

·环境矿物学·

二价锰盐还原 KMnO_4 合成锰矿物及其影响因素研究

马 格¹, 刘 凡¹, 黄 丽¹, 孙萌萌²

(1. 华中农业大学 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 湖北 武汉 430070; 2. 武汉理工大学
资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 以二价锰盐还原 KMnO_4 的方法合成锰矿物, 运用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 等手段对矿物的结构进行表征, 探讨合成体系中锰摩尔比 R ($\text{Mn}^{2+} : \text{Mn}^{7+}$) 分别为 1:1、1:2、1:3、1:4) 合成温度 (分别为 30℃、50℃、70℃、90℃、110℃) 以及阴离子类型 (分别为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 等条件对锰矿物形成的影响。研究表明: 随着 R 从 1:1 到 1:4 逐渐减小, 形成的锰矿物由锰钾矿向水钠锰矿转变, 锰氧化度也相应的增加; 阴离子类型的不同会影响反应所得矿物的种类和结晶度, 随着合成温度的升高, 锰矿物的结晶度增大, 锰氧化度略有升高。

关键词: 二价锰盐, 高锰酸钾, 水钠锰矿, 锰摩尔比, 阴离子类型, 合成温度

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)03-0393-08

The process and influence factors of the synthesis of manganese minerals by the reactions between KMnO_4 and bivalent manganese salts

MA Ge¹, LIU Fan¹, HUANG Li¹ and SUN Meng-meng²

(1. Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Manganese minerals were synthesized by the reaction between KMnO_4 and bivalent manganese salts. Crystal structure characteristics of the synthetic minerals were investigated by means of X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The effects of mole ratio R of Mn^{2+} to Mn^{7+} (1:1, 1:2, 1:3 and 1:4 respectively), synthetic temperature (30℃, 50℃, 70℃, 90℃ and 110℃ respectively), and anionic species (Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- respectively) on the formation of the minerals were discussed. The results showed that the synthetic minerals were transformed from cryptomelane to birnessite with the decrease of R from 1:1 to 1:4, and the average oxidation state of manganese (AOS_{Mn}) increased correspondingly. Anionic species of the reactants affected the type and crystalline of the synthetic minerals. Within the experimental synthetic temperature (30~110℃), the crystallinity and AOS_{Mn} of the synthetic minerals rose slightly as the temperature increased.

Key words: bivalent manganese salt; KMnO_4 ; birnessite; manganese mole ratio; anionic species; synthetic temperature

收稿日期: 2013-01-22; 修订日期: 2013-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(40971143); 教育部博士点基金(20110146110027)

作者简介: 马 格(1989-), 男, 汉族, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学方面研究, E-mail: mage_2009@163.com; 通讯作者: 黄丽(1968-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤化学方面研究, E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn

氧化锰矿物是土壤和沉积物中的重要物质成分(冯雄汉等,2002),氧化锰矿物具有低电荷零点、高比表面积和高负电荷量等特点,具有非常强的表面活性(McKenzie,1980;谭文峰,2001;侯秀等,2009),这导致其对土壤及水体沉积物中的许多微量元素有很强的吸附固定能力,并且能通过氧化 Cr(III)、As(III)、Se(III)、Pu(IV)、U(IV)和 Ce(III)等变价元素而改变其形态和毒性(Fendorf and Zasoski,1992;Kim *et al.*,2002;Shaughnessy *et al.*,2003),所以对氧化锰矿物形成和环境效应的研究有重要意义。

水钠锰矿是土壤中分布最广的氧化锰矿物(Tu *et al.*,1994),但自然界中的水钠锰矿结晶度低且难以分离鉴定(Brown,1984;谭文峰等,2000),所以在研究水钠锰矿的过程中一般采用人工实验室模拟合成的方法。

实验室一般是通过氧化羟锰矿或还原 KMnO_4 的方法合成水钠锰矿(McKenzie,1971),两者分别是在碱性条件和酸性条件下进行(Yang *et al.*,2000)。碱性条件形成的水钠锰矿结晶度较强,酸性条件下形成的水钠锰矿结晶度较弱。而土壤中的锰矿物一般存在于酸性土壤中,因此多采用酸性合成方法模拟研究土壤中锰矿物形成的机理(McKenzie,1971;Turner and Buseck,1979)。通常采用向煮沸的 KMnO_4 溶液中滴加浓盐酸合成酸性水钠锰矿(Cole *et al.*,1947;McKenzie,1971;Kwang *et al.*,2011)。但土壤中的锰矿物是由 Mn^{2+} 淀积而成,因此在 Mn^{2+} 参与条件下的合成方法更利于揭示土壤中锰矿物的形成机理。Frias 等(2007)发现水钠锰矿可以通过向煮沸的 KMnO_4 溶液中滴加 MnCl_2 的方法合成;另外 Tu 等(1994)发现在不同的合成条件下可能会出现锰钾矿或其它锰矿物。

锰矿物合成的影响因素方面,冯雄汉等(2002)对碱性水钠锰矿合成过程中各个影响因素进行了系统的研究。酸性水钠锰矿方面,Cheney 等(2009)通过 XRD 和 TEM 等手段研究了酸根离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^-)对酸性水钠锰矿晶体形貌及大小的影响;张钦(2011)对酸还原 KMnO_4 合成酸性水钠锰矿反应过程中的影响因素进行了具体的分析,在酸还原高锰酸钾的体系中,改变体系中的酸的种类和浓度,形成的矿物均为单相的水钠锰矿,体系中 H^+ 的存在是 MnO_4^- 分解形成酸性水钠锰矿的决定性因素。

虽然已有用 Mn^{2+} 还原 KMnO_4 的方法合成酸

性水钠锰矿及其它锰矿物的报道,但关于合成条件对反应过程影响的研究却较少。为此本文拟从二价锰盐还原 KMnO_4 合成锰矿物的几个重要因素(锰摩尔比 R 、阴离子、合成温度)入手,研究它们对锰矿物形成的影响,以探讨锰矿物的形成过程和反应机制,为土壤锰矿物形成的研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验所用试剂: MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnCl_2 、盐酸羟胺、草酸(国药集团化学试剂有限公司); KMnO_4 (天津科密欧化学试剂有限公司); H_2SO_4 (开封东大化工有限公司试剂厂)。所有试剂均为分析纯,试剂的配制和产物洗涤均使用去离子水,电导率小于 $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.2 锰矿物的合成

1.2.1 合成方法

分别取新配制的一定浓度(1、2、3 和 4 mol/L)的 KMnO_4 溶液 300 mL 和 1 mol/L 的二价锰盐溶液 [MnCl_2 、 MnSO_4 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$] 30 mL,用蠕动泵将二价锰盐溶液以 1 mL/min 的速度滴加到一定温度的 KMnO_4 溶液中,并强力搅拌,滴加完后继续恒温搅拌 30 min,冷却后置于 60°C 下老化 48 h(Frias *et al.*,2007)。实验温度以恒温水浴或油浴控制。老化完成后的矿物用去离子水反复洗涤至上清液电导率小于 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$,去掉上清液后于 60°C 下烘干,待测。

1.2.2 锰摩尔比对锰矿物合成的影响

控制合成温度为 110°C ,在 $R(\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{7+})$ 分别为 1:1、1:2、1:3 和 1:4 的条件下以 MnSO_4 作为还原剂与 KMnO_4 反应合成锰矿物。

1.2.3 阴离子对锰矿物合成的影响

控制合成温度为 110°C ,在 R 为 1:1、1:2、1:3 时,分别以 MnCl_2 、 MnSO_4 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 作为还原剂与 KMnO_4 反应合成锰矿物。

1.2.4 合成温度对锰矿物合成的影响

控制 R 为 1:3,分别在合成温度为 30、50、70、90、 110°C 的条件下以 MnSO_4 作为还原剂与 KMnO_4 反应合成锰矿物。

1.3 矿物分析方法

1.3.1 氧化锰矿物的 X 射线衍射分析(XRD)

将合成的氧化锰矿物或生成的中间产物用德国

BRUKER 公司 D8 ADVANCE 型仪器进行 X-射线衍射分析(XRD)。采用粉末压片法,测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406\text{ nm}$) 辐射,测试电压 40 kV,测试电流 40 mA,扫描方式为步进扫描,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。

1.3.2 氧化锰矿物的扫描电镜分析(SEM)

矿物经真空镀铂后用扫描电镜(JEOL-场发射 JSM 6700F)分析,测试加速电压为 10 kV,观察形貌。

1.3.3 氧化锰矿物的锰氧化度测定(AOS)

锰氧化度是指氧化锰矿物中锰的平均价态,锰氧化度的测定采用草酸滴定法(Kijima *et al.*, 2001)。具体操作过程为取约 0.1 g 样品放入 100 mL 玻璃烧杯中,加入 20 mL 盐酸羟胺(0.25 mol/L)使样品溶解,溶解后的样品转移到 250 mL 容量瓶中定容。将该溶液稀释 10 倍后用原子吸收光谱仪(Varian AAS 240FS)测定其总 Mn 原子浓度,计算出样品中总 Mn 的质量分数。准确称取 0.100 0 g 样品放入 250 mL 锥形瓶中,准确加入 5 mL 0.5 mol/L 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和 10 mL 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液,将样品中各价态的锰还原为 Mn^{2+} 。最后在 75°C 恒温水浴条件下用标定过的 KMnO_4 溶液滴定体系中过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液标定 KMnO_4 溶液,用标准 KMnO_4 溶液标定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液。实验重复 3 次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 锰摩尔比对合成锰矿物的影响

控制合成温度为 110°C ,选取 MnSO_4 为还原剂,分别在 Mn^{2+} 和 Mn^{7+} (KMnO_4) 的摩尔比例 R 为 1:1、1:2、1:3、1:4 的条件下合成锰矿物并对其进行表征。图 1 和图 2 分别为所合成矿物的 XRD 图谱和 SEM 图像,表 1 为各反应条件下合成产物的锰氧化度(AOS_{Mn})。

由图 1 可以看出,当 R 为 1:1 时,所合成矿物分别在 0.692、0.491、0.311、0.239、0.215、0.184 和 0.154 nm 处有较明显的特征衍射峰,这些均为锰钾矿的特征衍射峰;当 R 为 1:2、1:3、1:4 时,在 0.721、0.361、0.24、0.142 nm 处有非常明显的特征衍射峰,这些均为水钠锰矿的特征衍射峰。由图 2 可以看出, R 为 1:1 时所得锰矿物为细针状晶体结构(图 2a),为锰钾矿的晶体形貌; R 为 1:2 时所得矿

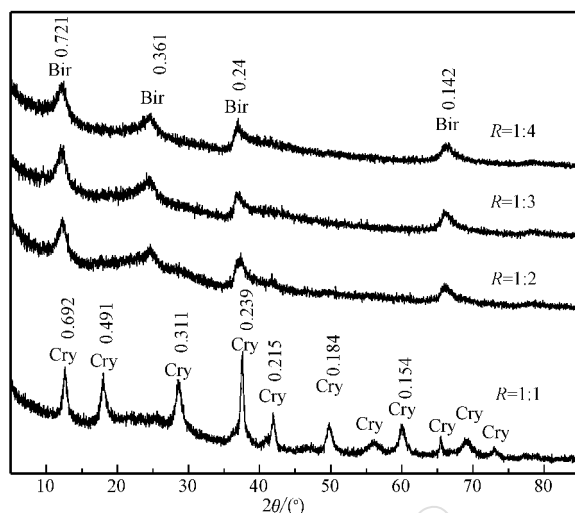


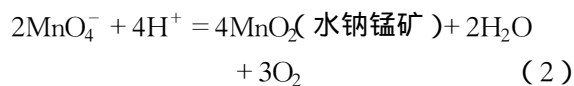
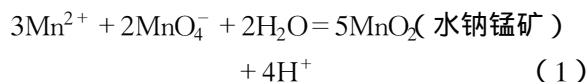
图 1 不同锰摩尔比 R 下合成产物的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the products synthesized at different mole ratios R of manganese
Bir—水钠锰矿; Cry—锰钾矿
Bir—birnessite; Cry—cryptomelane

表 1 不同锰摩尔比及温度条件下合成产物的锰氧化度
Table 1 Average oxidizability of manganese (AOS_{Mn}) in the products synthesized at different R ($\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{7+}$) and temperatures

R ($\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{7+}$)	合成温度/ $^\circ\text{C}$	锰氧化度 (AOS_{Mn})
1:1	110	3.61
1:2	110	3.75
1:3	110	3.81
1:4	110	3.91
1:3	90	3.77
1:3	70	3.75
1:3	50	3.76
1:3	30	3.74

物为颗粒状和针状晶体的混合物(图 2b),且颗粒状晶体所占比例较大,说明该产物为水钠锰矿为主,掺杂少量锰钾矿的混合物;当 R 为 1:3 和 1:4 时,所得产物晶体呈颗粒状(图 2c、2d),是酸性水钠锰矿的晶体形貌。图 2 与图 1 的结果基本吻合。合成产物的锰氧化度随着 R 的减小而增大(表 1),当 R 由 1:1 减小到 1:4 时,矿物的锰氧化度由 3.61 增大到 3.91。

经分析,此合成体系中存在着以下两个反应(张钦, 2011):



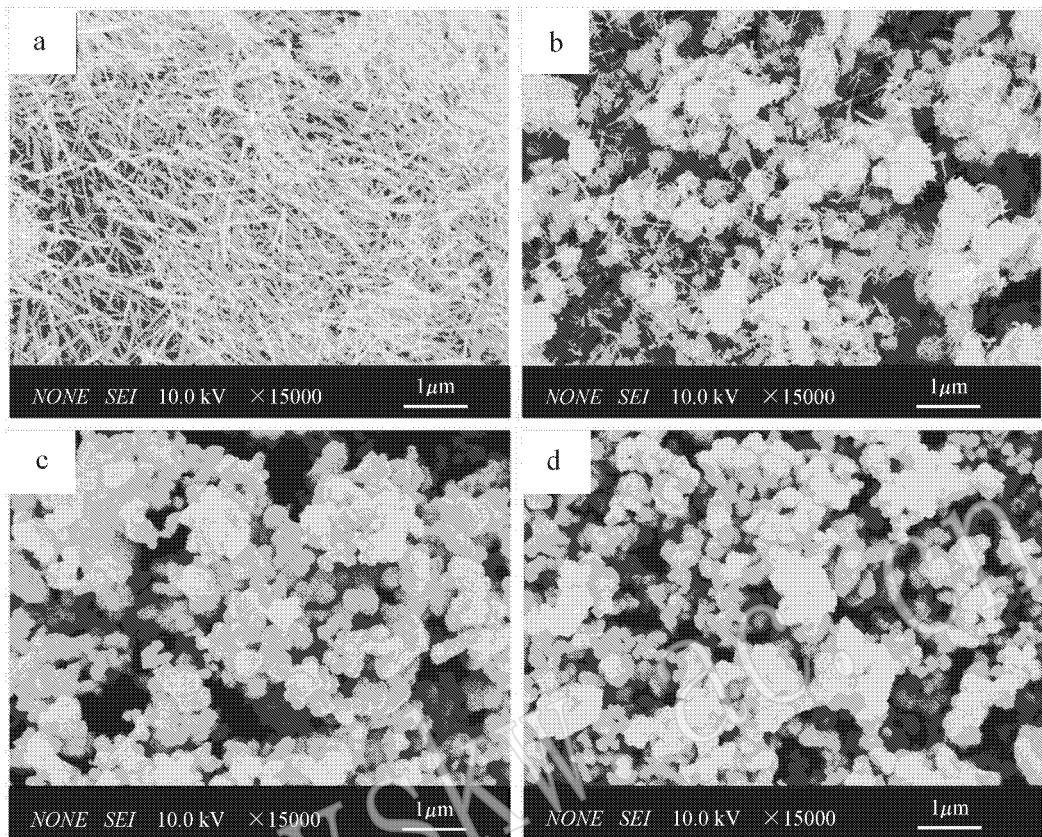


图 2 不同锰摩尔比 $R(\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{7+})$ 下合成产物的 SEM 图

Fig. 2 SEM of the products synthesized at different mole ratios R of manganese
a— $R=1:1$; b— $R=1:2$; c— $R=1:3$; d— $R=1:4$

当 R 为 1:1 时,体系中 MnO_4^- 的量不足,随着 Mn^{2+} 的逐渐滴入, MnO_4^- 被不断的消耗,并不断形成水钠锰矿;当 MnO_4^- 消耗殆尽时酸性锰盐的继续滴入,使水钠锰矿通过溶解再结晶的形式向锰钾矿转化(张钦, 2011),且 Mn^{2+} 的存在会促使转化的发生(Tu *et al.*, 1994),因此所得矿物为单相的锰钾矿。当 R 为 1:3 或 1:4 时,在反应体系中不会出现残留的 Mn^{2+} ,同时酸度也相对较强,故产物为单相的酸性水钠锰矿; R 为 1:2 时,反应处在水钠锰矿转化为锰钾矿的中间过程,故所得矿物为水钠锰矿和锰钾矿的混合物。可见,随着体系中 MnO_4^- 所占比重的增大,所得锰矿物的氧化度逐渐增大,且产物由锰钾矿向水钠锰矿转化,故 R 值直接影响所得锰矿物的类型。

2.2 阴离子对合成锰矿物的影响

为研究二价锰盐的阴离子对矿物合成的影响,实验选取了 MnCl_2 、 MnSO_4 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 作为还原剂合成锰矿物并进行分析表征。在上述实验结果

中, R 为 1:4 和 1:3 时所得的锰矿物类型和晶体形貌均没有明显的变化,故分别控制 R 为 1:1、1:2 和 1:3,合成温度为 110°C 。图 3、图 4 分别为各产物的 XRD 图谱和 SEM 图像。

图 3 结果表明,当 R 为 1:1 时(图 3a),以 MnCl_2 和 MnSO_4 为还原剂所合成产物均只出现锰钾矿的特征衍射峰,且后者的衍射峰强度明显强于前者;以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为还原剂时,合成产物分别在 0.407、0.255 和 0.162 nm 处出现明显的拉锰矿衍射峰,说明矿物为锰钾矿和拉锰矿的复合物。当 R 为 1:2 时(图 b),三种还原剂所合成产物均只出现水钠锰矿的特征衍射峰,且以 MnCl_2 为还原剂时产物的衍射峰最强。当 R 为 1:3 时(图 c),三种还原剂所合成产物也是只出现水钠锰矿的特征衍射峰,且衍射峰强度为 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 > \text{MnCl}_2 > \text{MnSO}_4$ 。

由 SEM 图像可以看出,阴离子类型对合成锰矿物的晶体形貌有一定的影响。当 R 为 1:1 时,各矿物晶体形貌均以细针状或棒状为主,但有一定的差

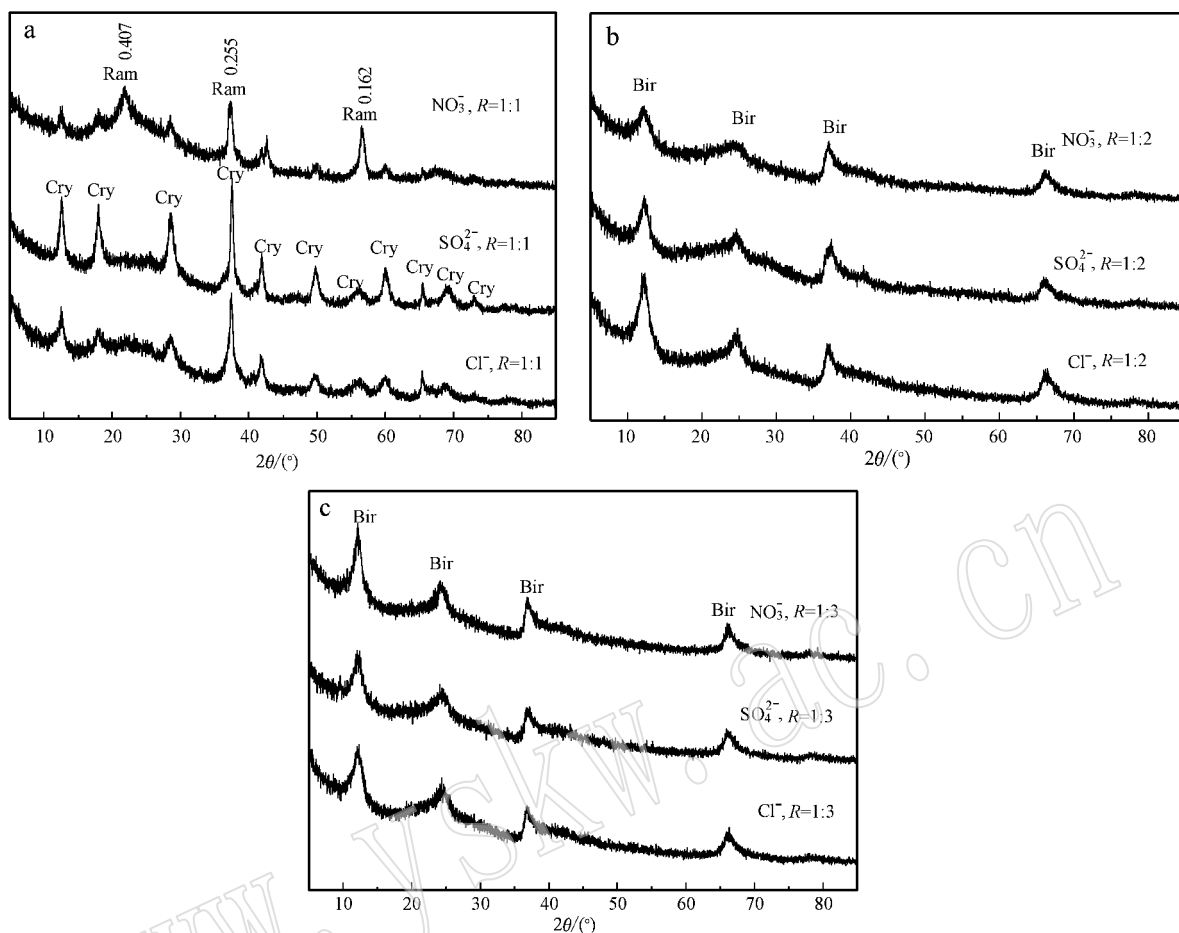


图 3 不同阴离子(NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)条件下合成产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD of the products synthesized under the condition of different anions(NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)

Bir—水钠锰矿;Cry—锰钾矿;Ram—拉锰矿

Bir—birnessite;Cry—cryptomelane;Ram—ramsdellite

别。 MnSO_4 体系下合成的锰矿物为均一细针状; MnCl_2 体系下合成的锰矿物除细针状结构外还掺杂了部分颗粒状杂质; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 体系合成的矿物晶体为细针状和梭状,是锰钾矿和拉锰矿的混合物。当 R 为 1:2 时, MnSO_4 体系的锰矿物以颗粒状的水钠锰矿为主,并掺杂少量针状的锰钾矿; MnCl_2 体系的为颗粒状水钠锰矿; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 体系的以颗粒状的水钠锰矿为主,可能掺杂着少许针状的锰钾矿或梭状的拉锰矿。当 R 为 1:3 时,三种离子存在条件下形成的锰矿物均为颗粒状的酸性水钠锰矿,但 MnSO_4 体系的锰矿物粒径比另两种体系形成的要小,这与 XRD 得出的衍射峰的结果相一致。以上结果表明 SO_4^{2-} 的存在有利于锰钾矿的形成,而 Cl^- 的存在更利于水钠锰矿的形成, NO_3^- 的体系在氧化剂不足时产生拉锰矿杂质,而在氧化剂足量时的产物

为单相的水钠锰矿,所得矿物的结晶度为三体系最高。

对结果分析可得,当 R 为 1:3 时,三种阴离子体系合成的产物均为水钠锰矿,说明在氧化剂充足时阴离子类型的不同对产物的晶体结构影响不明显;当 R 为 1:1 时, NO_3^- 的反应产物中存在拉锰矿的衍射峰,而在 Cl^- 和 SO_4^{2-} 体系的产物中不存在。这可能是由于氧化剂的不足使剩余的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 存在于体系中, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 在加热的条件下易分解生成 MnO_2 和氮氧化物(彭爱国等,2011),从而产生了拉锰矿,而 MnCl_2 和 MnSO_4 在加热条件下较为稳定,不易分解产生其他物质(周志明等,2007);当 R 为 1:2 时, MnSO_4 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 体系均以形成水钠锰矿为主,同时存在少量锰钾矿或拉锰矿的混合物,但在 MnCl_2 体系中,在高温条件下反应(1)产生的部分

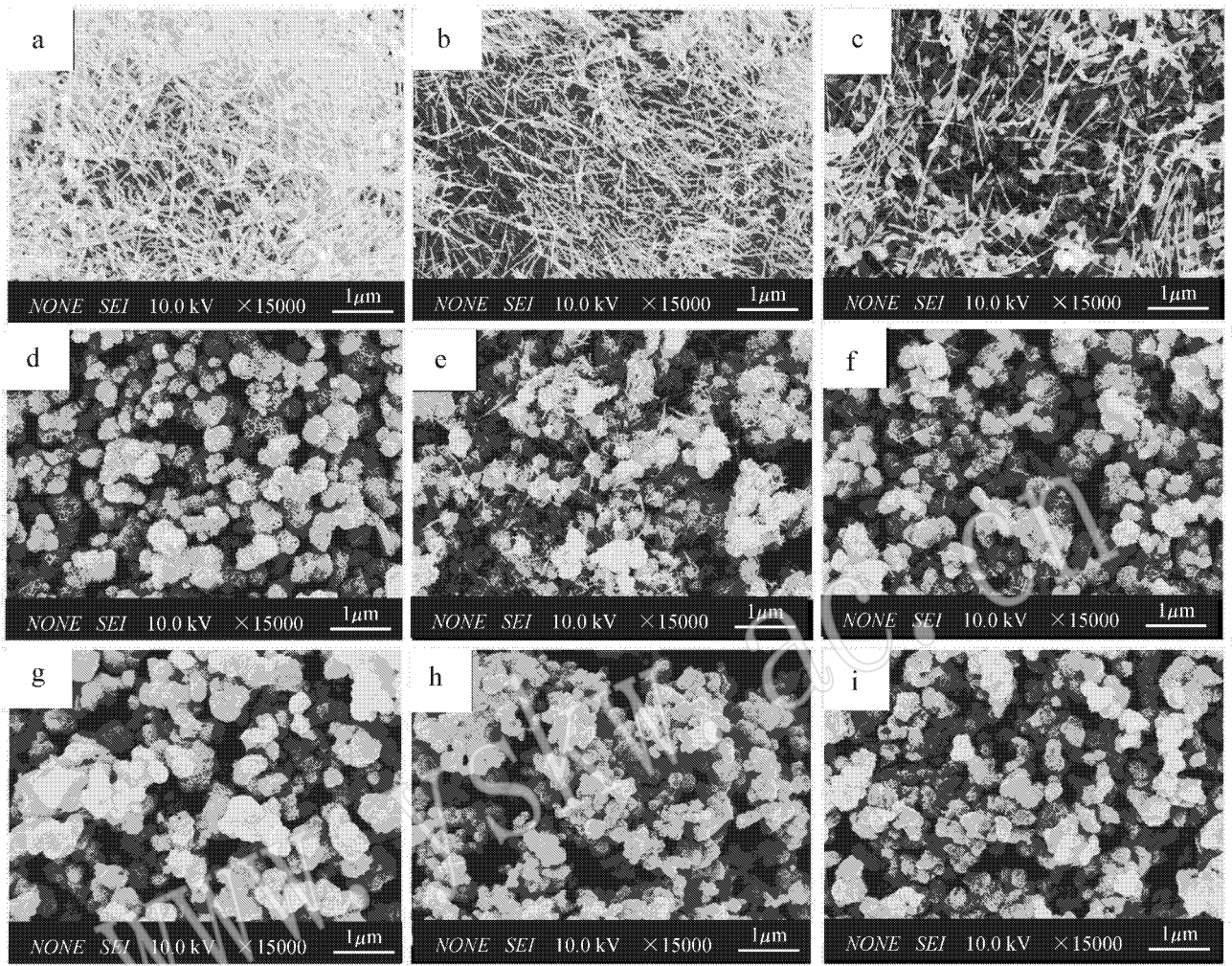


图 4 不同阴离子(NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)条件下合成产物的 SEM 图

Fig. 4 SEM of the products synthesized under the condition of different anions(NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)

a, b, c— $R=1:1$; d, e, f— $R=1:2$; g, h, i— $R=1:3$; a, d, g— Cl^- ; b, e, h— SO_4^{2-} ; c, f, i— NO_3^-

H^+ 会与 Cl^- 结合为 HCl 气体并挥发,使得反应(2)中 H^+ 的量大大减少,氧化剂足量,利于生成水钠锰矿。

当 R 为 $1:1$ 和 $1:2$ 时,阴离子种类成为影响锰矿物类型的主要因素; R 为 $1:3$ 时,得到的均为单相的水钠锰矿,此时阴离子影响矿物的结晶度。综合以上结果, R 是影响锰矿物类型的主导因素,在 R 为 $1:1$ 和 $1:2$ 时,阴离子种类也会对矿物类型有一定影响。

2.3 合成温度对锰矿物合成的影响

控制 R 值为 $1:3$ (保证氧化剂的量足够),选取还原剂为 MnSO_4 ,分别在 30 、 50 、 70 、 90 和 110°C 的条件下合成锰矿物。由XRD图谱(图5)可以看出,产物均为单相的水钠锰矿,随着温度的升高,产物的

衍射峰强度增强,说明结晶度提高。SEM图像(图6)表明,各温度条件下所得矿物均为颗粒状的酸性水钠锰矿,并随着温度的增大其晶体颗粒变大;在较高温度(90°C 和 110°C)下合成的矿物晶体颗粒排列较为紧凑,而在较低温度($30\sim 70^\circ\text{C}$)下合成的晶体颗粒排列较为松散。

由表1可以看出,当合成温度由 30°C 升高至 110°C 时,相应的锰氧化度由 3.74 增大到 3.81 ,但在 $30\sim 90^\circ\text{C}$ 内增幅并不大。对反应后的混合液进行观察,发现反应体系上清液颜色随着温度的升高而变浅(紫色→紫红色→无色)。当合成温度为 30°C 时,反应后上清液颜色为深紫色,表明体系中 KMnO_4 有剩余,反应不完全;随着合成温度的升高,上清液颜色逐渐变浅,说明参与反应的 KMnO_4 量增

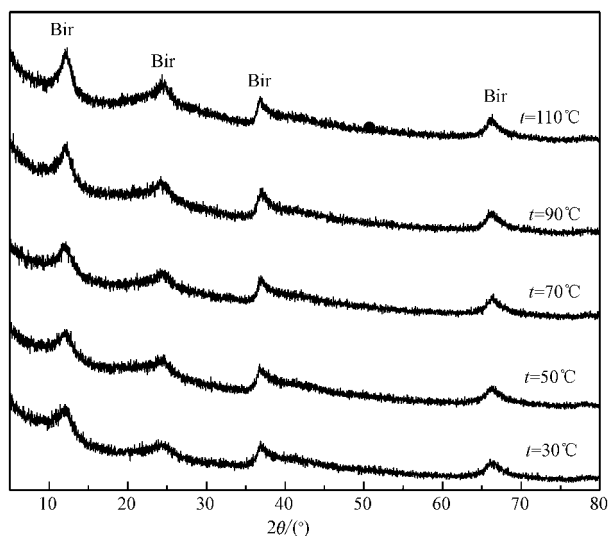


图5 不同合成温度下合成产物的XRD图谱
Fig. 5 XRD patterns of the products synthesized at different temperatures

加;当反应温度升至 110°C 时,上清液的颜色变为淡粉色甚至接近无色,说明反应较为完全,绝大多数的 KMnO_4 都被还原。合成温度增大导致合成产物的锰氧化度增大,但是与 R 值相比,温度对氧化度的影响要小的多,故 R 对锰矿物的氧化度也起主要作用。

3 结论

锰摩尔比例 $R(\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{7+})$ 影响着合成锰矿的种类和结晶度,随着 R 由 1:1 到 1:4 逐渐减小,形成的矿物类型由针状的锰钾矿向颗粒状的水钠锰矿转变,锰氧化度增大。

R 为 1:3 时, MnSO_4 、 MnCl_2 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 参与合成的体系均得到较纯的水钠锰矿; R 为 1:1 时, MnSO_4 、 MnCl_2 体系所得矿物为锰钾矿, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 体

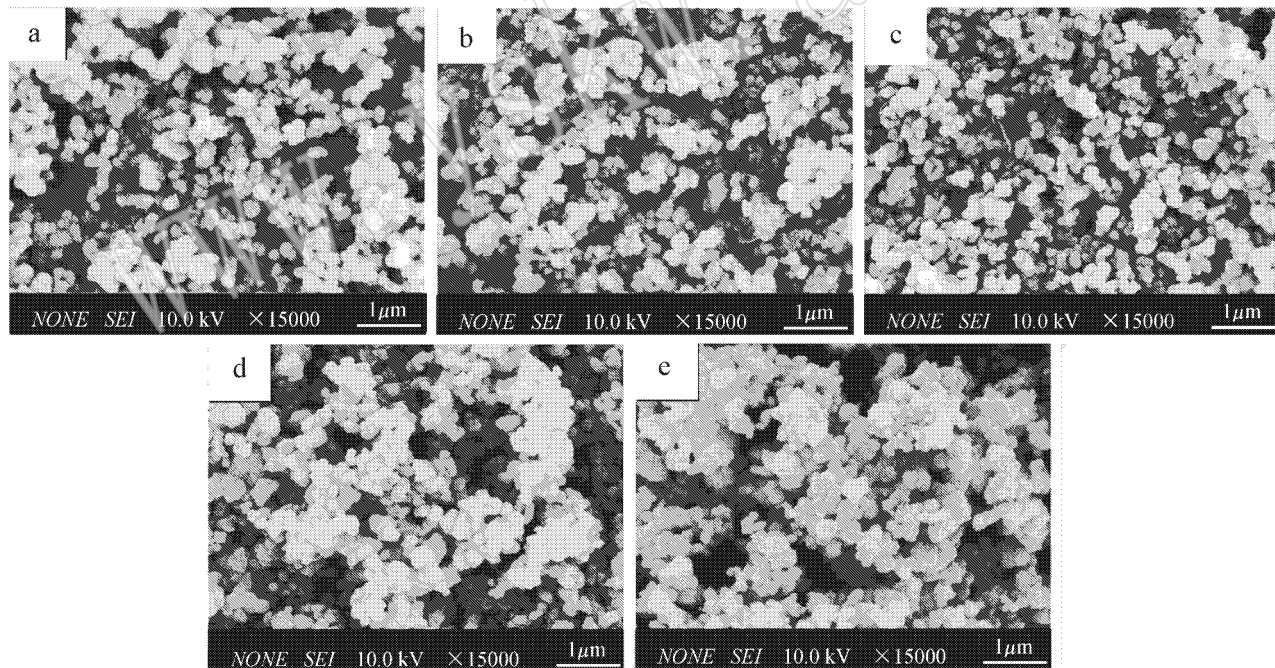


图6 不同合成温度下合成产物的SEM图谱
Fig. 6 SEM patterns of the products synthesized at different temperatures
a— 30°C ; b— 50°C ; c— 70°C ; d— 90°C ; e— 110°C

系所得为针状锰钾矿和梭状拉锰矿的混合物; R 为 1:2 时, MnCl_2 体系所得矿物为水钠锰矿, MnSO_4 体系所得为水钠锰矿和锰钾矿的混合物, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 所得为水钠锰矿、锰钾矿和拉锰矿的混合物。

随着合成温度从 30°C 增至 110°C , 合成水钠锰

矿的颗粒和结晶度均增大,氧化度略有增加。

References

Brown G. 1984. Crystal structures of clay minerals and their X-ray iden-

- tification[J]. *Associated Minerals*, 361~410.
- Cheney M A, Jose R, Banerjee A, *et al.* 2009. Synthesis and characterization of birnessite and cryptomelane nanostructures in presence of Hoffmeister anion[J]. *Journal of Nanomaterials*, 1~8.
- Cole W F, Wadsley A D and Walkley A. 1947. An X-Ray diffraction study of manganese dioxide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 92: 133~158.
- Fendorf S E and Zamoski R J. 1992. Chromium (III) oxidation by δ - MnO_2 : Characterization[J]. *Environmental Science & Technology*, 26: 79~85.
- 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).
- Frias D, Nouisir S, Barrio I, *et al.* 2007. Synthesis and characterization of cryptomelane-and birnessite-type oxides: Precursor effect[J]. *Materials Characterization*, 58: 776~781.
- Hou Xiu and Wang Zuwei. 2009. Influence of Fe-Mn oxides in contaminated soil on bio-availability and effective form of Cd[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 28(11): 2313~2317(in Chinese with English abstract).
- Kijima N, Yasuda H, Sato T, *et al.* 2001. Preparation and characterization of open tunnel oxide [α]- MnO_2 precipitated by ozone oxidation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 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 Science Society of America Journal*, 66: 306~315.
- Kwang C K, Jin H J, Seung S K, *et al.* 2011. Sorption of aqueous Pb^{2+} ion on synthetic manganese oxides-intercalated with exchangeable cations[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3): 565~569.
- McKenzie R M. 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese[J]. *Mineralogical Magazine*, 38: 493~503.
- McKenzie R M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 19: 41~50.
- Peng Aiguo, He Chuzhou, Xiao Wei, *et al.* 2011. Research progress of chemical manganese dioxide[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 43(3): 8~11(in Chinese with English abstract).
- 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: 3367~3374.
- Tan Wenfeng, Liu Fan, Li Yonghua, *et al.* 2000. Mineralogy of manganese in iron-manganese nodules of several soils in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 37(2): 192~201(in Chinese with English abstract).
- Tan Wenfeng, Liu Fan, Li Xueyuan, *et al.* 2001. Redox characteristics between several Fe-Mn nodules in soils and Cr(III) Effect of type of Mn oxide mineral and adsorbed ion[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 21(5): 592~596(in Chinese with English abstract).
- Tu S, Racz G J and Goh T B. 1994. Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration[J]. *Clays and Clay Minerals*, 42: 321~330.
- Turner S and Buseck P R. 1979. Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths[J]. *Science*, 203(4379): 456~458.
- Yang X J, Kanoh H, Tang W P, *et al.* 2000. Lithium magnesium manganese oxides prepared from Mg-birnessite or Mg-todorokite by a $LiNO_3$ flux method[J]. *Chemistry Letters*, 1192~1193.
- Zhang Qin. 2011. Pathway and mechanism of formation and transformation of birnessite and cryptomelane, and their phenol degradation[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University(in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhiming and Qiu Jing. 2007. Separation and purification of impure manganese-sulfate[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 36(11): 742~744, 760(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.
- 侯秀, 王祖伟. 2009. 铁锰氧化物添加对土壤镉有效态及生物效应的影响[J]. *农业环境科学学报*, 28(11): 2313~2317.
- 彭爱国, 贺周初, 肖伟, 等. 2011. 化学二氧化锰研究进展[J]. *无机盐工业*, 43(3): 8~11.
- 谭文峰, 刘凡, 李永华, 等. 2000. 我国几种土壤铁锰结核中的锰矿物类型[J]. *土壤学报*, 37(2): 192~201.
- 谭文峰, 刘凡, 李学垣. 2001. 几种土壤铁锰结核对 Cr(III) 的氧化特性(I) 氧化锰矿物类型与吸附态离子的影响[J]. *环境科学学报*, 21(5): 592~596.
- 张钦. 2011. 水钠锰矿和锰钾矿的形成、转化途径与机制及对苯酚的降解特性[D]. 武汉: 华中农业大学.
- 周志明, 邱静. 2007. 粗品硫酸锰的分离提纯[J]. *辽宁化工*, 36(11): 742~744, 760.