

## ДИАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФА ПО ДАННЫМ ПИРОЛИЗА РОК ЭВАЛ

© 2019 г. В. Н. Меленевский<sup>а,\*</sup>, М. А. Климин<sup>б</sup>, С. В. Толстокоров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН  
Россия, 630090 Новосибирск, просп. академ. Коптюга, 3

<sup>б</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН  
Россия, 680000 Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56  
e-mail: \*vmelenevsky@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.10.2017 г.

После доработки 08.12.2017 г.

Принята к публикации 11.12.2017 г.

Пиролитическим методом в варианте Рок Эвал (RE-пиролиз) изучена коллекция торфов Гурского месторождения (Нижнее Приамурье) на ранних этапах диагенеза (в интервале глубин 0–350 см), а также продуцентов органического вещества (ОВ). Пирограммы ОВ торфов являются суперпозицией трех пиков — низкотемпературного с температурой выделения углеводородов ниже 300 °С, промежуточного — в интервале 300–400 °С и высокотемпературного при температуре выше 400 °С. Эти пики представлены липидной, лабильной и керогеновой составляющими ОВ соответственно. Диагенетическая трансформация ОВ сопровождается постепенным уменьшением липидной и лабильной компонент и одновременным возрастанием керогеновой. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в верхней части исследованного разреза.

**Ключевые слова:** современные осадки, болота, торф, органическое вещество, пиролиз

**DOI:** 10.31857/S0016-7525642206-211

Торф является сложным природным соединением с широким спектром ботанического и химического состава и химических свойств. При изучении торфа большое распространение получили термические методы анализа — термический (ТГ) или дифференциально-термический (ДТГ) и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Кривые ТГ и ДСК анализа, проведенного на воздухе, представлены двумя значительными экзотермическими эффектами в виде пиков в области 300–450 °С. В работах (Stewart et al., 1966; Ranta, 1979) сделано предположение, что интенсивность первого экзотермического эффекта зависит от степени гумификации. Эта гипотеза была подтверждена в (Almendros et al., 1982) на основании исследования торфов Испании. В этой работе было также найдено, что содержание углеводов в торфе соотносится с первым экзотермическим эффектом. Согласно (Ranta, 1979), первый пик представлен процессом окисления сахаров и целлюлозы. В работе (Rutchev, Atanasov, 1983) была показана

зависимость интенсивности второго экзотермического пика от содержания кислот и целлюлозы. Н. В. Чухарева и др. (Чухарева и др., 2003) показали, что кривые разложения гуминовых кислот в атмосфере азота представлены двумя пиками при 300 и 400 °С.

Метод аналитического пиролиза в варианте Rock-Eval (RE; Рок-Эвал) был разработан для диагностики нефтематеринских пород (Тиссо, Вельте, 1981). Впоследствии ввиду своей высокой экспрессности и информативности он получил широкое распространение при исследовании современных осадков (Меленевский и др., 2011; Hare et al., 2014), почв (Disnar et al., 2003; Saenger et al., 2013; Delarue et al., 2013) и торфов (Schellekens et al., 2009). По соотношению лабильной и устойчивой составляющих (био- и геополимеров соответственно) ОВ торфа, определяемых этим методом, оказалось возможным количественно рассчитывать степень трансформации (созревания) торфа в диагенезе.

В данном сообщении приводятся результаты исследования торфа Гурского торфяного месторождения (Нижнее Приамурье, 49°59'21" с.ш., 137°04'04" в.д., абс. высота 35 м) методом РЕ-пиролиза.

### МАТЕРИАЛ

Гурское месторождение является наиболее древним из известных покровных торфяников Нижнего Приамурья. Торфонакопление началось здесь более 12 тыс. лет назад и продолжалось в течение всего голоцена (Klimin et al., 2004). Образцы отбирались из заложенного на осушенной части массива почвенного разреза послойно с шагом 5 см. Мощность торфа и подстилающего его оторфованного сапропеля составила 345 см.

В лабораторных условиях пробы сушили на воздухе, после чего растирали в фарфоровой ступке и пропускали через сито с диаметром отверстий 1 мм. Дальнейшее хранение осуществлялось в полиэтиленовых пакетах. Стратиграфия, основные свойства и характеристики торфа разреза приведены в работе (Климин и др., 2005).

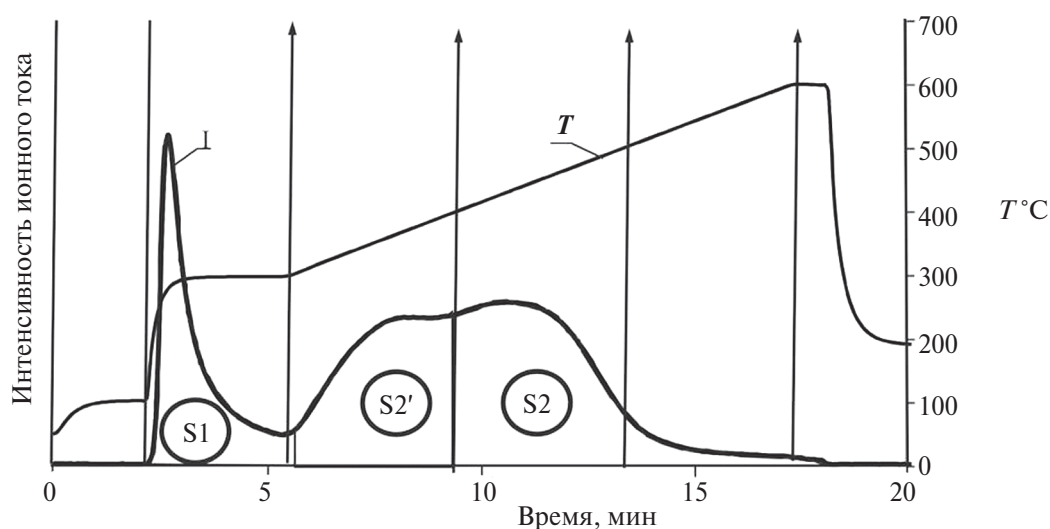
### МЕТОДИКА

Пиролиз проводился на анализаторе SR Analyzer, Humble (Instr. Inc.<sup>TM</sup>, США). Анализ осуществлялся в две стадии. На первой стадии (пиролиз) анализируемый образец весом 5–10 мг нагревался) в токе гелия по температур-

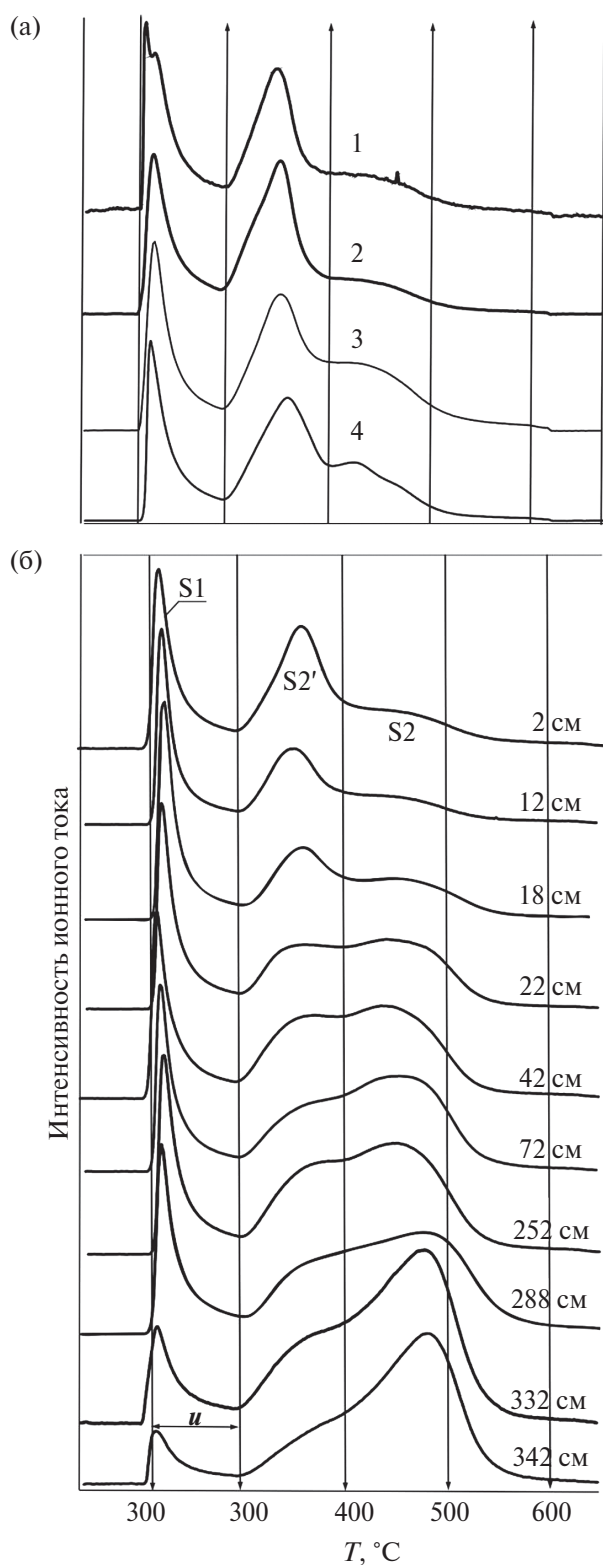
ной программе: на первой ступени при изотерме  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3 мин), далее со скоростью  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующей минутной выдержкой при этой температуре. Поток газа из реактора поступал на пламенно-ионизационный датчик, который регистрировал только углеводородную составляющую летучих продуктов в нем. Углеводороды (УВ), выделявшиеся на первой (низкотемпературной) ступени (пик S1), соответствуют газообразным и жидким УВ, находящимся в породе в свободном или адсорбированном состоянии. Углеводороды, выделяющиеся при температурах выше  $380\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (пик S2), соответствуют продуктам разложения керогена. На второй стадии (окисление) оставшееся неразложившимся после пиролиза ОВ окислялось в токе воздуха при температуре  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин. Выделяющиеся в процессе пиролиза и окисления  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (за счет разложения и окисления ОВ) регистрировались инфракрасными спектрометрами. Результаты анализа выдаются в формах ТОС (общий органический углерод в мас.%), S1 и S2 (мг УВ/г породы), НI (водородный индекс в мг УВ/г ТОС), ОI (кислородный индекс в мг  $\text{CO}_2$ /г ТОС). Типичная пирограмма образца торфа показана на рис. 1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты пиролитического анализа в графическом виде приведены на рис. 2 и 3. Как видно из представленных данных, пирограммы



**Рис. 1.** Типичная пирограмма образца торфа (глубина 222 см): I — интенсивность ионного тока пламенно-ионизационного датчика, T — температура пиролиза; S1, S2', S2 — низко-, средне- и высокотемпературный пики на пирограмме; остальные пояснения в тексте.



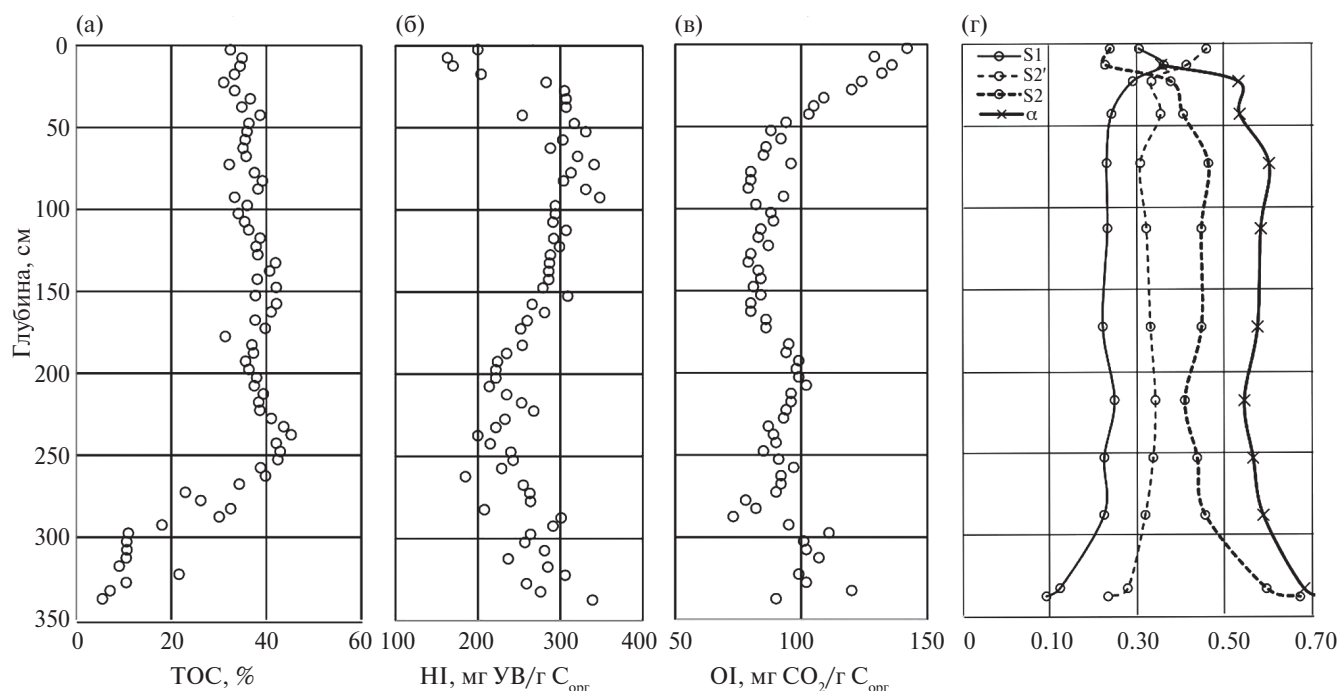
**Рис. 2.** Пирограммы: а — первичных продуцентов 1 — сфагновый мох (мочажина), 2 — сфагновый мох (подушка), 3 — зеленые мхи, 4 — клюква; б — образцов торфа изученного разреза (цифрами показаны глубины отбора образцов); *u* — изотермическая ступень пиролиза (300 °С); остальные пояснения в тексте.

продуцентов ОВ и торфа (рис. 2а, б) являются суперпозицией трех пиков: низкотемпературного (S1) с температурой максимальной скорости выделения УВ ( $T_{\text{пик}}$ ) менее 300 °С, промежуточного (S2') — с  $T_{\text{пик}}$  в интервале 300–400 °С и высокотемпературного пика S2 с  $T_{\text{пик}}$  более 450 °С.

На пирограммах продуцентов (рис. 2а) преобладают пики S1 и S2', интенсивность высокотемпературного пика S2 значительно меньше, чем первых двух. Пирограммы торфов (рис. 2б) до глубины 12 см подобны таковым для продуцентов. Для образцов в интервале глубин 22–42 см интенсивности пиков S2' и S2 примерно одинаковы. Однако, начиная с глубины 72 см относительная интенсивность пика S2 начинает прогрессивно увеличиваться и для наиболее погруженного образца (342 см) он становится преобладающим. Количественные результаты пиролиза приведены на рис. 3а-в.

В традиционном подходе интерпретации результатов пиролиза нефтематеринских пород в варианте Рок-Эвал углеводороды, выделяющиеся до температуры 300 °С (пик S1), соотносятся с газообразными и жидкими УВ, находящимися в породе в свободном или адсорбированном состоянии. Для торфов эти УВ можно соотнести с липидной составляющей. Углеводороды, выделяющиеся при температурах выше 300 °С, отвечают продуктам разложения ОВ торфа. Большой температурный интервал выделения УВ предполагает наличие в их составе органических соединений с различной степенью термической устойчивости. Так, в работе (Sebag et al., 2006) показано, что для сахаров значение  $T_{\text{пик}}$  изменяется от 270 до 300 °С, для целлюлозы  $T_{\text{пик}} \approx 370$  °С, для лигнина эта величина примерно такая же, однако температурный интервал значительно больше — от 200 до 600 °С; пирограммы травянистых почв (grassland soil) представлены широкими пиками в интервале от 200 до 500 °С и значениями  $T_{\text{пик}}$  от 340 до 400 °С (Simonneau et al., 2005).

Суммируя вышеизложенное, можно полагать, что УВ соединения, выделяющиеся при температурах ниже 400 °С, являются продуктами разложения лабильных органических соединений — биомакромолекул (биополимеров), а выше — геомакромолекул, образовавшихся из первых в процессе диагенеза, причем примерно до 440 °С происходит разложение гуминов,



**Рис. 3.** Профиль изученного разреза торфа по данным пиролиза: а, б, в — изменение по глубине общего содержания органического углерода (ТОС), водородного (НI) и кислородного индекса (ОI) соответственно; г — величины относительных площадей пиков (S1, S2', S2), степени превращения торфа (α), рассчитанных из пирограмм образцов осадков.

а далее — керогена — термически зрелого ОВ (Sebag et al., 2006).

Относительные содержания липидной, био- и геомакромолекулярной компонент (с<sub>i</sub>) в продуктах пиролиза были определены вручную через суммарную (ΣS) и частичные (S1, S2', S2) площади под пирограммами образцов (рис. 1) по формуле  $c_i = S_i / \Sigma S_i$ . Степень разложения торфа рассчитана через отношение доли био- к сумме био- и геопалимерной составляющих —  $\alpha = S2' / (S2' + S2)$ : результаты расчетов представлены на рис. 3г.

Результаты пиролиза на качественном и количественном уровнях отражают процессы трансформации ОВ в процессе торфообразования. Действительно, характерные пиролитические особенности продуцентов ОВ торфов, представленные на рис. 2а в виде их пирограмм (пиролитических «отпечатков пальцев»), практически сохраняются в осадках до глубины 12 см (рис. 2б); далее, за счет активизации биохимических и химических процессов начинается разложение лабильной компоненты ОВ продуцентов, представленной пиком S2', и возрастание геомакромолекулярной составляющей в пике S2. Конечным продуктом преобразования торфа в диагенезе является бурый уголь.

Таким образом, диагенез ОВ в изученном разрезе (рис. 3а) на макроуровне может быть представлен в виде трех стадий: 0–25 см — переход отмершего ОВ в структуру торфа, 25–280 см — собственно стадия торфа, >280 см — начальная стадия углефикации. Это также нашло свое отражение и в изменении химического состава ОВ. Водородный (НI) и кислородный (ОI) индексы характеризуют относительную концентрацию водорода и кислорода в ОВ. Из данных, приведенных на рис. 3, следует, что на первой стадии происходит «облагораживание» образовавшегося торфа — возрастание в его составе содержания водорода (НI) и уменьшение кислорода (ОI) за счет процессов дефункционализации (дегидроксикация, декарбоксиляция). Далее химический и групповой (биохимический) (рис. 3г) состав остаются приблизительно постоянными. Однако на этой стадии возможны флуктуации. Так, в интервале 170–230 см отмечено незначительное увеличение ОI, сопровождаемое симбатным уменьшением индекса НI. Это может быть следствием изменения исходного состава продуцентов, а также и более окислительными условиями в процессе седиментации осадков.

Следует отметить, что сходное подразделение разреза отложений этого торфяника ранее было

проведено на основании изучения группового и фракционного состава органического вещества (Чаков, Климин, 1996).

Отличие пирогамм двух нижних образцов от пирогамм вышележащих объясняется за счет различия в генезисе отложений, представленных в нижней части разреза оторфованным сапропелем. Органическое вещество этих отложений преимущественно озерного генезиса, поэтому рассматриваемые пирогаммы имеют определенное сходство с пирогаммами, полученными для озерных осадков нижней части ранее проанализированного разреза (Меленевский и др., 2015).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Климин М.А., Базарова В.Б., Мохова Л.М., Кузьмин Я.В., Орлова Л.А. (2005) Стратиграфия и хронология озерно-болотных отложений Гурского торфяного месторождения (Нижнее Приамурье, Россия). *Доклады международного APN-START симпозиума по изучению глобальных изменений в Северо-Восточной Азии, Владивосток, 7–8 октября 2002 г.* Владивосток: Дальнаука. С. 46–57.
- Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Кобышев А.С. (2011) Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов. *Геология и геофизика* **52**, 751–762.
- Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. (2015) Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза. *Геохимия* (8) 1–20.
- Melenevskii V.N., Leonova G.A., Bobrov V.A., Kashirtsev V.A., and Krivonogov S.K. (2015) Transformation of Organic Matter in the Holocene Sediments of Lake Ochki (South Baikal Region): Evidence from Pyrolysis Data. *Geochem. Int.* **53**(8) 903–921.
- Тиссо Б., Вельте Д. (1981) Образование и распространение нефти. (В.Р. Tissot, D.H. Welte Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration). М.: Мир, 501 с.
- Чаков В.В., Климин М.А. (1996) Эволюция болот Среднеамурской низменности и трансформация состава органического вещества торфа. *Биогеохимические и экологические исследования природных и техногенных экосистем Дальнего Востока.* (Под ред. П.В. Ивашова). Владивосток: Дальнаука, 126–134.
- Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г., Стригуцкий В.П. (2003) Термическая устойчивость торфяных гуминовых кислот. *Химия растительного сырья* **2**, 49–54.
- Almendros G., Polo A., Vizcayno C. (1982) Application of thermal analysis to the study of several Spanish peats. *J. Therm. Anal.* **24**, 175–182.
- Défarage Fatima. (2013) Can Rock-Eval pyrolysis assess the biogeochemical composition of organic matter during peatification? *Org. Geochem.* **61**, 66–72.
- Delarue Frédéric, Disnar Jean-Robert, Copard Yoann, Gogo Sébastien, Jacob Jérémy, Laggoun-Schellekens Judith, Buurman Peter, Pontevedra-Pombal Xabier. (2009) Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry – A pyrolysis-GC/MS study. *Org. Geochem.* **40**, 678–691.
- Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di Giovanni C., Sebag D. (2003) Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations *Org. Geochem.* **34**, 327–343.
- Hare A.A., Kuzyk Z.Z.A., Macdonald R.W., Sanei H., Barber D., Stern G.A., Wang F.Y. (2014) Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis. *Org. Geochem.* **68**, 52–60.
- Klimin M.A., Kuzmin Y.V., Bazarova V.B., Mokhova L.M., Jull A.J.T. (2004) Late Glacial-Holocene environmental changes and its age in the Lower Amur River basin, Russian Far East: the Gursky peatbog case study. *Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Research B* **223-224**, 676–680.
- Ranta J. (1979) A comparison between the decomposition degree of peat and thermoanalytical information. *Suo* **30**, 43–46.
- Rutchev D., Atanasov O. (1983) Thermal and group analysis of peat. *Journal of Thermal Analysis* **27**, 439–442.
- Sebag D., Disnar J.-R., Guillet B., Di-Giovanni C., Verrecchia E., Durand A. (2006) Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by ‘Rock-Eval pyrolysis’: bulk characterization and quantification of degradation. *European J. of Soil Science* **57**, 344–355.
- Simonneau A., Chapron E., Vanniere B., Wirth S. B., Gilli A., Di Giovanni C., Anselmetti F. S., Desmet M., and Magny M. (2013). Mass-movement and flood-induced deposits in Lake Ledro, southern Alps, Italy: implications for Holocene palaeohydrology and natural hazards. *Clim. Past* **9**, 825–840.
- Saenger A., Cecillon L., Sebag D., Brun J.J. (2013) Soil organic carbon quantity, chemistry and thermal stability in a mountainous landscape: a Rock-Eval pyrolysis survey. *Org. Geochem.* **54**, 101–114.
- Stewart J.M., Birnie A.C. and Mitchell B.D. (1966) The characterization of a peat profile by thermal methods. *Agrochimica* **11**, 92–104.

**A STUDY OF THE DIAGENESIS OF ORGANIC MATTER  
OF PEAT USING ROCK EVAL PYROLYSIS**

**V. N. Melenevsky<sup>a,\*</sup>, M. A. of Klimin<sup>b</sup>, S. V. Tolstokorov<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup> Institute of oil and gas geology and geophysics of A.A. Trofimuk of the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Science*

*630090, Novosibirsk, avenue akad. Koptuyuga, 3,*

*<sup>b</sup> Institute of water and environmental problems of the East Branch of the Russian Academy of Science  
680000, Khabarovsk, Dikopoltsev St., 56*

*\* e-mail: vmelenevsky@yandex.ru*

Received: 03.10.2017

Received version received: 08.12.2017

Accepted: 11.12.2017

We used Rock Eval pyrolysis to examine a peat collection in the Gursky field (located in the Lower Primorye) during the early stages of diagenesis. This study focused on the top 350 cm of peat, and it also studied the producers of the organic matter. A pyrogram of peat consists of the superposition of three peaks that represent hydrocarbons that desorb at low temperatures (<300°C), intermediate temperatures (300°C–400°C), and high temperatures (>400°C). These peaks represent the lipid, labile, and kerogen components, respectively. We found that diagenetic transformation of organic material was followed by a gradual reduction in lipid and labile components and a simultaneous increase in the kerogen component. This effect is most intense in the top portion of the studied section.

**Keywords:** recent sediments, diagenesis, organic matter, pyrolysis, peat

**(For citation:** Melenevsky V.N., Klimin M.A., Tolstokorov S.V. A Study of the Diagenesis of Organic Matter of Peat Using Rock Eval Pyrolysis. *Geokhimiya*. 2019;64(2):206–211. DOI: 10.31857/S0016-7525642206-211)