

山东南部海滩沉积物重金属污染评价及磁学诊断*

王凯伟¹ 王永红¹ 王晓宇^{1,2}

(1. 中国海洋大学海洋地球科学学院 海底科学与探测技术教育部重点实验室 山东青岛 266100; 2. 浙江省海洋科学院 浙江杭州 310000)

摘要 海滩作为海陆交汇和人类活动最为频繁的区域之一, 由于排污、附近工厂和垃圾倾倒等造成的重金属污染问题亟须重视。以山东南部日照市海滨国家森林公园、芙蓉村、涛雒镇三个海滩为例, 对其表层与垂向沉积物中的 Cr、Ni、V、Fe、Zn、Co、Pb 共 7 种重金属含量进行测试, 并使用污染负荷指数(pollution load index, PLI)法与地质累计指数(I_{geo})法进行评价。同时对样品进行环境磁学参数测试并建立海滩沉积物重金属污染的磁学诊断模型。PLI 显示, 三个海滩均处于污染状态, 污染程度为森林公园海滩<芙蓉村海滩<涛雒镇海滩。 I_{geo} 结果表明, 森林公园海滩存在 V 污染, 污染样品占比 18%; 芙蓉村海滩存在 Ni 和 V 污染, 污染样品占比约 33%; 涛雒镇海滩存在 Cr、Ni、V 污染, 污染样品占比约 38%。研究区海滩重金属污染产生的主要原因为当地的工业生产以及水产养殖废水排放。磁参数归一化多元线性分析显示, 质量磁化率 χ 、饱和等温剩磁 SIRM、非磁滞剩磁磁化率 χ_{ARM} 三个参数和重金属元素含量关系密切, 可以较好指示重金属含量和污染程度。质量磁化率诊断结果表明, 当日照市海滩 0.063~0.125 mm 粒级沉积物磁化率值大于 $1\ 000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, 需要注意海滩可能存在重金属元素污染, 可进行更深一步的污染评估。

关键词 重金属; 污染评价; 环境磁学; 海滩; 磁学诊断

中图分类号 P736.4 doi: 10.11693/hyh20221200338

重金属污染是沉积物污染中具有显著负面影响的一类关键污染, 其造成的污染难以治理且危害往往比较高。沉积物中的重金属污染所涉及的对底栖生物群落的生态影响、饮用水污染以及通过食物链在水产品中的污染积累, 最终都会对人类健康产生间接的负面影响(Chen *et al.*, 2019)。由于细粒级的沉积物更容易富集各类重金属元素, 多数相关研究也集中在这类沉积物上, 而颗粒相对较粗的沙滩沉积物的重金属污染往往容易遭到忽视。然而近年来随着人类活动增强(污水排放、海滩开发利用、交通污染、工农业活动等), 运移到海滩沉积环境的重金属总量越来越大(Song *et al.*, 2014), 因此, 20 世纪 90 年代以来海滩沉积环境的重金属污染开始受到越来越多的关注(Covelli *et al.*, 2001; Caridi *et al.*, 2021; Elumalai *et*

al., 2022; Ardila *et al.*, 2023)。

沉积物中重金属污染的监测通常需要通过样品采集和实验室化学元素含量分析来直接进行, 但这一方法费时且昂贵。近年来, 多有研究使用沉积物环境磁学参数作为沉积物重金属污染指示指标, 这是因为沉积物中的外源磁性矿物与重金属污染大多来自人类活动产生的污染物质(Li *et al.*, 2021), 另外沉积物中的铁锰氧化物对重金属具有吸附作用, 从而造成沉积物中磁性颗粒与重金属导致二者的共同富集(Rong *et al.*, 2023)。同时环境磁学方法可以简单、快捷、无破坏地测定沉积物的磁参数(Dekkers, 1997)。因此, 一些学者尝试在不同沉积环境中建立磁参数与重金属含量之间的相关关系, 以指示沉积物的重金属污染程度, 目前已取得了一些成果。近海环境下,

* 山东省自然科学基金, ZR2022MD109 号; 国家自然科学基金面上项目, 42376163 号; 科技基础资源调查专项, 2022FY202402 号; 国家重点研发计划, 2016YFC0402602 号。王凯伟, 硕士研究生, E-mail: wangkaiwei233@163.com

通信作者: 王永红, 博士生导师, 教授, E-mail: yonghongw@ouc.edu.cn

收稿日期: 2022-12-23, 收修改稿日期: 2023-05-18

在福建沿海红树林潮滩环境(Yang *et al.*, 2019)、崇明岛东滩潮滩环境(吕达等, 2007)、珠江口外海域河口环境(欧阳婷萍等, 2013)、印度泰米尔纳德邦海岸海洋环境(Harikrishnan *et al.*, 2018)以及渤海海洋环境中(Wang *et al.*, 2022), 都发现了不同类型的磁学参数与部分重金属元素(如 Cr、Ni、Cu、Zn 等)含量之间存在显著相关性。在陆地环境和湖泊环境下也已有研究证明了利用环境磁学指标评估重金属污染是有效且经济的方法(Li *et al.*, 2021; Narayana *et al.*, 2021)。其中, Li 等(2021)还将环境磁学与机器学习相结合, 使用人工神经网络(artificial neural network, ANN)和支持向量机(support vector machine, SVM)构建重金属元素含量与环境磁学参数的相关模型, 证明了环境磁学指标有潜力对湖泊沉积物中的重金属污染进行有效且经济的长期跟踪与检测。

目前对海滩沉积物研究发现, 环境磁学测试同样可以指示海滩沉积物重金属污染(Wang *et al.*, 2017)。对青岛石老人海滩的磁化率(χ)、饱和等温剩磁(SIRM)、非磁滞剩磁磁化率(χ_{ARM})、频率磁化率(χ_{fd})、饱和等温剩磁矫顽参数 S 比值(S_{ratio})等环境磁学参数以及重金属元素(Cr、Cu、Mn、Cd、Sb、Zn 等)展开测量和评价, 发现磁学参数和重金属含量存在高度相关和一致性。结果显示, 针对青岛石老人海滩, 室内磁性测试的 0.063~0.125 mm 沉积物的磁化率大于 $2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, 重金属元素 Fe、Mn、Cr 可能存在重金属污染(Wang *et al.*, 2017; 王晓宇等, 2022)。但有关海滩的重金属污染磁学方法研究仍较为薄弱。

本文将对山东南部日照市海滨国家森林公园海滩、芙蓉村海滩、涛雒镇海滩重金属污染情况及环境磁学特征进行讨论, 尝试建立各海滩沉积物重金属污染与多个环境磁学参数的线性关系, 最终选取最具相关性的磁性参数, 通过磁性诊断模型反演海滩重金属的分布, 并给出旅游海滩的重金属污染磁学诊断标准, 讨论海滩重金属污染磁学诊断标准建立的可行性。

1 研究区概况

研究区位于山东省南部, 郯庐断裂以东, 区内岩石以元古代形成的各类变质岩系以及中生代晚期燕山运动形成的中酸性和酸性侵入岩为主(褚智慧, 2013)。各研究海滩在气候分区上位于温暖带季风区, 为典型的温带季风气候。研究区海域为正规半日潮潮汐, 根据日照市石臼海洋观测站资料显示, 研究区海岸带平均低潮位 1.21 m, 平均高潮位 4.23 m, 平均潮差 3 m。

潮流方向以东北-西南向最为普遍。波浪波向则大多集中在东-北东-北东东范围, 强浪为北东向。其中, 常风浪为北向, 频率 10%; 次常风浪为南向, 频率 9%; 涌浪以东向为主, 频率为 23%。受季风影响, 每年 4~9 月研究区以南东向风浪为主; 10 月至次年 3 月, 以北东向风浪为主(孙磊等, 2021; 王晓宇等, 2022)。

本文 3 个研究海滩均位于山东省日照市, 其中海滨国家森林公园海滩长约 7.31 km, 为夷直型海滩; 芙蓉村海滩为典型的岬湾型海滩, 长度相对较短, 仅有 0.53 km; 涛雒镇海滩为夷直型海滩, 长约 5.15 km。其中, 海滨国家森林公园海滩作为旅游资源进行了保护与利用, 但存在挖沙现象, 北部建有两处排污口。芙蓉村海滩未作为旅游资源进行利用与保护, 北端存在排污口; 涛雒镇海滩仅有少量游客, 主要作为养殖使用, 海滩破坏严重, 其中部及北部均有排污口存在(图 1)。

2 工作方法

2.1 样品采集

2018 年 9 月对三个研究区海滩进行沉积物取样。为了采集的样品的代表性, 海滨国家森林公园与涛雒镇海滩分别在横向上进行等间距划分, 每个海滩相隔 100~200 m 布设一条取样剖面; 芙蓉村海滩受限于海滩大小, 仅布设一条取样剖面。取样剖面上每隔 10 m 设置一个采样点, 使用塑料取样勺从海滩表层约 5 cm 处采集样品约 800 g, 置于聚乙烯样品袋密封保存。取样时使用 Trimble Geo 7X 型 GPS 精确定位并记录对应点经纬度坐标。取得海滨国家森林公园海滩表层样品 50 个, 芙蓉村表层样品 5 个, 涛雒镇海滩表层磁学样品 22 个, 共计表层样品 77 个(图 1)。

除表层样外, 在每处海滩的特征点(如排污口, 见图 1)使用 PVC 管进行短柱取样, 取样深度 100~120 cm, 取样后每隔 20 cm 使用塑料取样勺采集样品并置于聚乙烯袋中密封保存。取得森林公园海滩采取短柱样 4 根共 26 个样品, 芙蓉村海滩采取短柱样 1 根共 6 个样品, 涛雒镇海滩采取短柱样 2 根共 10 个样品, 7 根短柱样共计 42 个沉积物。

2.2 样品预处理

为了更好地了解粒度对于磁性的影响, 选择涛雒镇海滩 22 个表层沉积物样品进行分粒级环境磁学样品测试。使用 ZD-ZDS 型振筛机将每个海滩沉积物样品将样品分为全样、1~2 mm、0.5~1.0 mm、0.25~0.50 mm、0.125~0.250 mm、0.063~0.125 mm 共

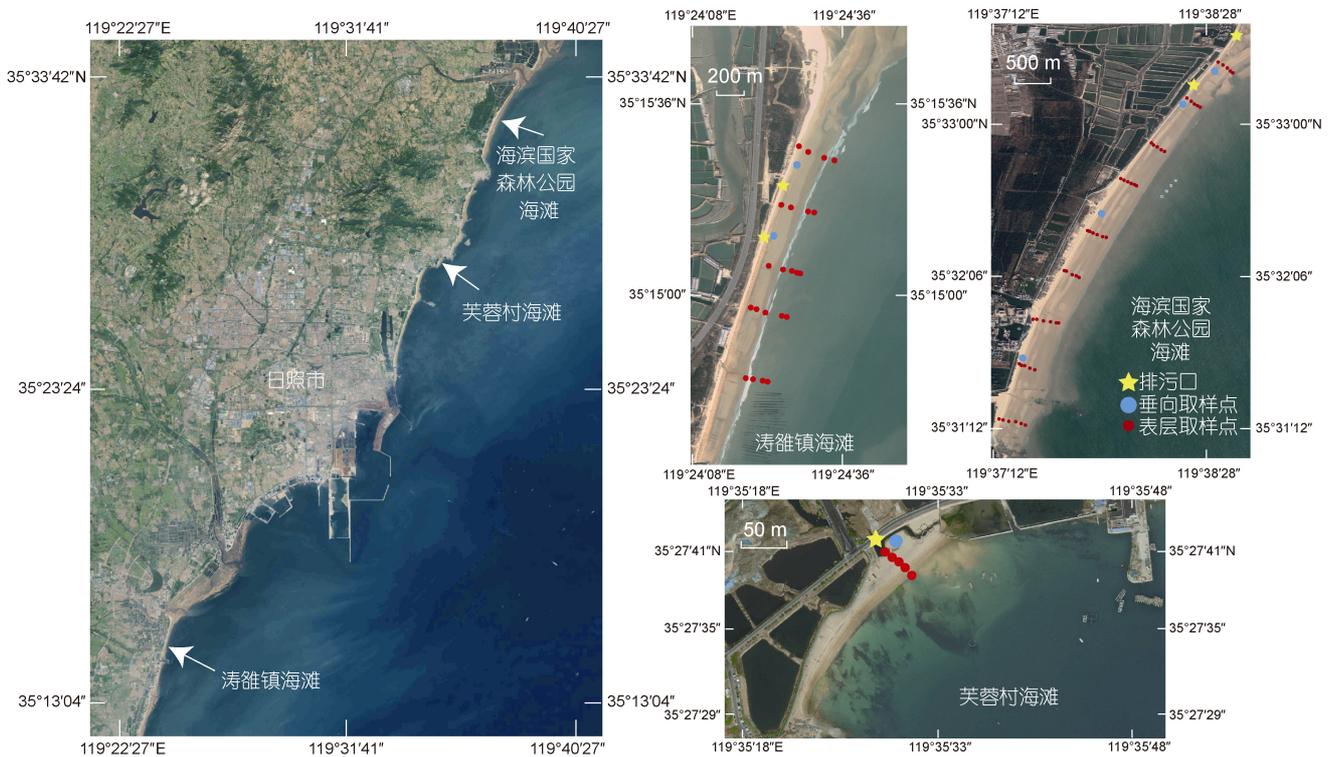


图1 研究区位置及取样点位

Fig.1 The study area and sampling locations

6个粒级样品。22个样品共筛分后形成132个分粒级样品。同时将其两个海滩表层样品55个,以及三个海滩的42个柱状样品在40℃环境低温烘干筛分后获得0.063~0.125 mm粒级样品。将筛分后的各粒级样品轻微研磨致散后称取4~5 g,将其包裹于聚乙烯薄膜后装入体积8 cm³的聚乙烯方盒中压实,保证内置样品在后续测试中不发生松动,进行磁学相关测试。

同时,使用部分样品进行重金属含量测试预处理。考虑到海滩沉积物整体粒径较粗,且样品的磁性0.063~0.125 mm粒级最强,该粒级沉积物较具有代表性,因此也选择此粒级样品进行重金属含量测试,前人也普遍使用该粒级沉积物对海滩重金属污染情况进行相关研究(Khattak *et al*, 2012; Wang *et al*, 2017; Nour, 2019)。共选取海滩沉积物重金属测试样品50个,包括森林公园海滩滩表层样品18个,柱状样品12个;芙蓉村海滩表层样品2个,柱状样品6个;涛雒镇海滩表层样品10个,柱状样品2个。对样品进行粒度筛分,选取0.063~0.125 mm粒级样品,使用玛瑙研钵将其研磨至低于200目的粉末,采用地球化学测定方法对待测样品展开前处理以待后续重金属含量测试。

2.3 磁学参数测量

使用英国Bartington MS 2磁化率仪,搭配MS2B双频探头测量样品的低频磁化率($\chi_{lf}=0.47$ kHz)和高频磁化率($\chi_{hf}=4.7$ kHz)。随后计算频率磁化率:

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

使用D-TECH 2000交变退磁仪和Minispin旋转磁力仪,在0.04 mT的直流磁场和100 mT的交变磁场峰值下,对测量对象进行非磁滞剩磁(an hysteretic remanent magnetization, ARM)的测量,并计算非磁滞剩磁磁化率(χ_{ARM})。

使用2G Enterprise脉冲磁力仪依次对测量对象施加强度为1.5 T、-20 mT、-100 mT、-300 mT的磁场。分别得到饱和等温剩磁(saturation isothermal remanent magnetization, SIRM)、-20 mT磁场下的等温剩磁(IRM_{-20 mT})、-100 mT磁场下的等温剩磁(IRM_{-100 mT})与-300 mT磁场下的等温剩磁(IRM_{-300 mT})。相关的其他磁学参数(S_{ratio} 与 χ_{ARM})计算如下:

$$S_{ratio} = \frac{SIRM - IRM - r \text{ mT}}{2 \times SIRM}, r = 20, 100, 300, \quad (2)$$

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

2.4 重金属含量测量

采用国家环境保护标准《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法(HJ 803-2016)》中的方法对样品进行前处理, 通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500C)对样品中 Cd、Cr、Co、Fe、Ni、V、Zn、Pb 的含量进行测量。

2.5 重金属污染评价

2.5.1 污染负荷指数法

污染负荷指数法是重金属污染水平分级中的一种方法。首先针对单个样品实测重金属含量计算污染系数 c 和污染负荷指数(pollution load index, PLI):

$$c_i = C_i / B_i, \quad (4)$$

$$PLI_{\text{site}} = \sqrt[n]{c_1 \times c_2 \times \dots \times c_n}. \quad (5)$$

整个区域的污染负荷指数 PLI_{zone} :

$$PLI_{\text{zone}} = \sqrt[n]{PLI_1 \times PLI_2 \times \dots \times PLI_n}, \quad (6)$$

其中, PLI_{site} 是单个样品的污染负荷指数; c_i 是某个元素的污染系数极大值; C_i 是某个元素的测定含量; B_i 是元素的评价参考基准(一般为背景值); n 为元素类型数量。依据污染负荷指数划分的污染等级标准见表 1。

表 1 污染负荷指数(PLI)污染分级标准
Tab.1 Criterion of pollution load index (PLI) classification

污染负荷指数法	PLI 污染等级
$PLI < 1.0$	无污染
$1.0 \leq PLI < 2.0$	中等污染
$2.0 \leq PLI < 3.0$	强污染
$PLI \geq 3.0$	极强污染

2.5.2 地质累积指数法

地质累积指数法常作为水体沉积物重金属污染程度评价指标, 优势在于其测评重金属污染时综合考虑了沉积物物源、人类活动以及重金属背景值的影响, 现已被广泛应用于现代沉积物的重金属污染评价研究(Muller, 1969; 梁源等, 2008)。地质累积指数法的计算公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{L_n}{kM_n} \right], \quad (7)$$

式中, I_{geo} 为地质累积指数; L_n 为重金属元素 n 在沉积物中的实际浓度; M_n 为研究区重金属元素 n 的区域背景浓度; k 为考虑各地演化差异引起的重金属元素背景值变动而取的校正系数, 通常取 1.5 (梁源等, 2008)。

根据 I_{geo} 的数值大小, 可以将沉积物重金属污染程度分为 7 个等级(表 2)(Förstner *et al.*, 1990)。

2.6 海滩沉积物重金属含量磁学指示参数选取及诊断模型建立

为了建立磁学诊断模型, 将各研究区各海滩沉

积物重金属含量数据与磁学参数数据进行归一化处理, 公式如下:

$$x'_i = \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}, \quad (8)$$

其中, x'_i 表示单个样品某一参数归一化后的数值; x_i 表示单个样品的该参数数值; x_{\max} 表示所有样品中该参数的最大值; x_{\min} 表示所有样品中该参数的最小值。

表 2 地质累积指数(I_{geo})的分级标准
Tab.2 Definition of geoaccumulation (I_{geo}) ranking

I_{geo} 值	级别	污染程度
0	0	无
0~1	1	轻度
1~2	2	中度
2~3	3	偏中度
3~4	4	偏重度
4~5	5	重度
>5	6	严重

通过线性归一化处理, 将各个参数的数值限定在 [0, 1] 范围内, 从而消除参数间的量纲影响。将环境磁学及重金属元素数据归一化后, 使用 Python 的 sklearn 库综合三个海滩的数据进行重金属含量的磁学参数多元线性拟合; 根据多元拟合结果的系数的权重, 确定合适的环境磁学参数来建立诊断模型。

3 结果

3.1 样品分粒级磁性测试结果

对涛雒镇海滩分为 6 个粒级级的共 132 个样品进行环境磁学参数测试, 结果表明粒径为 0.063~0.125 mm 的沉积物中的 χ_{lf} 变化范围为 $51.5 \times 10^{-8} \sim 13790.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 平均值达到 $2127.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 是全样的约 5 倍, 是其他粒级的 13~25 倍(图 2)。以本海滩 P5-1 样品为例, 其 0.063~0.125 mm 的沉积物质量只有全部样品的 16%。但是从磁化率来看, 其 0.063~0.125 mm 沉积物磁化率所占比例约为 83% (表 3), 与前人对海滩各粒级沉积物的环境磁学特征相符 (Wang *et al.*, 2017; 王晓宇等, 2022)。这主要是因为磁性矿物会在一定程度上富集于 0.063~0.125 mm 粒级沉积物中, 且日照海滩物质来源以片麻岩、花岗岩、花岗闪长岩为主 (张昊等, 2020), 因此在这一粒级会表现出较高的 χ_{lf} 数值。

沉积物颗粒粒度会影响其环境磁学特征的表现 (Oldfield *et al.*, 1985, 1994), 由于通常海滩沉积物的整体粒径较粗且沉积物粒级跨度较大, 对单个粒径

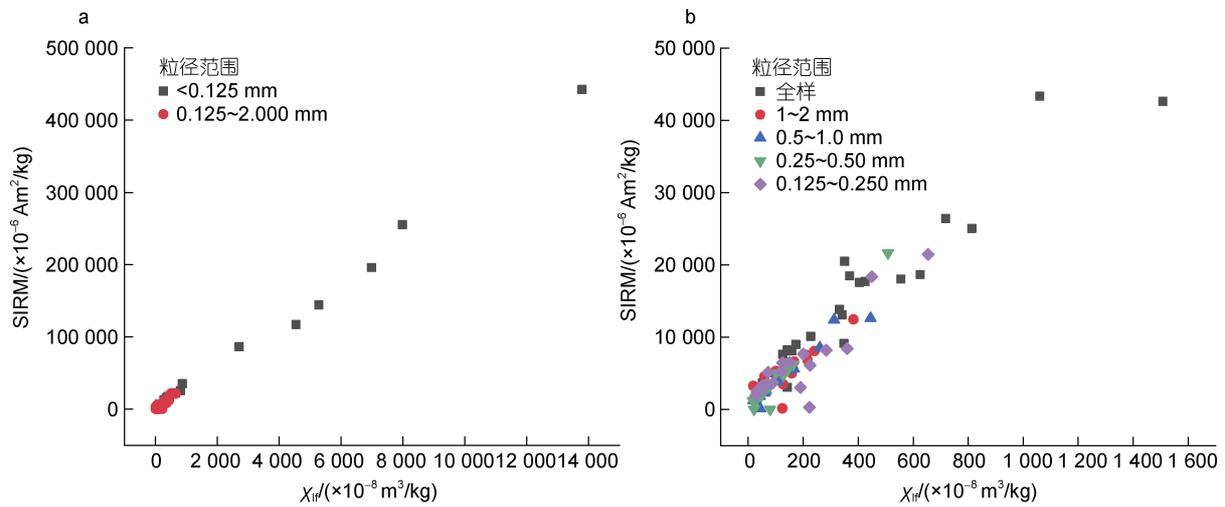


图2 涛雒镇海滩表层沉积物不同粒径范围的低频磁化率(χ_{lf})与饱和等温剩磁(SIRM)分布情况

Fig.2 Distribution of low-frequency magnetic susceptibility(χ_{lf}) and saturation isothermal remanent magnetization(SIRM) in different particle size ranges of surface sediments in Taolu Town beach

表3 涛雒镇沉积物代表样品各粒级磁化率特征

Tab.3 Magnetization characteristics of each grain size level of representative sediment samples in Taolu Town

样品	粒径范围/mm	$\chi_{lf}/(10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg})$	样品质量/g	质量百分比/%	χ_{lf} 百分比/%	考虑质量占比的磁化率/ $(10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg})$
	全样	1 507.9	100.0	—	—	1 083.7
	1~2	267.0	0.2	0.2	3.3	0.5
P5-3	0.5~1.0	445.7	1.0	1.1	5.5	4.7
	0.25~0.50	164.3	5.1	5.1	2.0	8.4
	0.125~0.250	284.1	80.4	81.7	3.5	232.0
	0.063~0.125	6 990.1	12.0	12.0	85.8	838.1

组分的环境磁学测试可以帮助减轻其粒径效应 (Zhang *et al*, 2008; Hatfield *et al*, 2009)。因此本文选用研究区三处海滩 0.063~0.125 mm 粒级沉积物进行进一步的环境磁学特征探讨, 并将其作为代表粒级对各海滩重金属污染进行磁学诊断。

3.2 0.063~0.125 mm 粒级沉积物环境磁学特征

沉积物的磁学参数受到沉积物中磁性矿物的种类、含量、粒径等因素的影响, 这些性质又受到自然环境因素与人为因素控制 (Thompson *et al*, 1986; Evans *et al*, 2003; Xiao *et al*, 2020)。海滩沉积物中, 磁性矿物在 0.063~0.125 mm 粒级沉积物会出现明显富集, 其磁学参数特征表现明显。为了评估海滩沉积物中磁性矿物含量、类型以及颗粒粒径, 本研究获取了三处海滩 0.063~0.125 mm 粒级沉积物的 χ_{lf} 、SIRM、 χ_{fd} 等参数。图 3 给出了 0.063~0.125 mm 粒级沉积物样品的磁学参数分布情况。

3.2.1 磁性矿物含量 通常使用 χ_{lf} 来对沉积物样品的整体磁性矿物含量进行判断。研究区三处海滩中,

芙蓉村 0.063~0.125 mm 粒级海滩样品中铁磁性和亚铁磁性物质含量最高 (芙蓉村海滩样品 χ_{lf} 平均 $4\,121.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$), 其次为涛雒镇海滩 (χ_{lf} 平均 $2\,487.18 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$), 森林公园海滩含量最低 (χ_{lf} 平均 $924.9 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$)。其中, 涛雒镇海滩存在一个 χ_{lf} 数值极高样品, 考虑到该样品其他磁学参数与 χ_{lf} 变化同步, 表现合理 (图 3), 且样品位于排污口附近, 因此该数值存在一定合理性。

3.2.2 磁性矿物类型 χ_{lf} 为沉积物样品中铁磁性物质、亚铁磁性物质、不完全反铁磁性物质、顺磁性物质、抗磁性物质含量与特征的综合体现 (Thompson *et al*, 1986; Liu *et al*, 2012); SIRM 则主要反映了沉积物中所有能携带剩磁的磁性矿物 (主要亚铁磁性矿物) 的量。因此通常使用 SIRM/ χ_{lf} 来对沉积物样品中的磁性矿物类型进行初步区分。森林公园海滩、芙蓉村海滩、涛雒镇海滩 0.063~0.125 mm 粒级沉积物的 SIRM/ χ_{lf} 平均值较为相近, 分别为 53.8×10^2 、 42.9×10^2 、

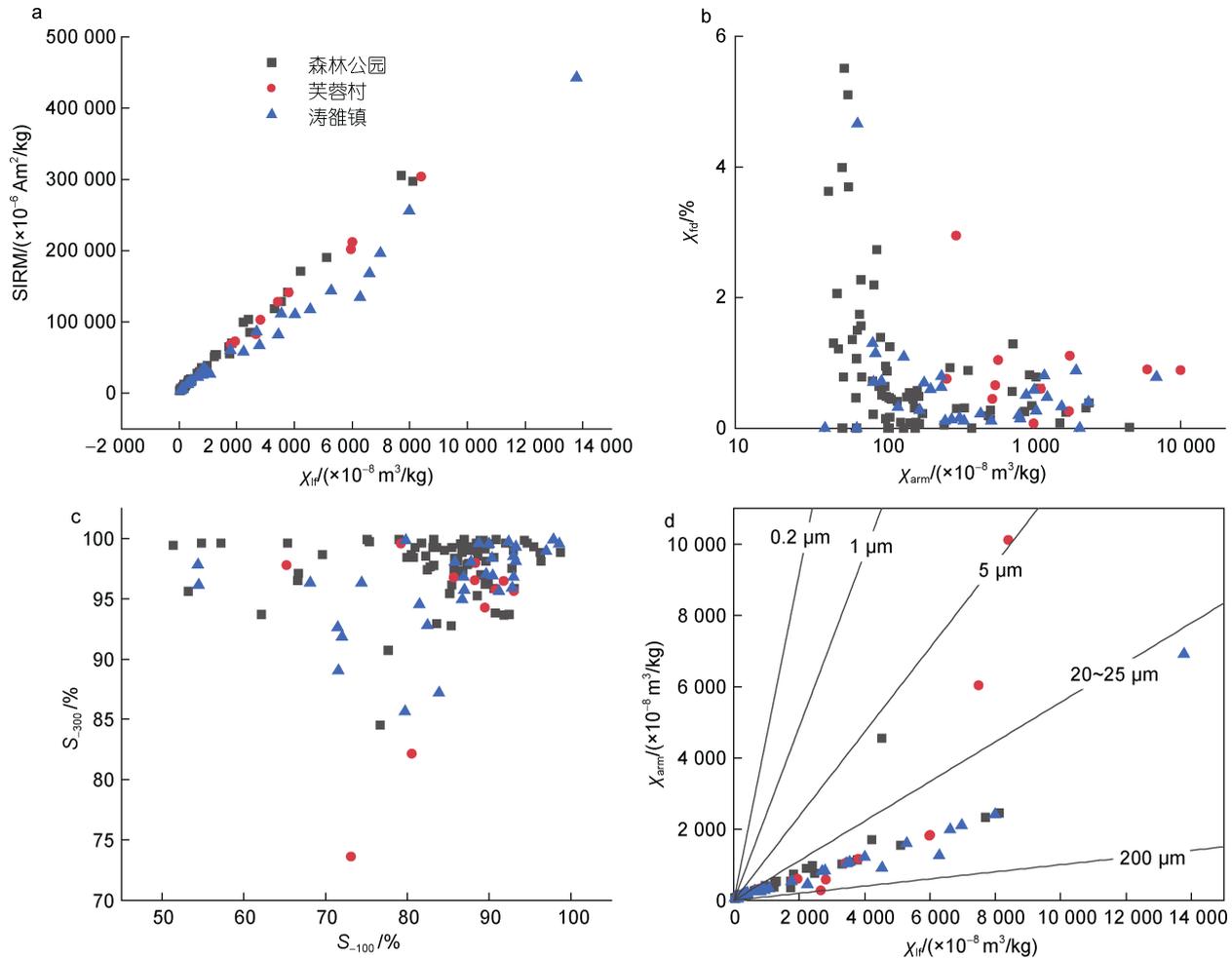


图 3 研究区各海滩环境磁学参数特征

Fig.3 Characteristics of environmental magnetic parameters of the study beaches

注: χ_{arm} 表示非磁滞剩磁磁化率; χ_{fd} 表示频率磁化率; S_{-100} 与 S_{-300} 表示不同等温剩磁参数下的饱和等温剩磁矫顽参数

36.5×10^2 A/m, 三处海滩的磁性矿物类型近似。图 3a 显示, 样品的 SIRM 与 χ_{lf} 呈现明显线性相关, 说明研究区海滩沉积物中的磁性矿物类型主要是亚铁磁性矿物。在图 3c 中也可观察到相似结果, 表现为研究区海滩大部分样品 $S_{-300} > 90\%$ 以及 $S_{-100} > 70\%$, 指示样品磁性矿物大多数为低矫顽力亚铁磁性矿物, 部分点位可能存在少量高矫顽力反铁磁性矿物颗粒。

3.2.3 磁性矿物粒径 χ_{fd} 反映了超顺磁性 (superparamagnetic, SP) 颗粒对沉积物质量磁化率 χ 的贡献 (Evans *et al*, 2003)。研究区绝大多数海滩沉积物样品 $\chi_{fd} < 2\%$, 表明 SP 颗粒磁性矿物含量极少 (图 3b)。此外, King 图 (图 3d) 进行的磁性颗粒粒级评估也支持这一结果。King 图中, 以 χ_{ARM} 为纵坐标, χ 为横坐标, 较大的磁性颗粒 χ_{ARM} 随 χ 变化缓慢, 斜率较小, 由此可以通过该图得出磁性矿物的粒径区间 (King *et al*,

1982)。图 3d 中绝大多数样品磁性参数投影在了 King 图的 25~200 μm 区间内, 表明样品 0.063~0.125 mm 粒级沉积物中磁性矿物的磁畴类型基本为多畴 (multidomain, MD) 类型, 磁性颗粒较粗, 且研究区三处海滩间的磁性矿物颗粒粒级差异并不明显 (图 3d)。

研究区海滩 0.063~0.125 mm 粒级沉积物在磁性矿物含量上的差异较为明显, 芙蓉村海滩沉积物磁性矿物含量最多, 其次为涛雒镇海滩, 国家海滨森林公园海滩磁性矿物含量最少。三者的磁性矿物类型与磁性矿物粒径差异不大, 以 MD 低矫顽力亚铁磁性矿物为主。

3.3 重金属含量及污染评价结果

3.3.1 总体评价 综合分析各海滩共 50 个表层与柱状样品的 0.063~0.125 mm 粒级重金属元素含量, 发现沉积物重金属含量在三处海滩中较为相近 (表 4),

表 4 研究区海滩重金属含量($\mu\text{g/g}$)及相关标准指标
 Tab.4 Content of heavy metals ($\mu\text{g/g}$) and related indicators of the study beaches

地点与标准	点位	重金属含量($\mu\text{g/g}$)							PLI
		Cr	Ni	V	Fe	Zn	Co	Pb	
森林公园海滩	P1-1	111	61	154	62 777	102	16	43	1.3
	P1-5	88	37	112	39 647	87	13	26	
	P2-1	98	44	140	49 457	94	16	33	
	P2-5	87	36	112	39 208	88	15	26	
	P3-1	95	42	131	46 587	92	15	31	
	P3-5	85	34	107	37 814	87	13	25	
	P4-1	103	50	147	53 827	97	17	36	
	P4-6	84	34	103	37 223	87	14	25	
	P5-1	97	42	149	46 497	92	16	31	
	P5-6	86	35	108	38 586	88	14	26	
	P6-1	90	36	119	39 824	88	14	26	
	P6-6	86	34	104	37 560	88	13	25	
	P7-1	100	41	151	45 795	92	15	30	
	P7-5	85	34	104	37 467	87	14	25	
	P8-1	93	36	122	39 838	88	16	26	
	P8-4	86	34	104	37 631	87	16	25	
	P9-2	85	34	103	37 350	87	17	25	
	P9-6	86	35	110	38 499	87	15	26	
	Z2-2	100	46	136	51 487	94	16	35	
	Z2-3	105	47	134	53 287	108	18	36	
	Z2-5	96	42	129	46 547	91	12	31	
	Z3-1	85	34	104	37 525	86	15	25	
	Z3-4	88	35	111	38 873	87	15	26	
	Z3-7	84	34	102	37 331	86	13	25	
Z4-1	85	34	106	37 568	86	14	25		
Z4-2	90	38	132	41 716	89	16	28		
Z4-3	83	34	104	37 389	86	15	25		
Z4-4	85	35	107	37 692	86	14	25		
Z4-5	83	34	103	37 360	86	14	25		
Z4-6	83	34	104	37410	86	15	25		
涛雒镇海滩	P1-2	92	36	118	39 501	88	16	26	1.5
	P1-4	95	38	127	41 339	90	15	27	
	P2-2	90	34	105	37 574	87	15	25	
	P2-5	90	35	107	37 795	86	15	25	
	P3-1	102	46	154	48 817	94	18	33	
	P3-5	90	35	109	38 187	90	14	26	
	P4-1	120	62	195	67 327	103	19	46	
	P4-4	89	35	113	38 755	88	16	26	
	P5-1	112	55	187	57 567	100	21	42	
	P5-4	94	38	121	41 024	90	18	27	
	Z1-1	105	51	152	53 597	96	17	36	
Z1-3	90	37	120	40 223	95	15	27		

续表

地点与标准	点位	重金属含量($\mu\text{g/g}$)							
		Cr	Ni	V	Fe	Zn	Co	Pb	PLI
芙蓉村海滩	P1-3	90	40	111	43 581	99	15	29	1.5
	P1-5	99	51	132	52 527	98	16	35	
	Z1-1	119	76	139	86 297	108	16	59	
	Z1-2	88	39	116	42 325	87	15	28	
	Z1-3	88	37	123	41 019	86	14	27	
	Z1-4	93	44	136	50 047	90	16	34	
	Z1-5	91	41	141	47 047	88	16	32	
Z1-6	88	37	119	40 758	85	13	27		
日照土壤背景值		57.1	24.3	74.7	29 120	64.6	12.1	27	-
地壳元素背景值		28	47	97	50 400	67	17	17	-
中国东部上地壳元素背景值		44	21	70	32 600	63	12	18	-

且均高于上地壳、中国东部上地壳以及作为背景值的日照土壤重金属含量(鄱明才等, 1997; 庞绪贵等, 2018)。比较不同背景参考值下日照市旅游海滩重金属污染评价结果后, 本文选用日照市表层土壤地球化学背景值作为研究区样品污染评价计算的重金属元素背景参考值。

森林公园、芙蓉村、涛雒镇海滩样品的 PLI 1, 均处于污染状态(表 2)。其中, 芙蓉村海滩与涛雒镇海滩污染程度相当(PLI=1.5), 森林公园海滩相较于另外两处海滩其污染程度较轻(PLI=1.3)。

通过地质累积指数(I_{geo})对三个海滩沉积物 Cr、Ni、V、Fe、Zn、Co、Pb 共 7 类重金属元素含量进行综合计算(图 4)。结果显示, 从样品的整体元素污染来看, 三处海滩污染程度由小到大分别为: 森林公园海滩<芙蓉村海滩<涛雒镇海滩。其中森林公园海滩仅有 V 元素的 I_{geo} 值呈现出轻度污染, 其数值为 0.04; 芙蓉村海滩的 Ni、V 元素 I_{geo} 值呈现轻度污染状态, 分别为 0.18 和 0.15; 涛雒镇海滩的 Cr、Ni、V 元素 I_{geo} 值均呈现轻度污染状态, 分别为 0.01、0.07、0.20。

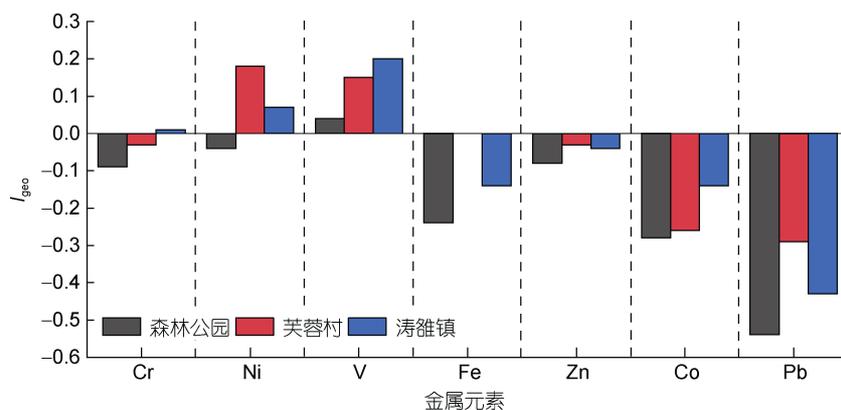


图 4 研究区各海滩沉积物重金属浓度平均地质累积指数 I_{geo} 评价

Fig.4 The average index of geoaccumulation of heavy metal concentrations in sediments of each beach in the study area

注: $I_{\text{geo}} < 0$ 指示无污染; $0 < I_{\text{geo}} < 1$ 指示轻度污染

对各海滩的样品单独进行地质累积指数分析, 以确定研究区各海滩的轻度污染样品占比(表 5)。从各海滩的受污染样品占比来看, 森林公园海滩轻度污染样品占比最少, 仅有 18%, 其中最高占比元素为 V 与 Ni, 分别为 40%与 30%; 其次为 Cr、Fe、Zn, 污

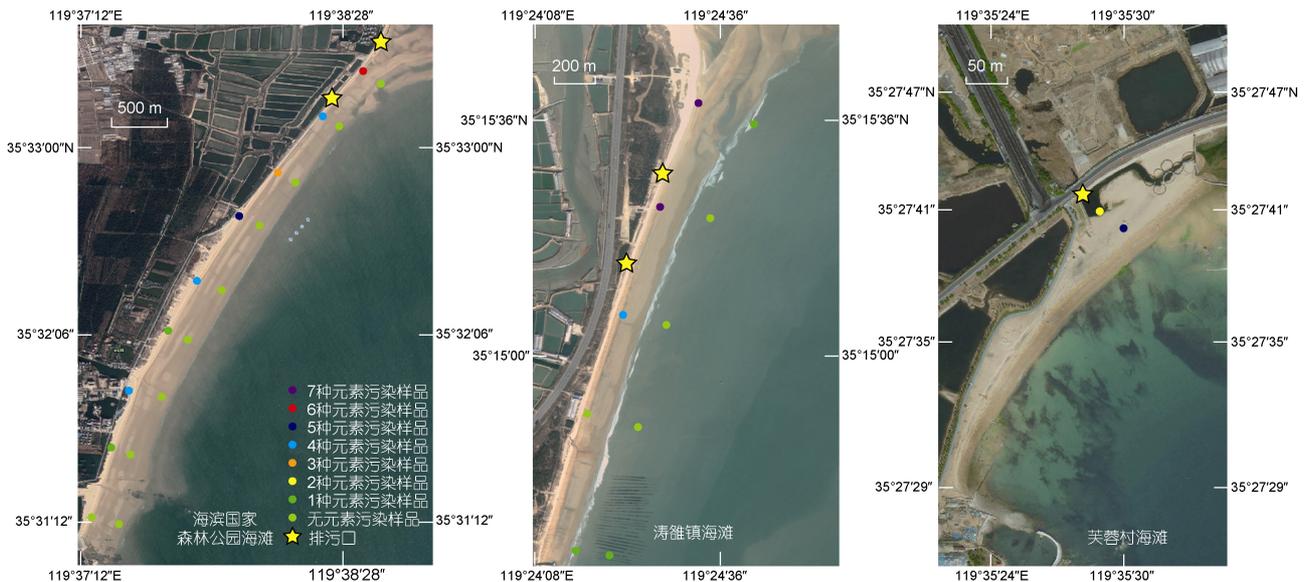
染样品占比分别为 23%、17%; Co、Pb 元素污染样品占比则极少。芙蓉村海滩出现的轻度污染样品占比 33%, 其中 V 与 Ni 元素污染程度最高, 轻度污染样品占比分别达到了 88%与 62%, 其次 Fe、Zn、Cr 元素, 轻度污染样品分别为 38%、38%、25, Co、Pb 元素轻

表 5 研究区海滩沉积物重金属 I_{geo} 指示无污染样品与轻度污染样品占比(%)Tab.5 Percentage of samples with no and light pollution samples as indicated by I_{geo} of beach sediments in the study area

元素	森林公园海滩		芙蓉村海滩		涛雒镇海滩	
	无污染	轻度污染	无污染	轻度污染	无污染	轻度污染
Cr	77	23	75	25	67	33
Ni	70	30	38	62	67	33
V	60	40	12	88	33	67
Fe	83	17	62	38	75	25
Zn	90	10	62	38	67	33
Co	97	3	100	0	75	25
Pb	97	3	88	12	83	17
总	82	18	67	33	62	38

度污染样品同样较少;涛雒镇海滩出现了 38%的轻度污染样品,除 V 元素轻度污染占比达到 67%外,其他元素均在该海滩存在一定程度的轻度污染,表明涛雒镇海滩的重金属污染情况相较另外两处海滩明显较重。所取样品中未出现污染程度超过轻度污染 ($I_{geo} = 1$)的样品。

3.3.2 表层及柱状样品污染评价 三个海滩表层沉积物重金属污染分布如图 5 所示。森林公园海滩与涛雒镇海滩的表层沉积物样品重金属 I_{geo} 污染指示均呈现出从排污口向海滩其他地区的辐射状分布,可见经由旅游海滩排污口排出的生活与工业污水对海滩质量影响极大。

图 5 研究区海滩表层沉积物样品重金属 I_{geo} 分布Fig.5 Distribution of heavy metal I_{geo} in surface sediment samples

从海滩重金属污染的垂向分布上来看,本研究涉及的 7 类元素 I_{geo} 在海滩沉积物中还表现出不同程度的从深部向表层污染程度逐渐加重的现象(图 6)。考虑到排污口对海滩表层沉积物重金属污染分布的影响(图 5),可以认为在存在人为污染的背景下,重金属更多地富集于海滩表层沉积物中而造成表层沉积物污染,海滩深部沉积物相较于表层则污染有所减轻,以往在各处潮滩的垂向沉积物重金属累积研

究中也发现表层沉积物相较深部其重金属含量显著增加(张卫国等, 1998; Benoit *et al.*, 1999), 认为是污染日益加重的结果。

3.4 重金属污染磁学解析模型建立

根据所测得 50 个样品 0.063~0.125 mm 粒级的重金属含量以及同样品同粒级的磁性参数测试数据,尝试建立重金属污染磁学解析模型。为了选取合适的磁性参数,首先对各磁学参数进行归一化处理,将参

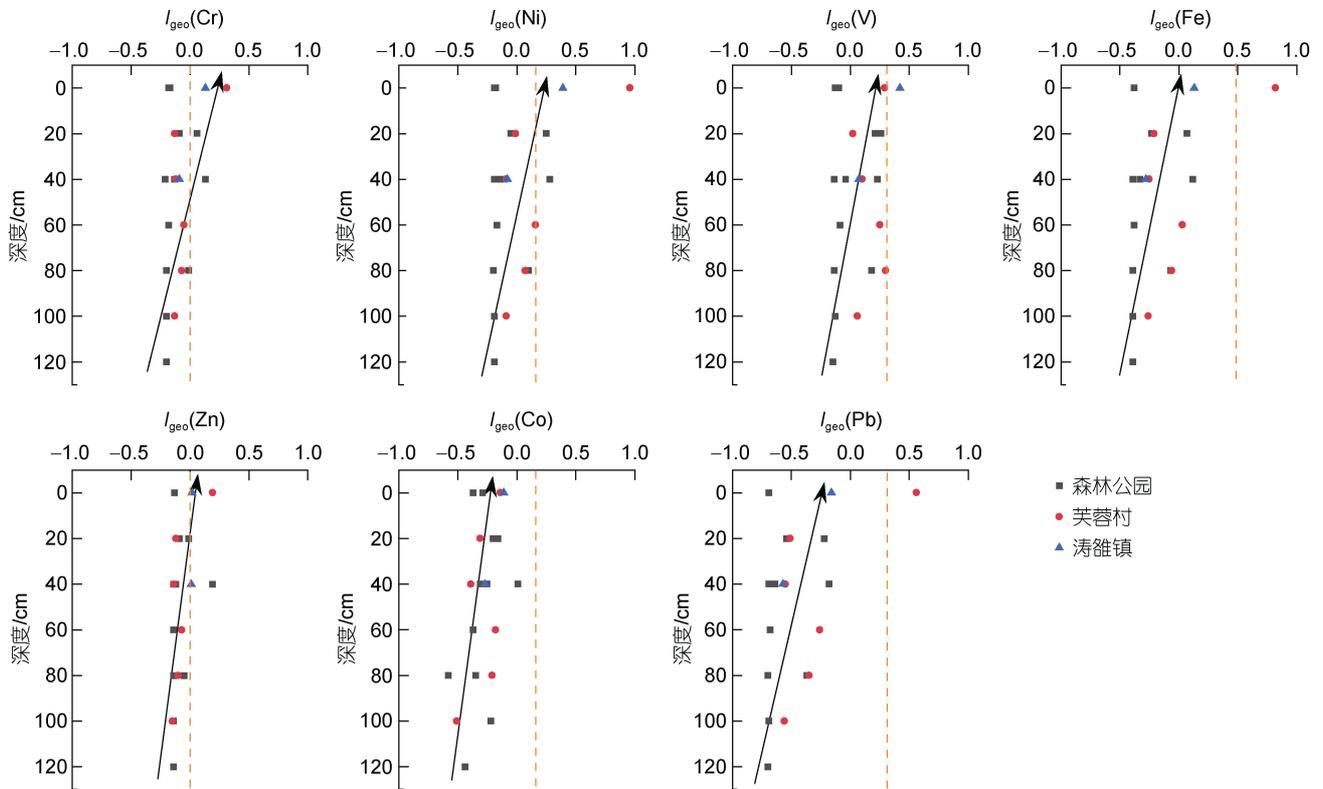


图 6 研究区海滩重金属污染垂向分布

Fig.6 Vertical distribution of heavy metal pollution in the study beaches
注: $I_{geo} = 0$ 指示无污染, $0 < I_{geo} < 1$ 指示轻度污染; 橙色虚线表示样品污染与无污染界限

数数值限定在[0, 1]范围内, 并使用 Python 对综合海滩沉积物的重金属元素含量及环境磁学归一化参数进行了多元线性拟合, 获得了三个海滩的重金属含量的磁学参数多元线性拟合方程(表 6)。

根据表 6 的拟合方程, χ 、SIRM、 χ_{ARM} 三个参数的系数权重较大, 且正负性稳定, 代表磁性矿物颗粒粒径的含量多寡和颗粒大小。其他参数中, 反映磁性矿物粒径特征的 χ_{fd} 、 χ_{ARM}/χ 、SIRM/ χ 以及表现磁性矿物颗粒类型的 S_{-100} 、 S_{-300} 其系数权重较小, 且正负

性不稳定。因此选取 χ 、SIRM、 χ_{ARM} 三个权重最大且最为稳定的磁参数对研究区各海滩重金属含量建立磁学解析模型, 模型的整体拟合效果较好(表 7)。

考虑到模型的易用性以及重金属污染指示的直接性, 第二个模型的建立针对海滩重金属污染评价指标地质累积指数 I_{geo} , 选取测量方便且系数权重较大的 χ 与各重金属元素的 I_{geo} 进行线性拟合, 建立研究区海滩沉积物重金属污染程度的磁化率诊断模型(表 7), 使用这样较为简易的 $I_{geo}-\chi$ 诊断模型可以快速

表 6 研究区综合海滩沉积物重金属含量的环境磁学参数多元线性拟合

Tab.6 Multivariate linear fitting of ambient magnetic parameters for heavy metal content in the sediments from beaches in the study area

多元线性拟合方程	R^2
$\omega(Cr)=0.51\chi+0.97SIRM-0.28\chi_{ARM}-0.029\chi_{fd}-0.029S_{-100}+0.09S_{-300}-0.085\chi_{ARM}/\chi-0.17SIRM/\chi+0.15$	0.84
$\omega(Ni)=0.37\chi+1.1SIRM-0.26\chi_{ARM}-0.031\chi_{fd}-0.028S_{-100}+0.022S_{-300}+0.039\chi_{ARM}/\chi-0.098SIRM/\chi+0.05$	0.95
$\omega(V)=0.96\chi-0.74SIRM-0.13\chi_{ARM}+0.0024\chi_{fd}-0.1S_{-100}+0.057S_{-300}-0.3\chi_{ARM}/\chi+0.14SIRM/\chi+0.16$	0.80
$\omega(Fe)=0.17\chi+1.0SIRM-0.13\chi_{ARM}-0.0099\chi_{fd}-0.014S_{-100}+0.025S_{-300}-0.013\chi_{ARM}/\chi+0.07SIRM/\chi+0.04$	0.97
$\omega(Zn)=0.59\chi+1.4SIRM-0.69\chi_{ARM}-0.15\chi_{fd}+0.015S_{-100}-0.0095S_{-300}+0.18\chi_{ARM}/\chi-0.38SIRM/\chi+0.21$	0.75
$\omega(Co)=0.48\chi+0.75SIRM-0.52\chi_{ARM}+0.12\chi_{fd}-0.15S_{-100}+0.11S_{-300}+0.34\chi_{ARM}/\chi-0.64SIRM/\chi+0.41$	0.50
$\omega(Pb)=0.21\chi+1.0SIRM-0.15\chi_{ARM}-0.011\chi_{fd}-0.028S_{-100}+0.0092S_{-300}+0.0014\chi_{ARM}/\chi-0.067SIRM/\chi+0.06$	0.97

注: ω 表示各元素的质量分数, 单位为 $\mu g/g$; 环境磁学参数数据均已经过归一化处理; R^2 表示决定系数, 其值越接近 1.0 表明拟合效果越好

表 7 海滩沉积物重金属含量和地质累积指数(I_{geo})磁学解析模型
Tab.7 Magnetic analysis model of heavy metal content and index of geoaccumulation (I_{geo}) of beach sediments

海滩	重金属含量环境磁学解析模型	R^2	地质累积指数磁化率诊断模型	R^2
森林公园 园海滩	$\omega(\text{Cr})=0.0069\chi-0.000042\text{SIRM}-0.0075\chi_{\text{ARM}}+86.74$	0.85	$I_{geo}(\text{Cr})=0.000041\chi-0.15$	0.67
	$\omega(\text{Ni})=0.0054\chi-0.000029\text{SIRM}-0.0054\chi_{\text{ARM}}+34.90$	0.94	$I_{geo}(\text{Ni})=0.000081\chi-0.17$	0.81
	$\omega(\text{V})=0.0055\chi+0.000072\text{SIRM}-0.0069\chi_{\text{ARM}}+110.34$	0.66	$I_{geo}(\text{V})=0.000062\chi-0.06$	0.53
	$\omega(\text{Fe})=5.0\chi-0.019\text{SIRM}-5.2\chi_{\text{ARM}}+38393.27$	0.94	$I_{geo}(\text{Fe})=0.000078\chi-0.36$	0.79
	$\omega(\text{Zn})=0.0049\chi-0.000037\text{SIRM}-0.0052\chi_{\text{ARM}}+87.27$	0.79	$I_{geo}(\text{Zn})=0.000027\chi-0.12$	0.66
	$\omega(\text{Co})=-0.00074\chi+0.000023\text{SIRM}+0.00089\chi_{\text{ARM}}+14.34$	0.25	$I_{geo}(\text{Co})=0.000025\chi-0.32$	0.21
	$\omega(\text{Pb})=0.0035\chi-0.000014\text{SIRM}-0.0036\chi_{\text{ARM}}+25.51$	0.94	$I_{geo}(\text{Pb})=0.000080\chi-0.66$	0.79
芙蓉村 海滩	$\omega(\text{Cr})=0.00035\chi+0.000014\text{SIRM}+0.0031\chi_{\text{ARM}}+84.92$	0.97	$I_{geo}(\text{Cr})=0.000058\chi-0.27$	0.72
	$\omega(\text{Ni})=0.0013\chi+0.000043\text{SIRM}-0.00045\chi_{\text{ARM}}+31.68$	0.97	$I_{geo}(\text{Ni})=0.000145\chi-0.40$	0.79
	$\omega(\text{V})=0.00035\chi-0.00018\text{SIRM}+0.029\chi_{\text{ARM}}+119.08$	0.68	$I_{geo}(\text{V})=0.000043\chi-0.02$	0.50
	$\omega(\text{Fe})=0.72\chi+0.046\text{SIRM}+0.74\chi_{\text{ARM}}+36350.96$	1.00	$I_{geo}(\text{Fe})=0.000145\chi-0.58$	0.77
	$\omega(\text{Zn})=0.0022\chi+0.000071\text{SIRM}-0.0087\chi_{\text{ARM}}+82.28$	0.70	$I_{geo}(\text{Zn})=0.000042\chi-0.20$	0.55
	$\omega(\text{Co})=0.00091\chi+0.000011\text{SIRM}-0.002\chi_{\text{ARM}}+12.19$	0.77	$I_{geo}(\text{Co})=0.000049\chi-0.46$	0.65
	$\omega(\text{Pb})=0.00046\chi+0.000033\text{SIRM}+0.00051\chi_{\text{ARM}}+24.16$	1.00	$I_{geo}(\text{Pb})=0.000150\chi-0.90$	0.77
涛雒镇 海滩	$\omega(\text{Cr})=0.00066\chi+0.000099\text{SIRM}-0.0033\chi_{\text{ARM}}+89.77$	0.98	$I_{geo}(\text{Cr})=0.000032\chi-0.09$	0.95
	$\omega(\text{Ni})=0.0024\chi+0.000032\text{SIRM}-0.0028\chi_{\text{ARM}}+34.71$	0.99	$I_{geo}(\text{Ni})=0.000067\chi-0.14$	0.96
	$\omega(\text{V})=0.0002\chi+0.00048\text{SIRM}-0.019\chi_{\text{ARM}}+109.94$	0.98	$I_{geo}(\text{V})=0.000067\chi-0.01$	0.90
	$\omega(\text{Fe})=1.9\chi+0.033\text{SIRM}-1.6\chi_{\text{ARM}}+38000.87$	0.99	$I_{geo}(\text{Fe})=0.000063\chi-0.34$	0.97
	$\omega(\text{Zn})=0.001\chi+0.000029\text{SIRM}-0.0018\chi_{\text{ARM}}+88.40$	0.87	$I_{geo}(\text{Zn})=0.000017\chi-0.09$	0.84
	$\omega(\text{Co})=-0.00048\chi+0.000062\text{SIRM}-0.0023\chi_{\text{ARM}}+14.95$	0.81	$I_{geo}(\text{Co})=0.000032\chi-0.24$	0.62
	$\omega(\text{Pb})=0.00044\chi+0.000079\text{SIRM}-0.0029\chi_{\text{ARM}}+25.00$	0.97	$I_{geo}(\text{Pb})=0.000069\chi-0.65$	0.96
三海滩 综合	$\omega(\text{Cr})=0.0021\chi+0.000033\text{SIRM}-0.002\chi_{\text{ARM}}+86.62$	0.83	$I_{geo}(\text{Cr})=0.000038\chi-0.14$	0.73
	$\omega(\text{Ni})=0.0013\chi+0.000045\text{SIRM}-0.0013\chi_{\text{ARM}}+34.41$	0.95	$I_{geo}(\text{Ni})=0.000079\chi-0.16$	0.81
	$\omega(\text{V})=0.0084\chi+0.0000093\text{SIRM}-0.0066\chi_{\text{ARM}}+109.17$	0.76	$I_{geo}(\text{V})=0.000063\chi-0.05$	0.70
	$\omega(\text{Fe})=0.94\chi+0.055\text{SIRM}-1.0\chi_{\text{ARM}}+37899.24$	0.97	$I_{geo}(\text{Fe})=0.000077\chi-0.35$	0.79
	$\omega(\text{Zn})=0.0012\chi+0.000025\text{SIRM}-0.0017\chi_{\text{ARM}}+87.18$	0.73	$I_{geo}(\text{Zn})=0.000023\chi-0.11$	0.62
	$\omega(\text{Co})=0.00046\chi-0.0000075\text{SIRM}-0.00018\chi_{\text{ARM}}+14.42$	0.42	$I_{geo}(\text{Co})=0.000031\chi-0.32$	0.39
	$\omega(\text{Pb})=0.00071\chi+0.000038\text{SIRM}-0.00076\chi_{\text{ARM}}+25.12$	0.97	$I_{geo}(\text{Pb})=0.000081\chi-0.66$	0.80

注:芙蓉村海滩样品数量较少,仅将其列出参考,不参与讨论;重金属元素含量质量分数 ω 的单位为 $\mu\text{g/g}$

判别沙滩的重金属污染情况。拟合效果显示,森林公园、芙蓉村、涛雒镇三处海滩的 $I_{geo}-\chi$ 线性拟合直线各自存在部分差异,涛雒镇海滩重金属 $I_{geo}-\chi$ 拟合关系最好($R^2=0.62\sim 0.97$),森林公园海滩($R^2=0.21\sim 0.81$)及芙蓉村海滩($R^2=0.50\sim 0.77$)相近。

3.5 基于磁学诊断模型反演海滩沉积物重金属污染分布

由于研究区海滩表层沉积物的环境磁学测试相较重金属元素测试更为详细,因此使用磁学参数并通过重金属污染的磁学诊断模型可以更加详细地反映海滩表层沉积物重金属污染的分布情况。选择三处海滩中样品数量较多的森林公园海滩及涛雒镇海滩样品,使用质量磁化率诊断模型(表 7)基于其全部表层

沉积物共 77 个样品的磁性参数进行重金属污染分布反演(图 7)。图 7 中的反演结果非常清晰地显示出海滩沉积物重金属元素从北至南、从西至东逐渐减弱的分布趋势,这与实际的样品重金属元素测量结果一致(图 5),体现了排污口对海滩沉积物重金属元素污染的主要控制作用。此外,图 7 中还显示出两处海滩的 V、Ni、Cr 污染情况相较其他重金属元素更为严重,其中 V 元素污染面积最大,涛雒镇海滩的 V 污染甚至几乎遍及整个海滩,这与涛雒镇南部钢铁冶炼工厂的 V 污染排放及其大气输运密切相关。在重金属污染的垂岸方向分布上,海滩潮间带区域污染较轻,可能和该处频繁的水动力作用将污染物带离海滩有关。

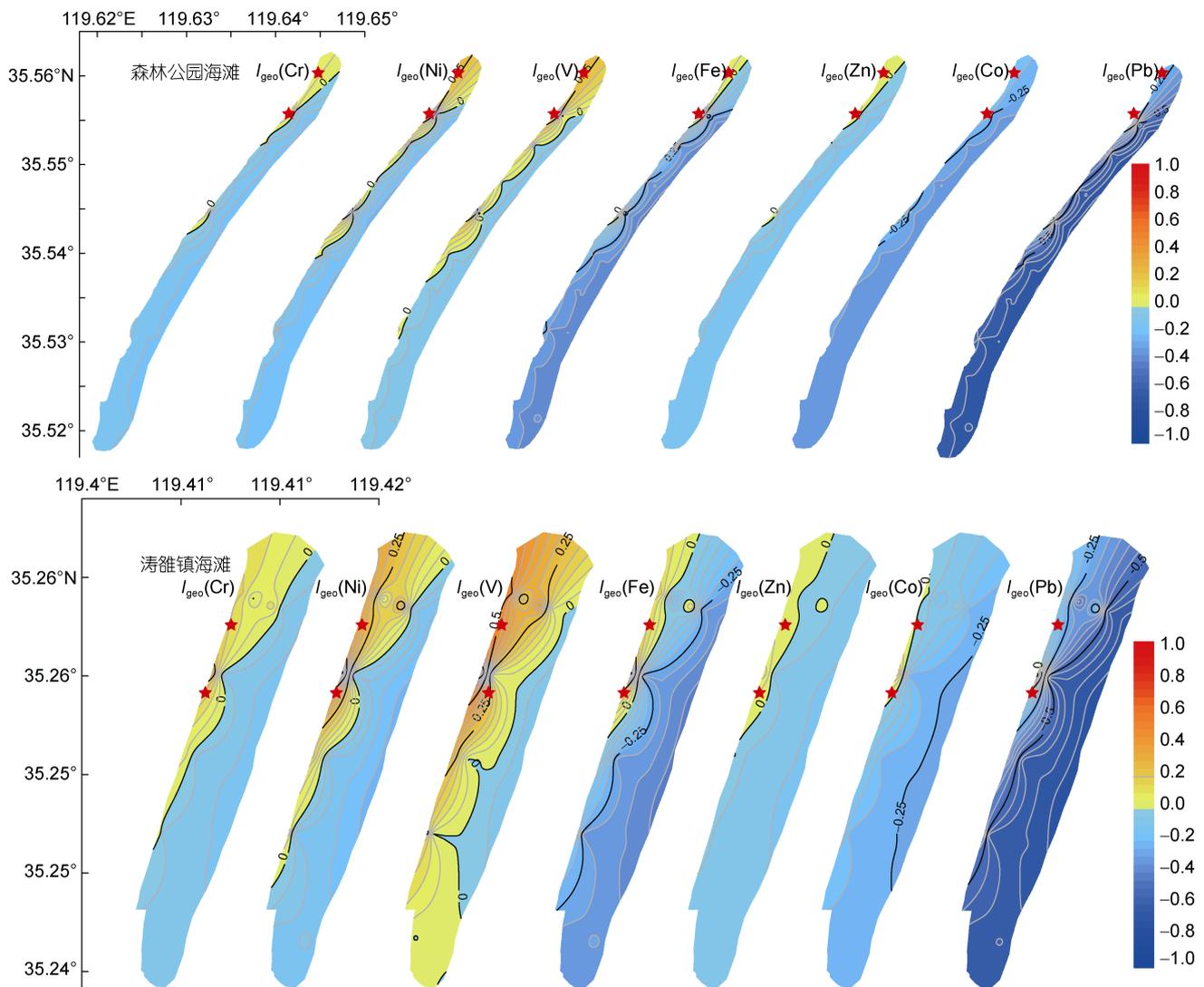


图 7 质量磁化率诊断指示的森林公园海滩与涛雒镇海滩各重金属污染表层分布特征

Fig.7 Characteristics of the surface distribution of each heavy metal pollution in Forest Park Beach and Tao Luo Town beach as indicated by mass magnetic susceptibility diagnosis

注: $I_{\text{geo}} < 0$: 无污染; $0 < I_{\text{geo}} < 1$: 轻度污染; 红色五角星为排污口位置

4 讨论

4.1 重金属污染分布特征、来源及影响因素

综合污染负荷指数与地质累积指数大小, 总体上研究区海滩重金属污染严重程度由小到大依次为森林公园<芙蓉村<涛雒镇, 三处海滩整体均为轻度污染。整体来看, 三处海滩都出现了 V 的轻度污染, 此外芙蓉村还存在 Ni 轻度污染, 涛雒镇还存在 Cr 和 Ni 元素轻度污染(表 5)。

前人研究已表明, 海滩表层沉积物的重金属污染程度与海滩附近排污口位置高度相关(梁源等, 2008; 包吉明, 2015; Anandkumar *et al*, 2018; Ntanganedzeni

et al, 2018; El-Hazek *et al*, 2019; Nour *et al*, 2022)。本研究中三个海滩均有排污口存在, 其中森林公园海滩 2 个, 位于海滩北部; 芙蓉村海滩 1 个, 位于海滩北部; 涛雒镇海滩 2 个, 位于海滩中部, 三个海滩表层沉积物重金属污染分布如图 5 所示。森林公园海滩与涛雒镇海滩的表层沉积物样品重金属 I_{geo} 污染指标均呈现出从排污口向海滩其他地区的辐射状分布, 可见排污口的废水排出对每个海滩重金属污染情况的影响都很大。

通过遥感解译分析方法对日照市海岸带土地利用类型进行的划分如图 8 所示(吴振等, 2019)。本文研究区的三个海滩中, 污染情况最轻的海滨国家森林公园

海滩其周围土地类型多为滩涂、园地, 而存在较多重金属轻度污染情况的芙蓉村海滩以及涛雒镇海滩则更多地分布于城镇居民点、工矿用地以及耕地附近。

日照市为山东省主要的钢铁生产地和污染物排放地, 其粗钢产量占山东总产量的 50.23%, 2011 年日照市在山东省产生的污染物排放占比便已达到了 55.30% (耿婷婷等, 2011; 陈轶楠等, 2015; 吴振等, 2019)。研究区三处海滩沉积物普遍存在 V 元素污染, 和日照钢铁的含钒合金钢的冶炼有关(曾英等, 2004; Teng *et al.*, 2006; 矫旭东等, 2008; 郝丽婷, 2019)。此外, 燃煤飞灰中含有的大量 Cr、Ni、Zn 等元素 (Strzyszczyk, 1993)也是海滩重金属污染的普遍来源之一, 这也与本研究区中普遍存在的 Cr、Ni 污染一致。从日照海岸带土地利用类型图上来看(图 8), 污染较

为严重的芙蓉村海滩及涛雒镇海滩附近工矿用地多位于海滩南部, 而研究地区 4~8 月盛行南东风(褚智慧, 2013), 可将位于海滩南部钢厂排放的飞灰中的 V 经过大气运输至研究区海滩。距离钢厂最近的涛雒镇海滩的 V 污染几乎遍及整个海滩表层(图 7), 也说明重金属的大气输运在海滩的重金属污染中占有很大比重。同时, 工厂的重金属排放通过大气沉降也可被运输至陆地, 后经雨水冲刷进入河流、地下水等(Pan *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2016), 最后经由排污口进入海滩。

作为传统渔业产业强镇, 日照市生态环境局于 2022 年的入海排污口整治报告中指出, 涛雒镇入海排污口整治任务约占日照市总量的 45% (日照市生态环境局, 2022)。芙蓉村海滩的卫星图片中也可明

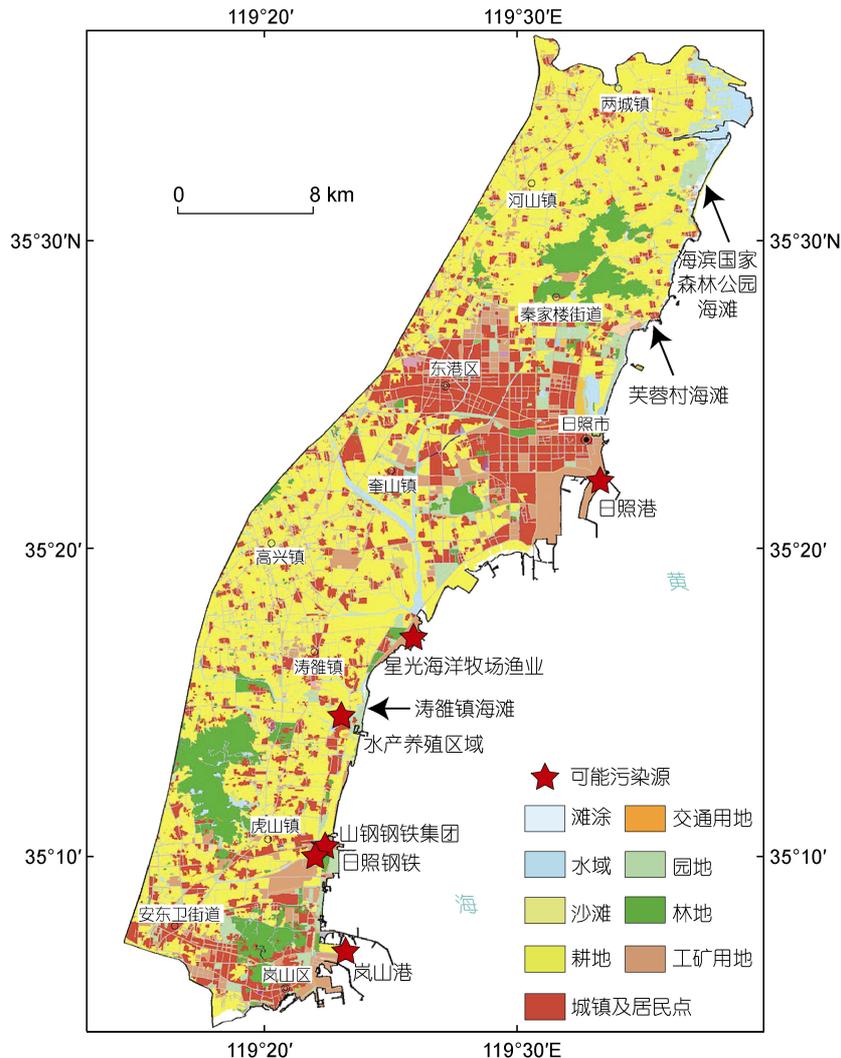


图 8 日照海岸带土地利用类型(修改自吴振等, 2019)

Fig.8 Land use types in Rizhao coastal zone (revised from Wu *et al.*, 2019)

显观察到面积占比较大的水产养殖区域(图 1)。已有研究表明, 网箱养殖及池塘养殖由于人工饲喂饵料、鱼药以及消毒液的使用, 其内源性污染排放明显, 在 Cu、Zn 污染上表现突出(卢欣, 2020)。水产品饲料的重金属超标以及鱼饲料的不完全利用(Nameroff *et al.*, 2002; 涂杰峰等, 2011), 会轻易通过动物粪便以及死亡残体造成沉积物中重金属元素的富集乃至污染。目前已在多处海湾水产养殖区内的海洋沉积物及水体中观察到了 Cu、Zn、Pb、Cd 的增加(Mendiguchia *et al.*, 2006; 张丽, 2006; Sutherland *et al.*, 2007; Farmaki *et al.*, 2014)。相较于森林公园海滩, 芙蓉村海滩与涛雒镇海滩的 Pb、Zn 元素污染点位占比更大(表 5), 这与其附近的水产养殖产业密不可分。因此对于研究区滨海环境沉积体系, 水产养殖造成的原位污染以及入海排污也是相关污染的重要来源。

从三处海滩的实际重金属分布来看, 虽然受到多方面污染源影响, 但排污口的废水排出为研究区海滩重金属污染的最主要因素(图 5), 海滩重金属污染程度整体以排污口为中心呈放射状分布。另外, 夏季风造成的工业污染沉降颗粒运移也是研究区海滩重金属污

染的重要来源。养殖污水的排放也存在一定贡献。

4.2 磁学模型中沉积物重金属污染的磁化率阈值判断

本文使用海滩沉积物环境磁学参数针对各类重金属元素含量及进行的线性拟合中仅有 Co 元素的磁学参数拟合效果相对不佳, 如森林公园海滩以及三海滩混合的诊断模型中其 R^2 仅为 0.25 与 0.42。因此在日照地区的海滩沉积物中, Co 的来源可能属于岩石风化来源, 与其他重金属来源不同。此外, Fe 元素的磁学诊断模型系数明显高出其他元素数个数量级, 这不仅与沉积物中 Fe 元素含量相较其他元素更高相关, 也是由于沉积物中磁性颗粒基本均为铁的化合物所致。由于 Co 元素与 Pb 元素在研究区各海滩中均呈现出几乎无污染的状态(图 4, 表 5), 因此 Co 和 Pb 不参与研究区海滩沉积物重金属污染的质量磁化率临界值范围讨论。

由于 χ 在对重金属含量的指示方程中相较于其他磁性参数其系数权重较大, 且相较于 SIRM, χ 的室内测量获取更加便捷。因此, 使用 $I_{geo}-\chi$ 拟合以快速判别研究区海滩重金属污染情况及确定其阈值(表 7, 图 9)。

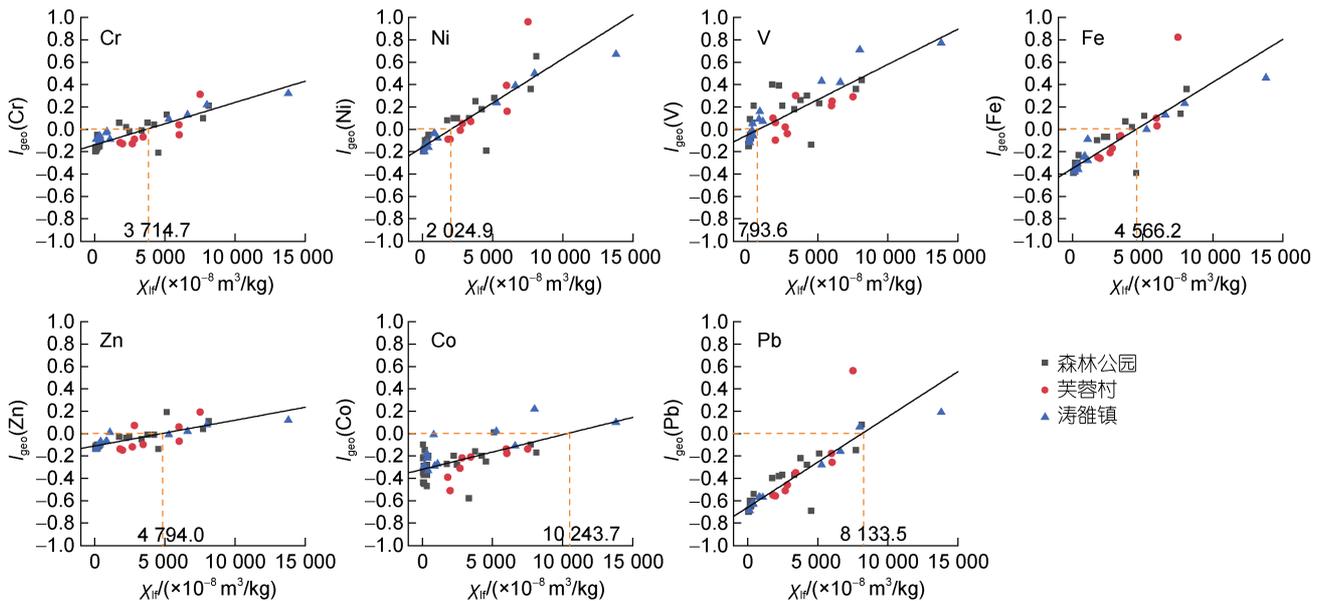


图 9 研究区海滩重金属地质累积指数(I_{geo})与 0.063~0.125 mm 粒级沉积物 χ 线性拟合关系

Fig.9 Linear fit of heavy metal geoaccumulation index (I_{geo}) to 0.063~0.125 mm grain-size sediment χ in the study area

注: 橙色虚线代表 $I_{geo}=0$ 时各重金属元素对应的质量磁化率数值; 各海滩样品拟合方程见表 6

依据研究区三处海滩样品数据混合后获得的磁学诊断模型, 给出在 0.063~0.125 mm 沉积物粒径范围内研究区海滩中金属污染室内磁学参数诊断标准。国家海滨森林公园海滩的 Cr、Ni、V 污染质量磁

化率范围为(964~4 612) $\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; 芙蓉村海滩的 Cr、Ni、V 污染质量磁化率范围为(467~4 733) $\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; 涛雒镇海滩的 Cr、Ni、V 污染质量磁化率范围为(149~5 366) $\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。考虑到研究区海滩物源背景

与水动力情况相近(张昊等, 2020), 三处海滩的重金属污染质量磁化率临界值差异可能与海滩的重金属污染程度不同有关。以三处海滩均存在的 V 污染为例, V 污染的质量磁化率判别阈值由小到大分别为 $149.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (涛雒镇海滩)、 $466.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (芙蓉村海滩)、 $964.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (国家海滨森林公园海滩), 磁化率阈值大小为涛雒镇海滩 < 芙蓉村海滩 < 国家海滨森林公园海滩, 与 V 在三处海滩的污染程度相反(图 4)。此外, 各海滩中污染程度越严重的元素其质量磁化率判别阈值也越小(表 8)。但碍于有关该问题的进一步分析还需要获取更多污染性样品进行深入研究讨论。

表 8 日照市海滩沉积物重金属污染的 0.063~0.125 mm 粒级 $\chi(10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg})$ 诊断标准

Tab.8 Diagnostic criteria for heavy metal contamination in Rizhao beach sediments with $\chi(10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg})$ in 0.063~0.125 mm particle size

元素	国家海滨森林公园 海滩 χ 阈值	芙蓉村海 滩 χ 阈值	涛雒镇海 滩 χ 阈值	三海滩混 合 χ 阈值
Cr	3 652.6	4 635.5	2 802.9	3 714.7
Ni	2 107.6	2 766.6	2 103.2	2 024.9
V	964.1	466.6	149.1	793.6

针对日照市海滩沉积物重金属污染情况的磁学快速诊断, 虽然三个海滩的沉积物重金属污染的阈值不同, 但当海滩中 0.063~0.125 mm 沉积物 $\chi > 1\,000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, 研究区海滩基本存在重金属污染的可能。前人在与研究区海滩地质背景相似的青岛石老人海滩研究中指出, 石老人海滩沉积物重金属污染磁化率阈值约为 $2\,000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (Wang *et al.*, 2017)。这种差异可能是由两地海滩重金属污染元素与污染程度不同所导致, 石老人海滩中的重金属污染元素中, Fe、Mn、Cr 表现出中等累积水平, Pb、Zn 表现出较高累积水平, 其污染来源主要为废水排放及交通污染(Wang *et al.*, 2017); 日照市三处海滩的主要污染元素则为 Cr、Ni、V, 且污染水平整体较低, 污染来源主要为工业生产及水产养殖排污。

综合日照市与青岛市海滩沉积物重金属污染情况的磁学诊断结果, 在对山东半岛南部海滩进行重金属污染研究前, 可先获取部分样品进行简单快捷的环境磁学参数测量。当海滩沉积物 0.063~0.125 mm 粒级样品 $\chi > (1\,000 \sim 2\,000) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, 可以认为山东半岛南部海滩沉积物存在一定的重金属污染可能。

随后可进一步使用表 7 中的多海滩混合重金属含量环境磁学解析模型, 利用 χ 、SIRM 以及 χ_{ARM} 对研究区沉积物进行 Cr、Ni、V、Fe、Zn、Co、Pb 元素含量的估算, 最后可结合少量的元素测试进行校正, 获得更为精确的海滩沉积物重金属污染结果。

5 结论

(1) 针对森林公园海滩、芙蓉村海滩、涛雒镇海滩 0.063~0.125 mm 粒级沉积物进行环境磁学研究发现, 三处海滩沉积物磁性矿物含量较高, 其中森林公园海滩磁性矿物含量相较于另两处海滩较少。三处海滩的磁性矿物磁畴类型多为 MD, 粒径较粗。磁性矿物类型主要为亚铁磁性矿物, 且存在少量不完全反铁磁性矿物。

(2) 综合污染负荷指数法与地质累积指数法判别, 研究区三处海滩整体均为轻度污染, 海滩重金属污染严重程度大小为森林公园 < 芙蓉村 < 涛雒镇。三处海滩上整体都出现 V 的轻度污染, 此外芙蓉村海滩还存在 Ni 轻度污染, 涛雒镇海滩还存在 Cr 和 Ni 轻度污染。Fe、Zn、Pb 元素在海滩上呈现局部的点状污染。海滩重金属元素的表层分布上, 污染样品主要集中在海滩的排污口附近; 垂向分布上, 重金属元素存在由深部到表层逐渐富集的现象, 表明重金属污染的日益加重。

(3) 利用回归分析方法建立了重金属含量的磁化率诊断模型, 可以反演重金属污染在海滩的分布。通过反演出的不同重金属在海滩上的分布情况, 可以确认污染物进入到海滩的途径路径, 并明确水动力作用对污染物分布的影响。结合日照市海岸带土地类型发现, 研究区海滩重金属污染的产生主要由当地的钢厂等工业生产活动引起, 水产养殖废水排放也存在部分贡献。

(4) 通过海滩重金属含量与环境磁学参数的归一化多元线性拟合发现, 针对研究区海滩沉积物, χ 、SIRM、 χ_{ARM} 三个参数对重金属元素的指示作用最为明显, 反映重金属含量与磁性矿物颗粒含量的相关性较高。磁性矿物颗粒类型与磁性矿物粒径在本研究区中与重金属含量相关性不明显。日照市海滩 0.063~0.125 mm 粒级沉积物 $\chi > 1\,000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 时, 需要考虑存在重金属污染的可能。

参 考 文 献

- 王晓宇, 王永红, 2022. 日照市海滩表层沉积物重金属污染评价及磁学指示[J]. 海洋地质前沿, 38(7): 63-74.
- 日照市生态环境局, 2022. 东港区完成入海排污口整治年度任务[EB/OL]. (2022-08-18)[2022-05-31]. http://sthjj.rizhao.gov.cn/art/2022/8/18/art_32212_10300506.html.
- 卢欣, 2020. 闽东近海水产养殖区表层沉积物重金属元素分布特征及来源解析[D]. 福州: 福建师范大学: 63-64.
- 包吉明, 2015. 金州湾表层沉积物污染物特征及生态风险分析[D]. 大连: 大连理工大学: 46-47.
- 吕达, 郑祥民, 周立旻, 等, 2007. 崇明东滩湿地沉积物重金属污染的磁诊断[J]. 环境科学研究, 20(6): 38-43.
- 孙磊, 滕浩, 金永发, 2021. 日照港岚山港区航行的安全操纵[J]. 青岛远洋船员职业学院学报, 42(3): 43-47.
- 吴振, 王松涛, 刘金发, 等, 2019. 日照市海岸带土壤和海底沉积物重金属分布与环境质量评价[J]. 海洋地质与第四纪地质, 39(1): 59-68.
- 张卫国, 俞立中, 许羽, 等, 1998. 沉积物磁性测量对铁还原的指示及其在重金属污染研究中的应用[J]. 科学通报, 43(19): 2114-2118.
- 张丽, 2006. 福建省后海围垦养殖区海水及沉积物重金属含量分析[J]. 环境(7): 94-96.
- 张昊, 郝义, 王惠, 等, 2020. 日照市海岸带海滩沉积物粒度特征及物源分析[J]. 山东国土资源, 36(3): 50-58.
- 陈轶楠, 马建华, 张永清, 2015. 晋南某钢铁厂及周边土壤重金属污染与潜在生态风险[J]. 生态环境学报, 24(9): 1540-1546.
- 欧阳婷萍, 田成静, APPEL E, 等, 2013. 环境磁学应用于华南沿海河口沉积物重金属污染研究的探索[C] // 2013年水资源生态保护与水污染控制研讨会论文集. 哈尔滨: 中国环境科学学会.
- 庞绪贵, 宋娟娟, 代杰瑞, 等, 2018. 日照市土壤地球化学元素分布规律及成因探讨[J]. 山东国土资源, 34(4): 43-49.
- 郝丽婷, 2019. 钒污染地下水的微生物修复与机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京): 4-6.
- 耿婷婷, 张敏, 蔡五田, 2011. 北方某钢铁厂部分厂区土壤重金属污染的初步调查[J]. 环境科学与技术, 34(S1): 343-346.
- 涂杰峰, 罗钦, 伍云卿, 等, 2011. 福建水产饲料重金属污染研究[J]. 中国农学通报, 27(29): 76-79.
- 矫旭东, 滕彦国, 2008. 土壤中钒污染的修复与治理技术研究[J]. 土壤通报, 39(2): 448-452.
- 梁源, 刘健, 孔祥淮, 等, 2008. 重金属在山东半岛东北部滨浅海区表层沉积物中的分布和污染评价[J]. 海洋地质动态, 24(3): 27-32.
- 曾英, 倪师军, 张成江, 2004. 微量元素钒的环境污染及生物效应[J]. 环境污染与防治, 26(3): 239.
- 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 等, 1997. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究[J]. 物探与化探, 21(6): 451-459.
- 褚智慧, 2013. 日照市海滩沉积地貌及质量评价[D]. 青岛: 中国海洋大学: 6-10.
- ANANDKUMAR A, NAGARAJAN R, PRABAKARAN K, *et al*, 2018. Human health risk assessment and bioaccumulation of trace metals in fish species collected from the Miri coast, Sarawak, Borneo [J]. Marine Pollution Bulletin, 133: 655-663.
- ARDILA P A R, ALONSO R Á, VALSERO J J D, *et al*, 2023. Assessment of heavy metal pollution in marine sediments from southwest of Mallorca island, Spain [J]. Environmental Science and Pollution Research, 30(7): 16852-16866.
- BENOIT G, WANG E X, NIEDER W C, *et al*, 1999. Sources and history of heavy metal contamination and sediment deposition in Tivoli South Bay, Hudson River, New York [J]. Estuaries, 22(2): 167-178.
- CARIDI F, PALADINI G, VENUTI V, *et al*, 2021. Radioactivity, metals pollution and mineralogy assessment of a beach stretch from the Ionian Coast of Calabria (Southern Italy) [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 18(22): 12147.
- CHEN M, LI F G, HU L W, *et al*, 2019. Heavy metal pollution in topsoil and vegetables in the typical mining area near Gannan, Jiangxi Province, China [J]. Environmental Engineering Science, 36(10): 1307-1314.
- COVELLI S, FAGANELI J, HORVAT M, *et al*, 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic sea) [J]. Applied Geochemistry, 16(5): 541-558.
- DEKKERS M J, 1997. Environmental magnetism: an introduction [J]. Geologie en Mijnbouw, 76(1/2): 163-182.
- EL-HAZEK M N, AL-SHIEKH A A, 2019. Pollution assessment and mining at Jazan Coastline, Saudi Arabia [J]. American Journal of Analytical Chemistry, 10(12): 609-620.
- ELUMALAI V, SUJITHA S B, JONATHAN M P, 2022. Mercury pollution on tourist beaches in Durban, South Africa: A chemometric analysis of exposure and human health [J]. Marine Pollution Bulletin, 180: 113742.
- EVANS M E, HELLER F, 2003. Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics [M]. London: Academic Press: 72.
- FARMAKI E G, THOMAIDIS N S, PASIAS I N, *et al*, 2014. Environmental impact of intensive aquaculture: Investigation on the accumulation of metals and nutrients in marine sediments of Greece [J]. Science of The Total Environment, 485/486: 554-562.
- FÖRSTNER U, AHLF W, CALMANO W, *et al*, 1990. Sediment criteria development [M] // HELING D, ROTHE P, FÖRSTNER U, *et al*. Sediments and Environmental Geochemistry. Berlin, Heidelberg: Springer: 311-338.
- HARIKRISHNAN N, CHANDRASEKARAN A, RAVISANKAR R, *et al*, 2018. Statistical assessment to magnetic susceptibility and heavy metal data for characterizing the coastal sediment of East coast of Tamilnadu, India [J]. Applied Radiation and Isotopes, 135: 177-183.
- HATFIELD R G, MAHER B A, 2009. Fingerprinting upland sediment sources: particle size-specific magnetic linkages between soils, lake sediments and suspended sediments [J]. Earth Surface Processes and Landforms, 34(10): 1359-1373.
- KHATTAK M I, KHATTAK M I, MOHIBULLAH M, 2012. Study of heavy metal pollution in mangrove sediments reference to marine environment along the coastal areas of Pakistan [J]. Pakistan Journal of Botany, 44(1): 373-378.

- KING J, BANERJEE S K, MARVIN J, *et al*, 1982. A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: some results from lake sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 59(2): 404-419.
- LI X L, YANG Y, YANG J X, *et al*, 2021. Rapid diagnosis of heavy metal pollution in lake sediments based on environmental magnetism and machine learning [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 416: 126163.
- LIU Q S, ROBERTS A P, LARRASOÑANA J C, *et al*, 2012. Environmental magnetism: principles and applications [J]. *Reviews of Geophysics*, 50(4): RG4002.
- LUO Z X, GAO M R, LUO X S, *et al*, 2016. National pattern for heavy metal contamination of topsoil in remote farmland impacted by haze pollution in China [J]. *Atmospheric Research*, 170: 34-40.
- MENDIGUCHÍA C, MORENO C, MÁNUEL-VEZ M P, *et al*, 2006. Preliminary investigation on the enrichment of heavy metals in marine sediments originated from intensive aquaculture effluents [J]. *Aquaculture*, 254(1/2/3/4): 317-325.
- MULLER G, 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. *GeoJournal*, 2(3): 108-118.
- NAMEROFF T J, BALISTRERI L S, MURRAY J W, 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7): 1139-1158.
- NARAYANA A C, ISMAIEL M, PRIJU C P, 2021. An environmental magnetic record of heavy metal pollution in Vembanad lagoon, southwest coast of India [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 167: 112344.
- NOUR H E S, 2019. Distribution, ecological risk, and source analysis of heavy metals in recent beach sediments of Sharm El-Sheikh, Egypt [J]. *Environmental monitoring and assessment*, 191(9): 546.
- NOUR H E, HELAL S A, WAHAB M A, 2022. Contamination and health risk assessment of heavy metals in beach sediments of Red Sea and Gulf of Aqaba, Egypt [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 177: 113517.
- NTANGANEDZENI B, ELUMALAI V, RAJMOHAN N, 2018. Coastal aquifer Contamination and geochemical processes evaluation in Tugela catchment, South Africa—geochemical and statistical approaches [J]. *Water*, 10(6): 687.
- OLDFIELD F, MAHER B A, DONOGHUE J, *et al*, 1985. Particle-size related, mineral magnetic source sediment linkages in the Rhode River catchment, Maryland, USA [J]. *Journal of the Geological Society*, 142(6): 1035-1046.
- OLDFIELD F, YU L Z, 1994. The influence of particle size variations on the magnetic properties of sediments from the north-eastern Irish Sea [J]. *Sedimentology*, 41(6): 1093-1108.
- PAN Y P, WANG Y S, 2015. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in Northern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(2): 951-972.
- RONG S W, WU J, LIU J, *et al*, 2023. Environmental magnetic characteristics and heavy metal pollution assessment of sediments in the Le'an River, China [J]. *Minerals*, 13(2): 145.
- SONG Y, CHOI M S, LEE J Y, *et al*, 2014. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 482/483: 80-91.
- STRZYSZCZ Z, 1993. Magnetic susceptibility of soils in the areas influenced by industrial emissions [M] // SCHULIN R, DESAULES A, WEBSTER R, *et al*. *Soil Monitoring*. Basel: Birkhäuser: 255-269.
- SUTHERLAND T F, PETERSEN S A, LEVINGS C D, *et al*, 2007. Distinguishing between natural and aquaculture-derived sediment concentrations of heavy metals in the Broughton Archipelago, British Columbia [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 54(9): 1451-1460.
- TENG Y G, NI S J, ZHANG C J, *et al*, 2006. Environmental geochemistry and ecological risk of vanadium pollution in Panzhihua mining and smelting area, Sichuan, China [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 25(4): 379-385.
- THOMPSON R, OLDFIELD F, 1986. *Environmental Magnetism* [M]. London: Allen and Unwin: 1-152.
- WANG Y H, HUANG Q H, LEMCKERT C, *et al*, 2017. Laboratory and field magnetic evaluation of the heavy metal contamination on Shilaoren Beach, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1/2): 291-301.
- WANG X H, WANG L S, HU S Y, *et al*, 2022. Magnetic responses for heavy metal pollution recorded by the sediments from Bohai Sea, Eastern China [J]. *iScience*, 25(10): 105280.
- XIAO C H, WANG Y H, LIN J, 2020. Constraints of magnetostratigraphic and mineralogical data on the provenance of sediments in the Parece Vela Basin of the western Pacific [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 196: 104373.
- YANG D, WANG M N, LU H L, *et al*, 2019. Magnetic properties and correlation with heavy metals in mangrove sediments, the case study on the coast of Fujian, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 146: 865-873.
- ZHANG W G, XING Y, YU L Z, *et al*, 2008. Distinguishing sediments from the Yangtze and Yellow Rivers, China: a mineral magnetic approach [J]. *The Holocene*, 18(7): 1139-1145.

EVALUATION AND MAGNETIC DIAGNOSIS OF HEAVY METAL POLLUTION IN SEDIMENTS OF BEACHES IN SOUTHEASTERN SHANDONG PROVINCE

WANG Kai-Wei¹, WANG Yong-Hong¹, WANG Xiao-Yu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, Ministry of Education, College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Marine Academy of Zhejiang Province, Hangzhou 310000, China)

Abstract Beach areas are prone to heavy metal pollution caused by human activities. We studied three beaches, namely Rizhao Seashore National Forest Park Beach (FPB), Furong Village Beach (FVB), and Taoluo Town Beach (TTB) in the southeastern Shandong Province as study areas. The contents of Cr, Ni, V, Fe, Zn, Co, and Pb on ground surface and in sediments were detected and evaluated using the pollution load index (PLI) and the index of geoaccumulation (I_{geo}). Additionally, environmental magnetic parameters were measured on the samples, by which a magnetic diagnostic model for heavy metal pollution in beach sediments was established. Results show that all the three beaches were polluted as indicated by PLI, and the degree of pollution was in an ascending order of FPB < FVB < TTB. In addition, I_{geo} data show that the FPB suffered from V pollution and 18% of the samples were contaminated; FVB was Ni and V polluted as shown in about 33% of the samples; and TTB was Cr, Ni, and V polluted shown in about 38% of the samples. The main causes of heavy metal pollution in the study areas were local industrial production and aquaculture wastewater discharge. Normalized multivariate linear analysis of magnetic parameters showed that the three parameters χ (mass specific magnetic susceptibility), χ_{ARM} (susceptibility of anhysteretic remanent magnetization), and SIRM (saturation isothermal remanent magnetization) were closely related to the content of heavy metal elements, and they can better indicate the content of heavy metals and the degree of pollution. Shown by mass magnetic susceptibility diagnosis, the χ value of $1000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ in fine-grained sediment (0.063~0.125 mm diameter) should be a warning sign of heavy metal pollution, to which thorough pollution assessment is suggested.

Key words heavy metals; pollution evaluation; environmental magnetism; beaches; magnetic diagnosis