

赵巍, 王庆庆, 刘凡, 等. 2009 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 处理水钠锰矿后对 Pb²⁺ 吸附量的影响 [J]. 环境科学学报, 29(8): 1657-1665

Zhao W, Wang Q Q, Liu F, et al. 2009 Effects on Pb²⁺ adsorption capacity of birnessite treated with Zn²⁺ and Mn²⁺ [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(8): 1657-1665

Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 处理水钠锰矿后对 Pb²⁺ 吸附量的影响

赵巍, 王庆庆, 刘凡*, 邱国红, 谭文峰, 冯雄汉

华中农业大学农业部亚热带农业资源与环境重点开放实验室, 武汉 430070

收稿日期: 2008-11-21 修回日期: 2009-03-26 录用日期: 2009-06-12

摘要: 分别采用 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 处理锰平均氧化度较高的水钠锰矿, 对比研究了经不同浓度的 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 处理后矿物的锰平均氧化度、*d*₁₁₀ 面网间距、对 Pb²⁺ 的最大吸附量以及吸附过程中 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 的最大释放量等的变化。同时, 通过 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 与水钠锰矿表面反应行为的不同, 进一步明确矿物结构中的八面体空穴数量与重金属吸附量的关系。研究结果表明, 水钠锰矿经 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 分别处理后, 矿物类型未改变, 并具有相似的晶体形貌。Zn²⁺ 溶液处理水钠锰矿时, 随着 Zn²⁺ 浓度的增大, 水钠锰矿的锰平均氧化度和 *d*₁₁₀ 面网间距不变, 说明结构中八面体空穴数量未改变, Zn²⁺ 通过占据部分吸附点, 导致其对 Pb²⁺ 的最大吸附量从 3190 mmol kg⁻¹ 减少为 2030 mmol kg⁻¹。而 Mn²⁺ 溶液处理水钠锰矿时, 大多数 Mn²⁺ 被氧化为 Mn³⁺, 这些 Mn³⁺ 部分位于八面体空穴上下方的吸附位点, 部分进入八面体空穴中。随着加入的 Mn²⁺ 浓度增大, Mn²⁺ 被氧化为 Mn³⁺ 而进入八面体空穴的数量增多, 锰平均氧化度减小, *d*₁₁₀ 面网间距从 0.14160 nm 增大至 0.14196 nm, 说明结构中八面体空穴数量减少, 对 Pb²⁺ 的最大吸附量从 3190 mmol kg⁻¹ 减少至 1332 mmol kg⁻¹。对比研究结果表明, 水钠锰矿结构中的八面体空穴数量对 Pb²⁺ 的吸附量的大小起着非常重要的作用。

关键词: 锰氧化物; 锌吸附; 水钠锰矿; 铅吸附; 八面体空穴

文章编号: 0253-2468(2009)08-1657-09 中图分类号: X703 文献标识码: A

Effects on Pb²⁺ adsorption capacity of birnessite treated with Zn²⁺ and Mn²⁺

ZHAO Wei, WANG Qingqing, LIU Fan*, QIU Guohong, TAN Wenfeng, FENG Xinghan

Key Laboratory of Subtropical Agriculture Resource and Environment, Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070

Received 21 November 2008; received in revised form 26 March 2009; accepted 12 June 2009

Abstract The Pb²⁺ adsorption behavior of birnessite with high Mn average oxidation state (AOS) before and after treatment by preadsorption of Zn²⁺ and Mn²⁺ was compared. The association of vacant Mn octahedral sites with Pb²⁺ adsorption was determined from the AOS, *d*(110)-interplanar spacing, maximum Pb²⁺ adsorption, and maximum Zn²⁺ and Mn²⁺ release during Pb²⁺ adsorption by the birnessites before and after treatment. The AOS and *d*(110)-interplanar spacing of the birnessites remained almost unchanged as the concentration of Zn²⁺ increased, indicative of an unchanged number of vacant Mn octahedral sites. Maximum Pb²⁺ adsorption decreased from 3190 to 2030 mmol kg⁻¹ due to Zn²⁺ occupancy of the adsorption sites. When the concentration of Mn²⁺ in the pretreatment increased from 1 to 2.4 mmol L⁻¹, the AOS of the birnessites decreased, and most of the Mn²⁺ was oxidized to Mn³⁺ located above or below vacant Mn octahedral sites or migrated into vacant Mn octahedral sites. The *d*(110)-interplanar spacings of the treated birnessites increased from 0.14160 to 0.14196 nm, indicative of a decrease in the number of vacant Mn octahedral sites, mainly due to the produced Mn³⁺ migrating into vacant Mn octahedral sites. Moreover, the maximum Pb²⁺ adsorption of the Mn²⁺-treated birnessites was observed to decrease from 3190 to 1332 mmol kg⁻¹. The results suggest that birnessite Pb²⁺ adsorption capacity is largely determined by the number of Mn site vacancies.

Keywords Zn²⁺ adsorption; birnessite; Pb²⁺ adsorption; vacant Mn octahedral site

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 40771102); 全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目 (No. 200767); 湖北省自然科学基金计划青年杰出人才项目 (No. 2007ABB014)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40771102), the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of P.R. China (No. 200767) and the Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of Hubei Province (No. 2007ABB014)

作者简介: 赵巍 (1979-), 男, 博士研究生, E-mail: aoe@webmail.hzau.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: liufan@mail.hzau.edu.cn

Biography: ZHAO Wei (1979-), male, Ph.D. candidate, E-mail: aoe@webmail.hzau.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: liufan@mail.hzau.edu.cn

1 引言 (Introduction)

环境中的重金属铅对动植物具有毒性,特别是对人的神经系统具有损害作用.研究表明,吸附是一种能使铅从液相转变为固相的重要过程,可影响铅的分布、迁移和生物有效性(Xu *et al.*, 2006).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,是土壤与沉积物中吸附铅的重要载体(McKenzie, 1980; O'Reilly *et al.*, 2003; Post, 1999).研究铅与氧化锰的作用机理,对于深入理解铅在环境中形态与转化、固定与释放的地球化学行为具有重要意义(Matocha *et al.*, 2001).

层状水钠锰矿是表生环境中最常见的锰氧化物,并且许多氧化锰矿物可以它为母体直接或间接转变而成(Golden *et al.*, 1987; Tu *et al.*, 1994a). KMnO_4 在回流条件下被浓盐酸还原而得到的水钠锰矿通常称之为酸性水钠锰矿(McKenzie, 1971; Villalobos *et al.*, 2003),其 MnO_6 八面体层主要是由 Mn(IV)O_6 和八面体空穴共同构成,有时含有部分 Mn(III)O_6 ,且在空穴的上方或下方有部分 Mn^{3+} 或 Mn^{2+} 存在(Villalobos *et al.*, 2006; Webb *et al.*, 2005).研究结果表明,水钠锰矿结构中的锰氧八面体空穴在负电荷的产生, Pb , Zn , Cu , Cd , Ni 等重金属离子吸附, Co^{2+} 、 Cr^{3+} 等氧化及矿物转化等方面起着十分重要的作用(Appelb *et al.*, 1999; Burns, 1976; Lanson *et al.*, 2002a; Manceau *et al.*, 1992; 2002; Peacock *et al.*, 2007; Toner *et al.*, 2006).水钠锰矿对不同金属离子的吸附亲和力和吸附量不同,其中,对 Pb^{2+} 的亲合力最强、吸附量最大(Feng *et al.*, 2007).EXAFS/TEM/ED(电子衍射)和XRD分析表明, Pb^{2+} 以八面体配位离子构型吸附于水钠锰矿表面,其中,大部分的 Pb^{2+} 与八面体空穴通过共用氧原子与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 通过共用氧原子与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(Lanson *et al.*, 2002b; Villalobos *et al.*, 2005).水钠锰矿在吸附 Pb^{2+} 的过程中伴随着 Mn^{2+} 释放,释放的 Mn^{2+} 来源于吸附的 Pb^{2+} 所取代的占据结构八面体空穴上下方的层间 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} (Matocha *et al.*, 2001).Manceau等(2002)研究表明, Zn^{2+} 以四面体或八面体配位离子构型吸附于水钠锰矿表面,与八面体空穴通过共用

氧原子形成表面三齿共角配位. Co^{2+} 在布塞尔矿表面可以被氧化为 Co^{3+} ,而生成的 Co^{3+} 可以进入八面体空穴内,从而导致矿物结构中空穴数量的减少(Manceau *et al.*, 1997).

水钠锰矿可将 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} (Tu *et al.*, 1994b),由于 Mn^{3+} 与 Co^{3+} 的离子半径相近($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.066 \text{ nm}$, $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.063 \text{ nm}$).所以, Mn^{2+} 在水钠锰矿表面氧化为 Mn^{3+} 很可能与 Co^{2+} 在布塞尔矿表面氧化为 Co^{3+} 具有相似的反应过程,可导致水钠锰矿结构中的八面体空穴数量减少,而 Zn^{2+} 的吸附不会改变水钠锰矿结构中八面体空穴数量.因此,本文以 Zn^{2+} 处理为对照,研究了 Mn^{2+} 处理前后水钠锰矿结构、 Pb^{2+} 的吸附量以及 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等阳离子释放的变化,以期进一步论证矿物结构中的八面体空穴数量对重金属吸附量的影响.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 水钠锰矿的合成

用 700~800 mL去离子水溶解 0.6 mol KMnO_4 于三角瓶中,将其在恒温油浴加热下煮沸(110 °C即可).开启磁力搅拌后,按 0.7 mL \cdot min⁻¹的速率逐滴加入 135 mL (6 mol \cdot L⁻¹) HCl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小于 20 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 40 °C烘箱内烘干,磨细过 85 目筛,装瓶保存在干燥器中备用.下文将以 HB0表示该矿物.

2.2 水钠锰矿的处理

配制浓度分别为 1.0, 1.5, 1.8, 2.0, 2.2和 2.4 mmol \cdot L⁻¹ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液各 3 L,用 HNO_3 调节其 pH = 5,然后将 5.0 g前驱物(HB0)分别加入上述 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,搅拌反应 24 h.反应过程中调节体系的 pH = 5.反应结束后,洗涤矿物至电导小于 20 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 40 °C烘干磨细过 85 目筛装瓶待用.下文以 M命名此系列矿物,并分别以 M(1~6)表示.

同理,以 HB0为前驱物,配制浓度分别为 1.0, 1.5, 1.8, 2.0和 2.4 mmol \cdot L⁻¹ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液各 3 L,处理前驱物过程同 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.下文将以 Z命名此系列矿物,并分别以 Z(1~5)表示.

2.3 样品表征

XRD 将合成的水钠锰矿和用不同浓度 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 处理后的水钠锰矿按粉末压片法进行 X-射线衍射分析(XRD).测试条件为: $\text{FeK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.19373 \text{ nm}$),管压 40 kV,管流 20 mA,扫描速度为

$0.05^\circ s^{-1}$, d_{110} 衍射峰的窄区谱图(金红石作为内标)扫描速度为每 $7 s 0.02^\circ$ 。

TEM: 采用 Philips-EM 12 型分析透射电镜 (Philips Netherlands) (TEM) 分析矿物的形貌与晶体特征, 加速电压为 120 kV, 发射电流 $10 \mu A$ 。向少量的矿物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。

锰的氧化度指氧化锰矿物中 Mn 的平均价态。其测定采用草酸法 (Kijima *et al.*, 2001)。实验做 3 个平行, 取平均值。

样品的比表面积采用氮气 BET 方法, 在 Quantachrome Autosorb-1 型全自动比表面和孔径分布分析仪 (Quantachrome, America) 上进行测定。样品前处理在 $80^\circ C$ 下进行脱气处理约 8 h 除去水和其它的吸附质。

2.4 吸附实验

将供试样品 HBQM (1~6) 和 Z (1~5) 分别配成 $5 g L^{-1}$ 的悬浊液, 用 $0.1 mol L^{-1} HNO_3$ 和 $0.1 mol L^{-1} NaOH$ 调节其 pH, 平衡数天, 直至 24h 内其 pH 变化在 ± 0.05 , 然后配制 $15 mmol L^{-1} Pb(NO_3)_2$ (内含 $0.15 mol L^{-1} NaNO_3$) 和 $0.15 mol L^{-1} NaNO_3$, 同样以 HNO_3 和 $NaOH$ 调节它们的 $pH = 5.00 \pm 0.05$, 然后在离心管中加入 $0 \sim 10 mL 15 mmol L^{-1} Pb(NO_3)_2$, 再加入 $0.15 mol L^{-1} NaNO_3$ 将体积补足到 10 mL, 最后加入 5 mL 供试样品悬浊

液, 得到体系的矿物悬浊液浓度为 $1.67 g L^{-1}$, Pb^{2+} 浓度为 $0 \sim 10 mmol L^{-1}$, $NaNO_3$ 控制体系的离子强度为 0.1; 将盛有反应液的离心管置于 $25^\circ C$ 摇床中, $250 r min^{-1}$ 速度下振荡, 开始吸附反应; 反应过程中用 $0.05 mol L^{-1} NaOH$ 调节体系的 $pH = 5.00 \pm 0.05$ 反应进行 24h 后用 BECKMAN J2-MC 型高速冷冻离心机 (Beckman America) 以 $15000 r min^{-1}$ 的转速离心 10 min, 取上清液用原子吸收光谱仪 (Varian AAS240FS) 测定反应后 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的量, 与反应体系中不加 Pb^{2+} 时反应后上清液中 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的量的差值计算出反应过程中吸附的 Pb^{2+} 和释放的 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的量。实验重复 3 次, 取平均值。

在本文实验条件下, 吸附过程中不会有碳酸铅的沉淀产生。

3 结果 (Results)

3.1 供试样品性质的表征

图 1 是供试样品的 XRD 衍射图谱。由图 1 可以看出, 经 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 处理后, M 系列样品的衍射峰分别为 0.729 、 0.364 、 0.245 和 $0.141 nm$ 。Z 系列样品的衍射峰分别为 0.727 、 0.357 和 $0.244 nm$ 。它们与单相酸性水钠锰矿的特征峰相似, 表明其矿物类型未发生改变。对于经 Zn^{2+} 处理后的样品 XRD 衍射峰出现宽化现象的原因还不清楚。

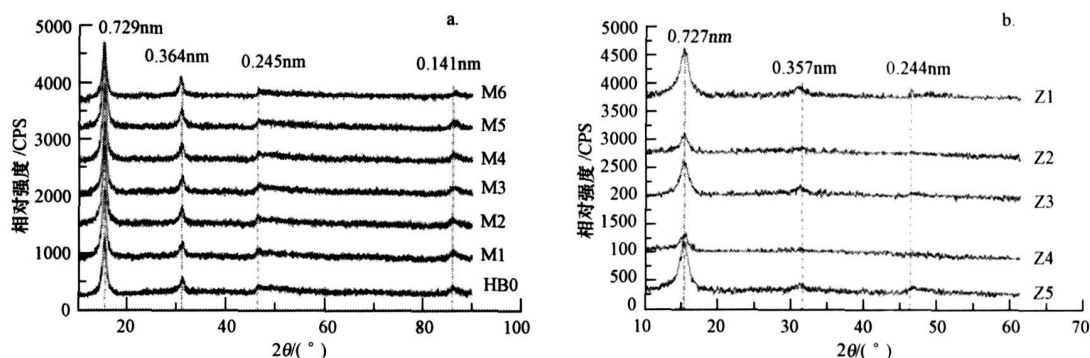


图 1 供试样品的 XRD 衍射图谱 (a M 系列, b Z 系列)

Fig 1 Powder XRD patterns of all samples (a Mn series b Zn series)

表 1 为样品 HB0“吸附”的 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的量。由表 1 可见, 样品 HB0 中加入 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的量相等, 相应吸附 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的量也十分相近。

样品的锰氧化度及比表面积见表 2 由表 2 可知, 随着 Mn^{2+} 处理浓度增加, 样品 M (1~6) 的锰氧

化度降低, 在 $3.75 \sim 3.85$ 之间; 而不同浓度 Zn^{2+} 处理矿物 HB0 得到的产物 Z (1~5) 锰氧化度为 $3.94 \sim 3.96$ 即处理前后基本未变。 Mn^{2+} 处理后的矿物比表面积随锰氧化度的减小而增大, 在 $27.6 \sim 67.0 m^2 g^{-1}$ 之间, 均大于未处理的矿物 HB0 (9.84

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Zn^{2+} 处理后的矿物比表面积较未处理矿物 HB0 大, 在 $37.2 \sim 63.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 其变化与 Zn^{2+} 的加入浓度没有明显的关系.

在透射电镜下, M、Z 两系列样品与样品 HB0 的

表 1 样品 HB0“吸附”的 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的量

Table 1 Mn^{2+} or Zn^{2+} adsorbed on the HB0 during pretreatment

Mn^{2+} 加入浓度 / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	HB0“吸附”的 Mn^{2+} 量 / ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Zn^{2+} 加入浓度 / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	HB0 吸附的 Zn^{2+} 量 / ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1.0	560	1.0	600
1.5	880	1.5	870
1.8	1060	1.8	1060
2.0	1170	2.0	1170
2.2	1310	-	-
2.4	1440	2.4	1410

形貌及大小相似 (图 2), 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 $100 \sim 200 \text{ nm}$ (图 2 中为代表性的样品透射电镜图, 其它样品的电镜图片略).

表 2 供试样品的锰氧化度和比表面积

Table 2 SSA and AOS of the samples

样品	AOS	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	样品	AOS	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
HB0	3.96	9.84			
M1	3.85	27.6	Z1	3.95	63.6
M2	3.85	39.0	Z2	3.94	49.3
M3	3.82	44.5	Z3	3.96	40.5
M4	3.78	50.3	Z4	3.96	37.2
M5	3.77	56.7	-	-	-
M6	3.75	67.0	Z5	3.96	51.4

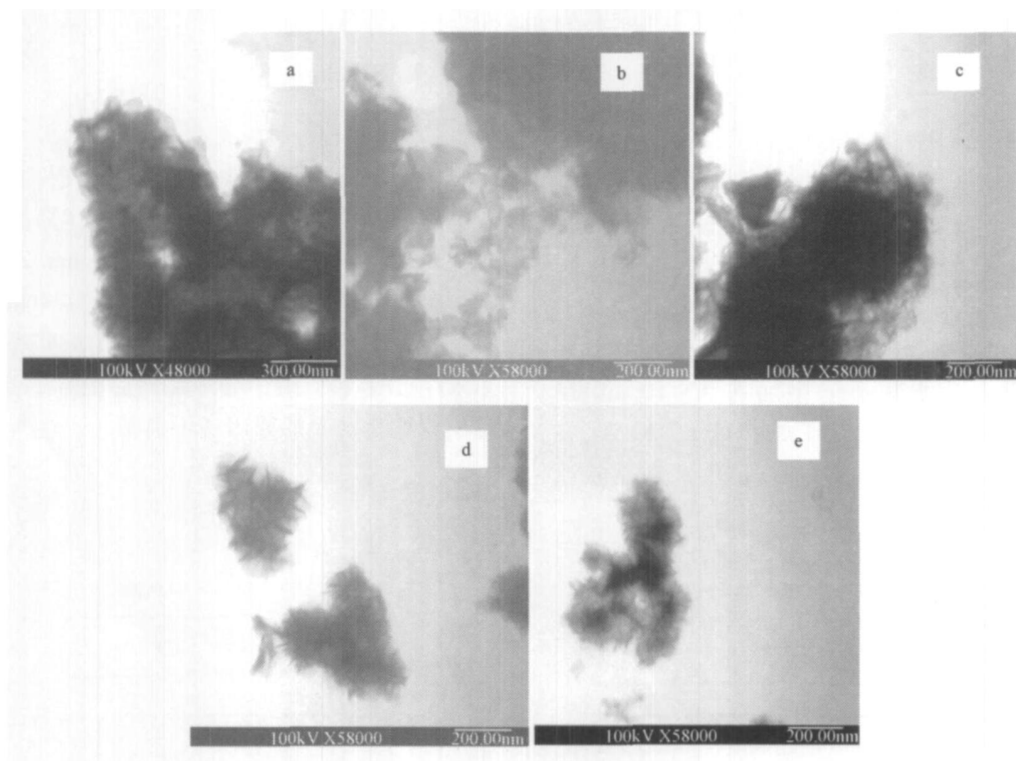


图 2 供试样品的 TEM 形貌图 (a HB0, b M1, c M6, d Z1, e Z5)

Fig. 2 TEM images of the samples (a HB0, b M1, c M6, d Z1, e Z5)

图 3 是 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 处理样品 HB0 后所得矿物的 (110) 晶面衍射峰. 其中, 供试样品的 (110) 晶面衍射峰采用双峰高斯拟合获得, 并用内标金红石的 (310) 晶面衍射峰校正, 解析曲线中高衍射角处的伴峰为样品的 (113) 晶面衍射峰. 从图 3 可以看出, 样品 HB0 的 d_{110} 面网间距值为 0.14160 nm . 用 Mn^{2+} 处理样品 HB0 后, 所得样品的 d_{110} 面网间距值随

Mn^{2+} 处理浓度增高有明显增大的趋势. 当加入的 Mn^{2+} 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所得样品的锰氧化度为 3.85, d_{110} 面网间距值为 0.14161 nm ; 加入的 Mn^{2+} 浓度为 $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所得样品的锰氧化度为 3.75, d_{110} 面网间距值增大为 0.14196 nm . 而用不同浓度 Zn^{2+} 处理样品 HB0 后, 所得样品的 d_{110} 面网间距值基本不变.

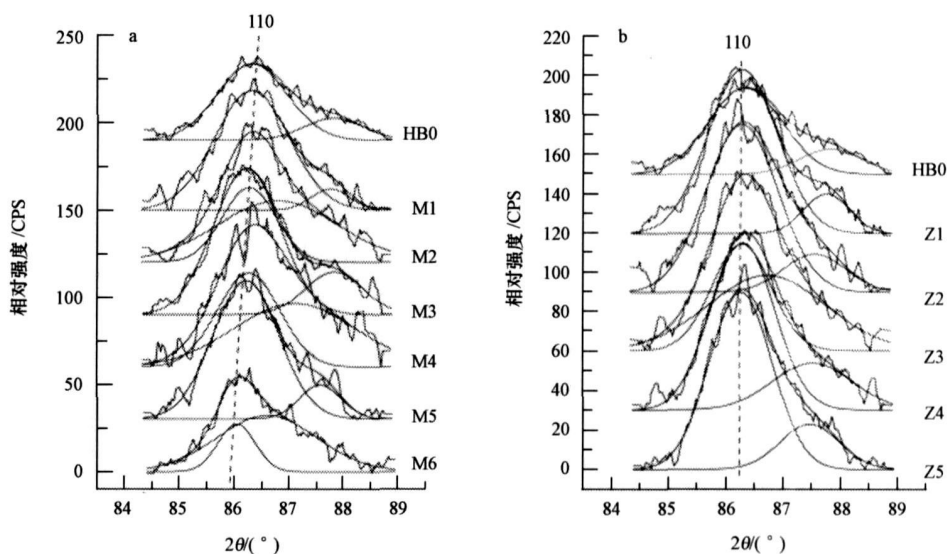


图 3 供试样品的 (110)晶面衍射峰 (a M 系列, b Z 系列)

Fig. 3 (110) crystal plane diffraction peaks of the samples (a M series b Z series)

3.2 供试样品对 Pb^{2+} 的等温吸附

供试样品对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线都是 L 型 (图 4). 用 Langmuir 吸附方程非线性拟合得到所有样品的最大吸附量和相关参数列于表 3. Langmuir 方程为:

$$Y = A_{max}kC / (1 + kC) \quad (1)$$

式中, Y 为单位质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 ($mmol \cdot kg^{-1}$), C 是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. 对于

M 系列样品, 随着处理矿物 HB0 时 Mn^{2+} 的加入量的增加, 锰氧化度从 3.96 减小至 3.75, 其对 Pb 的最大吸附量由 $3190 mmol \cdot kg^{-1}$ 减小为 $1332 mmol \cdot kg^{-1}$; Z 系列的锰氧化度虽然基本不变, 但随着处理矿物 HB0 时 Zn^{2+} 的加入量的增加, 其对 Pb 的最大吸附量由 $3190 mmol \cdot kg^{-1}$ 减少为 $2030 mmol \cdot kg^{-1}$. M、Z 系列矿物对 Pb^{2+} 的最大吸附量都显著小于矿物 HB0 同等条件下 M 系列矿物对 Pb^{2+} 的最大吸附量远小于 Z 系列的 Pb^{2+} 最大吸附量 (表 3).

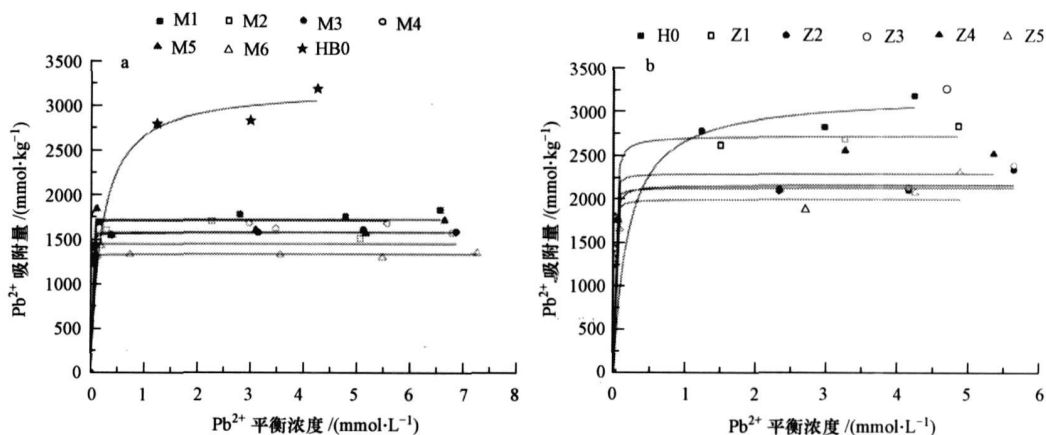


图 4 供试样品对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线 (a M 系列, b Z 系列)

Fig. 4 Isotherms of Pb^{2+} adsorption (a M series b Z series)

表 3 Langmuir方程拟合供试样品等温吸附 Pb^{2+} 的相关参数Table 3 Langmuir parameters for adsorption of Pb^{2+} on all samples

样品	$A_{max}/(mmol\ kg^{-1})$	k	R^2	样品	$A_{max}/(mmol\ kg^{-1})$	k	R^2
HB0	3190	220	0.88	Z1	2670	68.86	0.96
M1	1785	5826	0.98	Z2	2160	114.91	0.98
M2	1710	1689	0.92	Z3	2110	330.01	0.90
M3	1607	6656	0.72	Z4	2290	265.91	0.92
M4	1692	6750	0.98	-	-	-	-
M5	1581	331	0.98	Z5	2030	348.42	0.92
M6	1332	1355	0.86				

3.3 供试样品对 Pb^{2+} 的等温吸附过程中 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的释放

供试样品在 Pb^{2+} 的吸附过程中伴随着 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的释放(表 4)。由表 4 可见, 样品 HB0 在 Pb^{2+} 吸附过程中 Mn^{2+} 的释放量几乎为 0。M 系列中, 随着 Mn^{2+} 加入量的增加, 样品在 Pb^{2+} 吸附过程中 Mn^{2+} 最大释放量由 $86\ mmol\ kg^{-1}$ 增加为 $281\ mmol\ kg^{-1}$; Z 系列样品在吸附过程中几乎没有 Mn^{2+} 的释放, 但随着样品中加入 Zn^{2+} 量的增加, 所得到的 Z 系列在 Pb 吸附过程中 Zn^{2+} 最大释放量由 $155\ mmol\ kg^{-1}$ 增加为 $560\ mmol\ kg^{-1}$ 。 Zn^{2+} 最大释放量皆远大于 Mn^{2+} 最大释放量。

表 4 供试样品饱和吸附 Pb^{2+} 过程中 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的释放特点Table 4 Amount of Mn^{2+} or Zn^{2+} released during Pb adsorption

样品	Mn^{2+} 最大释放量	样品	Zn^{2+} 最大释放量
HB0	7		
M1	86	Z1	155
M2	100	Z2	249
M3	172	Z3	285
M4	157	Z4	312
M5	270	-	-
M6	281	Z5	560

4 讨论 (Discussion)

本实验分别用 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 处理高氧化度的酸性水钠锰矿, 通过比较两种处理后的样品对 Pb^{2+} 的吸附量, 揭示 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 两种离子对八面体空穴数量的影响和与 Pb^{2+} 的吸附量的关系。讨论的重点为: Mn^{2+} 是否可能占据空穴位点的上下方或者进入晶格填充到空穴中, 从而影响水钠锰矿中八面体空穴数量。

如前所述, Mn^{2+} 离子作为变价离子进入到矿物

表面后有 3 种可能: (1) Mn^{2+} 吸附在八面体空穴上下方; (2) Mn^{2+} 直接进入八面体空穴中, 填充空穴; (3) Mn^{2+} 被氧化为 Mn^{3+} 后部分吸附在空穴上下方, 部分进入到空穴中, 填充空穴。Lanson 等 (2002b) 用 Rietveld 方法研究发现, 吸附重金属后的水钠锰矿层内仅仅存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 而没有 Mn^{2+} ; 另外, Silvester 等 (1997) 和 Drits 等 (1997) 认为, 如果水钠锰矿层内 Mn^{3+} 歧化生成 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} , 则 Mn^{2+} 将会从层内转移到层间。由此表明, Mn^{2+} 在层内可能不能稳定存在, 故假设 (2) 不成立。Manceau 等 (1997) 发现, 在布塞尔矿对 Co^{2+} 的吸附过程中, 大部分 Co^{2+} 被氧化为 Co^{3+} , 或吸附在空穴上下方, 或进入到空穴中, 填充空穴; 少部分 Co^{2+} 未被氧化, 仅吸附在八面体空穴上下方。鉴于 Mn^{2+} 在水钠锰矿表面可被氧化, 且 Mn^{3+} 与 Co^{3+} 的离子半径很接近 ($r_{Mn^{3+}} = 0.066\ nm$, $r_{Co^{3+}} = 0.063\ nm$), 由此推测水钠锰矿与 Mn^{2+} 的反应过程很可能与 Co^{2+} 相似, 因此假设 (1) 和 (3) 皆可能成立。

4.1 晶体 d_{110} 面网间距的变化

对层状结构的水钠锰矿而言, 锰氧化度增大, 其结构中八面体空穴数量增多, 会导致层内相邻 Mn 离子之间的相互排斥增强, O^{2-} 或相互靠拢, 或相互背离, 相应的八面体空穴的变形程度增加。这说明在矿物晶体的 (110) 面网方向上, 其面网间距会向着缩小的方向变化 (Bailey, 1966)。从矿物 Z1 至矿物 Z5, 锰氧化度和 d_{110} 面网间距都基本不变, 因此, 其结构中八面体空穴数量应基本不变。供试矿物从未处理样品 HB0 到 M1 至 M6, 随着锰氧化度降低, d_{110} 面网间距呈明显增大趋势, 因而其结构中八面体空穴数量应呈减少趋势。由此可见, 不同浓度 Mn^{2+} 处理矿物 HB0 时, Mn^{2+} 在矿物表面发生了氧化还原反应, Mn^{2+} 被氧化为 Mn^{3+} ; 然后部分 Mn^{3+} 很可能进入到空穴中填充空穴, 导致矿物结构中空穴数量的减少, 这与 Co^{2+} 在布塞尔矿表面发生氧化反应

的机理类似 (Manceau *et al.*, 1997). 而 Zn^{2+} 与水钠锰矿表面作用时, 仅仅吸附在矿物结构中八面体空穴的上下方 (Manceau *et al.*, 2002), 不会填充到空穴中, 故没有改变结构中空穴数量.

4.2 M、Z系列样品在 Pb 吸附过程中 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的释放

表 1 结果表明, 样品 HB0 中加入 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的量相等, 相应吸附 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的量十分相近. 但在随后的 Pb 吸附过程中, M 系列矿物的 Mn^{2+} 最大释放量和对应的 Z 系列矿物的 Zn^{2+} 最大释放量并不相同, 后者约为前者的 2 倍. 这也意味着, 矿物 HB0“吸附”相同物质的量的 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 时, 有部分的 Mn 可能进入到矿物的八面体空穴中而不能被 Pb 所置换. 在以后的 Pb 吸附过程中, 被 Pb 交换的 Mn^{3+} 也可立即与位于水钠锰矿结构中空穴上下方的同样可被 Pb 交换的其他 Mn^{3+} 发生歧化反应, 生成 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} , 其 Mn^{4+} 进入结构八面体空穴内填充空穴. 而 Mn^{2+} 进入溶液中, 成为 Mn^{2+} 释放的来源.

4.3 Zn^{2+} Mn 水解常数的比较

Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的一级水解常数大小顺序为 $Zn^{2+} > Mn^{2+}$ ($K_{Zn} = 10^{-9.0}$, $K_{Mn} = 10^{-10.6}$) (Bradbury *et al.*, 2005). 重金属离子的一级水解常数越大, 在氧化锰矿物表面诱导下越易水解生成羟基化阳离子, 降低了专性吸附的能垒, 促进吸附 (Feng *et al.*, 2007). 也就是说 Zn^{2+} 对 Pb^{2+} 吸附的抑制作用应大于 Mn^{2+} , 但在 Pb^{2+} 的吸附中, Pb 吸附量顺序为 Z 系列 > M 系列, 这与离子的竞争特性相反. 由此也说明了 Mn^{2+} 处理后, 有部分 Mn 离子进入了八面体空

穴中, 即矿物结构中八面体空穴数量是影响 Pb 吸附量的主要因素.

4.4 M、Z 系列样品结构中的空穴数量与其对 Pb^{2+} 的最大吸附量

M、Z 系列样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量和吸附过程中 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 的最大释放量的关系见表 5 和表 6 由表 5 和表 6 可见, 原矿物 HB0 经 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 处理后, 所得到的 M、Z 系列矿物对 Pb^{2+} 的吸附量较未处理样品 HB0 减少. Zn^{2+} 处理后得到的 Z 系列矿物对 Pb^{2+} 的最大吸附量 ($2030 \sim 2670 \text{ mmol kg}^{-1}$) 整体大于 Mn^{2+} 处理后得到的 M 系列矿物对 Pb^{2+} 的最大吸附量 ($1330 \sim 1740 \text{ mmol kg}^{-1}$). 并且, Z 系列矿物对 Pb^{2+} 的最大吸附量与矿物中 Zn^{2+} 的残留量 (“ Zn^{2+} 的残留量”指 Zn 的加入量扣除 Zn 的释放量) 的总和 ($2781 \sim 3148 \text{ mmol kg}^{-1}$) 与未处理样品 HB0 对 Pb^{2+} 的最大吸附量 ($3190 \text{ mmol kg}^{-1}$) 数值上接近, 仅有 10% 左右的差异.

表 5 Z 系列样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量及在吸附过程中 Zn^{2+} 的最大释放量

样品	Zn_{ini}^{2+}	Pb_{a}^{2+}	Zn_{rel}^{2+}	Zn_{res}^{2+}	($Zn_{\text{res}}^{2+} + Pb_{\text{a}}^{2+}$)
HB0	0	3190	0	0	3190
Z1	600	2670	155	445	3115
Z2	870	2160	249	621	2781
Z3	1060	2110	285	775	2885
Z4	1170	2290	312	858	3148
Z5	1410	2030	560	850	2880

注: Zn_{ini}^{2+} 代表处理矿物 HB0 时 Zn^{2+} 吸附量, Pb_{a}^{2+} 代表 Pb^{2+} 最大吸附量, Zn_{rel}^{2+} 代表 Zn^{2+} 最大释放量, Zn_{res}^{2+} 代表残留 Zn^{2+} 吸收量

表 6 M 系列样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量及在吸附过程中 Mn^{2+} 的最大释放量

样品	Mn_{ini}^{2+}	Pb_{a}^{2+}	Mn_{rel}^{2+}	Mn_{res}^{2+}	($Mn_{\text{res}}^{2+} + Pb_{\text{a}}^{2+}$)	($2Mn_{\text{res}}^{2+} + Pb_{\text{a}}^{2+}$)
HB0	0	3190	7	0	3190	3190
M1	560	1740	86	474	2214	2688
M2	880	1630	100	780	2410	3190
M3	1060	1450	172	888	2338	3226
M4	1170	1610	157	1013	2623	3636
M5	1310	1550	270	1040	2590	3630
M6	1440	1330	281	1159	2489	3648

注: Mn_{ini}^{2+} 代表处理矿物 HB0 时 Mn^{2+} “吸附”量, Pb_{a}^{2+} 代表 Pb^{2+} 最大吸附量, Mn_{rel}^{2+} 代表 Mn^{2+} 最大释放量, Mn_{res}^{2+} 代表饱和吸附 Pb^{2+} 后残留 Mn^{2+} 的“吸附”量(等于 Mn_{ini}^{2+} 和 Mn_{rel}^{2+} 之差)

由于水钠锰矿对 Zn^{2+} 以专性吸附为主, 并且 Zn^{2+} 以四面体或八面体配位构型与八面体空穴通

过共用氧原子在表面形成三齿共角配位, 即吸附的 Zn^{2+} 位于空穴上下方, 而 Pb^{2+} 也是吸附于这些八面

体空穴的上下方,从而 Zn^{2+} 占据了铅的吸附位点,与铅形成竞争的关系.因为样品 HB0经 Zn^{2+} 处理后,结构中空穴数量没有改变,这意味着吸附位点总量并没有发生变化.所以,如果将样品 HB0对 Pb^{2+} 的最大吸附量视为 HB0的吸附位点总量,则 Z系列矿物对 Pb^{2+} 的最大吸附量同矿物中 Zn的残留量的总和与样品 HB0对 Pb^{2+} 的最大吸附量相近.

对于 M 系列样品(表 6),样品在 Pb吸附过程中存在 Mn的释放,并且释放量为“吸附”量的 11.4% ~ 20.6%.这说明当样品 HB0用 Mn^{2+} 处理时,加入的 Mn与矿物表面作用后,有部分的 Mn占据结构中空穴的上下方.实验过程中存在假设 1:如果饱和吸附 Pb^{2+} 后样品中残留的 Mn与 Zn^{2+} 一样都只占据结构中空穴的上下方,那么应与 Z系列相似,即 M 系列矿物对铅的最大吸附量与吸附后矿物中 Mn的残留量的总和应与未处理样品的吸附位点总量相近.但实际情况是, M 系列矿物对 Pb^{2+} 的最大吸附量与矿物中 Mn的残留量的总和(2214 ~ 2623 mmol kg⁻¹)也远小于未处理样品的吸附位点总量(3190 mmol kg⁻¹),这表明吸附后样品中残留的 Mn与残留的 Zn不同,并不是全部位于八面体空穴上下方.假设 2 如果残留的 Mn全部位于层结构内,即当样品 HB0用 Mn^{2+} 处理时,这部分 Mn填充进入空穴.这种假设同样也不可能成立.由于 Manceau等(2002)认为水钠锰矿结构中八面体空穴含量最大时,仅为总锰含量的 16.7%,若水钠锰矿的分子量为 100 g mol⁻¹,并且 Pb^{2+} 仅能吸附于八面体空穴的上方或下方,那么水钠锰矿对 Pb^{2+} 的最大吸附量应约为 1670 mmol kg⁻¹.而本文供试样品 HB0对 Pb^{2+} 的最大吸附量达到 3190 mmol kg⁻¹,约为其 2倍.由此可见, Pb^{2+} 可同时吸附于八面体空穴的上方和下方,即一个空穴包含两个吸附位点.如果残留的 Mn填充入空穴,则一个 Mn可认为占据两个吸附位点,那么样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量与结构中残留的 Mn所占据的吸附位点数量之和应与未处理样品的吸附位点总量相近.但实际上,该和值(2688 ~ 3648 mmol kg⁻¹)中多数大于未处理样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量(3190 mmol kg⁻¹),这表明吸附后样品中残留的 Mn并不是全部位于层结构内(填充八面体空穴).因此, Mn^{2+} 与 HB0表面作用时,除了少部分 Mn^{2+} 未被氧化,仅吸附在八面体空穴上下方,大部分 Mn^{2+} 在矿物表面发生氧化还原反应, Mn^{2+} 被氧化为 Mn^{3+} ,部分生成的 Mn^{3+} 占据空

穴的上下方,不造成空穴数量的减少;另一部分生成的 Mn^{3+} 则很可能进入到空穴中填充空穴,这种矿物亚结构的变化,导致矿物结构中空穴数量的减少.这可能是导致 M 系列矿物对 Pb^{2+} 的最大吸附量较矿物 HB0大量减少的主要原因.

5 结论 (Conclusions)

1) 水钠锰矿经 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 分别处理后,矿物类型不变,晶体形貌相似.

2) Zn^{2+} 溶液处理水钠锰矿时,随着 Zn^{2+} 加入浓度增大,锰氧化度和水钠锰矿 d_{110} 面网间距不变,结构中空穴数量未改变, Zn^{2+} 通过占据部分吸附位点,导致其对 Pb^{2+} 的最大吸附量减少.而 Mn^{2+} 处理水钠锰矿时,大多数 Mn^{2+} 被氧化为 Mn^{3+} ,其中部分 Mn^{3+} 位于八面体空穴上下方的吸附位点,部分进入八面体空穴中.随着 Mn^{2+} 加入浓度增大, Mn^{2+} 被氧化为 Mn^{3+} 而进入八面体空穴的数量增多,锰氧化度减小, d_{110} 面网间距增大,结构中空穴数量减少,对 Pb^{2+} 的最大吸附量减少.

3) Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 对水钠锰矿的对比处理表明,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.

责任作者简介:刘凡(1957—),男,土壤学硕士,教授,博士生导师.主要研究方向:土壤矿物学、土壤化学、矿物材料与环境等, E-mail: lifan@mail.hzau.edu.cn

参考文献 (References):

- Appel C A J, Postma D. 1999. A consistent model for surface complexation on birnessite (MnO_2) and its application to a column experiment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 3039—3048
- Bailey S W. 1966. The Status of Clay Mineral Structures [J]. *Clays and Clay Minerals* 14: 1—23
- Bradbury M H, Baeyens B. 2005. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite. Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 875—892
- Bums R G. 1976. The uptake of cobalt in to ferrum manganese nodules soils and synthetic manganese(IV) oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 95—102
- Drits V A, Silvester E, Gorskova I, et al. 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite. I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction [J]. *American Mineralogist* 82: 946—961

- Feng X H, Zhai L M, Tan W F, *et al.* 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals [J]. *Environmental Pollution*, 147: 366—373
- Golden D C, Chen C C, Dixon J B. 1987. Transformation of bimesite to buserite, todonkite and manganite under mild hydrothermal treatment [J]. *Clays and Clay Minerals*, 35: 271—280
- 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: 94—102
- Lanson B, Drits V A, Feng Q, *et al.* 2002a. Structure of synthetic Na-bimesite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell [J]. *American Mineralogist*, 87: 1662—1671
- Lanson B, Drits V A, Gaillet A C, *et al.* 2002b. Structure of heavy-metal sorbed bimesite. Part I. Results from X-ray diffraction [J]. *American Mineralogist*, 87: 1631—1645
- Manceau A, Charlet L. 1992. 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]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148: 425—442
- Manceau A, Drits V A, Silvester E, *et al.* 1997. Structural mechanism of Co(sup 2+) oxidation by the phyllosilicate buserite [J]. *American Mineralogist*, 82: 1150—1175
- Manceau A, Lanson B, Drits V A. 2002. Structure of heavy metal sorbed bimesite. Part III. Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 2639—2663
- Matocha C J, Elzinga E J, Sparks D L. 2001. Reactivity of Pb(II) at the Mn(III, IV) (Oxyhydr) Oxide-Water Interface [J]. *Environ Sci Technol*, 35: 2967—2972
- McKenzie R M. 1971. The synthesis of bimesite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese [J]. *Mineralogical Magazine*, 38: 493—502
- McKenzie R M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 18: 61—73
- O'Reilly S E, Hochella M F. 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 4471—4487
- Peacock C L, Sherman D M. 2007. Sorption of Ni by bimesite: Equilibrium controls on Ni in seawater [J]. *Chemical Geology*, 238: 94—106
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. *PNAS*, 96: 3447—3454
- Silvester E, Manceau A, Drits V A. 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich bimesite and hexagonal bimesite. II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 82: 962—978
- Toner B, Manceau A, Webb S M, *et al.* 2006. Zinc sorption to biogenic hexagonal-bimesite particles within a hydrated bacterial biofilm [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 27—43
- Tu S, Racz G J, Goh T B. 1994a. Transformations of synthetic bimesite as affected by pH and manganese concentration [J]. *Clays and Clay Minerals*, 42: 321—330
- Tu S, Racz G J, Goh T B. 1994b. Transformations of synthetic bimesite as affected by pH and manganese concentration [J]. *Clays and Clay Minerals*, 42: 321—330
- Vilkalobos M, Bargar J, Sposito G. 2005. Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide [J]. *Environ Sci Technol*, 39: 569—576
- Vilkalobos M, Lanson B, Manceau A, *et al.* 2006. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida* [J]. *American Mineralogist*, 91: 489—502
- Vilkalobos M, Toner B, Bargar J, *et al.* 2003. Characterization of the manganese oxide produced by *pseudomonas putida* strain MnB1 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 2649—2662
- Webb S M, Tebo B M, Bargar J R. 2005. Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine bacillus sp strain SG-1 [J]. *American Mineralogist*, 90: 1342—1357
- Xu Y, Boonfueng T, Axe L, *et al.* 2006. Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 28—40