

EXAFS 研究 Zn 在 δ -MnO₂ 上的吸附-解吸机理

潘纲^{1,2}, 李贤良¹, 秦延文¹, 胡天斗³, 吴自玉³, 谢亚宁³ (1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 青岛科技大学, 青岛 266042; 3. 中国科学院高能物理研究所同步辐射室, 北京 100039)

摘要: 用延展 X-ray 吸收精细结构光谱 (EXAFS) 研究了重金属 Zn(II) 在 δ -MnO₂ 上吸附产物的微观结构及其吸附机制。在 pH 5.50, 0.1 mol/L NaNO₃ 介质中, 吸附在 δ -MnO₂ 表面上 Zn(II) 以六配位的水合离子八面体形式存在。水合锌离子八面体从 δ -MnO₂ 层状结构的空位上下方, 与 δ -MnO₂ 的结构单元 MnO₆ 八面体通过共用 O 原子结合, 形成角-角结合的弱吸附, Zn-O 平均原子间距为 $(2.071 \pm 0.007) \text{ \AA}$ ($n=3$), Zn-Mn 平均原子间距为 $(3.528 \pm 0.006) \text{ \AA}$ ($n=3$)。在同一条等温线上随着吸附量增加, 以角-角结合的弱吸附形式基本上没有变化。宏观的吸附-解吸实验结果显示 Zn(II) 在 δ -MnO₂ 上的吸附可逆性很高, 解吸等温线和吸附等温线几乎重合在一起。EXAFS 结果从分子水平表明, Zn(II) 在 δ -MnO₂ 上的高吸附可逆性是由角-角形式弱吸附所导致的。

关键词: EXAFS; Zn; δ -MnO₂; 吸附机制; 吸附可逆性

中图分类号: X13, O647.11 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-06-0054

EXAFS Studies on Adsorption-Desorption Mechanism of Zn at δ -MnO₂-Water Interface

Pan Gang^{1,2}, Li Xianliang¹, Qin Yanwen¹, Hu Tiandou³, Wu Ziyu³, Xie Yaning³ (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Microscopic structures of Zn(II) surface complexes adsorbed at a δ -MnO₂-water interface were studied using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. In a 0.1 mol/L NaNO₃ solution of pH 5.50, Zn(II) was adsorbed onto the solid surface in the form of octahedral hydrous Zn(II) ions. The octahedral Zn(II) was linked to the structural unit of octahedral MnO₆ of the δ -MnO₂ surface by sharing the O atoms. The average bond length of R_{Zn-O} was $(2.071 \pm 0.007) \text{ \AA}$ ($n=3$) and the Zn-Mn atomic distance was $(3.528 \pm 0.006) \text{ \AA}$ ($n=3$), which corresponded to a corner-sharing linkage adsorption mode (weaker adsorption). Macroscopic adsorption-desorption isotherm experiments showed that, in contrast to that of Zn-manganite, adsorption of Zn(II) on δ -MnO₂ was highly reversible and no apparent adsorption hysteresis was observed. EXAFS results indicated that the microscopic mechanism for the high adsorption reversibility was corresponded to the weak adsorption sites of corner sharing linkage between the adsorbate and adsorbent polyhedra.

Key words: EXAFS; Zn; δ -MnO₂; adsorption mechanism; adsorption reversibility

天然水中的颗粒物、土壤及沉积物上发生的吸附作用是影响重金属污染物的环境行为的重要过程^[1,2]。痕量金属与颗粒物之间的吸附反应是否可逆、可逆性的程度如何控制着金属发生解吸过程时释放到溶液中金属的多少,因而直接影响到有毒金属污染物的生物可利用性与毒性。然而直到目前为止,人们对环境中金属的吸附可逆性这一重要性质却知之甚少^[3]。最近

亚稳平衡态吸附理论 (MEA 理论) 指出^[4], 对于理想的可逆吸附过程, 吸附分子在固体表面以平衡态存在; 而对于不可逆吸附过程, 吸附分子在固体表面是以亚稳平衡态存在的。亚稳平衡

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20073060); 中科院百人计划项目

作者简介: 潘纲 (1958~), 男, 博士, 博士生导师, 主要从事环境化学、天然水体修复技术及吸附等研究。

收稿日期: 2002-11-27; 修订日期: 2003-02-14

态偏离理想平衡态的程度将对吸附反应的可逆性产生影响.然而,金属究竟是以怎样的形式吸附在固体表面,以什么方式与表面结合,金属与表面结合时的微观构型,以及它们是如何影响吸附可逆性的等等,目前尚不清楚.水合锰氧化物在土壤、沉积物、地下水、海洋和天然水环境中广泛存在,研究它们对金属污染物的吸附微观机制对于从分子水平发展环境界面科学具有重要意义.潘纲等^[5]发现 $\text{Zn}(\text{II})$ 在水合氧化锰上的吸附很不可逆,而在本文中发现 $\text{Zn}(\text{II})$ 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的吸附可逆性却很高.因此,用 EXAFS 技术研究 $\text{Zn}(\text{II})$ 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的宏观吸附性质与吸附态分子微观结构之间的关系并与具有相反吸附-解吸行为的 Zn -水锰矿体系进行比较,对于统一解释和认识金属吸附的本质以及验证 MEA 理论具有一定意义.

1 实验部分

1.1 $\delta\text{-MnO}_2$ 的合成及表征

$\delta\text{-MnO}_2$ 的合成参照 Pretorius 等人^[6]的方法,3.71 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 加入 900 cm³ 蒸馏水中,然后在搅拌下快速滴加含 2.2 g KMnO_4 和 1.6 g KOH 的 100 cm³ 混合液,持续搅拌 1 h.形成的黑色悬浊液静置后离心,去离子水反复清洗沉淀至上清液的电导率小于 1×10^{-4} mol/L KNO_3 的电导率,然后配成浓度为 5.00 g/L 的悬浊液备用.经 XRD 鉴定,合成所得物为 $\delta\text{-MnO}_2$; BET 比表面法测定 $\delta\text{-MnO}_2$ 颗粒物的比表面为 174.61 m²/g;颗粒物粒径在 3 ~ 100 μm 之间;在 pH 为 5.50 下 0.1 mol/L NaNO_3 介质中 0.1 g/L 的 $\delta\text{-MnO}_2$ 悬浊液的 Zeta 电位为 (-10.0 ± 0.9) mV.

1.2 吸附-解吸实验

所用试剂 NaNO_3 、 HNO_3 、 NaOH 均为分析纯. $\text{Zn}(\text{II})$ 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的吸附-解吸实验,参照 Pan 等^[7]的方法.根据吸附 pH 曲线,选择 pH 5.50 0.1 mol/L NaNO_3 介质中测定吸附等温线和解吸等温线.在 50 mL 聚丙烯塑料离心管中,依次加入 $\delta\text{-MnO}_2$ 悬浊液和 Zn 溶液,用 0.1 mol/L NaNO_3 溶液稀释至 25 mL,得到固体

颗粒物浓度为 0.4 g/L.一系列 $\text{Zn}(\text{II})$ 初始浓度不同的悬浊液.用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HNO_3 调节 pH 到 5.50,25.0 $^{\circ}\text{C}$ 下,振荡 24 h 后,离心 20 min(4500 r/min).取上清液用火焰原子吸收分光光度计(AAS)测定 $\text{Zn}(\text{II})$ 的平衡浓度,离心之后的固体选取不同表面覆盖度样品用于 EXAFS 测定,由初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量得到吸附等温线.根据吸附等温线选取合适平衡浓度的样品稀释后测定解吸等温线,操作步骤见文献[5].

1.3 EXAFS 样品的制备及 EXAFS 数据的采集

将用于 EXAFS 实验的湿 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附样品装入机玻璃小槽中,用胶带将小槽固定在 EXAFS 测定器上测定.对于液体参照物(如 Zn 溶液),用微量进样器将液体注入一个有机玻璃容器中;对于固体参照物(如 ZnO),将研磨之后的固体粉末均匀地涂于胶带上,折叠之后用于 EXAFS 测定.

EXAFS 实验测量在中科院高能物理研究所北京同步辐射装置(BSRF)的 4 W1 B 光束线上的 EXAFS 实验站进行,储存环电子能量为 1.5 ~ 2.2 GeV,平均电流强度为 80 mA,平面双晶 Si(111) 为单色器,充氩电离室为探测器.在室温下用荧光模式测试吸附样品上 Zn 原子 K 吸收边(9659 eV)的 EXAFS 谱,能量扫描范围在 9459 ~ 10459 eV,所用滤波片为 Cu-6 ;参照样品 ZnO 固体和 $\text{Zn}(\text{II})$ 水样采用透射模式测试 Zn 原子的 K 吸收边 EXAFS 谱,能量扫描范围是 9459 ~ 10659 eV.

2 结果与讨论

2.1 吸附-解吸宏观实验结果

Zn 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上吸附 pH 曲线见图 1.可以看出,pH 曲线呈典型的 S 型曲线,吸附率随 pH 升高而增大,当 pH < 3.0 时, $\text{Zn}(\text{II})$ 离子几乎不发生吸附,当 pH > 7.0 时, $\text{Zn}(\text{II})$ 离子基本上被完全吸附.在 pH 5.50 时, $\text{Zn}(\text{II})$ 离子在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的吸附率大约为 85%.

pH 5.50 时吸附-解吸等温线结果见图 2.图中空心方框表示用于 EXAFS 实验的样品,样

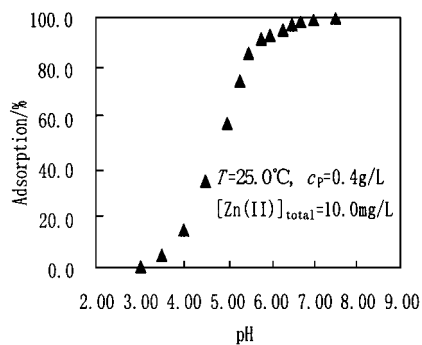


图 1 Zn(II) / δ MnO₂ 吸附 pH 曲线
Fig.1 Adsorption of Zn(II) on δ MnO₂ as a function of pH

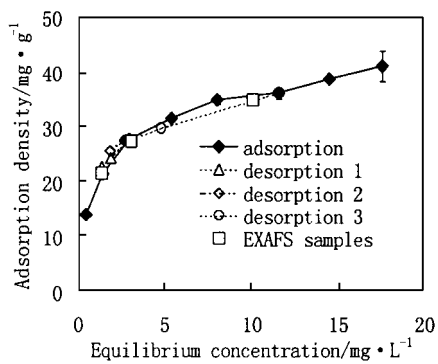


图 2 Zn(II) / δ MnO₂ 吸附、解吸等温线
($T=25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_P=0.4\text{ g/L}$, $\text{pH}5.50$)
Fig.2 Adsorption and desorption isotherms
(at $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_P=0.4\text{ g/L}$ and $\text{pH}5.50$)

品的实验条件见表 1. Zn(II) 在 δ MnO₂ 上的吸附可用 Langmuir 型吸附等温式 ($\Gamma = 26.385 c_{eq}/(1 + 0.612 c_{eq})$, $R^2 = 0.994$) 或 Freundlich 型吸附等温式 ($\Gamma = 18.43 c_{eq}^{0.29}$, $R^2 = 0.977$) 描述, 都能得到很好的结果. 从图 2 中可以看出, 解吸等温线和吸附等温线基本是重合的, 这说明 Zn(II) 在 δ MnO₂ 上的吸附可逆性很高. 当吸附有 Zn(II) 的 δ MnO₂ 悬浊液在环境中被稀释时, 吸附的 Zn(II) 很容易发生解吸, 重新进入溶液中.

2.2 EXAFS 结果

EXAFS 数据处理采用 Cerius3.5 EXAFS 程序计算. 在波矢 k 范围 $2 \sim 12\text{ }\text{\AA}^{-1}$, Hanning 窗函数, Fourier 滤波, k^3 权重下对 EXAFS 数据进行分析. 吸附样品及参照物 Zn(II) (aq) 和 ZnO 固体的归一化的 k^3 权重的 EXAFS 图谱和没有相位修正的 Fourier Transformation (FT) 图分别见图 3 和图 4. 从样品的 FT 图可以看出, 样品的第 1 个峰主要在 $1.8\text{ }\text{\AA}^{-1}$ 附近, 第 2 个峰在 $3.3\text{ }\text{\AA}^{-1}$ 附近. 用曲线拟合法分别对这 2 个峰进行分析, 得到第 1 层、第 2 层的拟合结果如配位数、原子间距、Debye- Waller 因子 (σ^2) 和拟合因子 (R_{factor}) 等 (见表 2, 3) , 实验与拟合图谱见图 5, 图 6 .

参照物 Zn(II) (aq) 、ZnO 固体和样品第一

表 1 EXAFS 样品的实验条件

Table 1 Experimental conditions for EXAFS samples

Sample	δ MnO ₂ / Zn adsorption data				
	$c_P/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{eq}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Gamma/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	surface coverage/ %
S1	0.4	10	1.4	21.50	15.7
S2	0.4	14	3.1	27.25	19.9
S3	0.4	24	10.1	34.75	25.4

配位层的 EXAFS 拟合结果见表 2 和图 5. 距离中心原子 Zn 最近一层为 O 原子, 表明第 1 配位层为 Zr-O 层. Zn(II) (aq) 的 Zr-O 原子间距为 $2.098\text{ }\text{\AA}$, 配位数为 5.8 ; ZnO 固体的 Zr-O 原子间距为 $1.97\text{ }\text{\AA}$, 配位数为 4.3 . 样品 Zr-O 的平均原子间距 $R = (2.071 \pm 0.007)\text{ }\text{\AA}$ ($n = 3$) , 配位数介于 5 ~ 6 之间. 随着样品的表面覆盖度升高, Zr-O 原子间距和配位数无明显变化. 第二

配位层仅用 Mn 原子就能很好地拟合, 用一个子配位层拟合比用 2 个子配位层拟合能得到更好的结果见表 3 和图 6. 表明 Zn 的第二配位层为 Zr-Mn 层且只有一个子配位层, Zr-Mn 平均原子间距为 $3.528 \pm 0.006\text{ }\text{\AA}$ ($n = 3$) , 配位数约为 4 .

2.3 Zn 在 δ MnO₂ 上的吸附机制及对可逆性的影响

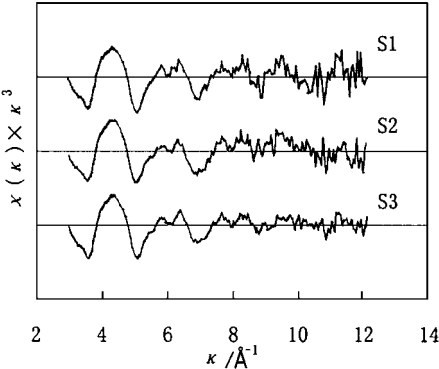


图3 归一化、扣除背景后 k^3 权重 EXAFS 图谱
Fig.3 Normalized, background-subtracted and k^3 -weighted EXAFS spectra

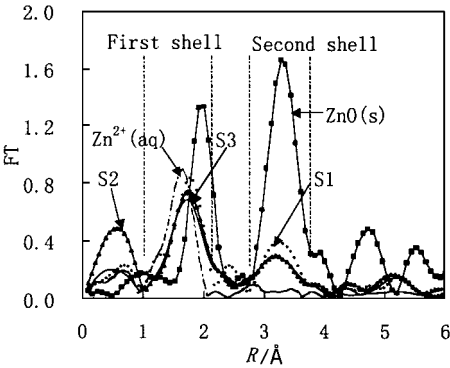


图4 傅立叶变换后的半径分布函数
Fig.4 Radial distribution functions obtained by Fourier Transformation(FT)

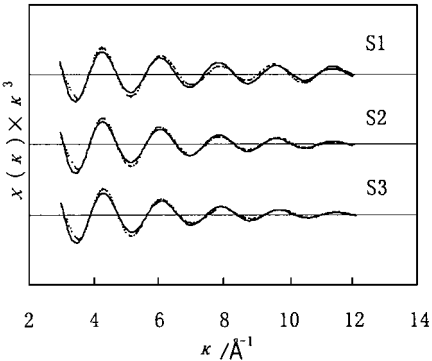


图5 第1配位层(Zn O)滤波后的 EXAFS 谱(点)及拟合结果(线)
Fig.5 EXAFS spectra (dashed line) and fit results (solid line) for Zn O shell

面体构型和四配位的四面体构型^[8],典型的八面体构型 Zn-O 间平均距离为 2.10 Å,四面体构型的 Zn-O 间距为 1.95 Å.可以依据样品 Zn-O 原子间距和配位数判断 Zn(II) 的构型. Munoz-Paez 对 Zn^{2+} 溶液的 EXAFS 分析表明^[9],水合锌离子中 Zn-O 原子间距约 2.06 Å,配位数为 6. Mokili 对 ZnO 固体的研究表明^[10],ZnO 固体中 Zn-O 原子间距离约为 1.99 Å,配位数为 4.本研究表明,参照物Zn(II)(aq) 的 Zn-O 原子间距和配位数为 2.098 Å和 5.8,Zn(II)(aq) 以六配位的 $Zn(H_2O)_6^{2+}$ 水合离子形式存在,6 个水分子围绕在 Zn 周围形成八面体构型;ZnO 固体的 Zn-O 原子间距和配位数为 1.97 Å和 4.3,ZnO 固体以四配位的四面体形式存在,中心原子 Zn 被 4 个 O 原子围绕,与文献值是相吻合的.吸附样品的 Zn-O 原子间距为 2.071 ± 0.007 Å,配位数在 5 以上,与参照物 Zn(II)(aq) 是很接近的,而与参照物 ZnO 差别很大.表明样品上吸附的 Zn(II) 的构型类似于 Zn(II)(aq) 的构型,而与四面体的 ZnO 固体的构型不同.Zn(II) 以六配位的水合离子形式吸附在固体表面上,形成八面体构型.

表2 第1配位层(Zn O) EXAFS 拟合结果¹⁾

Sample	k Range / $\text{\AA}^{-1}$	Window Limit / $\text{\AA}$	Zn-O			
			N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	R_{factor}
$Zn^{(II)}(aq)$			5.8	2.098	0.006	18.04
S1			5.1	2.075	0.006	26.27
S2	2 ~ 12	1 ~ 2.2	5.5	2.075	0.008	19.94
S3			5.6	2.063	0.009	20.20
ZnO(s)			4.3	1.97	0.004	17.3

1) N : 配位数, R : 原子间距, σ^2 : Debye-Waller 因子, R_{factor} : 拟合因子

表3 第2配位层(Zn-Mn) EXAFS 拟合结果

Sample	k Range / $\text{\AA}^{-1}$	Window Limit / $\text{\AA}$	Zn-Mn			
			N	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	R_{factor}
S1			2.7 ~ 3.7	4.3	3.531	0.010 23.03
S2	2 ~ 12		2.6 ~ 3.6	4.2	3.521	0.012 27.92
S3			2.8 ~ 3.5	4.3	3.531	0.013 29.59

最常见的 Zn(II) 配位构型为六配位的八

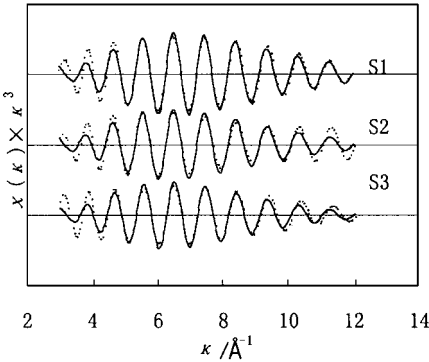


图 6 第 2 配位层(Zn-Mn)滤波后的 EXAFS 谱(点)及拟合结果(线)

Fig. 6 EXAFS spectra (dashed line) and fit results (solid line) for Zn-Mn shell

EXAFS 分析表明 Zn 的第 2 配位层为 Zn-Mn 层, $R_{\text{Zn-Mn}} = (3.528 \pm 0.006) \text{ \AA}$, 表明 Zn(II) 是以内层(inner-sphere)络合的方式吸附在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面上的^[11]. 未检测到 Zn-Mn 相互作用, 表明 Zn 以单分子层吸附而不是多分子层的物理吸附. $\delta\text{-MnO}_2$ 的结构类似于黑锌锰矿(Chalcophanite, $\text{Zn}_2[\text{Mn}_6\text{O}_{14}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^[12-15]. 黑锌锰矿的 MnO_6 八面体通过共用边形成特殊的层状结构, 层状结构中交替含一层水分子, 有 1/7 的 Mn^{4+} 位置为空位(结构式中由 $\square$ 表示), 形成的一层电荷由空位的上、下方 2 个 Zn 原子补偿. 每个 Zn 原子的一边与层结构中水分子上的 O 连接, 另一边与层结构中 MnO_6 八面体共用角上的 O 原子连接(键长为 $2.07 \text{ \AA}$), 形成共用角的隔层的八面体配位, Zn-Mn 原子间距为 $3.49 \sim 3.50 \text{ \AA}$. 样品的 $R_{\text{Zn-O}} (=2.071 \text{ \AA})$ 、 $R_{\text{Zn-Mn}} (=3.528 \text{ \AA})$ 与黑锌锰矿中 Zn 的 $R_{\text{Zn-O}}$ 、 $R_{\text{Zn-Mn}}$ 是非常接近的. 因此, 吸附在表面上的 Zn 与黑锌锰矿中 Zn 具有相同的微观结构. 吸附态 Zn(II) 以八面体的水合离子形式与 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的 MnO_6 八面体通过共用 O 原子, 从层状结构空位的空位上下方结合, 形成角-角结合的弱吸附. 每个 Zn 原子的一边与层结构水分子连接, 另一边直接与层结构的 MnO_6 八面体角上的 O 原子连接, 形成共用角的八面体配位类似于 Pb 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的吸附^[15]. 水合金属氧化物表面上存在强弱不同的吸附位, 但由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 表

面上的强吸附位很少($< 1\%$)^[16], 远低于样品中吸附态 Zn 的表面覆盖度($> 15\%$), 因此 Zn 基本上是与 $\delta\text{-MnO}_2$ 的弱吸附位结合, 通过共用八面体角上的 O 原子以角-角结合方式吸附在表面上. 且同一条等温线上随着表面覆盖度升高, 角-角结合的弱吸附方式基本没有变化.

Zn(II)、Cd(II) 等金属水合离子与水合铁氧化物、锰氧化物发生吸附时以共用边-边和角-角的 2 种方式结合最常见^[17-20], 对应的原子间距 $R_{\text{边-边}} < R_{\text{角-角}}$. Zn 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 上吸附只有角-角结合一种方式, 与 Zn 在水锰矿($\gamma\text{-MnOOH}$) 上的吸附不一样^[5]. 由于水锰矿的 MnO_6 八面体以边-边联结成列, 列与列之间通过角-角相连接^[18]. 吸附在水锰矿表面的 Zn 有边-边结合和角-角结合 2 种方式与固体表面结合, 分别对应着不同的 Zn-Mn 原子间距, 即边-边结合的强吸附($R = 3.10 \text{ \AA}$)和角-角结合的弱吸附($R = 3.49 \text{ \AA}$). Zn 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面上形成的角-角结合弱吸附, 与边-边结合的强吸附相比, 以弱吸附结合的金属离子与表面结合力更弱些, 容易从表面上脱落发生解吸, 在宏观上表现出较高的可逆性. 而 Zn 在水锰矿上吸附时形成边-边结合的强吸附和角-角结合的弱吸附 2 种形式, 因此与表面结合要紧密些, 在宏观上表现为不可逆所以不易发生解吸. 由于在 2 种结构不同的物质上的吸附状态的不同导致了在宏观上吸附可逆性的较大差异. 从而证实了 MEA 理论对吸附在固体表面的分子可能以不同的亚稳平衡状态存在, 亚稳平衡态偏离理想平衡态的程度将对吸附反应的可逆性产生影响的基本假设.

3 结论

EXAFS 分析表明, 在 pH 5.50, 0.1 mol/L NaNO_3 溶液介质中, Zn(II) 以水合锌离子的八面体构型吸附于 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面. Zn/ $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附样品中 Zn 的第 1 配位层为 Zn-O 层, Zn-O 原子间平均间距为 $(2.071 \pm 0.007) \text{ \AA}$ ($n=3$), 配位数 5~6 之间. 第 2 配位层为 Zn-Mn 层, Zn-Mn 平均原子间距为 $(3.528 \pm 0.006) \text{ \AA}$ ($n=3$), 配位数在 4 左右. 水合锌离子八面体与 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的 MnO_6 八面体通过共用八面体

角上的 O 原子,从层状结构空位的空位上下方结合,形成结合力较弱的角-角方式弱吸附.同一条等温线上随着表面覆盖度的增加,这种较弱的吸附结合方式基本没有变化.

δ MnO₂ 上以角-角弱吸附结合的 Zn 离子在表面上容易发生解吸,表现出较强的可逆性.水锰矿上以角-角弱吸附和边-边强吸附结合的 Zn 离子在表面上结合更紧密些,不易发生解吸,宏观上表现为很不可逆.从分子水平验证了吸附可逆性与吸附态分子的微观特征及亚稳平衡态有关的假设.这个结果对揭示含锰氧化物的环境中 Zn 的行为,乃至金属在不同金属氧化物上的不同吸附-解吸行为有重要意义.

参考文献:

- Honeyman B D, Santschi P H. Metals in Aquatic Systems. Environ. Sci. Technol., 1988, **22**(8): 862 ~ 871.
- Benjamin M M. Adsorption and Surface Precipitation of Metals on Amorphous Iron Oxyhydroxide. Environ. Sci. Technol., 1983, **17**(11): 686 ~ 692.
- Comans R N J, Van Dijk C P J. Role of Complexation Processes in Cadmium Mobilization during Estuarine Mixing. Nature, 1988, **336**: 151 ~ 154.
- Pan G, Liss P S. Metastable-Equilibrium Adsorption Theory I. Theoretical. J. Colloid Interface Sci., 1998, **201**: 71 ~ 77.
- Pan Gang, Qin Yanwen, Li Xianliang, Hu Tiandou, Xie Yanling, Wu Ziyu. EXAFS Studies on Adsorption Mechanism of Zn at Manganite-Water Interface. Chinese Journal of Environmental Science(环境科学), 2003, **24**(3): 1 ~ 7.
- Pretorius P J, Linder P W. The Adsorption Characteristics of δ Manganese Dioxide: a Collection of Diffuse Double Layer Constants for the Adsorption of H⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. Applied Geochem., 2001, **16**: 1067 ~ 1082.
- Pan G, Liss P S. Metastable-Equilibrium Adsorption Theory II. Experimental. J. Colloid Interface Sci., 1998, **201**: 77 ~ 85.
- Pavlov M, Siegbahn P E M, Sandström M. Hydration of Beryllium, Magnesium, Calcium, and Zinc Ions Using Density of Functional Theory. J. Phys. Chem. A, 1998, **102**: 219 ~ 228.
- Munoz-Paez A, Diaz S, Perez P J, Martin-Zamora M E, Martinez J M, Pappalardo R R, Sanchez Marcos E. EXAFS Investigation of the Second Hydration Shell of Metal Cations in Dilute Aqueous Solutions. Physica B, 1995, **208 & 209**: 395 ~ 397.
- Mokili B, Charreire Y, Cortes R, Lincot D. Extended X-ray Absorption Fine Structure Studies of Zinc Hydroxide-Sulphide Thin Films Chemically Deposited from Aqueous Solution. Thin Solid Films, 1996, **288**: 21 ~ 28.
- Hayes K F, Roe A L, Brown G E, Hodgson K O, Leckie J O, Parks G A. In Situ X-ray Absorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on α -FeOOH. Science, 1987, **238**: 783 ~ 786.
- Giovanoli R, Stahli E, Feitknecht W. Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter. Helv. Chim. Acta, 1970, **53**: 209 ~ 220.
- Wadsley A D. The Crystal Structure of Chalcophanite, ZnMn₃O₇·3H₂O. Acta Cryst., 1955, **8**: 165 ~ 172.
- Silvester E, Manceau A, Drits V A. Structure of Synthetic Monoclinic Na-Rich Birnessite and Hexagonal Birnessite: II. Results from Chemical Studies and EXAFS Spectroscopy. Amer. Mineral., 1997, **82**: 962 ~ 978.
- Post J E, Appleman D E. Chalcophanite, ZnMn₃O₇·3H₂O: New Crystal-Structure Determination. Am. Miner., 1988, **73**: 1401 ~ 1404.
- Christopher J M, Evert J E, Donald L S. Reactivity of Pb(II) at the Mn(III, IV) (Oxyhydr) Oxide-Water Interface. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(14): 2967 ~ 2972.
- Bochatay L, Persson P, Sjöberg S. Metal Ion Coordination at the Water-Manganite (γ-MnOOH) Interface II. An EXAFS Study of Zinc(II). J. Colloid Interface Sci., 2000, **229**: 593 ~ 599.
- Bochatay L, Persson P, Sjöberg S. Metal Ion Coordination at the Water-Manganite (γ-MnOOH) Interface I. An EXAFS Study of Cadmium(II). J. Colloid Interface Sci., 2000, **229**: 584 ~ 592.
- Manceau A, Schlegel M L, Musso M, Sole V A, Gauthier C, Petit P E, Trolard F. Crystal Chemistry of Trace Elements in Nature and Synthetic Goethite. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, **64**(21): 3643 ~ 3661.
- Manceau A, Nagy K L, Spadini L, Ragnarsdóttir K V. Influence of Anionic Layer Structure of Fe-Oxyhydroxides on the Structure of Cd Surface Complexes. J. Colloid Interface Sci., 2000, **228**: 306 ~ 316.