

海洋中铁、锰、铜等过渡金属元素的光化学研究进展*

STUDIES ON MARINE PHOTOCHEMISTRY OF Fe, Mn AND Cu: A REVIEW

张 莉 杨桂朋

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

近年来光化学的研究已取得了重大进展,但纵观国内外研究发现,对有机光化学物质,如石油、污染物、天然有机物等的研究较多^[1,2,5],而对无机物的光化学研究相对较少,尤其目前国内在这方面的研究仍几乎为空白。海水中存在许多过渡金属元素,它们及其有机络合物的电子容易转移,并在近紫外区和可见区有光吸收带,具有显著的光化学活性,故光氧化还原过程对过渡金属元素在海水中存在状态和迁移变化规律影响显著^[3]。近年来研究最多的是铁、锰、铜等元素的光化学过程。

1 铁的光化学过程

铁是浮游植物生长所必须的一种微量元素,它同N、P等营养盐具有相似的功能,是限制海洋浮游植物初级生产力的重要因素。海水中铁的存在形态按颗粒直径大小分为三类:溶解态、胶体和颗粒态。一般认为浮游植物只吸收可溶性的铁元素,铁胶体及铁的含氧氢氧化物颗粒只有被溶解后才能供给浮游植物生长。由于表层海水中绝大部分的溶解铁都与有机络合

剂结合,故溶解铁浓度很低,因此全球相当多海域中都存在“铁缺乏”的情况^[4]。氧化性海水中Fe的稳定存在形式是溶解性很低的Fe(III),它易水化形成不溶的胶体态水合三价铁氧化物,从而导致水体系统中铁的种类发生变化。近年来对铁的光化学研究主要集中在颗粒态和胶体态铁的溶解及易被浮游植物吸收的可溶性Fe(II)的生产方面。

1.1 颗粒铁的光化学还原溶解

由于颗粒铁不能被生物直接利用,因此人们在考虑铁的生物可利用性时往往忽略它。尘埃粒子的湿沉降是表层海水中颗粒铁的重要来源。有人曾利用粒径分离(0.1 μm过滤和超滤)技术和库仑滴定法研究典型的天然水条件下铁氧化物的光化学溶解。在没有有机试剂存在下,三价铁氢氧化物光解导致铁氧化物的溶解度不同,溶解程度主要取决于显色基的浓度,

* 国家自然科学基金资助项目 49706070 号和山东省自然科学基金资助项目 Q97E04145 号。

收稿日期:1999-12-09;修回日期:2000-01-11

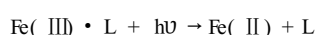
并在低 pH 和高胶体表层区最大。一般有机物能显著增大溶解的初始速率,光对净溶解的显著影响在低 pH 时也能观测到,因为对天然水照射能产生大量影响铁在溶解相中形态的 H_2O_2 。

自 50 年代,众多研究发现 Fe(III)-柠檬酸盐络合物具有高效光解作用。Fe(III)-聚羧酸盐的光解也是白天表层水中 Fe(II) 的重要来源。在这里聚羧酸盐的作用有:(1) 通过与 Fe(III) 发生强烈络合提高溶解态 Fe(III) 的浓度;(2) Fe(III)-聚羧酸盐迅速发生光解,减少 Fe(III) 被 O_2 还原生成 Fe(II) 和 H_2O_2 ;(3) Fe(III)-聚羧酸盐的反应要比和 Fe(II) 快得多。

在葡萄糖、甘油糖、己四醇醛酸、葡聚糖酸和酒石酸等糖酸(HCA)存在下,海水中的 Fe(III) 会与其强烈络合,在日光下被光还原成 Fe(II)。因为海水中 Fe(II) 比 Fe(III) 的溶解性更好,这样能提高铁的可利用性。据在 Funka Bay 1987,1988,1989 年的报道,春汛期间氧化性海水中溶解态 Fe(III) 的浓度高,原因可能是在浮游植物释放出的糖酸存在下,Fe(III) 被光化学还原^[6],其还原速率主要取决于吸附在三价铁氧化物表面的糖酸浓度、光产生的 Fe(II) 的再氧化速率及再氧化所得的 Fe(III) 的水化沉淀速率,这些作用又都归因于这些糖酸与 Fe(III) 的络合行为能力。

70 年代对光还原过程主要有两种理论解释,(1) 有机显色基吸收光子;(2) 形成这种物种的电子活化状态;(3) 活化后的显色基和能改变还原状态的初级自由基反应;(4) 继发反应。后来又有不少海洋化学家根据各自的实验结果提出不同的 Fe(III) 的光还原机制,主要包括液相 Fe(III) 和固相 Fe(III) 光还原机制两种,而液相 Fe(III) 光还原机制又包括直接和间接两种。直接液相反应机制是光还原后的配体与金属发生电荷传递而还原金属;间接液相反应机制是海水中次级光解产物 O_2^- 迅速还原 Fe(III) 的无机和有机络合物。在 HNLC(高营养盐低生产力)海区, O_2^- 可以将 30%~75% 的溶解 Fe(III) 还原为 Fe(II),但 O_2^- 不能还原铁氢氧化物胶体。固相 Fe(III) 光反应机制是固相中易氧化的组分填充到光产生的“洞穴”之中,而把电子留在固相表面,用于还原胶体基质中的铁。

海水中 Fe(III)-HCA 的光化学还原机理可能是光诱导 LMCT 反应(Photoinduced ligand to metal charge transfer reaction)。LMCT 反应是一种典型的直接液相反应,如下式所示:



故含有机物(如浮游植物所释放出的糖酸)的水

体系通常能增大 Fe(III) 光生产和溶解的有效性。

1.2 胶体铁的光化学过程

海洋中胶体铁的形成有 3 种情况:(1) 铁的无机沉淀物在有机基质中凝聚形成胶体;(2) Fe(III) 的水解产物在有机胶体表面被吸附或发生络合作用;(3) 溶解的有机 Fe(III) 络合物与胶体物质表面相络合或直接分配进入胶体基质中。一般来说,氢氧化铁胶体产生于近岸表层海水和热水流区域,海水中大部分胶体都含有大量的有机基质,因此表层海水中纯净的氢氧化铁胶体是很少见的。

海水中胶体铁脱水陈化变得溶解性较小,但能通过光还原溶解或转化以提高铁的可利用性。胶体 Fe(III) 从不能被生物直接利用的形式转化为可利用形式的过程被认为是经过光而产生的 Fe(II) 中间产物。Fe(III) 光还原速率首先与 Fe(III) 浓度有关,并随 pH 升高而降低。Fe(II) 再氧化后生成的 Fe(III),它再水解所得的氢氧化铁胶体一般是溶解度较大的 γ -FeOOH(纤铁矿),而海水中的 Fe(III) 直接水解形成的一般是易脱水为不可利用的无定形 FeOOH 胶体,因而 Fe(II) 的再氧化及胶体态水合三价铁氧化物的生成使铁成为比“陈化”粒子更活泼、生物可利用性更高的形式。Waite and Morel 曾报道柠檬酸盐作为一种三价铁的强络合剂,能增大 γ -FeOOH 的光化学溶解作用。这个过程主要包括铁-有机组分在胶体表面的光还原降解及被还原的铁释放到溶液中,初始溶解速率与表面结合配体浓度成正比。在低 pH(≈ 4) 时,既没有在表面发生去活化过程,也没有发生从溶液中去除光降解产生的铁的逆反应。当表面上的 Fe(III)-柠檬酸盐在溶解过程中被不可逆降解时,持续光解,溶解速率恒定。但在较高 pH(6.5~8.2 间),初始溶解速率与表面结合的 Fe(III)-柠檬酸盐的浓度有直接关系,但反应物的光化学活性随时间发生变化。这是由于表面基团依赖于氧的去活化和 γ -FeOOH 对可溶性的 Fe(II) 和 Fe(III)-柠檬酸盐等物种的吸附。鉴于溶解相和氧化物限制的 Fe(III)-柠檬酸盐的络合物对光的相似的反应,并已知可溶性铁-富里酸络合物的光化学活性,可推断出一定条件下,天然产生的有机物的存在会使胶体铁氧化物的光化学诱导溶解得到加强。

1991 年前,通过监控 Fe(II) 的生产,测量天然海水中胶体铁氢氧化物的光化学还原溶解都不成功,原因可能是由于在 pH 8 时,有机光氧化产生的 H_2O_2 浓度相对较高,或在胶体态铁氢氧化物表面发生相当复杂的氧化,使光致产生的 Fe(II) 发生快速再氧化。

Wells and Mayer 曾利用 UV 光、模拟光和天然日光照射海水中无定形胶体态铁氢氧化物,发现在 pH 8 时其不稳定性增加,这是由于依赖有机物的铁的光化学还原,随后伴有非常快的 Fe(II) 再氧化和以三价铁水合物形式存在的铁的再沉淀。他们还发现表层海水中铁的不稳定性随光化学还原过程和氢氧化物表面上的铁的老化而变化。胶体态铁的不稳定性与海藻对其的可利用性呈正相关,浮游植物种类对于不同胶体态铁的可利用性与胶体活性呈正相关。由此可知胶体和颗粒态铁的光解增大海水中的总铁的不稳定比例,从而增大浮游植物对铁的可利用性。

1.3 Fe(II) 的生产

悬浮粒子(气溶胶)的光化学降解是表层水中 Fe(II) 的一个重要来源。海洋生态系中颗粒态和溶解态铁间的循环对维持植物生长意义重大,光化学还原可能是维持这一循环的关键步骤,海水中 Fe(III) 经历光化学还原反应生成 Fe(II),这也是高活性 OH 自由基的重要来源。

Wells 和 Mayer 发现三价铁水合物通过与喹啉络合可光化学转化为一种不稳定形式,并可将其从海水中分离出来,但他们所用三价铁胶体浓度高,超过溶剂中存在的显色基浓度,且部分光化学还原过的铁再氧化生成的物种不能在光化学实验中被分析出来,故而还原速率比仅为 Johnson 等 1994 年结果的 1/15。他们在实验中还向 pH 8 的沿岸海水中加入只供养有限的浮游植物生长的铁胶体,并接受时间间隔不同的模拟日光照射,然后每次都对海水样品中的 Fe(II) 的光生产进行测定,发现稳定态 Fe(II) 浓度增加,并加快了浮游植物生长。这是由于光化学还原使 Fe(II) 和 Fe(III) 有效竞争细胞表面配体,一旦络合后 Fe(II) 变得稳定而不被氧化。海水中 Fe(II) 的光生产会导致不同化学态铁的相互转化,而这些化学态在一定时期提供浮游植物生长所需铁的能力是不同的。

表层海水中的 Fe(II) 存在再氧化问题,且速度很快。海水中的 Fe(II) 的氧化主要是通过 O₂ 和光致产生的 H₂O₂ 来实现,其中 H₂O₂ 的氧化速度是氧气的 4~40 倍。在表层海水中 H₂O₂ 氧化是主要途径,而在深层海水中由于光生产的 H₂O₂ 浓度极低,所以 Q 氧化 Fe(II) 就成了主要途径。Hudson 等 1992 年发现 pH 8 时 Fe(II) 的再氧化速率较高,导致 Fe(II) 浓度降至检测限下,当 Fe(II) 浓度趋于毫微摩尔浓度时,其连结配体的存在能降低氧化速率,可能是因为 OH 自由基、O₂⁻ 和 H₂O₂ 通过其他途径损失造成的。

2 锰的光化学过程

锰也是生物生长所必需的微量营养元素,据热力学考虑,在氧化性海水中,锰应以不溶性的 Mn(III) 和 Mn(IV) 的氧化物(MnO₂) 形式存在。相反,在表层水中大部分锰以可溶性 Mn(II) 存在。Mn(II) 的氧化和 MnO₂ 的还原之间的相对平衡在很大程度上控制海水中锰的溶解性,并通过粒子清除过程调节移出。实验证明,除了以微生物为媒介发生直接或间接还原外,在表层海水中 MnO₂ 能通过海水中溶解有机物(如腐殖酸) 发生光化学还原,这对维持透光层中锰以溶解还原态形式存在,增大对浮游植物的供给有着重要意义。

因为 MnO₂ 不可溶,它们的光促溶解必须经历氧化态变化。在浮游植物培养液或源于浮游植物细胞光分解产生的含羟基羧酸存在下,利用 UV 光或日光照射颗粒态 Mn(IV),发现实验中溶解锰的氧化数为 2.1,表明颗粒态 Mn(IV) 被还原成了 Mn(II)。Sunda 和 Huntsman 研究了⁵⁴Mn 标记过的颗粒态 Mn 的光化学溶解,其光还原的确切机理还不清楚,可能是 MnO₂ 和细菌细胞外有机聚合物间发生了光活性金属配合物电子传递反应。海水中包含一系列溶解有机物,其中许多是相当强的还原剂,包括腐殖酸、抗坏血酸、没食子酸、鞣酸等均可还原 MnO₂ 至可溶性 Mn²⁺。它们能极大地促进 MnO₂ 溶解,原因就是溶解或吸附在 MnO₂ 表面上的有机物的光敏化。

MnO₂ 的光敏化溶解至少可部分解释海洋中锰的异常的垂直分布模式。锰的浓度在透光层出现最大值,但此时颗粒态锰浓度出现最小值。在马尾藻海区,表层水中氧化物浓度低是由 Mn(II) 的低氧化率和 MnO₂ 的高还原溶解率造成的。溶解态锰的浓度在表层出现最大值与两个因素有关:(1) 大气和河流对表层水的高输入率;(2) 从 MnO₂ 到 Mn²⁺ 的光敏化还原。第二个过程的重要性在于会溶解进入海洋表层水的 MnO₂,并阻止溶解态 Mn²⁺ 再氧化为 MnO₂。表层水有大量光通过,有相对丰富的溶解态有机物,它们引起的光敏化还原会溶解新生成的 MnO₂。在接近透光层底部溶解态 Mn 浓度急剧下降,颗粒态 Mn 则增大为锰总量的 30% (在上层 25 m 仅有 1% 的锰为颗粒态)。这是由于随深度增加,光强和溶解态有机物的浓度同时减小,透光层低部的 MnO₂ 已不大可能被光还原溶解,故颗粒态浓度增大。这就解释了表层水中溶解态 Mn 比颗粒态 Mn 占绝对优势。

迄今为止,MnO₂ 的光化学还原机理尚不清楚,一

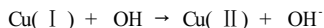
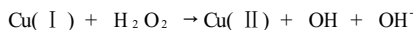
种解释是 MnO_x 与被吸收的有机分子间进行配体和金属间的电荷转移反应,另一种是 MnO_x 被光化学产生的还原剂(如过氧自由基或 H_2O_2 等)还原。Sunda 和 Huntsman 却认为光化学还原反应不一定涉及溶解有机物,但会涉及到未知显色基的光吸收和与天然 MnO_x 颗粒本身有关的未知还原剂的电子贡献。因为 MnO_x 是半导体,所以光反应中的显色基也可能是它们本身,通过 MnO_x 内部光化学电子分离进行反应。

海水中的 Mn(II) 也存在再氧化问题,但速率比较慢。Spokes 1995 年实验表明细菌参与了 Mn(II) 的再氧化,但光又会对其起抑制作用。总之, Mn(II) 的较慢的再氧化速率和 MnO_x 的较快的还原溶解速率对保持表层海水中 Mn(II) 的浓度至一定水平具有重要意义。

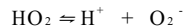
3 铜的光化学过程

铜是天然水体中常见的一种元素,但有一定的毒性。海水中 Cu(II) 主要与碳酸盐和有机配体络合。目前对铜的光化学研究的报道很少,主要用于估价阳光对表层海水中铜的络合和氧化还原所起的作用。研究证明,光引发的过程是控制透光层中 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 和 $\text{Cu}_{\text{自由}}/\text{Cu}_{\text{结合}}$ 比率升高的主要因素。 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 的比率被一个复杂的机制所控制,这包括铜的各种存在形式的直接光反应以及它们与长寿命光产物 H_2O_2 进行的次级反应。

对 Cu(I) ,



对 Cu(II) , $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$



4 存在问题

综上所述,海洋中 Fe , Mn , Cu 等过渡金属的光化学的研究已取得了一定进展,其研究轮廓也日趋清晰。但鉴于海洋和海洋生态系的复杂性,此领域中尚有许多问题有待进一步探讨。主要表现在以下几个方面:(1) 光氧化还原过程对海洋中物质的地球化学分布、循环及对生物的影响已被证实,但究竟是如何产生影响的及影响程度并不清楚。(2) 在定量描述光化学过程方面虽已取得很大进展,但人们对光化学反应的机制争议较大,目前仍未能建立起一种较完善的光化学模型。(3) 近年来对光化学的研究仍滞留在实验室模拟阶段,如何将其应用于解决海洋中存在着的实际问题,应成为海洋无机光化学的重要研究方向。(4) 国内对海洋无机光化学的研究仍几乎为空白,如何跟上国际上的研究步伐并与国际研究接轨,应引起我国海洋科技人员的思考。

参考文献

- 1 杨桂朋,张正斌,刘心同等.青岛海洋大学学报,1997,27(2):228~232
- 2 杨桂朋,高先池,许高君等.青岛海洋大学学报,1999,29(3):500~506
- 3 杨桂朋.海洋科学,1996,1:20~23
- 4 秦延文等.黄渤海海洋,1998,16(3):67~74
- 5 Yang Gui-Peng. Chin. J. Oceanol. Limnol., 2000, 18(1): 56~63

(本文编辑:张培新)