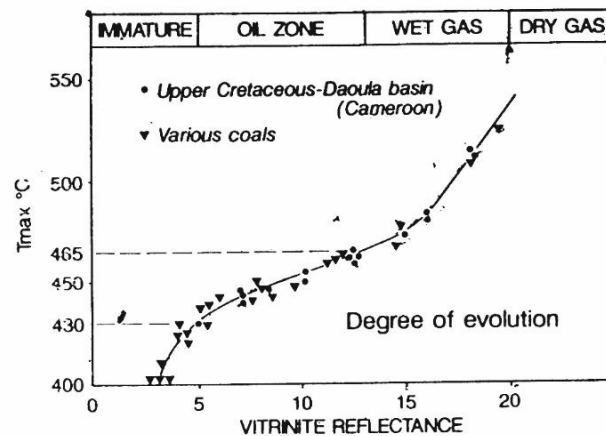
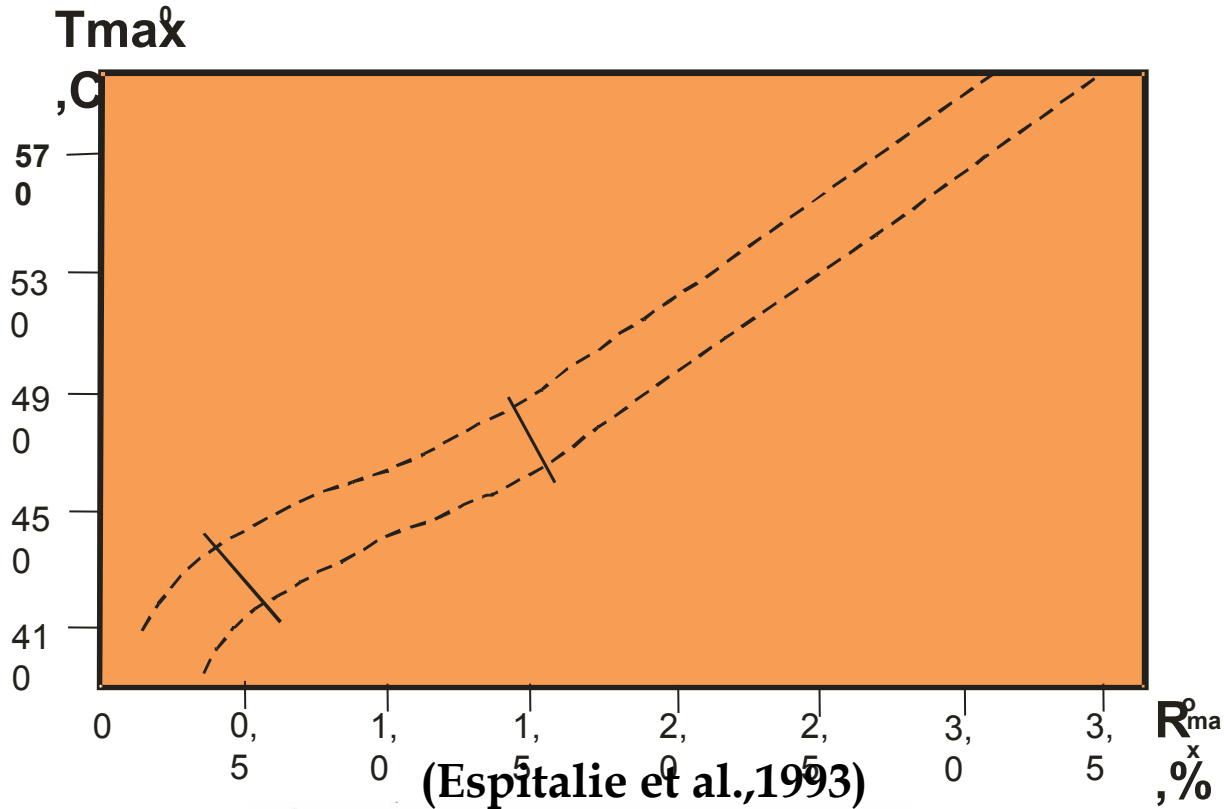
Основные спектральные коэффициенты:

- отношение красного к зеленому $Q = \lambda_{650} / \lambda_{546}$
- длина волны максимальной интенсивности
- интенсивность люминесценции при длине волны λ_{546} . Этот параметр учтен в сводной шкале катагенеза Н.Б.Вассоевича и др.

Интенсивность λ_{546} (отнс. ед.):

на ПК₁ -1, ПК₃ -0,39, МК₁ -0,27, МК₂ -0,22, МК₃ -0,12

Корреляционная зависимость между показателями отражения витринита и пиролитическим параметром T_{max} для углей различных бассейнов (M.Teichmuller, B.Durand 1983)



Пиролитические параметры зрелости ОБ

Параметры	диагенез протокатагенез	мезокатагенез			апокатагенез
	Незрелое ОБ	ГЗН	Генерация конденсата	Генерация жир. газа	Генерация сухих газов
$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	<430	430-475	457-475	465-530	530-650
$R^0, \%$	0.3-0.5	0.5-1.35	1.15-1.5	1.5-2.0	2.0-3.0
$PI=[S_1/S_1+S_2]$	<0.1	0.1-0.4	>0.4		
TAI, балл	1-1.5	1.5-3	3-3.5	3.5-4	4-5

Значения показателя отражения витринита, который часто отсутствует в НМ породах, можно рассчитать по значениям T_{\max} пиролиза: **$R_o=0,018*T_{\max} - 7,16$**

(The Biomarker Guide, vol.1, 2007)



Сопоставление названий и границ нафтолитов прогрессивного ряда по И.И.Аммосову, Г.Якобу и Б.А. Клубову (Петрология и., 1987)

Асфальт



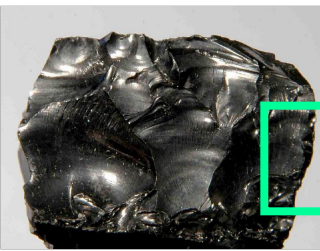
Гильсонит



Импсонит



Шунгит



		Границы по R нафтолита				Зона несопоставимости с R витринита	Границы по шкале катагенеза		R _a , ‰
R _a , ‰	R ₀ , ‰	И.И. Аммосов, 1980 г.		Г. Якоб, 1981 г.			[Клубов, 1983]		
50	0,15	Импсониты	Асфальт	Асфальт	Асфальт	1 порядка	Литалегитические битумы, асфальты	НК	
			Гильсонит	Гильсонит	Вурцинит				
			Грземит	Грземит	Альбертит				
60	0,29	Адульциты				2 порядка	Асфальтиты, асфальтиты		
70	0,50								
80	0,76					3 порядка	?		
90	1,12	Импсонит							
100	1,61				4 порядка			Асфальтиты, альбертиты	
110	2,15		Мезоимпсонит						
120	2,76	Антраксолиты	Кискент			5 порядка	Кериты, антраксолиты	АК	
			Тухтолит						
130	3,47			Катанмпсонит					
140	4,26								
150	5,20		Шунгит						

$VR_o, \% = 0,668bRo + 0,4$
замеряется bRo
(Формула Jacob H., 1985)

Нафтолиты или нафтиды образованы из флюидов генерированных ОВ нефтематеринских пород или из нефтей. От витринита отличаются условиями залегания, отсутствием анатомического строения растений, на низких стадиях превращения – желтым и оранжевым цветом люминесценции. Размеры – от микроскопических до различных невооруженным глазом.

Наблюдаются в виде цемента песчаников, выполняют секущие трещины, внедряются по наслоению, образуя слойки, линзы, эллипсоиды, округлые зерна.

На начальных стадиях эволюции петрографические особенности зависят от исходного материала. После того, как образовавшиеся нафтолиты становятся постоянной составной частью породы, они изменяются под влиянием тепловых потоков недр. Пригодны для прогноза палеотемпературы до конца градации катагенеза МК₃₋₄

Геохимические и физико-химические параметры катагенеза

К ним относятся элементный состав керогена, выход битумоидных компонентов, их состав, состав УВ фракций, зрелость, определенная по хемофоссилиям, электронно-парамагнитный резонанс, пиролиз пород.

В целом эти методы не имеют четких градационных привязок, но позволяют проследить направленность изменений ОВ в катагенезе и оценить его зрелость на уровне: незрелое, малозрелое-зрелое-высокозрелое и сопоставлять их с зонами нефтеобразования. Эти показатели зависят от многих причин (тип ОВ, условия преобразования и т.д.) и поэтому достаточно индивидуальны для каждого геологического объекта.

В настоящее время наиболее эффективные методы – элементный состав керогена, показатель отражения витринита и пиролиз

Коэффициент преобладания нечетных n-алканов над четными.

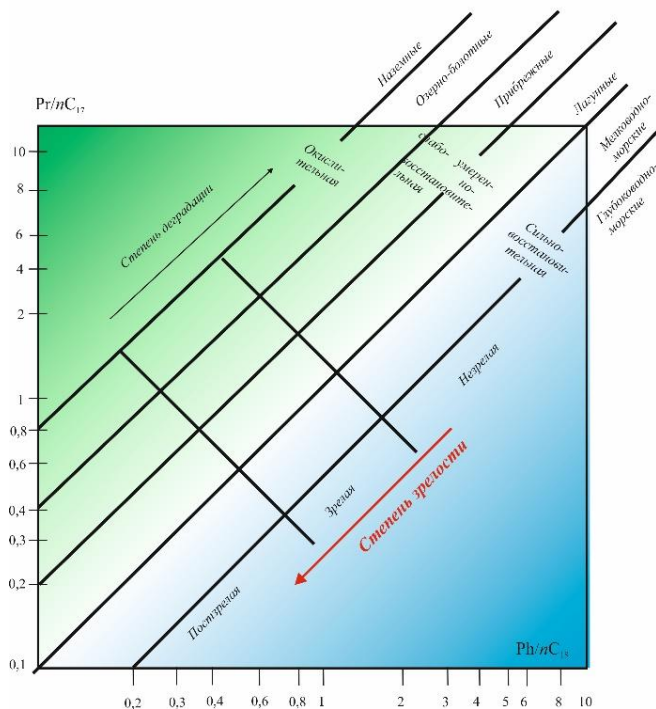
Наиболее часто используемым среди химических методов определения степени катагенеза ОВ является определение коэффициента CPI (Carbon Preference Index), который ввели Е.Е. Брей и Е.Д. Эванс. Метод основывается на постепенном изменении в распределении длинноцепочечных n-алканов в ходе созревания. Значение этого коэффициента изначально >1 , но с увеличением зрелости оно будет стремиться к единице, что связано с появлением больших количеств вновь образованных n-алканов.

$$CPI-1 = \frac{2 \cdot (n-C23 + n-C25 + n-C27 + n-C29)}{(n-C22 + 2 \cdot (n-C24 + n-C26 + n-C28) + n-C30)}$$

$$CPI-2 = \frac{(n-C21 + n-C23 + n-C25 + n-C27 + n-C29 + n-C31)}{(n-C22 + n-C24 + n-C26 + n-C28 + n-C30 + n-C32)}$$

пределах катагенеза, либо «незрелый» образец, обедненный ОВ высшей растительности.

КЛАССИФИКАЦИОННАЯ ДИАГРАММА КОПНОНА-КАССОВ



Отношения изопреноидных и n-алканов

С катагенезом происходит уменьшение изопреноидных алканов, что фиксируется также коэффициентом $K_i = \frac{Pr+Ph}{(nC_{17}+nC_{18})}$

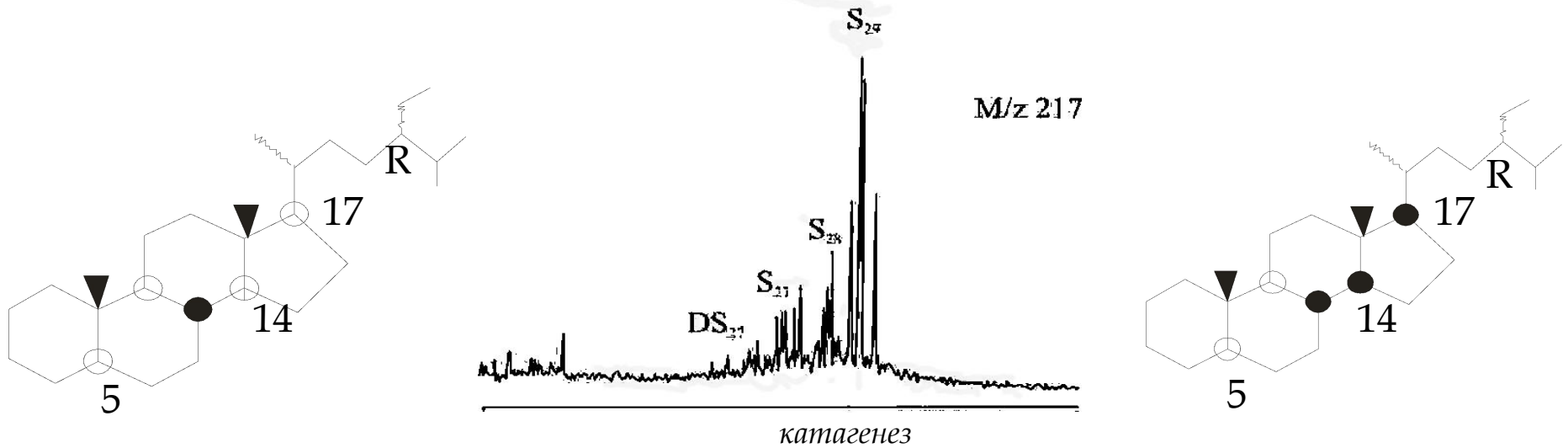
Циклические УВ

Тетра – (стераны) и пента-(гопаны)циклические нафтенны

Стераны и **гопаны**, относятся к группе полициклических нафтеннов и являются важнейшими хемофоссилиями. Главная особенность этих УВ соединений - способность при изменении условий в процессе диа- и катагенеза *изменять пространственное положение определенных атомов (хиральные центры)*. Эта пространственная изомеризация или *эпимеризация* является степенью преобразованности исходных биомолекул в процессе созревания в геоизомеры (Баженова, Бурлин, Соколов, Хаин, 2004)

Стераны C27-C29 (тетрациклические нафтенны)

стераны



Биостеран C29
5 α ,14 α ,17 α ,20R ($\alpha\alpha$)



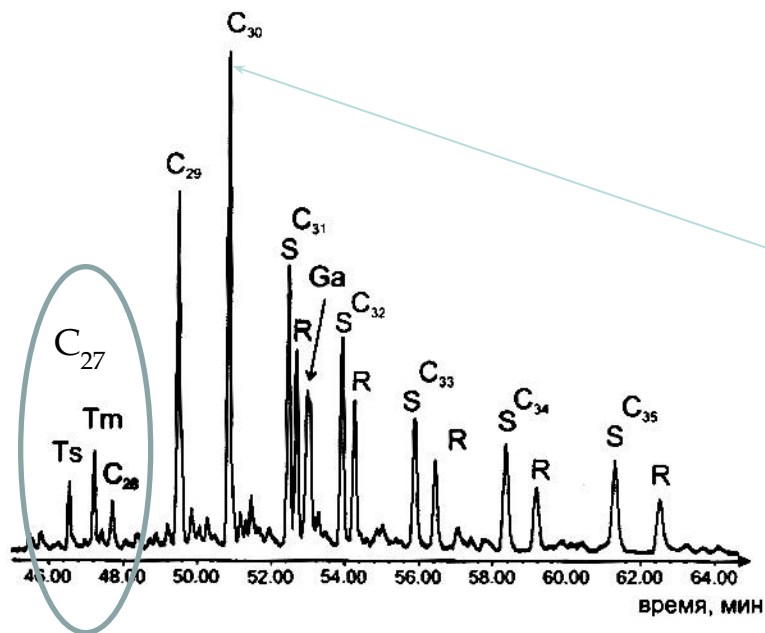
Геостеран (изоостеран) C29
5 α ,14 β ,17 β ,20R и 20S ($\beta\beta$)

В формулах α и β обозначают ориентацию атома водорода в хиральных центрах (асимметричные атомы углерода в циклах), где происходит *эпимеризация (изомеризация)*. В результате образуются эпимеры, способные вращать плоскость поляризованного света вправо или влево. Биостераны образуют α -структуры. Эпимеры 20 и 24 находятся в изопреноидной цепи.

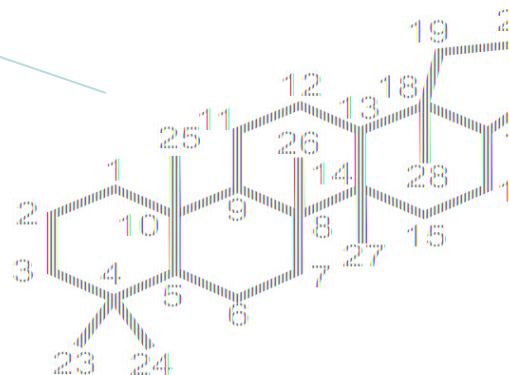
У биостеранов нет эпимера **20S**. На ранней стадии катагенеза образование эпимеров начинается в боковой цепи.

Коэффициенты зрелости: $K^1_{зр} = 20S/(20S+20R)$, $\lim 0,5$
 отношение изостераны/ α -стераны = $K^2_{зр} = \beta\beta/(\beta\beta + \alpha R)$, $\lim 0,86$
 $K^3_{зр} = \beta\beta/\beta\beta + \alpha(R+S)$, $\lim 0,71$

Тримернаны C27-C35 (пентациклические нафтенy)

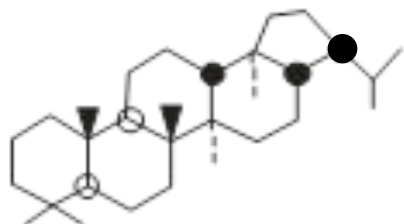


гопаны C₃₀

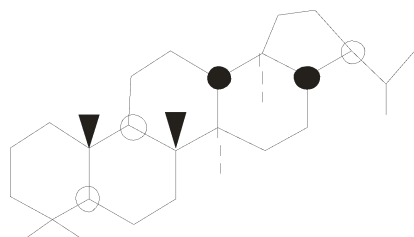


В зависимости от длины боковой цепи различают следующие гомологи гопанов: триснорметилгопаны (C27), бисноргопаны (C28), норметилгопаны (C29), собственно гопан (C30) и гомогопаны (C31-35). Для гомогопанов возможно существование двух эимеров, отличающихся S и R-конфигурацией хирального центра при C-22.

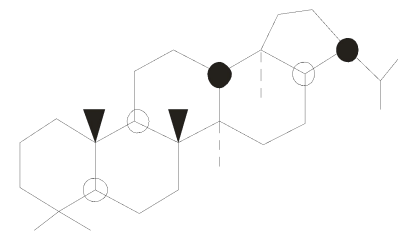
катагенез →



17β21β (биогопан-ββ и βα)



моретан C30 - 17β21α (βα)

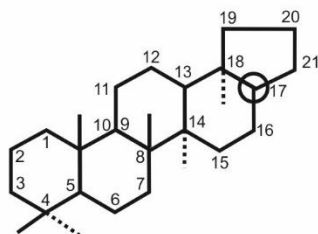


геогопан C30 -17α,21β(αβ)

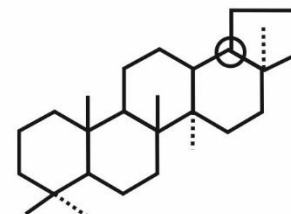
Отношение Ts/Tm

Незрелое ОВ – меньше 1,
 ГЗН -1 (МК1=0.1, МК2=0.65, МК3=1.45)
 ГЗГ -5-10

17а-22,29,30-трисноргопан (C₂₇-Tm)
 менее стабильный



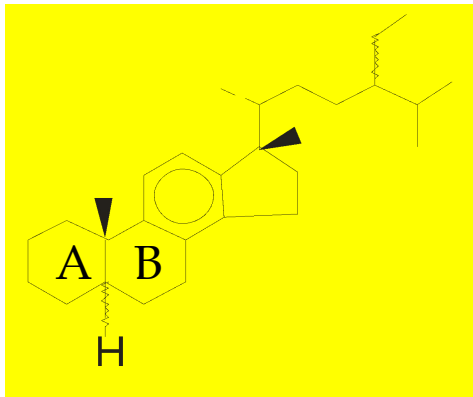
18а-22,29,30- триснорнеогопан (C₂₇-Ts)
 более стабильный



Ароматические УВ

Кроме эпимеризации важным термическим преобразованием молекул является **ароматизация циклоалкановых УВ**. Одним из основных классов диагенетических продуктов **стеролов** являются **моноароматические гибридные циклические УВ** (моноароматические стероиды). С ростом температуры происходит полная ароматизация трех циклогексановых колец, обычно с потерей C_{19} метильной группы в сочленение АВ-колец. Ароматизация-это необратимый процесс, поэтому изначально триароматические стероидные УВ не существуют, но в течение катагенеза моноароматические УВ (МА) трансформируются в триароматические (ТА).

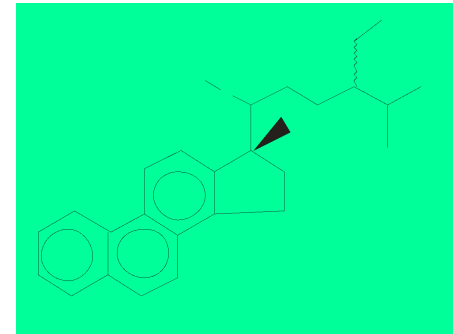
Моноароматический
стероид C29



Катагенез

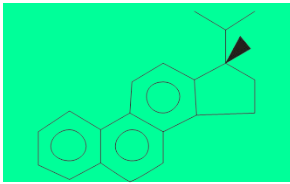


Триароматический
стероид C28



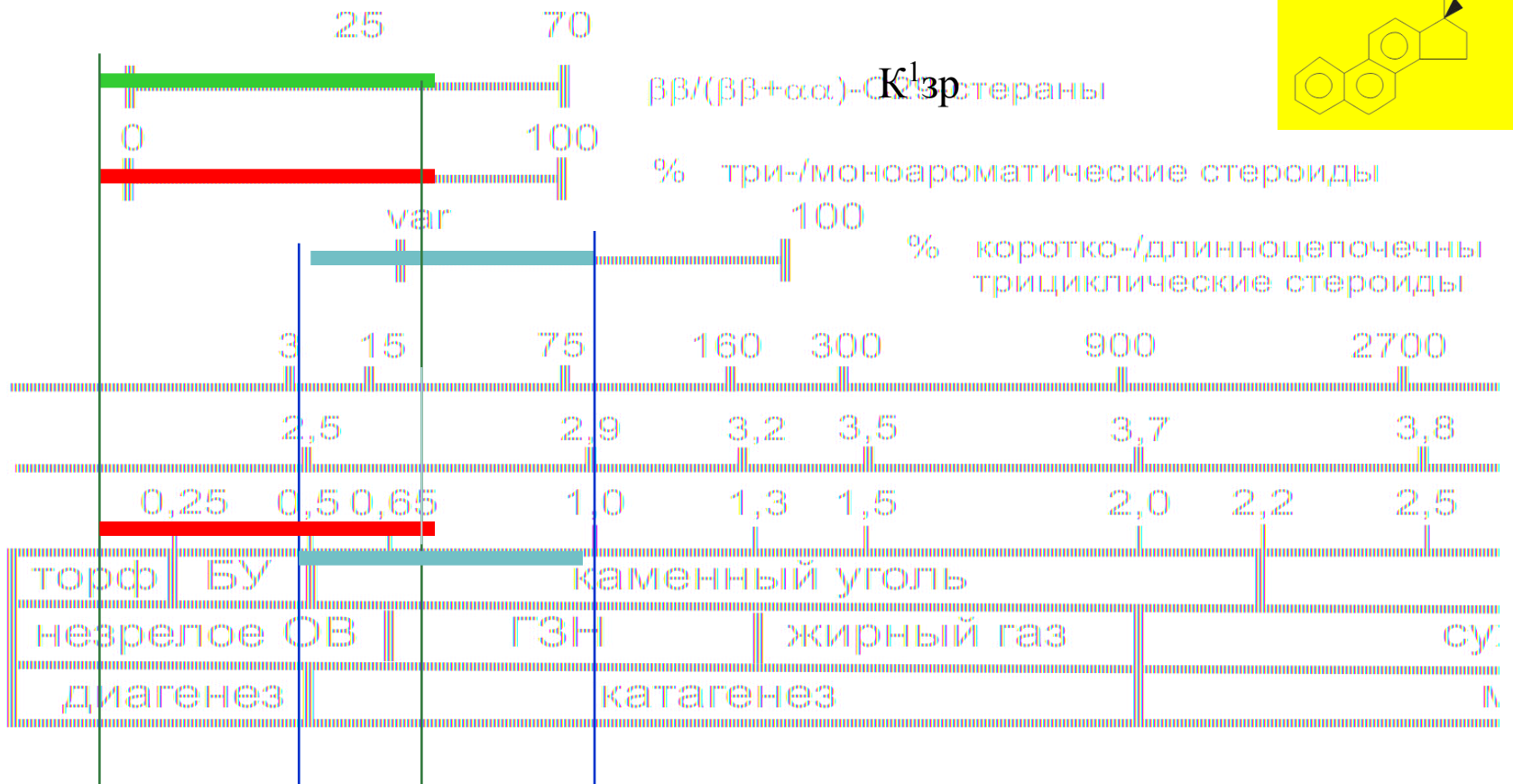
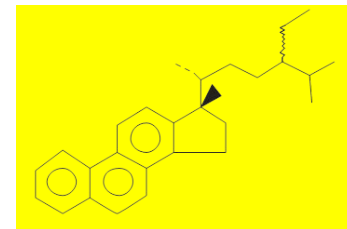
$TA_{28}/(MA_{29}+TA_{28})$ увеличивается от 0 до 100%

Крекинг длинноцепочечных стероидных УВ в катагенезе приводит к увеличению короткоцепочечных стероидов



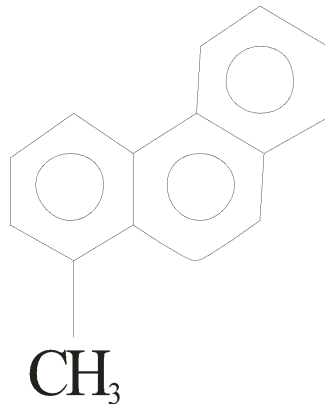
МА(I) - короткоцепочечные триароматические стероиды C21-C22

МА(II) длинноцепочечные триароматические стероиды C27-C29

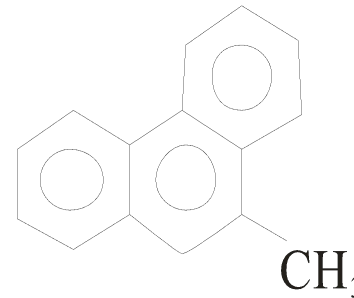


Метилфенантреновый индекс

1-метил
фенантрен



9-метил
фенантрен



Среди трициклических аренов выделяются конденсированные с ангулярной структурой фенантрен и его метильные гомологи. В составе ОБ и нефти имеются пять возможных изомеров метилфенантрена: 1, 2, 3, 4 и 9-метил изомеры. 4-метил фенантрен является незначительным компонентом в нефтях. Значения МРІ индекса рассчитывают по соотношениям фенантрена (Р) и его метильных гомологов (МР).

1МР и 9МР - неустойчивы и переходят в 2МР и 3МР изомеры

$$\text{МРІ -1} = 1,5[(2\text{-МР}) + (3\text{-МР})] / [P + (1\text{-МР}) + (9\text{-МР})]$$

Значения МРІ увеличиваются от **0,4 (Ro=0,5%)** до **1,6 (Ro=1,3%)** и **2,5 (Ro=2%)**

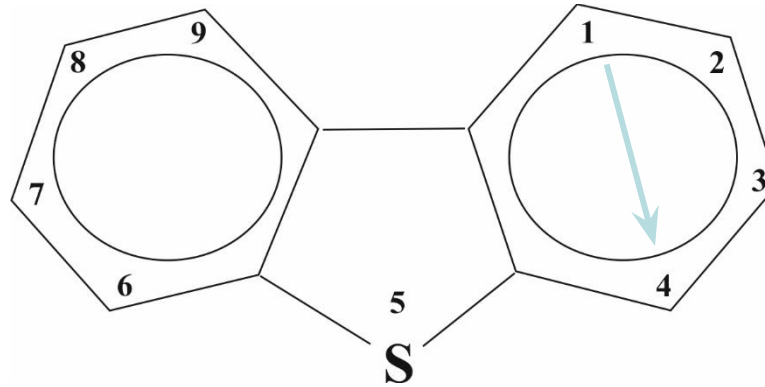
$$R_c = 0,6 * (\text{МРІ} - 1) + 0,4$$

$$R_o < 1,35\%$$

$$R_c = -0,6 * (\text{МРІ} - 1) + 2,3$$

$$R_o > 1,35\%$$

Дибензтиофен

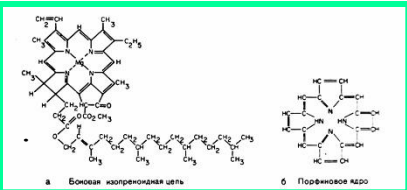


С ростом давления и температуры происходит перегруппировка метильных групп от атома С-1 к атому С-4, поэтому соотношение 4/1-MDBТ коррелируется с показателем отражения витринита (R_o).

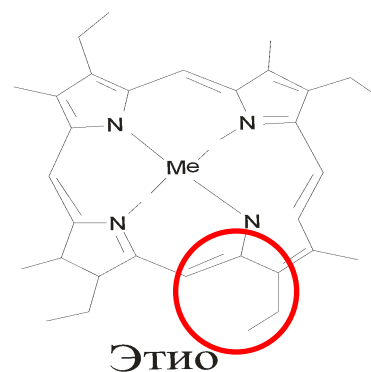
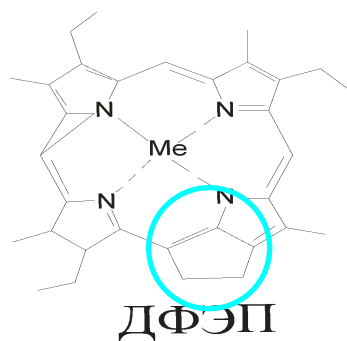
$$T_{\max} = 5 \cdot (4/1\text{MDBT}) + 423 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

$$R_o = 0,07 \cdot (4/1\text{MDBT}) + 0,52 \text{ (\%)}$$

Порфирины



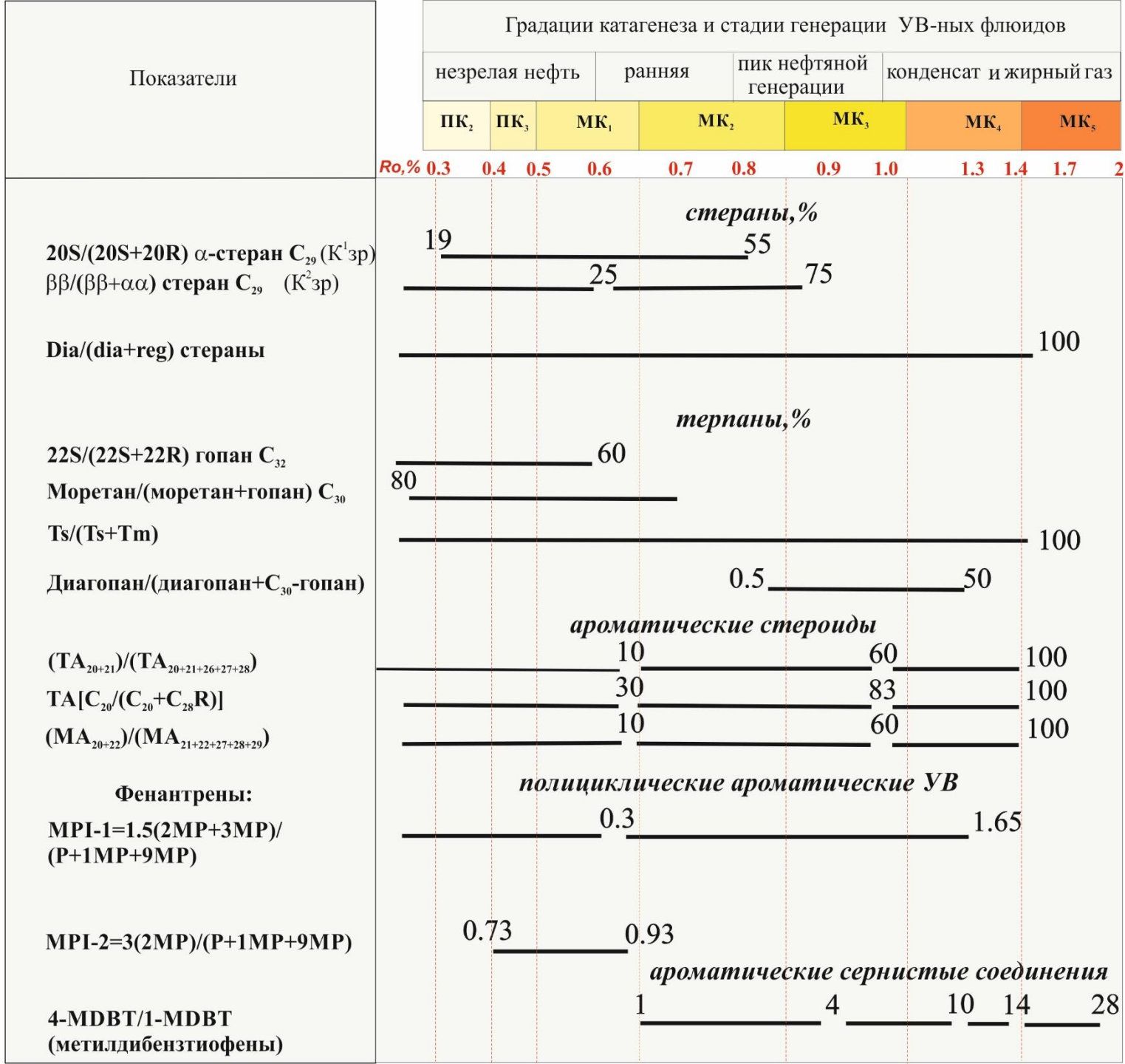
Структура порфиринов близка к структуре порфинового ядра хлорофиллов зеленых растений. Среди порфиринов в ОВ и в нефти преобладают *металло-дезоксофиллоэритроэтиопорфирины* (ДФЭП-DPEP) состава C₂₇-C₃₃, содержащие изоциклическое кольцо, и *металло-этиопорфирины* (Этио- Etio) с Ni²⁺ и VO²⁺ в центре порфиринового ядра. Порфирины входят в состав аналитической группы асфальтенов. Вследствие повышения температуры разрушается изоциклическое кольцо ДФЭП с образованием этио-порфиринов.



Некоторые коэффициенты порфиринов: отношения Этио/(Этио+ДФЭП) для ванадил- и никелевых порфиринов, **РМР** ($C_{28}\text{Этио}/C_{28}\text{Этио}+C_{32}\text{ДФЭП}$). Значения коэффициентов с повышением температуры увеличиваются и достигают своего максимума в главной зоне нефтеобразования (ГЗН).

Корреляция значений параметров РМР и T_{\max} (Peters, Moldovan, 1993)

$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	410-430	430-435	435-440	440-450
РМР [$C_{28}\text{Этио}/C_{28}\text{Этио}+C_{32}\text{ДФЭП}$]	<0,2	0,2-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0

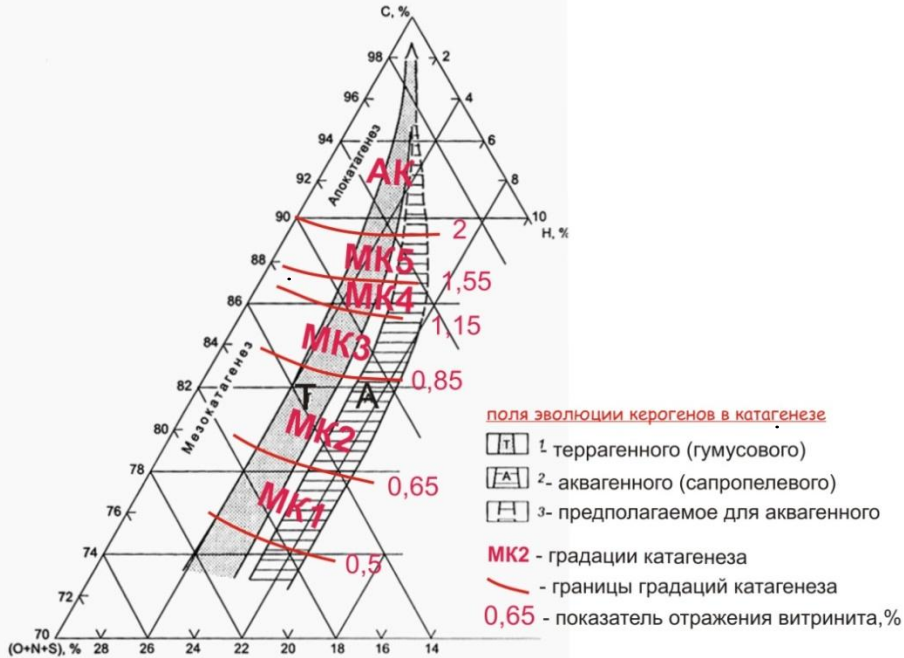


Кроме указанных методов в качестве показателей катагенетического преобразования ОВ используются данные по содержанию битумоида и УВ в ОВ (коэффициенты β^{XB} и μ_3), их составы и т.п.

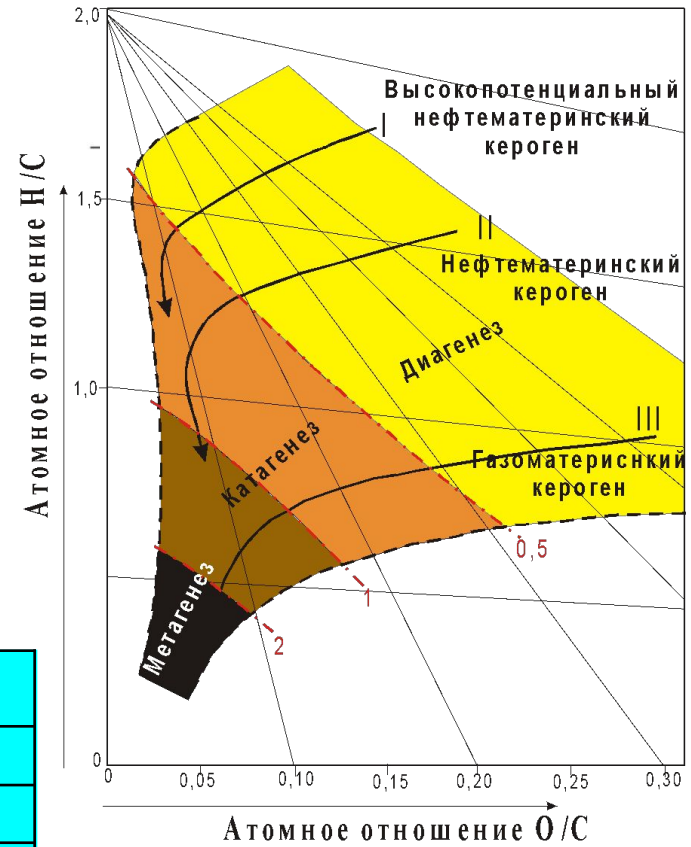
В целом геохимические методы не имеют четких градационных привязок, но позволяют проследить направленность изменений ОВ в катагенезе и оценить его зрелость на уровне: незрелое-малозрелое-зрелое-высокозрелое и сопоставлять их с зонами нефтеобразования. Эти показатели зависят от многих причин (тип ОВ, условия преобразования и т.д.) и поэтому достаточно индивидуальны для каждого геологического объекта.

В настоящее время наиболее эффективные методы –показатель отражения витринита и пиролиз

Тригонограмма эволюции элементного состава керогена основных генетических типов керогена в катагенезе
(по А.Э.Конторовичу и Л.И.Богородской, 1985-1990)



Б.Тиссо, Д.Вельте (1981, с.150)



Начало зон генерации	Средние значения атомных отношений					
	Н/С			О/С		
Нефти	1,45	1,25	0,8	0,005	0,08	0,18
Жирного газа	0,7	0,7	0,6	0,05	0,05	0,08
Сухого газа	0,5	0,5	0,5	0,05	0,05	0,06
Тип керогена	I	II	III	I	II	III

Расчетный метод

Основаны на совместном учете температуры и времени ее воздействия на ОВ. Углефикация – это функция температуры и времени пребывания пласта при этой температуре. Чем выше энергия активации реакций, тем сильнее изменяются ее скорости. Метод совместного учета температуры и время был разработан Н.В.Лопатиным, который ввел понятие «Суммарный импульс тепла» (СИТ) – температурно-временной показатель углефикации. Элементарный импульс тепла – τ - представляет собой произведение времени углефикации в каждом 10-градусном температурном интервале и температурного коэффициента скорости созревания в этом интервале:

$\tau = \gamma * T$, где γ скорость реакции в данном температурном интервале,
 T – длительность пребывания пласта в этом интервале, млн.лет.

$T, ^\circ\text{C}$	50	65	80	100	120	145	170	200
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	15	15	20	20	25	25	30	30
$(T + \Delta T) ^\circ\text{C}$	65	80	100	120	145	170	200	230
γ (Температурный коэффициент скорости углефикации)	2^0 $\gamma=1$	2^1 $\gamma=2$	2^2 $\gamma=4$	2^3 $\gamma=8$	2^4 $\gamma=16$	2^5 $\gamma=32$	2^6 $\gamma=64$	2^7 $\gamma=128$

Уточнение метода СИТ были связаны с тем, что при температуре 120 $^{\circ}\text{C}$ и выше значения СИТ определяются не временем пребывания пластов в 10 $^{\circ}$ -ном интервале, а стремительно растущей скоростью реакции. Кроме того удвоение скорости реакции происходит не равномерно через каждую 10 $^{\circ}$ -ную зону, а экспоненциально

СИТ, безразмерная величина, равная сумме элементарных импульсов тепла $\Sigma\tau$ (сумма τ).

Между СИТ и R_o установлен высокий коэффициент корреляции (+0,999), что позволило предложить уравнение, связывающее эти величины

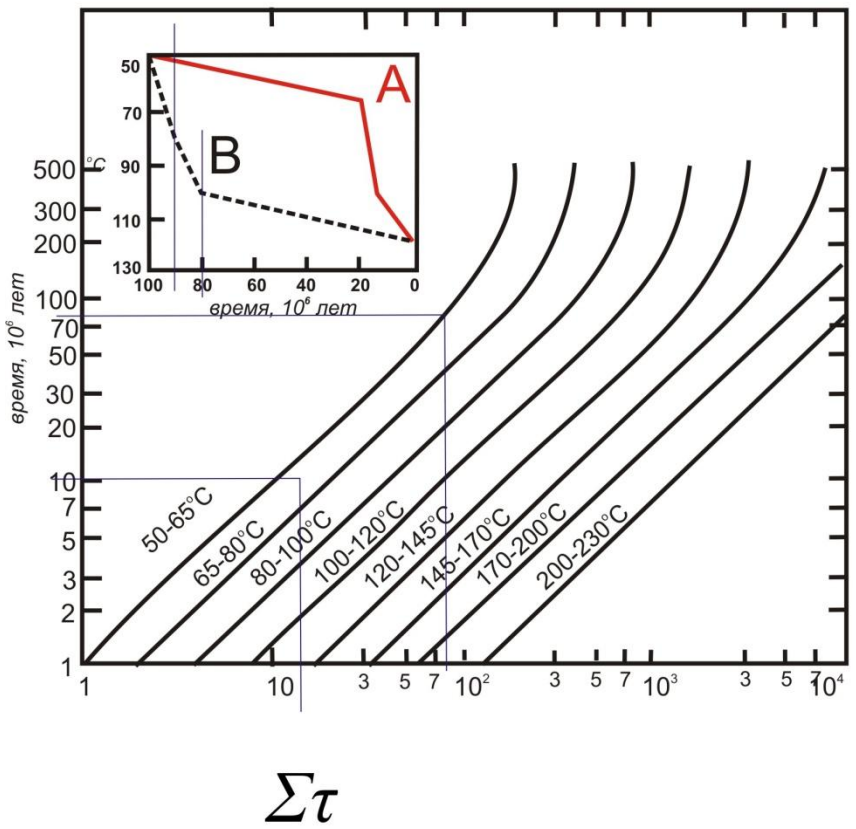
$$R_o = 1,301 \text{ Lg } \Sigma\tau - 0,5282$$

$$\text{Lg } \Sigma\tau = 0,77 R_o + 0,402$$

1.301 – корреляционный множитель к мантиссе логарифма, 0,52825 и 0.402 – постоянные

Совместная количественная оценка влияния температуры и геологического времени на углефикацию проводится путем восстановления палеоглубин залегания методом «мощностей», нанесения палеоизотерм и абсолютного геологического времени.

Номограмма для расчета температурно-временного показателя катагенеза отложений для температурных интервалов 15-30°C при общем диапазоне температур 50-230°C (Лопатин, 1976)



$\Sigma\tau$	Генерация нефти и газа
70-85	Начало ГФН
160-190	Максимум ГФН
170-210	Зона максимума эмиграции нефти в породы-коллекторы
380-400	Конец ГФН
550-650	Мах газообразования
1500-2000	Конец газообразования

пласт А и пласт В

имеют одинаковый возраст, одинаковую современную температуру, но геотермическая история их разная.

пласт А находился 80 млн.лет в температурном интервале 50-65oC, 5 млн.лет - в интервале 65-100oC и 15 млн. лет - в интервале 100-120oC. Находим сумму частных импульсов по номограмме для каждого интервала: 80+15+120=**215**

пласт В находился 10 млн.лет в температурном интервале 50-80oC, 10 млн.лет - в интервале 80-100oC и 80 млн. лет - в интервале 100-120oC. Находим сумму частных импульсов по номограмме для каждого интервала: 14+41+630=**685**

Этот метод удовлетворителен при равномерном непрерывном прогибании пласта со скоростями до 100м/млн.лет и среднем $\Gamma\Gamma=3^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$.

Отклонения

а) *при очень низких скоростях* прогибания (как, например, в платформенных условиях) – происходит переоценка роли времени и, следовательно, увеличивается СИТ, т.е. катагенез. В этом случае, считается, что нужно учитывать только эффективное время от 4 (Ручнов) до 10-15 (Польстер) и 30 (Неручев) млн. лет, а остальную длительность отбрасывать.

б) *при более высоких скоростях* прогибания - происходит глубинное и температурное затягивание катагенеза. Это связано не с действием T° , а в результате избыточного давления, возникающего в результате повышенных скоростей погружения и невозможностью оттока флюидов, тормозящих катагенетические преобразования. Такое явление характерно в первую очередь для молодых, интенсивно прогибающихся бассейнов с неустановившимся стационарным тепловым потоком (зоны альпийской складчатости).

в) *при низком геотермическом градиенте*

Отклонения расчетных величин от истинных объясняется также тем, что коэффициент скорости реакции (2) применим для газов, для твердых веществ он ниже (1.5) и составляет в интервале $T=30-60^{\circ}$ =1.4; $60-100^{\circ}$ =1.3; более 100° =1.2 (М.В.Голицын). Энергии активации реакций, очевидно, более высокие, чем были приняты Лопатиным (10 ккал/моль).