

锰矿产品硫酸锰制备锰钾矿型八面体分子筛的实验研究

范晨子, 鲁安怀, 王长秋

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 利用锰矿山现有初级产品 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 低成本制备锰钾矿型八面体分子筛。在液相环境中 $MnSO_4$ 和 KOH 反应生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀后, 在溶解氧和 OH^- 的参与下, 生成 K 型水钠锰矿, 在高温下发生结构的调整转化为锰钾矿。通过实验获得的最佳条件为: 在 500 mL 反应体系中用 0.2 M 的 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 与 1M 的 KOH 在室温环境中, 通空气流量为 30 L/min, 振荡搅拌转速为 100 r/min 的条件下反应 3 h, 离心洗涤至 pH=12, 样品干燥后在 600°C 下煅烧 1 h。为大规模开展锰矿山产品的深加工提供了重要的实验依据。

关键词: 锰矿产品; 硫酸锰; K 型水钠锰矿; 锰钾矿

中图分类号: P579; P578.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0522-07

The synthesis of cryptomelane with raw product manganese sulfate from manganese mines

FAN Chen-zi, LU An-huai and WANG Chang-qiu

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Raw product $MnSO_4 \cdot H_2O$ from manganese mines of Guangxi was utilized to synthesize cryptomelane by an inexpensive and practical method. K-brinnesstie was prepared by oxidation of the mixture of $MnSO_4$ and KOH solutions with soluble oxygen and excessive OH^- , and then transformed to cryptomelane during the heating process. According to the experimental results, the optimal operational parameters were confirmed: 0.2 M $MnSO_4 \cdot H_2O$ and 1 M KOH in 500 mL system at room temperature reacted for 3 hours with 30 L/min air flow rate and 100 r/min stirring rate; the precipitate was washed again and again till pH=12, and dried and ignited at 600°C for 1 hour. The results obtained provide fundamental data for further processing of manganese product on a large scale.

Key words: manganese mine product; manganese sulfate; K-brinnesstie; cryptomelane

锰钾矿是一种具有 2×2 型孔道结构的八面体分子筛, 已被证明在离子交换、电池材料、核废料固定、催化以及环境修复领域具有重要的应用前景, 是继 20 世纪大规模开发利用沸石型四面体分子筛的研究之后又一崭新的分子筛研究领域 (Thackeray, 1997; Guy *et al.*, 2002; 鲁安怀等, 2003; Ding *et al.*, 2005)。特别是锰钾矿型八面体分子筛对含酚废水以及印染废水具有很好的氧化降解效果, 对工业污水的治理和环境生态保护具有重要作用 (李改云等, 2003; 杨欣等, 2003)。国内外大部分报道合成锰钾矿主要有 3 种方法: ①高温固相

法, 即在高温条件下由 K 离子交换的水钠锰矿转化而成, 但研究非常有限, 缺乏对这种合成条件以及锰钾矿表征和应用的研究 (Chen *et al.*, 1986; Golden *et al.*, 1986); ②热液法, 即在酸性介质中, 用 $KMnO_4$ 、 $K_2S_2O_8$ 等强氧化剂氧化 Mn^{2+} 热液回流合成 (DeGuzman *et al.*, 1994; Li *et al.*, 2006); ③溶胶-凝胶法, 即利用有机还原剂还原 $KMnO_4$, 产物多形成溶胶或凝胶的状态 (Ching *et al.*, 1997; Yang *et al.*, 2006)。现阶段研究热点主要集中在热液法和溶胶-凝胶法上, 这两种方法可以合成大比表面积的纳米级锰钾矿, 具有良好的催化性

收稿日期: 2007-09-03; 修订日期: 2007-09-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB815602)

作者简介: 范晨子 (1982-), 女, 博士研究生, 环境矿物学与环境矿物材料科学研究方向, E-mail: zcfan2006@yahoo.com.cn 通讯作者: 鲁安怀, E-mail: ahlh@pku.edu.cn

能,但合成工艺较复杂,生产成本较高。

长期以来,我国锰矿山深加工基础一直较为薄弱,锰矿多以粗产品外销,价格低廉,附加值相当低,企业综合效益差。与此同时,随着生产开发,锰矿资源越来越少,逐渐出现匮乏和枯竭,具有明显的一次性资源属性,开发锰矿产品深加工对提高资源的附加值有着重大意义(周柳霞,2000;刘春杰,2001)。本文利用锰矿山粗加工产品硫酸锰开发新型产品——锰钾矿型八面体分子筛,具有工艺简单、耗材少、成本低的特点,为我国锰矿山矿产品深加工开拓了一条新途径。

1 实验

1.1 材料

实验采用锰矿山粗加工产品工业级硫酸锰样品,其纯度达到工业一级标准,即 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \geq 98.0\%$,铁含量 $\leq 0.004\%$,氯化物含量 $\leq 0.02\%$,水不溶物 $\leq 0.05\%$ 。其他试剂包括氢氧化钾(分析纯)去离子水。

1.2 实验方法与仪器

MnSO_4 溶液与不同浓度的 KOH 溶液混合后,置于一定温度的水浴中曝气,振荡搅拌一定时间,离心洗涤、风干后获得 K 型的水钠锰矿,在一定温度下煅烧转化成锰钾矿。实验所用仪器主要有 HZS-H 型水浴恒温振荡器、80-2B 离心机、鼓风机、马弗炉。实验样品物相表征用 RIGAKU-RA X 射线粉末衍射仪,以 $\text{CuK}\alpha$ 辐射分析,扫描范围 $5^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,常温下连续扫描,电压 40 kV,电流 100 mA。锰钾矿形貌用 Tecnai XL30 SFEG 高分辨扫描电镜观察,样品在酒精溶液中经超声分散后滴在硅片上镀碳膜后进行观察,并由该仪器自带的电子能谱仪进行化学成分分析。DSC-TGA 曲线用 Q-600 热重-差热同步测定仪获得,气氛为空气,加热速率 $10^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 碱浓度的影响

在碱性条件下合成水钠锰矿时,只有在过量的碱环境中才有利于产物的生成及结晶度的提高(Cai *et al.*, 2002)。而在前人的研究中,没有考虑到经济和环境效益,往往采用高浓度的碱液($[\text{OH}^-]:[\text{Mn}^{2+}] > 10$) (McKenzie, 1971; Luo *et al.*, 1998)。本文在 500 mL 反应体系中用 0.2 M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别与 2.75、1.5、1.0、0.4 M 的 KOH 在 10°C 、通空气流量为 $30 \text{ L}/\text{min}$ 、振荡搅拌转速为 $150 \text{ r}/\text{min}$ 的条件下反应 5 h,然后离心洗涤至 $\text{pH} = 9 \sim 10$,样品干燥后在 600°C 下煅烧 5 h。如图 1 所示 $[\text{OH}^-]:[\text{Mn}^{2+}] = 2:1$ 时,在充分氧化的条件下,主要的产物为六方水锰矿,在高温条件下相变获得的产物主要是黑锰矿。在过量的 OH^- 的环境中,六方水锰矿的物相逐渐减少,转化成为 K 型的水钠锰矿,在高温下可以获得结晶度较好的锰钾矿。而随着碱浓度的进一步增加,过多的 OH^- 影响了六方水锰矿的转化,最终导致了锰钾矿的结晶度变差。因此,在 $[\text{OH}^-]:[\text{Mn}^{2+}] = (7.5 \sim 5):1$ 的碱浓度范围内,有利于锰钾矿的生成。

2.2 通空气流量的影响

KMnO_4 、 H_2O_2 、 O_2 等强氧化剂也常被应用于碱性条件下低价锰向高价锰的快速转化(Chen *et al.*, 1986; Feng *et al.*, 1996; Luo and Suib, 1997)。选用空气作为氧化剂,在 500 mL 反应体系中用 0.2 M 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 1.5 M 的 KOH 在 10°C 、通空气流量分别为 30、15 和 $0 \text{ L}/\text{min}$ 、振荡搅拌转速为 $150 \text{ r}/\text{min}$ 的条件下反应 5 h,然后离心洗涤至 $\text{pH} = 9 \sim 10$,样品干燥后在 600°C 下煅烧 5 h。如图 2 所示,在不通空气只搅拌的情况下,只能获得低氧化态的黑锰矿的物相,并且在 600°C 高温下无法转化成为锰钾矿。在 $[\text{OH}^-]:[\text{Mn}^{2+}] = 7.5$

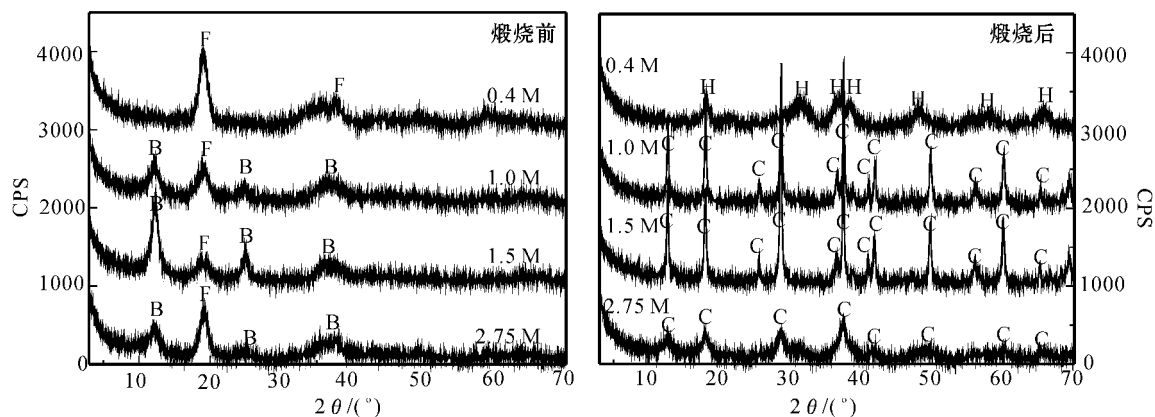


图 1 不同碱浓度条件下合成产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of products at different basicity

B—K 型水钠锰矿; C—锰钾矿; F—六方水锰矿; H—黑锰矿

B—K-birnessite; C—cryptomelane; F—feitknechtite; H—hausmannite

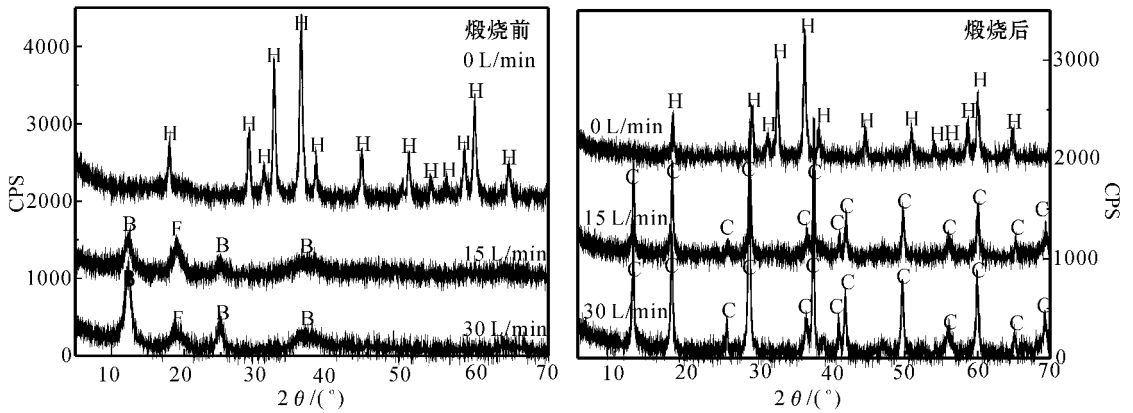


图 2 不同空气流量条件下合成产物的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of products at different flow rate of air

B—K 型水钠锰矿 C—锰钾矿 F—六方水锰矿 H—黑锰矿

B—K-birnessite; C—cryptomelane; F—feitknechtite; H—hausmannite

:1 的 500 mL 反应体系中,当通空气的流量大于 15 L/min 的情况下,就可以稳定地获得锰钾矿的物相,并且随着通气量的增大,锰氧化物的氧化程度增加,能获得更纯净的 K 型水钠锰矿物相,使锰钾矿的结晶程度更好。

2.3 温度的影响

本实验在 500 mL 反应体系中用 0.2 M 的 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 与 1.5 M 的 KOH 分别在 10、25、50°C 下进行反应,通空气流量为 30 L/min,振荡搅拌转速为 150 r/min,反应 5 h 后,离心洗涤至

pH=9~10,样品干燥后在 600°C 下煅烧 5 h。如图 3 所示,在 25~30°C 的环境下能获得 K 型水钠锰矿物相,但比 <15°C 的环境中的产物含有更多的六方水锰矿,但是二者煅烧后的产物锰钾矿并未表现出大的差别。当温度逐渐升高,在水浴温度为 50°C 时,黑锰矿的生成速度大大加快,无法获得 K 型水钠锰矿。温度升高后,黑锰矿的生成速率增大,与水钠锰矿相互竞争,因此碱性条件下合成水钠锰矿常在低温条件下进行,有利于避免黑锰矿杂质的产生 (McKenzie, 1971; 冯汉雄等, 2002)。

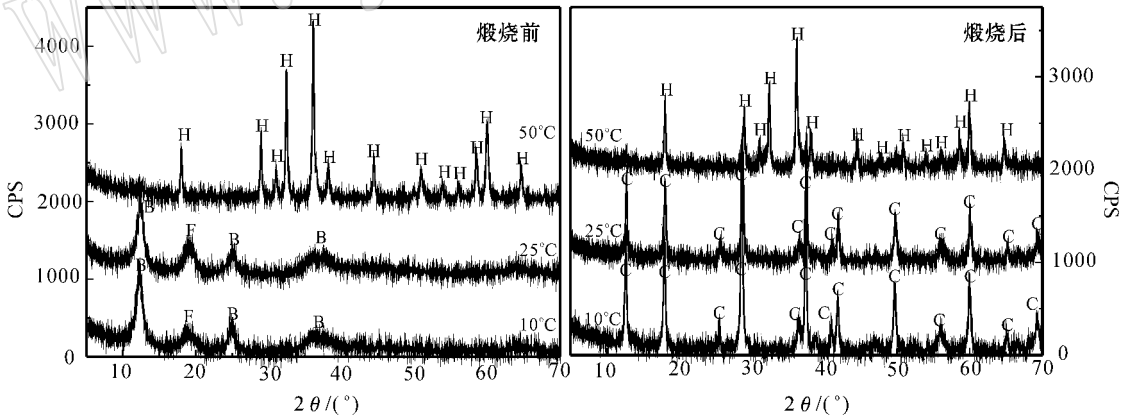


图 3 不同液相温度条件下合成产物的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of products at different temperature

B—K 型水钠锰矿 C—锰钾矿 F—六方水锰矿 H—黑锰矿

B—K-birnessite; C—cryptomelane; F—feitknechtite; H—hausmannite

2.4 搅拌速度的影响

在 500 mL 反应体系中用 0.2 M 的 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 与 1.5 M 的 KOH 在 10°C、通空气流量为 30 L/min、振荡搅拌转速分别为 150、100、50 r/min 的条件下反应 5 h,然后离心洗涤至 pH=9~10,样品干燥后在 600°C 下煅烧 5 h。如图 4 所示,虽然随着搅拌速度的增加,氧化速率变快,有更多的六方水锰矿转化为 K 型水钠锰矿。但是整体上来说,振荡搅拌的

速度对合成产物的影响不大,尤其是对终产物锰钾矿的影响不明显。在较强的曝气环境中,气流会带动体系中水流的扰动,所以减小了搅拌所造成的影响,但是一定的搅拌能使体系中产物分散的更加均匀。

2.5 液相反应时间的影响

在 500 mL 反应体系中用 0.2 M 的 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 与 1.5 M 的 KOH 在 10°C、通空气流量为 30 L/min、振荡搅拌转速为

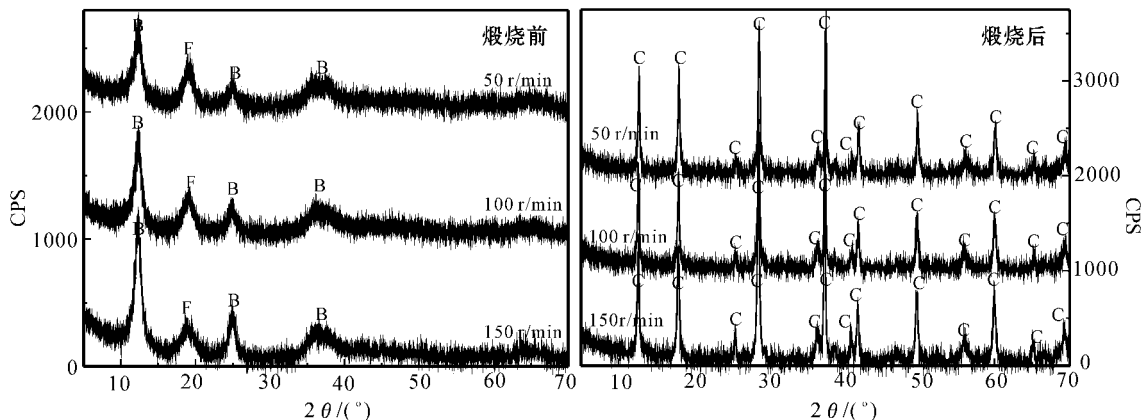


图 4 不同搅拌速度条件下合成产物的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of products at different stirring rate

B—K 型水钠锰矿 C—锰钾矿 F—六方水锰矿

B—K-birnessite ; C—cryptomelane ; F—feitknechtite

150 r/min 的条件下分别反应 1、3、5 h 然后离心洗涤至 pH=9~10 样品干燥后在 600℃ 下煅烧 5 h。当 MnSO₄ 溶液和 KOH 溶液二者混合后, 迅速生成乳白色的 Mn(OH)₂ 沉淀。如图 5 所示, 反应 1 h 后溶液呈现出咖啡色, 有黑锰矿生成, 反应 3 h 后就可见 K 型水钠锰矿产生, 同时含有部分六方水锰矿, 反应 5 h 与 3 h 的产物差异不大。在溶解氧的参与下,

Mn(OH)₂ 先被氧化成为黑锰矿, 随着反应的推进, 转化成为六方水锰矿和 K 型水钠锰矿。液相反应 3 h 以上, 煅烧后就能最终稳定的获得锰钾矿产物。

2.6 洗涤的影响

在 500 mL 反应体系中用 0.2 M 的 MnSO₄·H₂O 与 1.5 M 的 KOH 在 10℃、通空气流量为 30 L/min、振荡搅拌转速

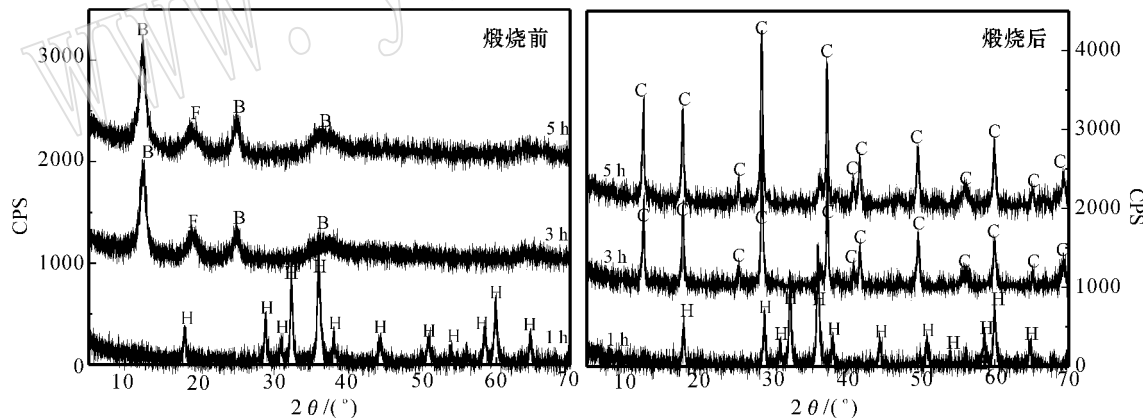


图 5 不同液相反应时间条件下合成产物的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of products at different reacting time

B—K 型水钠锰矿 C—锰钾矿 F—六方水锰矿 H—黑锰矿

B—K-birnessite ; C—cryptomelane ; F—feitknechtite ; H—hausmannite

为 150 r/min 的条件下反应 5 h, 离心后分别不洗涤、洗涤至 pH=12、洗涤至 pH=9~10 样品干燥后在 600℃ 下煅烧 5 h。如图 6 所示, 洗涤直接影响了锰钾矿的合成。未经洗涤的 K 型水钠锰矿样品中有结晶的 K₂SO₄, 并且由于过量 K⁺ 的存在, 导致了该 K 型水钠锰矿在高温下也无法转变成为锰钾矿。考虑减少水资源的消耗, 一般洗涤至 pH=12 左右即可。

2.7 煅烧时间和温度的影响

在 500 mL 反应体系中用 0.2 M 的 MnSO₄·H₂O 与 1.5

M 的 KOH 在 10℃、通空气流量为 30 L/min、振荡搅拌转速为 150 r/min 的条件下反应 5 h, 离心洗涤至 pH=9~10, 样品干燥后的 DSC-TGA 曲线如图 7 所示。该 K 型水钠锰矿在 149℃ 左右的失重和吸热峰表明了层间水的脱附, 不足以引起水钠锰矿结构的变化。557℃ 左右的放热峰和少量的增重, 表明了 K 型的水钠锰矿进一步被氧化, 并且从层状结构转变成成为 2×2 型的锰钾矿八面体分子筛结构。因此围绕着 557℃ 这个相变温度开展了煅烧时间和温度的影响的研究, 分别在

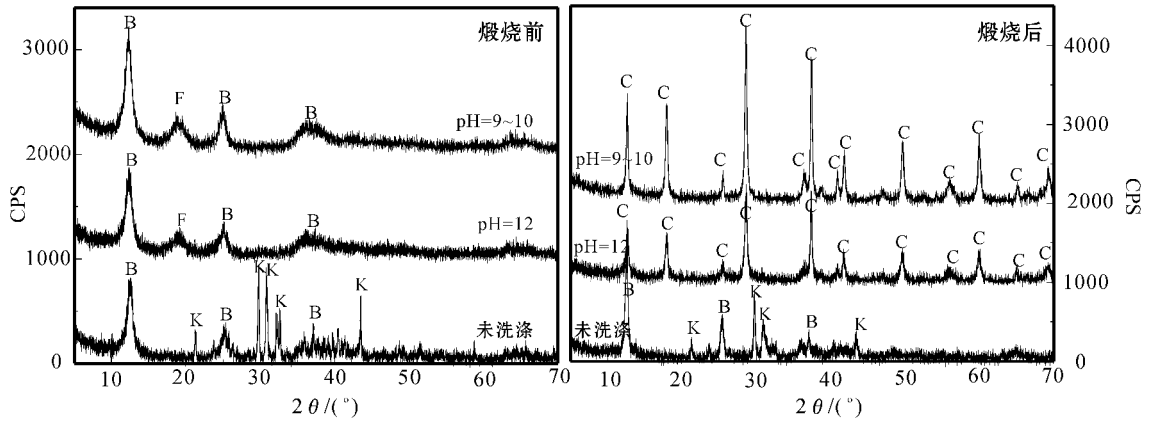


图 6 不同洗涤条件下合成产物的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of products at different washing condition

B—K 型水钠锰矿 C—锰钾矿 F—六方水锰矿 K—硫酸钾

B—K-birnessite ; C—cryptomelane ; F—feitknechtite ; K—potassium sulfate

500 和 600℃ 下煅烧 1 h 和 3 h 其 XRD 图谱如图 8 所示。可以看到在 600℃ 下煅烧 1 h 即可获得锰钾矿物相,而在 500℃ 则需要 3 h 才能使 K 型水钠锰矿完全转化成为锰钾矿,并且随着煅烧时间的延长,锰钾矿的结晶程度更佳。

矿颗粒细小,直径一般在几十个纳米左右,呈现出板状、短柱状的形貌,偶见结晶较好的一维针状晶形(图 9)。通过能谱的半定量分析,在最佳条件下获得锰钾矿的 K 含量约为 6.16%。

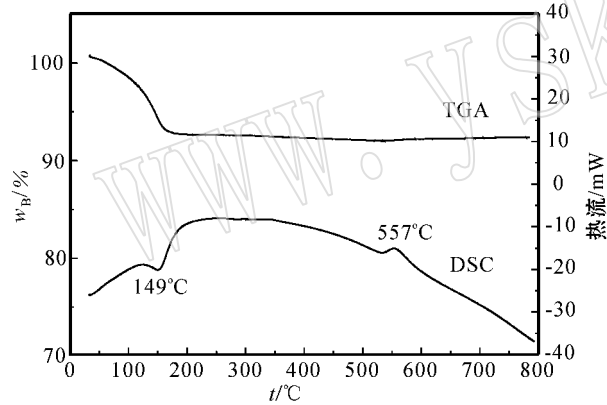


图 7 K 型水钠锰矿样品的 DSC-TGA 曲线

Fig. 7 DSC-TGA curves for K-birnessite

2.8 最佳实验条件

综合以上实验结果,锰钾矿合成最主要的影响因素是碱浓度、通空气流量以及洗涤条件。考虑到经济效益等因素,在尽量减少实验耗材、耗能的前提下,选择的最佳实验条件为:在 500 mL 反应体系中用 0.2 M 的 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 与 1 M 的 KOH 在室温环境中,通空气流量为 30 L/min,振荡搅拌转速为 100 r/min,反应 3 h,离心洗涤至 pH=12,样品干燥后在 600℃ 下煅烧 1 h。需要说明的是,当 $[OH^-]:[Mn^{2+}] = 5:1$ 时,放弃采用 15 L/min 的通气流速,是因为在此条件下第一步产物主要以黑锰矿和六方水锰矿为主,煅烧后无法获得纯净的锰钾矿。而当通空气流量增加至 30 L/min 时,即可稳定获得产品锰钾矿。在最佳实验条件下获得的锰钾矿以块状的形式产出,性脆,易破碎,呈现出铅灰色。该方法合成的锰钾

3 合成机理

本实验的合成机理是在液相环境中, $MnSO_4$ 和 KOH 反应生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀后,在溶解氧和 OH^- 的参与下,将 Mn^{2+} 迅速氧化成 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} ,生成 K 型布塞尔矿,干燥后生成 K 型水钠锰矿,在高温下发生结构的调整转化成为锰钾矿。碱性条件下锰氧化物的液相合成受诸多因素的影响,如温度、pH 值、试剂的纯度、氧化剂的种类、共存离子等 (Mckenzie, 1971)。利用分析纯或化学纯的 $MnCl_2$ 和 NaOH 合成水钠锰矿最主要是受到氧气的流量和碱浓度的影响,一般认为在低温且大于某一流量的氧化环境下, Mn^{2+} 与高浓度的碱液反应能生成结晶程度佳的单相水钠锰矿 (Cai *et al.*, 2002; 冯雄汉等 2002)。对于水钠锰矿的生成途径,冯雄汉等 (2005) 认为经历了 4 个阶段:①黑锰矿 (Mn_3O_4) 和六方水锰矿 (β - $MnOOH$) 的形成阶段;②黑锰矿和六方水锰矿转化为布塞尔矿阶段;③布塞尔矿生长阶段;④布塞尔矿转化成水钠锰矿阶段。在本实验中,采用工业一级产品 $MnSO_4$ 和 KOH 反应无法获得单相 K 型水钠锰矿,但一定含量杂质相六方水锰矿不影响终产物锰钾矿的生成。K 型水钠锰矿的形成也经历了从低价锰氧化物到高价锰的转化,但是从图 5 可以看出,反应 1 h 的样品中只出现了黑锰矿,随后才有六方水锰矿的生成,因此黑锰矿更倾向于先于六方水锰矿产生。并且如图 1 所示,在 $MnSO_4$ 和 KOH 按摩尔比 1:2 完全反应生成 $Mn(OH)_2$ 后,即便在充分氧化的环境中,六方水锰矿也无法进一步氧化成 K 型水钠锰矿,因此 OH^- 是六方水锰矿向 K 型水钠锰矿转化的必要条件。水钠锰矿是由共棱的 $[MnO_6]$ 八面体层和

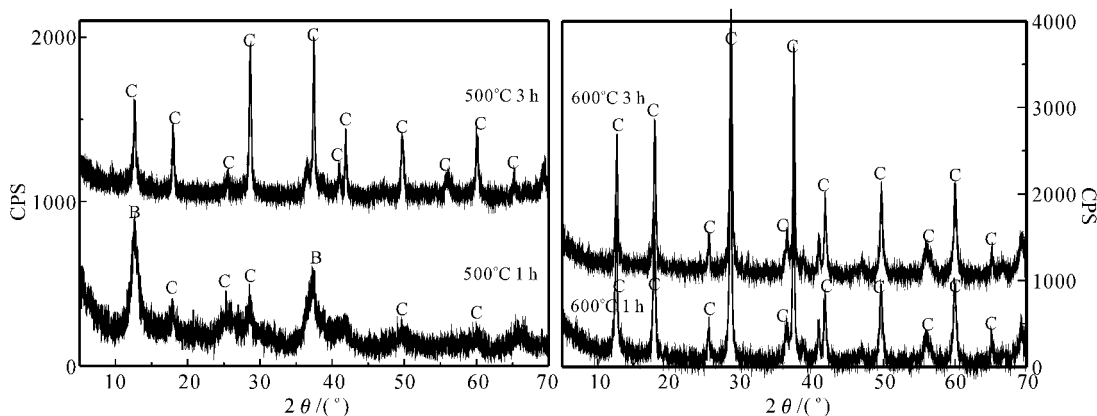


图 8 不同煅烧温度和时间条件下合成产物的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of products formed in different calcination spans of time and temperatures
B—K 型水钠锰矿 C—锰钾矿
B—K-birnessite ; C—cryptomelane

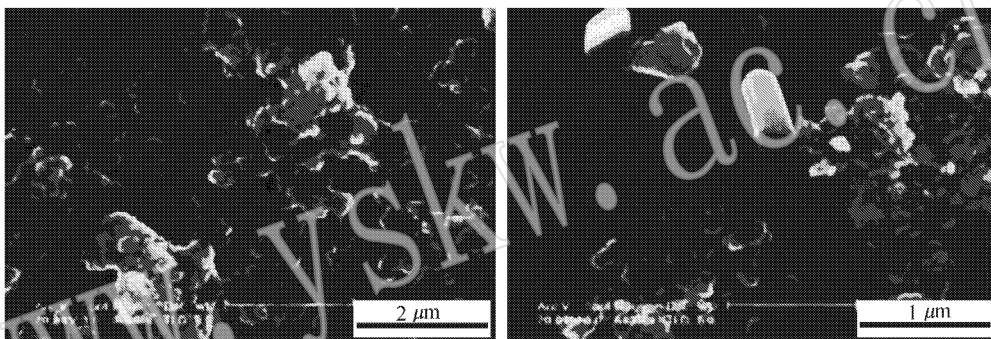
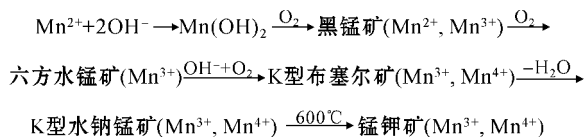


图 9 最佳条件下制备的锰钾矿产品的扫描电镜图

Fig. 9 Scanning electron microscope images of cryptomelane under optimal condition

水分子层交互堆叠的层状锰氧化物 (Giovanoli *et al.*, 1970) 在碱性条件下合成的水钠锰矿是由基本上没有空穴的锰八面体层组成, 并且含有大量的 Mn^{3+} 替代 Mn^{4+} 产生了大量的层间负电荷 (Drits *et al.*, 1997; Lanson *et al.*, 2000)。水钠锰矿层间的稳定是靠层间 Na^+ 与多余的负电荷之间的强键, 以及氧原子层与水分子层之间的氢键 (Silvester *et al.*, 1997)。当 Na^+ 被 K^+ 替代时, 就形成了 K 型水钠锰矿, K^+ 的存在对水钠锰矿转化成为锰钾矿起着决定性的作用。层间水脱附后, 一部分 $[MnO_6]$ 八面体与水钠锰矿原有的 $[MnO_6]$ 八面体层垂直叠合, 最终形成了锰钾矿的 2×2 型的分子筛结构。在加热的过程中, 大半径的 K^+ 可以阻止水钠锰矿层状结构的塌陷 (Chen *et al.*, 1986)。但是在锰钾矿结构中, 每个单胞中的两个 K 离子位只有一半是填满的, 是因为 K—K 间距较短仅为 0.28 nm, 如果 K 离子位全部占满, 会由于离子间的斥力导致结构的不稳定 (Bystrom and Bystrom, 1950)。锰钾矿中 K^+ 含量的上限约为 7%, 下限约在 0.25% ~ 2.2% 之间 (Buser *et al.*, 1954)。因此, 在本实验中, 洗涤过程可以除去过量 K^+ , 是 K 型水钠锰矿转变为锰钾矿的关键。综上所述, 笔者

认为利用工业一级纯度 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 和 KOH 合成锰钾矿的相转变的过程为:



4 结论

利用锰矿产品硫酸锰可以稳定地制备锰钾矿型八面体分子筛产品。该锰钾矿产品以块状的形式产出, 性脆, 易破碎, 呈现出铅灰色, 具有纳米级的单晶。锰钾矿合成最主要的影响因素是碱浓度、通空气流量以及洗涤条件。综合考虑成本等因素, 通过实验, 获得最佳条件为: 在 500 mL 反应体系中使用 0.2 M 的 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 和 1 M 的 KOH 在室温环境中, 通空气流量为 30 L/min, 振荡搅拌转速为 100 r/min, 反应 3 h, 离心洗涤至 pH=12, 样品干燥后在 600°C 下煅烧 1 h。

References

- Burser W, Graf P and Feitknecht W. 1954. Beitrag zur Kenntnis der Manganese (II)-manganite und des δ - MnO_2 [J]. *Helv. Chim. Acta*, 37(2):322~333.
- Bystrom A and Bystrom A M. 1950. The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α - MnO_2 [J]. *Acta Crystallogr* 3:146~154.
- Cai J, Liu J and Suib S L. 2002. Preparative parameters and framework dopant effects in the synthesis of layer-structure birnessite by air oxidation [J]. *Chem. Mater.* 14(2):071~077.
- Chen C C, Golden D C and Dixon J B. 1986. Transformation of synthetic birnessite to cryptomelane: an electron microscopy study [J]. *Clays and Clay Minerals* 34(5):565~571.
- Ching S, Roark J L, Duan N *et al.* 1997. Sol-gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane [J]. *Chem. Mater.* 9(3):750~754.
- DeGuzman R N, Shen Y F, Neth E J *et al.* 1994. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure [J]. *Chem. Mater.* 6:815~821.
- Ding Y S, Shen X F, Sithambaram S *et al.* 2005. Synthesis and catalytic activity of cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials produced by a novel solvent-free method [J]. *Chem. Mater.* 17(5):382~389.
- Drits V A, Silvester E, Gorshkov A I *et al.* 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction [J]. *American Mineralogist* 82:946~961.
- Feng Q, Yanagisawa K and Yamasaki N. 1996. Transformation of manganese oxides from layer structures to tunnel structures [J]. *Chem. Commun.* 14:1607~1608.
- Feng Xionghan, Liu Fan, Tan Wenfeng *et al.* 2002. The factors influencing synthesis of birnessite in alkali media [J]. *Geochimica* 31(5):495~500 (in Chinese with English abstract).
- Feng Xionghan, Tan Wenfeng, Liufan *et al.* 2005. Pathways of birnessite formation in alkali medium [J]. *Science in China Series D* 35(4):340~351.
- Giovanoli R, Burki P, Giuffredi M *et al.* 1970. Layer structured manganese oxide hydroxides IV. The busserite group; structure stabilization by transition elements [J]. *Chimia*. 29:517~520.
- Golden D C, Dixon J B and Chen C C. 1986. Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite [J]. *Clays and Clay Minerals* 34(5):511~520.
- Guy C, Audubert F, Lartigue J E *et al.* 2002. New conditionings for separated long-lived radionuclides [J]. *C. R. Physique*. 3:827~837.
- Lanson B, Drits V A, Silvester E *et al.* 2000. Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic busserite at low pH [J]. *American Mineralogist* 85:826~838.
- Li Gaiyun, Lu Anhuai, Gao Xiang *et al.* 2003. An investigation into the oxidation and degradation of phenol in water by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* 22(4):162~166 (in Chinese with English abstract).
- Li W N, Yuan J K, Shen X F *et al.* 2006. Hydrothermal synthesis of structure-and shape-controlled manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials [J]. *Advanced Functional Materials* 16:1247~1253.
- Liu Chunjie. 2001. On the status and development of the manganese industry in Guangxi Province [J]. *China's Manganese Industry*, 19(4):28~30 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Gao Xiang, Qin Shan *et al.* 2003. Cryptomelane ($K_xMn_{8-x}O_{16}$): natural active octahedral molecular sieve (OMS-2) [J]. *Chinese Science Bulletin*, 48(6):615~618 (in Chinese with English abstract).
- Luo J, Huang A M, Park S H *et al.* 1998. Crystallization of sodium-birnessite and accompanied phase transformation [J]. *Chem. Mater.* 10:1561~1568.
- Luo J and Suib S L. 1997. Preparative parameters, magnesium effects, and anion effects in the crystallization of birnessites [J]. *J. Phys. Chem. B* 101:10403~10413.
- McKenzie R M. 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese [J]. *Mineralogical Magazine* 38:493~502.
- Silvester E, Manceau A and Drits V A. 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy [J]. *American Mineralogist* 82:962~978.
- Thackeray M M. 1997. Manganese oxides for lithium batteries [J]. *Prog. Solid State Chem.* 25:1~71.
- Yang L X, Zhu Y J, Wang W W *et al.* 2006. Synthesis and formation mechanism of nanoneedles and nanorods of manganese oxide octahedral molecular sieve using an ionic liquid [J]. *Journal of Physical Chemistry B* 110:6609~6614.
- Yang Xin, Lu Anhuai, Li Gaiyun *et al.* 2003. Oxidative decolorization of printing and dyeing wastewater by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* 22(4):370~373 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Liuxia. 2000. Mining conditions and problems about China's Mn mines and some proposals [J]. *China's Manganese Industry*, 18(1):4~7 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 冯雄汉, 刘凡, 谭文峰 *等*. 2002. 碱性介质中合成水钠锰矿的几个影响因素 [J]. *地球化学*, 31(5):495~500.
- 冯雄汉, 谭文峰, 刘凡 *等*. 2005. 碱性中水钠锰矿的生成途径 [J]. *中国科学 D 辑*, 35(4):340~351.
- 刘春杰. 2001. 论广西锰业现状与发展 [J]. *中国锰业*, 19(4):28~30.
- 李改云, 鲁安怀, 高翔 *等*. 2003. 天然锰矿氧化降解水体中苯酚实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4):162~166.
- 鲁安怀, 高翔, 秦善 *等*. 2003. 锰矿($K_xMn_{8-x}O_{16}$):天然活性八面体分子筛(OMS-2) [J]. *科学通报*, 48(6):615~618.
- 杨欣, 鲁安怀, 李改云 *等*. 2003. 天然锰矿处理印染废水实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4):370~373.
- 周柳霞. 2000. 我国锰矿山的开采现状及问题与建议 [J]. *中国锰业*, 18(1):4~7.