

海洋中锰的光化学研究*

STUDIES ON MARINE PHOTOCHEMISTRY OF MANGANESE

房丽萍 杨桂朋

(中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

中图分类号 P733.3 文献标识码 A 文章编号 1000-3096(2003)10-0015-03

海洋中的微量金属对海洋生态环境起着极其重要的作用。在 IGBP(LOICZ,JGOFS)等国际性研究计划中,都包括微量金属的分布、迁移、转化、归宿、循环和收支平衡等问题。无机光化学作为影响海洋中微量元素存在形态、迁移变化的重要过程已经受到海洋科学工作者的高度重视,并成为目前国际上研究的热点之一。

锰是海水中一种重要的过渡金属元素,占地壳岩石圈的 0.085%,是仅次于铁和钛的常见的过渡金属^[1]。锰在地壳中是第 11 种含量丰富的元素,也是生物生长必需的微量元素^[2-4],它是生物体进行光合作用的催化剂,对有氧呼吸产生的氧化产物有去毒作用,以及在生成 ATP 方面也起功能性作用,但它只能以可溶性的还原态被生物体吸收^[5]。锰及其有机络合物的电子容易转移,在近紫外区和可见光区有光吸收带,具有显著的光化学活性,通过光化学还原过程可生成生物体能够吸收利用的 Mn(II),故光氧化还原过程对其在海水中存在形态和迁移变化规律以及生物可利用性有显著的影响。因此,研究锰在海洋中的光化学行为具有重要意义。本文着重对锰在海洋中的存在及分布状况、氧化还原行为、特别是锰的光化学反应进行综述。

1 锰在海洋中的存在及分布状况

在海水中锰主要以两种氧化态存在。从热力学考虑,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^[2]。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^[6]。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^[2]。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,例如腐殖酸、抗坏血酸、没食子酸、鞣酸等均可还原 MnO₂至可溶性 Mn(II),它们在光的作用下能极大地促进 MnO₂溶解。

海洋中锰的垂直分布模式不同于其他微量元素。锰的浓度在透光层明显出现最大值,但此时颗粒态锰浓度却呈现最小值。随着深度增加,颗粒态锰浓度也随之增大^[7]。锰在表层水中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⁺的光敏还原。第二个过程的重要性在于将进入海洋表层水的 MnO₂溶解,并阻止溶解态 Mn(II)再氧化为 MnO₂。表层水有大量光通过,有相对丰富的溶解有机物,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少,透光层底部的 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 占绝对优势的现象^[8]。

2 锰在海水中的氧化还原行为

锰氧化物矿物在氧化性水体中是热力学稳定的,其在表层海水的存在形态是细菌活性的结果。在自然界中,细菌的大量繁殖促使有机化合物分解,产生腐殖酸。腐殖酸的广泛分布又为锰的迁移、富集和

* 国家自然科学基金资助项目 40176023 号。

第一作者:房丽萍,出生于 1979 年,硕士研究生,主要从事海洋环境化学方面的研究工作。E-mail:lpfang@mail.ouc.edu.cn

收稿日期:2002-11-19;修回日期:2003-03-27

沉淀提供了有利的条件,并在锰元素成矿过程中发挥了其特有的作用。在腐殖酸存在的条件下,锰的可溶性增强,并以腐殖酸盐以及络合物形式迁移。经研究发现腐殖酸与锰相互作用的一系列过程都是借助于络合物形成机理而实现的。然而,锰的氧化物颗粒在天然水体中可以被带羧基、羰基、酚、乙醇基的有机物还原溶解^[9]。

海水中锰进行动力学氧化循环,其在可溶 Mn(II) 和不溶颗粒 MnO_x(III, IV) 之间的分配取决于氧化和还原反应的相对平衡。有大量证据表明海水中 Mn(II) 的氧化是以微生物为媒介引发的。相反, MnO_x 的还原是由于与有机和无机还原剂如硫酸根离子和腐殖质等反应的结果^[10]。锰的还原可以是直接或间接的由微生物引发,也可以是在近表层海水中发生光化学反应。

研究海水中锰的氧化还原反应的主要困难在于难以把锰的氧化物与其他颗粒形式区别开来。锰的其他存在形态包括存在于矿物晶格内部的锰(不同于锰的氧化物)、吸附在表面或者颗粒基质键合的锰离子以及存在于微生物体内的锰。早期用高浓度的弱酸(例如醋酸)过滤,然后用强酸来溶出区分不同形态的颗粒锰。这一方法尽管在区分锰的氧化物和存在于高熔点矿物(如铝硅矿石)中的锰是有效的,但不能区分氧化物和低熔点颗粒形态的锰(如吸附的 Mn²⁺)。经研究发现,样品暴露在含 0.3 mmol L⁻¹ 的抗坏血酸还原剂中 15 min,在海水 pH 条件下能选择性地溶解锰的氧化物而对其他的颗粒形态的锰几乎没有影响。

3 锰的光化学反应

3.1 光化学反应机理和控制因素

任何溶液光化学过程包括以下 3 个步骤:(1) 显色剂 A 吸收光子后生成激发态 A^{*}; (2) 接着发生一连串平行或连续的过程,使电子能转化为热,放出辐射或产生初级光化学产物;(3) 在某些情况下,这些初级光化学产物是活泼的,因而在体系中进一步发生分子间或分子内的次级反应。

在海水中,锰的氧化物也可以发生光引发的还原性溶解,产物为 Mn(II)。在上层洋面缺乏某些光抑制细菌时动力学上对氧化是稳定的。光照的这两种影响结合在一起,从而在海洋表面产生了溶解态锰的最高值,这与其他大部分过渡金属在表层海水中由于生物移出机制几乎被耗尽的现象不同^[10]。

腐殖质作为有机物的来源在海洋光化学反应中起光敏作用。这些物质结构复杂,主要是非特征性有机聚合物包括海水中大部分的有机物质。目前形成机

制尚不清楚,有人提出这些物质可能来源于陆地或者海洋,尽管其结构不同,但陆地和海洋的腐殖质包含着相似的官能团(双键、醌基、酚基、羟基、羰基、羧基)从而表现出相似的反应活性。这些物质包含具有吸收最大为 600 nm 光的发色基团,这种发色基团能够使它成为可见光范围内最重要的吸光物质。特征性有机物(氨基酸、苯酚、碳水化合物)倾向于只吸收小于 300 nm 光波,这样就不可能参与海洋光化学反应。解释光化学还原反应有两个主要理论——“络合生成”理论和“反应媒介”理论,两理论都认为借助以下机制进行反应:(1) 有机发色团吸收光子;(2) 生成这些物质发色团的电子激发态;(3) 激发态发色团与主要原子团反应,这些原子团具有改变氧化还原反应条件的能力;(4) 随后一系列反应,通过发色团的光吸收使腐殖酸分子(HA)受激发形成激发态 HA + hv → HA^{*};激发态腐殖酸进一步和溶解氧反应形成腐殖酸阳离子和超氧化阴离子, HA^{*} + O₂ → HA + O₂⁻。“络合生成”理论认为光化学还原反应是通过氧化态基质分子和腐殖酸阳离子形成表面过渡络合物来进行的^[5]。电子迁移过程的催化作用可以通过各种机理来实现:(1) 有机官能团与氧化物表面 Mn(III/IV) 中心形成内层络合物,其配体——金属电荷迁移带吸收光子,生成电荷迁移激发态;(2) 有机分子 n → π^{*} 或 π → π^{*} 迁移激发会使分子的给电子能力提高,更容易发生还原反应;(3) 光致价带电子激发到导带,在氧化锰颗粒表面生成电荷载流子(e⁻, h⁺),催化氧化还原反应发生。另一方面,氧化物 MnO_x 的组成和晶格的结构也会影响表面位的络合环境,对配体取代速率及光子的吸收产生一定的影响^[11]。“反应媒介”理论认为氧化态基质分子还原是通过过氧化阴离子 O₂⁻ 本身进行或者是借助 O₂⁻ 歧化作用生成双氧水进行。

目前研究的重点集中在确认反应控制因素。为测定 Mn(IV) 是否发生光敏还原反应, Lucinda 和 Peter^[5] 在存在和不存在腐殖酸条件下进行试验。结果表明:加入腐殖酸的溶液在光照下, Mn(IV) 到 Mn(II) 的还原速率随着光照时间的增加而上升,且在同样的时间内其产率随着加入腐殖酸浓度的增大而增加。在黑暗条件下也能发生还原溶解反应,表明腐殖酸本身是一还原剂,但 Mn(II) 生成的量低于光照条件下的样品,进一步表明腐殖酸的还原能力因为光照而提高。对于不含腐殖酸和低含量 MnO_x 的海水,在实验室不搅拌的烧杯中 Mn(II) 的释放速率为 7.2% (反应 6 h 后测),而相同实验在天然太阳光条件(相当于 20 倍的实验室内的光强)下相同时间内 Mn(II) 释放速率为 17.5%。Lucinda 和 Peter 的试验结果^[5] 还表明:搅拌对 MnO_x 转化为可溶态的 Mn(II) 的速率也有影响。在含 2

mgL⁻¹ HA 的海水中, 在搅拌和不搅拌的烧杯中光化学还原反应都发生, 且 Mn(II) 的产生速率要高于单纯的海水。在有光不搅拌条件下 MnO_x 转化为可溶态的 Mn(II) 的速率为 0.81%, 要高于有光搅拌条件下的 0.71%。提高 HA 的量到 5 mgL⁻¹, 结果 Mn(II) 产生的量进一步提高, 但搅拌在整个的实验期间总起来对还原速率几乎没有影响。HA 的含量提高到 10 mgL⁻¹ 时光化学还原总速率继续提高, 但搅拌的烧杯 MnO_x 的还原速率远远大于不搅拌的烧杯。这与 Waite 早先曾提出搅拌对 MnO_x 的还原没有影响的观点相矛盾。总的来说, 不加腐殖酸的海水中不搅拌的烧杯 MnO_x 还原速率高于搅拌的; 加腐殖酸的海水中搅拌的烧杯中 MnO_x 还原速率高于不搅拌的。反应速率除受光照和光强的影响外, 还取决于有机物质和颗粒态 MnO_x 浓度以及应用的颗粒物的类型。

Waite 等 1988 年曾提出活性中间产物(如过氧化氢)在 MnO_x 的溶解过程中是微不足道的, 因为 MnO_x 的表面被有机物质完全覆盖, 阻止了自由的 MnO_x 和光照产生的过氧化氢反应, 却促进了生成表面过渡络合物的反应; 他们进一步提出在有机物含量少的海洋环境中光还原是通过形成活性中间介质(如 H₂O₂)来进行, 而在高有机物含量的海水中光化学还原反应是通过表面过渡络合物来进行的。而 Sunda 和 Huntsman^[9] 提出相反的说法: 在不加腐殖酸的表层海水中 MnO_x 还原溶解速率大大低于加腐殖酸的, 因此反应机理应取决于应用的实验条件。

根据 Sunda 和 Waite 分别提出的理论, 对于搅拌的变化性影响可解释如下: 低含量有机物海水中, 光还原产生的活性中间产物的浓度和形成 MnO_x 有机物络合物的可能性都很低, 在此条件下有机物分子吸光很低, 光能可在整个反应体系中得到很好的传递, 使得光化学反应能在整个溶液体系中进行。据 Sunda 等 1983 年的结论, 还原反应通过活性中间介质进行, 当体系不搅拌时这些物质和固相的 MnO_x 发生最有效的反应。加入的腐殖酸浓度提高到 10 mgL⁻¹, 结果由于有机物含量增大引起的吸附大大地提高了, 并且光化学反应可得到的光能量随着反应烧杯深度的增大而降低(假定光从烧杯上方照射)。据 Waite 等 1988 年的理论, 在此有机物含量下腐殖酸完全覆盖了 MnO_x 的表面, 光化学还原反应通过形成表面过渡络合物进行。相比较低有机物浓度, 搅拌可获得较高的还原速率, 搅拌过程使 MnO_x 有机物络合物到达烧杯的上部, 使其能最有效地吸收光而被还原。在中等浓度有机物下, 光化学还原反应产生的 Mn(II) 的浓度受这两个反应机理平衡所控制。

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^[7]表明细菌和微生物参与了 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^[12]。

4 结束语

综合上述, 近 20 年来关于海洋中锰的光化学研究已取得了较大进展, 其在海洋中的光化学行为受到了越来越广泛的关注。但这一研究领域仍存在许多问题需要进一步探讨。主要表现在: (1) 光氧化还原过程对海洋中锰的地球化学分布和循环的重要影响已取得共识, 但其对生物的影响程度尚不清楚; (2) 对于锰的光化学反应的机理存在较大争议, 需要进一步的研究并建立一种较完善的光化学模型。

参考文献

- 1 张兆麟. 锰与社会. 化学教育, 1995, 10: 1 - 3, 9
- 2 Ottó Horváth, Katalin S. Photoassisted dissolution of colloidal manganese dioxide in the presence of phenol. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998, 116: 69-73
- 3 William G, Susan A. Diel cycles in microbial manganese oxidation and manganese redox speciation in coastal waters of the Bahama Islands. Limnol Oceanogr, 1990, 35(2): 325-338
- 4 Kenneth H C. Effects of iron, manganese, copper, and zinc enrichments on productivity and biomass in the subarctic Pacific. Limnol Oceanogr, 1991, 36(8): 1851-1864
- 5 Lucinda J, Peter S L. Photochemically induced redox reactions in sea water. I. Cations. Marine Chemistry, 1995, 49: 201-213
- 6 Matsunaga K, Ohyama T, Kuma K, et al. Photoreduction of manganese dioxide in sea water by organic substances under ultraviolet or sunlight. Wat Res, 1995, 29(2): 757-759
- 7 Brent L L, George W, Luther III. Processes controlling the distribution and cycling of manganese in the oxygen minimum zone of the Arabian Sea. Deep Sea Research II, 2000, 47: 1541-1561
- 8 Statham P J, Yeats P A, Landing W M. Manganese in the eastern Atlantic Ocean: processes influencing deep and surface water distributions. Marine Chemistry, 1998, 61: 55-68
- 9 郝瑞霞, 关广岳. 腐殖酸与锰相互作用的实验研究. 中国锰业, 1996, 14(1): 15-19
- 10 William G, Susan A. Photoreduction of manganese oxides in sea water. Marine Chemistry, 1994, 46: 133-152
- 11 郑红, 汤鸿霄. 锰矿砂对取代酚的光氧化作用研究. 环境科学学报, 1999, 19(5): 550-555
- 12 张莉, 杨桂朋. 海洋中铁、锰、铜等过渡金属元素的光化学研究进展. 海洋科学, 2000, 24(10): 33 - 36

(本文编辑: 张培新)