

水钠锰矿氧化硫化物的过程与动力学研究

李倩, 俞颖, 刘凡, 冯雄汉, 谭文峰, 邱国红

(华中农业大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 水钠锰矿是表生环境中常见的氧化锰矿物之一, 影响土壤溶液中硫化物的迁移、转化和归趋。本文考察了酸性水钠锰矿氧化硫化钠溶液的反应过程, 采用分光光度法、离子色谱法分析 S^{2-} 及其氧化产物的浓度和变化趋势, 用 XRD、SEM 表征酸性水钠锰矿粉末反应前后的晶体结构和微观形貌, 探讨了温度、pH 值、矿物用量对 S^{2-} 氧化速率的影响。结果表明, S^{2-} 的氧化产物主要为单质 S, 其氧化速率符合准一级动力学规律, 且氧化速率随着温度升高、pH 值降低和矿物用量增加而增大。酸性水钠锰矿首先被还原生成 $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ 在空气中与 O_2 作用转化成 Mn_3O_4 , Mn_3O_4 可进一步转化生成 $MnOOH$ 。

关键词: 水钠锰矿; 硫化物; 氧化还原; 动力学; 土壤化学

中图分类号: P57; X14

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1007-07

An investigation of the oxidation process and kinetics of sulfides by birnessite

LI Qian, YU Ying, LIU Fan, FENG Xiong-han, TAN Wen-feng and QIU Guo-hong

(College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: As one of the common manganese oxide minerals in the supergene environment, birnessite affects the migration, transformation and environmental fate of sulfur in soil. In this study, the oxidation process of sodium sulfide by birnessite was investigated. The kinds and concentrations of oxidation products of sulfides in solution were determined by spectrophotometry and ion chromatography, and the crystal structures and micro-morphologies of solid oxidation products of sulfides were analyzed by XRD and SEM. The influence of temperature, pH value of solution and the amount of added birnessite on the oxidation rate of S^{2-} was studied. It is observed that the main oxidation product of sulfides is elementary substance S, and the S^{2-} oxidation rate follows a pseudo-first-order reaction. Oxidation rate increases with elevating reaction temperature, decreasing pH value of solution and the increase of the amount of added minerals. During the redox process, birnessite is reduced to $Mn(OH)_2$, which can be oxidized into Mn_3O_4 by O_2 in air, and Mn_3O_4 is further transformed into $MnOOH$.

Key words: birnessite; sulfide; redox; kinetics; soil chemistry

自然界中许多矿石,如方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、辉锑矿、硫铁矿和雌黄等都含有硫,矿石和废石中硫

化物经过表生氧化、风化分解后溶解进入水体,引起环境污染,如酸性矿山排水问题(陈天虎等,2002)。

收稿日期: 2010-08-16; 修订日期: 2010-11-07

基金项目: 教育部博士点基金新教师项目(20070504053); 国家自然科学基金(41171375, 20807019, 40830527)

作者简介: 李倩(1986-), 女, 硕士研究生, E-mail: liqian861106@126.com; 通讯作者: 邱国红(1977-), 男, 副教授, 研究领域为矿物材料与环境电化学, E-mail: qiugh@mail.hzau.edu.cn

我国含硫矿物资源丰富、分布广泛,硫化矿物开采产生的废矿、废渣和尾矿侵占大量土地,低价态硫化物氧化形成酸性矿山废水,易引起土壤酸化,造成土壤肥力下降和有毒重金属离子的析出,影响生态环境。自然界中许多矿石,如方铅矿、闪锌矿、黄铜矿随着工业化进程加快,石化、制药、燃料、印染、制革等行业在生产过程中产生大量含硫废水,废水中的硫化物有毒性、腐蚀性、臭味,直接危害人体健康。因而,硫化物在环境中的行为和归趋备受关注。硫在土壤和水体中的存在形态、迁移和转化机制以及开发和利用自然资源减缓硫化物矿物污染引起的土壤酸化一直是土壤科学、环境科学研究的重点和热点(Heidemann *et al.*, 2001; 赵言文等, 2005; Rickard and Luther, 2006)。土壤微生物对硫化物的氧化还原过程的影响已有较多研究,然较少关注其单一化学转化过程(刘新展等, 2009)。

氧化锰矿物在土壤中分布广泛,其氧化能力强,电荷零点低,比表面积大,表面活性羟基含量高,而硫化物还原能力非常强,因此氧化锰矿物对硫化物的氧化反应是影响硫土壤和天然水体中浓度、迁移和转化过程的重要因素(Nico and Zasoski, 2001; Herszage and Afonso, 2003)。锰氧化物种类繁多,已有的与硫化物反应的锰氧化物研究多局限于水钠锰矿、水羟锰矿、六方锰矿和软锰矿等(陈天虎等, 1993; Nico and Zasoski, 2001; Herszage and Afonso, 2003; Valeika *et al.*, 2006)。Herszage 和 Afonso (2003)探讨了六方锰矿、水羟锰矿氧化硫化氢的机理,而未分析氧化速率的影响因素; Nico 和 Zasoski (2001)以水钠锰矿氧化 S^{2-} 为例,分析了 $Mn(III)$ 含量对锰氧化物氧化能力的影响,然其具体反应过程尚不明晰,采用氧化锰矿物不同, S^{2-} 氧化产物种类也不尽相同,锰氧化物还原产物往往也不完全一致(陈天虎等, 1993, 2007; Nico and Zasoski, 2001; Herszage and Afonso, 2003; Valeika *et al.*, 2006)。系统研究锰氧化物与硫化物反应产物及其之间的相互转化过程,全面分析反应条件对 S^{2-} 氧化速率的影响,有望阐明上述差异存在的真正原因,可增强对锰氧化物与硫化物环境化学行为的认识,还可为硫化物污染水体的处理提供基础数据(陈天虎等, 1993, 2007; Valeika *et al.*, 2006)。

水钠锰矿是土壤中广泛存在的锰矿物,对土壤、地下水、海洋及水体中的氧化还原和吸附解吸过程起着重要的作用,其在环境中的氧化还原行为备受

关注(Kim *et al.*, 2002; Negra *et al.*, 2005; 冯雄汉等, 2005; 谭军凤等, 2009)。层状水钠锰矿氧化硫化物过程中,以 Mn^{2+} 析出量表征其氧化速率(Herszage and Afonso, 2003),而该推导不适合于高 pH 值溶液体系。系统研究酸性水钠锰矿氧化水溶性硫化物的反应过程和动力学,可增强对环境中锰氧化物与硫化物反应机理、迁移转化过程的认识,为硫化物污染环境的治理提供新的矿物材料。本文采用实验室合成酸性水钠锰矿氧化 Na_2S 溶液,来表征酸性水钠锰矿氧化硫化物的机理及固相产物在空气中的转化过程,考察了温度、矿物用量以及 pH 值等对硫化物氧化速率的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂 $KMnO_4$ 、 HCl 、 Na_2S 、 KI 、 I_2 、 N 、 N' -二甲基对苯二胺、 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ 、 $Na_2S_2O_3$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 和可溶性淀粉均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司出品,硫酸铁铵 $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 为分析纯,天津市福晨化学试剂厂出品;试剂的配制和产物洗涤均用蒸馏去离子水(DDW)。

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, $CuK\alpha$, 波长 0.15406 nm, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速度 $10^\circ/min$, Bruker 公司 D8 Advance, LynxEye 阵列探测器)表征产物晶体结构,采用全自动比表面和孔径分布分析仪(Quantachrome Autosorb-1, 英国马尔文仪器公司)分析酸性水钠锰矿比表面积,采用原子吸收光谱仪(AAS, Z25000 型, 日立公司)测定酸性水钠锰矿组分,采用扫描电镜(SEM, JEOL-6390/LV)观察反应过程中固相产物的微观形貌,采用离子色谱仪(IC, ICS-1000, 美国戴安公司)测定反应溶液中 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 浓度。

1.2 酸性水钠锰矿的制备

取 0.4 mol/L $KMnO_4$ 溶液 500 mL 于三角瓶中,将 500 mL 0.4 mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液在恒温油浴加热下煮沸(110°C 即可),开启强力搅拌后,按 0.7 mL/min 的速率逐滴加入 35 mL 的浓盐酸(12 mol/L)和 20 mL 水的混合溶液,滴加完毕后再反应 30 min,产物在 60°C 下老化处理 12 h。合成的物质经去离子水洗涤至电导率为 20 $\mu S/cm$ 以下,然后低温烘干至恒重,可得到结晶度较好的酸性水钠锰矿

(McKenzie, 1971)。锰平均氧化度采用草酸还原-高锰酸钾返滴定法 (Kijima *et al.*, 2001) 测定, 结果为 3.86, 化学分析其化学式为 $K_{0.25}MnO_{2.06}(H_2O)_{0.48}$, 酸性水钠锰矿粉末研磨过 75 目筛后备用。

1.3 酸性水钠锰矿氧化 S^{2-} 实验

在含 S^{2-} 为 200 mg/L 的 Na_2S 溶液中, 均匀搅拌并持续通入 N_2 避免 O_2 和 CO_2 的干扰, 用稀盐酸、NaOH 溶液调控 pH 值, 将 0.05~0.1 g 酸性水钠锰矿加入该溶液中, 经不同时间段反应后, 注射器抽取一定体积的溶液, 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤锰氧化物, 滤液保留待测。滤液中 S^{2-} 用亚甲基蓝分光光度法测定, SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 等成分及浓度用离子色谱测定; 过滤所得固态产物用 XRD 表征其成分, 并进一步分析其放置在空气中的组分变化过程。实验均重复 3 次以上以确保结果准确。

2 结果与讨论

2.1 S^{2-} 氧化产物

在控温 20℃ 的环境中, 用 0.1 g 酸性水钠锰矿氧化含 S^{2-} 为 200 mg/L 的 Na_2S 溶液。考虑到空气中 O_2 对 S^{2-} 氧化速率的影响, 扣除平行空白对照后 1 h 内 S^{2-} 氧化(浓度降低)速率变化趋势如图 1 所示, 由图可见, 经 15 min 左右反应, S^{2-} 氧化率接近 95.9%, 溶液中 S^{2-} 基本上完全被酸性水钠锰矿氧化。

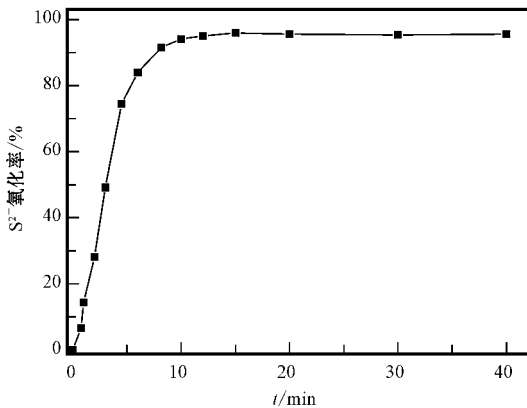


图 1 酸性水钠锰矿氧化 S^{2-} 的动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curve of S^{2-} oxidation by birnessite

图 2 为酸性水钠锰矿氧化 S^{2-} 生成水溶性中间产物浓度随时间的变化。由图可见, 可溶性中间产

物主要为 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} , 且浓度均较低, $S_2O_3^{2-}$ 浓度较其他两离子浓度稍高, 表现出了先增加后减小的趋势, 原因可能为随着 S^{2-} 浓度降低, 生成的 $S_2O_3^{2-}$ 分解为单质 S 与 SO_3^{2-} , 而 SO_3^{2-} 又可与 S^{2-} 反应生成单质 S。进一步分析图 2 结果可知, 参与氧化生成 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 的 S^{2-} 所占总量的百分比比较低, 前 10 min 内, 其转化百分比总量不超过 15.5%, 可见它们不是 S^{2-} 氧化的主要产物。

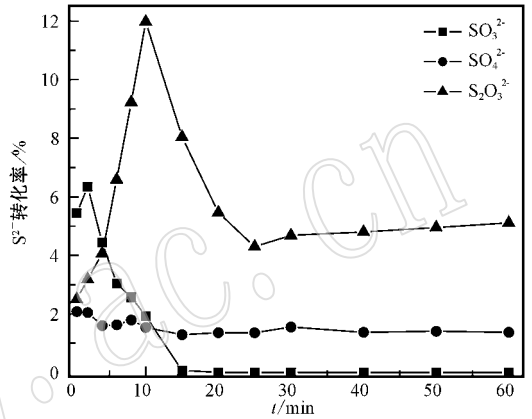


图 2 酸性水钠锰矿氧化 S^{2-} 生成水溶性中间产物浓度
Fig. 2 Concentration of intermediate product of S^{2-} oxidation by birnessite

为进一步阐明 S^{2-} 氧化过程, 对不同时间段固相产物(湿样)及时进行 XRD 表征。如图 3 所示, 经 5 min 反应, 酸性水钠锰矿还原生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀, 且

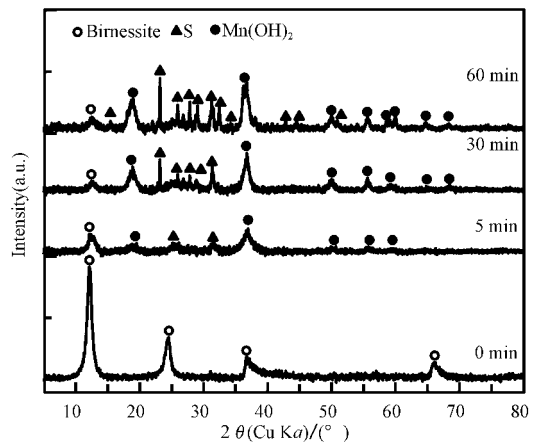


图 3 酸性水钠锰矿氧化 Na_2S 溶液不同时间段固相产物 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of solid products of Na_2S solution oxidation by birnessite

在 $27(2\theta)$ 附近出现了非晶态产物峰,采用原子吸收法未检测出液相中存在 Mn^{2+} ,在强碱环境中新生成的 Mn^{2+} 优先形成 $Mn(OH)_2$;反应进行 30 min 后,非晶态峰减弱,出现了单质 S 的衍射峰,反应经 60 min 后,单质 S 的衍射峰进一步增强。这说明,反应初期固相产物可能主要为非晶质 S,随着时间延长,矿物表面单质 S 含量增加,且结晶度增强。结合不同时间段反应溶液中可溶性中间产物浓度变化趋势(图 2),可见,高 pH 值溶液体系中,主要氧化产物不为 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} ,更多的应为单质 S,该结果与文献 Herszage and Afonso, 2003 报道较一致。

不同时间段固相产物形貌如图 4 所示,反应前酸性水钠锰矿为 $1\sim 2\ \mu m$ 的棱角较为分明的颗粒物(图 4a),经过 5 min 反应后,颗粒细化(图 4b),有溶解趋势;30~60 min 后颗粒细化程度加剧,同时出现了新的细小颗粒团聚现象(图 4c、4d)。结合 XRD 分析可见,生成的细小颗粒主要为单质 S,随着反应进行,单质 S 颗粒和 $Mn(OH)_2$ 覆盖活性酸性水钠锰矿表面,阻碍了酸性水钠锰矿对 S^{2-} 的进一步氧化,特别是经过 30~60 min 反应,该副作用效果更加显著, S^{2-} 氧化速率也表现出减缓趋势(图 1)。

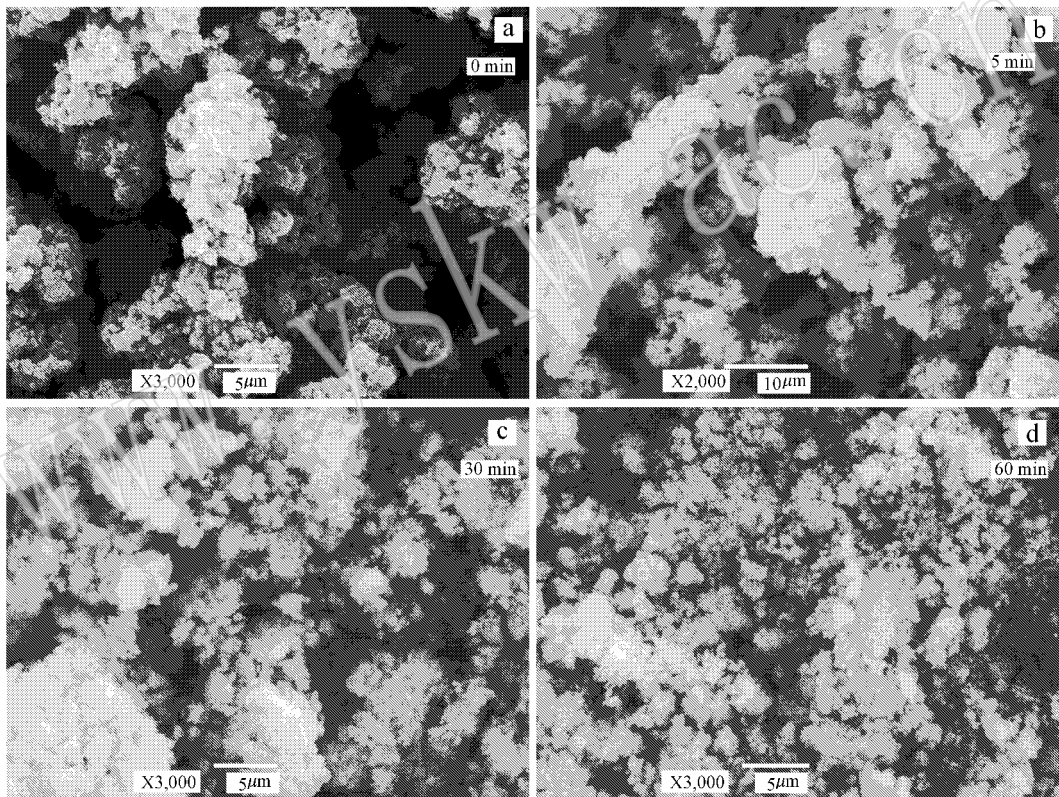
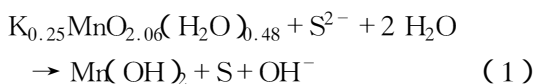


图 4 酸性水钠锰矿氧化 Na_2S 溶液不同时间段固相产物扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of solid products of Na_2S solution oxidation by birnessite in different periods

2.2 S^{2-} 氧化表观速率常数

上述结果表明,酸性水钠锰矿氧化 S^{2-} 主要产物为单质 S,虽然有 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 生成,然其含量较低可忽略,酸性水钠锰矿还原产物为 $Mn(OH)_2$,其主要反应化学方程式可以描述为:



由主要反应(1)可推导酸性水钠锰矿氧化 S^{2-} 的反应速率规律和速率常数,其动力学模型可表示为:

$$-\frac{\delta S^{2-}}{\delta t} = K [K_{0.25}MnO_{2.06}(H_2O)_{0.48}] [S^{2-}] - K - [Mn(OH)_2] [S] [OH^-] \quad (2)$$

初始 10 min 之内反应速度快,与还原剂 S^{2-} 相比,氧化锰矿物大大过量,其固相酸性水钠锰矿量可

视为常数,且生成的单质 S 覆盖活性酸性水钠锰矿表面所占比例可忽略(固相产物扫描电镜照片分析可见,前反应阶段酸性水钠锰矿表面形成细小颗粒较少,XRD 分析也表明主要为非晶质 S 和 $Mn(OH)_2$,溶液 pH 值较高(含 S^{2-} 为 200 mg/L 的 Na_2S 溶液 pH 值接近 12.0),反应过程中 OH^- 变化对 pH 值影响较小,因而 OH^- 浓度可视为常数,故式(2)可简化:

$$-\frac{\delta S^{2-}}{\delta t} = K_{obs}[S^{2-}] \quad (3)$$

对(3)式积分得:

$$\ln(C/C_0) = -K_{obs}t \quad (4)$$

式中, C 为 S^{2-} 即时浓度 (mg/L), C_0 为 S^{2-} 初始浓度 (mg/L), t 为反应时间 (min), $\ln(C/C_0)$ 与反应时间 t 成线性关系,斜率 k 即为表观速率常数 K_{obs} ,其大小直接反映出氧化反应速率快慢。以 $\ln(C/C_0)$ 对 t 做图,并对该反应前期阶段的初始反应速率做准一级动力学拟合,结果表明 $\ln(C/C_0)$ 与 t 有较好的线性关系,结果如图 5 所示,并计算得到 K_{obs} 为 0.4627 min^{-1} 。

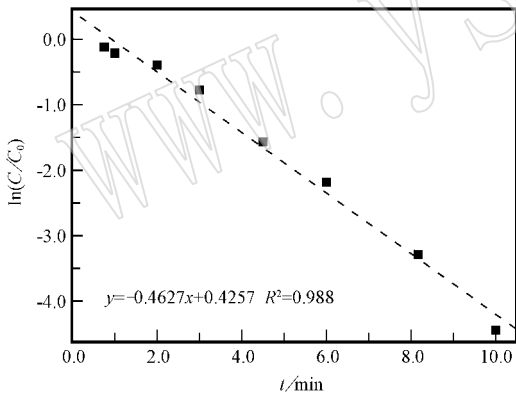


图 5 酸性水钠锰矿氧化 S^{2-} 初始阶段一级动力学拟合

Fig. 5 Simulation curve by the first-order model at the initial stage of S^{2-} oxidation by birnessite

2.3 影响 S^{2-} 初始氧化速率的因素

在上述实验结果的基础上,考察了初始阶段反应条件如矿物用量、pH 值以及温度对 S^{2-} 氧化速率的影响。将不同条件下初始反应速率做准一级动力学曲线拟合(图 6), S^{2-} 氧化速率均能较好地符合该动力学规律,进一步表明上述推论与本实验结果相符。

在常温环境(20℃)中,酸性水钠锰矿用量分别

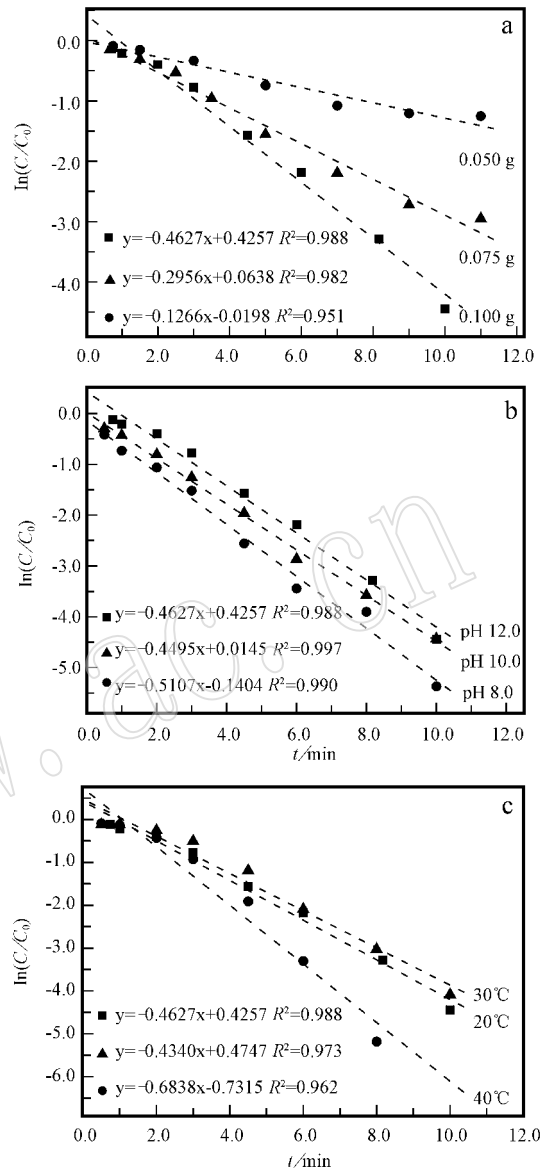


图 6 酸性水钠锰矿氧化 S^{2-} (200 mg/L) 初始阶段一级动力学拟合曲线

Fig. 6 Simulation curve by the first order model at the initial stage of S^{2-} oxidation by birnessite

为 0.050、0.075 和 0.100 g,含 S^{2-} 为 200 mg/L 的 Na_2S 溶液的表现氧化速率常数分别为 0.126 6、0.295 6 和 0.4627 min^{-1} (图 6a),可见,随着矿物用量增加,亦即氧化剂量的增大, S^{2-} 氧化速率显著提高。氧化剂用量增大,形成的单质 S 覆盖活性酸性水钠锰矿表面积所占比例减小,有利于溶液中 S^{2-} 的快速氧化。

需要说明的是含 S^{2-} 为 200 mg/L 的 Na_2S 溶液的 pH 值约为 12.0,为了考察溶液 pH 值对 S^{2-} 氧化

速率的影响,用 HCl 调节溶液 pH 值分别为 10.0 和 8.0 左右,氧化反应所得表观氧化速率常数分别增加至 0.449 5 和 0.510 7 min^{-1} (图 6b)。总体看来,pH 值降低,也即溶液体系中 H^+ 浓度增加,酸性水钠锰矿对 S^{2-} 的氧化速率增加。主要原因可能为锰氧化物带可变负电荷, H^+ 浓度增加,其表面负电荷量减少,酸性水钠锰矿对 S^{2-} 以及 HS^- 的排斥力降低,锰氧化物氧化能力随反应体系酸度增加呈增强趋势 (Feng *et al.*, 2006)。

进一步考察了溶液温度对 S^{2-} 氧化速率的影响,分别在 20、30 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 添加 0.1 g 酸性水钠锰矿于含 S^{2-} 为 200 mg/L 的 Na_2S 溶液中,所得 S^{2-} 氧化表观速率常数分别为 0.462 7、0.434 0 和 0.683 8 min^{-1} (图 6c)。总体看来,随着温度升高, S^{2-} 氧化速率加快。

2.4 酸性水钠锰矿转化过程

氧化还原反应的上层清液采用原子吸收法未检测出 Mn^{2+} , 固态产物 XRD 分析表明,酸性水钠锰矿还原主要生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。将不同时间段固相产物放置在空气中老化 7 d, 所得产物 XRD 谱如图 7 所示。酸性水钠锰矿的衍射峰增强,单质 S 衍射峰增强增多, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 峰基本上完全消失,新出现了 Mn_3O_4 和 $\beta\text{-MnOOH}$ 的衍射峰,这意味着 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在空气中转化生成了 Mn_3O_4 和 $\beta\text{-MnOOH}$ 。为了证实该氧化过程,将新合成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀于空气中放置 24 h, 经 XRD 表征分析发现, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 全部转化为 Mn_3O_4 , 而 Mn_3O_4 可进一步转化为 $\beta\text{-MnOOH}$ 。

可见,酸性水钠锰矿的还原过程主要还是先生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 然后在空气中氧气的作用下, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 氧化生成 Mn_3O_4 , Mn_3O_4 可进一步氧化为 $\beta\text{-MnOOH}$ 。

在 S^{2-} 氧化过程中,锰氧化物还原中间产物的研究少有报道,目前尚缺乏系统研究。锰氧化物与 O_2 共同氧化 H_2S , 生成 MnSO_4 与 MnS_2O_3 , 也有指出在沸水中,硫化物与 MnO_2 作用转化为 Mn_2O_3 , 锰氧化物氧化 Na_2S 产物为 MnOOH 和单质 S (Valeika *et al.*, 2006), 这些结果虽然考虑了 O_2 的作用, 然未见 Mn_3O_4 中间产物的详细报道,软锰矿淋洗含 S^{2-} 废水溶液,主要生成硫化锰和 Mn_3O_4 , 而对空气中 O_2 作用关注较少 (陈天虎等, 2007)。在硫化物氧化反应过程中,锰氧化物还原所得固相产物 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 及 MnOOH 之间的转化及其影响因素较少被关注。

本实验中,强碱环境下,首先生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 空气中放置一段时间 (如 7 d), 在 O_2 作用下转化为 Mn_3O_4 , 放置时间达 14 d 时, 也出现了较弱的 MnOOH 衍射峰 (图略)。需要指出的是,氧化还原固相产物放置一段时间后,酸性水钠锰矿的衍射峰较之前强, 原因主要为反应过程中酸性水钠锰矿过量, 且新生成的沉淀单质 S 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 包覆在酸性水钠锰矿表面, 因而其衍射峰被掩盖, 经过一段时间的放置, 固相颗粒脱水, 单质硫老化, 被包覆的酸性水钠锰矿部分暴露出来, 因而再次出现其特征衍射峰。可以认为,酸性水钠锰矿还原过程为首先生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 在 O_2 作用下转化为 Mn_3O_4 , Mn_3O_4 可进一步转化生成 MnOOH 。由 Mn_3O_4 向 MnOOH 的转化既可能为 O_2 氧化 Mn_3O_4 的结果, 或酸性水钠锰矿对 Mn_3O_4 的氧化作用, 也有可能为酸性水钠锰矿与 O_2 共同氧化作用的结果, 该机理尚需进一步研究。

3 结论

酸性水钠锰矿氧化水溶性 S^{2-} 可生成 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 和单质 S, 且单质 S 为主要产物, 固相产物 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和单质 S 包覆在水钠锰矿表面, 阻碍反应进一步发生。 S^{2-} 初始氧化速率符合准一级动力学特征方程, 且初始表观氧化速率常数随酸性水钠锰矿用量、反应体系酸度、温度升高而增加。酸性

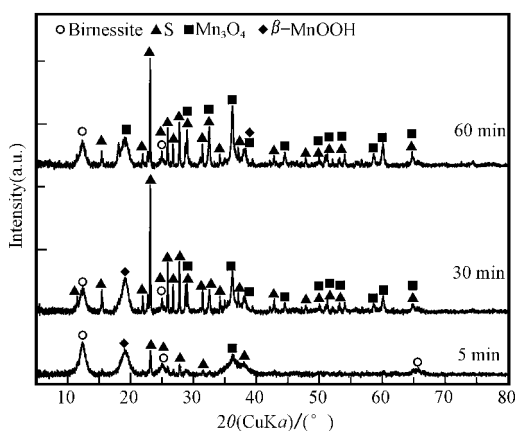


图 7 酸性水钠锰矿氧化 Na_2S 溶液固相产物在空气中放置 7 d 后的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of solid products of Na_2S solution oxidation by birnessite after aging in air for 7 d

水钠锰矿还原过程主要为先生成 $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ 粉末在空气中被 O_2 氧化生成 Mn_3O_4 , 沉淀物中 Mn_3O_4 可进一步转化为 $MnOOH$ 。

References

- Chen Tianhu, Feng Junhui, Xu Xiaochun, *et al.* 2002. Simulation experiments on weathering and oxidation of sulfide minerals in mine tailing[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(3): 298~302 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Li Xiaoxing, Huang Xiaoming, *et al.* 2007. The capacity, products and mechanism of removing hydrogen sulfide by manganese oxides[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26(1): 163~165 (in Chinese).
- Chen Tianhu and Wang Jiagen. 1993. Treatment of sulfur-containing wastewater by catalytic oxidation process of natural manganese minerals[J]. *Environmental Science*, 14(4): 58~61 (in Chinese).
- Feng X H, Zhai L M, Tan W F, *et al.* 2006. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(III) by manganese oxide minerals[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 298(1): 258~266.
- Feng Xionghan, Zhai Limei, Tan Wenfeng, *et al.* 2005. The syntheses of several Mn oxide minerals and their adsorption and redox characteristics for heavy metals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 531~538 (in Chinese with English abstract).
- Heidemann R A, Phoenix A V, Karan K, *et al.* 2001. A chemical equilibrium equation of state model for elemental sulfur and sulfur-containing fluids[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(9): 2160~2167.
- Herszage J and Afonso M dos S. 2003. Mechanism of hydrogen sulfide oxidation by manganese(IV) oxide in aqueous solutions[J]. *Langmuir*, 19(23): 9684~9692.
- Kijima N, Yasuda H, Sato T, *et al.* 2001. Preparation and characterization of open tunnel oxide α - MnO_2 precipitated by ozone oxidation[J]. *J. Solid State Chem.*, 159(1): 94~102.
- Kim J B, Dixon J B, Chusuei C C, *et al.* 2002. Oxidation of Chromium(III) to(VI) by Manganese Oxides[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66(1): 306~315.
- McKenzie R M. 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese[J]. *Mineral. Mag.*, 38(4): 493~503.
- Negra C, Ross D S and Lanzirrotti A. 2005. Oxidizing Behavior of Soil Manganese: Interactions among Abundance, Oxidation State, and pH[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69(1): 87~95.
- Nico P S and Zasoski R J. 2001. Mn(III) center availability as a rate controlling factor in the oxidation of phenol and sulfide on δ - MnO_2 [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 35(16): 3338~3343.
- Rickard D and Luther III G. W. 2006. Metal sulfide complexes and clusters[J]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 61(1): 421~504.
- Tan Junfeng, Qiu Guohong, Liu Fan, *et al.* 2009. Effects of Mn(III) on Oxidation of Cr(III) with Birnessites[J]. *Environmental Science*, 30(9): 2779~2785 (in Chinese with English abstract).
- Valeika V, Beleska K, Valeikiene V, *et al.* 2006. Oxidation of sulphides in tannery wastewater by use of manganese(IV) oxide[J]. *Polish J. of Environ. Stud.*, 15(4): 623~629.
- Zhao Yanwen, Liu Changzhen, Hu Zhengyi, *et al.* 2005. Effects of elemental sulphur and dicyandiamide on mitigating NO_3^- -N leaching loss from vegetable soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 16(3): 496~500 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈天虎, 冯军会, 徐晓春, 等. 2002. 尾矿中硫化物风化氧化模拟实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 21(3): 298~302.
- 陈天虎, 李晓星, 黄晓鸣, 等. 2007. 锰氧化物脱除硫化氢的容量、产物和机理[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 26(1): 163~165.
- 陈天虎, 汪家根. 1993. 天然锰矿物催化氧化法处理含硫废水研究[J]. *环境科学*, 14(4): 58~61.
- 冯雄汉, 翟丽梅, 谭文峰, 等. 2005. 几种氧化锰矿物的合成及其对重金属的吸附和氧化特性[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(6): 531~538.
- 谭军凤, 邱国红, 刘凡, 等. 2009. Mn(III)在水钠锰矿氧化 Cr(III)反应中的作用[J]. *环境科学*, 30(9): 2779~2785.
- 赵言文, 刘常珍, 胡正义, 等. 2005. 元素硫和双氰胺对蔬菜地土壤硝态氮淋失的影响[J]. *应用生态学报*, 16(3): 496~500.