

1.- ESTUDI DEL SOFRE MITJANÇANT EL MÈTODE ASTM

1.1.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL I RESULTATS OBTINGUTS

□ Carbons

La determinació del sofre en els carbons s'ha realitzat segons les normes ASTM D2492-90. El sofre sulfat va ser extret de la mostra d'anàlisi amb HCl diluït. El sofre sulfat en l'extracte es va determinar gravimètricament. Els sulfats són solubles en àcid clorhídric, però el pirític i l'orgànic no ho són. El sofre pirític s'ha calculat com a combinació estequiomètrica amb el ferro. El ferro combinat com a pirita, es va extreure amb àcid nítric diluït del residu de carbó que queda després de l'extracció del sulfat. El ferro es va determinar amb un espectrofotòmetre UV-visible (Campà, 1993). El contingut de sofre orgànic s'ha determinat per diferència entre el contingut de sofre total i la suma del sofre pirític i sulfat. Des del punt de vista de la determinació del sofre orgànic la principal dificultat és òbvia: la determinació és per diferència. Les formes de sofre mesurades directament són el sofre total i el sofre sulfat. El valor del sofre orgànic inclou els errors en la determinació del sulfat i de la pirita. Una altra dificultat del mètode ASTM és la suposició que el sofre només està present en tres formes: sulfat, ferro pirític i orgànic. En el carbó hi són presents altres sulfurs de minerals com marcassita (FeS_2), esfarelita (ZnS) i galena (PbS) que en alguns carbons hi poden ésser presents en concentracions abundants. Aquest fet provoca que tots els sulfurs d'altres minerals i el sofre elemental estiguin inclosos en el sofre orgànic i per això les determinacions estiguin sotmeses a errors (Markuszewski *et al.*, 1988).

Les dificultats i limitacions en l'estimació del sofre orgànic han estat discutides per Markuszewski *et al.* (1988), així els errors per l'anàlisi de sofre en un carbó amb un 2% en pes de pirita és: $\pm 0,4\%$ per la pirita, $\pm 0,04\%$ per sulfat i $\pm 0,2\%$ pel sofre total. Els autors justifiquen aquestes desviacions considerant que la pirita no és atacada completament per l'àcid nítric. Resultats experimentals (Riley *et al.*, 1990) confirmen que aquest mètode no és del tot exacte ja que s'obtenen valors del sofre orgànic molt més alts respecte altres mètodes. Aquestes discrepàncies amb les normes ASTM passen sobretot, quan els carbons contenen grans quantitats de pirita o el carbó ha estat meteoritzat (Stock *et al.*, 1989).

Els principals problemes pels carbons que han estat tractats o alterats són: conversió de pirita en pirrotita, la presència de sofre elemental, sulfats de limitada solubilitat (per exemple jarosites en carbons oxidats).

Les dades obtingudes de les cendres, percentatge de carboni, sofre total (Querol, 1988), percentatges de sofre orgànic, sofre sulfat i sofre pirític (Campà, 1993; Danishfar, 1995) es presenten en la següent taula:

Taula 1.- Percentatges de sofre total, pirític, sulfat, orgànic, percentatge de carboni (d.a.f) i relació %S/C (d.a.f.) en els carbons.

Mostres	%S _{total}	%S _{pirític}	%S _{sulfat}	%S _{orgànic}	%cendres	% C (d.a.f.)	%S _{org} (d.a.f.)	%St (d.a.f.)	%(S/C) _{at} (d.a.f.)
Cañizara	4.35	1.59	0.24	2.52	19.2	73.19	3.11	5.38	2.75
Salomé	4.92	1.38	0.62	2.92	25.6	70.0	3.92	6.61	3.54
L-12	5.14	2.48	0.64	2.02	24.1	70.57	2.66	6.77	3.59
R-3	7.67	3.10	2.88	1.69	16.6	66.54	2.02	9.19	5.18
Elvira	8.67	2.11	2.76	3.8	15.2	63.68	4.48	10.22	6.02
Mequinensa	11.46	0.4	0.56	10.5	13.9	60.6	12.19	13.35	8.26
Calaf	10.13	1.13	5.10	3.9	33.1	53.1	5.82	15.14	10.69
C6ba	2.17	0.92	0.21	1.04	7.18	75.10	1.12	2.33	1.16
Leonardita	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.- no determinat

□ **Roques mare de Petroli**

L'anàlisi qualitativa i quantitativa del sofre es va determinar també segons les normes ASTM-D 2492-90. Les dades de l'anàlisi elemental (Gorchs, 1995) i els percentatges en sofre (Danishfar, 1995) són els següents:

Taula 2.- Percentatges de sofre i relació atòmica (S/C) de les mostres d'Organyà descarbonatades.

Mostres	%S _{total}	%S _{pirític}	%S _{sulfat}	%S _{orgànic}	% C	%(S/C) _{at}
O-1	2.4	0.23	0.29	1.87	12.58	0.071
O-7	0.98	0.40	0.32	0.26	1.21	0.304
O-13	2.38	0.53	0.13	1.72	2.13	0.419

□ **Pissarres bituminoses**

La determinació de les formes del sofre es va realitzar segons el mètode estàndard d'anàlisi segons la norma ASTM D2492-84. El sofre orgànic es calcula restant la suma del sofre sulfat i pirític del sofre total (D3177).

Els percentatges que es van obtenir (Martínez, 1997) de les diferents espècies de sofre emprant àcids concentrats van ser:

Taula 3.- Percentatges de les diferents espècies de sofre en les mostres de Ribesalbes descarbonatades.

Mostra	%S _{tot}	%S _{pir.}	%S _{sulf.}	%S _{org}	%C	%S _{org} /C
Rib-3	2.7	0.26	0.5	1.95	15.19	0.048
Rib-7	0.33	n.d.	n.d.	n.d.	10.3	0.056

n.d: no determinat.

L'estudi de les funcions de sofre mitjançant els mètodes SEM-EDX i XPS es va dur a terme al *Instituto de Catálisis y Petróleo-Química de Madrid*. Els resultats obtinguts (Palacios, 1999) es presenten a continuació.

2.- ESTUDI DE LES FUNCIONS DE SOFRE MITJANÇANT

ELS MÈTODES SEM-EDX, XRD i XPS

2.1.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

- **Estudi SEM-EDX** (*Scanning Electron Microscopy-X-Ray Analysis*)

L'estudi es va realitzar amb un microscopi electrònic d'escombrat (SEM) ISI DS-130 acoblat a un detector d'estat sòlid Si/Li KeveX i a una SUN SparcStation 5 per a la detecció i processament de l'espectre mitjançant energia dispersiva de rajos X (EDX). Les mostres es van sotmetre a pressió convertint-les en pastilles i recobrint-les d'una capa de grafit per evitar l'acumulació de càrrega estàtica. Per a la determinació de la quantitat de sofre a partir de l'espectre EDX es va emprar el mètode directe de la relació d'intensitats *pic/background* utilitzant la pirita com a patró. La quantitat de sofre total es va determinar d'espectres adquirits en el microscopi amb petita ampliació (àrees de 1cm² aproximadament). El sofre orgànic es va determinar d'espectres adquirits d'àrees locals en absència de partícules de matèria mineral, evidenciat per l'absència de qualsevol tipus de cations, especialment Ca (en forma de guix) i/o Fe (en forma de pirita).

- **Estudi XRD** (*X-Ray Diffraction*)

Per tal d'identificar les espècies cristal·lines es va utilitzar la difracció de rajos X en un difractòmetre de pols Seifert 3000 utilitzant la radiació Cu K (filtrada amb una làmina de Ni). Aquesta tècnica només s'ha utilitzat eventualment per identificar les fases cristal·lines en la matèria orgànica, o sigui quan per SEM-EDX es detecti S i Ca es pugui afirmar que es tracta de guix i quan es detecti S i Fe de pirita. Aquests resultats no s'han emprat amb finalitats quantitatives.

- **Estudi XPS** (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

XPS és una tècnica que analitza una àrea aproximada de pocs mm² (poca resolució lateral) amb una profunditat de 1-2 nm; així doncs és una tècnica superficial.

Amb aquesta tècnica es determina l'energia d'enllaç (BE) de l'electró en l'orbital atòmic corresponent (en el nostre cas S 2p), que es veu afectada en més o menys grau per l'entorn químic del mateix, és a dir per l'energia d'enllaç amb els àtoms veïns.

Aquesta tècnica no detecta la presència de grups funcionals i, a vegades compostos químicament molt diferents presenten energies d'enllaç semblants. El rang de BE del nivell S 2p en espècies de sofre va des del sofre elemental amb BE baix fins les formes de sulfat amb BE alt. En el carbó hi ha tantes espècies químiques de sofre diferents que el nivell S 2p experimental és un pic, més o menys ample, on el seu màxim passa a diferents BE depenent de la composició del carbó. Els pics experimentals obtinguts es deconvolucionen en base a

espectres obtinguts amb mostres patró de compostos purs. En aquest informe aquesta descomposició espectral s'ha realitzat en base a 5 patrons anomenats **A** (tipus polifenil sulfur), **B** (tipus nocodazole), **C** (tipus benzodifenil sulfur), **S** (tipus sulfat) i **s** (tipus sulfonat). L'estudi es va portar a terme en un espectròmetre Fison ESCALAB 200R equipat amb un detector hemiesfèric i una font de rajos X de Mg K (de 120 W).

Els espectres XPS van adquirir-se a mesura que l'energia constant de 10 eV incidia a través de la mostra i pel procesament es va utilitzar un ordinador Digital PDP 11/05. La deconvolució dels pics es va realitzar utilitzant una mescla de funcions lorentziana-gaussiana. Les energies d'enllaç es van determinar en referència al nivell C 1s amb una energia d'enllaç de 284.9 eV. La tècnica XPS només analitza els primers 2nm superficials del material analitzat, per tant és una tècnica d'anàlisi superficial, malgrat que la resolució lateral és petita (5 mm² aproximadament). Els resultats analítics de XPS i SEM-EDX s'obtenen d'àrees molt diferents i, per aquest motiu quan s'analitzen mostres molt heterogènies com les estudiades els resultats són complementaris i independents. La relació atòmica S/C es va determinar a partir de la relació d'àrees de pic respectius tenint en compte els factors de sensibilitat recomanats en la bibliografia. L'assignació d'energies d'enllaç es van realitzar en base a dades bibliogràfiques obtingudes amb compostos model purs que caracteritzen de forma generalitzada a determinades famílies de compostos de sofre.

2.2- RESULTATS OBTINGUTS

- **Anàlisi del sofre mitjançant SEM -EDX i XRD**

Els resultats obtinguts mitjançant les tècniques SEM-EDX i XRD es presenten a la **taula 4**.

Taula 4 .- Resultats obtinguts del S_{total} , S_{org} i S_{inorg} per mitjà de les tècniques SEM-EDX i XRD.

Mostra	S_{total} (wt%)	S_{org} (wt%)	S_{inorg}	Comentaris
--------	-------------------	-----------------	-------------	------------

Rib-7	1.3	-		Fosfat de calci i magnesi
Rib-3	3.5	-	Pirita	Calcita
Rib-10	0.3	-		Calcita
O-1	3.9	-	Pirita, Guix	Illita-quars
O-13	2.1	-	Pirita	Illita, calcita
O-7	0.5	-	Pirita	Illita, calcita
Mequinensa	15.2	11.8	Guix, pirita	Illita-quars
Elvira	13.6	9.0	Guix, Pirita	Illita
R-3	11.5	10.1	Guix, Pirita	Illita
Salomé	7.6	4.9	Pirita	Illita
C6b-a	3.9	2.0	Guix, Pirita (traces)	Illita
Cañizara	9.0	7.6	Guix, pirita (traces)	Illita
L-12	8.4	6.5	Guix, pirita	Illita
Calaf	20.9	17.3	Pirita	Illita-quars
Leonardita	4.6	-	Guix, pirita.	Quars, calcita

- no detectat

Les mostres de Ribesalbes i Organyà en les que no es va detectar S_{org} vol dir que probablement per la seva gran dispersió no va ser possible trobar àrees amb sofre sense cations (sofre orgànic). Per tant, no va ser possible la seva determinació. La illita $[KA_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$ conté Al i K en concentracions notables. La illita és un mineral del grup dels minerals de les argiles, relacionat estructuralment amb les miques, caracteritzat per la presència de K com a catió interfoliar. La illita-quars és pràcticament quars (SiO_2).

El fosfat càlcic i magnèsic es detecta molt bé en la mostra Rib-O7 per mitjà SEM-EDX però no va ser possible l'assignació mineralògica mitjançant XRD. El guix i la pirita com a formes més comunes de $S_{inorg.}$ es van detectar quasi exclusivament mitjançant SEM-EDX.

• **Estudi de les funcions de sofre mitjançant XPS**

Les funcions de sofre identificades en les mostres en base a pics estàndards es presenten a la **taula 5**:

Taula 5.- Espècies químiques determinades per la tècnica XPS.

Mostra	S 2p (eV)	Abundància (% area)	Espècie Química	(S/C) _{at}
Rib07	163.6	100	A	0.016
Rib3	163.8	100	A	0.017
Rib10	164.6	100	B	0.003
O-1	164.0	100	C	0.052
O-13	-	traces	-	-
O-7	-	traces	-	-
Mequinensa	163.7	74	A	0.044
	170.0	26	S	
Elvira	163.8	37	A	0.064
	169.1	63	S	
R-3	164.0	24	C	0.081
	170.1	76	S	
Salomé	164.0	52	C	0.020
	170.0	48	S	
C6b-a	164.6	100	B	0.007
Cañizara	164.0	79	C	0.018
	169.5	21	S	
L-12	164.0	41	C	0.044
	170.4	59	S	
Calaf	163.8	18	A	0.277
	169.9	82	S	
Leonardita	163.7	27	A	0.015
	170.1	73	S	

- no detectat

Els grups funcionals identificats en la **taula 5** són els següents:

A = tipus polifenil sulfur (aromàtics sulfurs) **S** = tipus sulfat
B = tipus nocodazole **C** = tipus benzodifenil sulfur (tiofens i mercaptans) **s** = tipus sulfonat R-SO₃H

3.- DISCUSSIÓ DE RESULTATS

Cal tenir en compte que les mostres analitzades són molt heterogènies respecte les espècies químiques presents i a la seva distribució, per tant els resultats més que ser comparatius són complementaris dels que s'obtinguin mitjançant la tècnica XANES. A més les dues tècniques (ASTM i XPS) es basen en principis físics diferents i en realitat analitzen coses diferents.

Si es comparen els resultats obtinguts per la tècnica ASTM i les tècniques XPS, SEM-EDX i XRD, de les diferències en els resultats obtinguts es treuen les següents conclusions:

TÈCNiques SEM-EDX I XRD

Respecte als resultats obtinguts amb SEM-EDX cal considerar que les mostres estan formades per un conjunt de partícules brillants de matèria mineral, principalment illita, guix i pirita que eventualment deixen veure zones fosques de la matriu del carbó que contenen el sofre orgànic. És lògic que els resultats del sofre total obtinguts mitjançant anàlisi SEM-EDX globals sempre siguin més grans que els obtinguts per ASTM ja que es sobreestima la presència de guix i pirita que sempre es localitzen en la superfície. Aquest comportament queda reflectit en les mostres de Rib-3 i Rib-10: la mostra de Rib-3 té un gran contingut en pirita (0.186%) respecte Rib-10 (0.006%). És per això que el sofre total obtingut per SEM-EDX resulta sobreestimat (3.5% mitjançant SEM-EDX respecte 1.92% per ASTM) degut a la presència de pirita. El percentatge de sofre total calculat en la mostra de Rib-10 respecte els dos mètodes no resulta gaire diferent: 0.55% per ASTM i 0.3% per SEM-EDX. La determinació del sofre orgànic mitjançant anàlisis puntuals SEM-EDX és una de les tècniques més útils existents, ja que permet realitzar-la sense sotmetre la mostra a cap tractament previ que pugui produir alteracions de la mateixa.

Si es volen comparar aquests resultats amb els obtinguts mitjançant el mètode ASTM és necessari introduir la correcció deguda a la matèria mineral ja que els resultats S_{org} de la **taula 4** s'han obtingut en superfícies netes de matèria mineral.

Per determinar la matèria mineral present en un carbó es calculen els continguts en cendres i sofre. La fórmula *Parr* (Perry *et al.*, 1998) és la utilitzada pel càlcul de la matèria mineral:

$$\text{Matèria mineral} = \text{Humitat} + 1,08 * \text{cendres} + 0,55 * \text{sofre}$$

Tenint en compte que aquests carbons no tenen humitat s'obtenen els següents resultats reflectits en la **taula 6**.

Malgrat introduir aquesta correcció la diferència de valors entre els dos mètodes en els carbons de Cañizara, Elvira, Calaf, L-12 i R-3 continua sent considerable. D'altra banda s'obtenen resultats molt semblants en els carbons de Mequinensa, C6b-a i Salomé. Pel carbó de Mequinensa la determinació del sofre orgànic per ASTM és força fiable ja que hi ha una manca de compostos que poden interferir en l'aplicació del mètode ja que el percentatge de sofre orgànic és elevat i el contingut en sofre pirític, sulfat i sulfurs és baix, juntament amb un escàs contingut de ferro, fets que redueixen les causes d'error (Rodríguez *et al.*, 1997).

Si s'observa la **fig. 3** els carbons en els que la suma de sofre sulfat + sofre pirític és més elevada són els que mostren més diferències en el sofre orgànic respecte els dos mètodes.

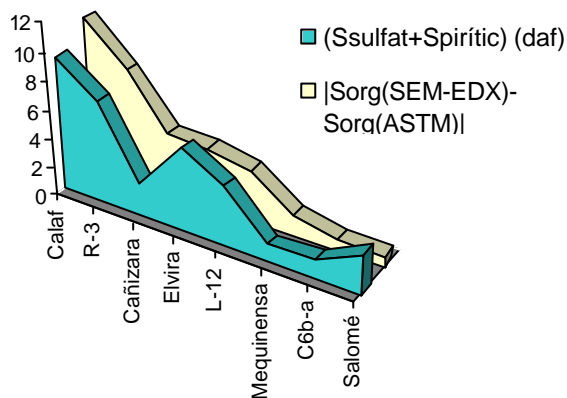
Taula 6.- Relació S_{org}^* pel mètode ASTM i S_{org} per la tècnica SEM-EDX.

	S_{org} ASTM	Matèria mineral	S_{org}^* ASTM	S_{org} SEM-EDX
Cañizara	2.52	23.12	3.27	7.6
Salomé	2.92	30.35	4.19	4.9
L-12	2.02	28.85	2.83	6.5
R-3	1.69	22.14	2.17	10.1
Elvira	3.8	21.18	4.82	9.0
Mequinensa	10.5	21.34	13.34	11.8
Calaf	3.9	41.31	6.64	17.3
C6b-a	1.04	8.94	1.14	2.0

S_{org}^* : sofre orgànic corregit de matèria mineral

La distribució del sofre orgànic no és uniforme en el carbó, fins i tot dins d'un maceral en particular. Però aquestes variacions respecte la mitjana són poc significatives. Malgrat aquestes afirmacions, diversos autors (Yurovskii, 1960; Ge i Wert, 1990) han constatat que en les proximitats del sofre pirític la concentració en sofre orgànic és gran, disminuint amb la distància a la pirita. Aquest augment del sofre orgànic en les proximitats de la pirita pot arribar a ser 25 vegades més gran que la mitjana obtinguda (Yurovskii, 1960).

Fig.3.- Relació de Ssulfat+Spirític enfront la diferència de Sorg obtinguda pel mètode ASTM i SEM-EDX.



Aquest augment del sofre orgànic en les proximitats del sofre pirític es deu a la formació de sofre elemental degut a l'oxidació de la pirita (Stock i Wolny, 1990). Així doncs, les variacions que pugui tenir el sofre orgànic al llarg de la mostra juntament amb la sobreestimació deguda a l'alt contingut en sofre pirític fa que els resultats comparatius entre els mètodes siguin poc representatius. Estudis previs constaten les diferències existents entre el sofre orgànic calculat per ASTM i SEM-EDX en carbons amb un alt contingut en sofre pirític (Davidson, 1994).

Respecte l'estudi mineralògic realitzat per les tècniques XRD i SEM-EDX cal destacar la presència majoritària d'illita-quars i calcita. Aquest estudi realitzat ens pot aportar informació de caire general respecte l'origen, ambient deposicional i maduresa dels carbons però en base a altres resultats ja que és un estudi qualitatiu i no pas quantitatiu. S'ha identificat illita en totes les mostres menys a Ribesalbes i la Leonardita.

Juntament amb la illita s'ha detectat majoritàriament calcita en O-13 i O-7 i quars en O-1, Calaf i Mequinensa. Els carbons L-12, Salomé i Calaf tenen un alt contingut en ferro (pirita) que s'atribueix a l'alt contingut en cendres (24.1%, 25.6% i 33.1%). La calcita representa un percentatge important en les mostres de Rib-3 i Rib-10. El fosfat de calci i magnesi ha estat identificat en la mostra Rib-7. Les diatomites lacustres són característiques per tenir continguts elevats en fosfats (Sinninghe Damsté *et al.*, 1993). Cal destacar la majoritària presència de quars en els carbons de Mequinensa i Calaf respecte la resta de carbons en que hi predomina la illita.

Segons estudis realitzats per Spears i Sezgin, (1985) el percentatge d'illita present és més alt en carbons menys madurs. La caolinita és un mineral argilós que predomina en les mostres amb baix contingut en cendres i el seu origen diagenètic es confirma amb la manca d'aquest mineral ben cristal·litzat en els sediments detrítics, juntament amb estudis d'estabilitat d'aquest tipus de mineral (Spears, 1986; Spears, 1995). Les traces de sulfur de ferro juntament amb el sulfat de calci associat i les restes d'estructures llenyoses representen el procés de post-carbonització. El sulfur de ferro i el sulfat de calci són els minerals més característics en el carbó (Nicholls, 1968; Gluskoter i Lindahl, 1973). Els cristalls de sulfur de ferro reemplacen estructures poroses que han estat formades arran de l'acumulació de matèria orgànica o després del procés de carbonització. La relació directa amb la producció de minerals de sofre amb microestructures de plantes suggereix que la seva precipitació està almenys en part biològicament controlada (Kronberg *et al.*, 1987).

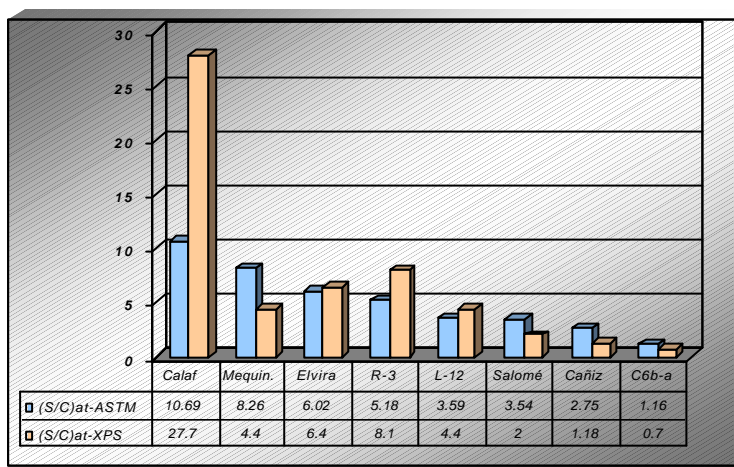
L'estudi dels minerals en el carbó aporta informació respecte l'origen del carbó (Renton i Cecil, 1979). Aquests autors afirmen que les argiles i el quars provenen de materials inorgànics continguts en plantes de pantans. Els quars no s'acostuma a localitzar en materials argilosos detrítics (illita, illita/esmectita, clorita) i per això és possible un origen autigènic. La formació del quars en la superfície que seria equivalent als primers estadis de diagènesi en la torba normalment s'atribueix a l'envelliment dels hidrogels de sílici (Wilding *et al.*, 1977).

En estudis de carbons amb baix contingut en cendres la presència de quars és minoritària comparat amb la caolinita present (Caswell, 1983). Per això sembla que tindria lloc la pèrdua del sílice respecte l'alumini procedent de la vegetació del carbó en els primers estadis de la diagènesi (Davis *et al.*, 1984).

TÈCNICA XPS

- Els resultats obtinguts respecte la relació $(S/C)_{at}$ obtinguda pel mètode XPS té una certa coherència interna amb els obtinguts pel mètode ASTM malgrat que els resultats numèrics són molt diferents, tal i com s'observa en la **fig.1**.

Fig.1.- Relació atòmica (S/C) (d.a.f.) pel mètode ASTM i per la tècnica XPS.



La relació atòmica S/C obtinguda per XPS no té perquè estar correlacionada amb l'obtinguda per un mètode màssic com l'ASTM, per les següents raons:

A. Els resultats XPS són sempre relatius i en aquest estudi l'element de referència és el carboni.

No obstant en estudis XPS el carboni apareix fins i tot en mostres que no el contenen, procedent de les bombes de buit (*adventitious carbon*). La seva concentració a nivell màssic és menys preable però a nivell superficial és tan important que impossibilita que els resultats XPS puguin ser comparats amb els obtinguts amb una altra tècnica.

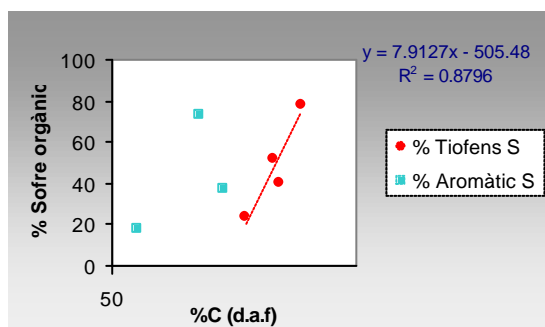
B. Els resultats són útils a efectes comparatius entre mostres analitzades de la mateixa forma. Això explica el fet que si es calcula el percentatge de carboni a partir de la relació atòmica obtinguda a partir de la tècnica XPS i el sofre total obtingut mitjançant SEM-EDX resultin percentatges de carboni superiors al 100% pels carbons de Cañizara (187,5%), Salomé (142,5%) i Mequinensa (129,5%).

C. La relació atòmica S/C en XPS entre mostres diferents no només depèn de la naturalesa química sinó, sobretot, de la distribució d'ambdós elements. En presència de matèria mineral la interpretació dels resultats pot ser molt difícil. En absència d'ella, tot el sofre present es suposa que és orgànic i en aquest cas s'esperaria trobar valors XPS semblants als obtinguts amb ASTM. Malgrat això seria necessari que la concentració en superfície fos idèntica a la de l'interior (*bulk*). Diversos estudis en carbons de diferent origen mostren variacions en superfície i a l'interior del C, N, O i S calculats per XPS i per l'anàlisi elemental respectivament (Cuesta *et al.*, 1995).

Respecte a l'estudi de les diferents funcions de sofre mitjançant la tècnica XPS cal destacar les següents consideracions:

En trets generals les espècies de sofre orgànic predominants són els sulfurs aromàtics (organosulfurs) i els tiofens. El pic atribuït a sulfurs aromàtics també pot incloure els sulfurs alifàtics ja que la diferència d'energies d'enllaç és escassa (0.1 eV) (Brown *et al.*, 1992). El pic 164.0 eV (**taula 5**) denota la presència de tiofens i mercaptans que tenen energies d'enllaç semblants al benzodifenil sulfur utilitzat com a patró i són presents en les mostres R-3 (24%), Salomé (52%), Cañizara (79%) i O-1 (100%). El gran percentatge de tiofens detectats en la mostra O-1 s'atribueix a la gran maduresa de la mostra ($R_c = 1.13$). També s'ha detectat una relació lineal entre el contingut de tiofens i el percentatge de carboni pels carbons de R-3, Salomé, Cañizara i L-12 (**fig. 2**). Això corrobora la teoria de molts autors que confirmen l'increment de tiofens amb el rang (Calkins *et al.*, 1992; Davidson, 1994). Pel contrari no s'observa una relació entre el contingut de sofre aromàtic i el rang pels carbons de Mequinensa, Elvira i Calaf. Aquest tret també ha estat observat per Davidson (1994).

Fig.2.- Variació amb el rang (mesurat com a %C d.a.f.) del sofre tiofènic i sofre aromàtic calculat per XPS.



S'han identificat quantitats significatives de sulfurs aromàtics en les pissarres bituminoses de Ribesalbes (100%) i el carbó de Mequinensa (74%) i amb menys proporció en els carbons d'Elvira (37%) i Calaf (18%). Cal destacar, també la presència de sulfats i/o sulfonats en els carbons de Calaf (82%), R-3 (76%), Leonardita (73%), L-12 (59%), Salomé (48%). S'han detectat grups sulfònics en els carbons d'Elvira i Cañizara amb percentatges del 63% i 21% respectivament. La presència dels àcids sulfònics s'atribueix a l'oxidació dels disulfurs i no dels mercaptans (Davidson, 1994). En la **taula 5** els pics 169.9, 170.0, 170.1, 170.4 eV es relacionen amb el sofre tipus sulfat i malgrat ser evident el seu contingut, part d'aquest percentatge es podria atribuir a grups sulfònics perquè la diferència de BE del nivell S 2p entre grups sulfònics i grups sulfats és escàs (0.3 eV) degut a què experimentalment ambdues espècies produeixen pics solapats. Els contingut en sulfats s'evidencia pels resultats obtinguts de l'anàlisi elemental (**taula 1**): Calaf (7.62% d.a.f.), Elvira (3.25% d.a.f.) i R-3 (3.45% d.a.f.) són els carbons amb major proporció de sulfats. És conegut que l'oxidació de la pirita dona lloc a sulfats i sofre elemental (Stock i Wolny, 1990).

Van Krevelen, (1993) afirma que els compostos orgànics de sofre majoritaris en les vitrinites són els sulfurs i tiofens. Els tiofens romanen inalterables, mentre que els sulfurs s'oxiden donant lloc com a producte majoritari les sulfones, principalment. Altres estudis realitzats en carbons han corroborat la identificació majoritària de sulfurs i tiofens en els carbons (Brown *et al.*, 1992; Huffman *et al.*, 1993; Harding *et al.*, 1996). Si es comparen els resultats obtinguts mitjançant la tècnica XPS amb bibliografia precedent s'observa que els resultats estan en certa concordança. Cal tenir en compte que les referències utilitzen compostos patró diferents i per tant els resultats comparatius d'una mostra semblant poden ser diferents.

Gorbaty *et al.*, 1991 i 1992 van identificar en lignits de Mequinensa mitjançant la tècnica XPS un 66% de sofre alifàtic que inclou sulfurs, mercaptans i disulfurs. També s'identificaren en el lignit de Mequinensa sulfones i sulfòxids com a resultat de l'oxidació de compostos sofrats. Brown *et al.*, (1992) també estudien lignits de Mequinensa per la tècnica XPS obtenint els següents resultats: 57% organo-sulfurs, 30% tiofènic, 9% sulfat/sulfones i 4% sofre pirític.

D'altra banda Bonet *et al.*, (1995) també identifica grups sulfònics (20%) i la notable contribució de grups sulfídics en el lignit de Mequinensa.

Aquests autors també estudien diferents carbons de Terol detectant majoritàriament la presència de S^{+6} atribuït a sofre sulfat o a estructures sulfòniques.

En el nostre estudi majoritàriament tots els carbons procedents de Terol es caracteritzen també per un alt contingut en sulfats (Me: 26%, R-3: 76%; Salomé: 48%; L-12: 59% i Leon.: 73%) i estructures sulfòniques (Elvira: 63%; Cañizara: 21%).

Bibliografia (s'ha passat aquesta bibliografia a XANES)

BONET A.J., IBARRA J.V. i MOLINER R. (1995): Thermal behaviour of sulphur forms in Spanish low-rank coals. *8th International Conference on Coal Science*, Oviedo, 1665-1668.

BROWN J.R., KASRAI M., BANCROFT G.M., WHITE C.M. i TAN K.H. (1992): Fingerprinting sulfur forms in coal and coal macerals using sulfur L-edge Xanes: Validation of classical methodology. *9th International Pittsburgh Coal Conference*, 89-93.

CAMPÀ A. (1993): Caracterització dels lignits d'Utrilles. Escola Universitària Politècnica de Manresa, [Projecte fi de carrera].

CALKINS W.H., TORRESORDÓNEZ R.J., JUNG B.J., GORBATY M.L., GEORGE G.N. KELEMEN S.R. (1992): Comparison of pyrolytic and X-ray Spectroscopic methods for determining organic sulfur species in coal. *Energy & Fuels* **6**, 411-413.

CASWELL S.A. (1983): Geochemistry and mineralogy of coal and coal-bearing strata from the Cannock Coalfield with special reference to chlorine. *PHD Thesis*. University of Sheffield.

CUESTA A., FERNÁNDEZ M.R., PASTOR J.M., MARTÍNEZ-ALONSO A. i TASCÓN J.M.D. (1995): Use of carbon science concepts to understand coal structure and reactivity. *Coal Science*. (Eds. Pajares J.A., Tascón J.M.D.) 47-50. *Elsevier Science*, Oviedo.

DANISHFAR P. (1995): Geoquímica orgànica de rocas madre de petróleo de Organyà. Escola Universitària Politècnica de Manresa, [Projecte fi de carrera].

DAVIDSON, R.M. (1994): Quantifying organic sulfur in coal. *Fuel* **73**, 988-1005.

DAVIS A., RUSSELL S.J., RIMER S.M. I YEAKEL J.D. (1984): Some genetic implications of silica and aluminosilicates in peat and coal. *International Journal of Coal Geology* **3**, 293-314.

GE E. I WERT C. (1990): Spatial variation of organic sulfur in coal. *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, 317-325.

GLUSKOTER H.J. I LINDAHL P.C. (1973): Cadmium. Mode of occurrence in Illinois coals. *Science*, **181** (4096),264-266.

GORBATY M.L., KELEMEN S.R., GEORGE G.N. I KWIATEK P.J. (1991): Reactivity of oxidized organic sulfur forms in coals. *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, **202**, 57.

GORBATY M.L., KELEMEN S.R., GEORGE G.N. I KWIATEK P.J. (1992): Characterization and thermal reactivity of oxidized organic sulfur forms in coals. *Fuel* **71**, 1255- 1264.

GORCHS R., CATALAN C., CAMPÀ J., DANISHFAR P., CABERA L. I DE LAS HERAS F.X. (1995): Origin and fate of sulphur in Spanish coals. *8th International Conference on Coal Science*, Oviedo.

HARDING A.W., ELLYATT W.A.T. I THOMAS .M. (1996): Xanes of sulphur in carbons, chars and coals. *European Carbon Conference "Carbon 96"*. Newcastle, UK, 517-518.

HUFFMAN G.P., SHAH N., HUGGNS F.E., LU F. I ZHAO J. (1993): Further sulfur speciation studies by sulfur K-edge Xanes spectroscopy. *Processing and Utilization of High-Sulfur Coals V*, 1-13.

KRONBERG B.I., MURRAY F.H., FYFE W.S., WINDER C.G., BROWN J.R., POWELL M. (1987): Geochemistry and petrography of the Nattagami formation lignites (northern Ontario). *Coal Science and Chemistry*, 245-263.

VAN KREVELEN D.W. (1993). *Coal. Typology-Physics-Chemistry-Constitution*, 314-315.

DE LAS HERAS F.X. (1991): Geoquímica orgànica de conques lacustres fòssils. Institut d'Estudis Catalans, 295.

MARKUSZEWSKI (1988): *Fuel* **67**,1091.

MARTÍNEZ S. (1997): Estudi del sofre en pissares bituminoses. Escola Universitària Politècnica de Manresa, [Projecte fi de carrera].

NICHOLLS G.D. (1968): The geochemistry of coal-bearing strata, 267-307.

RENTON J. I CECIL C.B., 1979: The origin of mineral matter in coal. *Carboniferous coal guidebook*, B-37-1, 206-223. West Virginia Geological and economic survey.

RILEY J.T., RUBA G.M., LEE C.C. (1990): Direct determination of total organic sulfur in coal. *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*, 230-238.

RODRÍGUEZ R.A., JUL C.C. I GÓMEZ-LIMÓN D. (1993): Evolution of the organic sulfur and other components during nitric acid leaching of Mequinenza coal. *Fuel* **76**, 1445-1450.

QUEROL X. (1990): tesi doctoral.

SININGHE DAMSTÉ J.S., de LAS HERAS F.X.C., VAN BERGEN P.F. i DE LEEUW (1993): Characterization of tertiary catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich type I kerogens. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 389-415.

SPEARS D.A. (1986): Mineral matter in coals, with special reference to the Pennine Coalfields. *Coal and coal-bearing strata: recent advances*, 172-185.

SPEARS D.A I SEZGIN, H.I. (1985): Mineralogy and geochemistry of the *G. Subcrenatum* Marine Band and associated coal-bearing sediments, Langsett, South Yorkshire. *Journal of Sedimentary Petrology*, **55**, 570-578.

SPEARS D.A. (1995): Minerals in coals from Yorkshire-Nottinghamshire coalfields: Identification and quantification. Coal Science. (Eds. Pajares J.A. i Tascón J.M.D.) 123-126. *Elsevier Science*, Oviedo.

STOCK L.M., WOLNY R. I BAL B. (1989): Sulfur distribution in American bituminous coals. *American Chemical Society*, **3**, 651-661.

STOCK M.L. I WOLNY R. (1990): Elemental sulfur in bituminous coals. *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, 241-248.

WILDING L.P., SMEEK N.E. I DREES L.R. (1977): Silica in soils: quartz, cristobalite, trydymite and opal. *Minerals in Soil Environments*, 471-552.

ESTUDI DEL SOFRE MITJANÇANT LES TÈCNiques ASTM I XPS

ANGELS OLIVELLA I COSTA