



莱州湾表层沉积物重金属分布特征、污染评价与来源分析

段云莹, 裴绍峰, 廖名稳, 翟世奎, 张海波, 徐 刚, 袁红明

Spatial distribution of heavy metals in the surface sediments of Laizhou Bay and their sources and pollution assessment

DUAN Yunying, PEI Shaofeng, LIAO Mingwen, ZHAI Shikui, ZHANG Haibo, XU Gang, and YUAN Hongming

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2020112601>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58

江苏中部海岸晚第四纪沉积物的粒度与磁化率特征及其古环境意义

Characteristics of grain size and magnetic susceptibility of the Late Quaternary sediments from core 07SR01 in the middle Jiangsu coast and their paleoenvironmental significances

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 210

南海北部神狐海域SH37岩芯浊流沉积及其物源分析

Turbidity deposits and their provenance: evidence from core SH37 in Shenhu area of the South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 101

海洋天然气水合物储层特性及其资源量评价方法

Characteristics of marine gas hydrate reservoir and its resource evaluation methods

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 44

南海南部海陆过渡相烃源岩的两类分布模式

Two distribution patterns of the marine-continental transitional source rocks in the southern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 173



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020112601

莱州湾表层沉积物重金属分布特征、污染评价与来源分析

段云莹^{1,2,3}, 裴绍峰^{2,3,4}, 廖名稳^{2,3,5}, 翟世奎¹, 张海波^{2,3}, 徐刚^{2,3}, 袁红明^{2,3}

1. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100

2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所生态地质与气候变化实验室, 青岛 266071

3. 中国地质调查局滨海湿地生物地质重点实验室, 青岛 266071

4. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266061

5. 中国地质大学(北京), 北京 100083

摘要: 基于 2016 年莱州湾 32 个站位表层沉积物的测试和分析并结合以往调研资料, 探讨了 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 和 Hg 等 7 种重金属元素的含量、空间分布特征和相关性, 并采用潜在生态风险法、地累积指数法和沉积物质量基准法对该区重金属污染状况进行了系统评价。结果表明, 表层沉积物中重金属主要在黄河口以北、西南部小清河口及其东北部富集; Cr、Cd、Hg 等与细颗粒沉积物相关, 揭示重金属含量受沉积物粒度影响; 而沉积物类型分布特征与莱州湾平均环流基本吻合, 并与周围河口水动力和潮流显著相关。重金属污染评价结果表明: 全部站位的重金属含量均低于 PEL (可能效应水平), 综合潜在生态风险为低风险; 地累积指数评价结果表明: 研究区约 60% 区域受到了 Hg 的污染, 较多比例站位 Cd (37.5%) 和 As (12.5%) 显示为轻度污染。统计分析发现, Cu、Pb、Zn、Cd、As 和 Hg 之间存在较为显著的正相关关系, 其中 Cu、Pb 和 Zn 主要受地壳自然风化过程控制, 而 Cu 和 Zn 还受有机碳含量的影响; Cd 和 As 推测与人类活动相关; Cr 的含量主要来源于地壳自然风化过程, 人类活动影响次之。研究结果表明黄河和小清河很有可能是莱州湾西部和西南部表层沉积物的主要来源, 该结果与以往研究结果基本一致。

关键词: 重金属; 表层沉积物; 空间分布; 污染评价; 来源分析; 莱州湾

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

Spatial distribution of heavy metals in the surface sediments of Laizhou Bay and their sources and pollution assessment

DUAN Yunying^{1,2,3}, PEI Shaofeng^{2,3,4}, LIAO Mingwen^{2,3,5}, ZHAI Shikui¹, ZHANG Haibo^{2,3}, XU Gang^{2,3}, YUAN Hongming^{2,3}

1. College of Marine Earth Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2. Laboratory of Ecological Geology and Climate Change, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China

3. Key Laboratory of Coastal Wetland Biogeology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China

4. Laboratory of Marine Geological Processes and Environmental Functions, National Laboratory of Marine Science and Technology, Qingdao 266061, China

5. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: Surface sediment samples were collected in 2016 at 32 stations in Laizhou Bay. Studies are devoted to the concentrations, spatial distribution patterns and interrelations of seven heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As and Hg). Comparison is made with previous investigations. The pollution status is evaluated systematically with potential ecological risk index (PERI), geoaccumulation index (I_{geo}) and sediment quality guidelines (SQGs). Our results show that the heavy metals in the surface sediments are mainly concentrated in the north of the Yellow River estuary, Xiaqing estuary (the southwest) and the northeast of Laizhou Bay. Cr, Cd and Hg are obviously related with fine grain sediments, indicating the control of sediment grain size over heavy metal contents. The distribution patterns of sediment types are mostly consistent with the mean circulation in Laizhou Bay, and are significantly related to the hydrodynamics of surrounding estuaries and tidal currents. Results of heavy metal pollution assessment suggest that heavy metal contents at all stations are lower than the possible effect level (PEL), and the

资助项目: 国家自然科学基金“C-14 示踪技术测定海洋初级生产力的相关问题研究”(41306175); 人力资源和社会保障部留学人员科技活动项目择优重点项目“同位素示踪技术在精确测定湿地水域固碳能力中的应用”(2013-14-007-JY); 政府间国际科技创新合作重点专项(2016YFE0109600); 江苏滨海湿地多圈层交互带综合地质调查项目(DD20189503)

作者简介: 段云莹(1996—), 女, 硕士研究生, 主要从事海洋地球化学工作, E-mail: 3116796294@qq.com

通讯作者: 裴绍峰(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要从事海洋地球化学研究工作, E-mail: peishaofeng@gmail.com

收稿日期: 2020-11-26; **改回日期:** 2021-03-10. 蔡秋蓉编辑

integrated potential ecological risk is low. Geoaccumulation index suggests that about 60% of the study area are polluted by Hg, lightly polluted by Cd (37.5%) and As (12.5%). Cu, Pb, Zn, Cd, As and Hg show significant positive correlations; Cu, Pb and Zn are mainly controlled by natural crust weathering process, while Cu and Zn are affected by TOC as well; Cd and As are presumed to be related to human activities; and Cr came mainly from the natural weathering process of the crust, in addition to some from human activities. Accordingly, the Yellow River and Xiaoqing River were likely to be the main sources of surface sediments in the west and southwest of Laizhou Bay, which is basically consistent with previous studies.

Key words: heavy metals; surface sediments; spatial distribution; pollution assessment; source analysis; Laizhou Bay

重金属具有持续的毒性和生物难降解性^[1], 可对水生生物及生态系统造成持久性危害, 并且重金属可随食物链不断累积^[2-3]进入水生生物及人体内, 导致多种疾病的发生。因此, 重金属污染问题引起全球广泛的重视, 而海洋重金属污染研究也成为全球生态环境研究的热点。目前有关的研究主要集中在近海、潮滩、河口三角洲等受人类影响较大的地区。悬浮颗粒物作为重金属的主要载体, 表面可吸附大量金属离子, 在生物和水动力等条件下运移至海湾, 当水动力减弱时便沉积下来, 导致沉积物中富集重金属元素, 成为重要的污染物汇^[4]。当水体理化性质发生改变时, 重金属又会发生解吸、溶解等一系列物理化学反应, 致使沉积物中的重金属重新释放到间隙水及上覆水体中, 成为海洋污染源。而重金属的含量和分布主要与沉积物的矿物组成和化学成分^[5-6]、人类活动和生物作用^[7]、水体理化性质^[8-9]、悬浮颗粒物浓度^[9]、化学风化作用^[10]等多种因素相关; 环流^[11]、潮流^[10-11]、沿岸流等会影响沉积物粒径的分布, 从而影响到重金属的分布特征。研究重金属的浓度和分布特征对于了解近海及周边地区的污染现状、人类活动强度、水体理化性质等具有重要意义。

莱州湾作为半封闭海湾, 水体交换能力远不及开阔大洋, 对于污染物的净化能力也相对较差^[12]。因此, 近年来受黄河和小清河等河流污染物的影响较为严重, 尤其随着周边城市化和工业化的发展, 人为排放了大量的污染物, 这些陆源污染物随河流输送至莱州湾海域, 不仅造成了水域生态环境的污染, 而且给渔业和养殖业带来一定的潜在风险^[13]。

目前, 已经有学者针对莱州湾表层沉积物重金属分布特征及污染开展评价和研究^[10, 14-16], 但对于影响重金属分布的因素及污染来源的探究仍较少。如郑懿珉等^[14]通过相关系数分析得出沉积物粒度和 TOC 可以控制重金属分布, 刘金虎等^[12]探讨了粒度、潮流和大气沉降对重金属分布的影响。Xu 等^[10]研究了影响重金属分布的潜在因素, 包括沉积物粒径、TOC、水动力和潮流等。然而还有沉积物矿物组成、环流、生物作用、地表径流、水体理

化性质等因素尚未得到系统分析, 因此, 对于控制重金属分布的因素还缺乏更加全面的探讨。

此外, 以往研究在采样年份和季节的选取上比较零散, 时间上也不连续, 对于莱州湾整个海域的研究缺乏系统性, 无法进行比较、分析年际变化规律或者预测未来变化趋势, 而且在污染评价方法的选取上也存在差异。目前针对莱州湾的报道大多只采用 1—2 种评价方法, 如郑懿珉等^[14]采用尼梅罗综合指数法, Xu 等^[10]采用沉积物质量基准法和地累积指数法, 罗先香等^[15]采用潜在生态风险指数法。本文在分析莱州湾重金属浓度空间分布特征的基础上, 综合运用潜在生态风险法、地累积指数法和沉积物质量基准法对该区重金属污染状况进行评价, 并探讨不同评价结果的差异及原因; 采用相关性分析和聚类分析, 揭示重金属元素之间来源及成因上的联系; 通过对比莱州湾历史数据和周围河流、土壤数据来分析本研究与前人研究的异同及可能的影响因素, 并探究与莱州湾沉积物有潜在联系的源区, 以期为莱州湾海域的生态环境保护和海湾综合治理提供科学依据和基础数据。

1 材料与方法

1.1 调查区域

2016 年春末夏初, 搭载莱州湾的航次, 完成了湾内表层沉积物的采样工作, 调查范围为 37.24°~38.00°N、119.10°~120.28°E。根据调查船的航次进程, 共布设 32 个采样站位(图 1)。

莱州湾地处渤海南部, 沿岸分布有烟台、潍坊和东营 3 个城市及东营港、莱州港和潍坊港 3 大工业区^[10], 主要发展石油开采、化工、船舶运输等产业, 经济发展势头良好^[10, 17]。周围入海河流主要有黄河、小清河、弥河、堤河、胶莱河、界河等, 每年携带大量泥沙和污染物入海^[17]。莱州湾水深多在 10 m 以下, 最深处可达 18 m^[18]。由于水浅沙多, 水体交换能力较弱, 通常会引起污染物在湾内聚集, 造成生态环境的恶化。

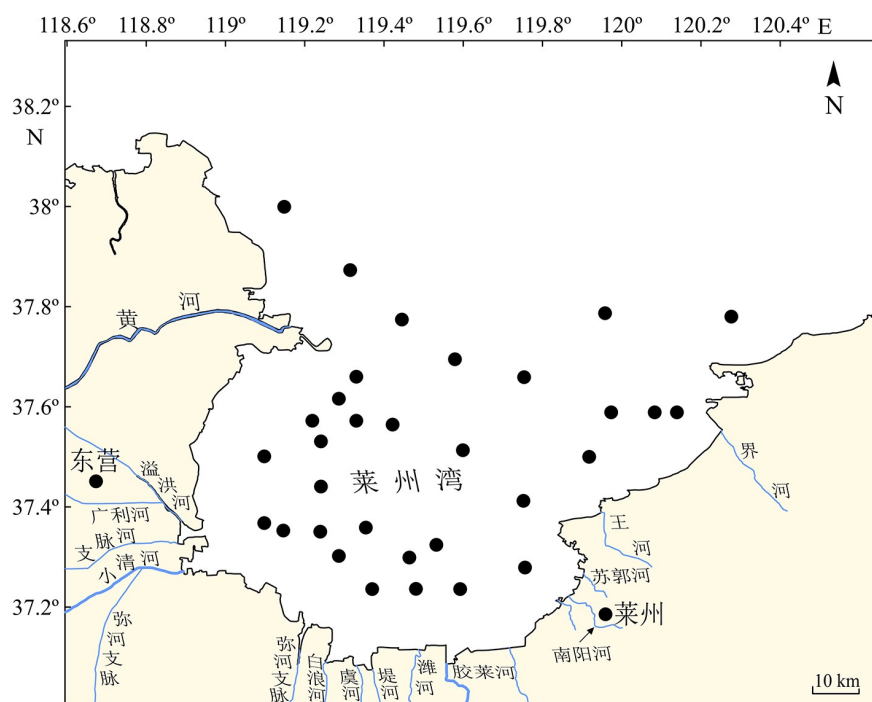


图 1 莱州湾表层沉积物采样站位

Fig.1 Sampling stations of surface sediments in Laizhou Bay

1.2 样品采集和测试

按照我国《海洋调查规范》^[19]和《海洋监测规范》^[20]中规定的方法对本次样品进行采集、保存、运输和预处理等。使用抓斗式采泥器采集莱州湾表层沉积物,并用小勺取上层 0~5 cm 的沉积物,装入洁净的聚乙烯袋中冷冻保存,用于之后实验室分析。测试之前进行预处理,将样品解冻后放入 60 ℃ 烘箱中烘干并碾碎,过 200 目标准筛。

莱州湾表层沉积物样品的元素测试和分析在中国地质调查局青岛海洋地质研究所海洋地质实验检测中心完成。其中, Cr 和 Cd 元素是参照 Dai 等^[21]描述的方法,采用电感耦合等离子体质谱联用仪(型号 Thermo X Series 2)测定; Hg 和 As 元素使用双道原子荧光光度计(型号 AFS-920)测定;总有机碳使用元素分析仪(型号 Carlo-Erba™)测定;其余微量金属参照 Xia 等^[22]的方法,采用 X 射线荧光光谱仪(型号 Axios PW4400)测定。测量值与标准值之间的浓度差及重复测量的误差分别控制在 10% 和 5% 以内,以此来保证实验结果的准确度和精度。在测试总有机碳之前,对样品进行粉碎并加入 10% 的盐酸进行预处理以去除无机碳的干扰。

1.3 分析和评价方法

1.3.1 潜在生态风险指数法 (PERI)

该方法由瑞典科学家 Hakanson^[23]在 1980 年提

出,其优点在于不仅可实现对单一污染物的生态风险评价、揭示多种污染物的综合环境影响,还可定量确定污染物的生态风险级别^[24-25],因此得到了广泛应用。但其缺点在于没有深入考虑多种重金属之间的协同或拮抗作用,沉积学毒性系数也没有统一的标准,依赖主观判断。其计算公式^[23]如下:

$$RI = \sum_{i=1}^7 Er^i = \sum_{i=1}^7 Tr^i \times C_f^i$$

$$C_f^i = C^i / C_n^i$$

式中, RI 为多种污染物的综合潜在生态风险指数, Er^i 为单个污染物 i 的潜在生态风险指数, Tr^i 为污染物 i 的沉积学毒性系数,该值可以反映不同污染物的毒性大小以及对生物乃至生态系统的影响程度,这里采用 Hakanson^[23]提出的各种污染物参数值, Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 和 Hg 分别为 5、5、1、2、30、10 和 40。 C_f^i 表示单个污染物 i 的污染指数, C^i 和 C_n^i 分别为污染物 i 的实测浓度和参考标准。此处的参考标准 C_n^i 依据 Hakanson^[23]提出的全球工业化前沉积物中相应污染物的背景值, Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 和 Hg 分别为 50、70、175、90、1.0、15 和 0.25。

此外,本文仍采用 Hakanson^[23]给出的单个污染物 Er^i 值范围对应的潜在生态风险分级,并依据徐艳东等^[24]研究山东近海表层沉积物时重新修改的 RI 范围及分级,对重金属污染物进行评价。

1.3.2 地累积指数法 (I_{geo})

地累积指数法是 Müller^[26] 在 1969 年提出的, 并将其划分成了 7 个等级, 用来评价污染程度。该方法最大的优点在于同时考虑了地质作用和人类活动对重金属分布的双重影响, 但没有考虑自然成岩作用的影响, 而且背景校正系数常受到主观因素的干扰。因此, 该方法适用于评估单个重金属的污染程度, 并区分人类活动对生态环境的影响^[27], 公式^[26] 如下:

$$I_{geo} = \log_2[C_n/(k \times B_n)]$$

式中, C_n 是重金属 n 的实测浓度, B_n 是重金属 n 的地球化学背景值, 本文采用山东省土壤元素背景值作为莱州湾元素背景值^[10], k 是背景校正因子, 与成岩作用相关, 多数情况下取 1.5^[10, 16, 27]。

1.3.3 沉积物质量基准法 (SQGs)

该方法最初是美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 的科学家用来比较不同区域的污染程度, 并确定某些浓度高于指南的化学物质。该方法存在很多评价体系, 常用的有 ERL(效应浓度低值)和 ERM(效应浓度高值)^[28-29], TEL(阈值效应水平)和 PEL(可能效应水平)^[30-31]。沉积物基准的研究始于 20 世纪 80 年代, 并在近几年得到迅速发展, 如今很多研究都采用沉积物质量基准法揭示重金属污染程度和分布特征, 评估重金属对生态系统的毒性或者可能存在的风险^[30, 32]。本文采用 TEL(阈值效应水平)和 PEL(可能效应水平)对污染物进行评价, 并依据 MacDonald^[30] 提出的不同重金属对应的 TEL 和 PEL 值对样品进行分类, 从而分析重金属对生态

环境的影响。

2 结果

采用统计学方法对莱州湾表层沉积物中重金属的组成和含量进行了分析, 研究了重金属空间分布特征, 并从多个方面就重金属污染程度和潜在生态风险进行了系统评价。

2.1 重金属空间分布特征

本文统计并研究了 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 和 Hg 等 7 种重金属元素在莱州湾表层沉积物的含量和分布特征, 统计结果见表 1。

由表 1 可知, 莱州湾表层沉积物中重金属含量相差较大, Cr 的含量最高, 平均含量为 60.10 mg/kg, Hg 的含量最低, 平均含量为 0.038 mg/kg, 二者含量相差 3 个数量级。按照重金属浓度高低进行排序, 依次为 Cr>Zn>Pb>Cu>As>Cd>Hg。Cu、Cd 和 Hg 的变异系数为 40%~60%, 属于高度变异, 表明其含量波动比较大, 数据离散程度高。Pb、Zn 和 As 的变异系数为 20%~30%, 属于中度变异, 而且 Cr 变异系数最小, 为 15%, 表明大部分站点 Cr 的含量比较均匀。表 1 中还汇总了辽东湾^[33] 和渤海湾^[16] 等数据, 通过对比, 本研究的各项重金属浓度明显偏低, 但 Cr 和 As 明显高于辽东湾^[33], 稍高于渤海底质沉积物^[16], 而其余金属含量大都低于渤海平均值和渤海湾^[16]; Pb 和 Cr 的含量与中国海域^[34] 很接近,

表 1 莱州湾表层沉积物中重金属的含量及相应统计参数
Table 1 Concentrations of heavy metals in surface sediments of Laizhou Bay

mg/kg

海域		Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg	参考文献
莱州湾	范围	5.8~39	12.7~30.7	16.6~95.8	14.7~78	0.051~0.22	7.4~26	0.0068~0.098	本研究
	均值	19.06	20.30	55.98	60.10	0.11	11.72	0.038	
	标准差	8.74	4.60	16.25	9.05	0.04	2.45	0.021	
	变异系数	45%	23%	28%	15%	40%	22%	54%	
莱州湾南部		13.35	15.83	43.63	51.75	0.08	10.04	0.023	本研究
莱州湾西南部		24.81	22.76	67.87	63.54	0.14	11.98	0.051	
莱州湾东北部	均值	11.02	17.56	42.88	55.84	0.07	10.11	0.027	
莱州湾西部		12.06	17.24	44.90	66.02	0.07	8.56	0.022	
莱州湾湾口		27.80	24.28	72.76	67.11	0.15	13.69	0.057	[33]
辽东湾		18.81	20.55	52.94	34.15	0.35	5.84	0.09	
渤海湾	均值	28.02	24.34	87.63	72.36	0.25	11.81	0.03	
渤海底质沉积物		19.99	24.03	66.15	57.95	0.20	9.18	0.04	
中国海域		15	20	65	60	0.065	7.7	0.025	[34]

而且除 Zn 以外其他元素均高于中国海域平均值。

图 2 和图 3 反映了莱州湾沉积物中重金属和有机碳含量的空间分布情况, 根据重金属浓度和空间分布特征, 研究区可大致划分成 5 个子区域(表 1): 莱州湾西部、西南部、南部、东北部和湾口。其中湾口和西南部的重金属含量明显高于东北部、南部、西部以及整个研究区, 呈现湾口 > 西南部 > 整个莱州湾的分布规律; 对于东北部、南部和西部海域来说, 东北部海域比较富集 Pb、As 和 Hg, 南部海域较为富集 Cu 和 Cd, 而西部海域富集 Zn 和 Cr。

图 2 和图 3 中, Cu 和 Zn 含量的空间分布类似, 高值区分布在莱州湾的中部、西南部和东北部, 低值中心出现在黄河口以南和莱州湾东南部, 这与郑懿珉等^[14]的研究结果类似; 值得注意的是西南部的高值区出现在小清河口附近; 而东北部的高值区有向南延伸的趋势。Pb 和 Hg 的高值区与 Cu 和 Zn 的分布相似, 但是 Pb 和 Hg 在黄河口以北还存在一个明显的高值中心; Pb 还有几个小的高值点分布在莱州湾西南部。而 Cd 主要分布在莱州湾西南部和西北部, 这两个高值区都出现在河口附近。Cr 含量在北部和西南部较高, 南部出现了一个较小的高值中

心, 该中心的北部还出现了一个显著的低值区, 该区域的 Cr 含量在整个研究区最低。而 As 含量自西南部小清河口附近至东北部逐渐升高, 在东北部形成了一个高浓度区域, 中心处 As 的含量在整个研究区最高。此外, Pb、Zn、Cd 和 As 在莱州湾西南-东北方向形成了一个显著的高浓度带, 这与 Xu 等^[10]的研究结果相符。与大多数金属元素一致, 有机碳的含量也在小清河口、黄河口北部及莱州湾东北部较高, 而黄河口以南、莱州湾南部和东南部则较低。

2.2 重金属污染评价与生态风险评估

2.2.1 潜在生态风险指数法

以往的研究^[12, 16, 35]表明, 在重金属污染综合评价方法中, 潜在生态风险指数法是目前比较适合莱州湾的。因此, 本文采用该评价方法对莱州湾进行了系统评估, 结果见表 2。

单个重金属元素潜在生态风险大小顺序为 $Zn < Cr < Pb < Cu < Cd < Hg < As$; 结合表 1 可知, 32 站位的表层沉积物样品中重金属的含量均低于全球工业化前沉积物中的背景值(除了 As 有一个站点超过了背景值), 而且重金属的 Er^i 值均小于

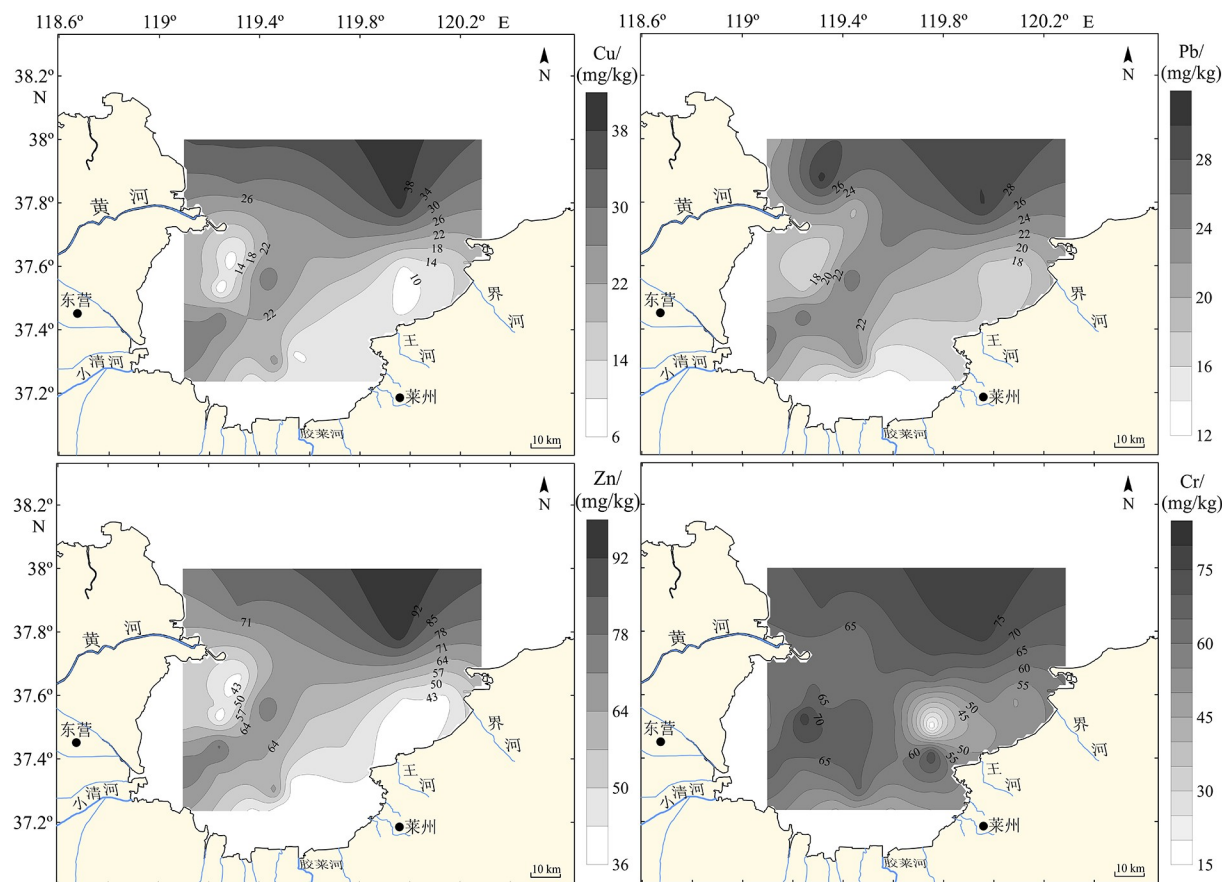


图 2 莱州湾表层沉积物中 Cu、Pb、Zn 和 Cr 含量的空间分布特征

Fig.2 Spatial distributions of Cu, Pb, Zn and Cr in surface sediments of Laizhou Bay

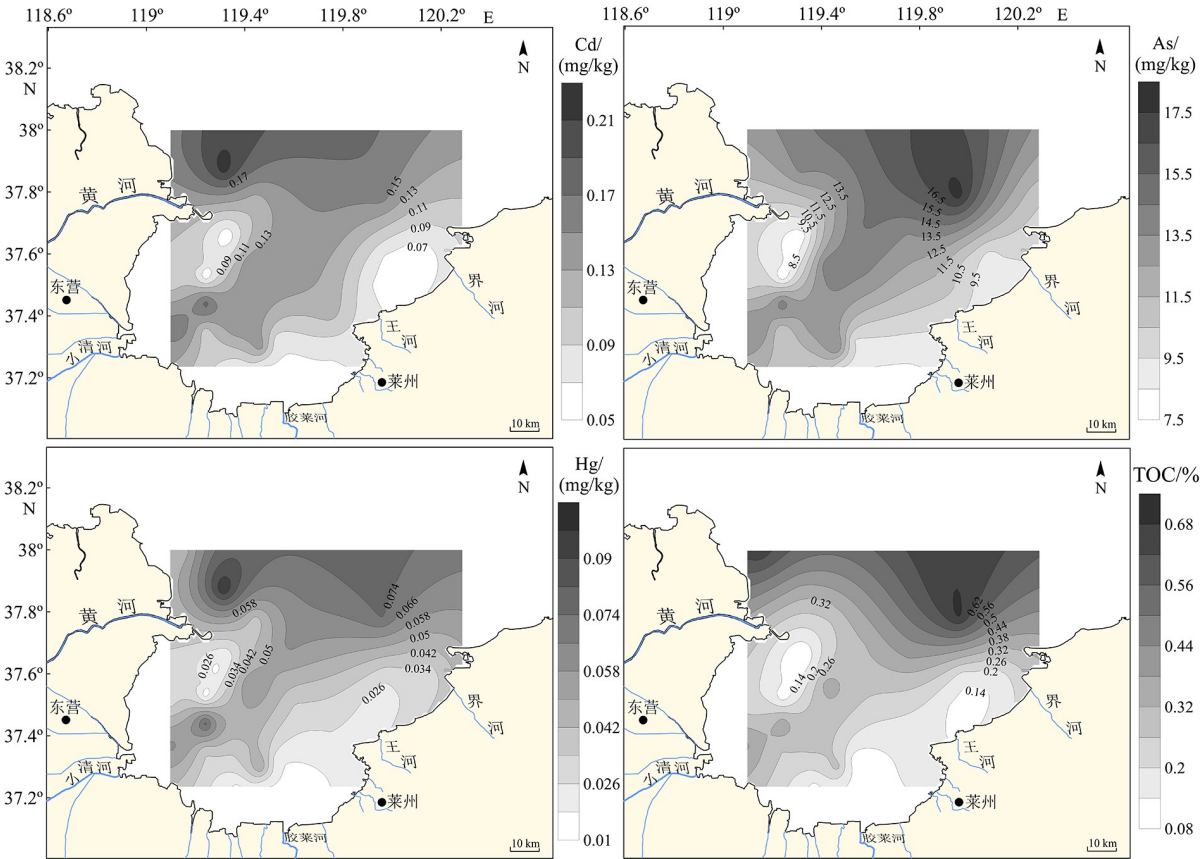


图3 莱州湾表层沉积物中Cd、As、Hg和有机碳含量的空间分布特征

Fig.3 Spatial distributions of Cd, As, Hg and organic carbon in surface sediments of Laizhou Bay

表 2 莱州湾重金属潜在生态风险指数

Table 2 Potential ecological risk coefficients of heavy metals in Laizhou Bay

统计量	Er^{Cu}	Er^{Pb}	Er^{Zn}	Er^{Cr}	Er^{Cd}	Er^{As}	Er^{Hg}	RI
最大值	3.90	2.19	0.55	1.73	6.60	11.93	15.68	38.78
最小值	0.58	0.91	0.21	0.98	1.53	4.93	2.08	12.26
均值	1.94	1.44	0.33	1.37	3.33	7.51	6.28	22.19
标准差	0.874	0.328	0.093	0.201	1.315	1.632	3.389	7.310

16(远小于40)。因此,莱州湾单个污染物都为低潜在生态风险。根据本文评价结果,莱州湾重金属综合潜在生态风险的空间分布反映在图4中,可见RI的分布特征与大多数重金属一致,且RI值为12.26~38.78,均低于105^[24],综合潜在生态风险为低风险,这主要是因为研究区中大部分站点的重金属含量明显低于背景值。

2.2.2 地累积指数法

根据公式^[26]计算了研究区各站点的地累积指数(表3),并依据Müller提出的 I_{geo} 分级^[26]对计算结果进行了分类,统计了各类样品的百分数(图5)。研究区样品的地累积指数只涉及前3个级别: $I_{geo} \leq 0$ (无污染)、 $0 < I_{geo} \leq 1$ (轻度污染)和 $1 < I_{geo} \leq 2$ (偏中

度污染)。

I_{geo} 由高到低依次为Hg、Cd、As、Cr、Zn、Pb和Cu。其中,Hg的 I_{geo} 值为-1.132~1.782,平均值为0.259,接近轻度—偏中度污染,其余重金属元素的 I_{geo} 均值都低于0,属于无污染级别。

据图5,全部样品均未受到Pb和Cr的污染,约97%的样品无Cu和Zn污染;未受到Cd和As污染的站位数分别占62.5%和87.5%,其余的站位为轻度污染;Hg是7种重金属中唯一达到偏中度污染的元素,有21.9%的样品受到了偏中度污染,有37.5%的样品为轻度污染,这在所有重金属中是最高的,与Cd的百分数相同,并且仅有40.6%的样品未受到污染。由此推断,研究区约60%区域受到

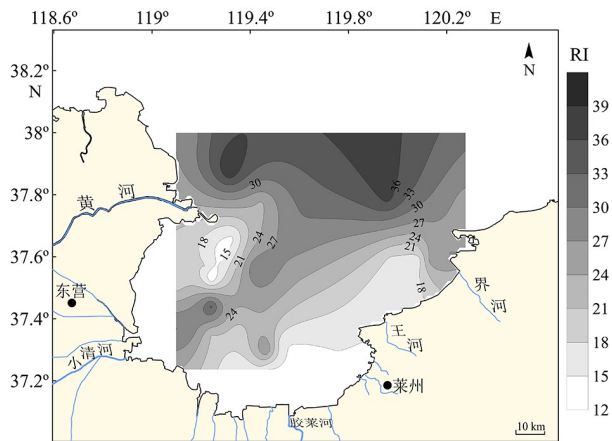


图 4 莱州湾重金属综合潜在生态风险空间分布

Fig.4 Spatial distribution of comprehensive potential ecological risk of heavy metals in Laizhou Bay

了 Hg 的污染, 较多比例站点 Cd(37.5%) 和 As (12.5%) 的污染程度较轻, 可能受到周边地区人为污染物排放的影响; 基本未受到 Cu、Pb、Zn 和 Cr 的污染, 但已经有轻度污染的趋势, 应当给予足够重视。

2.2.3 沉积物质量基准法

目前采用沉积物基准法探究重金属污染程度的研究有很多^[27, 36-37]。本文依据 MacDonald^[30] 提出的 TEL 和 PEL 值对研究区沉积物重金属污染进行评价, 揭示重金属对生态系统的危害或者潜在风险。其中, TEL 值表示污染物浓度低于该值时, 不

良反应很少发生, 几乎不会给生物带来不利影响; PEL 值表示污染物浓度高于该值时, 不良反应频繁发生, 对生物和生态系统造成危害; 浓度介于二者之间表明不良反应偶尔发生^[30]。

表 4 列出了 7 种重金属的基准阈值及不同范围的样品百分数。其中, 超过 PEL 的样品数都为 0, 表明沉积物中 Pb、Zn 和 Cd 的浓度不会产生不良反应, Cu、Cr 和 As 偶尔会对生物及水生生态系统带来不利影响, 尤其是 Cr 和 As。总体而言, 研究区表层沉积物重金属含量几乎不会对生态系统造成危害, 这与 Xu 等^[10] 的研究结果很接近。

3 讨论

3.1 影响重金属含量和分布的因素

水体中的重金属多以沉积物为载体, 随沉积物运移至近海。因此, 重金属的含量还与沉积物的性质和分布相关。莱州湾表层沉积物的分布主要受河口水动力^[10]、沿岸流、潮流^[10-11, 38]、环流^[11, 38-39] 等的影响, 由此导致的粒度变化^[39-40] 也影响着沉积物重金属的分布^[41]。以往研究^[38, 42] 表明, 莱州湾水动力条件足以推动该地区污染物的稀释、富集和扩散。河口区水动力较强, 悬浮颗粒物浓度高, 这些

表 3 莱州湾表层沉积物的地累积指数

Table 3 Geoaccumulation index of surface sediments in Laizhou Bay

参数	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg
最大值	0.115	-0.334	0.008	-0.344	0.804	0.360	1.782
I_{geo} 最小值	-2.634	-1.608	-1.384	-1.173	-1.305	-0.915	-1.132
均值	-1.054	-0.973	-0.792	-0.703	-0.297	-0.340	0.259

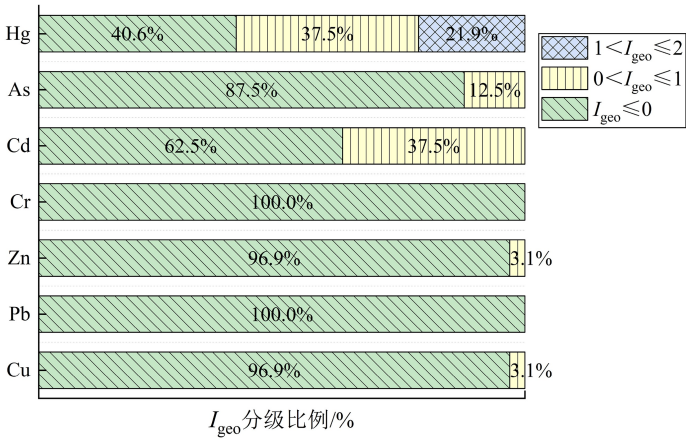


图 5 I_{geo} 的百分比堆叠柱状图

Fig.5 Percentage stacked histogram of I_{geo}

表 4 莱州湾重金属基准阈值及不同浓度范围内样品的数量和百分比

Table 4 Reference threshold of heavy metals in Laizhou Bay and the number and percentage of samples in different concentration ranges

	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg
TEL/(mg/kg)	18.7	30.2	124	52.3	0.68	7.24	0.13
PEL/(mg/kg)	108	112	271	160	4.21	41.6	0.7
<TEL/个	15 (47%)	31 (97%)	32 (100%)	6 (19%)	32 (100%)	0 (0%)	32 (100%)
TEL—PEL/个	17 (53%)	1 (3%)	0 (0%)	26 (81%)	0 (0%)	32 (100%)	0 (0%)
≥PEL/个	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)

悬浮泥沙吸附重金属后随潮流、沿岸流等运移,从而改变着重金属的分布,尤其是小清河口东北部重金属的含量普遍偏高(图 2, 图 3);而研究区南部河流还影响着 Cr 的分布(图 2)。此外,环流同样可以控制沉积物的运动,赵保仁等^[11]依据秦蕴珊等^[43]的研究分析了渤海平均环流对沉积物分布和输运的影响,发现渤海沉积物的分布特点除了与沉积来源有关外,还与渤海环流密切相关。

本文分析了莱州湾表层沉积物类型的分布特征(图 6a),其中沉积物以黏土、粉砂质黏土等细颗粒物为主,砂质和粉砂质沉积物主要分布在黄河口及莱州湾东南近岸,这与河口处较强的水动力相关;而黏土等细颗粒沉积物主要分布在莱州湾东北部、小清河口西北部以及黄河口以北,推测来自黄河和小清河的沉积物进入莱州湾后,可能受到了潮流等的运移作用,涨潮控制着细颗粒物从黄河口运移至莱州湾西北部^[10]。而落潮携带大量广利河和小清河口的沉积物向西部输送,并在海域水动力较

弱的地方沉积下来。此外,结合莱州湾重金属(图 2, 图 3)和表层沉积物类型(图 6a)的分布特征,发现 Cr、Cd、Hg 等与细颗粒物物质相关,而且粗颗粒与部分重金属一起沉积,可以进一步稀释重金属的浓度。

除了潮流、河口水动力,莱州湾沉积物的分布还受环流控制。由于莱州湾环流除春季外均为顺时针方向^[11, 44],顺时针环流在全年占据主导地位,因此,本文主要探究莱州湾顺时针环流与沉积物分布之间的联系。图 6a 中,自黄河口向莱州湾北部及东北部沉积物粒径显著降低,这一分布规律与图 6b 的环流方向基本吻合,推测还可能受到黄河冲淡水及莱州湾平均环流的影响。黄河被认为是莱州湾沉积物的重要来源^[45-46],近年研究^[46-47]表明,黄河沉积物的特征矿物组合分布及莱州湾沉积物粒径趋势揭示黄河沉积物以北向、东北向输运为主,这与本文研究结果基本一致。本研究图 2 和图 3 中大部分重金属在黄河口以北及东北向上存在高值区,尤其是 Pb、Cr、Cd 和 Hg 等,这同样符合黄河

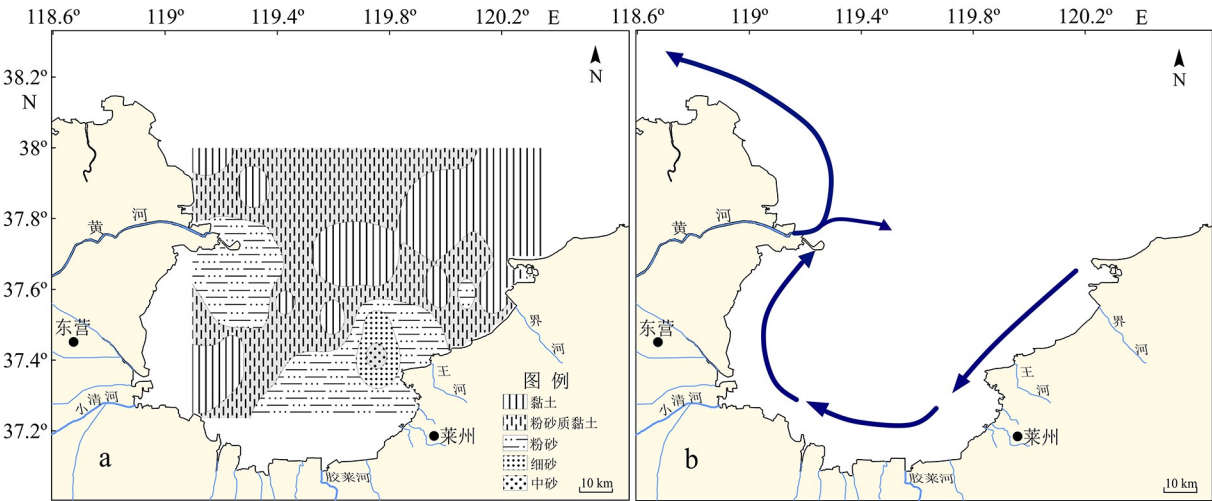


图 6 莱州湾沉积物类型分布与环流的关系
a. 沉积物类型分布图, b. 环流示意图^[11, 43-44]。

Fig. 6 The relationship between sediment type and circulation in Laizhou Bay
a. distribution of sediment types, b. circulation diagram^[11, 43-44].

沉积物的分布规律以及环流的运移方向。因此,莱州湾沉积物类型的分布受到河口水动力、环流、潮流等因素的综合控制,进而影响着重金属的含量和分布。

3.2 重金属来源分析

从宏观角度分析,图 2 和图 3 中 Cu 和 Zn 含量在西南部的高值区位于小清河口附近,推测受到小清河排污的影响;而东北部的高值区延伸方向与莱州湾平均环流相符合,可能与莱州湾环流(图 6b)相关。Pb、Cd 和 Hg 在黄河口以北的高浓度中心可能与黄河输入的污染物有关,其位置分布可能受到莱州湾内部环流(图 6b)的影响^[44]。As 含量在东北-西南方向上形成了高浓度区域,这与小清河、广利河排污密切相关。近年来,大量的工业废水和生活污水排入小清河,造成小清河水质急剧恶化,尽管河流输沙量不断减少,但携带的污染物却逐年增加^[48],这些污染物排放至莱州湾海域,导致西南部海域重金属含量增加。此外,东营港工业区和中国第二大油田位于广利河畔,发达的石化工业也成为相当可观的重金属来源^[10]。

本研究中,重金属和有机碳的含量在黄河河口及莱州湾东部普遍较低。由于黄河口咸淡水交汇,水体的理化性质发生了变化,导致重金属元素发生复杂的物理化学作用,如沉淀、溶解、吸附、解吸等^[49],使沉积物中重金属的形态和含量改变,这可能是导致黄河口附近重金属含量偏低的主要原因。徐艳东等^[50]研究了莱州湾东部海域表层沉积物重金属

的特征和来源,发现重金属的含量普遍低于莱州湾背景值,该结果与本研究一致,并且认为东部海域重金属主要来自于环流输送、工业污染、海上交通排污以及大气沉降等。

由于多种重金属的空间分布具有一定的相似性(图 2,图 3),为探讨其内在联系以及可能来源,本文利用统计方法对表层沉积物中 7 种重金属和部分氧化物进行了 Pearson 相关性分析。表 5 中各因素之间存在显著正相关关系,如 TOC 与大部分重金属,尤其是 Cu 和 Zn 的相关系数在 0.9 以上($P<0.05$),表明它们的浓度和分布可能与有机碳含量相关。 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 被认为是地壳物质^[51],而大部分重金属与二者的相关关系显著,尤其是 Cu、Pb 和 Zn,暗示这些金属可能主要来自于地壳自然风化过程^[52]。由于有机碳通常吸附人为微量金属^[53-54],但 TOC 与地壳物质的相关系数高达 0.88,因此,认为只有 Cu 和 Zn($r>0.86$)受有机碳含量的影响,并与人类活动相关。此外,重金属之间也存在显著相关性,比如 Cu 和 Zn($r=0.97, P<0.05$);Pb、Cu 和 Zn 彼此之间的相关系数很高,都在 0.85 以上,表明三者的内在联系以及潜在来源具有较高的一致性^[55];Zn 与 Cd、As 也具有很高的相关性,相关系数在 0.85 以上,表明部分 Zn 的来源可能与 Cd、As 类似,推测为人为因素;Pb 与 Hg 的相关系数高达 0.95,说明 Pb 和 Hg 的分布成因具有相似性;Cr 与 Pb 和 Zn 呈中等正相关,与 Hg 和 TOC 的相关系数较低,推测 Cr 的来源可能比较复杂。

为了进一步探究莱州湾污染物来源,本文采用

表 5 7 种重金属与氧化物之间的 Pearson 相关系数
Table 5 Pearson's correlation coefficients among heavy metals and TOC

	TOC	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg
TOC	1									
Al ₂ O ₃	0.86	1								
TFe ₂ O ₃	0.88	0.95	1							
Cu	0.92	0.97	0.95	1						
Pb	0.79	0.89	0.91	0.87	1					
Zn	0.90	0.98	0.98	0.97	0.92	1				
Cr	0.54	0.56	0.71	0.51*	0.66	0.63	1			
Cd	0.77	0.90	0.91	0.87	0.87	0.89	0.61	1		
As	0.80	0.84	0.87	0.83	0.82	0.85	0.46*	0.84	1	
Hg	0.75	0.88	0.86	0.86	0.95	0.90	0.54	0.88	0.78	1

注: 样品数N=32, 置信度水平 $\alpha=0.01$, *表示P值>0.05, 相关性不显著。

SPSS 软件运用系统聚类分析对重金属和 TOC 进行分类,得到图 7 所示的树状图。图 7 中,共得到了两个簇,簇 1 比较复杂,由 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As、和 TOC 组成,其中 Cu、Zn、As 和 TOC 的聚类很显著,认为 Cu、Zn 和 As 含量可能部分来源于人类活动,如冶炼金属、施用化肥、化石燃料的燃烧等^[56],变异系数同样可以证明这一点。表 1 中 Cu 的变异系数高,属于高度变异,Zn 和 As 为中度变异,以往研究^[10, 50-51, 57]表明,重金属变异系数通常反映自然因素与人类活动的差异,即变异系数高的受到人类活动影响较大,说明 Cu、Zn 和 As 的含量有可能受到人为污染或外来因素的影响。结合相关性分析推测,Cu 和 Zn 除了人为来源可能还有很大部分来自地壳自然过程。Pb、Hg 和 Cd 聚类也显著,区别于 Cu、Zn 和 As,这组聚类的变异系数较高,而 Hg 和 Cd 通常认为来源于人类活动^[10, 14],如合金、染色、电镀、化妆品及生活污水等,因此,推测 Pb、Hg 和 Cd 受人类活动影响。簇 2 只有 Cr,证明 Cr 的来源较为复杂,结合表 5 可知,Cr 与其他元素的相关关系均不显著,与 Hg 和 TOC 的相关性较差,表明 Cr 与 Hg、TOC 在来源上具有一定的差异,结合变异系数推测 Cr 的含量可能主要与地壳自然风化相关。此外 Cr 与 Pb 和 Zn 为中等正相关,判断三者具有一定的同源性。Xu 等^[10]的研究认为莱州湾 Cr 主要由人类活动富集,如采矿、冶炼金属、化石燃料的燃烧、化肥农药的使用等,因此,本文推断 Cr 可能还有一部分人类活动的贡献,这与郑懿珉等^[14]的研究结果类似。

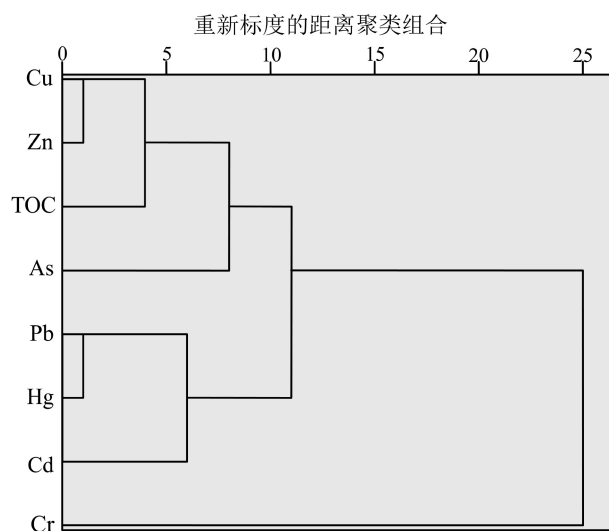


图 7 重金属及 TOC 之间的聚类分析树状图

Fig.7 Dendrogram of cluster analysis between heavy metals and TOC

3.3 重金属污染评价方法和结果对比

本文采用 3 种方法对重金属数据进行了评估,结果表明莱州湾表层沉积物质量较好,污染程度轻,局部受到了 Hg 等重金属的污染。但是,由于各种方法的关注点、适用范围、参考背景不同,因此结果有一定的差异。如潜在生态风险指数法认为本研究所有重金属(单个或综合)潜在生态风险为低风险,与罗先香等^[15]的研究结果一致;但地累积指数评估结果表明,研究区大部分地区受到了 Hg 的污染,部分站位 Cd 和 As 的污染程度较轻,这与刘金虎等^[12]对莱州湾的评价结果类似;基于沉积物质量基准(TEL-PEL)判断,Cu、Cr 和 As 分别有 53%、81% 和 100% 的站位偶尔会发生不良反应,对生物及水生生态系统带来不利影响,Xu 等^[10]的研究同样采用 TEL-PEL 评价方法,得到的结果与本文十分接近。对于 As 的结果 3 种评价方法均不同,与前人研究也不尽相同,胡宁静等^[58]采用 SQGs 中的 ERL-ERM 评价方法,得出与本文一致的结果;刘金虎等^[12]采用地累积指数评价,结果表明全部站位 As 均为低程度的污染水平;赵玉庭等^[27]潜在生态风险研究结果表明 As 为低污染风险。而 As 在水体中的赋存状态、水体-沉积物之间的形态转化以及积累效率等均会影响潜在生态风险的程度。本文采用的生态评价方法中,地累积指数法没有考虑自然成岩作用和生态效应的影响,而且背景校正系数常受到主观因素的干扰;沉积物质量基准是针对北美国家水域环境数据发展起来的一组浓度阈值,以此来评价我国海域沉积物质量存在一定的局限性;而潜在生态风险指数法不仅考虑了单个重金属污染物的生态毒性、敏感性及其相对背景值的变动积累^[12],还综合评价所有污染物的生态风险和协同作用,适用性强,虽然沉积学毒性系数依赖主观判断,但从另一角度来看,污染指数和毒性系数都具有灵活性,可以根据实际情况进行调整,是海洋沉积物质量评价的有效方法。

虽然本研究采取的各种评估方法存在优缺点,结果也有所差异,但是都与前人研究结果有较好的一致性,因此本文原则上将其结果保留,以供今后研究参考。

3.4 历史数据总结和对比

为探讨莱州湾沉积物重金属的长期变化,本研究亦收集了往年调查数据,并进行了对比。表 6 汇总了莱州湾 2007—2016 年不同年份、不同季节的

表 6 莱州湾沉积物重金属的长期变化数据
Table 6 Long-term variation of heavy metals in sediments of Laizhou Bay

年份	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg	参考文献
2016 (5—6)	19.061	20.297	55.976	60.1	0.111	11.716	0.038	本研究
2015 (2)	9.7	11.7	40.9	46.3	0.091	9.2*	0.013*	[50]
2012 (夏)	22.0±6.2*	21.9±5.3*	60.4±16.3*	60.0±8.6*	0.12±0.04*	12.7±2.2*	—	[10]
2012 (9—10)	21.96*	21.99*	60.41*	60.00*	0.12*	12.64*	0.051*	[14]
2010 (5/8/10/12)	17.42	20.58	51.19	49.56*	0.18*	8.99	0.07*	[12]
2008 (5)	14.97	11.7	50.80	—	0.11	9.20*	0.09*	[15]
2007 (8)	18.59	20.74	57.20	61.44	0.13*	11.47*	0.05*	[16]
2007 (8)	13.3	20.2	59.4	57.1*	0.081*	13.1*	0.053*	[58]

注: *代表文献所采用的实验方法和仪器等与本研究相同; 文献[50]样品取自莱州湾东部海域。

表层沉积物中重金属含量, 其中 Xu 等^[10]和郑懿珉等^[14]采用的测试方法和仪器等实验条件与本文一致, 具有对比和参考意义, 其余文献也有部分数据与本文论述的方法相同, 具有一定的借鉴意义。

表 6 中, Xu 等^[10]和郑懿珉等^[14]的研究年份一致, 在季节上具有延续性, 各种重金属的含量十分接近; 胡宁静等^[58]和朱爱美等^[16]的样品来源及实验方法都相同, 但测试结果存在一定差异, 可能与样品选取和区域划分有关。本文 Cu、Pb、Zn、Cd、As 和 Hg 的含量普遍低于 Xu 等^[10]和郑懿珉等^[14]的研究, Cr 的含量则相差不大, 可见莱州湾表层沉积物中 Cr 的含量比较稳定; 2008—2012 年间(除缺失年份), Hg 的含量均低于其他研究; As 和 Hg 的含量显著高于徐艳东等^[50]采集的莱州湾东部海域的冬季样品, 这可能与周边污染物的排放状况、河流流量和水体理化性质^[59]的差异相关, 由于温度的降低, 表层沉积物对重金属的吸附率下降^[59], 加之冬季周边河流处于枯水期, 重金属来源减少, 导致冬季表层沉积物中赋存的重金属含量显著低于其他季节; 相应地, 2012 年夏季的数据(主要指 Cr、

Cd 和 As)明显高于其他年份, 除了河流沉积物来源的增加, 也可能与温度升高促进沉积物对重金属的吸附有关。由于 As 和 Hg 通常与人类活动密切相关, 因此人为输入的污染物含量也可能是重要的来源^[10, 16]。除了受温度、河流流量和人类活动的影响, 沉积物中重金属的含量还受到其他水体理化性质(盐度、pH、Eh 和溶解氧等)^[59]、粒度效应^[16]、化学风化作用^[14]及微生物活性等的影响。

3.5 与周围河流和土壤的联系

为查明莱州湾沉积物与周围河流和土壤的潜在联系, 将本文研究数据与小清河口、黄河口、虞河口、黄河三角洲沉积物及山东省土壤重金属含量进行了对比, 数据汇总在表 7。

由表 7 可知, 莱州湾沉积物中重金属含量与黄河三角洲土壤元素背景值很接近, 且显著低于黄河口沉积物, 略低于山东省土壤元素背景值; 与小清河口沉积物相比, 研究区除 Cu 的含量稍高外, 其余重金属含量均低于小清河口, 但数值相差不大; 而虞河口沉积物重金属含量明显低于莱州湾, 只有

表 7 莱州湾周围河流和土壤重金属含量
Table 7 Concentrations of heavy metals in rivers and soils around Laizhou Bay

区域	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	Hg	参考文献
莱州湾沉积物	19.061	20.297	55.976	60.1	0.111	11.716	0.038	本研究
虞河口沉积物	9.79	12.28	86.66	37.64	0.092	5.94	0.023	[62]
小清河口沉积物	17.95	22.08	63.99	—	0.15	—	0.08	[63]
黄河口潮间带沉积物	26.70	27.23	78.00	—	0.57	27.60	—	[64]
黄河三角洲表层土壤	19.62	19.35	57.48	62.89	0.134	10.31	0.0232	[61]
山东省土壤	22.6	23.6	63.3	62	0.132	8.6	0.031	[65]

Zn 的含量超过本研究,这可能与虞河口采样时间在冬季有关。

以上分析可以看出,小清河口沉积物与黄河三角洲土壤(即陆上三角洲部分)的重金属含量比其他河流沉积物和土壤更接近研究区,且黄河口沉积物(即潮间带沼泽)的含量普遍偏高。这是因为 1976 年黄河改从清水沟分流河道入海^[60],并在此沉积成陆,之后再未接受其他河道搬运来的沉积物,因此现代黄河陆上三角洲表层土壤形成于 1976 年以后,并且主要接受自然沉降,其土壤重金属含量除了继承分流河道输运的沉积物外,还受自然沉降和人类活动控制^[61]。前人研究表明,黄河三角洲土壤中 Cu、Pb 和 Cr 主要来自于自然沉降^[66],而人类活动尤其是油气开采和农业生产仅影响部分区域重金属浓度,如 As、Cd 和 Pb 高浓度区域分布在三角洲主要油气区,但这并不会显著改变整个三角洲陆上区域的重金属含量^[61],因此其土壤重金属含量维持在较低水平。而黄河口沉积物则不同,自 1976 年之后一直受到河流输入和沿岸流冲刷的影响^[67],尤其是改革开放加速了黄河沿岸工农业和城市的发展,大量生产废水和生活污水排放至黄河,使其携带的重金属浓度偏高,并随沉积物在黄河口堆积,导致黄河口沉积物的重金属含量显著高于三角洲土壤。

以往研究^[10, 68]认为,黄河口较高的 As 和 Cd 的浓度与黄河水的输入直接相关,结合本文生态风险评价,推测黄河水对莱州湾 As 和 Cd 污染的贡献较大。据报道,2016 年黄河向莱州湾输送了 2325 t 重金属^[69],2015 年小清河排放了 46 t 重金属^[70],加上小清河特殊的地形和水文特征^[63],加剧了重金属的积累和停留,因此结合表 1 推断黄河和小清河很有可能成为本研究区西部和西南部重金属的主要来源,这在一定程度上可以佐证上述重金属来源分析。山东省土壤元素背景值与整个莱州湾及其东北部数据相差较大;除 Hg 含量一致外,虞河口也与莱州湾南部数据有较大差别;因此,结合 Xu 等^[10]的研究结果推测虞河和山东省土壤对研究区沉积物的贡献只有一部分或很少。

4 结论

(1)研究区表层沉积物中重金属含量相差较大,由高至低依次为 Cr>Zn>Pb>Cu>As>Cd>Hg。湾口和西南部的重金属含量明显高于东北部、南部、西部以及整个研究区;Cr、Cd、Hg 等与细

颗粒沉积物相关,表明重金属含量受沉积物粒度影响;而沉积物类型分布特征与莱州湾平均环流基本吻合,并与周围河口水动力和潮流显著相关;此外,潮流、季节(温度)等也存在一定影响。

(2)受适用条件、参考背景等的影响,不同重金属评价方法的结果存在差异。生态风险评价表明,重金属(单个或综合)潜在生态风险为低风险;依据沉积物质量基准,Cu、Cr 和 As(尤其是 Cr 和 As)偶尔会产生不良反应;但地累积指数评估结果表明,研究区大部分地区受到了 Hg 的污染,部分站位有 Cd 和 As 的轻度污染,但并未发现其他元素的显著污染。

(3)Cu、Pb、Zn、Cd、As 和 Hg 之间存在较为显著的正相关关系,空间分布特征相似。其中 Cu、Pb 和 Zn 主要源于地壳自然风化过程,而 Cu 和 Zn 还受有机碳含量的影响;Cd 和 As 推测与人类活动相关;Cr 与 Hg 和有机碳的相关性较差,与 Pb 和 Zn 为中等正相关,结合聚类分析和变异系数推测 Cr 的含量主要来源于地壳自然风化过程,人类活动次之。研究表明,黄河和小清河很有可能成为莱州湾西部和西南部表层沉积物的主要来源,而虞河及山东省土壤对研究区沉积物的贡献只有一部分或很少。

致谢:感谢课题组成员为本研究工作辛苦采集的样品及海洋地质实验检测中心工作人员对样品的测试和分析!

参考文献 (References)

- [1] Diagomanolin V, Farhang M, Ghazi-Khansari M, et al. Heavy metals (Ni, Cr, Cu) in the Karoon waterway river, Iran [J]. *Toxicology Letters*, 2004, 151 (1): 63-67.
- [2] Tam N F Y, Wong Y S. Accumulation and distribution of heavy metals in a simulated mangrove system treated with sewage [J]. *Hydrobiologia*, 1997, 352 (1-3): 67-75.
- [3] 吴丰昌, 万国江, 蔡玉蓉. 沉积物-水界面的生物地球化学作用[J]. *地球科学进展*, 1996, 11 (2): 191-197. [WU Fengchang, WAN Guojiang, CAI Yurong. Biogeochemical processes at the sediment-water interface [J]. *Advance in Earth Sciences*, 1996, 11 (2): 191-197.]
- [4] Li X D, Wai O W H, Li Y S, et al. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15 (5): 567-581.
- [5] 王勤, 彭渤, 方小红, 等. 湘江下游河床沉积物重金属污染的矿物学分析[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39 (3): 558-575. [WANG Qin, PENG Bo, FANG Xiaohong, et al. Mineralogical compositions of

- heavy-metal contaminated bed sediments from lower reaches of the Xiangjiang River, Hunan Province of China [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2020, 39 (3): 558-575.]
- [6] 方小红. 洞庭湖“四水”入湖沉积物重金属污染的地球化学研究[D]. 湖南师范大学博士学位论文, 2020. [FANG Xiaohong. Geochemistry study on heavy-metal contamination in sediments from the Four River inlets of Dongting Lake, China[D]. Doctor Dissertation of Hunan Normal University, 2020.]
- [7] Jain C K, Malik D S, Yadav R. Metal fractionation study on bed sediments of lake Nainital, Uttaranchal, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 130 (1-3): 129-139.
- [8] Singh K P, Malik A, Sinha S, et al. Estimation of source of heavy metal contamination in sediments of Gomti river (India) using principal component analysis [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 166 (1-4): 321-341.
- [9] 张雷, 秦延文, 马迎群, 等. 大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价[J]. *环境科学*, 2014, 35 (9): 3336-3345. [ZHANG Lei, QIN Yanwen, MA Yingqun, et al. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in the tidal reach and its adjacent sea estuary of Daliaohe area, China [J]. *Environmental Science*, 2014, 35 (9): 3336-3345.]
- [10] Xu G, Liu J, Pei S F, et al. Sediment properties and trace metal pollution assessment in surface sediments of the Laizhou Bay, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22 (15): 11634-11647.
- [11] 赵保仁, 庄国文, 曹德明, 等. 渤海的环流、潮流及其对沉积物分布的影响[J]. *海洋与湖沼*, 1995, 26 (5): 466-473. [ZHAO Baoren, ZHUANG Guowen, CAO Deming, et al. Circulation, tidal residual currents and their effects on the sedimentations in the Bohai Sea [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1995, 26 (5): 466-473.]
- [12] 刘金虎, 宋骏杰, 曹亮, 等. 莱州湾表层沉积物中重金属时空分布、污染来源及风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10 (2): 369-381. [LIU Jinhu, SONG Junjie, CAO Liang, et al. Spatial and temporal distribution, sources and ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of Laizhou Bay [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10 (2): 369-381.]
- [13] 崔毅, 马绍赛, 李云平, 等. 莱州湾污染及其对渔业资源的影响[J]. *海洋水产研究*, 2003, 24 (1): 35-41. [CUI Yi, MA Shaosai, LI Yun-ping, et al. Pollution situation in the Laizhou Bay and its effects on fishery resources [J]. *Marine Fisheries Research*, 2003, 24 (1): 35-41.]
- [14] 郑懿珉, 高茂生, 刘森, 等. 莱州湾表层沉积物重金属分布特征及生态环境评价[J]. *海洋环境科学*, 2015, 34 (3): 354-360. [ZHENG Yimin, GAO Maosheng, LIU Sen, et al. Distribution patterns and ecological assessment on heavy metals in the surface sediments of Laizhou Bay [J]. *Marine Environmental Science*, 2015, 34 (3): 354-360.]
- [15] 罗先香, 张蕊, 杨建强, 等. 莱州湾表层沉积物重金属分布特征及污染评价[J]. *生态环境学报*, 2010, 19 (2): 262-269. [LUO Xianxiang, ZHANG Rui, YANG Jianqiang, et al. Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediment in Laizhou Bay [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19 (2): 262-269.]
- [16] 朱爱美, 张辉, 崔菁菁, 等. 渤海沉积物重金属环境质量评价及其影响因素[J]. *海洋学报*, 2019, 41 (12): 134-144. [ZHU Aimei, ZHANG Hui, CUI Jingjing, et al. Environmental quality assessment and influence factor of heavy metals in the surface sediments from the Bohai Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2019, 41 (12): 134-144.]
- [17] 祝雅轩. 莱州湾与辽东湾营养盐特征及其对生态环境的影响: 对比研究[D]. 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 2019. [ZHU Yaxuan. Nutrient characteristics of Laizhou Bay and Liaodong Bay and their effects on ecological environment: a comparative study[D]. Master Dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 2019.]
- [18] 宋晓帅, 王松涛, 吴振, 等. 莱州湾海岸带工程地质分区及其特征[J]. *海洋地质前沿*, 2017, 33 (1): 43-52. [SONG Xiaoshuai, WANG Songtao, WU Zhen, et al. Division of engineering geological zones for coastal zone of Laizhou Bay [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2017, 33 (1): 43-52.]
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 12763.8-2007 海洋调查规范 第8部分: 海洋地质地球物理调查[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. [General Administration of Quality Supervision and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 12763.8-2007 Specifications for oceanographic survey-part 8: Marine geology and geophysics survey[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.]
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.3-2007 海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB 17378.3-2007 The specification for marine monitoring-Part 3: Sample collection storage and transportation[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.]
- [21] Dai J C, Song J M, Li X G, et al. Environmental changes reflected by sedimentary geochemistry in recent hundred years of Jiaozhou Bay, North China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145 (3): 656-667.
- [22] Xia N, Zhang Q, Yao D, et al. Geochemical analysis of marine sediments using fused glass disc by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2008, 26 (4): 475-479.
- [23] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14 (8): 975-1001.
- [24] 徐艳东, 魏潇, 杨建敏, 等. 山东近岸海域表层沉积物7种重金属污染特征和生态风险评估研究[J]. *海洋与湖沼*, 2015, 46 (3): 651-658. [XU Yandong, WEI Xiao, YANG Jianmin, et al. Contaminant characteristics and ecological risk assessment on pollution by seven heavy metals in surface sediments in Shandong coastal areas [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2015, 46 (3): 651-658.]
- [25] 刘成, 王兆印, 何耘, 等. 环渤海湾诸河口潜在生态风险评价[J]. *环境科学研究*, 2002, 15 (5): 33-37. [LIU Cheng, WANG Zhaoyin, HE Yun, et al. Evaluation on the potential ecological Risk for the River mouths around Bohai Bay [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2002, 15 (5): 33-37.]
- [26] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. *GeoJournal*, 1969, 2 (3): 109-118.
- [27] 赵玉庭, 董晓晓, 王立明, 等. 海洋沉积物重金属生态风险评价方法比较及实例验证: 以莱州湾为例[J]. *海洋通报*, 2019, 38 (3): 353-

360. [ZHAO Yuting, DONG Xiaoxiao, WANG Liming, et al. Selection and comparison of different methods for ecological risk assessment of heavy metals in marine sediments of Laizhou Bay [J]. Marine Science Bulletin, 2019, 38(3): 353-360.]
- [28] Birch G F, Taylor S E. Application of sediment quality guidelines in the assessment and management of contaminated surficial sediments in Port Jackson (Sydney Harbour), Australia [J]. *Environmental Management*, 2002, 29(6): 860-870.
- [29] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1): 81-97.
- [30] Macdonald D D, Carr R S, Calder F D, et al. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters [J]. *Ecotoxicology*, 1996, 5(4): 253-278.
- [31] Long E R, Morgan L G. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program[R]. National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA), 1990.
- [32] 兰静, 朱志勋, 冯艳玲, 等. 沉积物监测方法和质量基准研究现状及进展[J]. *人民长江*, 2012, 43(12): 78-80, 85. [LAN Jing, ZHU Zhixun, FENG Yanling, et al. Research on state quo and progress of sediment monitoring method and quality standard [J]. *Yangtze River*, 2012, 43(12): 78-80, 85.]
- [33] 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. [CHEN Shengtao, MIAO Anyang, WEN Tingting, et al. Heavy metals in the surface sediment of Liaodong Bay and their potential ecological risk [J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(2): 256-262.]
- [34] 赵一阳, 郑明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994. [ZHAO Yiyang, ZHAN Mingcai. Geochemistry of Sediments of the China Shelf Sea[M]. Beijing: Science Press, 1994.]
- [35] 许艳, 王秋璐, 李潇, 等. 环渤海典型海湾沉积物重金属环境特征与污染评价[J]. *海洋科学进展*, 2017, 35(3): 428-438. [XU Yan, WANG Qiulu, LI Xiao, et al. Distribution and pollution assessment of heavy metals in sediments from typical bays in the Bohai Sea [J]. *Advances in Marine Science*, 2017, 35(3): 428-438.]
- [36] 李宏伟, 张彦峰, 阳金希, 等. 海河流域沉积物中典型重金属的生态风险评估及验证[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(2): 149-159. [LI Hongwei, ZHANG Yanfeng, YANG Jinxi, et al. Ecological risk assessment and verification of the typical heavy metals for sediment of Haihe River basin [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(2): 149-159.]
- [37] 孙鹏, 张理博, 罗淑年. 松花江沉积物重金属赋存形态及风险特征研究[J]. *环境科学与管理*, 2020, 45(7): 142-145. [SUN Peng, ZHANG Libo, LUO Shunian. Speciation and risk characteristics of heavy metals in the sediments of the Songhua River estuary [J]. *Environmental Science and Management*, 2020, 45(7): 142-145.]
- [38] 计建强. 莱州湾水动力模式及沉积动力模式的构建及模拟[D]. 宁波大学硕士学位论文, 2016. [JI Jianqiang. The constructions and simulation of Laizhou bay's hydrodynamic model and sedimentary dynamic model[D]. Master Dissertation of Ningbo University, 2016.]
- [39] 陈秀, 李爽兆, 袁德奎, 等. 渤海湾沉积物重金属的分布特征及影响因素[J]. *海洋科学进展*, 2017, 35(3): 382-391. [CHEN Xiu, LI Shuangzhao, YUAN Dekui, et al. Distribution characteristics of sediment heavy metals in Bohai Bay and its effect factors [J]. *Advances in Marine Science*, 2017, 35(3): 382-391.]
- [40] 汤世凯, 张杰, 于晓静, 等. 山东丁字湾海域沉积物重金属含量、分布及与粒径之间的关系研究[J]. *现代地质*, 2020, 34(5): 928-935. [TANG Shikai, ZHANG Jie, YU Xiaojing, et al. Heavy metal contents, spatial distributions and their relationships with the grain size of surficial sediments in Dingziwan, Shandong [J]. *Geoscience*, 2020, 34(5): 928-935.]
- [41] 顾效源, 孔祥淮, 王伟, 等. 山东丁字湾表层沉积物重金属分布及污染评价[J]. *海洋地质前沿*, 2019, 35(3): 13-21. [GU Xiaoyuan, KONG Xianghuai, WANG Wei, et al. Distribution and environment assessment of heavy metals in the sediments of Dingzi bay, Shandong Province [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2019, 35(3): 13-21.]
- [42] Feng H, Jiang H Y, Gao W S, et al. Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries, China [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(4): 1185-1197.
- [43] 中国科学院海洋研究所海洋地质研究室. 渤海地质[M]. 北京: 科学出版社, 1985. [Laboratory of Marine Geology, Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences. Geology of the Bohai Sea[M]. Beijing: Science Press, 1985.]
- [44] 刘喜惠, 刘方, 丁页, 等. 渤海环流对近岸海域无机氮分布特征的影响[J]. *中国环境监测*, 2019, 35(6): 78-84. [LIU Xihui, LIU Fang, DING Ye, et al. Influence of circulation on the distribution characteristics of inorganic nitrogen in the Bohai Coastal Sea [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35(6): 78-84.]
- [45] 张爱滨, 刘明, 廖永杰, 等. 黄河沉积物向渤海湾扩散的沉积地球化学示踪[J]. *海洋科学进展*, 2015, 33(2): 246-256. [ZHANG aibin, LIU Ming, LIAO Yongjie, et al. The sedimentary geochemical trace of the Yellow River sediments diffusion in the Bohai Bay [J]. *Advances in Marine Science*, 2015, 33(2): 246-256.]
- [46] 赵玉玲, 冯秀丽, 宋涅, 等. 现代黄河三角洲附近海域表层沉积物地球化学分区[J]. *海洋科学*, 2016, 40(9): 98-106. [ZHAO Yuling, FENG Xiuli, SONG Sheng, et al. Geochemical partition of surface sediments in the seas near the modern Yellow River Delta [J]. *Marine Sciences*, 2016, 40(9): 98-106.]
- [47] 袁萍. 渤海表层沉积物的空间分布及其与物源和沉积动力环境的关系[D]. 中国海洋大学硕士学位论文, 2015. [YUAN Ping. Distribution of surface sediment in the Bohai Sea and its relationship with sediment supply and sedimentary dynamic environment[D]. Master Dissertation of Ocean University of China, 2015.]
- [48] 马绍赛, 辛福言, 崔毅, 等. 黄河和小清河主要污染物入海量的估算[J]. *海洋水产研究*, 2004, 25(5): 47-51. [MA Shaosai, XIN Fuyan, CUI Yi, et al. Assessment of main pollution matter volume into the sea from Yellow River and Xiaoqing River [J]. *Marine Fisheries Research*, 2004, 25(5): 47-51.]
- [49] 张晓琳. 长江口、黄河口及邻近海域重金属的分布特征及影响因素研究[D]. 中国海洋大学硕士学位论文, 2013. [ZHANG Xiaolin. Distribution characteristics and controlling factors of heavy metals in the Yangtze River Estuary, the Yellow River Estuary and adjacent

- sea[D]. Master Dissertation of Ocean University of China, 2013.]
- [50] 徐艳东, 魏满, 夏斌, 等. 莱州湾东部海域表层沉积物重金属潜在生态风险评价[J]. *海洋科学进展*, 2015, 33(4): 520-528. [XU Yandong, WEI Xiao, XIA Bin, et al. Potential ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Eastern Laizhou Bay [J]. *Advances in Marine Science*, 2015, 33(4): 520-528.]
- [51] Zhou G H, Sun B B, Zeng D M, et al. Vertical distribution of trace elements in the sediment cores from major rivers in east China and its implication on geochemical background and anthropogenic effects [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 139: 53-67.
- [52] 贾磊, 刘文涛, 唐得昊, 等. 三亚湾及周边海域表层沉积物重金属分布特征及生态风险评价[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36(12): 22-31. [JIA Lei, LIU Wentao, TANG Dehao, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments in Sanya bay and surrounding waters [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2020, 36(12): 22-31.]
- [53] El Bilali L, Rasmussen P E, Hall G E M, et al. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(9): 1171-1181.
- [54] Hooda P S, Alloway B J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils [J]. *Geoderma*, 1998, 84(1-3): 121-134.
- [55] 张思洋, 于大涛, 张戈. 锦州湾三河入海口重金属分布特征及污染评价[J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36(6): 20-25. [ZHANG Siyang, YU Datao, ZHANG Ge. Distribution of heavy metals at the junction of Lianshan, wuli and Cishan estuaries, Jinzhou bay and their contamination evaluation [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2020, 36(6): 20-25.]
- [56] Li C L, Kang S C, Zhang Q G. Elemental composition of Tibetan Plateau top soils and its effect on evaluating atmospheric pollution transport [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8-9): 2261-2265.
- [57] Çelo V, Babi D, Baraj B, et al. An assessment of heavy metal pollution in the sediments along the albanian coast [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 111(1): 235-250.
- [58] 胡宁静, 石学法, 刘季花, 等. 莱州湾表层沉积物中重金属分布特征和环境影响[J]. *海洋科学进展*, 2011, 29(1): 63-72. [HU Ningjing, SHI Xuefa, LIU Jihua, et al. Distributions and impacts of heavy metals in the surface sediments of the Laizhou Bay [J]. *Advances in marine science*, 2011, 29(1): 63-72.]
- [59] 王钦, 丁明玉, 张志洁, 等. 太湖不同湖区沉积物重金属含量季节变化及其影响因素[J]. *生态环境*, 2008, 17(4): 1362-1368. [WANG Qin, DING Mingyu, ZHANG Zhijie, et al. Seasonal varieties and influential factors of heavy metals in sediments of Taihu Lake [J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(4): 1362-1368.]
- [60] 薛春汀, 叶思源, 高茂生, 等. 现代黄河三角洲沉积物沉积年代的确定[J]. *海洋学报*, 2009, 31(1): 117-124. [XUE Chunting, YE Siyuan, Gao Maosheng, et al. Determination of depositional age in the Huanghe Delta in China [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2009, 31(1): 117-124.]
- [61] 缪雄谊. 重金属污染的扩散迁移及其健康风险评价: 以三角洲和河流为例[D]. 中国科学技术大学, 2020. [MIAO Xiongyi. The conversion, migration and health risk assessment of heavy metals pollution: a field study in typical delta and river[D]. University of Science and Technology of China, 2020.]
- [62] 王亚梦. 莱州湾南岸典型河口沉积物重金属空间分布特征及来源解析[D]. 山东师范大学硕士学位论文, 2020. [WANG Yameng. Spatial distribution characteristics and source analysis of heavy metals in sediments of typical estuaries on the south coast of Laizhou Bay[D]. Master Dissertation of Shandong Normal University, 2020.]
- [63] 沈佳裕, 罗先香, 郑浩, 等. 小清河口及邻近海域表层沉积物重金属污染及生态风险特征[J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 1516-1524. [SHEN Jiayu, LUO Xianxiang, ZHENG Hao, et al. Pollution and ecological risk characteristics of heavy metals in surface sediments in Xiaoqing River Estuary and adjacent sea areas [J]. *Environmental chemistry*, 2017, 36(7): 1516-1524.]
- [64] Bai J H, Xiao R, Zhang K J, et al. Arsenic and heavy metal pollution in wetland soils from tidal freshwater and salt marshes before and after the flow-sediment regulation regime in the Yellow River Delta, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 450-451: 244-253.
- [65] 庞绪贵, 代杰瑞, 胡雪平, 等. 山东省土壤地球化学背景值[J]. *山东国土资源*, 2018, 34(1): 39-43. [PANG Xugui, DAI Jierui, HU Xueping, et al. Background values of soil geochemistry in Shandong Province [J]. *Shandong Land and Resources*, 2018, 34(1): 39-43.]
- [66] 温晓君, 白军红, 贾佳, 等. 黄河三角洲典型潮间带盐沼土壤重金属含量及来源分析[J]. *湿地科学*, 2015, 13(6): 722-727. [WEN Xiaojun, BAI Junhong, JIA Jia, et al. Contents of heavy metals and their sources in the soils of typical intertidal salt marshes in the Yellow River Delta [J]. *Wetland Science*, 2015, 13(6): 722-727.]
- [67] 李广雪, 薛春汀. 黄河水下三角洲沉积厚度、沉积速率及砂体形态[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 1993, 13(4): 35-44. [LI Guangxue, XUE Chunting. Sediment thickness, sedimentation rate and silt body shape of the Yellow River subaqueous delta lobe [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 1993, 13(4): 35-44.]
- [68] Tang A K, Liu R H, Ling M, et al. Distribution characteristics and controlling factors of soluble heavy metals in the Yellow River Estuary and adjacent sea [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2010, 2: 1193-1198.
- [69] 国家海洋局. 2016年中国海洋环境状况公报[EB/OL]. (2017-04-13). <http://www.nmdis.org.cn/hygb/zghyhjzlg/2016nzhghyhjzkgb/>. [State Oceanic Administration. Bulletin of China's marine environment in 2016[EB/OL]. (2017-04-13). <http://www.nmdis.org.cn/hygb/zghyhjzlg/2016nzhghyhjzkgb/>.]
- [70] 国家海洋局. 2015年中国海洋环境状况公报[EB/OL]. (2016-04-14). <http://www.nmdis.org.cn/hygb/zghyhjzlg/2016nzhghyhjzkgb/>. [State Oceanic Administration. Bulletin on the state of China's marine environment in 2015[EB/OL]. (2016-04-14). <http://www.nmdis.org.cn/hygb/zghyhjzlg/2016nzhghyhjzkgb/>.]