

文章编号: 1000-6524(2003)04-0360-05

天然锰钾矿处理含 Cd^{2+} 废水实验研究

郑德圣¹, 鲁安怀¹, 高翔², 赵谨¹, 马生凤¹

(1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 北京城市学院, 北京 100083)

摘要: 利用天然锰钾矿处理实验室内配置的含 Cd^{2+} 废水, 结果表明: 天然锰钾矿对水溶液中 Cd^{2+} 的去除达平衡需 2 d 以上; 锰钾矿粒径越小对 Cd^{2+} 的去除量越大; 溶液中 Cd^{2+} 的浓度不太高时, 去除量随溶液浓度的升高而增大; 在酸性介质中去除量随 pH 值增大先降低后增大, pH 值超过 6.3 时天然锰钾矿表面开始带负电荷, 在弱碱性介质中去除量最大; 不同电解质对去除量的影响主要是由 Cl^- 与 Cd^{2+} 的络合造成的。实验浓度范围内能很好地用 Langmuir 吸附等温线拟合, 对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 5.54 mg/g。锰钾矿处理含 Cd^{2+} 废水的过程中伴随着 K^+ 和 Mn^{2+} 溶出。处理 Cd^{2+} 后的锰钾矿渣, 经超声并淋滤后仍有大部分的 Cd^{2+} 被固持, 固持率可达去除量的 79.82%。

关键词: 天然锰钾矿; 重金属离子; Cd^{2+} ; 吸附解吸; 水体污染

中图分类号: X703.1; P578.4

文献标识码: A

The treatment of Cd^{2+} bearing sewage by natural cryptomelane

ZHENG De_sheng¹, LU An_huai¹, GAO Xiang², ZHAO Jin¹ and MA Sheng_feng

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. College of Beijing City, Beijing 100083, China)

Abstract: The Cd^{2+} bearing solutions prepared in laboratory were treated by natural cryptomelane. According to the experimental results, it is at least 2 days before the process can reach balance; the disposal quantities become larger when the radius of the cryptomelane becomes smaller; if the concentrations are not too high, the disposal quantities of Cd^{2+} by unit mass of mineral powder will increase with the increasing concentration; pH value is the dominant factor governing the disposal quantities of Cd^{2+} : the quantity of the treated Cd^{2+} gets down until reaching the minimum when the pH value is lower than 3, and then goes up and arrives at the maximum until pH value is near 11. The negative ions in the solution affect the quantity through complexation with Cd^{2+} ions. Within the whole range of concentration, the disposal quantities curve can be fitted well by Langmuir isotherms, with the maximum being 5.54 mg/g. The treatment of the ions by the mineral powder is accompanied by the dissolution of the Mn^{2+} and K^+ ions. When the cinders of the powder are leached, they still hold most of the Cd^{2+} (79.82%) separated from the solution.

Key words: natural cryptomelane; heavy metal ions; Cd^{2+} ; adsorption-desorption; water pollution

重金属是具有潜在危害的主要污染物, 进入环境后不能被生物分解, 往往参与食物链循环并最终在生物体内积累, 破坏生物体正常生理代谢活动, 危害人体健康。自 20 世纪 50 年代以来, 重金属污染问题受到极大关注。按治理的基本原理, 可将重金属废水的处理方法分为化学法、物理化学法、生物法和矿物法, 其中矿物法具有原料来源广、加工工艺简单、生产成本低、环境协调性好等优点。国内外对锰的氧化物及氢氧化物研究较多, 大致体现在对重金属离子的固持 (Mor-

gan *et al.*, 1964; Posselt *et al.*, 1968; Murray *et al.*, 1968, 1979; Loganathan *et al.*, 1973; Murray, 1975a, 1975b; McKenzie, 1978, 1980; 王俊等, 1986; McBride, 1989; 陈红等, 1998; Randall *et al.*, 1998; 樊耀亭等, 1999)、对变价金属的还原氧化 (Schroeder *et al.*, 1975; Vander *et al.*, 1982; Eary *et al.*, 1987; Jonnson *et al.*, 1991; Charlet *et al.*, 1992; Fendorf and Zasoski, 1992; Fendorf *et al.*, 1992, 1993; Banerjee *et al.*, 1999) 和对有机物的氧化降解 (Stone *et al.*, 1984;

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-29

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(49972017)

作者简介: 郑德圣(1976-), 男, 环境矿物材料研究方向硕士研究生, E-mail: desheng@iccas.ac.cn。

Stone, 1987; Ulrich *et al.*, 1989; Ukrainczyk *et al.*, 1992; 许慧平等, 1993; 郑红等, 1998, 1999; Stobbe *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2000; Luo *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2001) 上。天然锰钾矿具有孔道效应、离子交换、表面吸附、氧化还原、纳米效应等(高翔等, 2001), 因此具有很好的环境属性。本文利用天然锰钾矿进行了去除水体中 Cd²⁺ 的实验研究。

1 实验材料与方法

天然锰钾矿取自湖南湘潭锰矿, 其晶体化学特征如高翔等(2001)所述, 经球磨后筛分成粒径分别为: 大于 80 目、80~120 目、120~160 目、160~200 目、小于 200 目 5 个等级。对粒径大于 200 目的各等级用蒸馏水清洗, 以去除大颗粒表面附着的细小粉尘, 80℃烘干 10 h, 装入广口瓶备用。

锰钾矿处理 CdCl₂ 溶液(由蒸馏水和 CdCl₂ 分析纯配制)的整个实验过程在 HZS_H 型水浴恒温振荡器中进行, 保持体系的充分振荡。溶液的 pH 值用 HCl 和 NaOH 调节, 上清液中 Cd²⁺ 浓度由原子荧光光度计(型号 AFS_1201 型的双道原子荧光光度计)测定, 固体滤渣中 Cd²⁺ 浓度由 IRIS Advantage_ICP(美国热电公司生产)测定。

2 实验结果与讨论

2.1 锰钾矿表面零电荷点 pH 值的测定

取约 0.5 g 200 目以下的天然锰钾矿样, 于玛瑙研钵中加入少量乙醇研磨。将研磨好的粉末用蒸馏水配成悬浊液, 用日本 Macrotech Nichion 生产的 ZC_2000 Zeta 电位仪测各悬浊液颗粒的 Zeta 电位, 可得天然锰钾矿表面零电荷点 pH 值约为 6.3 左右。

2.2 反应时间对水溶液中 Cd²⁺ 去除率的影响

在一系列 100 mL 的三角瓶中均放入约 0.2 g 120~160 目锰钾矿, 加入浓度为 5 mg/L、体积为 100 mL 的 CdCl₂ 溶液, 在 25℃ 转速 190 r/min 条件下水浴振荡。取样时间为 1、2、3、6、12、24、48 和 72 h 的 Cd²⁺ 去除量分别为 1.017、1.216、1.415、1.451、1.548、1.392、1.700 和 1.753 mg/g, 相应的去除率分别为 44.28%、48.64%、56.60%、58.04%、61.92%、55.68%、68.00% 和 70.12%。如果把 72 h 的去除量看作最大去除量, 则反应 1 h 后就达到去除总量的 63%, 2 h 接近 69%, 6 h 接近 83%, 12 h 接近 88%, 反应 48 h 则达到最大去除量的 97% 以上。因此, 要使反应达平衡需 2 d 以上。

利用锰的氧化物矿物处理污染物反应平衡时间的确定, 不同实验有较大差别。如陈红等(1998)利用不同状态 MnO₂ 去除废水中 As 的实验表明, 30 min 已基本达平衡; 樊耀亭等(1999)有关 MnO₂ 对铀的吸附实验也表明平衡时间约为 30 min; Morgan Stumm 和 Posselt 等曾指出, MnO₂ 对 Mn²⁺ 和其他阳离子的吸附平衡需 1 h, 而 Loganathan 等的除 Zn²⁺ 和

Co²⁺ 的实验表明, 需 1~2 d 才达到平衡, 锰钾矿对 Hg²⁺ 的吸附平衡也需要 1 d 以上(郑德圣等, 2001)。因此, 笔者认为在研究平衡吸附曲线时以 24 h 以上为宜, 在研究一般的干扰因素时选取 12 h 较为适宜。

2.3 矿物粒径对去除率的影响

在一系列 100 mL 的三角瓶中加入约 0.05 g 不同粒径的锰钾矿, 后加入体积为 50 mL、Cd²⁺ 浓度为 2 mg/L 的 CdCl₂ 溶液, 温度 25℃, pH 值近中性, 在转速为 190 r/min 的水浴振荡器中连续振荡 15 h 后离心, 取上清液, 测得去除率与粒径的关系如表 1 所示。由表 1 可知, 锰钾矿对 Cd²⁺ 的去除量随粒径的减小而增加, 粒径小于 200 目的去除量几乎是粒径 80~120 目的 2 倍。这是因为随着样品粒径的减小, 单位质量样品的比表面积增加, 表面吸附位也随之增多。

表 1 粒径对去除量的影响

Table 1 Effect of grain sizes on disposal quantities

粒径/目	矿粉用量/mg	去除量/mg·g ⁻¹	去除率/%
> 80	53.5	0.9264	49.56
80~120	53.4	0.8896	47.50
120~160	51.8	1.1043	57.20
160~200	49.3	1.4928	73.59
< 200	48.3	1.6208	78.28

2.4 矿物用量对去除率的影响

在一系列 100 mL 的三角瓶中加入粒径为 120~160 目不同用量的锰钾矿粉, 后加入体积为 50 mL、Cd²⁺ 的浓度为 2 mg/L 的 CdCl₂ 溶液, 温度 25℃, pH 值近中性, 在转速为 190 r/min 的水浴振荡器中连续振荡 15 h 后离心, 测在一定初始浓度下去除量与矿物用量的关系, 结果显示, 样品用量为 205.98、144.10、97.00、45.60 和 24.90 mg 时, Cd²⁺ 去除量分别为 0.4577、0.6446、0.8521、1.1213 和 1.5320 mg/g, 相应的去除率分别为 94.27%、92.88%、82.65%、51.13% 和 28.71%。单位质量的锰钾矿对 Cd²⁺ 的去除量随矿粉用量的增加而减少, 去除率随锰钾矿用量的增加而增加, 当矿物用量为 144.1 mg 时, 去除率便达 90% 以上。

2.5 电解质和 pH 值对锰钾矿去除 Cd²⁺ 的影响

分别以 NaCl、NaNO₃、KCl、CaCl₂ 和 K₂SO₄ 为外加电解质, 在一系列 100 mL 的三角瓶中加入 0.05 g 粒径为 120~160 目的锰钾矿粉, 后加入含有不同电解质(其浓度均为 0.02 mol/L)、体积为 50 mL、Cd²⁺ 的浓度为 2 mg/L 的 CdCl₂ 溶液, 温度 25℃, 在转速 190 r/min 的水浴振荡器中连续振荡 15 h 后离心, 取上清液, 测不同条件下单位质量的锰钾矿对 Cd²⁺ 的去除量。结果(表 2)显示, 总体趋势为锰钾矿对 Cd²⁺ 的去除量随溶液 pH 值的升高而增大, 当 pH 值达到弱碱性时出现极大值, 随后又随溶液 pH 值的升高而降低。无外加电解质和外加电解质分别为 NaCl 和 NaNO₃ 时 3 个系列的变化是: 在 pH 值小于 3 时, 锰钾矿对 Cd²⁺ 的去除量随溶液 pH 值的

升高降低,在 pH 值约为 3 时达最低值,后再随 pH 值的升高去除量逐渐增大,pH 值在 11.5 附近达到最大值后又随溶液的

pH 值升高而降低。在酸性和中性条件下,不同电解质的存在对去除量的影响差别较大,在碱性条件下,其差别较小。

表 2 不同电解质和 pH 值条件下 Cd²⁺ 的去除量
Table 2 The disposal quantities of Cd²⁺ under different electrolytes and pH values

无电解质		NaCl		NaNO ₃		KCl		K ₂ SO ₄		CaCl ₂	
pH 值	去除量	PH 值	去除量	pH 值	去除量	pH 值	去除量	PH 值	去除量	pH 值	去除量
2.57	0.549 0	2.37	0.691 7	2.40	0.916 8	2.46	0.212 3	2.59	0.583 3	2.43	0.523 2
3.20	0.392 2	3.14	0.230 2	3.17	0.837 3	3.16	0.384 9	3.36	0.826 2	3.11	0.572 0
6.10	1.366 3	5.93	0.609 7	6.11	1.233 9	5.96	0.914 2	6.17	1.055 7	6.39	1.028 4
10.52	1.565 5	10.71	1.767 7	10.71	1.876 5	10.64	1.842 2	10.69	1.852 8	10.6	1.913 7
11.31	1.516 8	11.30	1.737 7	11.29	1.822 8	11.32	1.919 0	11.33	1.802 7	11.39	1.834 3

去除量随 pH 值的变化原因是:当 pH 值在 3 以下时,随溶液的 pH 值降低矿物中可溶出的阳离子量增多,有利于溶液中 Cd²⁺ 在锰钾矿结构中的取代,这与 Cd²⁺ 在锰钾矿结构中的晶体场稳定化能有关,也有利于 Cd²⁺ 对孔道中的 K⁺ 的取代。已有研究报道,在溶液的 pH 值小于 2 时,占吸附总量 2/3 的 Cd²⁺ 被吸附在孔道中(Randall *et al.*, 1998),使去除量随 pH 值降低有增大的趋势。随溶液 pH 值升高,可溶出的阳离子量减少,导致去除量出现极小值,溶液的 pH 值进一步升高,使表面的正电荷密度减少, Cd²⁺ 与表面的排斥减小,去除量增加,当 pH 值超过 6.3 时矿物表面开始带负电荷,随 pH 值的增大 Cd²⁺ 与表面负电荷的静电吸引增大,去除量进一步升高。pH 值的变化又会影响到 Cd²⁺ 的水解。水解作用的产生使 Cd²⁺ 与 OH⁻ 络合,降低了 Cd²⁺ 的浓度,使吸附向减弱的方向发展。其水解过程实际上就是羟基络合过程: Cd²⁺ + OH⁻ ⇌ Cd(OH)⁺, Cd²⁺ + 2OH⁻ ⇌ Cd(OH)₂, Cd²⁺ + 3OH⁻ ⇌ Cd(OH)₃, Cd²⁺ + 4OH⁻ ⇌ Cd(OH)₄²⁻。这使去除量在 pH 值的变化过程中出现极大值。外加电解质的存在对去除量的影响可从阴离子和阳离子两个方面考虑:阴离子在矿物表面的特性吸附会增加矿物表面的电负性,因 NO₃⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 在表面的特性吸附很小可以忽略,所以阴离子主要以影响溶液中 Cd²⁺ 存在状态而影响锰钾矿对 Cd²⁺ 的去除量。Cl⁻ 是

Cd²⁺ 亲和力很强的配位体,且其在溶液中的存在浓度较大,这使 Cl⁻ 和 Cd²⁺ 发生很强的络合,降低了溶液中的 Cd²⁺ 浓度,使其去除量减少。水环境中氯离子与重金属的配合作用主要存在以下几种形态: Me²⁺ + Cl⁻ ⇌ MeCl⁺, Me²⁺ + 2Cl⁻ ⇌ MeCl₂⁰, Me²⁺ + 3Cl⁻ ⇌ MeCl₃⁻, Me²⁺ + 4Cl⁻ ⇌ MeCl₄²⁻ (Me 代表重金属)。氯离子与重金属的配合程度决定于 Cl⁻ 的浓度,也决定于重金属离子对 Cl⁻ 的亲合力。阳离子的存在同溶液中的重金属离子在矿物表面发生竞争吸附,如果溶液中存在能在矿物表面特性吸附强的阳离子,它也可以把吸附在表面双电层的 stern 层中通常不能被提取交换性阳离子所交换的重金属阳离子交换下来,从而降低该重金属在矿物表面的吸附量。

2.5 锰钾矿对 Cd²⁺ 的吸附等温实验

在一系列 100 mL 的三角瓶中,加入约 0.2 g 120~160 目的锰钾矿粉,后分别加入 100 mL Cd²⁺ 的初始浓度为 1、2、5、10、20、50、100 mg/L 和的 CdCl₂ 溶液,温度为 25 °C, pH 值近中性,在转速为 190 r/min 的水浴振荡器中连续振荡 72 h 后离心,取上清液,测定吸附平衡时上清液的浓度,并计算矿物表面的吸附量,结果(表 3)可按 Langmuir 型线性等温线来拟合,直线线性相关系数为 R² = 0.982 5,通过斜率的倒数可得最大吸附量为 5.54 mg/g。

表 3 吸附等温实验数据

Table 3 The data of the adsorption isotherm

初始浓度/mg·L ⁻¹	1	2	5	10	20	50	100
平衡浓度/mg·L ⁻¹	0.020	0.186	1.524	6.429	11.000	39.772	89.371
吸附量/mg·g ⁻¹	0.490	0.907	1.738	1.786	4.500	5.114	5.315
吸附率/%	98.00	90.70	69.52	35.72	45.00	20.45	10.63

2.6 解吸实验

在一系列 250 mL 三角瓶中加入 Cd²⁺ 浓度为 200 mg/L 的 CdCl₂ 溶液 200 mL, 后再加入约 2 g(其中空白实验为 2.032 2 g, 处理 Cd²⁺ 的用量为 2.000 2g) 200 目以下的锰钾矿, pH 值为中性,于 25 °C 转速为 200 r/min 水浴振荡器中振

荡 20 h 后过滤。滤渣分两部分,一部分不经过清洗,另一部分放入 250 mL 的三角瓶中,加入 250 mL 蒸馏水,超声清洗 20 min 后过滤,用 500 mL 蒸馏水缓慢淋滤。将两部分滤渣样品在 80 °C 烘箱中烘干 6 h。测滤液、未清洗滤渣、清洗滤渣中所含金属离子浓度。结果显示,天然锰钾矿在蒸馏水中有

少量 Mn^{2+} 和 K^+ 溶出, Mn^{2+} 的溶出量约为 9 ng/g , K^+ 的溶出量约为 72 ng/g 。当溶液中有重金属离子 Cd^{2+} 被固持时, Mn^{2+} 和 K^+ 的溶出量增大。当锰钾矿对 Cd^{2+} 的吸附量为 2.255 mg/g 时, Mn^{2+} 的溶出量为 445.2 ng/g , K^+ 的溶出量为 229.4 ng/g ; 超声并淋滤后的固持量为 1.800 mg/g , 固持率达去除量的 79.82% 。重金属离子 Cd^{2+} 在锰钾矿上的吸附伴随着同结构中交换 Mn^{2+} 和 K^+ , 可以认为锰钾矿存在多种吸附行为, 这与反应平衡时间长, pH 值低于 3 时随溶液的 pH 值降低平衡时间增加的趋势相对应。

对锰钾矿表面固持的 Cd^{2+} 进行 XPS 光谱分析结果(图 1)表明, XPS 谱左边 $\text{Cd } 3d^5$ 峰至少可以分成 3 个峰, 即 405.1 405.4 和 405.7 eV 。这 3 个峰代表有 3 种不同 Cd^{2+} 的化学环境, 很有可能就是对应于 Cd^{2+} 与锰钾矿结构中 Mn^{2+} 、 K^+ 和锰钾矿表面上 H^+ 这 3 种离子之间交换的结果。

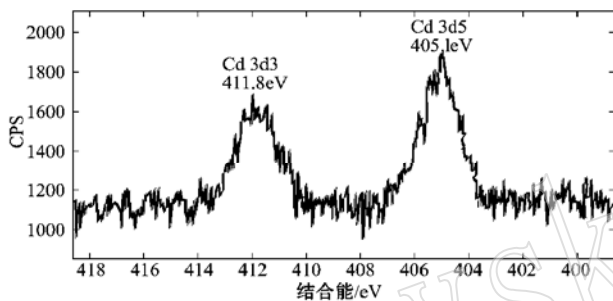


图 1 吸附 Cd^{2+} 的锰钾矿样品的 XPS 局部放大谱

Fig. 1 XPS spectrum of natural cryptomelane adsorbing Cd^{2+}

3 结 论

(1) 天然锰钾矿处理含 Cd^{2+} 废水在室温下反应达平衡需要 2 d 以上, 但在开始 1 h 内就可达平衡去除量的 60% 以上; 随矿物粒径的减小, 单位质量的锰钾矿对 Cd^{2+} 的去除量增加, 对溶液中 Cd^{2+} 的去除率随着矿粉用量的增加而增加。

(2) 酸性介质时, 随溶液的 pH 值的升高锰钾矿对 Cd^{2+} 的去除量降低, 在 pH 值约为 3 时达到极小值, 后随溶液 pH 值的升高而增大, 在 pH 值 10 附近出现极大值。因为 pH 值超过 6.3 时矿物表面开始带负电荷, Cd^{2+} 与表面负点荷的静电吸引增大。溶液中 Cl^- 的存在降低锰钾矿对 Cd^{2+} 的去除量。

(3) 天然锰钾矿对重金属离子 Cd^{2+} 的吸附等温线能很好地用 Langmuir 型吸附等温线来描述, 并由此得出其对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 5.54 mg/g 。

(4) 锰钾矿处理含 Cd^{2+} 废水的过程中伴随着 K^+ 和 Mn^{2+} 溶出。处理后的锰钾矿, 经超声并淋滤后仍有大部分的 Cd^{2+} 被固持, 固持率可达去除量的 79.82% 。

References

Banerjee D and Nesbitt H W. 1999. Oxidation of aqueous $\text{Cr}(\text{III})$ at bir-

- nessite surfaces: Constraints on reaction mechanism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 1671~1687.
- Charlet L and Manceau A. 1992. X-ray absorption spectroscopic study of sorption of $\text{Cr}(\text{III})$ at the oxide-water interface. II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide[J]. *Colloid interface Sci.*, 148: 443~458.
- Chen Hong, Ye Zhaojie, Fang shi, *et al.* 1998. The study on adsorption of $\text{As}(\text{III})$ from wastewater by different types of MnO_2 [J]. *China Environmental Science*, 18(2): 126~130(in Chinese with English abstract).
- Chen X, Shen Y F, Suib S L, *et al.* 2001. Catalytic decomposition of 2-propanol over different metal cation doped OMS-2 materials[J]. *Journal of Catalysis*, 197: 292~302.
- Eary L E and Rai D. 1987. Kinetics of chromium(III) to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 21: 1187~1193.
- Fan Yaoting, Lu Bingling, Xu jie, *et al.* 1999. Adsorption of uranium on manganese dioxide in aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 19(1): 42~46(in Chinese).
- Fendorf S E, Fendorf M, Sparks D L, *et al.* 1992. Inhibitory mechanism of $\text{Cr}(\text{III})$ oxidation[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 148: 37~54.
- Fendorf S E and Zasoski R J. 1992. Chromium(III) oxidation by $\delta\text{-MnO}_2$. I. Characterization[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 79~85.
- Fendorf S E, Zasoski R J and Burau R G. 1993. Competing metal ion influences on chromium(III) oxidation[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 1508~1515.
- Gao Xiang, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2001. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural cryptomelane[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 477~484 (in Chinese with English abstract).
- Jonsson C A and Xyla A G. 1991. The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite ($\gamma\text{-MnOOH}$) [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2861~2866.
- Liu R X and Tang H X. 2000. Oxidative decolorization of direct light red F3B dye at natural manganese mineral surface[J]. *Water Resource*, 34(16): 4029~4035.
- Loganathan P and Burau R G. 1973. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 1277~1293.
- Luo J, Zhang Q H, Huang A M, *et al.* 2000. Total oxidation of volatile organic compounds with hydrophobic cryptomelane-type octahedral molecular sieves[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35~36: 209~217.
- McBride M B. 1989. Oxidation of dihydroxybenzenes in aerated aqueous suspension of birnessite[J]. *Clay and Clay Minerals*, 37(4): 341~347.
- McKenzie R M. 1978. The effect of two manganese dioxide on the uptake of lead, cobalt, nickel, copper, and zinc by subterranean clover [J]. *Aust. J. Soil Res.*, 16: 209~214.

- Mckenzie R M. 1980. The absorption of lead and other heavy metals on dioxide of manganese and iron[J]. *Aust. J. Soil Res.*, 18: 61~74.
- Morgan J J and Stumm W. 1964. Colloid chemical properties of manganese dioxide[J]. *Colloid Interface Sci.*, 19: 347~359.
- Murray D J, Healy T W and Fuerstenau D W. 1968. The adsorption of aqueous ion on colloidal hydrous manganese oxide[J]. *Adv. Chem. Ser.*, 79: 74~81.
- Murray J W. 1975a. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39: 505~519.
- Murray J W. 1975b. The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39: 635~647.
- Murray J W and Dillard J G. 1979. The oxidation of cobalt (II) adsorbed on manganese dioxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 781~78.
- Posselt H S, Anderson F J and Weber W J. 1968. Cation sorption on colloidal hydrous manganese oxide[J]. *Sci. Technol.*, 2: 1 087~1 093.
- Randall S R, Sherman D M and Ragnarsdottir K V. 1998. An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) [J]. *Chemical Geology*, 151: 95~106.
- Schroeder D C and Lee G F. 1975. Potential transformation of chromium in natural waters[J]. *Water-Air. Soil. Pollut.*, 4: 355~365.
- Stobbe E R, de Boer A B and Geus G W. 1999. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides[J]. *Catalysis Today*, 47: 161~167.
- Stone A T. 1987. Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 979~988.
- Stone A T and Morgan J J. 1984. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese oxides by organics: 2. Survey of the reactivity of organics[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 617~624.
- Ukrainezyk L and Murray B M. 1992. Oxidation of phenol in acidic aqueous suspensions of manganese oxides[J]. *Clay and Clay Minerals*, 40(2): 157~166.
- Ulrich H J and Stone A T. 1989. Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surface[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 421~428.
- Vander, Weuden C H and Reith M. 1982. Chromium (III) chromium (VI) interconversions in seawater[J]. *Mar. Chem.*, 11: 565~572.
- Wang Jun and Tang Fengqing. 1986. Determination of trace lead in water with rich MnO_2 by the graphite furnace atomic absorption spectroscopy[J]. *Huanjing Kexue*, 7(3): 80~83 (in Chinese with English abstract).
- Xu Huiping, Jie Wen and Niu Zhiqing. 1993. The study of catalytic decolorization properties of treating dyeing wastewater with $\gamma\text{-MnO}_2$ as a catalyst[J]. *China Environmental Science*, 13(2): 85~89 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Desheng, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2001. The sorption of Hg^{2+} from aqueous solution by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 559~564 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Hong and Tang Hongxiao. 1998. Assessment on removal of phenol and sunlight photolysis on several natural minerals[J]. *Environmental Chemistry*, 17(5): 473~479 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Hong and Tang Hongxiao. 1999. Adsorption and degradation of phenol on natural manganese ore surfaces[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 19(6): 619~624 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈红, 叶兆杰, 方士, 等. 1998. 不同状态 MnO_2 对废水中 As (III) 的吸附研究[J]. *中国环境科学*, 2: 126~130.
- 樊耀亭, 吕秉玲, 徐杰, 等. 1999. 水溶液中二氧化锰对铀的吸附[J]. *环境科学学报*, 19(1): 42~46.
- 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 477~484.
- 王俊, 汤凤庆. 1986. 二氧化锰富集水中痕量 Pb—石墨炉原子吸收光度法测定[J]. *环境科学*, 7(3): 80~83.
- 许慧平, 介雯, 牛志卿. 1993. $\gamma\text{-MnO}_2$ 对印染废水催化空气氧化脱色性能的研究[J]. *中国环境科学*, 13(2): 85~89.
- 郑德圣, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然锰钾矿吸附水溶液中 Hg 离子的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 559~564.
- 郑红, 汤鸿霄. 1998. 几种天然矿物去除苯酚效果及日光光解效应评价[J]. *环境化学*, 17(5): 473~479.
- 郑红, 汤鸿霄. 1999. 天然矿物锰矿砂对苯酚的界面吸附与降解研究[J]. *环境科学学报*, 19(6): 619~624.