

王晓宇,王永红.日照市海滩表层沉积物重金属污染评价及磁学指示[J].海洋地质前沿,2022,38(7):63-74.

WANG Xiaoyu, WANG Yonghong. Evaluation of heavy metal pollution and their magnetic indicators in beach surface sediments in Rizhao City[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(7): 63-74.

日照市海滩表层沉积物重金属污染评价及磁学指示

王晓宇^{1,2},王永红^{1,2*}

(1 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100; 2 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要:研究区域为山东省南部日照市涛雒镇海滩,对其表层沉积物中7种重金属元素(Cr、Ni、V、Fe、Zn、Co、Pb)的含量进行测试,并使用地累积指数法对其污染状况进行了评估;同时对表层沉积物的磁学参数进行原位磁化率和室内磁学参数测试。结果表明,研究区域整体污染情况较轻,各重金属元素均轻度污染或无污染,重金属污染源主要为河口及海滩排污口。野外体积磁化率和室内质量磁化率分布特征与重金属含量分布特征一致,磁性颗粒的晶粒类型为多畴(MD),磁性矿物类型为亚铁磁性矿物。通过室内质量磁化率与重金属含量的高度正相关性,建立了研究区域重金属污染的磁学诊断方法。

关键词:环境磁学; 重金属; 污染评价; 表层沉积物; 海滩; 日照市

中图分类号:P736.4; X55

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2021.038

0 引言

随着沿海地区城市化进程的增加,海滩地区成了新的污染重灾区,其中重金属污染因其高度危害性和难治理性,被称为具有潜在危害的重要污染物之一^[1]。海滩沉积物成为陆源重金属污染物的“存储器”,吸附在沉积物中的重金属在水体环境条件发生变化的情况下,通过一系列的物理、化学和生物过程而被释放至水中,从而造成水环境的二次污染^[2]。海滩与人类活动空间存在紧密联系,故对海滩表层沉积物的重金属污染进行研究十分必要。已有学者通过对喀麦隆 Limbe 海滩中 Fe、Mn、Ni 等 8 种重金属元素的含量进行测量及分析,判断出该海滩的重金属污染为中低风险^[3];对南非 KwaZulu-

Natal 海滩中 Cr、Cu、Cd 等 7 种重金属元素的含量进行测量及分析,判断出重金属污染来自人类活动且存在严重的 Cr 和 Hg 污染^[4]。墨西哥^[5]、沙特阿拉伯^[6]、南非^[7]、马来西亚^[8]、哥伦比亚^[9]、希腊^[10]、意大利^[11]等多国学者亦对当地海滩开展研究,以了解重金属污染情况,并对当地的重金属污染水平做出评估。

判定和评价海滩重金属污染通常采用地球化学或生物的传统手段来实现。近些年来,随着环境磁学的不断发展,越来越多的研究者将其与海滩重金属污染研究结合起来,即使用环境磁学参数来反映海滩的重金属污染情况,取得了良好的效果。已有学者通过对印度^[12]、中国舟山群岛^[13]、中国青岛石老人海滩^[14]的研究,尝试建立环境磁学对重金属污染的指示关系。本文以山东日照涛雒镇海滩为例,分析了海滩表层沉积物重金属分布特征及重金属污染情况;利用环境磁学方法验证了其对于海滩表层沉积物重金属污染的指示作用。

1 研究区概况

山东省日照市位于鲁东丘陵地区,主要地层包括新太古界泰山岩石群、新元古界土门群、早古生界寒武—奥陶系、中生界白垩系和新生界第四系^[15-16]。

收稿日期:2021-02-19

资助项目:国家重点研发计划“珠江河口与河网演变机制及治理研究”课题“基于长序列及多要素原型观测的水沙异变研究”子课题(2016YFC0402602);国家自然科学基金“基于模糊聚类方法的黄渤海表层沉积物源和输移路径的磁性诊断”(41376054),“中国东部陆架泥质区菌生磁铁矿的形成及环境控制因素研究”(41176039)

作者简介:王晓宇(1993—),男,硕士,主要从事海洋沉积学方面的研究工作。E-mail:511612315@qq.com

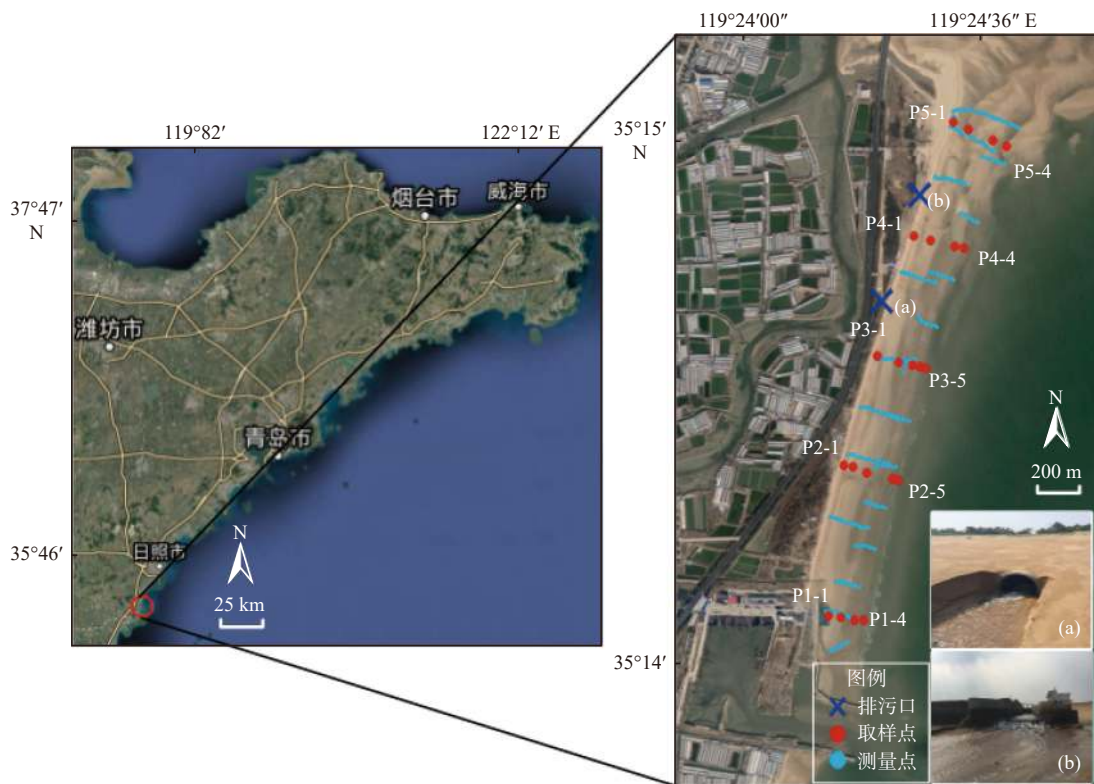
*通讯作者:王永红(1969—),女,博士,教授,主要从事海洋地质和环境方面的研究工作。E-mail:yonghongw@ouc.edu.cn

日照海岸带位于郯庐断裂以东,胶南隆起中段,胶莱拗陷西南端,区内岩石主要由侵入岩、变质岩组成,地层缺失较多。市内有两城河、傅疃河与绣针河入海^[17],在河流的两侧分布有规模较小的带状冲积平原,河口地区形成小规模的河口三角洲。

研究区属于温暖带湿润季风气候区,夏季高温多雨,冬季寒冷干燥。4—8月盛行南到东南风,9—次年5月盛行北到东北风。根据日照石臼海洋观测站资料,以日照港理论最低潮面起算,平均低潮位 1.21 m,平均高潮位 4.23 m,平均潮差 3 m,落潮潮流为 NE 向,涨潮潮流为 SW 向^[18]。波浪波向大

多集中在 E—NE—NEE 范围,强浪为 ENE 向。其中,常风浪为 N 向,频率 10%;次常风浪为 S 向,频率 9%;涌浪以 E 向为主,频率为 23%,受季风影响,每年 4—9 月,研究区域以 SE 向风浪为主,10—次年 3 月,以 NE 向风浪为主^[19]。

涛雒镇海滩位于山东省日照市岚山区涛雒镇东南部,海滩长度 7.31 km,宽度 225 m^[20]。该海滩主要做养殖用,有少量游客。因建有大面积养殖池,海滩破坏严重,同时海滩侵蚀比较严重,海滩中部及北部存在排污口(图 1)。



取样点为室内磁学参数及重金属含量取样点,测量点为野外体积磁化率测量点

(a)为沙滩中部排污口;(b)为沙滩北部排污口

图 1 研究区位置及测量取样点位图

Fig.1 Location of the study area and measurement sampling points

2 工作方法

2.1 野外工作

2.1.1 原位体积磁化率(κ)测量

原位体积磁化率(κ)测量设备选用英国 Bartington MS2 磁化率仪,搭配 Bartington MS 2D 表面扫描探头,对研究区域表层沉积物进行测量。为全面客观反映海滩表面沉积物的磁学特点,测量点位

应遵循间隔均匀、尽可能覆盖的原则,在重点区域(沉积物颜色明显变化处、排水管等)也要增加测量点位,共测得 247 个 κ 值,同时在每处测量点使用 Trimble Geo 7X GPS 对该点的坐标进行记录(图 1)。

2.1.2 样品采集

在 2018 年 9 月份,对研究区域进行采样。将研究区域海滩长度等分,每隔 100~200 m 划分一条样品采集剖面。每条剖面自风成沙丘起,每隔 10 m 设为 1 个取样点,至低潮线结束。在取样点使用塑料小勺采集表层 5 cm 以内的表层沉积物样品(约

800 g), 装入聚乙烯袋中并密封。在 5 条剖面(P1—P5)上共取得 22 个样品(命名规则 PA-B, A 为剖面名称, B 为点位名称), 每处测量点均使用 Trimble Geo 7X GPS 对该点的坐标进行记录(图 1)。

2.2 室内工作

2.2.1 实验室磁学参数测量

将样品低温烘干称重, 除去粒径 > 2 mm 的砾石, 使用 0.063 mm 尼龙筛去泥质, 之后用电动振荡筛机将样品分为 1~2、0.5~1、0.25~0.5、0.125~0.25、0.063~0.125 mm 共 5 个粒级 110 个样品。使用 OLYMPUS SZX16 体视光学显微镜观察到粒径为 0.5~1、0.25~0.5、0.125~0.25、0.063~0.125 mm 的沉积物, 以识别不同粒径范围内的磁性矿物分布情况。

取约 5 g 样品压实固定, 置于正方体状的样品盒中, 使用英国 Bartington MS2 磁化率仪, 搭配 MS 2B 双频探头, 在 0.1 和 1.0 精度(测试对象磁化率 < 20 使用 0.1 精度, > 20 使用 1.0 精度)下, 分别对 110 个测量对象的低频(0.47 kHz)磁化率(χ_{lf})和高频(4.7 kHz)磁化率(χ_{hf})进行测量。除特别说明外, 本文提到的磁化率都是指低频磁场条件下所测的质量磁化率值, 即 χ_{lf} , 下文中直接用 χ 表示。

使用 D-TECH 2000 交变退磁仪和 Minispin 旋转磁力仪, 在 0.04 mT 的直流磁场和 100 mT 的交变磁场峰值下, 对测量对象进行非磁滞剩磁(ARM)的测量。

使用脉冲磁力仪依次对测量对象施加强度为 1.5 T、-20 mT、-100 mT、-300 mT 的磁场。施加磁场之后, 立即使用 Molspin 旋转磁力仪对测量对象进行等温剩磁(IRM)的测量。其中在 1.5 T 磁场下获得的 IRM 被称为饱和等温剩磁(SIRM)。

以上每个参数重复测量 3 次, 取平均值。

使用下列公式计算样品的百分比频率磁化率($\chi_{fd\%}$)、退磁系数(S_{-100} 、 S_{-300})及非磁滞磁化率 χ_{ARM} 与磁化率 χ 的比值参数(χ_{ARM}/χ):

$$\chi_{fd\%} = (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{-k} = (SIRM - IRM_{-kmT}) / (2 \times SIRM), \quad k = 100, 300 \quad (2)$$

$$\chi_{ARM} = ARM / 0.3184 \quad (3)$$

2.2.2 重金属含量测量及污染评价

2.2.2.1 重金属含量测量

在对样品测量前, 采用国家环境保护标准《土

壤和沉积物 12 种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法(HJ 803-2016)》中的方法对样品进行前处理^[21], 之后使用美国 Agilent 公司生产的 7500C 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对样品中 Cd、Cr、Co、Fe、Ni、V、Zn、Pb 的含量进行测量。

测量过程中, 所有样品均平行试验 3 次, 并用国家近海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW 07314)进行回收试验, 3 次平行试验的相对偏差均在 5% 以内, 回收率为 98%~102%。

2.2.2.2 重金属污染评价

本文使用地累积指数法(Geo-accumulation Index Method, I_{geo})来评价研究区域的重金属污染情况。 I_{geo} 是一种研究水体沉积物中重金属污染的定量指标, 被广泛应用于研究现代沉积物中重金属污染的评价^[22]。计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2(C_n/kB_n) \quad (4)$$

式中: C_n 为重金属实测含量;

B_n 为元素地球化学背景值;

k 为考虑到各地岩石差异可能会引起背景值变动而取的系数, 一般 $k = 1.5$ 。

根据 I_{geo} 的数值大小, 可以将沉积物中重金属的污染程度分为 7 个等级(表 1)。

表 1 重金属污染程度分级
Table 1 Heavy metal pollution degree classification

I_{geo} 范围	污染程度
$I_{geo} \leq 0$	无污染
$0 < I_{geo} \leq 1$	轻度污染
$1 < I_{geo} \leq 2$	偏中度污染
$2 < I_{geo} \leq 3$	中度污染
$3 < I_{geo} \leq 4$	偏重污染
$4 < I_{geo} \leq 5$	重污染
$I_{geo} > 5$	严重污染

通过比较在黄海沉积物元素丰度值^[23]、中国东部上地壳元素丰度^[24]、日照市表层土壤地球化学背景值^[25]等不同参考值下的重金属污染评价结果, 本文选择以日照市表层土壤地球化学背景值(表 2)作为参考值来进行研究区表层沉积物重金属污染评价。

表 2 重金属污染评价背景值
Table 2 Background value for heavy metal pollution evaluation

重金属名称	Cr	Ni	V	Fe	Zn	Co	Pb
背景值/($\mu\text{g/g}$)	57.1	24.3	74.7	29120	64.6	12.1	26.8

3 结果

3.1 原位体积磁化率 (κ) 与磁化率 (χ) 分布

日照涛雒镇海滩的原位体积磁化率 κ 整体分布趋势为“北高南低”，海侧低于陆侧，并在排污口附

近有明显的高值(图2)。平均值为 336.8×10^{-5} SI, 最高值为 $2\,209.5 \times 10^{-5}$ SI, 出现在海滩西北部河口处, 最低值为 45×10^{-5} SI, 出现在海滩南部。磁化率(χ)呈现相同的趋势和分布特征, 平均值为 $2\,127.1 \times 10^{-8}$ m³/kg, 最高值为 $13\,790.2 \times 10^{-8}$ m³/kg, 出现在海滩西北部河口处, 最低值为 51.5×10^{-8} m³/kg, 出现在海滩南部。

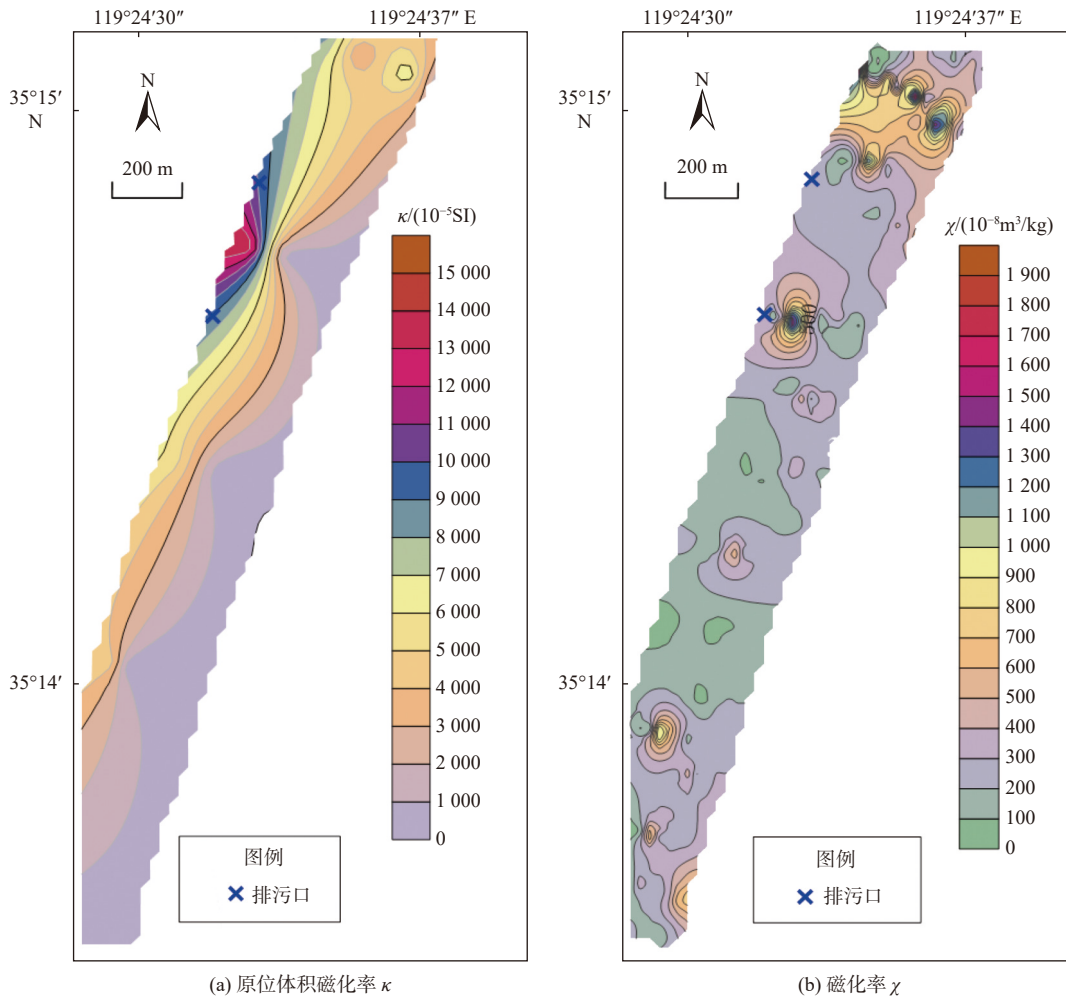


图2 磁化率等值线分布图

Fig.2 Magnetic susceptibility isoline map

3.2 实验室磁学参数分布特征

3.2.1 磁性矿物含量

图3给出了110个(粒径为1~2、0.5~1、0.25~0.5、0.125~0.25、0.063~0.125 mm各22个)测试对象的磁学参数分布情况。

粒径为0.063~0.125 mm的沉积物中, χ 的范围为($51.5 \sim 13\,790.2$) $\times 10^{-8}$ m³/kg, 平均 $2\,127.1 \times 10^{-8}$ m³/kg; SIRM的范围为($3\,256.0 \sim 442\,342.5$) $\times 10^{-6}$ Am²/kg, 平均 $66\,423.2 \times 10^{-6}$ Am²/kg。其他粒径

的沉积物中, χ 的范围为($18.2 \sim 654.8$) $\times 10^{-8}$ m³/kg, 平均 116.5×10^{-8} m³/kg; SIRM的范围为($3.0 \sim 21\,656.3$) $\times 10^{-6}$ Am²/kg, 平均 $4\,396.3 \times 10^{-6}$ Am²/kg。

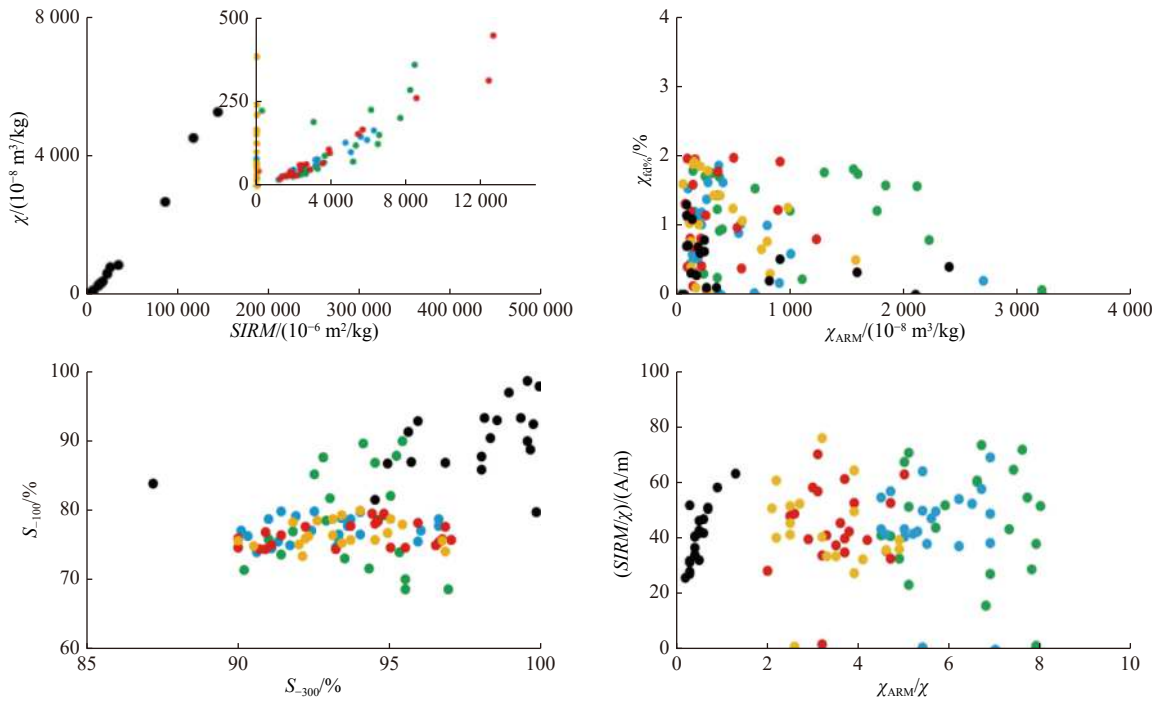
使用之前学者的计算方法,可得出在粒径为0.063~0.125 mm范围内沉积物的 χ 和SIRM占整体样本 χ 和SIRM的82%和79%,表明大多数磁性矿物集中在0.063~0.125 mm范围内,即该粒径范围内的磁学特征可代表整体样本的磁学特征^[14]。此外,使用体视光学显微镜对磁性矿物的鉴定也证明了这一结果(图4)。

3.2.2 磁性颗粒鉴别

$\chi_{fd}\%$ 反映了超顺磁性(SP)晶粒对沉积物磁化率的贡献情况^[26]; χ_{ARM}/χ 的值越大表明稳定单畴(SSD)晶粒的数量越多, 该比值越小表明多畴(MD)晶粒或超顺磁(SP)晶粒数量越多^[27]; S_{-100} 和 S_{-300} 可以用来判断亚铁磁性矿物(如磁铁矿)和反铁磁

性矿物(如赤铁矿、针铁矿)的相对比例^[28]。

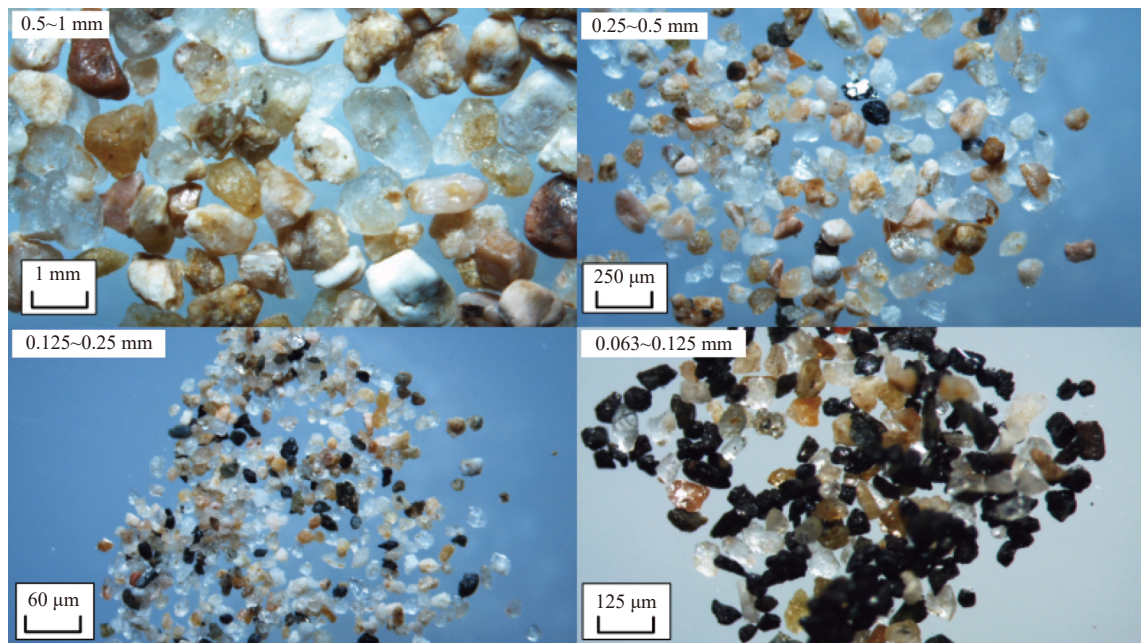
在 0.063~0.125 mm 的粒径范围内, $\chi_{fd}\%$ 均 $< 2\%$, 表明该粒径范围内 SP 晶粒含量很少; χ_{ARM}/χ 的值均 < 1.5 , 该值较小, 表明存在较多的 MD 晶粒^[29]; 大部分 $S_{-100} > 85\%$, $S_{-300} > 95\%$, 表明磁性矿物中绝大部分为亚铁磁性矿物。



黑色: 0.063~0.125 mm; 绿色: 0.125~0.25 mm; 蓝色: 0.25~0.5 mm; 红色: 0.5~1 mm; 黄色: 1~2 mm

图 3 不同粒径范围的磁学参数分布情况

Fig.3 Distribution of magnetic parameters in different particle sizes



白色透明颗粒: 石英; 肉红色颗粒: 长石类矿物; 暗色颗粒: 磁铁矿等磁性矿物

图 4 镜下观察不同粒径组分的磁性矿物浓度

Fig.4 Magnetic mineral concentration of different particle size components under microscope

其他粒径范围内, $\chi_{fd\%}$ 均 $<2\%$,表明沉积物中SP晶粒含量很少; χ_{ARM}/χ 的值均 >1.5 ,相较于 $0.063\sim 0.125\text{ mm}$ 存在略少的MD晶粒;大部分 $S_{-100}>70\%$, $S_{-300}>90\%$,表明磁性矿物中大部分为亚铁磁性矿物。

3.3 重金属含量测量

研究区海滩表层沉积物中元素按浓度平均值

大小排序为: $\text{Fe}>\text{V}>\text{Cr}>\text{Zn}>\text{Ni}>\text{Pb}>\text{Co}$,元素含量平均值依次为44 789、134、97、91、41、30、16.59 $\mu\text{g/g}$ 。其中,Pb、Zn元素含量低于《海洋沉积物质量标准(GB 18668—2002)》第1类标准,Cr元素含量低于第2类标准(表3),这说明Cd、Pb、Zn 3种元素符合海水浴场等适宜人体直接接触的水域环境标准,Cr元素符合滨海风景旅游区水域环境标准。

表3 涛雒镇海滩表层沉积物重金属含量

Table 3 Heavy metal contents in surface sediments of Taoluo Beach

	点位	重金属含量/ $(\mu\text{g/g})$						
		Cr	Ni	V	Fe	Zn	Co	Pb
日照涛雒镇海滩	P1-2	92	36	118	39501	88	15.5	26
	P1-4	95	38	127	41339	90	14.7	27
	P2-2	90	34	105	37574	87	14.7	25
	P2-5	90	35	107	37795	86	14.7	25
	P3-1	102	46	154	48817	94	18.2	33
	P3-5	90	35	109	38187	90	14.3	26
	P4-1	120	62	195	67327	103	19.3	46
	P4-4	89	35	113	38755	88	15.9	26
	P5-1	112	55	187	57567	100	20.9	42
	P5-4	94	38	121	41024	90	17.9	27
平均值		97	41	134	44789	91	16.6	30
评价标准	一类标准	80	-	-	-	150	-	60
	二类标准	150	-	-	-	350	-	130

4 讨论

4.1 影响海滩表层沉积物中重金属分布的因素

若同一研究区域沉积物中元素之间具有显著相关性,则表明这些元素之间可能具有相同的化学行为或来源。对研究区域重金属元素进行Pearson相关性分析,结果见表4。

各重金属元素之间紧密相关(R 为 $0.83\sim 0.99$),说明本次研究的各个重金属元素(Cr、Fe、Ni、V、

表4 重金属含量 Pearson 相关性分析

Table 4 Pearson correlation analysis for heavy metal content

	Cr	Ni	V	Fe	Zn	Co	Pb
Cr	1						
Ni	0.99**	1					
V	0.98**	0.98**	1				
Fe	0.99**	0.99**	0.97**	1			
Zn	0.98**	0.98**	0.98**	0.98**	1		
Co	0.84**	0.86**	0.88**	0.83**	0.85**	1	
Pb	0.99**	0.99**	0.97**	0.99**	0.98**	0.83**	1

注:** $p<0.01$, $n=10$ 。

Zn、Co、Pb)间可能具有相同的来源。一般来说,海滩所处的环境决定了重金属的来源及分布,影响因素包括海滩基岩的组分、海洋水动力等因素,也包括道路车辆、污水排放等非自然因素。海滩附近基岩是海滩沉积物的主要来源,也控制着研究区域重金属元素的自然本底值。基岩的组分、海洋水动力构成了影响海滩表面沉积物中重金属分布的自然因素。

之前有学者对日照地区海岸带沉积物物源进行研究^[30],研究表明,日照海岸带海滩中浅部沉积物的来源主要为基岩中的斜长片麻岩和二长花岗岩,其元素成分主要为K、Al、Si等非重金属元素,且海滩中的磁性矿物与附近的岚山区高旺铁矿的磁铁矿矿石联系并不明显,说明富含Fe元素的磁性矿物主要来自于外源性输入,和Fe可能具有相同来源的Cr、Ni、V、Zn、Co、Pb也主要来自于外源性输入,因此动力因素可能是研究区域内重金属元素分布的主要影响因素。

在研究区域内,相比于靠近海侧的点位,靠近陆侧的点位普遍具有更高的重金属浓度。其因为当波浪后退时形成较弱的水动力区,从而使较粗

但稀疏的沉积物向海搬运, 较细但紧密的沉积物留在原地, 从而使得与粒度相关的重金属在此处聚集, 研究学者在加拿大 Cader 海滩上也观察到类似的分布情况^[31]。此外, 由于研究区域 4—8 月盛行南到东南风, 因此有利于重金属矿物颗粒向西北方向聚集。

结合日照市产业特点, 研究区域所在的岚山区具有大量的钢铁冶炼及相关工业, 海滩北侧存在河口, 部分工业废水由此排入海域, 且海滩上建有大量的养殖池, 养殖废水直接排入海中。故海滩排污口附近的 P4-1、P5-1 处重金属污染较其他点位更严重。由此推断, 造成海滩沉积物重金属污染的重要非自然因素为河口及海滩排污口中排出的污水。

4.2 重金属污染评价

使用 I_{geo} 评价研究区域的重金属污染情况的结果表明, 研究区域内各元素平均污染程度排序为 $V > Ni > Cr = Zn > Co > Fe > Pb$, I_{geo} 平均值依次为 0.2、0.1、0、0、-0.1、-0.2、-0.4 (表 5), 其污染程度分布也具有相似性 (图 5), 即海滩大部分点位为无污染状态, 仅在部分点位出现轻度污染。

表 5 取样点地累积指数

Table 5 Geoaccumulation index of the sampling point

点位	地累积指数 (I_{geo})						
	Cr	Ni	V	Fe	Zn	Co	Pb
P1-2	-0.1	-0.1	0.0	-0.3	-0.1	-0.2	-0.6
P1-4	0.0	0.0	0.2	-0.2	-0.1	-0.3	-0.6
P2-2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.4	-0.1	-0.3	-0.7
P2-5	-0.1	-0.2	-0.1	-0.4	-0.1	-0.3	-0.7
P3-1	0.1	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0	-0.3
P3-5	-0.1	-0.2	-0.1	-0.4	-0.1	-0.3	-0.6
P4-1	0.3	0.7	0.8	0.5	0.1	0.1	0.2
P4-4	-0.1	-0.2	0.0	-0.3	-0.1	-0.2	-0.6
P5-1	0.2	0.5	0.7	0.2	0.1	0.2	0.1
P5-4	0.0	0.0	0.1	-0.3	-0.1	0.0	-0.6
平均值	0.0	0.1	0.2	-0.2	0.0	-0.1	-0.4

V 元素整体上体现为轻度污染, 高值出现在 P1-4、P3-1、P4-1、P5-1 点位, I_{geo} 值依次为 0.2、0.4、0.8、0.7, 部分点位接近偏中度污染; Ni 元素整体上体现为轻度污染, 高值出现在 P3-1、P4-1、P5-1 点位, I_{geo} 值依次为 0.2、0.7、0.5, 部分点位接近偏中度污染; Cr 元素整体上体现为无污染, 高值出现在 P3-1、P4-1、P5-1 点位, I_{geo} 值依次为 0.1、0.3、0.2; Zn 元素整体上体现为无污染, 高值出现在 P4-1、P5-1 点位, I_{geo} 值均为 0.1; Co 元素整体上体现为无污染,

高值出现在 P4-1、P5-1 点位, I_{geo} 值依次为 0.1、0.2; Fe 元素整体上体现为无污染, 高值出现在 P4-1、P5-1 点位, I_{geo} 值依次为 0.5、0.2; Pb 元素整体上体现为无污染, 高值出现在 P4-1、P5-1 点位, I_{geo} 值依次为 0.2、0.1。

研究区域整体污染情况较轻且分布呈一定的规律: 海滩北侧污染情况比南侧严重, 近岸侧污染情况比近海侧严重, 距离排污口、河口较近的点位 (P3-1、P4-1、P5-1) 污染情况较其他点位更为严重。

将重金属污染的分布情况与原位体积磁化率 (κ) 和磁化率 (χ) 的分布情况 (图 2) 对比, 可发现 κ 和 χ 的整体分布趋势与重金属污染趋势基本一致, 即在 κ 与 χ 的高值区域, 重金属污染更严重。

将研究区域重金属测量结果与其他地区海滩重金属测量结果进行对比, 结果见表 6。

其他地区海滩中, 石老人海滩、Huatulco 海滩为旅游海滩, 位置紧挨城市道路, 且沙滩上均有排污口, 海滩上的重金属均来自于旅游业活动与城市的生活污水; Al-Khobar 海滩、Bahia Solano 海滩、Stratoni-Ierrssos Gulf 海滩、Sulcis-Iglesiente 海滩均位于新兴的工业城市中, 且附近有矿山开采、工厂冶炼、码头运输等污染程度较大的工业活动, 这些重工业活动是周边海滩重金属的重要来源; Sodwana Bay 海滩位于农业用地附近, 重金属的来源主要是生活污水中的废水渗透, 化粪池泄漏和灌溉回流。

通过对比其他地区的海滩可以发现, 本文研究区域海滩的 Cr、Zn、Co、Pb 含量处于中等水平, Ni、Fe 含量处于较高水平, 在地缘特点上与其他受工业活动影响严重的海滩具有一定的相似性。

在实地调研和查阅区域背景资料时, 发现日照本地存在着数量众多的钢铁厂以及钢铁制品加工厂。根据资料显示, 日照是山东省主要的钢铁生产和污染物排放源, 其粗钢产量占山东总产量的 50.23%, 污染物排放占比达 55.30%^[32]。在钢铁厂附近的地区, 均会有程度不一的重金属污染情况出现, 其中主要的污染元素为 Hg、Mn、Zn、Cr、Pb、Co 等, 这些重金属污染不仅会在钢铁厂冶炼生产时产生, 也会在运输及再加工时产生^[33-35]。工业活动时煤炭中的黄铁矿在燃烧之后会形成磁铁矿和赤铁矿^[36]。有文献指出^[37], 燃煤飞灰的磁性组分中含有大量的 Cr、Co、Ni、Zn 等重金属元素。这些重金属元素与球状的磁性颗粒物结合在一起, 会造成重金属和磁性矿物含量同时增加^[38-39]。这也就解释

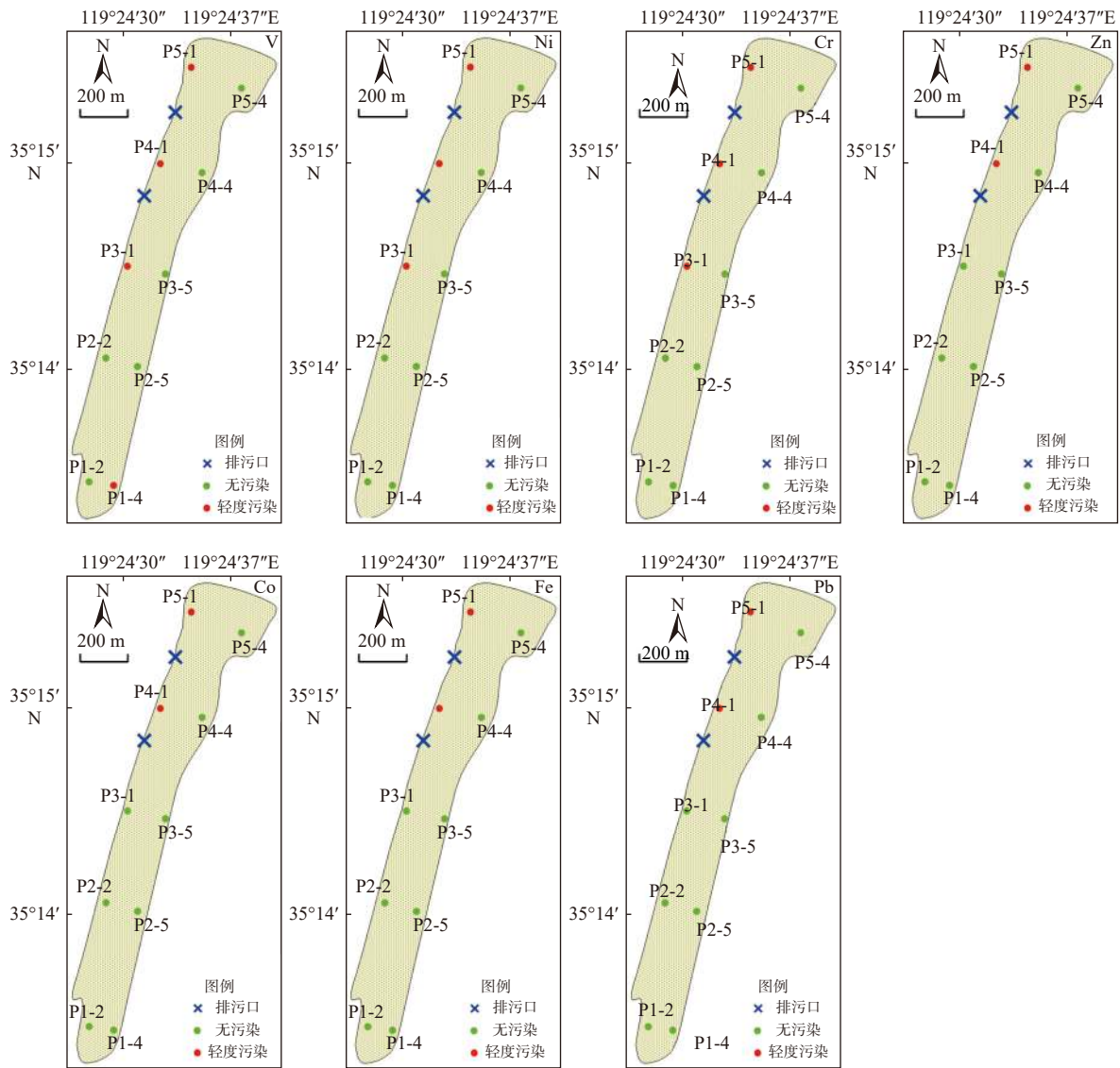


图5 0.063~0.125 mm 粒径范围内重金属污染分布情况

Fig.5 Status of heavy metal pollution in the particle size range of 0.063~0.125 mm

表6 研究区与其他地区海滩重金属含量的比较

Table 6 Comparison of heavy metal contents the study area and other beaches

海滩名称		重金属平均含量						
		Cr	Ni	V	Fe	Zn	Co	Pb
本次研究	涛雒镇海滩	97	42	134	45 142	92	16	31
	石老人海滩(夏季) ^[14] (中国青岛)	69	15	-	50 000	41	-	34
	石老人海滩(冬季) ^[14] (中国青岛)	117	21	-	76 000	64	-	43
	Huatulco ^[5] (墨西哥)	150	12	-	82 296	29	13	11
	Al-Khobar ^[6] (沙特阿拉伯)	51	75	-	7 552	53	5	5
其他地区	Sodwana Bay ^[7] (南非)	426	15	-	7 784	3	7	1
	Lutong ^[8] (马来西亚)	85	-	-	1 888	18	13	13
	Bahia Solano ^[9] (哥伦比亚)	269	-	143	30 964	126	109	410
	Stratoni-Ierossos Gulf ^[10] (希腊)	-	-	-	-	1 863	-	1 146
	Sulcis-Iglesiente ^[11] (意大利)	6	-	-	-	3 272	-	203

了为什么研究区域中磁化率的高值区同时也是重金属污染较严重的区域。

4.3 磁学参数对重金属污染评价的指示意义

受自然环境和人为活动影响的差异, 不同沉积环境中用来指示重金属污染的磁学参数各不相同^[37-39]。通过对磁学参数和重金属含量的相关性进行计算, 可以发现不同的磁学参数与重金属含量的相关性各不相同(表 7)。

上述 6 种磁学参数中, 与重金属含量关系最紧密的是 χ 、 χ_{ARM} 、 $SIRM$, 均具有明显的正相关, 其中 χ 、 $SIRM$ 反映磁性矿物的含量, 因磁性矿物对重金属有一定的吸附作用, 故这 2 个参数与重金属含

量呈明显的正相关关系, χ_{ARM} 反映的是磁性矿物的粒径, 特别是介于 SD 和 SP 间的细粒径, 因重金属更易吸附于较小粒径的沉积物中, 所以 χ_{ARM} 与重金属含量呈明显的正相关关系; 与重金属含量不具有相关性的是 $\chi_{fd\%}$ 、 S_{-100} 、 S_{-300} , 其中 $\chi_{fd\%}$ 作为反映磁性矿物粒径的参数, 其指示范围既包括 MD 这样的粗粒径, 也包括 SD、SP 这样的细粒径, 在本研究中 $\chi_{fd\%}$ 均 $< 2\%$, 说明沉积物中 SP 晶粒含量很少, 因重金属元素更易吸附于较小粒径的沉积物中, 故 $\chi_{fd\%}$ 与重金属元素含量不具有明显相关性, S_{-100} 、 S_{-300} 主要指示的是磁性矿物的种类, 不具有明显相关性说明本研究区域内磁性矿物的种类对重金属元素含量没有很大的影响。

表 7 磁学参数与重金属含量的相关性

Table 7 Correlation between magnetic parameters and heavy metal content

	Cr	Fe	Ni	V	Zn	Co	Pb
χ	0.99**	0.99**	0.96**	0.99**	0.97**	0.80**	0.99**
χ_{ARM}	0.93**	0.94**	0.97**	0.92**	0.95**	0.90**	0.92**
$SIRM$	0.98**	0.98**	0.95**	0.99**	0.97**	0.78**	0.99**
$\chi_{fd\%}$	-0.03	-0.02	-0.13	-0.01	-0.09	-0.11	0
S_{-100}	-0.47	-0.48	-0.57	-0.43	-0.48	-0.64*	-0.44
S_{-300}	0.18	0.14	0.12	0.16	0.19	-0.05	0.16

注: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$; 样本数 $n=10$ 。

综合表 7 中磁学参数与重金属含量的相关性和突出磁学诊断“快速、便捷”的特点, 最终选择 χ 作为研究区域重金属污染的磁学诊断参数。由于本研究的重金属污染评价方法为地累积指数法, 故建立 χ 和重金属地累积指数的线性拟合, 拟合结果见表 8。根据线性关系, χ 可以近似估算 Cr、Fe、Ni、V、Zn、Pb 的污染水平 (R^2 为 0.92~0.99), 可以大致估算 Co 的污染水平 ($R^2=0.64$)。

已有学者使用 χ 作为快速诊断重金属污染状态的特征参数^[29,37-40], 本文同样尝试使用 χ 值结合地累积指数法的污染评价结果, 对研究区域的磁化率和重金属污染进行分析。根据不同元素的污染情况, 在 χ 和重金属地累积指数的拟合图中进行分区, 分区标准为无污染 (I), 轻度污染 (II), 从而得到不同污染情况下重金属元素污染水平的 χ 值区间(图 6)。

根据图 6, Cr、Ni、V、Fe、Zn、Co、Pb 的污染临界 χ 值分别为: 2596.7×10^{-8} 、 2202.9×10^{-8} 、 465.5×10^{-8} 、 5425.2×10^{-8} 、 5434×10^{-8} 、 5444.1×10^{-8} 、 $9210.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 即当 χ 值小于该值时, 对应的重金属污

染状态为无污染 (I); 当 χ 大于该值时, 考虑存在对应重金属元素的轻度污染 (II)。

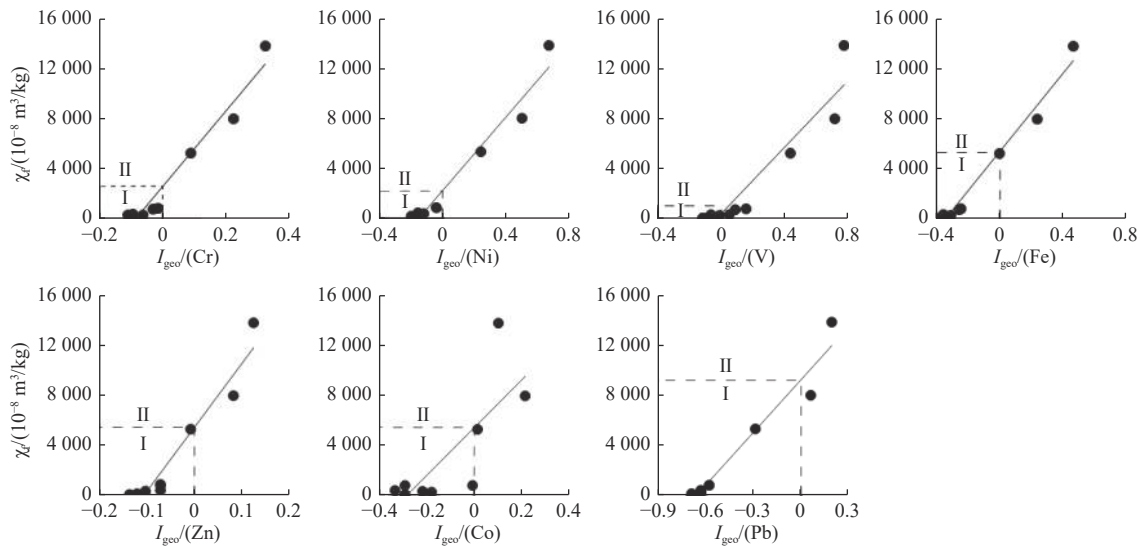
上述线性拟合方程和临界诊断值只是在定量上尝试反映沉积物中重金属元素污染情况与磁性矿物磁化率的关系, 且样本数量较少 ($n=10$), 这对模型预测的准确性有一定的影响。

参考之前学者使用原位体积磁化率 (κ) 作为重金属污染诊断值的方法^[14], 结合测量点位的重金属污染情况及其附近的 κ 值, 可得出当 κ 值 > 600 时, 该区域考虑存在重金属污染。

表 8 χ 与重金属地累积指数的线性拟合

Table 8 Linear fitting between χ and heavy metal geoaccumulation index

线性拟合方程	R^2
$I_{geo}(\text{Cr}) = (\chi - 2596.7) / 30290$	0.96
$I_{geo}(\text{Ni}) = (\chi - 2202.9) / 14771$	0.96
$I_{geo}(\text{V}) = (\chi - 465.5) / 13207$	0.89
$I_{geo}(\text{Fe}) = (\chi - 5425.2) / 15676$	0.98
$I_{geo}(\text{Zn}) = (\chi - 5434) / 51163$	0.93
$I_{geo}(\text{Co}) = (\chi - 5444.1) / 19031$	0.63
$I_{geo}(\text{Pb}) = (\chi - 9210.3) / 13990$	0.96

图6 χ 与重金属地累积指数的线性拟合Fig.6 Linear fit between χ and heavy metal content

5 结论

(1) 研究区域中大部分样品的 $S_{-100} > 85\%$, $S_{-300} > 95\%$, 表明亚铁磁性矿物主导日照涛碓镇海滩的磁性特征。研究区域内 χ_{ARM}/χ 的值均 < 1.5 , 表明多畴(MD)晶粒数量占绝对优势。

(2) 海滩内各元素平均污染程度排序为 $V > Ni > Cr = Zn > Co > Fe > Pb$, 整体污染情况较轻, 仅在部分点位存在轻度污染, 其余点位为无污染。污染集中在海滩西北部排污口及河口附近, 海滩其他位置无污染。造成研究区域重金属污染的重要因素为海滩排污口及河口中所排出工业污水。

(3) 磁化率 χ 对重金属污染具有一定的指示作用, 可作为快速诊断重金属污染状态的特征参数。根据磁化率 χ 和重金属地累积指数拟合方程, 计算出 Cr、Ni、V、Fe、Zn、Co、Pb 的污染临界 χ 值, 当 χ 值小于污染临界值时, 对应的重金属污染状态为无污染 (I); 当 χ 大于污染临界值时, 存在对应重金属元素的轻度污染 (II)。此外原位体积磁化率 (κ) 值 > 600 时, 判断该区域存在重金属污染。

参考文献:

[1] 田金, 李超, 宛立, 等. 海洋重金属污染的研究进展[J]. 水产科学, 2009, 28(7): 413-418.

[2] VALLEE B L, ULMER D D. Biochemical effects of Mercury, Cadmium, and Lead[J]. Annual Review of Biochemistry, 1972, 41(10): 91-128.

[3] BESSA A, NGUEUTCHOUA G, JANPOU A K, et al. Heavy metal contamination and its ecological risks in the beach sediments along the Atlantic Ocean (Limbe coastal fringes, Cameroon)

[J]. *Earth Systems and Environment*, 2021, 5(2): 433-444.

[4] VETTRIMURUGAN E, SHRUTI V C, JONATHAN M P, et al. Comprehensive study on metal contents and their ecological risks in beach sediments of KwaZulu-Natal Province, South Africa[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110555.1-110555.11.

[5] RETAMA I, JONATHAN M P, SHRUTI V C, et al. Microplastics in tourist beaches of Huatulco Bay, Pacific coast of southern Mexico[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1/2): 530-535.

[6] EL-HAZEK M N, AL-SHIEKH A A. Pollution assessment and mining at Jazan coastline, Saudi Arabia[J]. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 10(12): 609-620.

[7] NTANGANEDZENI B, ELUMALAI V, RAJMOHAN N. Coastal aquifer contamination and geochemical processes evaluation in Tugela catchment, South Africa: geochemical and statistical approaches[J]. *Water*, 2018, 10(6): 687.

[8] ANANDKUMAR A, NAGARAJAN R, PRABAKARAN K, et al. Human health risk assessment and bioaccumulation of trace metals in fish species collected from the Miri coast, Sarawak, Borneo[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 133: 655-663.

[9] GUTIÉRREZ-MOSQUERA H, SHRUTI V C, JONATHAN M P, et al. Metal concentrations in the beach sediments of Bahía Solano and Nuquí along the Pacific coast of Chocó, Colombia: a baseline study[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 135: 1-8.

[10] PAPPA F K, TSABARIS C, IOANNIDOU A, et al. Radioactivity and metal concentrations in marine sediments associated with mining activities in Ierissos Gulf, North Aegean Sea, Greece[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2016, 116: 22-33.

[11] ROMANO E, DE GIUDICI G, BERGAMIN L, et al. The marine sedimentary record of natural and anthropogenic contribution from the Sulcis-Iglesiente mining district (Sardinia, Italy) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 122(1/2): 331-343.

[12] DEVANESAN E, CHANDRASEKARAN A, SIVAKUMAR S, et al. Magnetic susceptibility as proxy for heavy metal pollution

- detection in sediment[J]. *Iranian Journal of Science and Technology(Transaction A, Science)*, 2020, 44(3): 875-888.
- [13] WANG S, LIU J, LI J, et al. Environmental magnetic parameter characteristics as indicators of heavy metal pollution in the surface sediments off the Zhoushan Islands in the East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 150: 110642.
- [14] WANG Y, HUANG Q, LEMCKERT C, et al. Laboratory and field magnetic evaluation of the heavy metal contamination on Shilaoren Beach, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 117(1/2): 291-301.
- [15] 宋明春, 王沛成. 山东省区域地质[M]. 济南: 山东地图出版社, 2003.
- [16] 张增奇, 刘书才, 杜圣贤, 等. 山东省地层划分对比厘定意见[J]. *山东国土资源*, 2011(9): 1-9.
- [17] 宋红瑛, 刘金庆, 印萍, 等. 日照近海表层沉积物粒度特征与沉积环境[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(3): 96-104.
- [18] 孙磊, 滕浩, 金永发. 日照港岚山港区航行的安全操纵[J]. *青岛远洋船员职业学院学报*, 2021, 42(3): 43-47.
- [19] 国家海洋局北海分局. 日照港海域水文气象资料汇编[R]. 青岛: 国家海洋局北海分局, 1997: 9.
- [20] 李广雪, 丁咚, 曹立华, 等. 山东半岛滨海沙滩现状与评价[M]. 北京: 海洋出版社, 2015.
- [21] 程小会, 邓敬颂. ICP-MS法测定土壤中12种金属元素时的样品前处理方法[J]. *化学分析计量*. 2019 (4): 115-118.
- [22] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969, 2(3): 109-118.
- [23] 迟清华, 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 1-148.
- [24] 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 等. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究[J]. *物探与化探*. 1997, 21(6): 451-459.
- [25] 庞绪贵, 宋娟娟, 代杰瑞, 等. 日照市土壤地球化学元素分布规律及成因探讨[J]. *山东国土资源*, 2018, 34(4): 43-49.
- [26] KING J, BANERJEE S K, MARVIN J, et al. A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: some results from lake sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1982, 59(2): 404-419.
- [27] BANERJEE S K, KING J, MARVIN J. A rapid method for magnetic granulometry with applications to environmental studies[J]. *Geophysical Research Letters*, 1981, 8(4): 333-336.
- [28] THOMPSON R. Environmental magnetism[M]. Berlin: Springer Science and Business Media, 2012.
- [29] 卢升高. 中国土壤磁性与环境[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [30] 陈生涛, 苗安洋, 温婷婷, 等. 辽东湾表层沉积物重金属污染特征及潜在生态危害评价[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(2): 256-262.
- [31] 张昊, 郝义, 王惠, 等. 日照市海岸带海滩沉积物粒度特征及物源分析[J]. *山东国土资源*, 2020, 36(3): 50-58.
- [32] SHUWEI Z, CIOPPA M T, SHIHONG Z. Spatial variations in particle size and magnetite concentration on Cedar Beach; implications for grain-sorting processes, Western Lake Erie, Canada[J]. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 2010, 84(6): 1520-1532.
- [33] 耿婷婷, 张敏, 蔡五田. 北方某钢铁厂部分厂区土壤重金属污染的初步调查[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(S1): 343-346.
- [34] 陈轶楠, 马建华, 张永清. 晋南某钢铁厂及周边土壤重金属污染与潜在生态风险[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(9): 1540-1546.
- [35] 张强, 邹华, 张涛, 等. 无锡某钢铁厂土壤污染现状及评价[J]. *城市环境与城市生态*, 2012, 25(6): 25-30.
- [36] 吴振, 王松涛, 刘金庆, 等. 日照市海岸带土壤和海底沉积物重金属分布与环境质量评价[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(1): 59-68.
- [37] 周洪英. 徐州城市表层土壤重金属污染特征与环境磁学响应[D]. 北京: 中国矿业大学, 2016.
- [38] STRZYSZCZ Z. Magnetic susceptibility of soils in the areas influenced by industrial emissions[M]. *Soil Monitoring, Birkhäuser, Basel*, 1993: 255-269.
- [39] STRZYSZCZ Z, MAGIERA T. Magnetic susceptibility and heavy metals contamination in soils of southern Poland[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1998, 23(9/10): 1127-1131.
- [40] CHAN L S, NG S L, DAVIS A M, et al. Magnetic properties and heavy-metal contents of contaminated seabed sediments of Penny's Bay, Hong Kong[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(7): 569-583.

Evaluation of heavy metal pollution and their magnetic indicators in beach surface sediments in Rizhao City

WANG Xiaoyu^{1,2}, WANG Yonghong^{1,2*}

(1 College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2 Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, Qingdao 266100, China)

Abstract: Seven heavy metal elements (Cr, Ni, V, Fe, Zn, Co, Pb) are tested for the surface sediments of the Taoluo Town beach, Rizhao City, southern Shandong Province. The geoaccumulation index method is adopted to evaluate the pollution status by heavy metals. At the same time, Both the in-situ magnetic susceptibility (κ) and indoor magnetic parameters tests are carried out with the magnetic parameters of the surface sediments. The results show that the overall pollution situation of the study area is quite weak, all are non-polluted or lightly polluted by heavy metal elements, and the sources of heavy metal pollution occur mainly in estuaries and on beaches. The distribution characteristics of the field volume magnetic susceptibility κ and indoor mass magnetic susceptibility χ are consistent with the distribution pattern of heavy metal content. The grain type of magnetic particles is multi-domain (MD), and the magnetic minerals are dominated by ferrimagnetic minerals. Based on the high positive correlation between χ and heavy metal content, a magnetic diagnostic method for heavy metal pollution in the study area is proposed.

Key words: environmental magnetism; heavy metals; pollution assessment; surface sediment; beach; Rizhao City