

地下水油类污染系统形成机制研究

——以某石油化工研究区为例

吕 华^{1,2}, 马振民², 邱鲁军²

(1. 中国矿业大学(北京校区)资源与安全工程学院, 北京 100083;

2. 济南大学城市发展学院, 山东 济南 250002)

摘要:石油化工是高污染的行业,由于污水的不合理排放以及在生产过程中的跑、冒、滴、漏,大量有毒有害的有机污染物进入地下水系统,造成地下水水质恶化,地下水环境退化,甚至制约着工农业生产的发展,危害人民的身体健康,石油类污染已成为严重的环境问题。本文通过对某石油化工企业地下水油类污染的调查,对地下水石油污染的特征、污染源空间分布规律、地下水石油类污染机理等方面进行了研究。

关键词:地下水;油类污染;机制

中图分类号:X523 **文献标识码:**A

Mechanism of petroleum pollution to groundwater:

A case study from an oil industry area

LV Hua^{1,2}, MA Zhen-min², QIU Lu-jun²

(1. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

2. Department of Geography, Jinan University, Jinan 250002, China)

Abstract: The oil industry is a high contaminative business. Because of the unreasonable discharging sewage and the running, dripping, leaking in production process, a large amount of poisonous harmful organic pollution enter the groundwater system, and cause the water quality of groundwater to worsen, the groundwater environment to degrade, even restrict the development of the industry and agriculture, endanger the people being's health. The petroleum pollution has already become the serious environmental problem. A case study from an oil industry area presented by this paper concerning the survey of the petroleum pollution to groundwater, from that the paper researched and summarized characteristic of petroleum pollution, space distribution regularities of pollution source, mechanism of petroleum pollution to groundwater.

Key words: groundwater; petroleum pollution; mechanism

1 引言

随着石油化工业的发展,我国北方紧邻油田、石化厂的一些城市赖以生存的地下水,已经受到了石油的污染。而石油及化工产品苯及其同系物、苯酚、高分子聚合物等有机物都是生物难以降解的,对人类健康危害极大,甚至有许多是致癌物质。可以说地下水中石化产品的广泛存在,是构成全球性肿瘤的一个重要因素。

本文所选定的石油化工研究区坐落在某市大型水源地补给区,区域地下水环境具有高度的敏感性,石油污染比较严重,查明其对地下水环境的影响具

有重要的社会和经济意义。

2 研究区基本概况

研究区位于一个单斜构造的东翼,区内发育的地层主要为奥陶系石灰岩,在区内及以南地区出露地表,以北地区隐伏于第四系以下。简言之,研究区所在地段为3条断裂构成的三角形断块,奥陶系石灰岩地层和断裂构造控制着研究区的环境水文地质条件。

研究区的主要含水岩组为奥陶系石灰、白云质石灰,埋深大于35 m,厚度15~30 m,含水层稳定,岩溶裂隙较发育,渗透性和导水性较强,单井涌水量500~1 000 m³/d,富水性中等。

收稿日期:2005-03-02

作者简介:吕 华(1970—),女,山东淄博市人,中国矿业大学讲师,博士生,主要从事环境工程等方面的研究。

区域性断裂对地下水的补给、径流及排泄起一定的控制作用。地下水氡同位素分析证明,岩溶含水层主要接受研究区以南石灰岩裸露补给区域的地下水径流补给及大气降水补给;地下水流向自南向北,水力坡度平均值为 2.5‰,明显小于区域地下水水力坡度;地下水排泄以人工开采为主。地下水水位埋深 25 ~ 40 m,水位变化受大气降水和人为周期性开采控制,具有枯水期与丰水期周期性交替变化的特征,年变幅 4 ~ 8 m, TDS 一般为 0.6 ~ 0.8 g/L,水化学类型为 $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$ 型水。

3 地下水油类污染系统组成来源

地下水环境质量长期监测分析表明,对研究区地下水造成污染的污染源类型主要是石油类,其次是硫化物、 $\text{NO}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 等,经过淋滤、渗透等方式进入地下水系统。根据调查,地下水污染物的来源主要有以下几种。

3.1 沟渠及污水坑渗漏

在研究区的各生产工艺过程中排出的废水,一般通过管道、渠道汇入污水处理场。但仍有部分废水在进入污水处理场前流入其他沟渠或渗坑内,并通过地下介质渗透进入含水层,污染了地下水体。

3.2 跑冒事故造成污染物渗漏

a. 装卸油台跑油 装卸台主要跑原油,装油台跑成品油,跑冒的油直接进入天然沟,然后渗入石灰岩层。

b. 储油罐区跑冒事故造成的渗漏 储油区的储油罐滴漏现象时有发生,但跑冒量较少,而由偶然性跑冒事故可造成大量的漏油量(表 1)。这些跑冒的油类除少量蒸发外,绝大部分渗入地下,进入岩溶含水层。

3.3 污染土层面状淋滤

为查明研究区土层的污染情况,在研究区内场地控制布设了 7 个取土样钻孔,共采取 26 个土样。经分析,土层中含油量一般较高(表 2)。已被油类污染的土层,经水淋滤可对地下水造成污染。

3.4 垃圾坑的污水淋滤污染

研究区东、西、南三面皆有大量的采石坑,西侧的采石坑直径约 40 m,已被工业垃圾填埋。东南角的采石坑直径约 70 m,现已大部分被填平。垃圾经降雨淋滤后,可溶性物质溶解于水中,一些不易溶解或微溶于水的石油类形成一层浮油,漂浮在水面上。经取样分析,坑内污水中含油量达 11.75 mg/L。污染的水体可沿石灰岩裂隙入渗补给岩溶裂隙含水层,造成地下水污染。

表 1 研究区主要跑冒事故漏油量统计表

Table 1 The statistical table of oil leakage on research area

时间	类型	数量/t
1977-02	柴油	11.2
1978-11	原油	无计量
1980-03	原油	1.0
1980-04	变压器油	13.0
1980-09	变压器油	1.2
1982-02	浓柴油	15
1983-02	蜡油	9.0
1984-12	浓柴油	2.0
1984-08	糖茎	1.7
1984-07	汽油	100.0
1983-03	柴油	12.0
1985-06	溶剂油	1.2
1985-12	原油	200.0
1987-06	汽油	无计量

表 2 研究区内土层含油量统计表 mg/L

Table 2 The statistical table of oil content in soil layer on research area

孔号	地表	1.0 m	1.5 m	2.0 m	3.0 m	4.0 m	5.0 m
10	20.74						
11	317.20						
12		7.54	46.87	10.00	<0.50		
17	184.80	5.60	<0.50	11.13			
8	27.43	<0.50					
25	173.00	5.58	<0.50	<0.50	5.72	10.20	<0.50
1	456.00	19.16	67.10	<0.50	7.72	<0.50	28.80

4 地下水油类污染系统的形成机制

4.1 地下水油类污染途径

4.1.1 污染物通过石灰岩直接入渗

研究区一部分排污渠道直接建在石灰岩和上覆第四系黄土状粉质粘土较薄石灰岩上,污染物可通过石灰岩中的裂隙、溶隙、溶洞等直接入渗到地下水中。特别在有降水和地表水入渗条件下,则会大大增加污染物质的渗入量。

4.1.2 污染物通过双层介质入渗

研究区大部分位于上为薄层黄土状粉质粘土层下有石灰岩地层的双层结构地区。污染物首先将上覆黄土状粉质粘土层污染,然后向下运移,再经下伏石灰岩裂隙、溶隙、溶洞等进入地下水体。降水入渗不但本身能携带一部分污染物通过黄土状粉质粘土及石灰岩进入地下水中,同时还会将固体污染物(如垃圾)中可溶性物质带到含水层,造成地下水污染。

4.1.3 受污染的地下水二次污染

主要发生在利用已污染的地下水来灌溉农田的地段,如岩溶水中含油量较高的区域内,由于抽取该

地区地下水灌溉时,将地下水中污染物质带到土壤中,使土壤受到污染,同时相应的植物也受到了一定的污染。

4.2 地下水中油类污染物的存在形式

地下水中油类有机污染物的存在形式非常复杂。国外早在 20 世纪 60 年代,就已经开始研究油类有机污染机理,我国在这方面的研究起步较晚,近十几年来才开始涉及这一领域的研究,有关油类有机污染物组分的研究成果资料相对较少^[3,4]。本次研究以研究区现有的污染资料,结合国外的研究成果进行综合分析,表述油类有机污染物在地下水中的存在形成及基本特征,以及在地下裂隙岩溶含水层中的运移规律。

油类有机污染物在地下水中主要有 3 种存在形式:混合于水体中的乳化油,溶解于水中的溶解油和固相微粒的吸附油。现将其地下水中的基本存在特征分述如下。

4.2.1 混合于地下水体中的乳化油

乳化油在地下水体中呈下油滴状悬浮着,而非溶解于地下水中。乳化油的这种物理特征决定其极易被土层及裂隙充填物质所吸附。在地下水中乳化油的稳定存在条件决定于颗粒的大小,当油颗粒大于某一范围时,则乳化油可转化为浮油。经计算,当油颗粒粒径小于 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 时,就很难再从水体中自动分离出来。这样,就有相当一部分粒径小于 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 的油颗粒稳定的存在于水体中。

乳化油在地下水体中含量较少时,很少改变地下污染水的理化性质,所以乳化油可随同污染水体一起进行水平运移。当地下水中乳化油含量较高时,污染水体的理化性质将发生变化,含乳化油污染水体将浮到地下水的上部,并在岩溶裂隙中呈多相运移特征。

4.2.2 地下水中的溶解油

地下水中可溶解微量的石油,溶解油在中性水中的饱和度一般为 $0.3 \sim 0.4 \text{ mg/L}$,在酸性地下水中的溶解度与其酸碱浓度有关。在碱性水中石油的溶解度,通常高于饱和含油度。

溶解水中的油类有机污染物主要来源和乳化油相同,水中溶解油的来源还包括地表水。雨水在下渗过程中,通过含油的包气带和浮油层时从中溶解一部分油类物质。溶解油与乳化油在地下水中的存在形式不相同,它和乳化油相比不易被吸附。溶解油因极性差也不像其他污染物那样与介质发生化学反应而相互代换,所以溶解油在地下水是相对稳定的一类污染物质,较难消除。

4.2.3 固相微粒吸附油

在地下水中,固相微粒吸附油是一类不容忽视的污染物存在形式。在土层中的微小颗粒吸附油类有机物,当雨水、地表水渗入补给地下水时,将一定量的这种固相含油微粒带入地下水体中,一部分不含油的微粒随降水或地表水入渗通过浮油层时能够吸附一些油,也变成含油的固相微粒进入地下水中。

4.2.4 地下水中的其他污染物

在研究区地下水污染域中,除了油类有机物污染物外,还存在有硫化物、氮氧化物等无机污染物。这类污染物在地下水中的存在形式不同于油类有机污染物。无机污染物可溶解于地下水中,并以离子或分子的形式存在。无机污染物在地下水中,可与环境介质发生离子交换,或其他污染物发生化学反应。在地下水中稳定存在的无机污染物,可与地下水一同运移和水动力弥散。

4.3 地下水油类污染机理分析

4.3.1 第四系粘土层的吸附作用

黄土状粉质粘土具有良好的机械吸附能力、物理吸收能力、物理化学吸收能力、化学吸收能力以及生物吸收能力等环境特征。因此,污染物质在黄土状粉质粘土层中的扩散作用是很缓慢的。特别是油类等污染物在粘土运移的更慢,只能做极其缓慢的渗透。前人用粘土或捣实的粉质粘土层所做的吸附试验表明,当土层厚 $1 \sim 2 \text{ m}$ 时,相对浓度 $C = 0.01$ 时,渗透要经过 $5 \sim 20 \text{ a}$,而相对浓度为 $C = 0.001$ 时,渗透需要经过 $4 \sim 14 \text{ a}$ 之久。

然而,土层的这种良好的物理化学性能只能在具备一定厚度的情况下发挥作用,但研究区基本坐落在裸露灰岩上,大量污染物可通过石灰岩或土层较薄的地段直接渗入到地下水中。仅在局部地段,土层堆积较厚,具有一定的防污性能。

4.3.2 包气带的吸附作用

在研究区内包气带可分为单层结构(裸露的石灰岩)和双层结构(即石灰岩上覆盖有第四系土层)。而石灰岩裂隙中充填的黄土状粉质粘土,由于密实性差,比层状发育的粉质粘土较易渗透,未被黄土状粉质粘土充填的石灰岩裂隙,其裂隙表面也有一定吸附作用。由于污染物质长期连续的渗入地下,超出了土层和裂隙表面的吸附能力,污染物质必然在重力作用下向下运移,最终进入地下水体。

4.3.3 毛细带中污染物的运移

在地下水位以上存在的石灰岩的窄小裂隙中,由于存在于毛细带中的液态油及污水所受的重力为毛细力所抵消,因而毛细带中的水和油类有机污染

物呈混合状态。污染物在毛细力的制约下不能自由运移,这种毛细带中的污染物不会直接污染地下水,只要当污染物的渗入量远大于毛细带的容量或者渗入补给的液态物质取代了毛细带中的原有污染物时,毛细带中的污染物才能进入地下水中。

4.3.4 含水层中污染物的运移

进入含水层中的污染物及油类有机污染物具有连续的自由表面。而油类有机污染物的容重小于水,当其进入含水层以后,除极少部分溶解或溶混于地下水中外,在重力分离作用下,绝大多数与地下水呈双液相状态共存于裂隙岩溶含水层的空间中形成浮油层,两者存在明显的液相界面。油类有机污染物的粘度对其运移有相当的影响,由于其粘度大于地下水,因而通常地下水可自由运移的窄小裂隙,却限制了浮油的运移速度及污染范围。

4.3.5 浮油的污染分析

根据钻孔实际测量资料分析,研究区部分区域已存在有连续的浮油区。如18号孔内实测厚度达11 m以上。这些浮油存在于地下水表面,同地下水呈双液相状态共存于裂隙岩溶含水层之中。

浮油在地下的污染面积和运移速度,主要取决于地下水变幅带和浮油层的变动域高度内岩溶裂隙的连通性以及裂隙发育宽度、裂隙发育的方向等因素。

在研究区的污染预测评价区内存在阻隔浮油运移的水文地质边界,即潜水转变为承压水的边缘带就可作为浮油污染的边界。存在岩溶裂隙中的浮油,基本按上述规律运移,如1984年7月份跑汽油100多t,到同年9月份在8号孔发现浮油,到1986年秋在6号孔发现浮油,1987年3月在5号孔也发现了浮油。而在5号至8号孔一线以北各孔中,均未发现浮油,说明浮油不是简单的沿地下水流动方向运移,还受阻油边界的制约。通过对区域水文地质资料调查和综合分析,证明在研究区东北方向发育有火成岩体,它阻止了油向东北方向运移,而北部的第四系土层也限制其向北移,这样浮油只能沿西北方向运移。

5 结论

a. 查明某研究区位处地下水补给径流区,由于研究区污水的长期下渗,使一定范围内的地下水受到污染,研究区污水渗漏已构成了本地区地下水稳定连续的污染源。研究区内排污渠道渗漏、储油罐区的跑油、装卸油台跑油、垃圾堆放场的淋渗、生活污水坑、工业污水坑的渗漏等分散污染源构成研究区地下水的直接污染源,同时是区域污染源的组成部分。

b. 上述污染源按其时间上的稳定性可分为:偶然性事故污染、年周期性污染和常年连续性污染。污染物的化学性质可分为:油类有机污染物和无机污染物两种类型。

c. 污染源在地表的平面分布上表现为:在研究区主要是在污染物运送过程中的渗漏及事故跑油等,而在研究区外边则主要来自垃圾坑中的污染物入渗、汛期污水的外泄以及用污染的地下水回灌农田造成的二次污染等。

d. 研究区的油类污染物主要是通过石灰岩裸露或土层覆盖较薄的石灰岩地段,进入岩溶裂隙地下水含水层,通过粘土层极薄带的吸附作用、毛细带中污染物的运移、含水层中污染物的运移等在含水层中进行富集。

e. 油类有机污染物在地下水中主要以混合于水体中的乳化油、溶解于水中的溶解油和固相微粒的吸附油3种形式存在。

参考文献

- [1] 裴桂红,刘建军,王锦山. 地下水石油类污染的数学模型及计算方法[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2001, 20(2): 240-243.
- [2] James G, Mueller E, Suzanne E. Strategy using bioreactors and specially selected microorganisms for bioremediation of groundwater contaminated with creosote and pentachlorophend[J]. Environ. Sci. Technol., 1993, 27(6): 691-698.
- [3] 汪民,吴永峰. 地下水微量有机污染[J]. 地质前缘, 1996, 3(2): 169-175.
- [4] 郭华明,王焰新,沈艳玲. 地下水有机污染的水文地球化学标志物探讨[J]. 地球科学, 2001, 26(1): 304-308.

我院参加2005年全国综采放顶煤与安全技术研讨会 并作题为“高效集约化矿井地质保障技术新进展”的发言

由煤炭工业技术委员会、煤炭工业放顶煤开采技术中心主办的2005年度全国综采放顶煤与安全技术研讨会,于2005年11月1日在杭州举行。正努力向煤矿安全领域进军的煤炭科学研究总院西安分院首次应邀出席会议并在会上作了

“高效集约化矿井地质保障技术新进展”的专家发言,受到与会代表的关注,并在会后与许多代表进行了有益的交流。

(煤科总院西安分院 科研处)