

水钠锰矿的锰氧化度与 Pb^{2+} 吸附量的关系

赵巍, 崔浩杰, 冯雄汉, 谭文峰, 刘凡*

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: 研究水钠锰矿对重金属离子的吸附, 其结构中八面体空穴特点与重金属离子吸附的关系是人们关注的热点. 采用酸性和碱性 2 种介质条件合成了具有不同锰氧化度的 2 个系列水钠锰矿, 研究了它们的锰氧化度 (average oxidation state of Mn, AOS) 与其 d_{110} 面网间距和 Pb^{2+} 的最大吸附量的关系, 以及 Pb^{2+} 吸附量与 Mn^{2+} 、 H^+ 和 K^+ 释放量的关系. 结果表明, 同系列的水钠锰矿具有相似的晶体形貌, 它们的锰氧化度与其 d_{110} 面网间距呈极显著的负相关 ($r = -0.903\,5 < -0.661\,4$, $n = 14$, $\alpha = 0.01$), 而与 Pb^{2+} 的最大吸附量呈极显著的正相关 ($r = 0.977\,9 > 0.661\,4$, $n = 14$, $\alpha = 0.01$), 供试水钠锰矿锰氧化度的高低表现上反映了结构中八面体空穴数量的多少, 水钠锰矿随着锰氧化度的提高, 导致其结构中的八面体空穴数增多, 对 Pb^{2+} 的吸附容量增大, 八面体空穴数量对 Pb^{2+} 的吸附量的大小起着非常重要的作用. Pb^{2+} 的吸附量与吸附过程中 Mn^{2+} 、 H^+ 和 K^+ 的释放量之和呈极显著的正相关 ($r = 0.996\,2 > 0.661\,4$, $n = 14$, $\alpha = 0.01$), Pb^{2+} 吸附过程中伴随的 Mn^{2+} 、 H^+ 和 K^+ 的释放主要来自于水钠锰矿结构中八面体空穴处吸附的相应阳离子. 吸附前 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 与 H^+ 、 K^+ 占据水钠锰矿结构中八面体空穴上下方位点的相对多少受水钠锰矿的锰氧化度高度的影响, 锰氧化度低时, 八面体空穴上下方位点吸附 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 较多, 吸附的 H^+ 、 K^+ 则较少, 反之亦然.

关键词: Pb^{2+} ; 吸附; 水钠锰矿; 锰氧化度; 八面体空穴

中图分类号: X13; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0535-08

Relation Between Average Oxidation State of Mn of Birnessite and the Amount of Pb^{2+} Adsorbed

ZHAO Wei, CUI Hao-jie, FENG Xiong-han, TAN Wen-feng, LIU Fan

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

Abstract: Vacant sites in Mn oxides, commonly occur in soils, play an important role in their heavy metal adsorption behavior. The dependence of Pb^{2+} adsorption capacity for the synthesized birnessites and their d_{110} -interplanar spacing on the respective Mn average oxidation state (AOS), and the relationship between Pb^{2+} adsorption and the Mn^{2+} , H^+ , K^+ released during adsorption were investigated. The results show that Mn AOS of birnessites apparently reflects their amount of vacant sites which largely account for the Pb^{2+} adsorption. Significant positive correlation between Pb^{2+} adsorption capacity and the Mn AOS of corresponding birnessites ($r = 0.977\,9 > 0.661\,4$, $n = 14$, $\alpha = 0.01$), negative correlation between d_{110} spacing and the Mn AOS ($r = -0.903\,5 < -0.661\,4$, $n = 14$, $\alpha = 0.01$), and significant positive correlation between Pb^{2+} adsorption and the Mn^{2+} , H^+ , K^+ released during adsorption ($r = 0.996\,2 > 0.661\,4$, $n = 14$, $\alpha = 0.01$) are found. The vacant sites amount increases with Mn AOS for birnessites, which causes the increase of Pb^{2+} adsorption. Therefore, the Pb^{2+} adsorption capacity of birnessite is largely determined by the amount of vacant sites, from which Mn^{2+} , H^+ , and K^+ released during adsorption are mostly derived.

Key words: Pb^{2+} ; adsorption; birnessite; Mn average oxidation state; vacant site

铅作为重金属污染元素, 在环境中的行为和去向一直是人们关注的重点. 研究铅与土壤组分的作用机制, 对于阐明铅在土壤、沉积物及水体中的存留与迁移, 以及对铅污染土壤的修复和水体的净化等有着重要意义^[1].

氧化锰矿物广泛分布于土壤、沉积物和海洋锰结核中, 其电荷零点 (PZC) 低、比表面积大、负电荷量高、表面活性强, 是土壤中吸附铅的重要载体^[2~4]. 土壤氧化锰矿物中以层状水钠锰矿最为常见, 许多氧化锰矿物以它为母体直接或间接转变而成^[5, 6]. 根据水钠锰矿形成介质条件的不同, 其合成

主要有 2 条途径, 一是在强酸条件下通过还原 KMnO_4 得到^[7], MnO_6 八面体层由 $\text{Mn}(\text{IV})\text{O}_6$ 、 $\text{Mn}(\text{III})\text{O}_6$ 和八面体空穴共同构成^[8], 且在八面体空穴的上方或下方有部分 Mn^{3+} 或 Mn^{2+} 存在^[9], 八面体空穴含量可达 12%^[8]; 二是在强碱条件下通过氧化 MnCl_2 制备^[10, 11], 此类水钠锰矿层平面沿 a 轴方向, 1 条 $\text{Mn}(\text{III})\text{O}_6$ 八面体链将 2 条 $\text{Mn}(\text{IV})\text{O}_6$ 八面

收稿日期: 2008-02-20; 修订日期: 2008-03-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40471070); 全国优秀博士学位论文作者专项基金项目 (200767)

作者简介: 赵巍 (1979 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: aoei@webmail.hzau.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: Liufan@mail.hzau.edu.cn

体链隔开^[12, 13], 八面体空穴含量可达 6%^[13, 14]. 已有研究表明, 水钠锰矿结构中的锰氧八面体空穴对结构电荷、重金属吸附、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 等变价元素氧化及矿物转化等方面起着十分重要的影响^[8, 13, 15~18]. 水钠锰矿吸附的 Pb^{2+} 主要位于层间, 以八面体配位构型作用于水钠锰矿表面, 其中大部分的 Pb^{2+} 与八面体空穴通过共用氧原子, 在表面形成三齿共角配位, 少部分的 Pb^{2+} 与三齿孔洞相邻的层内 MnO_6 通过共用氧原子在表面形成三齿共边配位或与水钠锰矿颗粒边缘的 MnO_6 形成两齿共角配位^[19, 20].

虽然已经明确 Pb^{2+} 在水钠锰矿的八面体空穴处配位是吸附的重要方式, 但随着八面体空穴数的增多, 水钠锰矿对 Pb^{2+} 的吸附量是否相应增大, 即八面体空穴的多少是否对 Pb^{2+} 吸附量的大小具有重要作用, 吸附过程中释放的 Mn^{2+} 、 H^+ 和 K^+ 与八面体空穴的关系、锰氧化度与其结构中八面体空穴数的关系等, 都还有待进一步明确.

水钠锰矿中通常主要为 +4、+3 价态锰, 锰氧化度是指氧化锰矿物中锰的平均价态. 锰氧化度越高, 意味着锰矿物中 +4 价态锰越多, 因电荷平衡可能产生的八面体空穴数增多. 而晶体矿物结构中八面体空穴数量的多少会影响该矿物的某些方向上单位晶胞参数变化, 对层状结构的水钠锰矿而言, 结构中八面体空穴数量的增多, 会导致相邻阳离子之间的相互排斥增强, 阴离子或相互靠拢, 或相互背离, 相应的八面体空穴的变形程度增大, 反映在晶体的 (hk0) 面网方向上的变形程度增大, 面网间距会向着缩小的方向变化^[21]. 以此为线索, 本研究通过合成具有不同锰氧化度的水钠锰矿, 分析其形貌特点、锰氧化度与其晶体 d_{110} 面网间距及与 Pb^{2+} 最大吸附量的关系, 以期对上述问题作进一步的探讨. 这些结果将为明确水钠锰矿亚结构特征与重金属离子吸附机制的关系提供依据.

1 材料与方法

1.1 水钠锰矿的合成

酸性条件下合成的水钠锰矿是用 300 ~ 400 mL 去离子水溶解 0.2 mol KMnO_4 于三角瓶中, 将其在恒温油浴加热下煮沸 (110℃ 即可), 开启强力搅拌后, 按 0.7 mL/min 的速率逐滴分别加入 45、53.3、53.3、45 和 66.7 mL 6 mol/L 及 35 mL 12 mol/L HCl 溶液, 滴加完毕后继续反应 30 min, 产物在 60℃ 下老化处理 12 h^[7]. 依次得到 HB 系列样品 HB1、HB2、HB3、HB4、HB5、HB6.

碱性条件下合成的水钠锰矿是先分别将 125 mL 0.364、0.364、0.444、0.444、0.444、0.5、0.6 和 0.6 mol/L 的 MnCl_2 与 125 mL 6.3 mol/L KOH 混合, 生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 然后在不断搅拌的条件下将 250 mL 0.1 mol/L 的 KMnO_4 以每 s 约 0.05 mL 的速度分别滴入上述 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀中, 使 KMnO_4 与 MnCl_2 最终的反应摩尔比 $n(\text{KMnO}_4)/n(\text{MnCl}_2)$ 分别为 0.55、0.55、0.45、0.45、0.45、0.4、0.33 和 0.33, 滴加完后继续搅拌 30 min, 然后放在 60℃ 的烘箱中老化 12 h, 分别得到 OHB 系列样品 OHB1、OHB2、OHB3、OHB4、OHB5、OHB6、OHB7 和 OHB8^[10].

所有样品用电渗析纯化至电导率 $< 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ (10^{-4} mol/L KNO_3 溶液的电导率约为 $25 \mu\text{S}/\text{cm}$). 40℃ 烘箱内烘干后, 磨细装瓶于干燥器中备用. X-射线衍射仪扫描鉴定.

1.2 合成样品的表征

XRD: 将合成的水钠锰矿样品按粉末压片法进行 X-射线衍射分析 (XRD). 测试条件为: $\text{FeK}\alpha$ 辐射, 管压 40 kV, 管流 20 mA, 常规谱图扫描速度为 $0.02^\circ/0.2 \text{ s}$, d_{110} 衍射峰的窄区谱图 (金红石作为内标) 扫描速度为 $0.02^\circ/15 \text{ s}$.

TEM: 采用 Philips-CM12 型透射电镜 (TEM) 分析矿物的形貌. 加速电压为 120 kV, 发射电流 $10 \mu\text{A}$. 高分辨电镜 (HRTEM) 分析在 JEOL JEM 2010 FEF 上进行, 加速电压为 200 kV. 在样品中注入无水乙醇, 超声波分散成悬浮液, 用微型吸管吸取少量悬液滴到已镀碳的 Cu 网上, 室温晾干. 在电镜下拍摄晶粒形貌.

锰的氧化度测定采用草酸法^[22] (锰氧化度是指氧化锰矿物中锰的平均价态). 取约 0.1 g 样品放于 150 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 盐酸羟胺 (0.25 mol/L) 使样品溶解, 样品溶解后转移到 250 mL 容量瓶中用去离子水定容. 移取 1 mL 该溶液定容于 100 mL, 然后用原子吸收光谱仪 (Varian AAS240FS) 测定其浓度, 计算出样品中总 Mn 质量分数. 再将约 0.1 g 样品溶解于 5 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.5 mol/L) 和 10 mL H_2SO_4 (1 mol/L) 中, 将所有的 Mn^{n+} 还原为 Mn^{2+} , 在 75℃ 恒温水浴条件下用标准 KMnO_4 溶液 (0.025 55 mol/L) 滴定溶液中过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. 测定出氧化态 > 2 的锰量.

1.3 吸附实验

将水钠锰矿配成 5 g/L 的悬浊液, 用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH 调节其 $\text{pH} = 5.00$, 平衡数天直至 24 h 内其 pH 变化 $< \pm 0.05$. 然后配制 15

mmol/L Pb(NO₃)₂ (内含 0.15 mol/L NaNO₃) 和 0.15 mol/L NaNO₃, 用上述稀 HNO₃ 和 NaOH 调节它们的 pH 为 5.00 ± 0.05. 然后在离心管中分别加入 0 ~ 10 mL 的 15 mmol/L Pb(NO₃)₂, 再加入 0.15 mol/L NaNO₃ 将体积补足到 10 mL. 最后加入 5 mL 水钠锰矿悬浊液, 得到体系的矿物悬浊液浓度为 1.67 g/L, Pb²⁺ 浓度分别为 0 ~ 10 mmol/L, NaNO₃ 控制体系的离子强度为 0.1. 将盛有反应液的离心管置于 (25 ± 1) °C 摇床中, 250 r/min 速度下振荡平衡, 反应过程中使用自动电位滴定仪 AT-117 (滴定剂为标准 NaOH 溶液和标准 HNO₃ 溶液) 调节体系的 pH 为 5.00 ± 0.05, 记录加入的 NaOH 溶液的数量, 反应进行 24 h 后用高速冷冻离心机 (BECKMAN J2-MC) 在 14 000 r/min 的转速下离心 10 min. 取上清液用原子吸收光谱仪 (Varian AAS240FS) 测定反应后 Pb²⁺、Mn²⁺ 和 K⁺ 的量, 与反应体系中不加 Pb²⁺ 时反应后上清液中 Pb²⁺、Mn²⁺ 和 K⁺ 的量的差值计算出反应过程中吸附的 Pb²⁺ 和释放的 Mn²⁺ 与 K⁺ 的量, 并根据加入酸碱的量计算出反应过程中 H⁺ 的释放量. 实验重复 3 次, 取平均值.

考虑到 Pb²⁺ 易与 CO₃²⁻ 形成难溶沉淀, 因此针对 CO₂ 的影响: 溶解的 CO₂ 可用 [H₂CO₃] 表示, 当水

中溶有 CO₂ 时应显酸性. 在 16 °C 时的蒸馏水中, 当其与空气中的 CO₂ 达平衡时, 溶解的 CO₂ 为 6 × 10⁻⁶ g/L, 即 [CO₂] = 1.36 × 10⁻⁵ mol/L. 本实验温度为 25 °C, 此时 CO₂ 的溶解度小于 16 °C 下的溶解度, 因此本实验条件下 [CO₂] < 1.36 × 10⁻⁵ mol/L, 根据: $K = ([H^+]^2 \times [CO_3^{2-}]) / [H_2CO_3]$, 由于 $K = K_{a1} \times K_{a2} = (4.2 \times 10^{-7}) \times (5.6 \times 10^{-11}) = 2.352 \times 10^{-17}$, 且 [H⁺] = 10⁻⁵ (吸附过程中的 pH = 5), [H₂CO₃] < 1.36 × 10⁻⁵ mol/L, 代入 [CO₃²⁻] = $K \times [H_2CO_3] / [H^+]^2$, 得 [CO₃²⁻] < 3.199 × 10⁻¹².

因此, [Pb²⁺] ≤ 0.01 mol/L 时, [Pb²⁺] × [CO₃²⁻] ≤ 3.199 × 10⁻¹⁴ < K_{sp} = 7.4 × 10⁻¹⁴, 故在吸附过程中不会有碳酸铅的沉淀产生.

2 结果与分析

2.1 合成样品的性质表征

图 1 是合成 HB 系列和 OHB 系列样品的 XRD 衍射图谱. 可以看出, 它们皆为单相水钠锰矿, HB 系列样品的特征峰为 0.721、0.361、0.246 和 0.142 nm, OHB 系列样品的特征峰为 0.725、0.361、0.247、0.233 和 0.142 5 nm.

供试样品中总锰的百分含量及锰氧化度见表

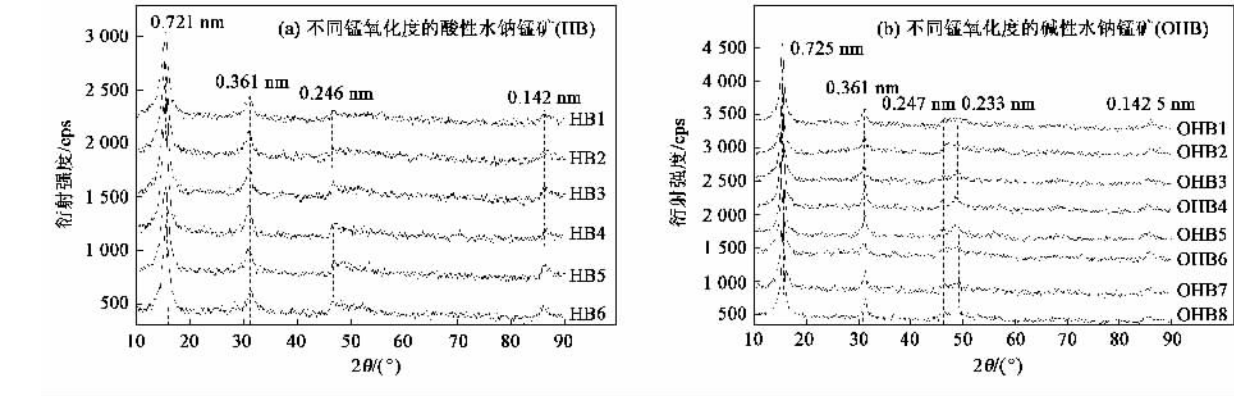


图 1 不同锰氧化度的 HB 和 OHB 样品的 XRD 衍射图谱
Fig.1 Powder XRD patterns of HB and OHB samples with different average oxidation state (AOS) of Mn

1. 可以看出, 随锰氧化度的增加, 样品中总锰的百分含量呈整体减少的趋势, 呈极显著的负相关 ($r = -0.9318 < -0.6614$, $n = 14$, $\alpha = 0.01$). 与 OHB 系列样品相比, HB 系列样品总锰的百分含量略低, 变化在 49.6% ~ 53.6% 之间, 锰氧化度变化在 3.67 ~ 3.92 之间; 而 OHB 系列样品的总锰的百分含量变化在 50% ~ 57.3% 之间, 锰氧化度在 3.49 ~ 3.89 之

间. 尽管不同方法合成的水钠锰矿样品的锰氧化度不同, 但透射电镜下观察的同系列样品的形貌及大小相似, 这说明样品锰氧化度的改变可能主要只影响水钠锰矿的亚结构. HB 系列样品形貌主要呈串状或球状集合体, 集合体由薄片状晶体层叠形成, 其大小约为 100 ~ 200 nm, 这些晶体有类似于 McKenzie^[7] 报道的针球状外形, 但不是针状而是片状^[23]; OHB

表 1 供试样品中总锰的百分含量及锰的氧化度

Table 1 Content of Mn and average oxidation states (AOS) of Mn of all the samples

HB 系列样品	总 Mn 百分含量/%	氧化度(AOS)	OHB 系列样品	总 Mn 百分含量/%	氧化度(AOS)
HB1	49.6	3.92	OHB1	50.0	3.89
HB2	50.5	3.91	OHB2	54.1	3.76
HB3	50.0	3.88	OHB3	53.5	3.63
HB4	50.0	3.84	OHB4	54.2	3.599
HB5	52.8	3.83	OHB5	54.5	3.596
HB6	53.6	3.67	OHB6	56.8	3.58
			OHB7	57.3	3.51
			OHB8	56.2	3.49

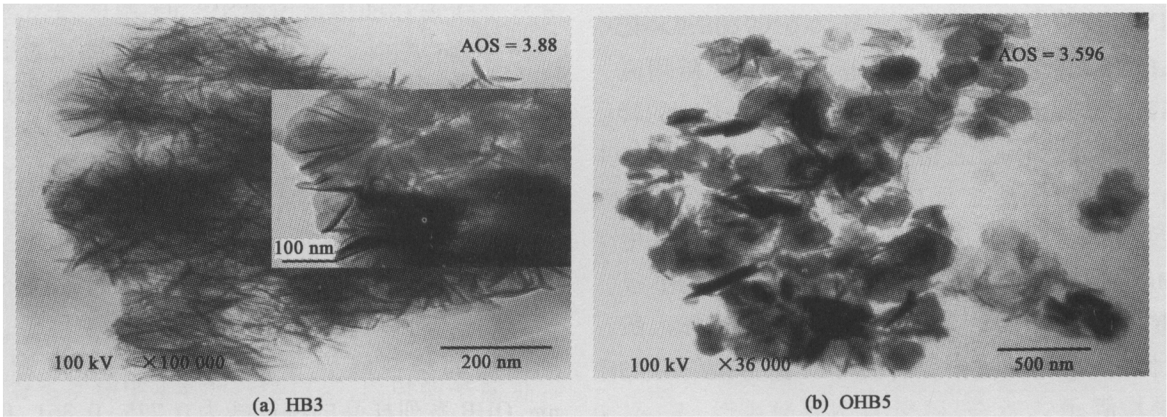


图 2 水钠锰矿样品的 TEM 形貌图

Fig.2 TEM images of the synthesized birnessite

系列样品形貌主要呈不规则的薄片状^[24],沿(001)面的尺寸约为 100 ~ 250 nm (图 2 中其它样品的 TEM 图片略)。

图 3 是供试水钠锰矿的锰氧化度与其晶体 d_{110} 面网间距的关系图,可以看出,两者之间为极显著负相关($r = -0.903\ 5 < -0.661\ 4, n = 14, \alpha = 0.01$),这表明供试水钠锰矿随锰氧化度增加,结构中八面体空穴数量增加,晶体在(hk0)面网方向的变形程度增大,面网间距缩小.当锰氧化度为 3.49 时,面网间距的 d_{110} 值为 0.142 8 nm,锰氧化度提高为 3.92 时, d_{110} 值减小为 0.141 6 nm,因此,供试水钠锰矿锰氧化度的大小在一定程度上可以反映其结构中八面体空穴数量的多少^[21]。

2.2 样品对 Pb^{2+} 的等温吸附

HB 和 OHB 系列水钠锰矿样品的吸附等温线都是 L 型(图 4)^[25].当平衡溶液中的 Pb^{2+} 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(不同的样品,其数值不同)达到一定时,吸附量增幅减缓,最后吸附量趋于稳定,达到饱和吸附.用 Langmuir 吸附方程非线性拟合得到所有样品

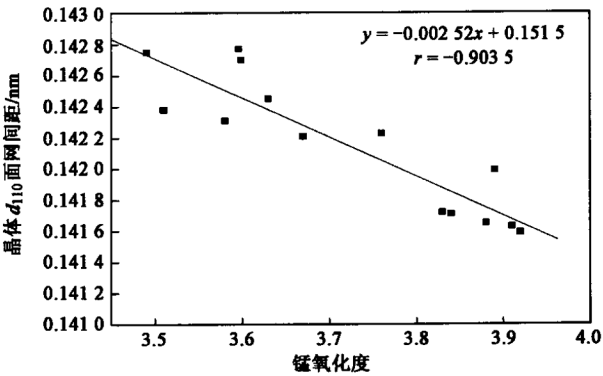


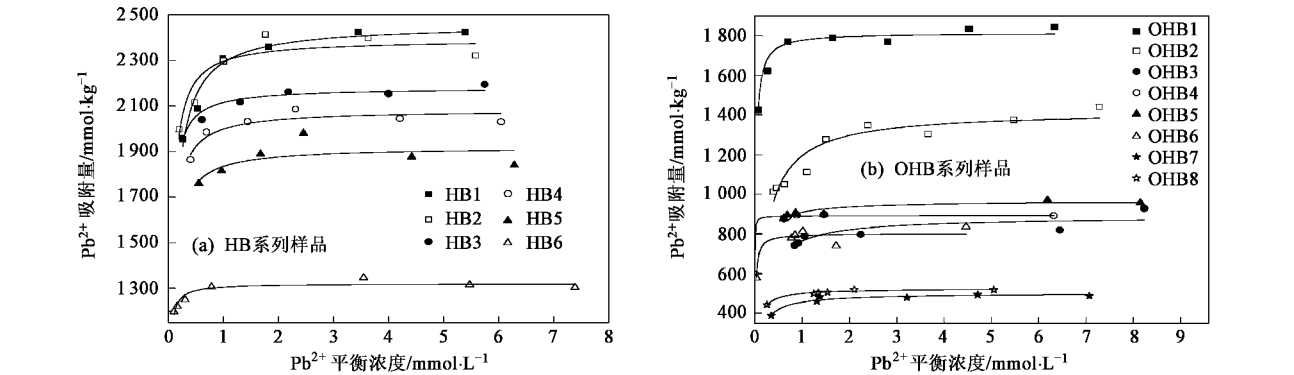
图 3 供试样品的锰氧化度与其晶体 d_{110} 面网间距的关系

Fig.3 Relation between d_{110} -interplanar spacing and average oxidation state of Mn of all the samples

的最大吸附量和相关参数列于表 2. Langmuir 方程为: $Y = A_{\max} Kc / (1 + Kc)$, 式中, Y 表示单位重量矿物对重金属的吸附量 (mmol/kg), $A_{\max}$ 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^[25]. 由表 2 可以看出,不同锰氧化度的水钠锰矿样品吸附 Pb 的容量明

显不同,HB 系列的锰氧化度从 3.67 增至 3.92,其对 Pb 的最大吸附量由 1 320 mmol/kg 增大为 2 457 mmol/kg; OHB 系列的锰氧化度从 3.49 增至 3.89,其对 Pb 的最大吸附量由 500 mmol/kg 增大为 1 814

mmol/kg. 统计分析表明 HB 系列样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量与其锰氧化度之间存在极显著相关性, $r = 0.991\ 2 > 0.917\ 2$ ($n = 6, \alpha = 0.01$), OHB 系列样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量与其锰氧化度之间也呈极显



水钠锰矿悬浊液浓度为 1.67 g/L, 反应体系离子强度 $I = 0.1$, $\text{pH} = 5$, 反应温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

图 4 供试样品对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线
Fig.4 Isotherms of Pb^{2+} adsorption

表 2 Langmuir 方程拟合不同样品等温吸附 Pb^{2+} 的相关参数
Table 2 Langmuir parameters for adsorption of Pb^{2+} on all samples

酸性水钠锰矿	参数			碱性水钠锰矿	参数		
	$A_{\max}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	K	R^2		$A_{\max}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	K	R^2
HB1	2 457	13.77	0.999 8	OHB1	1 814	48.31	0.999 6
HB2	2 391	24.33	0.999 4	OHB2	1 420	5.313	0.998 5
HB3	2 180	32.89	0.999 9	OHB3	887	6.238	0.998 3
HB4	2 082	24.15	0.999 8	OHB4	892	555.6	0.999 9
HB5	1 919	21.93	0.999 3	OHB5	966	16.13	0.999 8
HB6	1 320	86.96	0.999 8	OHB6	802	74.63	0.998 6
				OHB7	500	10.31	0.999 7
				OHB8	524	20.75	0.999 9

著相关, $r = 0.990\ 7 > 0.834\ 3$ ($n = 8, \alpha = 0.01$).
2.3 水钠锰矿在饱和吸附 Pb^{2+} 过程中 Mn^{2+} 、 H^{+} 和 K^{+} 释放量

在水钠锰矿饱和 Pb^{2+} 吸附过程中, Mn^{2+} 、 H^{+} 和 K^{+} 的释放量随着锰氧化度的变化而不同(表 3). 由表 3 可见, HB 系列样品中锰氧化度高的 HB1、HB2、HB3、HB4、HB5 样品在吸附过程中 Mn^{2+} 的释放量几乎为零, 样品 HB6 锰氧化度最低, Mn^{2+} 的最大释放量为 219 mmol/kg. 对于 OHB 系列样品, 锰氧化度从 3.49 增至 3.89, 其 Mn^{2+} 的最大释放量由 218 mmol/kg 减少为 55 mmol/kg, 样品的锰氧化度越高, Mn^{2+} 的最大释放量越小, 锰氧化度相近的样品, Mn^{2+} 的最大释放量也相近. HB 系列的锰氧化度从 3.67 增至 3.92, 其 H^{+} 的最大释放量由 1 735 mmol/kg 增大为 2 768 mmol/kg, K^{+} 的最大释放量由 273 mmol/kg 增大为 1 195 mmol/kg; OHB 系列的锰氧化度

从 3.49 增至 3.89, 其 H^{+} 的最大释放量由 573 mmol/kg 增大为 2 527 mmol/kg, K^{+} 的最大释放量由 89 mmol/kg 增大为 608 mmol/kg.

3 讨论

3.1 锰氧化度与 Pb^{2+} 最大吸附量的关系

供试水钠锰矿的锰氧化度与其晶体 d_{110} 面网间距的关系已经表明, 锰氧化度增高, 结构中的八面体空穴数量会相应增多; 锰氧化度与样品中总锰的含量呈极显著的负相关, 在一定程度上也意味着样品的锰氧化度高, + 4 价态锰多, 因电荷平衡, 组成矿物的总锰需要量减少, 矿物结构中的八面体空穴数量会相应增多, 反之, 当样品的锰氧化度低时, + 4 价态锰减少, + 3 价态锰增多, 结构中的八面体空穴数会相应减少. 鉴于样品的锰氧化度与 Pb^{2+} 的最大吸附量呈极显著的线性正相关 ($r = 0.977\ 9 >$

表 3 供试样品饱和吸附 Pb^{2+} 过程中 Mn^{2+} 、 H^{+} 和 K^{+} 的释放特点/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3 Characteristics of Mn^{2+} , H^{+} , K^{+} release change during the Pb^{2+} adsorption/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$

样品	编号	Mn^{2+} 最大 大释放量	H^{+} 最大 释放量	K^{+} 最大 释放量	H^{+} 、 K^{+} 最大 释放量之和	Mn^{2+} 、 H^{+} 、 K^{+} 最大 释放量之和
HB 系列样品	HB1	0	2 768	1 195	3 963	3 963
	HB2	0	2 730	1 103	3 833	3 833
	HB3	0	2 749	872	3 621	3 621
	HB4	0	2 514	811	3 325	3 325
	HB5	0	2 654	414	3 068	3 068
	HB6	219	1 735	273	2 009	2 228
OHB 系列样品	OHB1	55	2 527	525	3 052	3 107
	OHB2	183	1 720	317	2 038	2 220
	OHB3	193	892	608	1 500	1 693
	OHB4	218	980	375	1 355	1 573
	OHB5	207	966	299	1 265	1 472
	OHB6	216	1 056	89	1 177	1 393
	OHB7	143	573	160	733	876
	OHB8	77	745	130	875	952

0.661 4, $n = 14$, $\alpha = 0.01$), 因此, 可以认为 Pb^{2+} 的最大吸附量与结构中的八面体空穴数量应呈正相关. 当锰氧化度高时, 一方面结构中的 + 4 价态锰多, + 3 价态锰少, 因电荷平衡, 八面体空穴数量相应较多, 另一方面吸附在八面体空穴上下方的 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 较少, 在吸附 Pb^{2+} 的过程中, 因 Pb^{2+} 的吸附而置换出的 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 也少, 基于每当替换出一个 Mn^{3+} 时, 将与位于八面体空穴上下方的另一个 Mn^{3+} 歧化反应产生一个 Mn^{2+} 和一个 Mn^{4+} , 其类似于 Co^{2+} 在布塞尔矿表面的吸附氧化机制^[26], 生成的 Mn^{4+} 回到结构八面体空穴内填充空穴的数量也少, 这 2 个因素影响的结果是结构中可利用的八面体空穴数仍较多, 导致对 Pb^{2+} 的吸附量大. 然而, 当锰氧化度降低时, 虽然从已得到的水钠锰矿的锰氧化度与其晶体 d_{110} 面网间距的关系中可反映其八面体空穴数相对减少, 但这似乎并不能肯定其结构中八面体空穴数就一定是线性减少, 原因是吸附在八面体空穴上下方的 Mn^{2+} , Mn^{3+} 较多也会导致其锰氧化度降低. 但即便是这种情况, 在吸附 Pb^{2+} 的过程中, 也会因 Pb^{2+} 的吸附而置换出的 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 多, 每当替换出一个 Mn^{3+} 时, 其与位于八面体空穴上下方的另一个 Mn^{3+} 会因歧化反应, 产生一个 Mn^{2+} 和一个 Mn^{4+} , 与高锰氧化度的样品相比, 更多的 Mn^{4+} 可能回到结构八面体空穴内, 以致空穴位点数减少, 从而导致对 Pb^{2+} 的最大吸附量减少. 因此, 供试水钠锰矿结构中八面体空穴数是影响其 Pb^{2+} 配位吸附数量的十分重要的因素.

锰氧化度相近的 HB 系列样品和 OHB 系列样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量存在较大差异, 如样品 HB3 的

锰氧化度为 3.88, 样品 OHB1 的锰氧化度为 3.89, 它们的锰氧化度相近, 但对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 2 180 mmol/kg、1 814 mmol/kg, 这可能与 HB 系列和 OHB 系列样品的晶系不同, 以及位于八面体空穴上下方的 Mn^{3+} 的数量存在较大差异有关.

3.2 样品的锰氧化度与其 Pb^{2+} 饱和吸附过程中 Mn^{2+} 、 H^{+} 、 K^{+} 释放量的关系

图 5 是供试样品的 Pb^{2+} 最大吸附量与 Mn^{2+} 、 H^{+} 、 K^{+} 最大释放量之和的关系图. 可以看出, 它们呈极显著的正相关($r = 0.996\ 2 > 0.661\ 4$, $n = 14$, $\alpha = 0.01$). 以上分析表明 Pb^{2+} 在水钠锰矿表面的吸附主要与其结构的八面体空穴有关^[20, 27], 因此, 本实验吸附过程中释放的 Mn^{2+} 、 H^{+} 、 K^{+} 应主要来源于八面体空穴处吸附的阳离子^[1, 28, 29].

样品吸附过程中 H^{+} 、 K^{+} 的最大释放量之和及

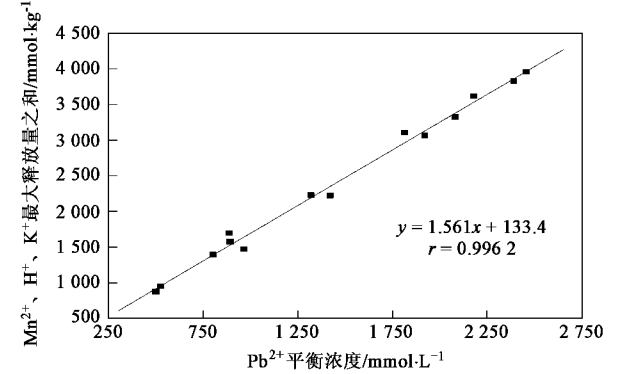


图 5 供试样品的 Mn^{2+} 、 H^{+} 、 K^{+} 释放量之和与 Pb^{2+} 吸附量的关系

Fig.5 Linear correlation between the total maximum amounts of Mn^{2+} , H^{+} , K^{+} released and the maximum amount of Pb^{2+} adsorbed

Mn²⁺ 的最大释放量见表 3. 锰氧化度低的样品(AOS 为 3.49~3.76), 吸附过程中 H⁺、K⁺ 的最大释放量之和少, Mn²⁺ 的最大释放量多; 反之, 锰氧化度高的样品(AOS 为 3.83~3.92), 吸附过程中 H⁺、K⁺ 的最大释放量之和多, Mn²⁺ 的最大释放量少. 锰氧化度高, 表明其结构中 Mn⁴⁺ 多, Mn²⁺、Mn³⁺ 少, 这一方面意味着水钠锰矿结构中因电荷平衡, 八面体空穴可能更多, 另一方面也意味着层间八面体空穴位点处吸附的低价态锰少, 因而有利于 H⁺、K⁺ 的吸附. 反之, 样品的锰氧化度低, 表明 Mn⁴⁺ 相对减少, Mn²⁺、Mn³⁺ 更多, 这一方面意味着因结构中电荷平衡, 使八面体空穴减少, 另一方面也意味着层间八面体空穴位点处吸附的 Mn²⁺、Mn³⁺ 可能增多, 因而不利于 H⁺、K⁺ 的吸附. 因此, 在本实验 pH=5 的条件下, Mn²⁺、Mn³⁺ 与 H⁺、K⁺ 占据水钠锰矿结构八面体空穴上下方的多少取决于水钠锰矿的锰氧化度高低.

4 结论

(1) 供试水钠锰矿锰氧化度的高低表现上反映了结构中八面体空穴数量的多少, 水钠锰矿随着锰氧化度的提高, 导致其结构中的八面体空穴数增多, 对 Pb²⁺ 的吸附容量增大, 八面体空穴数量对 Pb²⁺ 的吸附量的大小起着非常重要的作用.

(2) Pb²⁺ 吸附过程中伴随的 Mn²⁺、H⁺ 和 K⁺ 的释放主要来自于水钠锰矿结构中八面体空穴处吸附的相应阳离子.

(3) 吸附前 Mn²⁺、Mn³⁺ 与 H⁺、K⁺ 占据水钠锰矿结构中八面体空穴上下方位点的相对多少受水钠锰矿的锰氧化度高度的影响, 锰氧化度低时, 八面体空穴上下方位点吸附 Mn²⁺、Mn³⁺ 较多, 吸附的 H⁺、K⁺ 则较少, 反之亦然.

参考文献:

[1] Matocha C J, Elzinga E J, Sparks D L. Reactivity of Pb(II) at the Mn(III, IV) (Oxyhydro) Oxide-Water Interface [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(14): 2967-2972.

[2] O'Reilly S E, Hochella M F. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides [J]. Geochim Cosmochim Ac, 2003, 67(23): 4471-4487.

[3] McKenzie R M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron [J]. Aust J Soil Res, 1980, 18(1): 61-73.

[4] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. P Natl Acad Sci Usa, 1999, 96(7): 3447-3454.

[5] Golden D C, Chen C C, Dixon J B. Transformation of birnessite to

buserite, todorokite, and manganite under mild hydrothermal treatment [J]. Clay Clay Miner, 1987, 35(4): 271-280.

[6] Tu S, Racz G J, Goh T B. Transformations of Synthetic Birnessite as Affected by pH and Manganese Concentration [J]. Clay Clay Miner, 1994, 42(3): 321-330.

[7] McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese [J]. Mineral Mag, 1971, 38: 493-502.

[8] Villalobos M, Lanson B, Manceau A, et al. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida* [J]. Am Mineral, 2006, 91(4): 489-502.

[9] Webb S M, Tebo B M, Bargar J R. Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine *Bacillus* sp. strain SG-1 [J]. Am Mineral, 2005, 90(8/9): 1342-1357.

[10] Villalobos M, Toner B, Bargar J, et al. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1 [J]. Geochim Cosmochim Ac, 2003, 67(14): 2649-2662.

[11] Luo J, Suib S L. Preparative Parameters, Magnesium Effects, and Anion Effects in the Crystallization of Birnessites [J]. J Phys Chem B, 1997, 101(49): 10403-10413.

[12] Drits V A, Silvester E, Gorshkov A I, et al. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction [J]. Am Mineral, 1997, 82(9/10): 946-961.

[13] Lanson B, Drits V A, Feng Q, et al. Structure of synthetic Na-birnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell [J]. Am Mineral, 2002, 87(11/12): 1662-1671.

[14] Post J E, Veblen D R. Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method [J]. Am Mineral, 1990, 75(5/6): 477-489.

[15] Manceau A, Charlet L. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides [J]. J Colloid Interf Sci, 1992, 148(2): 425-442.

[16] Peacock C L, Sherman D M. Sorption of Ni by birnessite: Equilibrium controls on Ni in seawater [J]. Chem Geol, 2007, 238(1/2): 94-106.

[17] Burns R G. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides [J]. Geochim Cosmochim Ac, 1976, 40(1): 95-102.

[18] Appelo C A J, Postma D. A consistent model for surface complexation on birnessite (-MnO₂) and its application to a column experiment [J]. Geochim Cosmochim Ac, 1999, 63(19/20): 3039-3048.

[19] Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Mechanisms of Pb(II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(2): 569-576.

[20] Lanson B, Drits V A, Gaillot A C, et al. Structure of heavy-metal sorbed birnessite Part 1. Results from X-ray diffraction [J]. Am Mineral, 2002, 87(11/12): 1631-1645.

[21] Bailey S W. The Status of Clay Mineral Structures [J]. Clay Clay Miner, 1966, 14: 1-23.

[22] Kijima N, Yasuda H, Sato T, et al. Preparation and Characterization

- of Open Tunnel Oxide [alpha]-MnO₂ Precipitated by Ozone Oxidation [J]. J Solid State Chem, 2001, **159**(1): 94-102.
- [23] Feng X H, Zhai L M, Tan W F, *et al.* Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals [J]. Environ Pollut, 2007, **147**(2): 366-373.
- [24] Feng X H, Liu F, Tan W F, *et al.* Synthesis of birnessite from the oxidation of Mn²⁺ by O₂ in alkali medium: effects of synthesis conditions [J]. Clay Clay Miner, 2004, **52**(2): 240-250.
- [25] Giles C H, MacEwan T H, Nakhwa S N, *et al.* Studies in adsorption Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids [J]. J Chem Soc, 1960, **3**: 3973-3993.
- [26] Manceau A, Drits V A, Silvester E, *et al.* Structural mechanism of Co²⁺ oxidation by the phyllomanganate buserite [J]. Am Mineral, 1997, **82**(11/12): 1150-1175.
- [27] Manceau A, Lanson B, Drits V A. Structure of heavy metal sorbed birnessite Part III. Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, **66**(15): 2639-2663.
- [28] Lanson B, Drits V A, Silvester E, *et al.* Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH [J]. Am Mineral, 2000, **85**(5/6): 826-838.
- [29] Gaillot A C, Flot D, Drits V A, *et al.* Structure of Synthetic K-rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of KMnO₄ I. Two-Layer Polytype from 800°C Experiment [J]. Chem Mater, 2003, **15**(24): 4666-4678.