

污染石油烃的海底沉积物有机碳同位素响应

于晓果¹⁾, 汪卫国²⁾, 章伟艳¹⁾, 姚旭莹¹⁾, 金肖兵¹⁾, 雷吉江¹⁾, 许东¹⁾

1) 国家海洋局第二海洋研究所 国家海洋局海底科学重点实验室, 浙江杭州, 310012;

2) 国家海洋局第三海洋研究所, 福建厦门, 361005

随着现代工业化的进程不断地加快, 石油及其化工产品的需求量不断增加。与石油开采、储运及加工过程相关的海洋生态环境灾害事件频发, 引起社会广泛关注。

合理评估外来原油进入沉积物中的量, 是研究污染原油在海底沉积物中系列生物地球化学作用的基础, 同时也可作为现场应急处置方案的确定提供重要依据。利用生物标志化合物辨识污染原油与背景烃类, 以及追踪环境中的石油污染物是溢油事故处置、后续生态环境评估及相关化学研究的基础, 取得了大量成果, 并在溢油事故的处置中发挥了重要作用 (Peters et al., 2005; Mulabagal et al., 2013)。

稳定同位素技术是全球碳循环、古海洋与古气候变化以及海洋沉积物中有机质来源等方面研究中的重要手段, 特别是在追溯有机质来源, 判别扩散方向等方面具有不可替代的优势。与传统的生物标志化合物分析技术相比, 利用表层沉积物有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值圈定原油污染范围, 初步评估污染原油所占比例, 具有分析流程简单、时间短和费用低等优点, 具有潜在的利用价值。

本文围绕北部湾海域涠洲油田区 A、B 采油平台周边进行采样, 对表层沉积物样品的生物标志化合物组成、有机碳 (TOC) 含量及其碳同位素组成进行了分析。利用有机碳同位素二元混合模式初步估算沉积物中外来原油的输入比例, 其目的是评估原油开采过程中烃类物质对海底沉积物的影响。

1 样品与实验

1.1 样品

29 站表层沉积物样品采自涠西南产油区 2 个采油平台方圆 10km 的范围内, 其中 BBW40 和

BBW45 站距采油平台仅 100m。采样方式: 箱式。所采样品以粉砂质粘土和粘土质粉砂为主, 个别样品为粘土质砂。

1.2 实验方法

1.2.1 有机碳同位素分析

沉积物冷冻干燥后, 研磨至 200 目, 加入过量 1N 分析纯浓盐酸, 以去除其中的无机碳酸盐。离子水洗至中性, 冷冻干燥待测。

Thermo NE1112 型 C N 元素分析仪, 经 ConFlo III 与 Delta Plus AD 同位素质谱分析仪连接, 在线进行样品分析。用 USGS-24 和 GBW4408 标准物质对实验室钢瓶 CO_2 气进行标定。碳同位素以 PDB 国际标准为参考标准。

1.2.2 生物标志化合物分析

沉积物冷冻干燥后, 研磨至 200 目, 使用 ASE350 快速溶剂萃取仪进行可溶有机质沥青 A 萃取。族组分分离: 用硅胶+氧化铝玻璃柱层对沥青 A 进行族组分分离, 具体操作方法, 参见 SY/T5119-2008 岩石中可溶有机物及原油族组分分析。

采用 Agilent 7890A/5975C MSD 对经过柱层分离后的饱和馏份进行生物标志化合物分析。

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中 TOC 含量及其碳同位素组成

表层沉积物的 TOC 含量介于 0.5~1.27% 之间, 平均 0.87%, 具有较高的有机质丰度。除靠近采油平台的 BBW40 和 BBW45 站外, 其余样品的细粒组份 (粉砂+粘土) 含量与 TOC 含量明显正相关, 表明沉积物中的 TOC 受粒度控制, 与沉积环境的水动力条件相关。BBW40 和 BBW45 站表层沉积物

注: 本文为国家海洋公益性行业科研专项经费项目 (编号 20120512-11 和 201105003-3) 资助的成果。

收稿日期: 2015-09-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘恋。

作者简介: 于晓果, 女, 1964 年生, 研究员, 有机地球化学专业。Email: yuxiaoguo@sio.org.cn。

具有相对高的 TOC 含量。

表层沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围介于 -24.20~ -20.2‰ PDB 之间, 平均 -20.82‰ PDB; 其中 BBW40 和 BBW45 站沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -24.20 和 23.37‰ PDB, 其它样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 -20.92~ -20.23‰ PDB 之间, 平均 -20.60‰ PDB, 显示了海洋自生有机质为特征的有机质组成。而 BBW40 和 BBW45 站除海洋自生有机质机质外, 有一定比例的外来有机质混入。

2.2 表层沉积物生物标志化合物分布特征

生物标志化合物因其结构稳定, 经历了漫长的地质历史时期仍能保留其生物先体的化合物结构, 通常被称为“分子化石”。由于生成及储集地质条件的差异, 不同原油具有独特的生物标志化合物组成, 可被用来追溯、判识其入海洋环境中的变化。甾烷与藿类标志列化合物, 由于抗风化和抗生物降解作用能力强, 其组成及相关参数变化在研究原油在海洋环境中的变化尤为重要 (Peters et al., 2005)。

采样区内沉积物中烃类生物标志化合物的组成与分布特征, 与采样点距采油平台的距离密切相关。距采油平台 100 米附近的 BBW40 和 BBW45 站的样品, 生物降解强烈, 正构烷烃几乎完全被降解, UCM (Unresolved complex mixture-未辨识的复杂混合物) 发育; 甾烷与藿类生物标志化合物组成具有石油烃的特点, 以地质构型为主, 成熟度高。生物构型的生物藿类化合物浓度低, 未检出藿烯类化合物, $\text{C}_{30}\beta$ 莫烷 β 藿烷的比值为分别 0.17 和 0.16, 处于成熟烃源岩范围内 (Peters et al., 2005)。与涠洲 11-7-2 井流沙港组一段所产原油 (I 类原油) 具有很好的可比性 (徐新德等, 2012)。

而离采油平台 500 米外的沉积物中, 生物降解作用发育的程度相对轻, 或不发育; 生物构型的藿类生物标志化合物发育, 包括藿烯系列、莫烷系列和 17β 系列, 其中三降藿烯含量最高, 部分沉积物样品 (BBW58、BBW69 和 BBW79 站) 中的浓度可超过 150 $\mu\text{g/g}$ 。表明距采油平台 500m 外, 表层沉积物中外来石油烃的影响较弱。

2.3 利用有机碳同位素组成估算有机质输入比例

利用同位素溯源技术判别海底沉积物有机质中污染原油的输入比例, 是依据海底沉积与外来原油在有机碳同位素组成上存在一定差别, 原油污染物的输入会造成沉积物总有机碳同位素组成的改

变。沉积物中有机质的碳同位素组成可以看作沉积物与污染原油的二元混合, 受污染沉积物中稳定碳同位素组成受两个端元的混合比例及各自的稳定同位素组成的控制。通过海底表层沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值估算原油混染比例, 公式如下:

$$\text{原油贡献率}(f) = 100 * (\delta^{13}\text{C}_{\text{背景}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{沉积物}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{背景}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{油污}})$$

分别以 -20.0 和 -27.5‰ PDB 作为沉积物背景和污染原油的端元值, 简单估算原油对研究区表层沉积物中有机质的贡献, 可知研究区内外来原油的贡献率介于 56~3% 之间, 其中 BBW40 和 BBW45 站的贡献率分别为 45% 和 56%; 超过 90% 的站位原油贡献率小于 20%, 原油贡献率小于 10% 的站位占 62%。

计算结果与离采油平台 500 米外生物标志化合物与生物构型为主, 石油烃类影响较弱一致。

3 结论

(1) 表层沉积物具较高的 TOC 含量, 细粒组份 (粉砂+粘土) 与 TOC 含量正相关, TOC 受粒度控制, 与沉积环境的水动力条件相关。外来原油的输入导致近采油平台的沉积物中 TOC 含量升高;

(2) 生物标志化合物组成与采样点距采油平台的距离密切相关, 离采油平台 500 米外的沉积物中外来石油烃的影响较弱;

(3) 利用二元混合模式, 对表层沉积物有机质中外来原油贡献率进行简单估算, 可知外来原油的贡献介于 56~3% 之间, 超过 90% 的站位原油贡献率小于 20%, 原油贡献率小于 10% 的站位占 62%; 其结果与生物标志化合物定性评估一致。

参 考 文 献 / References

- 徐新德, 王碧维, 李旭红, 刘明全, 张迎朝, 黄宝家. 2012. 北部湾盆地涠西南凹陷流沙港组隐蔽油气藏油源及成藏特征. 天然气地球科学, 23(1): 92~98.
- Mulabagal V, Yin F, John G F, Hayworth J S, Clement T P, 2013. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline. Marine Pollution Bulletin 70: 147~154.
- Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. 2005. The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the environment and human history [M]. Cambridge University Press.