11.- INFLUÈNCIA DEL SOFRE EN LA GÈNESI D'HIDROCARBURS

11.1.- INTRODUCCIÓ

Per avaluar la generació d'hidrocarburs en les roques sedimentàries cal tenir en compte dos factors:

1.- Evolució històrica de la roca
2.- Comportament cinètic dels constituents del querogen (Tissot i Welte, 1984).

L'evolució històrica es reconstrueix per la determinació-estimació de diversos paràmetres com la conductivitat tèrmica, profunditat de sedimentació i altres que permeten determinar amb una certa exactitud l'evolució a través del temps geològic.
Varis models de sofware basats en la determinació de variables numèriques donen un cert perfil tèrmic de formació de la roca (Doligez *et al.*, 1986 ; Lerche, 1988; Ungerer, 1989).
El comportament cinètic dels querogens i la seva influència en la generació d'hidrocarburs ha sigut sempre un tema de discussió.
En un principi els querogens immadurs eren classificats segons l'index d'hidrogen: HI > 700 pel Tipus I , 300 < HI < 700 pel tipus II i HI < 300 tipus III. Considerant de tipus I-S, II-S i III-S els que tenien una relació atòmica Sorg/C > 0,04. Es van apreciar considerables fluctuacions dels paràmetres cinètics obtinguts per referències amb els determinats experimentalment.
Aquest tret va ser estudiat per Jarvie (1991) que va analitzar vàries mostres de la Formació de Monterey; més endavant per Tegelaar i Rohinton (1993) els quals van estudiar la conca de "Green River oil AP 22" comparant els resultats experimentals amb dades publicades per Braun *et al.*,(1991) i Jarvie (1991) van arribar a la conclusió que els resultats obtinguts basats en l'index d'hidrogen eren insuficients per predir els paràmetres cinètics.
Els paràmetres cinètics descriuen bàsicament l'estabilitat dels querògens que estan sotmesos a unes determinades condicions tèrmiques. Aquesta estabilitat tèrmica depèn de les energies de dissociació dels enllaços presents en el querogen, és a dir de la seva estructura molecular.
L'estudi de la influència dels paràmetres cinètics (energia d'activació) enfront la relació atòmica S_{org}/C (Tegelaar i Rohinton, 1993) en querogens d'origen marí i lacustre donaven resultats interessants; ja que s'obtenia una correlació inversa entre el contingut en sofre orgànic i la temperatura màxima de generació d'hidrocarburs.

És a dir els querògens que tenien alta relació S_{org}/C elevada tenien el pic de generació d'hidrocarburs a temperatures menors que els querogens amb una relació baixa de S_{org}/C.

A causa de l'energia d'enllaç més feble dels enllaços, l'energia d'activació dels querògens rics en sofre més baixa pot ser conceptualment atribuïda a la unió més dèbil d'aquests enllaços heteroatòmics S-C i S-S, considerant pel contrari l'energia d'activació elevada deguda al trencament dels enllaços C-C.

Baskin i Peters (1992) argumenten que (i) el bitumen inicial i la generació de petroli va directament relacionada amb el trencament dels enllaços de sofre i (ii) la majoria de petroli que s'expulsa es forma per la descomposició del bitumen i no directament del querogen.

Les primeres referències que es tenen associades a la generació primerenca d'hidrocarburs en querògens rics en sofre són Granch i Posthuma (1973) que va estudiar la conca de Maracaibo (Venezuela) característica pel seu alt contingut en sofre.

Powell *et al.* (1975) va fer notar que conques riques en NSO (nitrogen, sofre, oxigen) tenien alts continguts de fracció bituminosa comparades amb altres conques amb la mateixa matèria orgànica. Powell *et al.* (1975) suggeria que la generació dels primers hidrocarburs era deguda a un procés intermedi entre la diagènesi i el trencament tèrmic del querogen. Tissot i Welte (1984) argumentaven que els asfaltens i les resines podrien formar-se en els primers estats de l'evolució tèrmica per ruptura dels enllaços heteroatòmics. Tannenbaum i Aizenshtat (1984) van observar que els hidrocarburs asfàltics d'Israel eren formats a baixes madureses. Amb llurs estudis, van concloure que un alt contingut en sofre donava lloc a una generació més ràpida dels hidrocarburs.

Fins ara, aquesta teoria àmpliament estudiada per Tegelaar i Rohinton (1993) en sediments d'origen lacustre i marí mitjançant tècniques de pirròlisi no s'ha aplicat als carbons rics en contingut de sofre.

Altres autors (Reynolds *et al.*, 1995) suggereixen que el sofre orgànic contingut en el querogen no és determinant pel càlcul de l'energia d'activació. En concret aquests autors estudien tres mostres (Los Angeles, South Elwood i Naples Beach), les temperatures màximes de les quals obtingudes per micropirròlisi enfront la relació Sorg/C, no segueixen la teoria de Hunt *et al.* (1991). Aquest comportament anormal l'atribueixen a l'alt contingut d'oxigen en la mostra de Naples Beach, de manera que es volatilitzen compostos d'oxigen en el mateix rang de temperatures en què s'associa la generació d'hidrocarburs.

El primers estudis que relacionen els paràmetres cinètics amb el contingut en sofre van estar realizats per Hunt *et al.* (1991) els quals van trobar una correlació inversa entre el sofre contingut i l'energia d'activació en la generació d'hidrocarburs.Tegelaar i Rohinton (1993) van estudiar diferents roques immadures (d'origen marí i lacustre) entre els períodes de l'Ordovicià al Miocè trobant les mateixes tendències.

Mitjançant la tècnica de flash-pirròlisi cromatografia de gasos van determinar diferents paràmetres (relació tiofens, relació fenol/aromàtics i altres) que permeteren predir els paràmetres cinètics.

D'acord amb això van obtenir unes temperatures màximes de pic (T_{max}) més baixes en augmentar el contingut en sofre. El fet que les energies d'activació siguin més baixes en querògens rics en sofre també s'atribuia al trencament d'enllaços de S-C més febles que els C-C.

El nostre estudi, a part de corroborar la teoria proposada per Tegelaar i Rohinton (1993) té especial importància ja que no existeixen referències prèvies d'aquest estudi per carbons.

La correlació inversa entre el S_{org}/C i l'energia d'activació també es veu confirmada amb els estudis recentment proposats per Lewan (1998b). La part experimental es duu a terme mitjançant pirròlisis realitzades a partir d'un compost orgànic representatiu, el 1-fenildodecà (PDD) considerat representatiu del comportament tèrmic de materials orgànics naturals complexes com el petroli. Així doncs, escalfant el PDD aïllat i en presència de concentracions variables de radicals sofre (dietildisulfur, DEDS), la velocitat de descomposició del PDD resulta fortament lligada a aquestes concentracions. Tenint en compte l'elevada reactivitat química de les espècies sofrades enfront les molècules orgàniques, es pensa que aquests compostos podrien, una vegada s'ha format el petroli reaccionar directament amb aquest últim i generar gas natural. El querogen analitzat és del tipus II procedent de roques immadures: New Albany, Woodford, Alum, formació de Phosporia i Monterey.

Si bé la temperatura de generació d'hidrocarburs sembla estar relacionada amb el contingut en sofre orgànic, no és així amb la temperatura d'expulsió. Baskin i Peters (1992) utilitzant la tècnica d'hidropirròlisi per simular la generació de petroli en mostres de la Formació de Monterey (Califòrnia), argumenten que la generació de la fracció bituminosa es produeix en el trencament dels enllaços C-C.

Això implica que la temperatura de pic d'expulsió dels hidrocarburs apareix gairebé constant i independent del contingut inicial de sofre en el querogen.

Di Primio i Horsfield (1996), al calcular la temperatura màxima de generació d'hidrocarburs de diferents querògens arriba a la conclusió que els querògens més inestables tèrmicament són aquells en què el contingut en sofre orgànic és més alt.

Els resultats indiquen que la quantitat de sofre en el querogen no està necessàriament correlacionada amb els paràmetres cinètics (energia d'activació i factor preexponencial) determinats per aquest mètode. Fins i tot sembla ser que l'oxigen està més ben correlacionat amb els paràmetres cinètics que el sofre. L'alt contingut en oxigen de la mostra de Naples Beach (13,16%) sembla ser el responsable dels alts valors dels paràmetres cinètics.

Les transformacions tèrmiques realitzades al laboratori a querògens de Monterey impliquen diferents transformacions (Nelson *et al.*, 1995):

Les primeres transformacions tenen lloc a <175ºC (en termes d'experiments del laboratori). Al voltant dels 200ºC comença a produir-se un descens del contingut de sofre en el querogen el qual va acompanyat d'un enriquiment de sofre en el bitumen (Nelson *et al.*, 1995). La temperatura màxima corresponent a aquesta etapa és la temperatura máxima de generació del bitumen, i en concret de l'evolució de compostos polars. La disminució del sofre en el querogen implica que en la malla macromolecular que composa el querogen té lloc un grau de reestructuració intern. Aquests canvis no afecten a la part soluble (petroli) però generen H_2S. Diversos autors postulen que el primer H_2S generat és producte de la descomposició dels polisulfurs que contenen el querogen.

Entre 225-300ºC una proporció significativa del querogen es converteix en bitumen ric en compostos polars. Els compostos polars (resines i asfaltens) són macromolecules solubles lligades al querogen (Sinninghe Damsté i de Leeuw, 1990). La quantitat relativa de sulfurs i polisulfurs incrementa en la fracció del bitumen mentre que la proporció de tiofens en les fraccions del querogen i bitumen romanen constants a aquesta temperatura. El bitumen generat en aquesta fase deriva predominantment de la feblesa dels enllaços de sofre en el querogen com enllaços sulfurs o polisulfurs.

A temperatures més altes (> 300ºC) la formació del bitumen via el trencament dels enllaços més febles S-S i S-C dóna lloc a la generació d'hidrocarburs pel trencament C-C. Els hidrocarburs es generen del querogen i del bitumen i poden ser hidrocarburs saturats o hidrocarburs aromàtics. El bitumen, definit per Lewan (1993) és un material ric en compostos polars relacionats amb l'expulsió del petroli els quals contenen proporcions més grans d'hidrocarburs saturats i aromàtics.

11.2.- RESULTATS

Si es comparen els resultats de les energies d'activació aparents obtingudes pel mètode NLS pels carbons (**taula 15**) i les pissarres (**taula 16**) s'observa que la relació S_{org}/C està inversament relacionada amb l'energia d'activació. D'acord amb això les temperatures de pic són més baixes en augmentar el contingut en sofre (**taula 16**). La temperatura màxima de la corba DTG pel carbó de Calaf és inferior a les obtingudes per Mequinensa i Cañizara ja que aquesta temperatura està atribuïda en part a la descomposició de di/polisulfurs-sofre elemental que tenen una estabilitat tèrmica més baixa que els sulfurs alifàtics, absents en el carbó de Calaf. El fet que les energies d'activació siguin més baixes en querògens rics en sofre és degut al trencament d'enllaços de S-S i S-C més febles que els C-C.

Segons aquests resultats, la proporció de sofre en un querogen fa que les temperatures de generació d'hidrocarburs siguin més baixes.

Taula 15.- Relacions atòmiques S_{org}/C , T_{max} a 5ºC/min i valors de les energies d'activació aparents (Ea) pels carbons.

Carbons	S_{org}/C (daf)	T_{max} (ºC)	Ea (kJ/mol)
Mequinensa	0.075	436.60	164.97
Calaf	0.041	303.63	193.73
Cañizara	0.0159	468.38	200.38

Taula 16.- Relacions atòmiques S_{org}/C, T_{max} a 5ºC/min i valors de les energies d'activació aparents (Ea) per les pissarres.

Pissarres	S_{org}/C	T_{max} (ºC)	Ea (kJ/mol)
Ribesalbes-7	0.056	480.75	186.42
Ribesalbes-3	0.048	485.59	211.51

11.3.- CONCLUSIONS

S'observa en els carbons de Mequinensa, Cañizara i Calaf i pissarres de Ribesalbes-7 i Ribesalbes-3 una relació inversa entre el contingut de sofre orgànic i l'energia d'activació.

Les energies d'activació obtingudes ocil.len entre 160-212 kJ/mol sent la més baixa pel carbó de Mequinensa i la més alta pel de Ribesalbes-3.

D'acord amb això, la posició del pic de la T_{max} es més baixa en augmentar el contingut en sofre orgànic i va relacionada també amb l'estabilitat tèrmica dels compostos de sofre presents en aquesta etapa de descomposició tèrmica.

BIBLIOGRAFIA(s'ha passat al document bibliocinetica)

BASKIN D.K. i PETERS K.E. (1992): Early generations characteristics of sulphur-rich Monterey kerogen. *Bull. Am. Assoc. Petro. Geol.* **76**, 1-13.

BRAUN R.L., BURNHAM A.K., REYNOLS J.G. i CLARKSON J.E. (1991): Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. *Energy & Fuel* **5**, 192-204.

DOLIGEZ B., BESSIS F., BURRUY., UNGERER P. i CHENET (1986): Integrated numerical simulation of sedimentation heat transfer, hydrocarbon formation and fluid migration in a sedimentary basis: The themis model. In Thermal Modeling in Sedimentary Basins, 173-198.

GRANCH J.A. i POSTHUMA J. (1973): The origin of sulphur in crudes, in B. Tissot and F. Bienner, eds. Advances in organic Geochemistry, París. Edicions Technip. 727-739.

HUNT J.M., LEWAN M.D. i HENNET R.J. (1991): Modeling oil generation with time-temperature index graphs based on Arrhenius equation. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* **75**, 795-807.

JARVIE D.M. (1991): Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters. *Chem. Geol.* **93**, 79-99.

LERCHE I. (1988): Inversion of multiple thermal indicators: quantitative methods of determining paleoheat flux and geologocal parameters. I. Theoretical development for paleoheat flux and geological parameters. *Math. Geol.* **20**, 1-36.

LEWAN D.M. (1998): Sulphur radical control on formation rates. *Nature* **391**, 164-166.

NELSON B.C., EGLINTON T.I., SEEWALD J.S., VAIRAVAMURTHY A. I MIKNIS P. (1995): Transformations in Organic Sulfur Speciation During Maturation of Monterey Shale: Constraints from Laboratory Experiments. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. Vairavamurthy A., Schoonen M.A. Eds. 138-166.

POWELL T.G. COOK P.J. MCKIRDY D.M. (1975): Organic geochemistry of phosphorites-relevance to petroleum genesis. *A.A.P.G. Bulletin* **59**, 618-632.

Di PRIMIO R. I HORSFIELD B. (1996): Predicting the generation of heavy oils in carbonate/evaporitic environments using pyrolysis methods. *Org. Geochem.* **24**, 999-1016.

REYNOLS J.G., BURNHAM A.K., MITCHELL O.T. (1995): Kinetic analysis of California petroleum source rocks by programmed temperature micropyrolysis. *Org. Geochem.* **23**, 109-120.

TANENBAUM E. i AIZENSHTAT (1984): Formation of inmature asphalt from organic-rich carbonate rocks II: correlation of maturation indicators. *Org. Geochem.* 503-511.

TEGELAAR E.W., DE LEEUW., DERENNE S., LARGEAU C. (1993): A reappraisal of kerogen formation. *Geochem. Cosmoch. Acta* **53**, 3103-3106.

TISSOT B.P. i WELTE D.H. (1984): Petroleum formation and ocurrence, 2ª edició. Springer. Berlín.

UNGERER P. (1989): State of the art of research in kinetic modellig of oil formation and expulsion. *Adv. in org. geochem.* **16**, 1-25.

LEWAN M.D. (1993): Organic Geochemistry Principles and Applications; Engel, M.H. I Macko S.A. Eds. Plenum Press: New York. 419-442.

SINNINGHE DAMSTÉ J.S. i de LEEUW J.W. (1990): Org. Geochem. 1077-1101.