

中国东部陆海相互作用中的元素地球化学特征及高分辨率 沉积记录初探

摘要

长江和黄河每年向中国东部边缘海输送包括污染物在内大量物质，东亚沙尘也是向太平洋输送各种物质的重要途径；中国东部边缘海的济州岛西南泥质区，闽浙沿岸泥质区，南黄海泥质区，北黄海泥质区和渤海泥质区等是进入海洋的细颗粒物质的沉积中心。

本论文首先阐述了胶体絮凝机制，将其应用海洋中细颗粒泥质区的成因探讨。中国边缘海的泥质区都是处在物理化学条件(例温度和盐度等)经常发生规律性变化的上升流区，物理化学条件的变化致使水体中的胶体组分发生絮凝沉降，从而形成海底的细颗粒泥质沉积。

利用 ICP-AES 对渤海和北黄海 118 个表层沉积物和渤海湾柱状样 B18 的 0-40cm 的 57 个样品的主量元素含量进行了测试，用 ICP-MS 测试上述样品微量(包括稀土元素)元素的含量，同时利用激光粒度仪测试上述样品的粒度组成。对渤海湾东西分布的三根沉积物柱状样 A435, B18 和 B178 进行了 ^{210}Pb 测年。

通过分析渤海和北黄海118个表层沉积物的有毒元素含量分布，发现渤海的有毒元素主要来源于河流的输入，大连工业区是北黄海西部的重要污染源。有毒元素的分布反映了沉积物从海岸到近海的输送趋势。因为溶解元素明显受颗粒物的吸附和絮凝沉淀作用影响，而颗粒物在咸水和淡水界面具有明显的絮凝沉积作用，所以黄河口地区具有高的有毒元素含量。通过对有毒元素的富集系数，以及和Fe含量相关性的研究，表明和其它有毒元素相比，人为源对As和Sb的贡献比例可能更大。PCA的研究结果表明自然源仍然是测试元素的主要来源，渤海湾是渤海四个亚分区中污染最严重。将渤海和北黄海西部表层沉积物的有毒元素含量和中国、美国海洋沉积物质量标准进行了比较，并且利用地累积指数 N_{Igeo} 和Hakanson评价方法对渤海和北黄海西部的表层沉积物样品进行了生态环境风险评价。As和Cd具有相对高的Ers值，表明As和Cd是导致研究区域具有较高的生态

风险的两个主要元素。渤海湾，黄河口和辽东湾的西南部可能均处在中等生态风险中。北黄海西部大连附近海域受大连工业区排污的影响，有毒元素污染相对严重，其中As的污染最严重，此区总体处于中-中高等的生态风险。北黄海中部泥质区的有毒元素具有较高的含量，具有中等生态风险。

结合渤海和北黄海西部表层样主量元素的分布，柱状样B18的0-40cm的主量元素组成和三根柱状样的 ^{210}Pb 测年结果，对百年尺度黄河入海物质的“源”到“汇”问题进行了研究。结果表明： CaO/TiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是黄河入海物质在渤海扩散范围的有效指标， $\text{CaO}/\text{TiO}_2=6$ 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 可以作为黄河入海物质在渤海扩散范围的边界值。黄河入海物质由于受絮凝沉积作用影响，在河口区形成两个细沉积中心；河口区的物质再悬浮，在潮流的作用下向渤海湾输送；且黄河入海物质在冬季风的作用下向东输送，细颗粒物可以转过山东半岛东端，进入南黄海。 CaO/TiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值表明，黄河物质对北黄海中部泥质区的贡献较小。从三根柱子的 ^{210}Pb 测年结果证实，黄河物质沿渤海湾南岸向西部的输送和向北北东方向的输送强度强于向西北方向输送。B18为黄河和滦河物质混合的产物。B18的粒度、 CaO/TiO_2 和CIA大约从1976年（ ^{210}Pb 年龄）发生明显变化，表明黄河向渤海湾输入的物质从1976年以来明显减少，是由于黄河1976年人工改道和入海泥沙的减少，以及渤海盐度场和环流结构改变共同作用造成的。

对渤海和北黄海西部表层样沉积物的REE研究表明：渤海和北黄海西部表层沉积物 ΣREE ， ΣHREE 和 ΣLREE 和沉积物的粘土含量（%）正相关。辽东浅滩、辽东湾西侧长兴岛附近、渤海海峡，滦河口，和烟台东北侧附近海区的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ ， La/Yb 和 La/Sm 值基本均相对高于其它海域， Eu/Eu^* 基本上大于1，证明这些地区附近海域的沉积物可能部分来源于陆上太古代岩石。 Ce/Ce^* 在大连南侧，曹妃甸，烟台附近以及北黄海中部泥质区均 >1 ，说明这些海区可能处于相对强的氧化环境。

青岛气溶胶的元素Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu, Pb, Zn和Cd均呈现季节变化的特点：夏季最低，冬季最高。S季节变化比较特别，夏季含量高于春季和秋季。沙尘事件期间，Fe, Ti, Mn, V, Ni和Cu含量明显增加，达到全年最高值。Pb, Zn, Cd, S虽然在沙尘事件期间也明显增加，但低于冬季平均值。对各元素的富集系数（EF）进行了分析，结合主成分分析和聚类分析的结果，可以看出，Ti和Mn

可能主要来源于土壤；V 也可能来源于土壤，船排放物可能是 V 的一个较小的来源。沙尘期间，Cu 主要来源于土壤，但在非沙尘期间，人为源对 Ni 和 Cu 具有较高的贡献。全年的 S, Pb, Zn 和 Cd 主要来源于人为源，即使在沙尘期间，人为源仍然是 S, Pb, Zn 和 Cd 的主要来源。自然源贡献了全年测试元素的大约 60%，人为源可能贡献了 30%左右。

利用 X 射线荧光光谱 (XRF) 元素分析仪和热电离质谱仪 (TIMS) 就东海近岸泥质区 S5 孔百年尺度 (^{210}Pb 定年) Pb 和 Pb 稳定同位素组成的高分辨沉积记录进行了研究。结果显示闽浙沿岸泥质区的 Pb 含量背景值为 $32 \mu\text{g g}^{-1}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的背景值为 1.195。S5 铅通量从 19 世纪 80 年代开始迅速升高, 1999 年达到最高, 之后迅速降低到 2002 年的 $31 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 从 1860 年到 20 世纪 60 年代基本稳定, 平均值为 1.195; 之后逐渐降低, 1980 年后降低幅度尤为明显, 2000 年达到最小值 1.165; 2000–2002 年, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 升高, 2002 年达到 1.185。S5 铅通量和铅稳定同位素组成的变化反映了中国经济的发展, 特别是含铅汽油的使用和禁用。特大洪水可能会导致更多的人为源 Pb 进入闽浙沿岸泥质区。由于经济发展时期不同, 中国的含铅汽油的禁用大约比欧美国家晚大约 20 年, 中国环境中 Pb 的历史纪录明显不同于欧美国家。

本论文受国家 973 项目“中国典型河口海岸带陆海相互作用及其环境效应 (2002CB42400) 第 4 课题: 黄河三角洲海岸蚀积转换机制和趋势预测” (2002CB42404), “中国东部陆架边缘海海洋物理环境演变及其环境效应 (2005CB422300) 第 4 课题: 颗粒物源-汇效应与沉积记录对海洋物理环境演变的响应 (2005CB422304)” 和国家海洋局“908”专项: “CJ02 区块海底底质调查与研究 (908—CJ02)” 联合资助。

Preliminary study on the characters of elemental geochemistry and high resolution sedimentary record in the process of land-sea interaction in the East China

Abstract

Yangtze River and Yellow River transport numerous materials, including a lot of pollutant, to the marginal seas of China, and the dust storm of the East China is an important passage, delivering the materials to the Pacific. The mud areas in the Southwest of the Cheju Island, the South Yellow Sea, the Bohai Sea, and along the Fujian-Zhejiang Coast are the sedimentary center of the fine matter.

Firstly, the mechanism of the colloidal flocculation is described and introduced to discuss the formation of fine mud areas in ocean in my dissertation. The mud areas in the marginal seas of China are all formed in the upwelling areas where the condition of the physical chemistry (temperature and salinity and so on) changes regularly, which leads to the flocculation and sink of the colloidal solid.

Major elements of 118 surface sediment samples in the Bohai Sea and the West of the North Yellow Sea and 57 sediment samples of sediment core B18 in the Bohai Bay were analyzed by the ICP-AES, minor elements, including REE, of all sediment samples above were determined by the ICP-MS, and the compositions of the grain size of all samples were analyzed by the Laser particle size analyzer. Three sediment cores of B178, B18, and A435 from East to west in the Bohai Bay were dated by the method of ^{210}Pb .

The distributions of the toxic elements showed that clear anthropogenic inputs of toxic elements mainly from the rivers to the Bohai Sea, and the Dalian industrial region was the important source of the toxic elements in the West of the North Yellow Sea. The results indicated the potential pathways of trace metals via the transport of sediment from the coast to the Bohai Sea and the West of the North Yellow Sea. The

high concentrations of toxic elements near the Yellow River Delta were caused by the processes of adsorption and coagulation of dissolved trace metals with particulates as well as aggregation of particulates between freshwater and marine water zones. The results of EFs and the correlation with the Fe indicated that As and Sb may be derived more from the anthropogenic sources, and Ers of As and Cd indicated that they may lead to heavier ecological risks in the studied region. The results of PCA indicated the most of the elements analyzed may be derived from the natural sources, and the Bohai Bay may be the heaviest polluted areas among the four parts of the Bohai Sea. There may be considerable ecological risk in the most of the Bohai Bay, the Yellow River mouth and the southwest of the Liaodong Bay. In the West of the North Yellow Sea, the pollution of toxic elements, especially As, near Dalian may be much heavier, and the sea area near Dalian may be in moderate or considerable ecological risk, influenced by the Dalian Industrial area region.

The distributions of the major elements in the Bohai Sea and the West of the North Yellow Sea, the compositions of the major elements of the sediment core B18 (0-40cm), and the ^{210}Pb dating results of three sediment cores were used to study the transport process of the Yellow River material into the sea. The results indicated that CaO/TiO_2 and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ were the effective indicators of the diffusing range of the Yellow River materials in to the sea, and $\text{CaO}/\text{TiO}_2=6$ and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ were the boundary values of the diffusing range of the Yellow River material in to the sea. There were two centers of the fine sediments near the Yellow River delta, influenced by the flocculation process. The sediments near the Yellow River mouth were resuspended, and transported to the Bohai Bay by the tidal current. Impacted by the wind in winter, the sediments near the Yellow River delta were transported to the east, and the fine materials could enter the South Yellow Sea through the tip of the Shandong Peninsula. The Yellow River's contribution to the center of the North Yellow Sea may be small, indicated by the CaO/TiO_2 and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. The ^{210}Pb dating results of three sediment cores indicated that the materials from the Yellow River were transported more to North-Northeast and the west along the south coast of the Bohai Bay than it to the Northwest. B18 was a mixture of the Yellow River and

Luan River materials. Since 1976, the grain size composition, CaO/TiO_2 and CIA of B18 had changed remarkably, indicating that the Yellow River materials transported into the Bohai Bay had decreased distinctly since 1976, which was caused by the man-made changing of the Yellow River channel, the decreasing of the Yellow River sediments into the sea, and the changing of the salinity field and the circulation structure in the Bohai Sea.

ΣREE , ΣHREE and ΣLREE were positive relation with the clay content (%) of the surface sediments of the Bohai Sea and the West of the North Yellow Sea. In the west of the Liaodong Peninsula near the Changxing Island, Liaodong shallow bank, the Bohai Strait, the Luan River mouth, and the Northeast area near the Yantai, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$, La/Yb and La/Sm , were higher than them of other regions, and Eu/Eu^* was higher than 1, indicating that the sediments in these regions may be partly derived from the Archean rock on the land. Ce/Ce^* was higher than 1 in the South of Dalian, around Caofeidian, near Yantai, and the center mud of the North Yellow Sea, indicating that the oxidized condition was relatively stronger in these regions.

All the analyzed elements in the aerosols of Qingdao displayed strong seasonal variations: the concentration of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd was the lowest in the summer, and the highest in the winter. As an exception, the concentration of S in summer is higher than those in spring and autumn. During the dust episode, the concentration of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu increased remarkably, while the concentrations of Pb, Zn, Cd, S were obviously lower than that in winter though they also increased remarkably. Ti, Mn are mainly derived from the soil source. V in the atmosphere is mainly derived from the soil source, with minor contribution from ship emission. The anthropogenic source has a relatively higher contribution to Ni and Cu in the non-dust samples, while Cu is mainly from soil source during the dust episode. The S, Pb, Zn and Cd are mainly derived from the anthropogenic source, even during the dust episodes. The natural sources contributed about 60% to the sum of measured elements and anthropogenic sources contributed about 30%.


The rapid economic development in the Yangtze River Delta (YRD), China in the last three decades has had a significant impact on the environment of the East China

Sea (ECS). Lead isotopic compositions of a ^{210}Pb dated sediment core collected from the coastal ECS adjacent to the Yangtze River Estuary were analyzed to track the Pb pollution in the region. The baseline Pb concentration in the coastal ECS adjacent to the YRE was $32 \mu\text{g g}^{-1}$, with the corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.195. The Pb concentrations (average, $31^{-2} \text{ mg g}^{-1}$) and fluxes (average, $30^{-2} \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) were relatively constant from w1860 to mid-1980s, and they increased rapidly from the mid-1980s to 1999, peaking in 1999 at 65 mg g^{-1} for the concentration and $61 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ for the flux before decreasing sharply to 36 mg g^{-1} and $31 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, respectively, in 2002. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ was constant from w1860 to mid-1960s (average, 1.195), and decreased from the mid-1960s to 1.165 in 2000 before rising to 1.185 in 2002. The variations of Pb flux and stable Pb isotopic composition in the study area reflected the impacts of the economic development, in particular the leaded gasoline usage in China. The severe flood of the Yangtze River could contribute more anthropogenic Pb to the coastal ECS. Due to the different time of economic development, especially about 20 years lag of the phasing-out of leaded gasoline in China, the historical records of Pb in the environment of China were obviously different from those of most European countries and the United States.

This work is supported by National Basic Research Program of China (973) (Nos. 2002CB422304 and 2005CB422304), and by the State Oceanic Administration of China (908).

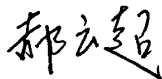
独 创 声 明


本人声明所呈交的学位论文是本人进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含未获得_____（注：如没有其他需要特别说明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期：08年12月10日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：
签字日期：08年12月10日

导师签字：
签字日期：08年12月10日

1 前言

1.1 研究的目的和意义

河流参与了陆地和海洋之间的生物地球化学循环^[1], 是连接陆地和海洋的重要纽带, 也是陆源物质向海洋输送的重要通道^[2-4]。目前, 大河入海泥沙通量的研究是世界海洋地质学的重要研究课题之一。国际地圈生物圈研究计划(IGBP)中的海岸带陆—海交互作用计划(LOICZ)也以此为重要研究内容^[6]。大河入海泥沙在多种物理海洋过程(海流和波浪等)以及物理化学过程(絮凝作用等)的共同作用下, 搬运, 输送, 最终沉积在海底。这个大河入海泥沙的“源(Source)”到“汇(Sink)”过程是国际MARGINS计划四大研究内容之一。除河流外, 沙尘也是陆源物质向海输送的主要通道之一^[6-8]。沙尘在东亚、北非和北美等多个地区存在, 沙尘深刻地影响着全球气候、空气质量、近海和大洋营养盐的富集以及生物地球化学过程^[6, 9-12]。国际地圈生物圈研究计划(IGBP)中的上层海洋—低层大气研究(SOLAS)以此为重要的研究内容。

中国的长江和黄河是世界闻名的两大河流。长江长度约 6300km, 是亚洲最长的河流; 现水量为 920 km³/yr, 位居世界第五位; 历史泥沙输送量为 480mt/yr^[13]。黄河的泥沙含量曾高居世界第二位, 高达 10.8 亿吨/年^[14], 约占全世界河流入海泥沙通量的 6%。然而, 自上世纪 70 年代以来, 特别是 1985 年以来, 在自然(降水等)和人为因素(水库, 灌溉和水土保持等)的共同作用下, 黄河入海泥沙已明显减少, 2000-2005 年的平均入海泥沙量仅为 1.5 亿吨左右^[4, 15]。中国有黄土高原, 以及多个沙漠, 在东亚季风大背景下, 3-6 月份, 冷空气活动异常频繁, 加之在冷空气到来的同时有温带气旋在内蒙古到东北地区一带强烈发展, 导致风力显著增大, 盛行强劲的西北风。在西北向的东亚季风驱动下, 亚洲沙尘可传输到北太平洋广大区域^[6, 11, 16-20], 甚至可影响到北美的西海岸, 春季亚洲沙尘对北美极地烟雾的形成有重要影响^[9]。

有毒元素污染一直是国际环境地球化学研究的重点, 环境中过高的有毒元素含量将对生态环境造成严重的破坏, 同时对人类的身体健康有重要的影响^[21], 伴随着人类文明的进步, 生产力的逐渐提高, 生产工具由金属工具代替了石器工具, 同时, 人类活动向自然界排放有毒元素的方式也变的多样化, 排放总量也有增高趋势^[22, 23], 特别是工业革命以来, 人类向自然界中排放的重金属总量急剧增加,

对全球的生态环境造成了越来越大的压力^[22, 24]。

人类活动向自然界中释放的有毒元素通过河流、大气以及排污口等输入海洋, 过高的有毒元素含量对海洋生态环境造成了严重破坏^[24], 通过食物链^[26], 以及生物富集作用^[26], 对人类的身体健康也造成了严重威胁。细颗粒物对重金属具有吸附作用, 水体中颗粒态重金属的含量会高于水体中溶解态重金属的含量。细颗粒物最终沉降到海底, 成为海洋沉积物, 故海洋沉积物是人类活动释放到环境中重金属的一个重要归宿, 海洋沉积物中的重金属含量直接影响着底栖生态群落的健康^[27-29]。此外, 海洋沉积物会在波浪、海流等作用下再悬浮, 进入水体; 同时, 海洋沉积物吸附的重金属会在一定条件下(例如 PH 值的变化等)向水体中释放, 因此, 沉积物中过高的重金属含量将会对水体造成二次污染, 延长水体交换时间。海洋沉积物沉降到海底以后, 交换自净能力远远不如水体, 因此, 海洋沉积物中重金属的污染和水体污染相比, 更难修复, 对海洋生态环境的危害时间更长^[30]。

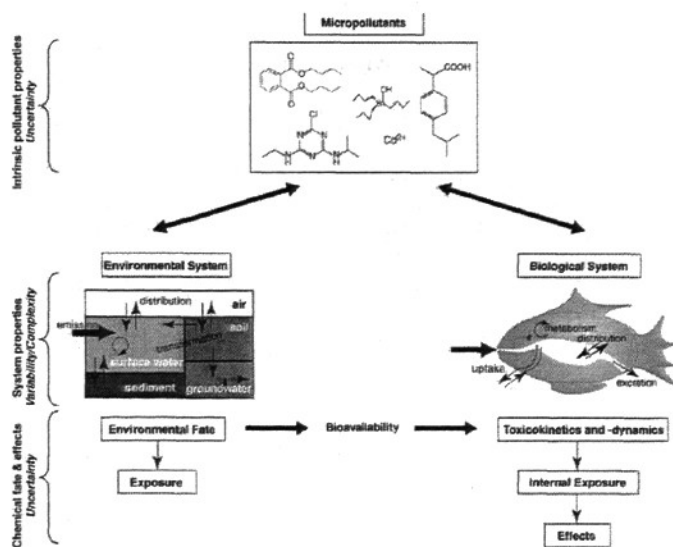


图 1 环境中污染物和生态系统相互作用简要示意图^[28]

中国改革开放以来, 经济迅猛发展的同时, 三废“废水、废气、废渣”的排放量也不可避免的急剧增加^[31, 32], 给中国生态环境(陆地和海洋)带来了越来越大的压力^[33]。

最近几年, 类似于洞庭湖蓝藻, 边缘海的赤潮, 以及渤海生态系统衰竭等许多的环境恶化事件, 都是在人类活动和自然规律的共同作用下不断出现的, 但

人类活动的作用基本上是此类事件的主导因素^[33]。

纵观世界,伴随着经济发展,欧美等发达国家的污染高峰在 20 世纪 70 年代^[23, 32],中国某种程度上正在走发达国家污染的老路,生态系统正在受到严重破坏。因对遭破坏的生态系统进行修复是相当困难的,且很多过程都是不可逆的,故环境污染的研究与控制在当今中国是迫在眉睫。

综上所述,中国存在两大世界著名河流(长江和黄河),以及特点鲜明的沙尘事件;且 1978 年改革开放以来,伴随着经济的发展,人类活动对自然环境的影响作用迅猛增加,给环境带来了越来越大的压力。故研究胶体絮凝机制在海洋泥质区形成方面的应用,渤海表层沉积物有毒元素的生态环境评价,百年尺度黄河的“源”到“汇”问题,渤海表层沉积物的稀土元素地球化学特征,向太平洋输送大量物质的东亚气溶胶的元素季节性特征和来源(以青岛为代表),以及百年尺度中国铅污染在环境中的高分辨率沉积记录等科学问题,其研究成果可为国家可持续发展决策提供基础性科学资料,且与国际海洋科学前沿研究相接轨。

1.2 主要研究内容

本论文首先对胶体絮凝机制进行深入阐述,将其应用于海洋中细颗粒泥质区的成因探讨。再次,拟应用高精度、分辨率的现代大型分析仪器,初步研究东亚气溶胶元素的季节性特征和来源(以青岛为代表);研究渤海和北黄海西部表层沉积物的有毒元素地球化学特征,总体评价渤海底质的当前有毒元素污染状况;结合渤海和北黄海西部表层沉积物、渤海湾一根柱状沉积物的主量元素特征,以及渤海湾三根柱状样的²¹⁰Pb 定年结果,对百年尺度黄河入海物质的“源”到“汇”问题进行初步探讨;初步分析渤海和北黄海西部表层沉积物的稀土元素地球化学特征;重点研究东海闽浙沿岸泥质区沉积物岩芯中铅和铅稳定同位素的百年变化特征,建立百年尺度 Pb 在近岸泥质区的高分辨地球化学记录,阐述其历史变异及对中国近代和现代经济发展的阶段性响应;揭示百年来人类活动对东海和渤海环境的影响及趋势。

论文所研究的主要内容可概括为以下六部分:

- (1) 胶体絮凝机制在海洋细颗粒泥质区形成方面的应用
- (2) 渤海和北黄海西部沉积物有毒元素的生态环境评价
- (3) 百年尺度黄河入海物质的“源”到“汇”问题

- (4) 渤海和北黄海西部表层沉积物的稀土元素地球化学特征
- (5) 向太平洋输送大量物质的东亚气溶胶多种元素的季节性特征和来源(以青岛为代表)
- (6) 百年尺度中国铅污染在环境中的高分辨率沉积记录

本论文受国家 973 项目“中国典型河口海岸带陆海相互作用及其环境效应(2002CB42400)第 4 课题:黄河三角洲海岸蚀积转换机制和趋势预测”(2002CB42404),“中国东部陆架边缘海海洋物理环境演变及其环境效应(2005CB422300)第 4 课题:颗粒物源-汇效应与沉积记录对海洋物理环境演变的响应(2005CB422304)”和国家海洋局“908”专项:“CJ02 区块海底底质调查与研究(908-CJ02)”联合资助。

2. 文献综述

2.1 胶体絮凝机制在海洋细颗粒泥质区形成方面的应用

中国东部陆架边缘海存在多个细颗粒泥质区,包括济州岛西南泥质区,闽浙沿岸泥质区,南黄海泥质区,北黄海泥质区,和渤海中西部泥质区等^[34]。早在1984年,胡敦欣对上升流区域的沉积动力学进行了初步探讨^[35]。曲堂栋和胡敦欣建立了上升流沉积动力学的二维物理数值模型^[36];庞重光将不同粒级的悬浮颗粒物的沉降速度方面的性质进行了深入探讨,并进行了数值模拟方面的一些工作,但模拟结果不理想^[36]。胡敦欣和庞重光等发现了泥质区和上升流的存在区域有着很好的对应关系^[37, 38]。Huhn K.等^[39]综合分析现场观测资料,用模式模拟了上升流区的沉积物传输。综上所述,目前,海洋界对上升流区一般存在细颗粒沉积中心已经达成共识,而且进行了一些数值模拟方面的工作,但对其形成的基本机理认识不够,本部分研究将结合普通化学、粘土矿物学、物理化学,以及环境化学等学科的知识,用胶体絮凝机制对泥质区的成因进行初步探讨。

2.2 渤海和北黄海西部现代沉积作用和沉积地球化学研究回顾

2.2.1 稀土元素

REE包括元素周期表上15个镧系元素(原子序数从57到71),另外元素Y因其同REE性质相似也常被视为稀土元素。REE一般可分为轻稀土元素LREE(即CE族稀土,从La到Eu)和重稀土元素HREE(又名Y族稀土,从Gd到Lu,有时加上Y)。REE特征的外层电子构型决定了其特殊的物理化学性质。REE在沉积过程中以几种状态搬运,一是碎屑态,最稳定,即REE存在于碎屑矿物晶格中随碎屑矿物迁移而搬运;二是吸附态,主要是粘土矿物吸附REE能力较强,尤其是对LREE;三是溶解态,REE呈可溶的络合物搬运^[40]。海洋沉积物中的REE特征受源岩、风化作用、粒级和矿物组成^[41]、热液-成岩作用^[42, 43]和污染等多种因素控制^[44]。

海洋沉积物中REE的配分往往受沉积物来源区的不同及蚀源区的气候条件的不同影响,而表现出不同的特征。海洋锰结核中具有Ce的正异常。王贤觉等对东海大陆架海底沉积物稀土元素地球化学进行了研究^[45],王金土对黄海表层沉积物稀土元素地球化学进行了研究,均没有发现Eu正异常^[46]。黄河的大部分入海物质来源于中游的黄土高原,吴明清对黄河中游地区马兰黄土的稀土元素进行了

研究^[47]。杨守业等比较了长江和黄河悬浮颗粒物的稀土元素特征^[48]，并且对黄海周边河流的稀土元素地球化学及沉积物物源示踪进行了研究^[49]。高爱国等对楚科奇海表层沉积物的稀土元素地球化学特征进行了研究^[50]。Yang等对济州岛附近的海洋表层沉积物的稀土元素特征进行了研究^[51]。

沉积岩中稀土的含量与配分与地质时间有一定的依赖关系，W. B. Nance等^[62, 63]系统研究了澳大利亚从太古代到三叠纪的沉积岩（页岩、杂砂岩）中REE的组成及其演化特征。发现从老到新的沉积层中稀土的含量及配分呈现规律性的变化：1) 太古代岩石富Eu；2) 从元古代—三叠纪，其REE组成的模式惊人的相似，它们表现为Eu亏损，且为一常数（ $\sigma \text{Eu} = 0.67 \pm 0.005$ ）；3) 年轻的沉积物中REE的总量较前寒武纪岩石中的为高，年轻沉积物的另一个特点是轻REE富集， $\Sigma \text{LREE} / \Sigma \text{HREE}$ 恒定（为 3.7 ± 1.8 ），稍高于前寒武纪的沉积岩。上述规律说明地壳生长均一化过程及其演化至少在15亿年前，即从中元古代就开始，REE组成的这一特征支持了地壳生长及演化的二阶段模式。通过上地壳和整个地壳的对比，上地壳贫Eu，富轻REE、重稀土的分馏作用的不明显以及稀土丰度较高（约占整个地壳的3倍），这种特征也为地壳本身的演化提供了一些证据，即地壳发生过局部重熔，下地壳富Eu，贫REE（往往是贫轻REE）。

另外，对地壳早期沉积物中REE组成的研究，可以对地球早期氧化阶段的划分提供依据。在这方面有贡献的是Fryer B. J.^[64]，他研究了前寒武纪含Fe建造中REE的组成，认为化学沉积物中REE的组成特点可能为沉积环境中REE的行为提供最好的证据。由于早元古代（19-23亿年）的化学沉积具有正常到微富集或微亏损的Eu含量，晚元古代和显生宙的富Fe沉积物有明显的亏损，而太古代沉积物明显的富Eu，因此认为Eu的变化，即 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ （全部变成 Eu^{3+} ）发生在800-1900百万年之间，推测这相当于游离氧进入大气圈的时期。

Ce也有类似的情况，Ce的丰度在太古代是正常的，而在元古代则显异常，这说明早元古代由于Ce氧化成 Ce^{4+} ，而与其它稀土元素发生分离，同时Eu至少有部分呈 Eu^{2+} 状态活动。

由上述Eu、Ce在前寒武纪铁建造中的行为指示出8-19亿年期间，大气圈成分发生了显著变化，游离氧开始进入大气圈。

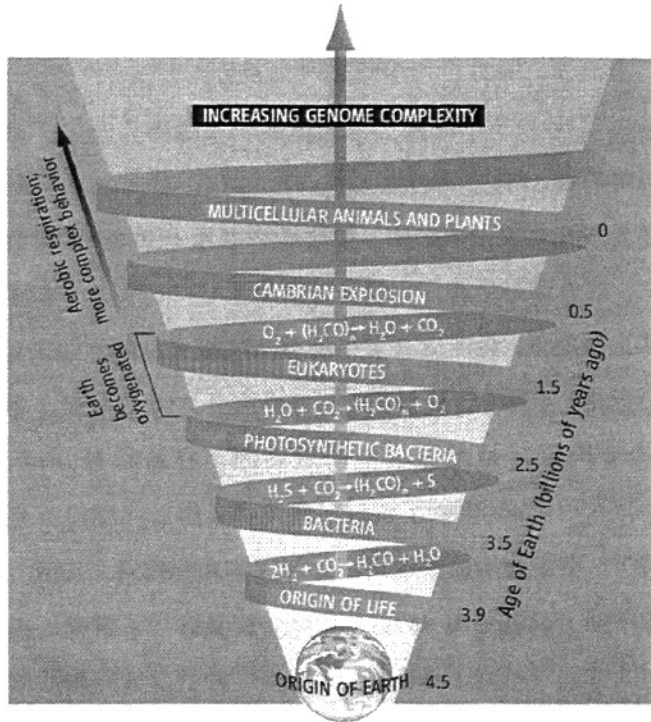


图 2 地球演化史中，和生命的演化密切相关的地球大气氧含量变化示意图^[55]。

Tu Guanzhi (涂光炽)^[56] 等系统总结了我国前寒武纪REE矿床的特征，将其分为五类。发现在我国的前寒武纪沉积岩中， $\Sigma \text{LREE} / \Sigma \text{HREE}$ 和 σEu 从太古代到元古代的时期同样发生了变化。

中国的华北克拉通是世界公认的太古代古陆核之一。刘敦一等^[57] 对华北克拉通进行了锆石定年，以及地球化学和构造地质学方面的工作；赵国春等对华北克拉通的构造演化过程等进行了研究^[58, 59]。因在华北克拉通大背景下，渤海周围出露了较多的太古代地层，这些古老的岩石也成为渤海海洋沉积物的物源之一；渤海同时有黄河输入巨量的来自黄土高原的新生代的物质^[60]；故稀土元素的 $\Sigma \text{LREE} / \Sigma \text{HREE}$ 和 σEu 在太古代以及早元古代的独特特征可能成为识别渤海新老沉积物的指标。

2.2.2 渤海和北黄海粒度、主量元素、矿物和沉积动力过程等方面的研究

在渤海的海洋沉积物的分布类型和成因方面，海洋沉积学家已经做了很多扎实的工作，1985年中科院海洋研究所编写的《渤海地质》^[61]中对渤海的现代沉积作用作了全面而深入的研究。

早在1962年，秦蕴珊和廖先贵^[62]基于87个表层样的粒度，化学成分，重

矿物, P, N, 有机质资料, 论述了渤海湾的沉积格局, 物源分区, 及各因素之间的关系。秦蕴珊(1963)^[63]对中国陆架海的地形及沉积类型的进行了初步研究。王琦等(1989)^[64]分析了渤海南部表层沉积物在结构类型、矿物组合、生物组分及沉积构造等特征, 将渤海南部分为五种沉积相: 黄河水下三角洲、陆架盆地相、海湾相、潮流浅滩相及古滨岸相。秦蕴珊和李凡(1982)^[65]对渤海海水中悬浮体进行了研究, 认为渤海悬浮体物质成分主要是陆源碎屑矿物颗粒和粘土矿物, 浮游生物仅居次要地位, 悬浮体含量平面分布的模式是随水深的增加而减少。其季节变化的特点是, 4月份含量最高, 7月份次之, 10月最低。影响本区悬浮体含量分布的主要因素, 是毗邻陆地河流的固体径流特征及风力的强弱。Yang Zuosheng 等^[66](1989)研究了黄河口悬浮体入海后在潮流、海洋环流、风以及浪共同作用下, 在莱州湾的输送格局。李国刚和秦蕴珊(1991)^[67]对中国近海细粒级沉积物中的方解石分布-成因及其地质意义进行了研究, 指出中国近海细粒级沉积物中的方解石基本上是两种成因的。一种是以黄河物质输入为代表的陆源型成因类型, 另一种是以颗石藻等生物沉积为代表的海洋生物沉积型。董太禄等(1995)^[68]对渤海南部现代沉积特征的现代沉积特征进行了一定研究, 认为渤海南部现代沉积属陆源碎屑沉积, 长石含量平均 45.3%, 石英 25.9%; 可分为六个沉积区, 其沉积物类型、矿物组成、沉积速率和风化程度等差异明显。1987-1992年间中国科学院海洋研究所与渤海石油公司合作, 开展了“渤海石油开发区区域性工程地质调查与评价”的研究, 董太禄(1996)^[69]分析了1987-1992年的资料, 对渤海的沉积作用和模式进行了进一步的探讨。赵保仁等(1995)^[70]通过分析实测的海流资料, 讨论了渤海环流和潮余流的分布特征及其与沉积物输运之间的关系, 否定了《渤海地质》中对辽东湾夏季存在逆时针环流的说法。

赵一阳对中国边缘海沉积物的元素地球化学进行了研究, 赵一阳(1980)^[71]发现渤海沉积物中铀亲陆性明显, 和粒度负相关。和铁、铝正相关。吕成功和陈真(1993)^[72]对渤海 77 个表层沉积物的钙质、镁、铁、锰、磷、碳酸盐 (CaCO_3)、全氮和有机质进行了分析, 指出其含量与黄海和东海接近, 属正常陆架海范畴, 化学成分含量受沉积物粒度控制。据 R 型因子分析, 判断出控制化学成分分布的三个主要因素, 并据此将渤海划分为三个地球化学区。赵一阳等(1983)^[73]总结了我国海大陆架沉积物地球化学的若干模式, 1. 元素的粒度控制, 2. 元素的沿陆

分布, 3. 元素的河口富集, 4. 元素的相关性, 5. 元素的亲碎屑性, 6. 元素的亲陆性。赵一阳等(1990)^[74]研究表明中国大陆架海底沉积物中稀土元素的丰度相对接近中国大陆岩石的风度; 稀土的配分模式具陆壳型; 绝大部分稀土赋存于粘土矿物中, 并与典型的亲陆源碎屑元素呈显著的正相关, 说明中国大陆岩石的风化和搬运是中国大陆架海底沉积物中稀土元素的主要物质来源。稀土元素含量服从“元素的粒度控制律”。

黄河流经黄土高原, 以含沙量高而闻名于世界, 黄河口是进行现代海洋沉积学研究非常好的天然实验室。国内外海洋学家已经在黄河口地区做了很多工作。杨作升等(1985)^[75]对黄河口毗邻海域细粒级沉积物特征及沉积物入海后的运移进行了研究。杨作升(1988)^[76]研究了黄河、长江、珠江沉积物中粘土的矿物组合、化学特征及其与物源区气候环境的关系, 指出中国三大河入海沉积物中的粘土具有十分不同的粘土矿物和化学成分组合特征。Wright等(1988)^[77]等在黄河口发现了异重流存在。Yang Zuosheng等(1989)^[78]对黄河三角洲沿岸及相邻渤海海域碳酸盐进行了研究。Prior等(1989)^[79]发现了风暴作用下的海底滑坡。杨作升等(1990)^[80]对黄河口毗邻渤海陆架区悬浮体成分及其形态的矿物学特征进行了研究。杨作升等(1990)^[81]利用高分辨率的声学仪器, 对现行黄河口水下三角洲海底形貌及不稳定性进行了研究。王琦等(1991)^[82]对黄河水下三角洲的动力沉积特征进行了详细全面的研究, 张琦等(1992)^[83]对黄河口水下底坡不稳定的水动力机制进行了探讨。陈卫民等(1992)^[84]探讨了黄河口水下底坡微地貌及其成因。孙效功等(1993)^[85]对黄河三角洲埕北海区泥沙冲淤进行了分析。孙效功等(1993)^[86]对黄河口海域泥沙冲淤进行了定量计算, 并探讨了其规律。杨作升等(1994)^[87]对黄河口水下滑坡体系进行了研究。孙效功和杨作升(1995)^[88]利用输沙量预测了现代黄河三角洲的面积增长。林振宏等(1995)^[89]对现代黄河水下三角洲底坡的不稳定性进行了研究。陈彰榕等(1998)^[90]对现行黄河口冲淤特征和作用机制也进行了研究。阎通等(1999)^[91]利用水声学方法对黄河口水下底坡失稳现象进行了研究。庞重光和杨作升(2000)^[92]对黄河口泥沙异重流基本控制参数的进行了数值试验研究。庞重光等(2000)^[93]对黄河口最大浑浊带特征及其时空演变进行了研究。庞重光和杨作升(2001)^[94]对黄河口泥沙异重流进行了数值模拟。庞重光等(2001)^[95]探讨了黄河口汛期泥沙分布特征及其对水流

结构的影响。陈卫民和杨作升(2001)^[96]对现代长江、黄河河口水下三角洲的不稳定性进行了对比研究。毛登等(2001)^[97]对长江、黄河河口沉积物中生物标志化合物组成的进行了初步研究。周晓霞和杨作升(2002)^[98]探讨了48年来黄河入海水沙过程及其对流域人类活动的响应。范德江等(2002)^[99]分析了长江、黄河沉积物中碳酸盐组成及差异。乔淑卿等(2002)^[100]对长江、黄河悬浮物质与山东尘暴物质组成进行了研究。庞家珍等^[101-103]分析了黄河口1855年以来的多次改道,及其对河道和三角洲的影响。黄海挺等(2003)^[104]总结了当时黄河口拦门沙研究动态。熊应乾等(2003)^[105]总结了当时长江、黄河沉积物物源方面研究。杨作升等(2005)^[106]对1950-2000年黄河入海水沙的逐日变化及其影响因素进行了分析。王厚杰等(2005)^[107]研究了2005年黄河调水调沙期间河口入海主流的快速摆动。潘燕俊等(2005)^[108]对长江、黄河悬移载荷粒度组成进行了比较研究。王厚杰等(2006)^[109]对河口双导堤工程进行了泥沙运输方面的三维数值模拟。王厚杰等(2006)^[110]对黄河口切变锋进行了泥沙运输的三维数值模拟。李海东等(2006)^[111]对现代黄河水下三角洲地质灾害现象的空间分布进行了研究。乔淑卿等(2006)^[112]对比了长江和黄河河口沉积物中石英氧同位素特征。戴慧敏等(2007)^[113]分析了黄河沉积物中粒度和稀土元素(REE)组成之间的关系。李广雪等^[114-117]对黄河口也进行了深入的研究,发现了切变锋、海底刺穿堆存在,对河口的沉积动力,悬浮体运移,造陆速度等都有一定研究。Wang等^[118-120]对黄河口的沉积动力进行了一定研究,并且分析了黄河近50年来的水沙变化。Wang等^[121]对黄河口附近海岸的淤积和侵蚀进行了一定的研究。Jiang等^[122, 123]对渤海悬浮体的输运进行了数值模拟方面的研究。

秦蕴珊等编的《黄海地质》^[124]一书对北黄海的现代沉积学和地球化学等进行了比较全面的总结。程鹏和高抒^[125]通过分析北黄海表层沉积物的粒度特征,对其运移趋势进行了研究。李凤业等^[126]对北黄海的现代沉积速率进行了研究。王桂芝等^[127]通过分析浅剖资料,研究了北黄海西部全新世泥质沉积的特征。Alexander等对北黄海的现代沉积特征也进行了研究^[128]。Liu等对北黄海全新世沉积的来源进行了探讨^[129]。Yang和Liu^[130]在山东半岛东侧附近海域,主要通过浅剖资料分析,发现了来自黄河的独特小泥质沉积。Liu等^[131]对北黄海山东半岛附近海域的全新世沉积进行了研究。Liu等^[132]研究了中国陆架的潮流沉积系统,详细

分析了强烈潮流造成的粗粒沉积的特征。

2.3 海洋沉积物生态环境污染及评价

无机污染物，特别是重金属和准金属等污染物，一旦进入水环境，均不能被生物降解，主要通过沉淀-溶解、氧化-还原、配合作用、胶体形成、吸附-解吸等一系列物理化学作用进行迁移转化，参与和干扰各种环境化学过程和物质循环过程，最终以一种或多种形态长期存留在环境中，造成永久性的潜在危害。重金属从悬浮物或沉积物中重新释放属于二次污染问题，不仅对于水生生态系统，而且对于饮用水的供给都是很危险的。

由于水体中污染物含量相对低，测试难度大，且流动性使其不确定性强；大型动物（鱼类）的活动性强（例如洄游），体内结构复杂；很多浮游植物和底栖动物中的污染物浓度都是生态系统污染状况的重要指示物，但其分类及结构机理不属于本专业研究领域，故没有进行研究，可能在今后需要进一步开展这方面的工作。

海洋沉积物是海洋生态系统的重要组成部分。因为海洋沉积物中的底栖大型和微型生物等有机体是“食物链”中的重要环节，所以这些有机体对维持海洋生态系统健康具有重要作用。进而海洋沉积物的污染状况是指示其周围海洋生态系统是否健康的非常有价值的指标。通常建立沉积物的生态环境评价体系来作为其所在水体生态环境健康状况的重要评价依据。当今，海洋沉积物的评价体系大体可以分为三类：(1)污染系数类。此类体系基本上是给定各个污染因素一个权重，进而对各个污染因素进行综合评价，权重的选取对评价结果的好坏起着重要作用。(2)背景值类。此类体系是和自然背景值（很多情况取工业革命前的值为背景值）进行比较，进而对生态系统进行评价。此类评价体系中，环境背景值的选取至关重要。(3)生态模型类。此类评价体系直接和生态系统挂钩，直接和生态学指标进行联系，是近些年来新发展起来的一类评价体系。此类评价体系需要环境科学、生物学和生态学等多学科交叉合作，才能建立。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防止和控制海洋沉积物污染，保护海洋生物资源和其他海洋资源，有利于海洋资源的可持续利用，维护海洋生态平衡，保障人体健康，中国于2002年10月1号开始执行海洋沉积物国家质量标准（GB-18668-2002），此类标准属于污染

系数类。国外的海洋沉积物生态评价体系总结见附录。

近年来,渤海的污染问题越来越严重,我国环境科学家对渤海污染问题的研究也越来越多。黄河、海河、滦河、海河等多条河流直接注入渤海,径流携带了大量的污染物,使得河口及其邻近区域成为渤海污染相对严重的区域。

黄薇文等(1985)^[133]对黄河口地区底质中重金属作连续组分提取,研究了重金属的存在形式,研究表明当时各金属的残渣态百分比占绝对优势。黄薇文等(1985)^[134]对黄河口地区沉积物中的地球化学参数进行了研究,得到如下几点认识:1. 由于河水及河流沉积物的输送,河口附近沉积物中 Eh 较高, pH 及总有机碳(TOC)较低,而在海洋中 Eh 较低,而 pH, TOC 增加。2. 各种元素对的比值与沉积岩和现代深海沉积物均有明显差别,而且与从沉积岩研究中得到的海、陆相沉积的元素比值标志不完全相符,可能与河口处于海-陆交互作用地区有关。3. 在河口地区的地球化学环境中,赤铁矿是稳定的,而磁铁矿和黄铁矿则不稳定,在沉积-埋藏过程中将发生转移。张经等(1985)^[135]将黄河口 1983 年冬季和 1984 年夏季航次的悬浮体分布情况进行比较研究,认为冬季受季风的影响更大,海水盐舌对黄河口物质向海输送有阻碍作用。李静等(1985)^[136]对黄河口及其毗邻海区底质中重金属的分布规律及季节性变化进行了研究。黄薇文等(1985)^[137]对黄河口地区底质中重金属的分布特征、污染评价及其与泥沙运动的关系进行了探讨。张经等(1987)^[138]对渤海湾沉积物中若干重金属的存在形式进行了研究。黄薇文等(1987)^[139]对黄河河口段沉积物中重金属的地球化学行为进行了进一步研究,表明尽管由于石油的开发使得黄河三角洲地区的工业和居民迅速增加,河流沉积物仍然比较清洁,人类活动尚未对这部分沉积物构成直接的严重威胁。沉积物的矿物学和重金属分布特征都表明与黄土的成分比较相似,说明它们主要是流域表生风化和侵蚀的产物长途搬运至此堆积下来的。武倩倩等(2007)^[140]对黄河口近岸海域沉积物酸可挥发性硫化物(AVS)进行了研究,表明黄河口门沉积物中重金属(SEM)可能对水生生物有一定的毒性;从黄河口向莱州湾内,沉积物重金属对水生生物的毒性是逐渐降低的。

锦州湾水交换能力是渤海最差的区域,且有辽河注入大量污染物,加重了该区域的污染。鲍永恩等(1986)^[141]利用数理分析法对锦州湾的重金属污染进行了研究,研究表明 pH 值与重金属铅、镉的不稳定形态相关性好且稳定,锌

相关性虽然不稳定,但在一定条件下仍然存在一定的变化规律。排污水pH值低,含有可溶态重金属高,其毒性亦大。化学需氧量(COD)和重金属形态没有直接联系。鲍永恩等(1988)^[142]对锦州湾污水、海水交汇区重金属形态迁移转化规律进行了研究。鲍永恩(1988)^[143, 144]对辽河口海区底质重金属环境质量进行了研究,结果表明辽河口海区底质重金属含量受沉积物类型和水动力条件控制。郝静等(1989)^[145]对渤海辽东湾沉积物中Cu、Pb、Zn、Cd环境背景值进行了初步研究,对辽东湾的自然环境、底质沉积环境、沉积物中的重金属含量分布及重金属垂直剖面分析,确定采用柱状样品中深层稳定段作为背景段。鲍永恩等(1994)^[146]对辽东湾北部沉积物对重金属集散的的控制作用进行了探讨,结果表明表层沉积物中重金属Cu、Zn、Pb和Cd的分布规律与沉积物中粘土百分含量的分布规律一致;沉积物中重金属的分布受沉积物的粒度及粘土百分含量控制。李凤昌和鲍永恩(1994)^[147]根据锦州湾港池、航道190个钻孔资料及1979、1993年两次大表面沉积物调查资料,阐述了沉积环境的发展和变迁趋势,并根据1985年海洋水文、悬沙观测及²¹⁰Pb测定资料定量研究了沉积速率和沉积通量,同时进行了沉积动力分析和物源探讨,得出沉积环境动态变化趋势。认为锦州湾底质中重金属的含量比辽东湾高很多,污染更严重。鲍永恩和刘娟(1995)^[148]对葫芦山湾沉积物中重金属集散特征及环境背景值进行了研究,分析了葫芦山湾沉积物中重金属的集散特征,讨论了环境背景确定的相关问题。周秀艳等(2004)^[149]对辽东湾河口底质重金属Pb、Zn、Cu、Cd的环境地球化学进行了研究,与历史资料的对比表明,4种重金属的平均含量均有所提高。王继龙等(2004)^[150]探讨了辽河口水域溶解氧与营养盐关系。

孟伟等(2004)^[151]于2000年对渤海湾主要河口及海岸带部分区域与环境毒理学相关的污染特征进行了一次探查分析。结果表明,环渤海湾河口区域部分水质和底泥的环境污染程度属中度或严重污染状态。污染物可能主要来源于各类生产单位的废水排放。刘成等(2004)^[152]对环渤海湾诸河口底质重金属污染现状进行了研究,发现近年来重金属含量普遍增加,特别是铅和锌含量增加幅度较大。大多数河口底泥中的总氮和总磷含量较高,通过与水体的交换,将对水体富营养化产生影响。张龙军等(2007)^[153]对2005年夏季环渤海16条主要入海河流的污染状况进行了研究,结果表明环渤海河流的富营养化现象非常严重。

大连是其周围海域的重要污染源。鲍永恩和马嘉蕊（1990）^[164]对大连湾底质地化环境进行了研究，结果表明大连湾底质已经受到污染。沉积物粒度或粘土含量是形成还原环境的重要条件，但环境性质主要决定于地化要素，Eh、硫化物、有机质、 Fe^{2+}/Fe^{3+} ，有黄铁矿生成说明低价铁含量很高。马嘉蕊和鲍永恩（1990）^[165]探讨了大连湾沉积化学要素分布规律及变化特征，发现锌与 Fe_2O_3 正相关，该地区已有一定污染，控制硫化物排放是减轻底质污染的重要途径。鲍永恩和马嘉蕊（1990）^[166]对大连湾锌的集散特征及变化动态进行了研究。鲍永恩和马嘉蕊（1991）^[167]对大连小窖湾沉积化学要素分布规律及变化特征进行了研究，发现化学元素Pb、Cu、Mn与环境要素硫化物、有机质、粘土含量等在空间分布上具有一定的同步关系；Zn与环境要素有机质、硫化物及粘土百分含量均无同步分布关系和内在本质联系，反映了Zn具有两性元素特征，其存在形式与Cu、Pb、Mn有很大的差异。鲍永恩（1993）^[168]对辽东北黄海沿岸底质污染特征进行了分析，底质污染特征是以海湾、河口为核心形成不连续、西密东疏的突状块体结构的污染区，污染源是其形成的主要因素并受制于沉积环境因素。污染物从表层向深部降低，说明底质的污染呈日趋严重的趋势。一般底质污染物的含量高出海水1-2个数量级就会产生交换作用，造成海水的二次污染。马嘉蕊等（1993）^[169]对渤海辽宁海湾地化环境与资源开发问题进行了探讨，研究了营城子湾、金州湾等七个海湾的化学要素含量及分布。通过对海湾环境质量评价得出：目前已遭受磷酸盐、重金属及硫化物的不同程度的污染。马嘉蕊等（1995）^[160]对黄渤海辽宁省海湾的环境现状进行了评价，黄渤海辽宁13个海湾调查结果表明，各海湾调查结果状况存在着明显区域性差异。诸海湾的污染程度为：底质>生物>水质。水质污染主要是石油、磷和锌；底质污染主要是重金属，其中底质以铜为第一位，其次是硫化物、锌、镉，生物中砷和镉污染最严重，其次为铜和铅。提出要加强污染物排放的控制。

渤海湾西侧为京津塘工业区，有海河等污染较重的河流入海，水交换能力也比较差，污染也很严重。李捍东等（2004）^[161]对渤海大沽河河口底质、水界面耗氧特性进行了模拟实验研究。秦延文等（2005）^[162]对渤海湾水环境氮磷营养盐分布特点进行了研究，总体上看，天津渤海湾海域水体中氮营养盐污染较为严重。孟伟等（2006）^[163]用因子分析法提取了影响渤海湾（大沽口）潮间带的沉

积物重金属累积的因子。渤海湾大沽口潮滩受到了重金属 Cd, Zn, Pb, Cr, As, Hg 的人为污染, 由因子分析的第二因子可知, 其人为污染程度 Cd>Zn>As>Pb>Hg>Cr。通过归一化研究, Pb、Zn、Cd 这3类重金属元素在沉积物中有很明显的人为污染痕迹, 含量远远高于其相应的环境背景值。刘俐等 (2006)^[164]对海河及邻近海域表层沉积物重金属污染及其分布特征进行了研究, 结果显示海河沉积物已遭受重金属污染, 其重金属含量高于渤海湾, 而且峰值最高的区域出现在工业发达、人口密集的天津市区和塘沽区。将海河及邻近海域表层沉积物不同颗粒组分的复合体进行分离, 并进行了重金属含量的测定。结果进一步证明, 重金属含量随沉积物复合体颗粒尺寸增大而减小。同时表明, 渤海湾表层沉积物复合体比海河的颗粒大, 砂质含量比海河高。海河各粒级复合体上 Cu、Pb、Cd 的含量明显高于渤海湾中各粒级相应的重金属含量, 平均是渤海湾的2倍左右, Cr 在海河与渤海湾各粒级含量相对来说比较接近。Q i n Yan wen等 (2006)^[165]用定年的沉积物岩芯对渤海湾潮间带的污染情况进行了研究。发现 Zn 和 Cd 污染始于 19 世纪 50 年代, 而 Pb 的污染始于上世纪 40 年代。

魏修华等 (1993)^[166]对黄渤海海域污染状况及对生态的影响进行了研究。得出了生物多样性指数降低, 赤潮频发, 渔业资源变动等结论。李淑媛等 (1994)^[167, 168]对渤海底质重金属环境背景值进行了初步研究, 通过分析 1983-1985 年采集的岩芯, 得出了渤海沉积物中 (<0.063mm) 细颗粒重金属 Cu、Pb、Zn 和 Cd 环境背景值。锦州湾为重金属严重污染区, 海河口、辽河口的重金属累计时间和范围也不容忽视。单志欣等 (1996)^[169]分析了渤海水产资源变动与环境污染的关系, 探讨了环境污染对水产资源的破坏, 提出了改善渤海渔业环境的建议。张小林 (2001)^[170]对渤海海域海水、沉积物中铅、镉、汞、砷污染进行了研究, 渤海海域和近岸海水沉积物中均检出了铅、镉、汞和砷, 辽宁和天津近岸海域沉积物中已明显受到污染。苏一兵等 (2003)^[171]对陆域活动对渤海海岸带的影响进行了研究, 近 10 年来渤海水质的富营养化特征日趋显著, 研究表明陆域活动是影响海岸带环境质量的主要因素。陈江麟等 (2004)^[172]采用地积累指数和潜在生态风险因子两种方法对渤海表层沉积物中 As, Cd, Hg, Pb 进行污染分区评价。结果表明, 渤海全区内 Cd, Hg 和 Pb 存在较强的正相关关系。各海区重金属污染特征明显不同: (1) 北部辽东湾 Hg 和 Cd 污染最为严重; (2) 秦皇岛近岸 Hg 污染较为突出;

(3) 南部莱州湾仅有轻微Hg污染, 而西部渤海湾没有出现上述金属污染; (4) 辽东半岛近岸和外海海区呈现偏中度Hg污染。刘文新等(2005)^[173]发现渤海表层沉积物中DDTs、PCBs和酞酸酯的高值点和次高值点大部分分布在近岸区域。林秀梅等(2005)^[174]对渤海沿岸表层沉积物中多环芳烃(PAHs)的空间分布特征和输入来源进行了研究。李任伟和李原(2007)^[175]对渤海沿岸环境沉积物中As、重金属、氮和磷污染进行了研究, 研究结果表明渤海沿岸沉积物遭受了不同程度的重金属和As污染。林秀梅等(2007)^[176]利用多元统计对渤海表层沉积物中PAHs进行了源解析。王修林等对渤海水体中的重金属、COD、营养盐、石油烃以及浮游植物群落结构等方面的污染状况已经进行了较系统的研究(王修林等2006)。

渤海周边地区也是渤海污染的源头之一, 陈静等(2004)^[177]分析了天津地区土壤多环芳烃在剖面中的纵向分布特征, 结果表明, PAHs含量峰值一般位于土壤表层或次表层, 并随着土壤剖面的加深而减少。赵同科等(2007)^[178]对环渤海七省市地下水硝酸盐含量进行了调查。左谦等(2007)^[179]对环渤海西部地区表层土壤中的多环芳烃进行了研究。

Wang等^[180]分析了渤海不同深度海水中Pb, Hg, Cd, Cu和As含量变化, 基本上存在近岸高的特点。Zhang等^[181]对渤海湾的污染进行了管理方面的研究。Zheng等^[182]对辽东湾葫芦岛附近的三条淡水河流的重金属污染状况进行了研究。Zhou等^[183]对渤海大型底栖生物群落进行了研究, 发现近年来已经发生了明显的变化。Zhang等^[184]对重金属的粒度效应进行了详细研究。Fan等^[185]对锦州湾的表层沉积物的Cu, Ni, Pb污染进行了研究。

2.4 百年尺度黄河入海物质的“源”到“汇”问题

随着²¹⁰Pb测年技术在沉积物定年上的应用, 结合研究沉积物岩芯的物质组成, 可以将入海河流物质的“源”到“汇”问题在百年尺度上进行探讨。

李凤昌和鲍永恩(1994)^[147]根据锦州湾港池、航道190个钻孔资料及1979、1993年两次大表面沉积物调查资料, 阐述了沉积环境的发展和变迁趋势, 并根据1985年海洋水文、悬沙观测及²¹⁰Pb测定资料定量研究了沉积速率和沉积通量, 同时进行了沉积动力分析和物源探讨, 得出沉积环境动态变化趋势。李凤业和史玉兰(1995)^[186]根据测定的12个箱式和11个柱状岩芯的²¹⁰Pb放射性强度, 系统地介绍了渤海现代沉积速率, 探讨了渤海近百年来沉积环境和沉积格局。宋

云香等(1997)^[187]通过分析粒度、粘土矿物和²¹⁰Pb测年资料,得出了辽东湾北部河口区现代沉积特征。李凤业等(2002)^[126]总结了黄、渤海泥质沉积区²¹⁰Pb测年所得到的现代沉积速率。吕丹梅等(2004)^[188]对黄河口及渤海中南部沉积特征变化及其环境动力也进行了研究,通过对不同时期底质情况的对比,说明研究区海底沉积的分布格局受到黄河河口不断向海延伸的影响在最近十几年中发生了很大的变化。而河口区的底质分布还受到最近几年黄河断流,水沙来量减少的深刻影响。孟伟等(2005)^[189]利用渤海湾西岸潮间带柱状沉积物的²¹⁰Pb_{ex}和¹³⁷Cs活度测定结果,计算了潮间带现代沉积物的平均沉积速率,结果表明,潮间带砂质区在20世纪50~60年代发生快速沉积作用,60年代之后沉积作用变缓。这可能是由于华北地区在50~60年代具有丰沛的降水和入海水沙,为潮间带沉积物提供了丰富的物源。60年代以后沉积作用变缓可能是自然和人类活动引起的入海水量减少和由此导致的物源减少的结果。

2.5 向太平洋输送大量物质的东亚气溶胶方面

经大气向东中国海输入的颗粒物(气溶胶)的地球化学特征和入海通量很早就得到了重视^[190-196]。由于东海和渤海是东亚季风(冬季和春季)的下风带,大气向我国边缘海陆架输入了大量物质。据研究济州岛西南泥质区的成熟有机质可能主要来自大气输入^[197];通过大气输入黄海的重金属量如Co、Cu、Ni、Pb、Zn等超过河流输入的量^[191];大气输入也可能是黄海沉积物柱样中化石燃料污染物的重要来源^[198]。张凯和高会旺^[199]等用数值模拟的方式研究了东亚沙尘的特征。

2.6 百年尺度中国铅污染在环境中的高分辨率沉积记录

自然界铅有四种同位素:²⁰⁴Pb,²⁰⁶Pb,²⁰⁷Pb和²⁰⁸Pb,其中²⁰⁴Pb不是放射成因的,后三种是²³⁸U、²³⁵U和²³²Th放射成因的。地质体中铅同位素组成具有如下特征:(1)大型或长期活动循环的矿床,其铅同位素被均一化;(2)地质体形成后,铅同位素组成受体系中U、Th含量及其放射性衰变的影响而发生变化。一般认为,富铅矿床放射成因铅的影响很小,其铅同位素组成在矿床形成后保持不变;而贫铅矿床则随U、Th的衰变而变化;(3)铅同位素比值特征在风化作用阶段不发生变化。这些特征是铅同位素作为地球化学示踪剂的基础。

利用铅稳定同位素(²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb和²⁰⁸Pb)的组成识别Pb的自然源和人为源,以及历史变异对人类活动的响应近年取得了重要突破^[200-205]。

大西洋和地中海海水中铅含量的垂直分布明显不同, 表明了两个大洋的环流有明显差异^[206]。法国潮控型河口 Gironde 河口的水体中的铅同位素组成表明附近铅矿对河口铅的贡献有所减少^[207]。通过分析表层水中的铅稳定同位素组成, 表明 Great 湖中的铅主要来在于大气沉降, 加拿大和美国北部的工业铅是其两个主要来源^[208]。太平洋东北部沿岸海域, 因为上升流的存在, 通过研究铅同位素组成表明, 表层海水中的铅主要来自于沿岸工业铅, 而底层冷上升流中的铅主要来自于遥远亚洲沙尘的工业铅的输入^[209]。通过分析南冰洋表层海水的铅含量和铅稳定同位素组成, 发现南冰洋表层海水的铅含量虽然很低, 但是从铅稳定同位素组成上来看, 工业源的铅是南冰洋表层海水的最主要的贡献, 铅含量低可能是由于生物清除作用的结果^[210]。

远离市区的雪中铅同位素比值不同于附近土壤, 认为雪中铅来自城市空气污染^[206]。加利福尼亚洛杉矶盆地中的大气和城市雪的铅同位素组成相近, 通过测定含铅汽油的铅稳定同位素组成, 推测降水和周围表层海水的高浓度铅来自使用含铅汽油的排放物^[211]。北美的煤和含铅汽油的排放物的铅稳定同位素组成明显不同, 可应用铅稳定同位素组成识别大气中的铅来自煤或含铅汽油^[212]。大气中的铅稳定同位素组成可以示踪高工业污染地中海地区的富铅气溶胶的长距离输运^[213]。因为含铅汽油的使用和周围的采矿排放等, 美国北部和加拿大东部地区的气溶胶中的铅稳定同位素组成明显不同, 可以区别两个地区的铅来源, 及之间的长距离输运^[214]。随着含铅汽油的逐渐禁用, 大气中的铅稳定同位素组成也发生了明显变化, 上海从 1995 年以来气溶胶中的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 在居民区逐渐升高^[215], 天津从 1994 年以来气溶胶中的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 已逐渐升高^[216], 很好的响应了含铅汽油在我国的逐步禁用。

现代沉积物中Pb的含量和铅稳定同位素组成与含铅汽油的燃烧以及工、矿业直接相关^[200, 202]。法国和英国的 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比值研究表明来源于含铅汽油该比值为 1.061-1.094, 工业用铅为 1.143-1.155, 自然源为 1.17-1.19, 即不同来源的铅, 其稳定同位素组成有明显的区别^[202]; 格陵兰岛湖泊和加拿大偏远湖泊沉积物的研究也表明Pb稳定同位素的组成变化能有效地识别不同来源人类释放的Pb^[200, 201]; 高纬度的瑞典湖泊沉积物的铅含量和铅稳定同位素组成对2000年以前的古希腊和古罗马文明有很好的响应, 工业革命以来, 铅含量明显增加, 也是铅

长距离传输的记录的典范^[217]。通过总结欧洲多个湖泊的铅和稳定同位素的记录,均发现了古罗马文明的记录,和工业革命以来人类活动排放铅的增加^[218]。利用²¹⁰Pb定年技术,和铅稳定同位素示踪污染结合,Gobeil等^[219]讨论了北冰洋海流的流路。特别是河口与近海环境中Pb稳定同位素组成变化对物源区的人类活动如矿业开采、汽车的使用等有极好的响应,能从1到2百年的尺度上揭示人类活动对环境的影响^[203-205]。

通过分析瑞士 Jura 山泥炭中的铅含量和铅同位素组成,重建了欧洲 1.2 万年以来的铅污染史,对铅矿开始开采,特别是古罗马文明时期铅开采有明显的响应,工业革命以来的铅含量明显升高,²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 明显降低,表明了人为源铅的增加,含铅汽油逐渐禁用以来,铅含量迅速降低,²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 升高^[220]。

从 1970 年以来,由于美国对含铅汽油的限制使用,格陵兰岛冰芯的铅含量开始下降,铅同位素组成也示踪了其输入的减少^[221]。

东海沉积物元素地球化学早已得到许多学者的重视^[222,223],其中赵一阳等对东海浅海沉积物的元素地球化学作了全面和详尽的研究,成果反映在《中国浅海沉积物地球化学》一书中。东海人类污染物的研究过去主要集中在长江口,其中研究最多的是重金属^[224-226]。有些学者提出长江口、东海沉积物和水体中的 PAHs (多环芳烃)主要来源于人类污染物的输入^[229],近海环境沉积物中的 PAHs 与人类活动化石燃料的燃烧和泄漏等密切相关^[230]。生物标志物研究显示化石燃料释放的成熟有机化合物在东海近岸和远岸泥质区的表层沉积物中都得到了记录^[197]。正构烷烃和多环芳烃研究表明化石燃料在黄海沉积物柱样中得到了记录^[198];特征有机污染物如 PCBs (多氯联苯)、DDT 等在中国东部河流沉积物中的记录也得到了重视^[231]。

2.7 存在问题

纵观以往研究可以发现:

(1) 渤海污染状况的研究主要集中于水体中的重金属、COD、营养盐、石油烃以及浮游植物群落结构方面^[176],沉积物的污染研究主要集中于渤海近岸^[172],沉积记录方面的研究的岩芯也集中于近岸^[151],或岩芯取样时间在上世纪八十年代初期^[167],关于改革开放近三十年渤海近岸和中部表层沉积物有毒元素的系统研究未见报道。

(2) 黄河入海泥沙在自然和人为作用的共同影响下, 近五十年来呈急剧减少趋势, 且黄河近些年来经过多次人工改道, 黄河入海沉积物在渤海中的运移格局因此发生了巨大变化, 有必要对此进行深入研究。

(3) 到目前为止, 未见对渤海表层沉积物稀土元素组成方面的研究。

(4) 铅稳定同位素组成变化是准确识别人类污染物的有效指纹标志, 但东海这方面的研究还未见有报道。东海铅稳定同位素、重金属的地球化学集成研究 (Synthesis study) 尚未开展。单一指标仅能反映某一特定时间尺度的环境信息, 通过这一集成研究才有可能在近岸泥质区较为完整地建立工业革命以来 Pb 的环境地球化学剖面。

(5) 工业革命以来人类污染物在泥质区的高分辨地球化学记录、通量变异及对中国近代和现代工农业经济发展响应的研究涉及甚少, 尤其是闽浙沿岸泥质区鲜有这方面的研究。

(6) 青岛气溶胶元素含量的物源没有达到半定量的估算。

3 胶体絮凝机制在现代海洋沉积中的作用

(注:本部分为本人在进行博士论文的过程中,试图将大学所学相关知识应用到论文中解释一些现象,由于本人才疏学浅,很多地方不成熟,敬请各位专家批评指正。)

天然水体中,水是分散介质,分散相是胶体。胶体粒子是指直径在 $0.001\ \mu\text{m}$ — $1\ \mu\text{m}$ 的微粒。天然水体中的胶体通常有四类:无机胶体,如粘土矿、金属元素的氧化物或氢氧化物、金属元素的碳酸盐;有机胶体,主要由腐殖质组成;生物胶体,某些细菌和藻类在水中也以胶体形式存在;无机-有机复合胶体,由无机胶体和有机胶体组成。其中粘土矿物胶体为天然水体中最重要的一类矿物胶体^[232]。这些胶体粒子在一定的条件下会发生絮凝沉降作用。此外,对天然水体中金属元素形态的划分中,首先以是否能够通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 为标准,划分为颗粒态(可以通过)和溶解态(不能通过)。溶解态的金属元素又可以分为离子态和胶体态,通常采用离子螯合树脂来分离胶体态和离子态。而且,胶体粒子对重金属离子有强烈的吸附作用。故胶体的絮凝机制对水体中的重金属循环也起到了重要作用^[232]。

ECOM 等模式只讨论了海底剪切力对沉积物粒子(粘性和非粘性颗粒)起动流速的影响,以及重力作用下的沉降速度等,对水体中的胶体颗粒絮凝作用几乎没有处理,故对细颗粒泥质区形成过程的模拟结果不理想。个别数值模拟仅是对观测现象进行了数值模拟,但对机理的阐述仅限于物理和动力方面,物理化学机理的解释不够。

本部分研究结合普通化学,粘土矿物学,物理化学以及环境化学等多学科的相关知识,以粘土矿物胶体为例,对胶体颗粒絮凝作用的机理进行了初步探讨。这种胶体絮凝沉降作用,在河口区,近海和深海大洋的现代沉积过程中都起到了不可忽视的作用。

3.1 粘土矿物胶体的表面性质^[232]

岩石在生物风化(起主要作用)、化学风化、物理风化的作用下,形成土壤,其中粘土矿物为土壤的重要组成部分之一。粘土矿物在降水和沙尘等作用下进入水体,成为粘土矿物胶体。粘土矿物胶体是天然水体中最重要的一类矿物胶体。天然水中,大多数粘土矿物颗粒的直径在 nm — μm 级,例如高岭土粒子直径在

0.2-2 μm , 粘土矿物胶体粒子有以下表面特征:

(1) 表面电荷

粘土矿物胶体粒子表面通常带负电荷, 其来源途径有三:

第一是晶格棱边附近键断裂, 图 3-1 和 3-2 分别为较简单的 Si-O 四面体和 Si-O 四面体片层结构简图。

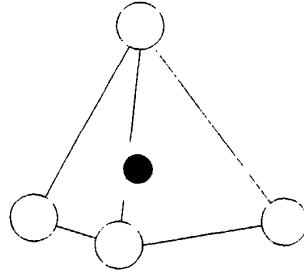


图 3-1 Si-O 四面体

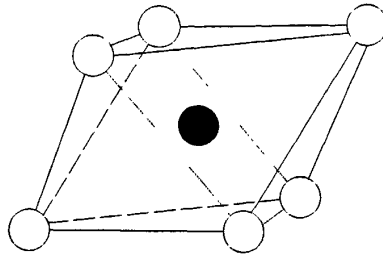


图 3-2 Si-O 四面体片层

第二是晶格内部的同晶置换造成的。例如, 若固体 SiO_2 四面体的任意行列中, 有 Si 原子被 Al 原子所置换 (Al 比 Si 少一个电子), 就会形成荷负电的网格, 见图 3-3。

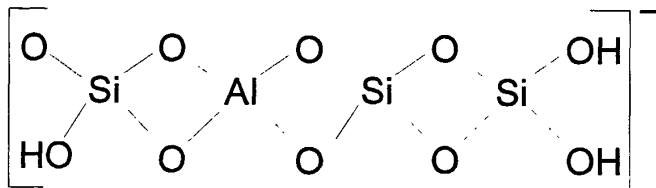
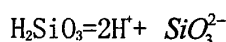


图 3-3 置换结构简图

同样，Al 原子在氧化铝八面体网格中被 Mg 原子同晶置换，也会形成荷负电的晶格。难溶盐类也可由于晶格缺陷而带有表面电荷。

第三条途径是表面通过伦敦—范德华力、氢键的作用，使离子被吸附在胶体粒子的表面。

以硅酸溶胶为例^[233]，由于硅酸分子不断失水缩合为体型结构的大分子，通常认为有 m 个 SiO_2 相互结合（聚集）形成胶核。胶核表面的 SiO_2 与水作用生成 H_2SiO_3 ，它按下式解离：



胶核选择性的吸附 SiO_3^{2-} ， SiO_3^{2-} 又能吸引溶液中过剩的带异号电荷的 H^+ 。由于离子都是水合或水化的（以水为介质时），部分水合离子与胶核紧密的联系在一起，形成吸附层；另一部分水合离子（这里主要是 H^+ ）较为远离，形成扩散层。由胶核和吸附层构成的部分叫做胶粒，胶粒和扩散层一起组成胶团。图 3-5 是硅酸胶团的极其简化的示意图，也可以用下面的示意式（图 3-4）来简单表示：

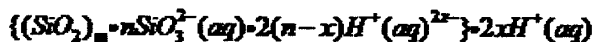


图 3-4 硅酸胶团示意式

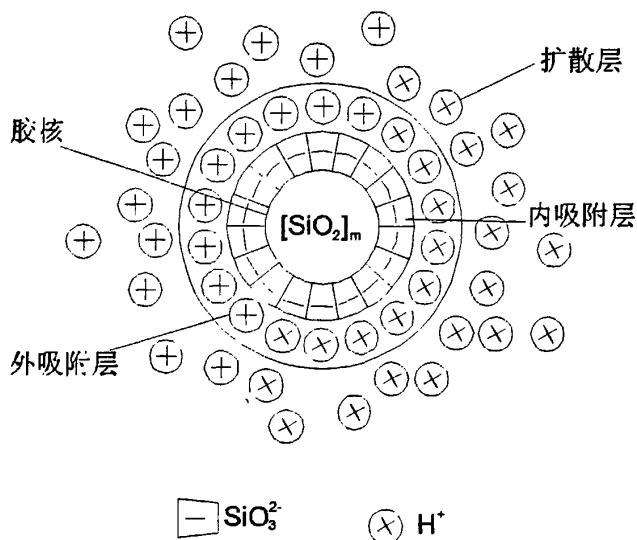


图 3-5 硅酸胶团的简化示意图

硅酸胶粒通常带负电荷，胶粒与扩散层离子的联系是疏松的。通常所谓的胶

体粒子就是指胶粒。当带同号电荷的胶体粒子由于不停的运动而相互接近时，彼此间就会产生斥力。这种斥力将使胶粒分开而有利于溶胶的稳定。此外，由于胶团范围内的离子都是水合或水化的，胶体粒子也被水合离子所包围着。这好象在胶粒周围形成了水化层，而水化层或多或少的具有定向排列的结构。当胶粒相互接近时，将使水化层受到挤压而变形，并有力图恢复原来那种程度的定向排列结构的趋向，即水化层表现出弹性，成为胶粒接近的机械阻力。这也阻碍了胶粒的结合和聚沉，有利于溶胶的稳定。

(2) 表面空穴^[232]

在层状硅酸盐矿的硅氧四面体片层的表面，由于 Si 原子共享顶角氧原子而形成表面空穴，见图 3-6。从表面上看，这种空穴是由双三角形组成，称为双三角形空穴。表面空穴的内径约为 0.26 nm，由于六个氧原子组成一环，使空穴具有较多的电子云，可起弱 Lewis 碱的作用。只有硅氧四面体片层才具有这一表面性质。

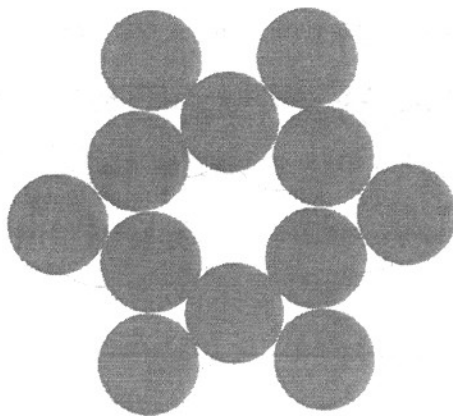


图 3-6 硅氧四面体片层的表面空穴示意图

(3) 表面羟基

粘土矿物胶体粒子具有表面羟基。

(4) 海洋中胶体颗粒在显微镜下的形态和 LISST 结果的对比（以南加利福尼亚近海区的研究为例）

Ahn J. H. 等 2007 年^[234]用显微镜和现场激光粒度仪（LISST）对南加利福尼亚近海区海水中的悬浮体颗粒进行了季节性采样和观测，发现具有明显的季节性变化。简要成果见图 3-7。LISST 结果表明 Santa Ana 河的无机颗粒中，胶体占的

比重较大。

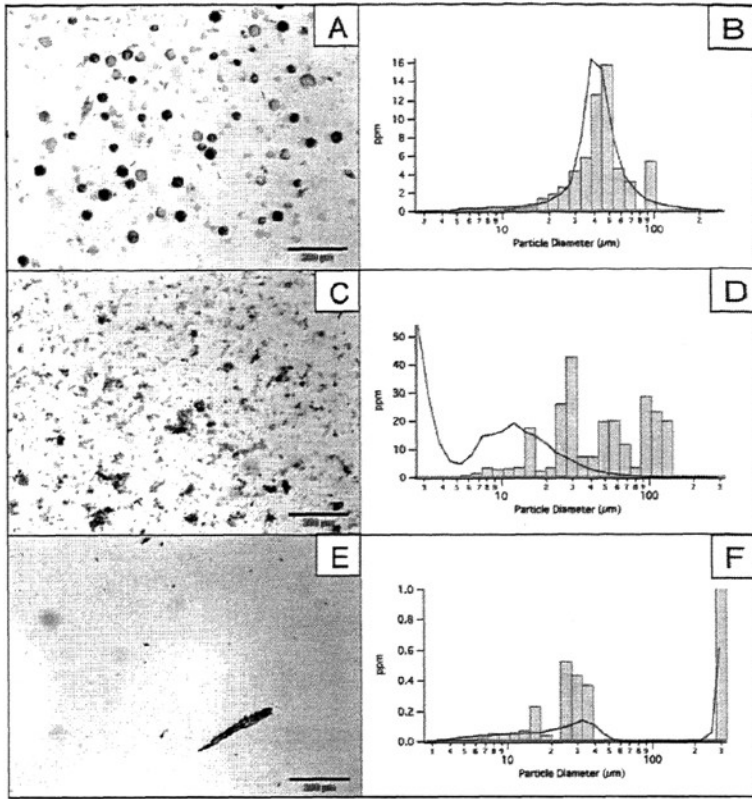


图 3-7 A. Newport Pier 的显微镜下 *Lingulodinium polyedrum* 图, C. Santa Ana 河的无机颗粒, E. Newport 湾的大生物碎屑。右图直线为 LISST 的测量结果。

3.2 影响胶体聚沉和絮凝的几种因素^[235]

胶体颗粒的表面性质使其在一定条件下, 会发生凝聚和絮凝。其中有下列三种常见会导致胶体聚沉和絮凝的因素:

(1) 外加电解质对溶胶聚沉的影响

电解质对溶胶稳定性的影响具有双重性。当电解质浓度较小时, 有助于胶粒带电形成 ζ 电势, 使粒子之间因同性电的斥力而不易聚结, 此时, 电解质对溶胶起稳定作用。外加电解质需要达到一定浓度方能使溶胶发生明显聚沉。使溶胶发生明显聚沉所需电解质的最低浓度称为“聚沉值”。电解质使溶胶发生聚沉, 主要其作用的是与胶粒带相反电荷的离子, 称为“反离子”。反离子价数越高, 聚沉能力越强, 聚沉值越小。这一规律成为哈迪-叔采 (Hardy-Shulze) 规则。同价反离子的聚沉能力虽然相近, 但依离子的大小不同其聚沉能力也略有不同,

不过比不同价数离子聚沉能力的差别要小得多。对于负溶胶，一价金属离子的聚沉能力可排成下列顺序： Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 。对于正溶胶，一价负离子的聚沉能力可排成下列顺序： Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 I^- 。这种顺序称为“感胶离子序”。与胶粒带有相同电荷的同离子对溶胶的聚沉也略有影响。当反离子相同时，同离子的价数越高，聚沉能力越弱。河口区，由于盐度突然升高， Na^+ 和 Cl^- 等离子浓度突然升高，导致带负电的粘土矿物胶体絮凝作用强烈，故一般会在河口区形成细颗粒的沉积中心。

(2) 溶胶的相互聚沉

将两种电性相反的溶胶混合，能发生相互聚沉的作用。溶胶相互聚沉与电解质促使溶胶聚沉的不同之处在于其要求的浓度条件比较严格。只有其中一种溶胶的总电荷恰能中和另一种溶胶的总电荷量时才能发生完全聚沉，否则只能发生部分聚沉，甚至不聚沉。

(3) 大分子化合物对溶胶稳定性的影响

大分子化合物对溶胶稳定性的影响亦具有两重性。一方面，若在溶胶中加入一定量的某种大分子溶液，可以显著提高溶胶的稳定性，使再加入少量电解质时不致聚沉。这称为大分子化合物对溶胶的“保护作用”。另一方面，加入了少量某种大分子溶液，有时能明显的破坏溶胶的稳定性，或者是使电解质的聚沉值显著减小，称为“敏化作用”；或者是大分子化合物直接导致胶粒聚集而沉降，称为“絮凝过程”。絮凝过程中所得沉淀称为“絮凝物”，促使溶胶发生絮凝的物质称为“絮凝剂”。

3.3 胶体絮凝动力学^[236]

胶体颗粒通过扩散层压缩、表面点位降低、排斥力减小，使综合位能曲线上的能峰降低到必要的程度，或者，产生具有远距离吸引力以及存在粘结架桥物质等条件，均是发生凝聚和絮凝的前提，属于热力学因素。另一方面，要实现凝聚和絮凝，颗粒之间必须发生碰撞，同时存在动力学和动态学方面的条件。絮凝速度包含着这两方面的因素。

水环境中促成颗粒相互碰撞产生絮凝，至少存在三种不同机理：

(1) 异向絮凝：由颗粒的热运动即布朗运动推动下发生碰撞而絮凝。在颗粒粒径均一的体系中，颗粒数目衰减的速度可以用二级速度公式来表示：

$$-\frac{dN}{dt} = k_p N^2$$

或

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = k_p t$$

式中: N ——颗粒数目, 个/cm³;

k_p ——速度常数。

按 Von Smoluchowski 所给出的 k_p 表达式, 可获得絮凝速度公式:

$$-\frac{dN}{dt} = S_p N \frac{4kTN^2}{3\eta} \quad (3-1)$$

式中: α_p ——有效碰撞系数;

K ——波兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K;

η ——绝对粘度, g/(cm·s)。

由此可见, 此时絮凝速度与颗粒数目的平方成比例。在 20°C 水中, k_p 一般约为 2×10^{-12} cm³/s, 当 $\alpha_p=1$ 时, $N=10^6$ 个/cm³ 的浑浊水中, 其半衰期大约为 5×10^5 s 即 6 天。

(2) 同向絮凝: 在水流速度梯度 (G) 的剪切作用下, 颗粒产生不同的速度而发生碰撞和絮凝。这时的絮凝速度为:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{2}{3} \alpha_0 G d^3 N^2 = \frac{4}{\pi} \alpha_0 \phi G V \quad (3-2)$$

其中
$$\phi = \frac{\pi}{6} d^3 N$$

式中: ϕ ——体积浓度, cm³/cm³;

d ——颗粒直径, μ m。

如果颗粒数目仍为 10^6 个/cm³, 而 $d=1 \mu$ m, 则 ϕ 约为 5×10^{-7} cm³/cm³, 设 $\alpha_0=1$ μ m 而 $G=5/s$, 则半衰期约为 3.7 天。

当水中同时存在上述两种絮凝过程时, 絮凝速度将为二者之和, 即:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha_f N \frac{4kTN^2}{3\eta} + \frac{4}{\pi} \alpha_0 \phi GN$$

(3-3)

当颗粒直径 $d > 1 \mu\text{m}$ 时, 异向絮凝可忽略不计, 而当粒径 $d < 1 \mu\text{m}$ 时, 异向絮凝占有重要地位, 若 $d = 1 \mu\text{m}$ 而 $G = 10/\text{s}$, 则两种速度相等。

(3) 差速沉降絮凝: 在重力作用下, 沉降速度不同的颗粒会发生碰撞而絮凝, 如果颗粒的密度和形状相同, 则不同粒径的颗粒沉降速度不同。设溶液中粒径为 d_1 和 d_2 的颗粒数目分别为 N_1, N_2 , 则絮凝速度为:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\alpha_s \pi g (\rho - 1)}{72\eta} (d_1 + d_2)^3 (d_1 - d_2) N_1 N_2$$

(3-4)

式中: g ——重力加速度 cm/s^2 ,

ρ ——颗粒密度, g/cm^3 ,

η ——动力粘度, cm^2/s 。

在絮凝动力学中, 颗粒的粒度起着很重要作用。上述三种絮凝机理在溶液中以哪种为主也取决于其粒径分布状况, 对于粒径为 d_1, d_2 的颗粒, 则三种絮凝的速度常数各为:

$$\text{异向絮凝} \quad k_b = \frac{2kT(d_1 + d_2)^2}{3 d_1 d_2}$$

$$\text{同向絮凝} \quad k_s = \frac{1}{6} (d_1 + d_2)^3 G$$

$$\text{差速絮凝} \quad k_s = \frac{1}{72N} \rho g (d - 1) (d_1 + d_2)^3 (d_1 - d_2)$$

凝聚和絮凝过程决定悬浮沉积物的粒度分布及其迁移沉降行为, 从而也决定着污染物的迁移过程。不过, 由于水体中环境胶体的种类复杂, 形态多变, 过程影响因素多, 采样测定困难, 因而深入研究有较大难度。目前, 对水处理过程中的凝聚和絮凝有较系统地研究, 而对天然水体中的絮凝过程尚缺乏深入的了解。Stumm 根据悬浊液在水相中的絮凝过程与透过颗粒层过滤而除去悬浊物的过程存在着许多相似性, 但又自成体系, 并存在相应的计算公式, 认为这两者都是不同条件下颗粒间的相互作用, 从而提出了统一的方程式, 建立了天然水体各种

不同条件以及地下水渗流和水处理各种有关过程的共同规律。由于天然水体中的絮凝常以同向絮凝为主，由同向絮凝公式 (3-3) 可知，影响絮凝过程的主要参数是有效碰撞系数 (α)、速度梯度 (G)、颗粒体积浓度 (ϕ)。

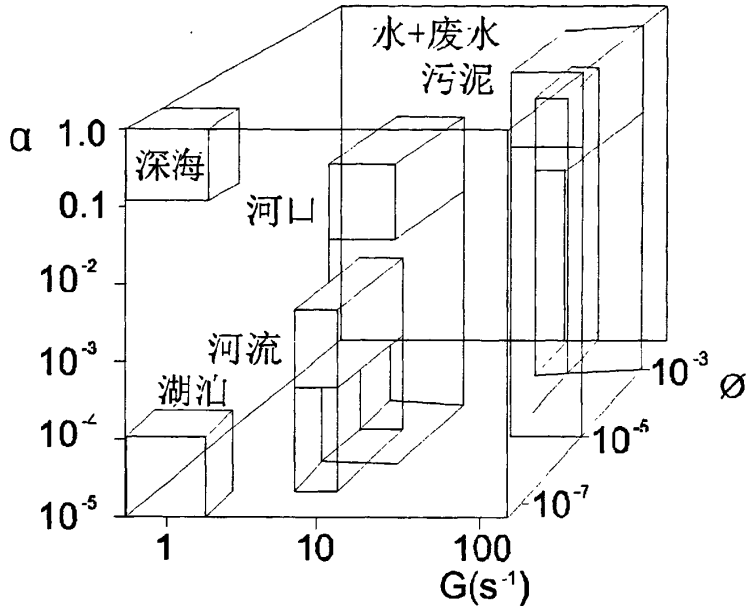


图 3-8 各种水体的絮凝条件

图 3-8 是一个三向坐标图，分别以 α 、 G 、 ϕ 为变数，由此决定出各种不同水体在坐标中的位置，借以说明其絮凝条件。在淡水湖泊或水库中，水体相对平静而扰动少，其速度梯度 (G) 值在 1 左右，悬浮颗粒相应较少， ϕ 在 10^{-7} 左右，由于是淡水含盐量低， α 值也较小，在 10^{-4} – 10^{-5} ，即 1 万至 10 万次碰撞中只有一次可以达到结合絮凝，所以，湖泊中的絮凝在各种水体中处于最不利条件。深海环境在 G 和 ϕ 方面与湖泊相似，但水的含盐量高，使 α 值达到 0.1–10 范围，故絮凝较湖泊容易进行。河流的 G 值达到 10 左右，而颗粒浓度在 10^{-7} – 10^{-6} ，并且由于含盐量高于湖泊， α 值在 10^{-3} 左右，因此，其絮凝条件远超过湖泊。河口地区不但由于海潮回流，含盐量高而 α 值较大，而且颗粒浓度也比一般河流高，因此，在天然水体中，它处于最佳的絮凝环境。在人工强化的水处理条件下可以造成最有利于絮凝的条件，如投加药剂提高 α 值，增强扰动加大 G 值等，对于污水特别是具有较高污泥浓度的污水，具有更显著的絮凝效果。对于所研究的水体，可在此图中找出其适当的位置，确定其絮凝条件。

3.4 海洋环境中胶体絮凝作用的简要模式

3.4.1 河口区

如 3.3 所述，河口区在天然水体中，它处于最佳的絮凝环境。来自河流的淡水在河口区和海洋中咸水交接（图 3-9）^[237]，河口区悬浮颗粒物的浓度最高，大部分来自河流的颗粒物会在河口区沉降下来，其中粗颗粒会因为流速的突然降低而先沉降下来，很多河口会因为这种粗颗粒的沉降，而行成拦门沙，如黄河；细颗粒可以继续向前移动，随着含盐量升高，絮凝作用增强，细颗粒物质也大部分的沉降于河口地区。沉降下来细颗粒物质会在多种海洋动力条件的影响下再悬浮，向近岸海区输送，在输送过程中很大一部分是以胶体的形式存在，絮凝沉降作用仍然起着重要作用。从近岸海域到开放海洋，盐度逐渐升高，来自河流的细颗粒物质含量也越来越低，生物作用贡献的比重越来越大。

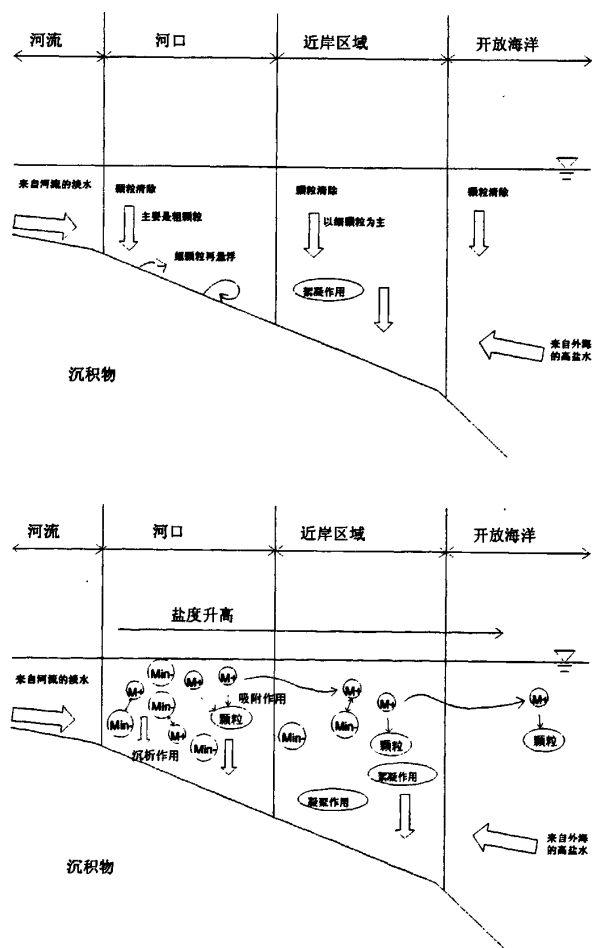


图 3-9 微量元素以及悬浮颗粒物从河口到开放海洋输送的概念简图^[237]

grain size		prevailing transport process (over time)	net horizontal transport direction	inversion of transport direction
Φ				
sand	3	bottom-parallel transport	onshore	
	4			
silt	5	susp. tr.		scarce
	6	depends on time/ location	depends on time/ location	abundant
	7	sinking and advection in water column	offshore	
8	clay			

图3-10 颗粒物传输的综合概念图^[39]。

3.4.2 近岸海区

Huhn K.等^[39] (2007) 综合分析现场观测资料, 得出了与颗粒物粒径紧密相关, 颗粒物传输的时间和空间范围, 方向, 以及底层释放粒子的主导过程的综合概念图(图3-10), 并用模式模拟了上升流区的沉积物传输。如图3-10所示, 粒径 Φ 在3-5时, 主要在底层平行于海岸传输, 且传输的方向几乎是固定的; 粒径 Φ 在6时, 传输过程和方向都是随着时间改变的; 当粒径 Φ 在7-8时, 主要的传输为离岸方向, 水柱中的下沉作用是主要的传输方式(胶体的絮凝机制起重要作用), 且传输方向受各方面因素影响, 是不断变化的。上述不同粒径的不同传输行为, 是在重力沉降(Φ 在3-5时)和胶体絮凝理论(Φ 在7-8时)共同作用下的结果。

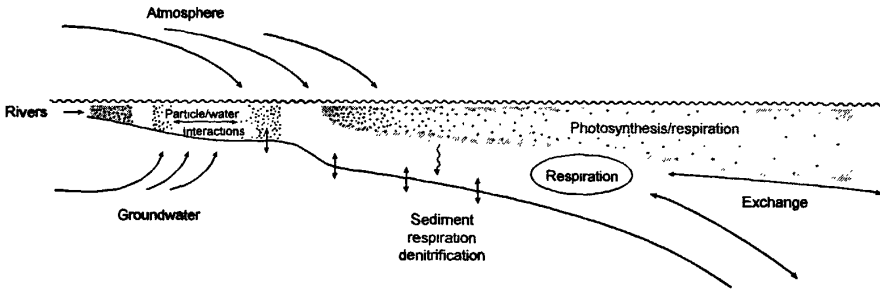


图3-11 近岸系统的主要营养盐循环概念图。其中棕色背影代表了悬浮颗粒物，绿色代表了浮游植物^[34]

近岸系统的营养盐循环和上述过程同时发生（图3-11），故胶体的絮凝理论也对近岸系统的营养盐循环有一定的制约作用^[34]。

3.4.3 大洋

受边缘海环流系统影响，很多地区的河流向海洋的输入物主要集中在近岸陆架，例如中国边缘海。因此离岸距离远的大洋地区，生物作用和沙尘的输入是海水中颗粒物的主要源。生物作用的有机物质约占大洋中悬浮颗粒的85%左右，这些颗粒的胶体部分同样在胶体絮凝机制的制约下发生絮凝沉降作用，通常被海洋学家称为“海洋雪花”^[236]。

3.4.4 中国边缘海泥质区成因

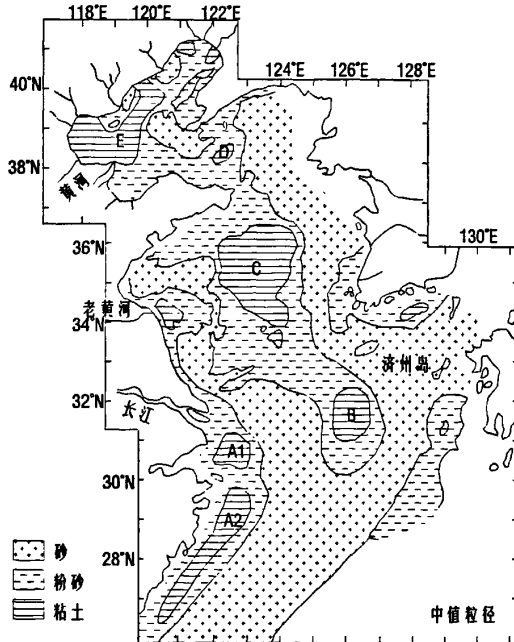


图 3-12 中国东部陆架海底沉积物类型图

注：A1-长江口泥质区；A2-闽浙沿岸泥质区；B-济州岛西南泥质区；C-南黄海中部泥质区；D-北黄海西部泥质区；E-渤海中部泥质区。

中国东部陆架边缘海存在多个细颗粒泥质区，包括济州岛西南泥质区，闽浙沿岸泥质区，南黄海泥质区，北黄海泥质区，和渤海中西部泥质区^[34]。其中济州岛西南泥质区来源于苏北老黄河口的冬春季的再悬浮物质，以及生物碎屑等，在冷涡作用下，产生上升流，发生胶体絮凝沉降形成；闽浙沿岸泥质区主要来源于长江冬季风暴再悬浮的细颗粒物，在潮致上升流的作用下，发生絮凝沉降作用形成；渤海中西部泥质区主要来源于黄河和滦河物质的再悬浮，在水团边界或涡旋处存在上升流，胶体絮凝沉降形成的。南黄海和北黄海泥质区的物源复杂，但也都是上升流的背景下，胶体絮凝作用的结果。

4 渤海和北黄海西部表层沉积物有毒元素的分布、来源，以及生态风险评价

渤海是我国主要的渔场之一，环渤海经济区是我国北方经济最发达的地区和对外开放的重要基地，环渤海经济带是我国“九五”计划和21世纪重要经济增长点。然而，我国渤海污染已经到了相当严重的程度，有专家预言，如果不采取有力措施，10—20年后，渤海将“荒漠化”而变成死海。2001年10月，国务院批复了《渤海碧海行动计划》，《计划》分为近期、中期和远期目标。其日程表分别为2001年至2005年，使海域环境污染得到初步控制，生态破坏的趋势得到初步缓解；2006年至2010年，海域环境质量得到初步改善，生态破坏得到有效控制；2011年至2015年，海域环境质量明显好转，生态系统初步改善。2005年时，《渤海碧海行动计划》的近期目标没有实现。国家海洋局近年来都会组织实施全国海洋环境调查、监测和监视工作，编制《中国海洋环境质量公报》，发现渤海的污染一直比较严重。

渤海污染为什么“久治不愈”呢？陆源污染物排海仍然是造成渤海近岸海域污染严重的主要原因，但海洋沉积物的二次污染也起到了一定作用。目前对渤海沉积物有毒元素污染的研究主要集中于近岸，仅少量工作涉及到渤海中部，且样品均取自上世纪八十年代。八十年代以来，渤海污染程度不断升高，底质污染程度也势必更为严重，有必要对注入渤海的有毒元素在渤海底质中的分布、运移进行全面探讨，对渤海底质的有毒元素污染进行一次整体评价，为我国的渤海污染治理提供基础资料。本部分研究对分布在渤海和北黄海西部的118个表层沉积物有毒元素进行了初步生态环境评价，已成初稿，见下：

摘要

近些年来，随着渤海周围地区的快速经济发展，渤海的污染问题越来越严重。本研究利用 ICP—MS 测试渤海和北黄海西部的 118 个表层沉积物的微量元素铅(Pb)，铜(Cu)，锌(Zn)，铬(Cr)，镉(Cd)，砷(As)，锑(Sb)，钒(V)，钴(Co)，钪(Sc)，和镍(Ni)的含量；利用 ICP—AES 测定相应样品的主量元素铝($Al_2O_3(\%)$)，铁($Fe_2O_3(T)(\%)$)，钙($CaO(\%)$)，锰($MnO(\%)$)，镁($MgO(\%)$)，钛($TiO_2(\%)$)，和含量较高的锶($Sr(ppm)$)；并利用激光粒度仪测试其粒度组成。通过

微量元素和铁的相关性, 微量元素的富集系数(EFs), 主成份分析(PCA)和聚类分析(CA)来区分微量元素的人为源和自然源贡献。最后, 采用了三种不同的方法对研究区进行了有毒元素的生态风险评价。

4.1 引言

河口和近岸海区一直是人类居住和使用海洋资源的焦点区域。近几个世纪来的过度开采, 环境转变, 和污染等导致河口生态环境退化, 生物多样性降低, 致使很多河口和近岸海区处于很高的生态风险中^[24, 26, 33]。因为有毒元素(Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As等)和周围的水环境紧密相关, 而沉积物是这些有毒元素在水环境中的重要载体, 所以沉积物的质量可以反映水生系统的环境^[242]。近岸和河口区域是多种持久性污染物的重要的汇集区域, 这些污染物通常会在有机体和底质沉积物中富集^[28, 27, 25]。因此, 沉积物的地球化学特征可以用来推测沉积物源区的气候和污染源。

渤海是中国北部一个半封闭性的海湾, 通常可以划分为四部分: 渤海湾, 莱州湾, 辽东湾和中部渤海(图4-1)。渤海的平均水深为18m, 仅在靠近渤海海峡北部的区域水深超过60m^[252]。渤海周围有黄河, 海河, 滦河和辽河等多条河流, 这些河流每年向渤海输入了大量的沉积物和污染物^[122](表4-1)。

表 4-1. 2003—2007年环渤海五条主要河流的重金属和砷的排放量(t)
[254-259]

年	黄河		滦河		大沽河		双台子河		永定新河	
	重金属		重金属		重金属		重金属		重金属 砷	
2007	1040	28			38	1				
2006	1199	52	25	2			121	1		
2005	810	35	19	1	36	1	138	16	2	
2004	932	44	10	1			318	8	8	4
2003	200	60	120	10						

黄海和渤海以辽东半岛西南端老铁山和山东半岛蓬莱的连线为界, 黄海和东海以长江口北角启东嘴与朝鲜济州岛西南端连线为界^[239]。黄海中部又以山东半岛最东端——成山角与朝鲜半岛的长山串间的连线为界, 将黄海分为北黄海和南

黄海两部分。黄海水深均小于100m。黄海暖流主要通过渤海海峡的北部流入渤海，而渤海水主要通过渤海海峡南部流入黄海。北黄海西部的中心存在一细颗粒泥质区，和此处的逆时针涡旋对应^[128]。大连工业区是北黄海的重要污染源区。

虽然渤海面积仅占整个中国海区的1.6%，但是排入渤海的污水曾约占全国排海污水总量的36%，固体污染物约占全国排海总量的47%^[180]。大量的重金属以直接排放或者河流输入的方式进入渤海(表4-1)。例如，辽河在2002年向渤海输入了390t重金属^[255]；在2003年，黄河向渤海输入了200t重金属，滦河输入了大约120t重金属^[256]。由于有毒元素本身具有毒性，且通过水环境中的食物链而逐渐富集，故有毒元素污染是重要的环境问题^[241, 244]。研究表明，重金属会显著影响海洋生态系统的结构和功能，以及人类的健康^[243]。渤海的大型底栖群落的生态结构在过去的20年中，已经发生了显著变化^[183]，污染很可能是重要原因之一。

目前虽然已经有一些对渤海和北黄海西部沉积物污染的研究^[182]，但是已有研究主要集中在近岸区域，或者样品的取样时间早于上世纪80年代。从1978年改革开放以来，中国经济高速发展^[31, 32]，然而，各种污染物的排放也急剧增加，致使生态系统受到越来越多的污染破坏^[33]。本部分研究通过测定2006和2007年采的118个渤海和北黄海西部表层样沉积物的多种有毒元素的含量，分析了其有毒元素的可能污染源，并对研究区进行了有毒元素的生态环境风险评价。

4.2 样品和分析方法

4.2.1 样品采集和分布

渤海北部、西部和中部的54个表层沉积物样品于2006年7-8月执行国家海洋局908专项CJ02区块底质调查时，乘辽宁科研1号船，用抓泥斗取得。黄河口区域的26个表层样于2006年11月份，乘中国海洋大学的东方红2号船，用箱式采样器取得。北黄海西部的38个表层样为2007年冬季，乘东方红2号船，用箱式取样器取得。取得的所有表层沉积物样品，立即用塑料样品袋保存于4-6°C的冰柜中，直至到实验室处理。118个表层沉积物样品的站位分布见图4-1，118个样品基本覆盖了大部分的渤海和北黄海西部区域。

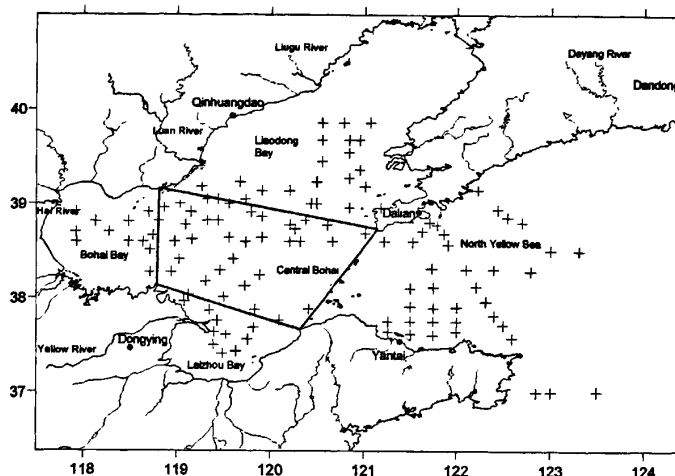


图 4-1 118个表层沉积物的站位分布图

4.2.2 表层沉积物的粒度分析方法

沉积物的粒度组成在中国海洋大学海洋地球科学学院的土工实验室完成。取大约1g样品，加入5ml、5%的 H_2O_2 溶液静置24小时，去除有机质。用超声波振荡器分散30秒后，利用英国Mastersizer公司生产的Mastersizer 2000激光粒度分布测量仪进行粒度分析。测量范围0.02-2000 μm ，分辨率为0.01 Φ ，分析误差 $\pm 2\%$ 。

4.2.3 元素的分析方法

渤海样品在中国海洋大学海底探测与科学教育部重点实验室元素与同位素实验室用ICP-AES(Perkin Elmer Optima, 4300DV)，ICP-MS(Agilent 7500c)进行测试。沉积物样品在105°C烘干，去除贝壳和大的砾石后，用玛瑙研钵进行研磨至 $<180 \mu m$ 。准确称取0.040g样品，加入2ml的 $HF/HNO_3=1/10$ ，然后用美国P E公司生产的微波消解器(Perkin Elmer Multiwave 3000)进行微波消解。微波消解完后，将样品从微波消解罐中移入坩埚，用2%的 HNO_3 清洗三次消解罐，清洗后的溶液也倒入坩埚，将消解罐用2%的 HNO_3 清洗3遍，进行清洗程序。从微波消解罐中移出的样品放在电热板上加热(160°C)，还剩1滴时加纯硝酸3ml，烘干，再加热，至小滴时，加2% HNO_3 一点点，蒸至小滴。冷却。用2% HNO_3 定容到20g。取5g稀释至20g，上ICP-MS测试微量元素(Pb, Cu, Zn, Cr, Cd, As, Sb, V, Co, Sc, Ni)和稀土元素(REE)含量，剩余的15g上ICP-AES测试主量元素($Al_2O_3(\%)$ ， $CaO(\%)$ ， $K_2O(\%)$ ， $Fe_2O_3(T)(\%)$ ， $MgO(\%)$ ， $TiO_2(\%)$ ， $MnO(\%)$ ， $P_2O_5(\%)$ ，Sr(ppm)， $Na_2O(\%)$)含量，每批样品测试空白和平行样，测试国家海洋沉积物标样

GBW07315, 加拿大海洋沉积物标样MESS-2和BCSS-1的回收率为85%-119%。

4.3 结果和讨论

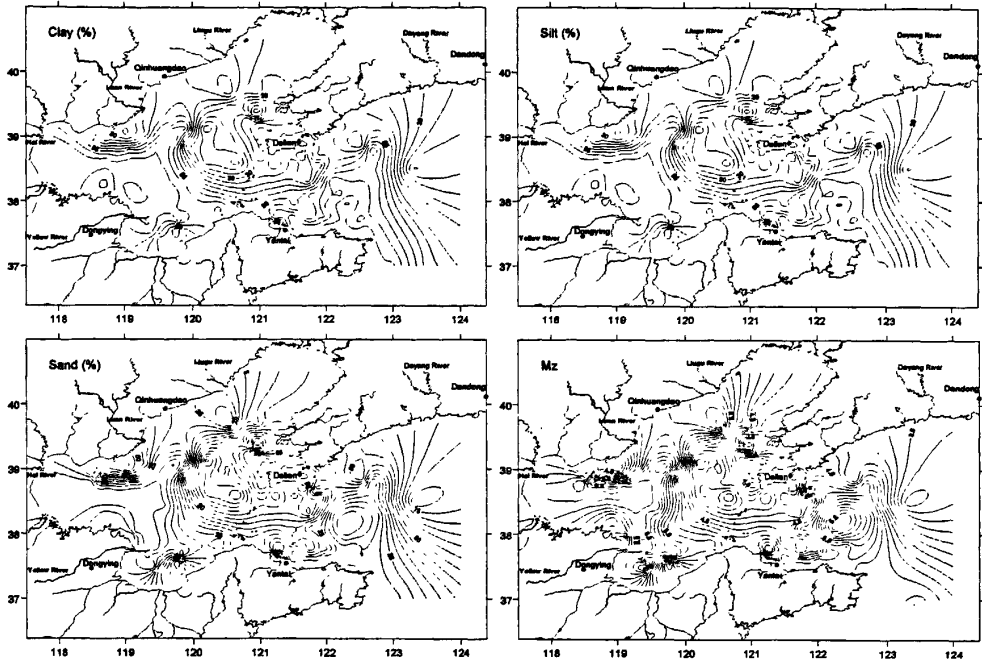


图 4-2 粘土(%), 粉砂(%), 砂(%), 以及中值粒径 (Mz) 的分布

4.3.1 表层沉积物的粒度组成

近海沉积物的粒度是微量元素分布的主要控制因素之一^[246]。通常,粗颗粒主要有石英和长石等矿物组成,也包括一定量的重矿物。存在于粗粒中的微量元素大部分是存在于固态晶格中,通常含量较低,且在环境中的可利用性差。另一方面,细颗粒物,例如粘土矿物和胶体物质,通常具有较大的表面积,富含有机质和Fe/Mn氧化物包膜,对微量元素有强吸附作用,因此,细颗粒物在微量元素从河口到近海的输送和沉降过程中起着重要的作用。同时,沉积物的粒度也是沿岸海区水动力过程和沉积环境的有效指示物,细颗粒沉积物的分布可反映沉积物及其微量元素的物理传输趋势。渤海和北黄海西部表层沉积物的粘土百分含量分布见图4-2。渤海湾,中部渤海西侧,辽东湾西部,和黄河口区域具有相对高的粘土百分含量,砂的百分含量分布和粘土含量的分布呈相反格局。

北黄海西部中心存在一细颗粒泥质区,粘土百分含量高于16%。由于受强烈的海流冲刷作用的影响,接近辽东半岛顶端的区域,沉积物粒度明显变粗,部分区域出现大的砾石。接近山东半岛沿岸的沉积物,比接近辽东半岛区域的细,但

比北黄海中部泥质区粗,可能来源于细的黄河入海物质^[128]。

4.3.2 有毒元素的分布

渤海中 V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb 和 Pb 的平均浓度分别为 77.9, 58.9, 11.6, 29.5, 23.2, 71.3, 11.2, 0.1, 0.9 和 23.2mg/kg(图 4-3)。渤海湾中存在 V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As 和 Sb 的浓度最高值,分别为 121.6, 91.2, 19.1, 49.1, 43.1, 949.7, 25.6 和 1.9 mg/kg; Cd 的最大值在中部渤海,为 0.3 mg/kg; 而 Pb 的最大值在莱州湾,为 35.7 mg/kg。V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As 和 Sb 的最小值均分布在老铁山水道的西南方附近区域,分别为 23.8, 16.8, 2.8, 2.6, 0.8, 8.8, 5.7, 0.0, 0.2 和 14.0mg/kg。

在渤海的四个分区中,渤海湾的V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb和Pb的平均浓度最高,分别为101.5, 74.9, 15.1, 38.7, 32.5, 91.2, 15.6, 0.2, 1.2和24.8 mg/kg; 而V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd和Sb在辽东湾南部的平均值为四分区中最低的, Pb平均值的最小值分布在中部渤海。

渤海湾V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd和Sb的平均值是四区中最高的,可能是受海河和大沽河等河流的输入,以及京津塘经济区的工业,农业,城市活动的排污等因素的影响^[181]。位于渤海湾西北部的京津塘经济区,是中国最大的工业区之一,近些年来,其经济发展迅速,不可避免的对渤海湾的环境造成一定污染。

莱州湾相对较高的有毒元素平均浓度可能主要是受黄河输入污染物的影响^[180]。受物理和化学的共同作用,污染物和沉积物主要沉积在黄河口周围区域,黄河河道在1996年人工从北支改往南支^[121],因此,在1996年改道前后的新老河口区存在两个有毒元素的高值区。黄河口切变锋的存在是黄河入海物质主要沉积在河口区的重要原因^[118],咸水和淡水界面之间盐度剧烈变化,絮凝作用强烈,导致沉积物不能向外海传输。在波浪和潮流的共同作用下,沉积在黄河口区域的沉积物会再悬浮,进而主要在海流携带下,主要以胶体的形势,向莱州湾和渤海湾输送。

辽东湾的污染物可能部分来自于辽河,五里河,以及六股河等河流的输入^[182]。已有研究表明,辽东湾的沉积物已经受到了岸上化工、冶炼和造船等工厂的一定污染。本研究中由于没有采集辽东湾西北近岸海区的表层沉积物,故辽东湾的污染状况可能比本研究报道的更加严重,特别是在西北近岸海区^[182]。

大多数有毒元素的平均浓度在中部渤海是相对较低的,这种分布格局是和离污

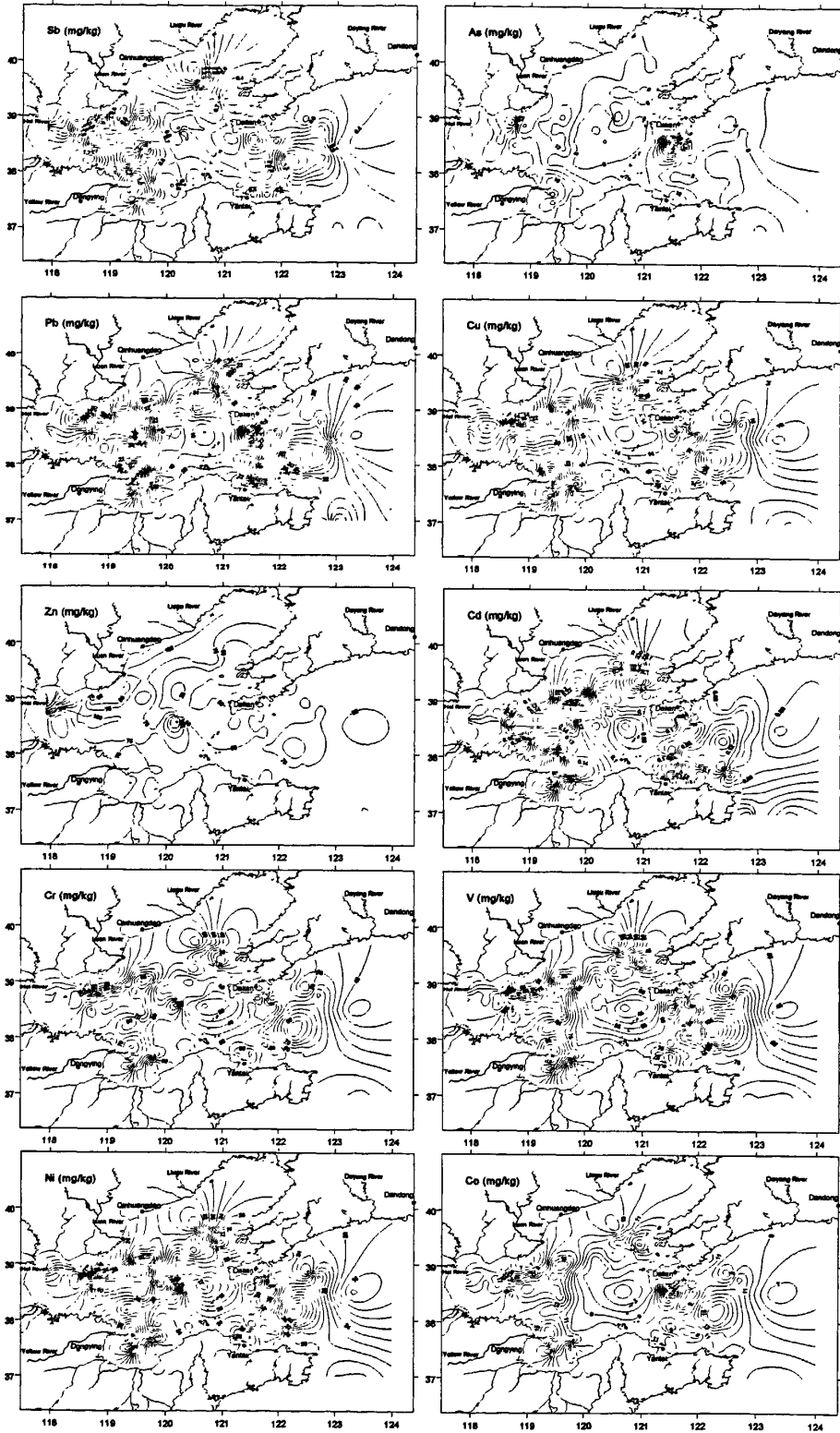


图 4-3 渤海有毒元素浓度分布图

染源距离的远近而引起的污染物浓度变化紧密相关的^[180]。然而，Zn在中部渤海东侧存在一个相对高值区，这个高值区可能是受来自大连工业区污染物的影响。

北黄海西部的靠近大连的海区，As、Pb和Co有较高的浓度（图4-3），这可能是受大连工业区污染物排放造成的。大连附近海区的Sb、Cu和Cd同样具有相对高的浓度。北黄海西部中心的细颗粒泥质区的高Sb、As、Pb、Cu、Zn、Cd、Cr、V、Ni和Co含量主要是受细颗粒吸附作用影响的结果。

4.3.3 多种元素的物源分析

4.3.3.1 和 Fe_2O_3 (%) 的相关性分析

渤海和北黄海西部表层沉积物的主量元素 Al_2O_3 (%) 和 Fe_2O_3 (%) 的分布格局和沉积物的粒度分布格局十分相似。粘土矿物在晶格中含有Al和Fe，Al和Fe主要来源于陆上岩石风化的产物，而渤海和北黄海主量元素 Al_2O_3 (%) 和 Fe_2O_3 (%) 的分布格局和沉积物的粒度分布格局十分相似，这说明研究区的河口和近海大部分区域主要受陆源物质的影响。Sb、As、Pb、Zn、Cd和 Fe_2O_3 (%) 的相关性低于Co、Ni、V、Cr、Cu和 Fe_2O_3 (%) (图4-4)的相关性，表明Sb、As、Pb、Zn和Cd可能更多的来源于人为源^[248]。

4.3.3.2 富集系数(EFs)

区分元素来源于人类活动或者是自然风化是地球化学研究的基本组成部分。富集系数 (Enrichment factors (EFs)) 的计算公式如下：

$$EF = (X/Ti)_{\text{样品}} / (X/Ti)_{\text{地壳}}^{[240]}$$

若EFs值变化不大，说明此元素主要来源于陆源；若EFs值比较分散，说明此元素更多的来源于非陆源。

V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb和Pb的EFs值的结果如图4-5所示。渤海中V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Sb和Pb的EFs值的分布格局和对应元素浓度的分布格局十分相似。在渤海湾的东北部，As和Sb的EFs值高达14.9和10.5，表明这个区域的As和Sb主要来源于人为源，很可能是来源于滦河的输入(表 4-1)。

北黄海西部大连附近海域As、Co、Pb和Sb具有最高的EFs值（图4-5），表明As、Co、Pb和Sb可能较大部分来源于大连工业区人为源的排放。

4.3.3.3 主成份分析

主成份分析(PCA)可用来识别元素的主要物源^[247, 253]。分别对渤海湾、莱州湾、

中部渤海和辽东湾的各元素含量进行PCA分析, 结果分别在表4-2, 表4-3, 表4-4, 表4-5和表4-6中。

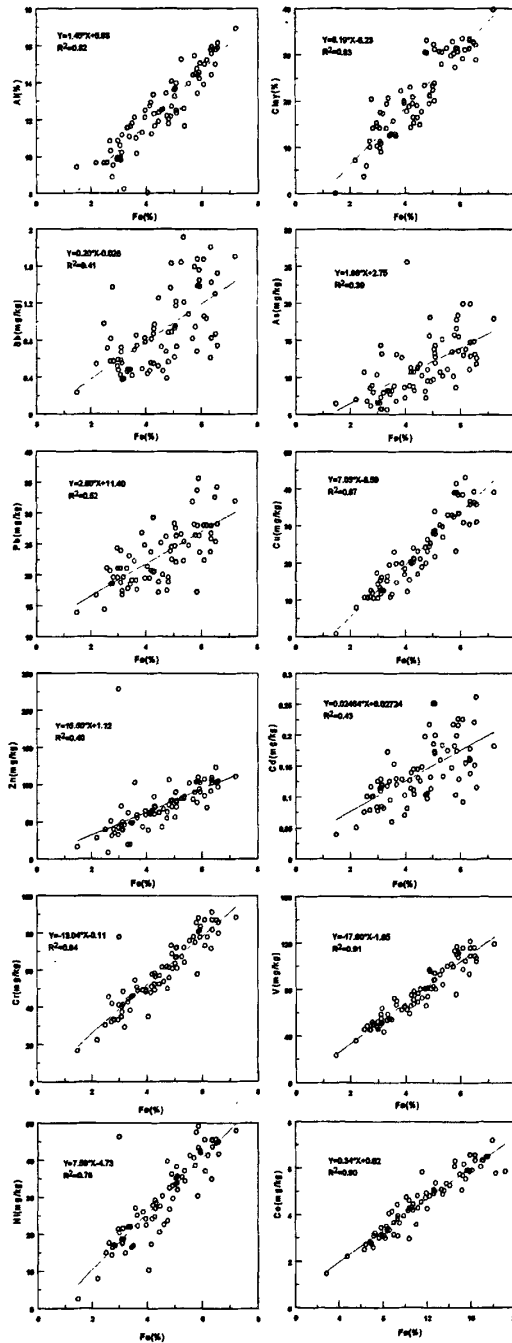


图 4-4 有毒元素, 粘土含量(%)和 Fe_2O_3 (%)的相关性

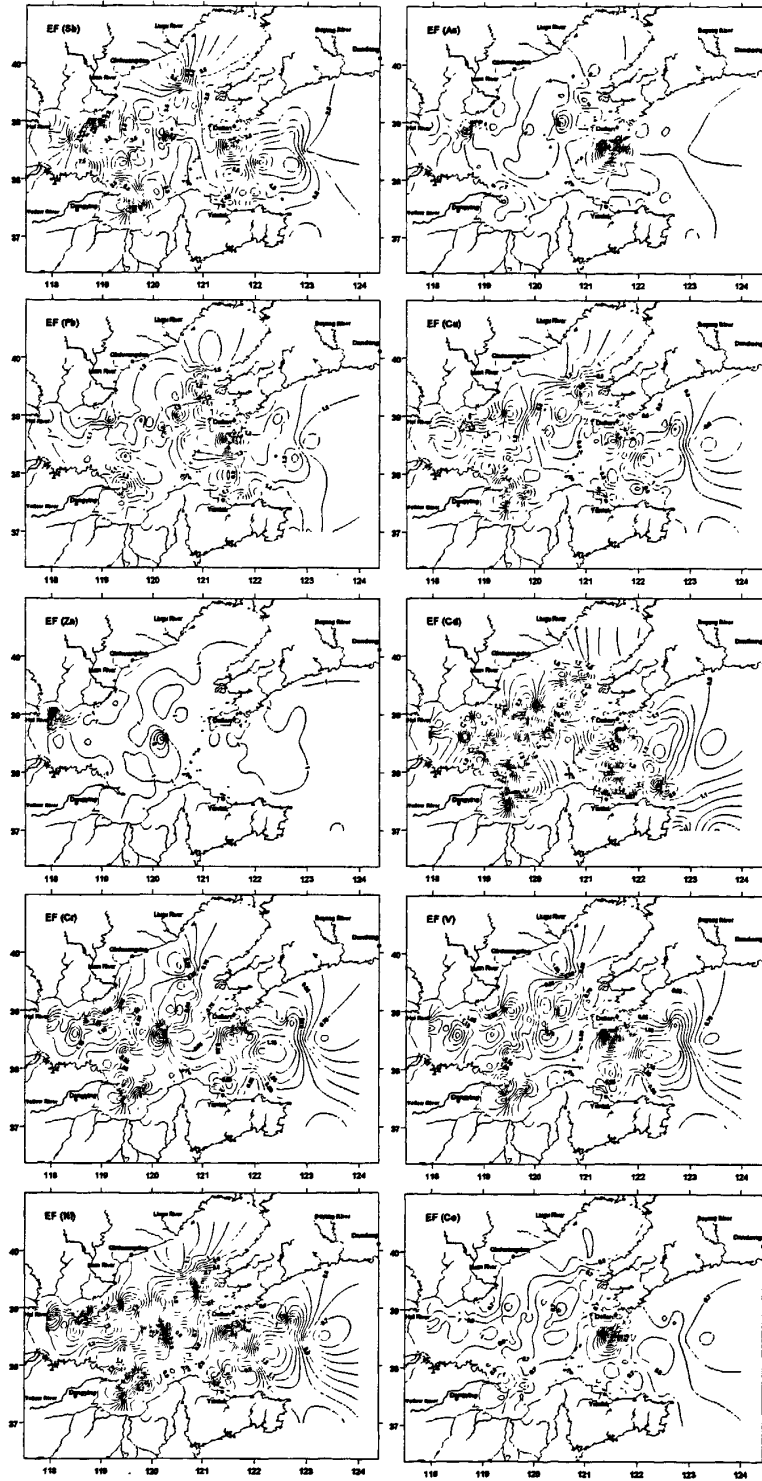


图 4-5 多种有毒元素的富集系数 (EFs) 分布图

表 4-2 渤海湾主成份分析结果

	渤海湾				
	PC1(72.4%)	PC2(14.0%)	PC3(4.3%)	PC4(3.5%)	PC5(2.9%)
V	0.77	0.38	0.02	0.45	0.22
Cr	0.76	0.37	-0.14	0.46	0.18
Co	0.77	0.21	-0.03	0.50	0.31
Ni	0.75	0.30	-0.22	0.47	0.25
Cu	0.85	0.21	-0.18	0.25	0.27
Zn	0.46	0.20	-0.25	0.79	0.15
As	0.02	0.15	0.98	0.04	-0.03
Cd	0.45	0.33	-0.16	0.23	0.77
Sb	0.35	0.83	0.01	0.36	0.21
Pb	0.83	0.19	0.31	0.13	0.35
Al ₂ O ₃	0.86	0.31	-0.28	0.22	0.05
CaO	0.53	0.80	0.20	0.02	0.16
Fe ₂ O ₃	0.86	0.38	-0.06	0.20	0.13
MgO	0.81	0.39	-0.33	0.26	0.08
TiO ₂	0.74	0.52	-0.08	0.12	0.28
MnO	-0.25	-0.10	0.90	-0.32	-0.08

对渤海湾表层沉积物各元素含量进行PCA分析（表4-2），提取了五个主要组分：PC1, PC2, PC3, PC4, 和PC5。五个组分分别占提取的总方差的72.4%, 14%, 4.3%, 3.5%和2.9%。Fe₂O₃(T), Al₂O₃, Pb, MgO, Cu, Ni, Co, Cr, 和V的PC1有很高的正载荷，代表了自然源的贡献，同时，As, Sb, Zn, Cd, CaO和MnO的PC1呈现低正载荷；Sb, Cr, Cd和CaO的PC2具有高载荷值；As和MnO的PC3呈现高的载荷。PC4具有Zn, V, Cr, Co, Ni和Sb的高载荷；PC5具有Cd和Pb的高载荷。

对莱州湾各元素进行主成份分析，提取了四个主要组分(PC1, PC2, PC3, 和PC4)，四个组分分别占提取的总方差的87.4%, 5.0%, 2.5%, 和2.0%（表4-3）。全部元素的PC1载荷都是正的，其中As, Sb, CaO和TiO₂的PC1载荷值较低；Sb和CaO的PC2载荷值较高，Cu, As, Pb和MgO具有中等的PC2载荷值；TiO₂和Fe₂O₃(T)具有高的PC3载荷值，同时，V, Cr, Co, Ni和Cu具有中等的PC3载荷值。As具有高的正PC4载荷值，而V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn和Pb的PC4载荷值中等。

表 4-3 莱州湾主成份分析结果

旋转成分矩阵				
	莱州湾			
	PC1(87.4%)	PC2(5.0%)	PC3(2.5%)	PC4(2.0)
V	0.69	0.37	0.45	0.42
Cr	0.71	0.31	0.49	0.38
Co	0.76	0.35	0.42	0.35
Ni	0.75	0.38	0.42	0.33
Cu	0.78	0.45	0.27	0.32
Zn	0.81	0.35	0.29	0.32
As	0.41	0.48	0.28	0.72
Cd	0.82	0.32	0.35	0.22
Sb	0.35	0.81	0.32	0.24
Pb	0.78	0.42	0.18	0.34
Al ₂ O ₃	0.74	0.44	0.42	0.17
CaO	0.37	0.87	0.12	0.21
Fe ₂ O ₃ (T)	0.73	0.37	0.52	0.25
MgO	0.72	0.46	0.47	0.20
TiO ₂	0.43	0.19	0.85	0.19
MnO	0.80	0.33	0.38	0.10

对中部渤海进行PCA分析，提取了七个组分：PC1, PC2, PC3, PC4, PC5, PC6和PC7。七个组分分别占总方差的70.6%, 7.5%, 6.6%, 4.9%, 3.7%, 2.6%和1.5%（表4-4）。七个组分中的载荷值中，V, Cr, Co, Cu, Al₂O₃, Fe₂O₃(T), MgO和TiO₂的PC1载荷值是对应元素的最高值，PC1很可能代表的是自然源的输入；Zn和Ni的载荷最高值分布在PC2，Cr也具有较高的PC2载荷值0.587；Pb和As的最高载荷值分布在PC3；Cd的最高载荷值分布在PC4，Pb也具有较高的PC4载荷值0.332。Ca, Sb和Mn的最高载荷值分别在PC5, 6和7，As和V具有中等的PC5载荷值，V, Co和Cu具有中等的PC6载荷值，Pb和Cu的PC7载荷值中等。中部渤海的PCA结果表明其有毒元素可能来自于渤海沿岸的多个源。

表 4-4 中部渤海的主成份分析结果

旋转成分矩阵							
	中部渤海						
	PC1(70.6%)	PC2(7.5%)	PC3(6.6%)	PC4(4.9%)	PC5(3.7%)	PC6(2.6%)	PC7(1.5%)
V	0.76	0.21	0.34	0.27	0.21	0.31	0.18
Cr	0.66	0.59	0.29	0.24	0.13	0.19	0.09
Co	0.78	0.27	0.35	0.23	0.20	0.25	0.17
Ni	0.58	0.66	0.28	0.27	0.05	0.20	0.06

Cu	0.75	0.28	0.35	0.23	0.17	0.25	0.24
Zn	0.23	0.96	0.07	-0.01	0.06	0.04	0.07
As	0.46	0.11	0.68	0.19	0.36	0.25	0.14
Cd	0.29	0.08	0.23	0.87	0.17	0.20	0.13
Sb	0.23	0.11	0.17	0.17	0.06	0.93	0.06
Pb	0.43	0.28	0.69	0.33	-0.12	0.20	0.24
Al ₂ O ₃	0.94	0.21	0.20	0.06	0.05	0.04	0.08
CaO	0.25	0.06	0.06	0.12	0.95	0.04	0.01
Fe ₂ O ₃ (T)	0.85	0.21	0.25	0.12	0.26	0.18	0.19
MgO	0.84	0.20	0.19	0.17	0.35	0.16	0.12
TiO ₂	0.82	0.28	0.09	0.31	0.11	0.14	0.16
MnO	0.55	0.15	0.34	0.24	0.03	0.11	0.69

辽东湾的PCA分析结果见表4-5，提取了五个主要组分。PC1的方差贡献为72.7%，代表了自然源的贡献，具有V, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Al₂O₃, Fe₂O₃(T), MgO和TiO₂的最高因子载荷；PC2的方差贡献为8.1%，具有MnO最高的因子载荷，且具有较高的As(0.60)和Pb(0.505)的因子载荷；PC3的方差贡献为6.4%，具有Zn和As的最高因子载荷；PC4的方差贡献为4.4%，具有Sb的最高因子载荷，中等V, Cr, Co, Ni, Cu和Pb的因子载荷；PC5具有最高CaO因子载荷值；PC6的各个元素的因子载荷中，Cd的因子载荷是最高的；Pb具有PC7各个元素的因子载荷中的最高值。

表 4-5 辽东湾的主成份分析结果

旋转成分矩阵

辽东湾

	PC1(72.7%)	PC2(8.1%)	PC3(6.4%)	PC4(4.4%)	PC5(3.1%)	PC6(1.32%)	PC7(1.27%)
V	0.83	0.21	0.33	0.32	0.19	0.09	0.07
Cr	0.86	0.19	0.25	0.27	0.22	0.10	0.06
Co	0.77	0.38	0.32	0.30	0.16	0.06	0.14
Ni	0.83	0.28	0.23	0.28	0.19	0.10	0.19
Cu	0.80	0.31	0.31	0.28	0.11	0.12	0.13
Zn	0.53	0.12	0.78	0.19	-0.10	0.10	0.13
As	0.25	0.60	0.60	0.15	0.35	-0.04	-0.20
Cd	0.78	0.26	0.19	0.04	0.04	0.53	0.01
Sb	0.43	0.06	0.16	0.88	0.05	0.01	0.03
Pb	0.65	0.51	0.20	0.24	0.14	0.01	0.40
Al ₂ O ₃	0.90	0.08	0.26	0.27	-0.06	-0.03	-0.03
CaO	0.20	0.07	0.01	0.04	0.97	0.01	0.02
Fe ₂ O ₃ (T)	0.90	0.24	0.24	0.22	0.08	0.00	0.02
MgO	0.91	0.18	0.18	0.21	0.19	0.05	0.00
TiO ₂	0.94	0.04	0.04	0.05	0.17	0.05	0.00
MnO	0.19	0.96	0.08	0.02	0.01	0.07	0.05

综上所述,四个分区的PCA结果的PC1都具有最高的方差贡献,而PC1代表了自然源,说明陆壳风化的自然源是渤海沉积物的最主要来源。莱州湾PC1的方差贡献为87.4%,是四个分区中最高的,说明自然源对莱州湾沉积物的贡献相对较大,这可能是受黄河入海物质的影响。在四个分区的PC2方差贡献中,渤海湾的PC2方差贡献最大,为14.0%,说明渤海湾的污染可能是四个分区中最严重的。

表 4-6 北黄海西部的主成份分析结果

	旋转成分矩阵				
	北黄海西部				
	PC1(63.5%)	PC2(17.6%)	PC3(7.0%)	PC4(4.9%)	PC5(2.2%)
V	0.99	-0.03	0.02	0.02	0.02
Cr	0.94	-0.30	0.08	0.01	0.05
Co	0.90	0.40	-0.03	-0.01	0.11
Ni	0.97	-0.13	0.09	0.05	0.02
Cu	0.95	-0.12	0.06	-0.11	-0.10
Zn	0.90	-0.28	-0.09	0.08	0.07
As	0.39	0.90	-0.10	0.03	0.12
Cd	0.51	0.13	0.52	-0.66	0.00
Sb	0.84	0.01	-0.21	-0.03	-0.42
Pb	0.80	0.40	-0.19	-0.23	-0.09
Al ₂ O ₃	0.85	-0.39	-0.23	0.06	0.07
CaO	0.19	0.36	0.79	0.43	-0.13
Fe ₂ O ₃ (T)	0.92	0.29	-0.11	0.13	-0.02
MgO	0.92	-0.22	0.02	0.25	-0.06
TiO ₂	0.75	-0.47	0.18	0.01	0.30
MnO	0.27	0.92	-0.14	0.07	0.13

对北黄海西部进行PCA分析,提取了五个主成分PC1, PC2, PC3, PC4和PC5(表4-6)。PC1代表自然源,方差贡献为63.5%; PC2很可能代表了大连工业区的污染源,方差贡献为17.6%,具有高的As, Pb和MnO的因子载荷值; PC3可能代表了黄河物质对北黄海的影响,具有高的CaO和Cd的因子载荷值,方差贡献为7.0%。

4.3.3.4 聚类分析

对渤海湾、莱州湾、中部渤海、辽东湾以及北黄海西部的各种元素分别进行了聚类分析。总体来说,渤海和北黄海西部聚类分析的结果和主成分分析的结果吻合的很好。

4.3.4 生态风险评价

4.3.4.1 和标准沉积物质量阈值的比较

为了对研究区有毒元素进行生态风险评价,将渤海、北黄海西部表层沉积物有毒元素浓度和中国、美国的沉积物质量标准进行了对比研究(表 4-7)。

在美国沉积物质量标准体系中,考虑了低效应值(Effects Range-Low (ERL))和中效应值(Effects Range-Median (ERM))的浓度。若低于 ERL 的浓度值,则生物不利效应很少发现;若高于 ERM 值,则生物不利效应经常被发现^[249]。在中国沉积物质量标准体系中,按照沉积物的污染状况,将沉积物分为三类。一类沉积物基本未受污染;二类沉积物中度污染;三类沉积物污染严重。三类沉积物适合不同的使用功能。

渤海表层沉积物As的最大值为25.6mg/kg,位于渤海湾的东北部,超过了中国一类沉积物的边界值;除了靠近渤海海峡的粗粒沉积物,渤海大部分区域的沉积物中As含量超过了美国沉积物质量标准的ERL值。渤海湾靠近天津港的海区存在Zn含量的最大值950mg/kg,超过了中国三类沉积物的上限,而且高于美国ERM值得三倍。此外,在中部渤海的东部存在锌的高值229mg/kg,超过了中国一类沉积物上限和美国ERL。Cu在黄河口附近区域和渤海湾的细粒沉积物中的含量高,超过了中国一类上限(35mg/kg)和美国ERL(34mg/kg)。渤海湾大部分地区,黄河口附近海域,中部渤海的Ni含量超过了中国二类沉积物标准,辽东湾西部的Ni含量超过了中国一类沉积物标准。除了渤海海峡附近、曹妃甸附近和莱州湾东南侧的粗粒沉积物分布区,渤海大部分海区沉积物的Ni含量均超过了美国的ERL值(21mg/kg)。Cr的分布格局和Ni的分布格局相似,渤海湾、黄河口附近海域和中部渤海区域的Cr浓度均超过了中国一类标准(80mg/kg)和美国ERL(81mg/kg)。

北黄海西部中部泥质区的Cr含量超过了中国一类标准(80mg/kg)和美国ERL。大连附近海域为As含量的高值区,As含量超过了中国一类标准(20mg/kg)和美国ERL(8.2 mg/kg),表明此区域As的污染较严重。从大连沿着辽东半岛海岸向东的附近海区As含量超过了美国ERL(8.2 mg/kg),这可能是受辽东半岛工业污染的影响。北黄海西部的Cd, Pb, Zn, 和Cu含量均低于中国一类标准。

表 4-7 中国和美国的沉积物质量标准

元素(mg/kg)	中国 ^a			美国 ^b	
	I 级	II 级	III 级	ERL	ERM

Cd	0.5	1.5	5.0	1.2	9.6
Pb	60.0	130	250	46.7	218
Zn	150	350	600	150	410
Cu	35	100	200	34	270
Cr	80	150	270	81	370
As	20	65	93	8.2	70
Ni				21	52

^a 中国国家标准(2002) (GB 18668-2002).

^b EPA

4.3.4.2 地累积指数 I_{geo}

采用地累积指数法(I_{geo})^[250]对渤海和北黄海西部的污染状况进行了评价, 地累积指数 (the Index of geoaccumulation (I_{geo})^[250]) 的计算式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right]$$

其中, C_n 是所测元素“n”的浓度, B_n 是所测元素“n”的背景值。因子1.5用来消除由于采用岩石值而引起的可能影响。采用鄢明才等(1997)^[260]发表的华北地块的元素平均值作为本研究区域沉积物的背景值来计算 I_{geo} 。根据 I_{geo} 值, 沉积物质量可以详细分为7级, 见表4-8。

表 4-8 地累积指数 I_{geo} 沉积物质量分类

I_{geo} 值	I_{geo} 级别	沉积物质量
>5	6	超严重污染
4-5	5	严重-超严重污染
3-4	4	严重污染
2-3	3	中等-严重污染
1-2	2	中等污染
0-1	1	未污染-中等污染
<0	0	未污染

每个元素的 I_{geo} 分布和其对应的EF分布趋势相似。整个渤海As的 I_{geo} s的变化范围为0.7-4.0, 大部分区域大于1, 表明渤海受到了相对严重的As污染。渤海大部分区域Sb的 I_{geo} s大于1, 最大值为2.8, 表明渤海受到了一定程度的Sb污染。Zn的 I_{geo} s在渤海湾存在一个3.5的高值点, 说明这个区域受到了Zn的严重污染,

很可能是天津港区域的污染物扩散所致。Zn的Igeos除了天津港附近的高值异常点，大部分区域小于1，说明渤海大部分地区的Zn污染相对较轻或中等污染。

在北黄海西部的大连附近区域，As的Igeos高于3，表明本区域可能严重As污染。在北黄海西部中间泥质区以及靠近烟台的区域，As的Igeos高于1。在北黄海西部的大部分区域，Sb的Igeos高于1，表明这些区域受到了Sb的中等污染。Sb的北黄海西部区域Igeos具有两个相对高值区，一个是中部泥质区，其Igeos高于2；另一个是靠近大连的区域。Pb和Cd的Igeos在大连和烟台附近高于0，可能是受到大连和烟台污染物排放的影响。Zn的Igeos在北黄海西部的大部分区域小于1，说明Zn污染相对较轻或中等污染。

4.3.4.3 Hakanson's (1980)^[245] 评价方法

本部分研究采用Hakanson's (1980)^[245] 评价方法对研究区域进行生态风险评价。将Hakanson's (1980)^[245] 评价方法简要描述如下：

$$C_f^i = \frac{C^i}{C_n^i}$$

$$C_d = \sum_i^n C_f^i$$

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i$$

$$E_{RI} = \sum_i^n E_r^i$$

C^i =浓度；

C_n^i =背景值；

C_f^i =污染因子；

C_d =污染程度；

T_r^i =毒性系数；

E_r^i =潜在生态风险；

RI=研究区的生态风险系数。

采用鄢明才等(1997)^[260]发表的华北地块的元素平均值作为本研究区域沉积物的背景值，计算相应元素的 C_f^i 。

根据单个因子的 C'_f ，可以将单个因子的污染状况划分为四类： $C'_f < 1$ ，低污染因子； $1 \leq C'_f < 3$ ，中等污染因子； $3 \leq C'_f < 6$ ，中高等污染因子； $C'_f \geq 6$ ，非常高的污染因子。

根据 C_d 值的大小，可以将研究区域污染状况分为四类： $C_d < 8$ ，低污染； $8 \leq C_d < 16$ ，中等污染； $16 \leq C_d < 32$ ，中高等污染； $C_d \geq 32$ ，非常高的污染。

根据单个因子的 E'_r 值的大小，可以将单个因子造成的潜在生态风险划分为下列五类： $E'_r < 40$ ，低的潜在生态风险； $40 \leq E'_r < 80$ ，中等潜在生态风险； $80 \leq E'_r < 160$ ，中高等潜在生态风险； $160 \leq E'_r < 320$ ，高等潜在生态风险； $E'_r \geq 320$ ，非常高的潜在生态风险。

根据 RI 值的大小，可以将研究区域所处的生态风险状态划分为以下四类： $RI < 150$ ，低的生态风险； $150 \leq RI < 300$ ，中等生态风险； $300 \leq RI < 600$ ，中高的生态风险； $RI \geq 600$ ，非常高的生态风险。

表 4-9 T'_r 值的计算

物质	S'_i 值	T'_r 值
PCB	40	$40 \cdot BPI / 5$
Hg	40	$40 \cdot 5 / BPI$
Cd	30	$30 \cdot \sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
As	10	10
Pb	5	$5 \cdot \sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
Cu	5	$5 \cdot \sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
Cr	2	$2 \cdot \sqrt{5} / \sqrt{BPI}$
Zn	1	$1 \cdot \sqrt{5} / \sqrt{BPI}$

因为渤海和北黄海具有较高的生产力^[245]，所以取 BPI 值为 6.5 来计算 E_{rs} （表

4-9)。Pb, Cu, Cr和Zn的Ers在研究区内均小于40, 而As和Cd的Ers在大部分研究区内高于40。大连附近海域As的Ers高于160, 表明As对此区域造成高的生态风险。黄河口附近海区和渤海湾As的Ers值高于80, 表明As对这些区域造成了中高生态风险。黄河口附近海区和靠近秦皇岛的渤海中部泥质区小部分的Cd的Ers值高于80, 表明Cd导致这些区域处于高的生态风险中。黄河口附近的Cd可能来源于黄河的输入, 而靠近秦皇岛的泥质区的Cd可能来源于滦河的输入。

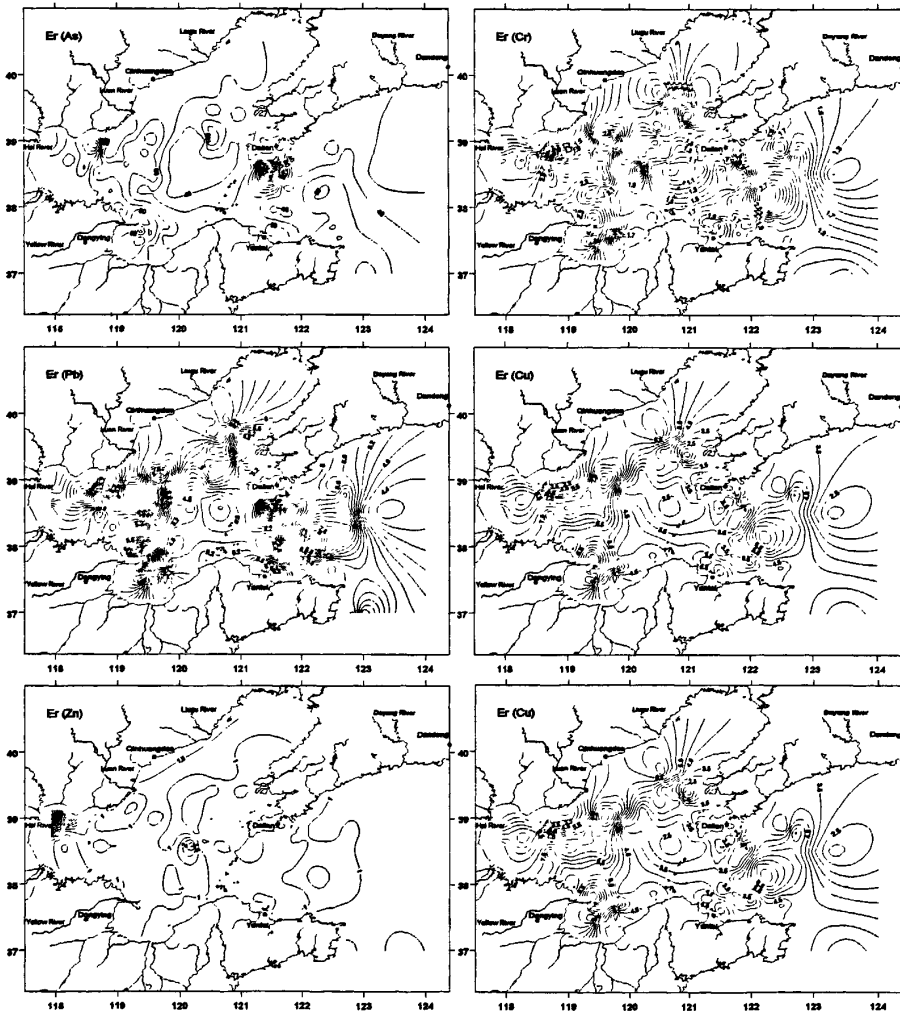


图 4-6 As, Cr, Pb, Cu, Zn, 和Cd的Er分布图

渤海湾大部, 黄河口近海区和辽东湾西南侧的RI值(图4-7)高于150, 表明这些区域处于中等生态风险中。如果考虑PCBs和Hg, RI值将更高, 上述区域将处于中高等生态风险中。

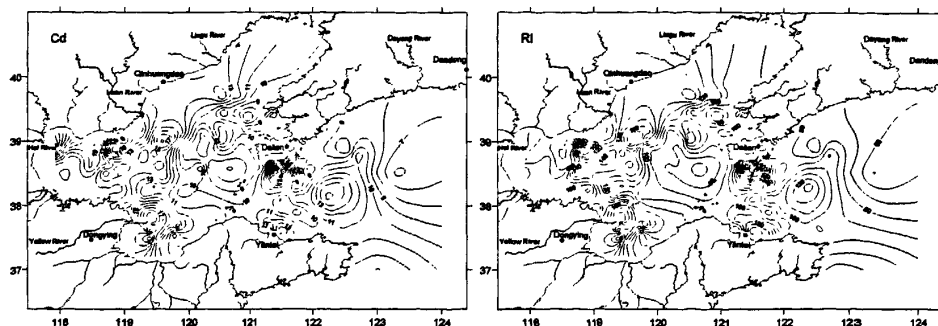


图4-7 Cd和RI.

北黄海西部大连附近海域的RIs（未考虑PCBs和Hg）值高于150，最高可达307.8，表明大连附近海域底质受到了大连工业区的污染，处于中等或高等生态风险中。

4.4 结论

渤海表层沉积物的有毒元素主要来源于河流的输入，大连工业区是北黄海西部的重要污染源。有毒元素的分布反映了沉积物从海岸到近海的输送趋势。因为溶解元素明显受颗粒物的吸附和絮凝沉淀作用影响，而颗粒物在咸水和淡水界面具有明显的絮凝沉积作用，所以黄河口地区具有高的有毒元素含量。通过对有毒元素的富集系数，以及和Fe含量相关性的研究，表明和其它有毒元素相比，人为源对As和Sb的贡献比例可能更大。PCA的研究结果表明自然源仍然是测试元素的主要来源，渤海湾是渤海四个亚分区中污染最严重。将渤海和北黄海西部表层沉积物的有毒元素含量和中国、美国海洋沉积物质量标准进行了比较，并且利用地累积指数 NI_{geo} 和Hakanson评价方法对渤海和北黄海西部的表层沉积物样品进行了生态环境风险评价。As和Cd具有相对高的Ers值，表明As和Cd是导致研究区域具有较高的生态风险的两个主要元素。渤海湾，黄河口和辽东湾的西南部可能均处在中等生态风险中。北黄海西部大连附近海域受大连工业区排污的影响，有毒元素污染相对严重，其中As的污染最严重，此区总体处于中-中高等的生态风险。北黄海中部泥质区的有毒元素具有较高的含量，具有中等生态风险。

5 黄河口 1976 年人工改道对渤海湾沉积作用的影响

大河入海泥沙通量的研究是目前世界海洋地质学的重要研究课题之一。国际地圈生物圈研究计划(IGBP)中的海岸带陆—海交互作用计划(LOICZ)也以此为重要研究内容。大河入海泥沙在多种物理海洋过程(海流和波浪等)以及物理化学过程(絮凝作用等)的共同作用下,搬运,输送,最终沉积在海底。这个大河入海泥沙的“源(Source)”到“汇(Sink)”过程是国际MARGINS计划四大研究内容之一。

黄河以高含沙量而闻名于世,曾经每年入海泥沙量约有10亿t,在世界大河中,仅次于亚马逊河(12亿吨/年),而入海的年均径流量还不及亚马逊河的1%,含沙量之高为世界大河所罕见。中华文明发源于黄河流域的黄土高原,黄河是中华民族公认的母亲河。因此,研究黄河入海泥沙的“源”到“汇”问题,除科学意义外,还有巨大的历史和文化意义^[261]。

1976年以前,黄河河口位置基本上都在三角洲北部^[101-103,261,262]。黄河泥沙入海后,在海流作用下大量的向渤海湾内输送。1976年黄河河口向南移至清水沟口以后,黄河三角洲海岸带的泥沙运移方向和沉积格局发生巨大变化,输往渤海湾的泥沙逐渐减少。渤海湾是渤海的三大内湾之一,濒临河北省的东部和山东省的北部,渤海湾西岸有天津新港和黄骅港等大港口,近年我国在渤海湾北岸也已基本建成了亚洲大港——曹妃甸港,故研究黄河入海泥沙对渤海湾沉积作用的影响对我国的经济建设也具有非常大的指示意义。

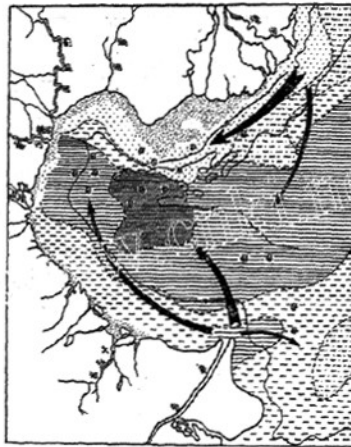


图5-1 渤海湾沉积物类型分布示意图^[62]

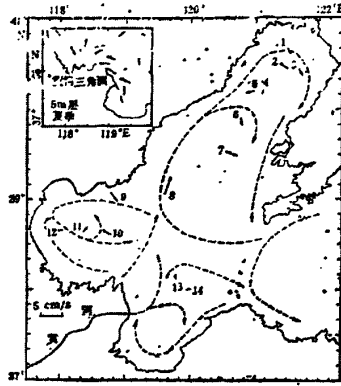


图5-2 渤海石油平台实测垂直平均余流矢量图^[70]

秦蕴珊在1962年^[62]对渤海湾的沉积作用进行了初步探讨,提出了当时渤海湾的沉积格局(图5-1),当时黄河行刁口流路,其入海泥沙大量的迁往渤海湾南岸和渤海中部。赵保仁等(1995)^[70]通过分析实测的海流资料,讨论了渤海环流和潮余流的分布特征及其与沉积物输运之间的关系(图5-2),基本否定了《渤海地质》^[61]中对辽东湾夏季存在逆时针环流的说法。吴德星等(2004)^[61]通过分析渤海沿岸和海峡处4个海洋站35年盐度观测资料,比较1958年8月与2000年8月渤海温盐场结构,发现渤海的盐度场结构发生了根本性变异(图5-30—5-33),主要变异特征是渤海湾及湾口区成为高盐度区,替代了1958年8月呈现的低盐区,盐度最大变幅达以10.0以上;除辽东湾顶区,全渤海盐度高于渤海海峡区对应渤海盐度场的变异,渤海环流结构也发生了变化。渤海环流变化主要表现在以下方面:1958年渤海湾外侧的顺时针流环和莱州湾外侧的逆时针流环已消失,渤海湾逆时针流环位置明显外移;渤海中部顺时针流环的中心位置明显南移,莱州湾内流动方向发生了的转向。渤海环流的变化导致了海峡水体流入和流出量的变化,计算结果表明黄海与渤海的水交换率可能在降低。任美镠^[261](2006)提出黄河入海泥沙1976年以前主要运向西北,1976年以后,则运向南和东南,但没有提及向渤海中部的输运。

渤海湾周围有黄河、滦河和海河等河流注入,现代堆积作用相对强烈。自上世纪70年代以来,特别是1985年以来,在自然(降水等)和人为因素(水库,灌溉和水土保持等)的共同作用下,黄河入海泥沙已明显减少,2000-2005年的平均入海泥沙量仅为1.5亿吨左右^[15]。渤海湾西岸的各大河流(海河等)入海径流量和输沙量自1980年以来,同样也呈现明显减少的趋势^[264]。北部滦河的入海量自

70年代以来,由于大量水利工程的修建,也明显减少^[265]。渤海湾西岸潮间带现代沉积速率自上世纪60年代以来,相应的也明显降低^[189]。

综上所述,研究黄河入海物质的“源”到“汇”的问题具有重要的科学、历史和文化意义的同时,对我国的经济建设也具有重要的指示意义。虽然已有一些这方面的工作,但是近五十年来,黄河由于多次改道,河口位置变换很大;同时,环渤海湾的各条河流的入海泥沙自上世纪80年代以来多呈明显下降趋势;而且渤海的温盐结构和环流结构也发生了显著变化。故对黄河入海物质的“源”到“汇”问题,特别是其对渤海湾沉积作用的影响重新进行深入的探讨是非常有必要的。本文采取“点面结合”的战略。渤海西北部泥质区为细颗粒沉积物的“汇”,是陆源沉积物输送的最终端,选取渤海湾东西分布的三根浅层沉积物柱状岩芯为“点”;以几乎均匀分布在渤海和北黄海西部的118个表层沉积物样品为“面”。通过分析表层样的主量元素含量,提取区分黄河和滦河沉积物主量元素指标,进而通过分析表层样主量元素含量的分布特征而划分黄河物质入海后的输送范围。古人云:“管中窥豹”,“叶落而知秋”,利用²¹⁰Pb测年技术,对柱状岩芯进行百年尺度高分辨率定年,利用ICP-AES测定样品主量元素含量,恢复整个渤海百年尺度在人类活动和自然因素共同作用下沉积作用的变化。

5.1 样品采集与分析方法

5.1.1 样品采集

表层样站位分布如图 5-3,共 118 个,主要分布在渤海和北黄海西部,取样详细描述见 4.2.1。渤海柱状岩芯三个,为 2006 年夏季执行国家 908CJ02 底质调查时重力采样器取得,柱状样站位分布如图 5-4。B18 为上下层位分布较均匀的浅灰色粘土质粉砂,将前 30cm 以 0.6cm 为间距等分为 50 个样品,30-40cm 以 1cm 为间距等分为 10 个样品。A435 和 B178 的分样间隔为 1cm。

5.1.2 分析方法

5.1.2.1 元素含量分析

见 4.2.3。

5.1.2.2 ²¹⁰Pb测年

²¹⁰Pb 具有 22.3a 的半衰期,是百年尺度内测年的一个极好的核素。²³⁸U 衰变系列的中间子体 ²²²Rn 由地表释放进入大气,大部分时间停留在对流层并衰变为

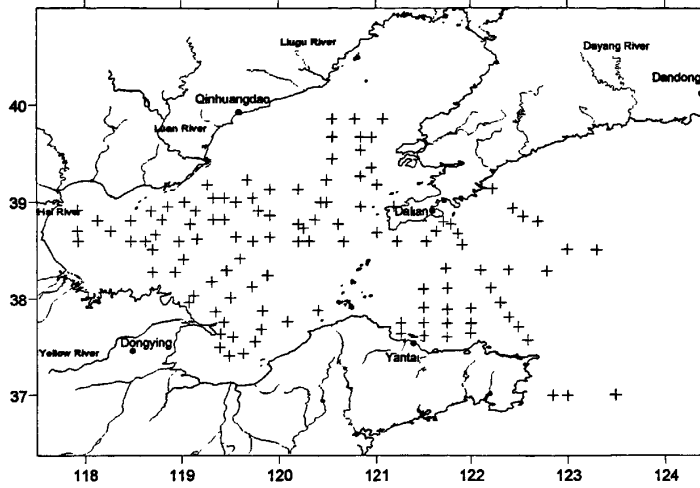


图 5-3 表层样站位分布图

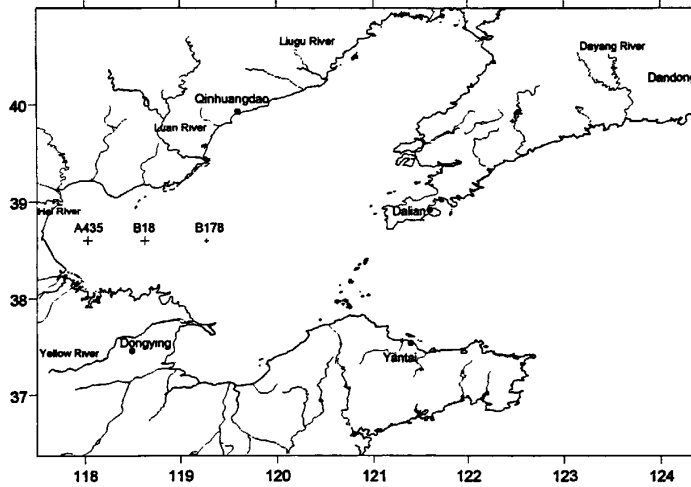


图 5-4 A435, B18 和 B178 柱状岩芯站位分布图

^{210}Pb , ^{210}Pb 再沉降地面, 与土壤中的有机物结合或与海洋或湖泊中的氧化铁、氧化锰一起沉淀为沉积物。通过测定岩芯试样中 ^{210}Pb 的放射性比度, 可以求出岩芯样品的沉积速率并计算不同深度样品的年龄。

柱状样 B18 在中科院南京地理与湖泊研究所开放实验室完成, 分析仪器为美国 EG & G Ortec 公司生产的由高纯锗井型探测器 (Ortec HPGe GWL) 与 Ortec 919 型谱控制器和 IBM 微机构成的 16k 道多道分析器所组成的 γ 谱分析系统。B178 和 A435 的 ^{210}Pb 测年在国土资源部中国地质调查局海洋地质实验检测中心用 α 谱仪测定。

5. 1. 2. 3 粒度分析

见 4.2.2。

5.2 结果与讨论

5.2.1 表层沉积物的粒度组成特征及其指示意义

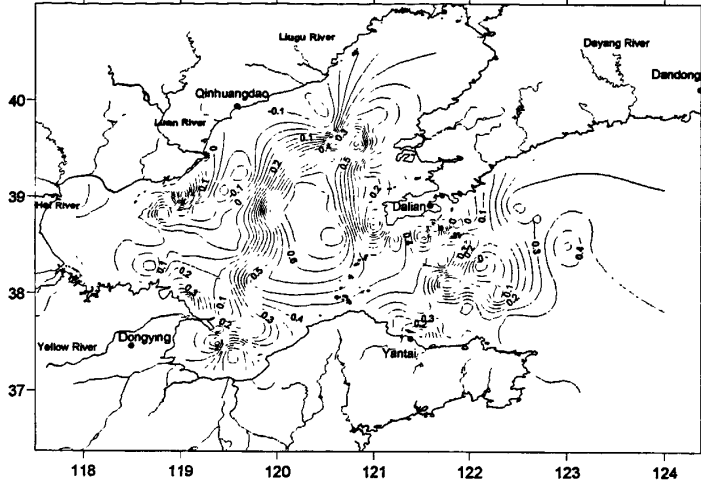


图5-5 沉积物粒度参数偏度SK₁

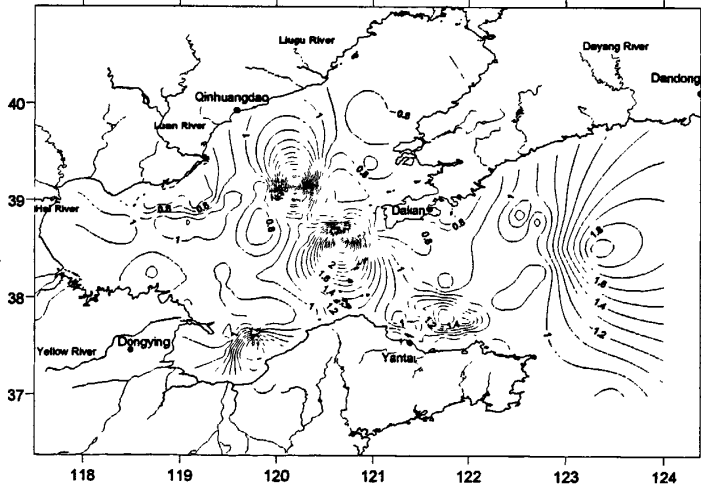


图5-6 沉积物粒度参数峰度K₂

沉积物的粒度组成是沉积环境的有利指示指标，本工作粒度组成的结果和《渤海地质》^[61]的结果基本相同，部分讨论请参考《渤海地质》，粒度组成图见第四章。来自河流的沉积物首先在河口区沉降下来，细颗粒物会在波浪、海流等作用下再悬浮，以悬浮体（胶体）的形式远离近岸向近海输送，最终形成细颗粒沉积中心，故细颗粒泥质区是基本上可以代表海流传输细颗粒物的方向。渤海

中西部泥质区的南部主要是受黄河物质输入的影响,秦蕴珊早在1962^[62]年就对渤海湾的沉积格局进行了初步探讨,认为在海流的作用下,黄河入海物质一部分沿岸向渤海湾输送,一部分向北东方向输送。在两股海流中间,输送黄河的物质相对较少,形成细颗粒泥质区。

北黄海北部靠近渤海海峡区域,粒度较粗,甚至有砾石出现,是由于潮流的来回冲刷所致^[32];中部泥质区是由于逆时针涡旋的作用而形成的,其物源有待进一步研究。南部靠近山东半岛沿岸,粒度比中间泥质区粗,但比北部泥质区细,可能主要为冬季黄河物质输送以及山东半岛北岸侵蚀的结果。

偏度 SK_i 可以用来判别沉积物粒度分布的不对称程度,图5-5为采用Folk和Ward的偏度公式计算得到的偏度 SK_i 。辽东浅滩,渤海海峡北部,曹妃甸地区,老黄河口和莱州湾东南部均为 SK_i 的高值中心,表明这些地区相对以粗的组分为主。辽东浅滩,渤海海峡北部,和曹妃甸地区是强烈的往复潮流冲刷作用的结果;由于黄河改道,老黄河口地区的物质来源明显减少,且因较强的潮流冲刷作用,海底明显侵蚀,细的沉积物被潮流输送到近海,导致剩下的沉积物以粗组分为主。黄河的细粒物质受切变锋和絮凝作用的影响,大部分在河口地区沉降下来,在环流作用下,基本上不能向莱州湾东南部输送,故莱州湾东南部也表现为粗粒组分为主。

峰度是用来衡量粒度频率曲线尖锐程度的参数,图5-6为采用Folk和Ward的偏度公式计算得到的峰度 K_c 。 K_c 在辽东浅滩存在两个明显的高值区,基本上和辽东浅滩的残留沉积区对应^[61]。莱州湾东南部的 K_c 也相对较高。从 SK_i 的结果知道,峰度 K_c 的高值区均为粗粒组分区,故本区的 K_c 的高值区为粗粒物质的峰值尖锐区。

5.2.2 表层沉积物的主量元素组成特征及其指示意义

TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 和 MgO (图5-7—5-10)基本上受粒度控制^[266],和粘土组分的含量(%)明显正相关,基本上反映了陆源碎屑物质的输送格局。 K_2O 图(5-11)也基本上受粒度控制,随着粒度变细而升高,但 K_2O 和粒度的相关性小于 TiO_2 等和粒度的相关性。

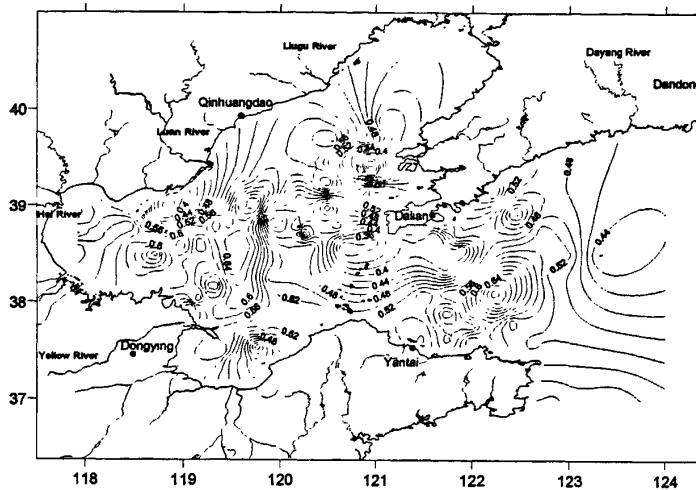


图5-7 渤海和北黄海西部 TiO_2 (%) 的分布图

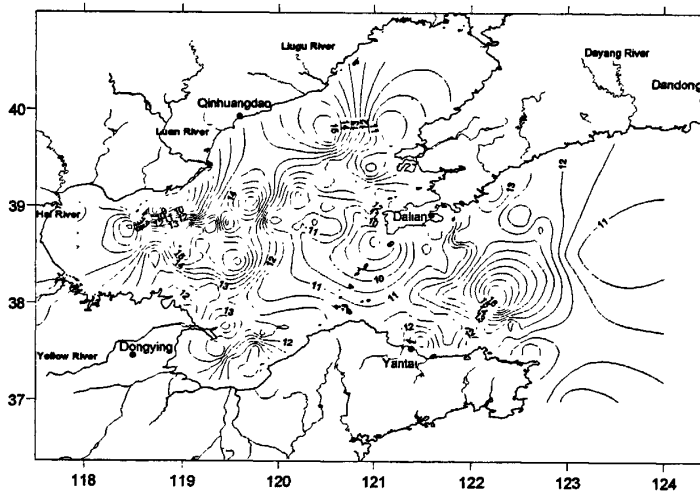


图5-8 渤海和北黄海西部 Al_2O_3 (%) 分布图

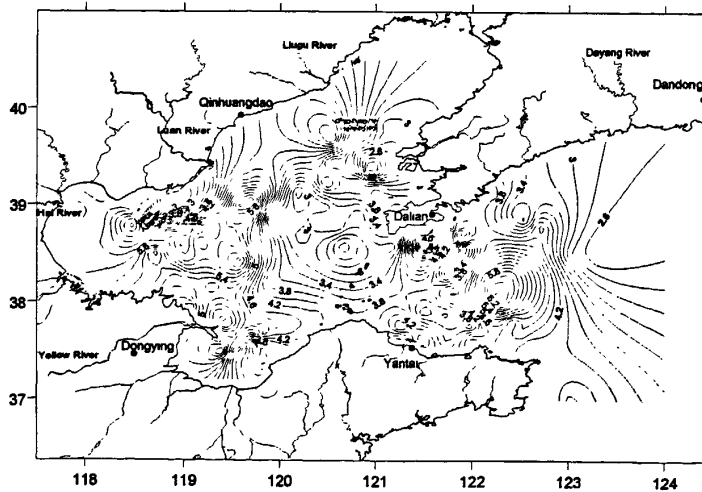


图5-9 渤海和北黄海西部 Fe_2O_3 (%) 分布图

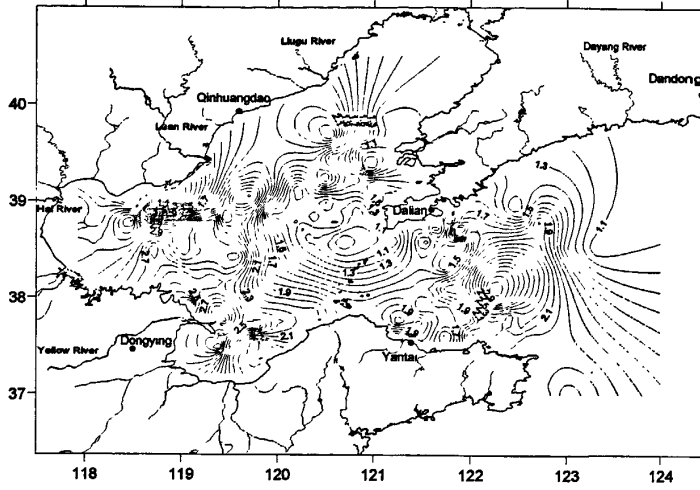


图5-10 渤海和北黄海西部 MgO (%) 分布图

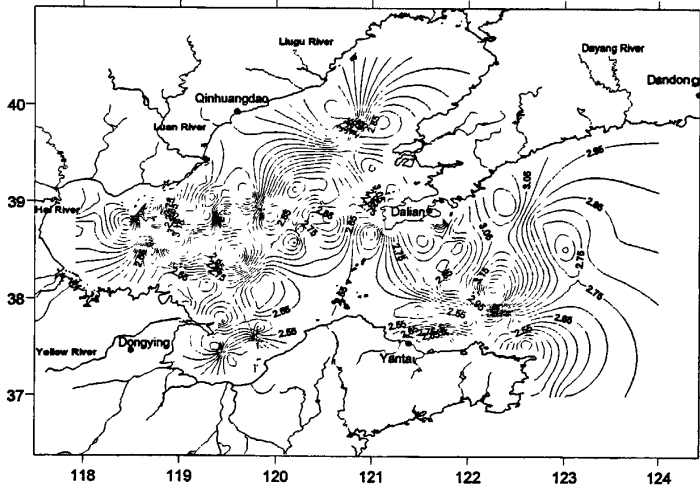


图5-11 渤海和北黄海西部 K_2O (%) 分布图

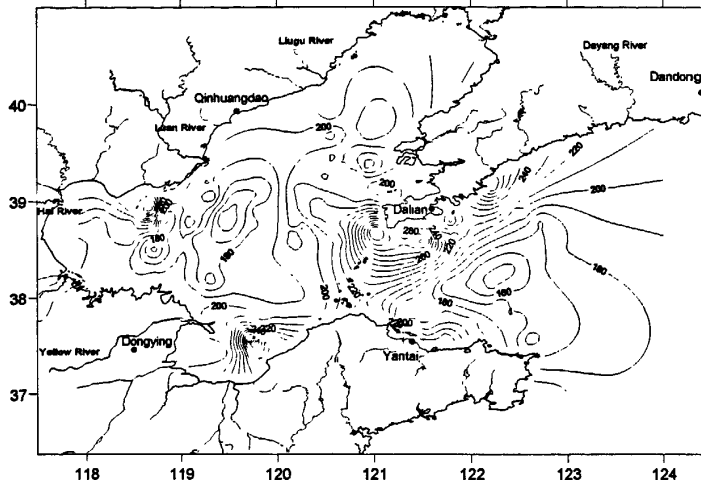


图5-12 渤海和北黄海西部Sr (ppm) 分布图

Sr明显的在粗粒沉积物中富集(图5-12), 这可能是Sr存在于长石等大颗粒矿物中的缘故^[184]。

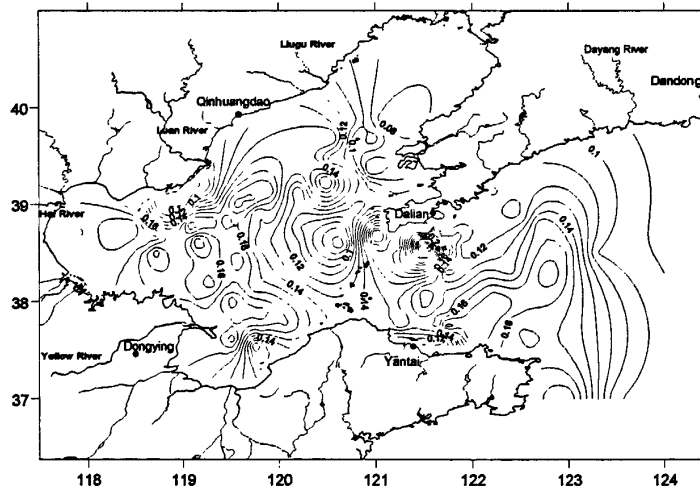


图5-13 渤海和北黄海西部P₂O₅ (%) 分布图

P₂O₅在大连西侧附近海域的含量为全海区最高值(图5-13), 最高可达0.33%, 这可能是受大连工业区排放的污染物影响的结果^[155]。P₂O₅在其它海区基本上受“粒控率”控制, 渤海湾沿岸等海区的高值可能是京津唐工业区排放污染物的结果。

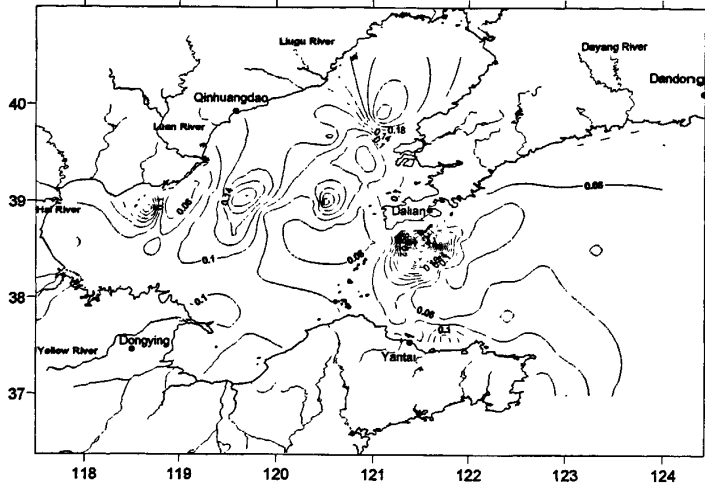


图5-14 渤海和北黄海西部MnO (%) 分布图

MnO (图5-14) 的最大值出现在大连附近海域, 在曹妃甸和辽东湾粗粒沉积物区也出现了小的高值区, 同时在渤海中部泥质区也出现了一个小的高值区, 这可能是因为这些区域氧化作用相对较强, 导致自生锰 ($MnO_2 \cdot nH_2O$) 沉积造成的^[266]。

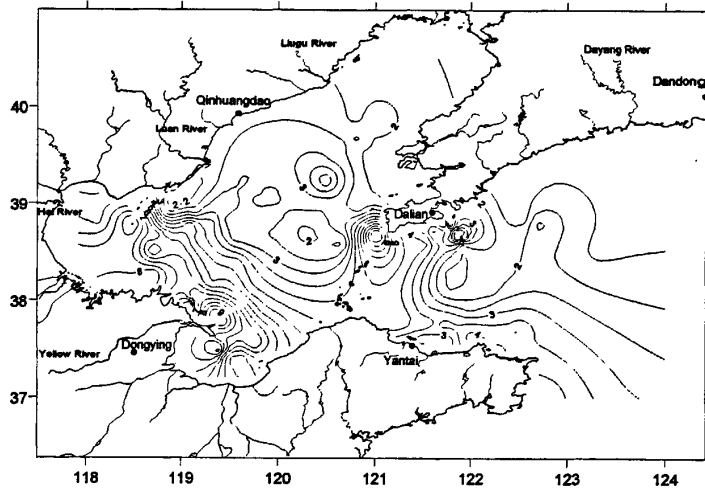


图5-15 渤海和北黄海西部CaO (%) 分布图

杨作升在1985年^[76]对长江、黄河、和珠江入海物质的粘土矿物和主量元素含量进行了比较。认为黄河的入海物质主要来自于黄土高原, CaO的含量高, 是黄河物质的特征指示元素。CaO (图5-15) 在1996年改道前后的两个黄河口附近海域形成了两个高值中心, CaO(%)含量在9%左右, 这两个沉积中心是来自黄河的入海物质受切变峰影响, 絮凝沉积作用强烈, 大部分沉积在河口区的结果。渤海湾

大部分地区的CaO (%) 含量较高, 是黄河物质在海流和波浪的作用下向渤海湾输送的结果。在渤海海峡北侧, 有一个CaO (%) =6.5%的高值区, 是沉积物中的贝壳碎片所致。辽东湾和大连东南侧的小的CaO (%) 高值区, 同样可能是贝壳碎片造成的。沿着山东半岛北侧沿岸, 存在着一条狭小CaO (%) 高值区, 而且此高值区顺着北黄海山东半岛沿岸进入了南黄海, 这是黄河入海物质在渤海-北黄海环流的影响下, 特别是在西北风猛烈的冬季, 向黄海运移的结果^[129, 130]。CaO (%) =3.5%可以作为黄河入海物质扩散范围的有效指示值。

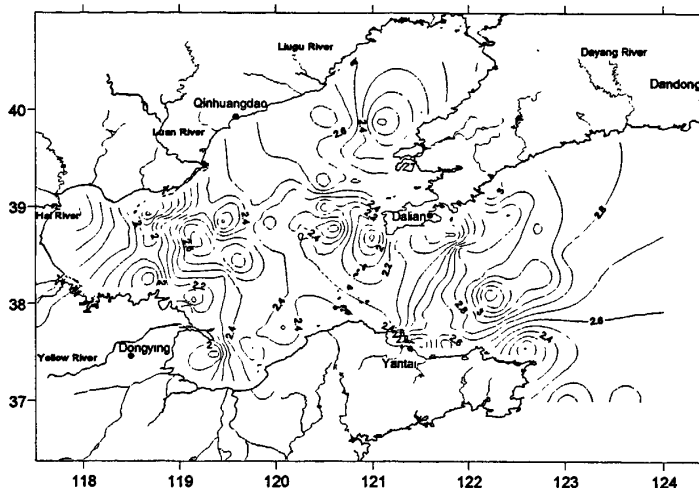


图5-16 渤海和北黄海西部Na₂O (%) 分布图

黄土与全国土壤、中国陆壳、上地壳等相比, 黄土显著贫Na^[267], 而黄河的颗粒沉积物90%以上来自于黄河中游的黄土高原, 故黄河的物质和其它河流物质相比, Na₂O (图5-16) 含量明显低, 这是黄河口附近Na₂O含量明显偏低的原因。从图5.16可以看出, Na₂O也可以作为黄河物质运输的标志之一, 但不如CaO效果好。

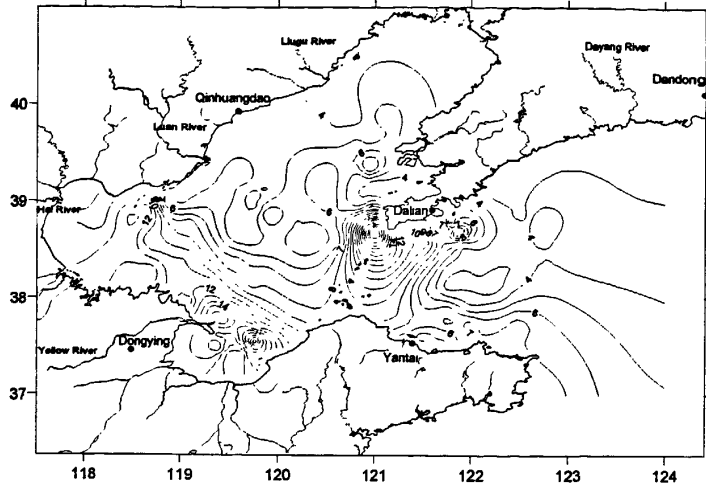


图 5-17 渤海和北黄海西部 CaO/TiO_2 分布图

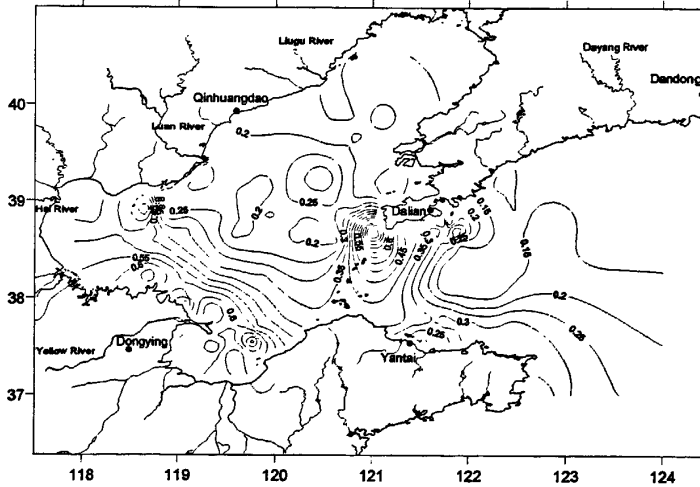


图5-18 渤海和北黄海西部 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分布图

在海洋沉积地球化学中，由于 Al_2O_3 和 TiO_2 的保守性质，常用元素 Al_2O_3 和 TiO_2 来去除粒度效应，图5.17和5.18分为 CaO/TiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值。从图中可以看出， CaO/TiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 也可以很好的示踪黄河物质的输送范围， $\text{CaO}/\text{TiO}_2=6$ 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 基本是黄河物质输送的北部边界。

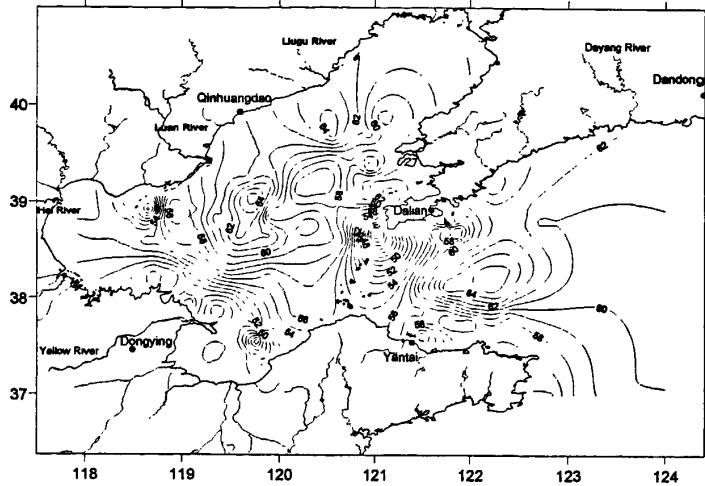


图 5-19 渤海和北黄海西部 CIA 分布

Wedepohl^[268]估算了上地壳的组成,认为石英大约占上地壳 21%,斜长石约占 41%,钾长石约占 21%。因为长石是上地壳中丰度最高的不稳定矿物,所以上地壳的主导风化过程是长石向粘土矿物转化的过程。钙、钠和钾通过风化作用,不断地从长石中分解出来。所以通常用化学风化长数来估算样品的化学风化程度。

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$$

式中 CaO^* 为硅酸盐组分中的 CaO 摩尔含量,但来自硅酸盐中的 CaO 是很难确定的,因为 CaO 也常以碳酸盐(如方解石、白云石等)形式存在于沉积物中,很多学者都采用样品中的总 CaO 含量来计算 CIA,化学风化程度越高, CIA 值越高。黄河的物质来自黄土高原,和渤海北部河流物质相比,化学风化指数相对较低, CIA 可以作为黄河物质扩散的示踪物之一(图 5-19)。

在北黄海西侧,受逆时针涡旋的影响,形成了一个泥质区^[125,127]。从 $CaO(\%)$ 、 $Na_2O(\%)$ 、 CaO/TiO_2 和 CaO/Al_2O_3 值来看,黄河物质对这个泥质区的贡献不是很大。这个泥质区可能很大一部分来自辽东半岛或者南黄海的物质供应。

5.2.3 ²¹⁰Pb 测年结果分析

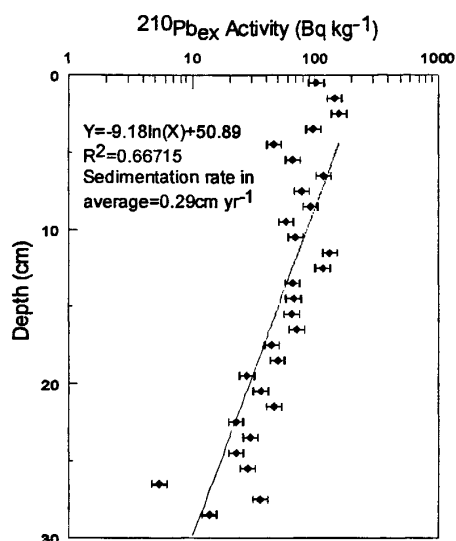


图 5-20 柱状岩芯 B18 的 ^{210}Pb 测年结果

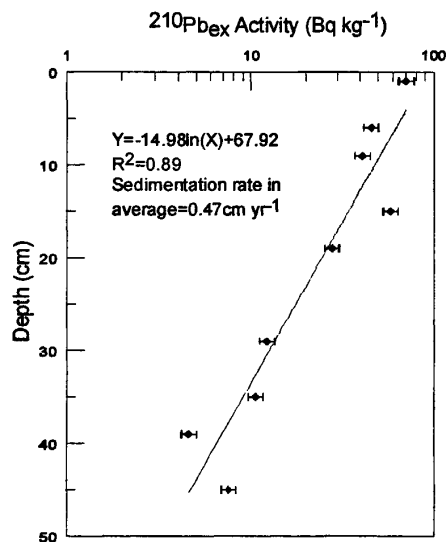


图 5-21 柱状岩芯 B178 的 ^{210}Pb 测年结果

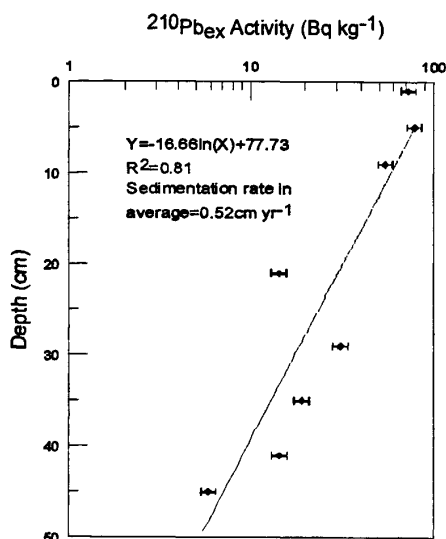


图 5-22 柱状岩芯 A435 的 ^{210}Pb 测年结果

柱状岩芯 B18、B178 和 A435 的 ^{210}Pb 测年结果见图 5-20 和 5-22，平均沉积速率分别为 0.29, 0.47 和 0.52 cm yr^{-1} ，呈现两边沉积速率高，中间沉积速率低的格局。本结果和秦蕴珊 1962 年^[62]的研究结果相符，但秦蕴珊当时没有进行 ^{210}Pb 测年。本格局是受潮流输送黄河物质强弱影响的结果。渤海存在较强的沿黄河口向西落潮流^[118]，且存在沿老黄河口向北北东的海流^[263]，故向两侧输送物质的能力相对较强，导致两侧沉积速率比中间高。此外，黄河 1976 年未改道之前，夏季黄河流量大的时候，河流物质可以直接输送到北北东向较远的地方^[61]，这也是 B178 沉积速率较高的一个原因。

5.2.4 B18 孔粒度组成

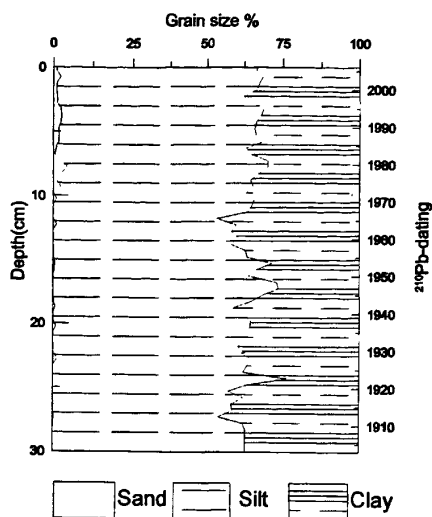


图 5-23 柱状样 B18 粒度组成图

图 5-23 为柱状样 B18 的粒度组成图, B18 的砂含量可以明显地分为两段, 1910-1976 年 (^{210}Pb 年龄), 砂含量低; 1976-2006 年, 砂的含量升高。滦河物质的粒度比黄河的物质粗^[269], 故从 1976 年开始的 B18 的砂含量的增加, 是黄河物质减少的有力证据。

5.2.5 B18 主量元素组成

5.2.5.1 B18、滦河和黄河沉积物主量元素比较

渤海湾的沉积物来自黄河和滦河的输入, 曾经以黄河的输入为主^[62]。B18 处于黄河入海物质和滦河入海物质的混合地带, 为了对 B18 的物源进行识别, 选取了距黄河河口较近的表层沉积物和距滦河口较近的表层沉积物各 5 个(图 5-24), 和 B18 的主量元素组成进行比较讨论。从图 5-25 中可以看出, 黄河物质的 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$ 含量明显高于滦河物质的 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$ 含量, 是因为黄河物质高的 CaO 含量造成的, 使得黄河和滦河的物质在图 5-25 中明显区分开来。B18 在图 5-25 中的位置处于黄河和滦河物质的中间, 充分说明 B18 是黄河和滦河物质混合的产物。

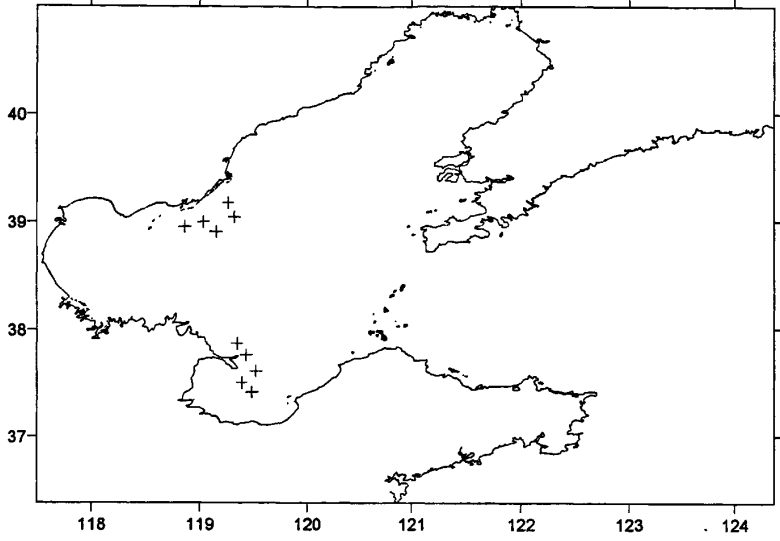


图 5-24 黄河口、滦河口附近表层沉积物的站位分布图

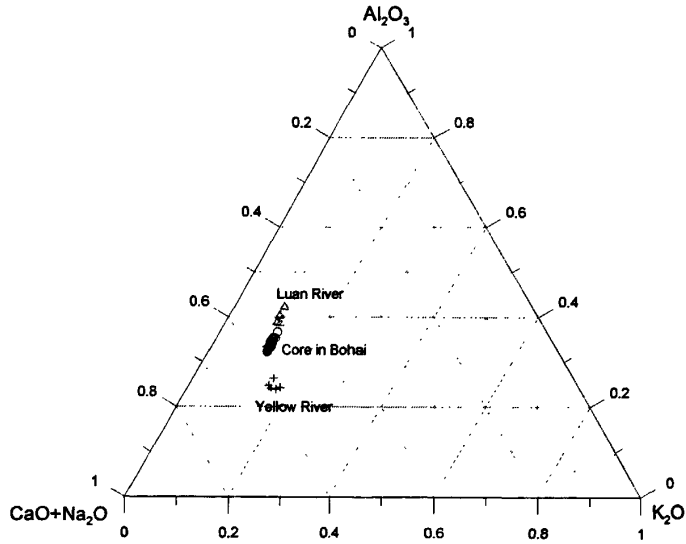


图 5-25 黄河口、滦河口附近表层沉积物和 B18 的 Al_2O_3 - $(CaO+Na_2O)$ - K_2O 三角图

5.2.5.2 B18 百年尺度主量元素变化的指示意义

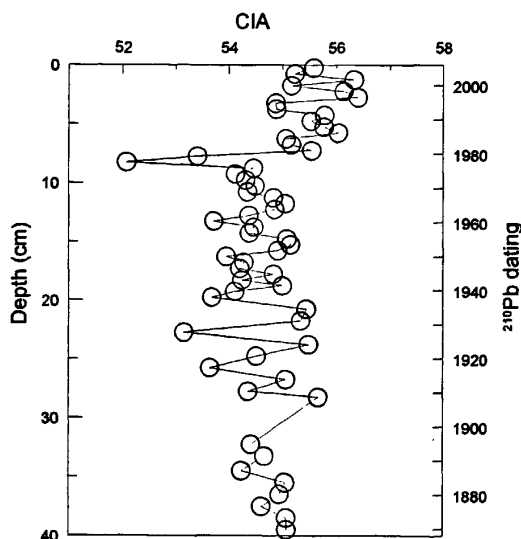


图 5-26 柱状岩芯 B18 的 CIA 垂向剖面图

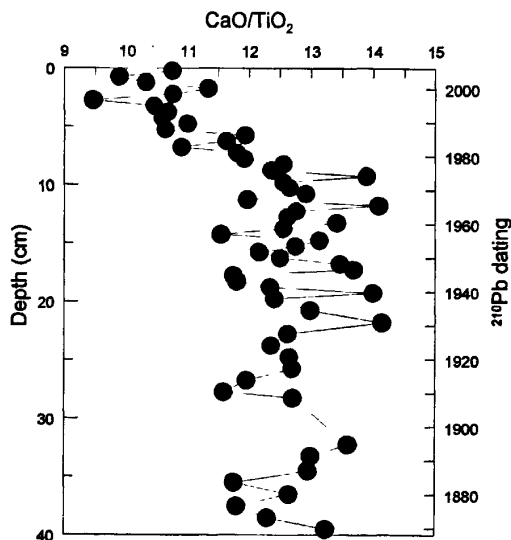


图 5-27 柱状岩芯 B18 的 CaO/TiO_2 垂向剖面图

从图 5-26 和 5-27 中可以看出, B18 的 CIA 指数和比值 CaO/TiO_2 从 1880 年以来, 可以明显地分为两段: 1880-1976 年: B18 的 CIA 指数和比值 CaO/TiO_2 相对稳定, 平均值分别为 54.5 和 12.8, 说明 B18 在这段时间沉积环境和物源相对稳定; 从 1976 开始, B18 的比值 CaO/TiO_2 突然降低, B18 的 CIA 指数突然升高, 结合黄河和滦河物质主量元素的特征, 说明黄河对 B18 的贡献明显减少。

因为细颗粒物是沉积物运输的终端, 它的变化具有区域代表性, 所以黄河向 B18 输送物质的减少说明黄河向渤海湾输送物质的减少。

黄河向渤海湾输送物质从1976年开始明显的减少可能主要是由下面三个因素造成的:

1. 黄河1976年人工改道,使得入海口位置明显南移,夏季直接输入到渤海湾的物质减少。见图5-28^[121]。

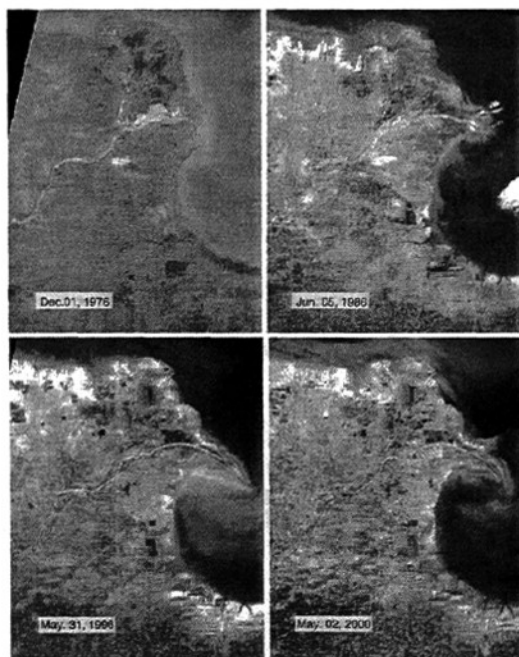


图5-28 黄河口1976、1986、1996和2000年的遥感图片^[121]

2. 黄河入海物质的减少(图5-29)^[16]。在自然(降水)和人类活动(建坝和水土保持等)的共同作用下,黄河的入海物质从70年代来明显减少^[16]。

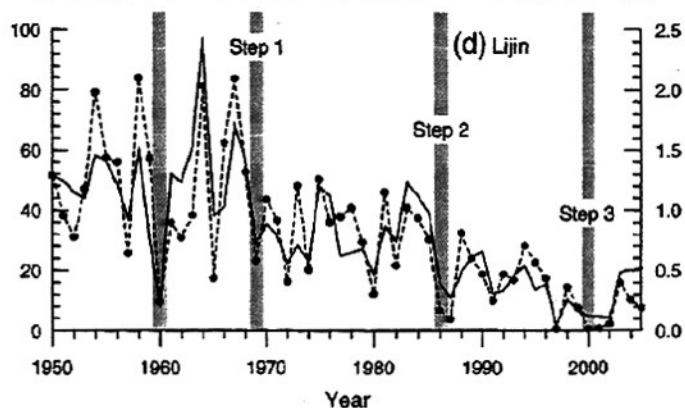


图5-29 黄河利津站1950-2003年的年径流量和输沙量(图中直线代表径流量,黑点代表输沙量)^[16]

3. 渤海湾口的盐度场和环流结构明显发生了变化(图 5-30—5-33)^[263], 盐度明显升高, 顺时针环流消失, 因受胶体絮凝的影响, 故黄河向渤海湾输送的物质也明显减少。

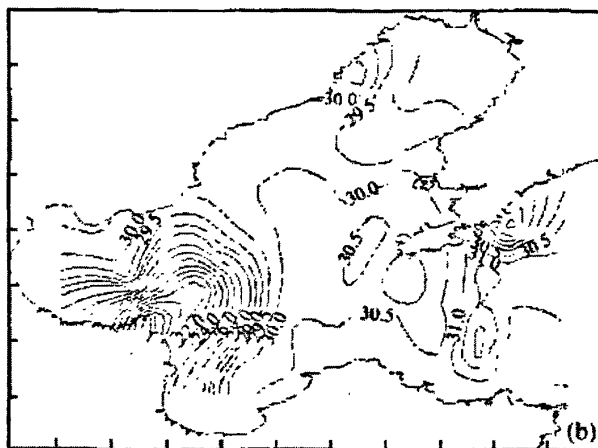


图 5-30 1958 年 8 月航次渤海表层盐度分布图^[263]

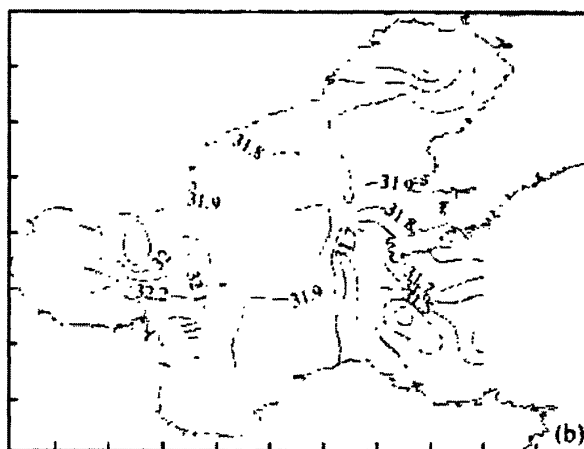


图 5-31 2000 年 8 月航次渤海表层盐度分布图^[263]

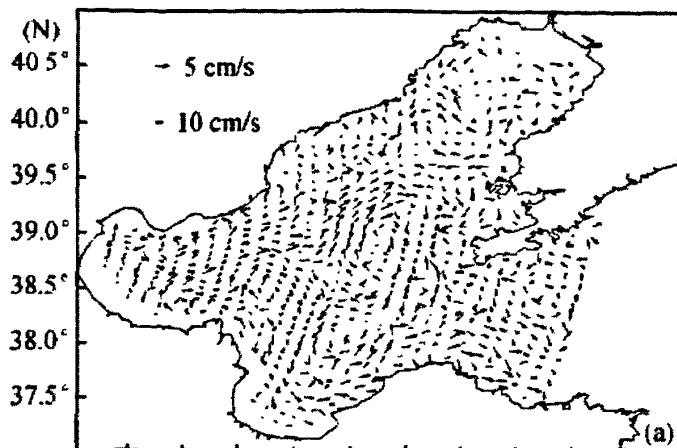


图 5-32 渤海 1958 年 2m 层夏季环流分布^[263]

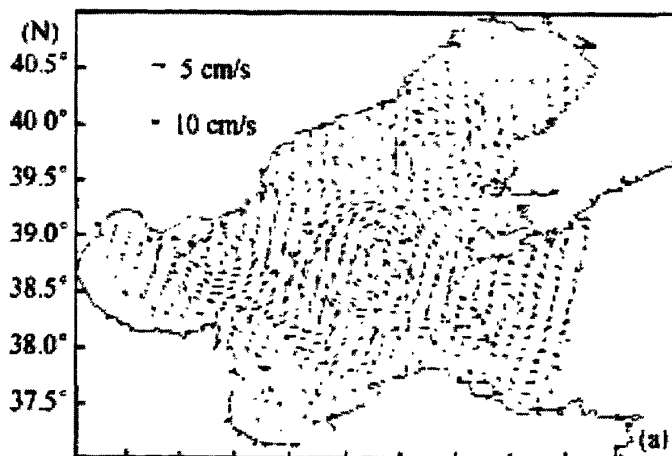


图 5-33 渤海 1958 年 2m 层夏季环流分布^[263]

5.3 小结

CaO/TiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是黄河入海物质在渤海扩散范围的有效指标, $\text{CaO}/\text{TiO}_2=6$ 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 可以作为黄河入海物质在渤海扩散范围的边界值。黄河入海物质由于受絮凝沉积作用影响, 在河口区形成两个细沉积中心; 河口区的物质再悬浮, 在潮流的作用下向渤海湾输送; 且黄河入海物质在冬季风的作用下向东输送, 细颗粒物可以转过山东半岛东端, 进入南黄海。 CaO/TiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值表明, 黄河物质对北黄海中部泥质区的贡献较小。从三根柱子的 ^{210}Pb 测年结果证实, 黄河物质向西部渤海湾的输送和向北北东方向的输送强度高

于向西北方向输送。B18 为黄河和滦河物质混合的产物。B18 的粒度、 CaO/TiO_2 和 CIA 大约从 1976 年 (^{210}Pb 年龄) 发生明显变化, 表明黄河向渤海湾输入的物质从 1976 年以来明显减少, 是由于黄河 1976 年人工改道和 70 年代以来入海泥沙的减少, 以及渤海盐度场和环流结构改变共同作用造成的。

6 渤海和北黄海西部表层沉积物的稀土元素地球化学特征

渤海大部分海底都由来自黄河、海河、辽河和双台子河等河流的现代沉积物覆盖, 仅在辽东浅滩、渤海海峡, 以及曹妃甸等地区, 受海水温度和盐度等多种物理化学条件的影响, 沉积物物源贫乏, 且存在强烈的往复潮流作用, 而存在一些粗粒的古老沉积物, 很可能是渤海周围陆上出露的前寒武纪基底侵蚀的产物^[61]。古老基岩海岸的侵蚀也是沉积物的重要物源之一, 陈丽蓉等^[270]对渤海的矿物组合进行了系统研究, 得出粗粒沉积物主要来源于古老的变质岩的结论。本部分研究通过分析渤海和北黄海西部表层沉积物的稀土元素组成, 探讨其陆源区分布。

6.1 样品采集和分析

请见第4章。

6.2 结果和讨论

在稀土元素(REE)地球化学研究中, 为了直观表示稀土元素的含量和分馏特征, 常采用样品测量值与页岩或球粒陨石标准样品中对应元素比值, 通过数值法(如La/Lu比、轻稀土/重稀土比)和图解法来反映稀土元素的富集与亏损。球粒陨石的稀土元素丰度代表地球原始组成的REE含量, 多用于火成岩的研究, 而页岩稀土元素含量(如北美页岩组合样NASC、后太古宙页岩PAAS)则反映上地壳的REE平均丰度, 故常采用NASC或PAAS标准讨论沉积物或沉积岩的REE配分型式。图解法是以从La到Lu的原子序数为横坐标, 以所测样品REE含量与北美页岩或球粒陨石对应元素的比值为纵坐标进行投影, 其中纵坐标的刻度以对数值或几何值标定, 这种图解被称为REE的分布型式或分配模式(REE pattern), 而数据处理过程称之为稀土元素REE的标准化或归一化(normalization)。

图6-10和图6-11分别为d(0.5)最小的五个样品(A352, A25, B85, A467和A1)和最大的五个样品(744, 841, 374, 306和530)的后太古宙页岩标准化REE配分模式图。粗样品和细样品均呈现轻稀土富集的模式, 细粒级中比粗粒级更富集轻稀土。细粒级样品的Eu明显亏损, 而粗粒级样品的Eu明显富集。

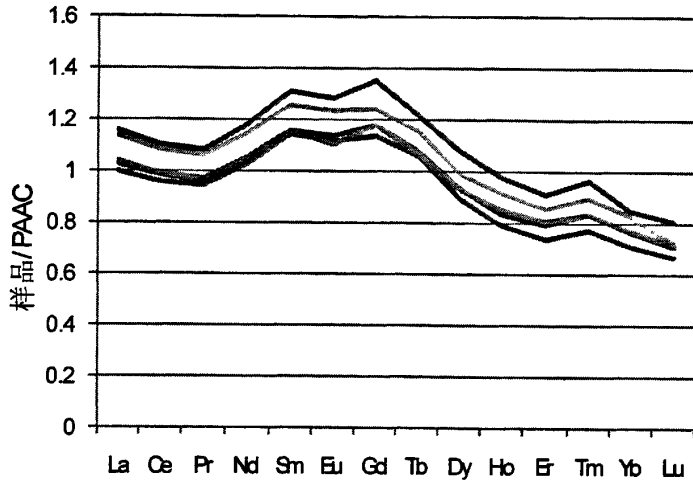


图6-10 d(0.5)最小的五个样品 (A352, A25, B85, A467和A1) 的页岩标准化REE
配分模式

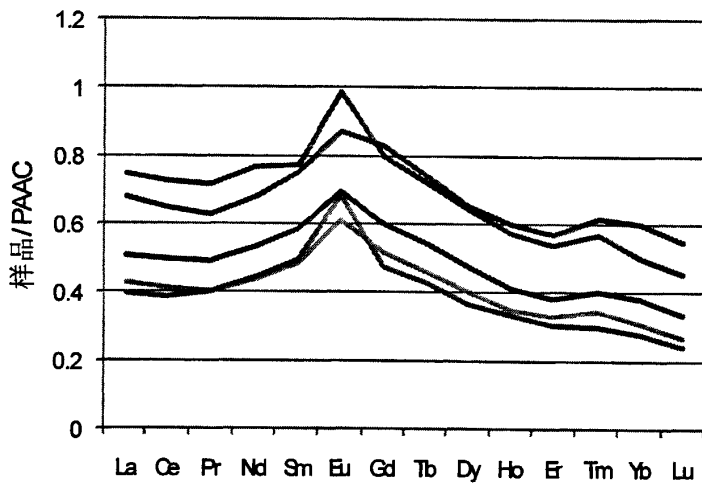


图6-11 d(0.5)最大的五个样品 (744, 841, 374, 306和530) 的页岩标准化REE
配分模式

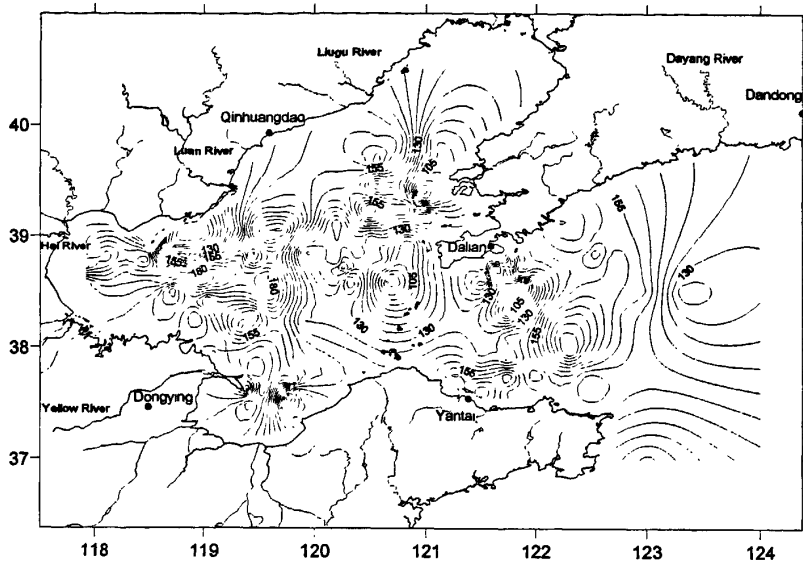


图 6-1 Σ HREE 的分布图

渤海表层沉积物的单个稀土元素含量和 Σ REE, Σ HREE 和 Σ LREE 受粘土矿物吸附作用的影响,基本受粒度控制^[44] (图 6-1—6-3)。

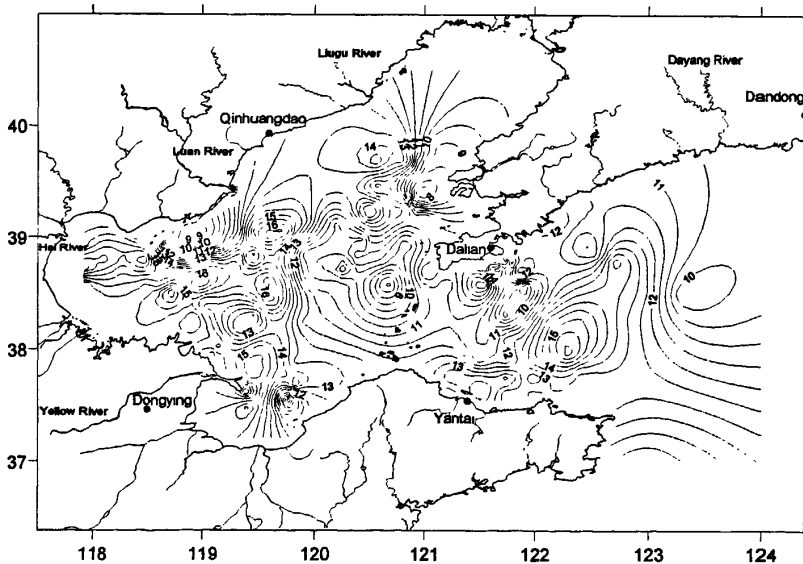


图 6-2 Σ HREE 的分布图

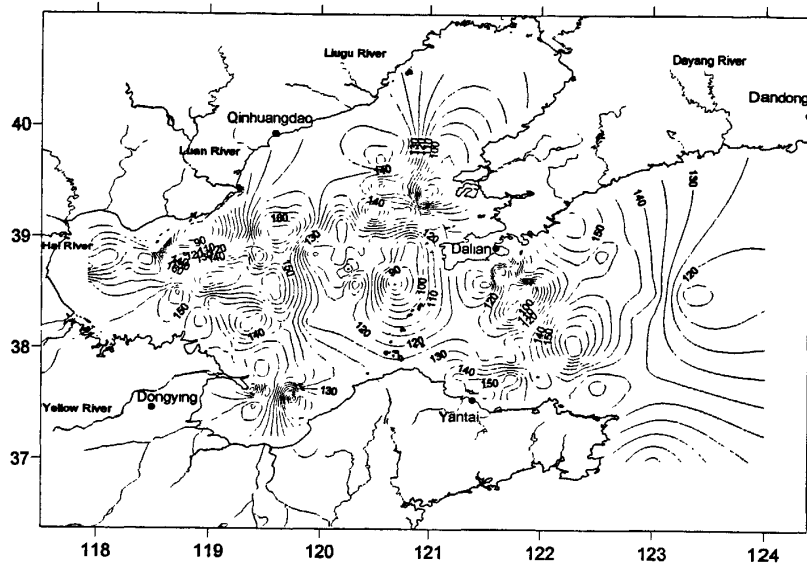


图 6-3 Σ LREE 的分布图

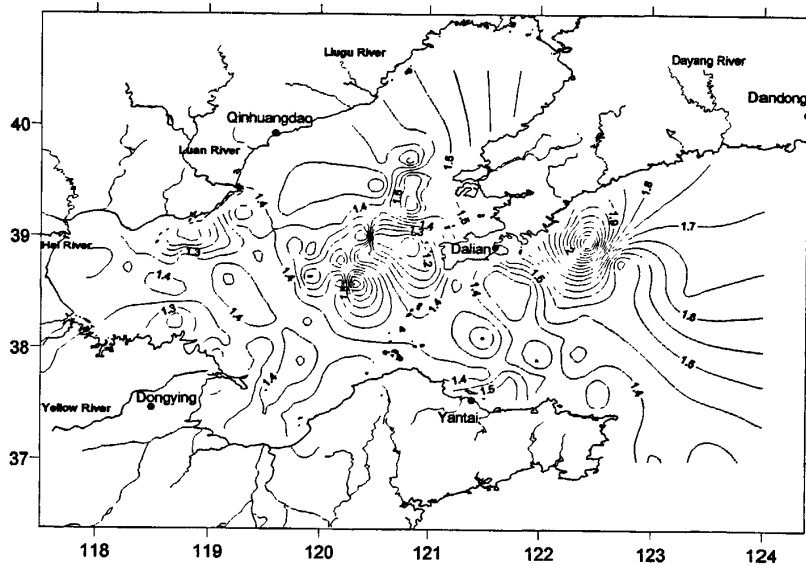


图 6-4 La/Yb 的分布图

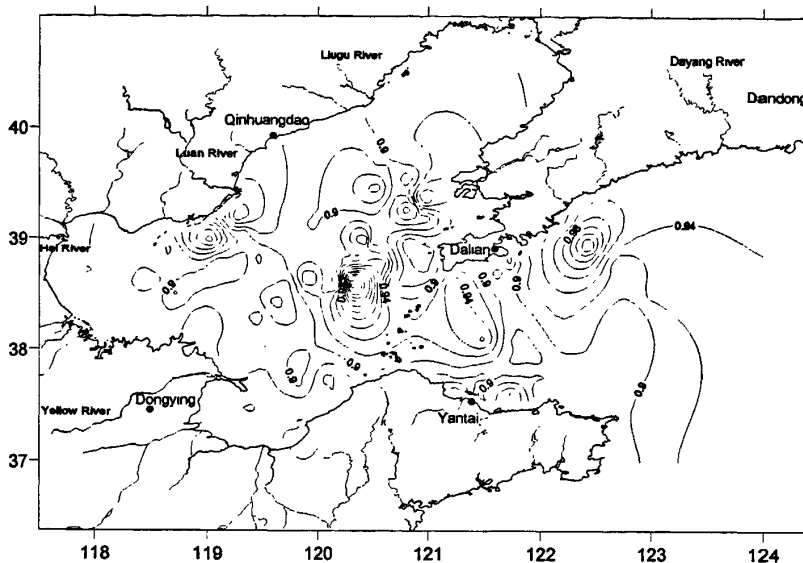


图 6-5 La/Sm 的分布图

辽东半岛东部海域是 La/Yb 和 La/Sm 的明显高值区 (图 6-4, 6-5), 是因为这个区域的物质主要来源于辽东半岛古老的变质岩的缘故。辽河口地区, 烟台附近海域和辽东浅滩残留沉积区, La/Yb 和 La/Sm 值也相对较高。长兴岛附近海域的 La/Yb 和 La/Sm 值也较高, 它的蚀源区是辽东湾东岸。

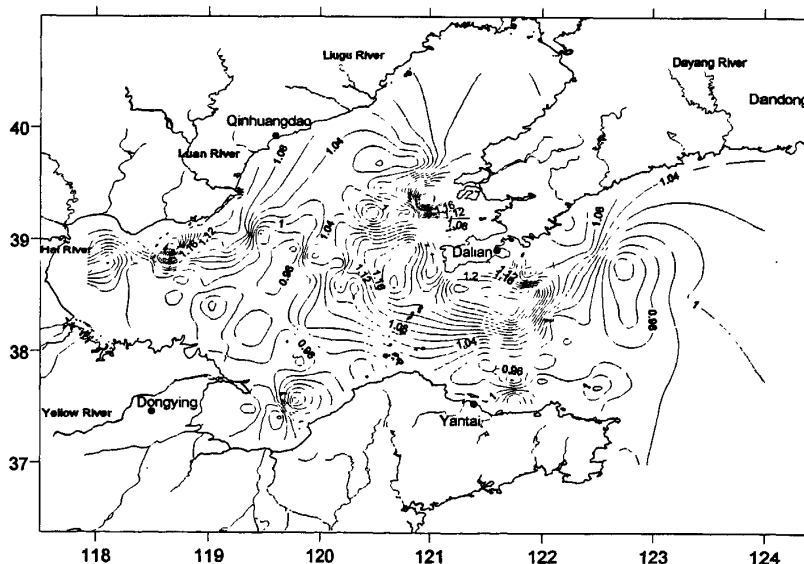


图 6-6 Eu/Eu* 的分布图

在稀土元素中, Eu 被认为是唯一一个可以从 3 价态 Eu^{3+} 还原为二价态 Eu^{2+} 的元素。Nance W. B. 等^[52, 53]的研究表明: Eu/Eu^* 是指示太古代岩石的重要标志, 1)

太古代岩石富Eu; 2) 从元古代—三叠纪, 其REE组成的模式惊人的相似, 它们表现为Eu亏损, 且为一常数 ($\text{Eu}/\text{Eu}^*=0.67\pm 0.005$)。渤海周围出露的太古代岩石见图6-8, 在辽东半岛, 山东烟台附近, 莱州湾东南岸, 均出露了太古代地层, 滦河中上游也是太古代岩石的分布区, 而这些地区附近海域的 Eu/Eu^* 基本上大于1 (图6-6), 充分证明了这些地区附近海域的沉积物可能部分来源于陆上太古代岩石 (图6-8)。

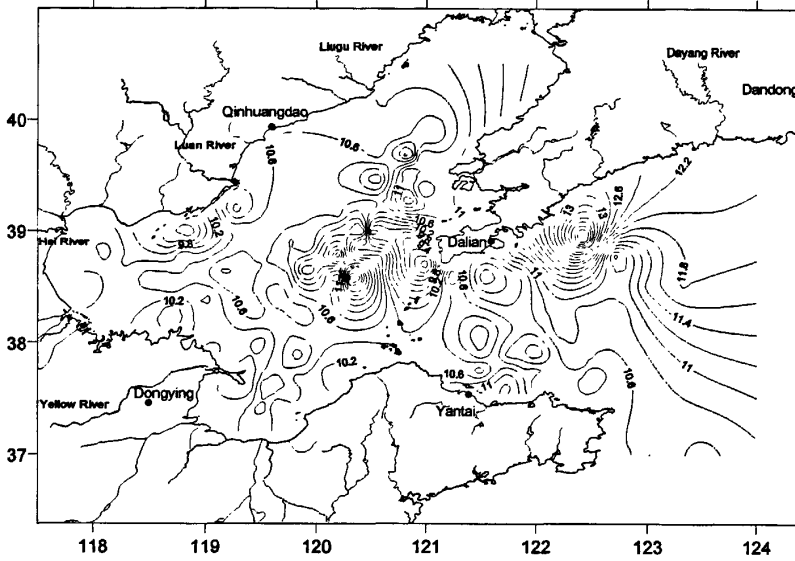


图 6-7 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$

$\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 也是识别太古代地层的重要标志^[52, 53]。在辽东浅滩, 长兴岛附近海域, 滦河口, 以及烟台附近海域, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值均相对高于其它海域 (图 6-7), 也是这些海域的沉积物可能部分来源于陆上古老岩石的又一证据 (图 6-8)。

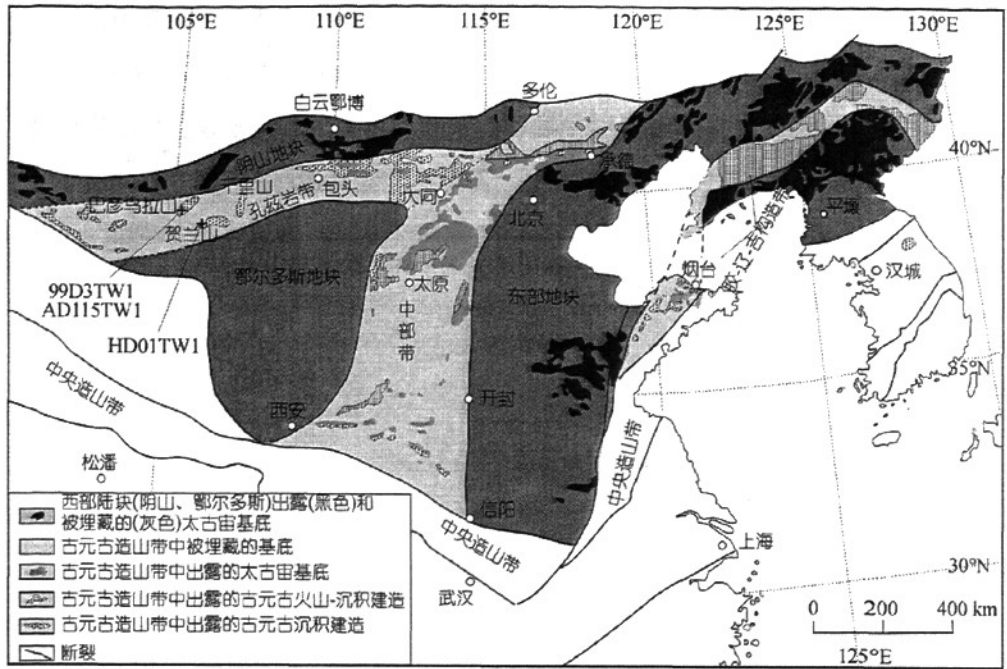


图 6-8 华北克拉通地质图^[67]

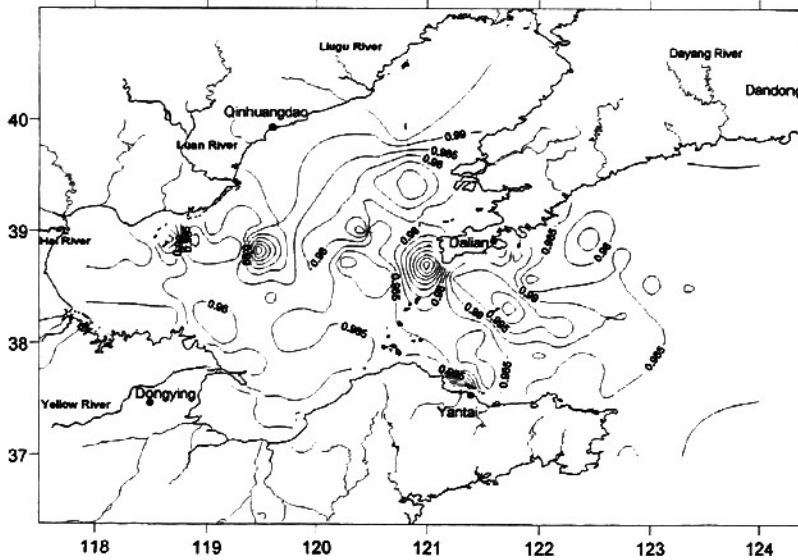


图 6-9 Ce^{3+}/Ce^{4+}

在海水中，三价态的 Ce^{3+} 可以氧化为难溶的四价 Ce^{4+} 而进入海相沉积物和有机质组分中，所以一般海水显示Ce亏损和负Ce异常，而缺氧海水如黑海水体则无明显Ce异常，有时甚至出现正异常，因此Ce异常被作为古海洋氧化—还原状态的指标^[44]。 MnO 也是海洋氧化状态很好的指示物，高 MnO 区一般是由于处于氧化环境，

生成MnO自生沉积的缘故。Ce/Ce* > 1的分布区（图6-9）和MnO(图5-14)的高值区基本相同，说明这些区域可能处于相对强的氧化环境。

6.3 小结

渤海和北黄海西部表层沉积物 Σ REE, Σ HREE和 Σ LREE随粒度变细而含量升高。辽东浅滩、辽东湾西侧长兴岛附近、渤海海峡, 滦河口, 和烟台东北侧附近海区的 Σ LREE/ Σ HREE, La/Yb和La/Sm值基本均相对高于其它海域, Eu/Eu*基本上大于1, 证明这些地区附近海域的沉积物可能部分来源于陆上太古代岩石。

Ce/Ce*在大连南侧, 曹妃甸, 烟台附近以及中部泥质区均>1, 说明这些海区可能处于相对强的氧化环境。

7 Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China (已发表, SCD)

Abstract

Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols of the North China coastal sea were investigated by analyzing the aerosol samples collected in Qingdao, China. 23 total suspended particulate (TSP) samples were collected from June 2001 to May 2002, including three of the samples gathered during Asian dust episodes (20 March and 7-8 April 2002). The concentrations of ten elements including iron (Fe), titanium (Ti), manganese (Mn), vanadium (V), nickel (Ni), copper (Cu), lead (Pb), zinc (Zn), cadmium (Cd) and sulfur (S) were measured by 3000 ICP-OES. All elements measured in the aerosols of Qingdao displayed a strong seasonal variation: the concentrations of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd were the lowest in summer, and the highest in winter. During the Asian dust episodes, the concentrations of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu increased remarkably. The concentrations of Pb, Zn, Cu, S also increased greatly during the Asian dust episodes, but they were still lower than that in winter. The enrichment factors (EFs) of all elements (with reference to crustal Fe) indicate that Ti and Mn are mainly from soil source. V in the Qingdao's aerosols is mainly derived from the soil, with a minor contribution from the ship emission. The anthropogenic sources have a relatively higher contribution to Ni, Cu comparing with Fe, Ti, and Mn. The S, Pb, Zn and Cd are mainly from the anthropogenic sources, even during the Asian dust episodes. Principal component analysis (PCA), and cluster analysis (CA) indicated that the natural sources contributed about 60% to the sum of measured elements in all samples and anthropogenic sources contributed about 30%, and these elements can be classified into three categories as follow: Fe, Ti, Mn, V, and Ni represent the soil source factor; Cu represents the factor of mixed sources of soil and pollution; and Pb, Zn, Cd and S represents the pollution factor.

Keywords: Aerosol; Metals; Seasonal variation; Source; Asian dust episode; Qingdao;

China

7.1 Introduction

Aerosols have an important influence on the transmission of the atmospheric radiation and the cycle of the water. It is indicated that the aerosols can change the energetic budget of the land-atmosphere system by absorbing and dispersing the sun radiation, thus directly affect the change of climate^[278, 299, 292, 291]. Anthropogenic particles in the atmosphere can lead to serious environmental problems^[275, 296]. Heavy metals transported into the oceans by the atmosphere from the polluted areas have an influence on the chemical characteristic of the oceans^[20, 271]. Atmospheric aerosol is an important biogeochemical source^[291], and the concentration of Fe is a limiting factor of the primary productivity in the seawater surface layer in some ocean regions^[289, 290, 304], while the Fe is mainly derived from the aerosols^[310] in the open oceans. Large quantities of mineral dust were transported from the Asian continent to the Northern Pacific every year^[276, 277]. Qingdao is a coastal city situated in the southern tip of the Shandong Peninsula in Northern China (35° 35' N and 119° 30' E) with an area of 1102 km² and a population of 2.346 million (Fig. 7.1). The major air pollutant in Qingdao is suspended particulate matter. Qingdao is located down wind of the origin of the Asian dust storms in spring when northwesterly winds prevail. Qingdao is in the transport path of the storms as they move to the east and is thus an important exit point of the dust storms to the Pacific, so it is an ideal site to monitor Asian dust storms before dispersion and influx from non-continental sources dilute the air mass.

Many studies on the composition, transportation and deposition of the ions, metals and minerals in the aerosols in Qingdao and its adjacent sea, the Yellow Sea, have been made^[272, 273, 279, 284, 190, 286, 287, 308, 302, 281, 297, 301, 191, 18], but about the source and seasonal variation of metals are limited. We collected 23 total suspended particulate (TSP) samples in Qingdao from June 2001 to May 2002 to perform a detailed abundance study of the various elements and discuss their sources on a seasonal basis.

7.2 Experiment

7.2.1. Sampling site

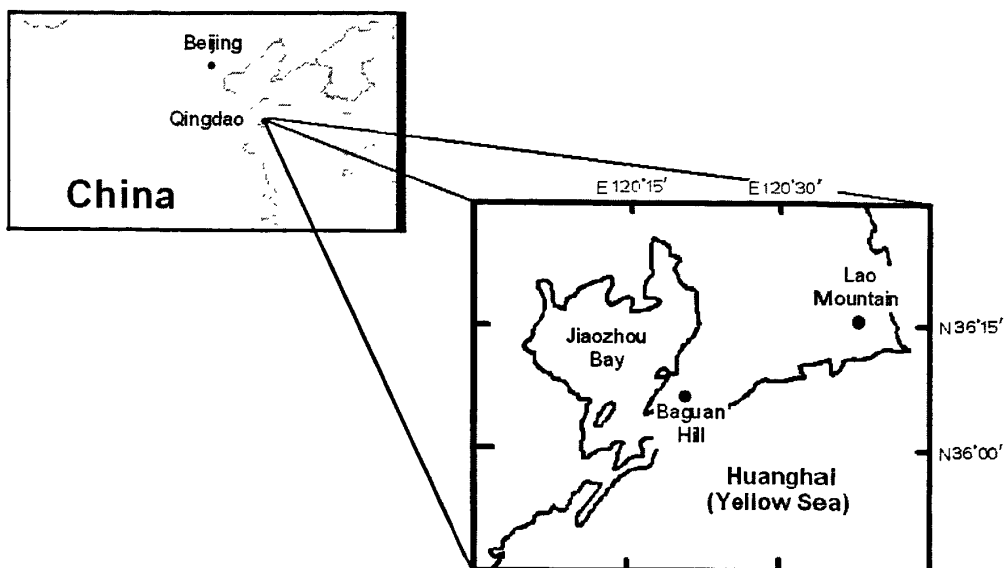


Fig. 7.1. Sampling site

The sampling site was on the rooftop of a three-storey meteorological station on top of Baguan Hill on the campus of the Ocean University of China (Fig. 7.1). The elevation of Baguan Hill is 70 m and is about 500 m from the Yellow Sea. The campus is in the midst of a coastal tourist district. There are many restaurants and residential areas in the general area, which has abundant trees and vegetation. The main part of the city is north of the sampling site. About 5 km to the north of the sampling site is Qingdao's industrial district.

7.2.2. Sampling

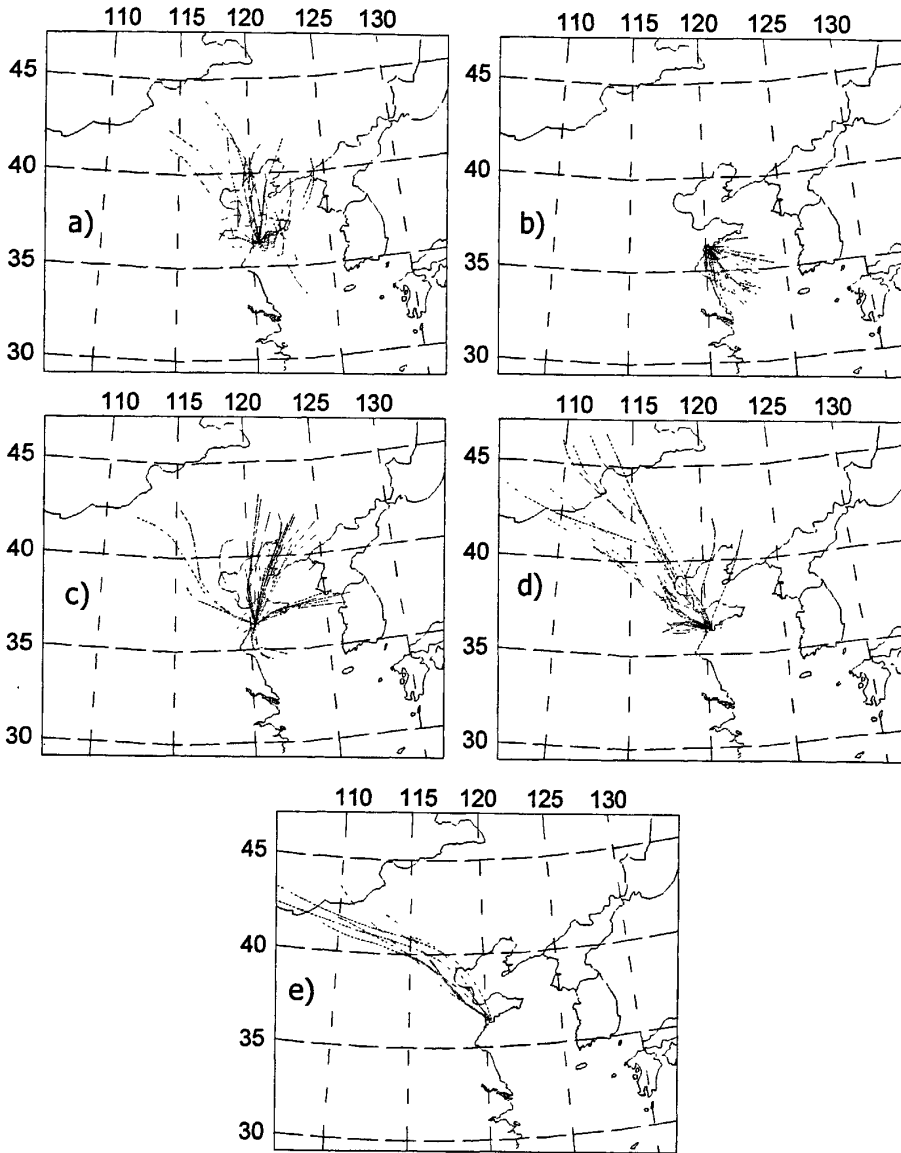


Fig. 7.2. 24-hour back trajectories of the sampling periods of Qingdao (one trajectory every 8 hours): a) spring; b) summer; c) autumn; d) winter; e) dust storm.

Total suspended particulate (TSP) samples were collected on quartz fiber filters (Whatman, QM-A 20X25 cm) using a commercial high-volume sampler (Sibata HV-1000F, made in Japan). The flow rate was $1.0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ and the sampling time was nominally 24 h. One-eighth of the filter paper was used for elemental measurements.

7.2.3. Elemental analysis

The method of measurement for elements was according to Zheng et al. (2005)^[309].

Briefly, the elemental composition of the samples was quantified using a Perkin Elmer 3000 ICP-OES of the Center for Atmospheric and Coastal Research, Hong Kong University of Science and Technology (HKUST). Sample pre- and post-processing were performed in the HKUST Institute for Environment and Sustainable Development Clean Room's Class 100 booths. All plastic ware was acid-cleaned prior to use. Filters were digested in a 5 ml mixture of HCl, HNO₃ and HF on a hot plate at 110 °C for 4 h. After digestion, the samples were evaporated to dryness at 60 °C, redissolved in 2% nitric acid and filtered before ICP-OES analysis. Quantification was carried out by the external calibration technique using a set of external calibration standards at concentration levels close to that of the samples. Procedural and field blanks were also determined and were subtracted from the samples. Recoveries derived from the analysis of SRM1648 (Standard Reference Material 1648, urban suspended particulates) were in the range of 89% for Fe to 103% for Ti. The error for analysis is less than 5%.

Quartz fiber filters contain high Na, Al, Ca and Mg background and therefore will not yield accurate enough results for our purpose. On the other hand, filter blanks of Fe, S, Ti, Mn, Pb, Cu, Zn and V are low and the average respective concentrations of these metals in the samples are 3 to 10 times higher than the filter blank, making the results usable.

7.3. Results and discussion

7.3.1. Climatic Conditions and Back Trajectory Analysis

Qingdao is in the temperate zone and is influenced by the East Asian Monsoon. The climate is maritime in characteristics with relatively small variation in daily and annual temperature. The meteorological situation during the sampling periods was listed in Table 7.1, average ambient temperature was 12.3°C in spring, 23.9°C in summer, 19.7°C in autumn and 4.5°C in winter. Summer is the rainy season^[283].

Back trajectories for the sampling periods (one trajectory every 8 hours) are given in Fig. 7.2 and agreed well with the East Asian Monsoon system. The wind directions were relatively steady in summer and winter but varied in spring and autumn. In summer, air parcels arriving at Qingdao were mainly from the sea and clean. The

winter air parcels were from the land in the northwest direction. In spring and autumn, air parcels were mainly from the northwest to north and some from southwest to south. Qingdao is thus impacted by the pollutants from surrounding regions, and the dust storm is mainly from the north western region (Fig. 7.2) across Beijing-Tianjin industrial region and the outflow of continental pollutants to the East China Seas and the Pacific Ocean is mainly in winter, spring, and autumn. Samples on 16/11/01,

Table 7.1 Meteorological situation on sampling days

Date	Precipitation (mm)	Mean wind direction	Mean wind speed(km/h)
11-06-01	0	South	10
13-06-01	2.5	Southeast	5
11-07-01	1.2	Southeast	7.5
12-07-01	5	South	12
11-08-01	0	South	11
11-09-01	0	North and South	15
12-09-01	1	Southeast	13
11-10-01	0	North	18
16-11-01	0	Northwest	15
17-11-01	0	Northwest	10
14-12-01	0	Northwest	25
15-12-01	0	Northwest	15
09-01-02	0	Northwest	9
10-01-02	0	South and North	11
12-01-02	0	North and Southeast	10
21-02-02	0.3	South and North	13
07-03-02	0	Southeast	12
25-04-02	0	South	15
06-05-02	22	Northeast	15
26-05-02	0	South and North	13
20-03-02	10	Northwest	16
07-04-02	0	Northwest	21
08-04-02	0	Northwest	23

17/11/01, 14/12/01, 15/12/01, 9/01/02, when the wind was northwest, were impacted by the anthropogenic source, including industrial emission; samples on 11/06/01, 13/06/01, 11/07/01, 12/07/01, 11/08/01, when the wind mainly from the sea, the influence from industrial should be limited.

Table 7.2 The concentrations of various elements in aerosols in Qingdao (ng m⁻³)

Sample	Fe	Ti	Mn	Pb	Cu	Zn	V	Ni	Cd	S
--------	----	----	----	----	----	----	---	----	----	---

11/06/01	421.4	63.2	11.4	27.1	5.4	80.7	5.8	1.6	0.5	6178.6
13/06/01	628.4	63.9	20.0	28.8	11.7	72.3	13.2	3.9	0.6	4889.4
11/07/01	1895.3	132.5	46.4	87.6	24.8	269.7	12.3	8.7	1.4	5202.4
12/07/01	601.7	79.9	15.5	20.6	7.0	204.6	7.7	1.1	0.1	2307.0
11/08/01	4159.5	205.3	128.9	155.6	22.1	393.1	12.9	16.3	3.9	6353.0
Average (Summer)	1541.3	109.0	44.4	63.9	14.2	204.1	10.4	6.3	1.3	4986.1
11/09/01	2004.7	122.7	38.6	69.5	38.3	135.0	4.6	1.1	0.3	2071.7
12/09/01	1234.5	103.5	30.0	47.3	14.3	88.6	4.9	3.1	0.3	1657.3
11/10/01	5751.3	262.1	147.5	382.1	22.3	376.2	12.9	26.2	4.4	5290.8
Average (Fall)	2996.8	162.8	72.0	166.3	25.0	199.9	7.5	10.1	1.7	3006.6
16/11/01	3525.4	313.5	210.5	407.4	42.4	543.0	16.6	8.0	3.4	8354.4
17/11/01	3849.3	395.5	204.1	701.6	47.3	701.8	16.2	10.7	10.0	11459.0
14/12/01	2408.5	277.6	84.1	149.9	28.7	200.2	10.4	5.9	1.2	2924.9
15/12/01	2981.6	248.2	61.2	104.2	20.2	294.3	13.7	8.0	1.2	4468.5
9/01/02	4204.5	471.5	163.0	367.3	72.7	605.1	21.7	11.5	5.6	9072.5
10/01/02	3145.7	362.9	95.2	249.2	24.3	323.1	13.3	3.7	4.7	7744.8
12/01/02	2722.8	289.1	93.3	260.4	36.4	469.9	14.1	5.6	6.4	10262.1
21/02/02	7466.7	643.5	156.7	276.0	33.3	477.8	23.8	15.6	8.6	11370.9
Average (Winter)	3788.1	375.2	133.5	314.5	38.2	451.9	16.2	8.6	5.1	8207.1
7/03/02	5291.7	531.9	120.3	230.3	61.7	464.1	23.0	14.4	7.2	10590.5
25/04/02	1848.0	210.3	48.5	65.7	8.7	87.9	6.2	3.2	3.9	2157.6
6/05/02	802.4	61.9	16.2	34.5	5.3	68.4	6.3	1.3	0.5	995.8
26/05/02	3578.1	322.9	78.4	72.3	33.0	198.4	20.0	13.6	1.4	3570.5
Average (Spring)	2880.0	281.8	65.8	100.7	27.2	204.7	13.9	8.1	3.2	4328.6
20/03/02	43057.3	5818.4	1221.0	226.4	87.6	522.1	146.7	64.1	1.8	12439.3
7/04/02	30001.0	3721.9	813.5	144.6	40.0	231.8	92.8	34.8	0.7	5496.0
8/04/02	26549.1	3331.8	695.7	182.8	44.2	268.1	76.9	31.8	1.6	4770.4
Average (Dust)	33202.5	4290.7	910.1	184.6	57.3	340.7	105.4	43.6	1.4	7568.6

7.3.2. Seasonal variation of various elements

The concentrations of various elements in aerosols of Qingdao are listed in Table 7.2. And the seasonal variation of various elements in aerosols of Qingdao is shown in Fig. 7.3. From Table 7.2 and Fig. 7.3, we can see that all measured elements in the aerosols (except the samples

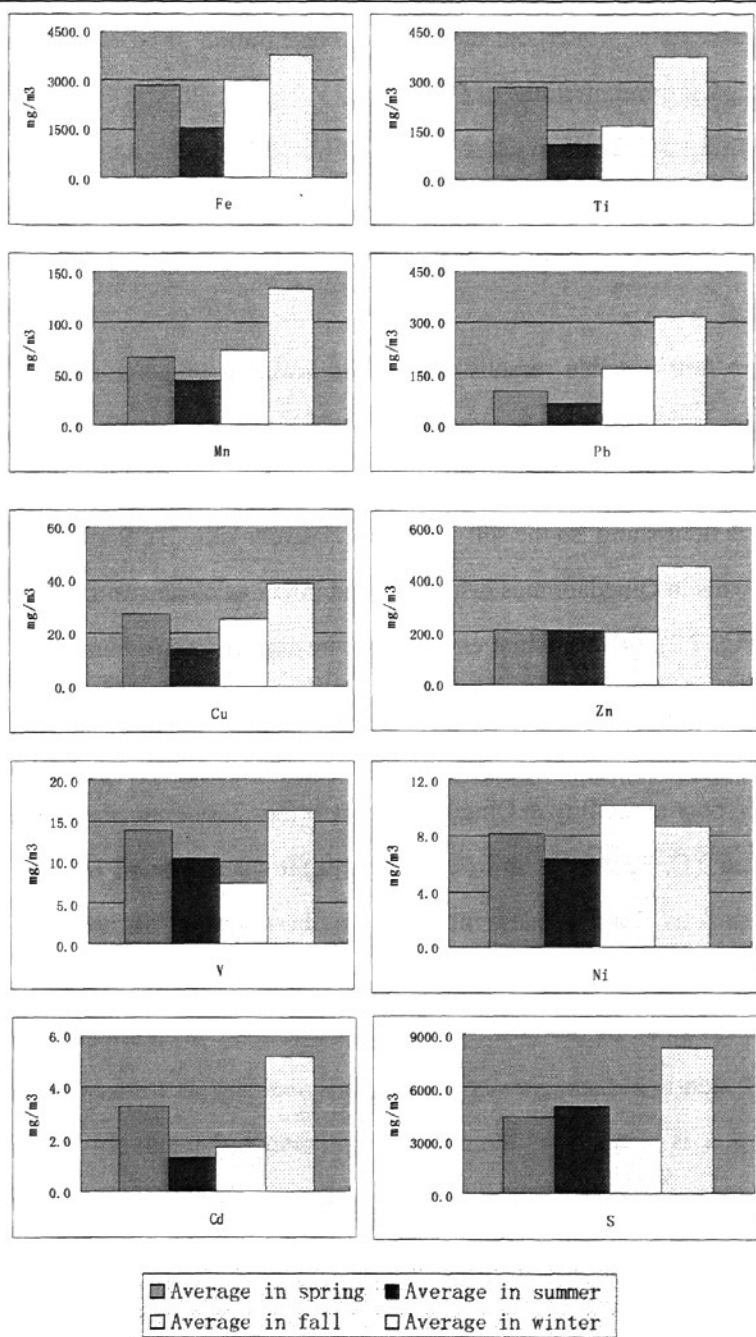


Fig. 7.3. The variation of various elements in seasonal average in aerosols in Qingdao (ngm^{-3})

during Asian dust storm) of Qingdao showed a strong seasonal variation in yield: the average concentrations of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd were the lowest in summer, and the highest in winter. The highest concentrations of Fe, Ti, Mn, V, Cu,

Pb, Zn, Cd are all in winter, but the highest concentration of Ni is on October 11 of fall. The highest concentrations of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd are respectively 7466.7, 643.5, 210.5, 23.8, 26.2, 72.7, 701.6, 701.8, 10 ng m⁻³. The lowest concentrations of Fe, Mn, Ni, Pb, Cd are all in summer. The lowest concentrations of Ti, Cu, Zn, S are all in spring except for Asian dust periods. The lowest concentration of V is in fall.

There are four possible reasons are for the lowest average concentration of the airborne elements in summer in Qingdao (Fig. 7.3): (1). Summer is the wet season in Qingdao (Table 7.1 and Fig. 7.2.), so the wet deposition of aerosol is strong; (2). The vegetation is flourishing, so the soil source is relatively less; (3). Southeast wind from the sea prevails in Qingdao, thus dispersion and influx of clean sea air dilute the local air mass (Fig. 7.2). (4). Pollutant emission to the atmosphere in summer is less than that in winter, the space-heating season.

The average concentration of the most elements is the highest in winter, which indicates the poor air quality in Qingdao in winter (Fig. 7.3). Four possible reasons for this are listed: (1). Because a lot of coal is burnt for space-heating in Qingdao, more pollutants such as sulfur oxides, nitric oxides, dusts and so on are emitted to the atmosphere. (2). It is the conversion period of the cool and warm airflow in winter. Due to the existence of the phenomenon of temperature inversion in Qingdao, the airflow diffusion is not straightway^[303]. (3). It is very dry in winter Qingdao, so the wet deposition is weak. (4). With little vegetation and relatively more powerful northwest wind, more contribution from soil source to aerosols can be expected in winter.

Among the measured elements, it is special that the average concentration of S is the highest in winter, but the average concentration of S in summer is higher than those in spring and autumn (Fig. 7.3). The main reasons for this should be due to the dissolving of sulfur oxides in water and changing quickly into sulfate by the in-cloud processes in the wet summer^[306], thus the concentration of S in the aerosols is increased distinctly. (2). The Fe-S coupling process that promotes the dissolving of sulfur oxides in the aerosol would also be important^[310].

Because of the wet deposition and the cover of vegetation, the dust concentration in atmosphere from May to August, is very low, but the average concentration of Vanadium in summer is higher than that in autumn (Fig. 7.3), this is different from other elements. Besides soil source, V can also be derived from the combustion of heavy residual oil typically used in ships^[21], therefore, as a famous port, the higher V in Qingdao's atmosphere in spring and summer should not be a surprise^[281].

A very heavy dust episode occurred in Qingdao during March 20-21st, and a relatively heavy dust episode occurred during April 7-8th. During these dust episodes, the concentrations of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu increased remarkably comparing with the non-dust episodes in spring. The concentrations of Fe, Ti and Mn in the dust episode samples were 10 times more than those in non-dust episode samples. Compared with the non-dust episodes in spring, the concentrations of Pb, Zn, Cu, S in the dust episode samples also had a remarkable increase, but they were obviously lower than those in winter samples.

7.3.3. Source of various elements in TSP in Qingdao

7.3.3.1. Seasonal variation of enrichment factors (EFs) of various elements

The concentrations of Fe, S, Ti, Mn, Pb, Cu, Zn, Cd and V of the 23 samples analyzed are listed in Table 7.2, and the EFs (with reference to crustal Fe) are listed in Table 7.3. The abundance of the targeted crustal elements is from the report of Taylor^[300]. The EFs are

Table 7.3 Enrichment factors of various elements in aerosols in Qingdao (with reference to crustal Fe after Talor, 1964^[300]).

Sample	Ti	Mn	Pb	Cu	Zn	V	Ni	Cd	S
11/06/01	1.5 *	1.6	289.3	13.1	154.1	5.8	28.5	308.6	3174.8
13/06/01	1.1	1.9	332.8	10.4	120.1	4.6	35.8	342.2	1589.1
11/07/01	0.7	1.5	208.2	13.4	114.4	2.7	34.5	212.8	594.4
12/07/01	1.3	1.5	154.3	11.9	273.4	5.3	13.4	46.8	830.3
11/08/01	0.5	1.8	168.5	5.4	76.0	1.3	29.4	265.7	330.7
Average (Summer)	1.0	1.7	230.6	10.8	147.6	3.9	28.3	235.2	1303.9
11/09/01	0.6	1.1	156.1	19.6	54.2	1.0	4.0	42.2	223.8
12/09/01	0.8	1.4	172.7	11.8	57.7	1.7	18.7	74.0	290.7
11/10/01	0.5	1.5	299.2	4.0	52.6	0.9	34.2	215.4	199.2

Average (Fall)	0.6	1.3	209.3	11.8	54.8	1.2	19.0	110.5	237.9
16/11/01	0.9	3.5	520.5	12.3	123.9	2.0	17.0	273.1	513.1
17/11/01	1.0	3.1	820.9	12.6	146.6	1.8	20.9	732.8	644.6
14/12/01	1.1	2.1	280.3	12.2	66.9	1.8	18.4	143.8	263.0
15/12/01	0.8	1.2	157.3	6.9	79.4	1.9	20.2	117.4	324.5
9/01/02	1.1	2.3	393.4	17.7	115.8	2.1	20.4	372.8	467.2
10/01/02	1.1	1.8	356.8	7.9	82.6	1.8	8.8	420.4	533.1
12/01/02	1.0	2.0	430.8	13.7	138.8	2.2	15.6	656.7	816.1
21/02/02	0.9	1.2	166.5	4.6	51.5	1.3	15.7	325.8	329.8
Average (Winter)	1.0	2.2	390.8	11.0	100.7	1.9	17.1	380.4	486.4
7/03/02	1.0	1.3	196.0	11.9	70.5	1.8	20.4	381.7	433.4
25/04/02	1.1	1.6	160.1	4.8	38.3	1.4	13.0	597.5	252.8
6/05/02	0.8	1.2	193.9	6.8	68.6	3.3	12.1	171.7	268.7
26/05/02	0.9	1.3	90.9	9.4	44.6	2.3	28.6	107.1	216.1
Average (Spring)	0.9	1.3	160.2	8.2	55.5	2.2	18.5	314.5	292.7
20/03/02	1.3	1.7	23.7	2.1	9.8	1.4	11.2	12.1	62.6
7/04/02	1.2	1.6	21.7	1.4	6.2	1.3	8.7	7.0	39.7
8/04/02	1.2	1.6	31.0	1.7	8.1	1.2	9.0	17.0	38.9
Average (Dust)	1.2	1.6	25.5	1.7	8.0	1.3	9.6	12	47

calculated with the following formula:

$$EF = (X/Fe)_{\text{Atmosphere}} / (X/Fe)_{\text{Crust}}$$

Seasonal variation of EFs of various elements is showed in Fig. 7.4a and Fig. 7.4b. Fig. 7.4a shows that the seasonal variation of EFs of the elements Ti, Mn are very small, and are basically close to 1, suggesting that the two elements have the similar origin, i.e. the soil source.

The EFs of V are very close to one in most months, which indicates that the main origin of V in Qingdao is soil. The relatively higher EFs of samples collected in May, June, July, and August indicated that part of the V is derived from the anthropogenic sources from May to August (explained in 3.1).

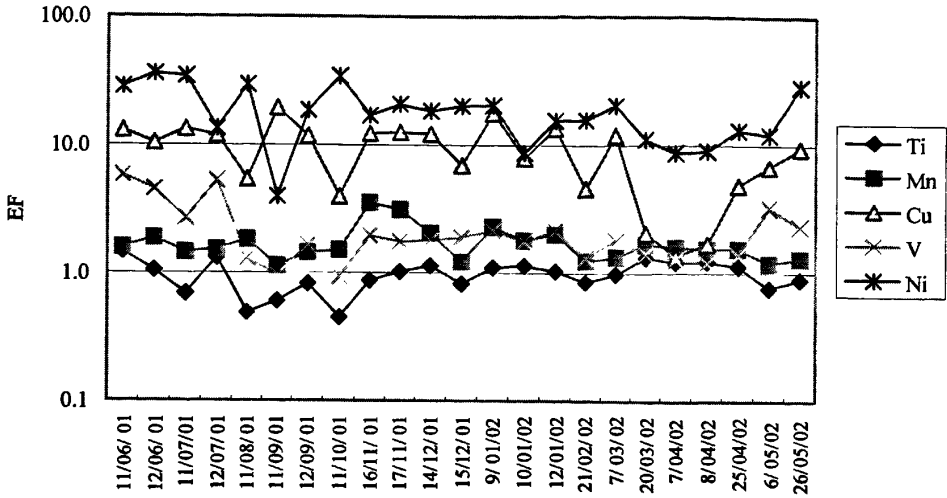


Fig. 7.4a. Seasonal variation of enrichment factors of S, Pb, Zn and Cd

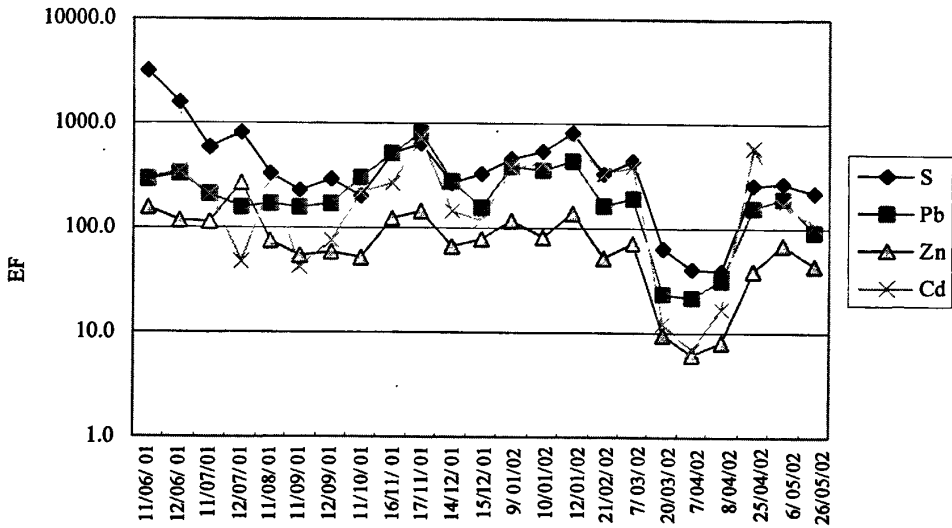


Fig. 7.4b. Seasonal variation of enrichment factors of Ti, Mn, Cu, V and Ni

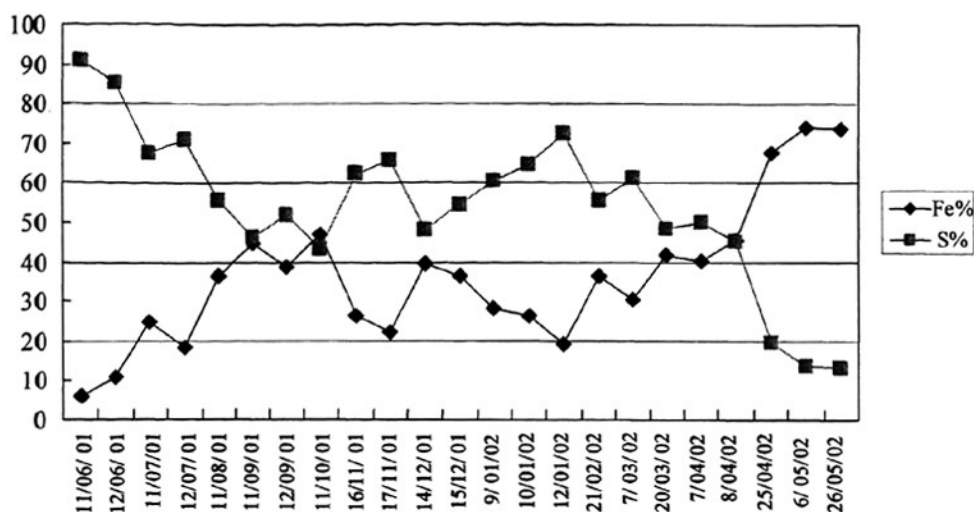


Fig. 7.5a. % of Fe, S in sum of elements

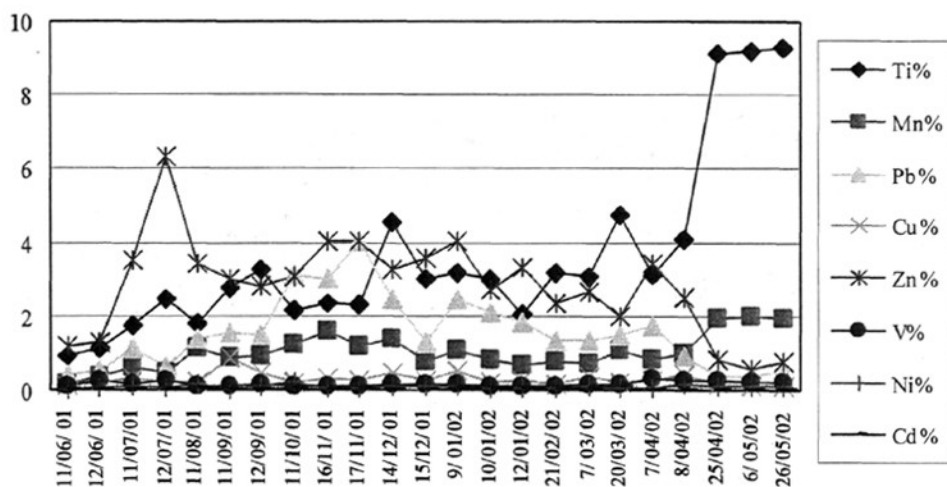


Fig. 7.5b. % of Ti, Mn, Pb, Cu, Zn, V, Ni, Cd in sum of elements

The EFs of Ni and Cu are relatively higher than Ti, Mn and V, which indicates that anthropogenic source has a relatively higher contribution to Ni, Cu. The EFs of Cu decreased remarkably to near one during the dust episodes, showing that Cu during the dust episodes is mainly from soil source, and the anthropogenic source is minor.

The EFs of S, Pb, Zn and Cd share the similar seasonal variation pattern, though the EFs of S, Pb are significantly higher than Zn and Cd. During the dust episodes, the EFs of S, Pb, Zn and Cd have a distinct decrease, but are still higher than 10, and the EFs of Zn, Cd still higher than 7, which indicates that the S, Pb, Zn and Cd are mainly

derived from the anthropogenic sources. Sulfur is mainly derived from the combustion of fossil fuels^[308], and the average concentration of S in winter is the highest, so coal burning for heating in winter is an important source. Zn can come from industrial sources and the abrasion of rubber tires on roads^[294]. Lead is a known component in automobile emissions^[21].

7.3.3.2. Seasonal variation of the percentage of element in sum of elements

The percentage of element in sum of elements was calculated and the formula is: percentage of X = X/(sum of all elements)*100%

From Figure 7.5a and Figure 7.5b, we can see that the percentage of Fe increased remarkably in the samples of dust storm, and the percentage of Pb increased in winter distinctly. The increase of the percentage of Fe in in the dust storm samples indicated that the proportion of natural source increased, and the increase of the percentage of Pb increased in winter was caused by the emission from space-heating.

7.3.3.3. Principal component analysis (PCA)

Table 7.4 Total Variance Explained

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	6.023	60.227	60.227	6.023	60.227	60.227	5.357	53.570	53.570
2	3.042	30.417	90.644	3.042	30.417	90.644	3.614	36.137	89.706
3	.328	3.282	93.926	.328	3.282	93.926	.422	4.220	93.926
4	.299	2.992	96.918						
5	.157	1.565	98.483						
6	.095	.947	99.431						
7	.049	.491	99.921						
8	.004	.045	99.966						
9	.002	.022	99.988						
10	.001	.012	100.000						

Extraction Method: Principal Component Analysis.

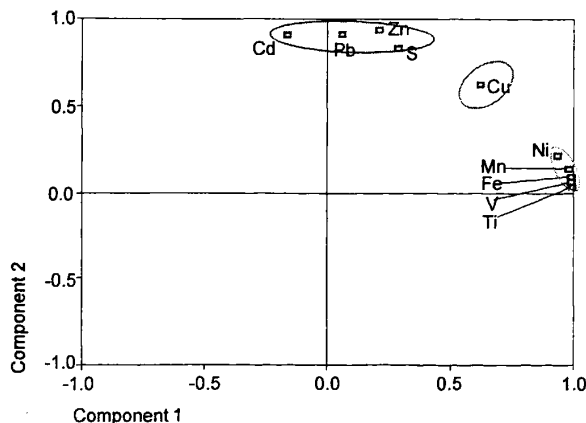


Fig. 7.6. PCA results in the two dimensional space: plot of loadings of the first two principal components.

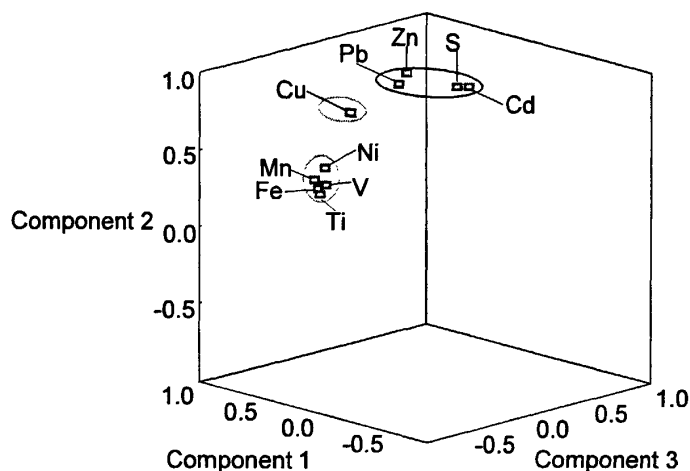


Fig. 7.7. PCA results in the three dimensional space: plot of loadings of the first three principal components.

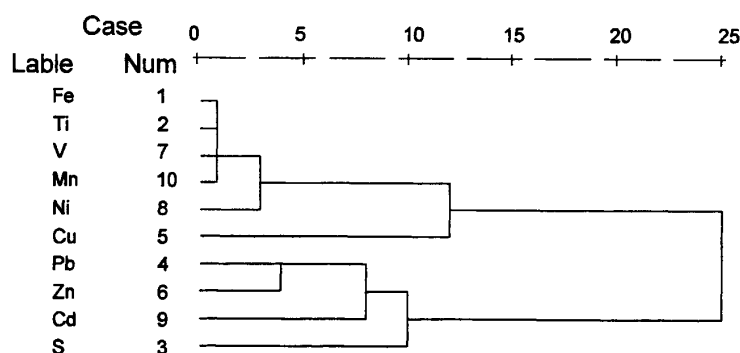


Fig. 7.8. Cluster analysis

Principal component analysis (PCA) is used to identify the main sources of all elements^[295, 298]. Total Variance was listed in Table 7.4. Three principal components were identified based on the loading of various elements and accounting for 60%, 30% and 3%, respectively of the total variance (Table 7.4), which indicated that the natural source contributed to about 60% of all samples and the anthropogenic source contributed to about 30%. The three initial factor's percentage of variance contributed 94% of the total variance, which indicates that the selected three components included most initial information of the various elements. The information of fuel used in 2001 in Qingdao was listed in Table 7.6^[283]. The industrial usage of all fuel was the most

important, and the usage for heating was the second, so there were two main anthropogenic sources: industrial emission which was the most important source, and the emission for space-heating especially in winter.

Table 7.5 Rotated Component Matrix

	Component		
	1	2	3
Ti	.992	.026	.047
Fe	.991	.056	.032
V	.991	.064	.094
Mn	.985	.125	.004
Ni	.938	.200	.049
Cu	.632	.630	-.039
Pb	.074	.949	-.145
Zn	.222	.945	.057
Cd	-.158	.892	.227
S	.280	.751	.574

The Rotated Component Matrix of all elements is in Table 7.5. Component 1 loading to Fe, Ti, V, Mn, Ni is separately 0.991, 0.992, 0.991, 0.985, 0.938, while to Pb, Zn, Cd, S is separately 0.074, 0.222, -0.158, 0.280, indicating that the component 1 is the most important character of Fe, Ti, V, Mn, Ni. The component 2 loading to Fe, Ti, V, Mn, Ni is separately 0.056, 0.026, 0.064, 0.125, 0.200, while to Pb, Zn, Cd, S is separately 0.949, 0.945, 0.892, 0.751, indicating that the component 2 is the most important character of Pb, Zn, Cd, S. The component 1 and 2 loading to Cu is separately 0.632 and 0.630, indicating that Cu is not only derived from the component 1 but also from the component 2.

Table 7.6 Fuels used in 2001 in Qingdao

Name	Unit	Total	Industrial usage	Other usage (heating et al.)
Raw coal	ton	7 931 900	7 686 400	245 500
Coke	ton	816 827	816 411	416
Crude oil	ton	2 452 413	2 452 389	24
Gasoline	ton	37 888	24 703	13 185
Kerosene	ton	3 996	2 825	1 171
Diesel oil	ton	86 365	67 483	18 882

All elements distribute in three different areas in Component Plot of two-dimensional and three-dimensional Space (Fig.7.6, Fig.7.7), so dividing all elements to three categories in the cluster analysis is reasonable too.

7.3.3.4. Cluster analysis (CA)

Cluster analysis(CA) is applied to classify measured elements into different groups. We normalized the variables into the range (0, 1), adopted the methods of between-groups linkage, and the Squared Euclidean Distance. The variables were found to be in three categories as shown in the Fig. 7.8.

From the Fig. 7.8, we can see the Number (0~25) of the Squared Euclidean Distance. According to the result of the cluster analysis (CA), we choose the number 11 as the dividing number, and all variables are divided into three categories: the first category including Fe, Ti, Mn, V, Ni represents the soil source component; the second category including Cu represents the component of mixed sources from soil and pollution; and the third category including Pb, Zn, Cd and S represents the pollution component. The result of the clustering is similar with the result of the Correlations analysis.

7.4 Conclusion

All the analyzed elements in the aerosols of Qingdao displayed strong seasonal variations: the concentration of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd was the lowest in the summer, and the highest in the winter. As an exception, the concentration of S in summer is higher than those in spring and autumn. During the dust episode, the concentration of Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu increased remarkably, while the concentrations of Pb, Zn, Cd, S were obviously lower than that in winter though they also increased remarkably. Ti, Mn are mainly derived from the soil source. V in the atmosphere is mainly derived from the soil source, with minor contribution from ship emission. The anthropogenic source has a relatively higher contribution to Ni and Cu in the non-dust samples, while Cu is mainly from soil source during the dust episode. The S, Pb, Zn and Cd are mainly derived from the anthropogenic source, even during the dust

episodes. The natural sources contributed about 60% to the sum of measured elements and anthropogenic sources contributed about 30%.

Acknowledgements

This work was supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (Grant No: J2003E02) and Natural Science Foundation of China (Grant No: 90211022).

8. 百年尺度中国铅污染在环境中的高分辨率沉积记录(已发表, SCI)

铅稳定同位素组成是示踪人类活动铅污染的有效指标。本部分研究选取闽浙沿岸上升流区 50 米水深处, 沉积环境稳定的岩芯一根, 结合 ^{210}Pb 定年技术和铅稳定同位素示踪污染指标作用, 再现了我国百年尺度的铅污染史, 文章已发表, 见下:

Title: Tracking historical lead pollution in the coastal area adjacent to the Yangtze River Estuary using lead isotopic compositions

Abstract

The rapid economic development in the Yangtze River Delta (YRD), China in the last three decades has had a significant impact on the environment of the East China Sea (ECS). Lead isotopic compositions of a ^{210}Pb dated sediment core collected from the coastal ECS adjacent to the Yangtze River Estuary were analyzed to track the Pb pollution in the region. The baseline Pb concentration in the coastal ECS sediments before the industrialization in China was $32 \mu\text{g g}^{-1}$, and the corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio was 1.195. The high-resolution profiles of Pb flux and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios had close relationships with the economic development and the history of the use of leaded gasoline in China, and they were clearly different from those of most European countries and the United States.

Keywords: Stable lead isotopes; lead pollution; sediment core; East China Sea; Yangtze River Estuary

“Capsule”: The combination of Pb concentration, sedimentary flux, Pb isotopic composition and ^{210}Pb dating in the coastal ECS sediments revealed the historical Pb pollution in China.

8.1. Introduction

Lead in the aquatic environment has both natural and anthropogenic origins. Anthropogenic Pb is mostly from mining activities, industrial uses, coal burning and leaded gasoline because of the increasing number of automobiles on the road^[21, 22].

Atmospheric fallout is the main anthropogenic input of Pb to the aquatic ecosystem^[21] and leaded gasoline may be the main emission source until its phasing out in many countries^[326]. Stable Pb isotopic ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) have been used as a powerful tool to differentiate between the natural and anthropogenic Pb in the aquatic and atmospheric environments^[204, 325, 202, 220, 322].

The Yangtze River Delta (YRD) region, with a population of about 82.1 million in 2004^[328], has become the largest and most developed economic region in China since 1978. The Yangtze River has the world's fifth largest discharge in water (9200 Mt yr^{-1}) and the fourth in sediment (480 Mt yr^{-1})^[330]. Its sediments directly discharged into the East China Sea (ECS) are deposited mostly in the coastal mud due to the circulation systems and the Coriolis Force (Fig. 8.1)^[324].

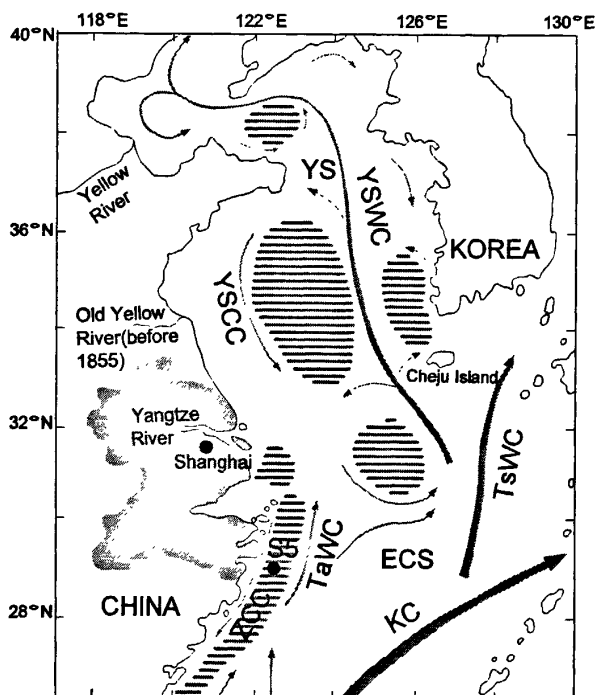


Figure 8.1 Sampling site and general circulation system in the Yellow Sea and East China Sea. ECS: East China Sea; YS: Yellow Sea; KC: Keroshio Current; TaWC: Taiwan Warm Current; TsWC: Tsushima Warm Current; YSCC: Yellow Sea Coastal Current; YSWC: Yellow Sea Warm Current; ZCC: Zhejiang Coastal Current. Circulation system and mud areas (dark patched areas) are after Guo et al., 2007^[315].

The dark area of the land in China is the economic region of the Yangtze River Delta.

Anthropogenic Pb emitted into the atmosphere in the Yangtze River drainage basin enters the soil and aquatic environments by wet and dry deposition, and some of the Pb is eventually transported to the ECS by the river discharge. Atmospheric deposition directly over the ECS can be another source for Pb in the study area, since the ECS is located in the down wind area of the continental outflow of air pollutants to the northwest Pacific Ocean in winter and spring when northwestern winds prevail, owing to the East Asian Monsoon effect^[31]. The coastal mud of the ECS is a major sink for the fine-grained sediment and associated pollutants^[315], making it an ideal place to study the regional environmental contamination record.

The rapid economic development in China in the past three decades has, unfortunately, had great pressures on the coastal environment^[315, 246,318]. Historical pollution data would be very useful in understanding the impact of economic development on the environment.

There were several studies on the pollution and source of Pb in the ECS and Yellow Sea (YS). Pb concentration increased remarkably from 1980 to 1997 in the coastal ECS sediments^[316]. Pb sources in the YS sediments were identified using stable Pb ratios^[312]. However, Pb source profiles determined by using stable Pb isotopes and Pb fluxes in the sediments of the ECS have not been reported, and more importantly, the impact of the recent phasing out of leaded gasoline in China since 1999 on the sediments has not been studied. In this work, high-resolution depositional records of Pb concentration, flux and stable Pb isotopic compositions in a dated sediment core collected from the coastal ECS mud adjacent to the YRE are used to track the Pb pollution in China for the past century.

8.2. Materials and methods

8.2.1. Sample collection

The sediment core (S5) was collected using a gravity corer deployed from the R/V Dong Fang Hong 2 of the Ocean University of China (OUC) in June 2003. The sampling site (122°30.01'E, 29°00.25'N) was located in the north coastal ECS (Fig.

8.1), and the water depth was 50.0 m. The length of the core was 148 cm. There was no significant loss of surface sediments or distortion of top sediment layer during the gravity coring. The core was stored at 4 °C in the vessel, and was cut into 1-2 cm thick slices along the length using a stainless steel cutter after it was brought back to the laboratory at the university. Sub-samples were stored in pre-cleaned plastic bags and preserved at 4 °C until analysis.

8.2.2. Analysis of the grain size of the sediments

The grain size of the core sediments was determined by a laser particle size analyzer (Mastersizer 2000, Malven Instruments, Ltd., UK) in the sedimentary dynamic laboratory of the College of Marine Geosciences, OUC. About 1 g of pre-homogenized sediment sample was pretreated using 10 ml of 30% H₂O₂ solution to decompose the organic matter, and then dispersed and homogenized using ultra-sonic agitation for 30 s before being analyzed for grain size. The particle sizes of sediments were <4 μm for clay, 4-63 μm for silt and >63 μm for sand. The relative error of paired duplicate samples was less than 3% (n=8).

8.2.3. Dating of the sediment core

The dominant fallout of ²¹⁰Pb in the ECS is from the wet and dry atmospheric depositions because riverine particles have low ²¹⁰Pb activities^[313], and the water column (30-70 m) is so shallow that ²²⁶Ra does not have sufficient time to decay to ²¹⁰Pb in the seawater^[313].

S5 was dated at the Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, and the detailed method of ²¹⁰Pb dating was described in Zhang et al. (2002)^[331]. The ²¹⁰Pb activities in sediment sub-samples were determined by the analysis of the α radioactivity of its decay product ²¹⁰Po, on the assumption that the two are in equilibrium. The Po was extracted, purified, and self-plated onto silver disks at 75-80 °C in 0.5 M HCl, with ²⁰⁹Po used as a yield monitor and tracer in quantification. Counting was conducted by computerized multi-channel α spectrometry with gold-silicon surface barrier detectors. Supported ²¹⁰Po was obtained by indirectly determining the α activity of the supporting parent ²²⁶Ra, which was carried by co-precipitated BaSO₄. The fine-grained sediments of core S5 were clayey

silt, and its down-core grain size variations were small (Fig. 8.2). These indicated that there was a stable sedimentary environment in this area, which could be attributed to the effect of the circulation system of the ECS and a relatively deeper water depth (50 m)^[324]. Based on this, an average constant sedimentation rate of 0.98 cm yr⁻¹ at site S5 could be calculated using a constant flux-constant sedimentation rate (cf : cs) model (Fig. 8.2)^[329]. The results were in good agreement with those reported by Huh and Su (1999)^[317] using ¹³⁷Cs at the same area. The data for S5 beyond 100 years was given only as a reference values.

8.2.4. Elemental analysis

The elemental concentrations were measured using an Energy-dispersive Mini-probe Multi-element Analyzer (EMMA), a small desk-top X-ray fluorescence (XRF) technique system, at the Institute of Environmental Geochemistry, University of Heidelberg, Germany. The analytical process and quality control used were according to Cheburkin et al. (1996)^[311], and the sediment reference material used was the NIST SRM 1646a (estuarine sediments). The error was <10% and the detection limit of Pb was 2 μg g⁻¹.

8.2.5. Stable Pb isotopic composition analysis

Stable Pb isotopic compositions were determined at Nanjing University, China, using a Finnigan Triton Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS) according to the method by Jiang et al. (2006)^[319]. Briefly, samples were digested using HF+HNO₃. The dried residue was re-dissolved in HBr+HNO₃ and loaded into a column with 50 μm of AG 1-X8 anion exchange resin. The extracted Pb was purified in a second column. Approximately 100 ng of the Pb sample was loaded onto the single rhenium filament using the silica-gel technique. Then, the stable Pb isotopic compositions of samples were measured by the TIMS. The SRM 981 (common Pb) standard was used for mass fraction corrections^[327] and repeated measurements of the SRM 981 standard yielded the following mass ratios: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=16.8883±0.0042, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb=15.4257±0.0062, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb=36.4941±0.0197, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb=0.913396±0.000143, and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb=2.16092±0.00064 (2σ, external standard deviation, n=6). The standard accepted values are: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=16.9322,

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.4855$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=36.6856$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.914559$, and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.166617$. Pb isotopic ratios reported in this work were corrected according to the accepted value for the SRM 981.

8.3. Results and discussion

8.3.1 Pb concentration and flux profiles

The sedimentary flux and concentration profiles of Pb in S5 are shown in Fig. 8.3. The Pb sedimentary flux was calculated from the corresponding concentration, the average sedimentation rate and the dry density of the sediment^[315]. The sediment focusing for flux correction was not applied in this work since the sediment focusing factor was less than 1.2 in the northern coastal ECS^[317], meaning that the sedimentary inventories didn't greatly exceed the amounts from ^{210}Pb atmospheric fallout^[321].

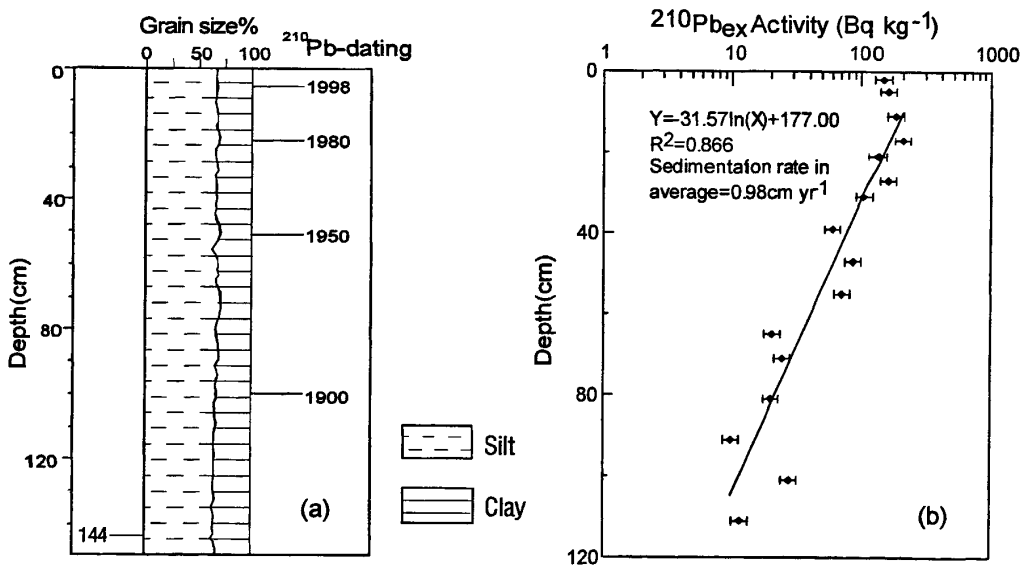


Figure 8.2 Down-core grain size distributions and ^{210}Pb age dating of the core S5.

The down-core Pb concentration profile followed that of the sedimentary fluxes very well (Fig. 8.3). The Pb concentrations (average, $31 \pm 2 \mu\text{g g}^{-1}$) and fluxes (average, $30 \pm 2 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) were relatively constant from ~1860 to mid-1980s, and they increased rapidly from the mid-1980s to 1999, peaking in 1999 at $65 \mu\text{g g}^{-1}$ for the concentration and $61 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ for the flux before decreasing sharply to $36 \mu\text{g g}^{-1}$ and $31 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, respectively, in 2002.

It is reasonable to assume the average Pb concentration ($32 \pm 3 \mu\text{g g}^{-1}$, $n = 4$) from

~1860 to 1900 to be a baseline Pb value since China had an agricultural economy during that time. The anthropogenic Pb can then be estimated by subtracting the baseline value from the total concentration^[322], and the maximum anthropogenic Pb concentration calculated in the core samples thus was $\sim 33 \mu\text{g g}^{-1}$ in ~ 1999 . It is common to use enrichment factor (EF) to underscore the influence of

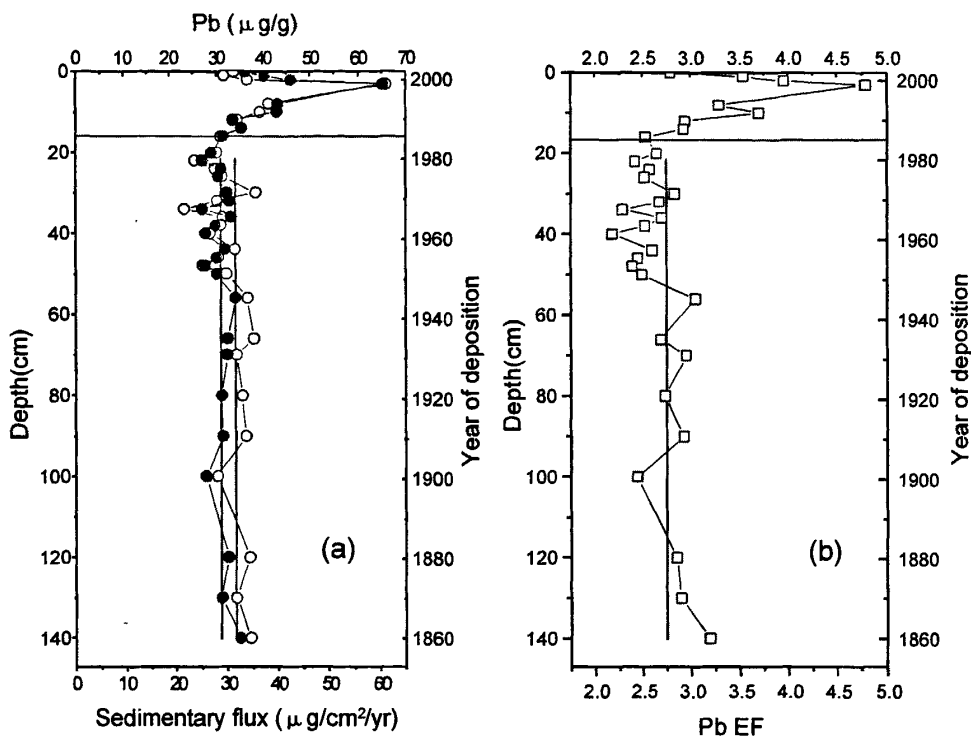


Figure 8.3 (a) Pb concentration (solid circles), sedimentary flux (open circles), and (b) enrichment factors of the core S5.

anthropogenic pollution^[320]. In the present work, the reference concentrations of Ti and Pb in crust were taken from Taylor et al. (1964)^[300]. The average EF of Pb was 2.9 from ~ 1860 to 1900 and could be considered to be the baseline EF value in the coastal ECS as discussed earlier. The down-core EFs were constant until the mid-1980s (Fig. 8.3), indicating that the Pb in the core was mostly from natural sources during this period.

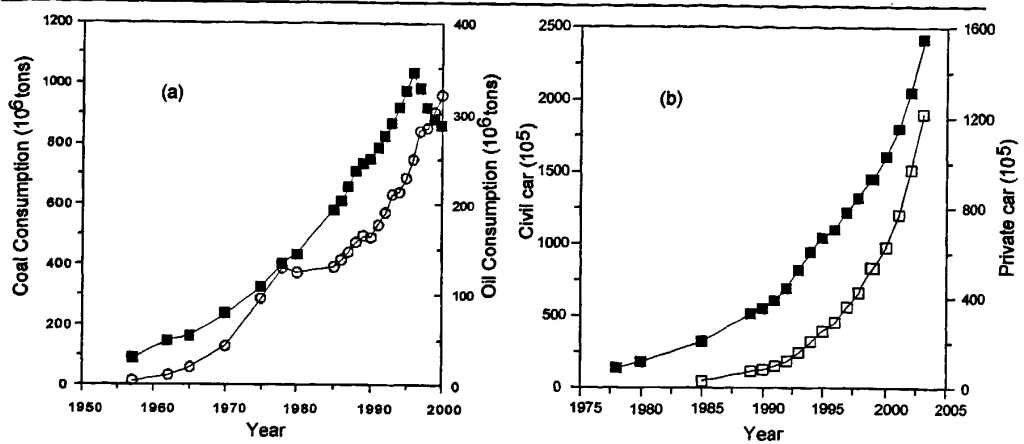


Figure 8.4 (a) Annual coal (square) and oil (circle) consumption data (in million tons) in China from 1956 to 2000 (National Bureau of Statistics of China, 2005), and (b) Numbers of civil (black square) and private (white square) car in China from 1978 to 2003 (<http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsjs/>).

The doubling of the Pb concentration and flux from the mid-1980s to 1999 with the sharp increase of EFs reflected the rapid economic development in China from ~1980, and in particular the large increase in automobiles using leaded gasoline from ~1990 (Fig. 8.4)^[323]. In 1978, China ushered in the “Reform and Open” policy, and the economy increased at a very rapid pace ever since. The decrease in Pb concentration and EF after 1999 may be attributed to the start of the phase-out of leaded gasoline in July 1999 in China, the decrease of coal consumption (Fig. 8.4), and better environmental control in China (Fig. 8.5)^[216]. The high peak in 1999 of Pb flux and EF could be partly attributed to the severe flood of the Yangtze River in July and August of 1998. The concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in S5 had a similar peak in 1999^[315]. The excessive stripping and leaching by the flood water transported more anthropogenic Pb accumulated in soil and water system (*e.g.*, reservoirs and lakes) in the drainage basin of the Yangtze River into the ECS. Higher amounts of PAHs, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides, mainly in the particulate phase, have been detected during high tidal flow events in the Anacostia River, Chesapeake Bay, USA^[314]. Flood events also resulted in a noticeable increase of the particle-associated metals, such as As, Pb,

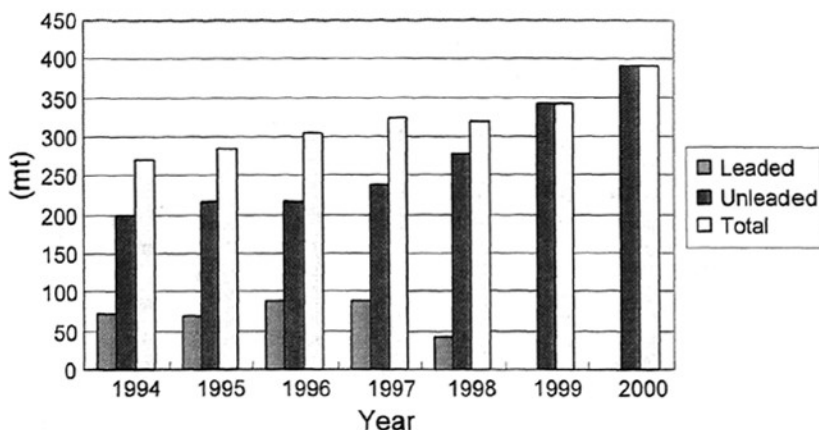
Cu and Zn in the Dese River Estuary, Venice Lagoon, Italy^[333].

Figure 8.5 Time series of annual production of two major petrol producers in China, China Petroleum Corporation (PetroChina) and China Petro-Chemical Corporation (Sinopec) from 1994 to 2000 (Courtesy of Wang et al. 2006^[216]).

8.3.2 Pb isotopic composition profile

Down-core profile of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios is shown in Fig. 8.6. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ was constant from ~1860 to mid-1960s (average, 1.195), and decreased from the mid-1960s to 1.165 in 2000 before rising to 1.185 in 2002. It was reported that the Pb concentration in the Antarctic sea water was extremely low, but the Pb isotopic composition revealed a significant contribution of Pb from various industrial sources^[210], indicating that the stable Pb isotopic composition was more sensitive to indicate the anthropogenic Pb inputs, thus, it was reasonable that the change time of Pb isotopic composition was earlier than that of Pb concentration in the coastal ECS.

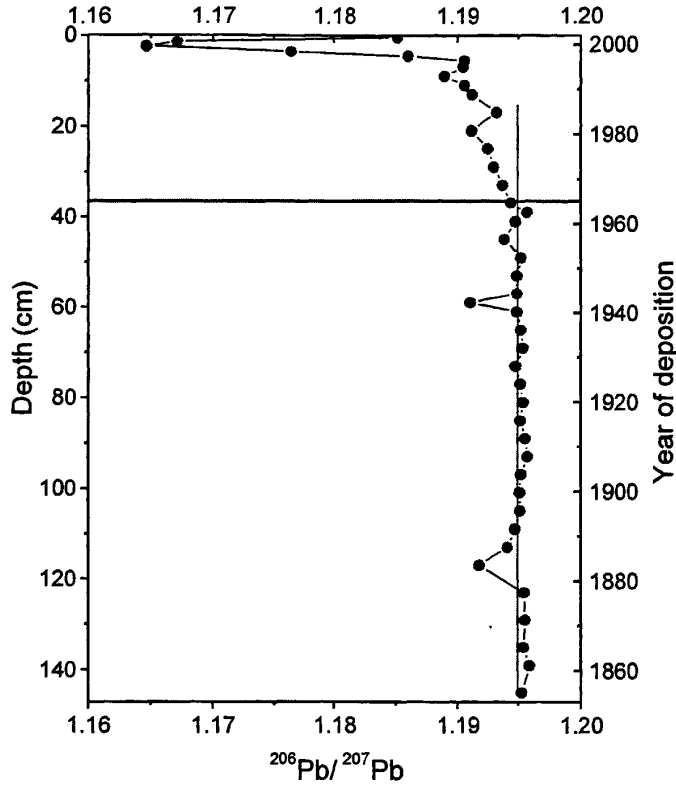


Figure 8.6 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ profile of the core S5.

The correlations between $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in S5 are shown in Fig. 8.7. The datasets changed very little from ~1860 to mid-1960s. However, there was a distinct shift to anthropogenic sources from the mid-1960 to 2002. This suggested that Pb input from ~1860 to mid-1960s was mainly from natural origins, and anthropogenic Pb increased since ~1960s, especially after the 1980s. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ average value of 1.195 from ~1860 to 1900 could be used as a baseline value before industrialization of China.

There are several possible anthropogenic Pb sources in these sediments, including atmospheric deposition, soil erosion, vehicle exhaust, the emission of coal and industrial discharges, and so on. The correlations between $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of the S5 sediments, atmospheric aerosols, and soils in the YRD are shown in Fig.8.7. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of the exhaust of leaded gasoline vehicles is 1.099-1.117^[215]. For Shanghai, this ratio is ~1.163 for the coal used which is mainly from Shanxi Province, 1.170-1.195 for soils, 1.157-1.164 for some top soils around industrial

boilers, 1.151-1.180 for some metallurgic dust, and this ratio for the atmospheric aerosols collected from 1 November 2000 to 27 January 2001 is 1.156-1.170[332, 215]. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of the S5 bottom samples was similar to that of some soils in Shanghai, however, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of the S5 upper layer samples was closer to that of various anthropogenic sources.

Pb emitted from automobiles increased drastically from 1990 due to the marked increase in road vehicles in China (Fig. 8.4). Leaded gasoline was banned for sale in most cities in July 1999 and was totally banned all over the country in July 2000, triggering the pronounced reduction in Pb emission from vehicles (<http://www.jxepb.gov.cn/ZCFG/fgtl/gyxq.htm>). Chen et al. (2005)^[215] reported that the value of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ increased from 1.147 to 1.161 in the atmospheric aerosols of Huangpu and Putuo districts of Shanghai, from 1995 to 2003 due to the phasing out of leaded gasoline, and Wang et al. (2006)^[216] reported similar gradually increase from 1994 to 2001 in Tianjin. These evidences suggested that the Pb contribution from vehicle emission was a very important source before the ban of leaded gasoline in China.

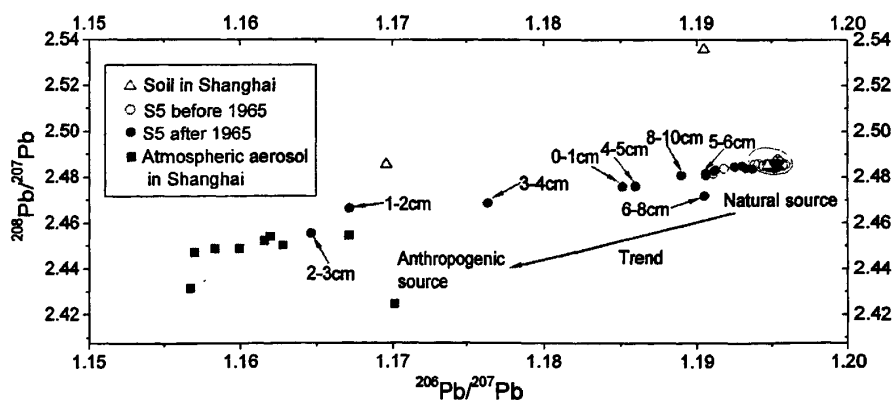


Figure 8.7 Correlations between $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of the core S5 (this work), and the soils and atmospheric aerosols in Shanghai (Courtesy of Zheng et al., 2004^[332]).

The Pb from coal burning had decreased somewhat from 1996 (Fig. 8.4). The Pb concentration in S5 increased until 1999, and the corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio

decreased until 2000. Considering above results, it should be concluded that the Pb concentrations, fluxes and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in S5 (Figs. 8.3 & 4) followed the phasing-out of leaded gasoline in China in July 1999. Consequently, this led to a possibility that the Pb peak in 1999 in S5 was mainly caused by leaded gasoline, and coal burning was a second important source. The proportion of several Pb sources in S5, such as the leaded gasoline, coal, and industrial Pb, was difficult to be quantified due to more than two sources of Pb in the study area.

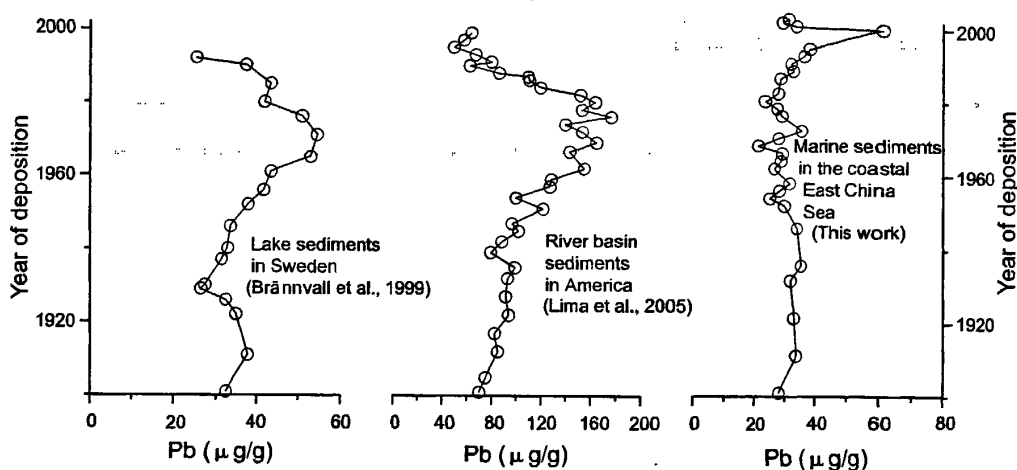


Figure 8.8 Records of Pb concentration in sediment cores in Sweden, America and China.

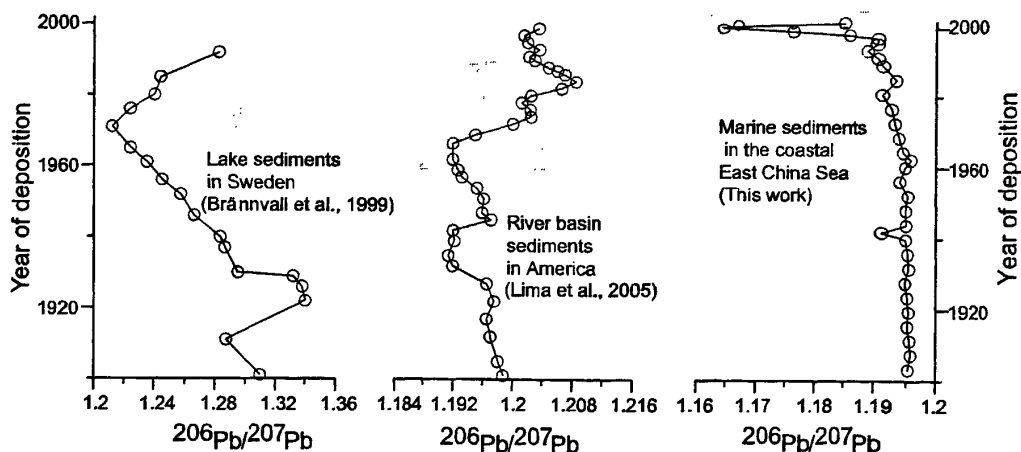


Figure 8.9 Records of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in sediments cores in Sweden, America and China.

8.3.3 Comparison with European and North American data

The Pb peaks in sediments and peat in North America and most European

countries in the 1970s were also largely due to the Pb additives in the gasoline and industrial emissions^[325, 220, 217, 218, 322, 326]. Following the implementation of stricter industrial emission standards and the phasing-out of leaded gasoline in the 1970s, Pb pollution began to decline in most European countries^[202, 220, 200, 217] and North America^[322] (Fig. 8.8). In China, this trend lagged by about 20 years in the phasing out of leaded gasoline.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio from the present work and those of the sediments in Europe decreased with the increasing use of leaded gasoline; while in the US, it firstly decreased (1900-1965), but increased rapidly from the late 1960s to the late 1980s (Fig. 8.9). The Pb anti-knock additives used in Europe and China were mostly from Associated Octel Company (AOC)^[216]. AOC used the more ^{206}Pb -depleted ores from geologically old mines in Broken Hill, Australia, whose $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio ranged from 1.04 to 1.10^[216]. In the US, there was also the same strong $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ decreasing signature of the alkyl-Pb additives from 1900 to 1965. However, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ increased from the late 1960s to the late 1980s because of the introduction of southeastern Missouri Pb ores, with a higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio^[322].

8.4. Conclusion

The baseline Pb concentration in the coastal ECS adjacent to the YRE was $32 \mu\text{g g}^{-1}$, with the corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.195. The variations of Pb flux and stable Pb isotopic composition in the study area reflected the impacts of the economic development, in particular the leaded gasoline usage in China. The severe flood of the Yangtze River could contribute more anthropogenic Pb to the coastal ECS. Due to the different time of economic development, especially about 20 years lag of the phasing-out of leaded gasoline in China, the historical records of Pb in the environment of China were obviously different from those of most European countries and the United States.

Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Science and Technology of China (“973”

Project No. 2005CB422304), Natural Science Foundation of China (NSFC) (Nos: 40276016, 90211022), the Research Grants Council (RGC) of Hong Kong (N_PolyU535/05) and DAAD of Germany. We wish to thank Prof. W. Shotyk and Dr. A.K. Cheburkin for the XRF elemental analysis, and the crew of R/V Dong Fang Hong 2 of OUC for extracting the sediment core samples.

9. 存在问题

(1) 论文中的研究既包括气溶胶方面的, 也包括沉积物方面的; 既有和人类活动密切相关的, 又与自然因素有着不可分割的联系。使得本人很难取一个论文题目来概括已做研究, 无奈之下, 取了如今的题目。题目显得很大, 已做工作仅具有区域代表性, 很多方面也没有涉及, 需要今后进一步开展相关研究。敬请各位专家对论文题目批评指正。

(2) 本论文中对胶体絮凝在中国边缘海泥质区成因方面的研究, 仅限于理论研究, 缺乏现场观测的直接证据。

(3) 本文研究了大气和海洋沉积物(包括表层沉积物和柱状岩芯)中污染元素地球化学的某些问题, 但受研究时间等方面的限制, 论文中没有具体开展污染元素在水体中的相关研究, 将在今后的科研工作中开展此部分研究。

(4) 对表层污染元素的评价中, 对污染元素的赋存状态研究不够, 没有对生物污染标志物进行相关研究, 且没有对有机污染物进行研究。

(5) 对黄河物质的“源到汇”问题的研究中, 提取了黄河物质运输范围的有效地球化学指标, 但没有对黄河物质的输送达到定量的描述。

(6) 气溶胶的研究中, 仅仅青岛一个取样点, 相对较少。且对物源识别方面, 仅大体估计了人为源和自然源的分别贡献率, 对人为源的贡献没有进行定量的更详细区分。

(7) 研究了在闽浙沿岸泥质区百年尺度 Pb 的高分辨率沉积纪录, 但没有对长江口近海区表层样的污染状况进行研究。

10. 主要结论

(1) 中国东部陆架边缘海存在多个细颗粒泥质区(济州岛西南泥质区, 闽浙沿岸泥质区, 南黄海泥质区, 北黄海泥质区, 和渤海中西部泥质区等), 胶体的絮凝沉降是这些泥质区形成的主要原因。这些泥质区都是处在物理化学条件(例温度和盐度等)经常发生规律性变化的上升流区, 物理化学条件的变化致使水体中的胶体组分发生絮凝沉降, 从而形成海底的细颗粒泥质沉积。

(2) 渤海表层沉积物的有毒元素主要来源于河流的输入, 大连工业区是北黄海西部的重要污染源。有毒元素的分布反映了沉积物从海岸到近海的输送趋势。因为溶解元素明显受颗粒物的吸附和絮凝沉淀作用影响, 而颗粒物在咸水和淡水界面具有明显的絮凝沉积作用, 所以黄河口地区具有高的有毒元素含量。通过对有毒元素的富集系数, 以及和Fe含量相关性的研究, 表明和其它有毒元素相比, 人为源对As和Sb的贡献比例可能更大。PCA的研究结果表明自然源仍然是测试元素的主要来源, 渤海湾是渤海四个亚分区中污染最严重。将渤海和北黄海西部表层沉积物的有毒元素含量和中国、美国海洋沉积物质量标准进行了比较, 并且利用地累积指数NIgeo和Hakanson评价方法对渤海和北黄海西部的表层沉积物样品进行了生态环境风险评价。As和Cd具有相对高的Ers值, 表明As和Cd是导致研究区域具有较高的生态风险的两个主要元素。渤海湾, 黄河口和辽东湾的西南部可能均处在中等生态风险中。北黄海西部大连附近海域受大连工业区排污的影响, 有毒元素污染相对严重, 其中As的污染最严重, 此区总体处于中-中高等的生态风险。北黄海中部泥质区的有毒元素具有较高的含量, 具有中等生态风险。

(3) CaO/TiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是黄河入海物质在渤海扩散范围的有效指标, $\text{CaO}/\text{TiO}_2=6$ 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.3$ 可以作为黄河入海物质在渤海扩散范围的边界值。黄河入海物质由于受絮凝沉积作用影响, 在河口区形成两个细沉积中心; 河口区的物质再悬浮, 在潮流的作用下向渤海湾输送; 且黄河入海物质在冬季风的作用下向东输送, 细颗粒物可以转过山东半岛东端, 进入南黄海。 CaO/TiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的值表明, 黄河物质对北黄海中部泥质区的贡献较小。从三根柱子的 ^{210}Pb 测年结果证实, 黄河物质向西部渤海湾的输送和向北北东方向的输送强度强于向西北方向输送。B18为黄河和滦河物质混合的产物。B18的粒度、 CaO/TiO_2 和CIA大约从1976年(^{210}Pb 年龄)发生明显变化, 表明黄河向渤海湾输入的物质从1976年以

来明显减少,是由于黄河1976年人工改道和入海泥沙的减少,以及渤海盐度场和环流结构改变共同作用造成的。

(4) 渤海和北黄海西部表层沉积物 ΣREE , ΣHREE 和 ΣLREE 随粒度变细而含量升高。辽东浅滩、辽东湾西侧长兴岛附近、渤海海峡,滦河口,和烟台东北侧附近海区的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$, La/Yb 和 La/Sm 值基本均相对高于其它海域, Eu/Eu^* 基本上大于 1, 证明这些地区附近海域的沉积物可能部分来源于陆上太古代岩石。 Ce/Ce^* 在大连南侧,曹妃甸,烟台附近以及中部泥质区均 >1 ,说明这些海区可能处于相对强的氧化环境。

(5) 青岛气溶胶的元素 Fe, Ti, Mn, V, Ni, Cu, Pb, Zn 和 Cd 均呈现季节变化的特点:夏季最低,冬季最高。S 季节变化比较特别,夏季含量高于春季和秋季。沙尘事件期间,Fe, Ti, Mn, V, Ni 和 Cu 含量明显增加,达到全年最高值。Pb, Zn, Cd, S 虽然在沙尘事件期间也明显增加,但低于冬季平均值。对各元素的富集系数(EF)进行了分析,结合主成分分析和聚类分析的结果,可以看出, Ti 和 Mn 可能主要来源于土壤;V 也可能来源于土壤,船排放物可能是 V 的一个较小的来源。沙尘期间,Cu 主要来源于土壤,但在非沙尘期间,人为源对 Ni 和 Cu 具有较高的贡献。全年的 S, Pb, Zn 和 Cd 主要来源于人为源,即使在沙尘期间,人为源仍然是 S, Pb, Zn 和 Cd 的主要来源。自然源贡献了全年测试元素的大约 60%,人为源可能贡献了 30%左右。

(6) 闽浙沿岸泥质区的 Pb 含量背景值为 $32 \mu\text{g g}^{-1}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的背景值为 1.195。S5 铅通量从 19 世纪 80 年代开始迅速升高,1999 年达到最高,之后迅速降低到 2002 年的 $31 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 从 1860 年到 20 世纪 60 年代基本稳定,平均值为 1.195;之后逐渐降低,1980 年后降低幅度尤为明显,2000 年达到最小值 1.165;2000-2002 年, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 升高,2002 年达到 1.185。S5 铅通量和铅稳定同位素组成的变化反映了中国经济的发展,特别是含铅汽油的使用和禁用。特大洪水可能会导致更多的人为源 Pb 进入闽浙沿岸泥质区。由于经济发展时期不同,中国的含铅汽油的禁用大约比欧美国家晚大约 20 年,中国环境中 Pb 的历史纪录明显不同于欧美国家。

11. 主要创新点

(1) 中国自 1978 年改革开放以来, 由于污染物排放量的急剧增加, 渤海的污染问题越来越严重, 本论文测试了 2006 和 2007 年取的渤海和北黄海西部表层沉积物样品的有毒元素含量, 首次对污染严重以来渤海和北黄海西部表层沉积物进行了有毒元素的生态风险评价, 可以为国家治理渤海污染问题提供基础资料。

(2) 提取了黄河入海物质扩散的主量元素边界值, 有效示踪了当今黄河入海物质的扩散范围。和 ^{210}Pb 测年的柱状样结合, 首次发现了向渤海湾输送的黄河入海物质自 1976 年改道以来明显减少的地球化学证据。

(3) 首次对渤海表层沉积物的稀土元素组成进行了探讨。发现 Eu/Eu^* 可能是指示渤海和北黄海表层沉积物是否来源于古老的太古代岩石的有效指标。

(4) 首次建立了闽浙沿岸泥质区百年来铅沉积通量和铅稳定同位素的高分辨率沉积记录, 发现其和中国改革开放以来的高速经济发展, 特别是含铅汽油的使用和禁用有着非常好的对应关系, 并利用铅稳定同位素组成对铅的来源进行了探讨。

(5) 首次采用 PCA 的方法对青岛气溶胶多种元素的来源进行了半定量估算。

参考文献

- [1] Johnson K S, Chavez F P, Friederich G. E. Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton. *Nature*, 1999, 398, 22, 697-700
- [2] Nilsson C, Reidy C A, Dynesius M, Revenga C. Fragmentation and Flow Regulation of the World's Large River Systems. *Science*, 2005, 308, 405-408
- [3] Milliman J D, Meade R H, Meade R H, Vannote R L, Cohn R T, Gbureck U, et al. Global pattern of trends in streamflow and water availability in a changing climate. *Nature* 2005, 438(17), 347-350
- [4] Syvitski J P M, Vörösmarty C J, Kettner A J, Green P. Impact of Humans on the Flux of Terrestrial Sediment to the Global Coastal Ocean. *Science*, 2005, 308, 376-380
- [5] Syvitski J P M. Supply and flux of sediment along hydrological pathways: research for the 21st century. *Global and Planetary Change*, 200339, 1-11. doi:10.1016/S0921-8181(03)00008-0.
- [6] Duce R A, Unni C K, Ray B J, et al. Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical north Pacific: tem-poral variability. *Science*, 1980, 209: 1522~1524
- [7] Parrington J R, Zoller W H, Aras N K. Asian dust: seasonal transport to the Hawaiian Islands. *Science*, 1983, 220: 195-197
- [8] Fanning K A, Influence of atmospheric pollution on nutrient limitation in the ocean. *Nature*, 1989, 339: 460~463
- [9] Rahn K A, Borys R D, Shaw G E. The Asian source of Arctic haze bands. *Nature*, 1977, 268: 713~715
- [10] Jickells T D. Nutrient Biogeochemistry of the Coastal Zone. *Science*, 1998, 261: 217~221
- [11] Wilkening K E, Barrie L A, Engle M. Trans-Pacific Air Pollution, *Science*, 2000, 290: 65~67
- [12] 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 2000年中国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响. *科学通报*, 2001, 46(3): 191~197
- [13] Milliman J D, and Syvitski J P M. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers, *J. Geol.*, 1992, 100, 525~544
- [14] Milliman J D, Meade R H. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *Journal of*

- Geology 1983, 91, 1~21
- [15] Wang H J, Yang Z S, Saito Y, Liu J P, Sun X X, Wang Y. Stepwise decreases of the Huanghe (Yellow River) sediment load (1950–2005): Impacts of climate change and human activities. *Global Planet Change*, 2007, 57, 331~354
- [16] 刘毅, 周明煜. 中国近海大气气溶胶的时间和地理分布特征. *海洋学报*, 1999, 21(1): 32~40
- [17] Uemastu M, Duce R A, Prospero J M, et al. Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. *Journal of Geo-physical Research*, 1983, 88: 5343~5352
- [18] Merrill J T, Uemastu M, Bleck R. Meteorological analysis of long-range transport of mineral aerosol over the North Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 90: 12927~12936
- [19] Gao Y, Arimoto R, Merrill J T, et al. Relationships between the dust concentrations over eastern Asia and the remote North Pacific, *Journal Geophysical Research [Atmos]*, 1992, 97 (D9): 9867~9872
- [20] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West. *Journal of Geophysical Research [Atmos]*, 1996, 101 (D1): 2011~2023[DOI]
- [21] Nriagu JO, Pacyna, J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 1988, 333, 134–139.
- [22] Nriagu J O. Tales told in lead. *Science*, 1998, 281, 1622–1623.
- [23] Boutron C F, Görlach U, Candelone J P, Bolshov M B, Delmas R J. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 1991, 353, 153-156
- [24] Heike K L, Hunter S L, Bruce J B, Roger H B, Richard G C, Matthew C K, Susan M K, Michael X K, Charles H P, Jeremy B C J, Depletion, Degradation, and Recovery Potential of Estuaries and Coastal Seas. *Science*, 2006, 312, 1086-1089
- [25] Moreno-Garrido I, Lubián L M, Blasco J. Sediment toxicity tests involving immobilized microalgae (*Phaeodactylum tricornutum* Bohlin). *Environ Int* 2007, 33, 481–495.
- [26] Rainbow P S. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environ Int* 2007, 33, 576-582.

- [27] Islam F S, Gault A G, Boothman C, Polya D A, Charnock J M, Chatterjee D, Lloyd J R. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature* 2004, 430, 68-71.
- [28] René P S, Beate I E, Kathrin F, Thomas B H, C Annette J, Urs von G, Bernhard W. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 2006, 313, 1072-1077.
- [29] Natalia J T, Carmen M C, Judit K, M José S, M Luisa G D C, Carmen S, T Ángel D. Determining sediment quality for regulatory purposes using fish chronic bioassays. *Environ Int* 2007, 33, 474-480.
- [30] Ventura-Lima J, Sandrini J Z, Cravo M F, Piedras F R, Moraes T B, Fattorini D, Notti A, Regoli F, Geracitano L A, Marins L F F, Monserrat J M. Toxicological responses in *Laonereis acuta* (annelida, polychaeta) after arsenic exposure. *Environ Int* 2007, 33, 559-564.
- [31] Guo Z G, Lin T, Zhang G, Yang Z S, Fang M. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environ Sci Technol* 2006, 40, 5304-5311.
- [32] Hao Y C, Guo Z G, Yang Z S, Fan D J, Fang M, Li X D. Tracking historical lead pollution in the coastal area adjacent to the Yangtze River Estuary using lead isotopic compositions. *Environ Pollut* 2008, Published.
- [33] Cao W Z, Wong Ming H. Current status of coastal zone issues and management in China: A review. *Environ Int* 2007, 33, 985-992.
- [34] 李广雪, 杨子庚, 刘勇. 中国东部海域海底沉积环境成因研究. 科学出版社.
- [35] Hu D X. Upwelling and sedimentation dynamics: I The role of upwelling in sedimentation in the Huanghai Sea and East China Sea-A description of general features. *Chinese Journal of Oceanography and limnology* 1984 2(1), 12-19
- [36] Qu T D, Hu D X. Upwelling and sedimentation dynamics: II. A simple Model. *Chinese Journal of Oceanography and Limnology*, 1993, 11(4) 289-295
- [37] Pang C G, Hu D X. Upwelling and sedimentation dynamics: III: coincidence of upwelling areas with mud patches in north hemisphere shelf seas. *Chinese Journal of Oceanography and Limnology*, 2002, 20(2) 101-106
- [38] 庞重光, 白学志, 胡敦欣. 渤、黄、东海海流和潮汐共同作用下的悬浮物输运、沉积及

- 其季节变化. 海洋科学集刊, 2004, 46, 32-41
- [39] Huhn K., Paul A., Seyferth M. Modeling sediment transport patterns during an upwelling event. *Journal of Geophysical Research*, 112, C10003, doi:10.1029/2005JC003107, 2007
- [40] Elderfield H., Greaves M. J. The rare earth elements in seawater. *Nature* 1982, 296, 214-219
- [41] Toyoda K., Nakamura Y, Masuda A. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54, 1093-1103
- [42] German C. R., Klinkhammer G. P., Edmond J. M., Mitra A., Elderfield H. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature*, 1990, 345, 516-518
- [43] Michard A., Albarède F., Michard G., Minster J. F., Charlou J. L. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13° N). *Nature*, 1983, 795-797
- [44] 杨守业, 李从先. REE示踪沉积物物源研究进展. 1999, 14 (2), 164-167
- [45] 王贤觉, 陈毓蔚, 雷剑泉, 吴明清. 东海大陆架海底沉积物稀土元素地球化学研究. *地球化学*, 1982, 1, 56-65
- [46] 王金土. 黄海表层沉积物稀土元素地球化学. *地球化学*, 1990, 1, 44-53
- [47] 吴明清, 文启忠, 潘景瑜, 刁桂仪. 黄河中游地区马兰黄土的稀土元素. *科学通报*, 1991, 5, 366-369
- [48] Yang S. Y., Jung H. S., Choi M. S., Li C. X. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 201, 407-419
- [49] 杨守业, 李从先. Lee C. B., Na T. K. 黄海周边河流的稀土元素地球化学及沉积物物源示踪. *科学通报*, 2003, 48 (11), 1233-1236
- [50] 高爱国, 陈志华, 刘炎光, 孙海清, 杨守业. 楚科奇海表层沉积物的稀土元素地球化学特征. *中国科学 (D辑)*, 2003, 33 (2), 148-154
- [51] Yang S.Y., Lim D.I., Jung H.S., Oh B.C. Geochemical composition and provenance discrimination of coastal sediments around Cheju Island in the southeastern Yellow Sea. *Marine Geology* 2004, 206, 41-53
- [52] Nance W. B., Taylor S. R. Rare earth element patterns and crustal evolution- I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40, 1539-1551

- [53] Nance W. B., Taylor S. R. Rare earth element patterns and crustal evolution- II . Archean sedimentary rocks from Kalgoorlie, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41, 225-231
- [54] Fryer B. J. Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977,41, 361-367
- [55] Falkowski P. G. Tracing Oxygen's Imprint on Earth's Metabolic Evolution. *Science*, 2006, 311, 1724-1725
- [56] Tu G. Z., Zhao Z. H., Qiu Y. Z. Evolution of Precambrian REE Mineralization. *Precambrian Research*, 27 (1985) 131—151 Falkowski P. G.
- [57] 董春艳, 刘敦一, 李俊建等. 华北克拉通西部孔兹岩带形成时代新证据: 巴彦乌拉-贺兰山地区锆石 SHRIMP 定年和 Hf 同位素组成. *科学通报*, 2007, 52 (16): 1913-1922
- [58] 赵国春, 孙敏. 华北克拉通基底构造单元特征及早元古代拼合. *中国科学(D辑)*, 2002, 32 (7): 538-549
- [59] Lu S. N., Zhao G. C., Wang H. C., Hao G. J. Precambrian metamorphic basement and sedimentary cover of the North China Craton: A review. *Precambrian Research* 2008, 160: 77-93
- [60] 安芷生, 王苏民, 吴锡浩, 陈明扬, 孙东怀, 刘秀铭, 王富葆, 李力, 孙有斌, 周卫建, 周杰, 刘晓东. 中国黄土高原的风积证据: 晚新生代北半球大冰期开始及青藏高原的隆升驱动. *中国科学(D辑)*, 1998, 28 (6), 481-490
- [61] 中国科学院海洋研究所. 《渤海地质》. 科学出版社. 1985.
- [62] 秦蕴珊, 廖先贵. 渤海湾海底沉积作用的初步探讨. *海洋与湖沼*, 1962, 4 (3-4) :199-207
- [63] 秦蕴珊. 中国陆棚海的地形及沉积类型的初步研究. *海洋与湖沼*, 1963, 5 (1), 71-85
- [64] 王琦等. 渤海南部表层沉积的相特征. *青岛海洋大学学报*, 1989, 19 (1), 75-89
- [65] 秦蕴珊, 李凡. 渤海海水中悬浮体的研究. *海洋学报*, 1982, 4 (2), 191-200
- [66] Yang Z S, Wang Z X, Zheng A F, Zhang J, Qu J Z. Distribution and movement of suspended matter in summer in Laizhou Bay, the gulf of Bohai. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 1989, 19(4), 49-61
- [67] 李国刚, 秦蕴珊. 中国近海细粒级沉积物中的方解石分布、成因及其他地质意义. *海洋学报*, 1991, 13 (3), 381-386

- [68] 董太禄等. 渤海南部现代沉积特征. 海洋地质与第四纪地质, 1995, 15 (4), 131-134
- [69] 董太禄. 渤海现代沉积作用与模式的研究. 海洋地质与第四纪地质, 1996, 16 (4), 43-53
- [70] 赵保仁, 庄国文, 曹德明, 雷方辉. 渤海的环流、潮余流及其对沉积物分布的影响. 海洋与湖沼, 1995, 26 (5): 466-473
- [71] 赵一阳. 中国渤海沉积物中铀的地球化学. 地球化学, 1980, 1, 101-105
- [72] 吕成功, 陈真. 渤海表层沉积物地球化学分析. 青岛海洋大学学报, 1993, 23 (3), 91-98
- [73] 赵一阳. 中国海大陆架沉积物地球化学的若干模式. 地质科学, 1983, 4, 307-314
- [74] 赵一阳, 王金土, 秦朝阳等. 中国大陆架海底沉积物中的稀土元素. 沉积学报, 1990, 8 (1), 37-43
- [75] 杨作升, 孙宝喜等. 黄河口毗邻海域细粒级沉积物特征及沉积物入海后的运移. 山东海洋学院学报, 1985, 15 (2), 121-129
- [76] 杨作升. 黄河、长江、珠江沉积物中粘土的矿物组合、化学特征及其与物源区气候环境的关系. 海洋与湖沼, 1988, 19 (4): 336-346
- [77] Wright L D, Wiseman W J, Bornhold B D, Prior D B, Suhayda J N, Keller G H, Yang Z S, Fan Y B. Marine dispersal and deposition of Yellow River silts by gravity-driven underflows. Nature 1988, 332, 629-632
- [78] Yang Z S, Wang Z X, Qu J Z, Zhen A F. Study on carbonates from the coastal zone of the Yellow River delta and adjacent Bohai gulf. Journal of Ocean University of Qingdao, 1989, 19(3) 91-99
- [79] Prior D B, Suhayda J N, Lu N Z, Bornhold B D, Keller G H, Wiseman W J, Wright L D, Yang Z S. Storm wave reactivation of a submarine landside. Nature, 1989, 341, 47-50
- [80] 杨作升, 王兆祥等. 黄河口毗邻渤海陆架区悬浮体成分. 青岛海洋大学学报, 1990, 20 (1), 22-36
- [81] 杨作升等. 现行黄河口水下三角洲海底形貌及不稳定性. 青岛海洋大学学报, 1990, 20 (1), 7-21
- [82] 王琦, 曹立华等. 黄河水下三角洲的动力沉积特征. 中国科学(B辑), 1991, 6, 659-665
- [83] 张琦, 杨作升, 陆念祖等. 黄河口水下底坡不稳定的水动力机制探讨. 海洋学报, 1992, 14 (3), 133-141
- [84] 陈卫民, 杨作升等. 黄河口水下底坡微地貌及其成因探讨. 青岛海洋大学学报, 1992,

22 (1), 71-81

- [85] 孙效功等. 黄河三角洲埕北海区泥沙冲淤进行了分析. 青岛海洋大学学报, 1993, SP Issue, 37-44
- [86] 孙效功, 杨作升等. 现行黄河口海域泥沙冲淤的定量计算及其规律探讨. 1993, 15(1), 129-136
- [87] 杨作升等. 黄河口水下滑坡体系进行了研究. 海洋与湖沼, 1994, 25 (6), 573-583
- [88] 孙效功和杨作升. 利用输沙量预测了现代黄河三角洲的面积增长. 海洋与湖沼, 1995, 26 (1), 76-92
- [89] 林振宏等. 现代黄河水下三角洲底坡的不稳定性进行了研究. 海洋地质与第四纪, 1995, 15 (3), 11-23
- [90] 陈彰裕等. 现行黄河口冲淤特征和作用机制. 青岛海洋大学学报, 1998, 149-155
- [91] 阎通等. 水声学方法对黄河口水下底坡失稳现象研究. 青岛海洋大学学报, 1999, 29(2), 314-318
- [92] 庞重光和杨作升. 黄河口泥沙异重流基本控制参数的进行了数值试验研究. 泥沙研究, 2000, 5, 68-72
- [93] 庞重光等. 黄河口最大浑浊带特征及其时空演变研究. 黄渤海海洋, 2000, 18 (3), 1-6
- [94] 庞重光和杨作升. 黄河口泥沙异重流的进行了数值模拟. 青岛海洋大学学报, 2001, 31(2), 762-768
- [95] 庞重光等. 黄河口汛期泥沙分布特征及其对水流结构的影响. 泥沙研究, 2001, 4, 47-52
- [96] 陈卫民和杨作升. 现代长江、黄河河口水下三角洲不稳定性的进行了对比研究. 青岛海洋大学学报, 2001, 31(2), 249-255
- [97] 毛登等. 长江、黄河河口沉积物中生物标志化合物组成的初步研究. 青岛海洋大学学报, 2001, 31(5), 747-754
- [98] 周晓霞和杨作升. 48年来黄河入海水沙过程及其对流域人类活动的响应. 海岸工程, 2002, 21 (1), 6-15
- [99] 范德江等. 长江、黄河沉积物中碳酸盐组成及差异. 自然科学进展, 2002, 60-64
- [100] 乔淑卿等. 长江、黄河悬浮物质与山东尘暴物质组成研究. 海岸工程, 2002, 16-23
- [101] 庞家珍, 司书亨. I 黄河河演变近代历史变迁. 海洋与湖沼, 1979, 10(2): 136-141
- [102] 庞家珍, 司书亨. 黄河河口演变 II 河口水文特征及泥沙淤积分布. 海洋与湖沼, 1980, 11(4): 295-305

- [103] 庞家珍, 司书亨. 黄河河口演变 III 河口演变对黄河下游的影响. 海洋与湖沼, 1982, 13(3): 218-224
- [104] 黄海挺等. 黄河口拦门沙研究动态. 海洋科学, 2003, 27(6), 35-37
- [105] 熊应乾等. 长江、黄河沉积物物源研究综述. 海洋科学进展, 2003, 21(3), 355-362
- [106] 杨作升等. 1950-2000年黄河入海水沙的逐日变化及其影响因素. 中国海洋大学学报, 2005, 35(2), 237-244.
- [107] 王厚杰等. 2005年黄河调水调沙期间河口入海主流的快速摆动. 科学通报, 2005, 50(23), 2656-2662
- [108] 潘燕俊等. 长江、黄河悬移载荷粒度组成的比较研究. 中国海洋大学学报, 2005, 35(3), 417-422
- [109] 王厚杰等. 黄河口泥沙输运三维数值模拟-河口双导堤工程进行了泥沙输运方面的三维数值模拟. 泥沙研究, 2006, 2, 29-36
- [110] 王厚杰等. 黄河口泥沙输运三维数值模拟 I ——黄河口切变锋. 泥沙研究, 2006, 2, 1-9
- [111] 李海东等. 现代黄河水下三角洲地质灾害现象的空间分布. 海洋地质与第四纪, 2006, 26(4), 37-43
- [112] 乔淑卿等. 长江和黄河河口沉积物中石英氧同位素的对比. 海洋地质与第四纪, 2006, 26(3), 15-18
- [113] 戴慧敏等. 黄河沉积物中稀土元素(REE)组成的粒度效应. 第四纪研究, 2007, 27(5), 718-723
- [114] 李广雪, 刘守全, 姜玉池, 魏合龙, 庄克琳, 杨子庚. 黄河三角洲北部海底刺穿初步研究. 中国科学(D辑), 1999, 29(4), 379-384
- [115] Li G X, Wei H L, Han Y S, Chen Y J. Sedimentation in the Yellow River delta, part I: flow and suspended sediment structure in the upper distributary and the estuary. Marine Geology 1998, 149, 93-111
- [116] Li G X, Wei H L, Yue S H, Cheng Y J, Han Y S. Sedimentation in the Yellow River delta, part II: suspended sediment dispersal and deposition on the subaqueous delta. Marine Geology 1998, 149, 113-131
- [117] Li G X, Zhuang K L, Wei H L. Sedimentation in the Yellow River delta. Part III. Seabed erosion and diapirism in the abandoned subaqueous delta lobe. Marine Geology 2000, 168,

129-144

- [118] Wang H J, Yang Z S, Li Y H, Guo Z G, Sun X X, Wang Y. Dispersal pattern of suspended sediment in the shear frontal zone off the Huanghe (Yellow River) mouth. *Cont Shelf Res*, 2007; 27, 854-871.
- [119] Wang H J, Yang Z S, Saito Y, Liu J P, Sun X X. Interannual and seasonal variation of the Huanghe (Yellow River) water discharge over the past 50 years: Connections to impacts from ENSO events and dams. *Global Planet Change*, 2006, 50, 212-225.
- [120] Wang H J, Yang Z S, Li G X, Jiang W S. Wave Climate Modeling on the Abandoned Huanghe (Yellow River) Delta Lobe and Related Deltaic Erosion. *J Coastal Res*, 2006, 22(4), 906-918.
- [121] Wang S J, Hassan M A, Xie X P. Relationship between suspended sediment load, channel geometry and land area increment in the Yellow River Delta. *Catena* 2006, 65, 302-314.
- [122] Jiang W S, Thomas P, Jürgen S, Shizuo Feng S Z. A modelling study of SPM transport in the Bohai Sea. *J Mar Res* 2000; 24, 175-200.
- [123] Jiang W S, Thomas P, Sun J, Andreas S. SPM transport in the Bohai Sea: field experiments and numerical modeling. *J Mar Res* 2004; 44, 175-188.
- [124] 秦蕴珊, 赵一阳, 陈丽蓉, 赵松龄. 黄海地质. 海洋出版社. 1989.
- [125] 程鹏, 高抒. 北黄海西部海底沉积物的粒度特征和净输运趋势. *海洋与湖沼*, 2000, 31(6): 604-615
- [126] 李凤业, 高抒, 贾建军, 赵一阳. 黄、渤海泥质沉积区现代沉积速率. *海洋与湖沼*, 2002, 33(4): 364-369
- [127] 王桂芝, 高抒, 李凤业. 北黄海西部的全新世泥质沉积. *海洋学报*, 2003, 25(4): 125-134
- [128] Liu J P, Milliman J D, Gao S, Cheng P. Holocene development of the Yellow River's subaqueous delta, North Yellow Sea. *Marine Geology*, 2004, 209: 45-67
- [129] Alexander C R, DeMaster D J, Nittrouer C A. Sediment accumulation in a modern epicontinental-shelf setting: The Yellow Sea. *Marine Geology*, 1991, 98: 51-72
- [130] Yang Z S, Liu J P. A unique Yellow River-derived distal subaqueous delta in the Yellow Sea. *Marine Geology* 2007, 240: 169-176
- [131] Liu J, Saito Y, Wang H, Yang Z G, Nakashima R. Sedimentary evolution of the Holocene subaqueous cliniform off the Shandong Peninsula in the Yellow Sea. *Marine Geology*,

- 2007, 236: 165-187
- [132] Liu Z X, Xia D X, Berne S, Wang K Y, Marsset T, Tang Y X, Bourillet J F. Tidal deposition systems of China's continental shelf, with special reference to the eastern Bohai Sea. *Marine Geology* 1998, 145: 225-253
- [133] 黄薇文等. 黄河口底质中重金属的存在形式. *山东海洋学院学报*, 1985, 15 (1), 137-145
- [134] 黄薇文等. 黄河口地区沉积物中若干地球化学参数及地球化学环境. *山东海洋学院学报*, 1985, 15 (2), 112-120
- [135] 张经等. 黄河口及邻近海域中悬浮体的分布特征和季节变化. *山东海洋学院学报*, 1985, 15 (2), 96-104
- [136] 李静等. 黄河口及毗邻海区底质中重金属的分布规律及季节性变化. *山东海洋学院学报*, 1985, 15 (2), 105-111
- [137] 黄薇文等. 黄河口地区底质中重金属的分布特征、污染评价及其与泥沙运动的关系. *环境科学*, 1985, 29-34
- [138] 张经等. 渤海湾沉积物中若干重金属的存在形式. *海洋学报*, 1987, 9 (4), 520-524
- [139] 黄薇文等. 黄河河口段沉积物中重金属的地球化学行为. *海洋通报*, 1987, 6(2), 23-28
- [140] 武倩倩, 马启敏, 王继纲, 江志华, 王修林. 黄河口近岸海域沉积物酸可挥发性硫化物 (AVS) 的研究. *海洋环境科学*. 2007, 26, 2, 126-129
- [141] 鲍永恩等. 数理分析法在重金属形态研究中的应用. *海洋环境科学*, 1986, 5 (3), 34-43
- [142] 鲍永恩等. 锦州湾潮间带底质重金属对海水的污染. *环境污染与防治*, 1988, 8-14
- [143] 鲍永恩. 辽河口海区沉积物与重金属环境背景值的关系. *海洋环境科学*, 1988, 7(2), 20-27
- [144] 鲍永恩. 辽河口海区底质重金属环境质量研究. *海洋通报*, 1988, 7 (3), 28-34
- [145] 郝静等. 渤海辽东湾沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 环境背景值初步研究. *海洋学报*, 1989, 11 (6), 742-748
- [146] 鲍永恩等. 辽东湾北部沉积物对重金属集散的的控制作用. *海洋学报*, 1994, 16 (3), 139-142
- [147] 李凤昌, 鲍永恩. 浅析锦州湾沉积环境变化趋势. *海洋环境科学*, 1994, 13 (3), 27-32
- [148] 鲍永恩, 刘娟. 葫芦山湾沉积物中重金属集散特征及环境背景值. *海洋环境科学*, 1995, 14(1), 1-8

- [149] 周秀艳等. 辽东湾河口底质重金属环境地球化学. 地球化学, 2004, 33 (3), 286-290
- [150] 王继龙等. 辽河口水域溶解氧与营养盐关系. 水资源保护, 2004, 4, 5-7
- [151] 孟伟等. 渤海主要河口污染特征. 环境科学研究, 2004, 17 (6), 66-69
- [152] 刘成等. 环渤海湾诸河口底质现状的调查研究. 环境科学学报, 2003, 23 (1), 58-63
- [153] 张龙军等. 2005 年夏季环渤海 16 条主要入海河流的污染状况. 环境科学, 2007, 28 (11), 2409-2415
- [154] 鲍永恩和马嘉蕊. 刍议大连湾底质地化环境. 海洋科学, 1990, 4, 43-47
- [155] 马嘉蕊和鲍永恩. 大连湾沉积化学要素分布规律及变化特征. 环境化学, 1990, 9 (5), 34-40
- [156] 鲍永恩和马嘉蕊. 大连湾锌的集散特征及变化动态. 环境科学学报, 1990, 10 (3), 371-377
- [157] 鲍永恩和马嘉蕊. 大连小窖湾沉积化学要素分布规律及变化特征. 海洋通报, 1991, 10 (4), 52-58
- [158] 鲍永恩. 辽东北黄海沿岸底质污染特征. 海洋通报, 1993, 12 (3), 66-71
- [159] 马嘉蕊等. 渤海辽宁海湾地化环境与资源开发问题探讨. 大连水产学院学报, 1993, 8 (4), 22-29
- [160] 马嘉蕊等. 黄渤海辽宁省海湾的环境现状及其评价. 环境科学研究, 1995, 8(1), 27-34
- [161] 李捍东等. 渤海大沽河河口底质、水界面耗氧特性. 环境科学研究, 2004, 17(5), 19-22
- [162] 秦延文等. 渤海湾水环境氮磷营养盐分布特点. 海洋学报, 2005, 27 (2), 172-176
- [163] 孟伟等. 渤海湾潮间带(大沽口)柱状沉积物中的重金属来源判别. 海洋通报, 2006, 25 (1), 62-69
- [164] 刘俐等. 海河及邻近海域表层沉积物重金属污染及其分布特征. 海洋环境科学, 2006, 25 (2), 40-44
- [165] 秦延文等. 渤海湾潮间带沉积物柱状样重金属污染特征. 环境科学, 2006, 27 (2), 268-273
- [166] 魏修华等. 黄渤海海域污染状况及对生态的影响. 黄渤海海洋, 1993, 11 (3), 76-82
- [167] 李淑媛等. 渤海沉积物中重金属分布及环境背景值. 中国环境科学, 1994, 14 (5), 370-376
- [168] 李淑媛等. 渤海底质重金属环境背景值初步研究. 海洋学报, 1995, 17 (2), 78-85
- [169] 单志欣等. 渤海污染对水产资源的影响. 齐鲁渔业, 1996, 13 (3), 34-36

- [170] 张小林. 渤海海域海水、沉积物中铅、镉、汞、砷污染进行了研究, 调查. 黑龙江环境通报, 2001, 25, 3-9
- [171] 苏一兵等. 陆域活动对渤海海岸带的影响. 中国水利, 2003, B 刊, 78-80
- [172] 陈江麟等. 渤海表层沉积物重金属污染评价. 海洋科学, 2004, 28 (12), 16-21
- [173] 刘文新等. 渤海表层沉积物中 DDTs、PCBs 和酞酸酯的空间分布特征. 环境科学学报, 2005, 25 (1), 58-63
- [174] 李任伟和李原. 渤海沿岸环境沉积调查: As、重金属、氮和磷污染. 沉积学报, 2007, 26 (1), 128-138
- [175] 林秀梅等. 多元统计在渤海表层沉积物中 PAHs 源解析上的应用. 海洋环境科学, 2007, 26 (2), 107-111
- [176] 王修林、李克强著. 渤海主要化学污染物海洋环境容量. 北京, 科学出版社. 2006.
- [177] 陈静等. 天津地区土壤多环芳烃在剖面中的纵向分布特征. 环境科学学报, 2004, 24 (2), 286-290
- [178] 赵同科等. 环渤海七省市地下水硝酸盐含量调查. 农业环境科学学报 2007, 26 (2): 779-783
- [179] 左谦等. 环渤海西部地区表层土壤中的多环芳烃. 环境科学学报, 2007, 27 (4), 667-671
- [180] Wang C Y, Wang X L. Spatial distribution of dissolved Pb, Hg, Cd, Cu and As in the Bohai Sea. *J Environ Sci-China* 2007; 19: 1061-1066.
- [181] Zhang Z H, Zhu M Y, Wang Z L, Wang J. Monitoring and managing pollution load in Bohai Sea, PR China. *Ocean Coast Manage* 2006; 49, 706-716.
- [182] Zheng N, Wang Q C, Liang Z Z, Zheng D M. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environ Pollut* 2008. Published.
- [183] Zhou H, Zhang Z N, Liu X S, Tu L H, Yu Z S. Changes in the shelf macrobenthic community over large temporal and spatial scales in the Bohai Sea, China. *J Mar Res*, 2006, Published.
- [184] Zhang C S, Wang L J, Lia G S, Dong S S, Yang J R, Wang X L. Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China. *Applied Geochemistry* 2002, 17, 59-68
- [185] Fan W H, Wang W X, Chen J S, Li X D, Yen Y F. Cu, Ni, and Pb speciation in surface

sediments from a contaminated bay of northern China. *Marine Pollution Bulletin* 2002, 44, 816-832

- [186] 李凤业, 史玉兰. 渤海现代沉积研究. *海洋科学*, 1995, 2, 47-50
- [187] 宋云香等. 辽东湾北部河口区现代沉积特征. *海洋学报*, 1997, 19 (5), 145-149
- [188] 吕丹梅等. 黄河口及渤海中南部沉积特征变化及其环境动力分析. *中国海洋大学学报*, 2004, 34(1):133-138
- [189] 孟伟等. 渤海湾西岸潮间带现代沉积速率研究. *海洋学报*, 2005, 27 (3), 67-72
- [190] Gao Y., R. Arimoto, M. S. Hong et al. Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year, *J. Geophysical Research*, 1992, 97(D4), 3767-3777.
- [191] Zhang J., Huang W. W. et al. Transport of particulate heavy metals towards the China Sea: a preliminary study and comparison, *Marine chemistry*, 1992, 40, 161-178.
- [192] 陈立奇. 中国沙漠尘土向北太平洋的长距离输送, *海洋学报*, 1985, 7 (5), 554-560.
- [193] 陈立奇. 厦门海域大气气溶胶特征, *海洋学报*, 1993, 15 (2), 24-32.
- [194] Li An-chun (李安春), Chen Li-rong (陈丽蓉). Characteristics of eolian dust over the Eastern China Seas, *CHIN. J. OCEANOL. LIMOL.*, 1997, 15(2):113-117.
- [195] 刘毅, 周明煜. 近中国海大气气溶胶入海通量的研究, *海洋学报*, 1998, 21 (5): 38-45.
- [196] 刘毅, 周明煜. 北京及近中国海春季沙尘气溶胶浓度变化规律的研究, *环境科学学报*, 1999, 19 (6): 642-647.
- [197] 郭志刚、杨作升、陈致林等. 东海陆架泥质区沉积有机质的物源分析, *地球化学*, 2001, 30 (5): 416-424.
- [198] Wu Y., Zhang J., Mi T. et al. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea, *Marine chemistry*, 2001, 76: 1-15.
- [199] Zhang K., Gao H. W. The characteristics of Asian-dust storms during 2000-2002: From the source to the sea. *Atmospheric Environment*, 2007, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.08.007
- [200] Bindler R., Renberg I., Anderson N., et al. Pb isotope ratios of lake sediments in west Greenland: inferences on pollution sources, *Atmospheric environment*, 2001, 25, 4675-4685.
- [201] Blais J. M. Using isotope tracers in lake sediments to assess atmospheric transport of lead

- in Eastern Canada, *Water, air and soil pollution* 1996, 92: 329-342.
- [202] Monna F., Lancelot J., Croudale I, et al. Pb isotope composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in Urban areas, *Environmental Science & Technology*, 1997, 31, 2277-2286.
- [203] Riston P. I., R. M. Bouse, A. R. Flegfal et al. Stable lead isotopic analyses of historic and contemporary lead contamination of San Francisco Bay estuary, *Marine chemistry*, 1999, 64, 71-83.
- [204] Farmer J. & Eades L. Stable lead isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A. D., *Environmental Science & Technology*, 1996, 30, 3080-3083.
- [205] Farmer J., Eades L., Atkins H. et al. Historical trends in the lead isotopic composition of Archival Sphagnum mosses from Scotland (1838-2000), *Environmental Science & Technology*, 2002, 36, 152-157.
- [206] Tatsumoto D M., Patterson C C. Concentration of common lead in some Atlantic and Mediterranean waters and in snow. *Nature* 1963, 199, 350-352
- [207] Elbaz-Poulichet F, Holliger P, Huang W W, Martin J M. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature* 1984 308 409-414
- [208] Flegal A R, Nriagu, J.O., Niemeyer S, Coale K H. Isotopic tracers of lead contamination in the Great Lakes. *Nature* 1989 339 455-457
- [209] Flegal A R, Duda T F, Niemeyer S. High gradients of lead isotopic composition in north-east Pacific upwelling filaments. *Nature* 1989 339 458-460
- [210] Flegal A R, Maring H, Niemeyer S. Anthropogenic lead in Antarctic sea water. *Nature* 1993 365 242-244
- [211] Chow T J, Johnstone M S. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California. *Science* 1965, 147, 502-503
- [212] Chow T J, Earl J L. Lead Isotopes in North American coals. *Science* 1972 176, 510-511
- [213] Maring H, Settle D M, Buat-Ménard P, Dulac Francois, Patterson C C. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature* 1987 330 154-156
- [214] Sturges W T, Barrie L A. Lead $^{206}/^{207}$ isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature* 1987 329 144-146
- [215] Chen, J.M., Tan, M.G., Li, Y.L., Zhang, Y.M., Lu, W.W., Tong, Y.P., Zhang, G.L., Li, Y.A.,

2005. Lead isotope record of shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline. *Atmospheric Environment* 39, 1245–1253.
- [216] Wang, W., Liu, X.D., Zhao, L.W., Guo, D.F., Tian, X.D., Adams, F., 2006. Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio. *Science of the Total Environment* 364, 175–187.
- [217] Brännvall, M.L., Bindler, R., Renberg, I., Emteryd, O., Bartnicki, J., Billström, K., 1999. The Mediaeval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in northern Europe. *Environmental Science and Technology* 33, 4391–4395.
- [218] Renberg, I., Bindler, R., Brännvall, M.L., 2001. Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *Holocene* 11, 511–516
- [219] Gobeil C, Macdonald R W, Smith J N, Beaudin L. Atlantic Water Flow Pathways Revealed by Lead Contamination in Arctic Basin Sediments. *Science* 2001, 293, 1301-1304
- [220] Shoty, W., Weiss, D., Appleby, P.G., Cheburkin, A.K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J.D., Reese, S., Van Der Knaap, W.O., 1998. History of atmospheric lead deposition since 12370 ¹⁴C yr BP from a peat bog, Jura Mountain, Switzerland. *Science* 281, 1635–1640
- [221] Rosman K J R, Chisholm W, Boutron C F, Candelone J P, Görlach. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature* 1993 362 333-335
- [222] 林茂福、李太俊、傅家谟. 我国东海大陆架沉积物中有机粘土复合体与某些金属元素富集关系的研究, *地球化学*, 1983, 4: 417-425.
- [223] 李柚霞. 东海陆架沉积物的中子活化分析和地球化学研究, *海洋学报*, 1986, 8 (2): 566-572.
- [224] 王正方. 长江口海域铜的地球化学行为, *地球化学*, 1990, 1: 90-96.
- [225] 陈松、许爱玉. 长江口表层沉积物Fe、Mn、Zn、Co、Ni的地球化学特征, *台湾海峡*, 1987, 6 (1): 13-19.
- [226] 陈敏仪、朱旭. 长江口、杭州湾表层沉积物中汞的地球化学行为, *海洋与湖沼*, 1988, 19 (6): 601-605.
- [227] 张经, 应时理. 长江口中的颗粒态重金属, *中国主要河口的生物地球化学研究* (张经主编), 海洋出版社 (北京): 1996: 146-159.

- [228] Gao A. G., D. L. Cai and S. L. Gao. Geochemical characteristics of the elements in the sediment of the Yangtze estuary, Proc. of the Japan-China Joint workshop on the cooperative study of the marine environment, edited by M. Watanabe and M. Y. Zhu, Research report of the National Institute for Environmental Studies, Japan, 1999: No. 151: 151-158.
- [229] 唐运千, 卢冰. 长江口有机物质的生物地球化学特征, 中国主要河口的生物地球化学研究 (张经主编), 海洋出版社 (北京), 1996: 107-132.
- [230] 赵学坤、杨桂朋. 海洋沉积物中稠环芳烃的研究进展, 海洋科学, 2000, 24 (12): 16-20.
- [231] 陈静生, 高学民, M. Qi等. 我国东部河流沉积物中的多氯联苯, 环境科学学报, 1999, 19 (6): 614-618.
- [232] 邓南圣, 吴峰. 环境化学教程. 武汉大学出版社, 30~46, 66-76, 112-113
- [233] 浙江大学普通化学教研组. 高等教育出版社, 2000, 147-151
- [234] Ahn J. H., Grant S. B. Size Distribution, Sources, and Seasonality of Suspended Particles in Southern California Marine Bathing Waters. *Environmental Science & Technology*. 2007, 41, 695-702
- [235] 印永嘉, 奚正楷, 李大珍. 物理化学简明教程. 高等教育出版社, 418-435
- [236] 戴树桂. 主编. 环境化学. 高等教育出版社, 2002, 118-160
- [237] Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*. Blackwell Science, Malden.
- [238] Brown J, Colling A, Park D, Phillips J, Rothery D, Wright J. Ocean chemistry and deep-sea sediments. Pergamon Press. 26-36
- [239] Alexander C R, DeMaster D J, Nittrouer C A. Sediment accumulation in a modern Epicontinental-shelf setting: The Yellow Sea. *Marine Geology*, 1991, 98: 51-72
- [240] Clemens R, Patrice D C. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environ Sci Technol* 2000; 34: 5084-5091.
- [241] David B. Tracking Hexavalent Cr in Groundwater. *Science* 2002; 295, 2024-2025.
- [242] Fernandes H M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Environ Pollut* 1997; 97(3), 317-325.
- [243] Giusti L. Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the UK coastline between the Wear river and the Tees river. *Environ Int* 2001, 26, 275-286.

- [244] Critto A, Carlon C, Marcomini A. Screening ecological risk assessment for the benthic community in the Venice lagoon (Italy). *Environ Int* 2005, 31, 1094-1100.
- [245] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res* 1980, 14, 975-1001.
- [246] Ip, C.C.M., Li, X.D., Zhang, G., Wai, O.W.H., Li, Y.S. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution* 2007, 147, 311-323.
- [247] James P S, Raveendrav V I, Timothy E F. 1995. Multivariate Statistical Examination of Spatial and Temporal Patterns of Heavy Metal Contamination in New Bedford Harbor Marine Sediments. *Environ Sci Technol* 1995, 29, 1781-1788.
- [248] Kostas D D, Thomas P O. Normalization elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environ Sci Technol* 1995; 29: 470-477.
- [249] Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D. Incidence of adverse biological effects within range of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 1995, 19, 18-97.
- [250] Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.* 2, 109-118.
- [251] National Standard of PR China, 2002. Marine Sediment Quality (GB 18668-2002). Standards Press of China, Beijing (in Chinese).
- [252] Qin, Y.S., Zhao, Y.Y., Chen, L.R., Zhao, S.L., 1990. Geology of Bohai Sea. China Ocean Press, Beijing, 3-200 pp.
- [253] Sandra C, Pierre G, Marco P, M Helena C. Delineation of Estuarine Management Areas Using Multivariate Geostatistics: The Case of Sado Estuary. *Environ Sci Technol* 2003; 37, 4052-4059.
- [254] SOA (State Oceanic Administration of China), 2003. China ocean environmental quality bulletin of 2002[EB]. WWW Page, <http://www.soa.gov.cn>.
- [255] SOA (State Oceanic Administration of China), 2004. China ocean environmental quality bulletin of 2003[EB]. WWW Page, <http://www.soa.gov.cn>.
- [256] SOA (State Oceanic Administration of China), 2005. China ocean environmental quality bulletin of 2004[EB]. WWW Page, <http://www.soa.gov.cn>.

- [257] SOA (State Oceanic Administration of China), 2006. China ocean environmental quality bulletin of 2005[EB]. WWW Page, <http://www.soa.gov.cn>.
- [258] SOA (State Oceanic Administration of China), 2007. China ocean environmental quality bulletin of 2006[EB]. WWW Page, <http://www.soa.gov.cn>.
- [259] SOA (State Oceanic Administration of China), 2008. China ocean environmental quality bulletin of 2007[EB]. WWW Page, <http://www.soa.gov.cn>.
- [260] Yang M C, Chi Q H, Gu T X, Wang C S. The chemical compositions of the upper continental crust. *Science In China*, 1997, 27(3), 193-199. (In Chinese)
- [261] 任美镔. 黄河的输沙量:过去、现在和将来——距今15万年以来的黄河泥沙收支表. *地球科学进展*, 2006, 21(6): 551-563
- [262] 叶庆华, 陈沈良, 黄 翀, 薛允传, 田国良, 陈述彭, 石亚男, 刘庆生, 刘高焕. 近、现代黄河尾间摆动及其亚三角洲体发育的景观信息图谱特征. *中国科学 D辑:地球科学*, 2007, 37(6):813-823
- [263] 吴德星, 万修全, 鲍献文, 牟林, 兰健. 渤海年和年夏季温盐场及环流结构的比较. *科学通报*, 2004, 49(3), 287-292
- [264] 雷坤, 孟伟, 郑丙辉, 侯小珉, 孙贻超. 渤海湾西岸入海径流量和输沙量的变化及其环境效应. *环境科学学报*, 2007, 27(12):2052-2059
- [265] 王海宁. 滦河近期人海量分析. *河北水利科技*, 1999, 20(4): 31-33
- [266] 赵一阳, 鄢明才. *中国浅海沉积物地球化学*. 科学出版社. 2005
- [267] 文启忠, 刁桂仪, 潘景瑜等. 黄土高原黄土的平均化学成分与地壳克拉克值的类比. *土壤学报*, 1996, 33(3): 225-231
- [268] Wedepohl, K. H. *Handbook of Geochemistry*. Vol:1, 248 (Springer, Berlin, 1969)
- [269] 张义丰、李凤新. 黄河、滦河三角洲的物质组成及其来源. *海洋科学*, 1983, 3: 15-18
- [270] 陈丽蓉, 栾作峰, 郑铁民, 徐文强, 董太禄. 渤海沉积物中的矿物组合及其分布特征的研究. *海洋与湖沼*, 1980, 11(1): 46-64
- [271] Arimoto, R., Duce, R. A., Ray, B. J., et al, 1985. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll II. Transport to the ocean by wet and dry deposition. *Journal of Geophysical Research* 90 (C), 2319-2408.
- [272] Chen, L. Q., Wang, Z. H., Yang, X. L., Yu, Q., 1999. Characteristics of metals in atmosphere over the western Taiwan Strait II. Sources and fluxes. *Acta Oceanologica*

Sinica 21(1), 23-31.

- [273] Chen, X. M., Feng, L. J., Zhang, A. H., Qi, J. H., Zhang, M. P., Li, X. G., 2003. Deposition fluxes of several metals in TSP in Qingdao region. *Marine Environmental Science* 22(4), 18-21. (in Chinese)
- [274] Cooper, D. J., Watxon, A. J., Nightingale, P. D., 1996. Large decrease in ocean-surface CO₂ fugacity in response to in situ iron fertilization. *Nature* 383(6600), 511-513.
- [275] Dockery, D. W., Arden, P. C., Xu, X. P., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay B G, Apenzier F E. 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine* 329 (24), 1753-1759.
- [276] Duce, R. A., Lissps, Merrill, J. T., et al, 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. *Biogeochemical Cycles* 5(3), 193-259.
- [277] Duce, R. A., Unni, C. K., Ray, B. J., Prospere, J. M., Merrill, J. T., 1980. Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical north Pacific: temporal variability. *Science* 209, 1522-1524.
- [278] Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D.Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., Andreae, M. O., 2006. Size Matters More Than Chemistry for Cloud-Nucleating Ability of Aerosol Particles. *Science* 312, 1375-1378.
- [279] Fang, M., Zheng, M., Wang, F., Chim, K. S., Kot, S. C., 1999. The long-range transport of aerosols from Northern China to Hong Kong-A multi-technique study. *Atmospheric Environment* 33, 1 803-1 817.
- [280] Fu, P. J., Wang, S. H., Chen, C. H., 1998. The hot discussion about climate change: the climate effects of aerosols. *Advance in Earth Sciences* 13 (4), 388-392. (in Chinese)
- [281] Guo, Z. G., Sheng, L., Feng, J., Fang, M., 2003. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment* 37, 1825-1834.
- [282] Huang, S. H., Jiang, W. M., Wang, D. F., Zhang, G. J., 1989. The distribution of the acidity of precipitation in cities and aerosol washout. *Scientia Meteorologica Sinica* 9(2), 177-183.
- [283] <http://www.stats-qd.gov.cn/>.
- [284] In, H. J., Park, S. U., 2002. A simulation of long-range transport of yellow sand observed in

- April 1998 in Korea. *Atmospheric Environment* 36, 4173-4187.
- [285] Lefevre, N., Watson, A. J., 1999. Modeling the geochemical cycle of iron in the ocean and its impact on atmospheric CO₂ concentrations. *Global Biogeochemical Cycles* 13(3), 727-736.
- [286] Li, A. C., Chen, L. R., 1997. Characteristics of eolian dust over the Eastern China Seas. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* 15(2), 113-117.
- [287] Liu, Y., Zhou, M. Y., 1999. Temporal and spatial characteristic of aerosols over the East China Sea. *Acta Oceanologica Sinica* 21(1), 32-40.
- [288] Luo, Y. F., 2001. Analysis of the 1980's atmospheric aerosol optical depth over China. *Acta Meteorologica Sinica* 59 (1), 77-87.
- [289] Martin, J.H., 1992. Iron as a limiting factor in oceanic productivity. *Environmental Science Research* 43, 123-137.
- [290] Martin, J. H., 1994. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 371, 123-129.
- [291] Meinrat, O., Andreae, and Paul, J. Crutzen, 1997. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science* 276: 1052-1058.
- [292] Qian, Y., Fu, C. B., Wang, S. Y., 1999. Mineral dust and climate change. *Advance in Earth Sciences* 14(4), 391-394. (in Chinese with English abstract).
- [293] Ridgwell, A. J., Maxlin, M. A., Watson, A. J., 2002. Reduced effectiveness of terrestrial carbon sequestration due to an antagonistic response of ocean productivity. *Geophysical Research Letters* 29(6), 19/1-19/4.
- [294] Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 27, 1892-1904.
- [295] S. Tokaloğlu and S. Kartal, 2006. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri. *Atmospheric Environment* 40, 2797-2805.
- [296] Schwartz, J., Dockery, D. W., Neas, L. M., 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of Air Waste Management Association*. 46, 927-939.
- [297] Sheng, L. F., Geng, M., Wang, Y. X., et al, 2003. Effects of dust storms on atmospheric

- aerosols in Qingdao in Spring 2002. *Research of Environmental Sciences* (in Chinese with English abstract) 16 (5), 11-17.
- [298] Singh, C.V., 2006. Pattern characteristics of Indian monsoon rainfall using principal component analysis (PCA). *Atmospheric Research* 79, 317-326.
- [299] Su, W. Y., Chen, C. H., 1997. The effects of aerosol optical absorption characteristics on lower atmospheric heating rates. *Plateau meteorology* 16 (4), 353-358.
- [300] Taylor, S. R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 28, 1273-1285.
- [301] Uemastu, M., Duce, R. A., Prospero, J. M., Chen, L., Merrill, J. T., McDonald, R. L., 1983. Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 88, 5343-5352.
- [302] Wang, M., Hu, M., 2001. Mass Concentration and Major Inorganic Compositions of Coastal Aerosol in Qingdao. *Environmental Science* 22(1), 6-9.
- [303] Wang, X., Bian, L. G., Lu, C. G., 2003. A Study of Characteristic Parameters of Atmosphere Boundary Layer over Beijing in Urban and Suburban Area in Autumn. *Climatic and Environmental Research* 8(4), 475-484.
- [304] Watson, A. J., 1999. Iron in the oceans: influences on biology, geochemistry and climate. *Progress in Environmental Science* 1(4), 345-370.
- [305] Watson, A. J., Bakker, D. C., Ridgwell, A. J., et al, 2000. Effect of iron supply on Southern ocean CO₂ uptake and implications for glacial atmospheric CO₂. *Nature* 407(6805), 730-733.
- [306] Yao, X.H., Lau, A.P.S., Fang, M., Chan, C.K., Hu, M., 2003. Formation and size distribution characteristics of ionic species in atmospheric particulate matter in Beijing, China:-1 inorganic ions. *Atmospheric Environment* 37, 2991-3000.
- [307] Zhang, D. Z., Shi, G. Y., Iwasaka, Y., Hu, M., 2000. Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: individual particle studies in Qingdao, China. *Atmospheric Environment* 34, 2669-2679.
- [308] Zhang, Z. G., Friedlander, S. K., 2000. A comparative study of chemical database for fine particle Chinese aerosols. *Environmental Science and Technology* 34, 4687-4694.
- [309] Zheng, M., Guo, Z. G., Fang M., et al., 2005. Dry and wet deposition of elements in

- Hong Kong. *Marine chemistry* 97, 124-139.
- [310] Zhuang, G. S., Guo, J. H., Yuan, H., et al., 2003. Coupling and feedback between iron and sulphur in air-sea exchange. *Chinese Science Bulletin* 48 (11), 1080-1086.
- [311] Cheburkin, A.K., Shotykh, W., 1996. An Energy-dispersive mini-probe multi-element analyzer (EMMA) for direct analysis of Pb and other trace elements in peats. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354, 688-691.
- [312] Choi, M.S., Yi, H.I., Yang S.Y., Lee, C.B., Cha, H.J., 2007. Identification of Pb sources in Yellow Sea sediments using stable Pb isotope ratios. *Marine Chemistry* 107, 255-274.
- [313] DeMaster, D.J., McKee, B.A., Nittrouer, C.A., Qian, J., Cheng, G., 1985. Rates of sediment accumulation and particles reworking based on radiochemical measurements from shelf deposits in the East China Sea. *Continental Shelf Research* 4, 143-158.
- [314] Foster, G.D., Roberts, E.C.Jr., Gruessner, B., Venlinsky, D.J., 2000. Hydrogeochemistry and transport of organic contaminants in an urban watershed of Chesapeake Bay (USA). *Applied Geochemistry* 15, 901-915.
- [315] Guo, Z.G., Lin, T., Zhang, G., Zheng M., Zhang, Z.Y., Hao, Y.C., Fang, M., 2007. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century. *Science of the Total Environment* 386, 33-41.
- [316] Huh, C.A., Chen, H.Y., 1999. History of lead pollution recorded in East China Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* 38, 545-549.
- [317] Huh, C.A., Su, C.C., 1999. Sedimentation dynamics in the East China Sea elucidated from ^{210}Pb , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$. *Marine Geology* 160, 183-196.
- [318] Ip, C.C.M., Li, X.D., Zhang, G., Farmer, J.G., Wai, O.W.H., Li, Y.S., 2004. Over one hundred years of trace metal fluxes in the sediments of the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution* 132, 157-172.
- [319] Jiang, Y.H., Jiang, S.Y., Ling, H.F., Dai, B.Z., 2006. Low-degree melting of a metasomatized lithospheric mantle for the origin of Cenozoic Yulong monzogranite-porphyry, east Tibet: Geochemical and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters* 241, 617-633.
- [320] Kylander, M.E., Weiss, D.J., Martínez Cortizas, A., Spiro, B., Garcia-Sanchez, R., Coles, B.J., 2005. Refining the pre-industrial atmospheric Pb isotope evolution curve in Europe

- using an 8000 year old peat core from NW Spain. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 467–485.
- [321] Lima, A.L., Eglinton, T.I., Reddy, C., 2003. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environmental Science and Technology* 37, 53–61.
- [322] Lima, A.L., Bergquist, B.A., Boyle, E.A., Reuer, M.K., Dudas, F.O., Reddy, C.M., Eglinton, T.I., 2005. High-resolution historical records from Pettaquamscutt River basin sediments: 2. Pb isotopes reveal a potential new stratigraphic marker. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1813–1824.
- [323] Lin, G., 1998. Energy development and environmental constraints in China. *Energy Policy* 26, 119–128.
- [324] Liu, J.P., Xu, K.H., Li, A.C., Milliman, J.D., Velozzi, D.M., Xiao, S.B., Yang, Z.S., 2006. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea. *Geomorphology* 85, 208–224.
- [325] Moor, H.C., Schaller, T., Sturm, M., 1996. Recent changes in stable lead isotope ratios in sediments of lake Zug, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 30, 2928–2933.
- [326] Soto-Jimenez, M.F., Hibdon, S.A., Rankin, C.W., Aggarawl, J., Ruiz-Fernandez, A. C., Paez-Osuna, F., Flegal A. R., 2006. Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable lead isotopic composition analyses of dated sediment cores. *Environmental Science and Technology* 40, 764–770.
- [327] Todt, W., Cliff, R.A., Hanser, A., Hofmann, A.W., 1996. Evaluation of a ^{202}Pb – ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis. *Geophysical Monograph* 95, 429–437.
- [328] Tuan, C., Ng, L.F., 2007. The place of FDI in China's regional economic development: Emergence of the globalized delta economies. *Journal of Asian Economics* 18, 348–364.
- [329] Ugur, A., Yener, G., 2001. Accumulation rates and sediment deposition in the Gokova Bay in Aegean Sea Turkish Coast. *Applied Radiation and Isotopes* 55, 581–588.
- [330] Yang, Z., Wang, H., Saito, Y., Milliman, J.D., Xu, K., Qiao, S., Shi, G., 2006. Dam impacts on the Changjiang (Yangtze) River sediment discharge to the sea: the past 55 years and

- after the Three Gorges Dam. *Water Resources Research* 42, 04407–04417.
- [331] Zhang, G., Parker, A., House, A., Mai, B.X., Li, X.D., Kang, Y.H., Wang, Z.S., 2002. Sedimentary Records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China. *Environmental Science and Technology* 36, 3671-3677.
- [332] Zheng, J., Tan, M.G., Shibata, Y., Tanaka, A., Li, Y., Zhang, G.L., Zhang, Y.M., Shan, Z.C., 2004. Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM₁₀ fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline. *Atmospheric Environment* 38, 1191–1200.
- [333] Zonta, R., Collavini, F., Zaggia, L., Zuliani, A., 2005. The effect of floods on the transport of suspended sediments and contaminants: a case study from the estuary of the Dese River (Venice Lagoon, Italy). *Environment International* 31, 948-958.

致 谢

从 2004 年进入中国海洋大学地球科学学院以来，近五年时光转眼而逝，这五年是辛苦奋战的五年，是充实的五年，在博士论文完成之际，我可以自豪的说，我已经成为了一名合格的海洋科学工作者。充满欣喜的同时，我想要感谢的人太多！

首先，要感谢我的父母，感谢他们含辛茹苦的养育，感谢父母在我攻读博士期间在背后默默的支持。

其次，感谢中国海洋大学海洋地球科学学院给了我继续深造的机会。感谢在海大一起走过近五年时光的每个人。

个人简历

郝云超，男，1982年10月12日出生于山东省安丘市。

2000年9月考入青岛理工大学环境科学与市政工程学院环境科学专业，2004年7月本科毕业并获得环境科学专业理学学士学位和计算机科学与技术专业工学学士学位。

2004年9月进入中国海洋大学海洋地球科学学院攻读地球化学专业研究生，2005年，获得海洋地质专业硕博连读资格，攻读博士学位至今。

发表的学术论文

- [1] Yunchao Hao, Zhigang Guo, Zuosheng Yang, Ming Fang, Jialiang Feng.
Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Research*. Volume 85, Issue 1, July 2007, Pages 27-37. SCI.
- [2] Yunchao Hao, Zhigang Guo, Zuosheng Yang, Dejiang Fan. Tracking historical lead pollution in the coastal area adjacent to the Yangtze River Estuary using lead isotopic compositions. *Environmental Pollution*. SCI. Published.
- [3] Zhigang Guo, Tian Lin, Gan Zhang, Mei Zheng, Zongyan Zhang, Yunchao Hao, Ming Fang. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century. *Science of The Total Environment*. Volume 386, Issues 1-3, 1 November 2007, Pages 33-41. SCI.
- [4] Hao Y. C., Guo Z. G., Fan D. J. High-resolution sedimentary record of lead in the coastal mud of the East China Sea in the past one hundred and fifty years. *Chinese Journal of Geochemistry*. 2006, Vol. 25(Suppl.), 13.

Table A.1
Indices applied to estuarine environments to assess contamination

Author	Index name: type	Description	Comments/draw backs
Johnson and Johnson (1976) /de OI (1978)	Pollution index (PI): contamination index	$PI = \sum_{i=1}^n W_i C_i \quad (A.1)$ <p>W_i is the weight for pollution variable i; C_i the highest concentration of pollution variable i reported in a location of interest. For each pollutant i, the weight was based on the reciprocal of the median of observed concentrations</p>	This index allows the identification of priority contamination sites for implementation of decontamination action. It requires several measurements in the same sampling location. No threshold classification from unpolluted to high pollution
Hakanson (1980) and Kwon and Lee (1998)	Degree of contamination (DC) (sub-index of an ecological risk index): background enrichment index	$DC = \sum_{i=1}^n C_i^d = \sum_{i=1}^n \frac{C_i^d}{C_{0i}} \quad (A.2)$ <p>C_i^d is the contamination factor; C_{0i} the mean content of the substance in question (i) from superficial sediment (0-1 cm) from accumulation areas (at least five samples); C_{0i} the reference level (according to Hakanson, 1980); $DC < 1$: no. of contaminants; low level of contamination; $1 < DC < 2$: moderate degree of contamination; $2 < DC < 3$: considerable degree of contamination; $DC > 3$: very high degree of contamination</p>	This was developed and tested for lakes, although it has already been successfully used for coastal areas (Kwon and Lee, 1998). It needs at least five samples, which provide an even area coverage of the study area. Only built for eight contaminants (PCB, Hg, Cu, As, Cd, Pb, Cr)
Satunadjis and Wutsinnou-Tallaokhuri (1985)	Index of metals pollution in marine sediments (q): contamination index	<p>The assessment of the degree of pollution of sediment by an element first requires the relation of its contents, α, to the granulometric composition of the substratum in a clean section of the investigated region, and the metal concentration estimation for uncontaminated sediment is then evaluated on the basis of the grain size composition:</p> $f = g + \frac{EKd^{0.75}}{100K^{0.75}} \quad (A.3)$ $c = EKd^{0.75} / \log 5 \quad (A.4)$ $q = \frac{c}{f} \quad (A.5)$ <p>f is the clay equivalent; g the percentages of clay; l the percentages of silt; E and K the constants; d the enrichment constant, expresses the magnitude of the influence of the grain size on the concentration of the metal. The enrichment induced by fine particles is very slight for $d < 1.2$, moderate for $1.2 \leq d < 1.4$, substantial for $1.4 \leq d < 2$ great for $2 \leq d < 4$ and huge for $d \geq 4$; C the true concentration of the metal. If it exceeds 1, measures the extent of the pollution by the metal in question</p>	Calculated on the basis of data from one specific place - Greek gulfs. Not tested in other coastal ecosystems. According to the author it is difficult to find the proper data to set up and to compute Eq. (A.4), since not easily discernible factors may boost the level of an element in a seemingly virgin zone. It does not incorporate all contaminants into one value. It requires the separate measurement of silt and clay. No threshold for maximum pollution

Table A.1 (Continued)

Author	Index name; type	Description	Comments/drawbacks
Wilson and Jeffrey (1987)	Pollution load index (PLI); ecological risk index	<p>For each contaminant the PLI is calculated using the formulae</p> $PLI = \text{anti-log}_{10} \left(1 - \frac{T}{B} \right) \quad (\text{A.6})$ <p>B is the baseline value—not contaminated; T the threshold, minimum concentrations associated with degradation or changes in the quality of the estuarine system.</p> <p>Wilson and Jeffrey (1987) define B and T for the different contaminants; C the concentration of the pollutant. For each place the PLI calculation takes into account all the n contaminants:</p> $PLI = \{PLI_1, PLI_2, \dots, PLI_n\}^{1/n} \quad (\text{A.7})$ <p>Varies from 10 (unpolluted) to 0 (highly polluted)</p>	<p>This index allows the comparison between several estuarine systems. Easy to implement. It has been applied successfully in European estuaries (Wilson et al., 1987; Wilson and Ekström, 1991; Ramos, 1996), and US estuaries (Wilson, 2003). Ramos (1996) used this index with other aggregation methods like arithmetic average and minimum sub-index and obtained good results. Evaluates toxicity, as it takes into account SQG comparison. Values of baseline and threshold not defined locally for each coastal zone analysed and not recently revised</p>
Chapman (1990)	Index for chemistry (ratio-to-reference RTR) of the sediment quality triad component (I); contamination index	$I = \sum_{i=1}^n \frac{RTR_i}{v_i} \quad \forall i \quad (\text{A.8})$ $RTR_i = \frac{M_i}{(M_i)_0} \quad (\text{A.9})$ <p>n is the total variable number; v_i the value of each parameter i; $(M_i)_0$ the value of each parameter at reference site</p>	<p>Useful in time-series monitoring, summarizing changes by time and location. It needs reference site values. It may give imprecise values because of the undue influence of one of the measurements used in the final composite values (DeValls et al., 1998b). No threshold for maximum pollution</p>
Users et al. (1996)	Metal pollution index (MPI); contamination index	$MPI = (M_1, M_2, M_3, \dots, M_n)^{1/n} \quad (\text{A.10})$ <p>M_n is the concentration of metal n expressed in mg/kg of dry weight</p>	<p>Simple but does not compare the contaminant concentration with any baseline or guidelines. No threshold classification from unpolluted to high pollution. Geometric average, as stressed by Ott (1978), has advantages when compared with other aggregations methods, since it highlights concentration differences</p>
DeValls et al. (1998b)	Index for chemistry (new maximum RTR) of sediment quality triad component (NI); contamination index	$NI = \left(\sum_{i=1}^n \frac{RTR_i}{(M_i)_0} \right)^{1/n} \quad \forall i \quad (\text{A.11})$ $RTM_i = \frac{RTR_i}{(M_i)_0} \quad (\text{A.12})$ <p>($RTR_i \rightarrow (M_i)_0$) is the RTR maximum value obtained for the parameters i; $(M_i)_0$ the reference site</p>	<p>The use of the maximum reference value (polluted station reference) to normalize a sediment quality triad (SQT) dataset permits the classification of each environment variable between maximum and minimum. It needs reference site values. No threshold for maximum pollution</p>

Long and MacDonald (1998)	Mean sediment quality guideline quotient (SQG-Q): <i>ecological risk index</i>	<p>Takes into account a complex mixture of contaminants in each location (NSTP, National Status and Trend Program)</p> $SQG-Q = \sum_{i=1}^n \frac{PEL_i - Q_i}{PEL_i - Q_i} \quad (A.13)$ <p>PEL-Q = $\frac{\text{contaminant}}{PEL}$ (A.14)</p> <p>PEL-Q is the probable effect level quotient; PEL the probable effect level for each contaminant (concentration above which adverse effects frequently occur)</p> <p>(MacDonald et al., 1996). Sediment locations are then scored according to their impact level</p> <p>(MacDonald et al., 2000)—SQG-Q < 0.1 unimpacted; lowest potential for observing adverse biological effects; 0.1 < SQG-Q < 1: moderate impact potential for observing adverse biological effects; SQG-Q > 1: highly impacted potential for observing adverse biological effects</p> <p>The logistic model evaluates the probability of observing acute toxicity effect (p for a probability of 20, 50 or 80%) for 37 chemicals (metals, PAH, PCB and organochlorine pesticides) based on amphipod mortality tests:</p> $p = \frac{e^{(a_0 + B_1 C)} }{1 + e^{(a_0 + B_1 C)}} \quad (A.15)$ <p>a_0 is the intercept parameter; B_1 the slope parameter; C the chemical concentration or log chemical concentration.</p> <p>Probability of observing a toxic effect from 0 to 1</p> <p>Same procedure as in earlier SQG-Q, but calculates the quotient separately for each type of contaminant: metals, PCBs and PAHs, then the mean SQG-Q is calculated by determining the average for each SQG-Q type of contaminant (USEPA procedure). Sediment locations are scored in the same way as in NSTP</p>
Ingersoll et al. (1999), <i>vide</i> MacDonald et al. (2000)	Mean sediment quality guideline quotient (SQG-Q): <i>ecological risk index</i>	<p>This sub-index is integrated in an estuarine quality index based on key physical and biogeochemical features.</p> <p>The sediment quality sub-index is evaluated through sediment contamination, bioaccumulation and biodiversity descriptors. The sediment contamination is evaluated in terms of area affected according to a probabilistic approach. The system is divided into a set of grid cells, and into contamination levels defined using the PEL. In each grid cell, the median value for each sampling station is determined and if any of the PEL values for indicator contaminants are exceeded, the station is considered polluted. The contamination of a grid cell is based on the proportion of contaminated stations contained. Five grades are defined, ranging from light contamination (10% of area polluted) to gross pollution (>70% of area)</p>
Ferrelia (2000)	Equation sub-index sediment quality (EQUATION): <i>ecological risk index</i>	<p>According to the author, since the rate of change in persistent pollutants in the sediment is usually low, this eliminates the need for dedicated synoptic sampling. Only applicable for gross comparison between estuaries, not for detailed management of a particular system</p>
Field et al. (1999, 2002)	Logistic regression models (p): <i>ecological risk index</i>	<p>Developed using a large dataset of matching saltwater sediment chemistry and toxicity data for field-collected samples compiled from a number of different sources and geographic areas. It does not aggregate all contaminants into one value</p>
		<p>Evaluates toxicity, since it takes into account SQG comparison. It can also be used with other SQGs like the effect range-median (ERM) (Long et al., 1995), or others. Other scores can be used instead of 1. MacDonald et al. (2000) used threshold of 1 and 2.3 and obtained better results with 1</p>

Table A.1 (Continued)

Author	Index name, type	Description	Comments/drawbacks
Fairey et al. (2001)	Mean sediment quality guideline quotient as indicator of contamination and acute toxicity (SQ-QI); ecological risk index	$SQ-QI = \frac{[Cd/2.1] + [Cr/2.7] + [Pb/112.18] + [Ag/1.7] + [Zn/410] + [H4SiO4/6] + [As/0.6] + [IPAS/1.004] + [TCDF/400]}{PEL}$ <p>The constant values correspond to PEL, in the case of Cd, Ag, Pb, ERM in the case of Cu, Zn, total chlordane and Dieldrin; consensus guideline defined by Swartz (1999) <i>vide</i> (Fairey et al., 2001) for total PAH and consensus guideline defined by MacDonald et al. (2000) <i>vide</i> Fairey et al. (2001) for total PCB. Sediments have a high probability of being toxic to amphipods when SQ-QI is high (>1.5) and a low probability of being toxic when SQ-QI is low (<0.5)</p>	It is only meant to serve as a central tendency indicator. It minimizes the potential for impact from any one component. It is prudent to consider chemical exposure on an individual basis in addition to the chemical matrix basis described here. SQ-QI ranges are themselves currently subject to investigation. It is focused on acute toxicity of sediment to marine amphipods as the sole measure of biological response
Ruiz (2001)	New index of geoaccumulation (N_{geo}); background enrichment index	$N_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 \cdot B_n}$ <p>B_n is the concentration of the metal n in unpolluted sediments, according to a list of regional backgrounds for the different grain sizes (medium sand, fine sand or silt and clay); C_n the concentration of the metal. Unpolluted $N_{geo} < 1$; very lightly polluted $1 < N_{geo} < 2$; lightly polluted $2 < N_{geo} < 3$; moderately polluted $3 < N_{geo} < 4$; highly polluted $4 < N_{geo} < 5$; very highly polluted $N_{geo} > 5$</p>	The first version of this index was developed for rivers by Müller (1981), <i>vide</i> Ruiz (2001), but this new version has been applied in estuaries. It needs a grain size classification of the sediment. Has the great advantage of using a different background level depending on sediment grain size. C_n only developed for Cr, Cu, Zn and Pb. It does not aggregate all contaminants into one value
Shin and Lam (2001)	Marine sediment pollution index (MSPI); contamination index	$MSPI = \frac{(\sum w_i q_i)^2}{\sum w_i^2}$ <p>q_i is the sediment quality rating of the i contaminant; w_i the weight attributed to the i variable (proportion of eigenvalues obtained from the results of a principal component analysis, PCA). For each variable the sediment quality is rated (q_i) on the basis of the percentile in the dataset—MSPI 0-20: sediment in excellent condition; MSPI 21-40: sediment in good condition; MSPI 41-60: sediment in average condition; MSPI 61-80: sediment in poor condition; MSPI 81-100: sediment in bad condition. The index is also scored on this scale</p>	Site-specific, making the index more accurate. It has a complex computation (PCA development). This index has shown significant correlation with benthic and toxicity data
Riba et al. (2002a)	Metal enrichment index (SEF); contamination index	$SEF = \frac{C_i - C_0}{C_0}$ <p>C_i is the total concentration of each metal i measured in the sediment; C_0 the heavy metal background level established for the ecosystem studied</p>	It does not aggregate all contaminants into one value. No threshold for maximum pollution

Riba et al. (2002a)

Potential ecological risk index (PERI): *ecological risk index*

$$ERF = \frac{C_i \cdot C_{SQV}}{C_{SQV}} \quad (A.20)$$

C_i is the total concentration of each metal i measured in the sediment; C_{SQV} the highest concentration of the heavy metal non-associated with biological effects (chemical concentration associated with adverse effects); polluted stations have values equal to or greater than 1

It does not aggregate all contaminants into one value. It uses site-specific sediment quality guidelines (DeValls and Chapman, 1998)