

三沙湾夏季金属锂空间分布特征及其潜在影响因素识别

黄亚玲^{1,2}, 张晓芸¹, 李悦^{1,3}, 李聪⁴,
李荣茂⁴, 穆景利¹

(1.闽江学院 地理与海洋学院 福建省海洋生物多样性保护与永续利用重点实验室, 福建 福州 350108;
2.自然资源部 东南生态脆弱区监测修复工程技术创新中心, 福建 福州 350001; 3.福建农林大学 资源与
环境学院, 福建 福州 350002; 4.福建省渔业资源监测中心, 福建 福州 350003)

摘要:在碳中和背景下, 锂 (Li) 的需求量和使用量持续增加, Li 污染问题因此成为全世界关注的新兴环境问题之一。三沙湾是福建省最大的海湾, 水产养殖业发达。近年来, 环三沙湾区域锂电新能源、新能源汽车等产业快速发展, 在生产、使用、贮存、处置和回收等过程中可能伴随锂的释放或泄漏, 给海域水生态和水产品安全带来潜在的环境压力。鉴于此, 本研究以三沙湾为对象, 通过开展夏季海水和沉积物中 Li 的监测, 识别海水和沉积物中 Li 的空间分布格局及其潜在影响因素。结果表明: 三沙湾海水中 Li 的浓度为 129.7~178.4 $\mu\text{g/L}$, 沉积物中 Li 的含量为 24.4~60.2 $\mu\text{g/g}$, 与其他区域相比, 处于中等水平。三沙湾海水中 Li 浓度分布趋势为近岸低、湾口高, 呈保守行为, 其来源与氮、磷营养盐不同, 淡水输入会稀释近岸海水中 Li 的浓度; 沉积物中 Li 含量的空间分布存在明显的变异性, 底质类型和水动力条件会促进陆源输入的 Li 在沉积物中富集, 近岸沉积物中 Li 污染需要引起重视。

关键词:三沙湾; 锂; 时空分布特征; 影响因素

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2024)04-0551-08

Identification of spatial distribution and its potential influencing factors of Lithium in Sansha bay in summer

HUANG Yaling^{1,2}, ZHANG Xiaoyun¹, LI Yue^{1,3}, LI Cong⁴,
LI Rongmao⁴, MU Jingli¹

(1.Fujian Key Laboratory on Conservation and Sustainable Utilization of Marine Biodiversity, College of Geography and Oceanography, Minjiang University, Fuzhou 350108, China; 2.Technology Innovation Center for Monitoring and Restoration Engineering of Ecological Fragile Zone in Southeast China, Ministry of Natural Resources, Fuzhou 350001, China; 3.College Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 4.Fujian Fisheries Resources Monitoring Center, Fuzhou 350003, China)

Abstract: Under the background of carbon neutrality, the demand and usage of lithium (Li) continue to increase, and the pollution of Li in the environment has become one of the emerging environmental issues of global concern. Sansha bay is the largest bay in Fujian Province, with well-developed marine aquaculture. In recent years, lithium battery new energy, new energy vehicles and other industries have developed rapidly

收稿日期:2024-03-20, 修订日期:2024-04-28

基金项目:福建省自然资源科技创新项目(KY-080000-04-2022-007); 福建省海洋经费发展专项(FJHYF-2023-33); 闽江学院引进人才科技预研项目(MJY20015, MJY18002)

作者简介:黄亚玲(1988—), 女, 福建泉州人, 助理研究员, 博士, 主要从事流域-近海水环境管理研究, E-mail: yluang@mju.edu.cn

通信作者:穆景利(1979—), 男(满族), 河北承德人, 研究员, 博士, 主要从事海洋生态毒理学等研究, E-mail: jilmu@mju.edu.cn

around the Sansha bay. There is a risk of discharge or leakage of Li containing wastewater, which poses certain environmental pressure on the marine aquatic ecology and aquatic product safety. In view of this, the monitoring of Li concentration in surface seawater and sediment in Sansha bay were carried out, and the spatial distribution pattern and potential influencing factors of Li in summer seawater and sediment were then identified in this study. The results showed that the concentration of Li in the surface seawater ranged from 129.7 $\mu\text{g/L}$ to 178.4 $\mu\text{g/L}$, and the Li content in sediment ranged from 24.4 $\mu\text{g/g}$ to 60.2 $\mu\text{g/g}$, which is at a moderate level compared to other regions. The spatial distribution of Li in the seawater showed a trend of low value near the coast and high at the bay mouth. It was suggested that source of Li is different from nitrogen and phosphorus and its distribution is mainly controlled by the salinity of seawater. There is a significant variability in Li content in sediments, inferring that the substrate types and hydrodynamic conditions would promote the enrichment of Li input from terrestrial sources in sediments. Li pollution in nearshore sediments requires attention in Sansha bay.

Key words: Sansha bay; lithium; spatial distribution; influencing factors

锂(Li)属于稀有金属,被广泛用于电池、医药、核工业、航空航天和新能源汽车等领域,是现代高科技产业不可或缺的原料。2000年至2020年,Li的产量增加了5倍^[1],在碳中和背景下,Li的需求量将会持续增加^[2]。然而,80%以上的Li最后会排入水体、土壤和大气等环境中,因此Li污染已成为全球关注的新兴环境问题之一^[3-4]。环境中高浓度的Li会影响植物、动物的生长,乃至人类健康^[3,5-6]。

世界上约59%的Li资源存在于盐湖等大陆卤水中(浓度为20~1500 mg/L)^[7]。近年来,Li元素在地表水、地下水、海水和土壤或沉积物等不同介质中被广泛检出。已有研究报道,地表水(如河流)中Li的浓度范围为0.07~40.0 $\mu\text{g/L}$,海水中Li的浓度范围一般为170.0~190.0 $\mu\text{g/L}$ ^[8],近岸海域环境中甚至可达300.0 $\mu\text{g/L}$ ^[6]。Li在土壤中广泛分布,我国土壤Li的背景值为35.0 $\mu\text{g/g}$ ^[9]。近年来,海洋生物体中也检出一定量的Li元素,浓度范围为0.3~110.6 $\mu\text{g/g}$ ^[8]。由于Li元素在天然海水中广泛存在,许多学者重点研究从海水中提取Li的方法^[10],而海湾水体和沉积物中Li污染问题则容易被忽视,迄今为止,对海湾水体和沉积物中Li的时空分布格局及其驱动机制的认识仍然十分有限。

三沙湾是福建省最大的海湾,其地形具有口小腹大的特点,是我国典型的近封闭式潮汐汉道海湾。湾内渔业资源丰富,水产养殖业发达,以大黄鱼为代表的特色养殖在福建省占有重要的

渔业地位,为福建省海洋渔业发展做出了重要贡献。目前,环三沙湾区域锂电新能源、新能源汽车、不锈钢新材料、铜材料四大千亿产业集群正在逐步形成。2021年,宁德区域锂电新能源、新能源汽车、不锈钢新材料、铜材料四大主导产业增加值同比增长59.1%,占全市规模以上工业增加值比重达78.3%,同比提高11.6个百分点。其中,锂电新能源产业增加值增长92.1%,新能源汽车产业增长2.3倍,不锈钢新材料产业增长1.1%,铜材料产业增长31.1%^[11]。钴酸锂、镍钴锰酸锂等是锂电池主要的正极材料,在生产、使用、贮存、处置和回收等过程中均可能伴随锂的释放或泄漏^[12],给海湾水生态和水产品安全带来潜在的环境压力。鉴于此,本研究以三沙湾为对象,开展海水和沉积物中Li的监测,构建环境因子、氮磷营养盐与海水中锂的关系,识别水体和沉积物中Li的时空分布格局及其潜在来源和影响因素。研究结果可为制定有效的Li污染控制措施、保障水产品安全提供重要数据基础和参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

三沙湾位于福建省东北部沿海,地处霞浦、福安、宁德和罗源等县市滨岸交界处(图1),海湾总面积为570.04 km^2 ,其中滩涂面积为308.03 km^2 ,水域面积为262.01 km^2 ,主要由三都澳、鲎门港、白马港、盐田港、东吾洋、官井洋和

覆鼎洋等次一级海湾组成^[13]。

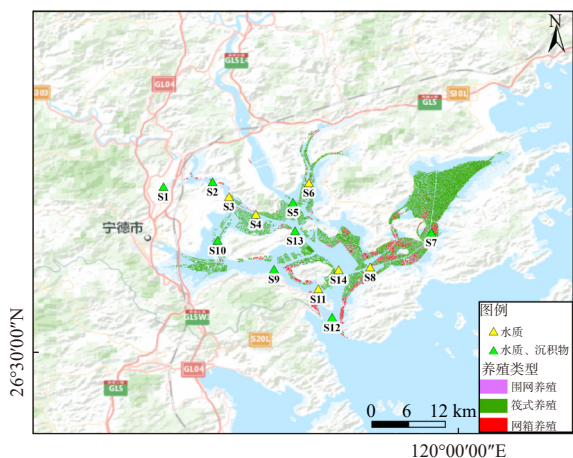


图1 采样点位空间分布

Fig. 1 Spatial distribution of sampling sites

1.2 样品采集与分析

1.2.1 样品采集

根据环三沙湾新能源企业的分布格局以及海水养殖的空间分布格局,本研究共设置海水监测站位14个,沉积物监测站位8个(图1)。于2022年8月17日至20日进行样品采集。采用有机玻璃采水器(型号为WB-PM, 2L)采集表层海水样品,分别贮存于干净的500 mL具有两层盖的高密度聚乙烯瓶和50 mL无菌聚乙烯离心管中,并置于4℃采样箱中保存;采用抓斗式采泥器采集表层沉积物样品(0~5 cm)1 kg,贮存于聚乙烯密封袋中。海水和沉积物样品均随机采集2个平行样(>10%)。采样完成后,样品立即送回实验室。

1.2.2 样品预处理

样品送回实验室后立即使用真空泵装置(滤膜为孔径0.45 μm,直径47 mm的醋酸纤维膜)过滤250 mL水样,用于活性磷酸盐(SRP)、硝氮(NO₃-N)、氨氮(NH₄-N)和亚硝氮(NO₂-N)的测定;另外,未过滤的250 mL水样用于总氮(TN)和总磷(TP)测定^[13]。水样于-20℃条件下保存,48 h内完成样品测定。参照《海洋监测技术规程第1部分:海水》(HY-T 147.1—2013)^[14],用0.45 μm孔径的聚醚砜滤膜过滤海水样品,精密量取1.0 mL,置于50 mL聚丙烯容量瓶中,用2%硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,备用。

沉积物样品送回实验室后于-20℃条件下保存。实验前,将样品解冻,除去沉积物中的异物(枝棒、叶片、石子等)。结合文献^[15]优化沉积物样品的预处理过程,具体为:将沉积物样品在105℃~110℃条件下烘至恒重,研磨后过100目筛。准确称取100 mg过筛后的沉积物样品于聚四氟乙烯消解罐中,依次加入4 mL硝酸和2 mL盐酸,置于电热板150℃加热1.0 h,消解罐放置冷却;加入3 mL氢氟酸,摇匀,置于电热板上150℃赶酸至近干,消解罐放置冷却;用2 mL硝酸复溶,用超纯水转移至100 mL量瓶中并稀释至刻度,摇匀,用0.22 μm孔径的聚醚砜水系滤膜过滤,备用。

1.2.3 样品分析

营养盐分析按照《海洋调查规范 第4部分:海水化学要素调查》(GB/T 12763.4—2007)^[16]执行, TN、NO₃-N、NH₄-N、NO₂-N、SRP和TP分别采用碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法、镉柱还原法、次溴酸盐氧化法、萘乙二胺分光光度法、磷钼蓝分光光度法和钼酸铵分光光度法检测。海水和沉积物中的Li采用电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)联用技术测定,其中,海水中Li的检出限为11.3 μg/L,沉积物中Li的检出限为0.007 μg/g。为了保证方法的可行性,对方法的线性范围、系统适用性、方法空白、专属性、检测限与定量限、精密度和准确度等进行验证,结果见表1。验证结果表明,该方法符合《海洋监测规范 第2部分:数据处理与分析质量控制》(GB 17378.2—2007)^[17]的要求。每批样品抽取10%开展双平行样分析,所有指标测定结果相对偏差均小于5%。盐度(Sal.)、水温(Temp.)、溶解氧(DO)、电导率(Cond.)和pH采用便携式水质分析仪在现场测定。

1.3 统计分析

本研究应用空间变异系数CV(%)来评价三沙湾内Li和其他水质参数空间分布的差异程度。应用K-means聚类方法对水质指标进行空间聚类;应用单因素方差分析(One-way Anova Analysis)检验不同组别的浓度是否存在统计学差异($p < 0.05$);应用主成分分析和Spearman相关分析识别Li与环境因子、营养盐的相关性。应

用 IBM SPSS Statistics 26、Origin 21 和 ArcGIS 10.2 等软件对数据进行预处理、分析和绘图。

表 1 Li 分析方法的验证结果
Tab.1 Analytical method validation of Li

验证项目	海水	沉积物
线性范围	相关系数 $R^2=0.9996$ >0.99, 线性范围: 0.5 ~ 10 $\mu\text{g/L}$	相关系数 $R^2=0.9998$ >0.99, 线性范围: 5 ~ 100 $\mu\text{g/L}$
系统适用性	$RSD(N=6)$ 为 3.13%, <10%	$RSD(N=6)$ 为 0.19%, <10%
全程空白	空白水样中无目标物 检出	空白溶液中无目标物 检出
专属性	海水基质对 Li 无干扰	沉积物基质对 Li 无干扰
精密度	重现性 6 份样品的 RSD 为 2.04%, <20%	6 份样品的 RSD 为 0.47%, <20%
	再现性 6 份样品的 RSD 为 2.13%, <20%	6 份样品的 RSD 为 1.24%, <20%
	加标回收率范围为 81% ~ 110%	加标回收率范围为 86% ~ 103%

2 结果与讨论

2.1 环境因子及氮磷营养盐分布特征

三沙湾 14 个监测站位海水盐度为 23.1 ~ 32.7, 水温为 29.0 $^{\circ}\text{C}$ ~ 31.8 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 6.07 ~ 7.69, 电导率为 39.0 ~ 49.7 $\mu\text{S/cm}$, 溶解氧浓度为 5.44 ~ 6.84 mg/L 。海水中 TN 浓度为 0.531 ~ 0.915 mg/L , 平均值为 (0.677 ± 0.111) mg/L , S8 站位浓度最低, S1 站位浓度最高。DIN 浓度为 0.269 ~ 0.786 mg/L , 平均值为 (0.427 ± 0.148) mg/L , S1 站位浓度最低, S6 站位浓度最高。TP 浓度为 0.046 ~ 0.117 mg/L , 平均值为 (0.087 ± 0.022) mg/L , S12 站位浓度最

低, S5 站位浓度最高。SRP 浓度为 0.021 ~ 0.078 mg/L , 平均值为 (0.044 ± 0.015) mg/L , S12 站位浓度最低, S3 站位浓度最高。除 S14 站位外, 河口及其附近海域站位的氮、磷营养盐浓度普遍高于东吾洋、三沙湾中部-湾口区域。

2.2 海水和沉积物中 Li 的分布特征

三沙湾 S1—S14 站位海水中 Li 的浓度范围为 129.7 ~ 178.4 $\mu\text{g/L}$ (图 2a), 平均值为 (159.8 ± 16.0) $\mu\text{g/L}$, 变异系数 CV 为 10.03% (图 2b)。莱州湾 3 个监测站位的 Li 浓度范围为 240.0 ~ 260.0 $\mu\text{g/L}$ [18]。在世界五大洋海水中, 大西洋 Li 的最高浓度值为 220.0 $\mu\text{g/L}$, 南冰洋 (Antarctic Ocean) 最高浓度值为 196.0 $\mu\text{g/L}$, 太平洋和印度洋的最高浓度值分别为 186.0 $\mu\text{g/L}$ 和 184.0 $\mu\text{g/L}$ [8, 19]; 日本海、地中海、西里伯斯海 (Celebes Sea) 等海水中 Li 的最高浓度值分别为 180.0 $\mu\text{g/L}$ 、204.0 $\mu\text{g/L}$ 和 185.0 $\mu\text{g/L}$ [19-20]。Ikonen 等在芬兰汉科附近低盐度 (4.5 ~ 6.5) 海域研究发现, 海水中 Li 的浓度为 19.2 ~ 27.0 $\mu\text{g/L}$ [21]。与我国莱州湾及世界其他海域相比, 三沙湾表层水体中 Li 的最高浓度值接近日本海, 总体处于中等水平 (表 2)。K-mean 空间分析结果表明, 14 个站位被聚类成 2 组 (图 3a), 且分组 2 的 Li 浓度显著高于分组 1 ($p<0.05$) (图 3b)。总体而言, 距离新能源企业较近的 S1—S2 站位及其他河口区的 Li 浓度较低 (S1—S6, S10), 东吾洋和湾口区域的 Li 浓度较高 (S7—S8, S11—S12, S14)。

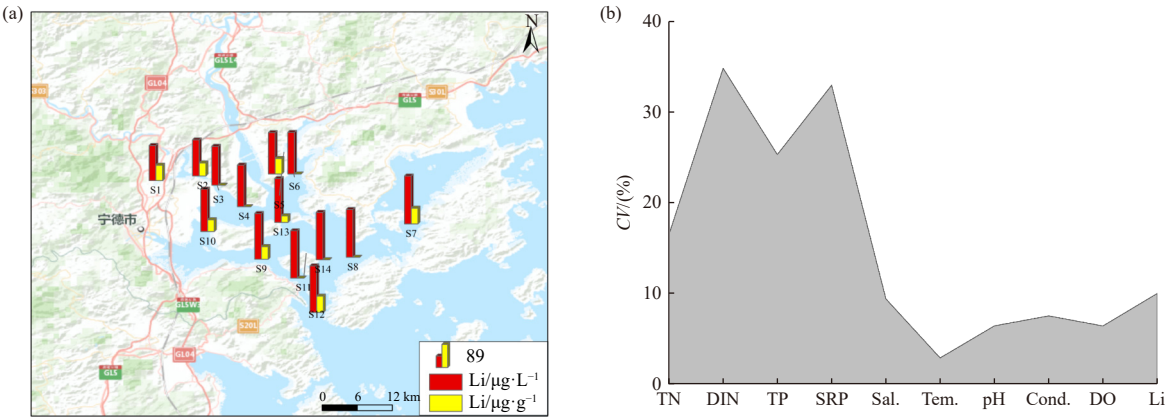


图 2 各监测站位海水和沉积物中 Li 的浓度(a)及水质参数 CV(b)

Fig. 2 Li concentrations in seawater and sediment at each sampling site (a) and CV values of water quality parameters (b)

表 2 不同研究区域海水和沉积物中 Li 含量

Tab.2 Li concentrations in seawater and sediment carried out in different study areas

研究区域	介质	海水浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (沉积物含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			参考文献
		最低值	最高值	平均值	
莱州湾	海水	240.0	260.0		[18]
地中海	海水		204.0		
西里伯斯海(Celebes Sea)	海水		185.0		[19]
南冰洋(Antarctic Ocean)	海水	186.0	196.0		
太平洋	海水			177.0	
日本海	海水	169.0	180.0	173.0	[20]
芬兰汉科海域	海水	19.2	27.0		[21]
大西洋	海水		220.0		[8]
印度洋	海水	174.9	178.4	176.3	[22]
米拉海峡(Mira channel)	海水			280.0	[23]
太平洋中部	沉积物	0.7	30.5		[24]
爱琴海沿岸	沉积物	9.7	37.1		[25]
巴西帕托斯海岸潟湖	沉积物	10.1	61.6		[26]
墨西哥瓜纳华托市海岸	沉积物			125.1	[27]
马来西亚东海岸(中国南海)	沉积物	27.6	51.6	39.4	[28]
马来西亚沿岸	沉积物	21.8	146.2	50.4	[29]
埃及巴达维尔潟湖	沉积物	0.0	355.6	101.8	[30]
福建省三沙湾	海水	129.7	178.4	159.8	本研究
	沉积物	24.4	60.2	49.5	

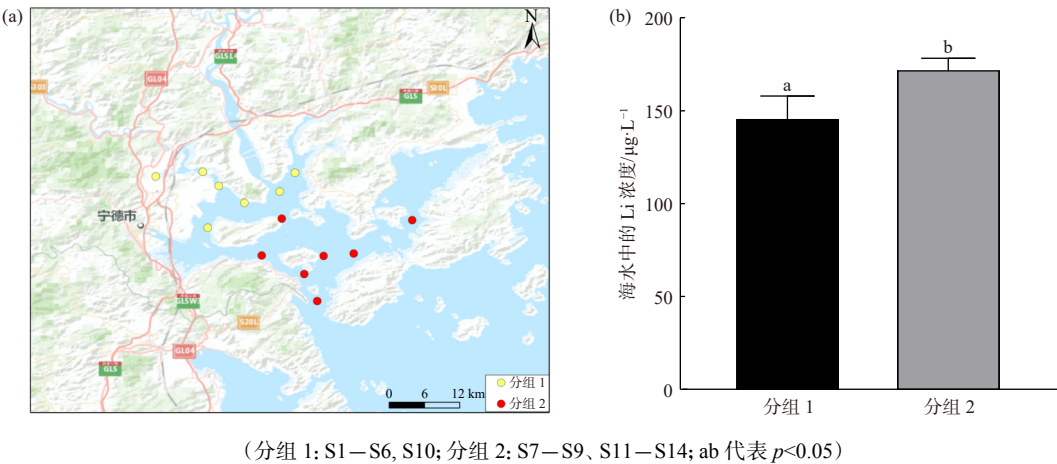


图 3 基于海水中 Li 浓度的空间聚类结果(a)及不同组别的平均浓度(b)

Fig. 3 Spatial clustering result based on Li in seawater (a) and average concentrations of different groups (b)

各监测站位沉积物中 Li 的含量范围为 24.4 ~ 60.2 $\mu\text{g}/\text{g}$, 平均值为 (49.5 $\pm$ 11.9) $\mu\text{g}/\text{g}$ (图 2a)。太平洋中部沉积物中 Li 的含量为 0.7 ~ 30.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ ^[24]。对欧洲 7 个海域的研究发现, 希腊海岸的爱琴海沉积物中 Li 的含量最高, 为

37.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ ^[25]。巴西帕托斯海岸潟湖沉积物中 Li 的含量为 10.1 ~ 61.6 $\mu\text{g}/\text{g}$ ^[26]。Miranda-Avilés 等报道墨西哥瓜纳华托市重金属污染海岸和原始海岸沉积物中 Li 的含量分别为 125.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和 58.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ ^[27], 人类活动是海岸带沉积物中 Li

的主要来源。马来西亚东海岸(中国南海)沉积物中 Li 的含量范围为 27.6 ~ 51.6 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 39.4 $\mu\text{g/g}$ ^[28], 而西海岸由于剧烈的工业和人类活动, 以及大量的生活垃圾堆放等影响, 其沉积物中 Li 的含量最高可达 146.2 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 50.4 $\mu\text{g/g}$ ^[29]。埃及巴达维尔潟湖沉积物中 Li 的含量为 0.0 ~ 355.6 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 101.8 $\mu\text{g/g}$ ^[30]。三沙湾沉积物中 Li 的含量范围与已报道的其他海域基本一致, 处于中等水平(表 2)。为了进一步判断三沙湾沉积物中 Li 的水平, 将其与地壳的背景值相比, 87.5% 的站位 Li 含量高于地壳中的平均含量(25.0 $\mu\text{g/g}$)^[31], 4 个站位 Li 的含量超过沉积地层中粉砂质泥质岩的含量(49.0 $\mu\text{g/g}$)^[32]。

2.3 海水和沉积物中 Li 的潜在影响因素及来源

环境因子和营养盐的主成分分析结果表明, 初始特征值大于 1 的主成分共有 2 个, 方差贡献率分别为 52.775% 和 21.290%, 累计方差贡献率为 74.065%(表 3)。主成分 1 在 TP、SRP、Tem. 和 DO 上有较高的正荷载(荷载值>0.7); 在 Sal. 和 Cond. 有较高的负荷载, 且海水中 Li 浓度与主成分 1 因子得分呈显著负相关关系(斯皮尔曼相关系数 $r=-0.88$, $p<0.01$)。主成分 2 中的 DIN 和 pH 有较高的正荷载, 但主成分 2 因子得分与海水中 Li 浓度无显著相关性(图 4)。结果表明, Li 分布格局与 TP、SRP 和 DIN 不同, 但是与盐度和电导率的空间分布规律一致。

表 3 各环境因子的主成分荷载值		
Tab.3 The principal component load values of each environmental factor		
因子	主成分1	主成分2
TN	0.388	0.328
DIN	0.300	0.882
TP	0.914	0.010
SRP	0.754	-0.254
Sal.	-0.858	0.423
Tem.	0.913	-0.004
pH	0.403	0.736
DO	0.761	0.287
Cond.	-0.892	0.402
初始特征值	4.750	1.916
方差百分比/(%)	52.775	21.290

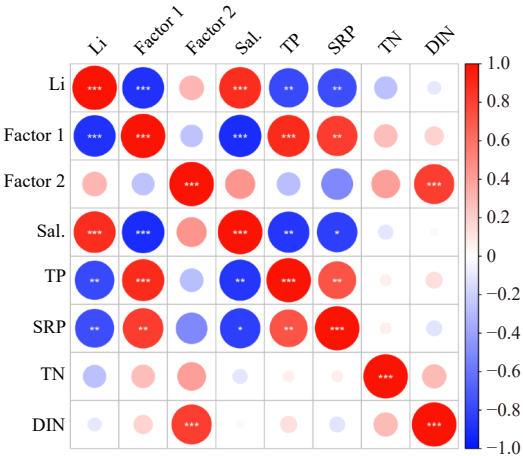


图 4 海水中 Li 浓度与水质参数的相关性

Fig. 4 Correlation between Li concentration and water quality parameters in seawater

海水中 Li 浓度呈近岸低、湾口高的分布趋势, 这与莱州湾 Li 的分布特征一致^[33]。自然环境中 Li 的赋存特征受到自然因素和人为活动的交互影响^[12]。河流的带入、热液的输入以及汇聚板块边缘流体中 Li 的释放被认为是海洋锂库的重要来源^[34]。陆源输入是三沙湾氮、磷营养盐的主要来源^[13]。然而, 本研究中三沙湾表层水体中 Li 的浓度与 TP 和 SRP 的浓度呈显著负相关关系, 与 TN 和 DIN 呈弱负相关关系, 表明三沙湾海水中 Li 的来源可能与氮、磷营养盐不一致。盐度作为重要的物理因子, 被广泛用于识别陆源对海水中污染物的影响程度。Li 的浓度与盐度呈显著正相关关系(斯皮尔曼相关系数 $r=0.88$, $p<0.01$), 说明 Li 的浓度随盐度增加而增加。其他学者在河口的研究也发现 Li 基本呈保守或近保守行为^[35-36], 例如, Murphy 等在 Kalix 河和 Råne 河河口的研究发现, 水体中 Li 的浓度与盐度的变化趋势一致^[36]。Li 广泛存在于盐湖卤水、海水、地下卤水和锂矿等自然环境中。死海的盐度高于一般海水的盐度, 其海水中 Li 的浓度高达 21.0 mg/L, 远高于其他海水, 常被称为盐湖和含 Li 卤水^[37-38]。河流输入虽然是海水中污染物的重要来源之一, 但是自然河流水体中 Li 的背景浓度普遍低于海水^[6, 8]。2022 年 9 月, 环三沙湾的 5 条入海河流 Li 的浓度范围为 2.0 ~ 8.1 $\mu\text{g/L}$, 远低于海水中的浓度(129.7 ~ 178.4 $\mu\text{g/L}$), 进一步表明陆源对三沙湾海水中

Li的贡献较小,目前三沙湾海水中Li的最高浓度接近天然海水的背景值,沿岸淡水输入会稀释近岸海水中Li的浓度。

8个监测站位沉积物中的Li含量具有明显的空间变异性($CV=23.94\%$)。靠近湾口的S12站位沉积物中Li含量最高,S7、S5和S1站位次之。沉积物中金属污染物的空间分布受到理化性质和污染源分布等诸多因素的影响^[39],当变异系数超过20%时,人类活动可能是其空间分布差异的主要影响因素^[40-41]。S12和S7站位位于湾口和东吴洋,盐度较高,表层水体中Li的浓度也相对较高,而S5和S1站位位于河口区域,表层水体中Li的浓度相对较低,尤其是S1站位。Li容易被黏土吸附,从而限制其迁移性质,使得Li元素容易在富含黏土矿物的沉积物中富集^[9]。我国近海海洋综合调查与评价专项(908专项)调查结果显示,三沙湾沉积物底质类型以黏土质粉砂为主,且属于典型的半封闭式海湾,海水交换能力较差,有利于Li在沉积物中富集和累积,进而使得湾内沉积物中Li含量增加。虽然S1站位表层水中Li浓度是所有站位中最低的($129.7\text{ }\mu\text{g/L}$),但是沉积物中Li含量为 $57.0\text{ }\mu\text{g/g}$,高于沉积物地层中粉砂质泥质岩Li的含量^[32]。沉积物可以吸收和累积污染物,即使污染减少,污染物在沉积物中也可以长期存在。海底沉积物中的Li含量普遍高于淡水沉积物,被认为是海洋中重要的Li吸收单元^[42]。S1站位位于湾顶,海水交换能力较差,陆源排放的污染物可能富集于沉积物中,使得该海域沉积物中Li含量增加。

3 结论

(1)三沙湾表层海水中Li的浓度范围为 $129.7\sim 178.4\text{ }\mu\text{g/L}$,沉积物中Li的含量范围为 $24.4\sim 60.2\text{ }\mu\text{g/g}$,与其他区域相比,处于中等水平。

(2)三沙湾海水中Li浓度的分布趋势为近岸低、湾口高,呈保守行为,其来源与氮、磷营养盐不同,淡水输入会稀释近岸海水中Li的浓度;沉积物中Li含量的分布具有明显的空间变异性,底质类型和水动力条件会促进陆源输入的Li在沉积物中富集,近岸沉积物中的Li污染需

要引起重视。

参考文献:

- [1] USGS. Mineral commodity summaries 2022[EB/OL]. <https://doi.org/10.3133/MCS2022>.
- [2] MARÍN RODRÍGUEZ B, BHUIYAN M K A, FREITAS R, et al. Mission impossible: reach the carrier in a lithium pollution and marine warming scenario[J]. Environmental Research, 2021, 199: 111332.
- [3] BOLAN N, HOANG S A, TANVEER M, et al. From mine to mind and mobiles – Lithium contamination and its risk management[J]. Environmental Pollution, 2021, 290: 118067.
- [4] SOBOLEV O I, GUTYJ B V, DARMOHRAY L M, et al. Lithium in the natural environment and its migration in the trophic[J]. Ukrainian Journal of Ecology, 2019, 9(2): 195-203.
- [5] KSZOS L A, STEWART A J. Review of lithium in the aquatic environment: distribution in the United States, toxicity and case example of groundwater contamination[J]. Ecotoxicology, 2003, 12(5): 439-447.
- [6] BARBOSA H, SOARES A M V M, PEREIRA E, et al. Are the consequences of lithium in marine clams enhanced by climate change?[J]. Environmental Pollution, 2023, 326: 121416.
- [7] SWAIN B. Recovery and recycling of lithium: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 388-403.
- [8] BARBOSA H, SOARES A M V M, PEREIRA E, et al. Lithium: a review on concentrations and impacts in marine and coastal systems[J]. Science of the Total Environment, 2023, 857: 159374.
- [9] 于扬,王登红,王伟,等.不同地质环境中锂的分布特征及生态、环境与生物健康效应[J/OL].中国地质,2023.(2023-06-03).<https://kns.cnki.net/kcms2/detail/11.1167.P.20230602.1046.002.html>.
- [10] YU Y X, YUAN Z W, YU Z X, et al. Thermally assisted efficient electrochemical lithium extraction from simulated seawater[J]. Water Research, 2022, 223: 118969.
- [11] 宁德市统计局. 2021年宁德市国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. https://www.ningde.gov.cn/zwgk/tjxx/tjgb/202203/t20220324_1606931.htm?eqid=be666135000497ce000000036448868a.
- [12] 杨学志,齐甜雨,文昊楠,等.高精度锂分析方法及我国多种环境介质中锂污染初探[J].科学通报,2023,68(15): 1959-1970.
- [13] 黄亚玲,李悦,陈志平,等.三沙湾营养盐时空分布特征及其潜在影响因素识别[J].海洋环境科学,2023,42(3): 440-448.
- [14] 国家海洋局. HY-T 147.1—2013 海洋监测技术规程 第1部分:海水[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [15] 程小会,邓敬颂. ICP-MS法测定土壤中12种金属元素时的样品前处理方法[J].化学分析计量,2019,28(4): 115-118.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 12763.4—2007 海洋调查规范 第4

- 部分: 海水化学要素调查 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.2—2007 海洋监测规范 第2部分: 数据处理与分析质量控制 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [18] QI H H, MA C M, HE Z K, et al. Lithium and its isotopes as tracers of groundwater salinization: A study in the southern coastal plain of Laizhou Bay, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 878-890.
- [19] RILEY J P, TONGUDAI M. The lithium content of sea water[J]. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 1964, 11(4): 563-568.
- [20] FUJINAGA T, KUWAMOTO T, NAKAYAMA E, et al. Determination of the lithium and rubidium in sea water by double channel flame emission spectrophotometry[J]. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 1980, 36(4): 196-200.
- [21] IKONEN J, HENDRIKSSON N, LUOMA S, et al. Behavior of Li, S and Sr isotopes in the subterranean estuary and sea-floor pockmarks of the Hanko submarine groundwater discharge site in Finland, northern Baltic Sea[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 147: 105471.
- [22] HALL J M, CHAN L H, MCDONOUGH W F, et al. Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy[J]. *Marine Geology*, 2005, 217: 255-265.
- [23] SANTOS D, LEITE C, PINTO J, et al. How will different scenarios of rising seawater temperature alter the response of marine species to lithium?[J]. *Science of the total environment*, 2023, 158728.
- [24] SREEKUMARAN C, PILLAI K C, FOLSOM T R. The concentrations of lithium, potassium, rubidium and cesium in some western American rivers and marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968, 32(11): 1229-1234.
- [25] ALOUPI M, ANGELIDIS M O. Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece[J]. *Marine Environmental Research*, 2001, 52(1): 1-12.
- [26] NIENCHESKI L F H, BARAJ B, FRANCA R G, et al. Lithium as a normalizer for the assessment of anthropogenic metal contamination of sediments of the southern area of Patos Lagoon[J]. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 2002, 5(4): 473-483.
- [27] MIRANDA-AVILÉS R, PUY-ALQUIZA M J, PÉREZ ARVIZU O. Anthropogenic metal content and natural background of overbank sediments from the mining district of Guanajuato, Mexico[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2012, 21(5): 604-624.
- [28] REZAEI K, ABDI M R, SAION E B, et al. Distribution of trace elements in the marine sediments along the South China Sea, Malaysia[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, 287(3): 733-740.
- [29] CHENG W H, YAP C K, ZAKARIA M P. Lithium levels in Peninsular Malaysian coastal areas: an assessment based on mangrove snail *Neerita lineata* and surface sediments[J]. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 2015, 38(1): 93-101.
- [30] KHALIL M K, DRAZ S E O, EL ZOKM G M, et al. Apportionment of geochemistry, texture's properties, and risk assessment of some elements in surface sediments from Bardawil Lagoon, Egypt[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2016, 22(3): 775-791.
- [31] 刘英俊. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [32] 王学求, 刘汉粮, 王 玮, 等. 中国锂矿地球化学背景与空间分布: 远景区预测 [J]. *地球学报*, 2020, 41(6): 797-806.
- [33] 徐振飞. 莱州湾表层海水化学要素分析 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2014.
- [34] 陈 瑜, 徐 飞, 程宏飞, 等. 锂同位素地球化学研究新进展 [J]. *地学前缘*, 2023, 30(5): 469-490.
- [35] POGGE VON STRANDMANN P A E, JAMES R H, VAN CALSTEREN P, et al. Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274: 462-471.
- [36] MURPHY M J, POGGE VON STRANDMANN P A E, PORCELLI D, et al. Li isotope behaviour in the low salinity zone during estuarine mixing[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2014, 10: 204-207.
- [37] ALSABBAGH A, ALJARRAH S, ALMAHASNEH M. Lithium enrichment optimization from Dead Sea end brine by chemical precipitation technique[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170: 107038.
- [38] TABELIN C B, DALLAS J, CASANOVA S, et al. Towards a low-carbon society: a review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 163: 106743.
- [39] LIU M, CHEN J B, SUN X S, et al. Accumulation and transformation of heavy metals in surface sediments from the Yangtze River estuary to the East China Sea shelf[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245: 111-121.
- [40] LIU P F, WU Z Q, LUO X R, et al. Pollution assessment and source analysis of heavy metals in acidic farmland of the karst region in southern China—A case study of Quanzhou County[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 123: 1-8.
- [41] 苏琼源, 王才广, 黄亮亮, 等. 广西主要海湾表层沉积物营养物和重金属研究—分布特征及风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(S1): 221-232.
- [42] ZHANG L B, CHAN L H, GIESKES J M. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(14): 2437-2450.