

ZWAVELISOTOPEN EN OLIE GEOCHEMIE<sup>1)</sup>

(enkele aspecten uit de literatuur)

W.G. ALDERSHOF

ALGEMEEN

De in de natuur voorkomende zwavel bevat vier stabiele isotopen: <sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S en <sup>36</sup>S, die in verschillende verhoudingen voorkomen. Zwavel van een zoutkoepel in Wharton County (Texas) bijvoorbeeld bestaat voor ongeveer 95.0% uit <sup>32</sup>S, 0.76% uit <sup>33</sup>S, 4.22% uit <sup>34</sup>S en 0.014% uit <sup>36</sup>S. (R a n k a m a, 1963). Deze percentages en dus ook de daarop gebaseerde isotoopverhoudingen variëren enigszins voor verschillende materialen. Algemeen is gevonden dat de variaties in de verschillende isotoopverhoudingen een bepaald onderling verband vertonen; als namelijk <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S voor bepaalde materialen een variatie vertoont van a%, is de variatie in <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S ½a% en in <sup>32</sup>S/<sup>33</sup>S ¼a%. (T h o d e, 1963; R a n k a m a, 1954). Derhalve worden in zwavelisotoopanalyses in het algemeen gepresenteerd als <sup>32</sup>S/<sup>34</sup>S of in vergelijking met een standaard als volgt:

$$\delta^{34}S = \frac{{}^{34}S/{}^{32}S_{\text{monster}} - {}^{34}S/{}^{32}S_{\text{standaard}}}{{}^{34}S/{}^{32}S_{\text{standaard}}} \times 1000$$

De meest gebruikte standaard is troiliet (FeS) van meteorieten. De isotoopsamenstelling hiervan varieert zo weinig, dat gesuggereerd is dat het mogelijk de "oer-isotoop-samenstelling" ("primordial composition") van zwavel representeert (M a c n a m a r a en T h o d e, 1950). Een overzicht van de in de literatuur

vermelde  $\delta^{34}S$  waarden voor natuurlijke materialen is gegeven in figuur 1.)

Interessant is o.m. dat volgens berekeningen van A u l t en K u l p (1959) op basis van gegevens over zeewatersulfaat, evaporietafzettingen en sedimentaire sulfiden, de gemiddelde  $\delta^{34}S$  van de aardkorst zeer dicht bij de  $\delta^{34}S$  van meteorietische troiliet zou liggen. Mogelijk bevat het eerste iets minder <sup>32</sup>S.

Wat betreft mogelijke oorzaken voor verschillen in  $\delta^{34}S$ -waarden wijzen T u d g e en T h o d e (1950) er

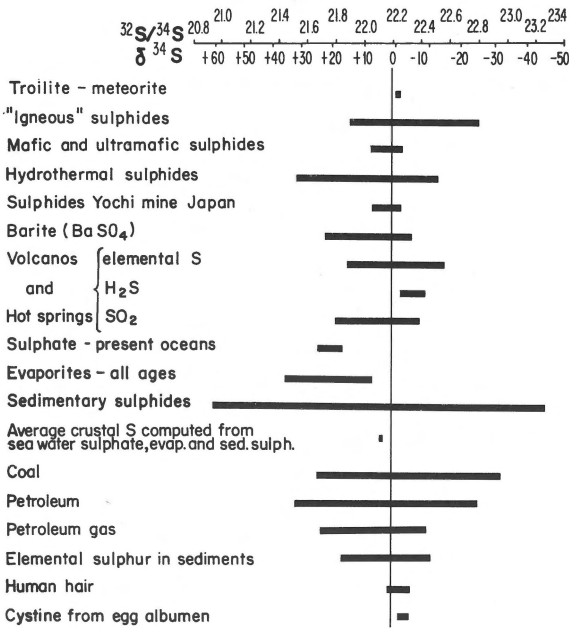


Fig. 1  
Verdeling van zwavelisotopen in de natuur (uit de literatuur).

<sup>1)</sup> Voordracht gehouden op 11 april 1969 voor de Geochemische Kring.

o.a. op dat in geval van isotopisch evenwicht tussen  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{H}_2\text{S}$  het eerste relatief meer  $^{34}\text{S}$  zou moeten bevatten dan het laatste. Echter "no direct mechanism is known whereby isotopic equilibrium between  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{H}_2\text{S}$  may be established". In het algemeen worden verschillen in  $\delta^{34}\text{S}$  dan ook aan fractioneringsprocessen toegeschreven.

Processen als diffusie, oxydatie — b.v. van  $\text{H}_2\text{S}$  tot sulfaat — (Ault en Kulp, 1959) en precipitatie — b.v. van sulfaten uit zeewater — (Thode en Monster, 1965) schijnen slechts een uiterst geringe rol te spelen in tegenstelling tot bacteriële sulfaatreductie.

Blijkens laboratoriumproeven wordt bij deze reductie zwavelwaterstof gevormd dat, vergeleken met het uitgangssulfaat verrijkt is aan  $^{32}\text{S}$ . De mate van verrijking is afhankelijk van de omstandigheden waaronder de reductie plaats heeft gevonden en bedraagt gemiddeld circa 2.5% (Harrison en Thode, 1957; Jones en Starkey, 1957; Feely en Kulp, 1957; Jensen, 1965).

Verdere verrijking langs bacteriële weg is uiteraard mogelijk, b.v. als het gevormde  $\text{H}_2\text{S}$  opnieuw wordt geoxydeerd en het ontstane sulfaat vervolgens weer wordt gereduceerd, vooral als een dergelijke successie van processen zich enige malen herhaalt.

Op grond van deze overwegingen wordt algemeen aangenomen dat bacteriële sulfaatreductie een van de belangrijkste oorzaken is voor de verschillen in  $\delta^{34}\text{S}$  in sedimenten.

#### VARIATIE VAN DE ISOTOOPSAMENSTELLING VAN EVAPORIETEN MET GEOLOGISCHE OUDERDOM ("AGE EFFECT")

De  $\delta^{34}\text{S}$  van evaporieten van uiteenlopende ouderdom en van geografisch zeer verspreide herkomst vertoont een merkwaardig verloop, namelijk een geleidelijke maar sterke afname vanaf pre-Cambrium tot Perm en vervolgens weer een toename. (Vinogradov, 1956 en 1962; Ault en Kulp, 1959; Thode, Monster en Dunford, 1961; Thode en Monster, 1965; Nielsen, 1965). Zie figuur 2. Dit verschijnsel is nog niet bevredigend verklaard. Nielsen (1965) suggereert, dat de lage waarden gevonden in het Perm veroorzaakt zijn, doordat relatief "lichte" zwavel, dat in eerdere perioden via bacteriële sulfaatreductie aan de oceaan was onttrokken en als sulfide in sedimenten ("Black Shales") was vastgelegd, tegen het einde van de Varistische periode als gevolg van erosie weer als

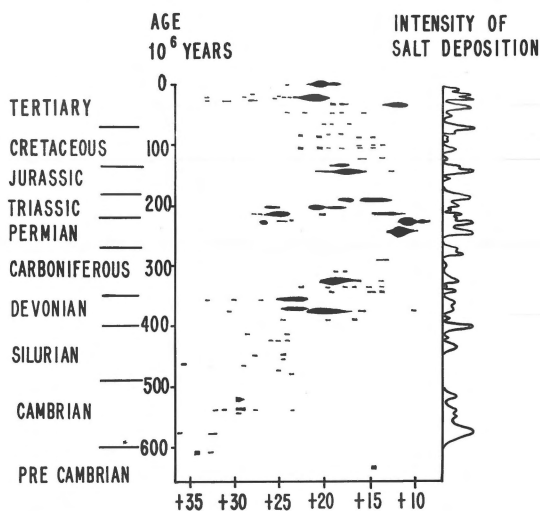


Fig. 2A  
Zwavelisotopen in evaporieten.

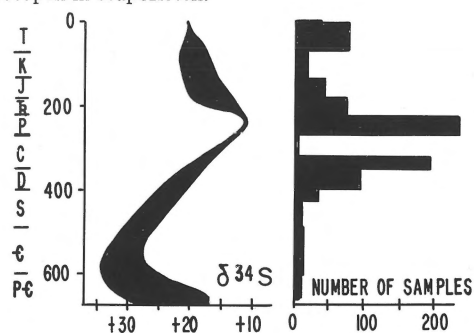


Fig. 2B  
Waarschijnlijke variatie van  $\delta^{34}\text{S}$  van oceanen (van Pre-Cambrium tot Tertiair) en aantal onderzochte monsters (Nielsen, 1965).

sulfaat aan de oceanen werd toegevoegd.

Müller, Nielsen en Hoefs (1966) hebben met behulp van dit "age effect" waarschijnlijk gemaakt dat de evaporieten van de Kreuznacher Gruppe in Duitsland van Zechstein herkomst zijn.

#### ORIGINE VAN ELEMENTAIRE ZWAVEL IN SEDIMENTEN

Elementaire zwavel is met name bekend van gipshoeden ("cap rocks") van zoutkoepels in het gebied van de Golf van Mexico en van sedimenten in Sicilië waar het voorkomt geassocieerd met anhydriet en/of gips en calciet (kalksteen). Het feit dat in zwavelhoudende "cap rocks" vaak ook aardolie en/of aardgas voorkomt heeft reeds vele jaren geleden tot het vermoeden geleid dat de elementaire zwavel is ontstaan via reductie van sulfaten door organisch

## SCHEM. GEOL. PROFILE

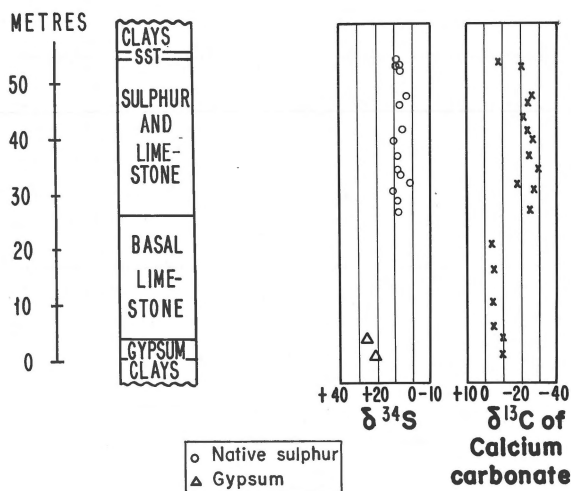


Fig. 3

Zwavelhoudend sediment, Trabia, Sicilië (vgl. Jensen, 1968).

materiaal. Onderzoek van zwavel- en koolstofisotopen schijnt dit te bevestigen. Men heeft namelijk gevonden dat de elementaire zwavel van de zoutkoepels rijker aan  $^{32}\text{S}$  is dan de in de "cap rock" aanwezige sulfaten en dat de calciet, waarmee de zwavel is geassocieerd, rijker aan  $^{12}\text{C}$  is dan de aanwezige aardolie, waaruit het carbonaat via oxidatie door sulfaat zou zijn ontstaan. Een soortgelijke relatie blijkt te bestaan tussen de zwavel en de sulfaten uit de zwavelhoudende sedimenten van Sicilië en tussen de met de zwavel geassocieerde calciet en de calciet van de marine kalkstenen van deze sedimenten. Zie figuur 3.

Overeenkomstige isotoopverschuivingen zijn waargenomen bij de bacteriële reductie van sulfaten. Derhalve wordt algemeen aangenomen dat deze resultaten erop wijzen, niet alleen dat de elementaire zwavel uit sulfaten is ontstaan, maar eveneens dat dit gebeurde via bacteriële reductie van de sulfaten. (Feely en Kulp, 1957; Jensen, 1968).

## ZWAVELISOTOPEN EN AARDOLIE

De verhouding tussen de zwavelisotopen van aardoliën is evenmin constant als die van andere natuurlijk voorkomende stoffen. (Zie het overzicht van de tot nu toe op dit gebied gepubliceerde gegevens in figuur 4.) De oorzaak van de variatie (die niet afhankelijk schijnt te zijn van het zwavelgehalte van de oliën) is

nog onvoldoende bekend. De belangrijkste punten die in de literatuur naar voren worden gebracht zijn de volgende:

1. De  $\delta^{34}\text{S}$  van zwavelwaterstof die met olie geassocieerd is, is vrijwel gelijk aan de  $\delta^{34}\text{S}$  van de organisch gebonden zwavel van de olie. Dit zou erop wijzen dat de twee genoemde soorten van zwavel van gemeenschappelijke origine zijn.
- 2a. Oliën uit hetzelfde reservoir hebben vrijwel dezelfde  $\delta^{34}\text{S}$ , ref. het Devoon-reservoir van LeDuc-Canada; dit geldt ook voor oliën uit reservoirs van ver uit elkaar gelegen velden voorkomend in hetzelfde stratigrafische interval, ref. Devoon-reservoirs uit verschillende velden in Canada.
- b. In sommige gebieden is waargenomen dat oliën van verschillende stratigrafische intervallen verschillende  $\delta^{34}\text{S}$  hebben. De desbetreffende oliën zouden niet een gemeenschappelijke origine hebben, maar een "eigen" origine binnen het stratigrafische interval waarin zij voorkomen.
3. Voor een aantal belangrijke olie-genererende perioden loopt de  $\delta^{34}\text{S}$  van de oliën parallel met die

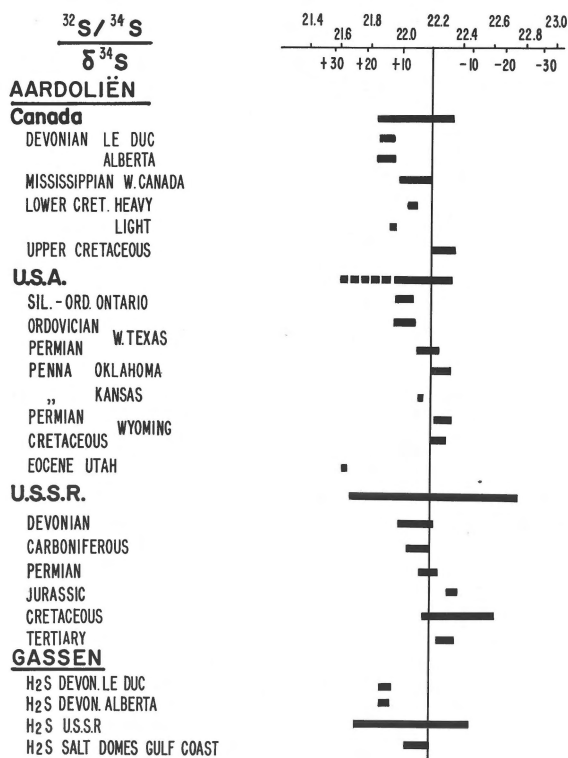


Fig. 4

Zwavelisotopen in aardoliën en gasen (uit de literatuur).

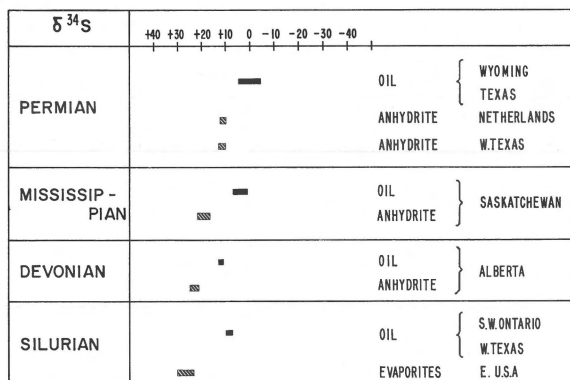


Fig. 5

Zwavelisotoopverhoudingen van aardoliën en contemporaine evaporieten ( $\text{CaSO}_4$ ) (naar Thode & Monster, 1965).

van de sulfaten die tegelijk met de olie zijn ontstaan.

"This . . . is strong evidence that sea water sulphate is the original source of petroleum sulphur and that it is first reduced by bacterial action in the . . . muds before being incorporated into petroleum" eventueel "proto-petroleum" gevormd in de "mud". (Thode et al., 1958, 1965). Deze laatste conclusie, die inhoudt dat zwavel reeds in het oliemoedergesteente deel van de olie wordt, is niet onaannemelijk, maar het is niet zeker, dat dit ook voor de andere conclusies geldt.

In de eerste plaats zijn er vele nog onverklaarde uitzonderingen op het onder 3 genoemde paralleliteitspatroon. Voorts kan de vermelde paralleliteit nog een andere oorzaak hebben dan die welke door Thode is aangegeven. Deze zou namelijk ook gevonden zijn als de zwavel pas in het reservoir was ingebouwd in de olie via bacteriële reductie van met het reservoir geassocieerde sulfaten.

Tenslotte dient grote voorzichtigheid betracht te worden met conclusies die gebaseerd zijn op de these dat de oliën zijn ontstaan in het stratigrafische interval waarin zij nu zijn aangetroffen. Deze these is aanvechtbaar omdat in die gevallen waarin "controle" mogelijk bleek deze niet houdbaar was, b.v. in het Maracaibo Bekken van West Venezuela. De oliën van dit gebied, dat bekend is vanwege het voorkomen van zwavel-rijke oliën, komen voor in reservoirs van zeer verschillende ouderdom (Krijt, Eoceen en post-Eoceen). Niettemin zijn zij naar alle waarschijnlijkheid grotendeels afkomstig van slechts één moederfor-

matie, van Boven-Krijt ouderdom, aanwezig over het gehele gebied. (Gransch en Eisma, 1966).

Het komt ons daarom in het algemeen gesproken gewenst voor de reeds beschikbare gegevens (zie het overzicht van figuur 4) aan te vullen met gegevens over oliën waarvan de herkomst goed bekend is, b.v. die van het Bekken van Maracaibo. Uit de analyses van dergelijke oliën kan men namelijk leren welke spreiding in  $\delta^{34}\text{S}$  kan optreden bij oliën die hun zwavel ontleenden aan dezelfde moederformatie, die dus zwavel van dezelfde ouderdom en origine bevatten.

Mogelijk volgt hieruit ook hoe groot de verschillen in  $\delta^{34}\text{S}$  moeten zijn om significant genoeg te zijn om uitspraken over verschillen in de herkomst van zwavel te kunnen doen. Zolang op dit punt geen grotere duidelijkheid is verkregen zal de interpretatie van  $\delta^{34}\text{S}$ -waarden van oliën waarschijnlijk moeilijkheden blijven opleveren.

De hieronder vermelde artikelen bevatten zelf weer literatuurverwijzingen o.m. naar de artikelen genoemd in bovenstaand verslag.

## REFERENCES

- Eremenko, N.A. & R.G. Pankina (1963) — Isotopic composition of sulphur in petroleum and gases as a function of the age of the reservoir rocks. *Khim. Zennoi. Kor. Akad. Nauk SSSR. Trudy Geokhim. Konf.* 1 p. 450-458.
- Feely, H.W. & J.L. Kulp (1957) — Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. *B.A.A.P.G.* 41 (8) p. 1802-1853.
- Gransch, J.A. & E. Eisma (1966) — Geochemical Aspects of the occurrence of porphyrins in Western Venezuela. G.D. Hobson: *Advances in organic geochemistry*.
- Holser, W.F. & I.R. Kaplan (1966) — Isotope geochemistry of sedimentary sulphates. *Chem. Geol.* 1, p. 93-135.
- Jensen, M.L. (1968) — Isotopic geology and the origin of Gulf Coast and Sicilian Sulphur deposits. R.B. Mattox: *Saline deposits. Geol. Soc. Am. Special paper* 88, p. 525-536.
- Kemp, A.L.W. & H.G. Thode (1968) — The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geoch. Cosmoch. Acta* 32, p. 71-91.
- Mekhtijeva, V.L. (1967) — Effect of micro-organisms on content and isotopic composition of sulphur in petroleum, *Geoklimija* 5, p. 577-582.
- Müller, G., H. Nielsen & J. Hoefs (1966) — Schwefel-Isotopen-Untersuchungen an Evaporiten der Kreuznacher Gruppe (Zechstein?) im Saar-Nahe-Gebiet. *Neues Jhrb. Geol. Pal. Monatsh.* (12), p. 745-750.

- Nielsen, H.M. (1965) – Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das  $^{34}\text{S}$  der früheren Meere. Geol. Rundschau 55, p. 160-172.
- Pankina, R.G., S.P. Maksimow & M.N. Tschurmantejewa (1968) – Einige Fragen der Herkunft des Erdöls nach Angaben über den Isotopenbestand des Schwefels. Zsch. Ang. Geol. 14 (8), p. 417-420.
- Rössler, H.J., J. Pilot, D. Harzer & P. Krüger (1968) – Isotopenchemische Untersuchungen (O.S.C.) am Salinar und Sapropelsedimenten Mitteleuropas. Report 23rd Session Int. Geol. Cong, Czech, Sect. 6 Geochemistry, p. 89-100.
- Sakai, H. (1957) – Fractionation of sulphur isotopes in nature. Geoch. Cosmoch. Acta 12, p. 150-169.
- Thode, H.G. & J. Monster (1965) – Sulphur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas, p. 367-377 in A. Young & J.E. Galley: "Fluids in subsurface environments" B.A.A.P.G. Memoir 4.