DOI: 10.3724/j.1000-4734.2024.44.074 **CSTR:** 32252.14.j.1000-4734.2024.44.074

锰（氢）氧化物在矿物表面的异相成核生长及其地球化学意义

曹杰龙[1,2,3]，杨奕煊[1,2,3]，刘晶[4]，陈情泽[1,2,3]，李鸿博[1,2]，朱润良[1,2,3]*

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室，广东 广州 510640；2. 中国科学院深地科学卓越创新中心，广东 广州 510640；3. 中国科学院大学，北京 100049；4. 澳门科技大学 月球与行星科学国家重点实验室，澳门 999078)

摘要：锰（氢）氧化物（MnO_x）广泛存在于自然环境中，具有比表面积大、反应活性强等特点。MnO_x的形成与转化显著影响地表氧化还原循环、环境物质迁移转化等地球化学过程。矿物表面可催化Mn(II)氧化结晶、为MnO_x的异相成核生长提供基底，是MnO_x形成的重要场所。近年来，矿物表面诱导MnO_x异相成核生长过程受到广泛关注。本文综述了MnO_x在环境典型矿物表面[铁（氢）氧化物、锰（氢）氧化物、黏土矿物、碳酸盐矿物和石英]的异相成核生长过程，探讨了矿物结构和环境条件对反应途径、产物结构的影响，并展望了未来的研究方向。

关键词：锰（氢）氧化物；异相成核生长；氧化还原循环；矿物结构；环境条件
中图分类号：P571; P574 **文献标志码：**A

第一作者：曹杰龙，男，2000年生，博士研究生，研究方向为环境矿物学。E-mail: caojielong@gig.ac.cn。

Heterogeneous nucleation and growth of manganese (oxyhydr)oxides on mineral surfaces and their geochemical significances

CAO Jielong[1,2,3], YANG Yixuan[1,2,3], LIU Jing[4], CHEN Qingze[1,2,3], LI Hongbo[1,2], ZHU Runliang[1,2,3]*

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny/Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou Guangdong 510640, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou Guangdong 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 4. State Key Laboratory of Lunar and Planetary Sciences, Macau University of Science and Technology, Macau 999078, China)

Abstract: Manganese (oxyhydr)oxides (MnO_x) are ubiquitously distributed in natural environment with characteristics of high specific surface area and strong reactivity. The formation and transformation of MnO_x significantly influence geochemical processes such as the redox cycling as well as the migration and transformation of environmental substances on the Earth's surface. The foreign mineral surfaces can catalyze the oxidation of Mn(II) and the subsequent crystallization, and provide substrate for the heterogeneous nucleation and growth of MnO_x, which are important places for the formation of MnO_x. In recent years, the heterogeneous nucleation and growth processes induced by mineral surfaces have been paid widely attention. In this paper, we have reviewed the current understanding on the heterogeneous nucleation and growth processes of MnO_x on surfaces of typical environmental minerals including iron and manganese (oxyhydr) oxides, clay minerals, carbonate minerals, and quartz. The influences of mineral structures and environmental conditions on reaction pathways and product structures are also discussed. Finally, some future relevant research directions are prospected.

收稿日期：2024-08-11。
基金项目：国家杰出青年科学基金（批准号：42225203）；国家自然科学基金（批准号：42272045，42302033）；广东省基础与应用基础研究基金（批准号：2023B1515020006，2023A1515110854）；广东省科技计划（批准号：2023B1212060048）。
*通信作者，E-mail: zhurl@gig.ac.cn。

Keywords: manganese (oxyhydr)oxides; heterogeneous nucleation and growth; redox cycling; mineral structures; environmental conditions

晶体异相成核与生长在材料科学、生物学、地球科学等众多学科领域中具有重要意义。在材料领域，外延生长技术可精细调控杂化纳米材料的结构、晶相、暴露晶面和/或界面，实现纳米材料性质和功能的微调，具有广泛的应用前景[1]。在生物体内，大分子基底（如蛋白质、多糖等）和无机离子在界面处的相互作用控制无机晶体的成核生长[2,3]。尤为重要的是，自然界中广泛存在的矿物可为晶体的成核与生长提供表面活性位点，对晶体的形成和演化具有重要制约作用[4-6]。

锰（Mn）是地壳中含量第十丰富的元素，具有多种氧化态（主要为+2，+3和+4），其地球化学循环受到氧化还原条件的强烈影响[7,8]。在许多氧化还原反应中，Mn易发生溶液相与固相以及固相与固相之间的物相转变[9,10]。锰（氢）氧化物（MnO_x）广泛分布于海洋、土壤和沉积物等地质环境中，具有比表面积大和反应活性强等特点，在金属离子固定/氧化、有机物降解、微生物厌氧代谢等过程中发挥着重要作用[11-13]。目前已知存在超过30种不同类型的MnO_x，其结构中Mn的价态组成及比例直接制约上述反应活性[14,15]。

一般认为，MnO_x由富Mn硅酸盐和碳酸盐风化溶解释放的Mn(II)经过生物/非生物氧化形成[14]。微生物可以通过分泌氧化蛋白酶、强氧化性代谢产物（如活性氧物种）、改变局域微环境（如pH和Eh）等方式氧化Mn(II)，其反应速率快[16-18]。虽然溶解氧氧化Mn(II)在热力学上可行，但反应速率极慢（常耗时数年），而矿物表面可显著加速该反应[19,20]。因此，矿物表面催化作用被认为是表生环境中Mn(II)非生物氧化的主要途径。Mn(II)在矿物表面的内圈吸附可降低反应活化能，促进Mn(II)和O_2之间的电子转移[21,22]。半导体矿物还提供了另一条电子转移路径：阳极位点的Mn(II)将电子注入矿物的导带，从导带的空间电荷层转移至阴极位点的O_2分子[23,24]。值得注意的是，这些电子传递的机制与Mn(II)在矿物表面的吸附络合及矿物的电子结构有关。此外，基底的表面缺陷、电荷、形貌及其与沉淀的晶格匹配程度都会影响异相成核生长过程[25]。综上所述，矿物表面制约Mn(II)的氧化及MnO_x的形成。

MnO_x的形成与演化控制地表含Mn矿物的组成和分布，制约Mn的全球循环和生物可利用性，影响其他元素的地球化学行为，并能指示表生环境演化条件，了解矿物表面对MnO_x形成的影响及机制具有重要的地球化学意义。本文从MnO_x成核与生长的机制出发，归纳总结了MnO_x在铁（氢）氧化物、锰（氢）氧化物、黏土矿物、碳酸盐矿物和石英表面的成核与生长，旨在揭示矿物表面在MnO_x形成过程中扮演的重要角色。

1 MnO_x成核与生长机制及其研究方法

MnO_x的成核是其形成的初始阶段，根据是否存在异质界面，分为均相成核和异相成核。过饱和度（σ）是均相成核的驱动力，它是指溶液中离子活度积（IAP）与溶度积（K_{sp}）之比（式(1)）。在晶核形成的过程中，其自由能（ΔG）表示为表面自由能（ΔG_s）和体积自由能（ΔG_v）的总和。由于ΔG_s为正、ΔG_v为负，ΔG存在最大值，即成核能垒ΔG^*_{Homo}。当克服成核能垒后，晶核稳定并开始生长。异质界面对成核能垒的影响可用式(2)表示，φ的取值范围是0（无成核能垒）至1（均相成核），其具体大小由系统界面自由能决定。

$$\sigma = \frac{IAP}{K_{sp}} \tag{1}$$

$$\Delta G^*_{Hetero} = \varphi \Delta G^*_{Homo} \tag{2}$$

MnO_x的成核通常遵循Ostwald's分步规则，即各种亚稳相的MnO_x在平衡相形成之前成核并生长。Sun等[26]通过理论计算提出了pH=8条件下从Mn(II)到黑锰矿（Mn_3O_4）再形成单斜水锰矿（γ-MnOOH）的均相结晶途径，与前人类似反应条件下MnO_x均相沉淀的实验结果一致[27]。关于Mn(II)异相氧化的研究表明，斜方水锰矿（α-MnOOH）、六方水锰矿（β-MnOOH）和黑锰矿可作为单斜水锰矿的前驱体[28,29]。

经典晶体生长理论认为晶体生长的单体是原子或分子，而近些年的研究表明颗粒附着结晶（CPA）是晶体生长的重要方式之一，这些颗粒小到多离子络合物大到纳米晶[30]。为了降低体系总能量，纳米颗粒常常沿着相同的晶体学方向定向排列，即定向附着[31]。随着研究工作的深入，研究者们发现在MnO_x形成和转化的过程中也存在定向附着的现象[32-34]。例如，Atkins等[32]在研究水钠锰矿向钙锰矿转化的过程中发现，钙锰矿通过溶解–再结晶沿[010]方向（即隧道方向）生长，然后这些颗粒沿[100]方向定向附着形成钙锰矿板条，并进一步以60°、120°或240°堆叠。近期研究发现MnO_x在石英、赤铁矿、高岭石和蒙脱石表面的异相生长过程中亦存在CPA过程[29,35,36]，将在第2节具体介绍。此外，由于初始形成的MnO_x可进一步催化Mn(II)氧化，Mn(II)的自催化氧化也是MnO_x生长的重要途径之一[37,38]。

MnO_x在矿物表面的异相成核生长主要涉及以下核心科学问题：1）MnO_x在矿物表面的形成过程及机制；2）矿物结构及环境条件对上述过程的影响。然而，MnO_x通常为纳米颗粒，需要借助先进的显微学和光谱学技术来表征MnO_x的物相、形貌及结构[39,40]。例如，透射电子显微镜（TEM）结合能量色散X射线光谱（EDS）、选区电子衍射（SAED）和电子能量损失谱（EELS）在研究MnO_x的形貌特征、元素组成、物相结构和Mn氧化态等方面具有重要作用；原子力显微镜（AFM）是一种获取样品三维形貌的有效工具，被广泛应用于晶体异相成核与生长的研究中；小角/掠入射小角X射线散射（SAXS/GISAXS）可对大量纳米颗粒进行统计分析，获取纳米颗粒的尺寸信息；X射线吸收光谱（XAS）是目前研究物质化学形态最有效的手段之一，可用于表征Mn的氧化态和配位环境[5,41]。每种技术方法均有其优点和不足，综合运用多种手段对样品进行多角度分析可为深入认识反应过程及相关机制提供有效信息。

2 MnO_x在环境典型矿物表面的异相成核生长

矿物表面可形成多种MnO_x，包括黑锰矿、斜方水锰矿、六方水锰矿、单斜水锰矿等（图1），MnO_x结构演化过程及最终产物取决于矿物的结构特征以及反应条件（pH、O_2浓度、光照、共存物质等）。本节将介绍MnO_x在环境典型矿物表面的异相成核生长。

2.1 铁（氢）氧化物

由于铁（氢）氧化物（FeO_x）和Mn及其氧化物在自然环境中广泛共存，MnO_x在水铁矿、赤铁矿、针铁矿等FeO_x表面的成核与生长受到较多关注[42]。Mn(II)能与FeO_x表面羟基形成内圈络合物（例如Mn(II)在针铁矿表面形成双核双齿络合物[43]），促进Mn(II)向O_2的电子转移。此外，绝大多数FeO_x具有半导体性质，导致其催化氧化Mn(II)的速率快于蒙脱石、无定形$Al(OH)_3$、石英等绝缘体矿物[21,44]。

不同种FeO_x以及同种FeO_x的不同晶面都有其独特的表面反应性。例如，Namgung和Lee[45]发现菱锰矿（$MnCO_3$）溶解释放的Mn(II)在针铁矿尖端表面迅速氧化形成类似斜方水锰矿结构的纳米针状MnO_x，二者的晶格条纹互相平行，表明MnO_x在针铁矿表面的生长为异质外延生长。Liu等[29]率先发现了Mn(II)在赤铁矿表面的氧化生长具有明显的晶面特异性。具体而言，MnO_x纳米纤维仅在赤铁矿

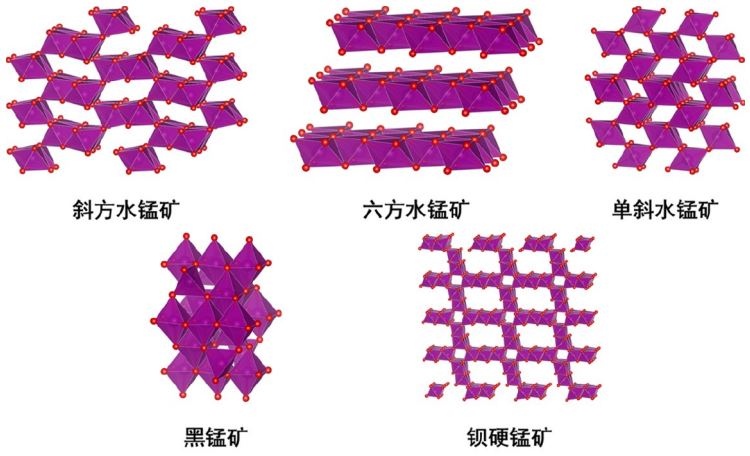
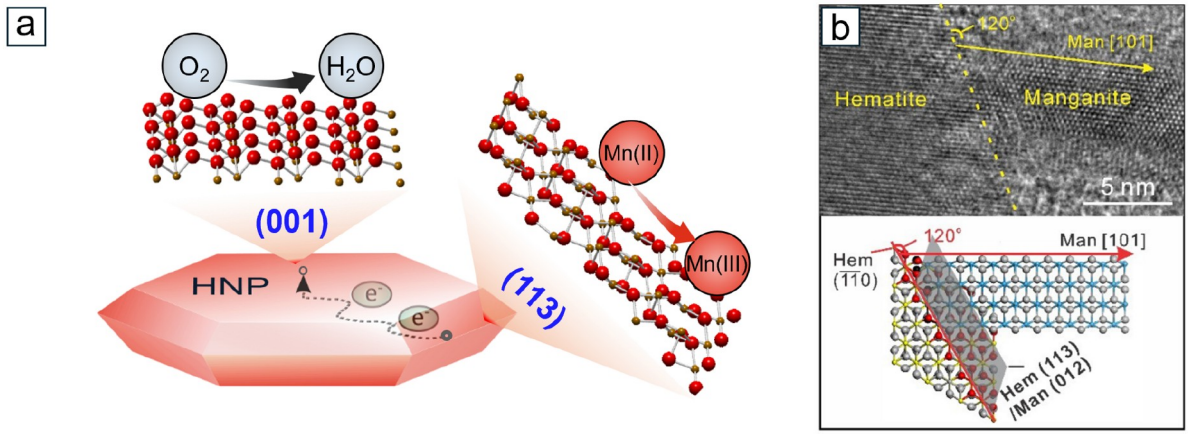


图1 几种典型MnO_x的晶体结构示意图

Fig. 1. The crystal structures of several representative manganese (oxyhydr) oxides (MnO_x)

纳米片（HNP）的{113}面外延生长，而无法在{001}基面成核。主要原因是O_2和Mn(II)对这两个晶面的亲和力不同，以及两个晶面间的电势差会导致特定的电子传递方向（图2a）。此外，MnO_x纳米纤维的延伸方向与赤铁矿晶面呈特定角度，从而实现较好的晶格匹配（图2b）。值得注意的是，体系中存在由边界不规则的黑锰矿和排列整齐的纳米晶体组成的MnO_x多晶，证明存在MnO_x颗粒的CPA过程。除FeO_x的表面反应性外，FeO_x体相的电子传递能力也会影响MnO_x的形成。研究表明具有较小带隙能（电子传递能力强）的磁铁矿和针铁矿相比水铁矿具有更强的催化Mn(II)氧化的能力，且有利于生成高价MnO_x[44]。Al掺杂虽然增加了水铁矿表面羟基含量，但抑制了水铁矿中的电子转移，导致高价MnO_x（斜方/六方/单斜水锰矿和六方锰矿）的含量减少，以及低价MnO_x（黑锰矿）的积累[46]。

pH、O_2浓度、光照等环境因子也会影响FeO_x表面MnO_x的成核生长。pH通过改变FeO_x表面电荷、Mn(II)的形态等影响Mn(II)的氧化速率和氧化产物。当pH从7.0增加到9.0时，赤铁矿催化Mn(II)氧化的速率从8×10^{-3}上升到1 h^{-1}，且高pH有利于生成高价MnO_x[47]。O_2是Mn(II)氧化过程中的

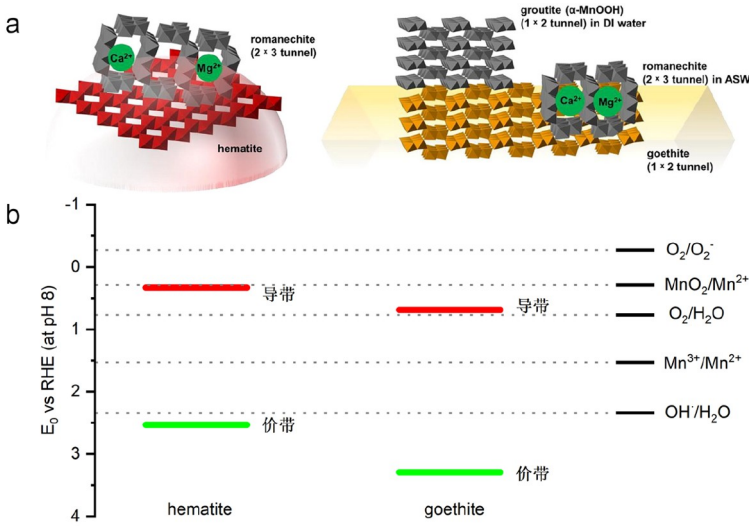


修改自Liu等[29]。

图2 HNP晶面间电势差诱导体相电子转移（a）、HNP和单斜水锰矿的高分辨透射电子显微镜（HRTEM）图像和模拟原子结构（b）

Fig. 2. Bulk electron transfer induced by the potential difference between different facets of HNP (a); High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image and simulated atomic structure of HNP and manganite (b)

最终电子受体，其浓度的升高可以促进Mn(II)的氧化及高价MnO_x（如水钠锰矿）的形成[21,48]。除O_2外，溴酸盐也可作为Mn(II)的氧化剂[49]。Wen等[50]研究了FeO_x表面催化溴酸盐氧化Mn(II)，结果表明赤铁矿和针铁矿的存在极大地促进了Mn(II)的氧化。与纯溴酸盐氧化Mn(II)仅产生MnO_2不同，矿物的催化氧化还生成了中间产物MnOOH，这归因于MnOOH在FeO_x表面的快速成核与生长及其较强的抗溴酸盐氧化能力。在自然环境中，矿物、有机物和Mn(II)通常共存，腐殖酸（HA）的存在会大大削弱针铁矿催化Mn(II)氧化的程度和速度，显著改变MnO_x的组成[51]；而HA类似物蒽醌-2, 6-二磺酸盐（AQDS）可作为电子穿梭体促进水铁矿对Mn(II)的氧化，且有利于在中性条件下生成水钠锰矿[52]。此外，FeO_x在日光辐射下具有良好的光电转换性能，有利于Mn(II)的氧化[53]。模拟太阳光照下，Mn(II)在针铁矿和赤铁矿表面迅速氧化生成隧道结构MnO_x，且矿物基底和溶液化学成分显著影响最终产物的晶体结构。在去离子水中，赤铁矿表面生成钡硬锰矿（2×3隧道结构），而针铁矿表面生成斜方水锰矿（1×2隧道结构）。在人工海水中，针铁矿表面生成钡硬锰矿，说明表面杂质可能影响Mn原子在针铁矿表面的排列（图3a）。反应过程中赤铁矿/针铁矿价带上的空穴直接氧化Mn(II)形成Mn(III/IV)，O_2充当光生电子的唯一受体（图3b）。而水铁矿光催化氧化Mn(II)的效果并不明显，这可能是由于水铁矿的光子–电子转化效率较低[54]。



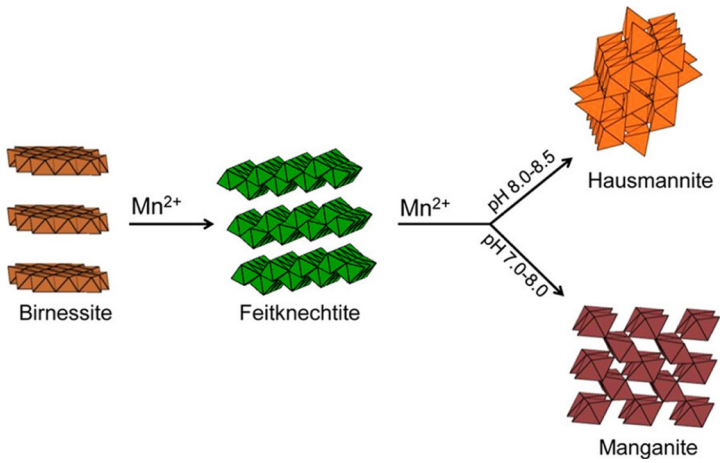
修改自Jung等[54]。

图3　模拟太阳光照下MnO_x在赤铁矿和针铁矿表面的异相成核（a）、赤铁矿和针铁矿的能带结构及相关反应的还原电位（b）

Fig. 3. Heterogeneous nucleation processes of MnO_x on hematite and goethite surfaces under simulated solar irradiation (a); Band structures of hematite and goethite as well as reduction potentials of related reactions (b)

2.2 锰（氢）氧化物

Mn(II)可以被MnO_x吸附和氧化，还会影响MnO_x（特别是MnO_2）的晶体结构[55]。例如，在厌氧条件下水钠锰矿结构中的Mn(IV)与表面吸附态Mn(II)发生归中反应生成中间产物六方水锰矿，在pH 7.0～8.0条件下转化为单斜水锰矿，在pH 8.0～8.5条件下转化为黑锰矿（图4）。相较于厌氧体系，有氧环境中水钠锰矿表面对Mn(II)的催化氧化使得Mn(II)的去除速率有所增加[9,56]。为了进一步表征MnO_2表面产生Mn(III)的过程，Elzinga和Kustka[57]首次使用^{54}Mn示踪剂研究水羟锰矿和Mn(II)之间的Mn原子交换动力学。结果表明，pH为7.5的厌氧条件下，Mn(II)和水羟锰矿通过反应初始阶段的归中-歧化反应迅速发生Mn原子交换，Mn(III)OOH成核后与Mn(II)间的电子传递还可能导致额



引自Lefkowitz等[56]。

图4 Mn(II)与水钠锰矿在不同pH条件下的反应路径

Fig. 4. The reaction pathways of Mn(II) with birnessite under various pH conditions

外的原子交换。而pH为5.0时，虽然水羟锰矿和Mn(II)之间发生了Mn原子交换，但水羟锰矿的矿物学特征没有发生明显变化，表明Mn(II)驱动了水羟锰矿的溶解–再结晶[58]。

此外，有研究关注Mn(II)与Mn(II/III)O_x的相互作用过程。黑锰矿和单斜水锰矿是两种最常见的Mn(II/III)O_x，近年研究发现二者催化氧化Mn(II)的产物均为单斜水锰矿，但Mn(II)在黑锰矿表面的氧化速率低于单斜水锰矿。这主要是因为单斜水锰矿体系中O_2仅参与Mn(II)的氧化，而黑锰矿体系中O_2同时参与Mn(II)和黑锰矿的氧化[59,60]。Jun和Martin[61]的研究表明单斜水锰矿{010}面还原溶解产生的Mn(II)可在表面被重新氧化形成Mn(III)O_x膜，且没有表现对台阶和扭结的偏好。过饱和度是薄膜生长的关键决定因素，高过饱和度使得MnO_x没有足够的时间进行表面重构和能量最小化，从而导致薄膜的快速生长。Inoué等[28]发现反应过程中生成的单斜水锰矿可进一步催化Mn(II)氧化，产生具有核–壳结构的MnO_x纳米线；其核为单斜水锰矿，壳为黑锰矿，二者之间存在明显界面。随后，Liu等[29]也在反应产物中观察到了类似结构的MnO_x。

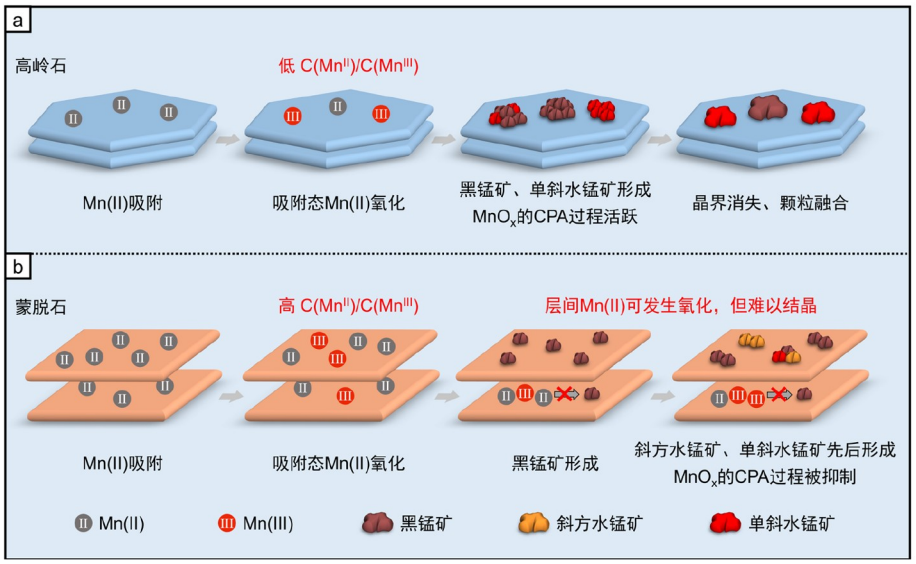
2.3 黏土矿物

黏土矿物是一类典型的天然纳米矿物，其比表面积大、表面基团丰富，与Mn及其氧化物在表生环境中广泛共存并相互作用[62]。黏土矿物独特的界面反应性使其对MnO_x的形成和转化具有重要影响：一方面，黏土矿物表面通常带负电荷，可高效富集Mn(II)；另一方面，黏土矿物是绝缘体矿物，通常表现出较弱的电子传递能力，导致Mn(II)的氧化速率较慢[44,50]。此外，黏土矿物的类型和结构多样，其微观结构（如羟基表面、硅氧烷表面、层间域）和物理化学性质（如表面电荷、膨胀性）等均会影响Mn(II)在其表面的吸附络合方式，进而制约Mn(II)氧化及MnO_x成核过程[63]。

黏土矿物可以作为MnO_x成核和生长的基底，影响其形成过程及物理化学性质。Boonfueng等[62]研究了MnO_x包覆蒙脱石的性质及结构，XAS结果表明Mn在MnO_x包覆蒙脱石中的局部结构环境与纯相氧化物一致，但蒙脱石会抑制MnO_x结晶。Mn(II)与Mn(VII)在高岭石表面反应生成的MnO_x主要为水钠锰矿和锰钾矿，Mn(II)/Mn(VII)摩尔比和阳离子种类会影响MnO_x类型：随着摩尔比的降低，锰钾矿向水钠锰矿转化；Na^+能促进水钠锰矿溶解再结晶形成锰钾矿，而Mg^{2+}没有明显的作用[64]。

此外，黏土矿物可诱导Mn(II)发生氧化/非氧化沉淀。在厌氧条件下，蒙脱石和高岭石均可诱导Mn(II)沉淀，但沉淀产物不同：高岭石体系中为$Mn(OH)_2$、锰铝双金属氢氧化物（Mn(II)Al-LDH），

蒙脱石体系还形成了蔷薇辉石（$MnSiO_3$），含Mn(II)固体中的Si、Al元素来源于黏土矿物结构片层的溶解[65,66]。当暴露于空气中时，含Mn(II)固体氧化形成六方水锰矿和水钠锰矿。其中，蔷薇辉石比$Mn(OH)_2$和Mn(II)Al-LDH的抗氧化能力更强[66]。Yang等[36]利用TEM探究了高岭石和蒙脱石对MnO_x结晶生长的影响，发现二者表面物理化学性质（如表面电荷、吸附能力等）的差异导致二者诱导形成的MnO_x具有不同的矿物相、形态和尺寸（图5）。高岭石表面催化Mn(II)氧化形成黑锰矿、单斜水锰矿，蒙脱石表面还产生了斜方水锰矿以及Si(IV)与Mn(II)共沉淀形成的蔷薇辉石。高岭石表面生成的纳米颗粒聚集体由若干存在轻微取向偏差的MnO_x纳米颗粒组装而成，并且纳米颗粒间的取向偏差可以随着时间的推移逐渐恢复，表明发生了CPA过程。然而，由于MnO_x纳米颗粒与蒙脱石表面间的强静电相互作用抑制了它们的CPA过程，蒙脱石表面形成了分散良好的MnO_x纳米颗粒。值得注意的是，虽然蒙脱石层间可以吸附并氧化Mn(II)，但层间限域效应抑制了MnO_x的结晶生长。



修改自Yang等[36]。

图5　高岭石（a）和蒙脱石（b）表面吸附、氧化Mn(II)及MnO_x结晶示意图

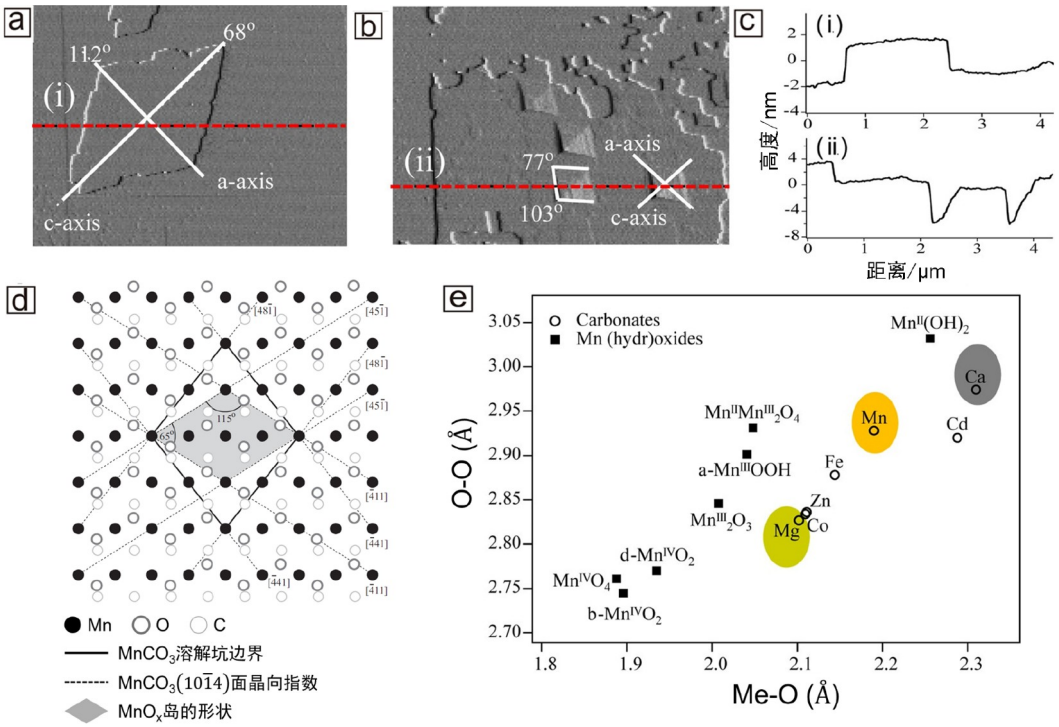
Fig. 5. Schematics for the adsorption and oxidation of Mn(II), as well as the crystallization of MnO_x on surfaces of kaolinite (a) and montmorillonite (b)

与半导体矿物相比，黏土矿物催化Mn(II)氧化的能力较弱，但可以有效富集环境中的Mn，成为环境中重要的Mn源和Mn汇。此外，黏土矿物的化学组成复杂，除了溶出的结构离子（如Si(IV)、Al(III)）外，从层间域交换出来的层间阳离子（如Ca^{2+}、Na^+）同样可能会影响Mn(II)的吸附（如改变环境离子种类和离子强度），并参与后续MnO_x形成及转化过程（如钙锰矿）。更为重要的是，环境中的Mn(III)通常是以固体或Mn(III)-配体的形式存在[67,68]，而黏土矿物（如蒙脱石）的层间结构可能是环境中Mn(III)稳定存在的另一场所。

2.4　碳酸盐矿物

碳酸盐矿物是地球表面常见的矿物，它们的溶解及沉淀过程影响天然水体的pH值、碱度、氧化还原状态和金属离子浓度[69]。与方解石（$CaCO_3$）等常见碳酸盐矿物不同的是，菱锰矿溶解释放的Mn(II)可在其表面氧化结晶形成MnO_x，并影响菱锰矿的溶解[70,71]和表面电位[72]。Duckworth和

Martin[70]考察了菱锰矿在不同pH条件下的溶解及沉淀过程，结果表明当pH<5.8时，菱锰矿仅发生溶解；当5.8<pH<7.7时，溶解释放的Mn(II)在菱锰矿表面氧化结晶产生优先沿基底a轴方向生长的板状Mn_2O_3；当pH>7.7时氧化产物为扁平的丘状MnOOH，且菱锰矿的溶解速率相比无氧条件下降了80%。Jun等[71]观察到菱锰矿暴露于近中性溶液后生成了菱形MnO_x岛，随后合并成连续的薄膜，它们的高度自限在2～3 nm（图6a～c）。MnO_x岛沿菱锰矿的[45$\bar{1}$]和[$\bar{4}$11]方向生长，其锐角平分线与菱锰矿的c轴平行（图6d）。在菱镁矿（$MgCO_3$）表面也观察到了类似的MnO_x异质外延生长，而在方解石表面则没有，这归因于碳酸盐矿物基底和MnO_x之间的键长匹配/失配（图6e）。随着溶液离子强度的增加，菱锰矿表面MnO_x膜的形成速率增加，这可能是由于高离子强度促进了菱锰矿的溶解[73]。而Co(II)的存在改变了岛屿的生长模式，导致其在z方向上逐层生长。此外，菱形溶解坑的形状也发生了改变，其钝角边变成了圆角[74]。

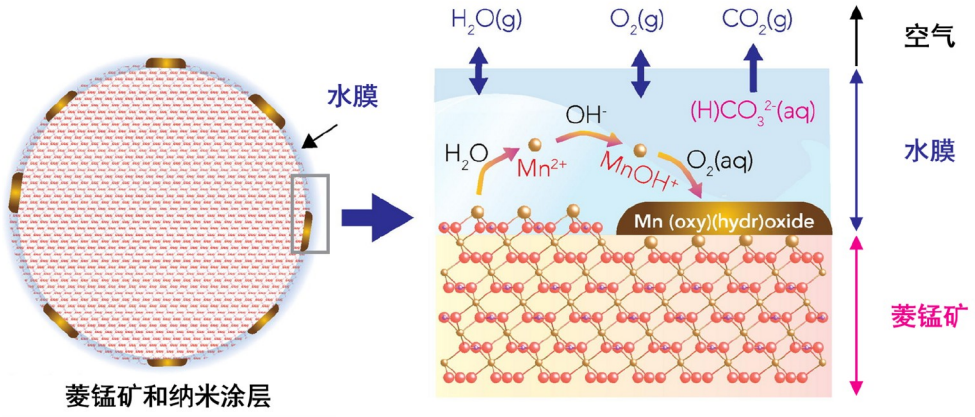


修改自Jun等[5]。

图6 菱锰矿表面形成菱形MnO_x岛（a）、岛屿合并形成薄膜，同时出现溶解坑（b）、沿a和b中虚线的高度剖面图（c）、菱锰矿表面生成MnO_x岛及溶解坑示意图（d）、碳酸盐与MnO_x的氧–氧键和金属–氧键长度比较（e）

Fig. 6. Formation of rhombohedral MnO_x islands on the surface of rhodochrosite (a); The formation of film by the coalescence of MnO_x islands and the contemporaneous appearance of dissolution pits (b); Height profiles along the dotted lines in a and b (c); Schematic diagram of MnO_x island and dissolution pit formed on rhodochrosite (d); Comparison of the oxygen–oxygen and metal–oxygen bond lengths of carbonates to those of MnO_x (e)

暴露在潮湿空气中的菱锰矿可以被水膜覆盖，导致表面重构（图7）。Na等[75]发现菱锰矿在潮湿空气中的表面重构包括缓慢成核和快速生长两个连续的过程，且湿度对这两个过程有相反的影响：一方面，增大空气湿度可促进菱锰矿的溶解，提升MnO_x成核速率；另一方面，菱锰矿表面水膜阻碍了O_2的扩散，导致生长速率降低。他们提出MnO_x纳米晶体的成核类似于水溶液中菱锰矿的溶解–沉淀过程，生长遵循Cabrera–Mott机制，涉及电子隧穿和固态扩散。进一步研究表明，菱锰矿表面MnO_x纳米涂层形成于至少含有7个水分子单层的水膜中，且空气湿度、pH对纳米涂层的生长有



修改自Tan Luong等[76]。

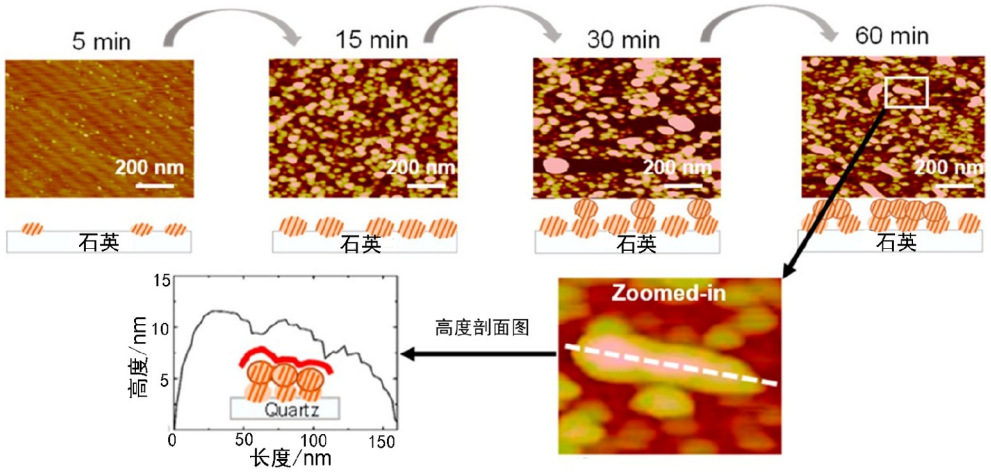
图7　含氧水膜中菱锰矿溶解生成Mn(III, IV)O_x纳米涂层示意图

Fig. 7. Schematic diagram of Mn(III, IV)O_x nanocoatings formed by the dissolution of rhodochrosite in the oxygen-containing water film

重要影响。在相对湿度为90%的潮湿空气中反应7 d后，菱锰矿表面～5 nm区域中高达14%的Mn(II)发生氧化，形成弱结晶的黑锰矿、水钠锰矿和MnOOH，而暴露于大气一年后仅有2%的Mn(II)氧化形成MnOOH。在碱性水膜中，Mn(II)的氧化速率和氧化产物黑锰矿的结晶度均有提升[76]。

2.5 石英

石英是地壳含量最丰富的矿物之一，常被用作研究纳米颗粒异相成核的基底[5]。Jung和Jun[35]研究了MnO_x在石英表面的异相成核生长，发现离子强度通过控制$Mn(OH)_2(aq)$的形成影响MnO_x的成核生长。在100 mM离子强度体系中，石英表面首先出现许多单个的MnO_x颗粒，随后MnO_x在这些颗粒上继续成核生长，最后颗粒定向聚集形成球形$Mn(OH)_2(s)$和棒状黑锰矿（图8）。相比1和10 mM离子强度体系，100 mM离子强度体系中石英表面覆盖了更多的MnO_x颗粒，这是因为高离子强度降低了Mn(II)的活度和$Mn(OH)_2(s)$的过饱和度，有利于异相成核过程。此外，根据不同离子强度下的异相成核情况以及颗粒的水平与垂直尺寸，推测高离子强度下MnO_x–石英界面间的结构匹配更好。



修改自Jun等[5]。

图8　MnO_x在石英表面成核的AFM图（10^{-4} M Mn(II)，100 mM离子强度和pH 10.1）

Fig. 8. AFM images of MnO_x nucleated on surfaces of quartz (10^{-4} M Mn(II), 100 mM ionic strength, and pH 10.1)

然而，上述研究只是定性描述了不同离子强度下MnO_x–石英界面间的结构匹配，缺乏定量的分析。Jung等[77]分别利用GISAXS及AFM测量了不同pH条件下石英表面$Mn(OH)_2$(s)的水平和垂直尺寸，并计算得到$Mn(OH)_2$(s)与石英之间的接触角。结果表明，pH=9.8时二者间的接触角为16.6°±4.5°，约为pH=10.1条件下的一半，说明低pH条件下$Mn(OH)_2$(s)–石英界面间的结构匹配更好。这主要是因为低pH条件下$Mn(OH)_2$(s)的过饱和度较低，导致成核速率较慢，从而有更长的时间进行原子重排。此外，根据经典成核理论得到$Mn(OH)_2$(s)与水的界面能为(71±7) mJ/m^2，石英与$Mn(OH)_2$(s)的界面能为262～272 mJ/m^2。

3 MnO_x在矿物表面异相成核生长的地球化学意义

矿物的存在会改变MnO_x成核的热力学和动力学，影响MnO_x的尺寸、形貌、结晶度、晶体结构等，进而影响其反应活性。天然MnO_x常以离散颗粒或涂层的形式出现在土壤和沉积物表面，有研究表明δ-MnO_2包覆蒙脱石对亚甲基蓝的氧化效率高于离散的δ-MnO_2颗粒，这归因于δ-MnO_2涂层结晶度的降低[78]。此外，不同晶体结构的MnO_x通常表现出不同的吸附/氧化活性。例如，Zhang等[79]研究了α-MnO_2、β-MnO_2、γ-MnO_2、δ-MnO_2和λ-MnO_2对Pb(II)的去除，发现具有较高BET比表面积的层状δ-MnO_2表现出最强的Pb(II)去除能力。有研究发现不同晶体结构的MnO_2对双酚A的氧化能力与MnO_2表面Mn(III)含量呈高度正相关，这主要是因为Mn(III)的反键电子有利于MnO_2与有机污染物之间的电子转移[80]。当成分及晶体结构一定时，MnO_x的尺寸和形貌是影响其性质的决定性因素。通常来说，比表面积和反应性总是随颗粒尺寸的降低而增加。Chen等[81]发现$Mn_{2N}O_{3N}$团簇对C_2H_4的吸附反应性随团簇尺寸的增大而降低，并通过DFT计算得出金属中心的配位数和电荷分布与尺寸效应有关。Chen等[82]分析了不同尺寸Mn_2O_3纳米晶的O 1s、Mn 2p、Mn 3s核级谱，发现Mn_2O_3的电子结构受平均晶粒尺寸影响。

此外，MnO_x在矿物表面的成核生长会改变矿物表面反应活性，并通过参与吸附、氧化还原等反应影响（类）金属、有机物和纳米颗粒的迁移转化。例如，厌氧条件下黏土矿物表面Mn(II)的沉淀增强了Cd(II)的固定[65,66]；而当反应体系暴露于空气后，含Mn(II)沉淀的转化导致部分Cd(II)重新释放到溶液中[66]。FeO_x上生成的MnO_x不仅可以将游离态和吸附态的As(III)氧化为As(V)，还会占据As的吸附位点，导致部分As的解吸[83,84]。随着研究的深入，研究者不只关注游离态的（类）金属，而开始着眼于（类）金属纳米颗粒的环境地球化学行为。近期研究表明，菱锰矿吸附的CdS纳米颗粒会促进表面MnO_x薄膜的生长，导致生长速度和膜厚度增加，有利于通过包埋或包覆的方式封装和固定CdS纳米颗粒[73]。此外，矿物表面Mn的氧化还原循环与有机碳降解存在耦合效应，HA的存在会抑制Mn(II)氧化的程度和速度，显著改变MnO_x的组成，而氧化产生的MnO_x又可以氧化HA生成小分子有机酸[51]。

4 研究展望

了解环境典型矿物与Mn及其氧化物的作用特征及相关机制有助于深入理解地表环境中MnO_x的形成与演化，然而，许多方面仍有待进一步研究：

1）尽管Mn(II)的吸附是矿物表面催化Mn(II)氧化的主要反应步骤，但目前对于矿物表面Mn(II)的吸附构型还知之甚少，未来可利用XAS探究Mn(II)的吸附构型对Mn(II)氧化结晶的影响。

2）大部分研究只关注了某个反应阶段的产物特征，对结晶的先后顺序及结构演化过程并没有清晰的认识。未来可结合原位XAS、原位TEM、分子动力学模拟等技术厘清MnO_x在异相反应体系中的复杂结晶途径。

3）目前的研究多集中于单一矿物表面对MnO_x成核与生长的影响，而在实际环境中矿物集合体、矿物–微生物复合体产生的耦合效应更加复杂，开展相关研究具有重要的理论及实际意义。

致谢：谨以此文献给谢先德先生九十华诞！

参考文献：

[1] Tan C L, Chen J Z, Wu X J, et al. Epitaxial growth of hybrid nanostructures[J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(2): 17089.

[2] Mann S. Molecular recognition in biomineralization[J]. Nature, 1988, 332: 119–124.

[3] Gilbert P U P A, Abrecht M, Frazer B H. The organic-mineral interface in biominerals[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2005, 59(1): 157–185.

[4] McPherson A, Shlichta P. Heterogeneous and epitaxial nucleation of protein crystals on mineral surfaces[J]. Science, 1988, 239(4838): 385–387.

[5] Jun Y S, Kim D, Neil C W. Heterogeneous nucleation and growth of nanoparticles at environmental interfaces[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(9): 1681–1690.

[6] Putnis A. Why mineral interfaces matter[J]. Science, 2014, 343(6178): 1441–1442.

[7] Madison A S, Tebo B M, Mucci A, et al. Abundant porewater Mn(III) is a major component of the sedimentary redox system[J]. Science, 2013, 341(6148): 875–878.

[8] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust[J]. Geological Society of America Bulletin, 1961, 72(2): 175.

[9] Elzinga E J. Reductive transformation of birnessite by aqueous Mn(II)[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(15): 6366–6372.

[10] Johnson J E, Savalia P, Davis R, et al. Real-time manganese phase dynamics during biological and abiotic manganese oxide reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(8): 4248–4258.

[11] Li H, Santos F, Butler K, et al. A critical review on the multiple roles of manganese in stabilizing and destabilizing soil organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(18): 12136–12152.

[12] Li F, Yin H, Zhu T Q, et al. Understanding the role of manganese oxides in retaining harmful metals: Insights into oxidation and adsorption mechanisms at microstructure level[J]. Eco-Environment & Health, 2024, 3(1): 89–106.

[13] Wang X, Xie G J, Tian N, et al. Anaerobic microbial manganese oxidation and reduction: A critical review[J]. Science of the Total Environment, 2022, 822: 153513.

[14] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96(7): 3447–3454.

[15] Remucal C K, Ginder-Vogel M. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants[J]. Environmental Science. Processes & Impacts, 2014, 16(6): 1247–1266.

[16] Spiro T G, Bargar J R, Sposito G, et al. Bacteriogenic manganese oxides[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(1): 2–9.

[17] Zhou H, Fu C. Manganese-oxidizing microbes and biogenic manganese oxides: Characterization, Mn(II) oxidation mechanism and environmental relevance[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2020, 19(3): 489–507.

[18] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2004, 32: 287–328.

[19] Morgan J J. Kinetics of reaction between O_2 and Mn(II) species in aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(1): 35–48.

[20] Namgung S, Chon C M, Lee G. Formation of diverse Mn oxides: A review of bio/geochemical processes of Mn oxidation[J]. Geosciences Journal, 2018, 22(2): 373–381.

[21] Davies S H R, Morgan J J. Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, 129(1): 63–77.

[22] Junta J L, Hochella M F. Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(22): 4985–4999.

[23] Chernyshova I V, Ponnurangam S, Somasundaran P. Effect of nanosize on catalytic properties of ferric (hydr)oxides in water: Mechanistic insights[J]. Journal of Catalysis, 2011, 282(1): 25–34.

[24] Chernyshova I V, Ponnurangam S, Somasundaran P. Tailoring (bio)chemical activity of semiconducting nanoparticles: Critical role of deposition and aggregation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(24): 9536–9544.

[25] Jun Y S, Zhu Y, Wang Y, et al. Classical and nonclassical nucleation and growth mechanisms for nanoparticle formation[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2022, 73: 453–477.

[26] Sun W H, Kitchaev D A, Kramer D, et al. Non-equilibrium crystallization pathways of manganese oxides in aqueous solution[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 573.

[27] Murray J W, Dillard J G, Giovanoli R, et al. Oxidation of Mn(II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49(2): 463–470.

[28] Inoué S, Yasuhara A, Ai H, et al. Mn(II) oxidation catalyzed by nanohematite surfaces and manganite/hausmannite core-shell nanowire formation by

self-catalytic reaction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 258: 79–96.

[29] Liu J, Inoué S, Zhu R L, et al. Facet-specific oxidation of Mn(II) and heterogeneous growth of manganese (oxyhydr)oxides on hematite nanoparticles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 307: 151–167.

[30] De Yoreo J J, Gilbert P U P A, Sommerdijk N A J M, et al. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments[J]. Science, 2015, 349(6247): 6760.

[31] 傅浩洋, 盛杰, 凌岚. 无机物结晶新视角: 非经典成核与生长[J]. 科学通报, 2021, 66(33): 4256–4267.

[32] Atkins A L, Shaw S, Peacock C L. Nucleation and growth of todorokite from birnessite: Implications for trace-metal cycling in marine sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 144: 109–125.

[33] Grangeon S, Warmont F, Tournassat C, et al. Nucleation and growth of feitknechtite from nanocrystalline vernadite precursor[J]. European Journal of Mineralogy, 2017, 29(4): 767–776.

[34] Yuan Y F, Wood S M, He K, et al. Atomistic insights into the oriented attachment of tunnel-based oxide nanostructures[J]. ACS Nano, 2016, 10(1): 539–548.

[35] Jung H, Jun Y S. Ionic strength-controlled Mn (hydr)oxide nanoparticle nucleation on quartz: Effect of aqueous $Mn(OH)_2$[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(1): 105–113.

[36] Yang Y X, Liu J, Zhu R L, et al. Surface-induced oxidation of Mn(II) and crystallization of manganese (hydr)oxides on clay minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2023, 363: 129–146.

[37] Coughlin R W, Matsui I. Catalytic oxidation of aqueous Mn(II)[J]. Journal of Catalysis, 1976, 41(1): 108–123.

[38] Hem J D. Rates of manganese oxidation in aqueous systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45(8): 1369–1374.

[39] Hochella M F Jr, Lower S K, Maurice P A, et al. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems[J]. Science, 2008, 319(5870): 1631–1635.

[40] Hochella M F Jr, Mogk D W, Ranville J, et al. Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system[J]. Science, 2019, 363(6434): eaau8299.

[41] Li J J, Deepak F L. *In situ* kinetic observations on crystal nucleation and growth[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(23): 16911–16982.

[42] Liu J, Chen Q Z, Yang Y X, et al. Coupled redox cycling of Fe and Mn in the environment: The complex interplay of solution species with Fe- and Mn-(oxyhydr)oxide crystallization and transformation[J]. Earth-Science Reviews, 2022, 232: 104105.

[43] Namgung S, Guo B L, Sasaki K, et al. Macroscopic and microscopic behaviors of Mn(II) (ad)sorption to goethite with the effects of dissolved carbonates under anoxic conditions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 277: 300–319.

[44] Lan S, Wang X M, Xiang Q J, et al. Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr) oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 211: 79–96.

[45] Namgung S, Lee G. Rhodochrosite oxidation by dissolved oxygen and the formation of Mn oxide product: The impact of goethite as a foreign solid substrate[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(21): 14436–14444.

[46] Zhang Q, Qin Z J, Jian X H, et al. Effects and mechanisms of Al substitution on the catalytic ability of ferrihydrite for Mn(II) oxidation and the subsequent oxidation and immobilization of coexisting Cr(III)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 452: 131351.

[47] Hu S W, Zheng L R, Zhang H Y, et al. Hematite-mediated Mn(II) abiotic oxidation under oxic conditions: PH effect and mineralization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 636: 267–278.

[48] Wang X M, Lan S, Zhu M Q, et al. The presence of ferrihydrite promotes abiotic formation of manganese (oxyhydr)oxides[J]. Soil Science Society of America Journal, 2015, 79(5): 1297–1305.

[49] Mitra K, Moreland E L, Ledingham G J, et al. Formation of manganese oxides on early Mars due to active halogen cycling[J]. Nature Geoscience, 2023, 16: 133–139.

[50] Wen K, Yang P, Zhu M Q. Mineral surface-catalyzed oxidation of Mn(II) by bromate: Implications for the occurrence of Mn oxides on Mars[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2023, 360: 151–162.

[51] Ma D, Wu J, Yang P, et al. Coupled manganese redox cycling and organic carbon degradation on mineral surfaces[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(14): 8801–8810.

[52] Lan S, Wang X M, Yang P, et al. The catalytic effect of AQDS as an electron shuttle on Mn(II) oxidation to birnessite on ferrihydrite at circumneutral pH[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 247: 175–190.

[53] Lu A, Li Y, Ding H, et al. Photoelectric conversion on Earth's surface via widespread Fe- and Mn-mineral coatings[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(20): 9741–9746.

[54] Jung H, Xu X M, Wan B, et al. Photocatalytic oxidation of dissolved Mn(II) on natural iron oxide minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 312: 343–356.

[55] 赵怀燕. Mn(Ⅱ)对土壤氧化锰矿物转化的影响及其机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.

[56] Lefkowitz J P, Rouff A A, Elzinga E J. Influence of pH on the reductive transformation of birnessite by aqueous Mn(II)[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(18): 10364–10371.

[57] Elzinga E J, Kustka A B. A Mn-54 radiotracer study of Mn isotope solid-liquid exchange during reductive transformation of vernadite (δ-MnO_2) by aqueous Mn(II)[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(7): 4310–4316.

[58] Elzinga E J. 54Mn radiotracers demonstrate continuous dissolution and reprecipitation of vernadite (δ-MnO_2) during interaction with aqueous Mn(II)[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(16): 8670–8677.

[59] Luo Y, Tan W F, Suib S L, et al. Epitaxial growth mechanism of heterogeneous catalytic oxidation of Mn(II) on manganite under oxic conditions[J]. Chemical Geology, 2020, 547: 119670.

[60] Luo Y, Wang Y, Liu L H, et al. Interaction mechanism of hausmannite and Mn^{2+} under oxic conditions: Catalytic oxidation of Mn^{2+} to low-valence manganese oxides and mineral phase transformation[J]. Applied Geochemistry, 2022, 145: 105426.

[61] Jun Y S, Martin S T. Microscopic observations of reductive manganite dissolution under oxic conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(11): 2363–2370.

[62] Boonfueng T, Axe L, Xu Y. Properties and structure of manganese oxide-coated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281(1): 80–92.

[63] Brigatti M F, Galán E, Theng B K G. Structure and mineralogy of clay minerals[M]//Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier, 2013: 21–81.

[64] Zhao F, Zhang G Y, Jiang Y, et al. The formation and transformation of manganese oxide minerals on the surface of kaolinite[J]. Clays and Clay Minerals, 2023, 71(1): 106–118.

[65] Van Groeningen N, Glück B, Christl I, et al. Surface precipitation of Mn^{2+} on clay minerals enhances Cd^{2+} sorption under anoxic conditions[J]. Environmental Science. Processes & Impacts, 2020, 22(8): 1654–1665.

[66] Van Groeningen N, Christl I, Kretzschmar R. The effect of aeration on Mn(II) sorbed to clay minerals and its impact on Cd retention[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(3): 1650–1658.

[67] 饶丹丹, 孙波, 乔俊莲, 等. 三价锰的性质、产生及环境意义[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1142–1153.

[68] Wang X X, Jones M R, Pan Z Z, et al. Trivalent manganese in dissolved forms: Occurrence, speciation, reactivity and environmental geochemical impact[J]. Water Research, 2024, 263: 122198.

[69] Duckworth O W, Martin S T. Dissolution rates and pit morphologies of rhombohedral carbonate minerals[J]. American Mineralogist, 2004, 89(4): 554–563.

[70] Duckworth O W, Martin S T. Role of molecular oxygen in the dissolution of siderite and rhodochrosite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(3): 607–621.

[71] Jun Y S, Kendall T A, Martin S T, et al. Heteroepitaxial nucleation and oriented growth of manganese oxide islands on carbonate minerals under aqueous conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(5): 1239–1249.

[72] Na C Z, Kendall T A, Martin S T. Surface-potential heterogeneity of reacted calcite and rhodochrosite[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(18): 6491–6497.

[73] Pan L Y, Wu J Y, Chen B L, et al. Encapsulation on rhodochrosite stabilizes toxic CdS nanoparticles in aqueous oxidation systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 466: 133641.

[74] Jun Y S, Martin S T. Cobalt alters the growth of a manganese oxide film[J]. Langmuir, 2006, 22(5): 2235–2240.

[75] Na C Z, Tang Y Z, Wang H T, et al. Opposing effects of humidity on rhodochrosite surface oxidation[J]. Langmuir, 2015, 31(8): 2366–2371.

[76] Tan Luong N, Ilton E S, Shchukarev A, et al. Water film-driven Mn (oxy)(hydr)oxide nanocoating growth on rhodochrosite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 329: 87–105.

[77] Jung H, Lee B, Jun Y S. Structural match of heterogeneously nucleated $Mn(OH)_2$(s) nanoparticles on quartz under various pH conditions[J]. Langmuir, 2016, 32(41): 10735–10743.

[78] Zhu M X, Wang Z, Xu S H, et al. Decolorization of methylene blue by δ-MnO_2-coated montmorillonite complexes: Emphasizing redox reactivity of Mn-oxide coatings[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/2/3): 57–64.

[79] Zhang H P, Wu A B, Fu H Y, et al. Efficient removal of Pb(ii) ions using manganese oxides: The role of crystal structure[J]. RSC Advances, 2017, 7(65): 41228–41240.

[80] Huang J Z, Zhong S F, Dai Y F, et al. Effect of MnO_2 phase structure on the oxidative reactivity toward bisphenol A degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(19): 11309–11318.

[81] Chen J J, Zhang T, Zhang M Q, et al. Size-dependent reactivity of nano-sized neutral manganese oxide clusters toward ethylene[J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23(62): 15820–15826.

[82] Chen Z W, Zhang S Y, Tan S, et al. Dependence of electronic structure on the grain size in Mn_2O_3 nanocrystals[J]. Applied Physics A, 2004, 78(4): 581–584.

[83] Han X, Wang Y F, Tang X K, et al. Lepidocrocite-catalyzed Mn(II) oxygenation by air and its effect on the oxidation and mobilization of As(III)[J]. Applied Geochemistry, 2016, 72: 34–41.

[84] Ren H T, Jia S Y, Wu S H, et al. Abiotic oxidation of Mn(II) induced oxidation and mobilization of As(III) in the presence of magnetite and hematite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254: 89–97.