

# 几种氧化锰矿物的合成及其对重金属的 吸附和氧化特性

冯雄汉<sup>1</sup>, 翟丽梅<sup>1</sup>, 谭文峰<sup>1</sup>, 刘凡<sup>1</sup>, 贺纪正<sup>2</sup>

(1. 华中农业大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430070; 2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:** 以改进或优化的方法合成土壤中常见的几种氧化锰矿物, 对其形貌、结构、组成和表面性质进行表征, 研究其对几种重金属的吸附和对 Cr(III) 的氧化特性及其与结构和表面性质的关系。结果表明, 合成的水钠锰矿、钙锰矿、锰钾矿和黑锰矿均为单相矿物, 具有典型的形貌特征。水钠锰矿、钙锰矿和锰钾矿的 PZC 较低, 分别为 1.75、3.50 和 2.10, 其表面可变负电荷量的大小顺序为: 水钠锰矿  $\geq$  锰钾矿  $>$  钙锰矿; 黑锰矿的 PZC 较高, 表面可变负电荷量远低于其他 3 种矿物。供试矿物中, 水钠锰矿对  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  等重金属的吸附能力最强, 黑锰矿的吸附能力最弱, 除黑锰矿吸附更多的  $Cu^{2+}$  外, 供试氧化锰矿物对  $Pb^{2+}$  的吸附量最大。氧化锰矿物对重金属的吸附受重金属的水解常数和矿物的表面负电荷的影响较大, 它们均影响氧化锰矿物表面诱导水解作用及吸附离子形态。供试氧化锰矿物对 Cr(III) 氧化能力和氧化过程中  $Mn^{2+}$  释放量不同, 受矿物结构、氧化度、表面性质以及结晶度等因素影响, 氧化能力顺序为: 水钠锰矿  $>$  锰钾矿  $>$  钙锰矿  $>$  黑锰矿, 最大氧化量分别为 1330.0、422.6、59.7 和 36.6 mmol/kg。

**关键词:** 氧化锰矿物; 重金属; 吸附; 氧化; 表面化学性质; 透射电镜; X 射线衍射

中图分类号: X131.3; S153.6<sup>+</sup>1; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0531-08

## The syntheses of several Mn oxide minerals and their adsorption and redox characteristics for heavy metals

FENG Xiong\_han<sup>1</sup>, ZHAI Li\_mei<sup>1</sup>, TAN Wen\_feng<sup>1</sup>, LIU Fan<sup>1</sup> and HE Ji\_zheng<sup>2</sup>

(1. College of Resources & Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Several Mn oxide minerals commonly existent in soils were synthesized by the modified or optimized methods. Their morphologies, structures, compositions and surface properties were characterized. Adsorption and redox reactions of heavy metals on them and effects of mineral structures and surface properties were also investigated. The synthesized birnessite, todorokite, cryptomelane and hausmannite are all single-phase minerals and have the typical morphology, as indicated by analyses of XRD and TEM/ED. The PZCs of the synthesized birnessite, todorokite and cryptomelane are 1.75, 3.50 and 2.10, respectively. The magnitude order of their surface variable negative charges is birnessite  $\geq$  cryptomelane  $>$  todorokite. The PZC of the synthesized hausmannite is much higher than PZCs of other minerals, and it has the least surface variable negative charge. Among the tested Mn oxide minerals, birnessite has the greatest adsorption capacity for heavy metals such as  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ , whereas hausmannite has the weakest capacity. Except for hausmannite, these minerals have the greatest adsorption capacity for  $Pb^{2+}$ . Hydration constants of the heavy metals and the surface variable charges of the Mn minerals remarkably affect the adsorption. Both of the factors affect the hydration induced by surfaces of the minerals and species of the adsorbed ions. Their ability in Cr(III) oxidation and concomitant release of  $Mn^{2+}$  varies greatly depending on the structure, composition, surface property and crystallinity. The maximum amounts of Cr(III) oxidized by the Mn oxide minerals are in order of (mmol/kg) birnessite (1330.0)  $>$  cryptomelane (422.6)  $>$  todorokite (59.7)  $>$  hausmannite (36.6).

收稿日期: 2005-08-02; 修订日期: 2005-08-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40471070, 40403009); 高校博士点基金资助项目(2002050411)

作者简介: 冯雄汉(1973-), 男, 博士, 副教授, 从事环境矿物学和环境化学研究, E-mail: fxh73@mail.hzau.edu.cn.

**Key words:** Mn oxide mineral; heavy metal; adsorption; oxidation; surface property; TEM; XRD

锰是较强的亲氧元素,由岩石风化产生的 Mn(II) 迁移性强,进入地表被逐渐氧化,在不同的环境条件下生成种类繁多的(氢)氧化锰矿物,以分散的弱晶质体、结核、胶膜和淀积物等多种形式广泛分布于土壤与沉积物中。它们的电荷零点(PZC)低、比表面积大、酸性位点多、吸附能力强、氧化和催化活性高(Post, 1999; 高翔等, 2001, 2002),影响和决定着某些营养元素、污染元素在土壤和水体中的释放、迁移和生物有效性、毒性以及一些有机物质(包括腐殖质、有机酸、有机污染物等)的形成与转化(Oscarson, *et al.*, 1981; Pan, 1990; Stepieniewska, *et al.*, 2004),在调控土壤溶液和天然水体重金属浓度中起重要作用。

土壤中存在多种氧化锰矿物,已知的约 15 种,且矿物组合复杂、同晶替代频繁、结晶弱、组成变化大,难以对其分离、鉴定和直接研究,许多土壤氧化锰矿物的结构和性质仍不清楚(Mckenzie, 1989; Post, 1992)。因此,通过合成常见的氧化锰矿物,并探讨其与污染元素的相互作用,一直是人们研究氧化锰矿物结构、成因及环境地球化学行为的一个重要途径。然而,由于氧化锰矿物常没有固定的计量组成,且种类多样,形成条件相近,往往不易合成单相矿物。报道中对少数氧化锰矿物,如水钠锰矿和钙锰矿,以及土壤氧化锰矿物的富集体,如锰胶膜、锰结核的表面化学性质、与污染物的相互作用及其机理等方面的研究较多,取得了较好的结果(郑德圣等, 2001; 潘纲等, 2003; 李改云等, 2003; 杨欣等, 2003; Shindo *et al.*, 1984; Matocha, *et al.*, 2001; Lanson, *et al.*, 2002; Stepieniewska, *et al.*, 2004; Tan *et al.*, 2005)。但得到的多是少数单一矿物的性质或与其他多组分的表现特性,就不同类型氧化锰矿物特性的比较及与其结构的关系探讨不够。受结构和组成的影响,它们的性质和环境行为往往是不同的,如氧化锰矿物的 PZC 随结构的不同,可在较大的范围变化。

为此,本文以改进或优化的方法合成几种土壤中常见的不同结构氧化锰矿物,对其形貌、结构、组成和表面性质进行表征,并探讨它们对几种重金属的吸附和对 Cr(III) 的氧化特性及其与结构和表面性质的关系。以期为进一步揭示土壤与沉积物中氧化锰矿物的环境化学行为提供某些依据,也为应用矿物法处理污染物(Lu, 2004; 鲁安怀, 2001, 2005)提供一类新兴环境友好材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 氧化锰矿物的合成

土壤中氧化锰矿物种类繁多,常见的有水钠锰矿、水羟锰矿、锂硬锰矿、锰钾矿、钙锰矿、黑锰矿等,按结构类型可分为隧道构造、层状构造和低价氧化锰矿物(Mckenzie, 1989)。本实验选用代表不同结构类型的 4 种常见矿物为对象,合成方法如下:

水钠锰矿(birnessite)在酸性介质中合成(冯雄汉, 2003)。将 500 mL 0.4 mol/L 的  $\text{KMnO}_4$  溶液用恒温油浴加热至沸腾,开启搅拌后,按 0.7 L/min 的速率滴加 35 mL 的浓盐酸和 15 mL 水的混合溶液,滴加完毕后在沸腾条件反应 30 min。反应结束后,将悬浮液自然冷却至室温。悬浮液在 60 °C 老化 12 h 后经高速离心(离心力  $2.54 \times 10^4 \text{ g}$ )分离,用蒸馏去离子水(DDW, 电阻率 18 M $\Omega$ )洗涤生成的矿物至无氯离子反应,产物经冻干后待测。

钙锰矿(todorokite)在常压和回流条件下合成(Feng *et al.*, 2004a, 2004b)。首先采用改进的 Giovanoli 法在碱性介质中合成水钠锰矿(Feng, *et al.*, 2004c)。将合成水钠锰矿反复水洗或电渗析纯化至无氯离子反应。然后取 10 g 洗净的水钠锰矿分散于适量的 1 M  $\text{MgCl}_2$  溶液中,在振荡条件下充分交换 12 h 后,离心水洗,制成  $\text{Mg}$  水钠锰矿(或称布塞尔矿)。再将洗净的  $\text{Mg}$  水钠锰矿分散在一定量的水中,把悬浮液转移至三角瓶中,边搅拌边加热回流。回流 24 h 后冷却,将生成的矿物水洗至电导小于 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  后冷冻干燥。

锰钾矿(cryptomelane)按改进的 Mckenzie 法合成(Mckenzie, 1971; 冯雄汉, 2003)。将 80 mL 0.4375 mol/L 的  $\text{KMnO}_4$  溶液加热到 60 °C 后,倒入温度为 60 °C 的 100 mL 0.5 mol/L  $\text{MnSO}_4$  和 2 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中,混合液在搅拌下加热至沸腾,恒温反应 20 min,反应过程中补充适量 2 mol/L 的  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,反应结束后自然冷却。离心后经 DDW 充分洗涤至上清液电导率为 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下,再在 50 °C 下保温老化 24 h,产物分离后冻干。

黑锰矿(hausmannite)按改进的 Mckenzie 法合成(Mckenzie, 1971; 冯雄汉, 2003)。取适量 DDW,经通  $\text{N}_2$  处理后用于以下合成所有步骤。取 0.02 mol  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 0.05 mol  $\text{NaOH}$ ,分别与 100 mL 水配制溶液。在通  $\text{N}_2$  和搅拌条件下,将  $\text{NaOH}$  溶液缓慢加入  $\text{MnSO}_4$  中,继续反应 10~20 min。将生成的白色氢氧化锰沉淀用倾泻法进行洗涤,洗涤过程中保持沉淀始终被水淹没,防止被空气氧化。当洗涤液的 pH 值低于 8.5 时,取出氢氧化锰沉淀,分散到 100 mL 水中,在温室下通  $\text{O}_2$  氧化 5 h,产物充分洗涤后冻干。

### 1.2 氧化锰矿物的表征

粉晶 XRD 的测试条件:  $\text{FeK}\alpha$  辐射,管压 40 kV,管流 20 mA,扫描速度为  $0.02^\circ/0.5 \text{ s}$ 。电镜分析采用 Philips\_CM12 型透射电镜,加速电压为 120 kV。在 Varian Vista\_MPX ICP-OES 上进行元素含量分析。锰的氧化度测定采用草酸法(Kijima *et al.*, 2001),实验重复 3 次,取平均值。比表面积用 ST\_08 型比表面积分析仪测定。样品的电荷零点(PZC)采用快速电位滴定法测定(Laverdiere and Weaver, 1977),表面电荷量测定采用返滴定法(Ququette and Hendershot, 1993)。

### 1.3 氧化锰矿物对重金属的吸附

供试样品对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的等温吸附:

配制 20 mg/mL 的矿物悬液, 将其 pH 调至 4.5。同时配制系列浓度的重金属溶液, 调节 pH 至 4.5。然后取 1 mL 矿物悬液, 将其与系列重金属的溶液混合, 总体积为 15 mL。在 25 °C 条件下, 振荡 2 h, 静置 24 h, 高速离心, 保留上清液, 在 Varian Vista\_MPX ICP\_OES 上测定其中重金属离子浓度。实验设置重复 2 次。

### 1.4 氧化锰矿物对 Cr(III) 的氧化

供试样品对不同浓度 Cr(III) 的氧化: 取 1 mL 浓度为 20 mg/mL 的矿物悬液于 50 mL 的塑料离心管中, 分别加入 4 mmol/L Cr(III) 溶液系列体积(不同矿物根据其氧化能力不同加入的系列体积不同)。用去离子水保持反应体系总体积为 12 mL。反应过程中用稀 HNO<sub>3</sub> 或 KOH 控制体系 pH = 4.5, pH 恒定后再在 25 °C 振荡 4 h, 离心, 用滤纸过滤, 再用 25 mL 0.04 mol/L 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液淋洗解吸 Cr(VI), 定容至 50 mL。测定清液中的 Cr(VI)、Mn<sup>2+</sup> 和总 Cr 的浓度。实验设置重复 2 次。Cr(VI) 用二苯碳酰二肼比色法测定, Mn<sup>2+</sup> 和总 Cr 用原子吸收法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 供试氧化锰矿物的性状

钙锰矿为 MnO<sub>6</sub> 八面体以链内共棱和链间共角顶氧在平面上连接成的 3 × 3 构造的隧道矿物。图 1a 为合成钙锰矿的 XRD 图谱, 衍射数据与天然钙锰矿(JCPDS 13\_164 和 JCPDS 38\_475) 以及报道用水热法合成的钙锰矿(Golden *et al.*, 1986) 吻合较好。电镜下钙锰矿呈长短不一的纤维状晶体, 由母体向外延伸, 长 1 μm 至 5 μm, 宽约 20 nm(图 2a)。母体实际上是由纤维晶体沿互呈 120° 角连生形成的三连晶, 这是钙锰矿典型形貌特征(Golden *et al.*, 1986; Post, 1992)。其[001]取向的电子衍射图(图 2b) 呈假六方对称, (h00) 面的

强衍射点之间排列有一些相近的弱衍射点, 组成沿 3 个 a\* 轴方向的衍射条纹。这是由于合成钙锰矿中存在不同大小的隧道构造(Post, 1992)。衍射条纹连接形成假六方对称的网状结构, 相当于 3 套钙锰矿单个纤维晶体[001]取向电子衍射图沿 120° 角的重叠叠加。

黑锰矿为尖晶石结构, 是土壤中两种常见低价矿物之一(McKenzie, 1989; Post, 1992)。合成黑锰矿为暗黄色粉末, 100~200 °C 加热后变深至黑色。图 1b 为合成黑锰矿的 XRD 图谱。0.494、0.309、0.289、0.277、0.250、0.237、0.205、0.183、0.180、0.170、0.164、0.158、0.154 和 0.144 nm 等衍射峰均为黑锰矿的特征峰(JCPDS 24\_734)。TEM 图像显示(图 2c), 黑锰矿呈立方颗粒状, 大的颗粒晶体 0.3~0.8 μm, 小的为 40~100 nm, 小立方颗粒可能是样品碾磨时由大的黑锰矿晶体解理产生。合成黑锰矿的 ED 图谱见图 2d, 黑锰矿晶体形貌为假立方对称, 晶体结构实为四方晶系, 晶胞参数为: a = 0.576 nm, b = 0.947 0 nm。

锰钾矿是 2 × 2 构造的隧道矿物。位于 0.701、0.492、0.344、0.311、0.247、0.220、0.193 和 0.164 nm 的衍射峰(图 1c) 为锰钾矿的特征峰(JCPDS 20\_908)。合成的锰钾矿为单相针状晶体, 晶体长 50~250 nm, 宽约 30 nm(图 2e)。合成锰钾矿的 ED 图谱(图 2f) 晶胞参数为: 四方晶系, a = 0.984 nm, b = 0.285 nm。图中的衍射点较弱, 有不明显的多晶衍射环, 说明样品与呈隐晶质天然锰钾矿类似, 颗粒小, 结晶较弱。

水钠锰矿是由一层 MnO<sub>6</sub> 八面体与一层水分子交互堆叠而成的层状矿物(Post & Veblen, 1990)。合成水钠锰矿粉晶 XRD 图谱中 0.739、0.366、0.246 和 0.142 nm 峰均为水钠锰矿的特征衍射峰(JCPDS 23\_1239), 没有其他矿物相衍射峰(图 1d)。TEM 形貌图像表明水钠锰矿为单一矿物相(图 2g), 呈串状或球状集合体, 大小 0.5~1 μm; 这些集合体有类似于 McKenzie(1971, 1989) 报道的针球状外形。高倍图像显示(图略) 其实质为薄的片状晶体而不是针状, 且集合体不是孪晶结构, 而是由许多极细小的晶体聚集形成。ED 分析(图 2h) 也证实了这一点, ED 图谱呈弥散的多晶衍射环, 第 1 和第 2 衍射环对应的 d 值分别为 0.246 和 0.142 nm, 对应的面网分别为(100) 和(110), (001) 基面衍射环(0.721 nm) 较弥散, 不明显。

合成的水钠锰矿、钙锰矿、锰钾矿和黑锰矿均为单相矿物, 其基本性状见表 1。水钠锰矿、钙锰矿和锰钾矿的 Mn 氧化度高, 分别为 3.96、3.82 和 3.90, 其 PZC 较低, 分别为 1.75、3.50 和 2.10。而黑锰矿的 Mn 氧化度低, PZC 高, 分别为 2.66 和大于 10。水钠锰矿和锰钾矿的结晶弱, 钙锰矿和黑锰矿的结晶较好。水钠锰矿、钙锰矿、锰钾矿表面电荷特点如图 3 所示, 表面负电荷量随 pH 的升高而增加, 其顺序为: 水钠锰矿 > 碱性水钠锰矿 > 锰钾矿 > 钙锰矿。在 pH 大于 4.5 时表面电荷密度顺序为: 水钠锰矿 > 钙锰矿 ≈ 锰钾矿, 与 PZC 的大小顺序不完全一致。黑锰矿的 PZC 和电荷量测定实验中, 溶液的 pH 值不稳定, 不易得到准确数据, 这可能是

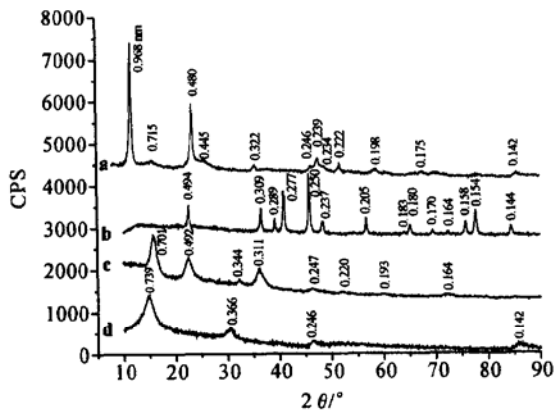


图 1 合成氧化锰矿物的粉晶 XRD 图谱

Fig. 1 Powder XRD patterns of synthesized

Mn oxide minerals

a—todorokite; b—hausmannite; c—cryptomelane; d—birnessite

a—todorokite; b—hausmannite; c—cryptomelane; d—birnessite

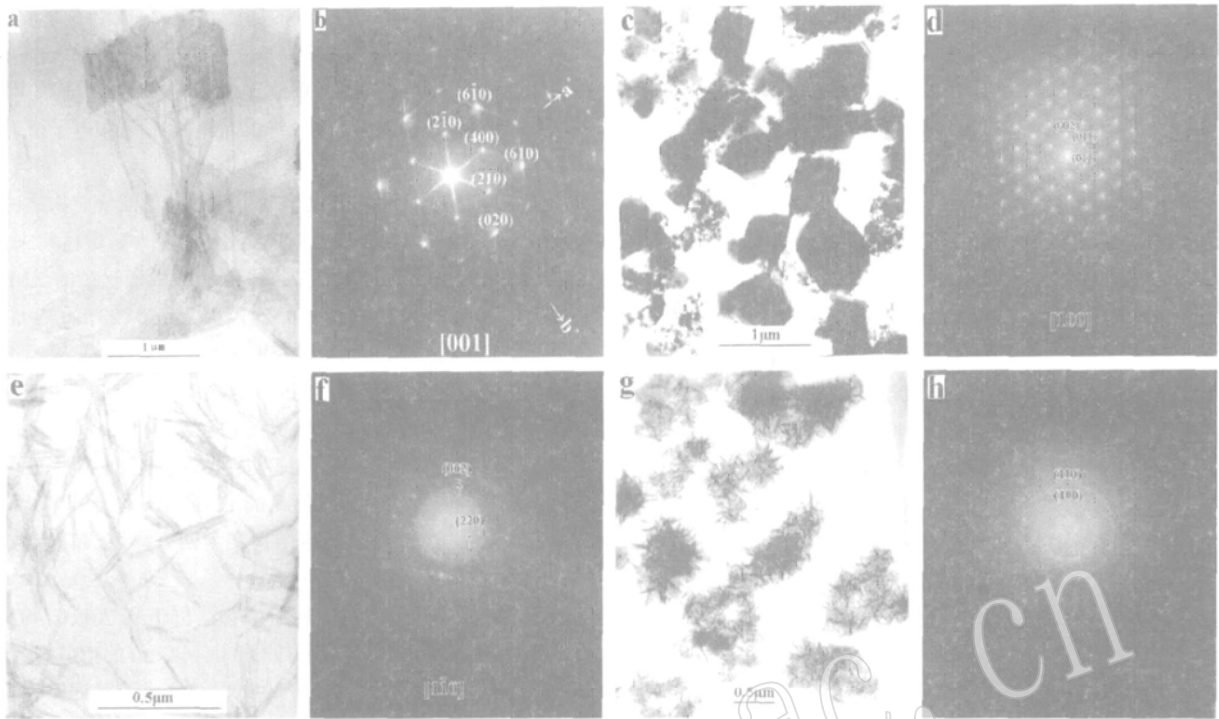


图2 合成钙锰矿(a b)、黑锰矿(c d)、锰钾矿(e f)和水钠锰矿(g h)的透射电镜形貌像和电子衍射图谱

Fig.2 TEM images and ED patterns of synthesized todorokite (a, b), hausmannite (c, d), cryptomelane (e, f) and birnessite (g, h)

表1 合成氧化锰矿物的基本性状

Table 1 Basic properties of synthesized Mn oxide minerals

矿物样品	构造类型	化学组成	Mn 氧化度	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	PZC	结晶程度 <sup>2)</sup>
水钠锰矿	层状构造	K <sub>0.05</sub> MnO <sub>2.01</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.65</sub>	3.96	48.3	1.75	较差
钙锰矿	隧道构造	Mg <sub>0.17</sub> MnO <sub>2.10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.88</sub>	3.82	98.5	3.50	较好
锰钾矿	隧道构造	K <sub>0.24</sub> MnO <sub>2.07</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.48</sub>	3.90	130.7	2.10	差
黑锰矿	低价矿物	MnO <sub>1.33</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.14</sub>	2.66	38.0	> 10 <sup>1)</sup>	好

1) 引自 Shaughnessy 等(2003); 2) 由 XRD 峰强和峰宽来确定。

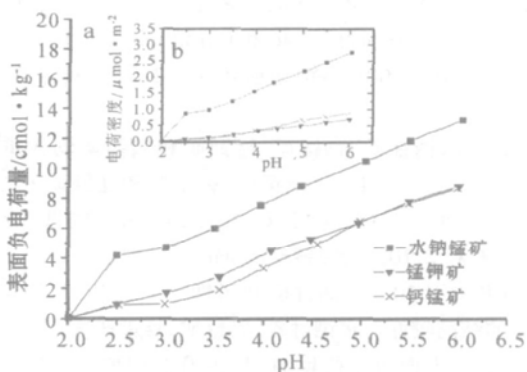


图3 供试氧化锰矿物的表面负电荷量(a)和电荷密度(b)与pH值的关系曲线

Fig.3 Surface negative charge (a) and charge density (b) of tested Mn oxide minerals versus pH value

由黑锰矿歧化分解(Feng *et al.*, 2005)引起的。

### 2.2 氧化锰矿物对重金属的吸附

供试氧化锰矿物对 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的等温吸附曲线见图 4。不同重金属的等温吸附曲线相似, 属 L 型。在平衡溶液中重金属浓度较低时, 吸附量随体系重金属浓度的提高而急剧增加; 平衡液浓度达到一定(对不同矿物和重金属, 其数值不同)时, 吸附量增幅减缓, 最后吸附量趋于稳定, 达到饱和吸附。等温吸附曲线用 Langmuir 方程拟合, 均达到极显著相关(N = 6, R<sub>0.01</sub> = 0.917), 拟合方程为:  $Y = A_{max}KC / (1 + KC)$ , 其中, Y 表示单位质量矿物对重金属的吸附量(mmol/kg), A<sub>max</sub> 表示重金属的最大吸附量, C 是平衡溶液中重金属的浓度(mmol/L), K 为与吸附结合能有关的常数, 是吸附热和温度的函数(陈宗淇等, 2001)。

表2为Langmuir方程拟合等温吸附曲线结果。不同矿物

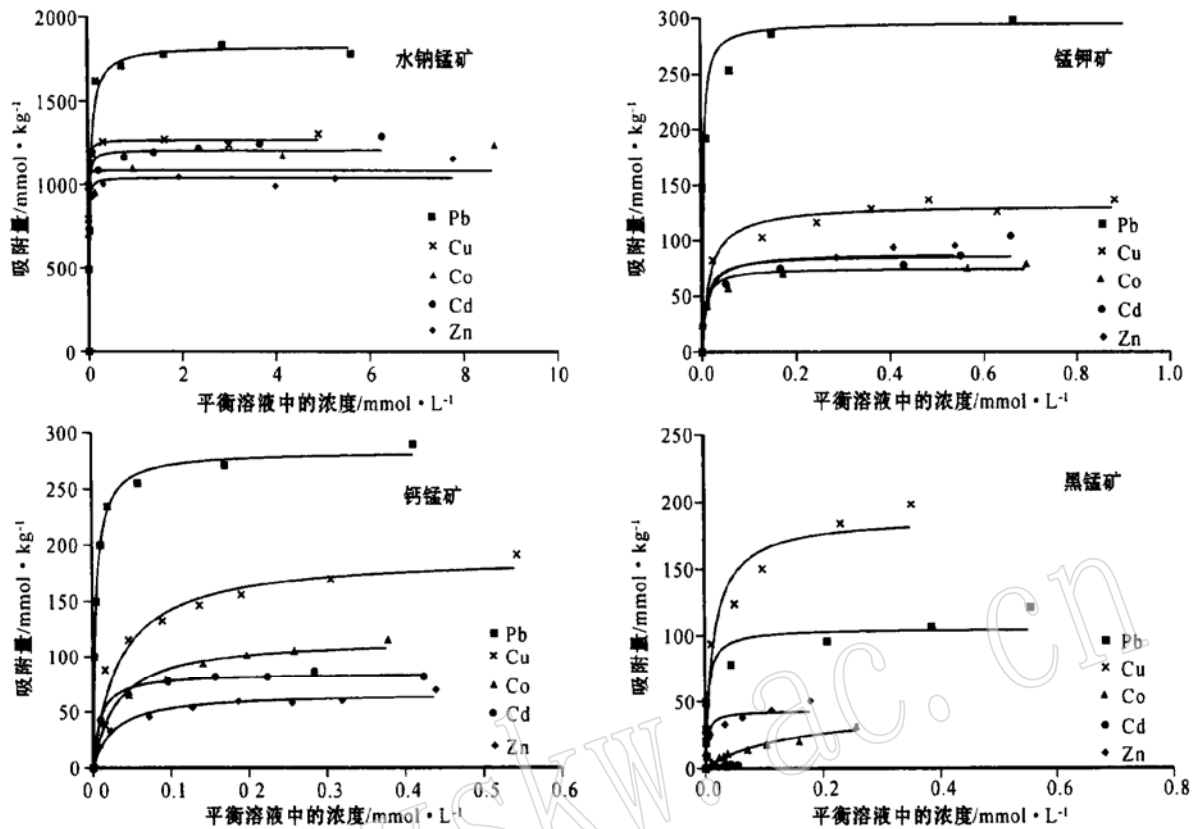


图 4 氧化锰矿物对重金属的等温吸附曲线

Fig. 4 Isotherms of heavy metals adsorption on Mn oxide minerals

吸附重金属的强弱顺序有所不同, 总的趋势是水钠锰矿对重金属的吸附能力最强, 黑锰矿的吸附能力最弱, 除黑锰矿外, 供试氧化锰矿物对 Pb 的最大吸附量最大。水钠锰矿吸附重金属顺序为:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ , 锰钾矿

的吸附顺序为:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} \approx Zn^{2+} > Co^{2+}$ , 钙锰矿的吸附顺序为:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ , 黑锰矿为:  $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} \approx Zn^{2+} > Cd^{2+}$ 。黑锰矿是惟一对  $Pb^{2+}$  的最大吸附量小于  $Cu^{2+}$  的氧化锰矿物。 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的一级水解常数 ( $K_1$ ) 依次减小, 分别为  $10^{-7.7}$ 、 $10^{-7.9}$ 、 $10^{-9.0}$ 、 $10^{-9.7}$  和  $10^{-10.1}$ , 与水钠锰矿的吸附强弱顺序一致, 其他矿物的最大吸附量与重金属的一级水解常数也有类似的变化关系, 和有关氧化锰矿物或氧化锰矿物聚集体吸附重金属顺序的报道相符 (Mckenzie, 1989; Parida *et al.*, 1996; Tan, *et al.*, 2005)。这表明重金属可能主要是以羟基化阳离子的形态进行吸附。由于吸附体系的 pH 值 (4.5) 远小于以上几种重金属的  $pK_1$ , 故重金属是在氧化锰矿物表面诱导下水解生成羟基化阳离子, 降低了专性吸附的能垒, 促进吸附 (于天仁等, 1996; Weaver, *et al.*, 2002)。重金属的水解常数越大, 这种作用越明显。另外, 重金属的离子半径、配位方式和矿物结构类型对吸附的影响也造成了上述吸附顺序的不完全相同 (Mckenzie, 1989; Parida *et al.*, 1996; Lanson, *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2005)。

相同重金属在不同氧化锰矿物上的吸附量大小顺序稍有不同。 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的最大吸附量顺序为: 水钠锰矿 > 锰钾矿 > 钙锰矿 > 黑锰矿, 与 pH 4.5 时表面可变负电荷量顺

表 2 Langmuir 方程拟合氧化锰矿物等温吸附重金属的有关参数

Table 2 Langmuir parameters for adsorption of heavy metals on the manganese oxides

矿物样品	参数	重金属类型				
		Pb	Co	Cu	Cd	Zn
水钠锰矿	$A_{max}/mmol \cdot kg^{-1}$	1 832	1 084	1 268	1 042	1 207
	K	25.93	1410.44	210.62	179.50	126.02
	R	0.995	0.958	0.995	0.990	0.923
钙锰矿	$A_{max}/mmol \cdot kg^{-1}$	284.3	117.3	191.4	85.09	67.33
	K	214.55	31.70	28.898	111.041	37.42
	R	0.999	0.989	0.976	0.995	0.990
锰钾矿	$A_{max}/mmol \cdot kg^{-1}$	292.8	75.51	132.5	88.83	87.11
	K	292.31	128.02	58.00	80.26	96.341
	R	0.982	0.974	0.985	0.964	0.957
黑锰矿	$A_{max}/mmol \cdot kg^{-1}$	105.3	44.41	189	3.293	43.14
	K	196.54	7.09	66.27	187.62	268.60
	R	0.949	0.978	0.970	0.975	0.949

序一致(图3);  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附顺序为: 水钠锰矿 > 钙锰矿  $\approx$  黑锰矿 > 锰钾矿;  $\text{Co}^{2+}$  的吸附顺序为: 水钠锰矿 > 钙锰矿 > 锰钾矿 > 黑锰矿。除了黑锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  具有反常的较高吸附量外, 因钙锰矿和锰钾矿的表面电荷量差别不大,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的吸附顺序与表面负电荷量仍有较好的相关性。氧化锰矿物对重金属离子的吸附以专性吸附为主 (Mckenzie, 1989; Parida *et al.*, 1996; 潘纲等, 2003), 虽然专性吸附属化学吸附, 受表面电荷的直接影响较小, 但氧化锰矿物表面负电荷量对重金属的吸附仍起促进作用。这可能是由于负电荷量越高, 表面的诱导水解能力越强, 使重金属阳离子生成电荷量低、水化度低 (水化自由能与电荷量的平方成正比) 的羟基化阳离子的作用增强 (于天仁等, 1996), 因而促进专性吸附。若重金属在矿物表面按单分子层吸附, 且以六方最紧密排列, 此时吸附的重金属离子的截面积可表示为  $2\sqrt{3}r^2$  ( $r$  为离子半径) (陈宗淇等, 2001)。由重金属的水化离子半径 ( $r_M + 2r_{\text{H}_2\text{O}}$ ) 计算氧化锰矿物对重金属的最大理论饱和吸附量见表3。除黑锰矿对  $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量略大于理论饱和吸附量外, 锰钾矿、钙锰矿和黑锰矿对几种重金属的最大吸附量均低于理论饱和吸附量, 而水钠锰矿的最大吸附量则远大于理论饱和吸附量 (5.7~12.4倍), 对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量与非水化离子的单分子层最大理论吸附量 (1608 mmol/L) 接近。有研究表明  $\text{Pb}^{2+}$  在氧化锰矿物表面吸附没有生成新的矿物, 也没有被氧化 (Matocha, *et al.*, 2001), 若氧化锰矿物吸附重金属为单分子层吸附, 则水钠锰矿吸附的  $\text{Pb}^{2+}$  可能主要为非水化离子形态, 而锰钾矿、钙锰矿和黑锰矿则是水化离子形态为主, 这有待进一步研究。

表3 重金属的水化离子半径及在氧化锰矿物表面的最大理论吸附量 mmol/kg

Table 3 Hydration ion radii of heavy metals and their maximum theoretic adsorption amounts on the manganese oxides

矿物	Pb(0.396)	Co(0.35)	Cu(0.349)	Cd(0.371)	Zn(0.35)
水钠锰矿	148	189	190	168	189
钙锰矿	301	386	388	343	386
锰钾矿	400	512	515	455	512
黑锰矿	116	149	150	132	149

括号内数字为相应重金属的水化离子半径(nm)。

2.3 供试氧化锰矿物对 Cr(III) 的氧化量

图5为氧化锰矿物对 Cr(III) 的氧化量曲线。4种矿物氧化量曲线相近, 类似于 Langmuir 型吸附曲线, 加入 Cr(III) 浓度较小 (< 1.5 mmol/L) 时, 随加入浓度的增加, 氧化量急剧增加, 加入 Cr(III) 较大时, 氧化量增幅减缓并趋于稳定。不同氧化锰矿物对 Cr(III) 的氧化能力相差大, 水钠锰矿的氧化能力最强, 远大于其他矿物, 其次是锰钾矿, 钙锰矿和黑锰矿的氧化能力较弱。用 Langmuir 方程拟和氧化量曲线得到的最大氧化量顺序为 (mmol/kg): 水钠锰矿 (1330.0) > 锰

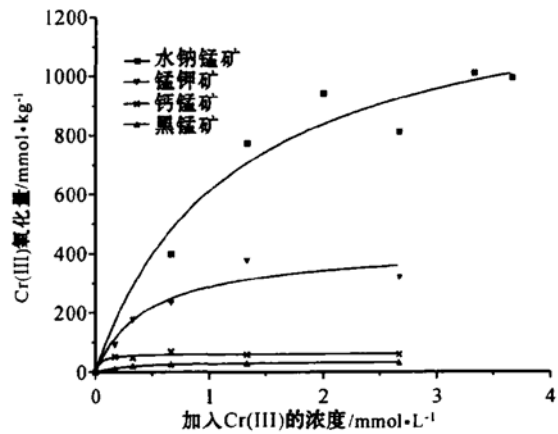


图5 氧化锰矿物对 Cr(III) 的氧化量曲线  
Fig. 5 Oxidation of Cr(III) by Mn oxide minerals

矿 (59.7) > 钙锰矿 (279.6) > 黑锰矿 (36.6)。氧化过程中  $\text{Mn}^{2+}$  释放量与 Cr(III) 氧化量的关系见图6。  $\text{Mn}^{2+}$  释放量随氧化量的增加而上升, 水钠锰矿、锰钾矿和钙锰矿的  $\text{Mn}^{2+}$  释放量较少, 远低于氧化量。在相近氧化量的条件下,  $\text{Mn}^{2+}$  释放量的大小顺序为 (mmol/kg): 钙锰矿 > 锰钾矿 > 水钠锰矿, 与其表面负电荷量的顺序相反; 黑锰矿的  $\text{Mn}^{2+}$  释放量明显高于其他3种氧化锰矿物, 这是由于黑锰矿的锰 AOS 较低, 相同氧化量下产生更多的  $\text{Mn}^{2+}$ , 且在实验体系中, 黑锰矿表面带正电荷, 对  $\text{Mn}^{2+}$  的吸附较少。

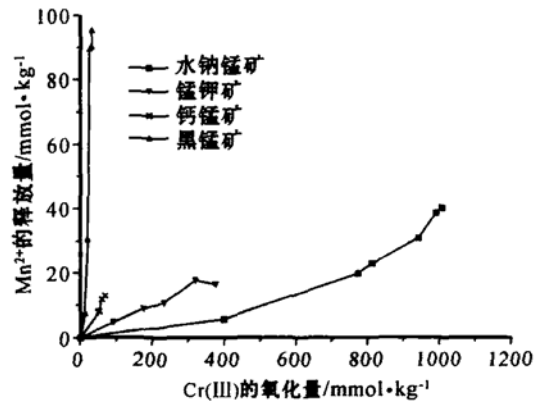


图6  $\text{Mn}^{2+}$  释放量与 Cr(III) 氧化量关系曲线  
Fig. 6 Relationship between amounts of  $\text{Mn}^{2+}$  released and Cr(III) oxidized

矿物的性质主要是由晶体结构决定的。水钠锰矿是由沿共棱方向形成的  $\text{MnO}_6$  八面体层与水分子层交互堆积而成的层状矿物, 层间以范德华力和氢键相连。锰钾矿和钙锰矿则具有三维的体型隧道构造, 隧道由  $\text{MnO}_6$  八面体链沿共角顶方向以共价键相连形成 (Post, 1992)。相比而言, 锰钾矿和钙锰矿的晶体结构比水钠锰矿更稳定, 发生还原反应同时破坏其结构所需的活化能高, 即锰钾矿和钙锰矿对 Cr(III) 的氧化

活性比水钠锰矿弱(Tan *et al.*, 2005)。锰钾矿虽与钙锰矿同属隧道结构氧化锰矿物,但锰钾矿的结晶弱,生长缺陷多,尤其是表面活性强,比表面积远高于钙锰矿和其他矿物,这使得锰钾矿氧化能力较强。也有研究表明从锰钾矿中能释放出氧的量大于钙锰矿,即锰钾矿的活性强于钙锰矿(Yin *et al.*, 1994)。黑锰矿为尖晶石型低价氧化锰矿物,是热稳定性最高的氧化锰矿物,Mn 氧化度低,氧化能力比高价态的水钠锰矿和钙锰矿弱,故黑锰矿的氧化量最低。

氧化锰矿物对 Cr(III) 的氧化是在固液两相界面进行的,氧化锰矿物对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附是氧化的前后两个步骤,对 Cr(III) 吸附促进氧化,对 Cr(VI) 的吸附势必阻碍氧化(Stepniewska, *et al.*, 2004)。吸附受氧化锰矿物的表面电荷性质和水溶液中 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形态影响。Cr<sup>3+</sup> 的一级和二级水解常数 pK<sub>1</sub> 和 pK<sub>2</sub> 分别为 3.81 和 6.22,铬酸(H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) 的一级和二级酸解常数 pK<sub>a1</sub> 和 pK<sub>a2</sub> 分别为 0.75 和 6.45,故体系中 Cr(III) 的主要形态为 Cr(OH)<sup>2+</sup>,带正电荷,Cr(VI) 的主要形态为 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>,带负电荷。由氧化锰矿物的 PZC 可知,在实验 pH=4.5 的条件下,水钠锰矿、锰钾矿和钙锰矿表面带负电荷,而黑锰矿表面带大量正电荷。所以水钠锰矿、锰钾矿和钙锰矿易吸附 Cr(III),氧化生成的 Cr(VI) 受带负电荷表面的排斥,易扩散进入溶液并释放表面的氧化位点,促进氧化。相反,黑锰矿难吸附 Cr(III),氧化生成的 Cr(VI) 难释放进入溶液,覆盖了其表面的氧化位点,且比表面积低,表面活性位点少,不利于对 Cr(III) 的氧化。因此,表面电荷性质的不同也是导致氧化锰矿物氧化特性差异的一个重要原因。

### 3 结论

经 XRD 和 TEM/ED 鉴定,合成的水钠锰矿、钙锰矿、锰钾矿和黑锰矿均为单相矿物,具有典型的形貌特征。水钠锰矿、钙锰矿和锰钾矿的 PZC 分别为 1.75、3.50 和 2.10,表面可变负电荷量与 PZC 的大小顺序一致。黑锰矿的 PZC 较高,表面可变负电荷量远低于其他 3 种氧矿物。氧化锰矿物对重金属的吸附受重金属的水解常数和矿物的表面负电荷的影响较大,它们均影响氧化锰矿物表面诱导水解作用及吸附离子形态。供试矿物中,水钠锰矿对重金属的吸附能力最强,黑锰矿的吸附能力最弱。除黑锰矿吸附更多的 Cu<sup>2+</sup> 外,供试氧化锰矿物对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量最大。不同氧化锰矿物对 Cr(III) 氧化能力相差大,受矿物结构、氧化度、表面性质以及结晶度等因素影响,最大氧化量(mmol/kg) 顺序为:水钠锰矿(1330.0) > 锰钾矿(422.6) > 钙锰矿(59.7) > 黑锰矿(36.6)。

### References

Chen Zongqi, Wang Guangxin and Xu Guiying. 2001. Colloid and Interface Chemistry [M]. Beijing: High Education Press, 70~74 (in Chinese).

- Feng Xionghan. 2003. Syntheses, Transformations and Surface Chemistry Characteristics of the Several Common Manganese Oxide Minerals[D]. Wuhan: Doctor Dissertation of Huazhong Agricultural University, China (in Chinese).
- Feng X H, Liu F, Tan W F, *et al.* 2004a. Synthesis of todorokite by refluxing process and its primary characterization [J]. Science in China, Ser. D, 47(8): 760~768.
- Feng X H, Liu F, Tan W F, *et al.* 2004c. Synthesis of birnessite by O<sub>2</sub> oxidation in alkali medium: effects of synthesis conditions[J]. Clays and Clay Minerals, 52(2): 240~250.
- Feng X H, Tan W F, Liu F, *et al.* 2004b. Synthesis of todorokite at atmospheric pressure [J]. Chemistry of Materials, 16(22): 4330~4336.
- Feng X H, Tan W F, Liu F, *et al.* 2005. The pathways of birnessite formation in alkali medium [J]. Science in China, Ser. D, 48(9): 1418~1431.
- 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).
- Gao Xiang, Lu Anhuai, Zheng Zhe, *et al.* 2002. Review of the application of manganese oxide and hydroxide to the purification of the polluted water system [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 22(1): 77~82 (in Chinese with English Abstract).
- Golden D C, Chen C C and Dixon J B. 1986. Synthesis of todorokite [J]. Science, 231: 717~719.
- Kijima N, Yasuda H, Sato T, *et al.* 2001. Preparation and characterization of open tunnel oxide α-MnO<sub>2</sub> precipitated by ozone oxidation [J]. J. Solid State Chem, 159: 94~102.
- Lanson B, Drits V A, Bougerol-Chailout C, *et al.* 2002. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 1. Results from X-ray diffraction [J]. American Mineralogist, 87: 1631~1645.
- Laverdiere M R and Weaver R M. 1977. Charge characteristic of spodic horizons[J]. Soil Sci. Am. J., 41: 505~510.
- Li Gaiyuan, Lu Anhuai and Rao Zhu. 2003. Mechanism of oxidation and degradation of phenol in water by natural cryptomelane[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4): 365~368 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: Natural self-purification of inorganic minerals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 371~381 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2004. Environmental properties of minerals and contaminants purified by the mineralogical method[J]. Acta Geologica Sinica, 78(1): 191~202.
- Lu Anhuai. 2005. New advances in the study of environmental mineralogical materials: Pollution treatment by inorganic minerals—the fourth category of pollution treatment methods [J]. Earth Science Frontiers, 12(1): 196~205 (in Chinese with English Abstract).
- Matocha C J, Elzinga E J and Spark D L. 2001. Reactivity of Pb(II) at the Mn(III/IV) (oxyhydr) oxide-water interface[J]. Environ. Sci. Technol., 35: 2967~2972.

- McKenzie R M. 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese [J]. *Mineral. Mag.*, 38: 493~ 503.
- McKenzie R M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron [J]. *Aust. J. Soil Res.*, 19: 41~ 50.
- McKenzie R M. 1989. Manganese oxides and hydroxides [A]. Dixon J B & Weed S B. *Minerals in Soil Environments*[C]. SSSA Book Ser. 1, Madison, WI, USA, 439~ 465.
- Oscarson D W, Huang P M, Defosse C, *et al.* 1981. The Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments [J]. *Nature*, 291: 50~ 51.
- Pan Ganxin. 1990. Accumulation of transition metals in Fe-Mn concretions from selected soils in North Huai region, Jiangsu and its environmental geo-chemical significance [J]. *Chinese Science Bulletin*, 35 (4): 329~ 333.
- Pan Gang, Li Xianliang, Qin Yanwen, *et al.* 2003. EXAFS studies on adsorption-desorption mechanism of Zn at  $\delta_2$ -MnO<sub>2</sub>-water interface [J]. *Environmental Science*, 24(4): 54~ 59 (in Chinese with English Abstract).
- Parida K M, Satapathy P K and Das N. 1996. Studies on Indian Ocean Manganese Nodules IV adsorption of some bivalent heavy metal ions onto ferromanganese nodules [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 181: 456~ 462.
- Post J E. 1992. Crystal structures of manganese oxide minerals [A]. Skinner H C W and Fitzpatrick R W. *Biomining Processes of Iron and Manganese—Modern and Ancient Environments*[C]. Cremlingen: CATENA Verlag, 51~ 73.
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96: 3 447~ 3 454.
- Post J E and Veblen D R. 1990. Crystal structure determination of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method [J]. *American Mineralogist*, 75: 477~ 489.
- Ququette M and Hendershot W. 1993. Soil surface charge evaluation by back titration: I. Theory and method development [J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 1 222~ 1 228.
- Shaughnessy D A, Nitsche H, Booth C H, *et al.* 2003. Molecular interfacial reactions between Pu(VI) and manganese oxide minerals manganite and hausmannite [J]. *Environmental Science & Technology*, 37: 3 367~ 3 374.
- Shindo H and Huang P M. 1984. Signification of Mn(IV) oxide in abiotic formation of organic nitrogen complexes in natural environments [J]. *Nature*, 308: 57~ 58.
- Stepniewska Z, Bucior K and Bennicelli R P. 2004. The effects of MnO<sub>2</sub> on sorption and oxidation of Cr(III) by soils [J]. *Geoderma*, 122: 291~ 296.
- Tan W F, Liu F, Feng X H, *et al.* 2005. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 284: 600~ 605.
- Weaver R M, Hochela M F and Ilton E S. 2002. Dynamic processes occurring at the Cr<sup>III</sup>-manganite ( $\gamma$ -MnOOH) interface: Simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 4 119~ 4 132.
- Yang Xin, Lu Anhuai, Li Gaiyun, *et al.* 2003. Oxidative decolorization of printing and dyeing waste water by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 369~ 373 (in Chinese with English abstract).
- Yin Y G, Xu W Q, DeGuzman R N, *et al.* 1994. Studies of stability and reactivity of synthetic cryptomelane-like manganese oxide octahedral molecular sieves [J]. *Inorg. Chem.*, 33: 4 384~ 4 389.
- Yu Tianren, Ji Guoliang and Ding Changpu. 1996. *Electrochemistry of Variable Charge Soils*[M]. Beijing: Science Press, 67~ 87 (in Chinese).
- Zheng Desheng, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2001. The sorption of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solution by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 559~ 564 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 陈宗洪, 王光信, 徐桂英. 2001. 胶体与界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 70~ 74.
- 冯雄汉. 2003. 土壤中常见氧化锰矿物的合成、转化及表面化学性质 (博士学位论文)[D]. 武汉: 华中农业大学.
- 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.
- 高翔, 鲁安怀, 郑轍, 等. 2002. 锰的氧化物和氢氧化物在污染水体净化中的应用研究现状 [J]. *矿物岩石*, 22(1): 77~ 82.
- 李改云, 鲁安怀, 饶竹. 2003. 天然锰钾矿氧化降解水体中苯酚机理研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 365~ 368.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.
- 鲁安怀. 2005. 矿物法—环境污染治理的第四类方法 [J]. *地学前沿*, 12(1): 196~ 205.
- 潘纲, 李贤良, 秦延文, 等. 2003. EXAFS 研究 Zn 在  $\delta_2$ -MnO<sub>2</sub> 上的吸附-解吸机理 [J]. *环境科学*, 24(4): 54~ 59.
- 杨欣, 鲁安怀, 李改云, 等. 2003. 天然锰钾矿处理印染废水实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 369~ 373.
- 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 1996. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 67~ 87.
- 郑德圣, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然锰钾矿吸附水溶液中 Hg<sup>2+</sup> 的实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 559~ 564.