

# **6. ÍNDEXS DE MADURESA EN CARBONS**

## 6. ÍNDEXS DE MADURESA EN CARBONS

### 6.1 NAFTALENS

#### 6.1.1 SUMARI

Alguns dels compostos aromàtics trobats en petrolis i sediments deriven de precursors biològics modificats diagenèticament (*Lqflamme i Hites, 1979; Radke, 1987*). Així es descriu que els triterpenoides, procedents de microorganismes i de plantes superiors, juntament amb els sesquiterpenoides C<sub>15</sub> bicíclics d'origen bacterià, són els precursors biològics dels alquilnaftalens (*Püttmann i Villar, 1987*).

L'homòleg 1,2,7-trimetilnaftalè (TMN) s'utilitza com a marcador químic indicatiu de la contribució d'angiospermes en sediments i petrolis i l'homòleg 1,2,4-TMN és un biomarcador indicatiu d'ambients marins o de forta reducció.

En la *figura 6.1* es mostra el procés diagenètic en que un triterpenoide tipus oleanà es transforma en els isòmers 1,2,5-TMN (anells A i B de la  $\beta$ -amirina) i 1,2,7-TMN (anells D i E), sobretot en mostres de tipus III. Això s'afavoreix en un ambient deposicional àcid. L'homòleg 1,2,7-TMN només tan sols pot procedir dels anells D/E del triterpenoide oleanà present a les angiospermes (*Strachan et al., 1988*) mentre que l'isomer 1,2,5-TMN també pot procedir dels anells A/B dels hopans o bé d'altres precursors de plantes superiors.

Els TMN estan relacionats amb l'origen biològic i amb l'ambient deposicional (*Strachan et al., 1988*).

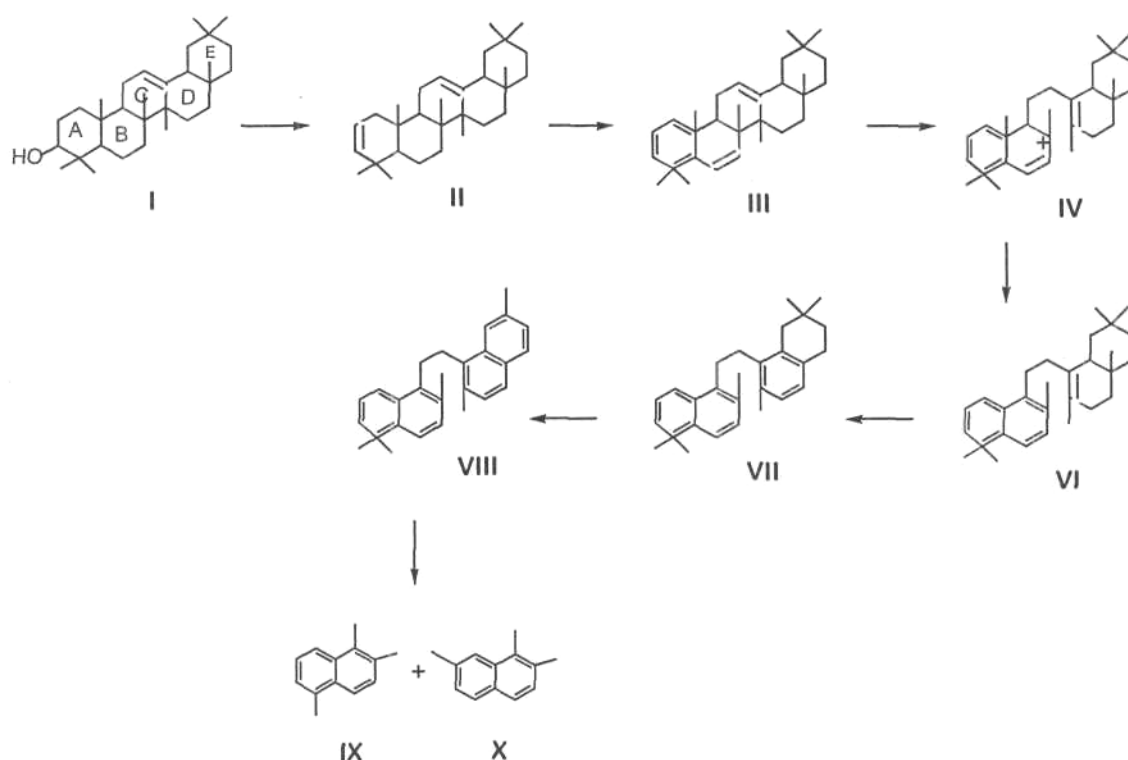


Figura 6.1 Camí diagenètic de formació dels 1,2,5-TMN (IX) i 1,2,7-TMN (X) per aromatització del triterpenoide oleanè, proposat per Chaffee i Johns, 1983; Chaffee et al., 1984.

*Fan Pu et al.*, (1989) va trobar correlació entre la relació N/F i la salinitat del medi (0,52 per aigües dolces i 1,80 per aigües d'origen marí carbonatades) en petrolis i roques mare.

Una altre relació fou trobada entre la salinitat i la proporció de metilnaftalens (*Fan Pu et al.*, 1989). En augmentar la salinitat disminueix la relació de naftalens respecte els metilnaftalens de manera que en les mostres de major salinitat s'observen valors del 80% de metilnaftalens en la fracció aromàtica.

En la *taula 6.1* es mostren algunes relacions i/o índexs descrits indicatius de l'origen i/o l'ambient deposicional de les mostres.

$\frac{N}{F}$	Fan Pu et al. (1989)
$RMN = \frac{2-MN}{1-MN}$	Radke et al. (1982)
$IMN = 2 \frac{(2-MN)}{(N + 1-MN)}$	Blanc i Albrecht (1990)
$* IMN = \frac{(2-MN)}{(1-MN + 2-MN)}$	Blanc i Albrecht (1990)
$IDMN = 4 \frac{(2,6-DMN + 2,7-DMN)}{(2-MN + 1,2-DMN + 1,3-DMN + 1,4-DMN + 1,5-DMN + 1,6-DMN + 1,7-DMN + 2,3-DMN)}$	Blanc i Albrecht (1990)

Taula 6.1 Es mostren relacions i/o índex descrits, indicatius de l'origen i/o l'ambient deposicional de les mostres.

En augmentar la maduresa, l'isomer 1,2,5-TMN s'isomeritza a 1,3,6-; 1,3,7- i 2,3,6-TMN (figura 6.2). Atenent aquesta evolució diagenètica, s'estipulen paràmetres per tal d'avaluar la maduresa del lignits els valors dels quals es mostren en la taula 6.2.

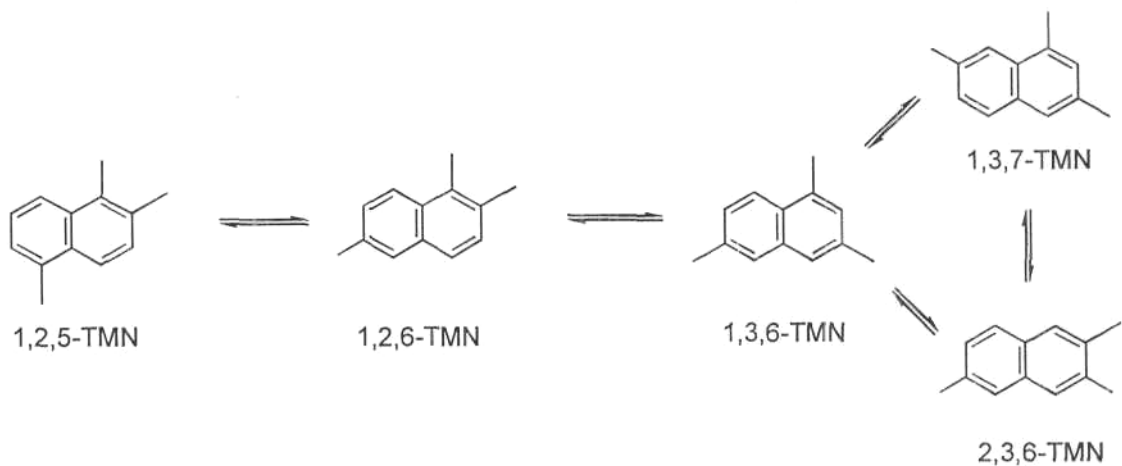


Figura 6.2 Transformació del 1,2,5-TMN a d'altres TMN isòmers (Strachan et al., 1988)

S'ha pogut comprovar que el paràmetre 1,2,5-TMN/1,3,6-TMN no disminueix en sediments bastant madurs (*Alexander et al., 1985a*).

<i>Paràmetres</i>	<i>Valors</i>
$\frac{1,2,5\text{-TMN}}{1,3,6\text{-TMN}}$	0,2-0,5
$\frac{1,2,7\text{-TMN}}{1,3,7\text{-TMN}}$	0,29-0,43

Taula 6.2 Paràmetres indicatius de maduresa

Els índexs IMN i IDMN semblen mantenir paral·lelisme amb l'IMF (*Blanc i Albrecht, 1990*) que els relaciona amb la reflectància vitrínica ( $R_0\%$ ).

### 6.1.2 RESULTATS

En la *taula 6.3* es mostren els valors d'alguns índexs indicatius de l'origen, l'ambient i la maduresa de les mostres estudiades, llistats en ordre creixent d'edat. La maduresa calculada a partir del quocient 1,2,5-TMN/1,3,6-TMN no mostra paral·lelisme amb l'edat.

És difícil mesurar amb una relació concreta la proporció de metilnaftalens respecte el naftalè a pesar dels diversos índex publicats. Donada la baixa maduresa d'un lignit, són diversos els factors que els afecten.

Si comparem la proporció de naftalens en el fragmentograma suma  $m/z$  (128+142+156+170) de la *figura 6.3* se'n pot deduir que a Mequinensa l'hi correspon

l'ambient deposicional més salí en base a les relacions definides per *Fan Pu et al.*(1989).

S'observa que no hi ha correlació entre la relació N/F i la salinitat en els lignits estudiats, donat que s'ha anat trobant un alt grau de salinitat en el lignit de Mequinensa on dóna un valor inferior a 0,5 el qual correspon a aigües dolces.

MOSTRES	N/F	RMN	IMN	*IMN	IDMN	IMF	1,2,5/1,3,6-TMN
Mequinensa	0,003	0,78	0,55	0,44	0,91	0,46	0,55
Calaf	0,132	1,07	1,23	0,51	0,62	0,64	0,76
Camps	0,216	0,88	1,53	0,469	0,43	0,68	1,30
Fígols	0,106	1,51	2,52	0,60	0,43	0,51	6,14
Utrilles	0,333	1,09	1,47	0,52	0,40	0,35	4,09
Ogassa	0,008	0,89	1,49	0,47	1,61	0,44	1,32

Taula 6.3 Es mostren alguns paràmetres descrits en el sumari indicatiu de l'origen, el grau de salinitat i la maduresa

<i>N/F</i>	relació naftalens-fenantrens	<i>IDMN</i>	índex de dimetilnaftalens
<i>RMN</i>	relació metilnaftalens	<i>IMF</i>	índex de metilfenantrens
<i>IMN</i> i <i>*IMN</i>	índex metilnaftalens	<i>TMN</i>	índex de trimetilnaftalens

Donat que la relació N/F per valors inferiors a 0,5 eren considerats corresponents a aigües dolces (*Fan Pu et al.*, 1989) i d'altra banda per les dades paleambientals, Mequinensa té unes aigües de salinitat alta (Cabrera i Gaudant, 1986), ***aquest paràmetre no pot ser considerat prou fiable en mostres de lignits d'escassa maduresa.***

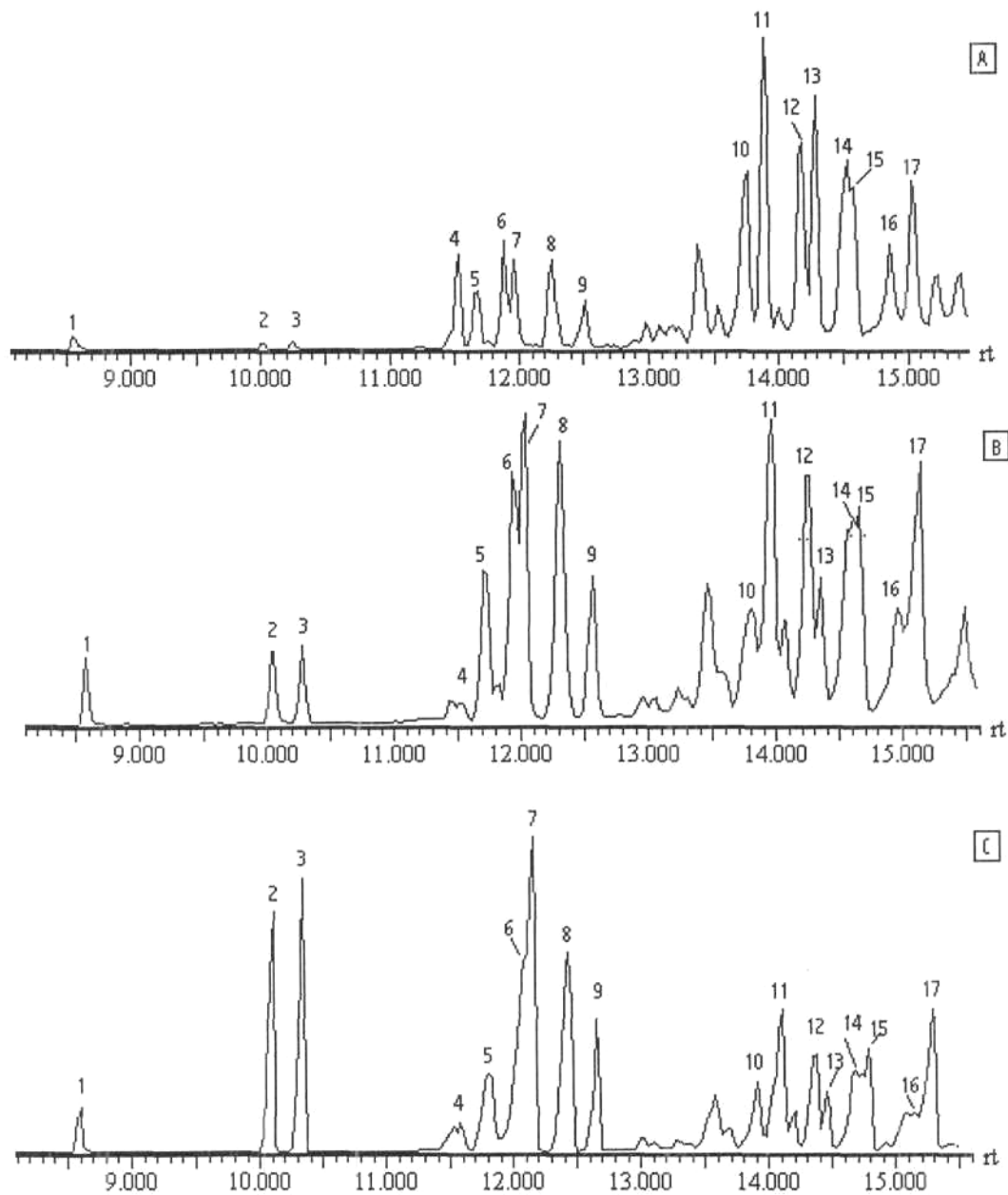
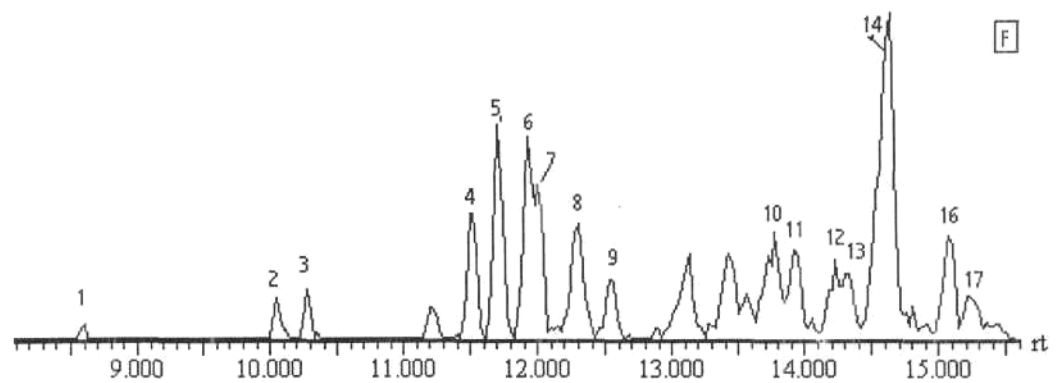
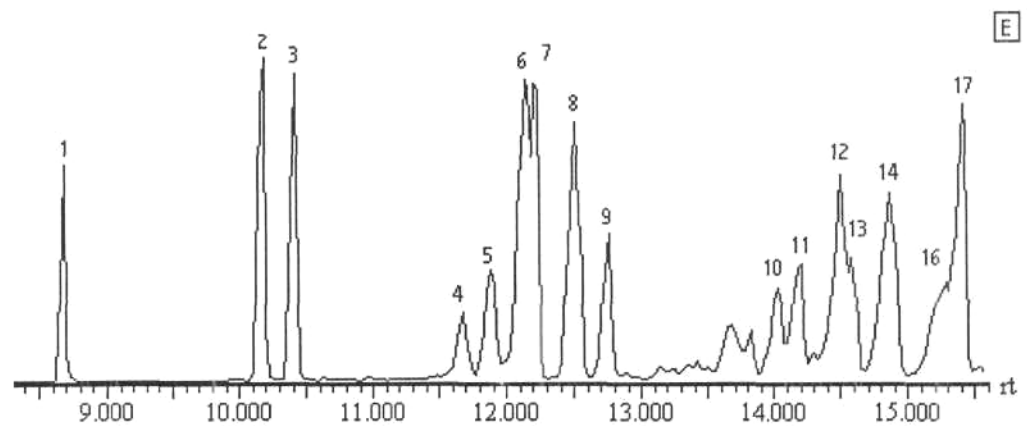
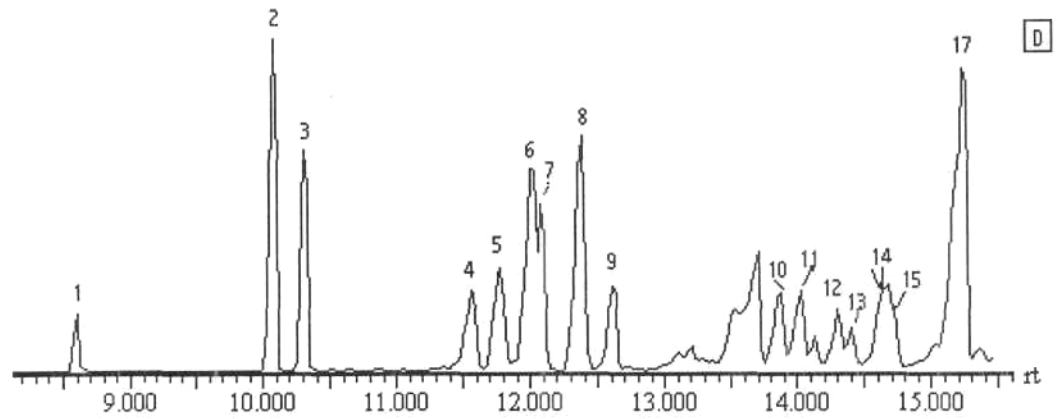


Figura 6.3 Es mostra la distribució relativa del naftalè, metilnaftalens i els C<sub>2</sub>-naftalens (etil- i dimetilnaftalens) a partir del fragmentograma sumatori  $m/z$  128+142+156+170 en els lignits de (A) Mequinensa, (B) Calaf i (C) Camps.

- |                                   |                           |                         |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| (1) N                             | (7) 1,7- + 1,6-DMN        | (13) 2,3,6-TMN          |
| (2) 2-MN(7) 1,7- + 1,6-DMN        | (8) 2,3- + 1,4- + 1,5-DMN | (14) 1,2,7- + 1,6,7-TMN |
| (3) 1-MN                          | (9) 1,2-DMN               | (15) 1,2,6-TMN          |
| (4) 2-EN (15) 1,2,6-T(3) 1-MN     | (10) 1,3,7-TMN            | (16) 1,2,4-TMN          |
| (5) 2,6- + 2,7-DMN (16) 1,2,4-TMN | (11) 1,3,6-TMN            | (17) 1,2,5-TMN          |
| (6) 1,3-DMN                       | (12) 1,4,6- + 1,3,5-TMN   |                         |

*Continua en la pàgina següent.*

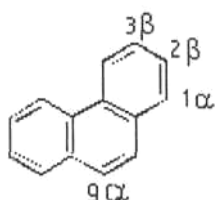


Continuació Figura 6.3 Es mostren els perfils de les mostres de (D) Figols, (E) Utrilles i (F) Ogassa

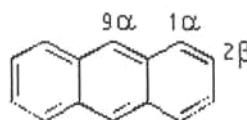


## 6.2 ANTRACÈ I FENANTRÈ

### 6.2.1 SUMARI



Fenantre (F)



Antracè (A)

L'indicador de maduresa més utilitzat es basa en el fenantre (*F*) i els seus homòlegs metilderivats. A continuació es mostra l'índex *IMF-1* en el qual s'aplica una correcció (0,7*F*) per compensar les diferències entre l'espectròmetre de masses i el detector de ionització de Flama (FID) (Radke *et al.*, 1983).

$$IMF-1 = \frac{1,5 (2-MF + 3-MF)}{(0,7 F + 1-MF + 9-MF)}$$

A Mequinensa també es calcula l'índex \* *IMF-1* per tal de corregir la coelució dels metildibenzotiofens (Cassani *et al.*, 1987).

$$IMF-1 = \frac{1,89 (2-MF + 3-MF)}{F + 1,26 (1-MF + 9-MF)}$$

Els canvis en la distribució dels metilfenantrens (*MF*) amb la temperatura són complexes, tal com estudia Smith *et al.*, (1995) en carbons d'influència marina. En augmentar la temperatura també augmenten les quantitats del 3-metilfenantre i del 2-metilfenantre, mostrant diferències poc significatives entre aquests derivats metilats. El 9-metilfenantre es mantenia gairebé en la mateixa proporció fins als 350 °C (rang de reflectància vitrínica

$R_o \approx 1,4\%$ ), però a temperatures superiors disminueix ràpidament *Radke et al. (1982)* explica la disminució del 9-MF per desmetilació d'aquest a fenantrè. La posició 9 està afavorida cinèticament respecte la 1, però ambdues són  $\alpha$  així com les predominants a 250 °C, i estan més afavorides cinèticament que les posicions  $\beta$ , la 2 i 3, les quals són més estables. En conseqüència augmentarà la concentració d'aquestes últimes en augmentar la maduresa.

La dificultat d'aquest paràmetre sobretot rau en el desconeixement que encara es té dels processos que es donen en el transcurs de la diagènesi. Per exemple, *Schmid (1986)* va comprovar que escalfant els esteroides triaromàtics (ETA) es transformen en fenantrè i/o crisè. D'altra banda aquest procés d'aromatització pot també estar influït pel sofre, fet comprovat en petrolis. Per les raons citades i altres que possiblement es desconeixen, cal esperar que afectin els paràmetres de maduresa i en conseqüència, que la utilitat d'aquests sigui possiblement restringida.

També s'han calculat les reflectàncies ( $R_c$ ) a partir del índexs IMF-1, per  $RMF < 2,65$  :

$$R_c = 0,60 \text{ IMF-1} + 0,4$$

Finalment també s'ha calculat el paràmetre RMF que ve definit per la següent relació:

$$RMF = \frac{2\text{-MF}}{1\text{-MF}}$$

## 6.2.2 RESULTATS

Com es pot observar en la *figura 6.4*, en la qual es mostra el fragmentograma sumatori  $m/z 178+192+206$  indicatiu de fenantrè, metilfenantrens i C<sub>2</sub>-fenantrens, la relació del 2-MF respecte el 3-MF és molt similar a totes les mostres a excepció d'Ogassa on el 2-MF és bastant més abundant que el 3-MF, però gairebé en tots els lignits estudiats el 2-Me és poc

més significatiu que el 3-MF i l'1- i 9-MF, fet que podria suposar interferència de la maduresa amb el tipus d'aportacions.

En els carbons de Fígols i Utrilles podrien manifestar major contribució del 2-MF que de 3-MF donat que tenen influència marina (Smith et al., 1995) però no s'observen diferències respecte els altres lignits.

En general el 9-MF > 1-MF i és Ogassa (figura 6.4 D) també junt amb Camps (figura 6.4 C), les mostres que manifesten més discrepància, mostrant l'1-MF poc més significatiu que el 9-MF. A Utrilles (figura 6.4 E) hi són presents en quantitats molt semblants. De fet, es pot ratificar el que varis autors assenyalaven en quant a les diferències entre aquests isòmers, que ara com ara no podem explicar.

En la taula 6.5 es mostren els valors dels índexs de fenantrens i la reflectància, calculada a partir d'aquests índexs, els quals s'han llistat en ordre creixent de maduresa, on s'hauria d'observar també un ordre creixent de l'índex IMF-1 i de la reflectància ( $R_c$ ) però que no és així.

MOSTRA	IMF-1	* IMF-1	$R_c$ %	RMF
Mequinensa	0,45	0,42	0,67	1,13
Calaf	0,64		0,78	0,79
Camps	0,67		0,80	0,92
Fígols	0,51		0,70	0,84
Utrilles	0,35		0,61	0,63
Ogassa	0,44		0,66	1,63

Taula 6.5 Es mostren els índex de fenantrens i la reflectància calculada a partir dels índex de fenantrens, ambdós paràmetres descrits en el sumari 6.1.1.

### 6.2.3 DISCUSSIÓ

Si es compara les dues correccions aplicades en les mostres de Mequinensa (IMF-1 i \*IMF-1) tal com es mostra en la *taula 6.5*, presenten diferències gairebé insignificants. Per tant l'ús d'aquesta correcció tampoc no afecta significativament.

Els valors de la reflectància calculada a partir dels índexs de metilfenantrens (*taula 6.5*) no mostren concordància amb els valors descrits per a la reflectància mesurada (*taula 6.4*) descrita prèviament (*capítol 2*), donant valors més alts del que s'espera per aquests lignits i en conseqüència no es pot considerar fiable la informació obtinguda referida als metilfenantrens.

Si un dels possibles factors que poden modificar els valors, és la presència de sofre orgànic, s'esperaria valors més alts per Mequinensa en comparació a Calaf.

Si el factor fos el temps, els lignits de Calaf i Camps donen valors més alts del que s'esperaria en comparació a Fígols atenent la seva edat de formació.

Finalment, el tipus d'aportació a cada carbó podria ser un altre dels factors que interfereixen en la mesura de la maduresa.

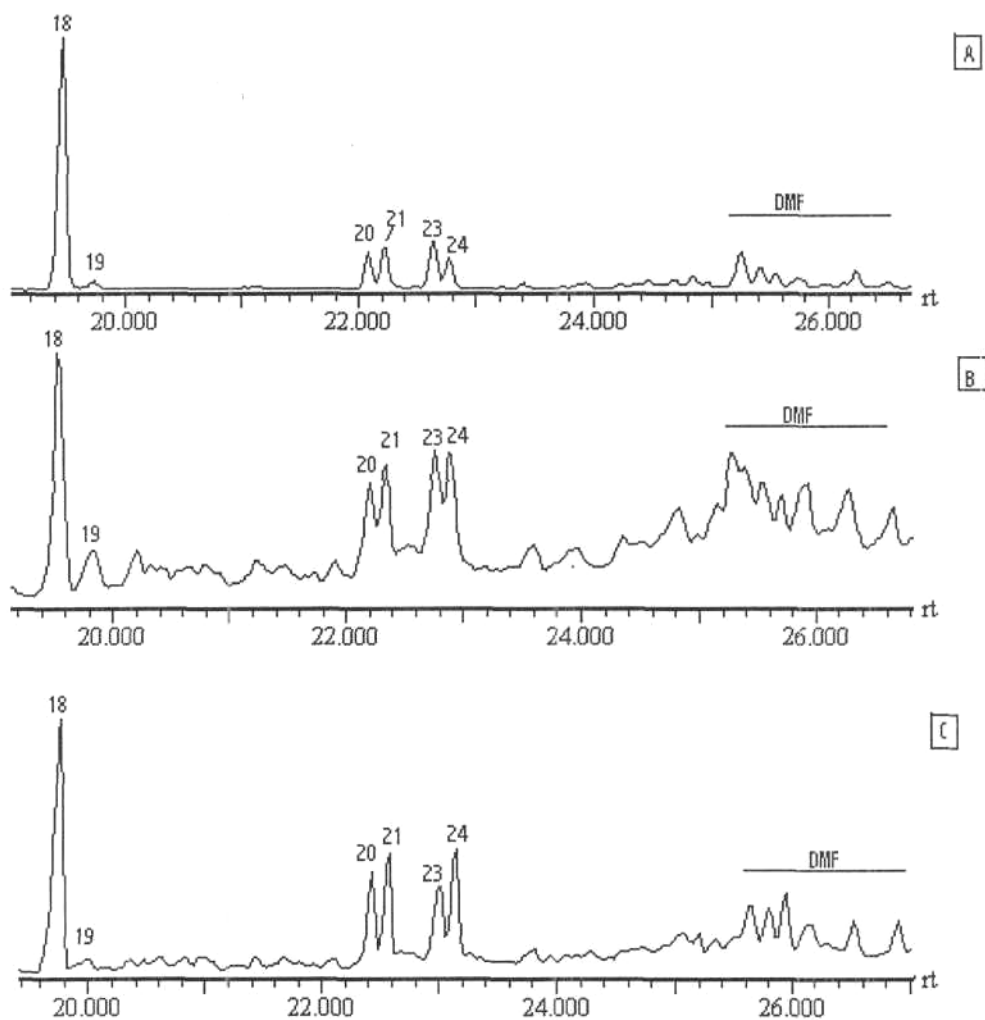
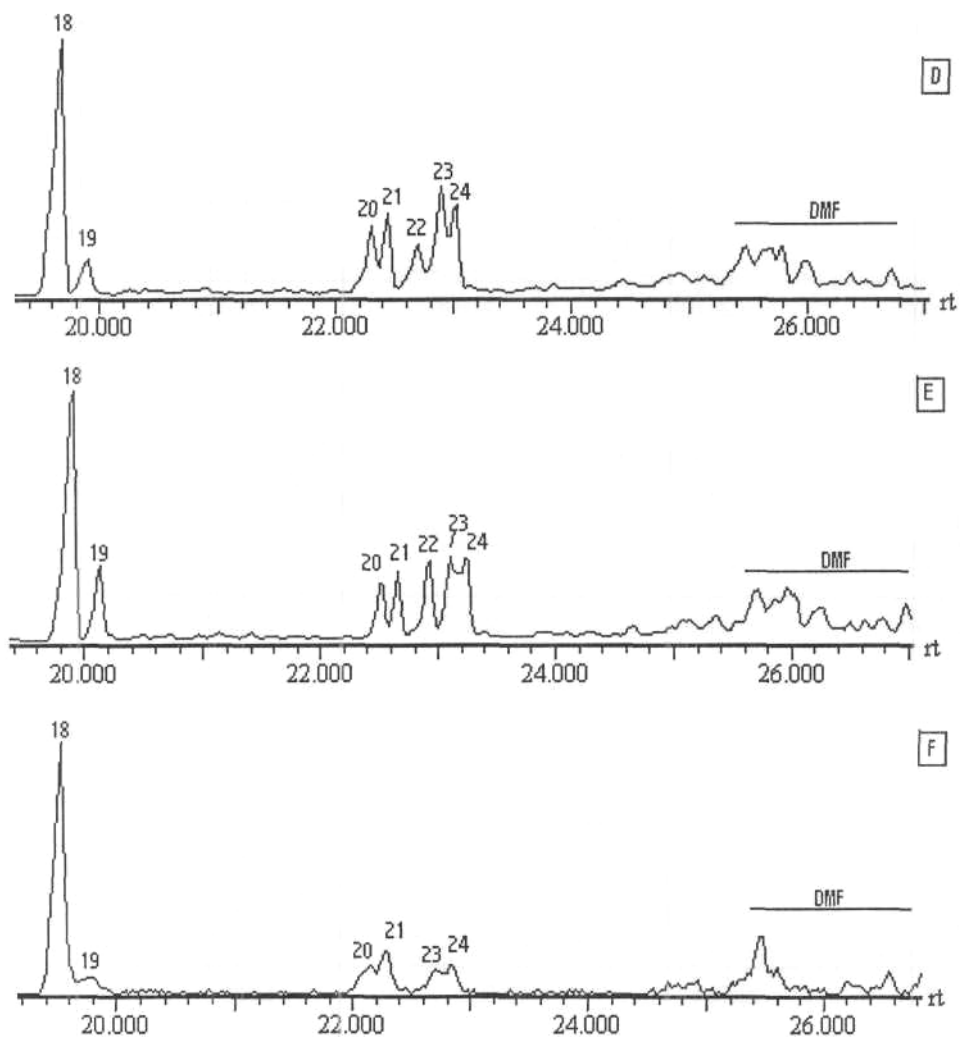


Figura 6.4 Es mostra el fragmentograma  $m/z$  178+192+206 indicatiu d'antracè, fenantrè, metilfenantrens i dimetilfenantrens (DMF) pels lignits de (A) Mequinensa, (B) Calaf i (C) Camps. En la pàgina següent es mostren pels altres lignits.

Els números corresponen a :

- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| (18) Fenantrè        | (22) 2-metilntracè   |
| (19) Antracè         | (23) 9-metilfenantrè |
| (20) 3-metilfenantrè | (24) 1-metilfenantrè |
| (21) 2-metilfenantrè |                      |



**Continuació** Figura 6.4 Es mostra el fragmentograma  $m/z$  178+192+206 indicatiu d'antracè, fenantrè, metilfenantrens i dimetilfenantrens (DMF) pels lignits de (D) Figols, (E) Utrilles i (F) Ogassa, llistats en ordre creixent d'edat.

**Observació:** a Utrilles el *2-MA* és igual de significatiu que el *9-* i *1-MF* així com *> 2-* i *3-MF*.

## 6.3 ALTRES ÍNDEXS

### 6.3.1 CRISÈ

#### 6.3.1.1 SUMARI

El crisè i el benzo[a]antracè deriven molt probablement de les mateixes fonts i es formen en el procés de maduració, mitjançant transformació geoquímica fins a aromatzació total. Basant-se amb l'evolució d'aquests dos compostos, *Czechowski et al. (1995)* va proposar un nou paràmetre de maduresa aplicat a carbons bituminosos en l'interval de  $R_0\%$  0,45-1,50, el qual mostra molta sensibilitat per sobre del 0,7  $R_0\%$ :

$$\frac{\text{Crisè}}{\text{Crisè} + \text{Benzo[a]antracè}}$$

L'assignació d'aquests compostos s'ha fet d'acord amb els índexs de retenció d'hidrocarburs que mostra *Lee et al., (1979)*.

#### 6.3.1.2 RESULTATS

A continuació es mostren els valors de la relació proposada per *Czechowski et al. (1995)* junt a les reflectàncies descrites anteriorment.

Mostra	C/C + B[a]A	$R_0\%$
Mequinensa	0,59	0,47-0,55 <sup>(1)</sup>
Calaf	0,33	0,35-0,50 <sup>(2)</sup>
Camps	0,43	0,35-0,50 <sup>(2)</sup>
Fígols	0,47	0,35-0,45 <sup>(3)</sup>
Utrilles	0,35	0,39-0,47 <sup>(4)</sup>
Ogassa	<1	----

Taula 6.6 Es mostra els valors de la relació  $\text{Crisè}/\text{Crisè} + \text{Benzo[a]antracè}$  pels lignits estudiats, llistats en ordre creixent d'edat.

Utilitzant els valors de la relació la gràfica [*Crisè/Crisè* + *Benzo[a]antracè* vs  $R_0\%$ ] del citat autor, se suposa que els lignits més immadurs serien els de Calaf, Camps i Utrilles. En un rang poc més elevat serien Fígols, Mequinensa. Ogassa seria el carbó de major rang.

### 6.3.2 PIRENS

#### 6.3.2.1 SUMARI

*Smith et al., (1995)* van observar que en l'aplicació d'un augment de temperatura el fenantrè (F) és més estable que el pirè (P) i aquest més que l'antracè (A).

També es posa de manifest la diferent estabilitat dels metilderivats. Els metilfenantrens (MF) i metilpirens (MP) s'obtenien sobretot a partir de 350 °C. L'1-metilpirè es forma a temperatures lleugerament inferiors que el 4-metilpirè (*Smith et al., 1995*). En conseqüència, la relació 4-MP/l-MP augmenta amb la temperatura.

Cal destacar la quasi absència del 2-metilpirè que s'esperaria fos el més estable, donat que aquest és p a diferència de 1' 1 i 4 que són  $\alpha$ . Però els resultats són concordants amb *Garrigues et al., (1988)*.

#### 6.3.2.2 RESULTATS

En la *figura 6.5* es mostra la distribució relativa de fenantrè, antracè i pirè a partir del fragmentograma  $m/z$  178+202 on s'observa que des del lignit de Calaf fins al d'Ogassa disminueix comparativament la significació del pirè tot i que el fenantrè és el més significatiu en tots els lignits i l'antracè és poc significatiu d'acord a *Smith et al., (1995)*. Mequinensa n'és una excepció, mostrant una distribució semblant al lignit d'Ogassa.



En la figura 6.6 es mostra la distribució relativa dels metilfenatrens i metilpirens a partir del fragmentograma  $m/z$  192+216. Pels homòlegs metilderivats s'observa paral·lelisme. En ordre ascendent d'edat i des del lignit de Calaf fins al d'Ogassa, disminueix la significació dels metilpirens en relació als metilfenantrens a excepció de Mequinensa que la seva distribució relativa és comparable a Ogassa.

Es destacable la significació del 2-metilantracè sobretot a Utrilles i també a Fígols.

Ja que la significació del 4-metilpirè augmenta amb la temperatura (Smith et al., 1995), es mostren els valors de la relació 4-MP/1-MP en la taula 6.7 en la qual s'observa que també hi ha augment del valor d'aquesta relació a mesura que augmenta l'edat dels lignits amb l'excepció de Mequinensa que és més alt del que s'esperaria.

### 6.3.2.3 DISCUSSIÓ

Els paràmetres analitzats corresponents a les relacions *Crisè/Crisè + Benzo[a]antracè* i 4-MP/1-MP de tots els carbons estudiats fins ara són els que donen valors més ajustats a l'edat geològica si bé apareix una important anomalia a Mequinensa de difícil explicació.

MOSTRA	4-MP/1-MP
Mequinensa	1,3
Calaf	0,6
Camps	0,7
Fígols	1,2
Utrilles	1,4

Taula 6.7 Es mostra la relació 4-MP/1-MP llistats en ordre creixent d'edat.

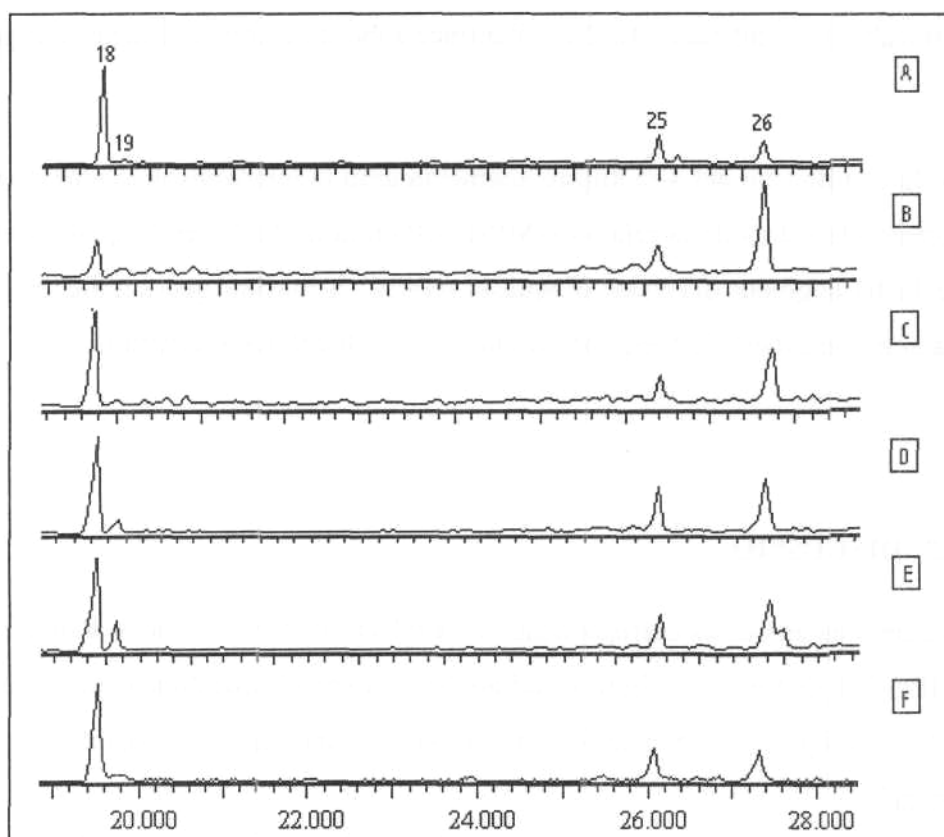


Figura 6.5 Es mostra la distribució relativa del (18) Fenantrè, (19) Antracè i (26) Pirè pels lignits de (A) Mequinensa, (B) Calaf, (C) Camps, (D) Figols, (E) Utrilles i (F) Ogassa llistats en ordre creixent d'edat, a partir del fragmentograma  $m/z$  178+202. El pic (25) correspon al fluorantè.

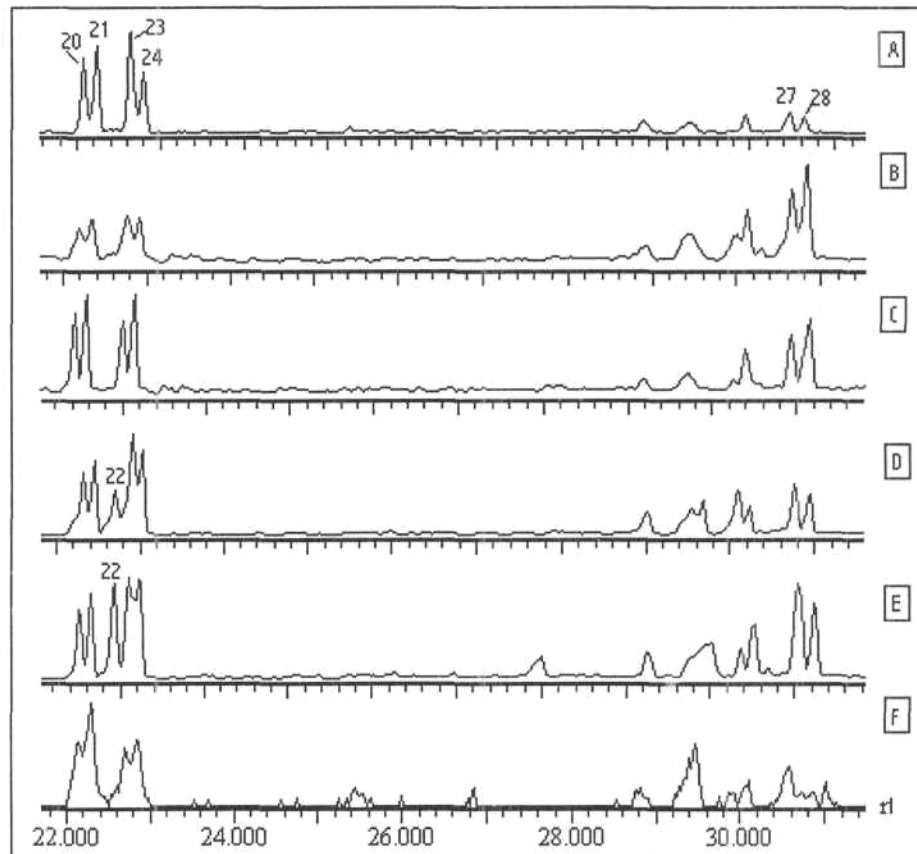


Figura 6.6 Es mostra el fragmentograma  $m/z$  192+216 indicatiu de metilfenantrens i metilpirèns pels lignits de (A) Mequinensa, (B) Calaf, (C) Camps, (D) Fígols, (E) Utrilles i (F) Ogassa llistats en ordre creixent d'edat on (20) 3-metilfenantrè, (21) 2-metilfenantrè, (22) 2-metilntracè, (23) 9-metilfenantrè, (24) 1-metilfenantrè, (27) 4-metilpirè i (28) 1-metilpirè.



## 6.4 ALQUILDIBENZOTIOFENS

### 6.4.1 SUMARI

L'escalfament d'alcans en presència de sofre permet obtenir molècules sofrades fen petroli, *Schmid 1986*), però l'evolució d'aquests marcadors biològics sofrats és molt ràpida en el transcurs de la maduració del petroli. En són excepció els alquilbenzotiofens (BT) i alquildibenzotiofens (DBT), que són relativament estables i que podrien procedir de l'evolució dels compostos monocíclics sofrats (*Schmid, 1986*). Sembla ser que els compostos monocíclics sofrats poden seguir dues vies, formació d'alquilbenzotiofens i dibenzotiofens o bé generar alcans.

Els DBT així com els BT, suposen un estadi lleugerament evolucionat, ja que s'explica la seva formació per trencament de la cadena lateral dels corresponents compostos monocíclics (alquil i dialquiltiofens) seguit de ciclació i aromatització (*Schmid 1986; Ramanampisoa i Radke, 1995*).

Els DBT augmenten la seva abundància en condicions reductores degut a l'acció de microorganismes relacionada amb l'increment de la concentració de sulfur de hidrogen. En condicions menys reductores s'afavoreix la formació del fenantrè.

Les distribucions de DBT solen mostrar variacions en funció de la maduresa de les mostres (*Radke et al., 1983*). Està comprovat que en augmentar la maduresa, disminueix la significació del 1-MDBT alhora que augmenta la del 4-MDBT (*Budzinski et al., 1990*).

$$RMD = \frac{4\text{-MDBT}}{1\text{-MDBT}}$$

Relació que permet obtenir la reflectància vitrinitica calculada ( $R_c$ ) (*Radke et al., 1983*) d'acord amb la fórmula:

$$R_c = 0,40 + 0,30 (RMD) - 0,094 (RMD)^2 + 0,011 (RMD)^3$$

*Aplicada a querògens de tipus II amb reflectàncies 0,45-0,85 %*

Hi ha altres relacions RMD descrites referides al DBT:

$$RMD_1 = \frac{1-MDBT}{DBT}$$

$$RMD_4 = \frac{4-MDBT}{DBT}$$

En ambients sedimentaris hipersalins s'incrementen les reaccions d'alquilació de DBT (*Fan et al., 1990*) encara que se'n desconeix la causa. En aquests ambients hipersalins i també els marins es veu afavorida la formació de benzonaftotiofens (BNT).

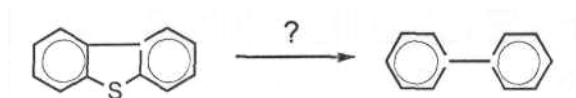
*Chakhmakhev i Suzuki (1995)* van utilitzar la relació següent per tal d'avaluar la concentració relativa dels compostos de sofre, la qual no és aplicable a madureses baixes.

$$\frac{4-MDBT}{F}$$

Van comprovar que relacions altes (4,2-8,3) es corresponien amb petrolis procedents de fonts carbonatades. Aquests eren especialment rics en BT i especialment mono i dimetildibenzotiofens (MDBT i DMDBT).

Els petrolis que deriven de fonts silíciques, es caracteritzen per una baixa concentració de compostos aromàtics sofrats (CAS) amb valors de (0,3-1,8), els quals es caracteritzen per ser rics en BT així com considerables els DBT i MDBT.

Els petrolis procedents de *fonts argiloses* tenen la concentració més baixa 4-MDBT/F que no sobrepassa 0,36. La concentració de BT és baixa i els CAS més abundants són els MDBT.



També s'ha trobat relació entre la formació del bifeníl (BF) i la maduresa, suposant que el DBT es transforma en BF en el transcurs de la diagènesi.

$$\frac{\text{BF}}{\text{BF} + \text{DBT}}$$

de manera que aquest paràmetre seria vàlid per valors (0,5-3) de % R<sub>0</sub>.

#### 6.4.2 RESULTATS

Tenint en compte que la formació dels CAS depent de la matèria orgànica disponible en relació al sofre lliure, en la *taula 6.8* es mostren les contribucions: %C, %S, Sofre pirític (S<sub>py</sub>), sofre en forma de sulfat (S<sub>su</sub>), sofre associat orgànicament (S<sub>or</sub>), ferro en forma de pirita (Fe<sub>py</sub>) i ferro no pirític (Fe<sub>np</sub>), les quals permeten preveure que cal considerar els CAS sobretot en el lignit de Mequinensa, donat que té el valor més alt de sofre associat orgànicament (12,2).

En la *taula 6.9* s'observa valors molt semblants de reflectància vitrínica calculada (R<sub>c</sub>) pels lignits estudiats (*Radke et al., 1983*). La coelució d'alguns metilats no permet trobar tots els paràmetres però en aquests casos s'ha fet aproximacions. També s'hi mostren els valors de les relacions entre els MDBT i els DBT que permeten obtenir l'esmentada reflectància vitrínica calculada (R<sub>cs</sub>), els quals s'han descrit en el sumari.

MOSTRA	%C	%S	S <sub>py</sub>	S <sub>su</sub>	S <sub>or</sub>	Fe <sub>py</sub>	Fe <sub>np</sub>
Mequinensa	60,6	13,4	0,5	0,7	12,2	0,4	0,6
Calaf	53,1	15,1	1,7	7,6	5,8	1,5	1,1
Fígols	64,1	7,4	3,2	0,92	3,2	2,8	0,75

Taula 6.8 Es mostren les contribucions de carboni indicatiu de la matèria orgànica, les diferents contribucions de sofre (total, pirític, sulfat i orgànic) així com del ferro (pirític i no pirític). *Gorchs et al., (1995)*

MOSTRA	RMD	RMD <sub>1</sub>	RMD <sub>4</sub>	R <sub>c</sub> %
Mequinensa	2,0	0,6	1,3	0,7
Calaf	0,4	0,6	0,2	0,5
Camps	≥ 1	≥ 0,3	0,3	≥ 0,6
Fígols	≈ 1	≈ 0,2	-0,2	-0,6
Utrilles	2,1	0,28	0,59	0,71

Taula 6.9 Es mostren els valors entre els MDBT i els DBT així com la reflectància vitrinitica calculada (R<sub>c</sub>) (*Radke et al., 1983*)

En la *figura 6.7* es mostra el fragmentograma  $m/z$  184+198+212 indicatiu de DBT, MDBT i C<sub>2</sub>-DBT on s'observa que el DBT és més abundant que els seus homòlegs metilderivats, en tots els carbons amb l'excepció de Mequinensa on és a l'invers.



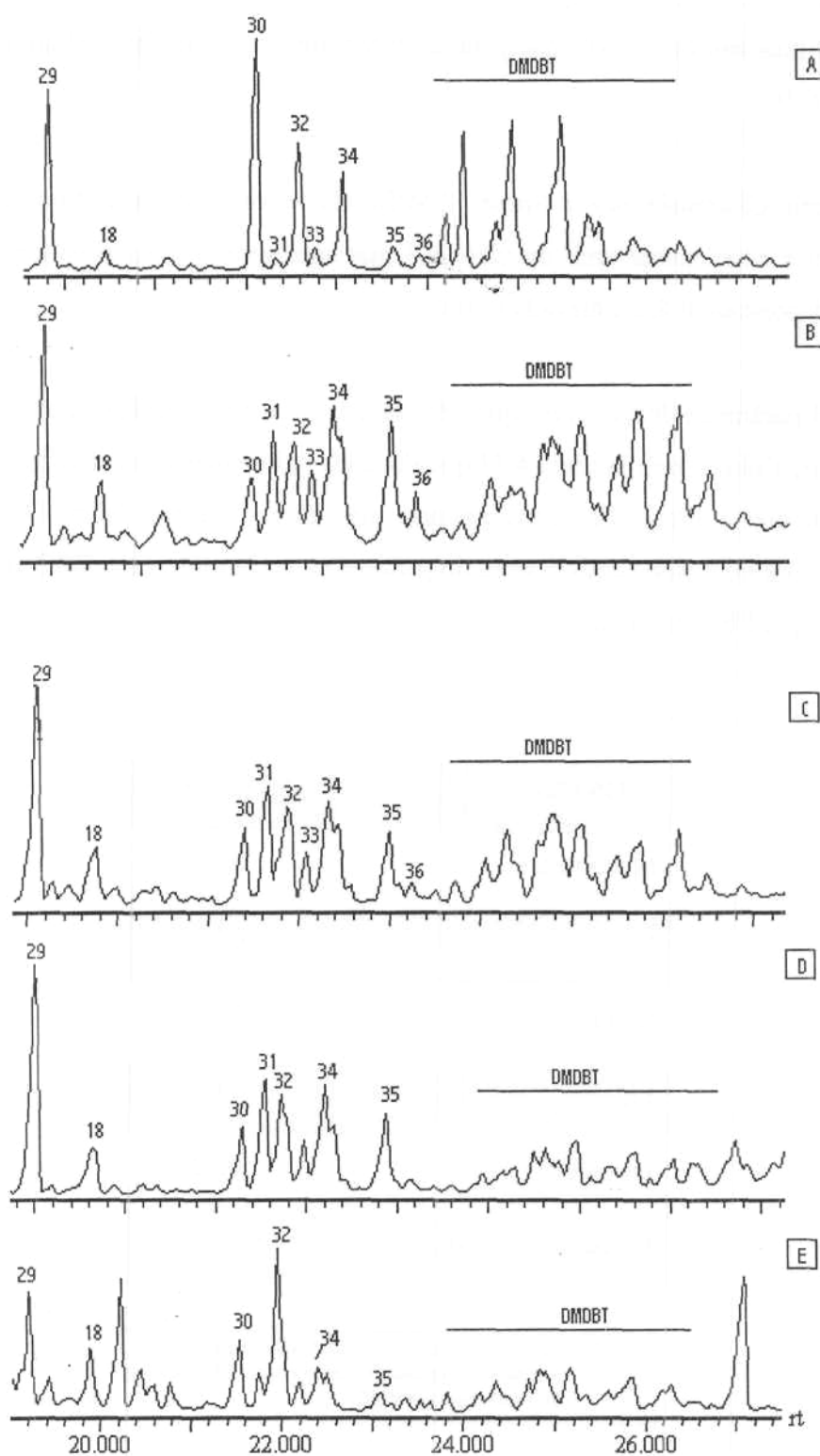


Figura 6.7 Fragmentograma  $m/z$  184+198+212 indicatiu de DBT, MDBT i DMBT corresponents a (A) Mequinensa, (B) Calaf, (C) Camps, (D) Figols i (E) Utrilles. Els números corresponen a:

(29) DBT		(31) TMN
(30) 4-MDBT		(33) TMN
(32) 3- + 2-MDBT	(18) Fenantrè	(35) TMN
(34) 1-MDBT		(36) TMN

En els lignits amb menor contingut de sofre associat orgànicament, la relació 4-MDBT/F dóna valors més baixos a Fígols comparat amb Mequinensa o bé Calaf tal com s'observa en la *taula 6.10*.

D'acord amb *Chakmakhev i Suzuki (1995)*, els valors més alts d'aquesta relació corresponen a Mequinensa amb un valor 0,3 que correspon a fonts silíciques, tot i que l'ambient deposicional fou d'elevada salinitat.

A partir del paràmetre de maduresa que relaciona el BF amb el DBT, tal com s'ha descrit en el sumari, s'observa en la *taula 6.11* que dóna els valors més alts per la mostra de més edat encara que a Fígols l'hi correspondria més elevat atenent l'edat. D'altra banda Mequinensa tal com passa amb la resta de paràmetres on hi intervenen CAS, apareix més madura del que l'hi correspon.

MOSTRA	4-MDBT/F
Mequinensa	0,32
Calaf	0,35
Camps	0,26
Fígols	0,09
Utrilles	0,12
Ogassa	-----

Taula 6.10 Es mostra el valor de la relació 4-MDBT/F pels lignits estudiats així la proporció relativa entre el DBT així com el MNT i els homòlegs MDBT.

Els valors %  $R_0$  de la taula 6.11 són aproximats donat que s'han obtingut a partir de la gràfica que relaciona  $[BF]/[F+DBT]$  amb el %  $R_0$  (*Blanc i Albrecht, 1990*).

Mostra	BF/BF+DBT	% R <sub>0</sub>
Mequinensa	0,20	0,8%
Calaf	0,04	< 0,5%
Camps	0,06	< 0,5%
Fígols	0,04	< 0,5%
Utrilles	0,26	1,1%
Ogassa	0,42	1,2%

Taula 6.11 Es mostren els valors del paràmetre que relaciona el BF amb el DBT descrit en el sumari. Els valors %R<sub>0</sub> són obtinguts per extrapolació gràfica.

### 6.4.3 DISCUSSIÓ

Com està descrit es poden utilitzar els paràmetres de DBT i els seus homòlegs metilderivats per tal d'obtenir la reflectància vitrinitica calculada (R<sub>cs</sub>) en la finestra de petroli, i ***probablement no es pot extrapolar a carbons immadurs, sobretot en lignits amb alt contingut de sofre orgànic.*** En aquests lignits de baixa maduresa, aquests paràmetres semblen més aviat reflectir canvis en l'ambient deposicional.

Els paràmetres de maduresa (RMD, RMD<sub>1</sub>, RMD<sub>4</sub>) obtinguts amb els CAS així com la reflectància calculada a partir d'aquests paràmetres (R<sub>cs</sub>%), són anormalment alts per a la conca de Mequinensa.

***La major proporció de MDBT i l'abundància de BNT*** d'acord amb la hipòtesi de *Fan et al. (1990)* ***aniria associada a uns àmbits deposicionals més salins*** tal i com queda reflectit en els lignits de Mequinensa respecte de la resta de conques.

En referència al paràmetre 4-MDBT/F definit per *Chakhmakchev i Suzuki (1995)* que ha permès discernir els ambients deposicionals en petrolis, no són aplicables a carbons de baixa maduresa dipositats en ambients carbonatats.

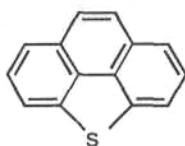


## 6.5 FENANTROTIOFÈ I BENZONAFTOTIOFÈ

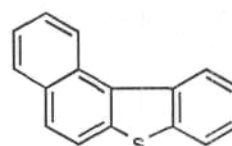
### 6.5.1 SUMARI

Són diversos els compostos cíclics amb sofre associat orgànicament que s'han descrit en carbons (*White et al., 1990 i White et al., 1993*) però en aquest capítol es tracta els fenantrotiofens (FT) i els benzonaftotiofens (BNT) perquè ha estat possible la seva identificació (*Vasilaros, 1982*).

La  $m/z$  208 caracteritza els fenantrotiofens i la  $m/z$  234 els benzonaftotiofens.



FT



BNT

### 6.5.2 RESULTATS

En la *figura 6.8* es mostra el sumatori  $m/z$  208+234 que permet comparar la contribució relativa d'ambdues famílies de compostos. Els fenantrotiofens i els benzonaftotiofens són significatius en els carbons de Fígols, Camps, Calaf i Mequinensa però s'observen dos aspectes diferenciables en els perfils.

Els benzonaftotiofens són més significatius que els fenantrotiofens en el carbó de Fígols mentre que a Mequinensa és a l'invers. A Calaf i Camps s'hi troben en gairebé igual significació.

D'altra banda a Fígols hi ha un clar predomini dels isòmers 2 i 6. Contràriament aquests isòmers són els menys significatius a Mequinensa.

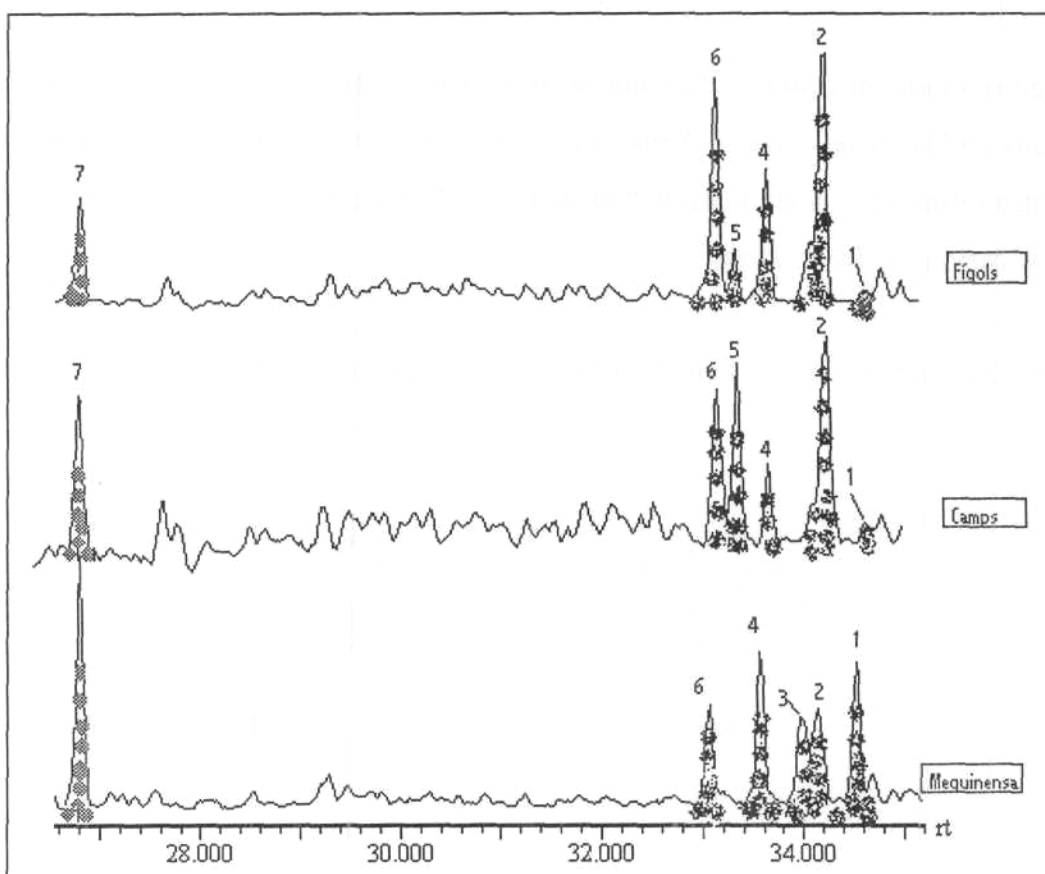


Figura 6.8 Es mostra el sumatori  $m/z$  208+234 indicatiu de BNT i FT respectivament, per les mostres de Fígols, Camps i Mequinensa.



Fenantrotiofens



Benzonaftotiofens

En la figura 6.9 es mostra l'espectre de masses del fenantro[4,5-bcd]tiofè i l'espectre d'un dels isòmers dels benzo[b]naftotiofens assignats segons temps de retenció (Vassilaros, 1982).

A Mequinensa s'hi troben els metilfenantrotiofens encara que en menor significació que l'homòleg no metilat.

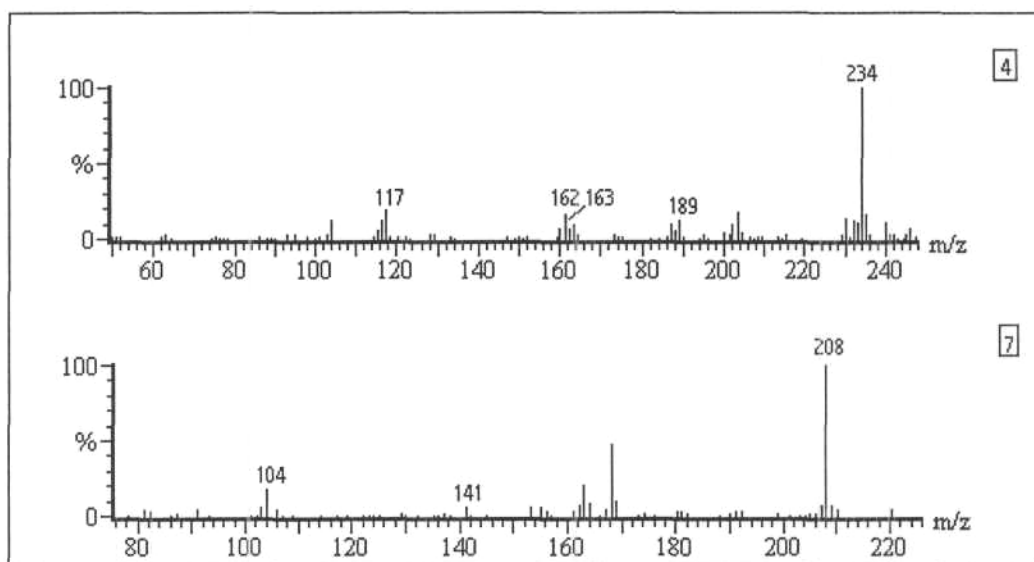


Figura 6.9 Es mostren els espectres de masses d'un FT (7) i un isomer dels BNT (4). Els números corresponen als pics assenyalats en la figura 6.8.

### 6.5.3 DISCUSSIÓ

*Els benzoaftotiofens són més significatius en mostres més madures i els fenantrotiofens en les immadures* tot i que caldria estudiar la contribució d'aquests compostos en altres carbons amb alt contingut de sofre associat orgànicament per tal de comprovar si es compleixen les tendències observades.

*Els isòmers 2 i 6 dels benzoaftotiofens són els més significatius en les mostres més madures.*

En aquests carbons s'hi troba, molt probablement, gran diversitat de compostos cíclics amb sofre associat orgànicament però per ara és difícil la seva identificació. Per això caldria l'ajuda de patrons per tal de poder-los identificar inequívocament.