

## КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ УТВОРЕННЯ СІРКОВОДНЮ В ПРОЦЕСАХ ДІАГЕНЕЗУ ТА КАТАГЕНЕЗУ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

**Мирослава Яковенко**, канд. геол. наук, старший дослідник,  
старший науковий співробітник відділу геології нафти і газу  
[myroslavakoshil@ukr.net](mailto:myroslavakoshil@ukr.net)  
<https://orcid.org/0000-0001-8967-0489>  
Scopus Author ID: 59365262600

**Олександр Любчак**, канд. геол. наук, старший дослідник,  
старший науковий співробітник відділу проблем геотехнології горючих копалин  
[oleksandr.lyubchak@gmail.com](mailto:oleksandr.lyubchak@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0002-0700-6929>  
Scopus Author ID: 59495337800

**Юрій Хоха**, д-р геол. наук, старший дослідник,  
провідний науковий співробітник відділу геології нафти і газу  
[kho\\_ha\\_yury@ukr.net](mailto:kho_ha_yury@ukr.net)  
<https://orcid.org/0000-0002-8997-9766>  
Scopus Author ID: 58797479800

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України*  
вул. Наукова, 3А, м. Львів, Україна, 79060

У статті розглянуто проблему утворення сірководню з органічно зв'язаної сірки у викопній органічній речовині на стадіях діагенезу та катагенезу. Актуальність роботи зумовлена тим, що сірка, яка входить до складу гумінових кислот, керогену та інших геополімерних компонентів осадової органічної речовини, істотно впливає на напрями й температурні межі її перетворення, а також на генерацію газоподібних продуктів, склад бітумоїдів, нафти й асфальтенових фракцій. На підставі аналізу літературних даних показано, що в S-збагачених системах термічно нестійкі сульфідні, дисульфідні та полісульфідні фрагменти є важливим джерелом  $H_2S$ , тоді як у ході катагенетичної еволюції відбувається відносно збагачення органічної речовини термостійкішими тіофеновими структурами. З урахуванням цього запропоновано спрощену кінетичну модель гідролітичного утворення сірководню з лабільних сульфідних груп геополімерного матриксу за умов надлишку води, що відповідає наближенню псевдопершого порядку.

Модель описує двостадійне перетворення органічно зв'язаної сірки через проміжне утворення тіолових груп із подальшим формуванням сірководню. Для запропонованої схеми складено систему диференційних рівнянь і наведено її аналітичний розв'язок, який дає змогу простежити часову зміну кількостей сульфідної, тіолової та газоподібної сірчаних форм. Показано, що за умови тривалого перебігу процесу в обводнених породах кількість сульфідної сірки монотонно зменшується, тоді як вміст  $H_2S$  зростає до граничного значення, визначеного початковим розподілом сірки між компонентами схеми. Встановлено, що крива зміни вмісту тіолових груп може мати максимум, а час його досягнення контролюється співвідношенням констант швидкості окремих стадій, вмістом води та початковими кількостями реагуючих сірковмісних груп. Це дає змогу використовувати модель

для оцінки динаміки гідролітичної деструкції органічної речовини в інтервалі діагенезу – раннього катагенезу.

Обґрунтовано, що модель є першим наближенням і не враховує мікробіологічного сульфатредукування, радикальних і термолізних шляхів утворення  $H_2S$ , зворотних реакцій, мінерального зв'язування сірководню у форми  $FeS/FeS_2$ , вторинного включення сірки в органічний матрикс і масо-переносних обмежень. Попри це, вона є корисним інструментом для теоретичного опису одного з важливих механізмів геохімічної еволюції органічної сірки та може бути застосована для інтерпретації процесів осадконакопичення в закритих басейнах, а також для подальшої верифікації за даними гідропіролізу й природних рядів катагенетичної зрілості.

*Ключові слова:* органічно зв'язана сірка, сірководень, геополімерний матрикс, гідроліз сульфідних груп, кероген, діагенез, катагенез, кінетична модель, тіолові групи, органічна речовина.

DOI <https://doi.org/10.30970/min.76.08>

**Постановка проблеми.** Вивчення процесів розкладу сульфідних груп органічної речовини (ОР) під дією води (гідроліз) є важливим для нафтогазової геології, оскільки ці процеси мають прямий вплив на генерацію та склад вуглеводнів. Присутність сірки в органічному матеріалі – гумінових кислотах чи керогені (насамперед сірковмісний кероген типу II-S) значно знижує енергію активації та температурний поріг генерації вуглеводнів з органічної матриці. Наявність органічної сірки в ОР може сприяти вивільненню вуглеводнів на більш ранніх стадіях катагенезу, порівняно з матеріалом бідним на сірку. Процеси, пов'язані з сіркою, можуть впливати на кінцевий хімічний склад бітумів та нафти, зокрема на утворення смол та асфальтенів, що є важливим для оцінки якості сировини.

**Аналіз досліджень.** У межах останніх десятиліть накопичено переконливі докази, що в катагенезі значні кількості сірководню  $H_2S$  можуть генеруватися безпосередньо з органічно-зв'язаної сірки вихідного органічного матеріалу (кероген, гумінові кислоти тощо) через термічну деструкцію та внутрішньомолекулярну перебудову сірковмісних груп, передусім лабільних S–S і C–S зв'язків, аліфатичних сульфідів та тіоестерів, з подальшими реакціями перенесення водню та стабілізації матриці.

Найбільш продуктивними в контексті генерування органогенного  $H_2S$  виявляються S-збагачені системи, такі як кероген типу II-S чи S-rich тверді бітуми, де органічна сірка може становити до 10–12 мас.%, і значна її частина може вважатись термічно нестабільною через ланцюгові полісульфідні зв'язки. Для таких систем характерними є ранній термічний розрив слабких S–S/C–S зв'язків з виділенням  $H_2S$  (і подекуди елементарної сірки  $S^0$ ) та одночасна стабілізація залишкової органіки через формування більш стабільних C–S–C структур і ароматизацію/циклізацію до тіофенових структур [3; 4].

Ефект стабілізації геополімерів після відщеплення сірководню до тіофенових структур також досліджено термодинамічними методами в наших ранніх роботах [1; 2]. У зазначених працях показано, що як у керогені, так і в гумінових кислотах концентрація ароматичних, у тому числі тіофенових, груп контролюється температурою, яка закономірно зростає з глибиною, а їхній вміст підвищується зі збільшенням ступеня перетворення геополімеру.

У викопній органічній речовині сірка розподіляється між різними відновленими органосірчаними групами, але з ростом ступеня катагенетичної трансформації матеріалу дедалі більше зміщується в бік циклічних ароматичних структур. Для неокислених нафт, бітумів, асфальтенів і зрілих керогенів найтипівіша сірковмісна група – тіофенова сірка, а сульфідна/тіоферна зазвичай займає другу позицію. Меркаптани, дисульфідні та полісульфідні присутні, але частіше як лабільна, рання або проміжна частина сірковмісного пулу. Окиснені форми сірки – сульфоксиди, сульфони, сульфонати спостерігаються переважно в менш зрілому або більш окисненому матеріалі [1; 2; 4; 5; 7–9].

Отже, у геохімічній літературі для керогену, бітуму, асфальтенів і вугілля найчастіше за результатами аналітичних досліджень (хімічні методи, FT-IR, XANES/XPS і т.д.) розрізняють такі класи сірковмісних груп [10; 11]:

1) відновлені ациклічні форми – тіоли (меркаптани, R-SH), сульфідати/тіоефіри (R-S-R'), дисульфідати й полісульфідати (R-S-S-R', R-S<sub>n</sub>-R');

2) циклічні та ароматизовані форми – тіофени, бензотіофени, дибензотіофени, а також насичені циклічні сульфідати;

3) окиснені форми – сульфоксиди, сульфони, сульфонати/сульфокислоти.

Для важких нафт, асфальтенів і бітумів література подає досить узгоджену інформацію: в структурі цих класів сполук переважають тіофени і сульфідати, а серед окиснених форм найчастіше головною є сульфоксидна. У роботах із використанням методики XANES для вивчення асфальтенів зазначено, що в усіх проаналізованих асфальтенах домінують сульфідати та тіофени, а серед окиснених форм – сульфоксиди. Для бітумів із незрілих порід сульфоксид може бути дуже помітним, але після керованого піролізу частка тіофенової сірки систематично зростає й стає домінантною [5].

Водночас для керогену важливий не стільки пропорційний вміст груп як такий, скільки його еволюція. S-XANES для керогену типу II показав, що аліфатичні сірчані форми втрачаються рано, а за вищої зрілості відбувається відносно зростання тіофенової сірки порівняно з ароматичним сульфідом. Тобто в ході катагенезу нециклічні форми зменшуються, а тіофенова сірка систематично збільшує свій внесок у загальну масу органічної сірки. Це добре узгоджується і з оглядовими роботами: лабільні C-S і S-S мотиви з часом зникають, а більш термостійкі тіофенові структури накопичуються [9; 4; 8].

Меркаптани й дисульфідати не варто вважати головною формою сірки в геополімерах на середніх та пізніх стадіях катагенезу. Вони хімічно більш рухливі й термічно менш стійкі. У роботах з вугілля й методами температурно-програмованого піролізу саме дисульфідати, меркаптани, арилтіоли, аліфатичні сульфідати реагують за нижчих температур, тоді як тіофени – найстійкіші. Це означає, що меркаптано- та дисульфідато-подібна сірка важлива на ранніх стадіях катагенезу і як джерело подальших перетворень [6; 8].

У вугіллі розподіл форм сильно залежить від рангу, історії окиснення і методу аналізу. У великому огляді по лігнітах різні методи дали від 33–48% тіофенової та 52–67% нетіофенової сірки за XPS/XANES суміщеної з піролізом, але інші методи для того ж лігніту дали 64–75% тіофенової. Це дуже наочно показує: точна частка окремих груп методозалежна, але не скасовує загального висновку, що саме тіофенова vs нетіофенова – головна вісь поділу [6].

Для конкретних вугільних зразків ця методика дала, наприклад, близько 58% тіофенової сірки в Harworth coal, близько 84% у Silverdale coal, а в Prince of Wales coal – приблизно 50% тіофенової і 50% нетіофенової, причому найбільша нетіофенова група там – аліциклічні сульфідати (~25%), а прості тіофени дають ~23%. Тобто навіть у межах вугілля немає однакової картини, але з підвищенням рангу та ароматизації тіофенова форма загалом збільшує свою присутність [6; 11].

Робота [11] з вивчення сірковмісних груп у вугіллі методом XPS показала, що серед органічних форм найбільші частки часто мають сульфідати, тіофени і сульфонати, в меншій мірі – сульфони і сульфоксиди. У частини зразків головною органічною формою була тіофенова сірка, але в окремих низькосіричистих та водночас низькорангових зразках відносно великою ставала сульфонатна або сульфідна частка. Це ще раз підкреслює спостереження, що для малозрілих, кисневмісних і поверхнево окиснених матеріалів окиснені форми можуть бути помітними.

Загалом висновок можна сформулювати так:

– Органічний матеріал на початку катагенетичного шляху характеризується розподілом сірки у вигляді суміші сульфідів/тіоєфірів, полісульфідних або дисульфідних містків, частини тіофенів; окиснені форми можливі, особливо в бітумі й низькоранговому вугіллі.

– У геополімерах на середніх стадіях катагенезу переважає тіофенова сірка, сульфідна лишається другою за важливістю; меркаптано-дисульфідна частина вже не становить значної частки.

– Для середньо- і високорангового вугілля головна форма сірки – тіофенова, хоча частка нетіофенової може бути значною, що значно залежить від конкретного вугілля та методу аналізу.

**Мета статті** – розробити спрощену кінетичну модель генерування сірководню під час гідролізу сульфідних груп геополімерного матриксу органічної речовини на стадіях діагенезу та раннього катагенезу, одержати її аналітичний розв'язок і визначити основні чинники, що контролюють динаміку накопичення  $H_2S$  та проміжних тіолових груп за умов надлишку води. Нами не враховуються такі шляхи генерування сірководню, як радикальні та термолізні шляхи. Таке спрощення спричинено наявністю значного масиву експериментальних досліджень, прийнято з метою побудови моделі першого наближення та для виділення внеску саме гідролітичного механізму.

**Виклад основного матеріалу.** Одним з газів, які утворюються в процесі перетворення природних органічних речовин є сірководень. Будемо вважати, що перетворення відбувалися без участі мікроорганізмів за наступною схемою в якій позначення  $SH_2$  еквівалентне сірководню  $H_2S$ :



де квадратними дужками позначено кількість речовини відповідної сірковмісної групи або сполуки. Таке умовне позначення використане нижче за текстом. Константи швидкості першої та другої реакції процесу (1) оцінюються значеннями  $10^{-10}$  та  $10^{-15}$  (1/с) відповідно, а напівперіод процесу складає від сотень до десятків мільйонів років. З огляду на це перетворення (1) не використовується в технологічних процесах, але може бути застосованим для аналізу процесів перерозподілу форм знаходження сірки протягом геологічних часових періодів. Сірковмісні групи, що входять до схеми (1) належать тільки до органічної речовини, а саму схему будемо використовувати для визначення кількості виділення сірководню в процесах діагенезу та катагенезу.

Схема (1) описує процес гідролізу сульфідної групи, який складається з двох стадій за умови надлишку води (це твердження аналогічне тому, що ми приймаємо псевдоперший порядок реакції) або її постійного припливу до газогенеруючої системи. Цей лімітуючий фактор обмежує використання (1) аналізом перетворення в часі природної органічної речовини стадією діагенезу та раннього катагенезу, позаяк на стадії пізнього катагенезу відбувається ущільнення та значне зневоднення порід. На розвиток реакцій (1) впливатиме висока мінералізація води та значне відхилення значення рН від нейтрального. Зокрема присутність у воді катіонів перехідних металів у вищих ступенях окислення теоретично може призвести до утворення дисульфідної (у т.ч. піритної) сірки. Найбільш сприятливими для гідролізу є лужні гідрокарбонатні води. Водночас сульфатна мінералізація є малосприятливою для генерування сірководню внаслідок проходження реакції диспропорціонування сірки.

Скориставшись схемою (1) будемо наступну систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{d[-S-]}{dt} = -k_1[-S-][H_2O]$$

$$\frac{d[SH_2]}{dt} = k_2[-SH][H_2O]$$

$$[-SH] = [-SH]_0 + [-S-] - [SH_2] \quad (2),$$

де  $k_1, k_2$  (1/моль × с) – константи швидкості першої та другої стадій гідролізу відповідно, а нижній символ "0", як і в наступному тексті, позначатиме кількість відповідної речовини в початковий момент часу ( $t=0$ ). Розв'язок системи рівнянь (2) має наступний вигляд:

$$[-S-] = [-S-]_0 e^{-k_1[H_2O]t}$$

$$[-SH] = [-SH]_0 Y_1 - [-S-]_0 Y_2 \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

$$[SH_2] = [SH_2]_0 + ([-S-]_0 + [-SH]_0) Y_1 + [-S-]_0 Y_2 \frac{k_2}{k_2 - k_1} \quad (3),$$

де безрозмірні функції часу  $Y_1, Y_2$  визначаються так

$$Y_1 = 1 - e^{-k_2[H_2O]t}$$

$$Y_2 = e^{-k_2[H_2O]t} - e^{-k_1[H_2O]t}.$$

Перше рівняння системи (3) показує, що з плином часу ( $t \rightarrow \infty$ ) в обводнених породах сульфідна сірка викопної органічної речовини повністю гідролізується. В той самий час кількість сірководню монотонно збільшується та прямує до значення, яке визначається сумою початкових кількостей компонентів схеми (1). Для умови  $t \rightarrow \infty$  перерозподіл сірки між компонентами схеми (1) ілюструється наступним рисунком:

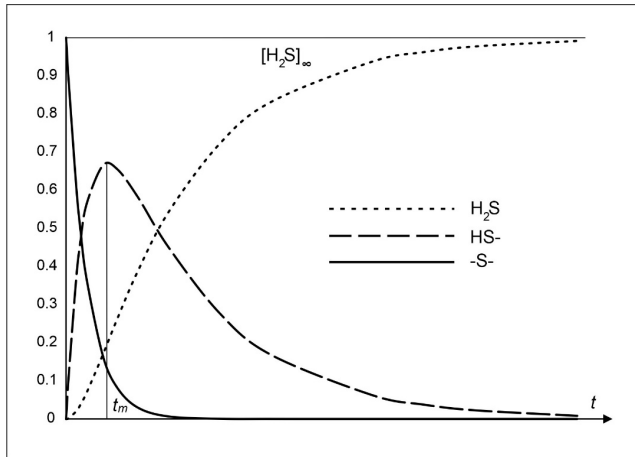


Рис. 1. Перерозподіл сірки між компонентами схеми (1) за умови  $t \rightarrow \infty$

В залежності від початкових умов функція, яка визначає зміну в часі кількості тіолових груп, може мати максимум у точці  $t_m$ , що визначається за формулою:

$$t_m = \frac{1}{(k_2 - k_1)[H_2O]} \left[ \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) + \ln \left( 1 + \left( \frac{k_2}{k_1} - 1 \right) \frac{[-SH]_0}{[-S-]_0} \right) \right].$$

Врахувавши значення констант швидкостей реакцій  $k_1$ ,  $k_2$  і прийнявши середнє значення відношення кількостей сульфідної до тіолової групи рівне семи (за усередненими літературними даними) отримуємо наступний вираз для оцінки  $t_m$  вираженого в роках:

$$t_m = 4300 \frac{[-SH]_0}{[H_2O]}$$

З отриманого виразу випливає, що час  $t_m$  прямо пропорційний кількості сірковмісних груп та зворотно пропорційний кількості води. Останню формулу можна використовувати для оцінки динаміки розкладу органічної речовини на стадіях діагенез – початковий катагенез. Враховуючи вищенаведені умови, модель має адекватно описувати виділення сірководню в процесі осадконагромадження в закритих басейнах. Водночас, слід врахувати обмеження цієї моделі: постійну температуру, сталу активність води, відсутність впливу мікроорганізмів, відсутність зворотних реакцій, відсутність зв'язування сірководню у сполуки заліза FeS/FeS<sub>2</sub>, відсутність масопереносу, відсутність вторинного включення сірки в органічну матрицю.

Швидкість реакції гідролізу розглянутих функціональних груп у процесах діагенезу та катагенезу надзвичайно мала, а значить час лабораторного експерименту непомірно великий. Проте значення констант швидкості реакцій (1) можна встановити знаючи кути нахилу аналітичних кривих (3) до прямої абсцис у початковий момент часу. При цьому в початковий момент часу сума кутових коефіцієнтів дотичних до кінетичних кривих  $[-S-]$  та  $[SH_2]$  дорівнює кутовому коефіцієнту кривої  $[-SH]$ . Практичні розрахунки кількостей сірковмісних груп доцільно проводити у вигляді відношення до загальної органічної сірки.

#### **Висновки та перспективи подальшого дослідження.**

1. Органічно зв'язана сірка у викопній органічній речовині може бути джерелом сірководню у ході термічної еволюції осадового органічного матеріалу, особливо в S-збагачених системах.

2. Запропонована схема є спрощеною кінетичною моделлю, що описує внесок лабільних сульфідних форм органічної сірки за умов надлишку води на стадіях діагенезу – раннього катагенезу.

3. Модель показує, що проміжне накопичення тіолових груп і час досягнення їх максимуму визначаються співвідношенням швидкостей двох стадій та ефективною концентрацією води.

4. Модель не враховує мінеральне зв'язування сірководню, вторинне включення сірки в органічну матрицю, зворотні реакції та масопереносні обмеження, тому її слід розглядати як перший наближений опис.

5. Подальші дослідження мають бути спрямовані на оцінку параметрів Арреніуса та верифікацію моделі за даними експериментального гідролізу і природних рядів катагенетичної зрілості.

#### **СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Хоха Ю., Любчак О., Яковенко М. Вплив температурного режиму на газогенераційний потенціал гумінових кислот органічної речовини. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2018. № 3–4 (176–177). С. 49–62. URL: <https://ggcmjournal.org.ua/uk/вплив-температурного-режиму-на-газог/>
2. Хоха Ю., Любчак О., Яковенко М. Термодинаміка трансформації керогену II типу. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2019. № 3. С. 25–40. DOI: <https://doi.org/10.15407/ggcm2019.03.025>
3. Aizenshtat Z., Amrani A. Significance of  $\delta^{34}S$  and evaluation of its imprint on sedimentary sulfur rich organic matter II: Thermal changes of kerogens type II-S catagenetic stage

- controlled mechanisms. A study and conceptual overview. *Geochemical Society Special Publications*. 2004. Vol. 9. P. 35–50. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1873-9881\(04\)80005-1](https://doi.org/10.1016/S1873-9881(04)80005-1)
4. Amrani A. Organosulfur compounds: Molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2014. Vol. 42. P. 733–768. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-124126>
  5. Bolin T. B., Birdwell J. E., Lewan M. D., Hill R. J., Grayson M. B., Mitra-Kirtley S., Bake K. D., Craddock P. R., Abdallah W., Pomerantz A. E. Sulfur species in source rock bitumen before and after hydrous pyrolysis determined by X-ray absorption near-edge structure. *Energy & Fuels*. 2016. Vol. 30, No. 8. P. 6264–6270. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00744>
  6. Ghauri M., Shahzad K., Khurram M. S., Jaffery M. H., Ali N., Khan W. A., Cliffe K. R. Development of a Temperature Programmed Identification Technique to Characterize the Organic Sulphur Functional Groups in Coal. *Energies*. 2017. Vol. 10, No. 6. Art. 782. DOI: <https://doi.org/10.3390/en10060782>
  7. Kasrai, M., Bancroft, G. M., Brunner, R. W., Jonasson, R. G., Brown, J. R., Tan, K. H., & Feng, X. Sulphur speciation in bitumens and asphaltenes by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. Vol. 58, No. 13. P. 2865–2872. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90120-1)
  8. Kelemen S. R., Sansone M., Walters C. C., Kwiatak P. J., Bolin T. B. Thermal transformations of organic and inorganic sulfur in Type II kerogen quantified by S-XANES. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. Vol. 83. P. 61–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.015>
  9. Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: state of the art and future research. *Organic Geochemistry*. 1990. Vol. 16, No. 4–6. P. 1077–1101. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90145-P](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90145-P)
  10. Waldo G. S., Carlson R. M., Moldowan J. M., Peters K. E., Penner-Hahn J. E. Sulfur speciation in heavy petroleum: Information from X-ray absorption near-edge structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. Vol. 55, No. 3. P. 801–814. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90343-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90343-4)
  11. Zhang L., Li Z., Yang Y., Zhou Y., Li J., Si L., Kong B. Research on the composition and distribution of organic sulfur in coal. *Molecules*. 2016. Vol. 21, No. 5. Art. 630. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules21050630>

## REFERENCES

1. Khokha, Yu., Liubchak, O., & Yakovenko, M. (2018). Vplyv temperaturnoho rezhymu na hazoheneratsiyni potentsial huminovykh kyslot orhanichnoi rechovyny [Influence of the temperature regime on the gas-generation potential of humic acids of organic matter]. *Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, 3–4 (176–177), 49–62. Retrieved from: <https://ggcmjournal.org.ua/uk/вплив-температурного-режиму-на-газог/>
2. Khokha, Yu., Liubchak, O., & Yakovenko, M. (2019). Termodynamika transformatsii kerohenu II typu [Thermodynamics of type II kerogen transformation]. *Geology and Geochemistry of Combustible Minerals*, 3 (180), 25–40. <https://doi.org/10.15407/ggcm2019.03.025>
3. Aizenshtat, Z., & Amrani, A. (2004). Significance of  $\delta^{34}\text{S}$  and evaluation of its imprint on sedimentary sulfur rich organic matter II: Thermal changes of kerogens type II-S catagenetic stage controlled mechanisms. A study and conceptual overview. *The Geochemical Society Special Publications*, 9, 35–50. [https://doi.org/10.1016/S1873-9881\(04\)80005-1](https://doi.org/10.1016/S1873-9881(04)80005-1)
4. Amrani, A. (2014). Organosulfur compounds: Molecular and isotopic evolution from biota to oil and gas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42, 733–768. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-124126>

5. Bolin, T. B., Birdwell, J. E., Lewan, M. D., Hill, R. J., Grayson, M. B., Mitra-Kirtley, S., Bake, K. D., Craddock, P. R., Abdallah, W., & Pomerantz, A. E. (2016). Sulfur species in source rock bitumen before and after hydrous pyrolysis determined by X-ray absorption near-edge structure. *Energy & Fuels*, 30(8), 6264–6270. 10.1021/acs.energyfuels.6b00744
6. Ghauri, M., Shahzad, K., Khurram, M. S., Jaffery, M. H., Ali, N., Khan, W. A., & Cliffe, K. R. (2017). Development of a Temperature Programmed Identification Technique to Characterize the Organic Sulphur Functional Groups in Coal. *Energies*, 10(6), 782. <https://doi.org/10.3390/en10060782>
7. Kasrai, M., Bancroft, G. M., Brunner, R. W., Jonasson, R. G., Brown, J. R., Tan, K. H., & Feng, X. (1994). Sulphur speciation in bitumens and asphaltenes by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(13), 2865–2872. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90120-1)
8. Kelemen, S. R., Sansone, M., Walters, C. C., Kwiatak, P. J., & Bolin, T. (2012). Thermal transformations of organic and inorganic sulfur in Type II kerogen quantified by S-XANES. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83, 61–78. 10.1016/j.gca.2011.12.015
9. Sinninghe Damsté, J. S. S., & de Leeuw, J. W. (1990). Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: state of the art and future research. *Organic Geochemistry*, 16(4-6), 1077–1101. 10.1016/0146-6380(90)90145-P
10. Waldo, G. S., Carlson, R. M., Moldowan, J. M., Peters, K. E., & Penner-Hahn, J. E. (1991). Sulfur speciation in heavy petroleum: Information from X-ray absorption near-edge structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(3), 801–814. 10.1016/0016-7037(91)90343-4
11. Zhang, L., Li, Z., Yang, Y., Zhou, Y., Li, J., Si, L., & Kong, B. (2016). Research on the composition and distribution of organic sulfur in coal. *Molecules*, 21(5), 630. <https://doi.org/10.3390/molecules21050630>

## KINETIC MODEL OF HYDROGEN SULFIDE GENERATION DURING DIAGENESIS AND CATAGENESIS OF ORGANIC MATTER

**Myroslava Yakovenko, Oleksandr Liubchak, Yurii Khokha**

*myroslavakoshil@ukr.net; oleksandr.lyubchak@gmail.com; khoha\_yury@ukr.net*

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine  
3a Naukova St., Lviv, Ukraine, 79060*

The paper addresses the problem of hydrogen sulfide generation from organically bound sulfur in fossil organic matter during diagenesis and catagenesis. The relevance of the study is determined by the fact that sulfur incorporated into humic acids, kerogen and other geopolymeric components of sedimentary organic matter substantially affects the pathways and temperature limits of its transformation, as well as the generation of gaseous products, the composition of bitumoids, oils and asphaltene fractions. A review of published data shows that in sulfur-enriched systems thermally unstable sulfide, disulfide and polysulfide fragments are important precursors of H<sub>2</sub>S, whereas catagenetic evolution is accompanied by the relative enrichment of organic matter in more thermally stable thiophenic structures. These regularities are characteristic not only of sulfur-rich kerogen and solid bitumens, but also of coal-bearing organic matter in which the proportion of thiophenic and non-thiophenic sulfur changes systematically with increasing maturity.

Taking these features into account, a simplified kinetic model of hydrogen sulfide generation during the hydrolysis of labile sulfide groups in a geopolymeric organic matrix under water excess is proposed. This assumption corresponds to a pseudo-first-order approximation and makes it possible to consider the contribution of one specific mechanism of sulfur transformation separately from radical, thermolytic

and microbial pathways. The model describes a two-stage conversion of organically bound sulfur through the intermediate formation of thiol groups followed by  $H_2S$  generation. A system of differential equations is derived for the proposed reaction scheme, and its analytical solution is obtained. The solution makes it possible to trace the temporal evolution of sulfide sulfur, thiol sulfur and gaseous hydrogen sulfide, as well as to evaluate the limiting redistribution of sulfur among the components of the system.

It is shown that, over sufficiently long time intervals in water-saturated rocks, the amount of sulfide sulfur decreases monotonically, whereas the amount of hydrogen sulfide increases toward a limiting value controlled by the initial sulfur distribution. The model also predicts that the concentration of intermediate thiol groups may pass through a maximum, and the time required to reach this maximum depends on the ratio of the rate constants of the two stages, the effective water content and the initial abundance of reactive sulfur-bearing groups. Thus, the model can be used for assessing the dynamics of hydrolytic destruction of fossil organic matter during diagenesis and early catagenesis, including peat-forming, coal-bearing and other carbonaceous sedimentary systems.

The proposed scheme is regarded as a first approximation. It does not take into account microbial sulfate reduction, radical and thermolytic pathways of  $H_2S$  generation, reverse reactions, mineral trapping of hydrogen sulfide into  $FeS/FeS_2$ , secondary incorporation of sulfur into the organic matrix, or mass-transfer limitations. Nevertheless, it provides a useful theoretical framework for describing one of the important mechanisms of sulfur evolution in fossil organic matter and may be applied in further studies aimed at estimating Arrhenius parameters and validating the model by hydrolysis experiments and natural maturity series.

*Key words:* organically bound sulfur, hydrogen sulfide, fossil organic matter, kerogen, peat, coal, hydrolysis of sulfide groups, diagenesis, early catagenesis, kinetic model, thiol groups.



Стаття поширюється на умовах ліцензії відкритого доступу CC BY 4.0

*Дата першого надходження статті до видання: 25.03.2026*  
*Дата прийняття статті до друку після рецензування: 27.04.2026*  
*Дата публікації (оприлюднення) статті: 29.05.2026*