

И. Р. КЛЕСМЕНТ, К. Э. УРОВ

ПРИРОДА СЕРЫ В ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ

В СССР в промышленных масштабах, кроме прибалтийских горючих сланцев, перерабатываются кашпирские — сланцы Волжского сланцевого бассейна, территориально самого крупного в европейской части СССР. Как и сланцы значительной части других месторождений СССР, они генетически связаны с осадочными отложениями верхней юры и характеризуются высоким содержанием серы (6—12%) в органическом веществе (ОВ). Использование этих сланцев в качестве топлива невозможно без их обессеривания. Разработка способов обессеривания требует знания форм серы в сланцах, а характер сернистых структур сланцев непосредственно связан с их генезисом. Следовательно, вопросы генезиса серы в горючих сланцах и их обессеривания не могут решаться изолированно.

В недалеком еще прошлом [1] было высказано мнение, что органическая сера в углях и других каустобиолитах берет начало от исходной биопродукции. Но сера встречается в живых организмах как составная часть белков только в небольшом количестве (0,1—0,2%) [2], а кроме того, основная ее часть выделяется из ОВ уже на первых стадиях седиментации. Сейчас общее мнение исследователей таково: преобладающая часть серы в фосильном ОВ имеет вторичное происхождение, она образуется в результате восстановления сульфатов в анаэробных условиях; основную роль в этом процессе играют бактерии типа *Desulfovibrio desulfuricans*.

По содержанию общей серы горючие сланцы разделяются на три группы: малосернистые — до 2%, сернистые — 2—4% и высокосернистые — свыше 4% [3]. В нефтях серы обычно меньше 2%, а нефти, содержащие более 2% серы, уже считаются высокосернистыми.

Как известно, нефти и fossilized ОВ сапропелевого, аквагенного типа (в том числе и горючие сланцы) генетически связаны — в природе нефть образуется из сапропелевого ОВ под влиянием повышенной температуры (55—190°C). Подобный процесс (искусственный катагенез) осуществляется и в промышленных установках полукоксования горючих сланцев, но для уменьшения его продолжительности — при температурах 400—500°C. Гетероатомные структуры термически нестабильны, и значительная часть гетероатомов выделяется в виде H_2S , NH_3 и H_2O , поэтому по содержанию S, N и O сланцевые смолы более близки к нефти, чем к исходному ОВ.

В твердых топливах сера находится в сульфатной форме (обычно менее 0,1%), а также в виде органической и сульфидной серы в разных соотношениях. Большие колебания содержания серы и соотношения ее отдельных форм показывают, что процесс осернения сланцев зависит от многих факторов.

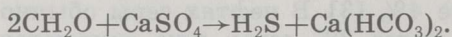
Хотя вопросы осернения керогенов в литературе почти не обсуждались, можно предположить, что характер этих процессов в общих чертах такой же, как и при осернении других каустобиолитов — гумитов и нефтей. Осернение каменных углей (среднее содержание се-

ры — 1,5—2%) рассматривалось в целом ряде работ, например [4—10]. С нефтями дело обстоит сложнее: сера могла включиться в материнское ОВ, образующее нефть, уже в ходе диагенетических процессов (при литификации при температуре не выше 55°C), и в этом случае при катагенезе образовалась уже сернистая нефть. Однако большинство исследователей [11—14] предполагает, что осернение нефти происходило только после того, как нефть мигрировала в природный резервуар.

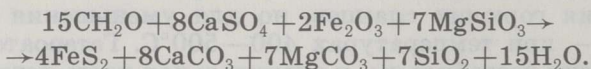
Восстановление сульфата, образование пирита и осернение керогена

Химический состав фоссилизированного ОВ зависит главным образом от состава исходного биологического материала, которым в случае горючих сланцев являются водоросли (синезеленые, бурые, диатомовые), состоящие в основной массе из углеводов и белков. Отмершее ОВ подвергается в верхних слоях воды переработке и минерализации аэробными бактериями, которые в первую очередь расходуют самые реакционноспособные соединения, содержащие много функциональных групп, т. е. углеводы и белки. Стадии фоссилизации в анаэробных условиях в иловой фазе достигает в среднем 2% водорослевого вещества, состоящего уже из самых стабильных его составляющих — липидов. Дальнейший диагенез и литификация ОВ в анаэробных условиях в настоящее время относительно хорошо изучены, этим занимаются многие учреждения гидрогеологического и микробиологического профиля.

Мы, как и большинство других исследователей, предполагаем, что сернистые структуры ОВ горючих сланцев, а также присутствующие в сланцах аутигенные пириты образовались в результате микробиологического восстановления сульфатов. Сульфатвосстанавливающие бактерии являются строго анаэробными. Чтобы получить энергию для жизнедеятельности, они окисляют ОВ седиментов, используя в качестве окислителя кислород сульфатов. Сера сульфатов восстанавливается до сероводорода, при наличии соединений железа образуется пирит. Если железа нет, сероводород атакует ОВ и переходит в его структуру. В упрощенном виде этот процесс можно описать так:



В действительности он гораздо сложнее. Помимо сероводорода образуются другие соединения серы, в том числе и элементная сера; восстанавливается трехвалентное железо; в процессе могут участвовать и другие компоненты минерального вещества [15]. Частично эту сложную реакцию описывает комплексное уравнение [15]



В этой реакции восстановления—окисления участвуют углерод, сера и железо, глубина ее зависит от фациальных условий и количества присутствующих соединений железа. Для протекания реакции восстановления сульфатов требуется наличие сульфатов (гипса, ангидрита) и отсутствие свободного кислорода. Если присутствует железо, образуется его моносulfид, а затем уже пирит ($\text{FeS} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}_2$). Можно предположить, что при хорошем контакте между соединениями железа и сероводородом осернение ОВ не начнется до тех пор, пока не будет пиритизировано все железо. Для пиритизации необходимы наличие железа и определенные pH и Eh. В морской воде сульфатов достаточно, но железа очень мало ($\text{S} = 885$, $\text{Fe} = 0,01$ мг/л) [16]. Же-

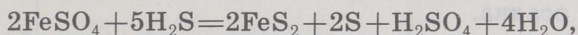
железо может присутствовать в ионной форме только в сравнительно кислой воде, так как его гидроокиси начинают выпадать в осадок: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при pH 5,5 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при pH 2,5—4,5 [17]. Следовательно, в морской воде железо могло бы мигрировать только в двухвалентной форме, но в нормальной аэрированной воде оно окисляется до трехвалентного состояния и выпадает в осадок.

И все-таки водная миграция железа существует — А. З. Юровский [4] в своих работах по сере в каменных углях отмечает, что для образования пирита нужен приток пресной воды, в котором имеет место механическая миграция тонкодисперсных седиментов. Глинистые фракции почв и пород по сравнению с песчаными и карбонатными содержат больше железа. Эти глины легко образуют коллоиды; предполагается, что в реках железо мигрирует в основном во взвешенном состоянии — в виде коллоидной мути гидроокислов и глинистых минералов [18]. После попадания в море эти коллоиды разрушаются уже в прибрежном районе, и взвесь оседает.

Далее, для жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий и дальнейшего образования пирита нужны определенные условия: сульфаты восстанавливаются при $E_h -200 \dots -400$ мВ [18], в кислой среде (pH < 5) деятельность бактерий *Desulfovibrio* прекращается [5]. Для образования пирита нужна слабокислая среда с pH около 6,5 [17, 18], в слабощелочной среде образования пирита уже не происходит. В определенном интервале (pH 6—7) оба процесса — восстановление сульфатов и пиритизация — могут протекать параллельно. Рассматриваемые процессы проходят в иловой фазе, в замкнутом объеме, где продвижение воды и газов затруднено, поэтому условия могут там сильно отличаться от имеющих место в вышележащей водной среде.

С восстановлением сульфатов связан и процесс генерации основной части органической серы керогенов, при этом вероятными непосредственными агентами осернения являются элементарная сера и сероводород.

Исходя из образования пирита по уравнению

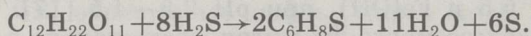


В. С. Каминский с соавторами [6] считают выделяющуюся при этом элементарную серу источником вторичной органической серы каменных углей. Наряду с указанной реакцией, свободная сера образуется также при окислении сероводорода молекулярным кислородом и под действием *Thiobacillus thioparus* на тиосульфат [19] — промежуточный продукт окисления сульфидов. (Известно, что сульфиды, содержащиеся в твердом остатке переработки кукуерсита на установке с твердым теплоносителем, в пульпе со сточными водами при контакте с кислородом воздуха быстро окисляются с образованием тиосульфат-иона.) Элементарная сера может также образоваться в результате чисто химической реакции при действии кислых растворов на тиосульфаты [20].

Действительно, свободная сера обнаружена в небольших количествах и в каменных углях [21], и в горючих сланцах [22, 23], и в озерном иле [24]. Известно, что при взаимодействии органических соединений [25], в том числе нефти [14, 26], керогенов [22] и гуминовых кислот [27], с элементарной серой последняя часто внедряется в ОВ, чему в большинстве случаев сопутствует выделение сероводорода, т. е. имеет место дегидрирование субстрата.

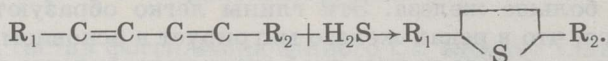
По-видимому, осернение осадочного ОВ может также происходить при непосредственном воздействии сероводорода, минуя промежуточную стадию свободной серы [28, 29]. Известно [30], что при нагреве

сахарозы и сероводорода под давлением при 100—200°C образуется 2,5-диметилтиофен с высоким выходом:



Причем именно тиофены представляют собой наиболее распространенный тип сернистых соединений в сланцевых смолах; вероятно, тиофеновые и тиофановые циклы являются также основными серосодержащими структурами в ОВ горючих сланцев.

Можно полагать, что с сероводородом взаимодействуют и соединения с сопряженными двойными связями, например, весьма распространенные в природе полиненасыщенные жирные кислоты:



Образующиеся тиофановые циклы могут в дальнейшем легко дегидрироваться в тиофеновые.

В результате удаления серы из продукта реакции должна восстанавливаться исходная алифатическая структура. Действительно, при гидрогенизации сернистых структур чаганского сланца образуются в основном *n*-алканы [31]. С другой стороны, боковые цепи в образующемся при реакции сероводорода с полиеновыми соединениями серосодержащем цикле находятся в 2,5-положениях, а основными серосодержащими продуктами окисления кашпирского сланца были тиофен-2,3-дикарбоновая и тиофен-3-монокарбоновая кислоты [32], что противоречит высказанному предположению.

Мы считаем, что в природе возможны оба пути включения серы в осадочное ОВ. В крайне сложных по составу керогенах, изобилующих различными функциональными группами, очевидно, имеются как структуры, реагирующие с элементной серой, так и группировки, способные вступать в реакцию с сероводородом. И в том, и в другом случае вопрос прежде всего в наличии достаточного количества сероводорода.

Вероятно, что немаловажное значение при этом имеет состав минеральной части осадка.

Геологи-нефтяники уже давно отметили влияние карбонатов на процесс включения серы в нефть: если нефть находится в карбонатном коллекторе, то в результате гипергенных процессов окисления и сульфатвосстановления имеет место осернение нефти, а в обогащенных глинистыми минералами коллекторах этого не наблюдается [12—14]. Показано [13, 33], что карбонатные породы являются катализаторами осернения нефти: если при нагревании бензина и серы до 175°C сероводород появляется через 160 мин, то при добавлении известняка — через 35 мин. Установлено также: в терригенно-карбонатных коллекторах естественная очистка природных газов от сероводорода протекает быстрее, чем в коллекторах с чисто карбонатными породами [34], что авторы связывают с различным доступом сероводорода к природным абсорбентам.

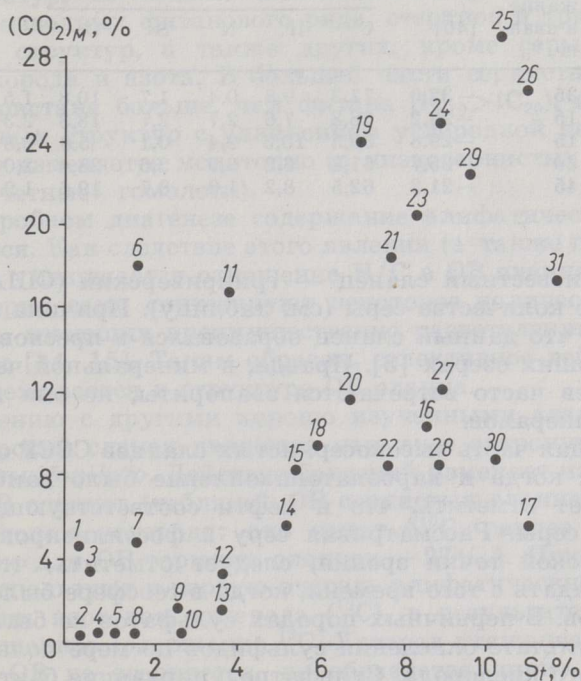
При более подробном рассмотрении вопроса напрашивается вывод, что причина заключается в более низком содержании железа в карбонатах по сравнению с глинами. Известно [16], что глинистые горные породы содержат 6,5% ($Fe_2O_3 + FeO$), карбонатные — только 0,5%, а пелагические осадки, в которых протекают диагенетические процессы, — соответственно 9,0 и 3,0%.

Основываясь на представленных данных, можно выдвинуть тезис: если минеральное вещество горючего сланца карбонатное, то ОВ содержит много серы, если сланцы глинистые, то сера, находящаяся в них, преимущественно пиритная. Выше было высказано предполо-

жение о том, что в больших бассейнах сланцеобразования приносное железо оседает уже на окраинах бассейна. Отсюда вывод: в средней части сланцевого бассейна ОВ содержит больше серы, чем на периферии. Так как экспериментального материала по второму выводу недостаточно, этот вопрос в настоящей работе более детально не обсуждается.

Содержание железа рассматривается как фактор, лимитирующий количество органической серы, и для каменных углей [35]. Г. М. Парпарова показала [36], что осерненность рассеянного осадочного ОВ обратно пропорциональна содержанию пирита в породе.

С обсуждаемым явлением непосредственно связано содержание в сланцах органической и пиритной серы, двух- и трехвалентного железа и карбонатов. При анализе сланцев все эти составляющие определяются редко, поэтому в данной работе представлена связь между содержаниями серы в ОВ и минеральной углекислоты в сланцах. Второй показатель косвенно отражает содержание карбонатов. Эта зависимость графически изображена на рисунке. Хотя рассеивание данных довольно большое, примерно в 70% случаев наблюдается корреляция. При рассмотрении рисунка сразу возникает вопрос: почему в ОВ прибалтийского кукуерсита мало серы, хотя его минеральное вещество карбонатное?



Зависимость содержания серы в ОВ сланца от содержания минеральной углекислоты в сланце. Числа обозначают месторождения горючих сланцев или сланцы: 1 — Грин-Ривер (США), 2 — Кендерлыкское (аналитические данные по [37]), 3 — Ирати (Бразилия), 4 — Туапсинское, 5 — Болтышское, 6 — кукуерсит, 7 — Байсунское, 8 — Новодмитровское, 9 — менилитовый, 10 — диктионемовый, 11 — любанский, 12 — туровские, 13 — Фушунь (КНР), 14 — Байсун [38], 15—17 — Черный Затон I, II и III, 18 — ухтинский, 19 — Оленек, 20 — Сысольское, 21 — Перелюб-Благодатовское, 22 — Общий Сырт [3], 23 — Чаганское, 24—26 — Ярмук (Сирия), 27 — перелюбский, 28—31 — кашпирский I, II, III и IV

По мнению С. С. Баукова [39] и других исследователей, кукерсит является редким горючим сланцем: начальная стадия его диагенеза в иловой фазе проходила в окислительных условиях. При наличии кислорода сульфаты, конечно, не восстановились. Более сложный вопрос генезиса кукерсита состоит в том, что он содержит довольно много пиритной серы (таблица), при этом ее содержание весьма постоянно (в среднем 1,5% на сланец). По исследованиям С. С. Баукова [39, 41], именно это постоянство доказывает, что пирит с ОВ сланца генетической связи не имеет, так как концентрация ОВ в кукерсите изменяется в довольно широких пределах. В большинстве случаев пирит находится в органических детритовых остатках и не связан с аморфным керогеном.

Химический состав органической и минеральной части горючих сланцев

Горючий сланец	Органическое вещество						Содержание в минеральном веществе, %		
	Содержание в сланце, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ [40]	Элементный состав, %					$S_{\text{пир}}$	$(\text{CO}_2)_M$
			C	H	N	S	O		
Кукерсит	35	-32,0	77,3	9,8	0,4	1,7	10,8	1,5	18,0
Диктионемовый	15	-29,2	68,8	7,6	2,7	2,7	18,3	2,3	0,4
Гринриверский	15	-29,8	80,5	10,3	2,4	0,1	5,8	0,8	4,9
Менилитовый	20	-25,7	61,8	6,2	2,0	2,6	28,4	2,0	0,5
Чаганский	45	-21,2	62,5	8,2	1,0	8,7	19,6	1,9	7,6

Другой общеизвестный сланец — гринриверский (США) — содержит ничтожное количество серы (см. таблицу). Причина этого, по-видимому, в том, что данный сланец образовался в пресноводных условиях — в больших озерах [3]. Правда, в минеральной части гринриверских сланцев часто встречаются эвапориты, но они не содержат сульфатных минералов.

Преобладающая часть высокосернистых сланцев СССР образовалась в верхней юре, когда и карбонатонакопление было наиболее интенсивным. Следует отметить, что и нефти соответствующих эпох содержат много серы. Рассматривая серу в fossilized ОВ с геохронологической точки зрения, следует отметить, что осернения ОВ следует ожидать с того времени, когда в геосфере было уже достаточно сульфатов. В первичных породах сульфатов не было, они образовались в результате окисления сульфидов по мере появления фотосинтезированного кислорода. Сульфатредуцирующие бактерии известны только со второй половины позднего архея [42]. В шунгитах Карелии, которые являются высокометаморфизованными сапропелитами, имеющими возраст 1800 млн. лет, содержание серы незначительно. ОВ оленекских сланцев высокосернистое (см. рисунок), хотя в кембрийском периоде в воздухе было менее 1% кислорода. В последующие геологические времена наблюдаются отдельные максимумы накопления fossilized ОВ и пиритной серы; в настоящее время считается, что в морских условиях уже длительное время массовое отношение fossilized углерода и пиритной серы составляет 3 : 1 [15].

Влияние осернения на структуру ОВ горючих сланцев

При анаэробном диагенезе в иловой фазе расходуются большие количества погребенного ОВ, содержание которого составляет не менее 30% от ОВ, осевшего на дно водоема [43]. Известно, что чистые культуры бактерий *Desulfovibrio* могут использовать в качестве источников углерода и энергетического материала только самые простые органические соединения типа глюкозы, аланина, янтарной кислоты [10, 18]. С другой стороны, эти бактерии ассимилируют также *n*-парафины нефти и обуславливают осернение ОВ горючих сланцев. Предполагается, что сульфатовосстанавливающие бактерии осуществляют этот процесс активно только совместно с другими микроорганизмами [18].

В первую очередь бактерии расходуют перечисленные выше легкоусваиваемые соединения, затем — *n*-алкановые, нафтеновые и ароматические структуры. Относительно стабильными являются разветвленные углеводороды. Селективное расходование различных структур приводит к тому, что сернистые сланцы имеют некоторые структурные особенности, которые рассмотрены в работах [44, 45]. Сернистые сланцы, по сравнению с низкосернистыми, содержат меньше *n*-алкановых структур, но больше ациклических и циклических изопреноидов (производных фитанового ряда, стеранов и тритерпанов), ароматических структур, а также других, кроме серы, гетероэлементов — кислорода и азота. В большей части сернистых сланцев изопреноида пристана больше, чем фитана ($iC_{19} > iC_{20}$), и концентрация *n*-парафиновых структур с удлинением углеродной цепи в гомологическом ряду изменяется монотонно (в низкосернистых сланцах преобладают «нечетные» гомологи).

При анаэробном диагенезе содержание алифатических структур в ОВ снижается. Как следствие этого явления (а также процессов дегидрирования), уменьшается отношение Н/С в ОВ сланца. С другой стороны, бактерии сами синтезируют некоторое количество углеводородов $C_{18}—C_{26}$, имеющих преимущественно разветвленные углеводородные скелеты [14, 15]. Таким образом, селективное действие бактерий четко прослеживается в структуре ОВ сланца.

По сравнению с другими хорошо изученными сланцами кукурцит и гринриверский сланец являются наименее затронутыми действием бактерий *Desulfovibrio*. Действие бактерий изменяет изотопный состав углерода ОВ сланцев (таблица). ОВ сернистых сланцев обогащено тяжелым изотопом углерода: оно имеет $\delta^{13}C$, равное $-23 \dots -25\text{‰}$ (при среднем для ОВ горючих сланцев -27‰). Причина в том, что бактерии используют в первую очередь алифатические структуры, богатые легким изотопом углерода (^{12}C), в результате оставшееся ОВ имеет повышенное содержание ^{13}C . Углерод утяжеляется и в том случае, когда ОВ не осерняется, но образуется пирит (диктионемовые и менилитовые сланцы).

Все сланцы, исходное ОВ которых было переработано бактериями *Desulfovibrio*, содержат много (более 12%) кислорода. Реакция восстановления сульфатов является относительно ОВ мощным окислительным процессом, протекающим с генерацией CO_2 , при этом кислород присоединяется также к ОВ, образуя новые функциональные группы. О механизме этой реакции пока ничего не известно; можно лишь предположить, что структуры, образующиеся при окислении, существенно отличаются от структур первичного биологического материала. Вероятнее всего, изотопный состав присоединившегося кислорода также отличается, и это может послужить основанием для изуче-

ния процесса. Интересно, что сероводород, образующийся в процессе восстановления, является одновременно катализатором окисления: при наличии сероводорода сульфат-ион окисляет некоторые метильные группы до карбоксильных [46].

Под действием бактерий увеличивается и содержание азота в ОВ. Это не удивительно, так как белки составляют основную долю бактериальной массы. Много азота содержит ОВ сланцев, образовавшихся в пресноводных условиях (месторождения Болтыш и Грин-Ривер), хотя эти сланцы не подвергались сильному бактериальному воздействию. Сведений о механизме присоединения азота к ОВ сланцев практически нет.

В заключение следует отметить, что, по сравнению с каменными углями и нефтью, горючие сланцы являются незрелым топливом, ОВ которых, наряду с серой, содержит также значительное количество других гетероэлементов. В настоящей работе показано, что сернистость сланцев косвенно связана с карбонатностью вмещающих пород. Часть углекислоты этих карбонатов (вторичные карбонаты) образовалась в результате окисления ОВ сланцев. Так как ОВ сланцев обогащено изотопом ^{12}C , следует ожидать в этом случае облегчения изотопного состава углерода карбонатов; $\delta^{13}\text{C}$ морских карбонатов в среднем равняется нулю. В случае горючих сланцев эта связь пока не изучена. По нашему мнению, для изучения других диагенетических процессов — присоединения или отщепления кислорода и азота при фоссилизации — также необходимо привлекать изотопные методы определения ^{34}S , ^{18}O и ^{15}N . В большинстве случаев изотопный состав первичного биологического материала известен, поэтому по составу продуктов литифицированного материала можно выяснить, какие процессы протекали при аэробном и анаэробном диагенезе и какова роль микробиологических процессов.

В углях сера присутствует преимущественно в виде пирита, в нефти — только как органическая сера; в сланцах представлены обе формы, и при этом в значительных количествах. При прямом сжигании из обеих форм образуется двуокись серы, при полукоксовании пирит начинает разлагаться при 450°C ($\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$), и полнота этой реакции зависит от многих факторов. При сжигании карбонаты могут адсорбировать большую часть сернистых газов (при сжигании кукуерсита до 80%), при деструкции в восстановительной атмосфере обессеривающее действие карбонатов и щелочей незначительно. Все эти факторы необходимо учитывать при практическом применении сернистых горючих сланцев.

Взаимосвязь серы (органической и пиритной) и углерода (органического и карбонатного) очевидна как в процессах фоссилизации, так и при промышленном использовании горючих сланцев.

1. Тиссен Д. Формы серы в угле. — В кн.: Химия твердого топлива. Т. 1. М., 1951, с. 70—101.
2. Дроздова Т. В. Геохимия аминокислот. — М., 1977.
3. Зеленин Н. И., Озеров И. М. Справочник по горючим сланцам. — Л., 1983.
4. Юровский А. З. Некоторые основы теории происхождения серы в каменных углях. — В кн.: Химия и генезис твердых горючих ископаемых. М., 1953, с. 211—223.
5. Геблер И. В. Об органической сере каменных углей. — В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959, с. 241—246.
6. Каминский В. С., Рубинштейн А. Л., Юровский А. З. Генезис органических соединений серы в каменных углях. — В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых, с. 344—358.
7. Юровский А. З. Сера каменных углей. — М., 1960.
8. Кизильштейн Л. Я. К вопросу о биогеохимии серы в углях. — Химия тв. топлива, 1968, № 5, с. 3—13.
9. Casagrande D. I., Idowu G., Friedman A. et al. H₂S incorporation in coal precursors: origin of organic sulfur in coal. — Nature, 1979, 282, N 5739, p. 599—600.
10. Кизильштейн Л. Я. Роль состава органического вещества в процессах аутигенного минералообразования. — В кн.: Геохимия современных и ископаемых осадков. М., 1982, с. 174—178.
11. Карцев А. А., Вагин С. Б., Дахнова М. В. К вопросу о генезисе серы в нефтях. — В кн.: Генезис нефти и газа. М., 1968, с. 205—209.
12. Гончаров И. В. О природе серы в нефтях. — Нефтехимия, 1983, 23, № 2, с. 276—281.
13. Валитов Н. Б., Валитов Р. Б. Роль карбонатных пород в формировании сернистых нефтей и катагенного водорода. — Геохимия, 1978, № 6, с. 950—958.
14. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. — М., 1982.
15. Berner R. A., Raiswell R. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1983, 47, p. 855—862.
16. Краткий справочник по геохимии. — М., 1977.
17. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. — М., 1975.
18. Крамаренко Л. Е. Геохимическое и поисковое значение микроорганизмов подземных вод. — Л., 1983.
19. Андреюк Е. И., Козлова И. А. Геохимическая деятельность бактерий цикла серы. — В кн.: Биогеохимические аспекты формирования осадочных пород и руд: Тез. докл. Всесоюз. семинара. Л., 1983, с. 33—35.
20. Уров К., Высоцкая В. О смоле самовозгорания диктионемового горючего сланца. 2. Особенности химического состава смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, с. 101—105.
21. Юровский А. З., Каминский В. С., Рубинштейн А. Л. Об элементарной сере в каменных углях. — Химия и технол. топлива и масел, 1967, № 7, с. 20—23.
22. Аарна А. Я., Уров К. Э. Изучение структуры керогена горючих сланцев методом дегадрогенизации серой. Сообщ. 3. — Тр. / Таллин. политех. ин-т, сер. А, 1965, № 230, с. 3—11.
23. Стрельковская А. Г. Распределение серы в продуктах пиролиза менилитовых сланцев. — Тр. / Ин-т геол. и геохимии горюч. ископаемых АН УССР, 1982, № 21, с. 91—107.
24. Леин А. Ю., Самаркин В. А., Кашпарова Е. В. и др. Биогеохимические особенности формирования сероносных илов в озере Серном (Куйбышевская область). — Геохимия, 1979, № 1, с. 138—146.
25. Pryor W. A. Mechanism of Sulfur Reactions. — New York, 1962.
26. Bocca R. D., Petrassi U., Pacor P. Heavy hydrocarbons and sulfur: reactions, reaction products and technological properties. — Intern. J. Sulfur Chem., 1972, A2, N 3, p. 241—242.
27. Casagrande D. I. Incorporation of elemental sulfur in coal as organic sulfur. — Nature, 1979, 282, N 5739, p. 598—599.

28. *Bestougeff M., Combaz A.* Action d'H₂S et de S sur quelques substances organiques actuelles et fossiles. — In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1973. Paris, 1974, p. 747—759.
29. *Баранский А. Д., Шутов О. Р.* Пути формирования органически связанной серы иркутских углей. — В кн.: *Некоторые вопросы химии расплавленных солей и продуктов деструкции сапропелитов*. Иркутск, 1974, с. 140—149.
30. *Mango F. D.* The diagenesis of carbohydrates by hydrogen sulfide. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, 47, p. 1433—1441.
31. *Салусте С., Клесмент И.* Анализ смолы лабораторного полукоксования горючего сланца Чаганского месторождения. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1981, 30, № 4, с. 249—258.
32. *Бондарь Е. Б., Вески Р. Э.* О серосодержащих структурах в органическом веществе кашпирских горючих сланцев. — *Горючие сланцы* (в печати).
33. *Валитов Н. Б.* Роль элементарной серы в образовании глубинного сероводорода в карбонатных коллекторах. — *ДАН СССР*, 1974, 219, № 4, с. 969—972.
34. *Zhabrev I. P., Amursky G. I., Maximov S. P.* Prediction of hydrogen sulfide distribution in natural gases. — In: *Proc. 10th World Petrol. Congr.*, Vol. 4. London, 1980, p. 55—61.
35. *Гадяцкий В. Г., Диденко В. Е., Палченко В. А. и др.* Формы серы жирного угля Донецкого бассейна. — *Химия тв. топлива*, 1984, № 1, с. 23—26.
36. *Парпарова Г. М.* К вопросу об осернении рассеянного органического вещества пород. — *Химия тв. топлива*, 1975, № 3, с. 15—23.
37. *Гонцов А. А., Славгородский Н. И., Амарский Е. Г.* Применение термических методов анализа к исследованию горючих сланцев. — *Химия тв. топлива*, 1983, № 4, с. 28—35.
38. *Кузнецов Д. Т.* Горючие сланцы мира. — М., 1975.
39. *Бауков С. С.* Кукерситы Эстонской ССР и Ленинградской области. — В кн.: *Формации горючих сланцев*. Таллин, 1973, с. 17—38.
40. *Витюков М. П., Галимов Э. М.* Изотопный состав углерода органического вещества горючих сланцев. — В кн.: *IX Всесоюз. симп. по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл. М.*, 1982, с. 248—251.
41. *Бауков С. С.* Сера горючих сланцев Эстонского месторождения. — *Тр. / Ин-т геологии АН ЭССР*, 1961, VI, с. 45—50.
42. *Лопатин Н. В.* Образование горючих ископаемых. — М., 1983.
43. *Волков И. И.* О расходе органического вещества на процессы анаэробного диагенеза осадков Мирового океана. — *Геохимия*, 1984, № 4, с. 592—597.
44. *Уров К. Э.* Об общности основных черт строения углеродного скелета керогена высоко- и низкосернистых горючих сланцев. — В кн.: *Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков*. М., 1976, с. 196—202.
45. *Клесмент И., Уров К.* Роль бактериальных липидов при образовании геоллипидов и керогенов. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1980, 29, № 4, с. 241—245.
46. *Toland W. G.* Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, p. 1911—1916.

Институт химии Академии наук
Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
17. 09. 1984

SULFUR GENESIS IN OIL SHALES

The sulfur present in oil shales is related to organic matter, while that of coal is mainly of a pyritic nature. Oil shales contain both types of sulfur, its amount and the ratio between the two types being variable depending upon the conditions of oil shale formation. The biological original material from which oil shales have been formed contain sulfur in negligible amounts. Almost the whole of the sulfur present in oil shales originates from sulfates dissolved in water. Under the influence of bacteria sulfates oxidize organic matter, yielding sulfur dioxide and carbon dioxide. The process takes place in the Vend stage under the anaerobic conditions. With mineral matter in the Vend stage being the clay (contains iron), pyrite is formed under the influence of A_2S . If the content of clay is low, the mineral matter is mostly of a carbonate nature and contains little iron. In this case the amount of the pyrite formed is low and the structure of the organic matter includes sulfur. A positive correlation was found between the mineral CO_2 of oil shales and the sulfur of organic matter (see Figure). CO_2 produced by the oxidation of organic matter is responsible for a part of carbonates. Anaerobic diagenesis caused by the sulfate reduction is an oxidizing process in organic matter, as the oxygen content in the latter increases. Bacteria use up structural elements of organic matter selectively due to which high-sulfur oil shales are less abundant in straight-chain structures, but more abundant in branched-chain and cyclic structures, as well as in the heavy isotope ^{13}C .

The Estonian kukersite is carbonaceous in nature but of a low sulfur content. This may be due to its formation under the oxidizing conditions, the sulfates having not been reduced. The Green River oil shale (USA) contain sulfur to a much lesser extent. It has been formed in sulfate-free fresh water.

Most of oil-shale fields in the European part of the Soviet Union are situated in the Volga and Pechora basins, the oil shales deposited being all carbonaceous and their organic matter containing 5—12% of sulfur and a little of pyritic sulfur. The utilization of these oil shales is a complex technological problem requiring a due consideration of the amount and forms of sulfur present.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*