

三价锰的性质、产生及环境意义*

饶丹丹¹ 孙波¹ 乔俊莲¹ 关小红^{1,2**}

(1. 同济大学环境科学与工程学院 上海 200092; 2. 暨南大学环境学院 广州市环境暴露与健康重点实验室 广州 510632)

摘要 锰是一种储量丰富、分布广泛、价态丰富(0 ~ +7)的过渡金属。三价锰(Mn(III))作为一种中间价态锰,易发生单电子转移反应,且易歧化、不易直接检测,导致其在自然界中的存在和作用曾被长期忽略。近期研究显示,络合态Mn(III)在海底孔隙水、沉积物好氧/厌氧交界处等环境中广泛存在并对其中生物化学反应有重要影响;络合态及非络合态Mn(III)在实验室研究中先后被发现参与到快速且有效地降解污染物的过程。本文综述了环境中Mn(III)的存在形态、生成途径,讨论了配体及生物作用对该过程的影响;介绍了实验室中Mn(III)的生成方法;总结了Mn(III)的水解、歧化、氧化还原电位等性质;概述了Mn(III)的环境意义;分析了将Mn(III)应用于水污染控制的可能性;并对该领域未来的发展方向进行了展望。

关键词 三价锰 氧化 生成 谱图 性质 水处理 环境意义

中图分类号: O614. 7⁺11 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2017)09-1142-12

The Properties , Generation and Environmental Significance of Mn(III) *

Dandan Rao¹ , Bo Sun¹ , Junlian Qiao¹ , Xiaohong Guan^{1,2**}

(1. College of Environmental Science and Engineering , Tongji University , Shanghai 200092 , China; 2. Guangzhou Key Laboratory of Environmental Exposure and Health , School of Environment , Jinan University , Guangzhou 510632 , China)

Abstract Manganese , as a transition metal with various valences (0 ~ +7) , is abundant and widely spread. Manganese(III) [Mn(III)] can act as both electron acceptor and electron donor. Soluble Mn(III) has long been overlooked due to the easy disproportionation and difficulty in detection. However , recent studies show that Mn(III) can spread widely in pore water and sediment oxic/anoxic interfaces , playing important roles in biogeochemical redox processes. Further , Mn(III) with/without ligands show promises in oxidation of contaminants. Therefore , this review summarizes: (1) the presence of Mn(III) in aquatic environment and its generation routes , illustrates the involvement of ligands and biological activities; (2) the methods of preparing Mn(III) with/without ligands in lab and quantifying the concentration of Mn(III) ; (3) the hydrolysis constants , disproportionation properties , and redox potentials of Mn(III) ; (4) the environmental significance and possible application of Mn(III) . Finally , the research needs are proposed.

Key words manganese(III) ; oxidation; generation; spectrum; properties; water treatment; environmental significance

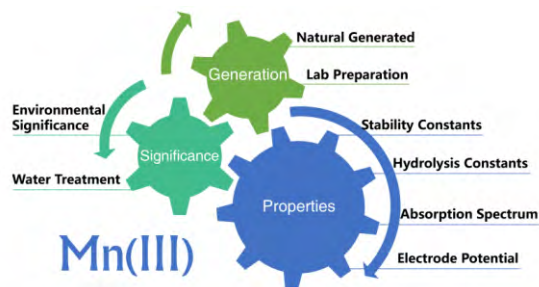
收稿: 2017年4月25日,收修改稿: 2017年5月28日,网络出版: 2017年9月24日

* 国家自然科学基金项目(No. 21522704) 、广州市环境暴露与健康重点实验室开放基金(No. GZKLEEH201602) 及污染控制与资源化研究国家重点实验室基金(No. PCRRK16001) 资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21522704) , Guangzhou Key Laboratory of Environmental Exposure and Health (No. GZKLEEH201602) and the State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Foundation (No. PCRRK16001)

** Corresponding author e-mail: guanxh@tongji.edu.cn

http://www.progchem.ac.cn Progress in Chemistry , 2017 , 29(9) : 1142 ~ 1153



Contents

- 1 Introduction
- 2 Generation of Mn(III)
 - 2.1 Mn(III) generation in nature
 - 2.2 Mn(III) preparation and detection in laboratory
- 3 Some aspects of chemistry of soluble Mn(III)
 - 3.1 Common Mn(III) complexes
 - 3.2 Stability constants of Mn(III) complexes
 - 3.3 Hydrolysis constants of Mn(III)
 - 3.4 Absorption spectra of Mn(III)
 - 3.5 Redox potentials of Mn(III)
- 4 Environmental significance of Mn(III)
- 5 Application of Mn(III) in water treatment
- 6 Conclusion

1 引言

锰在地壳中储量丰富,在过渡元素中仅次于铁和钛^[1],且其价态丰富(0 ~ +7)。三价锰(Mn(III))作为一种中间价态锰,易发生歧化反应生成二氧化锰和二价锰。如图1所示, $zE(\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{3+}) < zE(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})$,表明Mn(III)的歧化反应是自发反应。自然界水体中常见的两种价态的锰为MnO₂(地表水)和Mn²⁺(地下水),而由于MnO₂和Mn²⁺的d²和dx²-y²轨道电子排布的差异,两者进行氧化还原转化的过程很可能会经历中间价态的Mn(III)^[2,3]。早期研究中,考虑到Mn(III)极易歧化不稳定,常认为环境中溶解态锰(能穿透0.2-或0.4-μm滤膜)均为Mn(II),截留的固态锰氧化物为MnO₂^[3,4]。然而,自然水体中常存在Mn(III)的有机或无机配体,其与Mn(III)发生络合可使Mn(III)较稳定存在于水溶液中并能随Mn(II)一起透过滤膜。正是由于分析手段的缺陷及对Mn(III)性质认知的不足,Mn(III)在自然界中的存在及在地球化学反应中的重要作用在很长一段时间内被忽略。

近二十年,研究者们提出了多种间接检测环境样品中Mn(III)含量的方法^[3,5-7]。研究数据表明,Mn(III)可能在多数水环境和沉积物的好氧/厌氧交

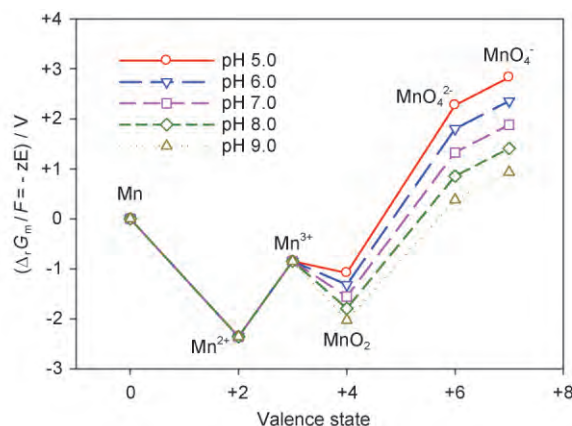
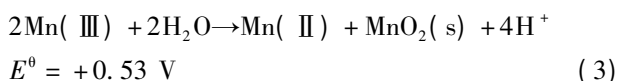
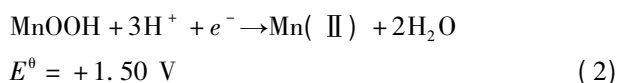
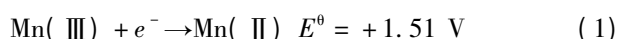


图1 pH为5.0~9.0溶液中锰的ΔrGm/F-氧化态图
Fig. 1 ΔrGm/F of manganese-oxidation forms over the pH range of 5.0 ~ 9.0

界面普遍存在。Trouwborst 等及其他研究人员^[3,5,6]的研究显示,黑海、波罗的海、切萨皮克湾的缺氧层及劳伦琴海槽的沉积物孔隙水等环境中均有Mn(III)的存在,其浓度可达微摩尔/升,其中黑海中的锰都以Mn(III)的形式存在^[3]。Mn(III)既可作为氧化剂又可作为还原剂,具有易发生单电子转移反应的化学特性(式(1)~(3)^[8,9]),对于深海缺氧层及海底沉积物等环境中的氧化还原反应起到了至关重要的作用^[3]。Mn(III)的氧化还原电位与溶解氧相近^[8],不同形态的Mn(III)在海洋和淡水环境中都可作为氧化剂参与反应。



鉴于Mn(III)的重要性及长期以来被忽视的环境意义,本文综述了Mn(III)的产生途径、性质及环境意义,以为后续的相关研究提供参考。

2 Mn(III)的生成

2.1 自然界中Mn(III)的生成方式

自然界中的Mn(III)按存在形态可分为固态和溶解态。固态一般以含Mn(III)的矿石形式存在,如黑锰矿(hausmannite, MnMn₂O₄)^[10]、水锰矿(manganite, MnOOH)^[8,11,12]、水钠锰矿(birnessite, α-MnO₂,由Mn(III)和Mn(IV)构成的混合价态锰氧化物)^[12,13]等。溶解态Mn(III)则以络合态形式分布于土壤环境^[14-17]、海水和淡水水体^[18]中。

自然界中 Mn(III) 的生成途径按 Mn 的价态变化可分为 Mn(II) 氧化和 Mn(IV) 还原两种途径^[18]。此外,生成 Mn(III) 的途径按是否有生物参与又可分为非生物作用和生物作用,其中生物氧化 Mn(II) 的速率远快于表面催化氧化等非生物氧化,被认为是环境中 Mn(IV/III) 最主要的生成途径^[10,19-21]。

2.1.1 非生物作用产生 Mn(III)

在偏碱性有氧的环境中,氧气氧化 Mn(II) 到 Mn(III) 具备热力学上的发生趋势,但该反应在动力学上却进行缓慢^[8,22]。Morgan 系统地考察了在含铵盐、碳酸盐的溶液及海水中氧气氧化 Mn(II) 反应的速率,测得在 pH = 8.03 ~ 9.30 时的反应速率常数为 $8.6 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应随 pH 值升高而显著加快^[23]。近中性条件下,单独氧气氧化 Mn(II) 的反应速率非常缓慢。除了生物作用能够催化加速该反应外,非生物作用可以通过矿物表面催化^[11,24-28] 或高亲合力配体的影响^[29-31] 对反应有明显的促进作用。

(1) 金属氧化物表面催化

铁锰氧化物表面被认为是环境中许多金属元素(铁、锰、钴、镍、铜、锌等)产生和富集的重要场所,具有重要的环境意义^[27,32]。研究表明,铁锰矿物能通过表面催化作用加速氧气氧化 Mn(II) 生成含 Mn(III,IV) 的氧化物或氢氧化物包裹在矿物表面^[26,27,31]。反应过程中,溶液中的 Mn(II) 离子首先被吸附到矿物表面(图 2,过程①),同时 Mn(H₂O)₆²⁺ 中的一个或多个水分子配位体被取代,加速了氧气到中心原子 Mn(II) 离子的电子转移速率从而促进 Mn(II) 被氧化为 Mn(III,IV) (主要是 β-MnOOH) 沉积在矿物表面(图 2,过程②),Mn(III) 不稳定可能会歧化为 Mn(II) 和 MnO₂ (图 2,过程③)。在这个固液非均相催化氧化反应中,矿物表面的几何结构对反应初始阶段的氧化速率起着主要影响作用^[11]。最初的氧化反应引发后,所生成的位点随后变为后续吸附氧化的活性点位(reactive sites)使水中的 Mn(II) 离子经表面催化作用不断转化为固态的含 Mn(III,IV) 氧化物包裹到固态矿物表面。在该过程中,溶液里存在的溶解性有机物会通过络合还原态锰减缓反应的速率^[31]。

目前已知的 Mn(III)、Mn(IV)、Mn(III,IV) 的氧化物或氢氧化物矿物达 30 多种^[10],这类固态锰氧化物在自然界的土壤、水环境中分布广泛^[32,33]。在一定溶液条件下,含 Mn(III) 的氧化物或氢氧化物

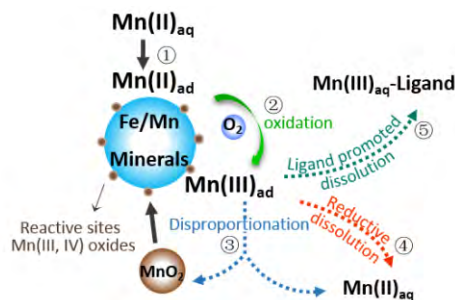


图 2 氧化物催化氧化 Mn(II) 的机理。过程①~⑤详细描述见正文

Fig. 2 Proposed mechanisms of oxide catalyzed oxidation of Mn(II). Detailed information for processes ①~⑤ refer to the text

物的矿物质会溶解释放 Mn(III) 至水溶液中。该溶解过程和溶解产物受多重因素影响,包括溶液中是否有络合剂存在^[30,34]、络合剂的结构、矿物本身的性质及溶液 pH 等。当通过氧化还原反应溶解时,生成的溶解态锰主要为 Mn(II) (图 2,过程④),而当溶液中存在人工或天然络合剂(如焦磷酸盐、柠檬酸)时,从固态 Mn(III,IV) 氧化物释放到溶液中的锰主要是 Mn(III) 络合物(图 2,过程⑤)^[35-37]。

除了天然存在的铁锰矿石,Mn(II) 被氧化后原位生成的锰氧化物对反应也有催化作用。Morgan^[38] 研究表明,在 pH = 9.0 ~ 10.0 的范围内,氧气氧化 Mn(II) 的反应同时具有自催化性和异相催化性。在恒定的 pH 和氧气分压下,反应初始阶段的速率可用式(4)拟合。式中, MnO_x (1 ≤ x ≤ 2) 代表氧化反应生成的锰氧化物产物, k₀ 表示一级反应速率常数, k₁ 表示非均相反应速率常数。

$$-\frac{d(\text{Mn}^{2+})}{dt} = k_0(\text{Mn}^{2+}) + k_1(\text{Mn}^{2+})(\text{MnO}_x) \quad (4)$$

(2) 配位体的影响

由于人类和自然界动植物的活动,水环境中存在许多具有络合能力的物质^[39,40]。一些络合能力较强的配位体,易与金属离子发生络合反应进而影响金属元素的存在形式及其生物可利用性^[41,42]。

研究表明,对于氧气氧化 Mn(II),溶液中存在的焦磷酸盐和高浓度的碳酸根、碳酸氢根会降低反应速率,过量的硫酸盐则对氧化速率没有明显影响^[23,38]。这是因为溶解性的无机或有机物络合 Mn(II) 离子后不利于其被氧气氧化。亦有研究发现,部分络合物能对 Mn(II) 的氧化起促进作用。铁载体是一类螯合剂,其中包含的去铁敏 B(三羟羟胺去铁敏, trihydroxamate desferrioxamine B, DFOB) 属

表 1 一些 Mn(II) /Mn(III) 络合物的稳定常数

Table 1 Stability constants for Mn(II) /Mn(III) complexes at certain experimental conditions

Reaction	Log K_{eq}^a	Cond.	ref
$Mn^{2+} + HPO_4^{2-} = MnHPO_4$	2.7	25°C	29
$Mn^{2+} + CO_3^{2-} = MnCO_3(aq)$	4.4	25°C	31 ^a
$Mn^{2+} + 2 CO_3^{2-} = Mn(CO_3)_2^{2-}$	5.7	25°C	31
$Mn^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ = MnHCO_3^+$	11.6	25°C	31
$Mn^{2+} + SO_4^{2-} = MnSO_4(aq)$	2.3	25°C	31
$Mn^{2+} + HDFOB^{2-} \rightarrow Mn(II)DFOB^0$	7.7	$I=0 M$	30
$Mn(III) + HDFOB^{2-} \leftrightarrow MnHDFOB^+$	29.9	$I=0 M$	30

a. $MnCO_3$ and $Mn(CO_3)_2^{2-}$ constants from linear free energy relationship with oxalate complexes

于一种医药常用物质^[43],DFOB 与 Mn(II) 的络合稳定常数大于碳酸根、焦磷酸根等与 Mn(II) 的络合稳定常数(见表 1)。但在 pH > 7.5 的条件下,氧气却很容易氧化 Mn(II)-DFOB 化合物生成 Mn(III)-DFOB^[30,43]。DFOB 配体促进氧气氧化 Mn(II) 的机理一般认为是 DFOB 配体能为 Mn(II) 中心原子提供负电荷,从而降低氧化 Mn(II) 反应的活化能,使氧气更容易与 Mn(II) 间进行电子转移^[43,44]。另一方面,由于 DFOB 配体更容易与高价态锰离子发生络合作用,Mn(III)-DFOB 的络合稳定常数大于 Mn(II)-DFOB 的络合稳定常数约 22 个数量级(表 1),大大降低了原水合态 Mn(III)/Mn(II) 之间的表观氧化还原电位,Mn(II)-DFOB 被氧化为 Mn(III)HDFOB⁺ 的反应在热力学上更容易发生^[43]。

去铁粪生素(desferricoprogen)、醋羟氨酸(acetohydroxamic)、2,5-二酰异羟肟酸(2,5-dihydroxamic acid) 和 3,4-二酰异羟肟酸(3,4-dihydroxamic acid) 等异羟肟酸类物质在 pH = 7.0 ~ 11.3 的范围内均能络合 Mn(II) 并促进其被完全氧化生成相应的 Mn(III) 配位化合物^[43],柠檬酸也有类似的作用,但只有部分 Mn(II) 和柠檬酸的络合

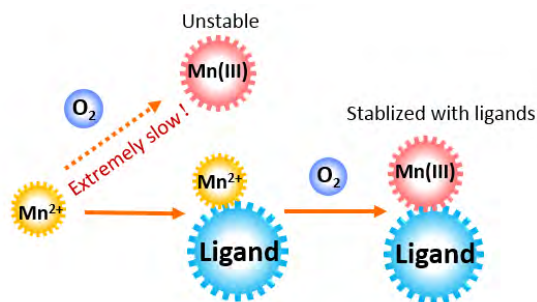


图 3 均相溶液中 Mn(II) 氧化的机理

Fig. 3 Proposed mechanisms of homogenous solution oxidation of Mn(II)

物可转化为 Mn(III)^[29]。这些配体,一方面会促进 Mn(III) 的生成,另一方面能迅速稳定产物 Mn(III) 使其免于歧化^[30],对于 Mn(III) 在自然界中的生成和存在有着重要的意义。配位体影响 Mn(II) 氧化的机理见图 3。

2.1.2 生物作用

1913 年,Beijerinck^[45] 首次报道了自然界中微生物氧化 Mn(II) 的现象。之后许多研究发现,多种细菌和真菌都具有氧化 Mn(II) 的能力,在多处自然水体中检测到微生物活动可产生平均价态 3.2 ~ 3.9 的锰氧化物^[10,46,47]。生物氧化 Mn(II) 的速率远快于非生物氧化,在 pH = 8.0 左右,生物氧化 Mn(II) 的半衰期约为 10 h,金属氧化物催化氧化的半衰期为 30 d,均相溶液反应的半衰期为 400 d^[23]。生物氧化被认为是驱动锰的生物地球化学循环中氧化阶段的重要组成部分,并起到了控制海水中溶解态 Mn(II) 浓度的重要作用^[3,20,23,46,48-57]。

生物氧化 Mn(II) 的方式可概括为直接和间接两种。间接途径通过改变水环境的 pH^[58]、氧化还原电位或产生新陈代谢产物(如产生铁载体络合 Mn(II) 使其更容易被空气氧化成 Mn(III)^[59]) 促进 Mn(II) 的化学氧化^[60];直接途径氧化 Mn(II) 主要是单电子两步转移过程经过 Mn(III) 生成 MnO₂,但也有研究认为 Mn(II) 可通过双电子转移直接生成 MnO₂^[10]。一般认为生物氧化 Mn(II) 的过程与微生物表达类似多铜氧化酶的催化物质有关^[61-65],由于多铜氧化酶是一种单电子转移催化氧化基质的酶,当多铜氧化酶催化生物氧化 Mn(II) 时,认为该过程分两步进行,即 Mn(II) 先氧化至 Mn(III),之后 Mn(III) 通过歧化或氧化反应转化为 Mn(IV)。2005 年 Webb 用焦磷酸盐捕获到芽孢杆菌氧化 Mn(II) 到 Mn(IV) 反应过程中的 Mn(III) 中间体^[65]。生物催化 Mn(II) 氧化的机理见图 4。

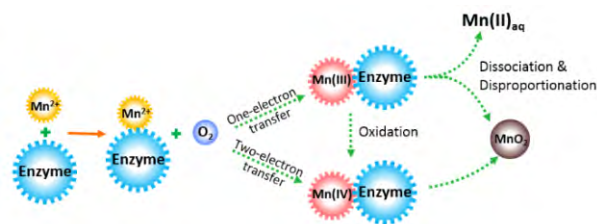


图 4 生物催化 Mn(II) 氧化机理

Fig. 4 Proposed mechanisms of bacterial oxidation of Mn(II)

2.2 实验室中 Mn(III) 的制备和分析方法

制备适于研究用的 Mn(III) 溶液对于考察 Mn

(III) 离子及其化合物的性质非常重要。即使在浓酸和高 Mn^{2+} 的条件下, $Mn(III)$ 溶液在短时间静置后仍易生成 MnO_2 而变浑浊。降低溶液中的 H^+ 和 Mn^{2+} 浓度, 升高温度或提高 $Mn(III)$ 浓度都会加速溶液变浑浊的速度, 因此在制备 $Mn(III)$ 溶液时一般需用现配^[18, 66]。以下是一些实验室研究中常用的产生 $Mn(III)$ 的方法。

2.2.1 实验室中的制备方法

(1) 溶解固态三价醋酸锰制备 $Mn(III)$ 溶液

实验室可溶解三价醋酸锰到含有过量络合剂或强酸性的溶液中制备待研究的络合态 $Mn(III)$ 储备液。无水三价醋酸锰较稳定, 但遇水易歧化。由式(3)可见, 高浓度的 H^+ 和 Mn^{2+} 会抑制歧化而利于 $Mn(III)$ 的稳定^[67, 68]。

(2) 电解 $Mn(II)$ 溶液制备 $Mn(III)$ 溶液^[70]

将 $Ca(ClO_4)_2$ 溶液与 $MnSO_4$ 溶液按一定比例反应, 过滤产生的 $CaSO_4$ 沉淀后得到 $Mn(ClO_4)_2$ 溶液, 加入 1~6 M 高氯酸后采用铂电极电解, 此方法制得的非络合态 $Mn(III)$ 溶液浓度可达 10^{-3} M。制备时溶液中需加入过量的 Mn^{2+} 以稳定 $Mn(III)$, 且配置后需立即使用。电解前和电解过程中, 溶液始终保持磁力搅拌或纯氮气曝气搅拌。 $Mn(III)$ 产物浓度校正时, 取一定量的电解后溶液加入到标准的 $Fe(II)$ 溶液中进行反应(式(5)), 用分光光度法测产生 $Fe(III)$ 的量($\epsilon_{260\text{nm}} = 2.88 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 可推算所得溶液中 $Mn(III)$ 的浓度^[69, 70]。

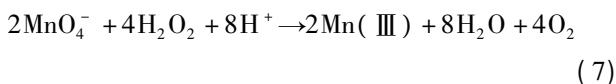
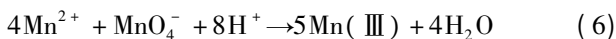


(3) 络合剂诱导氧化 $Mn(II)$ 制备 $Mn(III)$

2.1.2 节中提到, $pH > 7.0$ 时, 氧气可氧化 $Mn(II)$ 与异羟肟酸类物质的络合物。该反应中 $Mn(III)$ 的产量和反应物间存在明显的化学计量关系^[29]。据此可在实验室中制备一定浓度的 $Mn(III)$ 异羟肟酸络合物溶液。需要指出的是, 当 EDTA 为配体时, 虽然 $Mn(III)$ -EDTA 的稳定常数($\text{Log}K = 24.8$)要大于 $Mn(II)$ -EDTA 的稳定常数($\text{Log}K = 13.89$), 但过量的 EDTA 却会抑制 $Mn(II)$ 的空气氧化反应, 且 $Mn(III)$ -EDTA 配位化合物本身也不稳定, 容易歧化和发生分子内氧化分解^[43]。因而此法不适用于制备此类 $Mn(III)$ 络合物。综上所述, $Mn(III)$ 和 $Mn(II)$ 各自与配体络合的稳定常数、配体的齿合度、溶液 pH 、 $Mn(III)$ -L 的结构都可能是影响氧气氧化 $Mn(II)$ 反应的重要因素。

(4) 还原 $Mn(VII)$ 制备 $Mn(III)$

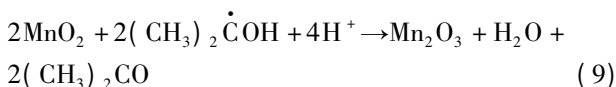
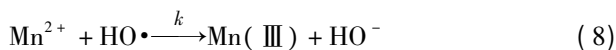
$Mn(II)$ 或 H_2O_2 等还原剂能够与高锰酸钾在一定比例下反应产生 $Mn(III)$ (式(6), (7))^[18, 66], 并可在合适的溶液条件下使产生的 $Mn(III)$ 稳定存在, 如加入络合剂、调酸、加入 $Mn(II)$ 等。但此法制备的 $Mn(III)$ 溶液常不可避免地存在 MnO_2 胶体杂质^[71]。



Sun 等^[72] 用 50 μM 的高锰酸钾与 250 μM 的 HSO_3^- 反应, 该过程中能产生浓度达微摩尔/升的 $Mn(III)$ 并可实现对污染物的超快速降解。而随着反应的初始 pH 值从 6.5 升高到 9.0, 该体系降解污染物的效率降低, 表明当初始 $pH > 7.0$, $Mn(III)$ 的利用率降低, 可能是 $Mn(III)$ 在高 pH 下更易歧化的原因。

(5) 辐射化学产生 $Mn(III)$

由于 $Mn(III)$ 极易歧化, 难以用传统方法研究非络合态 $Mn(III)$ 在近中性 pH 条件下的性质。脉冲辐解和闪光光解是十九世纪五六十年代出现的一种实验技术。利用辐射化学原理来研究快速反应动力学, 为产生和观察瞬态粒子、测定快速反应动力学和研究反应微观机理提供了非常有力的手段。脉冲辐解中利用高能脉冲辐射使溶液中产生具有氧化或还原活性的高能粒子, 这些高能粒子一般进行单电子转移反应, 其中的氧化性粒子能将 $Mn(II)$ 氧化为 $Mn(III)$ 。羟基自由基($HO\cdot$) 氧化 $Mn(II)$ 的反应见式(8), 反应速率常数 $k \approx 3.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[73]。还有学者利用辐射体系产生还原性自由基($(CH_3)_2\dot{C}O$) 与透明的 MnO_2 溶胶进行反应产生 $Mn(III)$ (式(9))^[73]。利用脉冲辐解或闪光光解技术可以得到近中性条件下 $Mn(III)$ 离子(仅与氢氧根或水分子络合的形态)的瞬态吸收光谱等方面信息^[73~75], 谱图详见本文的 3.5 部分。



2.2.2 定量分析 $Mn(III)$ 的方法

以下是实验室研究中常用的一些定量分析 $Mn(III)$ 的方法:

1. 分光光度法: $Mn(III)$ 离子及其配位化合物在 400~600 nm 范围内有特征吸收峰, 但摩尔吸收系数较小, 为保证分析精度一般用于毫摩尔级的浓度

较高的 Mn(III) 络合物的定量分析^[76]。200 ~ 300 nm处 Mn(III) 的摩尔吸收值很高,如 Mn(III) - PP 络合物在 258 nm 处的摩尔吸光系数为 $6750 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,常用于 Mn(III) 定性及定量的分析^[65],但 200 ~ 300 nm 波段易受其他物质干扰^[67, 76]。表 2 给出了一些常见的 Mn(III) 络合物的特征吸收峰位置及相应的摩尔吸光系数。

表 2 部分 Mn(III) 络合物的特征吸收峰

Table 2 The characteristic absorption peak of some Mn(III) complexes

Complex	pH	Wavelength	MAC [*]	ref
		nm	$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	
Mn(III) -CyDTA	2.0 ~ 7.0	510	345	76
Mn(III) -CyDTA	9.0 ~ 11.0	448	329	76
Mn(III) -HEDTA	1.3 ~ 3.5	475	312	76
Mn(III) -HEDTA	4.0 ~ 7.0	467	337	76
Mn(III) -HEDTA	7.5 ~ 9.5	449	337	76
Mn(III) -DFOB	6.5 ~ 9.0	310	ca. 2000	1
Mn(III) -PP	8.0	258	6750	65
Mn(III) -PP	8.0	480	65	65
Mn(III) -malonate	9.0	266	11 500	67
Mn(III) -lactate	4.5	240	7800	77
Mn(III) -malonate	4.5	270	8000	78

MAC^{*} stands for molar absorption coefficient.

2. 碘量滴定法^[76]: 把待测的 Mn(III) 溶液加入到过量的酸性碘化钾溶液中,多余的碘化钾用标准的硫代硫酸盐滴至终点从而获得 Mn(III) 的浓度。此法适用于溶液 pH 值为 2.0 ~ 9.0,电解质浓度过高会使灵敏度降低甚至失效。

3. 伏安分析法^[79]: 依据 Mn(III) 化合物的氧化性,通过伏安法测定 Mn(III) 还原为 Mn(II) 反应的电子转移量,是一种常用的定量分析 Mn(III) 浓度的方法。该方法可用于毫摩尔浓度量级的 Mn(III) 络合物的测量,并常用一些标准的 Mn(III) 络合物作为内参比加入到溶液中。

4. 毛细管电泳法 (capillary electrophoresis, CE)^[34]: 利用电解液中过量的焦磷酸盐,在电迁移过程中完全络合样品中的 Mn(III),最后用二级阵列管紫外-可见光检测器检测,在 258 nm 处形成易识别的特征吸收峰。此法中 Mn(III) 的检出限为 $1.5 \mu\text{M}$ 。

5. 氧化 Fe(II)^[70]: 此法常用于测定非络合态强酸性溶液中的 Mn(III) 浓度。取少量待测溶液加入到过量的 Fe(II) 溶液中,并使溶液中高氯酸浓度大于 1 M。Mn(III) 可氧化 Fe(II) 为 Fe(III) (式 (5)),在 260 nm 处测量产生的 Fe(III) 的浓度

($\epsilon_{260 \text{ nm}} = 2.88 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),可得到原溶液 Mn(III) 的浓度。

3 溶解态 Mn(III) 的性质

由于 Mn(III) 的不稳定,关于 Mn(III) 性质的研究大多在强酸、高 Mn(II) 离子浓度、低 Mn(III) 浓度或加入络合剂等条件下进行^[18, 66]。

3.1 常见的 Mn(III) 配位化合物

自然界中溶解态 Mn(III) 一般以络合物的形式存在,因此研究 Mn(III) 络合物的性质对于阐明 Mn(III) 在自然界中的作用有重要意义。

微生物体内进行 ATP 和 ADP 的水解转换会释放磷酸根到环境中。经过一系列转化后,土壤中能检测到多磷酸根。土壤中的焦磷酸盐是环境中最早发现的能络合 Mn(III) 的物质^[14]。焦磷酸盐在 pH = 8.0 时主要以 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 和 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 形式存在^[1]。焦磷酸盐为非氧化还原性的二齿配位无机配体,以两个 P 原子上的羟基官能团为双配位基与 Mn(III) 进行络合^[29]。

铁载体是微生物或植物合成并分泌的一类能螯合铁进而协助摄取铁元素的低分子量化合物,在环境中分布广泛。其种类包括羟肟酸盐型 (hydroxamates)、儿茶酚盐型 (phenolatescatecholates) 和羧酸盐型 (carboxylates) 等^[80]。铁载体的络合基团和骨架结构具有多样性,迄今为止发现的铁载体有 500 多种^[81]。目前已测得与 Mn(III) 的络合稳定常数的铁载体有三羟肟酸去铁敏 (trihydroxamate desferrioxamine B, DFOB)、粪生素 (coprogen, H_3DFC)、三儿茶酚型铁载体 (triscatecholate protochelin)、淡绿色荧光素铁载体 (pyoverdine-type, $\text{PVD}_{\text{CB-1}}$) 等^[30, 43, 81, 82]。

此外丙二酸盐、酒石酸盐、双三氨基甲烷缓冲液、草酸、吡啶、邻苯二酚、乙二胺四乙酸 (EDTA)、环己烷二胺四乙酸 (CyDTA)、草酸、柠檬酸、三羟乙基氨、8-羟基喹啉等都是常见的 Mn(III) 的络合剂^[67]。表 3 总结了常见 Mn(III) 络合物的稳定常数。

3.2 Mn(III) 配位化合物的稳定性

络合物的稳定性不止与络合常数有关,还与配体的性质有关。例如, Mn(III) -EDTA 配位化合物的稳定常数大于 Mn(III) -PP 的稳定常数 (见表 3),但在 pH = 7.0 ~ 9.0、配位体与 Mn(III) 的摩尔比为 50 的溶液条件下, Mn(III) -EDTA 的一级分解速率常数为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,远大于相同溶液条件下 Mn(III) -

PP 的一级分解速率常数 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ^[29], 其原因在于 Mn(III) -EDTA 易发生分子内氧化分解。

表 3 部分三价锰络合物的稳定常数

Table 3 Stability constants of some Mn(III) complexes

Ligands	logK (Stability constants)	Conditions	ref
Mn(III) -HPVD _{MnBI}	47.5	I = 0 M, infinite dilution reference state	82
Mn(III) -HDFOB ⁺	29.9 ± 0.5	I = 0 M	30
Mn(III) -HDFOB ⁺	28.6 ± 0.5	I = 0.1 M	30
Mn(III) -rhizoferrin	29.8 ± 0.3		82
Mn(III) -coprogen (atri hydroxamate)	28.2 ± 0.3	pH = ~9.5	43
Mn(III) -protochelin	41.6 ± 0.3	μ = 0.1 M (NaCl)	81
Mn(III) -CyDTA	28.9	25°C, μ = 0.20 M	76
Mn(III) -EDTA	24.8		29, 76
Mn(III) -HEDTA	22.7		76
Mn(III) -CDTA	28.9	NIST database, critical constants	83
Mn(III) -DTPA	31.1		83
Mn(III) -H ₂ PO ₄ ⁻	3.2		83
Mn(III) -HPO ₄ ²⁻	9.6		83
Mn(III) -HP ₂ O ₇ ³⁻	11.7		83
Mn(III) -OH ⁻	14.5		83
Mn(III) -oxalate	9.98		83

配位体的络合作用可不同程度地抑制 Mn(III) 的歧化, 同时也会不同程度地降低 Mn(III) 的氧化能力。配位体与 Mn(III) 的络合能力、络合物结构、配体的种类及溶液条件等均会影响所形成的 Mn(III) 络合物发生氧化或歧化反应导致的配合物分解。络合物的氧化分解有外层电子转移和内层电子转移两种方式。

内层电子转移是指 Mn(III) 和配位体之间分子内的电子转移。这种情况常在配位体以羧基与 Mn(III) 成键的络合物中出现, 如 DFOB、丙二酸盐 (H₂C-[COO]₂²⁻), 草酸 ((COOH)₂) 等与 Mn(III) 形成的络合物。中心离子 Mn(III) 易在偏酸性条件下氧化配位体生成 Mn(II) 和相应的还原性物质, 导致络合物发生氧化分解^[67, 82]。

Mn(III) 络合物与溶液中的络合剂或其他还原性物质, 发生分子间电子转移导致络合物的分解, 这个过程称为外层电子转移。如在 Mn(III) -EDTA 溶液中, Mn(III) -EDTA 会被溶液中过量的 EDTA⁴⁻ 和 HEDTA³⁻ 还原分解^[29], 随着 EDTA 浓度的增大, Mn(III) -EDTA 分解速率加快。在 Mn(III) -DFOB 溶液中加入 EDTA 也会还原分解 Mn(III) -DFOB。当 Mn(III) 络合物溶液中存在硫化物^[76]、亚铁离子^[69, 70]

等还原剂时, 它们能快速还原 Mn(III) 络合物。

当络合剂分子内不含非饱和键, 或与 Mn(III) 配位的官能团中不含羧基时, 其络合 Mn(III) 形成的配位化合物较为稳定。如 Mn(III) 和双三羟甲基氨基形成的络合物 (Mn(III) bis-tris), 在 pH 值为 5.0 ~ 9.0 的范围内, 该化合物非常稳定, 伏安法检测其浓度数天内恒定不变^[67]; 焦磷酸盐 (PP) 为非氧化还原活性物质, 其与 Mn(III) 形成的配位化合物在 pH = 7.0 ~ 9.0, PP/Mn(III) 摩尔比 ≥ 25 的溶液条件下半衰期可达 25 ~ 530 d^[29]。

配位化合物的稳定性受 pH 影响。在偏酸性的溶液中, 发生氧化还原反应一般是造成络合物不稳定分解的主要原因, 而随 pH 值升高, pH ≥ 6.0 时发生歧化反应和还原反应都易导致 Mn(III) 络合物的不稳定分解, 歧化反应甚至会为主要原因。例如, 在 pH < 7.0 时, Mn(III) -DFOB 易发生内部电子转移反应而分解; pH = 7.0 ~ 11.3 时该配位化合物较稳定; pH > 11.3 时该络合物则易歧化产生 Mn(II) 和 MnO₂^[82]。

溶液 pH 除了影响 Mn(III) 发生歧化反应的趋势外, 还可能导致配位化合物构型发生变化从而影响其稳定性。在 pH 值较高时, Mn(III) 配位化合物一般以 MnL₃ (L 表示二配位的配位体) 的形式存在, 而 pH 较低时, 水分子可能会取代成为配位体, 形成 MnL₂(H₂O)₂ 的形式。当以 H₂O 作为单配位基时, Mn(III) 的八面体高自旋的结构不稳定, Mn(III) 中心离子与配体间容易进行电子交换, 即发生内部电子转移反应, 进而导致 Mn(III) 配位化合物的不稳定分解^[67]。

3.3 Mn(III) 的水解常数

金属离子在溶液中常以水合态或水解态存在。类比元素周期表中同周期的过渡金属元素, 目前普遍认为 Mn(III) 也是一种六配位的物质, 水合态为 Mn(III) · 6H₂O^[84]。Mn(III) 的水合速率极快, 应大于 $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 即扩散控制的反应速率^[85]。Mn(III) 也极易水解, 目前计算出的正三价过渡金属元素的水解常数中, Mn(III) 的一级水解常数是其他元素的 100 ~ 1000 倍^[84] (水解方程见式 (10))。即使在强酸性溶液 (2.0 ~ 6.0 M HClO₄) 中, Mn(III) 仍有部分水解^[18, 69, 84]。建立不同型体 Mn(III) 的含量随酸度变化的模型, 通过模拟吸光度随酸度变化的关系曲线, 可获得 Mn(III) 的一级水解常数。在不同条件下测得的 Mn(III) 的一级水解常数 K 总结见表 4, 可见 pK_{a1} ≈ 0。Henglein 等^[86] 通过测不同

pH 下脉冲辐解 Mn(II) 产生的 Mn(III) 产物溶液中 H⁺ 浓度的不同,首次推算出 Mn(III) 的二级水解常数 $pK_{a2} = 5.0 \pm 0.1$ 。Mn(III) 三级水解常数目前仍未有报道,关于 Mn(III) 最终进行几级水解目前仍未有定论。

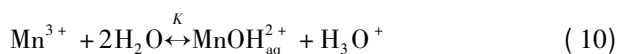


表 4 不同条件下 Mn(III) 的水解常数

Table 4 Hydrolysis constants of Mn(III) under different conditions

K	Ionic Strength	Temperature(°C)	ref
1.02 ± 0.14	2.0	25.0	88
ca. 2.5	3.0	25.0	87
ca. 1.7	4.0	7.6	71
ca. 1.1	4.0	20.0	71
0.93 ± 0.03	4.0	25.0	89
0.88 ± 0.04	4.0	25.0	84
ca. 1.5	5.0	25.0	75
1	5.6	25.0	90

3.4 Mn(III) 的紫外可见光吸收谱图

传统的研究方法中为了保持 Mn(III) 溶液的稳定性,通常在高浓度的高氯酸根、高浓度氢离子及高浓度的 Mn(II) 离子的溶液中测定 Mn(III) 吸光谱图。其中,由于 Mn(II) 无自旋,虽然其 3d 结构中的电子跃迁有多种变换,但强度都很弱,导致溶液中即使存在高浓度的 Mn(II),其吸收也很弱,影响可忽略,这使得测定 Mn(III) 的谱图变得相对简单^[87]。研究结果显示,溶液中高氯酸根对反应动力学没有影响。比较 Mn(III) 在过量硝酸根溶液中的吸光图谱和在过量高氯酸根溶液中的谱图,溶液酸度相当时, Mn(III) 的吸光光谱在可见光区域几乎重合^[66],由此推测高氯酸根对 Mn(III) 谱图的影响可以忽略,而溶液中的氢离子会影响 Mn(III) 的水解进而导致吸收谱图的变化。

Diebler 等^[69](1964 年)在高浓度的高氯酸溶液中电解氧化 Mn(II) 产生 Mn(III),测定在不同酸度下不同水解程度的 Mn(III) 的吸光谱图,进而推算得到水合态三价锰($\text{Mn}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和一级水解态三价锰($\text{Mn}^{3+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$) 各自的吸收谱图,前者的摩尔吸光系数约为后者的一半。图 5 给出了电解含有 4.0 M 和 6.0 M 高氯酸的 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液所得到的 Mn(III) 的谱图^[18, 69],得到 Mn(III) 在 480 nm 左右有特征吸收,摩尔吸光系数约为 $100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Davies 等^[70](1967 年)用脉冲辐解法,短时脉冲辐照含有 Mn(II) 的 N_2O 饱和近中性溶液(pH = 6.7),溶液中产生的羟基自由基会和过量的 Mn

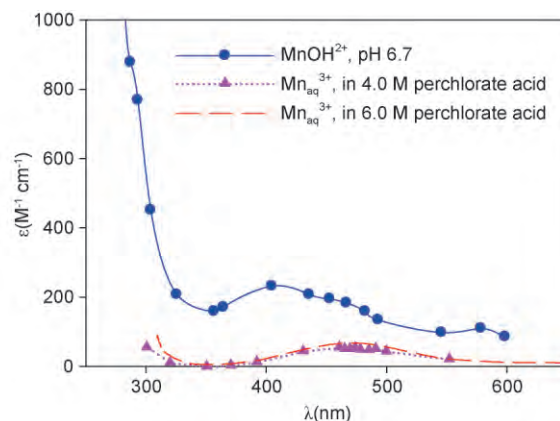


图 5 Mn(III) 在不同溶液条件下的吸光谱图。●, Mn(III) (一级水解态 MnOH^{2+}), 50 mM $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 曝满气体 N_2O 加 NaOH 调 pH 值至 6.7, 用 $0.5 \mu\text{s}$ 脉冲照射后所得谱图^[70]。▲, $\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}$, 在 4.0 M 高氯酸溶液中的紫外吸收谱图^[66]; —, $\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}$, 在 6.0 M 高氯酸溶液中的紫外吸收谱图^[69]

Fig. 5 The spectrum of Mn(III) in different solution conditions. Reaction conditions: ●, Mn(III) (as MnOH^{2+}) obtained in saturated N_2O solutions of 50 mM $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$. The pH was 6.7, adjusted by the addition of NaOH before the $0.5 \mu\text{s}$ pulse^[70]; ▲, $\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}$, in 4.0 M perchlorate acid^[66]; —, $\text{Mn}_{\text{aq}}^{3+}$, in 6.0 M perchlorate acid^[69]

(II) 离子反应原位生成非络合态 Mn(III) (式 (8)), 扫谱得到 Mn(III) 的瞬时吸收谱图(图 5)^[18, 69]。

由图 5 可见, Mn(III) 在不同浓度高氯酸溶液中的特征峰型基本一致, 摩尔吸收系数可能由于 Mn(III) 水解程度不同而略有差别。脉冲辐解体系中测得的 Mn(III) 在近中性溶液条件下的谱图, 相比于在高氯酸溶液中, 前者的特征吸收峰明显向低波长处偏移, 且摩尔吸收系数也远大于后者。这可能是由于 Mn(III) 在近中性条件下十分容易发生水解, 而水解态 Mn(III) 的摩尔吸收系数更大导致的。

Mn(III) 络合物随着溶液 pH 的改变可能会发生质子化或去质子化的反应从而其特征吸收峰发生偏移(图 6)^[76, 91], Yoshino 等在研究 Mn(III) 与 EDTA、CyDTA(环己烷二胺四乙酸)的配位化合物溶液时发现了这种现象。当用氢氧化钠滴定 Mn(III)-EDTA 溶液, 在 pH 值从 3.0 增加到 9.0 的过程中, Mn(III)-EDTA 的溶液颜色从红色(质子态)转化为黄色(去质子态), 这主要是由于发生了 MnHEDTA^0 到 MnEDTA^- 的转化, 该过程测得 Mn

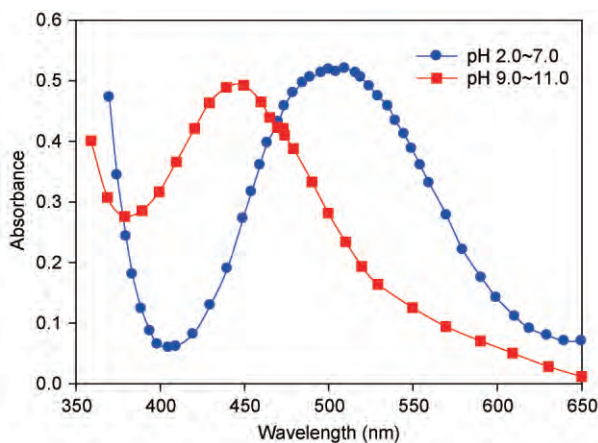


图6 不同pH条件下Mn(III)-CyDTA的紫外吸光谱图。
[Mn(III)CyDTA] = 1.51×10^{-3} M^[76]

Fig. 6 Absorption spectra of Mn(III)-CyDTA species at different pH. [Mn(III)CyDTA] = 1.51×10^{-3} M^[76]

(III)-EDTA络合物的pKa约为5.3^[29,76]。

3.5 氧化还原电位

Mn(III)在水溶液中的氧化还原电势、动力学特性等不仅与锰的价态和配位体有关,还与配位化合物所带电荷及溶剂性质有关^[92,93]。表5总结了Mn(III)在不同溶液条件下的电极电位,结果表明强酸性和中性条件下Mn(III)/Mn(II)氧化还原电对的标准电极电位介于0.78~1.56 V之间。

表5 不同条件下Mn(III)/Mn(II)的电极电位^[93]

Table 5 Reduction potentials for the Mn(III)/Mn(II) couple in different media^[93]

Medium ^a	$-E^0$ (volts), V vs NHE	ref
3 M HClO ₄	+1.56	3
1 M HClO ₄	+1.51	65, 18
7.5 M H ₂ SO ₄	+1.49	8
0.4 M H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ , pH = 7.1	+1.01	16
0.1 M EDTA, pH = 5.5	+0.82	18
0.1 M CyDTA, pH = 5.5	+0.81	18
0.1 M HEDTA, pH = 5.5	+0.78	18
0.1 M TEA, 0.01 M NaOH	-0.48	94

a. EDTA: ethylene diamine tetraacetic acid; CyDTA: trans-1, 2-diaminocyclohexane tetraacetic acid; HEDTA: hydroxyethylenediamine triacetic acid; TEA: triethanolamine.

4 Mn(III)的环境影响

Mn(III)在环境中广泛存在且有着特殊的重要性。其存在不仅影响锰元素的循环,而且影响着C、S、N、O及一些还原性金属元素的生物地球化学反应。通过与硝酸盐反应,Mn(III)参与到N循环^[95,96];Mn(III)本身具有强氧化性,可氧化有机物

参与到碳循环^[8,29,97-99];Mn(III)络合物容易被硫化物还原,且反应很快,进而参与到硫元素的循环^[8]。此外Mn(III)可以氧化As(III)到As(V)^[100],氧化Co(II)到Co(III)^[13],氧化UO₂到U(VI)^[1],影响着这些还原性金属元素的迁移转化。

Mn(III)还会通过氧化还原及络合作用影响细菌和真菌等微生物的活动。真菌中的过氧化物歧化酶通过氧化Mn(II)到Mn(III)进而可以降解木质素^[59,77];枯草杆菌草酸脱羧酶中含Mn(III),可降解草酸转化为甲酸和二氧化碳^[101];Mn(III)作为线粒体的辅酶金属离子,利用自身的还原性,会消耗O₂⁻进而利于缺少SOD酶的大肠杆菌在厌氧环境中的生长^[87,99,102];Mn(III)和部分铁载体的亲和力很强,会与其他离子如Fe³⁺形成竞争^[34,61],并通过竞争反应影响铁元素在细菌中的新陈代谢^[59,82,103]。

在含Mn(III)的铁锰矿物中,Mn(III)可以通过直接溶解到水环境中参与自然界的反应,或通过矿物表面含Mn(III)的活性中心,参与到金属元素的氧化还原和有机的氧化反应中^[104]。其中,关于锰矿对Cr(III)的氧化研究较多,由于Cr(III)被氧化到Cr(VI)后该元素的迁移性和毒性都会增强,进而环境危害增大,而锰氧化物是自然界中目前已知的唯一可氧化Cr(III)为Cr(VI)的氧化物^[83,105,106]。有研究表明水钠锰矿表面的Mn(III)中心在锰矿氧化Cr(III)为Cr(VI)的过程中有至关重要的影响作用^[83]。

锰是动植物必需的微量营养元素。在一些营养丰富、但锰元素匮乏的海域,锰甚至可成为限制生物活性的重要因素^[107]。生物体中的锰主要以Mn(III)形式存在^[108]。Mn(II)对生物系统的毒性很小,Mn(III)由于具有较高的氧化还原活性,其IC₁₀(导致10%酶抑制的浓度)值比Mn(II)高九倍^[109]。有研究报道,Mn(III)比Mn(II)能更大幅度地抑制总的细胞顺乌头酸酶活性,且未受损伤的细胞对Mn(III)的富集能力高出对Mn(II)的富集能力很多倍^[110]。也有研究显示,细胞呼吸Mn(III)时会引起蛋白质的合成,但是没有观察到细胞数量的增长^[8]。因此,作为活泼的氧化剂,自然界中Mn(III)的生物毒性需要引起关注并开展更多的研究。

5 Mn(III)在水污染控制中的应用

Jiang等^[111]发现高锰酸钾氧化过程中络合剂(如天然水体中的腐殖酸等)的存在可以增强中间价态Mn(III)的稳定性,甚至诱导Mn(III)的产生,

使其氧化能力被有效利用。此外,他们发现络合态 Mn(III) 在酸性条件下降解有机污染物的速度比高锰酸钾快数百倍。本课题组发明的高锰酸钾/亚硫酸钠体系中,高锰酸钾被亚硫酸钠还原产生微摩尔/升级的 Mn(III) 能非常快速地降解水中的污染物^[72,112]。用竞争动力学方法测得的 Mn(III) 氧化苯胺和双酚 A 的二级反应速率常数可达 $10^5 \sim 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Hu 等^[2] 研究比较了高锰酸钾/亚硫酸钠体系中产生的 Mn(III) 与 HO· 分别降解阿特拉津和四氯酚两种污染物所得产物的异同,提出了非络合态 Mn(III) 降解污染物的两种机理:氧化机理和非氧化机理,推进了 Mn(III) 对有机污染物氧化降解特性的研究。高锰酸钾/亚硫酸钠体系不仅能比传统的高级氧化技术更快速地降解污染物,且能氧化高锰酸钾不能氧化的难降解有机物如硝基苯、咖啡因等,这使得非络合态 Mn(III) 有望在未来的水污染控制中成为一种新型的活性氧化剂并发挥重要作用。

6 结论

Mn(III) 是一种被“忽视”的中间价态锰,直到近十几年人们才逐渐意识到其在环境中的重要作用,近几年才发现其有可能作为活性氧化剂应用于水污染控制。本文综述了文献报道的 Mn(III) 在环境和实验室里的产生途径、Mn(III) 的性质及环境意义,以为后续的相关研究提供参考。我们认为有关 Mn(III) 特别是非络合态 Mn(III) 的很多研究都有待开展,如:

(1) 非络合态 Mn(III) 的歧化速率随 pH 的变化规律、非络合态 Mn(III) 的多级水解常数;

(2) 非络合态 Mn(III) 对有机污染物的氧化降解特性;

(3) 非络合态 Mn(III) 的产生方式。

参 考 文 献

[1] Wang Z M, Xiong W, Tebo B M, Giammar D E. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 289.

[2] Hu E D, Zhang Y, Wu S Y, Wu J, Liang L Y, He F. *Water Research*, 2017, 111: 234.

[3] Trouwborst R E, Clement B G, Tebo B M, Glazer B T, Luther G W. *Science*, 2006, 313(5795): 1955.

[4] Gotoh S, Patrick W H. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1972, 36(5): 738.

[5] Yakushev E, Pakhomova S, Kai S, Skei J. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1): 59.

[6] Schnetger B, Dellwig O. *Journal of Marine Systems*, 2012, 90

(1): 23.

[7] Madison A S, Tebo B M. *Talanta*, 2011, 84(2): 374.

[8] Kostka J E, Luther G W, Nealson K H. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(5): 885.

[9] Skoog D, West D, Holler F, Crouch S. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9th ed. CA: Cengage Learning, Inc, 2013.

[10] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, Dick G J, Murray K J, Parker D, Verity R, Webb S M. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences*, 2004, 21(32): 287.

[11] Junta J L, Hochella M F. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(22): 4985.

[12] Zhu M Q, Paul K W, Kubicki J D, Sparks D L. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(17): 6655.

[13] Simanova A A, Peña J. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 10867.

[14] Dion H G, Mann P J G. *Journal of Agricultural Science*, 1946, 36(4): 239.

[15] Heintze S G, Mann P J G. *Journal of Agricultural Science*, 1947, 37(1): 23.

[16] Popp J L, Kalyanaraman B, Kirk T K. *Biochemistry*, 1990, 29(46): 10475.

[17] Mann P J G, Quastel J H. *Nature*, 1946, 158(4005): 154.

[18] Luther G W, Nuzzio D B, Wu J F. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 284(3): 473.

[19] Hastings D, Emerson S. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(8): 1819.

[20] Myers C R, Nealson K H. *Science*, 1988, 240(4857): 1319.

[21] Diem D, Stumm W. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(7): 1571.

[22] Murray J W, Dillard J G, Giovanoli R, Moers H, Stumm W. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(2): 463.

[23] Morgan J J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(1): 35.

[24] Duckworth O W, Martin S T. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(3): 607.

[25] Jun Y S. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2363.

[26] Davies S H R, Morgan J J. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1989, 129(1): 63.

[27] Sung W, Morgan J J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(12): 2377.

[28] Madden A S, Hochella M F. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(2): 389.

[29] Klewicki J K, Morgan J J. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(19): 2916.

[30] Duckworth O W, Sposito G. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6037.

[31] Wilson D E. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(9): 1311.

[32] Jenne E A. *Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn Concentrations in Soils and Water: the Significant Role of*

- Hydrous Mn and Fe Oxides ,1968. 337.
- [33] Post J E. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America ,1999 ,96(7) : 3447.
- [34] Wang Y , Stone A T. Environmental Science & Technology , 2008 ,42(12) : 4397.
- [35] Thomas L. Master ' s Dissertation of California Institute of Technology ,1999.
- [36] Klewicki J K , Morgan J J. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1999 ,63 (19/20) : 3017.
- [37] Duckworth O W , Sposito G. Environmental Science & Technology ,2005 ,39(16) : 6045.
- [38] Morgan J J. Principles and Applications of Water Chemistry , 1967: 561.
- [39] Nowack B , VanBriesen J M. Biogeochemistry of Chelating gents. ACS Symposium Series ,2005 ,1.
- [40] Khalifa S M , El-Atrash A M , Helal A A , Aly H F. Isotopenpraxis Isotopes in Environmental & Health Studies , 1989 ,25(8) : 335.
- [41] Anderson R L , Bishop W E , Campbell R L , Becking G C. Critical Reviews in Toxicology ,1985 ,15(1) : 1.
- [42] Schowanek D , Mcavoy D , Versteeg D , Hanstveit A. Aquatic Toxicology ,1996 ,36 (3/4) : 253.
- [43] Szabó O , Farkas E. Inorganica Chimica Acta ,2011 ,376(1) : 500.
- [44] Farkas E , Bátka D , Pataki Z , Buglyó P , Santos M A. Dalton Trans. ,2004 ,8(8) : 1248.
- [45] Beijerinck M W. Folia Microbiol ,1913 ,2: 123.
- [46] Tebo B M , Emerson S. Biogeochemistry ,1986 ,2(2) : 149.
- [47] Tipping E. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1984 ,48(6) : 1353.
- [48] Tebo B M , Emerson S. Applied & Environmental Microbiology , 1985 ,50(5) : 1268.
- [49] Tipping E , Thompson D W , Davison W. Chemical Geology , 1984 ,44(4) : 359.
- [50] Cowen J P , Massoth G J , Baker E T. Revista Española De Reumatismo Y Enfermedades Osteoarticulares , 1986 , 11 (8) : 310.
- [51] Tebo B M. Deep Sea Research Part A Oceanographic Research Papers ,1991 ,38(10) : S883.
- [52] Mandernack K W , Tebo B M. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1993 ,57(16) : 3907.
- [53] Wehrli B , Friedl G , Manceau A. Advances in Chemistry ,1995: 111.
- [54] Harvey J W , Fuller C C. Water Resources Research ,1998 ,34 (4) : 623.
- [55] Hunter K S , Wang Y , Cappellen P V. Journal of Contaminant Hydrology ,2000 ,47(2/4) : 297.
- [56] Fuller C C , Harvey J W. Environmental Science & Technology , 2000 ,34(7) : 1150.
- [57] Johnston C G , Kipphut G W. Applied & Environmental Microbiology ,1988 ,54(6) : 1440.
- [58] Richardson L L , Aguilar C , Nealson K H. Limnology & Oceanography ,1988 ,33(3) : 352.
- [59] Parker D L , Morita T , Mozafarzadeh M L , Verity R , Mccarthy J K , Tebo B M. Geochimica et Cosmochimica Acta , 2007 , 71 (23) : 5672.
- [60] Hullo M F , Moszer I , Danchin A , Martinverstraete I. Journal of Bacteriology ,2001 ,183(18) : 5426.
- [61] Parker D , Sposito G , Tebo B. Geochimica et Cosmochimica Acta ,2004 ,68(23) : 4809.
- [62] Höfer C , Schlosser D. Febs Letters ,1999 ,451(2) : 186.
- [63] Schlosser D , Höfer C. Appl. Environ. Microbiol. ,2002 ,68 (7) : 3514.
- [64] Francis C A , Tebo B M. Applied & Environmental Microbiology , 2001 ,67(9) : 4272.
- [65] Webb S M , Dick G J , Bargar J R , Tebo B M. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America , 2005 ,102(15) : 5558.
- [66] Davies G. Coordination Chemistry Reviews ,1969 ,4(2) : 199.
- [67] Luther G W , Ruppel D T , Burkhard C. Mineral-Water Interfacial Reactions , Washington DC ,1999 ,265.
- [68] Jee J E , Bakac A. Journal of Physical Chemistry A ,2010 ,114 (5) : 2136.
- [69] Diebler H , Sutin N. Journal of Physical Chemistry ,1963 ,68 (1) : 174.
- [70] Davies G , Kirschenbaum L J , Kustin K. Inorganic Chemistry , 1969 ,8(3) : 146.
- [71] Sisley M J , Jordan R B. Inorganic Chemistry ,2006 ,45(26) : 10758.
- [72] Sun B , Guan X , Fang J , Tratnyek P G. Environmental Science & Technology ,2015 ,49(20) : 12414.
- [73] Pickkaplan M , Rabani J. Journal of Physical Chemistry ,1976 , 80(17) : 1840.
- [74] Lumepereira C , Baral S , Henglein A , Janata E. Journal of Physical Chemistry ,1985 ,89: 26(26) : 5772.
- [75] Fackler J J , Chawla I. Inorganic Chemistry , 1964 , 4 (12) : 1130.
- [76] Hamm R E , Suwyn M A. Inorganic Chemistry ,2002 ,6(1) : 139.
- [77] Glenn J K , Akileswaran L , Gold M H. Archives of Biochemistry & Biophysics ,1986 ,251(2) : 688.
- [78] Roy B P , Dumonceaux T , Koukoulas A A , Archibald F S. Appl. Environ. Microbiol. ,1996 ,62(12) : 4417.
- [79] Spasojević I , Batinić-Haberle I. Inorganica Chimica Acta ,2002 , 328(1) : 230.
- [80] Braun V , Braun M. Current Opinion in Microbiology ,2002 ,5 (2) : 194.
- [81] Harrington J M , Bargar J R , Jarzecki A A , Roberts J G , Sombers L A , Duckworth O W. BioMetals ,2012 ,25(2) : 393.
- [82] Harrington J M , Parker D L , Bargar J R , Jarzecki A A , Tebo B M , Sposito G , Duckworth O W. Geochimica et Cosmochimica Acta ,2012 ,88(88) : 106.
- [83] Nico P S , Zasoski R J. Environmental Science & Technology , 2001 ,35(16) : 3338.

- [84] Wells C F , Davies G. *Nature* , 1965 , 205(4972) : 692.
- [85] Luther G W , Madison A S , Mucci A , Sundby B , Oldham V E. *Marine Chemistry* , 2015 , 173: 93.
- [86] Baral S , Lume-Pereira C , Janata E , Henglein A. *Cheminform* , 1987 , 18(3) : 198703033.
- [87] Biedermann G , Palombari R , Andresen A F , Andresen Y , Rundqvist S , Fernholt L , Gundersen G , Nielsen C J , Cyvin B N , Cyvin S J. *Acta Chemica Scandinavica* , 1978 , 32a: 381.
- [88] Macartney D H , Sutin N. *Inorganic Chemistry* , 1985 , 24(21) : 3403.
- [89] Wells C F , Davies G O. *Journal of the Chemical Society A Inorganic Physical Theoretical* , 1967 , (11) : 1858.
- [90] Rosseinsky D R , Nicol M J , Kite K , Hill R J. *Journal of the Chemistry Society faraday Trans* , 1974 , 70: 2232.
- [91] Yoshino Y , Ouchi A , Tsunoda Y , Kojima M. *Canadian Journal of Chemistry* , 1961 , 40(4) : 775.
- [92] Ferrer-Sueta G , Batinić-Haberle I , Spasojević I , Fridovich I , Radi R. *Chemical Research in Toxicology* , 1999 , 12(5) : 442.
- [93] Sherigara B S , Bhat K I , Pinto I , Gowda N M M. *International Journal of Chemical Kinetics* , 1995 , 27(7) : 675.
- [94] Magers K D S C G , Sawyer D T. *Inorganic Chemistry* , 1978 , 17(3) : 515.
- [95] Luther G W , Popp J I. *Aquatic Geochemistry* , 2002 , 8(1) : 15.
- [96] Hulth S , Aller R C , Gilbert F. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1999 , 63(1) : 49.
- [97] Bayer W F , Fridovich I. *Archives of Biochemistry & Biophysics* , 1989 , 271(1) : 149.
- [98] Schroeder K A , Hamm R E. *Inorganic Chemistry* , 1964 , 3(3) : 391.
- [99] Faulkner K M , Stevens R D , Fridovich I. *Archives of Biochemistry & Biophysics* , 1994 , 310(310) : 341.
- [100] Zhang G S , Qu J H , Liu H J , Liu R P , Li G T. *Environmental Science & Technology* , 2007 , 41(13) : 4613.
- [101] Twahir U T , Ozarowski A , Angerhofer A. *American Chemical Society* , 2016 , 55(47) : 6505.
- [102] Spasojević I , Batinić-Haberle I , Stevens R D , Hambright P , Thorpe A N , Grodkowski J , Neta P , Fridovich I. *Inorganic Chemistry* , 2001 , 40(4) : 726.
- [103] Duckworth O W , Bargar J R , Sposito G. *BioMetals* , 2009 , 22(4) : 605.
- [104] Morgan J J. *Metal Ions in Biological Systems* , 2000 , 37: 1.
- [105] Nico P S , Zasoski R J. *Environmental Science & Technology* , 2000 , 34(16) : 3363.
- [106] Murray K J , Tebo B M. *Environmental Science & Technology* , 2007 , 41(2) : 528.
- [107] Chen J Y , Tsao G C , Zhao Q , Zheng W , *Toxicology & Applied Pharmacology* , 2001 , 175(2) : 160.
- [108] Batinić-Haberle I , Rajic Z , Tovmasyan A , Reboucas J S , Ye X , Leong K W , Dewhirst M W , Vujaskovic Z , Benov L , Spasojevic I. *Free Radical Biology & Medicine* , 2011 , 51(5) : 1035.
- [109] Reaney S H , Bench G , Smith D R. *Toxicological Sciences* , 2006 , 93(1) : 114.
- [110] Reaney S H , Kwik-Urbe C L , Smith D R. *Chemical Research in Toxicology* , 2002 , 15(9) : 1119.
- [111] Jiang J , Pang S Y , Ma J. *Environmental Science & Technology* , 2010 , 44(11) : 4270.
- [112] Sun B , Dong H , He D , Rao D D , Guan X H. *Environmental Science & Technology* , 2016 , 50(3) : 1473.