

论文

煤系有机质生气行为对储层致密化的可能影响及 量化评价

帅燕华^{①*}, 张水昌^①, 高阳^②, 卢鸿^③, 陈建平^①, 米敬奎^①, 刘金钟^③, 胡国艺^①

① 提高采收率国家重点实验室(中国石油勘探开发研究院), 北京 100083;

② 胜利油田地质科学研究所, 东营 257015;

③ 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

* E-mail: yhshuai@petrochina.com.cn

收稿日期: 2012-06-11; 接受日期: 2012-10-25; 网络版发表日期: 2013-06-28

国家自然科学基金(批准号: 40873031)、中国石油勘探开发研究院院级项目(编号: 2012Y-011)和中国石油股份公司基础研发项目(编号: 2011B-0601)资助

摘要 致密砂岩储层中蕴含的天然气资源潜力巨大,且在煤系地层中普遍分布,对储层致密化机制的认识关系到这类油气资源的有效勘探和开发. 本文通过恢复煤系有机质在生物化学作用阶段和热成熟阶段的生气过程,发现煤系有机质在生气过程中产生了大量的CO₂,其体积可达烃类气的50%~70%,远远超过现今煤系成因天然气藏中的CO₂含量(0~5%). 通过地质实例分析,发现缺失的气态CO₂相当一部分以固态碳酸盐形式在储层孔隙中沉淀下来. 据估算,理想条件下1 m³准噶尔盆地侏罗系煤通过微生物和热力作用产生的CO₂,若完全转化为碳酸盐胶结物,体积高达0.32 m³,由此可见,该过程对煤系砂岩储层致密化起重要作用. 由于煤生成烃类气和CO₂的动力学过程具有不同步性,在弱成岩阶段和高过成熟阶段存在两期CO₂规模产气期,与多期烃类气规模产气有所区别. 研究指出,通过对具体地区致密储层天然气性质分析,可确定烃类气充注时间和CO₂关键生成期匹配性,从而确定致密储层烃类充注和成藏机制,这对于确定致密储层充注机制与模式具有科学和实际意义. 需要强调的是,储层致密化过程是有机-无机、水-岩-烃复杂相互作用的综合结果,本文仅指出该过程的重要性,CO₂与地层水离子结合转化为自生矿物的时空关系尚待深化探讨.

关键词

煤系
致密储层
水-岩-烃相互作用
成岩作用
CO₂
碳酸盐胶结
生烃动力学

致密砂岩储层作为一类分布广泛、油气资源潜力巨大的非常规储集体,日益引起广泛关注^[1]. 中国准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地、四川盆地西部均发现储量规模巨大的致密砂岩气藏;此外,松辽、渤海湾、南襄、苏北、江汉、塔里木及吐哈等盆地也都发现了致

密砂岩气^[2~5].

目前,对致密储层致密化控制因素研究已经取得了重要进展^[3,6~8]:认识到沉积作用是形成低渗透储层的最基本因素^[3,8];后期强烈成岩改造起着决定性作用^[3,8~12]. 前人研究还指出:成岩晚期的碳酸盐

中文引用格式: 帅燕华, 张水昌, 高阳, 等. 煤系有机质生气行为对储层致密化的可能影响及量化评价. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 1149-1155

英文引用格式: Shuai Y H, Zhang S C, Gao Y, et al. Effect and quantitative evaluation of CO₂ derived from organic matter in coal on the formation of tight sandstone reservoirs. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 756-762, doi: 10.1007/s11430-012-4565-2

胶结是储层致密化的关键^[7], 例如, 鄂尔多斯盆地低渗、特低渗储层致密化过程主要取决于成岩晚期的碳酸盐岩胶结^[13]; 四川隆昌北须家河组须二段储层分析同样表明方解石胶结物含量与储层孔隙度和渗透率呈反比, 当方解石胶结物含量超过 5%时, 储层孔、渗迅速降低^[14].

致密砂岩气藏作为一类被揭示时间较短的新型气藏, 研究程度相对较浅. 目前, 对储层致密化机制的认识多为定性或描述性评价, 缺乏定量评价的相关手段和方法, 这限制了对致密储层在何种成熟度、埋藏深度和温压条件下开始大规模致密化的认识, 也限制了对这类油气藏充注历史和成藏机制的认识, 制约了致密储层有效性研究^[15].

事实上, 煤系有机质在成岩过程中的生气行为, 及所带来的一系列有机-无机、水-岩-烃的相互作用应该是造成煤系地层中储集体致密化的关键因素之一. 煤系有机质在整个演化过程中均能够释放一定规模的 CO₂, 这些 CO₂ 跟地层水中的金属离子 Ca/Mg/Fe 相互结合, 形成诸如方解石、菱铁矿等碳酸盐矿物, 在合适的地层环境下, 这些矿物在储层孔隙中沉淀, 逐渐堵塞孔隙导致储层致密化. 这可以很好解释为何“中国低孔渗油气田主要分布于大规模浅水三角洲沉积体系, 尤以煤系地层广泛发育^[16,17]”这一现象.

本文拟通过恢复煤系地层自沉积之初的生物化学作用阶段至成熟、过成熟阶段整个演化过程中 CO₂ 生成动力学过程, 计算 CO₂ 产生量及其完全转化为碳酸盐沉淀所占用体积, 以此表述其可能会造成的储层缩孔率. 在此基础上, 分析非烃类气和烃类气生成过程间的匹配关系, 从而确定致密化储层成藏和致密化过程的关系. 本研究有助于揭示煤系储层致密化机理、了解致密化储层天然气充注机制、预测和评价致密砂岩气藏.

1 煤系有机质组成特征

煤系地层中有机质类型以 III 型为主, 含有少量的 II₂ 型; 有机质以陆源输入为主, 富含杂原子化合物, O 原子含量高(图 1)^[18]. 低成熟煤的 O/C 原子比多数超过 0.2, 而 I 型、II 型有机质 O/C 原子比大多小于 <0.1. 有机质组成的差异决定了煤系烃源岩以生气为主, 且在其生气过程中伴生大量的非烃类气体, 如 CO₂, H₂S 和 N₂ 等^[19].

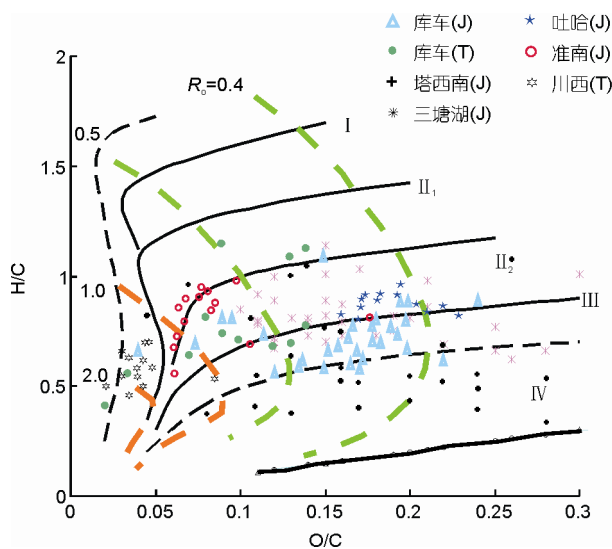


图 1 我国西部典型盆地煤系有机质元素组成
修改自文献[18]

2 煤系生气行为对储层致密化的影响

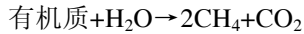
在沉积盆地内, 煤系有机质生成 CO₂ 和 H₂S 等非烃类气体的过程不容易被检测到, 因为在盆地环境内, 有机-无机, 水-岩-烃-非烃气相互作用随时随地在进行. 这些非烃类气很容易与地层水中金属离子结合, 以固态自生矿物形式沉淀下来. 而自生矿物在盆地内极为常见. 因此, 本文对这些无机非烃气体自煤系有机质中生成的讨论更多是基于机理性认识与模拟实验的结果.

煤系有机质具有全过程生气的特征. 埋藏初始阶段至低熟阶段可以生成大量生物气; 随着成熟度升高, 生成大量热成因气. 整个生气过程中均能产生丰富的 CO₂ 及一定量 H₂S. 统计发现, 并非所有的煤系地层具有高含硫特征, 仅在厌氧、强还原环境下, H₂S 量较高. 因此, 针对 H₂S 含量不等、形成环境特殊的特点, 本文不做过多讨论. 但不可否认, 在厌氧、强还原等特殊环境下沉积的煤系地层, H₂S 所造成的黄铁矿沉淀也会对储层孔渗产生一定影响.

2.1 生物化学作用阶段

有机质自沉积之初, 开始经历各种生物化学作用, 从有氧呼吸、硝酸盐还原、硫酸盐还原到生物气生成阶段, 这个过程会有 99% 以上的有机质被消耗^[20]; 在消耗大量有机质的同时, 产生大量的 CO₂, H₂S 和

CH₄等. 下式为生物甲烷生成过程有机质转化的简化化学方程式:



由上式可见, 在生物气产生过程中, 被消耗的有机碳中约 2/3 最终转化为 CH₄, 1/3 转化为 CO₂^[21], 这个气体组分特征跟农用沼气池产生的生物气组分特征十分吻合. 然而, 现今发现的大多数生物气藏中 CO₂ 含量都非常低, 普遍 < 1%, 其中柴达木盆地三湖地区第四系几个生物气藏 CO₂ 含量绝大多数为 0.1%~0.2%. 沉积有机质生成的 CO₂ 有多种去向, 如在开放-半开放地层条件下的逸散、水溶等, 而以自生碳酸盐沉淀的方式被消耗无疑是普遍而重要的一种(图 2). 从图 2 可见, 自有机质层往外, 有一层黄铁矿矿物层, 然后是方解石沉积层, 其中黄铁矿是生物气作用阶段之前的硫酸盐还原阶段所产生的 H₂S, 结合地层水中的 Fe²⁺/Fe³⁺ 沉淀下来. 由此可见, 弱成岩阶段大量的自生矿物沉淀是生物化学作用阶段大规模非烃类气体重要归宿. 其实, 这些有机来源的碳酸盐的存在早已引起学者的关注, 并希望借助其示踪生物气生成过程^[22,23].

柴达木盆地三湖地区第四系中以炭质泥岩为主

的源岩层段(TOC 平均为 9%)具有明显的孔隙度、渗透率降低趋势, 跟有机质丰度低的灰色泥岩为主的非主力源岩层段(TOC 约 0.3%)相比孔隙度降低了 5%(图 3). 对比样品来自同一口井 100 m 范围内呈互层沉积的富有机质炭质泥岩和贫有机质灰色泥岩, 虽然这两种沉积物形成的原始地质环境存在一定差异, 但同为泥岩, 只是有机质含量有明显差异; 另外, 此处为统计数据, 地质因素的影响会因为数据点增多而有所弱化. 值得注意的是, 柴东炭质泥岩跟煤系地层相比有机质丰度要低很多, 前者 TOC 介于 2%~40%, 平均仅 9%, 而煤中有机碳含量一般在 50%以上, 煤在弱成岩阶段所产生的 CO₂ 无疑要远远超过柴东地区碳质泥岩所能产生的数量.

事实上, 经典成岩阶段划分中已经指出在 R₀ 为 0.2%~0.4%之间是第一期成岩阶段, 大量自生矿物沉淀是该成岩阶段的重要特征之一, 而生物化学作用无疑是其中的主要影响因素.

2.2 成熟阶段

随着埋藏深度增加, 煤系源岩步入成熟阶段, 逐



图 2 柴达木盆地三湖地区第四系弱成岩阶段生物化学-有机-无机相互作用造成的大量自生矿物沉淀
OM-有机质; Calcite-方解石; Pyrite-黄铁矿

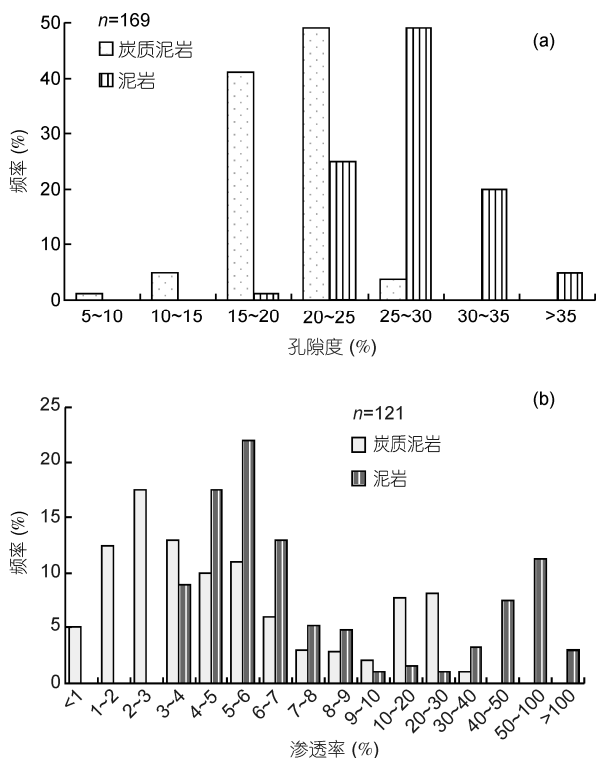


图3 柴达木盆地三湖地区第四系生物气生成阶段缩孔率统计样品段为同一口井(800~900 m)

渐产生大量的热成因气, 该过程同时伴生丰富的 CO₂ 等非烃类气。

图4展示了准噶尔盆地彩8井侏罗系煤(埋深: 2257~2259 m; R₀: 0.59%; H/C: 0.75; TOC: 67.01%)在高压釜+黄金管限定体系热模拟实验结果。结果表明, CO₂是煤所产生的天然气中重要组分。在低温阶段(T<400℃), CO₂产量较高, 几乎全部以CO₂为主; 随后产量增加趋势相对缓慢(T: 400~500℃); 高温阶段又有相对较快的增长(T>500℃)。

实验温度范围内, CO₂在天然气中所占比例(CO₂/(CO₂+C₁₋₅))变化较大, 区间为90%~40%。尤其是低温热模拟阶段, CO₂比例高达90%以上, 随温度增加, 甲烷大量生成, CO₂比例有所降低, 但基本稳定在40%左右。由此可见, 模拟实验400℃之前, CO₂产量比烃类气产量还高; 400~600℃之间, 最低不少于甲烷产量的2/3。由此可见, 如果没有其他消耗或损失, CO₂在天然气中的聚集浓度应该最小不低于40%(图5)。在包裹体记载的生气历史中也检测到高比例的富CO₂天然气存在, 如鄂尔多斯盆地石英包裹体中CO₂含量高达59.4%^[11]。

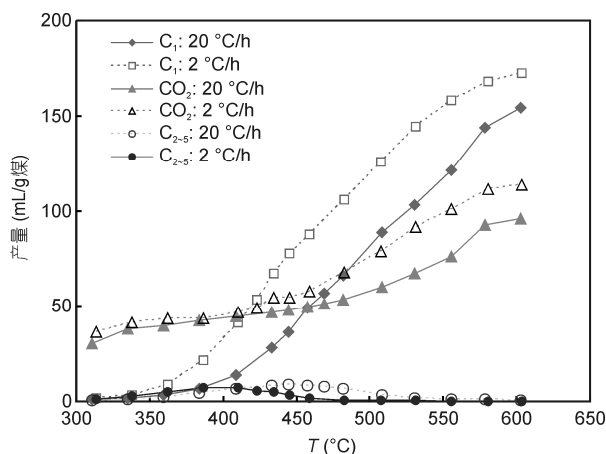


图4 准噶尔盆地侏罗系煤在限定体系热模拟产气结果

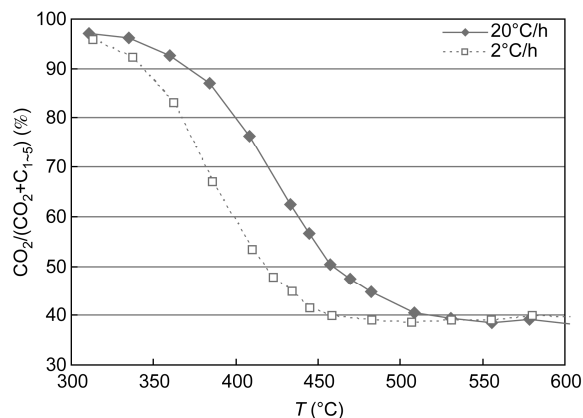


图5 热模拟实验天然气中CO₂/(CO₂+C₁₋₅)的比例演化趋势图

然而, 由中国各大典型煤成气藏天然气组分特征可知, CO₂体积分数最高不超过4%^[24,25]。如此巨大数量差异的CO₂到了邻近的储集层, 煤系储层成了固化CO₂的最好藏所。煤系有机质在生气过程中伴生的大量CO₂主要以自生碳酸盐形式被固化在储层孔隙中, 逐渐堵塞孔隙造成了储层致密化。张哨楠等^[13]在研究鄂尔多斯盆地延长组储层时发现导致储层致密的是成岩晚期的铁方解石胶结, 这些铁方解石的δ¹³C相对较轻, 为-4.26‰~-8.02‰; δ¹⁸O也较轻, 为-18.95‰~-22.9‰。他们分析认为如此轻稳定同位素组成的C/O主要来自烃源岩中有机质发生热脱羧释放的CO₂。对四川盆地上三叠统须家河组储层分析同样表明: 方解石胶结物含量与储层孔隙度呈反比^[14], 孔隙度超过10%的砂岩储集体中碳酸盐胶结物含量普遍小于5%(图6)^[26,27]。尽管没有区分碳酸盐究

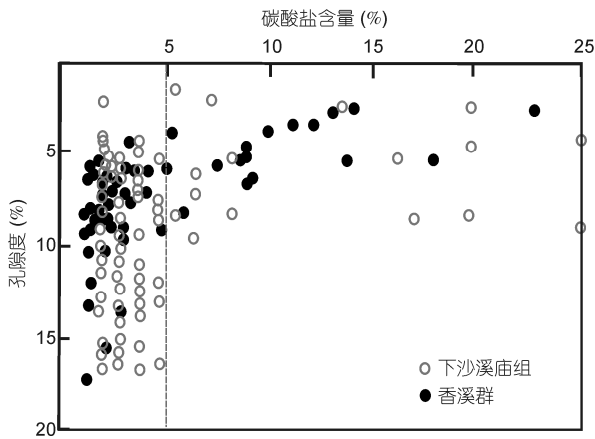


图6 四川盆地三叠系煤系储层孔隙度与碳酸盐含量的关系

数据来自文献[26, 27]

竟为原生或自生、外来 CO_2 还是煤系本源 CO_2 所导致的自生沉淀, 但致密砂岩和非致密砂岩储层内碳酸盐含量的差异, 无疑表明碳酸盐沉淀可以造成砂岩储层致密化. 因此, 源岩大规模生成的 CO_2 一旦进入储集空间并以碳酸盐形式沉淀, 就可能最终导致储层致密化进程. 因此, 可以容易理解为什么我国低渗透致密储层普遍为源岩与储层大范围叠置或互层这一现象^[16]. CO_2 转化为自生矿物沉淀也是目前国内

外考虑进行 CO_2 埋存的一个重要方向和途径^[28].

3 煤系储层致密化模式

为定量评价煤系有机质生气行为对储层致密化的影响, 我们通过数学模拟的方法, 计算了煤在不同演化阶段所能产生的 CO_2 数量, 进而获得 CO_2 全部转化为碳酸盐沉淀占用的孔隙空间体积. 本文按照理想条件下, CO_2 全部以碳酸盐胶结物形式被转化计算. 其中煤样为准噶尔盆地煤 ($R_0=0.59\%$; $\text{TOC}=67\%$).

在生物化学作用阶段, 按照传统观点^[29], 有机碳中 10% 可以为微生物利用、并最终转化为生物气, 其中 1/3 的部分生成 CO_2 . 因此, 该阶段, 1 t 煤可以产生 50 m^3 的 CO_2 , 若这些 CO_2 最终全部转化为方解石沉淀, 则单位体积的煤可产生的方解石沉淀体积为 0.074 m^3 . 这意味着如果不考虑其他因素, 单纯由于产甲烷作用阶段, 有机质释放 CO_2 并全部转化为方解石胶结导致缩孔率达 18.5% (沉积原始孔隙度按照 40% 计算). 当然, 由于这个过程发生在浅埋藏、弱成岩阶段, 沉积物处于松散状态, 普遍具有高孔、高渗现象, 即使全部 CO_2 转化为沉淀, 也不足以使煤系储层发生致密化作用, 但在进一步埋藏压实过程中会影响储层的成岩演化与孔渗条件.

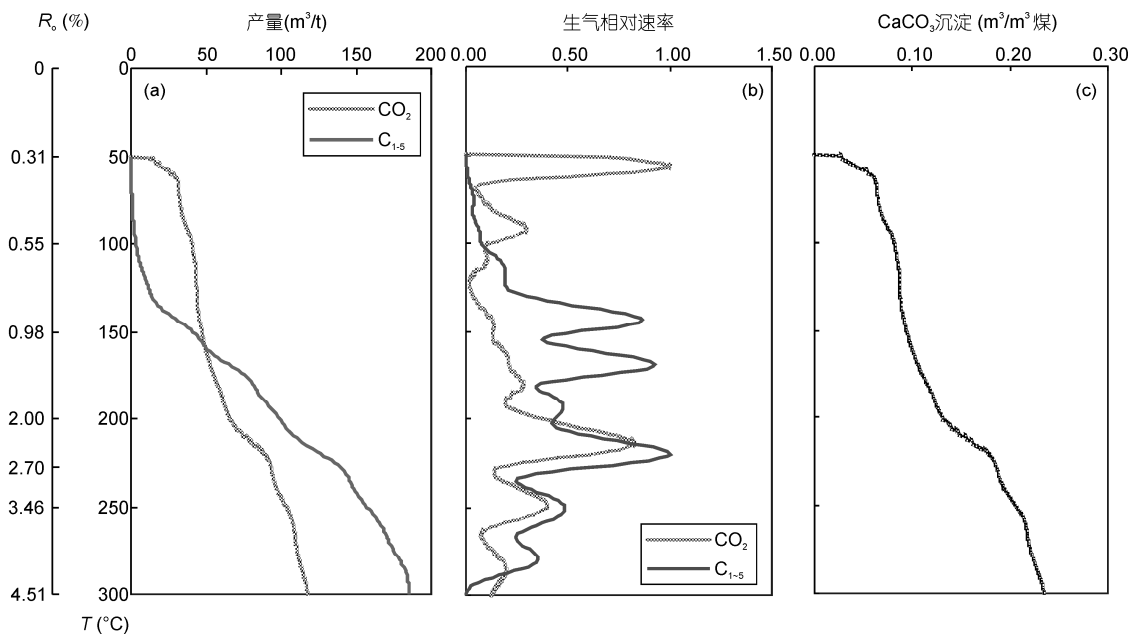


图7 成熟阶段煤生气动力学过程及对储层致密化影响模式

地质背景为 $3^\circ\text{C}/\text{Ma}$, 煤密度按 $1.25 \text{ t}/\text{m}^3$ 计算, 方解石 CaCO_3 密度按 $2.8 \text{ t}/\text{m}^3$ 计算

在成岩阶段, 煤生成 C_{1-5} 和 CO_2 的动力学过程具有不同步性. 早期弱成岩阶段 ($R_0 < 0.7\%$) 和晚期高过成熟阶段 (R_0 为 $1.8\% \sim 2.4\%$) 有两期 CO_2 规模产气期, 跟多期烃类气规模产气期有所区别 (图 7). 成岩作用中间阶段 (R_0 为 $0.8\% \sim 1.8\%$) 是烃类气的主要生成期, 此时 CO_2 的生成速率相对较低. CO_2 的这种生成特征主要由煤自身的结构所决定. 早期的 CO_2 释放为支链位置的 O, 低温热力作用下很容易脱离; 而晚期的则为键合在煤环状结构内部的 O, 随着煤进一步缩合、芳构化而被释放.

从模拟结果可见, 热演化阶段, 单位体积煤可产生的方解石沉淀体积高达 0.25 m^3 ; 尤其是 R_0 在 1.8% 之后的高过成熟阶段, 产生的方解石沉淀体积可达 0.15 m^3 . 此时随着埋藏深度的增加, 储层岩石大多经历了强烈的压实改造作用, 如果发生大规模的自生碳酸盐胶结势必导致储层严重致密化. 事实上, 中国两大煤系致密化储层区所对应的烃源岩成熟度都很高, 鄂尔多斯盆地上古生界烃源岩主体部分 $1.0\% \leq R_0 \leq 2.8\%$; 四川盆地上三叠统须家河组烃源岩成熟度相对较低, 基本分布在 $1.0\% \sim 2.0\%$ 之间, 有部分地区 $R_0 > 2.0\%$ ^[2]; 而国外实例研究也表明致密砂岩气主要储集干燥系数较高的干气^[30].

由此可见, 依据煤系生烃历史、 CO_2 生成历史、储层孔隙演化史分析, 基本可以确定具体地区储层致密化时间; 通过对致密储层天然气性质分析可以间接确定烃类气充注时间及天然气的主要生成阶段, 研究它们和 CO_2 关键生成期的匹配性, 就可以确定

储层致密化过程与天然气充注过程的关系, 从而确定致密储层成藏机制.

4 结论与存在问题

煤系有机质具有生成大规模 CO_2 的能力, CO_2 量可占到天然气生成体积的 $1/3$ 甚至更多, 这个比例跟国内外典型煤成气藏中低含量 CO_2 的事实不相吻合. 这是因为在沉积盆地内, CO_2 与地层水中的金属离子结合, 产生大量碳酸盐沉淀, CO_2 以非气态形式被转化, 这和许多致密储层高含碳酸盐胶结物相吻合. 通过对煤系有机质生气过程的动力学模拟, 可以确定 1 m^3 (单位体积) 煤所产生的 CO_2 , 如全部转化为碳酸盐沉淀, 可达 0.34 m^3 . 该过程可能是导致煤系储层致密化的关键控制因素. 加强具体地区的解剖和研究有助于确定致密储层天然气充注机制和储层模式.

然而, 不同地区煤系源岩有机质结构、性质有所区别, 具有不同的生气动力学过程, CO_2 的释放时机、释放数量、及致密化过程等是否存在差异性, 还需要进一步的实验分析和研究.

此外, 储层致密化过程是有机-无机、水-岩-烃的复杂相互作用后的综合结果. 本文仅仅指出该过程的重要性, CO_2 何时、何处与地层水中的离子结合转化为自生矿物的沉淀等, 不同地区、不同的储层结构和组成、不同地层水性质等都会影响和控制着致密化储层的形成与否和分布规律, 这些都需要进一步的研究.

致谢 评审人给予诸多建议和帮助, 使本论文得以完善, 深表感谢.

参考文献

- 1 谷江锐, 刘岩. 国外致密砂岩气藏储层研究现状和发展趋势. 国外油田工程, 2009, 25: 1-5
- 2 张水昌, 米敬奎, 刘柳红, 等. 中国致密砂岩煤成气藏地质特征及成藏过程——以鄂尔多斯盆地上古生界与四川盆地须家河组气藏为例. 石油勘探与开发, 2009, 36: 320-330
- 3 张哨楠. 致密天然气砂岩储层: 成因和讨论. 石油与天然气地质, 2008, 1: 10-18
- 4 邹才能, 陶士振, 张响响, 等. 中国低孔渗大气区地质特征、控制因素和成藏机制. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2009, 39: 1607-1624
- 5 黄大志. 陆相致密砂岩储层参数研究及表征. 博士学位论文. 成都: 成都理工大学, 2009. 1-50
- 6 朱如凯, 邹才能, 张翥, 等. 致密砂岩气藏储层成岩流体演化与致密成因机理——以四川盆地上三叠统须家河组为例. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2009, 39: 327-339
- 7 吕成福, 秦长文, 陈国俊, 等. 酒泉盆地酒东坳陷下白垩统低孔渗储层成岩作用研究. 天然气地球科学, 2010, 21: 939-946
- 8 杨晓萍, 赵文智, 邹才能. 低渗透储层成因机理及优质储层形成与分布. 石油学报, 2007, 28: 57-61
- 9 李嵘, 吕正祥, 叶素娟. 川西拗陷须家河组致密砂岩成岩作用特征及其对储层的影响. 成都理工大学学报(自然科学版), 2011, 38: 147-155

- 10 Karen E H, Horst Z, Agnes G R, et al. Diagenesis, porosity evolution, and petroleum emplacement in tight gas reservoirs, Taranaki Basin, New Zealand. *J Sed Res*, 2007, 77: 1003–1025
- 11 Zhang I P, Bai G P, Luo X R, et al. Diagenetic history of tight sandstones and gas entrapment in the Yulin Gas Field in the central area of the Ordos Basin, China. *Mar Petrol Geol*, 2009, 26: 974–989
- 12 Tobin R C, McClain T, Lieber R B, et al. Reservoir quality modeling of tight-gas sands in Wamsutter field: Integration of diagenesis, petroleum systems, and generation data. *AAPG*, 2010, 94: 1229–1266
- 13 张哨楠, 丁晓琪. 鄂尔多斯盆地南部延长组致密砂岩储层特征及其成因. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 37: 386–394
- 14 何琰, 彭军. 隆昌北须二段致密砂岩储层特征及主控因素. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2010, 32: 65–69
- 15 姜福杰, 庞雄奇, 武丽. 致密砂岩气藏成藏过程中的地质门限及其控气机理. *石油学报*, 2010, 31: 49–54
- 16 李明诚, 李剑. “动力圈闭”——低渗透致密储层中油气充注成藏的主要作用. *石油学报*, 2010, 11: 718–722
- 17 张晓峰, 侯明才, 陈安清. 鄂尔多斯盆地东北部下石盒子组致密砂岩储层特征及主控因素. *天然气工业*, 2010, 11: 34–38
- 18 柳少波. 中国中西部前陆盆地烃源岩特征与油气资源潜力分析. *地学前缘*, 2005, 12: 59–63
- 19 Cramer B. Methane generation from coal during open system pyrolysis investigated by isotope specific, Gaussian distributed reaction kinetics. *Org Geochem*, 2004, 35: 379–392
- 20 Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*. New York: Springer-Verlag, 1978. 76–80
- 21 Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem Geol*, 1999, 161: 291–314
- 22 王大锐, 宋岩. 碳同位素在生物气勘探中的示踪作用. *石油勘探与开发*, 1992, 19: 47–51
- 23 关平, 王大锐, 吴铁生. 辽河盆地生物气的形成及其生成量的计算. *科学通报*, 36: 1882–1885
- 24 戴金星. 各类烷烃气的鉴别. *中国科学 B 辑*, 1992, 1: 185–193
- 25 戴金星. 中国气藏(田)的若干特征. *石油勘探与开发*, 1997, 6: 65–96
- 26 叶素娟, 吕正祥. 川西新场气田下沙溪庙组致密储层特征及储集性影响因素. *矿物岩石*, 2010, 30: 96–104
- 27 陈桂菊, 姜在兴, 田继军, 等. 成岩相对磨溪气田上三叠统致密储层的控制作用. *大庆石油地质与开发*, 2007, 26: 14–18
- 28 沈平平, 廖新维, 刘庆杰. 二氧化碳在油藏中埋存量计算方法. *石油勘探与开发*, 2009, 36: 216–220
- 29 Clayton C. Source volumetrics of biogenic gas generation. In: Vially R, ed. *Biogenic Gas*. Paris: Technip, 1992. 191–206
- 30 Ruiz F, Cheng A. A rock physics model for tight gas sand. *Soc Expl Geophys*, 2010, 29: 1484–1489