

地表稠油污染物地球化学研究现状

张亚学, 耿安松, 廖泽文

中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

摘 要: 关于石油轻组分对环境的污染问题相对研究较多, 而针对稠油污染物的研究则较薄弱。本文着重介绍了目前地表稠油污染物的研究进展, 涉及稠油污染的潜在严重性和危害性, 其赋存形态、迁移方式和演化机制, 以及目前常用的修复方法。进一步开展稠油污染物在地表土壤以及水体中的地球化学特征及演化机制方面的研究工作, 将有助于为稠油开采和炼制地区的环境保护和修复治理提供更多的科学依据。

关 键 词: 稠油; 疏水性有机污染物; 地球化学

中图分类号: X142; P618.13 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2004)02-0155-05

稠油属于非常规石油资源, 又称“重油”或“高粘重质油”或“重质稠油”。业内人士普遍认为, 稠油将是 21 世纪能源利用的重要组成部分, 需要大力开发稠油资源以满足能源需求的增长。由于技术进步, 世界范围内的稠油开发活动日趋活跃^[1]。在这一背景下, 与稠油开采、炼制等相关的稠油污染问题日益受到关注, 因此探讨稠油污染物在地表的分布状况、赋存形态、迁移方式和演化过程等地球化学行为, 对于认识和治理稠油污染问题有重要的意义。

1 稠油污染的潜在严重性

目前全世界常规石油每年的开采量为 30 多亿 t, 稠油开采量为 3 亿 t。我国迄今已在 12 个盆地发现了 70 多个稠油油田, 累计探明储量近 20 亿 t, 目前年产量约 1300 万 t。我国第二次资源评价稠油远景储量为 175 亿 t, 约占石油资源总量的 20%^[2]。世界上石油储量尤其是优质易采原油储量不断减少, 在已探明的石油资源中稠油所占比例越来越大^[3], 如辽河油田年产原油约 1.5×10^7 t, 其中一半是稠油^[4], 由此带来的稠油污染问题也日益突出。陆地采油有大量的生产设施, 如油井、集输站、转输站、联合站等; 由于各种原因, 会把原油直接或间接地泄漏于地面, 仅落地原油一项, 单井年产落地原油量可高达 2 t^[5]。石油是近海海水中最主要的污染

物之一, 海洋石油污染是陆源输入、海难事故和海上油田开发引起的^[6], 这些石油类物质进入环境后, 会发生一系列的物理、化学和生化作用, 造成环境污染。

炼油厂生产和检修过程也会产生污染^[7]。稠油的炼制加工越多, 稠油污染问题也越突出。

此外, 在储运和销售、使用过程中, 由于事故及不正常操作等原因, 也都有可能发生石油及其产品的泄漏和排放, 造成资源的浪费和环境污染^[8]。

有些地方还可能由于受经济利益的驱动, 存在盗窃油田石油的行为, 造成污染事故和石油资源的浪费。仅长庆油田每年就因偷盗而损失近 4 万 t 石油。因盗油造成的跑油事故屡屡发生, 污染事故日趋频繁^[9]。

2 石油(尤其是稠油)污染的危害性

石油的污染严重危害土壤、水体和人与生物的健康。

石油进入土壤后, 影响土壤的通透性。土壤中的石油类物质不易被水浸润, 形不成有效的导水通路, 透水性降低, 透水能力下降。能积聚在土壤中的石油烃, 大部分是高分子组分, 在植物根系上形成一层粘膜, 阻碍根系的呼吸与吸收功能, 甚至引起根系的腐烂^[10]。原油进入土壤后, 在重力作用下沿土壤

深部迁移,并发生平面扩散。由于石油的粘度大,粘滞性强,在短时间内形成小范围的高浓度污染^[11]。与一般石油相比,稠油由于其粘度、密度更大,挥发性更小,对土壤和植物造成的危害势必会更大。

稠油及其衍生物覆盖水面,阻碍了阳光的射入,降低了水中溶解氧的更换速度,决定了水的颜色和气味^[6]。

人与动物稠油中毒会导致习惯性视听错觉,引发抑郁、胃肠障碍,甚至知觉丧失、记忆力丧失和胸膜炎;慢性中毒易造成血液异常^[12]。石油中的多环芳烃类化合物对动物及人类具有致癌、致畸、致突变的作用^[13, 14]。

3 地表石油污染的研究现状

(1) 土壤的组成和结构:土壤有机质一般占固相总重量的10%以下,是土壤的重要组成部分^[15]。在水-土壤的石油类物质饱水分配体系中,吸附过程主要与土壤中的有机质含量有关。而吸附其他体系石油类物质时,土壤的无机矿物是很强的吸附剂。由于土壤矿物占土壤干重的绝大部分,所以矿物质的吸附量往往超过有机质的吸附量^[16]。

(2) 地表水体的污染:水体污染指污染物进入河流、湖泊、海洋或地下水后,其含量超过了水体的自净能力,使水质和底质的物理、化学性质或生物群落组成发生变化,从而降低了水体的使用价值和使用功能^[17]。石油进入地表水体将直接造成污染,其中难溶性的粘滞性大的组分被土层吸附截留,可溶性组分在大气降水的淋滤驱替下经包气带土层到达地下水层并发生水动力弥散,从而造成污染。^[18]

(3) 石油污染物中低分子量组分的地球化学行为:目前对石油中轻组分于环境污染的研究较多^[19~22],而对重组分研究较少。

石油类污染物进入土壤后,绝大部分被吸附在固体颗粒表面;且土壤湿度越大,石油类物质越倾向于在有机质上的吸附。所以,在较大的湿度条件下,土壤有机质含量是影响平衡吸附量的一个重要因素。史红星等^[21]研究了黄土对石油类污染物中的吸附与解吸动力学与影响因素。研究表明,黄土对石油类污染物的吸附和解析速度都很快,黄土对石油类污染物的吸附符合Herry吸附等温式。除了吸附态以外,石油类物质在土壤中还存在于水相中和逸散于气态环境中。水、气中的分配比例与物质的溶解度、饱和蒸气压、温度、地表风速有关。溶解态

的石油类物质随水流可以相对自由地向土层深处迁移或平面扩散,逸散在大气中的部分石油类物质可由空气携带飘移,飘移过程中易吸附于大气的粉尘上,随着粉尘的降落而进入远离污染源的地表土壤。而吸附于颗粒物上的部分在土层未被破坏的情况下,基本不发生明显迁移。由此,有人把水和空气中的部分石油类物质称为“迁移部分”,把颗粒物上的部分称为“滞留部分”^[23]。

研究表明,石油类污染物在环境中主要以原油和含油污水形式迁移。两种形态的污染物性质不同,影响迁移转化的一系列因素也不尽相同。前者的影响因素主要有原油的密度、粘滞性、吸附性、挥发性、流动性、温度与风速等;以含油污水形态迁移的主要影响因素有吸附、解吸、对流、扩散、挥发、生物降解与温度等^[24, 25]。

(4) 稠油污染物的地球化学行为:针对稠油污染物的赋存形态、迁移方式等地球化学行为研究不多。目前已取得以下认识:稠油污染物属于疏水性有机污染物(HOCs)大类中的一部分,只不过其研究程度更低。HOCs在土壤中的存在状态及其演化非常复杂^[26, 27],因为影响因素非常多。土壤的物理化学性质、土壤中天然有机质的含量及性质、HOCs的组成特征、污染物分布的非均质性、土壤的非均质性等对有机污染物在土壤中的赋存形态及其演化都有重要的影响。由于稠油污染物组成复杂、分子结构差别大,在土壤中的演化就显得更加复杂。

土壤中HOCs以物理吸附为主^[26],但当污染物的结构与土壤中的物理化学性质利于化学键形成时,化学吸附状态也将变得重要^[27],因此研究土壤中有机污染物及土壤中天然有机质(如腐殖酸)的极性大小就非常重要^[28]。由于极性不同,土壤存在不同的吸附部位。一般的吸附部位即物理吸附,但活性高的部位则发生了化学吸附^[29],土壤中矿物对污染物的存在形态也有重要影响。^[30]

稠油中含有较多的胶质、沥青质等非烃组分,其分子结构主要为稠合芳环^[31],同时分子中含有较多的杂原子,是石油中极性最大的组分。稠油中胶质和沥青质组分在矿物表面具有较强的吸附作用,影响粘土、矿物表面的润湿性^[32~34],从而可能影响到稠油污染物在土壤中的赋存形态,因此有必要进一步加强研究。由于稠油污染物含有大量分子结构中同时含有疏水和亲水的结构单元^[35]及具表面活性

剂特征^[43]的沥青质、胶质等极性化合物,因此在土壤中的迁移有可能借助胶体的形成而得到大大加强,可能造成较大的污染扩散。

4 地表石油污染的修复技术研究

当前,治理地表石油污染的方法主要有物理修复法^[38, 39]、化学修复法^[40, 41]与生物修复法^[42~44]。生物修复法被认为是最经济、最彻底、最有效的恢复手段^[45];但对土壤中四环以上的稠合芳烃化合物基本无效^[46],而稠油污染物中主要含有这类组分,特别是稠油中胶质、沥青质等组分中芳环稠合度基本都在四环以上。因此生物修复对稠油污染物并不是合适的处理方法。与石油污染物中的轻组分比较,针对稠油污染物的修复研究显得十分滞后。

综上所述,稠油污染在稠油开采和加工区具有潜在的严重危害性。研究稠油污染物在地表土壤与水体中的地球化学特征、行为、演化机制,将有助于稠油开采和炼制区的环境保护和修复治理。

参考文献(Reference):

- [1] 丁树柏, 王大成. 依靠科技进步加快稠油开发步伐[J]. 石油科技论坛, 2001, (6): 15- 17.
Ding Shubai, Wang Dacheng. Depending on the advancement of science and technology, prompting production of heavy Oil[J]. Petroleum Scientific & Technologic Tribune, 2001, (6): 15- 17. (in Chinese with English abstract)
- [2] 曾凡刚, 李赞豪, 程克明, 卜硕勋. 中国重质原油的分布和地球化学特征[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999.
Zeng Fan' gang, Li Zanhao, Cheng Keming, Bu Shuoxun. Distribution & geochemistry of heavy oil in China [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1999. (in Chinese)
- [3] 邓育明, 李军营. 河南稠油研究[J]. 石油勘探与开发, 1993, 20 (1): 115- 116.
Deng Yuming, Li Junying. Study of viscous oils in He' nan[J]. Petroleum Exploration and Development, 1993, 20 (1): 115 - 116. (in Chinese with English abstract)
- [4] 于道永, 周家顺, 邓文安, 阙国和. 辽河坨子里渣油加氢残渣的延迟焦化试验研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1999, 23 (2): 79- 81.
Yu Daoyong, Zhou Jiashun, Deng Wen' an, Que Guohe. Experiment study on delayed coking of vacuum bottoms of hydrocracked residue from tuozili area in Liaoh oil field[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Natural Science Edition). 1999, 23 (2): 79- 81. (in Chinese with English abstract)
- [5] 解岳. 延河流域石油类污染物非点源污染特征及其在河流沉积物中的吸附与释放[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 1999.
Xie Yue. Petroleum pollutant's adsorption on & release from river sediments, and nonpoint source pollution[D]. Xi' an: Xi' an University of Architecture & Technology, 1999. (in Chinese)
- [6] 曲维政. 邓声贵. 灾难性的海洋污染[J]. 自然灾害学报, 2001, 10(1): 69- 74.
Qu Weizheng, Deng Shenggui. Disastrous ocean pollution of petroleum[J]. Journal of Natural Disasters, 2001, 10(1): 69- 74. (in Chinese with English abstract)
- [7] 徐承恩. 环境保护将成为促进炼油科技发展的重要动力[J]. 炼油设计, 2000, 39(3): 1- 4.
Xu Cheng' en. Environmental Protection will Prompt Development of Petroleum Refining[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2000, 39(3): 1- 4. (in Chinese with English abstract)
- [8] 何强, 井文涌, 王翊亭. 环境学导论[M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
He Qiang, Jing Wenyong, Wang Yiting. Introduction to environmentology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1999.
- [9] 孙宁生, 周军. 延安市石油开采污染治理调查及其防治对策[J]. 陕西环境, 2001, 8(1): 11- 12.
Sun Ningsheng, Zhou Jun. Investment and approach to pollution from petroleum production[J]. Shan' xi Environment, 2001, 8 (1): 11- 12. (in Chinese)
- [10] 谢中阁. 环境中石油污染物的分析技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.
Xie Zhongge. Analysis technology of environmental petroleum pollutants [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1987. (in Chinese)
- [11] 任磊, 黄廷林. 土壤的石油污染[J]. 农业环境保护, 2000, 19 (6): 360- 363.
Ren Lei, Huang Tinglin. Contamination of soils by petroleum[J]. Agro-Environmental Protection, 2000, 19 (6): 360- 363. (in Chinese with English abstract)
- [12] 王连生. 环境化学进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
Wang Liansheng. Advance in environmental chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995. (in Chinese)
- [13] Madill REA, Brownlee Brion G, Josephy P, Josephy D, Nigel J Bunce. Comparison of the Ames Salmonella assay and Mutatox Genotoxicity assay for assessing the mutagenicity of polycyclic aromatic compounds in porewater from Athabasca oil sands mature fine tailings[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33(15), 2510- 2516.
- [14] 丁克强, 骆永明. 多环芳烃污染土壤的生物修复[J]. 土壤, 2001, (4): 169- 178.
Ding Keqiang, Luo Yongming. Bioremediation of PAHs contaminated soil[J]. Soils, 2001, (4): 169- 178. (in Chinese with English abstract)
- [15] 严健汉, 詹重慈. 环境土壤学[M]. 武汉: 华中师范大学出版社, 1985.
Yan Jianhan, Zhan Zhongci. Environmental agrology [M]. Wuhan: Central China Normal University Press, 1985. (in Chinese)

- [16] 金相灿. 有机化合物污染化学-有毒有机物污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
Jin Xiangchan. Contaminative chemistry of organic compounds-contaminative chemistry of toxic organic compounds[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990. (in Chinese)
- [17] 陈英旭. 环境学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
Chen Yingxu. Environmentology[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2001. (in Chinese)
- [18] 姚柏平, 花志兰. 论油气勘探开发中的水文地质、工程地质方法技术[J]. 世界地质, 1998, 17(3): 58-65.
Yao Baiping, Hua Zhilan. The ways of hydrology and engineering geology during oil and gas exploration[J]. Global Geology, 1998, 17(3): 58-65. (in Chinese)
- [19] Massour M, AL-Sarawi M, Wahbas S. Variations in the chemical properties of soils contaminated with oil lakes in the Greater Burgan oil fields[J]. Kuwait. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, 118: 281-297.
- [20] Thomton S, Lerner D, Davision R. Sampling and assessment of natural attenuation in contaminated aquifers[J]. Ground Engineering, 2000, 7: 35-37.
- [21] 史红星. 石油类污染物在黄土高原地区环境中迁移转化规律的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2001.
Shi Hongxing. The Research on the transport regularity of petroleum pollutants in the Loess Plateau[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture & Technology, 2001. (in Chinese)
- [22] 任磊, 黄廷林. 黄土高原的石油类物质坡面径流污染研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(11): 1-5.
Ren Lei, Huang Tinglin. Study on petroleum runoff pollution in the Loess Plateau[J]. China Water & Waste Water, 2000, 16(11): 1-5. (in Chinese with English abstract)
- [23] Vandermeulen, Foda A, Stuttard C. Distillates and their water soluble fractions[J]. Water Res. 19(10): 1283-1289.
- [24] Symins B D, Sims R C, Grenneg W J. Fate and transport of organic in soil: Model predictions and experimental results[J]. J. Water Pollut. Control Fed., 1988, 60: 1684.
- [25] Karichoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. Wat. Res., 1979, 13(3): 241-248.
- [26] Pignatello J, Xing Baoshan. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(1): 1-11.
- [27] Luthy G Richard, George R Alken, Brusseu L mark, Cunningham D Scott, Gschwend M Philip, Pignatello J Joseph, Reinhard Traina Samuel, Walter J Weber, John C Westall Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(12): 3341-3347.
- [28] Ganaye V, Keiling K, Vogel T. Evaluation of soil organic matter polarity by pyrene fluorescence spectrum variations[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(10): 2701-2706.
- [29] Swartz C, Gschwend P. Mechanisms controlling release of colloids to groundwater in a southeastern coastal plain aquifer sand[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(12): 1779-1785.
- [30] Holmen B, Gschwend P. Estimating sorption rates of hydrophobic organic compound in iron oxide and aluminosilicate clay-coated aquifer sands[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(1): 105-113.
- [31] Strausz O P, Mojelsky T W, Lown E M, Kowalewski I, Behar F. Structural features of Boscan and Duri asphaltene[J]. Energy & Fuels. 1999, 13: 228-247.
- [32] Gonzalez G, Saraiva S, Oliveira J, et al. Studies on asphaltenes and related petroleum fractions at interfaces[J]. Surfactant Sci. Ser., 1996, 64: 233-248.
- [33] Bantignies J, Moulin C, Dexpert H. Asphaltene adsorption on kaolinite characterized by infrared and X-ray absorption spectroscopies. Journal of Petroleum Sciences and Engineering[J], 1998, 20: 233-237.
- [34] Pernyeszi T, Patzko A, Berkesi O, et al. Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 137: 373-384.
- [35] Strausz O P, Mojelsky T W, Faraji F, Lown E M, Peng P. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications[J]. Energy & Fuels. 1999, 13: 207-227.
- [36] Murgich J, Abanero J A, Strausz O P. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand[J]. Energy & Fuel, 1999, 13: 278-286.
- [37] Kile D, Chbu C, Hellburn R. Effect of some petroleum sulfonate surfactants on the apparent water solubility of organic compounds[J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(2): 205-208.
- [38] 王玉亮, 李佃迎. 隔油池在常减压装置的应用[J]. 石油化工环境保护, 1997, (3): 21-22.
Wang Yuliang, Li Dianyong. Application of oil separator to crude distillation unit[J]. Environment Protection in Petrochemical Industry, 1997, (3): 21-22. (in Chinese with English abstract)
- [39] 张跃, 李可彬. 气浮法处理稠油污水试验研究[J]. 天然气化工, 2001, 26(5): 25-28.
Zhang Yun, Li Kebin. Research on airfloating treatment of dense oil waste water[J]. Chemical Engineering of Gas, 2001, 26(5): 25-28. (in Chinese with English abstract)
- [40] 海云, 褚宝增, 王连习. 过氧化氢在石油工业上的应用[J]. 断块油气田, 7(6): 63-65.
Hai Yun, Chu Baozeng, Wang Lianxi. Application of H₂O₂ in petroleum industry[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 7(6): 63-65. (in Chinese with English abstract)
- [41] 廖泽文, 耿安松. 稠油和油砂中沥青质等重质组分的轻度氧化降解[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(4): 55-59.

- Liao Zewen, Geng Ansong. The mild oxidative degradation of the heavy constituents in viscous crude oil and oil sands[J]. Petroleum Exploration and Development, 2002, 29(4): 55–59. (in Chinese with English abstract)
- [42] 赵玉华, 徐爱斌, 王野. 生物填料塔在污水处理中的应用[J]. 炼油设计, 2000, 30(1): 44–48.
- Zhao Yuhua, Xu Aibin, Wang Ye. Application of bio-packing tower in waste water treatment[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2000, 30(1): 44–48. (in Chinese with English abstract)
- [43] 籍国东, 孙铁珩, 常士俊, 马学军. 人工潜流湿地处理稠油采出水的实验研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 619–621.
- Ji Guodong, Sun Tieheng, Chang Shijun, Ma Xuejun. Study on subsurface-flow wetland system for treating thick oil produced water[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(5): 619–621. (in Chinese with English abstract)
- [44] 张春桂, 许华夏, 姜晴楠. 污染土壤恢复技术[J]. 生态学杂志, 1997, 16(4): 52–58.
- Zhang Chun'gui, Xu Huaxia, Jiang Qingnan. Bioremediation of Contaminated Soil[J]. Chinese Journal of Ecology, 1997, 16(4): 52–58. (in Chinese with English abstract)
- [45] 顾传辉, 陈桂珠. 石油污染土壤生物修复[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(2): 42–45.
- Gu Chuanhui, Chen Guizhu. Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil[J]. Chongqing Environmental Sciences, 2001, 23(2): 42–45. (in Chinese with English abstract)
- [46] 丁克强, 骆永明. 生物修复石油污染土壤[J]. 土壤, 2001(4): 179–184.
- Ding Keqiang, Luo Yongming. Bioremediation of petroleum contaminated soil[J]. soils, 2001, (4): 179–184. (in Chinese with English abstract)

Geochemical Study on Viscous Oils on the Earth's Surface: A Review

ZHANG Ya-xue, GENG An-song, LIAO Ze-wen

*State Key Lab. of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*

Abstract: Study on the contaminants from light components of petroleum is active, while there are few literatures focused on the study of pollution from viscous oil. The advances in geochemical study on viscous oil pollutants on the earth's surface have been reviewed in the paper, including the potential ponderance, occurrence, migration and evolutionary mechanism. The major remediation methods in common use are also briefly mentioned. It is concluded that the further study of viscous oil geochemistry on the earth's surface is conducive to providing more information about the environmental and ecosystem protection and remediation for the producing and refining areas of viscous oil.

Key words: viscous oil; hydrophobic organic contaminants; geochemistry