

7.1. - INTRODUCCIÓ

La piròlisi acoblada a l'espectròmetre de masses (Py-MS) o cromatògraf de gasos-espectròmetre de masses (Py-GC-MS) és una de les millors tècniques per la caracterització estructural de biopolímers naturals i geomacromolècules (González *et al.*, 1994). Els avantatges més importants d'aquesta tècnica es poden resumir en els següents punts:

- ?? Els resultats obtinguts es poden interpretar tan qualitativament com quantitativament.
- ?? No són necessaris pretractaments químics, evitant possibles contaminacions o alteracions en els resultats.
- ?? La quantitat de mostra utilitzada és petita respecte als mètodes químics.
- ?? Principalment s'obtenen els productes primaris de la piròlisi.

El procés de piròlisi ideal hauria de tenir lloc en un sistema obert que permetés l'eliminació immediata dels productes dissociats en la zona d'alta temperatura per evitar la formació de productes secundaris.

La presència del sofre orgànic en la matèria orgànica sedimentària (carbons, pissarres bituminoses i altres materials) juga un paper important en la formació i estructura d'aquests tipus de materials (Sinninghe Damsté *et al.*, 1988; Orr i White, 1990). Un dels objectius en l'estudi dels combustibles fòssils és la determinació de les diferents formes de sofre presents en la matèria orgànica sedimentària. Com s'ha estudiat anteriorment les tècniques espectroscòpiques són actualment les que ens permeten quantificar i qualificar amb més resolució les diferents formes de sofre presents. La tècnica de piròlisi ens permet caracteritzar diferents materials com el carbó, querogen, asfaltens, malgrat no oferir una informació tan detallada com les tècniques espectroscòpiques en la determinació qualitativa i quantitativa del sofre (González *et al.*, 1994).

En la majoria de les mostres estudiades predominen els pics atribuïts a n-alcans i n-1-alkuens, hidrocarburs aromàtics i compostos orgànics de sofre.

En aquest estudi, s'ha vist que a part de la detecció de compostos inorgànics de sofre (SO₂...) els compostos majoritaris de sofre orgànic detectats són els alquiltofens i amb menys quantitat el alquilbenzotofens.

Per tal d'estimar el sofre orgànic s'utilitza la ratio TR proposada per Eglinton *et al.*, (1990) que vé donat pel següent quocient:

$$TR = \frac{\text{2,3-dimetiltiofè}}{\text{1,2-dimetilbenzè} + \text{1-nonè}}$$

El 2,3-dimetiltiofè es va utilitzar com a indicador ja que no era un producte secundari de la piròlisi; d'altra banda el 1,2-dimetilbenzè no tenia problemes de coelució; el nonè és un compost de volatilitat semblant a la del tiofè. Així doncs aquesta ratio avalua la quantitat de tiofens presents en el pirolitzat i a la vegada està relacionat directament amb el contingut de sofre orgànic, la maduresa i tipus de querogen (Eglinton *et al.*, 1990).

Eglinton *et al.*, (1994) van observar que a mesura que augmenta la maduresa de les mostres es produeix una pèrdua relativa del 2,3-dimetiltiofè donant lloc a alguns i hidrocarburs aromàtics. Això significa una disminució del sofre orgànic amb la maduresa (Eglinton *et al.*, 1990). Aquest fet suggereix que els compostos orgànics del sofre són eliminats en els primers estadis de producció de petroli.

Aquesta eliminació probablement explica la formació en els primers estadis dels querògens del tipus II-S (Aizenshtat *et al.*, 1995) ja que la pèrdua de compostos sofrats va acompanyada amb l'aparició de molècules més petites de sofre.

Aquesta ratio marca una progressiva disminució amb l'increment de la profunditat. La seqüència general de maduresa: tiolans? tiofens? benzotiofens ha estat proposada com un camí diagenètic per la formació de compostos orgànics de sofre (Sinninghe Damsté *et al.*, 1988).

Aquest índex també ens permet diferenciar entre els diferents tipus de querògens: els querògens de tipus I tenen un contingut més alt en el compost 1-nonè, mentre que els querògens tipus III tenen un contingut més alt en 1,2-dimetilbenzè. Els querògens tipus II-S mostren una proporció més elevada del 2,3-dimetiltiofè.

La relació existent entre la ratio TR i el quocient S_{rg}/C suggereix que la quantitat de tiofens produïda reflecteix el contingut en sofre orgànic. No obstant, hi ha altres formes de sofre orgànic presents en la matèria orgànica sedimentària que la ratio de tiofens no reflecteix. Una explicació de la relació existent entre el S_{rg}/C i TR és que el sofre tiofènic representa una de les formes més representatives del sofre orgànic al llarg d'un ampli rang de maduresa (George i Gorbaty, 1989).

Diversos estudis han demostrat que les quantitats dels productes obtinguts per cromatografia de gasos procedents de pirolitzats de querògens (principalment querògens rics en sofre) poden representar només una petita fracció del pirolitzat total i una fracció encara més petita del querogen total.

No obstant aquesta petita fracció sembla ser representativa del querogen total (Horsfield, 1989) i a més estudis posteriors han corroborat la validesa de la ratio TR per estimar el sofre orgànic present (Eglinton *et al.*, 1994).

7.2. - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Punt de Curie flash-Piròlisi-Cromatografia de gasos- Espectrometria de masses

La piròlisi es va dur a terme en un equip Varian Saturn 2000-GC-MS, utilitzant una columna 30mx0.25 mm DB-5 (espesor de capa de 0.25 µm), acoblat a un pirolitzador de punt de Curie (instruments Horizon Ltd.). Uns 100 µg de mostra es dipositen en un fil ferromagnètic i s'inserten en un tub de vidre prim i es col.loquen al pirolitzador. La piròlisi es va dur a terme a 610 °C.

La programació de la temperatura del cromatògraf de gasos (Varian Saturn 2000) va ser des de 40 °C (1 minut) a 300 °C a velocitat de 6°C/min. La temperatura final va ser mantinguda durant 20 minuts. L'injector, equipat amb una unitat de diòxid de carboni líquid criogènic va ser programat des de -30 °C (1 minut) fins a 300 °C a 200 °C/min, mentre que la interfase GC-MS es va conservar a 300 °C. Els compostos es van identificar comparant l'espectre de masses obtingut amb els que disposa el programa informàtic Wiley i Nist.

7.3. - MOSTRES ESTUDIADES

Les mostres pirolitzades són pissarres bituminoses i carbons:

?? Les pissarres bituminoses de Ribesalbes pertanyen a la conca terciària de Ribesalbes. L'anàlisi Rock-Eval de les mostres dona unes relacions $H/C = 1.8$, $O/C=0.096$, classificant-se en el diagrama de van Krevelen com querògens del **tipus I-S** ja que la relació $Sorg/C > 0.04$. Les mostres estudiades són: RIBESALBES-7 i RIBESALBES-3. Aquestes mostres han estat descarbonatades amb acid clorhídric 5N (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992).

?? **Tipus III-S:** El carbó de Mequinensa és del tipus III-S ja que té un alt contingut en sofre orgànic (11.5%). La seva maduresa és baixa ($R_c < 0.5$).

?? **Tipus III:** Els carbons de la conca d'Utrillas i Calaf. Es caracteritzen per tenir una maduresa baixa i un contingut en sofre orgànic inferior al de Mequinensa. Les mostres estudiades que pertanyen a la conca d'Utrilles són: Salomé, Cañizara i L-12.

7.4- RESULTATS OBTINGUTS

PISSARRES DE RIBESALBES

HIDROCARBURS ALIFÀTICS

Aquests compostos predominen els pirolitzats de Ribesalbes. S'han identificat sèries homòlogues de n-alcans i n-1-alquens. L'abundància relativa d'aquests hidrocarburs alifàtics és més alta en la pissarra de Ribesalbes-7. El cromatograma total pels dos pirolitzats mostren sèries homòlogues d'alcans i n-1-alquens que s'extenen fins a C₂₇ (**fig.1 A**, **fig. 1 B**). Aquest fet confirma l'alt caràcter alifàtic de les fraccions del querogen aïllades de les pissarres de Ribesalbes. Aquest caràcter prové d'una biomacromolècula altament alifàtica que ha estat preservada durant la diagènesi (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993).

La presència de n-alcans i n-1-alquens C₂₀ i superiors és característica de pirolitzats procedents de querògens lacustres; les sèries homòlogues d'alcans i n-1-alquens de pirolitzats de procedència marina desapareixen després de C₂₀ (Behar i Pelet, 1985; Solli i Leplat, 1986; Goth *et al.*, 1989; Horsfield, 1989; Gray *et al.*, 1991)

HIDROCARBURS AROMÀTICS

Els C₁-C₄ alquilbenzens són abundants en els pirolitzats de les dues pissarres de Ribesalbes (**fig. 2 A**, **fig. 2 B**). Aquests alquilbenzens van ser identificats en base als temps de retenció relatius obtinguts per Eglinton *et al.* (1994). Els compostos identificats es presenten a la **taula 1** i resulten de la suma dels pics base m/z 91+92+105+106+119+120.

També van ser identificats alquilnaftalens de C₁-C₄ en les dues pissarres de Ribesalbes, sent una mica més abundants en Ribesalbes-3. Els alquilnaftalens de C₁-C₄ van ésser identificats amb la suma dels pics base m/z 128+141+142+155+156+169+170.

DIAPOSITIVA 1-RIBESALBES ALCANS I ALQUILBENZENS

COMPOSTOS SOFRATS

Els pirolitzats de les pissarres de Rib-7 i Rib-3 contenen compostos orgànics del sofre. Cal destacar la presència d'alquiltiofens, més dominants que els alquilbenzotiofens i alquiltiolans. El pirolitzat de Ribesalbes-7 conté més compostos sofrats que Ribesalbes-3.

Les distribucions de C₁-C₃ alquiltiofens va ser determinada per la suma dels pics base m/z 97+98+111+112+125+126 (**fig.3 A**, **fig. 3 B**). L'assignació dels pics es va realitzar en base a les dades publicades per Sinninghe Damsté *et al.*, (1993).

En general els alquiltiofens estan presents en més abundància en Ribesalbes-7, on cal destacar-ne el 2,5-dimetiltiofè.

La detecció de 3-metiltiofè i 2,3-dimetiltiofè és consistent amb la presència d'esquelets de carboni isoprenoides mentre que 3-isopropil 2-metil tiofè suggereix la presència d'esteroides que contenen sofre (Eglinton *et al.*, 1994).

D'altra banda cal destacar la presència d'alquiltiolans, més abundants en la pissarra de Ribesalbes-7 que en Ribesalbes-3. El pic base m/z 87 ens indica la distribució de 2 alquiltiolans i 2-alqu-?-eniltiolans (apareixen just abans dels alquiltiolans) que s'extenen fins C₂₄ amb màxims a C₅ i C₆ (**fig.4 A**, **fig. 4 B**).

Cal destacar, encara que en menys quantitat la presència de benzotiofens de C₁-C₄ identificats pels pics base m/z 134+148+162+176+190 en les dues pissarres de Ribesalbes. D'altra banda no s'han identificat alquildibenzotiofens en els pirolitzats de les pissarres de Ribesalbes.

Cada unitat d'alquiltiofens presenta un nombre limitat d'isòmers. Aquest fet indica que els compostos tiofènics presents en el querogen es podrien formar del trencament de molècules tiofèniques presents en el querogen. Els enllaços de sofre orgànic probablement es formen per la incorporació d'espècies de sofre inorgànic en lípids que contenen grup funcionals precursors durant la diagènesi. Els compostos de sofre s'incorporen en querògens que amb l'increment de la maduresa es converteixen en més aromàtics i es detecten en el pirolitzat com a tiofens aromàtics.

La presència de compostos tiofènics detectats per piròlisi és consistent amb la seva detecció per la tècnica XANES.

DIAPOSITIVA 2.-

Discussió dels resultats

L'anàlisi de la matèria orgànica de Ribesalbes constata una gran abundància d'alginita, amb colònies de *Botryococcus braunii* (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993) evidenciat en el pirolitzat per la distribució de n-alcans, n-alkuens, n-alcadiens i n-alkan-9-ones i per l'abundància d'alquilbenzens. Els alquilbenzens són compostos característics del pirolitzat d'algues aïllades del cultiu de *B. Braunii* (Largeau *et al.* 1986).

La incorporació del sofre en biopolímers alifàtics (Derenne *et al.*, 1990, Douglas *et al.*, 1991, 1992) implica la formació macromolecular que contenen agrupacions de tiofens, tiolans, tians i benzotiofens amb esquelets de carboni lineals

La distribució de C₁-C₃ alquiltiofens és dominada per alquiltiofens amb esquelets de carboni lineals (ex. 2-alquiltiofè i 2-alquil-5-metiltiofè) derivats de les unitats precursors d'esquelets lineals de carbonis via β -enllaç de cadenes laterals alquílques (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989 a; Eglinton *et al.*, 1994). L'addició de sofre sembla que segueix més un procés de ciclació-aromatització que no una incorporació del sofre als dobles enllaços presents en els lípids i algues biosintètiques de *B. Braunii* (Berkaloff *et al.*, 1983; Kadouri *et al.*, 1988). Aquesta hipòtesi es recolza per l'abundant presència de distribucions d'alquilbenzens.

CARBONS DE MEQUINENSA, UTRILLES I CALAF

HIDROCARBURS ALIFÀTICS

Les distribucions de les sèries de *n*-alcans i *n*-1-alquens dels lignits procedents de les conques de Mequinensa, Utrilles i Calaf es mostren en les **fig.5 , 6 , 7 , 8 i 9** com a suma dels pics base *m/z* 55+57. L'abundància d'aquestes sèries homòlogues en els productes de piròlisi varia: són més abundants en el pirolitzat de Mequinensa, L12, Salomé, Cañizara i es detecten amb menys proporció en el pirolitzat de Calaf. Val a dir que els compostos obtinguts en el pirolitzat de Calaf venen emmascarats degut al alt contingut en sofre elemental detectat.

La distribució bimodal dels *n*-alcans i *n*-1-alquens indica la presència d'almenys dues fraccions macromoleculares diferents en els carbons. Una d'aquestes és probablement és el *cutan*, una biomacromolècula altament alifàtica present en cutícules de plantes superiors que sota condicions de piròlisi generen principalment sèries de *n*-alcans i *n*-1-alquens allargant la cadena a C₂₀-C₃₀ (Nip *et al.*, 1986; Tegelaar *et al.*, 1989a). Aquesta biomacromolècula és resistent i es preserva selectivament durant la diagènesi i en el cas de la formació del carbó es concentra en el maceral de la cutinita del carbó (Nip *et al.*, 1988).

Altres fraccions biomacromoleculares altament alifàtiques que poden ser presents en el carbó són el *suberan* (Tegelaar *et al.* 1990) i les algues (Tegelaar *et al.*, 1989b; Goth *et al.*, 1989). El suberan és una biomacromolècula altament alifàtica present en l'escorça superficial de les tiges i explica la seva naturalesa liptínica del maceral del carbó (Tegelaar *et al.* 1990). Les algues també tenen biomacromolècules molt alifàtiques anomenades *algenans* que són el major constituent de les parets cel·lulars exteriors de certs tipus d'algues (Tegelaar *et al.*, 1989b; Goth *et al.*, 1989). Els carbons rics en alginita probablement contenen aquestes algues altament resistents (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993).

El 1-pristè és un dels compostos destacats en tots els pirolitzats i sobretot en el de Mequinensa, indicant el baix estat de maduresa d'aquests carbons (Goossens *et al.*, 1988). Molts autors afirmen que el 1-pristè deriva del trencament de l'enllaç macromolecular dels tocoferols que vé confirmat per l'abundància trobada d'aquests compostos per diferents autors en el pirolitzat de Mequinensa (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992).

FENOLS I BENZENDIOLS

Tots els pirolitzats contenen quantitats significants de fenols i C-C₃ alquilfenols. No s'aprecien diferències significants en les seves distribucions, on el meta+para fenol és el més abundant, excepte en el carbó de Calaf on predomina el fenol. No està clar si els fenols deriven de lignina altament degradada (Hatcher, 1990) o de biomacromolècules més recents (van Bergen *et al.*, 1991). Diversos autors relacionen l'abundància de benzendiols com a tret característic d'un estadi intermedi de la carbonització de la lignina (Almendros *et al.*, 1998). Les lignines progressivament es dimetoxilen i es converteixen en macromolècules de polifenol (Hatcher *et al.*, 1988).

S'han trobat catecols en els carbons de Salomé (**fig.8**), Cañizara (**fig.6**), L-12 (**fig.7**). Aquests compostos van apareixent a mesura que el procés de carbonització avança amb la gradual desaparició dels grups metoxi de la macromolècula de la lignina (Hatcher *et al.*, 1988).

DIAPOSITIVA 1

NAFTALENS-ALQUILNAFTALENS

Cal destacar la presència de naftalens i alquilnaftalens en tots els pirolitzats, principalment en Salomé, Cañizara, L-12 i amb menys proporció en Mequinensa i Calaf. La suma dels pics base m/z 128+141+142+155+156+169+170 destaquen els C_1 - C_3 alquilnaftalens. Els C_3 naftalens han estat considerats estructures preexistents en mostres geològiques, les quals tenen un origen divers, com triterpenoides d'angiospermes. L'abundància dels C_3 -naftalens es relaciona amb aportats de plantes superiors (Püttmann i Villar, 1987; Strachan *et al.*, 1988). D'altra banda, alguns estudis suggereixen que estructures poliaromàtiques presents en els pirolitzats com els alquilfenantrens i alquilantracens provenen de l'evaporació tèrmica d'una matriu orgànica originària de fusta de tiges modificada per paleofocs (que conformen les no - i mono-alquil substitucions trobades en els compostos de 4 anells) així com per aromatització diagenètica de compostos biogènics procedents de plantes superiors (Hartgers *et al.*, 1994). Les mostres amb més abundància de C_3 naftalens són de més a menys quantitat: Salomé (**fig.10 B**), Cañizara, L-12, Mequinensa (**fig.10 A**) i Calaf.

ALQUILBENZENS

Els alquilbenzens dominen els pirolitzats dels carbons. No s'observen diferències en les respectives distribucions. Predominen els compostos 2 (etil-benzè) i 3+4 (m-xilè+p-xilè). Aquestes distribucions d'alquilbenzens són bastant típiques de carbons (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992). En la majoria de pirolitzats les cadenes llargues d'alquilbenzens estan dominades per monoalquilbenzens. Les distribucions de monoalquilbenzens en tres pirolitzats es presenta en la **fig. 11**. En els pirolitzats de la conca d'Utrilles (Cañizara i L-12) s'observa un predomini de la cadena C_{16} - C_{20} i els seus homòlegs insaturats.

COMPOSTOS SOFRATS

Els compostos sofrats més abundants dels pirolitzats estan dominats per alquiltiofens. Amb menys quantitat, cal destacar la presència d'alquilbenzotiofens en els pirolitzats de Mequinensa (**fig.10A**), Cañizara i Calaf. El predomini d'alquiltiofens respecte al alquilbenzotiofens és consistent amb la baixa maduresa d'aquests carbons (Eglinton *et al.*, 1990).

La distribució dels corresponents C_1 - C_4 alquiltiofens és bastant similar en tots els pirolitzats. El 2-metiltofè és el compost més abundant malgrat que hi ha una manca de resolució al principi del pirolitzat.

En els querògens pirolitzats, el 2,5- i 2,3-dimetiltiofè (compostos 4 i 6 de la **taula 3**) són més abundants que el 2,4-dimetiltiofè (pic 5) excepte en els pirolitzats de Calaf, L-12 i Salomé (**fig.12**). Cal destacar la presència d'un tiofè ramificat (TR) (**fig. 12B i D**) en els carbons d'Utrilles (Cañizara i L-12).

Cal destacar l'abundància del 3-isopropil-2-metiltiofè (pic 14) i 2-etil-5-metil tiofè (pic 9) que sobresurt al pirolitzat de Mequinensa. El 3-isopropil-2-metiltiofè també ha estat trobat en pirolitzats de querògens de la Formació de Monterey (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989b). L'estructura del 3-isopropil-2-metiltiofè suggereix que es va formar durant la piròlisi via enllaços ? d'unitats macromoleculares de la matriu del carbó que van ser formades per la incorporació del sofre en 24-etil-esteroides (Sinninghe Damsté 1989a). La presència d'aquest compost en tots els carbons pot ser degut al fet que la majoria d'esteroides biosintetitzats per plantes superiors són compostos amb un grup etil a C₂₄ (Nes i McKean, 1977).

Malgrat no haver-hi diferències qualitatives en la composició de tiofens, sí que hi ha petites diferències respecte l'abundància relativa dels productes tiofènics obtinguts en els pirolitzats. El pirolitzat de Mequinensa conté quantitats significatives d'alquiltiofens. Aquest fet es reflecteix per la ratio de tiofens que reflecteix una major quantitat de sofre orgànic present. Aquesta ratio es va obtenir per la integració dels pics corresponents en el cromatograma total. El pirolitzat que conté menys alquiltiofens és el de Calaf seguit del de Cañizara.

DIAPOSITIVA

7.5. - ESTIMACIÓ DEL SOFRE ORGÀNIC

La ratio de tiofè (TFR) s'ha calculat en base a la integració dels pics corresponents en el cromatograma total.

Els resultats obtinguts es presenten a la **taula 4**:

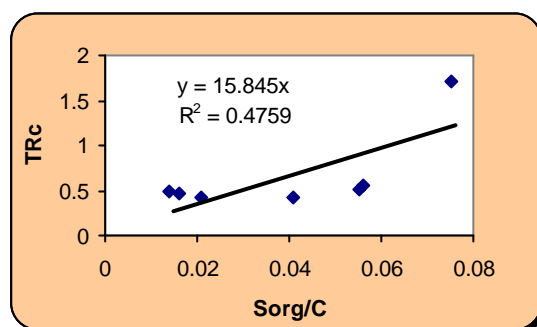
Taula 4.- Valors de la ratio TFR, relació atòmica S_{org}/C , ratio corregida (TFRc) i relació S_{org}/C estimada de carbons i pissarres.

	TFR	TFRc	S_{org}/C	S_{org}/C Estimat
Mequinensa	3.43	1.715	0.075	0.108
Rib-7	1.11	0.555	0.056	0.035
Rib-3	1.001	0.5005	0.048	0.031
Calaf	0.84	0.42	0.041	0.026
Salomé	0.85	0.425	0.021	0.026
Cañizara	0.92	0.46	0.0159	0.029
L-12	0.97	0.485	0.0141	0.030

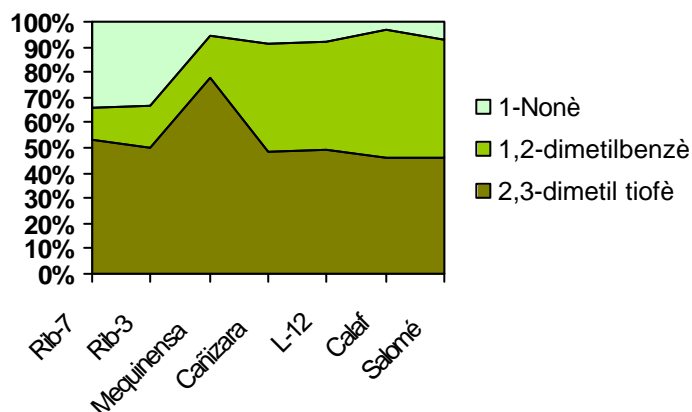
Malgrat que els valors de la ratio sobreestimen els continguts de sofre orgànic, aporten informació relativa del contingut en sofre orgànic. Aquesta relació es compleix sobretot per les mostres amb alt contingut en sofre orgànic. Cal destacar també que les relacions obtingudes pel TFR en les pissarres de Ribesalbes-7 i Ribesalbes-3 (1.1 i 1.0 respectivament) són properes entre elles tal i com ho són les obtingudes per la relació S_{org}/C (0.056 i 0.048 respectivament). Si es compara la TFR obtinguda per GC-MS amb els valors obtinguts per altres autors (Sinninghe Damsté *et al.*, 1992) mitjançant GC-MS amb un detector FID s'observen similituds. Pel carbó de Mequinensa es va obtenir una TFR = 1.60 i Cañizara 0.44. Si es comparen amb els de la **taula 4** s'observa que es diferencien en un factor (f) igual a **0.5**. És a dir multiplicant els TFR per 0.5 obtenim uns valors de la ratio de tiofens corregida (TFRc) iguals als obtinguts per Sinninghe *et al* 1992, mitjançant el detector FID.

Representant TFRc vs S_{org}/C (**fig.11**) s'obté una relació S_{org}/C estimada de 0.108 per Mequinensa i 0.029 per Cañizara. Aquests valors s'obtenen a partir de la recta estimada $TFRc = 15.845 \cdot (S_{org}/C)$, tal i com s'observa en la **figura 11**. Aquests valors són els mateixos que els obtinguts per Sinninghe Damsté *et al.* (1992) per GC-MS via FID.

L'anàlisi elemental de Mequinensa indica una relació $S/C = 0.08$ que indica que la concentració de sofre orgànic està sobreestimada ja que $[S_{org}/C]_{estimat} = 0.108$. No obstant aquesta relació ens indica que el carbó conté molt sofre orgànic (cada 9-14 àtoms de carboni n'hi ha un de sofre). Altres mostres contenen menys sofre orgànic que s'evidencia perquè el ratio TFR és menor.

Fig.11.- Representació TFRc vs la relació atòmica S_{org}/C i la corresponent recta estimada.

Si es representa l'abundància relativa dels compostos 2,3-dimetiltiofè, 1,2-dimetilbenzè i nonè obtinguda a l'integrar els pics en el cromatograma total (**taula 5**) s'observa que els querògens tipus III es caracteritzen per una quantitat més gran en el compost 1,2-dimetil-benzè i baix contingut en 1-nonè (**fig. 12**). Això és consistent amb els resultats obtinguts per Eglinton *et al.*, 1990 en carbons tipus III. D'altra banda les mostres amb un contingut de sofre orgànic elevat com Mequinensa (tipus III-S) i Ribesalbes (tipus I-S) es caracteritzen per una elevada proporció del compost tiofènic (Eglinton *et al.*, 1990) tal i com es pot observar en els continguts absoluts quantificats en la **taula 5**, malgrat que el percentatge relatiu sigui similar als carbons estudiats. D'aquesta manera ens permet diferenciar entre les mostres que tenen un alt contingut en sofre orgànic (tipus -S) amb les que el seu contingut és menor.

Fig.12.- Abundància relativa dels compostos 1-nonè, 1,2-dimetilbenzè i 2,3-dimetiltiofè de les pissarres i carbons.

Taula 5.- Abundància dels compostos obtinguda en integrar els pics 1,2-dimetilbenzè, 1-nonè i 2,3-dimetiltiofè del cromatograma total.

	1,2-dimetilbenzè	1-Nonè	2,3-dimetiltiofè
Rib-7	182	473	733
Rib-3	221	447	669
Mequinensa	135	44	614
Cañizara	287	57	319
L-12	412	75	476
Calaf	303	19	272
Salomé	462	74	456

Així doncs i en **conclusió** si bé la tècnica de piròlisi no és tan precisa com les tècniques espectroscòpiques XPS i XANES en quant a l'estimació quantitativa del sofre orgànic sí que ens permet diferenciar entre els diferents tipus de querògens. D'altra banda s'ha estimat un factor igual a 0.5 que permet estimar la relació S_{org}/C d'igual validesa que si s'utilitzés el detector FID.

?? **S'HA PASSAT A BIBLIOXAP-XANES**

??

?? AIZENSHTAT, KREIN E.B., VAIRAVAMURTHY A. i GOLDSTEIN T.P. (1995): Role of Sulfur in the Transformations of Sedimentary Organic Matter: A Mechanistic Overview. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. (EdS. Vairavamurthy A. i Schoonen M.A.A.). Am. Chem. Society, Washington.

?? ALMENDROS G., GONZÁLEZ-VILA F.J., MARTIN F., SANZ J. i ÁLVAREZ-RAMIS C. (1998): Appraisal of pyrolytic techniques on different forms of organic matter from Cretaceous basement in Central Spain. *Org. Geochem.* **28**, 613-623.

?? BEHAR F. I PELET R. (1985): Pyrolysis-gas chromatography applied to organic geochemistry. Structural similarities between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oils. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **8**, 173-187.

?? VAN BERGEN P.F., COLLINSON M.E., SINNINGHE DAMSTÉ J.S. i DE LEEUW J.W. (1991): Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Repr., 36, 698-701.

??

BERKALOFF C., CASADEVALL E., LARGEAU C., METZGER P., PERACCA S. i VIRLET J. (1983) The resistant polymer of the walls of the hydrocarbon-rich alga *Botryococcus Braunii*. *Pytochem.* **22**, 389-397.

DERENNE S., METZGER P., LARGEAU C., VAN BERGEN P.F., GATELLIER J-P. SINNINGHE DAMSTÉ J.S., DE LEEUW J.W. i BERKALOFF C. (1992): Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Org, Geochem.*

DOUGLAS A.G., SINNINGHE DAMSTÉ J.S., EGLINTON T.I, DE LEEUW J.W. i FOLER M.G. (1992): Distribution and structure of hydrocarbons and heterocyclic sulphur compounds released from four kerogens of Ordovician age by means of flash pyrolysis. In *Early Organic Evolution. Implications for Mineral and Energy Resources* (M. Schidlowski, S. Golubic, M.M. Kimberley, D.M. McKirdy and P.A. Trudinger, eds.9, Springer, Berlin. Pp.267-278.

EGLINTON T.I., SINNINGHE DAMSTÉ J.S., KOHNEN E.L., de LEEUW J.W., LARTER S.R. i PATIENCE R.L. (1989): Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels, in

Orr W.L. White C.M. (Eds), ACS Symposium Ser. 429, Am. Chem. Soc. Washington, 529-565.

EGLINTON T.I., SINNINGHE DAMSTÉ J.S., KOHNEN E.L. i de LEEUW J.W. (1990): Rapid estimation of the organic sulphur content of kerogens, coals and asphaltenes by pyrolysis-gas chromatography. *Fuel* **69**, 1394-1404.

EGLINTON T.I., SINNINGHE DAMSTÉ, POOL W., DE LEEUW J.W., EIJKEL G. i BOON J.J. (1992): Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter: II. Analysis of distributions of sulphur-containing pyrolysis products using multivariate techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1545-1560.

EGLINTON T.I., IRVINE J.E., VAIRAVAMURTHY A: ZHOU W. i MANOWITZ B. (1994b): Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sediments. *Org. Geochem.* **22**, 781-799.

GEORGE G.N. i GORBATY M.L. (1989) *J. Am. Chem. Soc.* 111, 3182.

GONZÁLEZ-VILA F.J., DEL RÍO J.C., ALMENDROS G. i MARTÍN F. (1994): Structural relationships between humic fractions from peat and lignites from the Miocene Granada basins. *Fuel* **73**, 215-221.

GOTH K., DE LEEUW J.W., PUTTMANN W. i TEGELAAR E.W. (1989): Origin of Messel oil shale. *Nature* **336**, 759-761.

GOOSSENS H., DUE A., de LEEUW J.W., van der GRAFF B. i SCHENCK P.A. (1988). *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1189-1193.

GRAY N.R., LANCASTER C.J. i GETHNER J. (1991): Chemometric analysis of pyrolysate compositions: A model for predicting the organic matter type of source rocks using pyrolysis-gas chromatography. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **20**, 87-106.

HARTGERS W.A., SINNINGHE DAMSTÉ J.S., de LEEUW J.W., LING Y. I DYRKACZ G.R. (1994): Molecular characterization of two carboniferous coals and their constituting maceral fractions. *Energy & Fuels* **8**, 1055-1067.

HATCHER P.G., LERCH H.E., KOTRA R.K. i VERHEYEN T.V. (1988): Pyrolysis g.c.-m.s. of a series of degraded woods and coalified logs that increase in rank from peat to subbituminous coal. *Fuel* **67**, 1069-1075.

HATCHER P.G. (1990): *Org. Geochem.* 959-701.

HORSFIELD B. (1989): Practical criteria for classifying kerogens: Some observations from pyrolysis-gas chromatography. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 891-901.

KADOURI A., DERENNE S., LARGEAU C., CASADEVALL E. and BERKALOFF C. (1988): Resistant biopolymer in the outer walls of *Botryococcus braunii*, B. race. *Phytochem.* 27, 551-557.

LARGEAU C., DERENNE S., CASADEVALL E., BERKALOFF C., COROLLEUR M., LUGARDON B., RAYNAUD J.F. and CONNAN J. (1990): Occurrence and origin of "ultralaminar" structures in "amorphous" kerogens of various source rocks and oil shales. *Org. Geochim.* 16, 889-895.

NES W.R., McKEAN M.L. (1977): *Biochemistry of Steroids and Other Isopentenoids*, University Park Press, Baltimore, 1977, pp.690.

NIP M., TEGELAAR E.W., BRINKHUIS H., de LEEUW J.W., SCHENCK P.A. i HOLLOWAY P.J. (1986): *Org. Geochem.* 769-778.

NIP M., de LEEUW P.A., SCHENCK W.W., MEUZELAAR H.L.C. i CRELLING J.C. (1989): *geochim. Cosmochim. Acta* 53, 671-683.

ORR W.L. i WHITE C.M. (1990): *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*, acs symposium Series 429, American Chemical Society, washington dc , pp-708.

PÜTTMANN W. i VILLAR H. (1987): Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 51, 3023-3029.

SINNINGHE DAMSTÉ J.S., RIJPSRA W.I.C., DE LEEUW J.W. i SCHENCK P.A. (1988): Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high-molecular-weight substances in sediments and crude oils. *Org. Geochem.* 13, 593-606.

SINNINGHE DAMSTÉ J.S. (1989a): Organic Sulphur in macromolecular sedimentary organic matter.i. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 873-889.

SINNINGHE DAMSTÉ J.S., EGLINTON T.I., RIJPSRA W.I.C. i de LEEUW (1989c): *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, Orr W.L. i White C.M. (Eds).

Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels, ACS Symp. Ser. 429. Am. Chem. Soc., Washington, 486-528.

SINNINGHE DAMSTÉ J.S., de LAS HERAS F.X.C. i de LEEUW J.W. (1992): Molecular Analysis of Sulfur-Rich Brown Coals by Flash Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry. The Type III-S kerogen. *J. Chromatogr.* **607**, 361-376.

SINNINGHE DAMSTÉ J.S., de LAS HERAS F.X.C, Van BERGEN P.F. i de LEEUW J.W. (1993): Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich type I Kerogens. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 389-415.

SOLLI H. I LEPLAT P. (1986): Pyrolysis-gas chromatography of asphaltenes and kerogens from source rocks and coals- A comparative structural study. *Org. Geochem.* **10**, 313-329.

STRACHAN M.G., ALEXANDER R. I KAGI R.I. (1988): Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **52**, 1255-1264.

TEGELAAR E.W., de LEEUW J.W., LARGEAU C., DERENNE S., SCHULTEN H.R., MÜLLER R., BOON J.J., NIP M., SPRNKELS J.C.M. (1989a): *J. Anal. Appl. Pyrol.* **15**, 29-54.

TEGELAAR E.W., de LEEUW J.W., SINNINGHE DAMSTÉ J.S., DERENNE S., LARGEAU C. (1989b): *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3103-3106.

Tegelaar E.W., HOLLMAN P., van der VEGT, de LEEUW i HOLLOWAY P.J. (...): IN E.W. Tegelaar, resistant Biomacromolecules in Morphologically Characterized Constituents of Kerogen: A key to the Relationship between Biomass and Fossil Fuels, Ph.D. Thesis, Delft, University of Technology, pp.115-134.