

高琛, 胡梦茜, 吴自军. 三亚湾海滩黑化形成机制: 铁氧化物与有机质的相互作用[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(8): 28-36.

GAO Chen, HU Mengxi, WU Zijun. The mechanism of blackening beach in Sanya Bay: the interaction between iron oxides and organic matter[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(8): 28-36.

三亚湾海滩黑化形成机制: 铁氧化物与有机质的相互作用

高琛¹, 胡梦茜², 吴自军^{1*}

(1 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092; 2 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510760)

摘要:在野外现场调查的基础上, 对三亚湾近海沉积物及海滩沉积物进行粒度、有机质、铁形态等地球化学分析及扫描电镜显微观察, 结果显示, 三亚湾近海表层沉积物以粉砂质为主且由岸向海粒径变细, 砂含量减少, 粉砂和黏土含量增多, 指示湾内水动力较弱, 近岸水动力有所增强。三亚湾海滩黑化的有机污染物来源主要有雨污水外溢、三亚河沉积物中的“腐泥”以及三亚湾历史排污口底泥再悬浮和再沉积等。三亚湾海滩缺少细粒沉积物, 黏土矿物不是造成有机质富集的主要原因。扫描电镜及能谱分析显示海滩致黑矿物主要为铁氧化物, 铁形态分析结果表明氧化铁、游离铁络合度皆与有机碳含量呈明显正相关关系。在弱碱性的氧化环境中, 铁氧化物通过配体交换形成的络合作用吸附有机质, 金属离子通过阳离子架桥作用促进铁氧化物对有机质的吸附。因此, 铁氧化物-有机质-重金属元素三者相互作用可能是导致污染有机质胶结及三亚湾海滩黑化现象发生的主要作用机制。

关键词: 三亚湾; 海滩黑化; 有机质; 铁氧化物; 吸附作用

中图分类号: P736.4; P595

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2021.115

0 引言

三亚湾是三亚市最长的海湾。近年来, 受人口增多、城市扩张、过度旅游、排污和渔业等因素的影响, 三亚湾部分岸段原本洁白松软的海滩逐渐变灰变黑, 砂质趋向板结硬化, 海滩质量退化。国内外诸多研究认为, 海滩质量变差不仅与有机污染物的输送有关, 还与海滩所处的外部水沙环境、波浪动力条件和潮位等因素直接关联, 如福建漳州南太武海滩由于前部水域浪小流弱, 外部悬沙和污染物无法在海浪作用下输送至外海, 导致细粒物质持续

冲淤泥化, 诱发海滩向泥滩退变^[1]。与之不同, 三亚湾海滩细粒黏土质组分甚微, 如王俊强等^[2]在常温下利用蒸馏水溶剂对三亚湾海滩沙进行洗涤, 显示沙中基本不含可溶性泥, 认为三亚湾海滩变黑不是由于泥化造成, 而是黑色腐殖质等黏滑物质在沙粒间发生胶结作用, 使得沙粒流动性变差, 形成黑化现象。尽管对三亚湾海滩黑化现象有过研究^[2-4], 但目前海滩黑化的成因机制尚不十分清楚。本文在野外现场调查的基础上, 通过对三亚湾海域及海滩沉积物粒度、有机质、铁形态等地球化学指标分析, 并借助扫描电镜显微观察, 探讨该海滩致黑的原因与机制, 以期对三亚湾海滩环境的有效治理与恢复提供有益的借鉴。

1 材料与方法

1.1 样品采集

三亚湾是典型的热带半开放型浅水海湾, 其东

收稿日期: 2021-04-21

资助项目: 中国地质调查局项目(DD20190308); 国家自然科学基金(41976057)

作者简介: 高琛(1994—), 女, 硕士, 主要从事海洋环境地球化学研究. E-mail: 1054802744@qq.com

* 通讯作者: 吴自军(1973—), 男, 教授, 主要从事海洋环境与生物地球化学研究. E-mail: wuzj@tongji.edu.cn

端紧邻凤凰岛的人工防护堤, 西端至天涯海角基岩岬角, 中间海岸沿 EW 走向略呈弧形延伸(图 1)。野外调查发现, 三亚湾东段自凤凰岛向西延伸约 6 km

长的海滩颜色明显发黑变暗, 其中在靠近三亚市区的海月广场附近尤为严重。

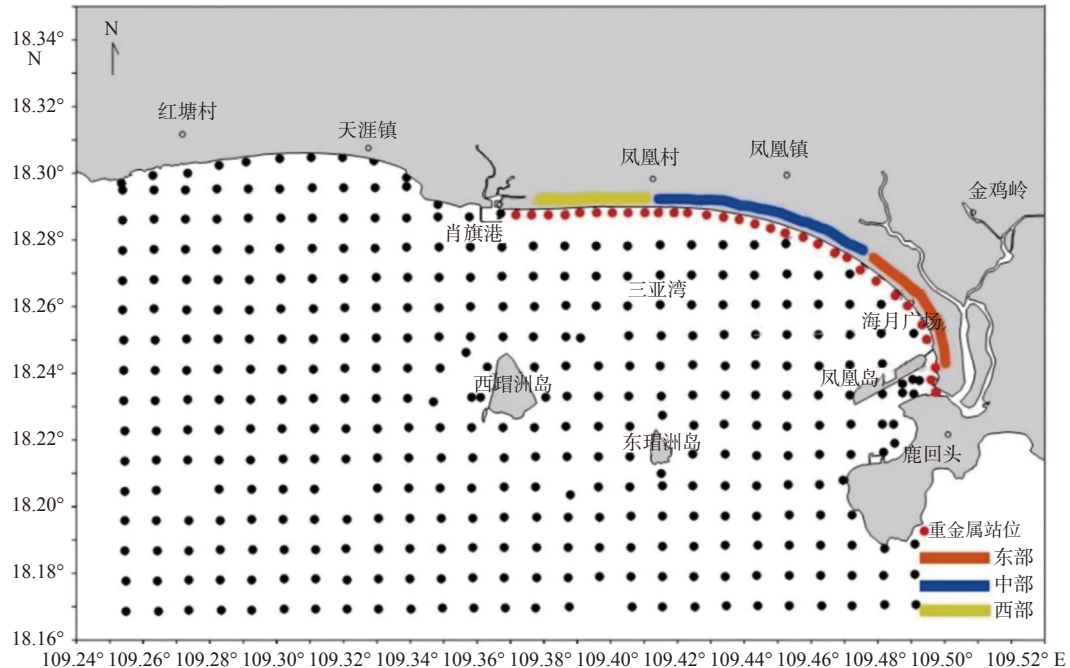


图 1 三亚湾近海及海滩表层沉积物采样站位分布

Fig.1 Distribution of the sampling stations for sediments in the coastal waters and beaches of Sanya Bay

本研究对三亚湾近海及海滩表层沉积物进行采样, 包括三亚湾海滩不同岸段 66 个站位和湾内海域 391 个站位, 含湾内的肖旗港、三亚河口处等采样站位(图 1)。三亚湾近海沉积物利用抓斗取样器进行采集, 海滩沉积物用铲勺取样, 置于密实袋中编号封装, 随后运回至实验室冷冻保存, 供后续实验测试。

1.2 样品处理和测试

(1) 沉积物粒度 粒度测试样品包括三亚湾近海及海滩表层沉积物, 采用筛析法和激光粒度仪相结合的方法。先将低温保存的样品进行冷冻干燥, 再用 2 mm 的标准筛进行筛分, 获得粗颗粒样品质量百分比, 通过估算密度换算成体积百分比, 测量误差 < 1%。将过筛后的样品称取 0.5 g 置于烧杯中, 加入 50 mL 去离子水充分分散开, 然后向样品中加入 25 mL 30% 的 H_2O_2 溶液恒温 60 °C 水浴振荡 4 h 去除有机质。为除去样品中的碳酸盐, 加入 30 mL 0.5% 的 HCl 溶液, 充分搅拌, 保证反应结束后溶液 pH 值为酸性, 之后重复 3~5 次加入去离子水洗去盐酸, 直至溶液呈中性。向洗涤后的样品中

加入 0.5 mol/L 的六偏磷酸钠溶液进行超声分散, 前处理结束后使用激光粒度仪(Mastersizer 2000)进行测试, 每个样品重复 3 次, 重复测试误差 < 2%。

(2) 沉积物有机碳 (TOC) 将冻干后的样品用玛瑙研钵研磨至 200 目后过筛, 取 1.5 ~ 2.0 g 样品 15 mL 1 mol/L 的稀盐酸, 置于 60 °C 恒温振荡 4 h 充分反应去除样品中的碳酸盐, 然后静置 12 h 并以 4 000 r/min 离心 2 min, 倒出上清液; 接着向离心管中添加去离子水, 搅拌混合后振荡离心, 倒出上清液, 重复 3 次直至溶液 pH 值近中性。将洗好的样品冷冻干燥后研磨, 置于锡杯中使用元素分析仪 (Vario EL cube) 测定前处理后样品的碳含量, 测试精度为 < 5%。

(3) 微量元素 采用电感耦合等离子质谱仪 ICP-MS (VG-X7) 测定。冷冻干燥后的样品放在玛瑙研钵中磨成 < 200 目的粉末, 精确称取此粉末 200 mg 于聚四氟乙烯小烧杯中, 依次加入 1 mL HF, 1.5 mL HCl 和 0.5 mL HNO_3 , 在加热板上 150 °C 密封加热 24 h, 随后加入 0.25 mL $HClO_4$ 于 120 °C 将样品蒸至近干不再冒白烟, 最后加入 1 mL HNO_3 和 1 mL 水在加热板上 120 °C 密封加热 12 h 回溶

样品。测试过程均使用国家土壤标准物质(GSS-2、GSS-3和GSS-4)进行质量监控,待测元素分析误差均 $<5\%$ 。

(4)铁氧化物中不同形态铁 沉积物中的游离氧化铁(Fe_d)一般是经硅酸盐矿物中游离出来的铁;沉积物中的非晶形氧化铁(Fe_o)是指经过风化作用产生的铁,一般呈隐晶质, Fe_p 是沉积物中呈现络合态的铁。 Fe 形态的提取参考 SCHWERTMANN^[5]方法,其中游离氧化铁(Fe_d)使用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠(DCB)还原提取,将冷冻干燥研磨后的样品置于离心管中,向样品中加入提取剂(0.27 mol/L 柠檬酸三钠和 0.11 mol/L 碳酸氢钠的混合溶液, $\text{pH}=7.3$),水浴振荡,其间准确加入 0.5 g 固体连二亚硫酸钠粉末,恒温振荡 15 min,离心提取上清液,向残渣中加入去离子水,重复离心提取上清液;非晶形氧化铁(Fe_o)测定是加入 0.2 mol/L 草酸铵缓冲溶液(用氨水和草酸调 $\text{pH}=3.2$),摇匀离心后于 25 °C, 180 r/min 的摇床中避光振荡 4 h,离心提取上清液;络合铁(Fe_p)测定是将冷冻干燥研磨后的样品加入 0.1 mol/L 焦磷酸钠溶液(用氢氧化钠和磷酸调 $\text{pH}=8.5$),摇匀离心后置于 180r/min 的摇床中避光振荡 4 h,离心提取上清液。使用原子吸收光谱仪(Perkin Elmer PinAAcl 900T)对上述提取液中 Fe 含量进行测试。

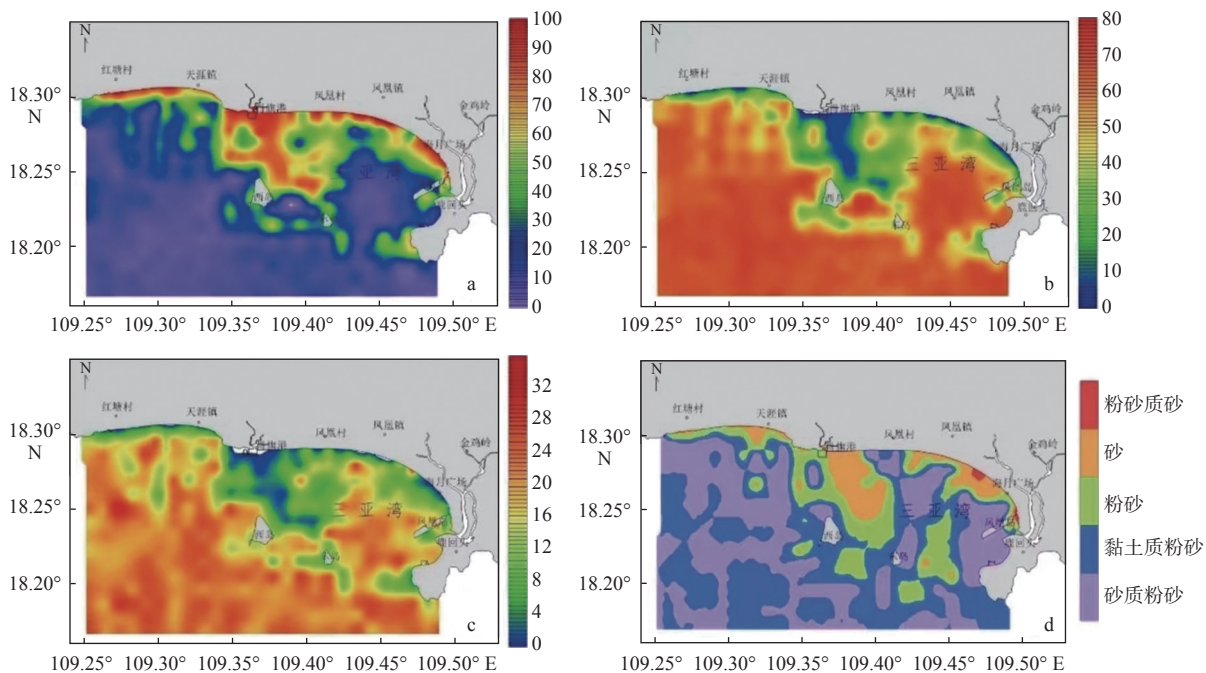
(5)扫描电镜及能谱 (SEM-EDS) 利用扫描

电镜(FE-SEM Tescan Mira3)主要观察三亚湾东部海滩黑化物质的表面结构特征和主量元素能谱分析。样品经过冷冻干燥后,双面胶黏附在扫描电镜样品台上,过夜风干后进行喷金处理。样品在扫描电镜下进行观察,电镜配备 X 射线能谱仪以及数据分析软件。扫描电镜工作电压 15 kV,能谱仪工作时加速电压为 20 kV。

2 实验结果

2.1 粒度组成分布特征

表层沉积物粒度分布情况见图 2。三亚湾近海域内表层沉积物主要由黏土、粉砂、砂 3 种组分组成,其中粉砂含量最高,平均含量为 54%;其次是砂,平均含量为 28%;黏土含量最低,平均含量为 18%。从湾内表层沉积物粒度组成来看,自岸向海方向粒度由粗变细,砂质沉积物含量减少,粉砂和黏土含量增大(图 2a~c);砂级组分主要沿三亚湾岸边分布,并显示从三亚湾西部的肖旗港口向湾内海域侵入的趋势;粉砂级组分和黏土级组分在分布上呈现一致的趋势,都富集在三亚湾以西海域和东海海域。依据 SHEPARD^[6]方法将湾内表层沉积物分为 5 种,包括黏土质粉砂、砂质粉砂、粉砂、砂和粉砂质砂,其中以砂质粉砂和黏土质粉砂为主,主



(a)砂/%; (b)粉砂/%; (c)黏土/%; (d)表层沉积物类型

图 2 三亚湾及近海表层沉积物粒度组成

Fig.2 Grain size composition of surface sediments in Sanya Bay and the adjacent waters

要分布在湾内以西及外海海域,并在三亚湾东部和中部呈斑状分布;其次是粉砂和砂,主要从肖旗港口向海湾内分布,砂级组分在肖旗港西侧沿岸边大量沉积;粉砂质砂只在海月广场偏西侧和海滩最东部靠近三亚河口处的近岸有分布(图 2d),这可能由于海月广场偏西侧位于三亚湾海岸线最凹处,波能扩散,波浪作用减小,潮汐作用增大,导致在此处细粒物质含量稍有增大。相比而言,三亚湾自东至西的不同岸段海滩沉积物粒度组成均为细砂—中细砂,黏土质组分几乎检测不出。

2.2 有机碳分布特征

三亚湾湾内 TOC 含量平均值为 0.327%, 其西侧烧旗港入海口附近的 TOC 含量均较低,最小值为 0.068%;而在三亚河入海口附近,TOC 含量较高,最大值为 1.810%,且由入海口向湾内,TOC 含量逐

渐减少(图 3a)。

三亚湾海滩表层沉积物 TOC 含量呈现自东向西呈减少的趋势(图 3b)。东部黑化海滩 TOC 含量平均为 0.184%,且在市中心区附近海滩有机质含量较高。三亚湾海滩 TOC 含量相对一般黏土淤泥质海滩有机质含量偏低,主要原因是三亚湾海滩主要为砂质沉积物组成,海滩主要矿物(如石英、长石等)对有机质起到混合稀释作用。尽管东部黑化海滩总体 TOC 含量低,但是要明显高于中部和西部海滩,中部和西部岸滩站位 TOC 平均含量分别为 0.075% 和 0.072%。对三亚港沉积物样品的 TOC 分析,其含量的变化范围为 2.91%~3.62%,平均值为 3.350%,约为三亚湾东部岸滩泥化沉积物的 20 倍,更是正常海滩 TOC 的 40 倍以上;三亚湾雨污排水口附近沉淀物 TOC 含量为 1.35%,也明显高于正常岸滩沉积物。

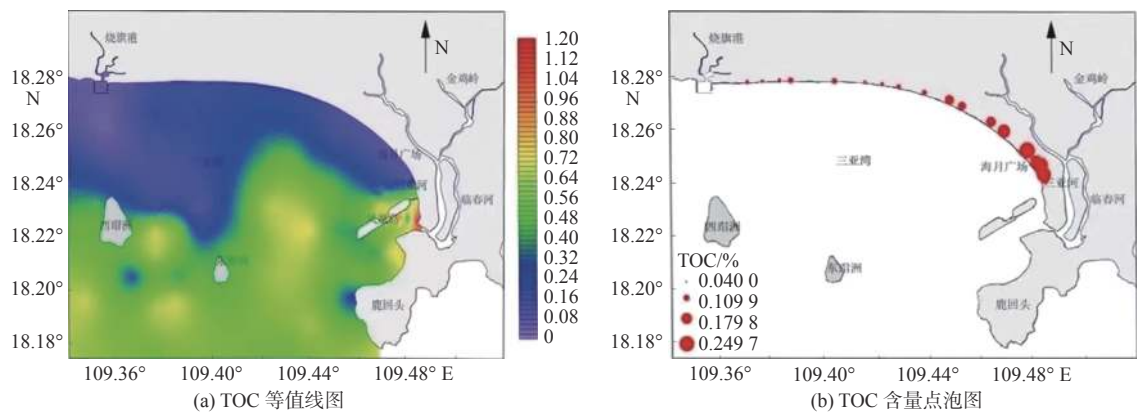


图 3 三亚湾近海表层沉积物及海滩 TOC 分布

Fig.3 The distribution of TOC in the surface sediments and beaches of Sanya Bay

2.3 重金属及不同结合态铁分布特征

三亚湾海滩表层沉积物的 Cu、Pb、Cr 和 As 4 种重金属变化情况见图 4。其中 Cu 含量变化范围为 1.25~3.52 mg/kg, 平均值为 1.90 mg/kg; Pb 的含量变化范围为 7.95~15.40 mg/kg, 平均值为 11.65 mg/kg; Cr 的含量变化幅度较大,其浓度范围为 0.24~15.00 mg/kg, 平均值为 5.31 mg/kg。Cu、Pb 和 Cr 含量自岸滩西段向东段方向均呈现逐渐增大的趋势,并在靠近海滩东部的三亚河口站位处含量急剧升高。与之不同的是,As 元素的含量分布则呈现自西向东逐渐减小的趋势,其含量变化范围为 2.79~8.70 mg/kg, 平均值为 5.49 mg/kg。

图 5 显示了三亚湾海滩表层沉积物中不同形态铁氧化物含量变化,其中 TFe_2O_3 的百分含量变

化范围为 6.24~26.80 g/kg, 平均值为 10.73 g/kg, 并自西向东的岸滩方向上含量有变大的趋势; Fe_d 的

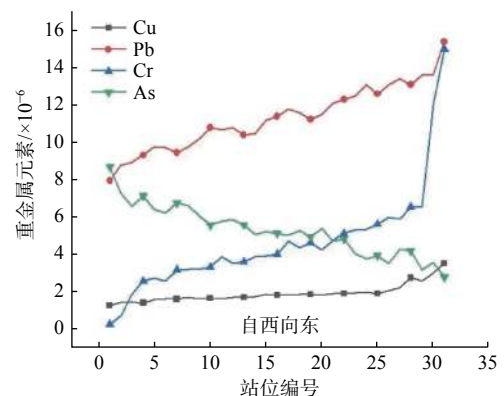


图 4 三亚湾海滩表层重金属元素自西向东含量分布

Fig.4 Distribution of heavy metal elements in the surface sediments of Sanya Bay beach from west to east

含量为 0.83~8.86 g/kg, 平均值为 2.98 g/kg; Fe_o 含量为 0.26~4.36 g/kg, 平均值为 1.35 g/kg; Fe_p 的含量变化为 0.014~1.061 g/kg, 平均值为 0.27 g/kg。 Fe_d 在 TFe_2O_3 所占比例最大, 其变化范围为 13.32%~33.07%; Fe_o 在 TFe_2O_3 所占比例为 4.23%~16.26%; Fe_p 在 TFe_2O_3 所占比例最小, 其变化范围为 0.22%~3.96%。总体上来看, 3 种结合态铁含量由西向东呈逐渐增大的趋势, 在东部岸滩最高, 且在三亚河口处的值达到最大, 岸滩西部和中部含量差别不明显。

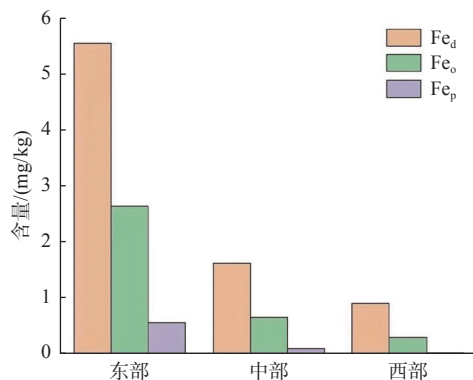


图5 三亚湾海滩三种结合态铁含量由东到西的变化

Fig.5 Variation in the contents of three types of bound iron of Sanya Bay beach from east to west

3 讨论

3.1 三亚湾沉积水动力条件及物源特征

表层沉积物粒度特征可以反映沉积环境的水动力强度。Pejrup 基于沉积物粒度组成类型提出了一种区分水动力强度的判别三角图^[7]。将三亚湾内沉积物的粒度组成投点到该图解中, 显示三亚湾近海海域内表层沉积物大部分置于Ⅲ区(图6), 接近

粉砂区, 表明其沉积水动力比砂端弱, 比黏土端强; 近岸的表层沉积物则置于Ⅲ区和Ⅳ区, 显示水动力作用有所加强(图6a)。从 A、B、C 和 D 分区来看, 三亚湾近海海域内大部分砂质粉砂、黏土质粉砂和粉砂投于 C 和 D 区(图6b), 属低能沉积环境。由于这 3 种沉积物主要分布于远离岸滩的海域, 且湾内分选系数相对近岸较大, 分选性较差, 故可知三亚湾海域内水动力较弱, 沉积物的分选作用不强。前人研究显示海湾内的沉积物主要来源于末次冰期沉降于陆架上的残留沉积物^[4], 另外一个来源可能是沿岸的细粒沉积物通过落潮流的作用被带入外海并沉积下来。砂和粉砂质砂等颗粒较粗的表层沉积物主要投于 A 和 B 区(图6a), 这 2 种沉积物类型主要沿三亚湾海滩海岸线分布, 说明近岸属于较高能的沉积环境, 且近岸分选系数较小, 沉积物具有较好的分选性, 进一步说明此处水动力较强。波浪作用强会导致沉积物粒径较粗, 分选性好和含泥量低, 泥沙分界线离岸越远^[1]。从粒度组成可以看出, 在西部肖旗港口处有粗粒沉积物喷射区, 且风浪掀沙能力随水深增加而降低^[1], 冬季 E 向或 NE 向为主的风浪作用将肖旗港口处和陆源的粗粒沉积物向海输运, 且此处地势向海突出, 波能辐聚, 常年遭受侵蚀作用, 有大量粗颗粒沉积物, 最终造成肖旗港口向海辐射处的沉积物粒度较粗, 且经过沿岸流的分选作用导致由肖旗港向东粒度逐渐变细。夏季在 S 向或 SW 向的风浪作用下, 外海和三亚河口处的细粒沉积物被输送到湾内, 且东岛和西岛对西南风有一定阻挡作用^[4], 使细粒沉积物在三亚湾东部靠近凤凰岛处沉积下来。

水动力对碎屑颗粒的分选作用可导致亲细粒性的有机质呈现规律性分布^[8]。根据三亚湾海域表层沉积物粒度分布, 近海海域内表层细粒沉积物粒径分布趋势与 TOC 含量的分布趋势基本一致

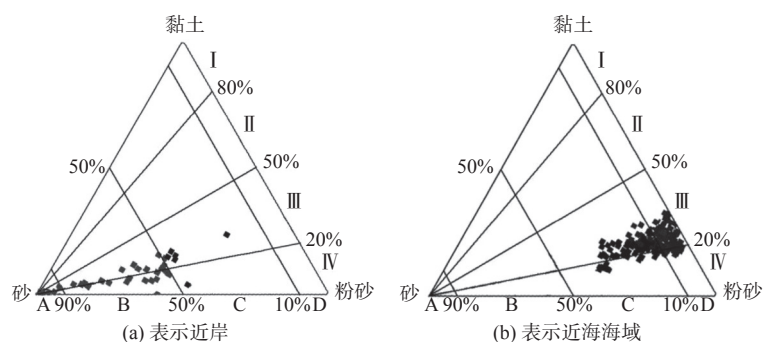


图6 三亚湾沉积动力分区三角图

Fig.6 Ternary diagram of sedimentary dynamic division for Sanya Bay

(图 3a), 即沉积物粒径自岸向海逐渐变小, TOC 含量分布也自岸向海逐渐降低, 这表明水动力对有机质的分布有重要的控制作用。粒度分布特征显示三亚湾整个海域内水动力条件相对较弱, 靠近岸边的水动力也没有达到的足够的强度, 不能将海滩表层的所有细粒沉积物及有机质搬运到深水区, 而是在近岸波浪潮汐作用下, 部分细粒沉积物在海滩的低潮带附近发生反复再悬浮和再沉积。

3.2 三亚湾东部黑化海滩的有机质来源

三亚湾东部海滩黑化沉积物 TOC 在三亚市中心区海月广场附近含量较高, 且明显高于中西部未发生黑化站位(图 3)。TOC 含量的这种分布特征与野外现场调查观察到的黑化表现分布十分吻合, 表明东部岸滩的黑化与 TOC 含量有一定的关联。沉积物中 TOC 含量的增加, 改变了海滩的物质结构, 超过了海滩在海流作用下的自然净化能力, 导致海滩颜色发灰变黑。已有研究也认为三亚湾海滩发生黑化现象与有机腐殖质有关, 这种黑色黏滑物质易于吸附在沙粒上^[2-3]。

野外调查发现, 在暴雨季节, 由于三亚湾大道地下管网的排水限制, 靠近市区的三亚湾大道东侧大量雨污水外溢路面, 直接冲刷岸滩形成凹沟并输送大量垃圾和生活污水。其次, 三亚湾东部海滩紧邻三亚河口, 长期的陆源污染物如城镇生活污水、生产废水以及船舶等海上污染源从三亚河口排海, 部分污染物在水动力较弱的近岸富集, 从而使水体环境发生改变, 日积月累的污染过程使海底表面沉积物形成黑色的腐泥。三亚港泥质颜色发黑, 有机质腐泥明显增多, 其 TOC 含量平均值高达 3.35%。三亚河沿岸的陆源污染产生的“腐泥”在水动力作用下聚集于三亚湾东部近岸。此外, 三亚湾市区沿岸酒店、饭店、公寓楼, 居民区的生活污水在过去 20 多年间没有经过有效处理而就近排放三亚湾, 日积月累的污染导致海底形成厚达 50 cm 的黑色腐泥。尽管目前三亚市已将生活污水大部分已纳入污水管网, 统一输往污水处理厂集中处理, 但由于长期污染, 三亚湾海滩底部污泥一时难以消除。在海月广场附近沿岸有黑色淤泥层出露, 说明黑色淤泥在三亚湾东部沿岸均有分布, 对这些沉积污泥的 TOC 分析显示其含量高达 2.65%, 几乎与三亚港腐泥的 TOC 含量相当。尽管后期通过人工填砂的方式暂时掩盖了这些污泥, 但是在波浪和沿岸水动力学的冲刷下易于再悬浮, 加上在有机物富集的地段,

沙蟹繁生穴居, 生物扰动也会将污染腐泥从下部搬运到滩面, 导致污染物再次扩散。

3.3 铁氧化物与有机质的相互作用

通过对三亚湾表层沉积物中黏土的含量分析可知(图 2), 三亚湾海域内表层沉积物中的黏土含量由海向岸逐渐减少, 而海滩上沉积物以粉砂—细砂质为主, 黏土含量甚微, 说明在近岸陆域地表没有足够的黏土质泥沙来源的情况下, 近岸波浪的掀沙和水动力的搬运使粒径细小的沉积物(黏土)难于在处于波浪破碎带的海滩沉积。因此, 三亚湾海滩表层海沙颜色变黑, 质量变差, 看来与粒径细小的沉积物并无直接关系, 这与很多由黏土质淤积形成的泥化海滩有很大的不同^[9-13]。

三亚湾海滩沉积物以砂质为主, 黏土矿物很少, 探明有机质与矿物之间的关系对于研究海滩发生黑化现象的成因机制具有重要意义。沉积物中的络合态氧化铁(Fe_p)因具有较大的活性, 可以与有机质发生络合作用, 是引起铁元素移动的主要原因^[14-15]。为评估氧化铁的结晶程度, 一般利用 Fe_p 与 Fe_d 的比值来表征络合度, Fe_o 与 Fe_d 的比值来表征氧化铁的活化度^[16]。据此计算出三亚湾海滩表层沉积物中氧化物的活化度范围为 0.32~0.49, 络合度范围为 0.017~0.12, 其自西向东均呈逐渐增大的趋势。三亚湾海滩表层沉积物中 TOC 与 Fe_3O_2 、活化度、络合度进行相关性分析, 结果显示有机碳含量与总氧化铁、活化度和络合度皆有显著的正相关关系(图 7), 这表明由于有机质与铁氧化物相互作用, 导致沉积物中的 Fe_o 和 Fe_p 的含量增大, 从而显著提高了铁的活化度和络合度。

三亚湾沿岸海水具有正值的氧化还原电位, 范围为 76~180 mV, 表明海滩沉积物处于氧化环境, 因此在此处的沉积物-海水界面, 沉积物中的 Fe^{2+} 扩散到表层易被快速氧化, 形成 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物^[17]。同时, 由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物具有较高的比表面积, 能够吸附海滩上各种来源有机质, 形成铁氧化物-有机质复合体, 使有机质在矿物表面保存下来。铁氧化物吸附有机质的主要机制有 2 种: 配体交换形成的络合作用和静电作用。三亚湾海水为弱碱性(pH 为 8.01~8.23)^[18], 铁氧化物表面表现为净的负电荷, 所以此处铁氧化物与有机质之间不是静电作用发生吸附, 而主要是新形成的铁氧化物通过配体交换形成的络合作用的方式来吸附有机质(图 8)。

同时, 分析发现三亚湾东部海滩黑化表层沉积

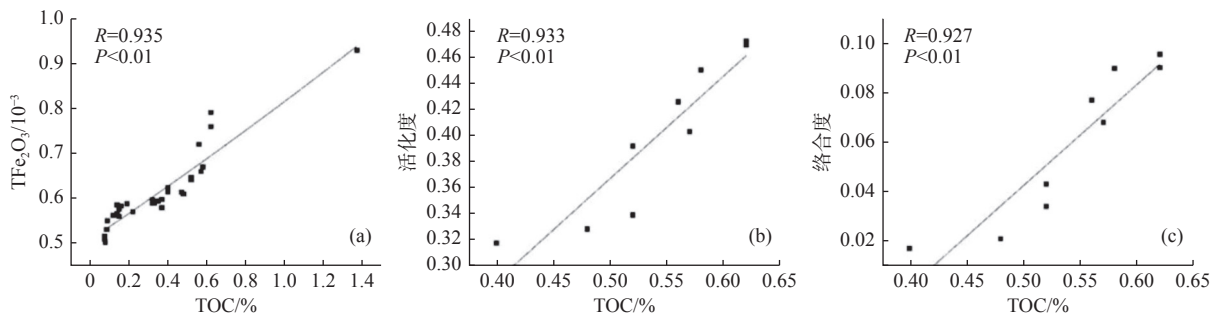


图7 三亚湾海滩沉积物中 TOC 与总 Fe、活化度和络合度的相关性分析

Fig.7 Correlation analysis of TOC and total Fe, the activation degree of Fe, and complexation degree of Fe in beach sediments of Sanya Bay

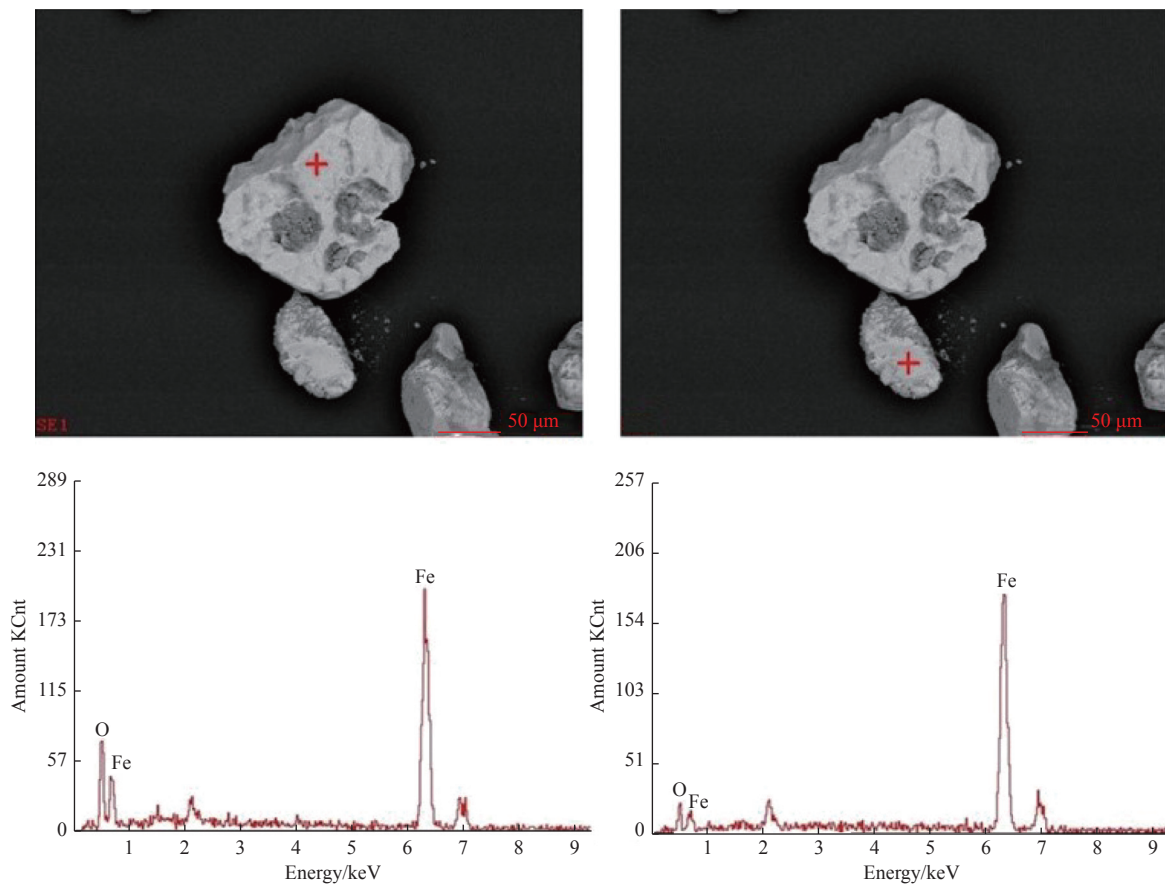


图8 三亚湾东部海滩典型表层黑化沉积物中的铁氧化物扫描电镜显微照片及其能谱

Fig.8 SEM micrographs and energy spectra of iron oxides on surface of typical blackened sediments in the eastern beach of Sanya Bay

物中 Cu、Pb 和 Cr 元素含量亦较正常海滩高。由于 Cu、Pb、Cr 和 As 水合半径较小的过渡金属离子,具有较强的极化能力和变形力,可与铁氧化物表面活性基团通过配位交换或共价键形成稳定的内圈络合物,发生专性吸附^[19],重金属元素与有机质中的腐殖质不易形成离子键,而是主要通过形成配位化合物的方式形成共沉淀物^[20],因此金属离子可以作为铁氧化物和有机质之间的阳离子桥形成铁氧化

物-有机质-重金属三元体系(图9)。前人对土壤研究亦发现铁碳复合体对水溶液中的 Cu²⁺有较强的吸附能力^[21],通过吸附 Pb²⁺可以有效降低土壤中 Pb²⁺的含量^[22],铁碳复合体对 As³⁺的吸附随有机质含量增多而减少^[23]。因此,三亚湾海滩表层沉积物金属离子-铁氧化物-有机质三者相互作用,可能是导致有机质在矿物表面保存并形成海滩沉积物表层黑化现象的主要机制。

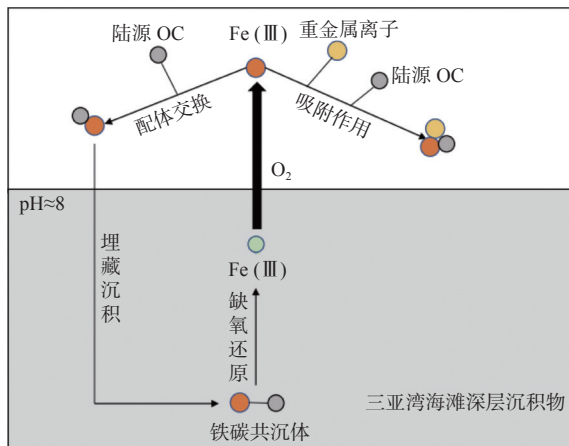


图 9 三亚湾东部海滩表层黑化沉积物
有机质吸附机制示意图

Fig.9 The adsorption mechanism of organic matter on surface of the blackened sediments in the eastern beach of Sanya Bay

4 结论

三亚湾近海表层沉积物以粉砂质为主, 自岸向海粒径变细, 砂含量减少, 粉砂和黏土含量增多, 说明湾内水动力较弱, 近岸水动力有所增强。三亚湾海滩黏土含量甚微, 在近岸陆域地表没有足够的黏土质泥沙来源的情况下, 近岸波浪的掀沙和水动力的搬运使粒径细小的沉积物(黏土)难于在处于波浪破碎带的海滩沉积。因此, 三亚湾海滩表层海沙颜色变黑, 质量变差与粒径细小的沉积物无直接关系。三亚湾黑化海滩有机污染物来源主要有雨污水外溢、三亚河沉积物“腐泥”以及三亚湾历史排污口底泥再悬浮和再沉积等。三亚湾海滩缺少细粒沉积物, 黏土矿物不是造成有机质富集的主要原因。扫描电镜及能谱分析显示海滩致黑颗粒主要为铁氧化物, 且氧化铁、游离铁络合度和活化度皆与有机碳含量呈正相关关系, 推测在弱碱性氧化性环境中, 铁氧化物通过配体交换形成的络合作用吸附有机质, 金属离子通过阳离子架桥作用促进铁氧化物对有机质的吸附, 三者相互作用形成铁氧化物-有机质-重金属元素三元体系, 可能是导致有机质吸附胶结及三亚湾海滩黑化的主要机制。

参考文献:

[1] 付博新, 刘林. 漳州南太武海滩泥化综合整治[J]. 水运工程, 2016(10): 50-56.
[2] 王俊强, 施浩, 王沛政. 三亚湾沙滩沙子黑化研究分析[J]. 技术与市场, 2016, 23(11): 31-32.
[3] 胡劲召, 赵由之, 卢徐节, 等. “泥化”沙岸中活性二价铁分布及

其环境效应[J]. 齐齐哈尔大学学报(自然科学版), 2017, 33(4): 53-56.

- [4] 毛龙江, 张永战, 张振克, 等. 海南岛三亚湾现代沉积环境[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2007, 27(4): 17-22.
[5] SCHWERTMANN U, MURAD E. Forms and translocation of iron in podzolized soils[C]//KIMBLE J M, YECK RD (eds) Proceedings of the fifth international soil correlation meeting: characterization, classification, and utilization of spodosols. USDA Soil Conservation Service, Lincoln, NE. 1990: 319-342.
[6] SHEPARD F P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios[J]. Journal of Sedimentary Research, 1954, 24(3): 151-158.
[7] PEJRUP M. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach[M]. Oxford: Pergamon Press, 1988: 289-299.
[8] 屈童, 高岗, 徐新德, 等. 三角洲—浅海沉积体系陆源有机质分布控制因素[J]. 沉积学报, 2020, 38(3): 648-660.
[9] 刘从强. 生物地球化学过程与地表物质循环: 西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
[10] ADAMS R S, BUSTIN R M. The effects of surface area, grain size and mineralogy on organic matter sedimentation and preservation across the modern Squamish Delta, British Columbia: the potential role of sediment surface area in the formation of petroleum source rocks[J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 46(2): 93-112.
[11] LAWRENCE M. Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 63: 207-215.
[12] LAWRENCE M. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments[J]. Chemical Geology, 1994, 114:347-363.
[13] KEIL R G, TSAMAKIS E, FUH C B et al. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(2): 879-893.
[14] 陈家坊, 何群, 邵宗臣. 土壤中氧化铁的活化过程的探讨[J]. 土壤学报, 1983(4): 387-393.
[15] 胡梦茜, 崔振昂, 吴自军, 等. 三亚湾海滩泥黑化空间差异与形成条件[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(7): 23-30.
[16] 何群, 陈家坊. 土壤中游离铁和络合态铁的测定[J]. 土壤, 1983, 15(6): 242-244.
[17] RIEDEL T, ZAK D, BIESTER H, et al. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces[C]//Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(25): 10101-10105.
[18] 杨顶田, 单秀娟, 刘素敏, 等. 三亚湾近10年pH的时空变化特征及对珊瑚礁石影响分析[J]. 南方水产科学, 2013, 9(1): 1-7.
[19] 刘娟, 王津, 陈永亨, 等. 铈在矿物胶体和天然有机质界面上迁移转化行为的研究进展[J]. 地球与环境, 2013, 41(3): 326-333.
[20] 王龙, 马杰, 邓迎璇, 等. 金属离子在铁(氢)氧化物与腐殖质

- 微界面上的吸附机理和模型研究进展[J]. [农业资源与环境学报](#), 2017, 34(5): 405-413.
- [21] 王丹丽, 王恩德. 针铁矿及腐殖质对水体重金属离子的吸附作用[J]. [安全与环境学报](#), 2001, 1(4): 1-4.
- [22] 庞瑜. 腐植酸、水铁矿及其共沉淀物对土壤Pb形态及生物有效性的影响[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- [23] 谢亚巍. 铁氧化物及其腐殖酸复合物对砷的吸附特性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.

The mechanism of blackening beach in Sanya Bay: the interaction between iron oxides and organic matter

GAO Chen¹, HU Mengxi², WU Zijun^{1*}

(1 State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2 Guangzhou Marine Geological Survey, China Geology Survey, Guangzhou 510760, China)

Abstract: Recently, Sanya Bay, Hainan Island, South China, suffered from beach blackening, which has become an environmental issue affecting local tourism and ecological health. After the field investigation, we conducted a geochemical analysis on grain size, organic matter content, and different iron forms of offshore and beach sediments in Sanya Bay. Results show that the surface sediments are mainly silty. The grain sizes become finer with less sandy and more silty and clayey contents from nearshore to offshore. This distribution pattern indicates that the hydrodynamic force in the bay is weak and it is enhanced in the nearshore. The main sources of organic matter of beach blackening in surface sediments of the Sanya Bay are the overflow of rainwater and sewage, the "sap-ropel" from the sediments of Sanya River, and the resuspension and redeposition of sediment loaded from the previously discharge of organic pollutants. Clay minerals are not the main reason for the enrichment of organic matter. SEM-EDS analysis shows that the main blackening minerals are iron oxides. Iron morphology analysis show that the complexities of iron oxides and free iron are positively correlated with organic carbon content. In the weakly alkaline oxidation environment, iron oxides adsorb organic matter via complexation by ligand exchange, and metal ions promote the adsorption of organic matter by cation bridging. Therefore, the interaction of iron oxides, organic matter, and heavy metals shall be responsible for the cementation of polluted organic matter and formation of the beach blackening in Sanya Bay.

Key words: Sanya Bay; beach blackening; organic matter; iron oxide; adsorption