

水钠锰矿对几种重金属离子的吸附及其与锰氧化度和吸附位点的关系

王砚, 谭文峰, 冯雄汉, 邱国红, 刘凡*

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: 矿物表面的吸附位点类型与数量决定了其对重金属离子的吸附特性, 但氧化锰矿物的结构变化对表面位点, 以及吸附特性的影响并不清楚. 本研究通过 X-射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)、等温吸附等技术和方法对比分析了不同锰氧化度(AOS)酸性水钠锰矿对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特点, 并探讨了水钠锰矿锰氧化度变化与吸附位点和吸附特性的关系. 结果表明, 水钠锰矿对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量均随其锰氧化度的增加而升高. 相同水钠锰矿对不同重金属离子的吸附量顺序为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. 水钠锰矿表面存在高能和低能位点, 随着锰氧化度的增加, 表面高能位点增加, 而低能位点数量没有明显变化. 低氧化度水钠锰矿的低能位点数远高于高能位点数, 而高氧化度水钠锰矿的高、低能位点数量相近. 表面高能位点增加是导致水钠锰矿对重金属吸附量随氧化度升高而增加的主要原因. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 在供试水钠锰矿表面主要吸附在高能位点, 与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 相比有更多的 Cu^{2+} 吸附在低能位点上, 而 Pb^{2+} 吸附可占据高、低能 2 种位点.

关键词: 氧化锰; 水钠锰矿; 锰氧化度; 吸附位点; 重金属

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-3128-09

Adsorption of Heavy Metals on the Surface of Birnessite Relationship with Its Mn Average Oxidation State and Adsorption Sites

WANG Yan, TAN Wen-feng, FENG Xiong-han, QIU Guo-hong, LIU Fan

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

Abstract: Adsorption characteristics of mineral surface for heavy metal ions are largely determined by the type and amount of surface adsorption sites. However, the effects of substructure variance in manganese oxide on the adsorption sites and adsorption characteristics remain unclear. Adsorption experiments and powder X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) were combined to examine the adsorption characteristics of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} sequestration by birnessites with different Mn average oxidation state(AOS), and the Mn AOS dependent adsorption sites and adsorption characteristics. The results show that the maximum adsorption capacity of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} increased with increasing birnessite Mn AOS. The adsorption capacity followed the order of $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. The observations suggest that there exist two sites on the surface of birnessite, i. e., high-binding-energy site (HBE site) and low-binding-energy site (LBE site). With the increase of Mn AOS for birnessites, the amount of HBE sites for heavy metal ions adsorption remarkably increased. On the other hand, variation in the amount of LBE sites was insignificant. The amount of LBE sites is much more than those of HBE sites on the surface of birnessite with low Mn AOS. Nevertheless, both amounts on the surface of birnessite with high Mn AOS are very close to each other. Therefore, the heavy metal ions adsorption capacity on birnessite is largely determined by the amount of HBE sites. On birnessite surface, adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} mostly occurred at HBE sites. In comparison with Zn^{2+} and Cd^{2+} , more Cu^{2+} adsorbed on the LBW sites. Pb^{2+} adsorption maybe occupy at both LBE sites and HBE sites simultaneously.

Key words: manganese oxide; birnessite; Mn average oxidation state; adsorption site; heavy metal

水钠锰矿是土壤与沉积物中最常见的一类锰矿物,是由一层 MnO_6 八面体与一层水分子交互堆叠而成的层状锰矿物,具有独特的表面电化学性质,阳离子交换性和氧化还原性质,在控制土壤、水体等自然环境中某些元素的化学行为与环境效应等方面起着重要的作用^[1-3]. 自然界中的水钠锰矿多为六方对称结构,其中的锰通常主要为 +4、+3 价态锰,与实验室酸性条件下合成的水钠锰矿(简称酸性水钠锰矿或 δ - MnO_2) 类似,结构中含数量不等的

八面体空位,这些空位被认为是重金属的强吸附位点^[4-6].

研究表明,水钠锰矿表面对不同金属离子的吸附亲和力和吸附量不同,吸附顺序一般为 $Pb^{2+} >$

收稿日期:2010-11-08; 修订日期:2011-01-05

基金项目:国家自然科学基金项目(40771102,40971142); 霍英东高等院校青年教师基金项目(111025)

作者简介:王砚(1975~),女,博士研究生,讲师,主要研究方向为环境化学, E-mail: windy@mail.hzau.edu.cn

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

$\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ^[7-9]. 重金属的离子吸附与水钠锰矿的八面体空位的数量、分布和锰氧化度以及亚晶胞中层内和层间各种阳离子的分布等有关^[10,11]. 近年来, EXAFS、ED 和 XRD 的 Rietveld 分析表明, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属阳离子在水钠锰矿层间主要以三齿共角顶(TCS)的内圈配合物形式存在于八面体空位的上方或下方^[5,12-17]. 当 Pb^{2+} 吸附量高时,有部分 Pb^{2+} 与相邻的锰氧八面体以三齿共边(TEs)的方式占据八面体空位周围的三齿孔洞上方或下方或是以两齿配位(DES和DCS)的方式位于八面体层边面^[5,18,19]. Cu^{2+} 在 pH 4 时,主要是以 TCS 的配位方式吸附在水钠锰矿表面八面体空位的上下方,当 pH 8 时, Cu^{2+} 可以八面体配合物的形式进入空位中^[17]. Zn^{2+} 在水钠锰矿表面虽是以四配位和六配位 2 种形式存在,但均与 MnO_6 八面体以 TCS 配位占据在八面体空位的上下方^[15,20]. 当 Ni^{2+} 吸附量大或反应 pH 高(pH8)时, Ni^{2+} 可进入八面体片层结构中^[21].

锰氧化度(AOS)是指氧化锰矿物中锰的平均价态.水钠锰矿的锰氧化度越高,意味着矿物中+4价态锰越多,+3价态锰越少,因电荷平衡可能会产生更多的八面体空位数量.已有的研究表明,水钠锰矿锰氧化度与 Pb^{2+} 吸附量呈显著正相关,其氧化度的高低表现上可能反映了结构中八面体空位数量的多少,水钠锰矿表面部分出现 2 个 Pb^{2+} 同时配位吸附于一个空位单面位点区域的可能性随氧化度的增加而增大^[11,22].然而,水钠锰矿氧化度和八面体空位数与其吸附量的关系是否也适合于 Pb^{2+} 以外的其他重金属离子?氧化度变化如何影响锰矿物表面位点类型和分布,乃至重金属离子的吸附?表面位点类型和分布对不同重金属吸附特性差异如何?这些问题并不明确.

X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy,XPS)是一种应用广泛的表面分析技术,可提供准确的材料结构表面组分及其化学状态信息.Nesbitt等^[23]和 Banerjee等^[24]利用 XPS 技术研究了水钠锰矿表面不同化学状态 Mn、O 含量变化,探讨了水钠锰矿对 As^{3+} 、 Cr^{3+} 氧化行为的影响.因此,本研究以不同锰氧化度酸性水钠锰矿为材料,运用 XPS 系统地分析了不同锰氧化度的水钠锰矿表面 Mn、O 的化学状态及其含量变化,通过探讨其对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属离子的吸附变化,进一步阐明水钠锰矿的结构变化对不同金属离

子吸附的影响,明确不同水钠锰矿锰氧化度差异与其表面位点变化的关系.

1 材料与方法

1.1 不同锰氧化度水钠锰矿的合成

将 0.2 mol KMnO_4 完全溶解于 300~400 mL 去离子水中,在 110℃ 恒温油浴加热煮沸,开启强力搅拌后,以 0.7 mL·min⁻¹ 的速率逐滴分别加入 45、53.3、66.7 mL 6 mol·L⁻¹ 及 35 mL 12 mol·L⁻¹ 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,依次得到锰氧化度由高到低的样品 HB11、HB12、HB13、HB14^[25].制备的产物经去离子水洗涤数次至电导 < 20 μS·cm⁻¹,40℃ 烘箱内烘干后,磨细待用.

1.2 矿物表征

1.2.1 粉晶 X 射线衍射(XRD)

将供试样品粉末压片,在 Bruker D8 Advance X-射线衍射仪上进行衍射分析.测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm),LynxEye 阵列探测器,Ni 滤波片,管压 40 kV,管流 40 mA,步进扫描模式,步长为 0.02°,1°·min⁻¹.

1.2.2 化学式组成和锰氧化度的测定

化学式组成的测定:准确称取 0.1000 g 供试样品完全溶解于 20 mL 0.25 mol·L⁻¹ 的盐酸羟胺中,定容至 250 mL,移取 0.9 mL 溶解液至 100 mL 容量瓶中,定容.用原子吸收光谱仪(Varian AAS240FS)测定总 Mn 含量,用火焰光度计(SHERWOOD M410)测定 K^+ 含量.实验做 3 个平行,取平均值.化学式中的水分含量利用热重分析测定.热重分析采用 NETZSCH TG 209 热重分析仪测定供试样品的热重差,氮气流速 20 mL·min⁻¹,升温速率 10 °C·min⁻¹,测试温度范围为 30~800℃.

锰平均氧化度测定采用草酸法^[26].准确称取 0.1000 g 样品溶解于 5 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.5 mol·L⁻¹) 和 10 mL H_2SO_4 (1 mol·L⁻¹) 中,所有的 Mn^{4+} 被还原为 Mn^{2+} ,剩余的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在 75℃ 恒温水浴中用标准 KMnO_4 (0.02247 mol·L⁻¹) 滴定,测定出样品中氧化态 > 2 的锰含量.实验做 3 个平行,取平均值.

1.2.3 比表面积(SSA)

样品比表面积使用全自动比表面和孔径分布分析仪(Quantachrome Autosorb-1,JEDL-6390/LV)进行测定.称取供试样品粉末约 0.1 g,110℃ 脱气 3 h 后,采用 N_2 吸附法,利用单点 BET 方程计算,测定比表面积.

1.2.4 XPS 分析

供试样品的元素电子结合能分析采用的是 VG Multilab2000 X 射线多功能电子能谱仪 (Thermo Electron Corporation) , 单色 AlK α 射线 (1 486 eV) 为激发光源 , 输出功率 300 W , 分析室真空度为 3×10^{-9} Torr , 谱图采集采用大焦斑模式 , 全谱扫描通能 100 eV , 能量步长 1.0 eV ; 窄区扫描通能 25 eV , 能量步长为 0.1 eV . 采用污染碳 C 1s (284.62 eV) 作荷电校正标准 , 精度为 ± 0.01 eV . 分别采集矿物的 XPS 全谱和各元素高精度窄区谱 . 实验中全谱扫描至 1 100 eV , 为了突出低能量区域内各元素的信息 , 本研究只取至 700 eV 的部分图谱列出 . 元素窄区图谱用 Thermo Advantage 软件分析 , 采用 Shirley 背景扣除 , 进行重叠峰退卷积分离、峰形拟合 . 所有峰拟合使用 30:70 Lorentzian: Gaussian mix sum 函数峰形 .

1.3 吸附实验

吸附实验方法参照文献 [22] 方法 : 分别将供试样品配成 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浊液 , 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO $_3$ 和 NaOH 调节 pH = 4.50 , 平衡数天 , 直至 24 h 内 pH 值的变化 $\leq \pm 0.05$; 配制 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Me (NO $_3$) $_2$ (Me 为 Pb、Cu、Zn、Cd) 溶液和 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO $_3$ 溶液 . 在一系列 50 mL 离心管中分别加入 0 ~ 8 mL $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Me (NO $_3$) $_2$, 用 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO $_3$ 补足至 10 mL , 再加入 5 mL 供试样品悬浊液 , 得到体系的矿物悬浊液浓度为 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Me $^{2+}$ 初始浓度 (c_i) 为 0 ~ 8 mmol $\cdot \text{L}^{-1}$, NaNO $_3$ 控制体系的离子强度为 0.1 , 于 (25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 、 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床中振荡反应 24 h , 期间用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO $_3$ 和 NaOH 调节体系 pH = 4.50 ± 0.05 两次 ; 反应结束后以 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min , 取上清液分析 Me $^{2+}$ 的平衡浓度 (c_e) , 计算 Me $^{2+}$ 吸附量 (Γ) . 上述实验重复 3 次取平均值 . Me $^{2+}$ 吸附量的计算公式如下 :

$$\Gamma = \frac{(c_i - c_e) \times V}{m}$$

式中 Γ 为 Me $^{2+}$ 的吸附量 , mmol $\cdot \text{kg}^{-1}$; c_i 和 c_e 分别为 Me $^{2+}$ 的初始浓度和平衡浓度 , mmol $\cdot \text{L}^{-1}$; V 为加入了吸附质的溶液总体积 , mL ; m 为吸附剂的重量 , g .

上述实验中 , pH 值用奥立龙 pH 计 (model 410) 测定 , 电极为玻璃-甘汞电极 (model 9165BN) , 离心用 BECKMAN J2-MC 型高速冷冻离心机 , Zn $^{2+}$ 、Cd $^{2+}$ 、Cu $^{2+}$ 、Pb $^{2+}$ 用原子吸收光谱仪 (Varian AAS240FS) 测定 .

2 结果与分析

2.1 矿物表征

2.1.1 XRD 鉴定

供试样品的粉晶 X 射线衍射图谱如图 1 所示 , 从中可见 , 所有供试样品特征峰依次为 0.722、0.362、0.245、0.141 nm , 与 JCPDS 01-086-0666 (六方晶系 , 空间群为 R-3 m , $M_r = 107.22$, $Z = 3$) 相符 , 没有其它矿相的衍射峰 , 表明 HB11、HB12、HB13、HB14 均为单相水钠锰矿 , 峰位置和相对强度与 Drits 等 [27] 和 Villalobos 等 [28] 的报道一致 .

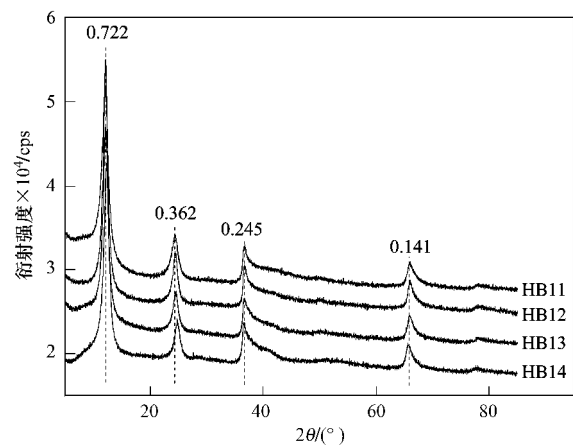


图 1 供试样品的粉晶 X 射线衍射图谱

Fig. 1 Powder XRD pattern of the tested samples

2.1.2 化学式组成、锰氧化度与比表面积

样品的化学式组成、锰氧化度与比表面积分析结果列于表 1 . HB11、HB12、HB13、HB14 的锰氧化度分别为 3.99、3.91、3.87 和 3.67 ; 随着锰氧化度的减小 , 矿物中锰含量由 49.3% 增至 52.3% , K 的含量则由 $2\,062 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $1\,170 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 根据 K/Mn 比 (y) 和锰氧化度 ($2x$) 写出样品的化学式为 $K_y \text{MnO}_w$, 其中 $w = (2x + y) / 2$ [29] . 结构水含量根据热重分析中水释放的量得到 (热重分析结果略) .

供试样品中 HB11 的锰氧化度最大 , 但比表面积最小 , HB12 和 HB13 的比表面积相近 , 而 HB14 的锰氧化度远小于其它 3 个样品 , 比表面积却较其它样品高得多 (表 1) . 可见 , 供试样品的比表面积随锰氧化度的增加而降低 .

2.1.3 XPS 分析

供试样品的 X 射线光电子能谱全谱图如图 2 . HB11 ~ HB14 这 4 个样品中含有 Mn、O、K , 其中 K 2p 峰位于 C 1s 峰高结合能端 , HB11 全谱中的 K 2p

表 1 供试样品的主要化学参数

Table 1 Chemistry parameters of the tested samples

样品	AOS	Mn 含量 /%	K 含量 /mmol·kg ⁻¹	K/Mn	SSA /m ² ·g ⁻¹	化学式
HB11	3.99	49.3	2 062	0.23	31.7	K _{0.23} MnO _{2.11} ·0.72H ₂ O
HB12	3.91	51.5	1 342	0.14	67.6	K _{0.14} MnO _{2.03} ·0.68H ₂ O
HB13	3.87	51.3	1 198	0.13	58.3	K _{0.13} MnO _{2.00} ·0.64H ₂ O
HB14	3.67	52.3	1 170	0.12	100.5	K _{0.12} MnO _{1.98} ·0.65H ₂ O

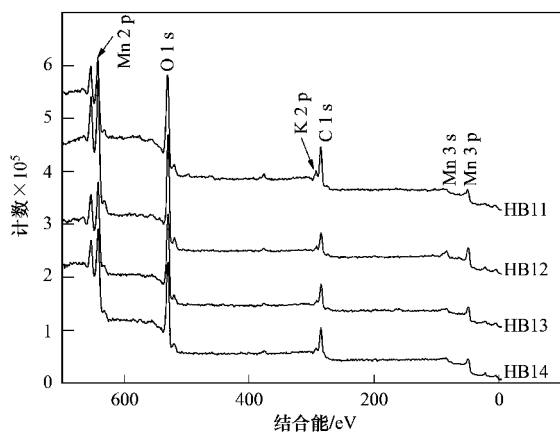


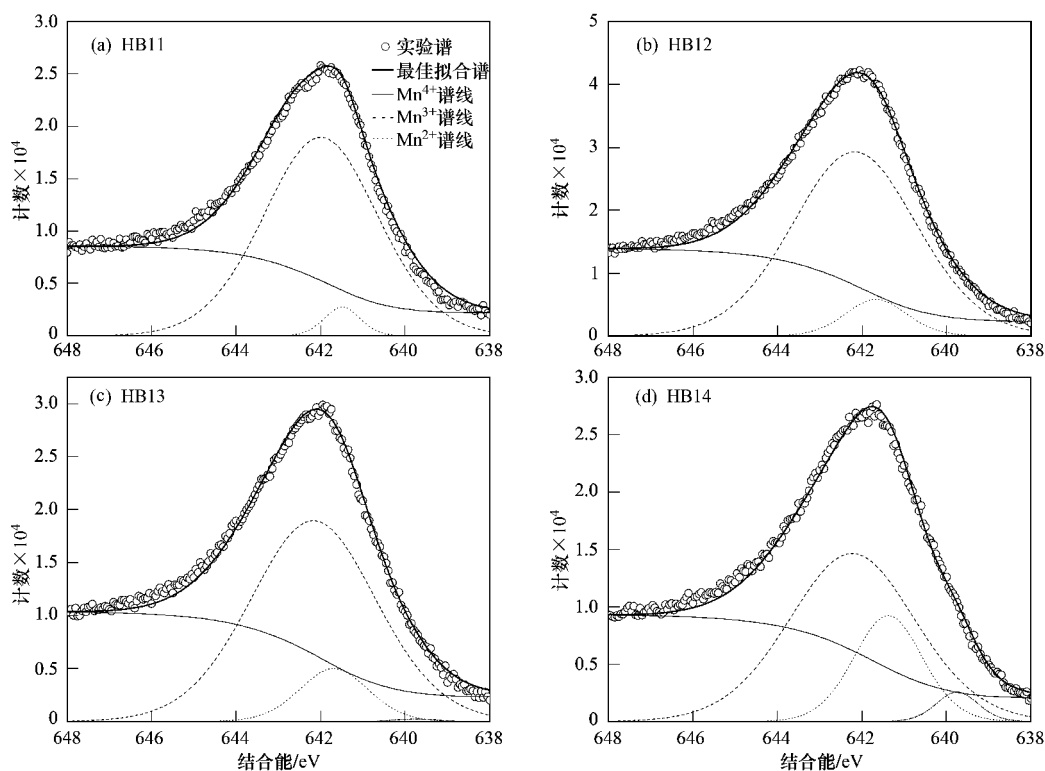
图 2 供试样品的 X 射线光电子能谱 (XPS) 全谱图

Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) broadscan of the tested samples

峰强度明显高于其它 3 个样品, 而 HB12、HB13、

HB14 全谱中的 K 2p 峰强度变化不大, 这表明 HB11 中的 K 含量远高于其它 3 个样品, 与元素组成分析结果(表 1)一致。

HB11 ~ HB14 的 Mn 2p_{3/2} 窄区图谱(图 3)相似, 均向高结合能端宽化, 最大峰在 641.8 eV 附近, 644 ~ 647 eV 存在拖尾, 表明矿物表面的 Mn 存在一种以上的氧化状态. 水钠锰矿表面的锰可以 Mn⁴⁺、Mn³⁺ 和 Mn²⁺ 形式存在, 本研究用 Mn⁴⁺、Mn³⁺ 和 Mn²⁺ 这 3 种 Mn 的化学状态拟合样品的 XPS Mn 2p_{3/2} 窄区图谱, 结果列于表 2. 由图 3 和表 2 可见, 不同氧化度水钠锰矿表面 Mn⁴⁺、Mn³⁺ 和 Mn²⁺ 含量不同, 由 HB11 ~ HB14, Mn⁴⁺ 含量的依次减少, Mn³⁺、Mn²⁺ 的含量依次增加, 且 HB11 和 HB12 样品的 Mn²⁺ 含量几乎为 0, 这些变化与样品的锰氧化度依次降低是一致的. Mn⁴⁺、Mn³⁺ 和 Mn²⁺ 对应的

图 3 供试样品的 XPS Mn 2p_{3/2} 窄区图谱多峰拟合图Fig. 3 XPS Mn 2p_{3/2} spectra of the tested samples

电子结合能分别为 642.00 ~ 642.23、641.38 ~ 641.69 和 639.75 eV, 相应的百分含量分别为 71.27% ~ 95.72%、4.28% ~ 24.58% 和 0 ~ 4.15%。根据百分含量计算 HB11、HB12、HB13、HB14 的锰氧化度依次为 3.96、3.91、3.87、3.67, 与本研究中化学滴定测得的锰氧化度 3.99、3.91、3.87 和 3.67 相符(表 1)。

供试样品的 O 1s 窄区谱(图 4) 在 529.4 eV 附近有一个尖锐主峰, 在高结合能端存在宽肩峰及拖尾峰, 表明矿物表面氧存在多种化学状态。基于水钠

锰矿表面氧的化学状态主要为晶格氧(O^{2-})、羟基氧(OH^-)和水合氧^[30, 31], 因此, 对 O 1s 窄区谱按此 3 种化学状态进行拟合(表 2)。由于 H 的电负性($\chi_H = 2.20$) 较 Mn 的($\chi_{Mn} = 1.55$) 大, 与 H 结合的氧离子周围的电子云密度较与 Mn 结合的氧小, 其外层电子对内层电子的屏蔽作用较弱, 核对外层电子的束缚能力更强, 因此, 羟基氧和水合氧的结合能值较高。HB11、HB12、HB13、HB14 中, 晶格氧、羟基氧和水合氧的 O 1s 电子结合能值依次为: 529.29 ~ 529.47、530.91 ~ 530.99 和 532.07 ~ 532.50 eV, 拟

表 2 XPS Mn 2p_{3/2} 和 O 1s 多峰拟合结果¹⁾

Table 2 Results of XPS Mn 2p_{3/2} and O 1s multi-peak fitting

样品	化学状态	BE /eV	FWHM /eV	At. /%	化学状态	BE /eV	FWHM /eV	At. /%
HB11	Mn ⁴⁺	642.00	3.32	95.72	O ²⁻	529.29	1.70	56.47
HB12		642.18	3.62	91.12		529.47	1.70	69.51
HB13		642.18	3.65	87.11		529.47	1.70	61.97
HB14		642.23	3.65	71.27		529.38	1.70	62.34
HB11	Mn ³⁺	641.48	1.72	4.28	OH ⁻	530.99	1.70	19.24
HB12		641.67	1.78	8.88		530.95	1.70	18.59
HB13		641.69	1.99	12.54		530.97	1.70	16.41
HB14		641.38	1.99	24.58		530.91	1.70	15.34
HB11	Mn ²⁺	639.75	1.20	0	H ₂ O	532.50	2.35	24.29
HB12		639.75	1.20	0		532.37	2.35	11.90
HB13		639.75	1.20	0.35		532.31	2.35	21.35
HB14		639.75	1.20	4.15		532.07	2.35	22.32

1) BE 是拟合峰电子结合能值; FEHM 是拟合峰半峰宽; At. 是指元素不同化学状态拟合计算的原子百分比

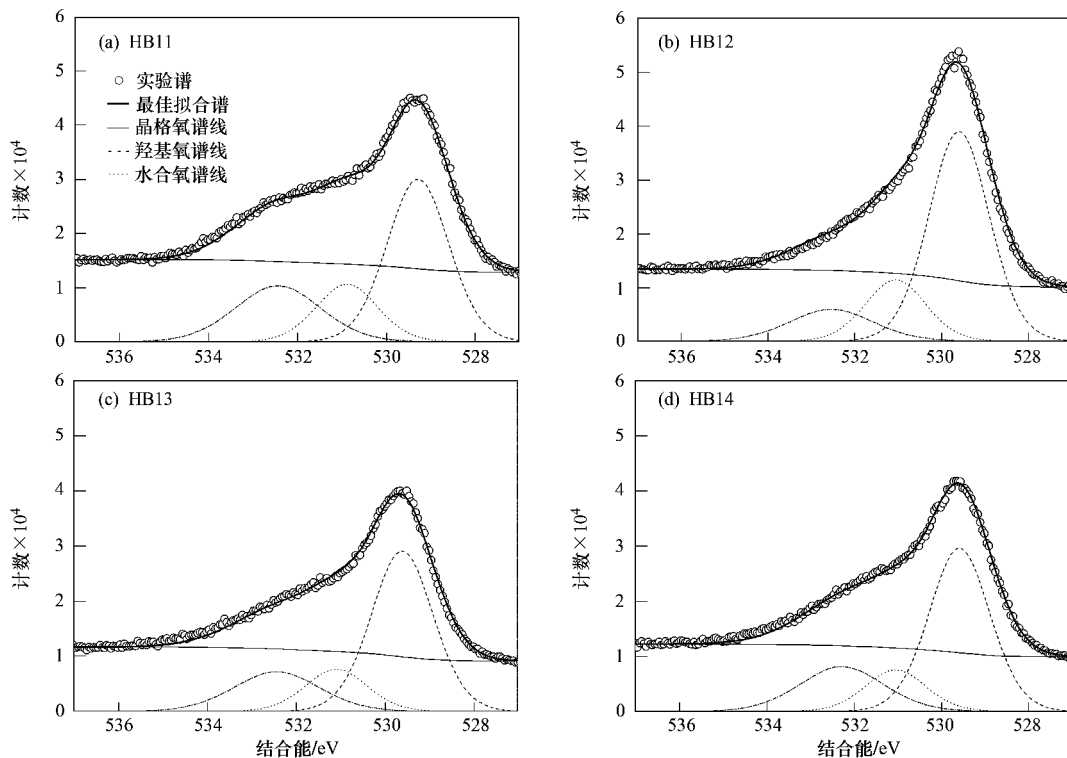


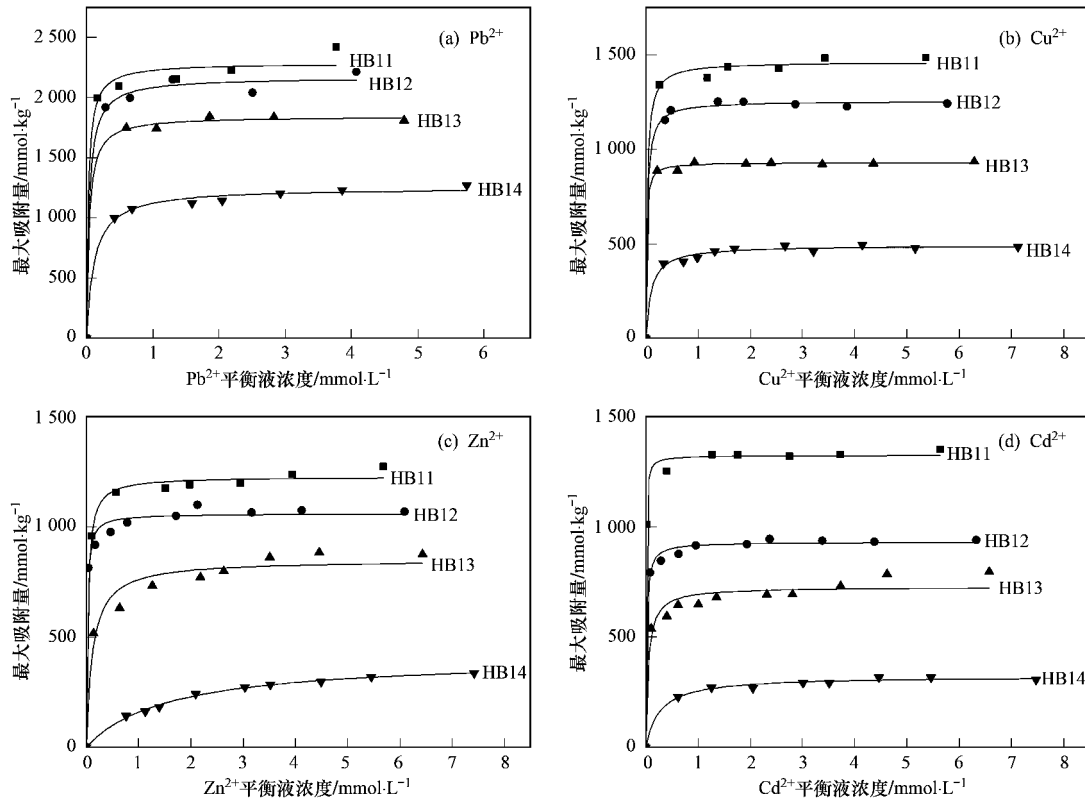
图 4 供试样品的 XPS O 1s 窄区图谱多峰拟合图

Fig. 4 XPS O 1s spectra of the tested samples

合得到的晶格氧含量为 54.47% ~ 69.51% ,羟基氧含量为 15.34% ~ 19.24% ,水合氧含量为 11.90% ~ 24.29% ,随锰氧化度的增加 ,其中晶格氧含量稍有降低 ,水合氧含量变化无明显规律 ,但羟基氧含量明显增加 ,由 15.34% 增至 19.24% .这可归结为锰氧化度增高 ,八面体空位数量增多 ,相应地位于八面体空位上的一OH增多 ,因而表面结构中羟基氧的相对含量增加.

2.2 不同氧化度水钠锰矿对 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 的吸附

不同氧化度水钠锰矿分别对 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 等温吸附曲线如图 5. 供试样品分别对 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 的等温吸附曲线均呈 L 型. 平衡液中重金属浓度较低时 ,吸附量随体系重金属离子浓度的增加而急剧上升 ,平衡液浓度达到一定时 ,吸附量增幅减缓 ,最后趋于稳定 ,达到饱和吸附.



水钠锰矿悬浊液浓度为 1.67 g·L⁻¹ ,反应体系离子强度 $I = 0.1$, $pH = 4.50 \pm 0.05$,反应温度为 25℃ ± 1℃

图 5 不同氧化度水钠锰矿对不同重金属离子的等温吸附

Fig. 5 Isotherms of the heavy metals adsorption on synthetic birnessites with various Mn AOS

根据 Langmuir 方程 $Y = A_{max}Kc / (1 + Kc)$ 拟合 , 式中 Y 为单位重量矿物对重金属的吸附量 ($mmol \cdot kg^{-1}$) , A_{max} 为重金属的最大吸附量 , c 为平衡溶液中重金属的浓度 ($mmol \cdot L^{-1}$) , K 为与吸附结合能有关的常数. 所有实验的相关系数 (R^2) 为 0.962 6

$\sim 0.998 7 (n > 8, \alpha = 0.01, R^2 < 0.636 3)$,均达到极显著相关 ,表明水钠锰矿对 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 的吸附符合 Langmuir 等温吸附. A_{max} 和 K 计算值列于表 3.

由表 3 可见 ,随着水钠锰矿氧化度由 3.67 增至

表 3 Langmuir 方程拟合供试样品吸附重金属离子的相关参数

Table 3 Langmuir equation parameters for adsorption of heavy metals on the tested samples

样品	Pb ²⁺			Cu ²⁺			Zn ²⁺			Cd ²⁺		
	A_{max} /mmol·kg ⁻¹	K	R^2	A_{max} /mmol·kg ⁻¹	K	R^2	A_{max} /mmol·kg ⁻¹	K	R^2	A_{max} /mmol·kg ⁻¹	K	R^2
HB11	2 286	37.17	0.988 3	1 461	38.76	0.996 4	1 227	34.72	0.995 6	1 323	200.00	0.996 9
HB12	2 167	24.81	0.993 9	1 254	38.76	0.998 6	1 059	64.94	0.989 6	930	64.10	0.995 1
HB13	1 845	26.60	0.998 4	929	82.64	0.998 7	849	8.59	0.962 7	726	20.96	0.979 5
HB14	1 251	8.65	0.994 1	490	10.10	0.987 7	408	0.64	0.981 3	321	3.84	0.990 8

3.99, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 在矿物表面上的吸附量均随锰氧化度的增加而增大. 由于水钠锰矿的氧化度与重金属离子的吸附量具有很好的相关性, 氧化度越高, 意味着矿物中的八面体空位数量越多, 与八面体空位上结合的羟基含量相应增加, 这有利于金属氧化物表面羟基与重金属离子的配合作用, 生成表面络合物. 因此, 水钠锰矿表面八面体空位数量的增加促进了专性吸附. 多数金属离子的 K 值也遵循着随锰氧化度升高而增大的趋势, 也表明锰氧化度越大, 矿物对金属离子吸附机制中的结合能和亲和性越大.

相同氧化度水钠锰矿吸附不同重金属离子的顺序为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的一级水解常数 (pK_1) 依次减小, 分别为 7.7、8.0、9.0 和 10.1, 两者次序完全一致, 这表明重金属主要是以羟基化阳离子的形态进行吸附的.

供试样品的比表面积与锰氧化度和重金属离子吸附量均呈负相关, 这意味着样品吸附量的增加并非比表面积增大所致. 考察 XRD 图谱的衍射峰形并没有明显的差异, 亦即样品的结晶度变化不大. 因此, 比表面积随锰氧化度增加而减少, 或许一方面可能归因于矿物结构的影响, 另一方面可能是随锰氧化度增加, 水钠锰矿表面羟基增多, 极性增强, 对非极性 N_2 分子吸附减弱, 导致 BET 法测定的比表面偏低.

3 讨论

不同锰氧化度水钠锰矿吸附重金属离子时, 随着锰氧化度的上升, 八面体空位数量和 $-OH$ 含量增加, 吸附量增加, 这与文献 [22] 报道相符; 同一氧化度水钠锰矿吸附不同重金属离子时, 其吸附量随着重金属离子的亲合能力增强而增加, 亲合力强的金属离子 (如 Pb^{2+}), 吸附量大, 反之则小 (如 Zn^{2+} 、 Cd^{2+}). 由于八面体空位对重金属是强吸附位点^[4, 5], 同一水钠锰矿样品表面可吸附重金属离子的八面体空位的位点数量又是一定的, 而已有的研究又表明, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等不同亲和力重金属离子均易在八面体空位吸附^[5, 12-17], 若假设水钠锰矿表面仅存在一种吸附位点, 即八面体空位位点, 则八面体空位对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子的吸附应是没有选择性的, 即无论重金属离子的亲合力强弱, 水钠锰矿对不同重金属离子的吸附量应是相近的. 可实验结果并非如此 (表 3), 这

种假设不成立, 暗示着有多种吸附位点的存在. 由此, 水钠锰矿表面可能存在不同结合能的吸附位点, 即高能位点和低能位点, 高能位点可优先吸附各种重金属离子, 低能位点则仅可吸附高亲合力的金属离子, 从而使水钠锰矿表面对重金属吸附具有一定选择性. Villalobos 等^[18] 和 Kwon 等^[19] 的研究已表明, 水钠锰矿表面对 Pb^{2+} 具有高亲合力, Pb^{2+} 不仅被吸附在八面体空位的上下方, 而且被吸附在八面体层的边面上, 这说明高亲合力的重金属离子可同时吸附在高能和低能位点上. 然而, 低亲合力的重金属离子与水钠锰矿表面吸附位点的结合情况并不清楚. 基于以上分析, 笔者对不同锰氧化度的水钠锰矿对重金属离子吸附量变化进一步分析, 深入探讨不同样品中高能和低能位点的特点和变化关系, 以证实以上假设.

由于锰氧化度越高, 八面体空位位点数量越多^[22], 因此, 本研究中水钠锰矿样品中八面体空位位点数量应依次为 $HB11 > HB12 > HB13 > HB14$. 在重金属离子的吸附中, 样品对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量最小, 吸附亲和力最低. 为此, 可将 Cd^{2+} 视为主要只在矿物表面的高能位点吸附, 且理解为这些位点主要是八面体空位位点. 那么, $HB14$ 、 $HB13$ 、 $HB12$ 、 $HB11$ 样品吸附 Cd^{2+} 的高能位点数分别是 321、726、930、1 323 $mmol \cdot kg^{-1}$, 即高能位点数随着矿物锰氧化度的升高而增加. 相对于 $HB14$ 样品, $HB13$ 、 $HB12$ 和 $HB11$ 的位点数增加量分别为 405、609、1 002 $mmol \cdot kg^{-1}$, 增加的百分比分别为 55.8%、65.5%、75.7%. Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附位点变化也具有同样增加的规律 (表 4). 有趣的是, 用 $HB11$ 的 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量减去 $HB14$ 对应元素的吸附量后分别为 819、971 和 1 035 $mmol \cdot kg^{-1}$, 其结果与 $HB11$ 吸附 Cd^{2+} 的高能位点数增量 1 002 $mmol \cdot kg^{-1}$ 较为相近. 这意味着各元素随样品锰氧化度增加, 其增大的吸附量相近, 即水钠锰矿对不同重金属元素的吸附量变化只与样品锰氧化度变化有关, 与吸附元素种类关系不明显. 这种不同元素增加的吸附量相近可能起于相同的机制, 即随着锰氧化度升高, 样品中高能位点数或八面体空位位点数增加, 低能位点数变化不大.

此外, 供试元素中 Pb^{2+} 是与水钠锰矿表面亲和力最强的, 除可在八面体空位吸附外, 还存在其它位点的吸附配位 (如三齿孔洞上下方或八面体层边面)^[5, 18, 19]. 因此, 如果将 $HB11$ 、 $HB12$ 、 $HB13$ 、 $HB14$ 样品 Pb^{2+} 的吸附量减去对应样品 Cd^{2+} 的吸

附量视为在八面体空位高能位点以外的低能位点吸附, 其结果分别为 963、1 237、1 119 和 930 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 即每个样品的低能位点数量彼此相近,

均在 1 000 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右(表 5)。这从另一侧面同样表明随样品锰氧化度增加, 其增加的位点主要是高能位点, 低能位点数变化不大。

表 4 供试样品吸附不同重金属离子的位点变化¹⁾

Table 4 Adsorption sites change among tested samples adsorbing heavy metals

项目	Pb^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}		Cd^{2+}	
	位点数增量 / $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	增加位点的 百分比 /%	位点数增量 / $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	增加位点的 百分比 /%	位点数增量 / $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	增加位点的 百分比 /%	位点数增量 / $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	增加位点的 百分比 /%
HB11-HB14	1 035	45.3	971	66.5	819	66.7	1 002	75.7
HB12-HB14	916	42.3	764	60.9	651	61.5	609	65.5
HB13-HB14	594	32.2	439	47.3	441	51.9	405	55.8

1) HB11-HB14 是指 HB11 与 HB14 对同一种重金属离子的吸附量之差, 即为 HB11 相对 HB14 吸附该离子时增加的位点数, 同理得 HB12-HB14、HB13-HB14; 增加位点的百分比是指增加的位点数占总吸附位点数的百分比

表 5 不同氧化度水钠锰矿表面位点的变化

Table 5 Adsorption site changes of tested samples with various AOS

项目 ¹⁾	HB11		HB12		HB13		HB14	
	低能位点数 / $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	高低能位 点之比	低能位点数 / $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	高低能位 点之比	低能位点数 / $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	高低能位 点之比	低能位点数 / $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	高低能位 点之比
Pb-Cd	963	1.37	1 237	0.75	1 119	0.65	930	0.35

1) Pb-Cd 是指同一矿物对 Pb^{2+} 的吸附量减去其对 Cd^{2+} 的吸附量的值, 即低能位点数

由表 5 可进一步看出, HB13 和 HB14 的锰氧化度较低, 其 Pb^{2+} 吸附量远高于对应的 Cd^{2+} 或 Zn^{2+} 的吸附量, 说明低氧化度水钠锰矿表面的低能位点数量明显比高能位点多; 而高氧化度的 HB11 和 HB12 表面的高能位点数量与低能位点数量相近。即随着样品氧化度的增加, 主要增加的是高能位点, 使矿物表面高能位点和低能位点数量之比随之增大。 Cu^{2+} 的水解常数介于 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 之间, 吸附量虽然明显比 Pb^{2+} 的低, 但高于 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} , 因此这可能暗示着有少量的 Cu^{2+} 也吸附在矿物的低能位点上。

4 结论

(1) 水钠锰矿的锰氧化度对重金属离子的吸附量具有十分重要的影响。随着锰氧化度的升高, 其结构中的八面体空位数和表面 $-\text{OH}$ 含量增多, 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子的吸附容量均增大。同一氧化度水钠锰矿吸附不同重金属离子的顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

(2) 供试水钠锰矿表面存在高低不同的异能位点。随锰氧化度的增加, 主要增加的是高能位点, 低能位点数量变化较小。高能位点数增加是 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属吸附量增大的主要原因。

(3) Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 在供试水钠锰矿表面主

要吸附在高能位点上, Pb^{2+} 则吸附在高能和低能 2 种位点上。

参考文献:

- [1] McKenzie R M. Manganese oxides and hydroxides [A]. In: Dixon J B, Weed S B, (eds.). Minerals in Soil Environments [M]. (2nd edition). Madison: SSSA Book Series 1, 1989. 439-465.
- [2] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. Proceeding of the National Academy of Sciences, 1999, **96** (7): 3447-3454.
- [3] Kim J G, Dixon J B, Chusuei C C, et al. Oxidation of chromium (III) to (VI) by manganese oxides [J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, **66** (1): 306-315.
- [4] Appelo C A J, Postma D A. consistent model for surface complexation on birnessite ($-\text{MnO}_2$) and its application to a column experiment [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, **63** (19-20): 3039-3048.
- [5] 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]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, **66** (15): 2639-2663.
- [6] Kwon K D, Refson K, Sposito G. On the role of Mn (IV) vacancies in the photoreductive dissolution of hexagonal birnessite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, **73** (14): 4142-4150.
- [7] McKenzie R M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron [J]. Australian Journal of Soil Research, 1980, **18** (1): 61-73.

- [8] Tebo B M , Bargar J R , Clement B G , *et al.* Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences , 2004 , **32**: 287-328.
- [9] Feng X H , Zhai L M , Tan W F , *et al.* Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals [J]. Environmental Pollution , 2007 , **147**(2) : 366-373.
- [10] Gaillot A C , Drits V A , Manceau A , *et al.* Structure of the synthetic K-rich phyllosmanganate birnessite obtained by high-temperature decomposition of KMnO_4 : Substructures of K-rich birnessite from 1 000°C experiment [J]. Microporous and Mesoporous Materials , 2007 , **98**(1-3) : 267-282.
- [11] Zhao W , Wang Q Q , Liu F. Pb^{2+} adsorption on birnessite affected by Zn^{2+} and Mn^{2+} pretreatments [J]. Journal of Soils Sediments , 2010 , **10**(5) : 870-878.
- [12] Manceau A , Lanson M , Geoffroy N. Natural speciation of Ni , Zn , Ba , and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence , absorption , and diffraction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 2007 , **71**(1) : 95-128.
- [13] Lanson B , Drits V A , Gaillot A C , *et al.* Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 1. Results from X-ray diffraction [J]. American Mineralogist , 2002 , **87**(11-12) : 1631-1645.
- [14] Drits V A , Lanson B , Bougerol-Chaillout C , *et al.* Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 2. Results from electron diffraction [J]. American Mineralogist , 2002 , **87**(11-12) : 1646-1661.
- [15] Toner B , Manceau A , Webb S M , *et al.* Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particle within a hydrated bacterial biofilm [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 2006 , **70**(1) : 27-43.
- [16] Peacock C L , Sherman D M. Sorption of Ni by birnessite: Equilibrium controls on Ni in seawater [J]. Chemical Geology , 2007 , **238**(1-2) : 94-106.
- [17] Sherman D M , Peacock C L. Surface Complexation of Cu on birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$): Controls on Cu in the deep ocean [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 2010 , **74**(23) : 6721-6730.
- [18] Villalobos M , Bargar J , Sposito G. Mechanisms of Pb (II) sorption on a biogenic manganese oxide [J]. Environmental Science & Technology , 2005 , **39**(2) : 569-576.
- [19] Kwon K D , Refson K , Sposito G. Surface complexation of Pb (II) by hexagonal birnessite nanoparticles [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 2010 , **74**(23) : 6731-6740.
- [20] Kwon K D , Refson K , Sposito G. Zinc surface complexes on birnessite: A density functional theory study [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 2009 , **73**(5) : 1273-1284.
- [21] Peña J , Kwon K D , Refson K , *et al.* Mechanisms of nickel sorption by a bacteriogenic birnessite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 2010 , **74**(11) : 3076-3089.
- [22] Zhao W , Feng X H , Tan W F , *et al.* Relation of lead adsorption on birnessites with different average oxidation states of manganese and release of $\text{Mn}^{2+}/\text{H}^+/\text{K}^+$ [J]. Journal of Environmental Sciences , 2009 , **21**(4) : 520-526.
- [23] Nesbitt H W , Canning G W , Bancroft G M. XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H_3AsO_3 , with constraints on reaction mechanism [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1998 , **62**(12) : 2097-2110.
- [24] Banerjee D , Nesbitt H W. Oxidation of aqueous Cr (III) at birnessite surfaces: Constraints on reaction mechanism [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1999 , **63**(11-12) : 1671-1687.
- [25] McKenzie R M. The synthesis of birnessite , cryptomelane , and some other oxides and hydroxides of manganese [J]. Mineralogical Magazine , 1971 , **38**(4) : 493-503.
- [26] Kijima N , Yasuda H , Sato T , *et al.* Preparation and characterization of open tunnel oxide $\alpha\text{-MnO}_2$ precipitated by ozone oxidation [J]. Journal of Solid State Chemistry , 2001 , **159**(1) : 94-102.
- [27] 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]. American Mineralogist , 1997 , **82**(9-10) : 946-961.
- [28] Villalobos M , Lanson B , Manceau A , *et al.* Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida* [J]. American Mineralogist , 2006 , **91**(4) : 489-502.
- [29] Gaillot A C , Flot D , Drits V A , *et al.* Structure of synthetic K-rich birnessite obtained by high-temperature decomposition of KMnO_4 . I. Two-layer polytype from 800°C experiment [J]. Chemistry of Materials , 2003 , **15**(24) : 4666-4678.
- [30] Pratt A R , Muir I J , Nesbitt H W. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1994 , **58**(2) : 827-841.
- [31] Knipe S W , Mycroft J R , Pratt A R , *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1994 , **59**(6) : 1079-1090.